

# Optimierung von p-GaP-Halbleitermaterialien zur photoelektrochemischen Wasserspaltung

Optimization of p-GaP semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dominic Fertig aus Hausen bei Aschaffenburg

2015 — Fachbereich Material- und Geowissenschaften — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



Optimierung von p-GaP-Halbleitermaterialien zur photoelektrochemischen Wasserspaltung  
Optimization of p-GaP semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting

Genehmigte Dissertation von Dominic Fertig aus Hausen bei Aschaffenburg

1. Gutachten: Prof. Jaegermann / PD Dr. Kaiser
2. Gutachten: Prof. Elsäßer

Tag der Einreichung: 14.Juni 2015

Tag der Prüfung: 17.September 2015

Darmstadt – D 17

---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 13. Oktober 2015

---

(Dominic Fertig)

---

*„God made the bulk, surfaces were invented by the devil!“*

**Wolfgang Pauli**

---

---

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Charakterisierung und Optimierung der oberflächenphysikalischen Eigenschaften von p-dotierten Galliumphosphid-Einkristallen zur Anwendung als photoelektrochemische Zelle für die Wasserspaltung unternommen. Charakterisiert wurden die Proben unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) mittels elektronenspektroskopischer Messmethoden, wie XPS, UPS, IPES und AES, sowie durch Beugung langsamer Elektronen (LEED). Zur Bestimmung der Effizienz der Zelle wurden Cyclovoltammetriemessungen (CV) mit verschiedenen Elektrolyten durchgeführt. Um die Grenzfläche im Bezug auf Bandanpassung, Transporteigenschaften und Stabilität gegenüber dem Elektrolyten weiter zu optimieren, wurden verschiedene dünne Schichten Zinkoxid, Zinndioxid und Galliumnitrid durch RF-Magnetron-Sputtern und reaktives Sputtern abgeschieden. Zudem wurde durch Aufbringen von Platinpartikeln als Katalysator via physikalischer Dampfabscheidung (PVD) versucht, die photoelektrochemische Wasserspaltungsreaktion zu beschleunigen. Hierbei ist es gelungen, einen großen Teil der Resultate aus den oberflächenphysikalischen Messungen auf das Verhalten in der Photoelektrochemie zu übertragen. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen auf eine starke Abhängigkeit von der Art der Oberflächenpräparation, der Rekonstruktion in den verschiedenen Kristallorientierungen und den damit einhergehenden Oberflächenzuständen schließen.

## Abstract

In the present work investigations of p-doped gallium phosphide single crystal surface for characterizing and optimizing the physical properties as a device for photoelectrochemical water splitting were conducted. The samples have been characterized under ultra high vacuum conditions (UHV) using photoelectron spectroscopy like XPS, UPS, IPES and AES as well as low energy electron diffraction (LEED). To determine the efficiency of the photoelectrochemical cell, cyclo-voltammetric measurements (CV) with different electrolytes were obtained. For further optimization of the interface by means of band alignment, transport properties and stability against the electrolyte, various thin films of zinc oxide, tin dioxide and gallium nitride have been deposited by RF-magnetron sputtering and reactive sputtering techniques. Additionally the attempt was made to evaporate platinum particles via physical vapor deposition (PVD), to enhance the photoelectrochemical water splitting reaction. In this respect it was possible, to correlate the surface physical properties to the behavior in the photoelectrochemistry. These findings indicate a strong dependence on the surface preparation and reconstruction in different crystal orientations with respect to surface states.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Halbleiter mit großer Bandlücke und methodische Grundlagen der Photoelektrochemie</b>	<b>11</b>
2.1	Das Materialsystem p-GaP . . . . .	11
2.2	Ober- und Grenzflächen von Halbleitern . . . . .	14
2.2.1	Rekonstruktion der Oberfläche und Oberflächenzustände . . . . .	14
2.2.2	Oberflächenzustände und Bandverbiegung . . . . .	16
2.2.3	Metall-Halbleiter- und Halbleiter-Hetero-Kontakt . . . . .	18
2.3	Photoelektrochemische (PEC) Erzeugung von Wasserstoff . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Messmethoden und experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
3.1	Photoemissionsspektroskopie (PES) . . . . .	27
3.1.1	Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) . . . . .	27
3.1.2	Auger-Elektronenspektroskopie (AES) . . . . .	42
3.1.3	Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES/BIS) . . . . .	43
3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	45
3.3	Cyclovoltammetrie (CV) und elektrochemische Abscheidung . . . . .	47
3.4	Aufbau des integrierten Systems DAISY-Fun und der SoLiAS-Anlage am BESSY II . . . . .	52
3.4.1	Das Labor Darmstadt Integrated Systems for Fundamental Research (DAISY-Fun) . . . . .	52
3.4.2	Funktionsweise der Anlagen zur Erzeugung dünner Schichten . . . . .	54
3.4.3	Aufbau des Solid/Liquid Analyzing Systems (SoLiAS) am Berliner Elektronsynchrotron . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Präparation des Halbleiters und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Reinigen und Ordnen der Oberfläche . . . . .	59
4.1.1	Nasschemisches Ätzen . . . . .	59
4.1.2	Ionenstrahlätzen (Sputtern) und Ausheilen der Oberfläche . . . . .	62
4.1.3	Rekonstruktion der GaP-Oberfläche . . . . .	65
4.2	Physikalische und elektrochemische Abscheidung von Deckschichten . . . . .	72
4.2.1	Gesputterte Schichten auf GaP . . . . .	72
4.2.2	Physikalische und elektrochemische Platinabscheidung . . . . .	76
4.3	Performance der photoelektrochemischen Zelle . . . . .	78
4.3.1	Sauberes Galliumphosphid und Oberflächenzustände . . . . .	78
4.3.2	Einfluss des Rückkontaktes . . . . .	87
4.3.3	Beschichtung mit Zinkoxid und Zinnoxid . . . . .	90
4.3.4	Beschichtung mit Galliumnitrid . . . . .	98
4.3.5	Beschichtung mit Platinkatalysator . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>133</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>134</b>



---

# 1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit ist der weltweit stetig wachsende Energiehunger bei gleichzeitig immer stärker schwindenden fossilen Ressourcen. Zudem wächst durch die Verbrennung nicht-regenerativer Energieträger die  $CO_2$ -Belastung der Atmosphäre, was einen mittlerweile unbestrittenen Anstieg der Durchschnittstemperatur um mindestens  $1^\circ C$  bis  $4^\circ C$  in den nächsten 50-100 Jahren zur Folge haben wird [1], die Umwelt wird also massiv belastet. Die Suche nach konkurrenzfähigen alternativen Methoden zur Energiegewinnung, um die klassischen Energieträger wie Öl, Gas, Kohle oder Uran abzulösen, ist in vollem Gange. So wurden in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen, um die Stromerzeugung durch Wasserkraft, Wind, Sonnenenergie oder Erdwärme effizienter zu gestalten und sie als echte Alternative für den Endverbraucher bezahlbar zu machen.

Viele der regenerativen Energien haben allerdings den entscheidenden Nachteil, dass sie nur unständig zur Verfügung stehen. Das bedeutet nicht nur, dass dies zu Engpässen bei der Versorgung führen kann, da z. B. bei Flaute kein Windstrom erzeugt werden kann und Photovoltaikanlagen nachts keine Leistung liefern. Es heißt zudem auch, dass die Gefahr einer Überlastung des Stromnetzes besteht, wenn zum Beispiel durch ungewöhnlich anhaltenden Wind oder massive Sonneneinstrahlung zu viel Strom produziert wird. Um diese Gefahr zu umgehen, die Produktion also entsprechend zu senken, müssen dann entsprechend Anlagen zur Stromerzeugung, also hier Photovoltaikanlagen oder Windräder, abgeschaltet werden. Ihr Potential kann somit nicht voll genutzt werden, da Strom sich eben nur schlecht speichern lässt. Ein weiterer Nachteil der regenerativen Energieträger: Sie alle liefern gegenwärtig am Ende Strom. Ölbasierte Treibstoffe sind jedoch nicht stets durch Elektrizität zu ersetzen. So ist es zwar möglich, ein Auto mit einem Elektromotor anzutreiben, ein Düsenflugzeug kommt jedoch nicht ohne Kerosin aus.

Die derzeit gebräuchlichen Energieträger sind also entweder umweltschädlich und knapp (klassische Energieträger) oder aber unständig sowie nur in begrenzten Bereichen einsetzbar (erneuerbare Energien). Vor dem Hintergrund dieser Probleme erscheint das Wasserstoffgas als idealer Energieträger: reich vorhanden, umweltfreundlich, vielseitig einsetzbar, zeitlich flexibel zu nutzen. Wasserstoff ist mit über 75% Massenanteil das am häufigsten vorkommende Element im Universum [2]. Bezogen auf die Gesamtmasse der Erde ist der Anteil an Wasserstoff hier jedoch nur etwa 0,12% und liegt nur in gebundener Form zumeist als Wasser vor. Die Vorteile von molekularem Wasserstoff (also  $H_2$  bzw. Wasserstoffgas) liegen in seiner im Vergleich zu Erdgas hohen Energiedichte und das bei dessen Verbrennung lediglich Wasserdampf entsteht. Zudem ist Wasserstoff auch in anderen Bereichen der chemischen Industrie, zum Beispiel für die Ammoniakgewinnung oder zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe [3], ein äußerst gefragter Rohstoff.

Die Gewinnung von Wasserstoffgas im industriellen Maßstab wirft allerdings einige Probleme auf. Großtechnisch gewonnen wird Wasserstoff heutzutage mittels Dampfreformierung in Verbindung mit der sogenannten Wassergas-Shift-Reaktion oder durch partielle Oxidation. In beiden Fällen werden Kohlenwasserstoffe wie Erdgas umgesetzt [4]. Dieser Prozess ist natürlich nicht klimaneutral.

Ein vielversprechende Methode ist dagegen die Elektrolyse von Wasser. Bringt man zwei Elektroden ins Wasser und führt diesen elektrische Energie zu, so entsteht an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff im Verhältnis 2:1. Dem Wasser werden meist zur Katalyse der Reaktion geringe Mengen an Säure beigefügt. Stammt der bereitgestellte Strom aus erneuerbaren Energiequellen, zum Beispiel von Solaranlagen, kann dadurch klimaneutral Wasserstoff erzeugt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Kosten etwa fünf Mal höher sind als bei den konventionellen Verfahren [4].

Eine weitere, mit der vorigen eng verwandte Möglichkeit, die seit mehreren Jahren diskutiert wird und das Kostenproblem lösen könnte, ist die direkte photoelektrochemische Umwandlung von Sonnenlicht [5]. Anstatt durch eine photovoltaische Zelle Strom zu erzeugen und diesen über Elektroden an das Wasser zu leiten, befindet sich die photoelektrochemische Zelle im direkten Kontakt mit dem Elektroly-

---

seur. Dadurch ist es zumindest theoretisch möglich, gleichartige Effizienzen und niedrigere Systemkosten zu erreichen. Als Richtwert kann dabei die Effizienz eines standardmäßigen Silizium-Solarmoduls mit etwa 15% Wirkungsgrad in Kombination mit einem Elektrolyseur, dessen durchschnittliche Effizienz durch die Verluste an den Elektroden bei ca. 75% liegt [6], angenommen werden. Soll eine photoelektrochemische Zelle also wirtschaftlich sein, so muss mindestens 11,25% der Lichtenergie zur Wasserstoffherzeugung umgesetzt werden, wobei die Produktionskosten für die gesamte Zelle dann niedriger sein sollten, als die Kombination von Solarzelle und Elektrolyseur.

Das Funktionsprinzip einer solchen Zelle ist ähnlich dem von Photovoltaikzellen. Durch Lichteinfall werden an einem pn-Kontakt die Ladungsträger voneinander getrennt und fließen zu den gegenüberliegenden Seiten der Halbleiterdiode. Bei einer photoelektrochemischen Zelle kann die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche als ein solcher pn-Kontakt angesehen werden. An der Photokathode wird durch Abgabe von Elektronen an den Elektrolyten Wasserstoffgas erzeugt, an der Photoanode durch Elektronenaufnahme Sauerstoffgas. Eine kritische Größe bei dieser Reaktion ist die Bandlücke des Halbleitermaterials. Ist diese zu groß, kann nur ein geringer Teil des Sonnenlichtspektrums zur Ladungsträgertrennung beitragen. Bei zu kleiner Bandlücke reicht die Energie nicht aus, um Wasser spalten zu können.

Nach Materialien, die diese Randbedingungen erfüllen, wird deshalb intensiv gesucht. Die bekanntesten Systeme zur Teilreaktion der Sauerstoffentwicklung sind  $n\text{-TiO}_2$  [7] und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [8]. Da es sich um oxidische Halbleiter handelt, ist eine weitere Oxidation nicht möglich, weshalb sie sich für die Photoelektrochemie grundsätzlich anbieten. Allerdings ist die Bandlücke von Titandioxid mit  $3\text{ eV}$  sehr groß, weshalb nur etwa 5% des Sonnenlichts auch tatsächlich genutzt werden können, und das  $\alpha$ -Hämatit weist zwar mit  $2,2\text{ eV}$  eine geeignet große Bandlücke auf, besitzt jedoch nur unzureichende Ladungstransporteigenschaften. Beide Systeme sind also keineswegs optimal.

Auf der Wasserstoffseite ist wegen der reduzierenden Bedingungen die Auswahl an Materialien vielfältiger. Diese müssen dennoch eine hinreichend große Bandlücke bei nicht zu geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten besitzen. Des Weiteren müssen sie stabil gegenüber dem Elektrolyten sein und nicht zu teuer in der Herstellung. So gibt es bereits Tandem- [9] und sogar Tripelzellen [10], die sich aus Schichten verschiedener Halbleiter zusammensetzen und hohe Effizienzen zeigen. Zu diesen Zellen der dritten Generation zählen auch Systeme mit sogenannten Quantenpunkten, bei denen 0-dimensionale Zwischenzustände innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters Übergänge bei niedrigeren Photoenergien ermöglichen. Solche Zustände lassen sich sehr genau auf einen entsprechenden Wellenlängenbereich abstimmen. Begleitend zu dieser Arbeit wurden hierzu Untersuchungen an  $\text{InAs}$ -Quantenpunkten in einer  $\text{GaAs}$ -Matrix, im Hinblick auf Stabilität gegenüber dem Elektrolyten sowie deren Quanteneffizienz vor allem zu höheren Wellenlängen hin, von Jörg Hoppe im Rahmen seiner Diplomarbeit [11] unternommen. Der Nachteil dieser Strukturen ist allerdings die wesentlich aufwändigere Herstellung. Andere Systeme, die aus nur einem Halbleitermaterial bestehen, wie zum Beispiel p-dotiertes Indiumphosphid, liefern mittlerweile ebenso Effizienzen um die 12% [12]. Allerdings reicht die generierte Photospannung alleine nicht aus, um die Wasserspaltungsreaktion am Laufen zu halten. Hier muss eine zusätzliche Spannungsversorgung verwendet werden. Auch auf der Wasserstoffseite gilt also: Ein optimales Material ist noch nicht gefunden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich lediglich auf die Teilreaktion der Wasserstoffentwicklung. Für eine letztendliche Anwendung sind natürlich beide Seiten der photoelektrochemischen Reaktion mit einzubeziehen. Der Schwerpunkt liegt dabei in der Oberflächenuntersuchung und -präparation von p-dotiertem Galliumphosphid, einem einkristallinen Halbleitermaterial.  $\text{GaP}$  besitzt diverse Eigenschaften, die es als Ausgangsmaterial für eine photoelektrochemische Zelle geeignet erscheinen lassen. Es ist stabil im sauren Medium, nicht zu teuer in der Produktion und besitzt mit einer Bandlücke von  $2,3\text{ eV}$  eine gute Voraussetzung für die Wasserspaltung, ohne zusätzlich Energie zuführen zu müssen. So wird hier versucht, durch Aufbringen eines entsprechenden Rückkontaktes, dem Reinigen und Ordnen der Oberflächen und durch Abscheidung verschiedener dünner Schichten den Halbleiter bestmöglich zu konditionieren, um eine maximale Effizienzsteigerung zur photoelektrochemischen Wasserstoffherzeugung zu erreichen.

---

Zur Orientierung sei an dieser Stelle der Aufbau der vorliegenden Arbeit erläutert:

**Kapitel 2** beschreibt die für diese Arbeit wichtigen physikalischen Eigenschaften des untersuchten Halbleitersystems und gibt einen kurzen Überblick über die theoretischen Grundlagen der zum Verständnis nötigen Halbleiterphysik. Des Weiteren werden der Aufbau und das Funktionsprinzip einer photoelektrochemischen Zelle zur Wasserstoffherzeugung dargestellt.

**Kapitel 3** fasst einige der Grundlagen zu den verwendeten Messmethoden zusammen. Zur Untersuchung der Proben auf deren Reinheit, elektronische Struktur und Ordnung werden die Oberflächen durch Photoelektronenspektroskopie sowie durch Beugung langsamer Elektronen charakterisiert. Die photoelektrochemischen Eigenschaften werden mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Der Aufbau der Labore sowie die zur Verfügung stehenden Apparaturen sind am Ende dieses Kapitels beschrieben.

**Kapitel 4** widmet sich den Ergebnissen der vorgenommenen Messungen. Zunächst sind die Präparationsschritte dargestellt. Es wird also aufgezeigt, wie das Substratmaterial an der Oberfläche gereinigt und geordnet wurde, um darauf in einem weiterführenden Schritt dünne Schichten von Zinndioxid, Zinkoxid, Galliumnitrid oder Platin abzuscheiden. Anschließend erfolgt die Untersuchung des Verhaltens der so präparierten Proben in der photoelektrochemischen Zelle. Bei der Diskussion der Daten wird dabei versucht, die Einflüsse auf die Effizienz der Zellen durch die unterschiedlichen Präparationen und Schichtsysteme auf die (oberflächen-)physikalischen Eigenschaften zu übertragen.

**Kapitel 5** fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf weiterführende Experimente und mögliche Verbesserungen zu den hier untersuchten Systemen.



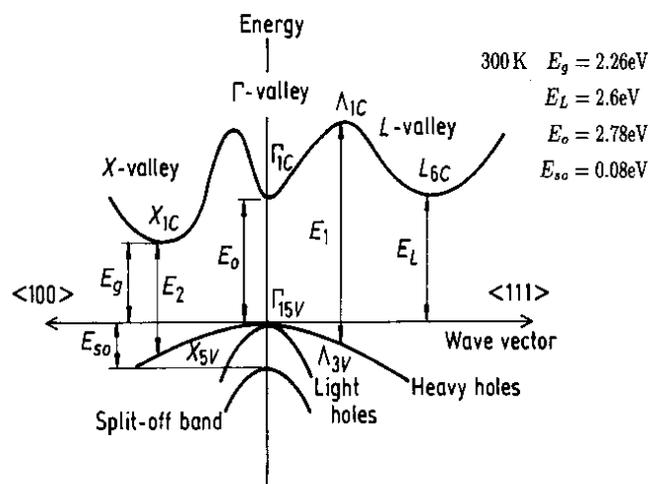
## 2 Halbleiter mit großer Bandlücke und methodische Grundlagen der Photoelektrochemie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit einigen allgemeinen Eigenschaften des Galliumphosphid-Substratmaterials sowie dem grundlegenden Aufbau einer photoelektrochemischen Zelle. Da die hier gemachten Untersuchungen und Präparationen an Einkristallen vorgenommen wurden, sind im folgenden Teilkapitel zunächst verschiedene Aspekte der elektronischen wie auch der Kristallstruktur des Halbleiters aufgeführt.

### 2.1 Das Materialsystem p-GaP

Halbleiter sind diamagnetische Festkörper, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen jener von Metallen und jener von Isolatoren liegt. Sie ist stark temperaturabhängig und kann zudem durch Dotierung mit Fremdatomen direkt beeinflusst werden. So sind Halbleiter bei 0 K Isolatoren, bei Raumtemperatur zeigen sie eine geringe Eigenleitung. Durch Einbringung von Donatoren oder Akzeptoren kann entweder Elektronen- oder Löcherleitung erzeugt werden, da die eingebundenen Störatome energetisch kurz unterhalb des Leitungsbandes bzw. oberhalb des Valenzbandes zu finden sind. Somit steht die Konzentration an Ladungsträgern in direktem Bezug zur Menge der vorhandenen Dotieratome.

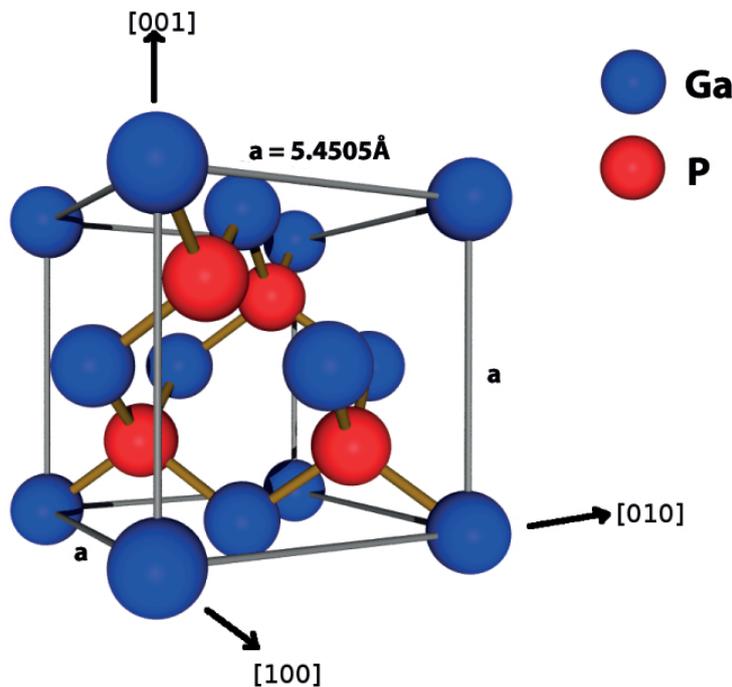
Charakteristisch für Halbleiter ist deren Bandlücke  $E_g$  (engl.: bandgap), also der energetisch verbotene Bereich in der Zustandsdichte  $D(E)$  (engl.: density of states, DOS), in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen und Elektronenfehlstellen, genannt Löcher, gleich null ist. Die Wahrscheinlichkeit über die Besetzung eines Zustands wird durch die Fermienergie  $E_F$  bestimmt. Bei gleichen Zustandsdichten von Valenz- und Leitungsband liegt sie bei homogenen, intrinsischen (also nicht dotierten) Halbleitern und 0 K in der Mitte zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum. Die Bandstruktur beschreibt dabei die Zustände von Elektronen und Löchern als Funktion des Wellenvektors  $E(\vec{k})$ :



**Abbildung 2.1:** Darstellung der Bandstruktur von GaP; das Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt liegt nicht direkt unter dem Leitungsbandminimum am X-Punkt bei einer Bandlücke  $E_g$  von 2,26 eV (aus [13]). Der direkte Übergang  $E_o$  hat eine Energie von 2,78 eV.

$GaP$  gehört zur Gruppe der indirekten Halbleiter mit einer Bandlücke bei Raumtemperatur von  $2,26\text{ eV}$  [13]. Das bedeutet, dass im  $\vec{k}$ -Raum (auch Impulsraum bzw. reziproker Raum genannt) das Valenzbandmaximum nicht genau unter dem Leitungsbandminimum liegt. Somit ist eine direkte Anregung von Elektronen, z.B. durch Lichteinstrahlung, am gleichen  $\vec{k}$ -Punkt in das Leitungsbandminimum unmöglich, anders als es bei den direkten Halbleitern, z.B.  $GaAs$ , der Fall ist. Eine Anregung ins Leitungsband kann wegen der Impulserhaltung nur über eine zusätzliche Anregung von Gitterschwingungen, sogenannten Phononen, geschehen. Das hat zur Folge, dass im Vergleich zu den direkten Halbleitern die Lebensdauer solch angeregter Zustände erhöht ist, also die Ladungsträgeranregung länger erhalten bleibt, bevor es zur Rekombination der Elektron-Loch-Paare kommt. Dies ist von Vorteil für Anwendungen, bei denen eine niedrige Rekombinationsrate gefordert ist, wie z.B. in der Photovoltaik oder in den hier untersuchten photoelektrochemischen Zellen.

$GaP$  liegt in einer Zinkblendestruktur vor, welche aus zwei gegeneinander um  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  verschobenen fcc-Untergittern besteht [14], von denen eines von Gallium-, das andere von Phosphoratomen gebildet wird. Die Elektronenkonfiguration der Verbindung ist  $Ga^{3+}$   $[Ar]3d^{10}$  und  $P^{3-}$   $[Ne]3s^23p^6$ . Die Gitterkonstante beträgt für  $GaP$   $a = 5,4505\text{ \AA}$  (siehe Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Darstellung der  $GaP$ -Kristallstruktur; das Phosphoruntergitter ist gegenüber dem Galliumuntergitter um ein Viertel entlang der Raumdiagonalen verschoben [15].

Um den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und Lage des Ferminiveaus darstellen zu können, benötigt man zunächst die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion [16]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (2.1)$$

Die Gleichung beschreibt die „thermische Aufweichung“ der Besetzungswahrscheinlichkeit für Temperaturen  $T > 0\text{ K}$ . Am Temperaturnullpunkt bedeutet dies, dass das Valenzband komplett gefüllt ist, da  $E_{VB} < E_F$  und somit  $f(E) = 1$  bzw.  $f(E) = 0$  entsprechend für das Leitungsband. Hieraus wird auch

ersichtlich, weshalb bei Raumtemperatur Eigenleitung möglich ist. Die Konzentration der Ladungsträger ergibt sich aus:

$$n = \int_{E_{LB}}^{\infty} D_{LB}(E)f(E)dE \quad \text{für Elektronen,} \quad (2.2)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{VB}} D_{VB}(E)f(1-E)dE \quad \text{für Löcher,}$$

wobei  $D_{LB,VB}$  die Zustandsdichten in Abhängigkeit von der Energie in Leitungs- und Valenzband sind:

$$D(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \cdot dE \quad (2.3)$$

Dabei wurde in Näherung ein parabelförmiger Verlauf in der Nähe der Bandextrema angenommen. Daraus ließe sich nun die Fermienergie berechnen, was sich jedoch durch den komplizierten Verlauf von  $f(E)$  ausgesprochen aufwändig darstellen würde. Mit der Annahme sogenannter „nicht entarteter Halbleiter“ kann die Fermifunktion aber durch die Boltzmann-Verteilung ersetzt und die Rechnung somit deutlich vereinfacht werden. Nicht entartet heißt in diesem Fall, dass  $E_F$  einen Abstand zu den Bandkanten von mindestens  $3k_B T$  hat. Aus Gleichung 2.2 wird dann:

$$n = \int_{E_{LB}}^{\infty} D_{LB}(E)f(E)dE \approx D_L \cdot e^{-\frac{E_{LB}-E_F}{k_B T}} \quad (2.4)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{VB}} D_{VB}(E)f(1-E)dE \approx D_V \cdot e^{-\frac{E_F-E_{VB}}{k_B T}}$$

$D_V$  und  $D_L$  sind die effektiven Zustandsdichten. Aus Gründen der Ladungsneutralität gilt weiterhin:

$$n_i^2 = n \cdot p = D_L \cdot D_V \cdot e^{-\frac{E_{LB}-E_{VB}}{k_B T}} = D_L \cdot D_V \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = \text{konstant} \quad (2.5)$$

$n_i$  bezeichnet dabei die intrinsische Ladungsträgerkonzentration. Für die Berechnung der Lage von  $E_F$  ergibt sich:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_{LB} + E_{VB}) + \frac{3}{4}k_B T \cdot \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) = \frac{1}{2}(E_{LB} + E_{VB}) + \frac{1}{2}k_B T \cdot \ln\left(\frac{D_V}{D_L}\right), \quad (2.6)$$

mit  $m_{e,h}^*$  als effektive Massen von Elektronen und Löchern, die der Wechselwirkung der (nicht freien) Ladungsträger mit dem Kristallgitter Rechnung tragen. Im Bändermodell sind die effektiven Massen ein Maß für die Krümmung der Bänder an den Zonengrenzen. Die Gleichungen 2.4 - 2.6 gelten ebenso für dotierte Halbleiter, lediglich das Gleichgewicht wird bei ihnen zugunsten der Elektronen bzw. Löcher verschoben. Bei gegebener Dotierkonzentration  $N_d$  erhält man so:

$$E_F = E_{LB} - k_B T \cdot \ln\left(\frac{D_L}{N_d}\right) \quad \text{für n-dotiert} \quad (2.7)$$

$$E_F = E_{VB} + k_B T \cdot \ln\left(\frac{D_V}{N_d}\right) \quad \text{für p-dotiert}$$

In dieser Arbeit wird zumeist p-dotiertes *GaP* untersucht mit Zink als Akzeptor, der Dotierkonzentration  $N_d \approx 1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und der Oberflächenorientierung in [100]- bzw. [111]-Richtung.

---

## 2.2 Ober- und Grenzflächen von Halbleitern

---

Die in diesem Abschnitt dargestellten theoretischen Betrachtungen beziehen sich vor allem auf Eigenschaften der Oberfläche, auf die sich auch ein großer Teil der hier gemachten Messungen bezieht. Hierbei soll ein kurzer Überblick über die veränderten Bedingungen an der Ober- bzw. Grenzfläche gegenüber dem Volumen gegeben werden. Im Fokus dieser Arbeit stehen dabei die Grenzflächen des Halbleitersubstrats zum Elektrolyten. Zum Verständnis der Vorgänge an der reinen Oberfläche sowie an den abgeschiedenen Halbleiterschichten inklusive dem Metallrückkontakt wird im Folgenden zunächst auf die Kontaktphase zwischen Halbleiter und Vakuum eingegangen.

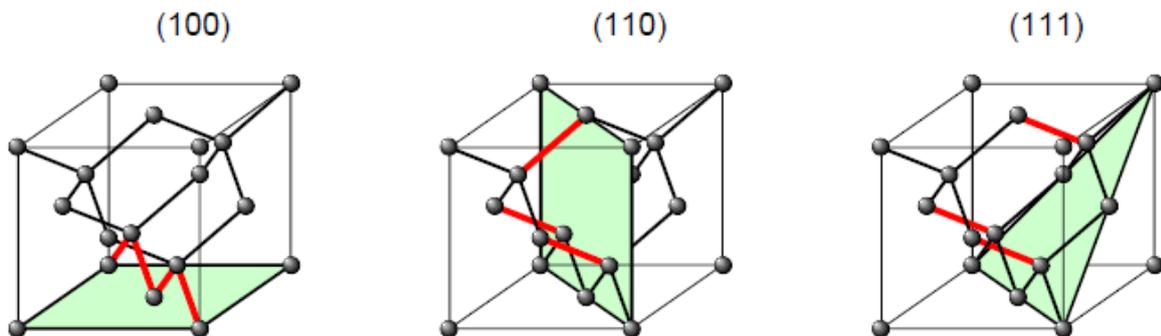
---

### 2.2.1 Rekonstruktion der Oberfläche und Oberflächenzustände

---

Einer der entscheidendsten Aspekte bei der Verwendung von Halbleitereinkristallen ist neben der Reinheit und Periodizität im Volumen die Beschaffenheit der Oberfläche. Der Symmetriebruch, welcher an der Oberfläche durch die nicht mehr vorhandenen Bindungen entsteht, führt zu Oberflächenzuständen, die den Ladungstransport durch die Oberflächen maßgeblich beeinflussen können.

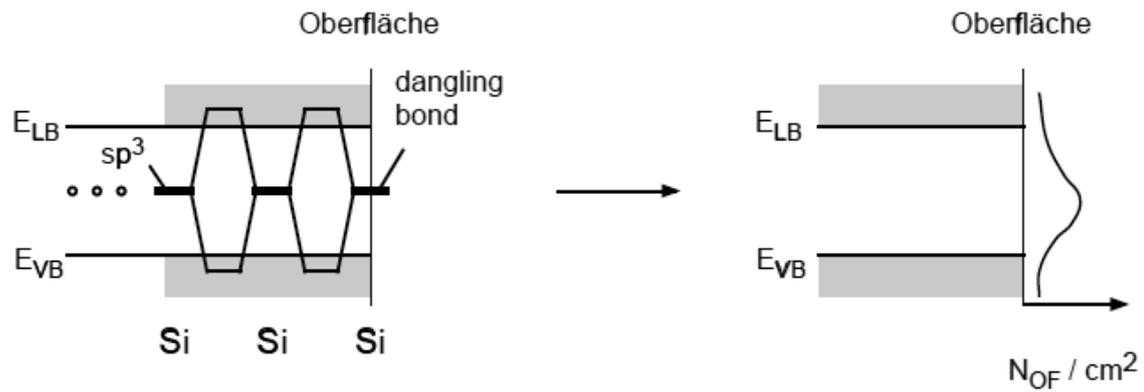
Betrachtet man beispielsweise einen Schnitt durch einen Siliziumeinkristall entlang der (100)-Ebene (siehe Abbildung 2.3), so würden zwei Bindungen pro Siliziumatom an der Oberfläche aufgebrochen werden. Die so entstehenden nicht abgesättigten Bindungen (engl.: dangling bonds) würden zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie führen. Dieselbe Betrachtung gilt auch für den Galliumphosphideinkristall, da die Diamantstruktur des Siliziums der Zinkblendestruktur des Galliumphosphids gleicht. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht darin, dass in letzterer die nächsten Nachbarn eines Elements aus dem jeweils anderen Element, in diesem Fall also Gallium bzw. Phosphor, gebildet sind.



**Abbildung 2.3:** Darstellung der Schnittebenen durch die Si-Diamantstruktur; die rot eingezeichneten Bindungen entsprechen den Dangling Bonds, die bei den jeweiligen Schnitten durch den Kristall entstehen würden (aus [17]).

Um diesen energetisch ungünstigen Zustand auszugleichen, kann das System auf zwei Arten reagieren [16], [18]. Während bei der Rekonstruktion sich durch Verschiebung neue primitive Zellen an der Oberfläche bilden, entspricht bei der Relaxation die Atomanordnung derjenigen im Volumen, abgesehen von einem veränderten Abstand der Atome in den obersten Schichten. Dies kann als Übergang vom Volumen zu einem zweiatomigen Molekül betrachtet werden.

Daraus dass die Abstände im Molekül wesentlich kleiner sind als im Volumen, erklärt sich auch die Verschiebung. Beim Silizium überlappt jeweils eines der nicht abgesättigten  $sp^3$ -Hybridorbitale mit dem nächsten Nachbarn. Das führt zu bindenden und antibindenden Niveaus, welche das Valenz- und Leitungsband bilden. Weil aber nur ein Hybridorbital zur Bindung beiträgt, bleibt das zweite weiterhin nicht abgesättigt. Dessen energetische Lage befindet sich zwischen bindendem und antibindendem Orbital und somit zwischen Valenz- und Leitungsband. Diese einfache Betrachtungsweise veranschaulicht die Lage der Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke. Schematisch ist dies in Abbildung 2.4 dargestellt:



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Ausbildung von Oberflächenzustandsdichten  $N_{OF}$  bei Siliziumeinkristallen und anderen tetraedrisch gebundenen Halbleitern (aus [17]).

Die Relaxation wie auch die Rekonstruktion der Oberfläche verringert die Anzahl der nicht abgesättigten Bindungen und so auch die Defektkonzentration. Aus diesem Grund ist eine solche rekonstruierte Oberfläche erstrebenswert für Systeme, bei denen ein hoher Durchtritt von Minoritätsladungsträgern gefordert ist. Dies ist z.B. bei der hier untersuchten photoelektrochemischen Wasserspaltung der Fall. Präparativ wurde eine solche Rekonstruktion des gereinigten *GaP*-Substrats durch eine thermische Behandlung realisiert (siehe Unterabschnitt 4.1.3). Im anschließenden Teilkapitel sind die Auswirkungen der Oberflächenzustände auf die elektronischen Eigenschaften genauer beschrieben.

## 2.2.2 Oberflächenzustände und Bandverbiegung

Die im Abschnitt 2.1 beschriebenen Eigenschaften beziehen sich in erster Linie auf das Volumen des Halbleiterkristalls. An der Oberfläche können dazu zum Teil erhebliche Unterschiede bestehen. Dass an der Oberfläche ein Symmetriebruch zwischen Festkörper und Vakuum besteht, führt in vielen Fällen zu Zuständen innerhalb der Bandlücke. Solche Oberflächenzustände sind, ähnlich wie Defektzustände innerhalb des Kristalls, Rekombinationszentren, an denen sich, z.B. durch Lichteinfall, vorher getrennte Elektron-Loch-Paare wieder kompensieren (siehe z.B. [14], [16], [19], [20]).

Die Elektronenkonzentration (und analog die der Löcher) wird bestimmt durch den Abstand des Fermi-niveaus vom Leitungsband und ist an der Grenzfläche Festkörper-Vakuum nun ortsabhängig. Da im thermodynamischen Gleichgewicht die Lage von  $E_F$  aber konstant ist, resultiert daraus eine Verbiegung der Bänder, dessen Verlauf einem negativen elektrostatischen Potential  $-\varphi$  entspricht. Die durch den Konzentrationsgradienten hervorgerufene Diffusion der Ladungsträger, also die Änderung des chemischen Potentials  $\mu$  (der Elektronen bzw. Löcher), wirkt der elektrostatischen Kraft entgegen, so dass es zu keinem Netto-Stromfluss kommt. Die Fermienergie lässt sich somit auch als elektrochemisches Potential definieren. Der Zusammenhang zwischen  $\varphi$  und der Ladungsträgerdichte  $\rho$  im Bereich der Grenzfläche wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.8)$$

Da es sich bei einer ebenen Oberfläche um eine Äquipotentialfläche handelt, kann obige Gleichung zu einer Dimension vereinfacht geschrieben werden:

$$\rho(x) = \varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{d}{dx} \left( -\frac{d\varphi(x)}{dx} \right) = -\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} \quad (2.9)$$

Den Bereich der Bandverbiegung nennt man Raumladungszone mit der Tiefe  $W$ , und die Ladungsträgerdichte entspricht der Anzahl ionisierter Donatoren  $N_D^+$  (Akzeptoren  $N_A^-$ ) mit  $\rho = qN_D^+$ . Zur Lösung der Gleichung verwendet man die sogenannte „depletion approximation“ [17], wonach in diesem Bereich alle Donatoratome ionisiert sind ( $N_D = N_D^+$ ) und somit  $\varphi = -\frac{E_{LB}(x)-E_F}{q}$  gilt:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{d^2(E_{LB}(x)-E_F)}{dx^2} = -\frac{qN_D}{\varepsilon_r\varepsilon_0} = \text{konstant} \quad (2.10)$$

Nach Integration ergibt sich:

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \int_0^x \rho(\tilde{x})d\tilde{x} = \frac{q \cdot N_D \cdot x}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.11a)$$

$$-\varphi(x) = \frac{E_{LB}(x)-E_{LB}(0)}{q} = \int_0^x E(\tilde{x})d\tilde{x} = \frac{q \cdot N_D \cdot x^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}, \quad (2.11b)$$

wobei  $E(x)$  hier das elektrische Feld innerhalb der Raumladungszone ist. Der Maximalwert der Bandverbiegung bei  $x = W$  wird als Diffusionsspannung  $V_d$  bezeichnet. Sie berechnet sich gemäß:

$$V_d = \frac{E_{LB}(W)-E_{LB}(0)}{q} = \frac{q \cdot N_D \cdot W^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.12)$$

Somit gilt für die Raumladungszone:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot V_d}{q \cdot N_D}} \quad (2.13)$$

Die gesamte in der Raumladungszone gespeicherte Ladung beträgt pro Fläche folglich:

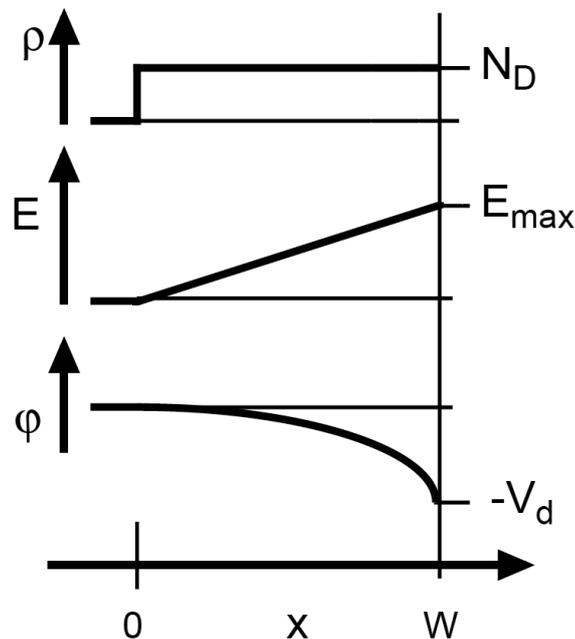
$$Q_{RLZ} = q \cdot N_D \cdot W^2 = \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 q V_d N_D} \quad (2.14)$$

Damit lassen sich mit gegebener Dotierkonzentration nun Werte für die Raumladungszone, das maximale elektrische Feld und die gespeicherte Ladungsmenge abschätzen:

**Tabelle 2.1:** Typische Werte für Raumladungszone mit relativer Permittivität  $\varepsilon_r = 10$  und  $V_d = 0,7V$  (aus [17]).

$N_D [cm^{-3}]$	$10^{14}$	$10^{16}$	$10^{18}$	$10^{20}$
$W [nm]$	2780	278	27,8	2,78
$E_{max} [\frac{V}{cm}]$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$
$Q_{RLZ} [\frac{e}{cm^2}]$	$2,8 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^{10}$	$2,8 \cdot 10^{11}$

Abbildung 2.5 zeigt graphisch den Zusammenhang zwischen  $\rho$ ,  $E$  und  $\varphi$ :



**Abbildung 2.5:** Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ladungsträgerdichte, E-Feld und Potentialverlauf im Bereich der Bandverbiegung zwischen  $x = 0$  und  $x = W$  (aus [17]).

Wegen der Ladungsneutralität muss für  $x > W$  eine gleich große Gegenladung existieren. Dies führt zu den bereits erwähnten Oberflächenzuständen, auch als Ladungsneutralitätsniveaus  $E_{CNL}$  (engl.: „charge neutrality levels“) bezeichnet. Weiter können diese Gegenladungen als Spiegelladungen in den Kontaktphasen von Halbleitern mit Metallen, anderen Halbleitern, Festladungen in Isolatoren oder Elektrolyten auftreten. Dabei sind insbesondere Verbindungen zwischen zwei Halbleitern und denen von Halbleitern mit Metallen für diese Arbeit von Bedeutung. Daher werden im folgenden Teilkapitel diese Kontaktphasen eingehender betrachtet.

## 2.2.3 Metall-Halbleiter- und Halbleiter-Hetero-Kontakt

Bei einem Metall-Halbleiter- sowie einem Halbleiter-Halbleiter-Kontakt gibt es viele Einflussfaktoren, die dessen Eigenschaften maßgeblich bestimmen. Vor allem spielen dabei die Oberflächenbeschaffenheit und die Dotierung eine Rolle. Um den Einfluss der in dieser Arbeit untersuchten Abscheidungen der Metallrückkontakte und der dünnen Halbleiterschichten beschreiben zu können, ist hier zunächst ein kurzer Überblick über die Theorie der Kontaktbildung zwischen verschiedenen Systemen zu gegeben. Im idealisierten Fall können zwei Metallkontaktarten unterschieden werden: der Ohmsche und der gleichrichtende, auch Schottky-Kontakt genannt (siehe z.B. [14], [21]). Welcher Typ vorliegt, hängt von der Dotierung und der Präparation ab, welche die Barrierenhöhen  $\phi_{B,n}$  und  $\phi_{B,p}$  festlegen (siehe Abbildung 2.6). Es gilt:

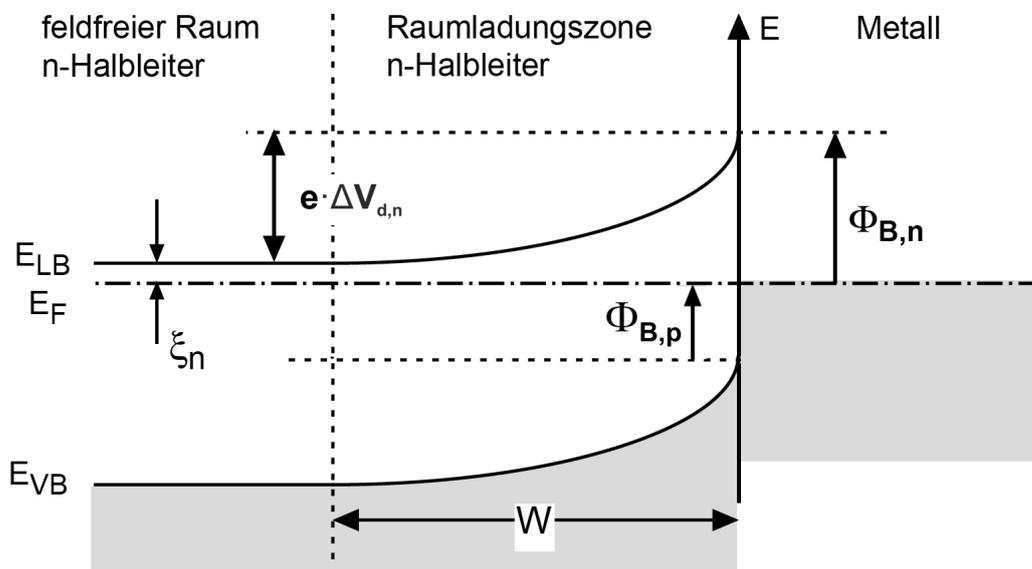
$$e \cdot \Delta V_{d,n} = (E_{LB} - E_F)_{Grenzfläche} - (E_{LB} - E_F)_{Volumen} = \phi_{B,n} - \xi_n \quad \text{für n-dotiert} \quad (2.15a)$$

$$e \cdot \Delta V_{d,p} = (E_F - E_{VB})_{Grenzfläche} - (E_F - E_{VB})_{Volumen} = \phi_{B,p} - \xi_p \quad \text{für p-dotiert} \quad (2.15b)$$

Hierbei ist der Abstand des Fermi-niveaus vom Leitungs- bzw. Valenzband  $\xi_{n,p}$  direkt bestimmt durch die Dotierung. Schematisch ist dies für einen n-Halbleiter in Abbildung 2.6 dargestellt. Die darin eingezeichneten Barrierenhöhen sind unabhängig von der Bandverbiegung. Ihr Summe entspricht der Bandlücke des Halbleiters:

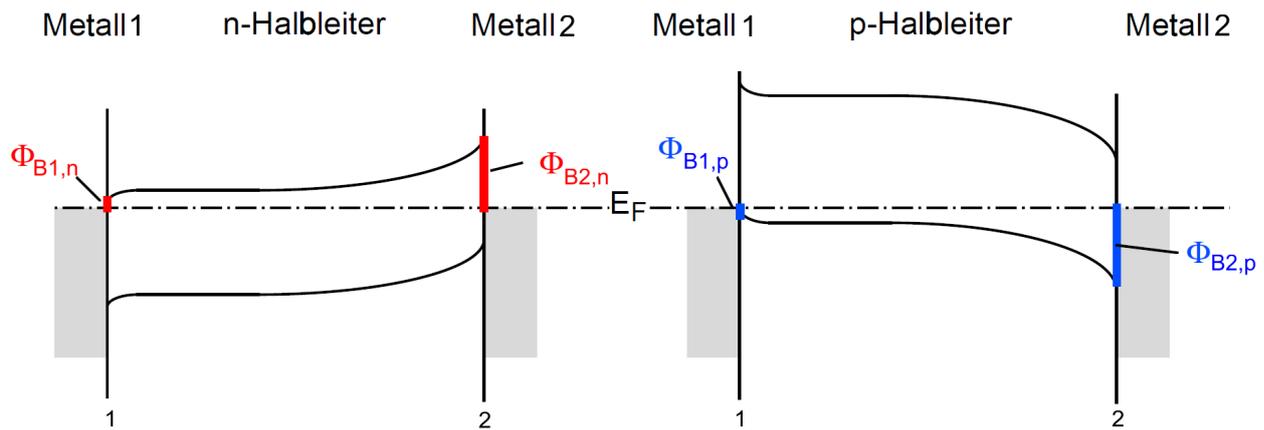
$$\phi_{B,n} + \phi_{B,p} = E_g \quad (2.16)$$

Abbildung 2.6 zeigt einen Schottky-Kontakt, bei dem ein Ladungstransport nur in eine Richtung stattfinden kann. Die Grenzschicht ist dabei verarmt an Majoritätsladungsträgern (hier: Elektronen) und zeigt eine große Barrierenhöhe  $\phi_B$ .



**Abbildung 2.6:** Darstellung des Schottky-Kontaktes zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall mit einer ladungsträgerarmen Schicht (nach [17]).

Ein solche Kontakt hat eine gleichrichtende Wirkung zufolge, da hier nur Elektronen vom Metall zum Halbleiter fließen können. Der umgekehrte Fall, der Kontakt zu einer ladungsträgerreichen Schicht, bringt eine kleine Barriere mit sich und zeigt in der Strom-Spannungs-Kennlinie ein nahezu lineares, also Ohmsches Verhalten. Im Schema der Abbildung 2.7 sind beide Kontakttypen für n- und p-dotierte Halbleiter skizziert.

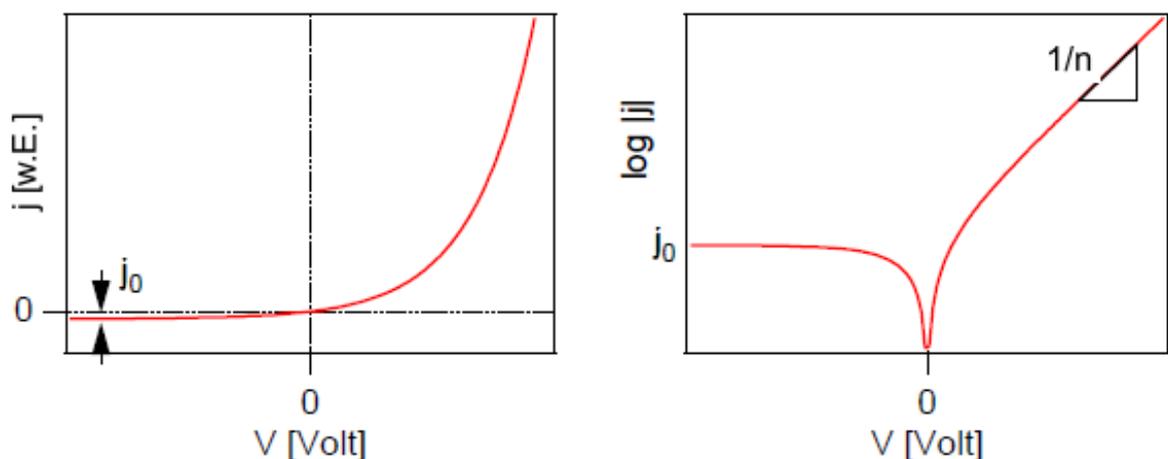


**Abbildung 2.7:** Schema möglicher Barrierebildungen zwischen Metall und Halbleiter (aus [17]). Kontakt 1 stellt dabei eine ladungsträgerarme, Kontakt 2 eine ladungsträgerreiche Schicht für jeweils den n- bzw. p-dotierten Halbleiter dar.

Für den Stromtransport über eine Schottky-Barriere  $\phi_B$  bei angelegter externer Spannung  $V_{ext}$  im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$j = A^* T^2 e^{-\frac{\phi_B}{k_B T}} \cdot \left( e^{\frac{qV_{ext}}{nk_B T}} - 1 \right) = j_0 \cdot \left( e^{\frac{qV_{ext}}{nk_B T}} - 1 \right), \quad (2.17)$$

mit  $A^* \approx 94,8 \frac{A}{cm^2 K^2}$  als effektive Richardson-Konstante für  $p-GaP$ ,  $n$  dem Diodenqualitätsfaktor mit Werten zwischen 1 und 2,  $q$  der Ladung und  $j_0$  der Sperrsättigungsstromdichte (siehe Abbildung 2.8). Gleichung 2.17 wird allgemein auch als Diodengleichung bezeichnet.



**Abbildung 2.8:** Darstellung einer Diodenkennlinie mit Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$  und Diodenqualitätsfaktor  $n$  (aus [17]).

Für eine ideale Diode hat  $n$  den Wert 1. Die Gleichung beschreibt den Transport der Majoritätsladungsträger, welche insbesondere bei Metall-Halbleiterkontakten den Hauptteil des Ladungstransports bestimmen. Für Verbindungen zwischen Halbleitern ist der Einfluss der Minoritätsladungsträger allerdings nicht zu vernachlässigen. Die Form der Diodengleichung bleibt dabei bestehen, es ändert sich lediglich der Ausdruck für  $j_0$  (Herleitung siehe [17]):

$$j_0 = \frac{q \cdot D_e \cdot n_{p0}}{L_e} + \frac{q \cdot D_h \cdot p_{n0}}{L_h} \quad (2.18)$$

Hierin sind  $D$  und  $L$  die Diffusionskonstanten und -längen der Elektronen bzw. Löcher.  $n_{p0}$  (bzw.  $p_{n0}$ ) ist die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen (bzw. Löcher) im p-leitenden (bzw. n-leitenden) Bereich.

Bei der Verbindung von zwei Halbleitern gibt es grundsätzlich die Unterscheidung zwischen Homo- und Heterokontakten, wobei erstere auf dem selben Material, z.B. Si, basieren und lediglich verschieden dotiert sind. Solche p-n-Übergänge werden häufig als Dioden eingesetzt. Heteroverbindungen sind dagegen aus zwei Halbleitermaterialien zusammengesetzt. Neben p-n-Dioden können hier auch p-p- oder n-n-Kontakte erzeugt werden.

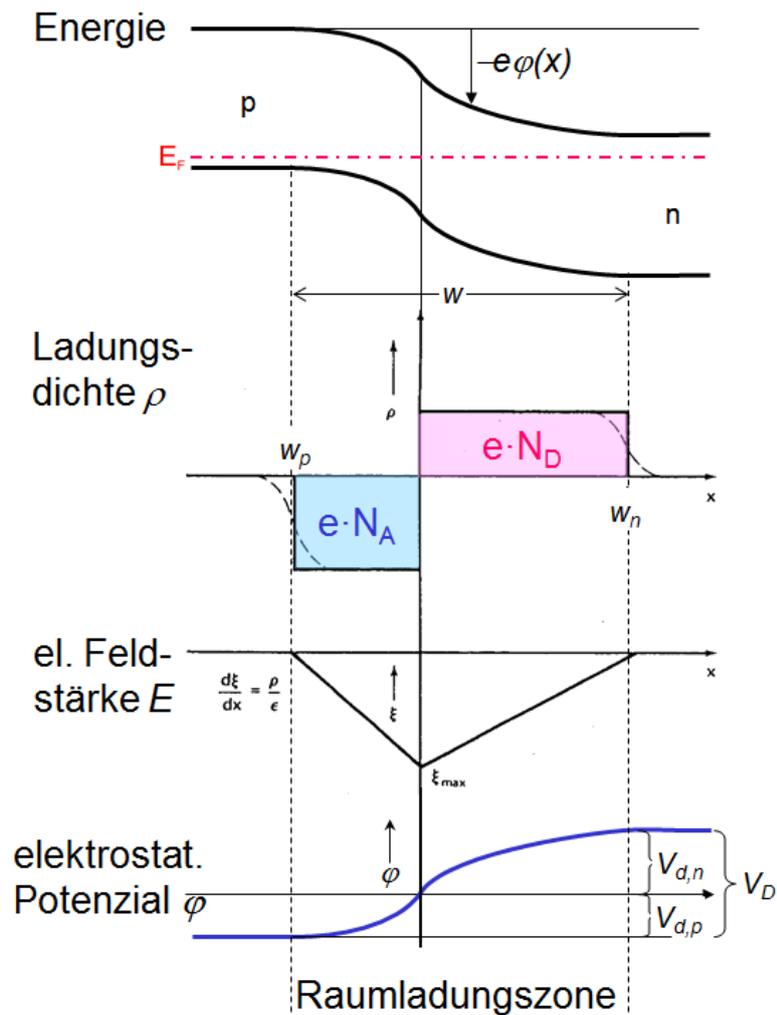


Abbildung 2.9: Darstellung des p-n-Homokontakts mit allen Bezugsgrößen (nach [22]).

Bei der Kontaktbildung müssen nun beide Seiten mit den jeweiligen Raumladungszonen und Diffusionsspannungen berücksichtigt werden:

$$e \cdot \Delta V_{d,n} + e \cdot \Delta V_{d,p} = E_g - \left( (E_{LB} - E_F)_{x < -w_n} - (E_F - E_{VB})_{x > w_p} \right) \quad (2.19)$$

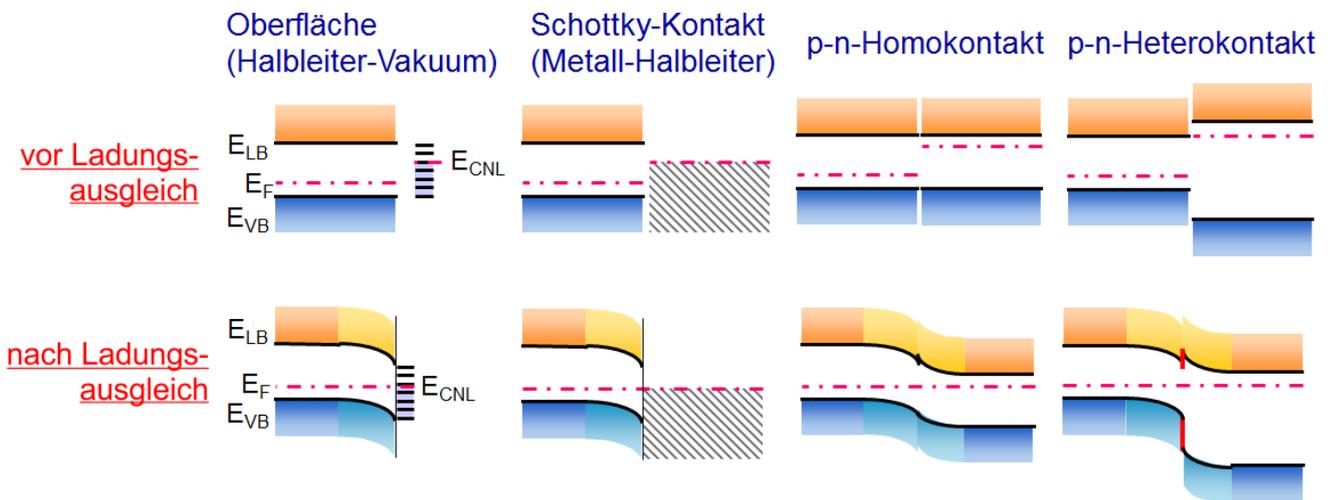
Aus der Ladungsneutralität ergibt sich dann:

$$N_A \cdot w_p = N_D \cdot w_n \quad \text{bzw.} \quad \frac{w_n}{w_p} = \frac{N_A}{N_D} \quad (2.20)$$

Mit Gleichung 2.12 erhält man so:

$$\frac{W_n}{W_p} = \frac{N_A}{N_D} = \sqrt{\frac{\epsilon_n \cdot V_{d,n} \cdot N_A}{\epsilon_p \cdot V_{d,p} \cdot N_D}} \Leftrightarrow \frac{V_{d,n}}{V_{d,p}} = \frac{\epsilon_p \cdot N_A}{\epsilon_n \cdot N_D} \quad (2.21)$$

Diese Gleichung beschreibt einen p-n-Heterokontakt. Im Falle eines Homokontaktes (siehe Abbildung 2.9) sind lediglich die beiden Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{n,p}$  gleich und kürzen sich. Die Gleichung ist auch auf p-p- bzw. n-n-Kontakte übertragbar. Dabei wird die Raumladungszone auf einer Seite der Grenzfläche durch überschüssige freie Ladungsträger auf der anderen Seite kompensiert. Im Rahmen der bereits erwähnten Möglichkeiten der Kontaktbildung existiert ein Effekt, der als „Fermilevel pinning“ bezeichnet wird. Dabei ändert sich die Barrierenhöhe nicht oder nur wenig mit der Austrittsarbeit des Metalls. Da die Barrierenhöhen die Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche bestimmen, bleibt dieses nahezu unverändert bei immer derselben Energie. Diesen Effekt, also dem Verankern des Fermi-niveaus bei einer bestimmten Energie, nennt man Pinning. Zusammenfassend sind hier noch einmal die bisher besprochenen Grenzflächen vor und nach dem Kontakt skizziert:



**Abbildung 2.10:** Übersicht über die möglichen Formen der Kontaktbildung von Halbleitern und deren Bandanpassung zur Oberfläche (Vakuum) sowie zum Metall (Schottky) bei einem Homo- und einem Heterokontakt (nach [17]).

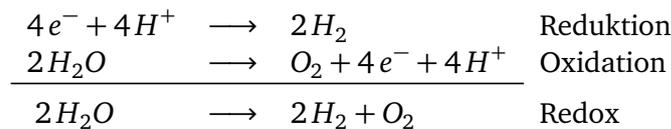
In Abschnitt 4.3 wurden basierend auf den obigen Betrachtungen verschiedene Modelle der Bandanpassung für die unterschiedlich präparierten Oberflächen skizziert.

Im nächsten Abschnitt werden nun die Anwendung eines Halbleitersystems in der photoelektrochemischen Zelle sowie dessen Wirkungsweise zur Wasserspaltung beschrieben.

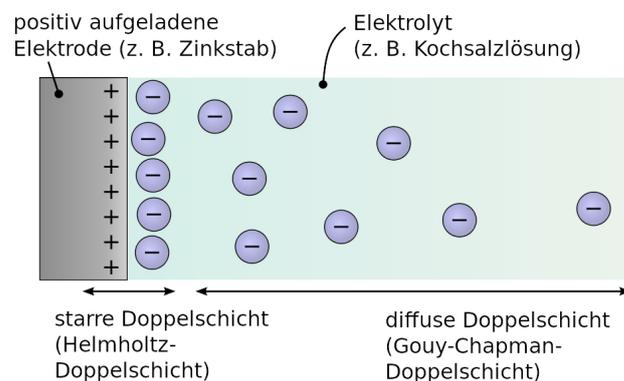
### 2.3 Photoelektrochemische (PEC) Erzeugung von Wasserstoff

Im Hinblick auf die Erzeugung von Wasserstoff sind in dieser Arbeit neben der Untersuchung der oberflächenphysikalischen Eigenschaften die Funktionsweise und die Performance des Halbleitersystems in einer photoelektrochemischen Zelle von großer Bedeutung. Dieser Abschnitt widmet sich daher einer grundlegenden Beschreibung einer solchen Zelle.

Eine photoelektrochemische Zelle ist im Wesentlichen aus zwei Halbzellen zusammengesetzt. Die Halbzellen bestehen in der Regel aus Metall- oder Halbleiterelektroden, die über einen leitfähigen Elektrolyten miteinander verbunden sind [23], [24]. Die photoelektrochemische Energieumwandlung zielt dabei auf die direkte Konversion von (Sonnen-)Licht zu einem chemischen Treibstoff, wie etwa Wasserstoff, ab. Die Grundlage für die Wasserspaltung im sauren Medium ist folgende einfache Redoxreaktion:



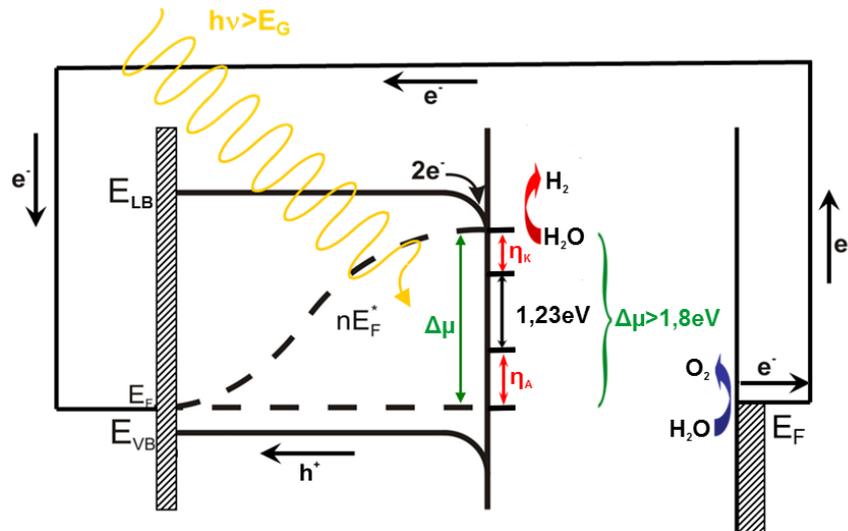
Der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt kann analog zum Halbleiter-Metall-Kontakt betrachtet werden, wobei das Fermi-niveau des Metalls dem Redoxpotential des Elektrolyten entspricht. Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen den beiden Kontaktarten bestehen in der Barrierenausbildung und im Ladungstransport, der beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt in erster Linie durch Hydroxidionen und Protonen im Elektrolyten, anstelle von Elektronen und Löchern, stattfindet. Beim Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten stellt sich auch hier ein Gleichgewichtspotential ein. Dies kann beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt zu einer chemischen Reaktion (Oxidation bzw. Reduktion) der Elektrodenoberfläche führen. Gleichzeitig bildet sich eine starre Doppelschicht aus Ionen an der nun geladenen Oberfläche aus. Dies wurde erstmals 1879 von Herrmann von Helmholtz [25] postuliert. Daher auch als Helmholtz-Schicht bekannt. In dieser Schicht ist der Potentialverlauf linear. Bei größerem Abstand von der Oberfläche verliert dieses einfache Modell jedoch seine Gültigkeit. Wegen der Eigendiffusion der Ionen kann von einer starren Schicht nicht weiter ausgegangen werden, wie Gouy [26] und Chapman [27] zeigten. Heute nimmt man die Gültigkeit einer Kombination beider Konzepte an, wie es bereits 1924 von Otto Stern vorgeschlagen wurde [28] (siehe Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** Schema einer Stern-Doppelschicht, zusammengesetzt aus einer starren Helmholtz-Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt und einer diffusen Gouy-Chapman-Doppelschicht (aus [29]).

Ähnlich wie der Halbleiter mit Valenz- und Leitungsband besitzt der Elektrolyt zwei Energieniveaus, die der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion entsprechen. Die für die elektrolytische Wasserspaltung nötige freie Enthalpie  $\Delta G_f^\ominus$  beträgt  $-237,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Dies ist bei vier übertragenen Elektronen gleichzusetzen mit einer offenen Quellenspannung  $V_{OC}$  (engl. open-circuit voltage) von  $-1,23 \text{ V}$  und somit auch dem

Energieniveauabstand. Dieser Wert gilt jedoch nur für den stromlosen Zustand. Bei Stromfluss kommt es zu Verlusten durch Überspannungseffekte  $\eta$ , die analog zu den weiter oben beschriebenen Barrierebildungen auftreten. Im Halbleiter entsteht eine Raumladungszone, während sich im Elektrolyten eine Helmholtz-Schicht ausbildet. Um Wasser spalten zu können, muss somit in einer realen PEC-Zelle eine Energie von  $\Delta\mu > 1,8 \text{ eV}$  aufgewendet werden (siehe Abbildung 2.12).



**Abbildung 2.12:** Darstellung des Wasserspaltungsschemas mit einem p-Halbleiter und einem Metall unter Beleuchtung.

Obiges Schema zeigt eine typische PEC-Zelle mit einem p-Halbleiter- und einem Metallkontakt. Trifft Licht auf den Halbleiter, werden Elektronen und Löcher getrennt und die Ladungsträgerkonzentration ist deutlich größer als im thermodynamischen Gleichgewicht. Damit die Gleichung 2.5 ihre Gültigkeit behält, muss zwischen dem Fermi-niveau für Elektronen  $nE_F^*$  und Löcher  $pE_F^*$  unterschieden werden. Man spricht hierbei von „Quasi-Fermi-niveaus“. Im Idealfall ist die durch den Lichteinfall erzeugte Spannung ausreichend, um das Wasser spalten zu können, ohne zusätzlich von außen eine weitere Klemmspannung anlegen zu müssen. Für das chemische Potential  $\Delta\mu$  besteht dabei folgender Zusammenhang mit den Quasi-Fermi-niveaus:

$$\Delta\mu = nE_F^* - pE_F^* = k_B T \cdot \ln\left(\frac{n^* \cdot p^*}{n_i^2}\right) \quad (2.22)$$

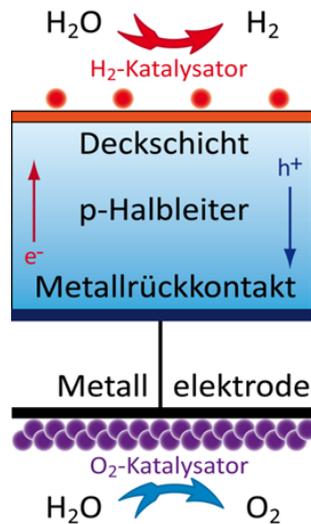
$n^*$  bzw.  $p^*$  sind hier die Konzentrationen der angeregten Elektronen bzw. Löcher.

Fließt nun Strom durch die Zelle, entstehen Widerstände an den Elektroden wie auch im Elektrolyten. Letzterer wird als Ohmsch angenommen, während die Elektrodenwiderstände abhängig vom Durchtrittsstrom sind. Ursächlich dafür sind die Potentialbildungen an den Grenzflächen, die sich in den Überspannungen  $\eta$  äußern. Abhängig vom Durchtrittsstrom sind sie somit ein Maß für die Differenz des Elektrodenpotentials zum Gleichgewichtspotential. Neben den bereits erwähnten Barrieren in den verschiedenen Kontaktmaterialien, die zu den Stromdichten der Gleichung 2.17 - 2.18 führen, tragen zusätzliche Reaktionen an den Elektrodenoberflächen zur Überspannung bei. Diese sind in der Regel für kathodische und anodische Ströme unterschiedlich. Ein kathodischer Strom bezeichnet einen Elektronenaustausch von der Elektrode zum Elektrolyten, was einer Reduktionsreaktion an der Elektrode gleichkommt. An der Gegenelektrode mit anodischem Stromfluss kommt es dabei zu einer Oxidationsreaktion. Der resultierende Gleichgewichtsstrom charakterisiert sich durch eine Nettostromdichte  $j$ , welche durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben wird [23]:

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta} - e^{\frac{(\alpha-1)z F}{RT} \cdot \eta} \right) \quad (2.23)$$

Hierin ist  $j_0$  die Austauschstromdichte des Gleichgewichtspotentials für  $\eta = 0$ ,  $R$  und  $F$  ist die Gas- bzw. Faraday-Konstante,  $z$  ist die Anzahl der pro Stoffumsatz der Durchtrittsreaktion übertragenen Elektronen und  $\alpha$  ist der Durchtrittsfaktor mit Werten zwischen 0 und 1. Es können auch weitere Nebenreaktionen auftreten, die ebenfalls den Ladungstransport beeinflussen, welche aber nicht in der Gleichung berücksichtigt werden.

Die Oxidations- und die Reduktionsreaktion erfolgen hierbei lokal getrennt. Zur besseren Untersuchung der Teilreaktionen kann die photoelektrochemische Zelle in Halbzellen unterteilt werden. Abbildung 2.13 zeigt schematisch einen solchen möglichen Teilaufbau mit einem p-Halbleiter und einer Metallgegenelektrode. Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen und Präparationen bezieht sich auf die Halbleiteroberfläche und die Wasserstoffentwicklung. Dazu wurde die Oberfläche gereinigt und mit verschiedenen dünnen Filmen versehen, die als Schutzschicht gegen Korrosion wie auch zur Optimierung der Bandanpassung gegenüber dem Elektrolyten dienen sollten. Zusätzlich wurden Platinpartikel abgeschieden, welche als katalytische Reaktionszentren für die Wasserspaltung fungieren sollten.



**Abbildung 2.13:** Schema einer Halbzelle zur Wasserstoffentwicklung; der p-Halbleiter, an dem die Wasserstoffentwicklung stattfindet, ist räumlich getrennt von der Metall-Gegelektrode. Die Halbleiterelektrode ist versehen mit einer Deckschicht gegen Korrosion und Platinpartikeln, an denen die Wasserstoffentwicklung bevorzugt ablaufen sollte.

Da sich zwischen zwei verschiedenen Elektroden mit unterschiedlichen Kontaktpotentialen eine messbare Spannung ausbildet, ist es sinnvoll den Elektrolyten als gemeinsames Bezugssystem der Potentiale zu betrachten. Dies wurde erstmals 1889 von Walther Hermann Nernst beschrieben [30] und ergibt eine der grundlegendsten Gleichungen in der Elektrochemie:

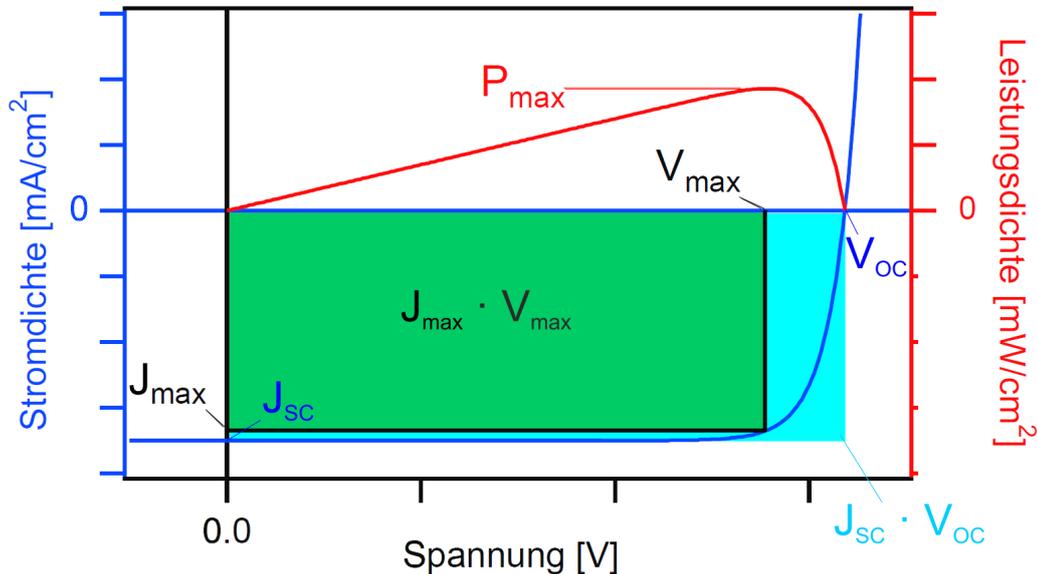
$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.24)$$

Hierin ist  $\varphi$  das gemessene Potential gegenüber einer Referenzelektrode mit dem Potential  $\varphi^\ominus$  und  $a_{red}$  bzw.  $a_{ox}$  sind die Aktivitäten der reduzierten bzw. oxidierten Spezies. Auf die Messmethodik sei näher in Abschnitt 3.3 eingegangen.

An dieser Stelle sollen zunächst einige Aspekte von Quanteneffizienz und Wirkungsgrad erklärt werden. Die folgende Betrachtungsweise bezieht sich dabei auf Photovoltaik-Zellen, gilt aber analog auch für PEC-Zellen. Dafür gibt es verschiedene Ansätze. Für PV-Zellen errechnet sich der Wirkungsgrad aus den Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung bzw. dem Verhältnis zwischen abgegebener elektrischer Leistung  $P_{el}$  und eingestrahelter Lichtleistung  $P_{Licht}$  [14]:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{Licht}} = \frac{j_{max} \cdot V_{max}}{P_{Licht}} = \frac{j_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{Licht}}, \quad (2.25)$$

wobei  $j_{SC}$  die Kurzschlussstromdichte (engl.: short circuit), also die Stromdichte bei 0 V, und  $FF$  der sogenannte Füllfaktor ist. Dieser ist ein Maß für die Effizienz einer Solarzelle, denn je rechteckiger der Kurvenverlauf ist, umso besser ist die Umsetzung der Lichtleistung in die elektrische. Graphisch ist dies in Abbildung 2.14 dargestellt. Die blaue Kurve zeigt hier ein typisches Strom-Spannungs-Verhältnis.



**Abbildung 2.14:** Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Photovoltaikzelle unter Beleuchtung mit den wichtigsten Kenngrößen; der Füllfaktor ( $FF$ ) ist bestimmt durch das Verhältnis zwischen der grünen und der hellblauen Fläche (nach [17]).

Im Falle einer elektrochemischen Zelle müssen dabei allerdings zusätzliche Faktoren berücksichtigt werden, die vor allem durch die Wahl des Elektrolyten die Interpretation solcher Kennlinien entscheidend beeinflussen (siehe Abschnitt 3.3).

Neben dem Wirkungsgrad zur Beschreibung der Performance einer Zelle ist eine weitere wichtige Kenngröße die sogenannte Quanteneffizienz. Zur Bestimmung der Quanteneffizienz (auch Quantenausbeute) wird ein anderer Ansatz verwendet [6]. Dazu betrachtet man die Umwandlungseffizienz von Licht zu erzeugtem Photostrom  $Q_{IPCE}$  (engl.: incident photon to converted electron ratio):

$$Q_{IPCE}(\lambda) = \frac{\text{angeregte Elektronen}}{\text{einfallende Photonen}} = \frac{\frac{|j_{SC}(\lambda)|}{e}}{\Phi_{\text{photon}}(\lambda)} = \frac{hc}{e\lambda} \cdot \frac{|j_{SC}(\lambda)|}{P_{\text{Licht}}(\lambda)}, \quad (2.26)$$

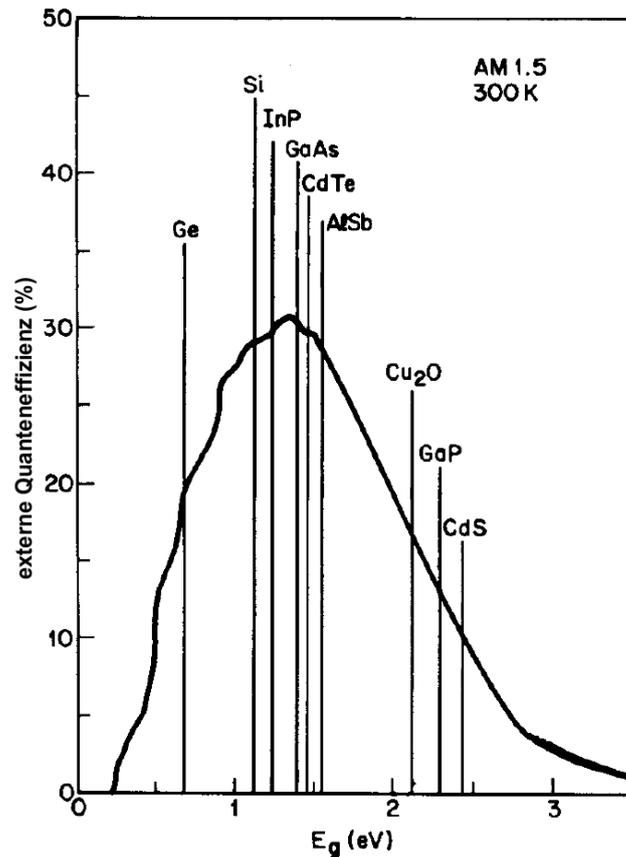
mit  $\lambda$  der Wellenlänge des einfallenden Lichts,  $h$  dem Planckschen Wirkungsquantum,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit,  $j_{SC}(\lambda)$  der Kurzschluss- bzw. Photostromdichte bei gegebener Wellenlänge und  $\Phi_{\text{photon}}$  dem Photonenfluss. Die so ermittelte Quanteneffizienz wird auch als „externe Quanteneffizienz“ bezeichnet, da hier Absorption, Transmission und Reflexion nicht berücksichtigt werden. Die „interne Quanteneffizienz“  $Q_{APCE}$  (engl.: absorbed photon to converted electron ratio) bezieht diese Koeffizienten mit ein:

$$Q_{APCE}(\lambda) = \frac{Q_{IPCE}(\lambda)}{A(\lambda)} = \frac{Q_{IPCE}(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2.27)$$

Die Effizienz von Solar- wie auch PEC-Zellen ist stark abhängig von der Bandlücke des verwendeten Halbleiters. Die maximale Photostromdichte  $j_{SC}$  nimmt mit zunehmender Bandlücke ab, während die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$ , die hier gleichzusetzen ist mit der größtmöglichen Photospannung, nicht größer als die Bandverbiegung werden kann. Dies sind zwei gegensätzliche Faktoren, die das Verhalten

bei gegebener Lichtleistung grundsätzlich limitieren. Diese Einschränkung der Effizienz wurde 1961 von William Shockley and Hans-Joachim Queisser beschrieben [31] und ist daher als „Shockley-Queisser-Limit“ bekannt.

Die Berechnungen von Shockley und Queisser zeigen, dass bei Raumtemperatur und Bestrahlung mit Sonnenlicht Effizienzen von kaum 30% erreicht werden können. In Abbildung 2.15 sind diese Berechnungen in Abhängigkeit von der Bandlücke verschiedener Halbleiter dargestellt.



**Abbildung 2.15:** Maximal mögliche Wirkungsgrade von Solarzellen mit Halbleitern unterschiedlicher Energielücke bei Raumtemperatur und Beleuchtung mit Sonnenlicht AM 1,5 [14], [31].

Das hier gezeigte Sonnenlichtspektrum wird AM 1,5-Spektrum (engl.: AM = air mass) genannt und entspricht dem Standardwert für die Vermessung von Solarmodulen. Definiert ist diese „Luftmasse“ als ein relatives Maß für die Wegstrecke, die das Licht der Sonne durch die Erdatmosphäre bis zum Erdboden zurücklegt. Der Zahlenwert ergibt sich aus dem Winkel der im Zenit stehenden Sonne gegenüber dem Beobachter. AM 0 ist das Sonnenlichtspektrum außerhalb der Atmosphäre, AM 1 bedeutet senkrechter Einfall des Lichtes und damit die kürzeste Strecke durch die Atmosphäre, während AM 1,5 einem Zenitwinkel von ca. 48° entspricht. Bei diesem Spektrum beträgt die globale Strahlungsleistung  $1000 \frac{W}{m^2}$ . Die Methode zur Bestimmung der Performance einer photoelektrochemischen Zelle wird in Abschnitt 3.3 eingehender erklärt. In Abschnitt 4.3 sind die daraus folgenden Ergebnisse für die in dieser Arbeit präparierten GaP-Halbleitersysteme dargestellt.

# 3 Messmethoden und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sind der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Mess- und Präparationsmethoden beschrieben. In Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 werden die Messmethoden der Photoelektronenspektroskopie sowie der Beugung niederenergetischer Elektronen zur Charakterisierung der Halbleiteroberflächen, in Abschnitt 3.3 wird die Cyclovoltammetriemethode zur Bestimmung der Effizienz der photoelektrochemischen Zelle dargestellt. Den Laboraufbau mit den hier verwendeten Geräten zur Messung und Präparation zeigt Abschnitt 3.4.

## 3.1 Photoemissionsspektroskopie (PES)

### 3.1.1 Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS)

#### Allgemeine Funktionsweise

Die Röntgen- bzw. UV-Photoemissions- oder auch Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray/UV photoemission spectroscopy, XPS bzw. UPS) ist eines der wichtigsten Werkzeuge zur zerstörungsfreien Oberflächenanalyse [32]. Ihr zugrunde liegt der 1887 von Heinrich Hertz entdeckte [33] und 1905 von Einstein interpretierte Photoeffekt [34]:

$$h\nu = \hbar\omega = \frac{1}{2}mv^2 + E_{ion}. \tag{3.1}$$

Dabei ist  $h\nu$  die Photonenenergie,  $\frac{1}{2}mv^2$  die kinetische Energie der emittierten Elektronen und  $E_{ion}$  die Ionisationsenergie bezogen auf das Vakuumniveau  $E_{vac} = 0$ . In dieser einfachen Beschreibung sind die Ionisierungsenergien identisch mit den Bindungsenergien  $E_B$ . Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Photoeffekt.

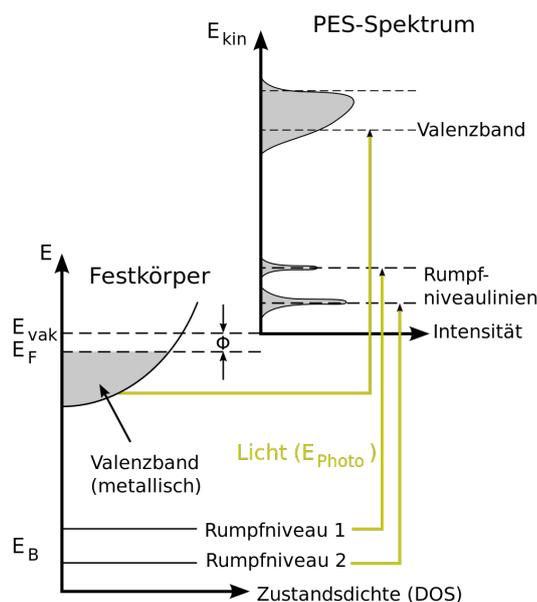
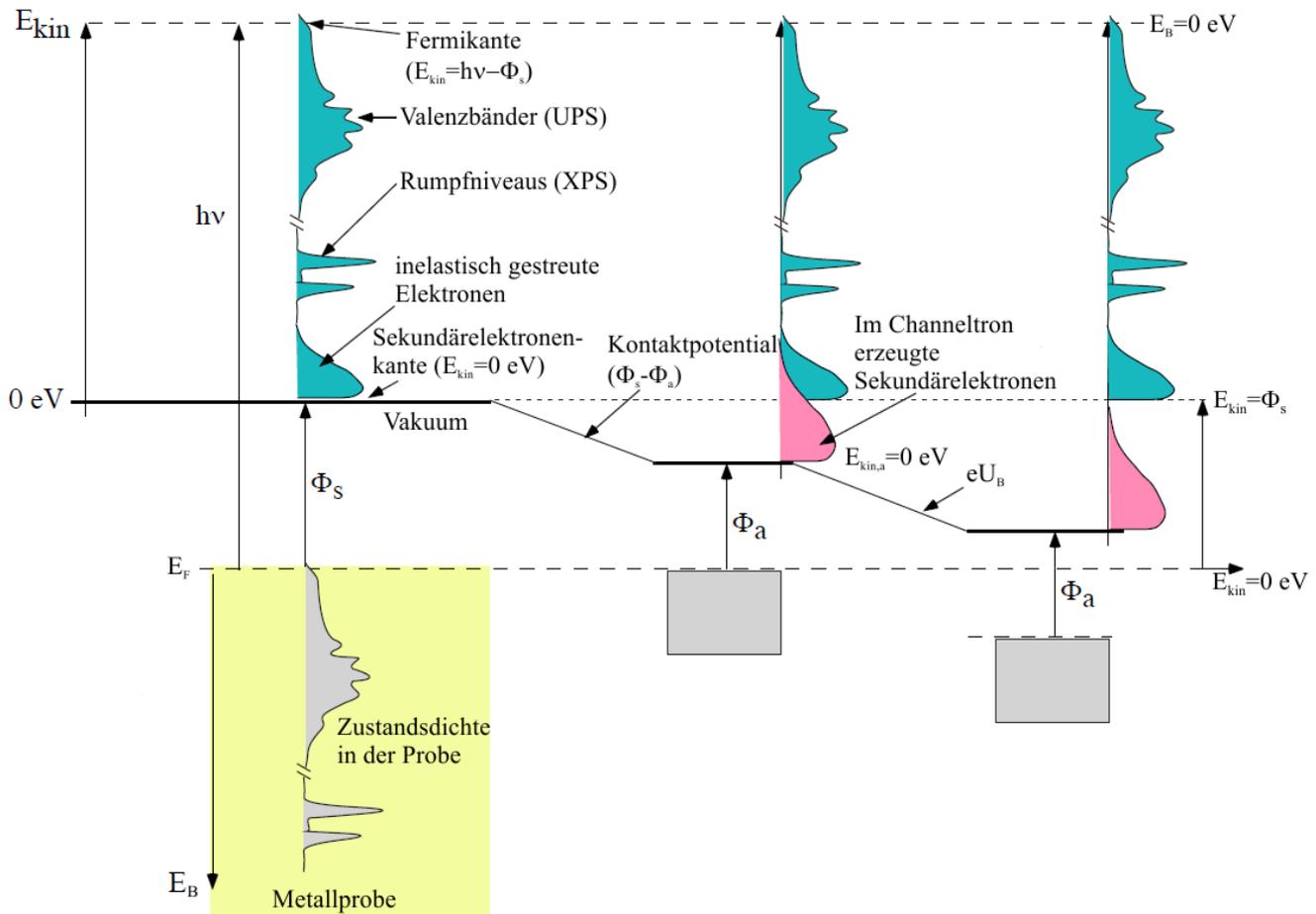


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Photoeffekts (aus [35]).

Wenn von Photonen- oder Strahlenergie gesprochen wird, ist diese mit der Anregungsenergie  $h\nu$  gleichzusetzen, und man bezieht bei Festkörpern  $E_B$  nicht auf das Vakuumniveau, sondern auf das Ferminiveau  $E_F$ . Es muss somit noch die Austrittsarbeit  $\Phi$  überwunden werden, wobei  $\Phi$  eine Reihe von Effekten an der Grenze zwischen Festkörper und Vakuum zusammenfasst. Ein wichtiger Beitrag zur Austrittsarbeit ist das Potential, das an der Oberfläche, also an der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum, aufgrund von Ladungsverschiebungen durch fehlende Gitteratome, entsteht (siehe Unterabschnitt 2.2.2). Zusammen ergibt sich damit:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (3.2)$$

Da die Austrittsarbeit  $\Phi_s$  der Probe meistens nicht bekannt ist, verbindet man diese leitend mit dem Analysator. Dies führt dazu, dass sich das Ferminiveau dem des Analysators angleicht und man so mit dessen bekannter Austrittsarbeit  $\Phi_a$  rechnen kann.



**Abbildung 3.2:** Prinzip zur Ermittlung der Austrittsarbeit und des Ferminiveaus eines gemessenen XPS-Spektrums einer Metallprobe (nach [36]).

Die am Detektor auftreffenden Elektronen haben durch das Kontaktpotential  $\Phi_s - \Phi_a$  die (interne) kinetische Energie:

$$E_{kin,a} = E_{kin} + (\Phi_s - \Phi_a) \quad (3.3)$$

Bei der Messung an einer reinen Metallprobe kann so die Bindungsenergie  $E_B = 0 \text{ eV}$  auf das Fermiveau bezogen werden und es ergibt sich:

$$E_B = h\nu - E_{kin,a} - \Phi_a \quad (3.4)$$

Durch das Anlegen einer geeigneten Beschleunigungsspannung  $U_B$  kann die Sekundärelektronenkante und damit die Austrittsarbeit  $\Phi_s$  der Probe bestimmt werden, da die überlagernden Sekundärelektronen, welche im Channeltron erzeugt wurden, unabhängig von der kinetischen Energie der Probe sind. Die Energieskala ist somit für alle Messungen geeicht. Jedoch muss bei der Untersuchung von Halbleitern noch einiges zusätzlich beachtet werden, wie weiter unten gezeigt wird (siehe Abschnitt 3.4).

Weil die Rumpfelektronen bei den Kernen lokalisiert sind und somit eine höhere Bindungsenergie besitzen, bezieht sich die Betrachtung mit XPS wegen der Energie der Röntgenstrahlung, die im  $keV$ -Bereich liegt, insbesondere auf deren Anregungsenergie, im Gegensatz zur Betrachtung der Valenzelektronen, die Anregungsenergien im UV-Bereich haben. So können durch Vergleich mit Tabellen [37] eindeutige Rückschlüsse auf beteiligte Elemente gezogen werden. Daher wird diese Methode als „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“ (ESCA) bezeichnet [38].

Quantenmechanisch betrachtet, ist der Photoemissionsprozess ein Übergang aus einem Anfangszustand mit einer Energie  $E_i$  in einen Endzustand mit einer Energie  $E_f$ . Würde man die Gesamtheit aller elektronischen Wechselwirkungen beim Photoemissionsprozess berücksichtigen, käme man zu einer sehr unüberschaubaren und komplizierten Vielteilchentheorie. Daher ist es nötig, gewisse Näherungen zu machen. Zum einen wird zur Beschreibung des Prozesses der Übergang von nur einem Elektron betrachtet, ohne dass Wechselwirkungen mit dem übrigen Elektronensystem Berücksichtigung finden, zum anderen wird die Störung durch das Lichtfeld als klein angenommen. Der zugehörige Störoperator lautet dann:

$$H_1 = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (3.5)$$

mit  $\vec{A}$  als Vektorpotential der elektromagnetischen Strahlung und  $\vec{p} = i\hbar\vec{\nabla}$  als Impulsoperator [39]. Für die Übergangswahrscheinlichkeit  $w$  gilt dann „Fermis Goldene Regel“:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_1 | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.6)$$

Hierin ist  $|\langle \psi_f | H_1 | \psi_i \rangle|$  das Übergangsmatrixelement von einem Anfangszustand  $|\psi_i\rangle$  in einen Endzustand  $\langle \psi_f |$  und  $\delta(E_f - E_i - h\nu)$  die Diracsche Deltafunktion, in der sich die Energieerhaltung widerspiegelt. Das Übergangsmatrixelement hängt dann nur noch von den Einteilchenelektronenzuständen ab. Diese als „frozen-orbital approximation“ bekannte Näherung kann jedoch keine Effekte erklären, die sich durch die tatsächlich geänderten Anfangs- und Endzustände wegen des fehlenden Photoelektrons ergeben. Ein Beispiel hierfür ist das Auftreten der weiter unten in diesem Kapitel beschriebenen Satellitenpeaks. Eine korrektere Beschreibung würde die sogenannte „sudden approximation“ liefern, bei der nach dem Photoionisationsprozess das System sich in einem  $(N - 1)$ -Teilchen-Lochzustand befindet, welcher jedoch i.A. kein Energie-Eigenzustand des  $(N - 1)$ -Teilchen-Systems ist. Der Lochzustand muss daher bei der spektroskopischen Messung auf die stationären Eigenzustände des Systems projiziert werden, wodurch es zum Auftreten von Satellitenlinien in den Photoemissionsspektren kommt.

Bevor jedoch die Analyse der Spektren genauer betrachtet wird, werden im folgenden Abschnitt die Quellen der UV- und Röntgenstrahlung beschrieben.

Die im Folgenden beschriebenen Bauteile beziehen sich in erster Linie auf sogenannte Ultrahochvakuumkammern (siehe Abschnitt 3.4).

### Röntgenröhre und Monochromator

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung werden Elektronen in einer Röhre mittels Hochspannung auf eine Anode beschleunigt. Bei Auftreffen auf das Anodenmaterial werden sie zum einen abgebremst und erzeugen so das von der Beschleunigungsspannung abhängige Bremspektrum. Zum anderen wird das sogenannte charakteristische Spektrum erzeugt, welches vom Anodenmaterial, meist Aluminium, Magnesium, Silber oder Wolfram, abhängt. Dabei werden die Kristallatome durch Stöße mit den Elektronen angeregt und emittieren anschließend beim Relaxieren Photonen, deren Energie vom Übergang zwischen den Schalen im betreffenden Element bestimmt ist. Im Röntgenspektrum (siehe Abbildung 3.4) sind diese dann als Linien auf dem Bremspektrum zu erkennen. Da für die XPS-Messungen eine feste Photonenenergie vonnöten ist, sind es in der Regel die  $K_{\alpha}$ -Linien von Aluminium bei  $1486,6 \text{ eV}$  bzw. Magnesium bei  $1253,6 \text{ eV}$ , welche zur Spektroskopie eingesetzt werden. Die spektroskopische Bezeichnung kommt hier vom Übergang zwischen der  $L_1$ - und der  $K$ -Schale.

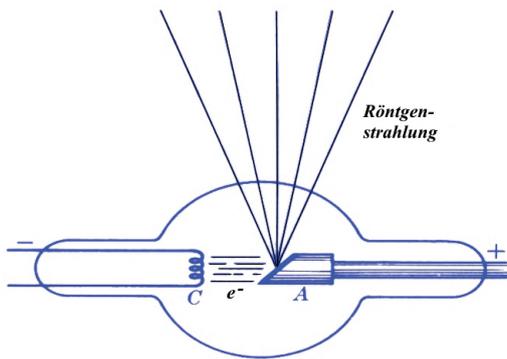


Abbildung 3.3: Schema einer Röntgenröhre (aus [40]).

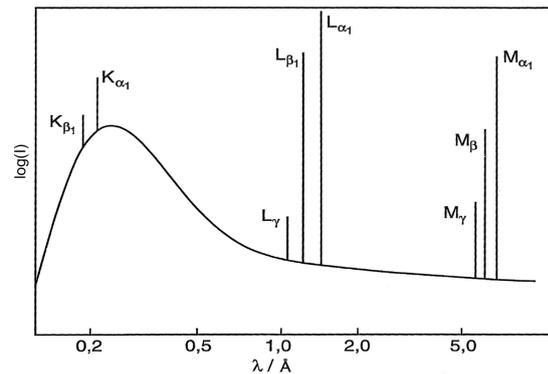


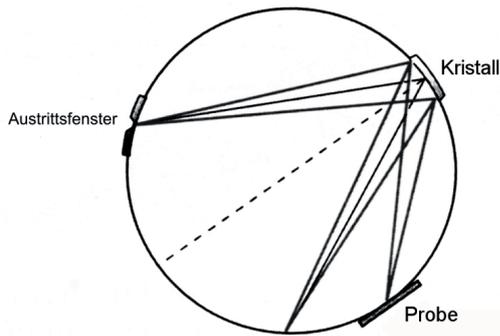
Abbildung 3.4: Röntgenspektrum mit Bremsstrahlungsuntergrund und den charakteristischen Linien [41].

Um das störende Bremspektrum und Mehrfachanregungen durch zusätzliche Röntgenlinien in den XPS-Spektren zu vermeiden, wird ein Monochromator benutzt, der das Spektrum auf die  $K_{\alpha}$ -Linie reduziert [42]. Der hier verwendete Rowland-Monochromator nutzt die wellenlängenabhängige Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristall nach der Bragg-Bedingung:

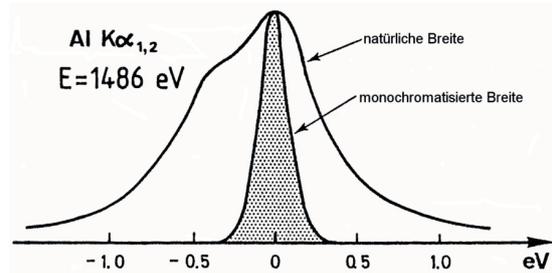
$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = k \cdot \lambda ; k = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.7)$$

mit dem Netzebenenabstand  $d$ , dem Winkel  $\theta$  zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene und der Wellenlänge  $\lambda$ . Das Austrittsfenster der Röhre, der Beugungskristall und die Probe liegen dabei auf dem sogenannten Rowland-Kreis. Der Kristall weist eine Krümmung mit genau dem doppelten Radius dieses Kreises auf und besteht aus einem Siliziumdioxid- $\alpha$ -Quarz, dessen Oberfläche parallel zur  $(10\bar{1}0)$ -Fläche orientiert ist (siehe Abbildung 3.5).

Die Vorteile eines solchen Monochromators sind, dass aufgrund der reduzierten Linienbreite (siehe Abbildung 3.6) eine höhere Auflösung möglich ist, wodurch eng benachbarte Linien deutlicher zu unterscheiden sind. Zusätzlich ist der Strahl auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert, was zum einen eine orts aufgelöste Messung möglich macht. Zum anderen können so auch kleinere Proben vermessen werden.



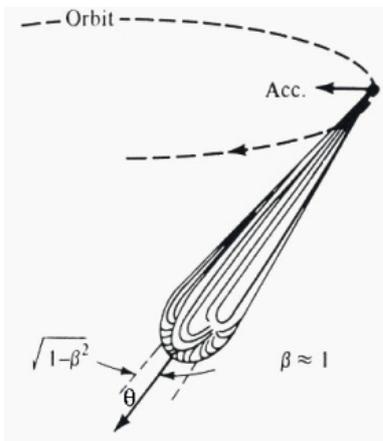
**Abbildung 3.5:** Schema eines Rowland-Monochromators; hierbei liegen die Röntgenquelle, der gekrümmte Beugungskristall und die Probe auf dem Rowland-Kreis. Der Röntgenstrahl wird dadurch auf die Probe fokussiert (vgl. [43]).



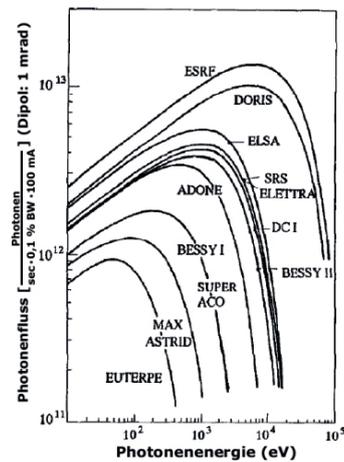
**Abbildung 3.6:** Vergleich der natürlichen und der monochromatisierten Linienbreite der  $Al K_{\alpha}$ -Linie [44].

### Synchrotronstrahlung

Wie schon aus der klassischen Physik bekannt ist, emittieren beschleunigte Ladungen elektromagnetische Wellen. Dieses Prinzip macht sich ein Synchrotron speichernd zunutze. In einem solchen evakuierten Ring werden Pakete von bis zu  $10^{10}$  Elektronen oder Positronen injiziert und mittels starker Magnetfelder auf eine Kreisbahn gezwungen. Dabei wird fortwährend elektromagnetische Strahlung abgegeben. Das Spektrum ist in einem großen Frequenzintervall quasi „weiß“, also kontinuierlich.



**Abbildung 3.7:** Darstellung eines relativistischen Photonenstrahls; der Lichtkegel breitet sich tangential zum Orbit aus (aus [40]).



**Abbildung 3.8:** Vergleich der Brillanz der verschiedenen europäischen Synchrotronstrahlquellen (vgl. [45]).

Mit Monochromatoren können so weite Bereiche an Photonenergien angesteuert werden und damit nicht nur XPS-Aufnahmen, sondern auch andere Messmethoden, wie z.B. UPS (UV-Photoelektronenspektroskopie), HAXPES (engl.: hard x-ray PES) oder XAS (engl.: x-ray absorption spectroscopy) realisiert werden. Da sich die Ladungsträger mit relativistischer Geschwindigkeit ( $v \approx c$ ) bewegen, erfolgt die Abstrahlung nach der speziellen Relativitätstheorie in zur Kreisbahn tangentialer Richtung (siehe Abbildung 3.7). Der Öffnungswinkel  $\theta$  des Lichtkegels ist demnach [46]:

$$\theta \approx \gamma^{-1}, \tag{3.8}$$

mit  $\gamma^{-1} = \sqrt{1 - \beta^2}$  und  $\beta = \frac{v}{c}$ . Es handelt sich dabei um senkrecht zur Ausbreitungs- und Magnetfeldrichtung linear polarisiertes Licht. Die Kenngröße für eine Synchrotronlichtquelle neben dem Photonfluss, der höher als bei Laborlichtquellen liegt, ist die Brillanz. Darunter versteht man die Anzahl an Photonen pro Sekunde, Raumwinkel und beleuchteter Fläche. Abbildung 3.8 zeigt einen Vergleich verschiedener europäischer Synchrotronlichtquellen.

Mit Synchrotronstrahlung können anders als bei Laborlichtquellen auch Elemente untersucht werden, die aufgrund von sehr geringer Konzentration oder niedrigem Photoabsorptionsquerschnitt nur schwer und/oder nur mit großem Zeitaufwand zu spektroskopieren sind.

## Heliumgasentladungslampe

Heliumgasentladungslampen werden vor allem bei UPS-Messungen eingesetzt. Bei ihnen wird hochreines Heliumgas in einem UHV-dichten Zylinder zwischen Anode und Kathode ionisiert (siehe Abbildung 3.9). Das so erzeugte Plasma weist in seiner Abstrahlungscharakteristik zwei prägnante Linien auf, die sogenannten HeI- und HeII-Linien (bei Photonenenergien von 21,2 eV und 40,8 eV). Überschüssiges Gas wird durch die anschließenden zwei differentiellen Pumpstufen abgepumpt, bevor es in die eigentliche UHV-Kammer gelangt.

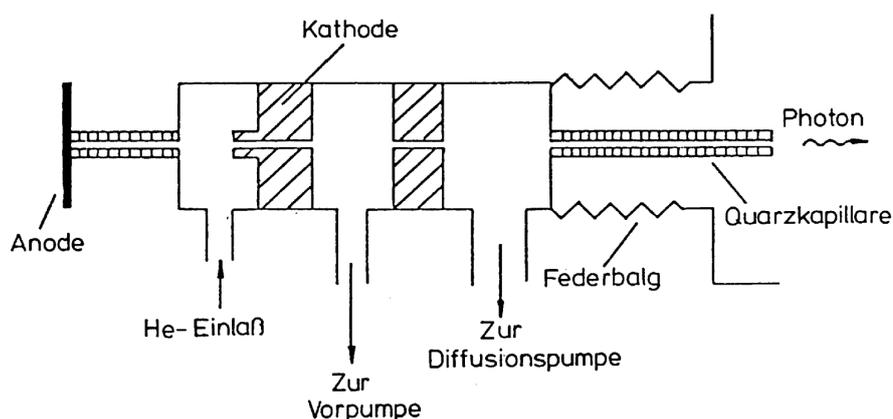


Abbildung 3.9: Schema einer Heliumgasentladungslampe.

Verglichen mit XPS, wo mit Photonenenergien im keV-Bereich gearbeitet wird, sind UPS-Messungen deutlich oberflächensensitiver. Dies hängt mit der Ausdringtiefe der Photoelektronen zusammen, wie weiter unten erklärt wird (vgl. Unterunterabschnitt 3.1.1). Zudem liegt das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von Valenzbändern, da die meisten Rumpfniveaulinien außerhalb des energetisch zugänglichen Bereiches liegen und auch deren Wirkungsquerschnitte zu gering sind.

## Analysator

Der Aufbau eines Halbkugelanalysators ist schematisch in Abbildung 3.10 gezeigt. Vor dem Eintrittspalt  $S_1$  fokussieren Zoomlinsen mit der angelegten Retardierspannung die von der Probe emittierten Elektronen. Bei Durchgang durch den Analysator werden sie mittels eines elektrischen Feldes auf eine Kreisbahn gezwungen. Dabei können nur diejenigen Elektronen durch den Austrittsspalt zum Detektor, einem speziellen Elektronenvervielfacher (engl.: multi channel detector, MCD) gelangen, deren kinetische Energie einen bestimmten Wert, die sogenannte Passenergie  $E_p$ , hat. Betrieben wurde der Analysator bei den hier vorgenommenen Messungen im CAE-Modus (engl.: constant analyser energy), d.h. durch die Retardierspannung verzögert man die nachzuweisenden Elektronen vor dem Durchgang

auf die Passenergie. Die Passenergie ist bei allen Messgraphen angegeben. Durch Variation der Retardierspannung kann so der zu messende Energiebereich durchfahren werden. Da die Auflösung von der konstant gehaltenen Passenergie abhängt, verändert sie sich über das aufgenommene Spektrum nicht.

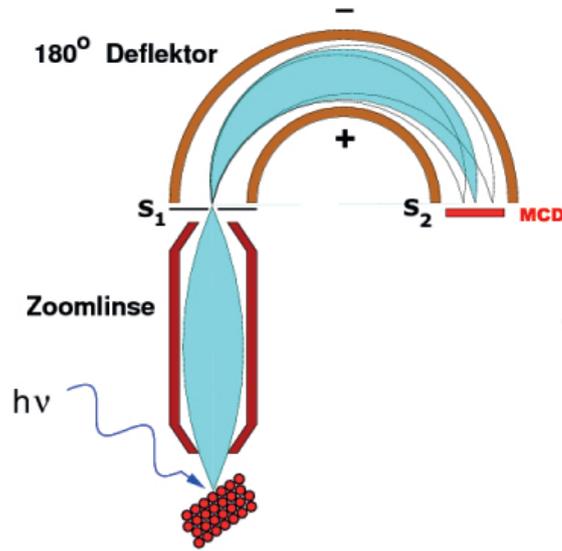


Abbildung 3.10: Schema eines sphärischen Halbkugelanalysators (nach [47]).

Die Auflösung hat folgende Abhängigkeit (aus [48]):

$$\Delta E_{\text{Analysator}} = E_p \left( \frac{(S_1 + S_2)}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (3.9)$$

$r_0$  ist hier der mittlere Radius der Analysatorhemisphäre und  $\alpha$  der Akzeptanzwinkel, unter dem einfallende Elektronen detektiert werden. In diesen Ansatz geht allerdings weder die natürliche Linienverbreiterung der gemessenen Rumpfniveaulinie  $\Delta E_{\text{Linie}}$  noch die der einfallenden Strahlung  $\Delta E_{\text{photon}}$  mit ein. Um zu einer Gesamtenergieauflösung  $\Delta E_G$  zu kommen, wird folgender Ansatz verwendet [48]:

$$\Delta E_G = \sqrt{\Delta E_{\text{Analysator}}^2 + \Delta E_{\text{Linie}}^2 + \Delta E_{\text{photon}}^2} = FWHM_{\text{total}} \quad (3.10)$$

$\Delta E_G$  entspricht dabei der gesamten Halbwertsbreite  $FWHM_{\text{total}}$  (engl.: full width half maximum) der gemessenen Linie im Spektrum. Zur Eichung der Bindungsenergieskala (bzw. der Korrektur der Austrittsarbeit des Analysators) ist es nötig, die Fermikante einer gereinigten (Edel-)Metalloberfläche zu messen (siehe Unterabschnitt 3.4.1 Abbildung 3.34). Eine entsprechende Fitfunktion  $f(E)$  wird dann mit der  $FWHM_{\text{total}}$  in der Regel numerisch über die Gaußsche Fehlerfunktion an die gemessene Fermikante angepasst [48]:

$$f(E) = \frac{h}{2} \cdot \left( 1 + \operatorname{erf} \left( (E_F - E_{\text{kin}}) \cdot \frac{2\sqrt{\ln 2}}{FWHM_{\text{total}}} \right) \right), \quad (3.11)$$

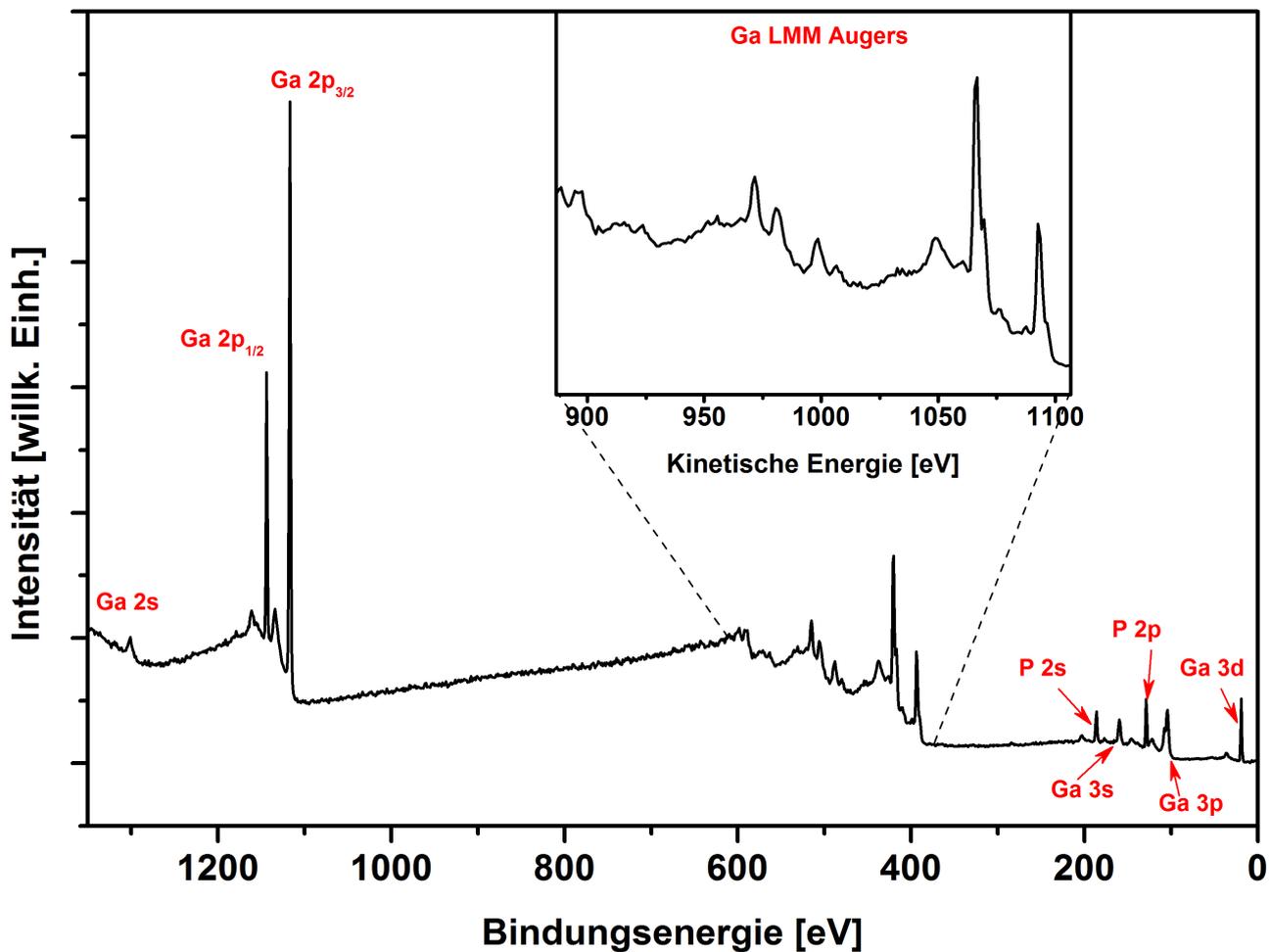
mit der Höhe  $h$  der Fitfunktion. So kann mit der Forderung  $E_F \stackrel{!}{=} 0$  die Skala der kinetischen Energie auf die Bindungsenergieskala übertragen werden.

### Qualitative Analyse

Aus der qualitativen Auswertung eines XP-Spektrums (siehe Abbildung 3.11) lassen sich bereits viele Erkenntnisse gewinnen. Für eine exakte Analyse ist zu beachten, dass sich die effektiven Bindungsenergien  $E_{B,eff}$  im Festkörper von denen des freien Atoms durch einige weitere Terme unterscheiden [32]:

$$E_{B,eff} = E_B(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r \quad (3.12)$$

Hier ist  $\Delta E_{Mad}$  die nur in Ionenkristallen auftretende Madelungenergie und  $\Delta E_r$  der Einfluss von Relaxationseffekten, die von Vielteilcheneffekten herrühren, welche eine Antwort des Systems auf die durch die ausgelösten Elektronen veränderten Ladungsverhältnisse darstellen.



**Abbildung 3.11:** Übersichtsspektrum einer reinen *GaP*-Probe; die Dublettaufspaltung wurde zur besseren Kenntlichkeit nur bei den *Ga 2p*-Linien benannt.

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  hingegen beschreibt die Änderung des Potentials z.B. im Molekül unter verschiedenen Bindungen, denn die energetische Lage etwa des C 1s-Rumpfniveaus ist bei der Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff eine andere als bei der Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Durch diesen Term lassen sich also Aussagen über die Art der Bindung treffen. Durch eine Veränderung der Elektronendichte kommt es zu einer Änderung des Potentials in der Umgebung des entsprechenden Orbitals. Dabei kann die Verschiebung mehrere eV betragen [49].

Weiter treten in den gemessenen Spektren diverse zusätzliche Effekte auf. Zunächst sind dies neben den Photoelektronenlinien die **Auger-Linien**, auf die im Unterabschnitt 3.1.2 genauer eingegangen wird. Darüber hinaus erfolgt eine **Dublett-Aufspaltung** aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung (LS-Kopplung) [41]. Dabei werden Rumpfniveaus mit einer Bahndrehimpulsquantenzahl  $L > 0$  und der Spinquantenzahl  $S$  in zwei Linien  $|L + S|$  und  $|L - S|$  aufgespalten. Der Unterschied kann auch hier einige eV betragen, und er wächst mit größer werdender Kernladungszahl  $Z$  bzw. kleiner werdendem  $L$ . Das Intensitätsverhältnis wird durch die Multiplizität  $2J + 1$  des Zustandes bestimmt, mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J = L \pm S$ .

Neben diesen Hauptlinien- gibt es zusätzliche Nebenlinienpeaks, wie z.B. Plasmonen, Ladungstransfer- oder die sogenannten Shake-up- bzw. Shake-off-Satellitenpeaks. Da diese für die Auswertung der vorliegenden Daten nicht mit einbezogen wurden, sollen sie an dieser Stelle nur erwähnt werden.

## Quantitative Analyse

Zur Bestimmung der Konzentration eines vorhandenen Elements muss die Fläche unter einer Rumpfniveaulinie bestimmt werden. Diese sogenannte integrale Intensität ist dann direkt proportional zur Anzahl der Atome im untersuchten Bereich. Für eine genaue Bestimmung der Flächen muss zunächst der Untergrund abgezogen werden. Der Untergrund rührt von inelastisch gestreuten Elektronen her und wächst mit zunehmender Bindungsenergie. In erster Näherung kann ein linearer Untergrund abgezogen werden. Dies erweist sich in vielen Fällen als zu ungenau. Eine physikalisch sinnvollere Vorgehensweise, ist die von D. A. Shirley beschriebene Methode [50].

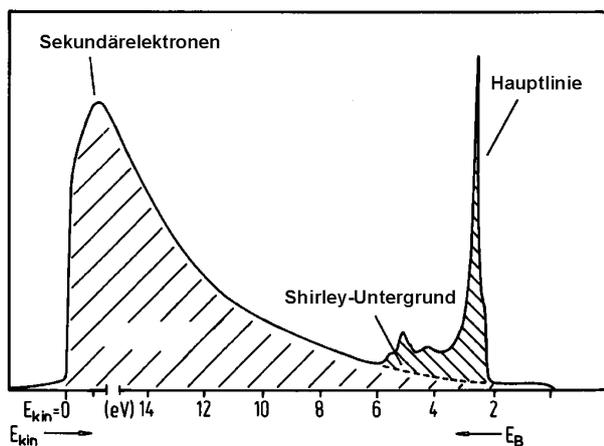


Abbildung 3.12: Untergrundsignal, erzeugt durch die inelastische Streuung der Photoelektronen (nach [39]).

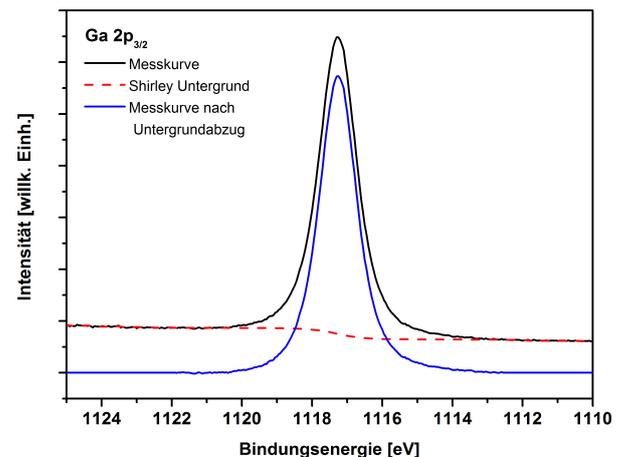


Abbildung 3.13:  $Ga 2p_{3/2}$ -Messkurve (schwarz) mit Untergrundkorrektur nach Shirley (rot).

In Abbildung 3.12 werden schematisch der Verlauf des Untergrundes und jener des Primärsignales gezeigt. Shirley verwendet dabei ein iteratives Verfahren:

$$J_{S^n}(E) = J(E) - k_n \sum_{i=E_{min}+\Delta E}^{E_{max}} J_{S^{n-1}}(i)\Delta E \quad (3.13)$$

Hierin ist  $J(E)$  das gemessene und  $J_{S^n}(E)$  das korrigierte Spektrum. Der Korrekturfaktor  $k_n$  wird derart gewählt, dass  $J_{S^n}(E_{min}) = 0$  ergibt. Nach wenigen Iterationsschritten im Intervall  $E_{min} < E < E_{max}$  konvergiert das Spektrum  $J_{S^n}(E) \rightarrow J_{S^{n-1}}$ . Wie in Abbildung 3.13 zu sehen, ist der Verlauf der Shirley-Korrektur ähnlich dem einer Stufenfunktion. Zwar führt auch dieses Verfahren noch zu signifikanten Abweichungen in der Darstellung vom tatsächlich zu erwartenden Untergrund, doch sind diese verhältnismäßig gering und im Rahmen der Thematik der vorliegenden Arbeit vollkommen vertretbar.

Um ein gemessenes Spektrum auswerten zu können, muss eine numerische Anpassung erfolgen [37]. Für die letztendliche Linienform verantwortlich ist zum einen die intrinsische Linienbreite. Für diese sind Einflüsse wie die endliche Lebensdauer angeregter Zustände maßgeblich. Der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Energieverbreiterung ist über die Energie-Zeit-Relation  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$  gegeben. Beschrieben wird der Verlauf der Kurve durch das Lorentz-Profil:

$$L(E) = \frac{I}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}, \quad (3.14)$$

mit der Amplitude  $I$ , der energetischen Position  $E_0$  und der Halbwertsbreite  $\Gamma$ . Dabei gilt: Je kleiner die Lebensdauer des Zustandes ist, desto größer wird  $\Gamma$  sein. Dies zeigt sich z.B. darin, dass die  $s$ -Orbitale stets eine breitere Kurvenform zeigen als etwa  $d$ -Orbitale, da Anregungen in  $s$ -Zustände eine kürzere Lebensdauer besitzen.

Zum anderen geht in die Linienform die extrinsische Linienbreite mit ein, welche durch das Gauß-Profil ausgedrückt wird:

$$G(E) = \frac{I}{\sigma} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 (E - E_0)^2}{(\frac{\sigma}{2})^2}\right), \quad (3.15)$$

wobei  $\sigma$  die Halbwertsbreite der Gauß-Glocke ist. Vor allem von Bedeutung sind hierbei der Einfluss durch die Auflösung des Analysators, die endliche Linienbreite des anregenden Photons und die Temperaturverbreiterung.

Somit ergibt sich für die resultierende Linienform aus der Faltung beider Profile das sogenannte Voigt-Profil:

$$V(E) = (G * L)(E) = I \frac{\Gamma}{\sigma^2} \frac{2\ln 2}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x)^2}{\ln 2 \frac{\Gamma^2}{\sigma^2} + (\sqrt{4\ln 2} \frac{E - E_0}{\sigma} - x)^2} dx \quad (3.16)$$

Mit dem Voigt-Profil lassen sich nach Abzug des Untergrundes die sichtbaren Linien im Spektrum durch ein oder mehrere solcher Profile numerisch anpassen und auswerten.

Insofern dies nicht expliziert anders erwähnt wird, wurden alle Photoemissionsgraphen in dieser Arbeit auf denselben Untergrund normiert und nach obigem Schema untergrundbereinigt.

Mit XPS kann auch eine vertikale Verteilung der Adsorbate auf der Probenoberfläche untersucht werden. Abbildung 3.14 stellt die Messung schematisch dar.

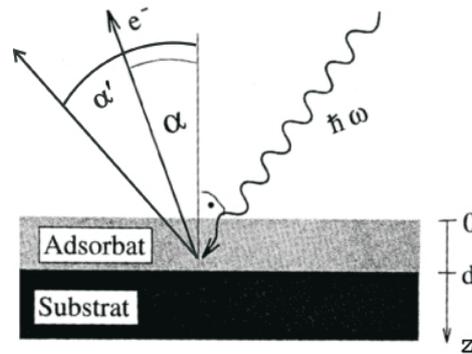


Abbildung 3.14: Schema der winkelabhängigen Messung (aus [35]).

Beschrieben wird die winkelabhängige XPS-Messung durch das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I_D = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \alpha}\right) \quad (3.17)$$

Hierin ist  $I_0$  die Intensität des reinen Substrats und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der gestreuten Elektronen.

Dabei nutzt man, dass Elektronen, die in der Probe durch den Photoemissionsprozess entstehen, bei größerem Emissionswinkel  $\alpha'$  stärker gedämpft werden, da sie einen weiteren Weg durch das Adsorbat zurücklegen (nach [39]). Diese einfache Art der Analyse beruht auf der Annahme, dass man es nur mit inelastisch gestreuten Elektronen zu tun hat. Wie exemplarisch in [51] gezeigt wird, tragen aber gerade die elastisch gestreuten Elektronen nicht unwesentlich zum Ergebnis bei. Auch die Bestimmung der mittleren freien Weglänge kann nur näherungsweise gelingen.

### Mittlere freie Weglänge

Zur Ermittlung der mittleren freien Weglänge (engl.: inelastic mean free path, IMFP) gibt es verschiedene semi-empirische Ansätze, von denen hier das TPP2-M-Modell aufgezeigt wird, weil es durch die meisten Datensätze untermauert wird [52], [53], [54]. Definiert ist die IMFP zunächst als die durchschnittliche Distanz, welche ein Teilchen mit einer bestimmten Energie zwischen zwei inelastischen Stößen in einem Medium zurücklegt [55]. Die Ausdringtiefe der Elektronen ist dabei sehr viel niedriger als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, weshalb XPS eine sehr oberflächensensitive Messmethode darstellt.

Abhängig von der Energie, kommt es vor allem zu Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Letztere führen zur Anregung von Plasmonen. Die Wechselwirkung mit Phononen ist für die XPS-Messungen allerdings kaum von Bedeutung, da sie bei Anregungsenergien im keV-Bereich durch den geringen Wechselwirkungsquerschnitt nur mit geringer Wahrscheinlichkeit vorkommt. Neben der Anregung von Plasmonen entsteht bei der elektronischen Wechselwirkung ein Untergrund, welcher zu höheren Bindungsenergien hin wächst. Die Plasmafrequenz, die für die Bildung der Plasmonen maßgeblich ist, hängt von der Elektronendichte im jeweiligen Material ab. In guter Näherung kann dabei vom freien Elektronengas ausgegangen werden.

Eine mögliche Beschreibung der IMFP liefert die bereits erwähnte TPP2-M-Formel (siehe Abbildung 3.15), welche einen Gültigkeitsbereich von 50 – 2000 eV hat:

$$\lambda = 0,1 \cdot \frac{E}{E_p^2 \left( \beta \ln \gamma E - \left( \frac{C}{E} \right) + \left( \frac{D}{E^2} \right) \right)} \quad (3.18)$$

$$E_p = 28,8 \sqrt{\frac{N_v \rho}{M}}$$

$$\beta = -0,10 + 0,94 \left( E_p^2 + E_g^2 \right)^{-1/2} + 0,069 \rho^{0,1}$$

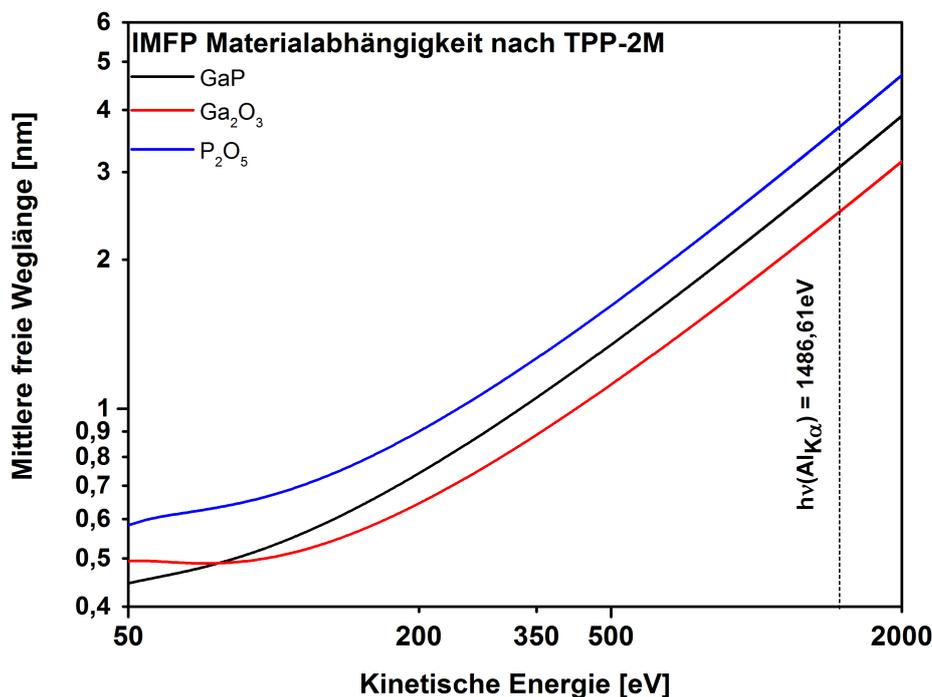
$$\gamma = \frac{0,191}{\sqrt{\rho}}$$

$$C = 1,97 - 0,91U$$

$$D = 53,4 - 20,8U$$

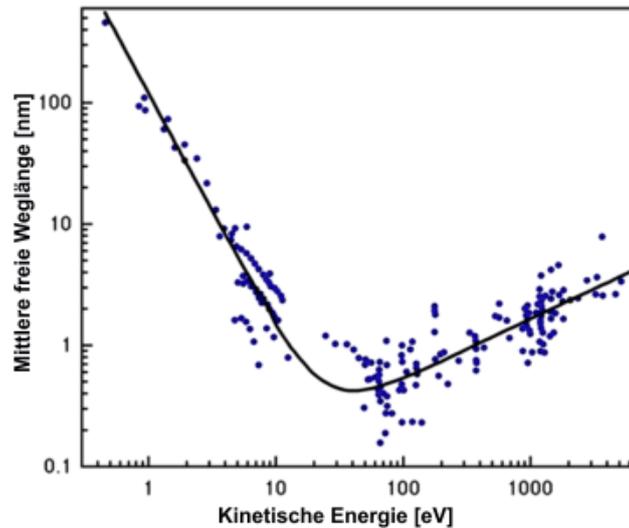
$$U = \frac{N_v \rho}{M}$$

Hierin ist  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge in nm,  $E$  die kinetische Energie der Photoelektronen,  $E_g$  der Energiebetrag der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband,  $E_p$  die Plasmonenenergie,  $M$  das Atom- bzw. Molekulargewicht,  $N_v$  die Anzahl an Valenzelektronen pro Atom bzw. Molekül und  $\rho$  die Dichte (in  $\frac{g}{cm^3}$ ). Für die Berechnungen wurden dabei die Parameter für *GaP* aus [14] benutzt.



**Abbildung 3.15:** Berechnungen der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. *Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* bzw. *P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* zeigen eine deutliche Verschiebung zu höheren bzw. niedrigeren kinetischen Energien gegenüber dem reinen *GaP*.

Abbildung 3.15 zeigt den Verlauf der mittleren freien Weglänge von *GaP* und dessen am häufigsten vorkommenden Oxiden. Die so berechneten Daten stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten (siehe dazu [56]). Für UPS-Messungen, welche in der Regel mit Elektronenenergien zwischen 10 eV und 50 eV vorgenommen werden, muss eine andere Theorie anstatt des TPP2-M-Modells zur Beschreibung der IMFP, wie die von Seah und Dench [57], herangezogen werden:



**Abbildung 3.16:** Berechnungen der mittleren freien Weglänge für verschiedene Elemente nach [57]. Die durchgezogene Linie zeigt die theoretische Kurve, auch „universelle Kurve“ genannt.

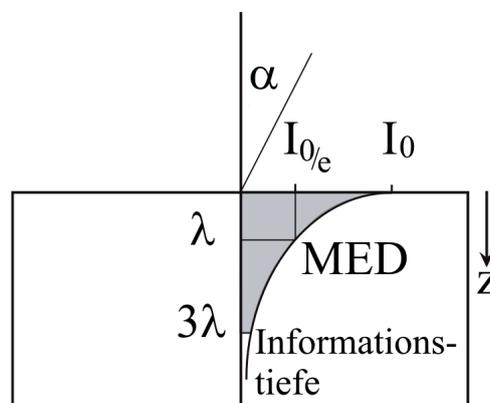
Der Anstieg der Kurve bei Energien  $< 40 \text{ eV}$  im obigen Graphen ist nach [57] darauf zurückzuführen, dass die Elektronen zu wenig Energie für eine Streuung an Plasmonen haben. Deshalb erhöht sich der IMFP in diesem Bereich. Damit ist eine erste Abschätzung zum Tiefenprofil bzw. zu etwaigen Oxidschichten mittels XPS und UPS möglich.

### Tiefenprofilierung und Ermittlung der Stöchiometrie von Schichtsystemen

Das in Gleichung 3.17 beschriebene exponentielle Verhalten ermöglicht es, eine Aussage über Schichtdicken zu treffen. Definiert ist hier die mittlere Ausdringtiefe  $\Delta$  (engl.: mean escape depth, MED) als der Abstand zur Oberfläche, bei dem die Intensität auf  $e^{-1}$  ihres ursprünglichen Wertes gefallen ist, also:

$$\frac{I_{\Delta}}{I_0} = \frac{1}{e} = \exp\left(-\frac{\Delta}{\lambda \cdot \cos \alpha}\right) \Rightarrow \Delta = \lambda \cdot \cos \alpha \quad (3.19)$$

Daneben ist als Informationstiefe der Abstand zur Oberfläche definiert, aus dem ein bestimmter Prozentsatz der gemessenen Elektronen stammt.



**Abbildung 3.17:** Skizze zur mittleren Ausdringtiefe (MED) und Informationstiefe; bei  $\alpha = 0^\circ$  ist die MED gleich der IMFP . Bei einem spektralen Anteil von 95% ist die MED =  $3\lambda$ .

Nimmt man z.B. einen Prozentsatz von 95% der gemessenen Intensität an, was bei einem Fehler von 5% ein akzeptabler Wert ist, so errechnet sich die Tiefe  $z_0$  durch Integration zu:

$$\frac{\int_0^{z_0} I_0 e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \alpha}} dz}{\int_0^{\infty} I_0 e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \alpha}} dz} \stackrel{!}{=} 95\% \Rightarrow z_0 = 3 \cdot \lambda \cdot \cos \alpha \quad (3.20)$$

Hierin erkennt man auch, dass mit zunehmendem Emissionswinkel die Informationstiefe abnimmt. Man kann somit durch einfaches Drehen der Probe um die eigene Achse die Analyse entweder volumen- oder oberflächensensitiver gestalten. Jedoch ist zu beachten, dass bei großen Winkeln der Anteil elastisch gestreuter Elektronen stark zunimmt, was zu Fehlinterpretationen führen kann (siehe [51]). Nach obiger Gleichung 3.19 ist somit die Informationstiefe für XPS-Messungen mit  $Al_{K\alpha}$  mit der IMFP aus Abbildung 3.15  $\leq 92,1 \text{ \AA}$ , während sie für UPS-Messungen mit HeI  $\geq 17,1 \text{ \AA}$  bzw. mit HeII  $\geq 12,9 \text{ \AA}$  nach Abbildung 3.16 ist.

Die Intensität des Photoemissionsprozesses  $I_0$  hängt selbst von verschiedenen Variablen ab:

$$I_0 \propto F \cdot \sigma(E) \cdot L(\alpha) \cdot \rho \cdot T(E) \cdot D(E), \quad (3.21)$$

wobei  $F$  den Photonenfluss,  $\sigma(E)$  den Photoabsorptionsquerschnitt eines bestimmten Rumpfniveaus,  $L(\alpha)$  die Winkelasymmetrie abhängig vom Winkel  $\alpha$  zwischen Detektor und einfallendem Elektronenstrahl,  $\rho$  die homogene Materialdichte,  $T(E)$  die Transmissionsfunktion des Analysators und  $D(E)$  die Detektoreffizienz bezeichnet. Zwar sind einige dieser Variablen nur schwer zugänglich, sie können jedoch durch gewisse vereinfachende Annahmen gut genähert werden. So ist die Winkelasymmetrie für unpolarisierte Röntgenstrahlung in guter Näherung gegeben durch:

$$L(\alpha) = 1 + \beta \left( \frac{3}{4} \sin^2 \alpha - \frac{1}{2} \right), \quad (3.22)$$

wobei  $\beta$  der Asymmetriefaktor (oder kurz  $\beta$ -Faktor) ist, welcher die Abstrahlcharakteristik der Photoelektronen aufgrund der unterschiedlichen Orbitale wichtet. Die Werte für  $\beta$ , ebenso wie die für  $\sigma$ , sind in der Literatur tabellarisiert, z.B. bei [58] und [59].

Geht man davon aus, dass eine Oxidschicht mit der Dicke  $d$ , der Dichte  $\rho_{ox}$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda_{ox}$  die Oberfläche einer Probe mit einem scharfen Übergang zum darunterliegenden Substrat mit Dichte  $\rho_{sub}$  und IMFP  $\lambda_{sub}$  bedeckt, so kann die spektrale (integrale) Intensität beider Schichten berechnet werden [60]:

$$I_{ox} = \int_0^d F \sigma(E) L(\alpha) \rho_{ox} T(E) D(E) e^{-\frac{z}{\lambda_{ox} \cos \alpha}} dz \quad (3.23)$$

$$= F \sigma(E) L(\alpha) \rho_{ox} T(E) D(E) \lambda_{ox} \left( 1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{ox} \cos \alpha}} \right)$$

$$I_{sub} = \int_d^{\infty} F \sigma(E) L(\alpha) \rho_{sub} T(E) D(E) e^{-\frac{z-d}{\lambda_{sub} \cos \alpha}} e^{-\frac{d}{\lambda_{ox} \cos \alpha}} dz \quad (3.24)$$

$$= F \sigma(E) L(\alpha) \rho_{sub} T(E) D(E) \lambda_{sub} e^{-\frac{d}{\lambda_{ox} \cos \alpha}}$$

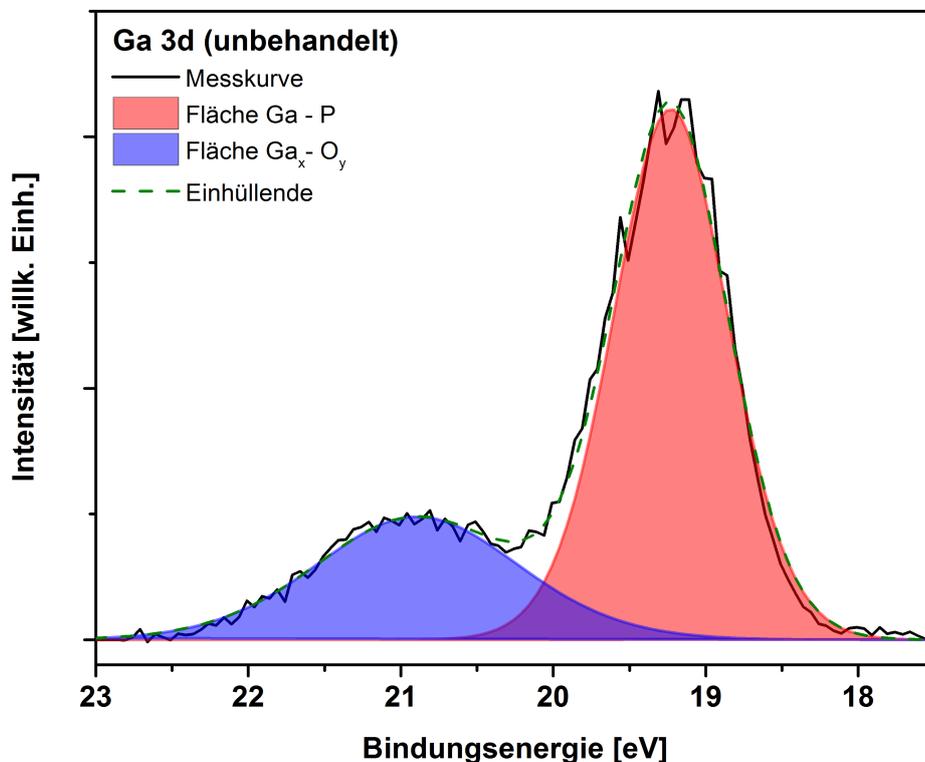
Setzt man beide Intensitäten ins Verhältnis zueinander, so kürzt sich die Winkelasymmetrie  $L(\alpha)$ , da sich die Betrachtung auf dasselbe Orbital bezieht wie die energieabhängigen Größen  $\sigma$ ,  $T(E)$  und  $D(E)$ .

Das ist deshalb möglich, weil sich die Oxidpeaks, wie weiter oben bei der qualitativen Analyse beschrieben, durch die chemische Verschiebung nur um wenige  $eV$  von den Primärsignalen unterscheiden (siehe Abbildung 3.18). Diese Methode eignet sich daher auch für andere Schichtsysteme, bei denen der energetische Abstand der Nebenlinien zur Hauptlinie nicht zu groß ist.

Auch der Photonenfluss ist bei den Laborlichtquellen als zeitlich konstant anzunehmen. Daraus ergibt sich für die Oxidschichtdicke  $d_{ox}$ :

$$\frac{I_{sub}}{I_{ox}} = \frac{\rho_{sub}\lambda_{sub}}{\rho_{ox}\lambda_{ox}} \cdot \frac{e^{-\frac{d}{\lambda_{ox}\cos\alpha}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{ox}\cos\alpha}}} \Rightarrow d_{ox} = \lambda_{ox} \cdot \ln\left(\frac{\rho_{sub}\lambda_{sub}}{\rho_{ox}\lambda_{ox}} \cdot \frac{I_{ox}}{I_{sub}} + 1\right) \cdot \cos\alpha \quad (3.25)$$

Da die Dichten makroskopische Größen sind, steht bei Kenntnis der mittleren freien Weglängen eine einfache Methode zur Ermittlung der Oxidschichtdicken zur Verfügung. Allerdings ist hier zu beachten, dass diese Berechnungen nur unter der Annahme eines idealisierten Modells gültig sind. So wird z.B. nicht berücksichtigt, dass es keine scharfe Trennung zwischen Oxidschicht und Substrat gibt, und auch eine mögliche Rückstreuung an der (rauen) Oberfläche wird nicht einbezogen.



**Abbildung 3.18:** Beispiel für die Ermittlung des Verhältnisses zwischen  $GaP$ - und Oxidsignal; die schwarze Kurve zeigt das gemessene  $Ga\ 3d$ -Spektrum nach Untergrundabzug. Dieses wurde mit zwei Voigt-Profilen angepasst, wobei die blaue Fläche den oxidischen, die rote den  $GaP$ -Anteil darstellt.

### 3.1.2 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Wie bereits vorher im Abschnitt zur qualitativen Analyse erwähnt, treten Auger-Linien bei Anregung durch Photonen wie bei XPS auf. Diese Anregung kann auch durch Elektronen gleicher kinetischer Energie geschehen. Dabei wird zunächst ein (Photo-)Elektron ausgelöst. Als Folgeprozess fällt ein Elektron aus einer höheren Schale auf das vom Photoelektron hinterlassene unbesetzte Rumpfniveau (siehe Abbildung 3.19). Das so angeregte Atom relaxiert, indem es ein weiteres Elektron auf einer äußeren Schale emittiert [41]. Die gemessenen Auger-Peaks beziehen sich dabei aber nicht wie beim XPS auf die Anregungsenergie, sondern auf die Bindungsenergie im Atom. Dadurch kann zwischen Photo- und Auger-Elektronen auf einfache Weise unterschieden werden, da letztere nicht von der Anregungsenergie, sondern lediglich vom Elektronenübergang abhängen und so bei einer Auftragung über die kinetische Energie energetisch ortsfest sind. Ebenfalls richtet sich die Nomenklatur der Auger-Peaks nach den Übergängen.

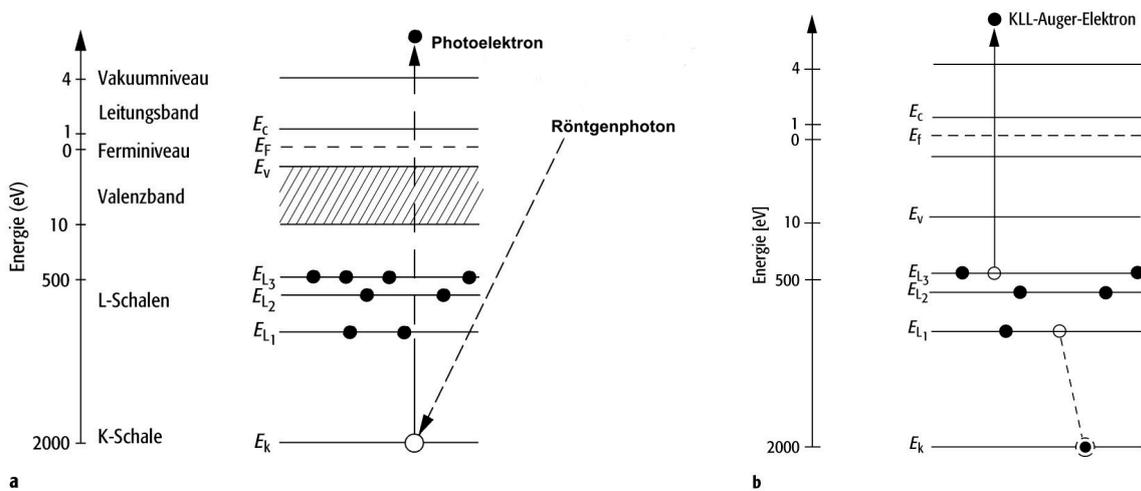


Abbildung 3.19: Schema zur Entstehung von Auger-Elektronen (vgl. [41]).

Hierzu ein Beispiel: Wird das Photoelektron aus der  $K$ -Schale ausgelöst, kann eines aus der  $L_1$ -Schale seinen Platz einnehmen und emittiert wird ein Elektron aus der  $L_3$ -Schale. Die Bezeichnung für das Auger-Elektron lautet dann  $KL_1L_3$ .

Der wesentliche Unterschied in der Anregung durch Elektronen oder Photonen besteht beim Messen im Signal-Rausch-Verhältnis. Der Detektor ist in beiden Fällen derselbe, aber da die anregenden Elektronen nicht zwangsläufig wechselwirken, sondern an der Probenoberfläche gestreut und reflektiert werden können, sorgen sie für einen drastisch höheren Untergrund.

Auch die Auswertung solcher Messsignale gestaltet sich schwieriger als bei der XPS. Durch den kaskadenartigen Anregungsprozess liegen zumeist mehrere Übergangssignale sehr dicht beieinander, weshalb eine numerische Anpassung durch ein Voigt-Profil wesentlich komplizierter und mit größeren Unsicherheiten behaftet ist.

### 3.1.3 Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES/BIS)

Neben den Informationen über besetzte Zustände, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, können mittels inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) auch solche über unbesetzte Zustände zugänglich gemacht werden [32], [61]. Analog zur PES wird hierbei ein Elektron von außen in einen Zustand mit der Energie  $E_i$  über dem Vakuumniveau gestreut, welches dann beim Übergang in ein tieferes unbesetztes Niveau  $E_f$  ein Photon der Energie  $h\nu = E_i - E_f$  emittiert (siehe Abbildung 3.20). Die Übergänge folgen auch hier „Fermis Goldener Regel“ (siehe Gleichung 3.6).

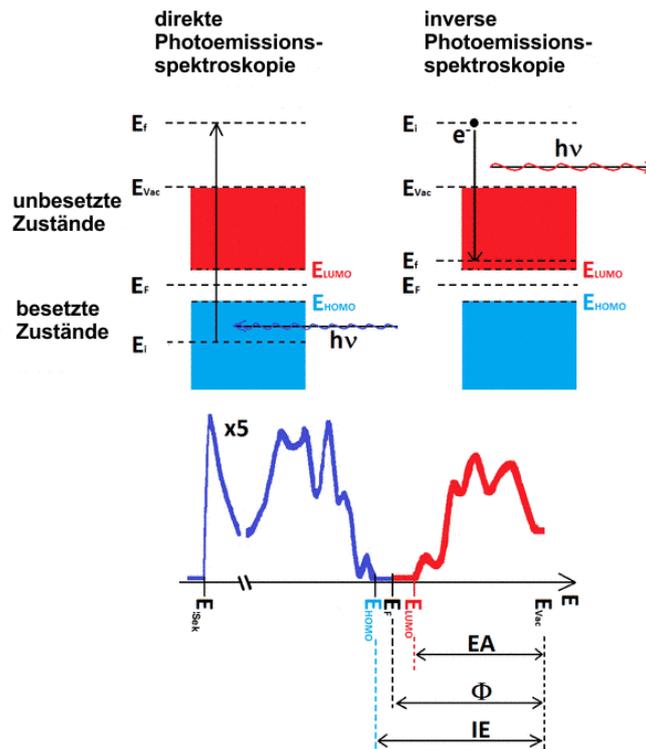


Abbildung 3.20: Vergleich von direkter und inverser Photoemissionsspektroskopie (nach [62]).

Abhängig vom Aufbau kann IPES zusätzliche Informationen über die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  liefern. Man nennt das Verfahren „*k* resolved inverse photoemission (KRIPES)“. Die Apparatur ist dafür im sogenannten **Spektroskopiemodus** aufgebaut, bei dem die eingestrahelten Elektronen eine fest eingestellte Energie  $< 20\text{ eV}$  haben und misst die Wellenlängenverteilung der detektierten Photonen im VUV-Bereich. Als Detektor fungiert hierbei in der Regel ein Geiger-Müller-Zählrohr.

Eine andere Möglichkeit, die vor allem apparativ diverse Vorteile bietet, ist die **Bremstrahlungs-isochromaten-Spektroskopie (BIS)** nach [63]. Variiert wird hier die Einstrahlenergie der Elektronenkanone, meist im  $keV$ -Bereich, bei fest eingestellter Wellenlänge. Vor allem in Verbindung mit einem vorhandenen XPS-System mit Monochromator ist ein Messaufbau sehr einfach zu realisieren, in dem der Monochromator quasi „rückwärts“ benutzt wird (siehe Abbildung 3.21). Röntgenquelle und BIS-Detektor müssen dabei jeweils aus dem Strahl gefahren werden können. Bei günstig gewähltem Energiebereich liegen Detektor, Kristall und Probe bereits auf dem Rowland-Kreis (vgl. Unterunterabschnitt 3.1.1), ohne dass am Monochromator größere Einstellungen vorgenommen werden müssen.

Mit Anregungsenergien im  $keV$ -Bereich werden allerdings Zustände praktisch im gesamten  $\vec{k}$ -Raum erfasst, weshalb eine  $k$ -aufgelöste Messung der Bandstruktur kaum mehr möglich ist. Vielmehr erhält man eine Mittlung über viele Brillouin-Zonen hinweg, so dass das Spektrum näherungsweise die Zustandsdichte der Leitungsbänder widerspiegelt [64]. Qualitativ ausgewertet werden können die Spektren in

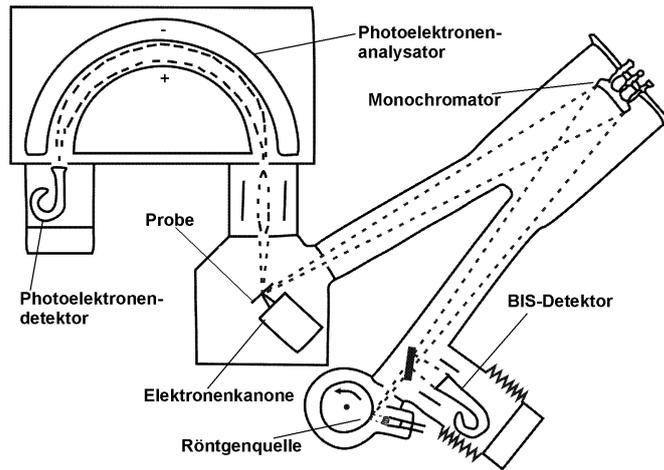


Abbildung 3.21: Schema eines kombinierten XPS-BIS-Aufbaus nach Lang und Baer [63].

vollkommener Analogie zu den Fermi- und Valenzbandkanten von Metallen und Halbleitern in XPS bzw. UPS mit der gleichen Oberflächensensitivität, also ca.  $10 - 25 \text{ nm}$  für das XPS-BIS-System mit einer Gesamtauflösung  $\Delta E$  von  $0,5 \text{ eV}$  [65]. Die Eichung der Energieskala erfolgt in ähnlicher Weise wie bei XPS, nämlich indem der Fermipunkt z.B. einer gereinigten Silberprobe als Nullpunkt der Skala definiert wird. IPES/BIS kann allerdings im Gegensatz zu XPS keinen Beitrag zu ESCA leisten, da keine Rumpfniveaus an den Übergängen beteiligt sind. Ferner ist auch die Detektion von Photonen mit  $1,5 \text{ keV}$  schwierig: Als Photokathode am BIS-Detektor mit Channeltrons verwendet man häufig CsJ-Fenster. Dabei liegt die Zählrate verglichen mit der von XPS-Valenzbandkanten um bis zu fünf Größenordnungen niedriger [66]. Da dieser Messaufbau erst spät im Verlauf dieser Arbeit in Betrieb gebracht wurde, ist zur Bestimmung der Messgenauigkeit eine Referenzmessung an einer dicken gesputterten Zinkoxidschicht vorgenommen worden:

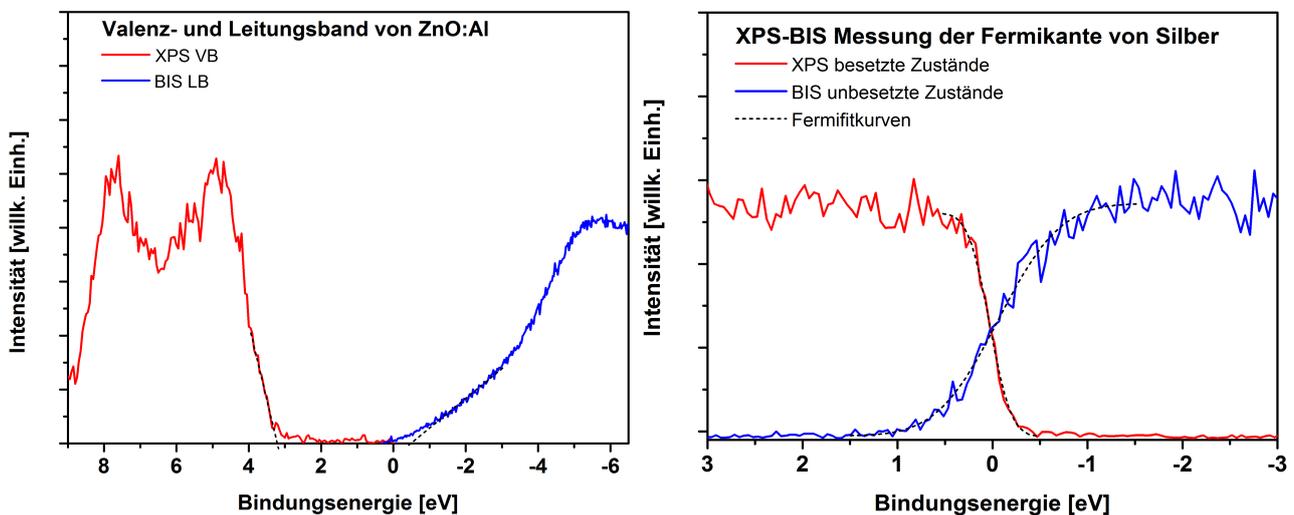


Abbildung 3.22: XPS-BIS-Aufnahme einer gesputterten  $ZnO$ -Oberfläche als Referenzmessung sowie Eichmessung einer gereinigten Silberoberfläche zur Ermittlung des Nullpunktes der Energieskala der BIS-Messung. Die aus dem Graphen bestimmte Bandlücke für das  $ZnO$  von  $3,4 \text{ eV}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von  $3,3 \text{ eV}$ .

Der ermittelte Wert für die Bandlücke stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein, weshalb von einer korrekten Eichung der Apparatur mit der Messung der Fermikante von Silber ausgegangen werden kann.

### 3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die LEED-Methode (engl: low energy electron diffraction), also die Beugung niederenergetischer Elektronen, ist eine Standardmethode zur Oberflächenstrukturbestimmung [67]. Das Prinzip wurde erstmals 1927 von Davidsson und Germer in einem Experiment realisiert. Sie beobachteten, dass beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf polykristallines Nickel Beugungsreflexe auftraten. Durch Verwendung von Elektronenenergien von  $10 \text{ eV}$  bis  $200 \text{ eV}$  erhält man über die De-Broglie-Gleichung  $\lambda = \frac{h}{mv}$  Wellenlängen zwischen  $\lambda = 0,39 \text{ nm}$  und  $0,09 \text{ nm}$ . Sie liegen also im Bereich atomarer Abstände.

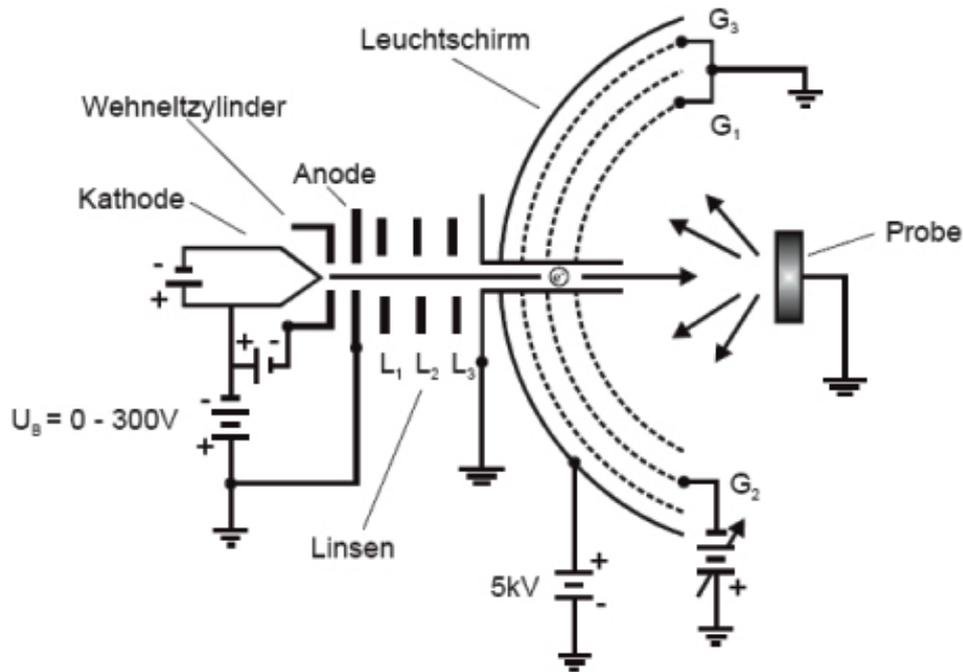


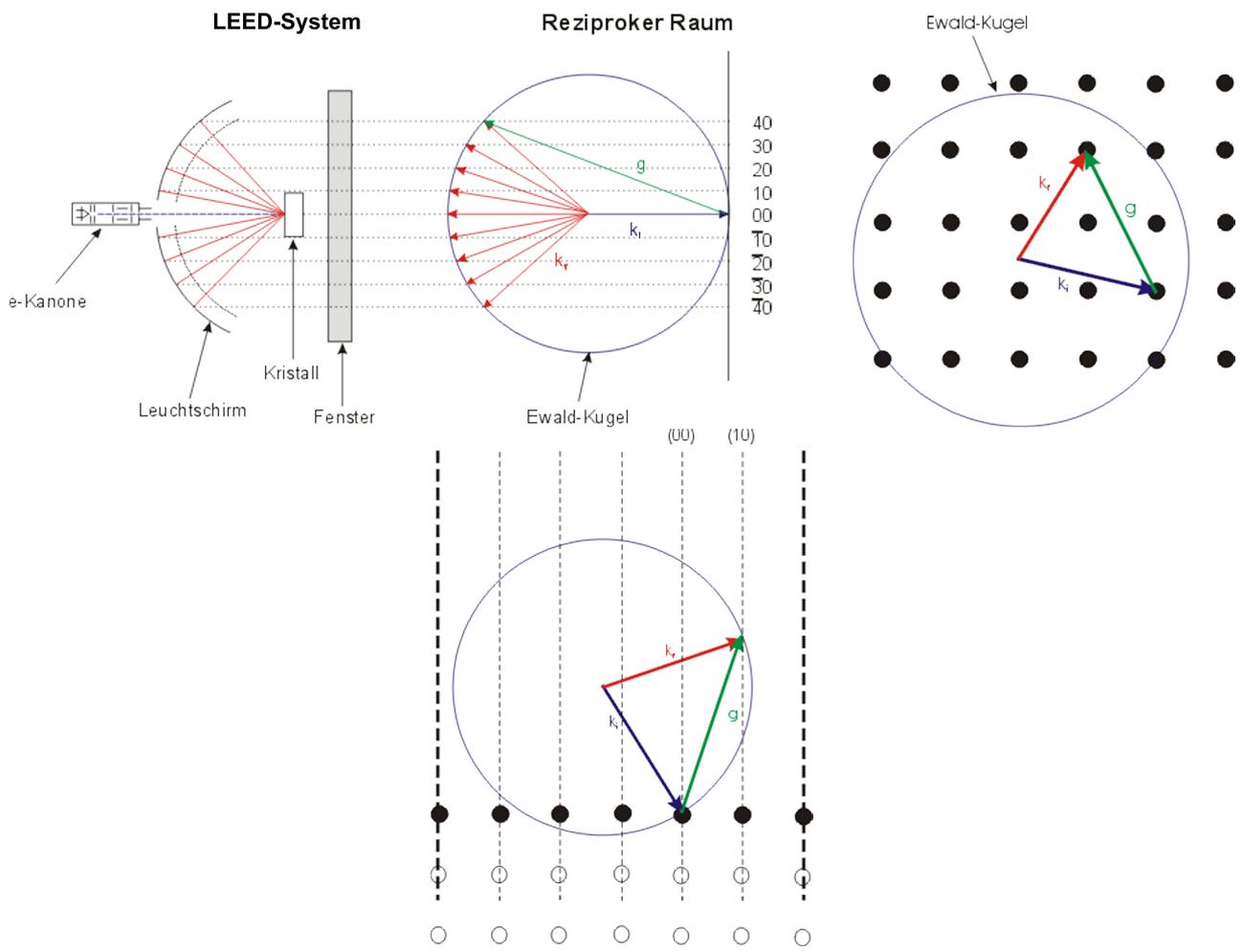
Abbildung 3.23: Schema der LEED-Anordnung (aus [67]).

In Abbildung 3.23 ist das LEED-Beugungsexperiment schematisch dargestellt. Die Elektronen werden aus einer Glühkathode emittiert, mit Hilfe eines elektrooptischen Linsensystems fokussiert und auf die Probe beschleunigt. Zur Detektion der Elektronen wird eine sogenannte 3-Gitter-LEED-Optik verwendet. Zwischen Gitter 2 und 3 wird eine Bremsspannung angelegt, so dass nur elastisch gestreute Elektronen diese durchlaufen und auf den Leuchtschirm beschleunigt werden können. Um den Raum zwischen Probe und Optik feldfrei zu halten und um eine Ablenkung der langsamen Elektronen durch elektrische Felder zu verhindern, werden die Probe und das Gitter 1 auf dasselbe Potential gelegt. Das Beugungsbild, also die Lage der Lichtpunkte auf dem Schirm, wird aus den an den Netzebenen zurückgebeugten Elektronenwellen gebildet. Eine konstruktive Interferenz erfolgt dabei nur, wenn der Streuvektor  $\vec{K}$  die Laue-Bedingungen

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot h_1 \quad \text{und} \quad \vec{K} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot h_2 \quad (3.26)$$

erfüllt. Wenn weitere Teilchen geordnet auf der Oberfläche adsorbieren, sind zusätzliche Reflexe zu beobachten. Man spricht dabei von einer Überstruktur. Mit Hilfe des bei der LEED-Methode zu beobachtenden Beugungsbildes können somit die Reinheit und Ordnung der Oberfläche überprüft und die Rekonstruktionen der Oberfläche und Adsorbatüberstrukturen detektiert werden.

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche besteht eine besondere Beziehung zwischen dem Beugungsbild und dem reziproken Netz (siehe Abbildung 3.24).



**Abbildung 3.24:** Zusammenhang zwischen dem LEED-Beugungsbild und dem  $\vec{k}$ -Raum.

Das aufgenommene Abbild ist winkeltreu zum Schnitt der Stangen im reziproken Raum mit der Ewald-Kugel. Deren sphärischen Verzerrungen bzw. die der Beugungsreflexe kompensieren sich gerade mit der Krümmung des Leuchtschirms. Aus diesem Grunde geben LEED-Bilder die Periodizität des  $\vec{k}$ -Raumes wieder. Aus der Lage und Symmetrie vorhandener Reflexe kann so auf Periodenlängen und Einheitsmaschen geschlossen werden. Der 00-Reflex wird bei dieser Winkeleinstellung durch die Elektronenkanone verdeckt. Erhöht man die Energie des Elektronenstrahls, so rücken die Reflexe näher zusammen, da man mit der Wellenlänge den Radius der Ewald-Kugel vergrößert. Somit werden auch mehr Stangen geschnitten, was zur Folge hat, dass mehr Reflexe auf dem Schirm zu sehen sind. Diese Methode hat den Vorteil hoher Oberflächensensitivität.

Nachdem in diesem Kapitel Methoden zur grundlegenden Charakterisierung von Oberflächen vorgestellt wurden, wird im folgenden Abschnitt eine Methode zur Bestimmung ihres photoelektrochemischen Verhaltens dargestellt.

### 3.3 Cyclovoltammetrie (CV) und elektrochemische Abscheidung

Um Aussagen über die Effizienz und den Wirkungsgrad der photoelektrochemischen Zelle treffen zu können, wurden Cyclovoltammetriemessungen unternommen. Ihr Funktionsprinzip wird in vorliegendem Abschnitt beschrieben.

Befindet sich die elektrochemische Zelle im Gleichgewicht, d.h. es laufen keine Reaktionen nach der Kontaktbildung zum Elektrolyten mehr ab, so werden die Halbzellenpotentiale nach der Nernst-Gleichung 2.24 beschrieben. Das darin enthaltene Potential der Referenzelektrode  $\varphi^\ominus$  wird in der Regel definitionsgemäß relativ zur Normalwasserstoffelektrode (engl.: normal hydrogen electrode, NHE) gemessen. Das bedeutet, dass unter Standardbedingungen ( $T = 300\text{ K}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ) und einer Protonenkonzentration  $c(\text{H}^+) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  das Elektrodenpotential bei  $0\text{ V}$  liegt. Und es verschiebt sich um  $0,059\text{ V}$  pro pH-Wert [23].

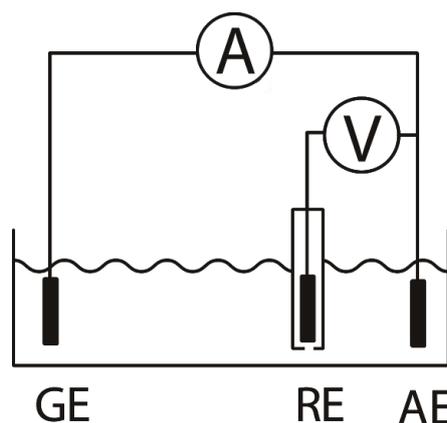
Für die Wasserspaltung, relativ zur Normalwasserstoffelektrode gemessen, gilt des Weiteren [68]:

$$E_{\text{Redox}}(E_{\text{vac}}) = „E_{F,\text{Redox}}“ = 4,5\text{ eV} + eV_{\text{Redox}} \text{ relativ zur NHE} \quad (3.27)$$

Somit lässt sich, wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt wurde, das elektrochemische Potential eines Redox-Paares  $eV_{\text{Redox}}$  als „Fermienergie  $E_{F,\text{Redox}}$ “ relativ zum Vakuum angeben. Die Wasserstoffentwicklung liegt bei  $\text{pH} = 0$  demnach bei  $4,5\text{ eV}$  und die Sauerstoffentwicklung bei  $5,7\text{ eV}$  gegenüber dem Vakuumniveau  $E_{\text{vac}}$  eines Festkörpers.

Neben der NHE ist es üblich den Potentialverlauf gegen die sogenannte reversible Wasserstoffelektrode (engl.: reversible hydrogen electrode, RHE) aufzutragen. Diese bezieht den Wert der Verschiebung um  $0,059\text{ V}$  in die Spannungsskala mit ein, wodurch eine vom pH-Wert unabhängige Darstellung der CV-Messkurven ermöglicht wird. Diese Auftragung ist vor allem für einen besseren Vergleich zwischen Messungen mit verschiedenen Elektrolyten und Konzentrationen sinnvoll, weshalb sie auch in dieser Arbeit Anwendung findet.

Die Verwendung einer Referenzelektrode (RE), bei der die Potentialdifferenz zum Elektrolyten bekannt ist, bietet die Möglichkeit zur einfachen Messung der Strom-Spannungscharakteristik einer Halbzelle. Dabei wird die Spannung zwischen RE und der Arbeitselektrode (AE) abgegriffen, während der Strom zwischen AE und der Gegenelektrode (GE) fließt. Dies hat den Vorteil, dass der Spannungsabfall an der GE nicht berücksichtigt werden muss. Abbildung 3.25 zeigt schematisch eine solche Drei-Elektroden-Anordnung.

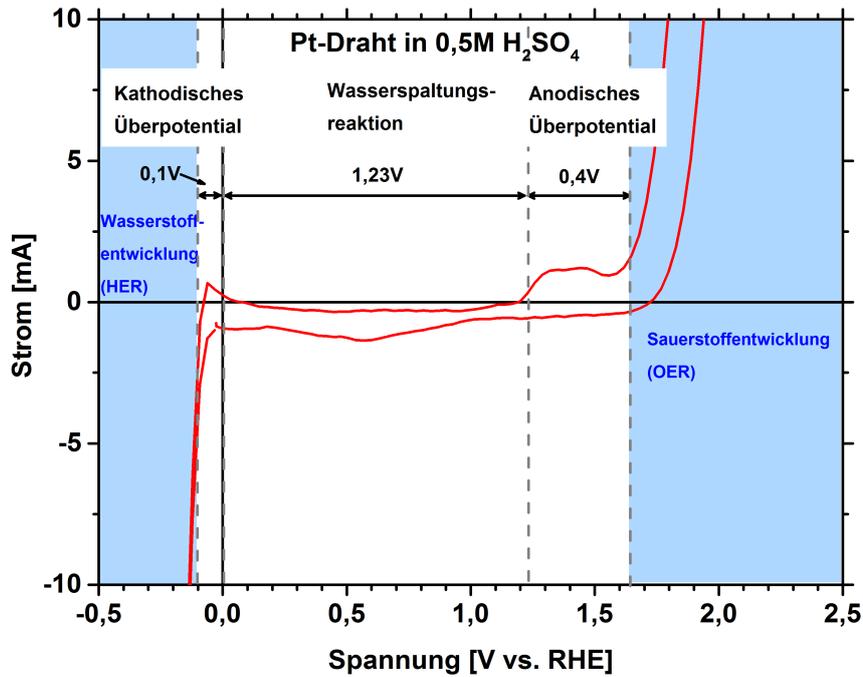


**Abbildung 3.25:** Skizze einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Arbeitselektrode (AE), Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (GE).

Die Spannung an der Arbeitselektrode bestimmt sich durch  $U = U_{\text{Mess}} - U_{\text{Ref}}$ . Als Gegenelektrode dient gewöhnlich ein Platindraht. Bei der Cyclovoltammetrie wird mittels eines Potentiostaten eine Dreiecksspannung angelegt und der Strom beim Durchfahren der Spannungsperioden aufgezeichnet. Die Auftragung erfolgt als Stromdichte über der Spannung, gemessen gegen die Referenzelektrode bei einer

konstanten Vorschubgeschwindigkeit. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich qualitativ so direkt auf etwaige elektrochemische Reaktionen schließen. Eine reversible Reaktion äußert sich in einer Hysterese beim Hin- und Rücklaufen der Spannung, während irreversible Prozesse eine Änderung der Kurvenform zur Folge haben. Je nach Reaktionskinetik und Steigung der Dreiecksspannung kann es vorkommen, dass der Strom der Spannungsänderung nachläuft.

Abbildung 3.26 zeigt exemplarisch eine solche CV-Kurve. Arbeits- und Gegenelektrode bestehen darin aus Platin und der Elektrolyt ist eine 0,5 M  $H_2SO_4$ -Lösung. Die Spannung wurde bereits auf das Normalwasserstoffpotential umgerechnet.



**Abbildung 3.26:** Cyclovoltammetrie-Kurven von Platin-Elektroden mit den eingezeichneten Bereichen für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung und den Überpotentialen.

Die Kurve zeigt in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie (siehe Abschnitt 2.3) die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung (engl.: hydrogen/oxygen evolution reaction, HER bzw. OER) mit dem elektrochemischen Potential für die Wasserspaltung von 1,23 eV und den Überpotentialen.

Unter Beleuchtung kommen weitere Aspekte in den Kurvenverläufen hinzu. Durch die Messung der Licht- und Dunkelströme kann unter Einbeziehung der Normierung auf das Wasserstoffpotential der Wirkungsgrad der photoelektrochemischen Zelle ermittelt werden. Konkret für die Wasserstoffentwicklung kann Gleichung 2.25 folgendermaßen geschrieben werden:

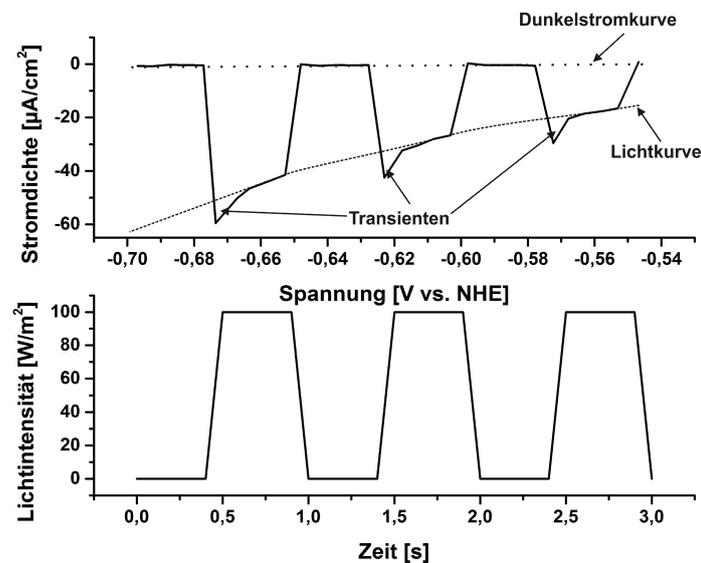
$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{Licht}} = \frac{j_{Photo} \cdot (V_{Redox} - V_{BIAS})}{P_{Licht}} = \frac{j_{Photo} \cdot (1,23 V - V_{BIAS})}{P_{Licht}} \quad (3.28)$$

Ist keine externe Spannung angelegt ( $V_{BIAS} = 0$ ) entspricht  $j_{photo}$  der Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$ . Die Gleichung kann damit weiter modifiziert werden zu:

$$\eta = \frac{j_{SC} \cdot 1,23 V}{P_{Licht}} = \frac{\Phi_{H_2} \cdot \Delta G_f^\ominus}{P_{Licht}} \quad (3.29)$$

Dabei ist  $\Phi_{H_2}$  der Fluss des erzeugten Wasserstoffgases und  $\Delta G_f^\ominus = 237,14 \frac{kJ}{mol}$  die freie Enthalpie der Wasserstoffreduktionsreaktion.

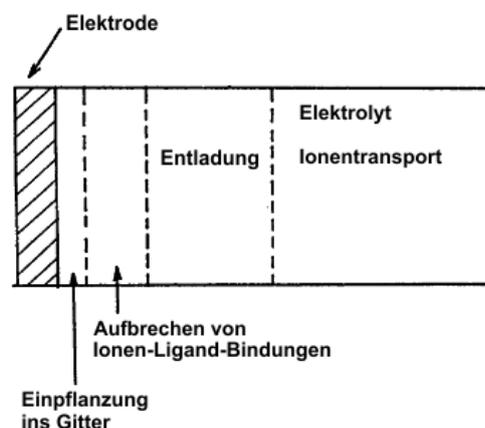
Zusätzliche Informationen über die Reaktionskinetik erhält man, wenn statt einer kontinuierlich leuchtenden eine gepulste Lichtquelle verwendet wird. Beim Ein- und Ausschalten des Lichts können bei geeigneter Reaktionsgeschwindigkeit sogenannte Einschaltstöße bzw. Photostrom-Transienten auftreten (siehe Abbildung 3.27). Zu solchen Transienten kommt es vor allem bei der Beteiligung von Oberflächenzuständen u.a. bei Rekombinationsprozessen an der Oberfläche der Halbleiterelektrode. Sie können ein Hinweis auf Störstellen (engl.: trap states) und Oberflächenzustände sein, die den Transport von Elektronen oder Löchern behindern. Zudem können Transienten auf Relaxationen in der Dipolschicht des Elektrolyten hindeuten.



**Abbildung 3.27:** Gemessene CV-Kurve einer *GaP*-Probe mit einer gepulsten Lichtquelle; deutlich erkennbar ist das Auftreten von Transienten nach dem Einschalten der Beleuchtung.

Obige Abbildung zeigt die gemessene CV-Kurve einer nicht gereinigten *GaP*-Probe bei einer gepulsten Lichtleistung von  $100 \frac{W}{m^2}$ .

Neben den bereits beschriebenen Messverfahren bietet ein elektrochemischer Aufbau auch die Möglichkeit zur Abscheidung diverser Materialien. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen potentiostatischer und galvanostatischer Deposition: Im ersten Fall wird mit konstantem Potential, im zweiten Fall mit konstantem Strom abgeschieden. Der Abscheidvorgang gliedert sich in drei Phasen (siehe [69] und Abbildung 3.28).

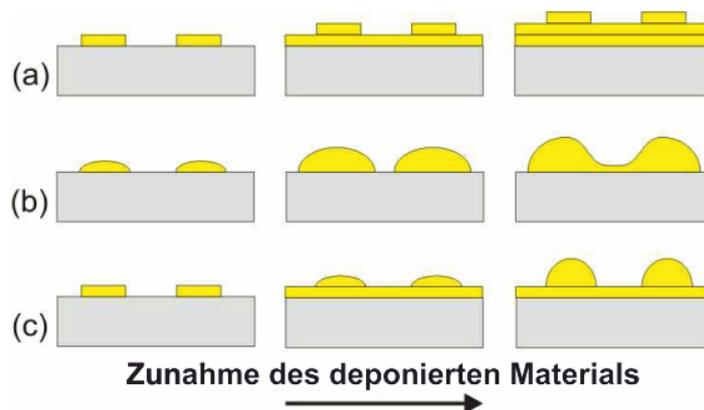


**Abbildung 3.28:** Phasen der elektrochemischen Abscheidung [69].

Zunächst erfolgt ein Ionentransport der zu deponierenden Spezies zur Elektrode, an der ein Ionenaustausch stattfindet. Als Folgeschritt kann es, abhängig von der verwendeten Ionenlösung, zum Aufbrechen der Ionen-Ligand-Bindungen kommen. Ein Beispiel hierfür ist ein sich ablagerndes Platinion aus einer Tetrachloroplatinat-Lösung ( $[PtCl_4]^{2-}$ ). Schließlich bildet sich ein Keim, an dem sich weitere Spezies anlagern.

Der Wachstumsprozess ist dabei grundsätzlich vergleichbar mit dem aus der Gasphasenabscheidung. Abhängig von der Oberflächenmorphologie der Elektrode bilden sich Keime bevorzugt an Stufen oder Defektzuständen. Finden keine weiteren Reaktionen statt, entspricht der gemessene Stromfluss dem Ladungstransport zwischen Elektrode und Elektrolyt. Er kann direkt auf die Anzahl der deponierten Teilchen bezogen werden, ähnlich wie der gemessene Ionenfluss bei der Gasphasenabscheidung.

Abhängig von der Stärke der Bindung zwischen Substrat und Adsorberatomen bzw. den Adsorberatomen untereinander [70] kommt es zu einer der drei Möglichkeiten des Wachstums (siehe Abbildung 3.29).



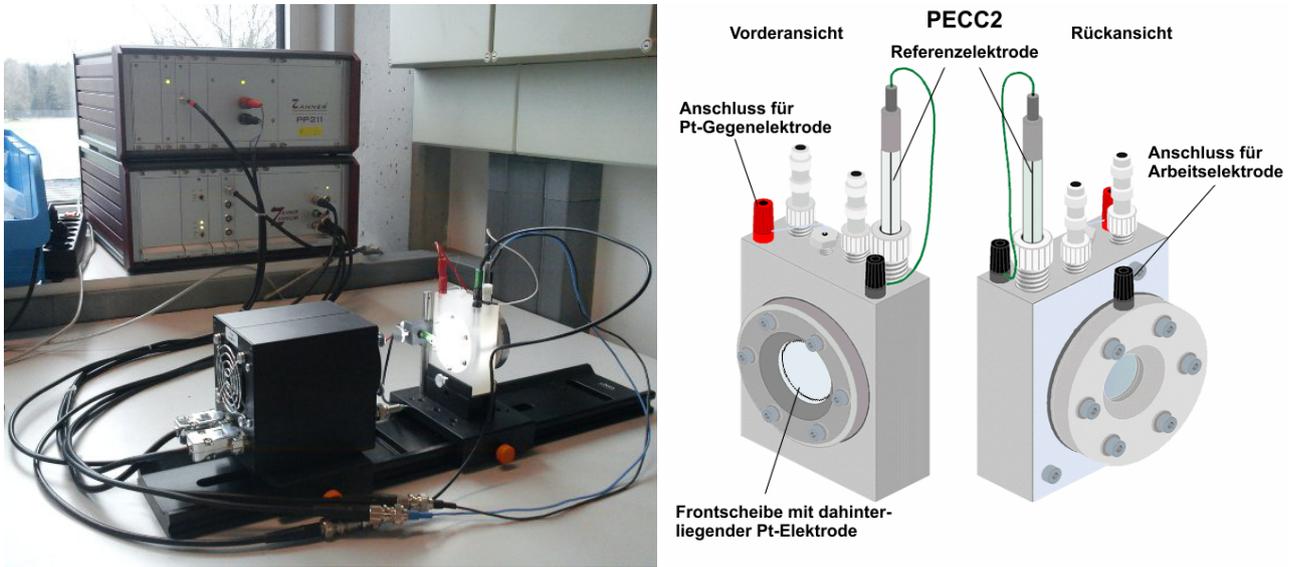
**Abbildung 3.29:** Schema des Schichtwachstums; gezeigt sind die drei Modi des Wachstums: (a.) das Frank-van-der-Merwe-Wachstum für planare Schichten, (b.) das Vollmer-Weber-Wachstum, bei dem Inseln direkt auf dem Substrat gebildet werden, die mit steigender Abscheidung wachsen, und (c.) das Stranski-Krastanov-Wachstum mit Auftreten einer Benetzungsschicht, auf der sich Inseln formieren (aus [70]).

Beim **Frank-van-der-Merwe-Wachstum** wächst eine Monolage über der anderen. Die Adhäsion zwischen den deponierten Spezies der Monolage ist gleich der zur Oberfläche. Ist die Bindungsstärke zwischen den Adsorberspezies größer als die zum Substrat, so kommt es zum Insel- oder **Vollmer-Weber-Wachstum**. Der dritte Wachstumsmodus ist das **Stranski-Krastanov-Wachstum**, bei dem das Adsorbat zunächst eben aufwächst. Diese Benetzungsschicht (engl.: wetting layer) kann sich im weiteren Wachstumsverlauf, abhängig von den Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen, teilweise zusammenziehen und auf Inseln in die Höhe wachsen. Die Art des Wachstums beeinflusst auch entscheidend die Depositionsrate und so auch den Abscheidestrom. Diese idealisierten Modelle sind grundlegend für alle Wachstumsprozesse und gelten daher nicht nur für die Elektrochemie, sondern auch für z.B. Abscheidungen im Vakuum, wie MBE oder thermisches Verdampfen. In realen Systemen findet sich in der Regel eine Mischung der drei Modi.

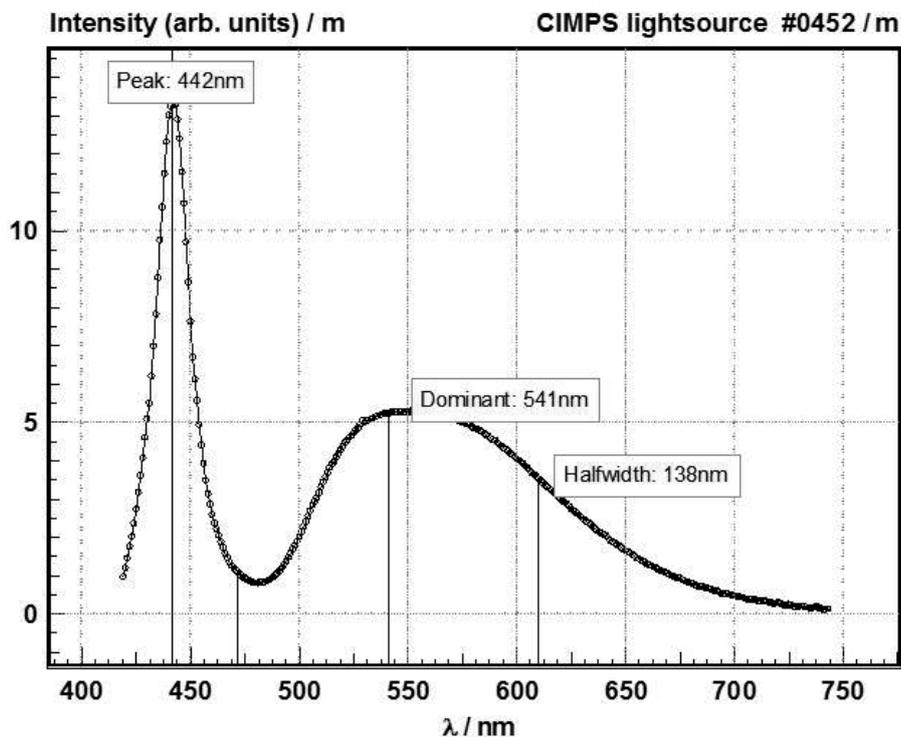
Zur elektrochemischen Charakterisierung und Abscheidung wurde ein Messsystem der Firma Zahner-Elektrik GmbH (siehe Abbildung 3.30) verwendet. Dieses CIMPS-System (engl.: controlled intensity modulated photo spectroscopy) besteht aus einem Potentiostaten Modell Zennium, eine, über das PP201-Netzteil steuerbaren LED-Lichtquelle und einer photoelektrochemischen Zelle Modell PECC2.

Montiert auf einen Dichtungsring an der Rückseite der Zelle, werden die Proben durch das Anschlussstück, welches mit der PECC2 verschraubt wird, nach außen hin kontaktiert. Der Innendurchmesser des Rings beträgt  $0,8\text{ cm}$ . Hinter der Frontscheibe befindet sich ein gewickelter Platindraht, der mit dem Anschluss für die Gegenelektrode verbunden ist. Der Raum zwischen Frontscheibe und Probe kann durch die oben liegenden Öffnungen mit beliebigen Elektrolyten gefüllt werden. Durch einen seitlich

der Frontscheibe angebrachten Diodensensor wird die Lichtintensität aufgezeichnet. Mittels der zugehörigen Software kann sie geregelt werden. Abbildung 3.31 zeigt die Strahlungscharakteristik der hier verwendeten Weißlicht-LED Modell WL0452.



**Abbildung 3.30:** Bild des ZAHNER® CIMPS-Systems, bestehend aus dem Zennium-Potentiostaten, der Halterung für die LED-Lichtquellen mit angeschlossenem PP201-Netzteil und der elektrochemischen Zelle PECC2 (aus [71]) mit einem Diodensensor.



**Abbildung 3.31:** Strahlungscharakteristik der für die elektrochemischen Messungen verwendeten Weißlicht-LED.

### 3.4 Aufbau des integrierten Systems DAISY-Fun und der SoLiAS-Anlage am BESSY II

#### 3.4.1 Das Labor Darmstadt Integrated Systems for Fundamental Research (DAISY-Fun)

Ein nicht unerheblicher Teil dieser Arbeit bestand in dem Aufbau, der Inbetriebnahme und der Wartung der Ultrahochvakuum-Kammern und Messinstrumente im Labor des Darmstädter Integrierten Systems für Grundlagenforschung (DAISY-Fun) im Lehrstuhl für Oberflächenforschung der TU Darmstadt. Mit Beginn dieser Arbeit im Dezember 2009 wurde das Labor grundlegend renoviert und, abgesehen von der bereits vorhandenen STM/AFM-Kammer, komplett neu ausgestattet.

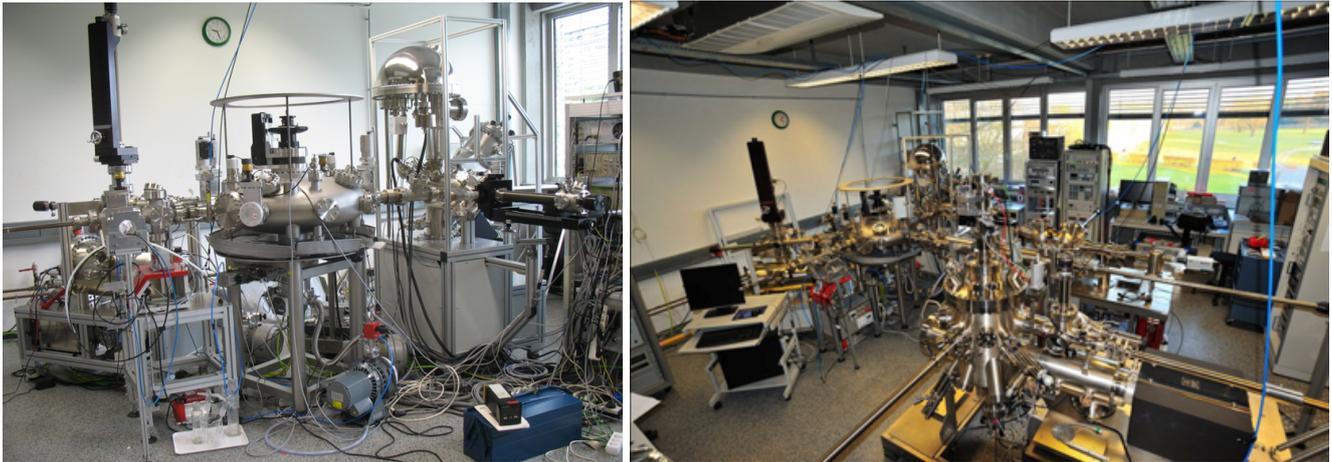


Abbildung 3.32: Bilder des DAISY-Fun-Labors zu Beginn dieser Arbeit (links) und nach erfolgtem Aufbau (rechts).

Die einzelnen Analyse-, Präparations- und Transferkammern wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren nach und nach installiert und eingerichtet. Die folgende Abbildung zeigt schematisch das vollständige integrierte System:

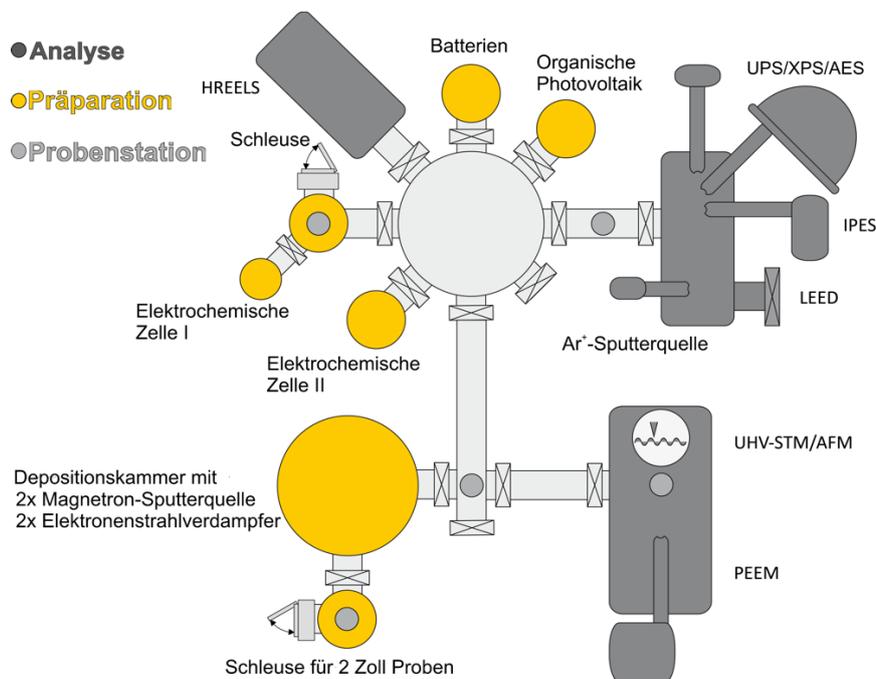


Abbildung 3.33: Schema der UHV-Kammern im DAISY-Fun-Labor.

Im Einzelnen besteht das System aus drei Messkammern, zwei Transferkammern, zwei Schleusen und mehreren Präparationskammern, wovon die größte die Depositionskammer „Multiprobe System“ der Firma Omicron™ ist. Diese ist ausgestattet mit einem RF/DC-Generator und zwei Magnetron-Sputterquellen der Firma Meivac™ (Modell 2'' MAK Sputter Source L200A01) sowie zwei Elektronenstrahlverdampfern (Modell EFM3 von Focus™). Die Funktionsweise dieser Apparaturen wird im nächsten Abschnitt erklärt. Das gesamte System steht unter einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ . Um solch niedrige Drücke zu erreichen, werden diverse Turbomolekularpumpen mit entsprechenden ölfreien Vorpumpen verwendet. Zusätzlich befinden sich an einigen Kammern sogenannte Ionengetterpumpen. Alle Kammern sind durch Ventile voneinander getrennt. Ein Transfersystem ermöglicht es, Proben von einer Kammer zur nächsten zu transportieren, ohne das Ultrahochvakuum brechen zu müssen.

Die Messkammer für die Photoemissionsspektroskopie (rechts oben im Schema) beinhaltet eine LEED-Optik von OCI Vacuum™ (Modell BDL800IR-LMX) und eine Argon-Sputterquelle zum Ionenstrahlätzen. Daneben befindet sich eine Elektronenkanone, die als Anregungsquelle sowohl für die Auger-Elektronen- als auch die inverse Photoelektronenspektroskopie genutzt werden kann. Der zugehörige BIS-Detektor befindet sich unterhalb des Monochromators der Röntgenröhre. Zudem existieren eine Probenstation und eine Elektronenstoßheizung, welche am Manipulatorarm montiert ist. Des Weiteren sind eine Heliumgasentladungslampe (Modell HIS13) von Focus™ und eine Röntgenröhre (Modell XR 50) von Specs™ installiert, welche als Anregungsquellen für die Photoemission dienen. Die Röntgenquelle besitzt eine Silber- und eine Aluminiumanode mit den charakteristischen monochromatisierten Anregungsenergien  $Ag_{L\alpha} = 2984,3 \text{ eV}$  und  $Al_{K\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$ . Der hier verwendete Monochromator (Modell Focus 500) der Firma Specs hat ein Auflösungsvermögen  $\Delta E_{photo}$  von etwa  $170 \text{ meV}$ . Zur Analyse der Elektronenenergien wurde für alle Messungen dieser Arbeit ein sphärischer Halbkugelanalysator Modell Phoibos150 der Firma Specs verwendet. Dessen Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Geeicht wurde der Analysator durch Messung der Fermikante einer sauberen Goldprobe (siehe Unterunterabschnitt 3.1.1 Gleichung 3.11):

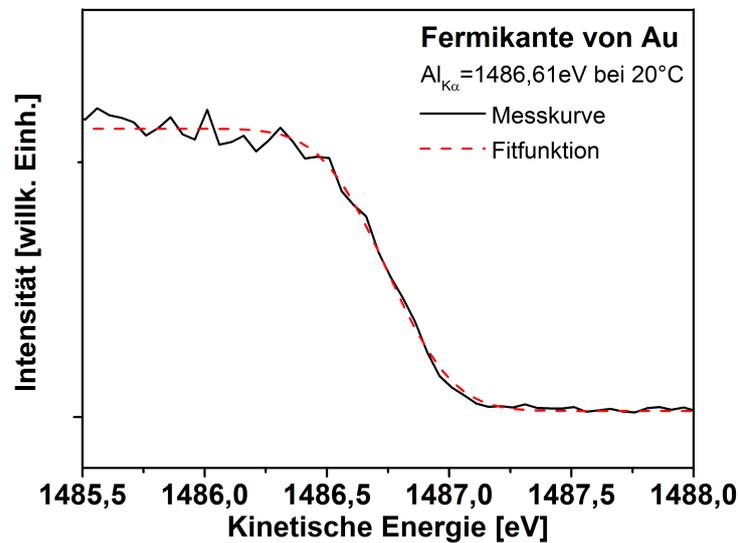


Abbildung 3.34: Messkurve der Fermikante einer Goldprobe mit numerisch angepasster Fermifunktion.

Die Gesamtauflösung  $\Delta E_G$  nach Gleichung 3.10 der im Graphen verwendeten Fitkurve hat einen Wert von  $(0,4 \pm 0,1) \text{ eV}$  bei einer Passenergie  $E_p$  von  $10 \text{ eV}$ . Die Halbwertsbreite  $FWHM_{total}$  ist hier vornehmlich durch die Auflösung des Analysators  $\Delta E_{Analyssator}$  bestimmt.

Weiter von Bedeutung für diese Arbeit ist die im Schema mit „Elektrochemische Zelle I“ bezeichnete Kammer. Deren Aufbau ist identisch mit dem weiter unten (siehe Unterabschnitt 3.4.3) beschriebenen Glaskreuzaufbau.

### 3.4.2 Funktionsweise der Anlagen zur Erzeugung dünner Schichten

#### RF-Magnetron-Sputtern und reaktives Sputtern

Eine häufig verwendete Methode zur Abscheidung von Schichten auf einem Substrat ist das Magnetron-Sputtern. Dazu wird ein Plasma aus einem inerten Gas, wie zum Beispiel Argon, innerhalb einer Vakuumkammer in der Nähe eines Targets gezündet, welches das abzuscheidende Material enthält (siehe Abbildung 3.36). Das durch diese Glimmentladung zerstäubte Material kann sich nun auf dem Substrat niederschlagen. Durch Permanentmagneten hinter dem Target wird zusätzlich die Abtragrate erhöht, da die Elektronen sich im Plasma auf Spiralbahnen bewegen und so die Ionisation der Gasatome erhöhen. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Arten des Magnetron-Sputterns: das Gleichspannungssputtern und das RF-Magnetron-Sputtern.

Beim Gleichspannungssputtern (engl.: direct current, DC sputtering) wird ein Potential von bis zu einigen hundert Volt zwischen Target und Substrat angelegt. Das auszulösende Material dient dabei als Kathode. Die positiv geladenen Atomrümpfe des Plasmas werden so zu dieser Elektrode hin beschleunigt und lösen dort durch Impulsübertrag Teilchen ab, die sich vom Target weg in Richtung des Substrates bewegen und sich dort als dünne Schicht niederschlagen. Diese Methode eignet sich in erster Linie für leitfähige Targetmaterialien.

Eine andere Möglichkeit ist das Anlegen eines den Gleichspannungsanteil überlagernden elektrischen Wechselfeldes im MHz-Bereich zwischen Target und Substrat. Diese Methode wird **Radiofrequenz(RF)-Magnetron-Sputtern** genannt. Schematisch ist sie in Abbildung 3.35 dargestellt:

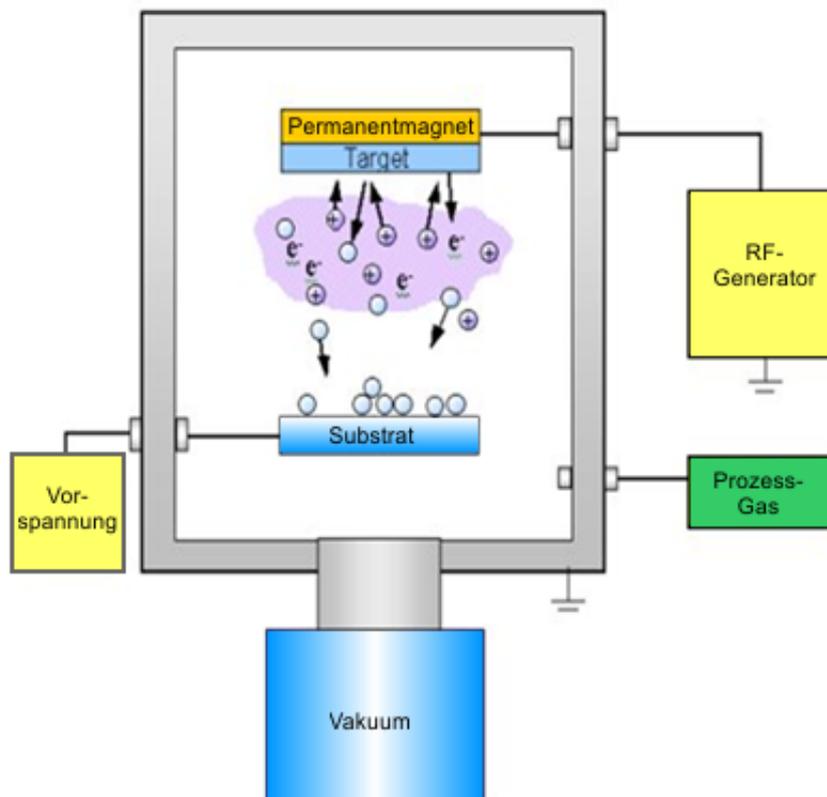


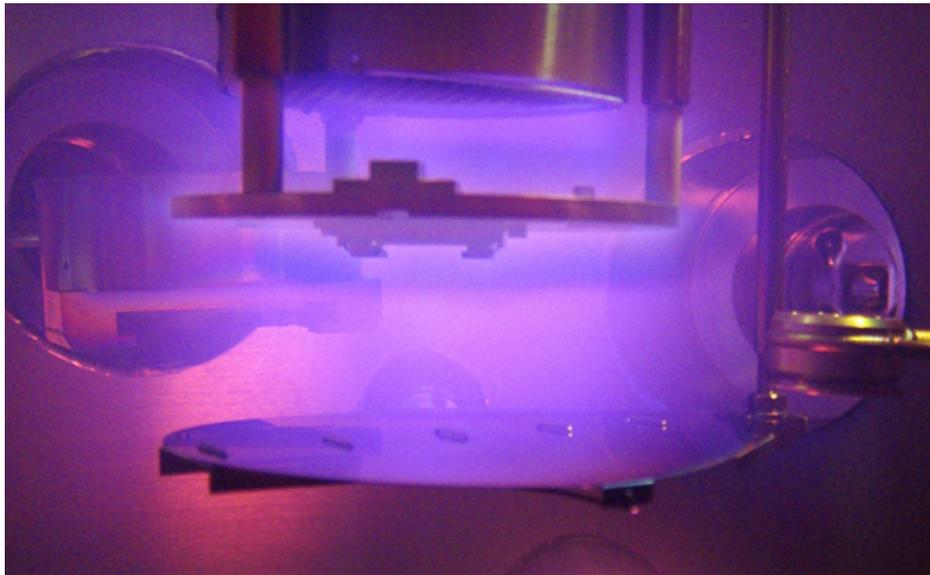
Abbildung 3.35: Schema einer RF-Magnetron-Sputteranlage.

Durch diese Methode ist es möglich, bei niedrigeren Drücken, jedoch mit der gleichen Sputterrate zu arbeiten. Zudem wird die Probe wegen des niedrigeren Gleichspannungsfeldes weniger aufgeheizt. Auch das Sputtern von Halbleitern und Isolatoren kann so erreicht werden.

---

Allgemein bietet eine Abscheidung durch Magnetron-Sputtern den Vorteil hoher Depositionsraten, eine gute Haftung der erzeugten Schichten und eine hohe Homogenität selbst bei niedrigen Substrattemperaturen. Der bedeutendste Nachteil liegt in der hohen kinetischen Energie, mit der die Teilchen auf dem Substrat auftreffen. Sie kann in manchen Systemen, z. B. in einkristallinen, zur Zerstörung von Oberflächenstrukturen führen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung dünner Schichten ist das sogenannte **reaktive Sputtern**. Hier wird anstatt des inertes Prozessgases ein reaktionsfähiges Gas, wie Sauerstoff oder Stickstoff, verwendet. Je nach Substratmaterial oder gewünschtem Adsorbat kann dieser Prozess mit und ohne Target vonstattengehen. Auch hier kann wieder im RF- oder DC-Modus gearbeitet werden. Ein solcher Prozess dient beispielsweise dazu, eine Oberfläche gezielt und definiert zu oxidieren oder zu nitridieren. Diese Technik wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt, um an der galliumterminierten Oberfläche Galliumnitrid zu bilden. Hierbei wurde ausschließlich im RF-Modus gearbeitet.



**Abbildung 3.36:** Bild eines gezündeten Stickstoff-Plasmas während des reaktiven Sputterprozesses, aufgenommen in der Depositionskammer des DAISY-Fun-Labors.

Zudem wurden auch Versuchsreihen durchgeführt, um die Oberfläche durch  **$N_2^+$ -Ionenstrahlsputtern**, wie es weiter unten (siehe Unterabschnitt 4.1.2) beschrieben wird, zu nitridieren. Dabei wurde anstatt des Argongases Stickstoff verwendet, der durch die Sputterkanone ionisiert mit der galliumreichen Oberfläche reagiert. Dieses Verfahren wurde in erster Linie deshalb angewandt, um die Oberfläche abzusättigen und so eine Verunreinigung durch Sauerstoff während des Transports von der XPS- in die Depositionskammer und des reaktiven Prozesses zu verhindern.

Zusätzlich zu den Oberflächenpräparationen wurde mittels RF-Magnetron-Sputtern auch der **Goldrückkontakt** zur Anwendung in der photoelektrochemischen Zelle in einer Stärke von etwa  $100\text{ nm}$  aufgebracht. Dies wurde nicht in den UHV-Kammern des DAISY-Fun-Labors vorgenommen, sondern in einem externen Sputtercoater der Firma BALZERS Modell SCD 050. Anschließend wurden die Proben wieder in das UHV-System eingeschleust und für  $1\text{ min}$  bei  $550^\circ\text{C}$  gegläht, wie in [72] beschrieben wird.

## Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Zur Abscheidung sehr dünner metallischer Schichten bietet sich die Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition, PVD) an. Dafür werden in einem Schmelztiegel, der zumeist aus Molybdän oder Graphit besteht, wenige Gramm des zu verdampfenden Materials bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Bei einem Elektronenstrahlverdampfer geschieht dies durch ein über dem Tiegel angebrachtes Filament, von dem Elektronen auf das Material beschleunigt werden und dieses zum Schmelzen bringen. Dadurch lassen sich sehr hohe Energiedichten und damit auch sehr hohe Temperaturen erzeugen. Somit ist es möglich, selbst Metalle wie Wolfram oder Platin, also solche mit einem extrem hohen Schmelzpunkt von über  $1700^{\circ}\text{C}$ , abzuscheiden. Die folgende Abbildung zeigt schematisch einen solchen Aufbau:

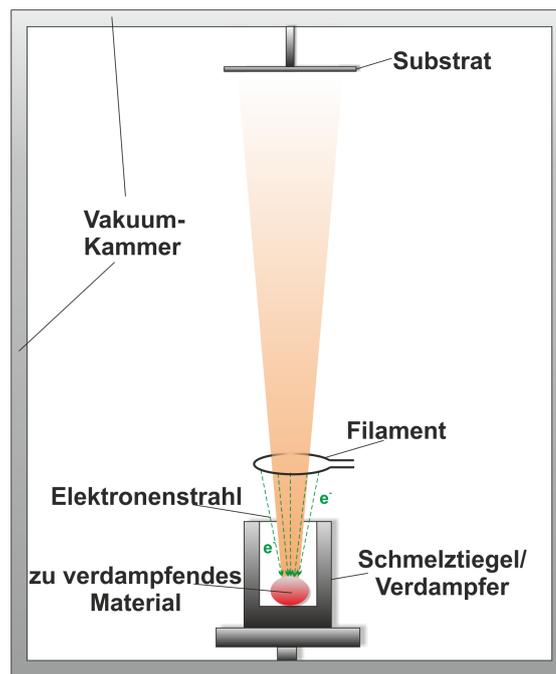


Abbildung 3.37: Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers.

Der Teilchenstrom des ausgelösten und teilweise ionisierten Materials wird mit Hilfe eines Zählrohrs gemessen. Dieser Ionenfluss ist proportional zur Gesamtmenge an verdampften Material, wodurch sich grob auf die Bedeckungsrate schließen lässt. Durch den Aufbau im Ultrahochvakuum können damit sehr hohe Reinheiten der erzeugten Schichten erzielt werden. Da der Energieübertrag auf die Substratoberfläche im Vergleich zur Sputtertechnik deutlich geringer ist, kann unter geeigneten Bedingungen sogar epitaktisches, also geordnetes Wachstum induziert werden.

Im Falle der hier durchgeführten Platinabscheidung ergaben sich allerdings einige technische Schwierigkeiten. So musste aufgrund des hohen Schmelzpunktes von  $1770^{\circ}\text{C}$  der verwendete Elektronenstrahlverdampfer EFM-3 der Firma Focus nahe seiner Leistungsgrenze von  $300\text{ W}$  mit einer Beschleunigungsspannung von  $950\text{ V}$  und einem Emissionsstrom von  $250\text{ mA}$  betrieben werden. Dennoch waren die Abscheideraten gering. Damit war es nicht möglich, neben der Messung des Ionenflusses, welcher während des Prozesses stark schwankte, die tatsächliche Bedeckung mittels eines Schichtdickenmonitors zu überprüfen. Selbst nach mehreren Stunden Betrieb konnten auf diese Weise kaum mehr als einige Monolagen Platin auf dem Substrat deponiert werden. Doch immerhin war diese Menge ausreichend, um ein Schichtsystem zu erzeugen, wie es in Abbildung 2.13 dargestellt ist.

### 3.4.3 Aufbau des Solid/Liquid Analyzing Systems (SoLiAS) am Berliner Elektronensynchrotron

Einige der hier gezeigten Photoemissionsspektren wurden mittels Synchrotronlicht am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II aufgenommen. Die Messungen wurden in den UHV-Kammern der SoLiAS-Anlage an den Strahlrohren (engl.: beamlines) U49-2\_PGM-2 und TGM-7 vorgenommen. Dort können Anregungsenergien zwischen  $90\text{ eV}$  und knapp  $1900\text{ eV}$  bzw.  $10\text{ eV}$  und  $140\text{ eV}$  erzielt werden. Den Aufbau der SoLiAS zeigt folgendes Bild:

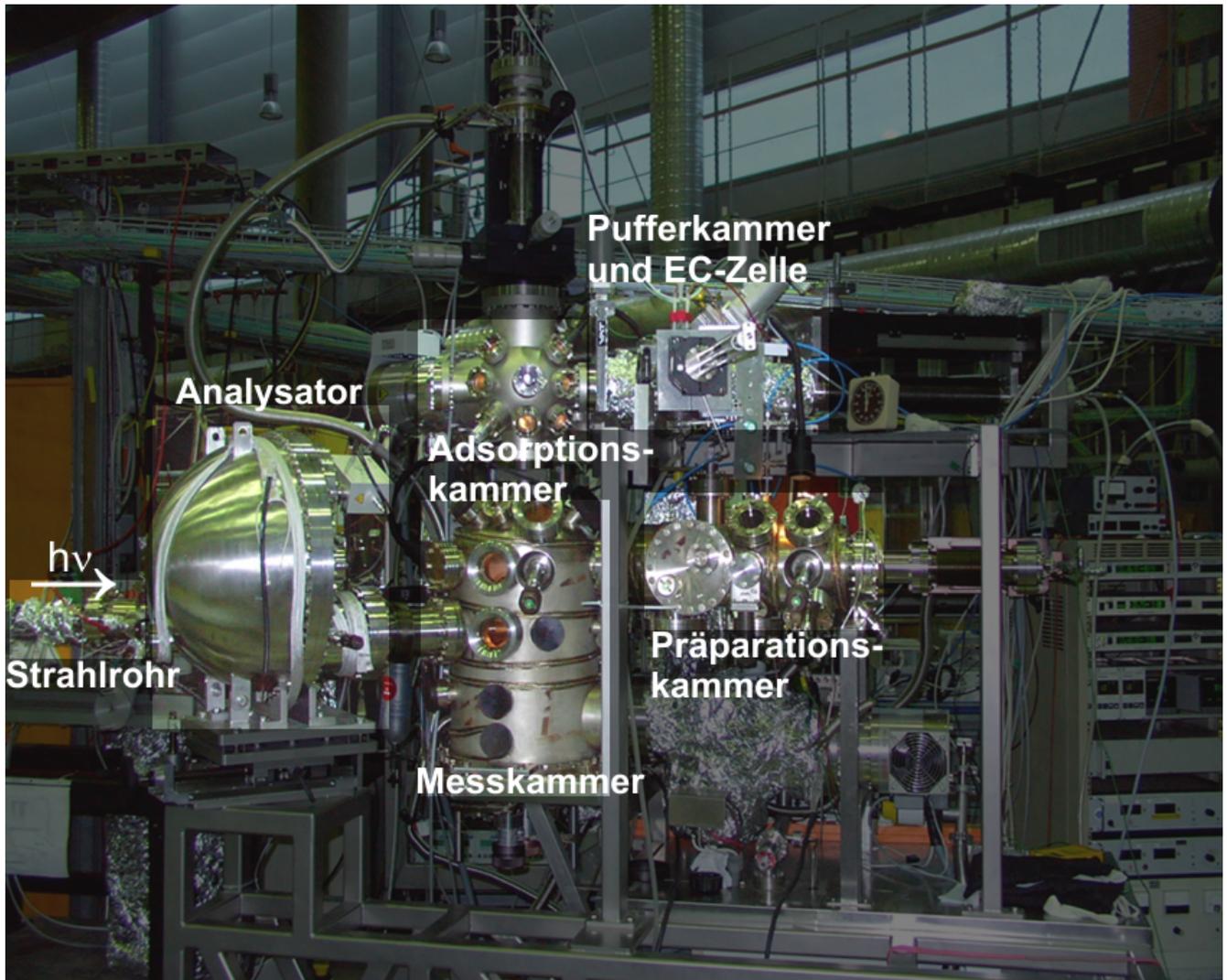


Abbildung 3.38: Bild der UHV-Kammern der SoLiAS-Anlage am BESSY II (aus [73]).

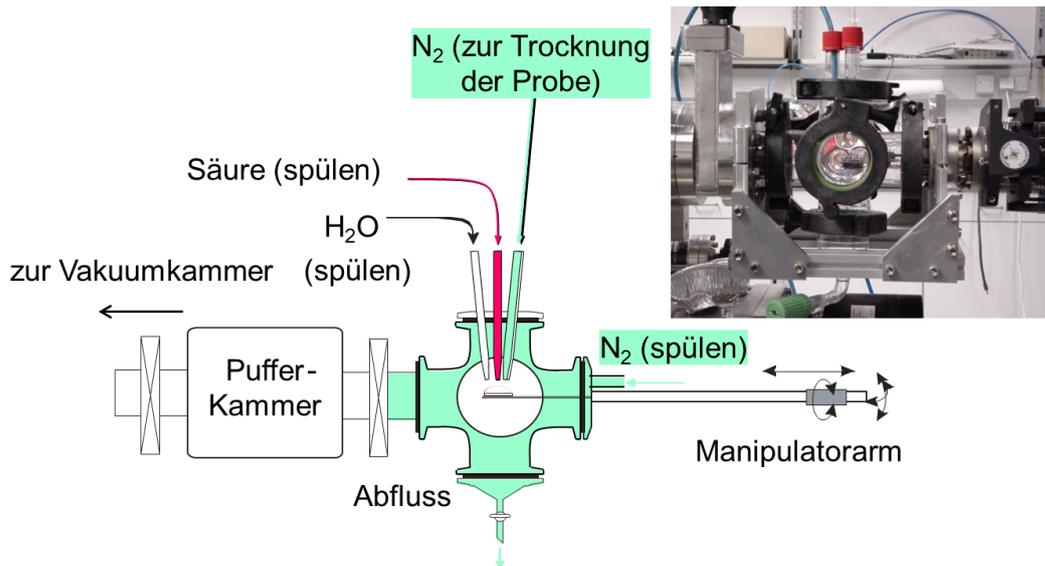
Die Anlage besteht aus einer Pufferkammer mit angeschlossener EC-Zelle, einer Adsorptions- und Präparationskammer sowie der Messkammer, die verbunden ist mit dem Strahlrohr und dem Elektronenanalysator. Dieser ist identisch mit dem Analysator des DAISY-Fun-Labors. Die sich anschließende Adsorptionskammer diente im Rahmen dieser Arbeit lediglich als Übergabeort und Verbindungsstück zwischen Mess- und Pufferkammer.

In der Präparationskammer befinden sich eine Probenstation mit Direktstromheizung und eine angeschlossene Argon-Sputteranlage. Hier ist auch die Schleuse angebracht, mit der Proben ins UHV überführt werden können. Zudem besteht die Möglichkeit der Anbringung einer weiteren Kammer, die zum Beispiel mit einem Elektronenstrahlverdampfer ausgestattet ist.

Die Pufferkammer hat den Zweck, dass dort nach einer nasschemischen Behandlung die zu untersuchenden Proben ausgasen können, ohne Verunreinigungen in die Messkammer weiterzutragen. Dies ist

wichtig, da insbesondere Halogene wie Chlor oder Fluor, die nach dem Ätzen oder der Elektrochemie zurückbleiben können, die Channeltrons des Analysators angreifen und deren Lebensdauer stark verkürzen.

An die Pufferkammer angeschlossen ist die elektrochemische Zelle. Diese besteht aus einem sechsseitigen Glaskreuz, welches verbunden ist mit einem Abfluss, einem Manipulatorarm, auf dem die Probe sitzt, und mehreren Durchführungen für Wasser, Säure/Elektrolyte und Elektroden bzw. den Reinstgasanschluss (siehe Abbildung 3.39). Durch mehrmaliges Spülen mit Stickstoffgas, das eine Reinheit von  $> 99,999\%$  ( $N_2$  5.0) hat, wird gewährleistet, dass sich innerhalb des Glaskreuzes eine inerte Atmosphäre befindet. So wird eine Verunreinigung während der Präparation verhindert oder zumindest stark reduziert.



**Abbildung 3.39:** Schematische Darstellung und Aufbau der elektrochemischen Zelle am DAISY-Fun und an der SoLiAS.

In diesem Aufbau können sowohl nasschemische Präparationen als auch elektrochemische Versuche vorgenommen werden, ohne dass die Probe in Kontakt mit der Umgebungsluft kommt, bevor sie ins UHV eingeschleust wird.

---

## 4 Präparation des Halbleiters und Diskussion der Ergebnisse

Der folgende experimentelle Teil dieser Arbeit widmet sich den Ergebnissen aus den hier gemachten Messungen. Im anschließenden Abschnitt 4.1 wird dabei zunächst die UHV-Präparation des *GaP*-Substrats zur Reinigung und Ordnung der einkristallinen Oberfläche beschrieben. Die Abscheidung dünner Schichten auf den vorbehandelten Oberflächen ist in Abschnitt 4.2 dargestellt. Die Interpretation und Diskussion der Daten aus den CV- und PES-Messungen erfolgt in Abschnitt 4.3.

---

### 4.1 Reinigen und Ordnen der Oberfläche

---

#### 4.1.1 Nasschemisches Ätzen

---

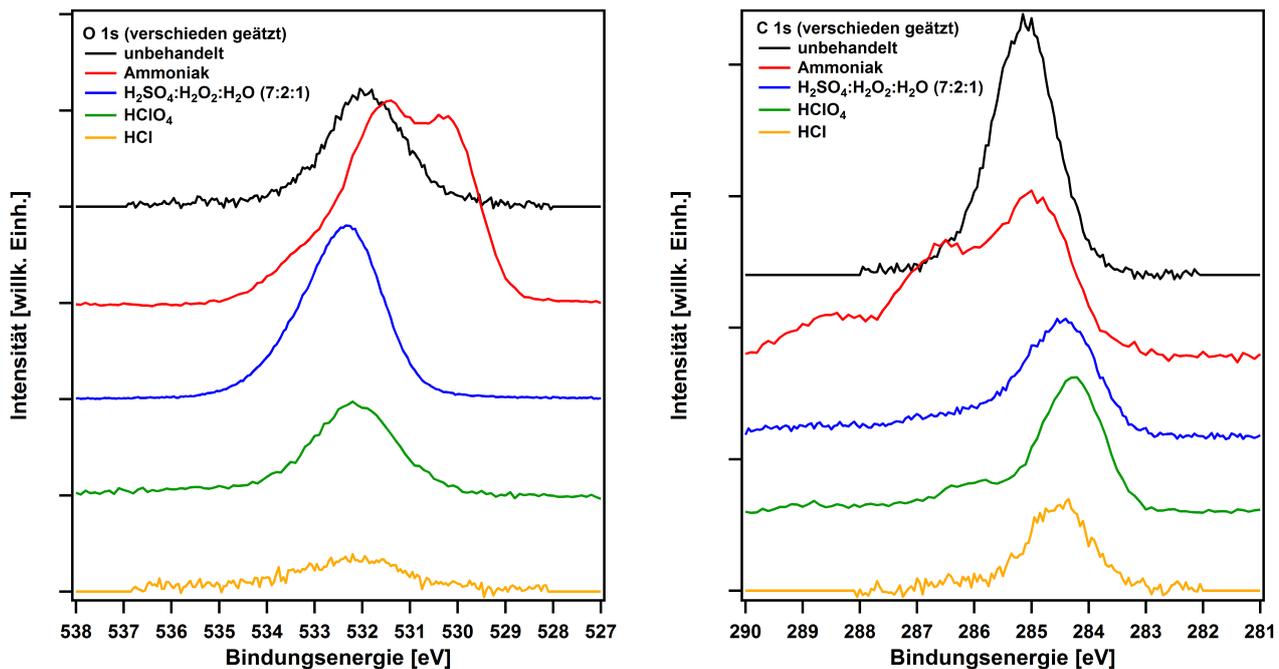
Die hier verwendeten *GaP*-Einkristalle, hergestellt vom Institute of Electronic Materials Technology in Warschau/Polen, sind bei einer Dotierkonzentration von  $N_D \approx 1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  mit Zink p-dotiert. Sind im Folgenden keine weiteren Angaben zur Kristallrichtung gemacht, so handelt es sich dabei um die (100)-Orientierung. Bei den Untersuchungen an den Proben mit (111)-Orientierung wurde dies hingegen bei jeder Messung vermerkt.

Unbehandelte *GaP*-Proben bzw. Proben, die der Raumluft ausgesetzt wurden, zeigen als Verunreinigungen Phosphate und Galliumoxide sowie auch Kohlenstoffverbindungen an der Oberfläche. Großtechnisch werden diese in der Regel durch nasschemisches Ätzen behandelt. Dieses Standardverfahren in der Halbleiterindustrie erweist sich als sehr effektiv, um Oxidschichten bei einem Verbindungshalbleiter wie Galliumphosphid zu entfernen [74], ohne Schaden am Halbleitersubstrat zu verursachen. So wurden in dieser Arbeit Proben aus verschiedenen Versuchsreihen mit konzentrierter Salzsäure (*HCl*), Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) sowie flüssiger Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ ) behandelt. Für *GaAs* ist in der Literatur ein Verfahren beschrieben, bei dem zusätzlich zum Ätzvorgang die Oberfläche durch Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) künstlich oxidiert wird [75]. Eine solche Schicht kann anschließend im Ultrahochvakuum abgedampft werden, und es können so höhere Abtragraten erzielt werden. Dies wurde versucht auf *GaP* zu übertragen.

Bei dieser Art der nasschemischen Präparation werden die Proben unter Stickstoffatmosphäre in der im vorigen Abschnitt beschriebenen EC-Zelle (siehe Abbildung 3.39) zuerst mit Säure und anschließend mit Reinstwasser (Typ-1-Wasser) überspült. Sowohl die Säure als auch das Reinstwasser wurde hierbei für jeweils eine Minute mit einer Pipette über die Proben geträufelt, um einen fortwährenden Fluss der Lösung auf der Oberfläche zu gewährleisten. Ein längeres Ätzen könnte zur Zerstörung der Probenoberfläche führen. Anschließend wurde die Probe mit Stickstoff 5.0 trocken geblasen, bevor sie in die Vakuumkammer eingeschleust wurde. Es wurden verschiedene Säuren benutzt, um herauszufinden, mit welcher sich am besten eine saubere und zugleich geordnete Oberfläche erstellen lässt.

In Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 sind die *O 1s*-, *C 1s*-, *P 2p*- und *Ga 3d*-Rumpfniveaulinien der XPS-Messungen nach dem Ätzen im Vergleich zu einer unbehandelten Probe gezeigt. Diese Messungen wurden am BESSY II mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 800 \text{eV}$  aufgenommen. Ausgehend von der unbehandelten Probe (schwarze Kurve) sieht man zunächst, dass eine Behandlung mit der Ammoniaklösung (rote Kurve) keinen signifikanten Reinigungseffekt aufweist. Im Gegenteil: Die Oberfläche wurde sogar noch stärker oxidiert. Dazu ist im Kohlenstoffspektrum zu erkennen, dass der Gesamtanteil an Kohlenstoff nahezu unverändert bleibt. Es kommt lediglich zu einer Bildung von zusätzlichen  $\text{CO}_x$ -Spezies. Die Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Lösung (blaue Kurve) zeigt erwartungsgemäß ebenfalls

eine Zunahme des Oxidanteils. Allerdings konnte dieser nicht, wie in [75] beschrieben, durch eine anschließende thermische Behandlung bei  $450^{\circ}\text{C}$  für  $1\text{ h}$  wieder entfernt werden. Der Anteil an Kohlenstoff konnte jedoch um etwa die Hälfte reduziert werden. Wesentlich besser eignet sich Perchlorsäure (grüne Kurve). Hiermit konnte sowohl eine signifikante Verringerung von Sauerstoff als auch von Kohlenstoff erreicht werden. Die besten Ergebnisse aber erzielt eine Ätzung mit Salzsäure (gelbe Kurve). Hiermit konnte eine signifikante Verringerung sowohl von Sauerstoff als auch von Kohlenstoff erreicht werden. Doch auch hier war es nicht möglich, selbst bei längeren Ätzzeiten, den Restbestand an Verunreinigungen komplett zu entfernen. Dies konnte nur durch zusätzliches Ionenstrahlätzen (Sputtern) erreicht werden, wie es im nächsten Unterabschnitt erläutert wird.



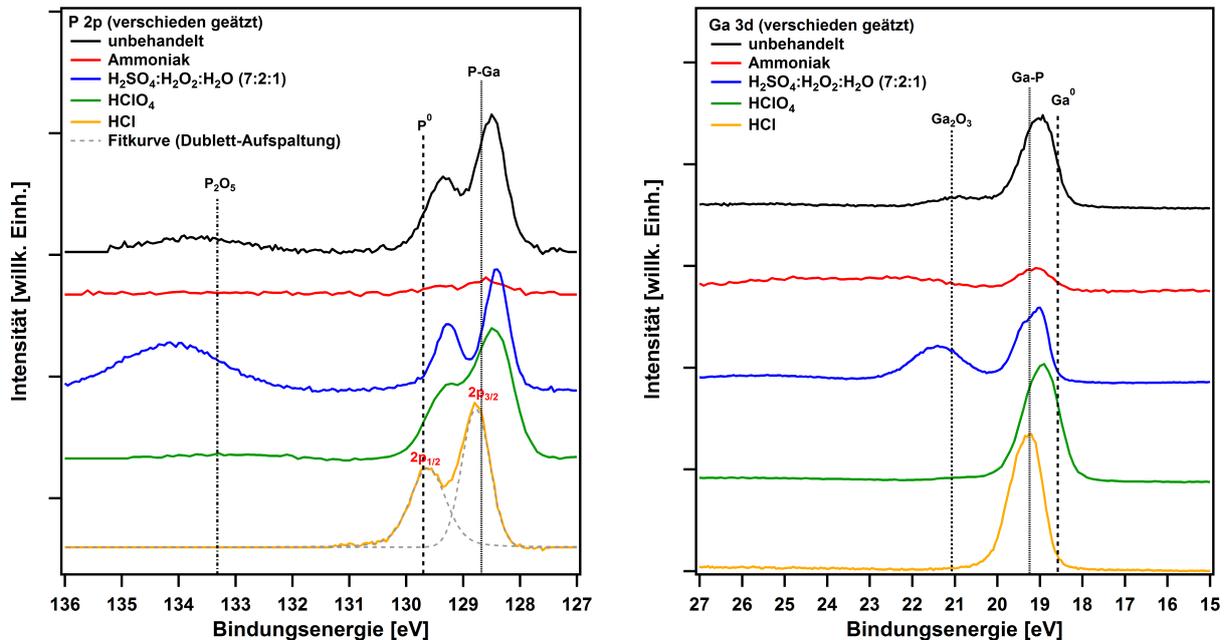
**Abbildung 4.1:** XPS-Messung der  $O\ 1s$ - und  $C\ 1s$ -Spektren nach dem Ätzen der  $GaP$ -Probe mit verschiedenen Säuren; gezeigt ist der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt einer unbehandelten Probe (schwarze Kurven) im Vergleich zu Proben, die mit Ammoniak (rote Kurven), einer Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Lösung (blaue Kurven), Perchlorsäure (grüne Kurven) und Salzsäure (gelbe Kurven) geätzt wurden.

Der Vorteil all dieser Ätzmethoden besteht darin, dass es nur zu einer sehr geringen Aufrauung der Oberfläche kommt. Dies bestätigen Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop (siehe hierzu [76] Kapitel 3.5). Aufgrund der Restverunreinigung, aber auch durch die Zunahme der Rauigkeit, obgleich diese nur gering ist, konnte nach dem Ätzen keine Ordnung der Oberfläche festgestellt werden. Hierzu erstellte LEED-Aufnahmen zeigten kein Beugungssignal.

Für die Rumpfniveaulinien von Phosphor und Gallium in Abbildung 4.2 ergibt sich entsprechend ein ähnliches Bild. Zunächst sei erwähnt, dass die eingezeichneten Linien im Phosphor-Graphen auf die Position des  $2p_{3/2}$ -Peaks und im Gallium-Graphen auf die des  $3d_{5/2}$  hinweisen. Die Dublett-Aufspaltung wurde zur besseren Kenntlichkeit nur im untersten Graphen des  $P$ - $Ga$ -Verbindungspeaks eingezeichnet und wegen der starken Überlappung im  $Ga\ 3d$ -Spektrum komplett weggelassen. Zudem wurden in beiden Fällen nur die Lagen der am häufigsten vorkommenden Oxide (Phosphorpentoxid  $P_2O_5$  und Galliumtrioxid  $Ga_2O_3$ ) gekennzeichnet.

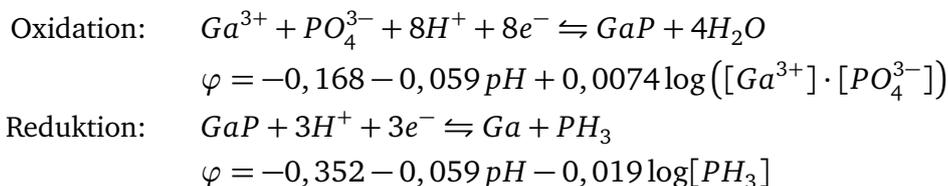
In beiden Graphen ist nach der Ammoniakbehandlung kaum noch ein Substratsignal erkennbar, was in erster Linie auf die Dämpfung durch die erzeugte Oxidschicht und die diversen Kohlenstoffspezies zurückzuführen ist. Ein deutlicher Oxidanteil ist auch nach dem Ätzen mit der Peroxidlösung vorhanden, in Form von Metaphosphaten beim Phosphor und  $Ga_2O_3$  beim Gallium.

Nach dem Ätzen mit Perchlorsäure wie auch mit Salzsäure sind keine Oxidkomponenten mehr erkennbar. Diese Resultate sind wiederum sehr gut vergleichbar mit [77], worin *GaP* (111)-Oberflächen mit diversen Säuren und Laugen behandelt wurden. Der einzige Unterschied zu den dort vorgestellten Untersuchungen ist, dass bei den hier gemachten Messungen keinerlei Chlorrückstände in den XP-Spektren nachweisbar waren. Bei Betrachtung der Variation der energetischen Lage der Hauptlinien zeigt indes die *HCl* geätzte Probe die beste Übereinstimmung der Lagen der *P-Ga*-Verbindungspeaks mit den Literaturwerten [37]. Die theoretischen Werte sind als *P-Ga* bzw. *Ga-P* in Abbildung 4.2 kenntlich gemacht.



**Abbildung 4.2:** XPS-Messung der *P 2p*- und *Ga 3d*-Spektren nach dem Ätzen der *GaP*-Probe mit verschiedenen Säuren; die Spin-Bahnaufspaltung im Phosphor-Graphen wurde zur besseren Kenntlichkeit nur in der untersten Kurve eingezeichnet. Im *Ga 3d*-Graphen wurde wegen der starken Überlappung darauf verzichtet.

Diese Ergebnisse sind darüber hinaus übertragbar auf die Verwendung wässriger Elektrolyten in der Photoelektrochemie. Sie zeigen deutlich die Instabilität der Oxidschicht im sauren Medium, während eine basische Lösung, wie etwa Ammoniak, die Oberfläche zusätzlich stark oxidiert und sogar zur Zerstörung der Substratoberfläche führen kann. Nach [20] ist eine Zersetzungsreaktionen von *GaP* durch Oxidation und Reduktion in einem wässrigen Elektrolyten relativ zum Normalwasserstoffpotential gegeben durch:



In dieser Reaktionsgleichung ist die Verschiebung beider Elektrodenpotentiale  $\varphi$  relativ zum Potential der Wasserstoffreaktion in kathodischer Richtung mit einbezogen. Bei einer Messung im anodischen Bereich ist *GaP* demnach instabil und würde ohne eine etwaige Schutzschicht stark oxidieren. Es eignet sich daher nicht als Elektrode zur Gewinnung von Sauerstoff. Ausgehend von [78] und [79] und den darin angegebenen Werten für  $\varphi_0$  sollte *n-GaP* zumindest in sauren bzw. pH-neutralen Elektrolyten hinreichend stabil sein und sich für die Wasserstoffentwicklung eignen.

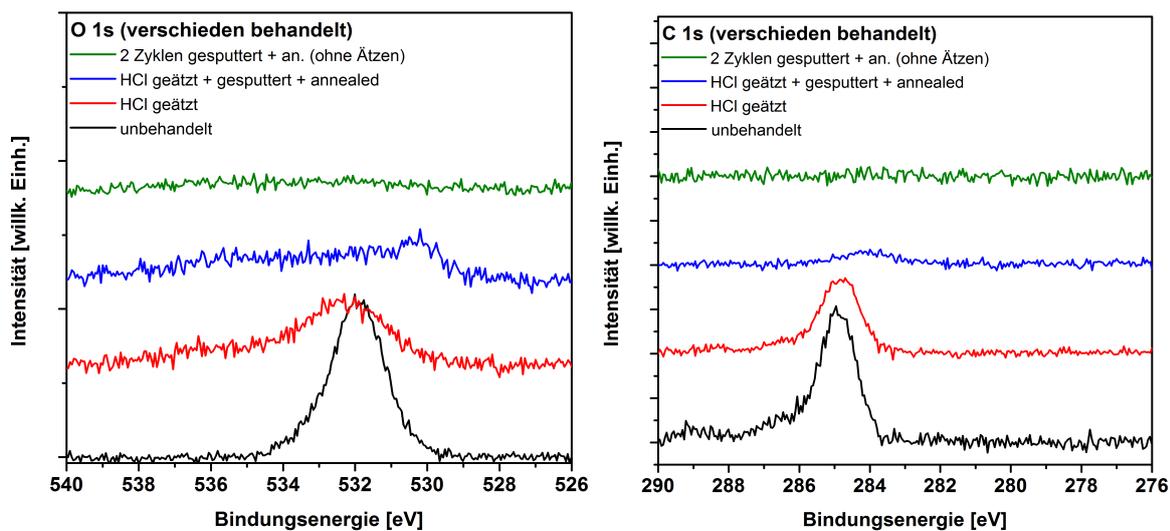
Wie die obigen Untersuchungen zeigen, ist es durch die nasschemische Behandlung alleine jedoch nicht gelungen, das Substrat vollständig zu reinigen. Dazu sind weitere Präparationsschritte erforderlich gewesen. Diese sind im folgenden Unterabschnitt dargestellt. Eine genauere Betrachtung des Bandverlaufs und der Grenzflächen ohne und mit Beschichtung des *GaP*-Substrats erfolgt in Abschnitt 4.3.

## 4.1.2 Ionenstrahlätzen (Sputtern) und Ausheilen der Oberfläche

Soll eine dünne Schicht (im Bereich von wenigen Nanometern) an Verunreinigung oder störenden Adsorbaten entfernt werden, so geschieht dies durch Ionenstrahlätzen (engl.: sputter) und Ausheilen in der UHV-Kammer. Beim Sputtern werden  $Ar^+$ -Ionen mit 500 – 1500 V Spannung beschleunigt und unter einem Winkel von ca.  $45^\circ$  auf die Oberfläche geschossen. Durch den Einfluss des Argongases erhöht sich der Druck in der Kammer um mehrere Größenordnungen auf ca.  $p_{Ar^+} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Dabei werden Oberflächenatome abgetragen, die sich an den Kammerwänden niederschlagen bzw. zusammen mit dem Argongas abgepumpt werden [19]. Auf der Probenoberfläche entstehen so allerdings Löcher und Unebenheiten, sogenannte „Ätzgrübchen“, die nun ausgeheilt (engl.: annealed) werden müssen.

Dazu wird der Probe thermische Energie zugeführt. Die Atome an der Oberfläche gewinnen an Mobilität und ordnen sich neu an. Da eine minimale Oberfläche zumeist energetisch am günstigsten ist, werden die Löcher aufgefüllt und die aufgeraute Oberfläche wird teilweise eingeebnet. Zudem desorbieren die physisorptiv gebundenen Edelgasatome oder Säurereste.

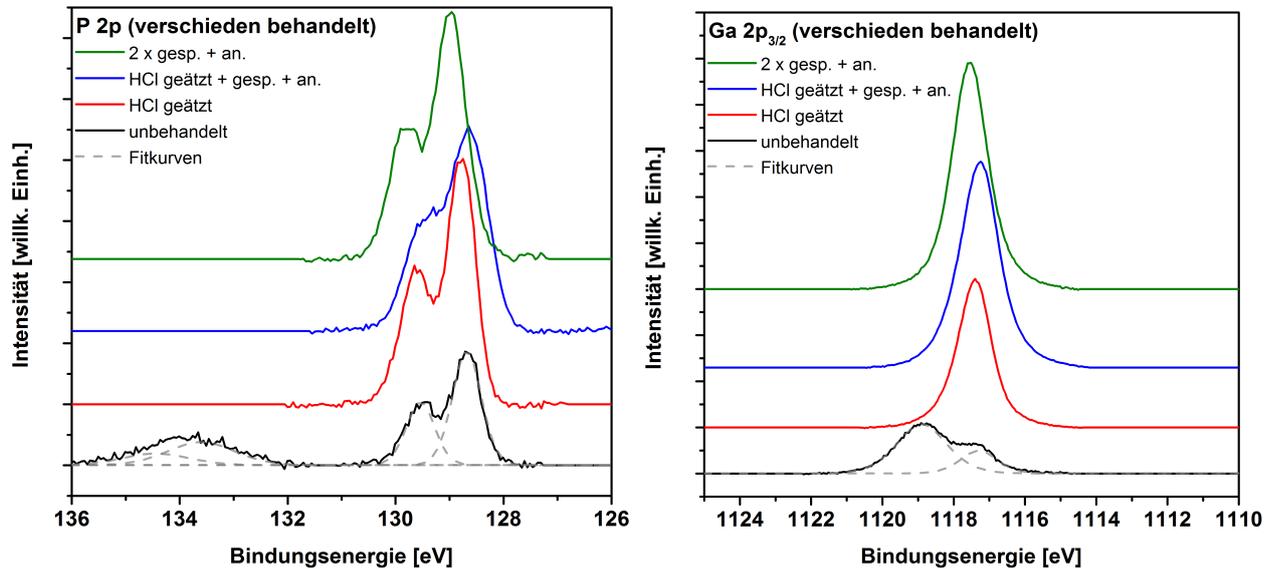
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Probe auf Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$  gebracht und für 1-1,5 h annealed. Die Temperatur beim Ausheilen ist hier eine kritische Größe. Bei zu niedriger Temperatur reicht der Zugewinn an kinetischer Energie nicht aus, um Diffusion an der Oberfläche zu ermöglichen. Ist die Temperatur zu hoch, können Atome zur Oberfläche segregieren und von dort desorbieren oder es kommt sogar zum Schmelzen des Substrats. Bei Einkristallen erfolgt bei der richtigen Wahl von Temperatur und Ausheilzeiten eine sogenannte Rekonstruktion der Oberfläche (siehe hierzu Unterabschnitt 2.2.1 und Unterabschnitt 4.1.3).



**Abbildung 4.3:** XPS-Messung der O 1s- und C 1s-Spektren nach Ätzen, Sputtern und Annealen; Vergleich des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts der unbehandelten Probe (schwarze Kurve) mit der Salzsäure geätzten (rote Kurve), der geätzten, gesputterten und annealten (blaue Kurve) und der zweimal gesputterten und annealten Probe (grüne Kurve).

Obige Graphen zeigen die Sauerstoff- und Kohlenstoffspektren vor und nach dem Ätzen, Sputtern und Annealen. Wie vorher in Unterabschnitt 4.1.1 erwähnt, lassen sich alleine durch das Ätzen (rote Kurve) Kohlenstoff und Sauerstoff nicht vollständig entfernen. Durch anschließendes Sputtern mit 500 V Beschleunigungsspannung bei einem Emissionsstrom von 10 mA für 10 min und nachfolgendem Ausheilen, hier bei  $550^\circ\text{C}$  für 1 h (blaue Kurve), ist nahezu keine Verunreinigung mehr zu erkennen. Die noch vorhandenen Reste stammen von adsorbierten Molekülen auf dem Probenträger, die sich nach dem Spülen mit Reinstwasser und dem Trockenblasen vermutlich noch an der Unterseite des Trägers befunden haben. Durch die thermische Behandlung wurden sie verdampft und schlugen sich auf der Probenoberfläche nieder.

Mit einem weiteren Sputter-Anneal-Zyklus konnten auch diese Reste beseitigt werden. Dabei stellte sich heraus, dass zwei solche Zyklen alleine ohne den Ätzschritt (grüne Kurve) bereits ausreichend sind, um zu einer reinen Oberfläche zu gelangen. Darum wurde, trotz der vielversprechenden Vorversuche, im Folgenden bei der Oberflächenpräparation auf den zeitaufwändigen Ätzvorgang verzichtet.



**Abbildung 4.4:** XPS-Messung der  $P 2p$ - und  $Ga 2p$ -Spektren nach Ätzen, Sputtern und Annealen; Vergleich der unbehandelten Probe (schwarze Kurve) mit der Salzsäure geätzten (rote Kurve), der geätzten, gesputterten und annealten (blaue Kurve) und der zweimal gesputterten und annealten Probe (grüne Kurve).

In den Phosphor- und Galliumspektren der Abbildung 4.4 ist wiederum zu erkennen, dass der Oxidanteil nach der Oberflächenpräparation entfernt wurde. Die Variation der energetischen Lage der einzelnen Peaks ist hier ebenfalls auf die Bandverbiegung zurückzuführen: Die Oberfläche weist in allen Fällen eine leicht unterschiedliche Zusammensetzung hinsichtlich Phosphor und Gallium und somit eine Änderung der Oberflächenzustände auf. Eine detailliertere Betrachtung der Oberflächenzustände und des Bändermodells der sauberen Substratoberfläche wird in Unterabschnitt 4.3.1 vorgenommen.

Ein weiterer Aspekt der thermischen Behandlung ist die Terminierung der Oberfläche. Diese ist zunächst abhängig von der Kristallorientierung. Während in  $[100]$ - und  $[111]$ -Richtung die Oberfläche parallel zur Stapelfolge orientiert ist, steht sie in  $[110]$ -Richtung senkrecht dazu. In der parallelen Orientierung eines sauberen Kristalls besteht die letzte Lage also entweder aus Gallium oder Phosphor. Nach dem Sputterprozess gilt dies natürlich nicht mehr, da die Oberfläche über mehrere Monolagen angeraut ist und dadurch sogar amorph sein kann. Durch das Ausheilen reorganisieren sich aber die Oberflächenatome. Bei der Wahl entsprechender Temperaturen kann somit selektiv beeinflusst werden, mit welchem der beiden Elemente die Oberfläche terminiert ist. Für  $GaP$  liegt eine Galliumterminierung bereits bei Temperaturen ab  $450^\circ\text{C}$  vor [80], [81], [82]. Dies ist unter anderem darin begründet, dass ab dieser Temperatur der Phosphor bevorzugt aus den oberflächennahen Schichten desorbiert [83].

Abbildung 4.5 zeigt die unter verschiedenen Emissionswinkeln gemessenen Gallium- und Phosphorspektren nach zwei Zyklen, bei der die Probe jeweils für 10 min gesputtert wurde und anschließend im ersten Zyklus für eine, im zweiten für eineinhalb Stunden bei  $650^\circ\text{C}$  annealed wurde. Betrachtet werden hier die  $Ga 3s$ - und die  $P 2s$ -Rumpfniveaulinien. Diese haben für die Auswertung winklabhängiger Messungen, wie sie in Unterabschnitt 3.1.1 beschrieben wird, den Vorteil, dass sie energetisch nahe beieinander liegen, womit die energieabhängigen Werte für die Transmissionsfunktion und Detektoreffizienz in Gleichung 3.21 als gleich angenommen werden können. Lediglich die unterschiedlichen Photoabsorptionsquerschnitte für die beiden Elemente müssen zusätzlich in die Rechnung mit einbezogen werden. Da es sich um s-Orbitale handelt, müssen des Weiteren keine Dublett-Aufspaltungen oder Asymmetriefaktoren berücksichtigt werden. Letztere haben für alle s-Orbitale den Wert  $\beta = 2$ .

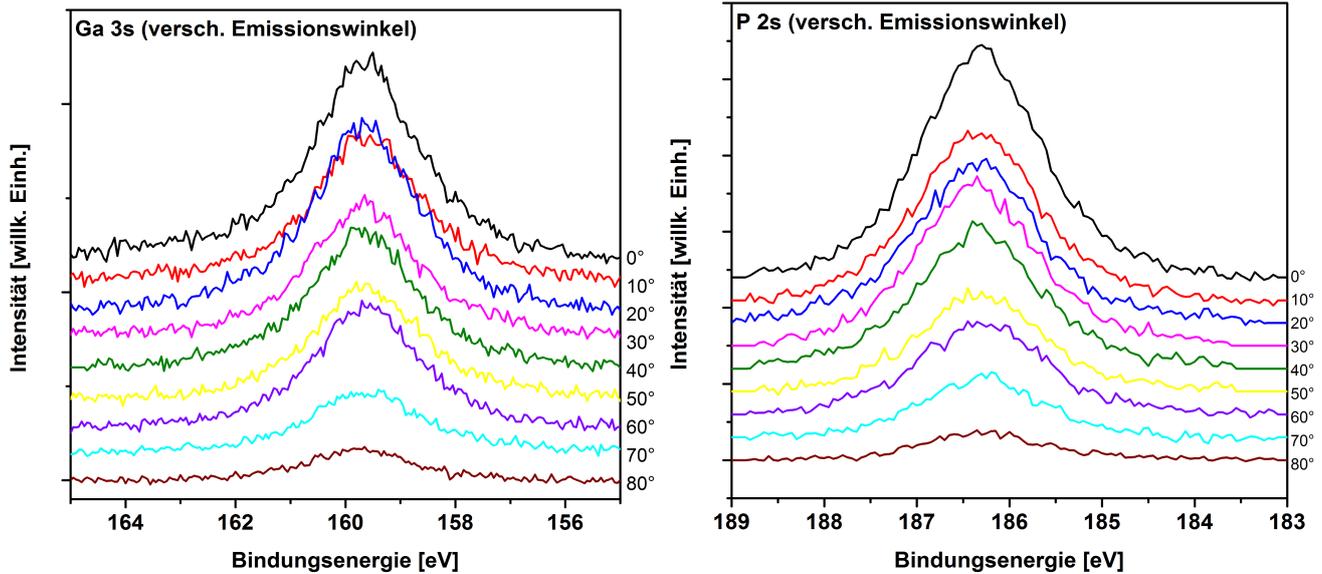


Abbildung 4.5: XPS-Messung der *Ga 3s*- und *P 2s*-Spektren einer gereinigten und ausgeheilten *GaP*-Probe unter verschiedenen Winkeln.

Aus den ermittelten Flächen des obigen Graphen lässt sich so das Verhältnis zwischen Gallium und Phosphor in der oberflächennahen Region bestimmen. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 4.6 berechnet.

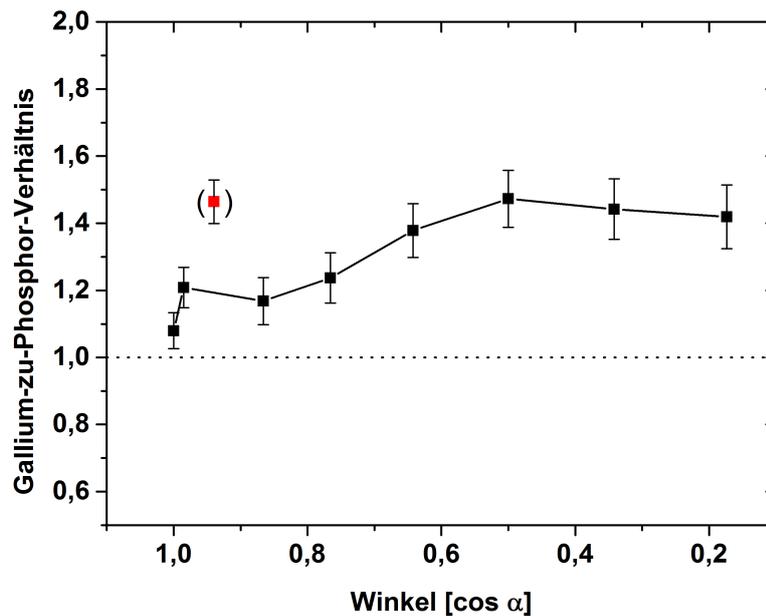


Abbildung 4.6: Ermitteltes Verhältnis zwischen Gallium und Phosphor, berechnet aus den integrierten Flächen unter den *Ga 3s*- und *P 2s*-Rumpfniveaulinien.

Der Kurvenverlauf zeigt, abgesehen vom Datenpunkt bei  $20^\circ$ , im Rahmen des in Abbildung 4.6 eingezeichneten Fehlers einen nahezu konstant ansteigenden Galliumgehalt bei Messungen zu größeren Winkeln und damit zu höherer Oberflächensensitivität. Zudem ist das Gallium-zu-Phosphor-Verhältnis durchweg über dem stöchiometrischen Wert von  $1 : 1$ . Dies bedeutet eine Galliumterminierung der Oberfläche, was wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit den oben genannten Quellen steht.

Insofern nicht anders angegeben wurden die Proben im Folgenden jeweils für  $10 \text{ min}$  unter oben genannten Bedingungen gesputtert und bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  für  $1 \text{ h}$  ausgeheilt.

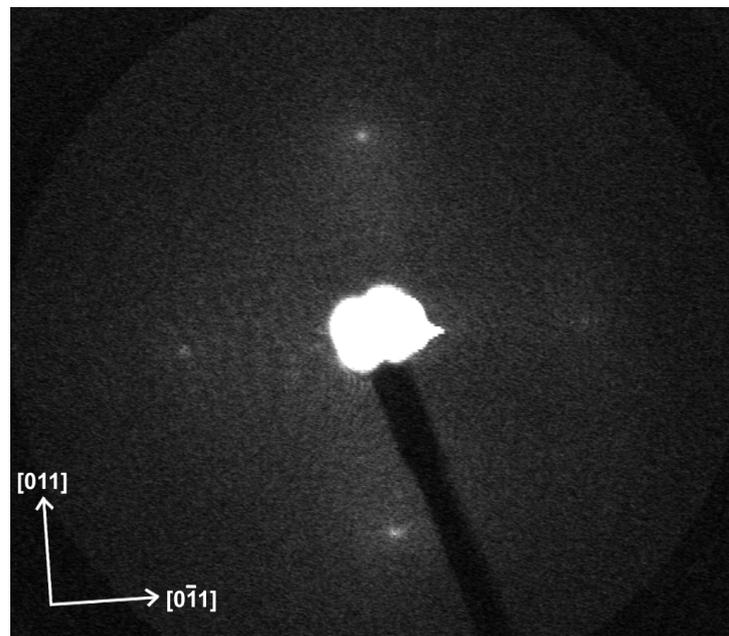
---

### 4.1.3 Rekonstruktion der GaP-Oberfläche

---

In den vorherigen Abschnitten wurde ein erfolgreiches Verfahren zur Reinigung der *GaP*-Halbleiteroberfläche aufgezeigt. Ausgehend von der sauberen Oberfläche stellt sich nun die Frage nach der Kristallstruktur. LEED-Aufnahmen, die nach dem Ätzen mit Salzsäure gemacht wurden, zeigten zunächst keinerlei Signal. Die Gründe hierfür liegen zum einen in der Restverunreinigung durch Kohlenstoff und Sauerstoff (siehe Abbildung 4.1), welche die Ordnung an der Oberfläche stören. Zum anderen wird diese im Vergleich zur ausgeheilten Oberfläche durch den Ätzvorgang zusätzlich angeraut. Sogar nach einem Ausheilschritt nach dem Ätzen waren keine LEED-Signale zu beobachten.

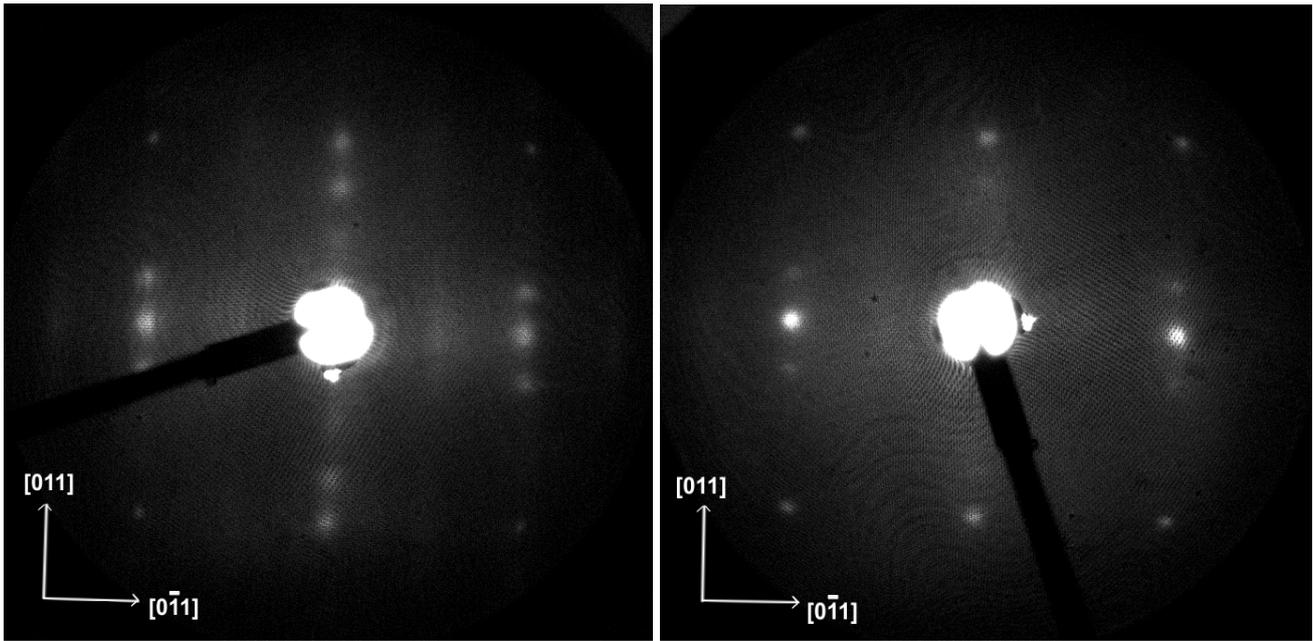
Die ersten Messungen, die zumindest ein schwaches Beugungsmuster aufwiesen, waren Proben, die zusätzlich zur Säurebehandlung noch zweimal gesputtert und annealt wurden. Abbildung 4.7 zeigt eine solche Messung:



**Abbildung 4.7:** LEED-Aufnahme bei 60 eV Elektronenenergie einer geätzten und zweimal gesputterten und annealten Probe. Schwach erkennbar sind vier Punkte, die auf eine (1x1)-Orientierung hindeuten.

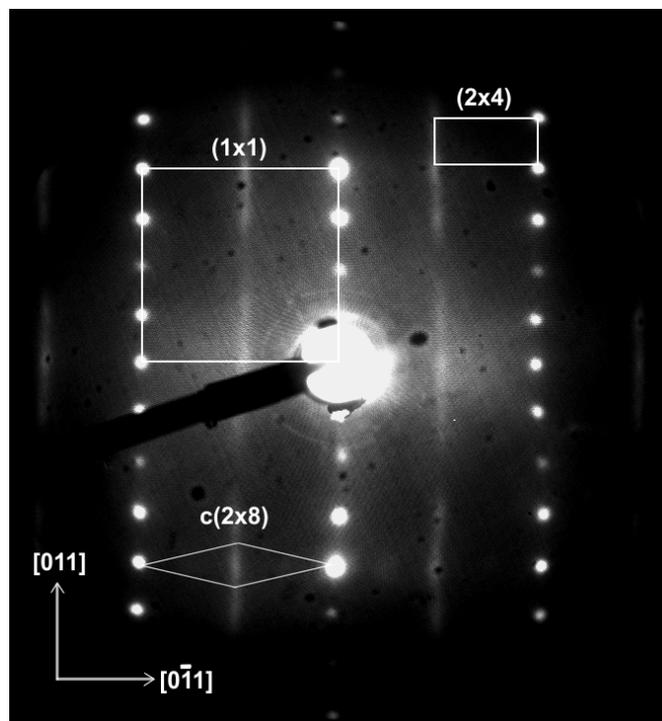
Die in [100]-Richtung orientierte Probe wurde hier für 30 min bei 500 V Beschleunigungsspannung mit Argonionen bombardiert und anschließend für jeweils eine Stunde bei 515°C getempert. Das Ergebnis, nach der bei 60 eV Elektronenenergie gemachten Aufnahme, ist eine (1x1)-Orientierung des kubischen Einkristalls, die sich allerdings kaum vom Hintergrundrauschen abhebt. Die Wahl der Temperatur orientierte sich dabei im Rahmen des Fehlers der Temperaturmessung an den Vorgaben aus [80], worin dargestellt wird, dass bei Indiumphosphid mit Annealingtemperaturen von 512°C (785 K) eine phosphorreiche Oberfläche mit einer (2x4)-Rekonstruktion zu erwarten ist. Wie weiter oben erwähnt, kommt es bereits bei Temperaturen ab 450°C zur Desorption von Phosphor. Dies bestätigen auch die XPS-Messungen, welche auf eine Galliumterminierung schließen lassen. In den hier gemachten Untersuchungen war es allerdings nicht möglich, bei niedrigeren Temperaturen oder Ausheilzeiten von weniger als einer Stunde ein LEED-Bild zu erhalten oder eine Phosphorterminierung nachzuweisen.

Im Folgenden wurde deshalb dazu übergegangen, die Ordnung an der Oberfläche zu verbessern, indem die Sputterzeiten auf jeweils 10 min reduziert und die Ausheiltemperaturen erhöht wurden. Abbildung 4.8 zeigt die LEED-Aufnahmen zweier *GaP*-Proben, die beide jeweils zweimal gesputtert und bei 550°C für insgesamt zwei Stunden ausgeheilt wurden. Die Probe im linken Bild wurde vorher zusätzlich mit Salzsäure geätzt.



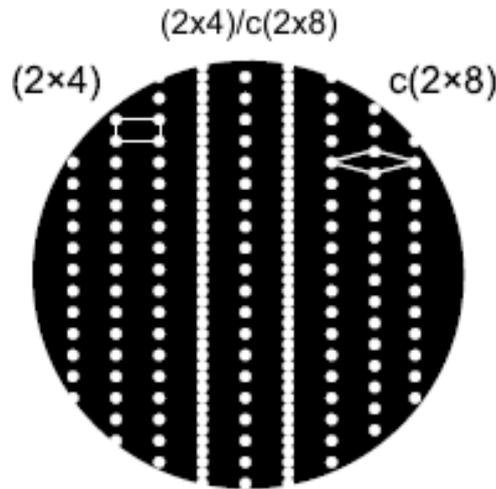
**Abbildung 4.8:** LEED-Aufnahmen bei  $54\text{ eV}$  und  $56\text{ eV}$  zweier gesputterter und bei  $550^\circ\text{C}$  annealierter Proben. Die Probe links wurde vor den zwei Sputter-Anneal-Zyklen mit Salzsäure geätzt.

Die Unterschiede bezüglich der Ordnung sind für die beiden Präparationsarten kaum auszumachen. In beiden Fällen ist dieselbe Anzahl an Beugungsreflexen einer nicht vollständig rekonstruierten Oberfläche mit einem vergleichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnis erkennbar. Die geringfügige Variation der Intensitäten beruht auf der um  $2\text{ eV}$  verschiedenen Elektronenenergie.



**Abbildung 4.9:** LEED-Aufnahme bei  $50\text{ eV}$  der  $(2\times 4)/c(2\times 8)$ -Rekonstruktion einer zweimal gesputterten und annealenden Probe (vgl. [84], [85], [80], [81]). Darin ist die  $(1\times 1)$ -Einheitszelle zusammen mit den Überstrukturreflexen der  $(2\times 4)$ - und der  $c(2\times 8)$ -Rekonstruktion eingezeichnet. Die Probe wurde im ersten Schritt  $1\text{ h}$ , im zweiten  $1,5\text{ h}$  bei  $650^\circ\text{C}$  ausgeheilt.

Bei der LEED-Aufnahme in Abbildung 4.9 wurde die Ausheiltemperatur erneut erhöht, und zwar auf schließlich  $650^{\circ}\text{C}$ , und es wurde für insgesamt  $2,5\text{h}$  geheizt. Das Ergebnis ist eine vollständige  $(2\times 4)/c(2\times 8)$ -Rekonstruktion, wie dies für galliumreiche Oberflächen zum Beispiel in [84], [81] und [80] gezeigt wird. In der Nomenklatur (Woodsche Notation) steht das „c“ dabei für eine zentrierte Anordnung. Neben den scharfen Beugungsreflexen sind entlang der  $[011]$ -Richtung Überstruktureflexe der  $2x$ -Periode als verwischte Streifen erkennbar. Dies ist auf eine Überlagerung der  $(2\times 4)$ - mit der  $c(2\times 8)$ -Struktur zurückzuführen (siehe hierzu [85]):



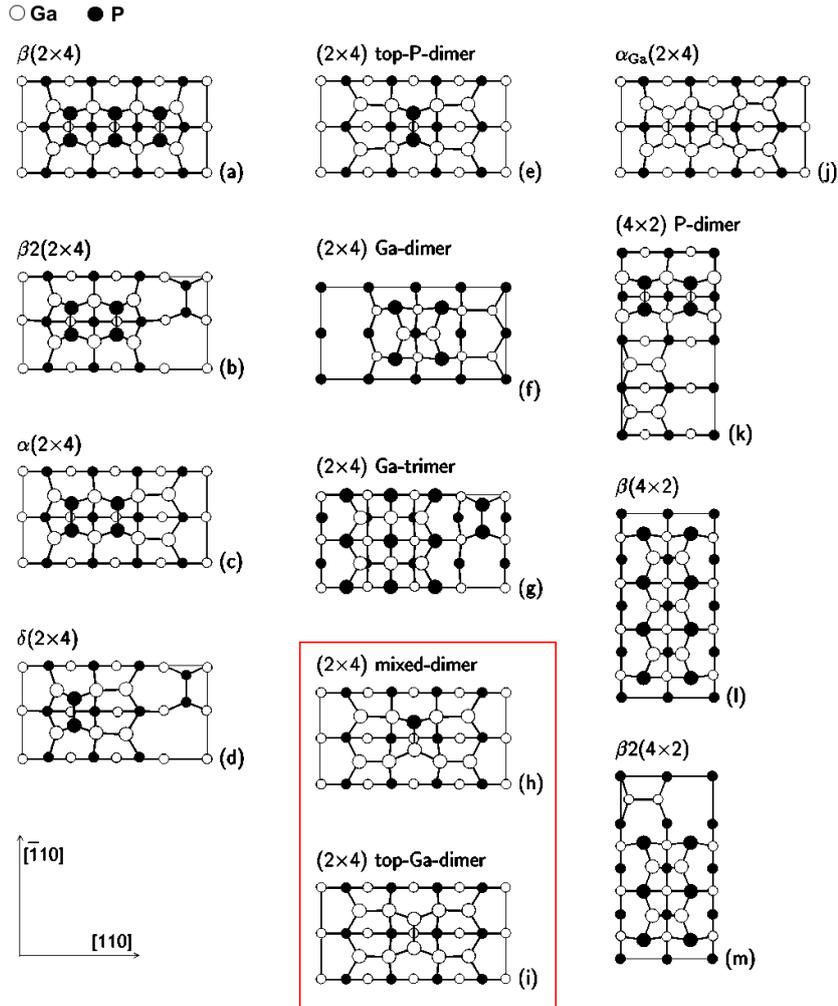
**Abbildung 4.10:** Schema der Überlagerung der  $(2\times 4)$ - mit der  $c(2\times 8)$ -Rekonstruktion (aus [85]). Links ist die  $(2\times 4)$ -, rechts die  $c(2\times 8)$ -Rekonstruktion dargestellt. Der mittlere Bereich zeigt die Überlagerung der beiden Rekonstruktionen.

Wie im obigen Schema dargestellt kommt es bei der Überlagerung beider Strukturen zu sehr dicht beieinander liegenden Reflexen. Das rührt daher, dass zwar die  $4x$ -Perioden beider Strukturen deckungsgleich aufeinander liegen, die zentrierten Reflexe der  $8x$ -Periode aber zwischen denen der  $2x$ -Periode auftreten. Im LEED-Bild erzeugt dies den Eindruck von Streifen. Bezogen auf den Realraum handelt es sich in beiden Fällen um dieselbe Struktur, die sich nur durch zwei mögliche Anordnungen der Strukturelemente unterscheidet. In [85] wird dies sehr ausführlich für rekonstruierte  $\text{GaAs}(001)$ -Oberflächen mittels LEED-Aufnahmen und Rastertunnelmikroskopie (STM) beschrieben. In der Literatur ist es aber üblich, die einfache Notation  $(2\times 4)$  zu verwenden, was im Folgenden auch hier übernommen wird.

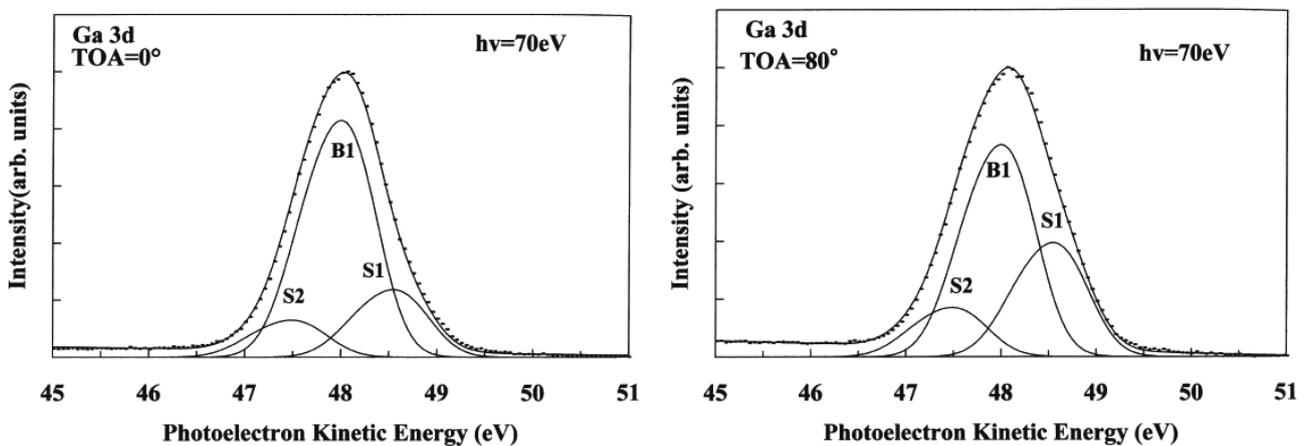
In [80] wurde basierend auf DFT-LDA-Rechnungen (engl.: density-functional theory in local-density approximation) die Realraumstruktur der relaxierten  $(2\times 4)$ -Oberfläche berechnet. Die Ergebnisse wurden in [86] durch hochaufgelöste STM-Aufnahmen untermauert. Die möglichen Strukturen, welche aus dem LEED-Bild abzuleiten sind, zeigt die Abbildung 4.11.

Von den dargestellten Strukturen sind demnach die mit dem Gallium-Phosphor-Dimer (mixed-dimer Skizze h.) oder die mit dem Gallium-Gallium-Dimer (top-Ga-dimer Skizze i.) die energetisch günstigsten. Aufgrund des vergleichbaren Verhältnisses von Gallium zu Phosphor der hier präsentierten Ergebnisse gegenüber den genannten Quellen ist anzunehmen, dass auch bei den hier gezeigten Proben diese Strukturen vorhanden sind.

In [81] wurden an den  $(2\times 4)$ -rekonstruierten Oberflächen winkelabhängige Photoelektronenspektroskopiemessungen vorgenommen. Dabei wurden bei Messungen unter verschiedenen Emissionswinkeln zwei Oberflächen- und eine Volumenkomponente identifiziert (siehe Abbildung 4.12). Letztere entspricht dem Gallium-Phosphor-Verbindungspeak (B1), während für die Komponente bei höheren Bindungsenergien (S2) angenommen wird, dass es sich um Galliumatome mit einer Dreifachbindung an der Oberfläche handelt. Die Oberflächenspezies bei niedrigeren Bindungsenergien (S1) ist der Verbindung von Gallium mit Gallium zuzuschreiben. Dies ist laut [81] wiederum ein eindeutiger Hinweis auf das mixed- bzw. das top-Ga-dimer. Zu größeren Winkeln hin steigt dessen Anteil von 20% auf 30%.

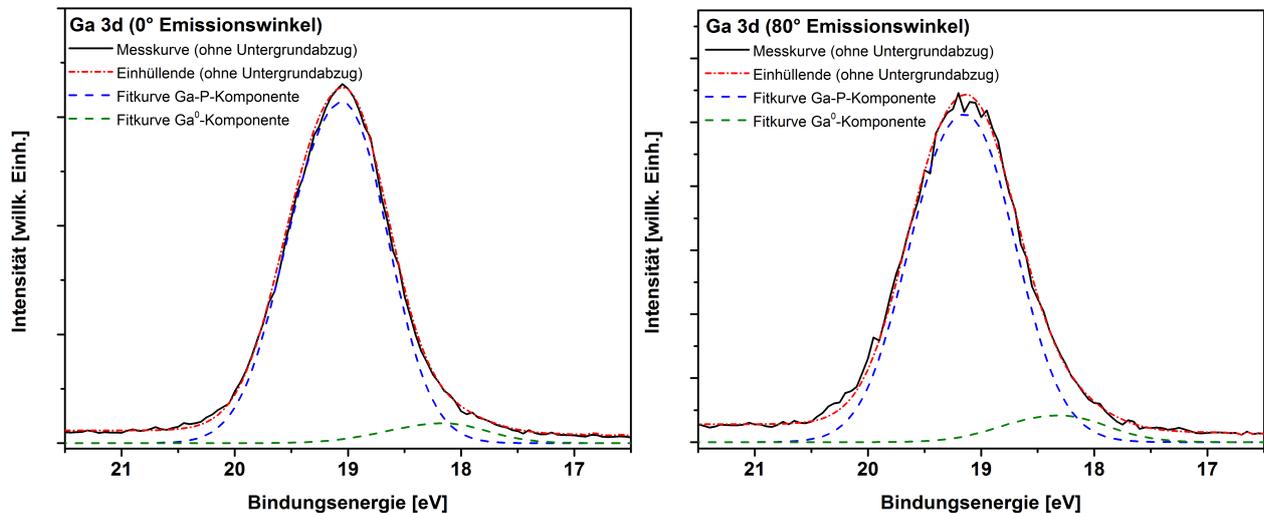


**Abbildung 4.11:** DFT-LDA-Berechnungen der  $(2 \times 4)$ -rekonstruierten  $GaP(001)$ -Oberflächen (Anmerkung: aus Symmetriegründen ist die  $(100)$ -Ebene gleichzusetzen mit der  $(010)$ -,  $(001)$ -,  $(\bar{1}00)$ -,  $(0\bar{1}0)$ - und  $(00\bar{1})$ -Ebene aus [80]. Die für die galliumreiche Oberfläche stabilsten Formen mit entweder dem Ga-mixed-dimer (h.) oder dem top-Ga-dimer (i.) sind rot markiert.



**Abbildung 4.12:** PES-Messungen an einer  $GaP$ -Probe in  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion aus [81]. Die angepassten Kurven zeigen zwei Oberflächenkomponenten (S1 und S2) und eine Volumenkomponente (B1), die unter verschiedenen Emissionswinkeln (engl.:take-off angle, TOA) gemessen wurden.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.13 die XPS-Messung unter verschiedenen Emissionswinkeln der rekonstruierten *GaP*-Probe. Auch hier findet sich eine *Ga*-Komponente entsprechend der S1 im obigen Bild, die mit zunehmendem Winkel von  $(5,7 \pm 2,9)\%$  bei  $0^\circ$  auf  $(8,5 \pm 5,6)\%$  bei  $80^\circ$  um denselben Faktor von 1,5 zunimmt.



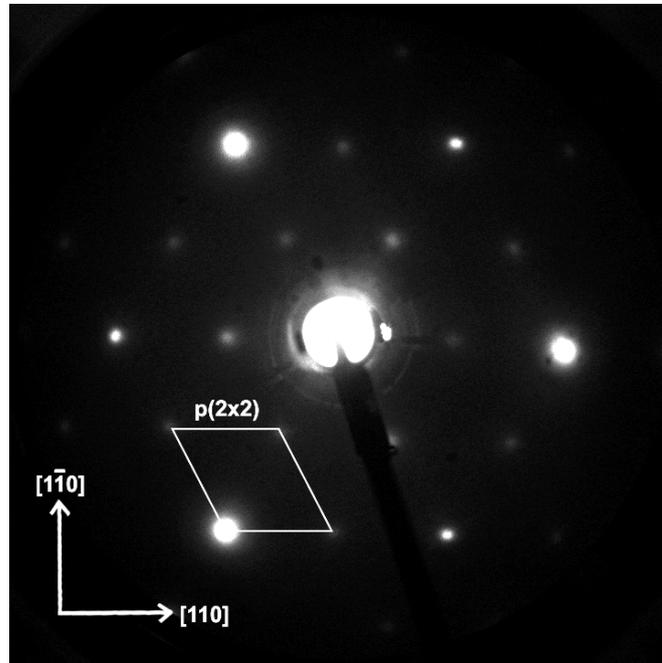
**Abbildung 4.13:** XPS-Messungen an einer *GaP* (100)-Probe in  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion. Deutlich erkennbar ist eine zweite Spezies, die mit zunehmendem Emissionswinkel augenscheinlich anwächst. Dies entspricht nach [81] dem *Ga-Ga*-Verbindungspeak. Die Messung wurde mit  $Al_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, weshalb die Intensität der  $Ga^0$ -Komponente wesentlich geringer ist als im obigen Fall.

Aufgrund des hohen Fehlers für die Bestimmung der Flächen von über 65% bei der Messung unter  $80^\circ$  Emissionswinkel kann dies jedoch nicht als signifikant angenommen werden. Zudem konnte die zweite Spezies S2 hier nicht nachgewiesen werden. Dies lässt sich vor allem darauf zurückführen, dass durch die wesentlich höhere Anregungsenergie ( $1487\text{ eV}$  statt  $70\text{ eV}$ ) die Messung trotz großer Emissionswinkel nicht oberflächensensitiv genug ist. Die Informationstiefen bei den *Ga 3d*-Peaks nach Gleichung 3.20 ergeben für die XPS-Messungen einen Wert von  $91,2\text{ \AA}$  bei  $0^\circ$  bzw.  $15,8\text{ \AA}$  bei  $80^\circ$  und für die Messungen mit  $70\text{ eV}$  Anregungsenergie einen Wert von  $13,4\text{ \AA}$  bei  $0^\circ$  bzw.  $2,3\text{ \AA}$  bei  $80^\circ$ . Überdies war es entsprechend den Vorgaben aus [81] nicht möglich, eine weitere Komponente im Phosphorspektrum zu beobachten.

Kritisch muss hier allerdings betrachtet werden, dass eine Zunahme von 20% auf 30%, wie in [81] beschrieben wird, für eine direkt an der Oberfläche liegende Spezies deutlich zu gering ist. Bei einem Emissionswinkel von  $80^\circ$  sollte ein Oberflächensignal gegenüber einer Messung bei  $0^\circ$  um ca. einen Faktor von vier zunehmen. Dies ist sowohl nach Quelle [81] als auch nach der hier gemachten Messung eindeutig nicht der Fall. Die Interpretation der  $Ga^0$ -Komponente als reine Oberflächenspezies alleine aufgrund der XP-Spektren ist somit nicht tragbar. Jedoch kann von einer oberflächennahen Spezies ausgegangen werden, denn zumindest die Zunahme der S1-Spezies in Abbildung 4.12 zu größeren Winkeln hin und damit zu höherer Oberflächensensitivität sollte im Rahmen des Fehlers signifikant sein. Leider wird in der genannten Quelle kein Fehler zur Auswertung der Spektren angegeben.

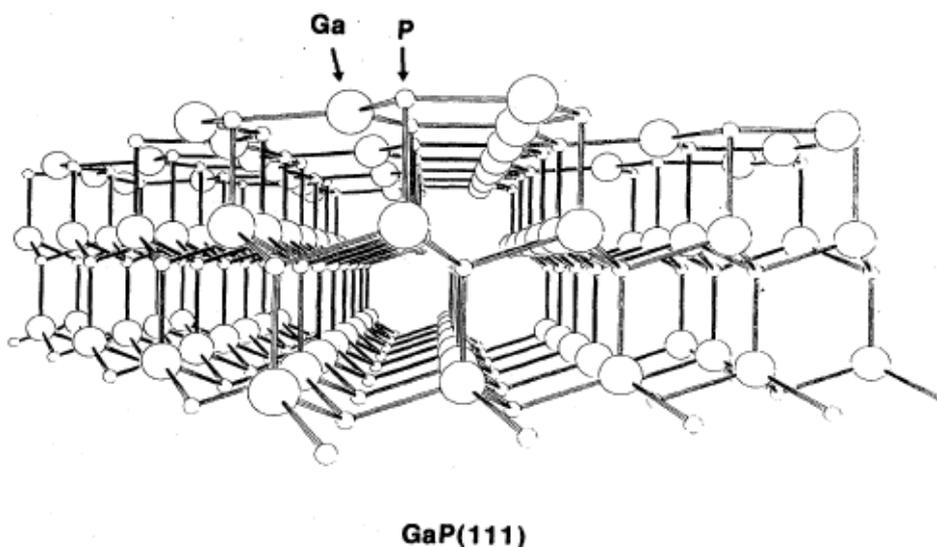
Die Präparation der *GaP*-Oberfläche in [81] wurde in sehr ähnlicher Weise wie hier durch Sputter-Anneal-Zyklen vorgenommen. Die dazu gemachten LEED-Aufnahmen zeigen dabei dieselbe Rekonstruktion mit vergleichbaren Intensitäten der Beugungsreflexe. Zusätzlich wurden dort STM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung der Oberfläche dargestellt. Anhand dieser Aufnahmen lassen sich durchaus Rückschlüsse auf eine Galliumterminierung in einer Mixed-Dimer- bzw. Top-Dimer-Struktur ziehen. Das in Abbildung 4.12 gemessene Oberflächensignal S1 ist damit zumindest teilweise der Terminierung zuzuschreiben. Wegen der Gleichartigkeit der Ergebnisse mit jenen, die in dieser Arbeit gemachten LEED- und XPS-Aufnahmen, kann angenommen werden, dass dies trotz des hohen Fehlers bei der Bestimmung der Komponenten auch für die hier vorliegenden Proben gilt.

In gleicher Weise wie die  $GaP(100)$ -Proben wurden auch in  $[111]$ -Richtung orientierte Proben mittels Sputtern und Ausheilen bei  $650^\circ C$  präpariert. Hier liegt ebenso eine Galliumterminierung vor, die ein nahezu gleiches Gallium-zu-Phosphor-Verhältnis hat, wie weiter oben für die  $[100]$ -Richtung (siehe Abbildung 4.6) berechnet wurde. Abbildung 4.14 zeigt die LEED-Aufnahme bei  $50 eV$  der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der galliumterminierten Oberfläche, wie sie auch in [87] und [88] beschrieben wird. Das „p“ steht in diesem Fall für „primitiv“.



**Abbildung 4.14:** LEED-Aufnahme bei  $50 eV$  der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion einer in  $[111]$ -Richtung orientierten  $GaP$ -Probe (vgl. [87], [88]). Eingezeichnet ist darin die  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur.

In [88] wurde die Realraumstruktur anhand der  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mittels sogenanntem intensitätsintegriertem LEED (engl.: integrated intensity vs. voltage, IV-LEED) bestimmt. Die Ergebnisse lassen dabei auf eine  $Ga-P$ -Doppelschicht schließen, in der jedes vierte Galliumatom fehlt. Die folgende Abbildung zeigt schematisch diese Struktur:



**Abbildung 4.15:** Schema der  $GaP(111)$ -Oberfläche in der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus [88].

---

Eine solche Oberfläche, wie sie in Abbildung 4.15 dargestellt wird, ist nahezu komplett relaxiert. Die Bindungen in der ersten Monolage sind dabei eine Mischung aus  $sp^2$ - $p$ -Hybridorbitalen zwischen den Gallium- und Phosphoratomen, was einer ungesättigten Bindung senkrecht zur Oberfläche entspricht. Dies sorgt sogar noch stärker als bei der  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion der  $GaP$  (100)-Oberflächen, bei der mindestens zwei Dangling Bonds existieren, für eine Passivierung und macht sie damit theoretisch etwas weniger anfällig für zum Beispiel die Oxidation. Ein solches Verhalten konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Oberflächen zeigten in den XP-Spektren nach den CV-Messungen einen ähnlichen Oxidationsgrad wie die in  $[100]$ -Richtung orientierten Proben. Die Oxidation hängt dabei wesentlich stärker vom verwendeten Elektrolyten und der an der photoelektrochemischen Zelle angelegten Spannung ab als von der Rekonstruktion.

Für die hier gezeigten Messungen bleibt dennoch festzuhalten, dass die oben beschriebenen Rekonstruktionen, nach den XPS- und LEED-Messungen zu urteilen, vollkommen reproduzierbar sind. So kann für alle in Abschnitt 4.3 untersuchten Proben davon ausgegangen werden, dass die  $GaP$ -Substrate beim Ausschleusen aus dem UHV je nach Orientierung identisch rekonstruiert sind.

## 4.2 Physikalische und elektrochemische Abscheidung von Deckschichten

Dieses Teilkapitel gibt einen Überblick zu den verschiedenen Prozessen der auf das gereinigte und rekonstruierte *GaP*-Substrat abgeschiedenen dünnen Schichten.

### 4.2.1 Gesputterte Schichten auf GaP

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels RF-Magnetron-Sputtern Schichten von *ZnO*, *SnO<sub>2</sub>* und *GaN* auf dem zuvor nach Unterabschnitt 4.1.2 präparierten *GaP*-Substrat abgeschieden (siehe Abbildung 4.16).

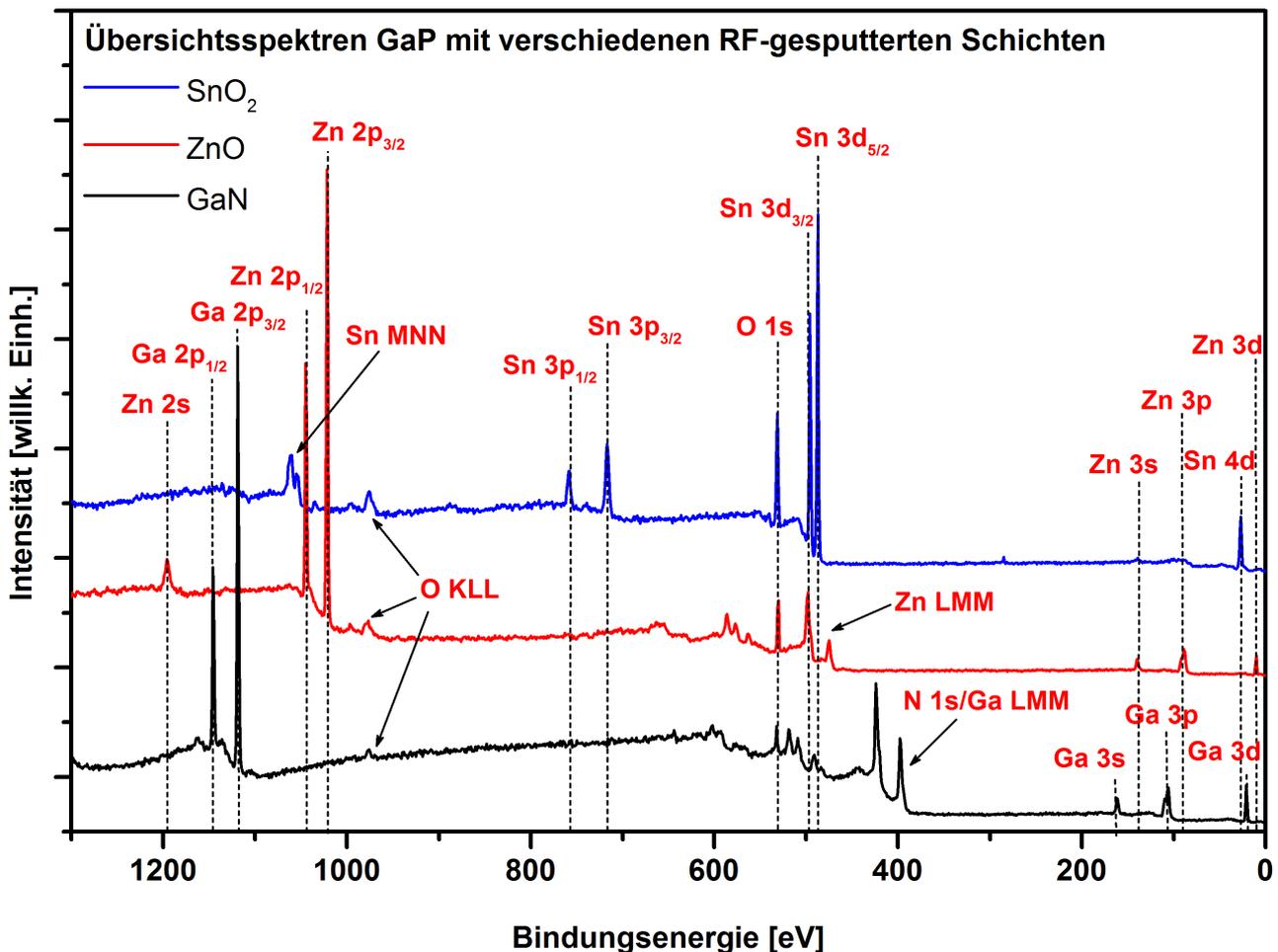


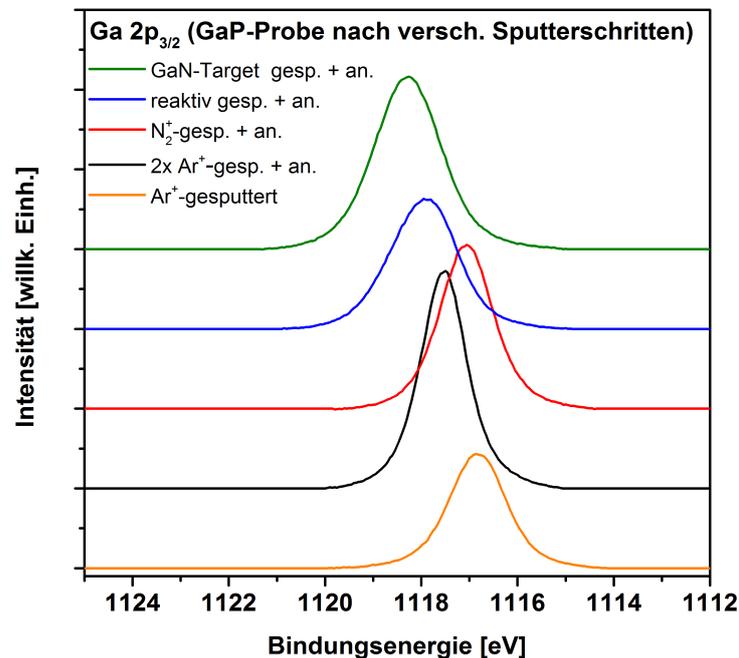
Abbildung 4.16: Übersichtsspektren verschiedener *GaP*-Proben mit unterschiedlich aufgesputterten Schichten.

Die Zinkoxid- und Zinndioxydschichten wurden mittels Targets, die Galliumnitridschichten teils mittels Targets, teils durch reaktives Sputtern generiert. Die Prozessparameter bei der Deposition von den Sputtertargets waren: ein Gemisch von Argon- und Stickstoffgas im Verhältnis von eins zu eins bei einem Prozessdruck von ca. 0,05 mbar für 10-30 min bei einer Leistung des RF-Generators von 5-15 W. Insofern nicht anders erwähnt, wurde bei Raumtemperatur abgeschieden. Der reaktive Prozess wurde mit 100% Stickstoffgas bei demselben Druck und ebenfalls 5 W Leistung vorgenommen. Hierbei wurden lediglich die Zeiten variiert (siehe z.B. Unterabschnitt 4.3.4 Tabelle 4.1 und 4.2).

In dieser Arbeit wurden vor allem die Grenzflächen zwischen der *GaN*-Schicht und dem Substrat eingehender untersucht, wobei verschiedene Verfahren zur Abscheidung verwendet wurden und dazu wesentlich mehr Versuchsreihen gemacht wurden. Bei einigen Proben erfolgte vor der Präparation durch

reaktives Sputtern zur Erzeugung der *GaN*-Schicht ein zusätzlicher Sputterzyklus analog zu der in Unterabschnitt 4.1.2 beschriebenen Vorgehensweise, bei der anstatt des Argongases Stickstoffgas verwendet wurde. Dieses „ $N_2^+$ -Ionenstrahl-sputtern“ diente dazu, die Oberfläche vor der weiteren Präparation zu passivieren, da nach dem reaktiven Prozess immer eine geringe Menge Sauerstoff detektiert werden konnte. Bei Verwendung des *GaN*-Sputtertargets war sogar eine noch stärkere Intensität der Sauerstofflinien zu erkennen (siehe Abbildung 4.16), weshalb im späteren Verlauf davon abgesehen wurde, direkt mittels Target auf das *GaP*-Substrat abzuschneiden. Durch die schrittweise Vorbehandlung mit  $N_2^+$ -Ionenstrahl-sputtern und reaktivem Sputtern gelang es aber schließlich, vollkommen reine *GaN*-Schichten zu erzeugen.

In den Abbildungen 4.17 - 4.20 sind die *Ga 2p*-, *Ga 3d*- und *N 1s*-Spektren einer *GaP*-Probe gezeigt, die nacheinander  $N_2^+$ -ionenstrahl-, reaktiv und mit *GaN*-Target gesputtert wurde. Nach jedem Sputterschritt wurde die Probe zusätzlich bei  $650^\circ\text{C}$  für 1 h ausgeheilt, um eine möglichst homogene Schicht zu gewährleisten und eventuell physisorptiv gebundene Reaktanten abzdampfen.

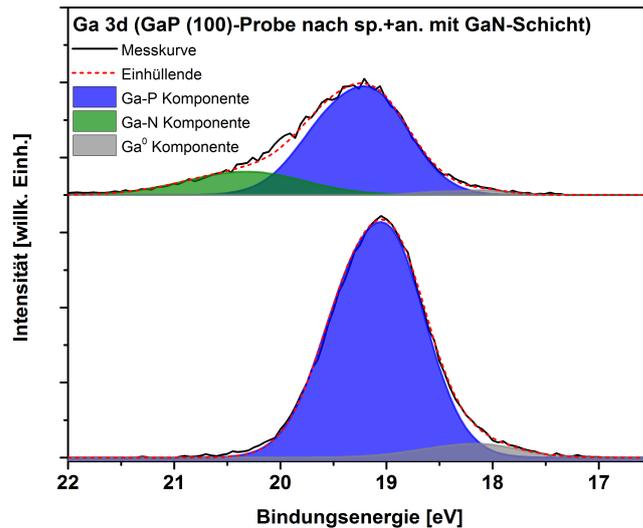


**Abbildung 4.17:** XPS-Messung der *Ga 2p*-Spektren einer *GaP*-Probe. Der Graph zeigt die Spektren nach den verschiedenen Präparationsschritten, beginnend mit der  $Ar^+$ -gesputterten Oberfläche (orangefarbene Kurve), gefolgt von der zweimal gesputterten sowie annealten und damit sauberen und rekonstruierten Oberfläche (schwarze Kurve). Anschließend wurde die Probe per  $N_2^+$ -Ionenstrahl (rote Kurve), reaktiv (blaue Kurve) und *GaN*-gesputtert (grüne Kurve) und jeweils 1 h ausgeheilt.

In Abbildung 4.17 ist deutlich die Verschiebung der einzelnen Peaks zueinander zu erkennen. Zunächst fällt dabei auf, dass die (schwarze) Kurve der sauberen und annealten Oberfläche zu leicht höheren Bindungsenergien als die Kurven nach dem Argon- bzw. Stickstoffionenstrahl-sputtern (orange bzw. rot) verschoben ist. Dieser Trend wurde in allen Messungen nach dem Ausheilschritt beobachtet.

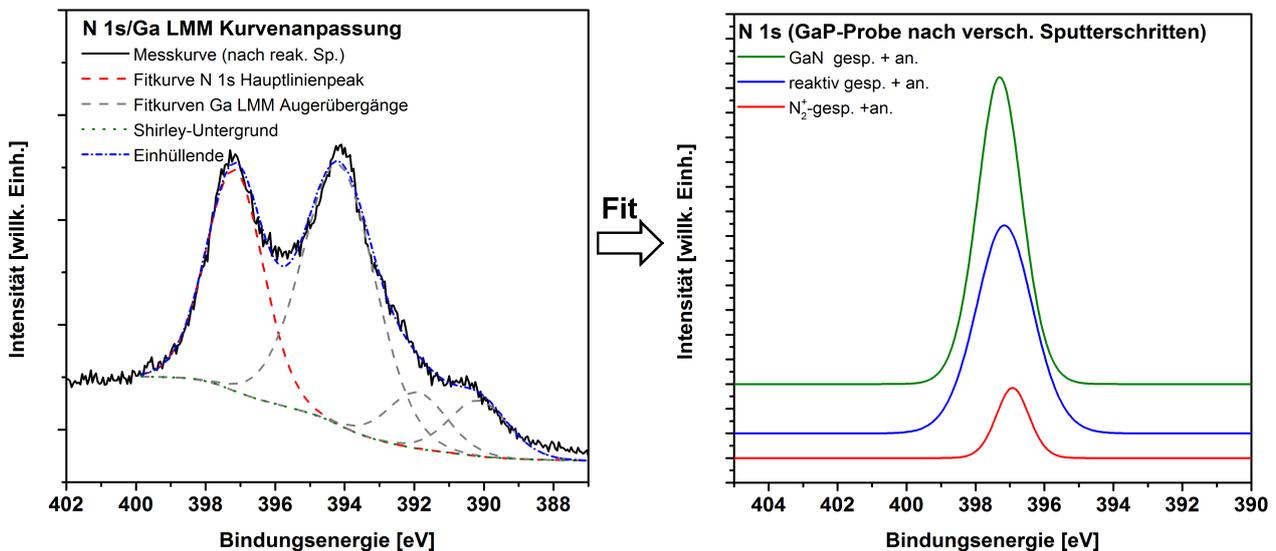
Zwar liegt die Position im Rahmen des Fehlers noch im Bereich des *Ga-P*-Verbindungspeaks bei ca.  $(1116,8 \pm 0,4) \text{ eV}$ , sie lässt aber dennoch Rückschlüsse auf den Einfluss der Bandverbiegung der Halbleiteroberfläche zu. Die Raumladungszone hat nach Tabelle 2.1 für das p-dotierte *GaP* eine Ausdehnung von etwa  $25 \text{ nm}$ . Der wesentlich oberflächensensitivere *Ga 2p*-Peak ist wegen der stärkeren Bandverbiegung nahe der Oberfläche daher deutlicher zu höheren Bindungsenergien verschoben als beispielsweise der *Ga 3d*-Peak (siehe Abbildung 4.18).

Aufgrund der geringen Menge adsorbierten Stickstoffs nach dem  $N_2^+$ -Ionenstrahl-sputtern, wie im *N 1s*-Graphen der Abbildung 4.19 (rote Kurve) zu erkennen ist, kann keine chemische Verschiebung im zugehörigen *Ga 2p*<sub>3/2</sub>-Peak (rote Kurve in Abbildung 4.17) zu höheren Bindungsenergien festgestellt werden,



**Abbildung 4.18:** XPS-Messung der *Ga 3d*-Spektren einer sauberen und rekonstruierten sowie einer durch reaktives Sputtern nitrierten *GaP*-Probe; die einzelnen Komponenten wurden wie in Unterabschnitt 4.1.3 bestimmt. Die Messung oben zeigt dabei die *GaP*-Probe mit einer *GaN*-Deckschicht. Die untere Messung entspricht derjenigen aus Abbildung 4.13 links.

wie es für den *Ga-N*-Verbindungspeak zu erwarten wäre. Steigt die Bedeckung mit *GaN*, so ist im *Ga 3d*-Spektrum (siehe Abbildung 4.18 oben) eine eindeutig ausgeprägte Schulter bei etwa 20,4 eV sichtbar, welche dem *Ga-N*-Verbindungspeak entspricht. Eine solche Schulter wird im *Ga 2p*-Spektrum jedoch nicht beobachtet. Hier ist der gesamte Signalverlauf zu höheren Bindungsenergien verschoben (blaue und grüne Kurve in Abbildung 4.17). Im *Ga 2p*-Spektrum ist somit nur die *GaN*-Komponente erkennbar. Daraus kann gefolgert werden, dass es sich um einen relativ scharfen Übergang vom *GaP*-Substrat zum *GaN*-Adsorbat handelt, da bei einem fließenden Übergang oder einer Durchmischung auch anteilig Komponenten von *GaP* im *Ga 2p*-Spektrum nachzuweisen sein müssten.



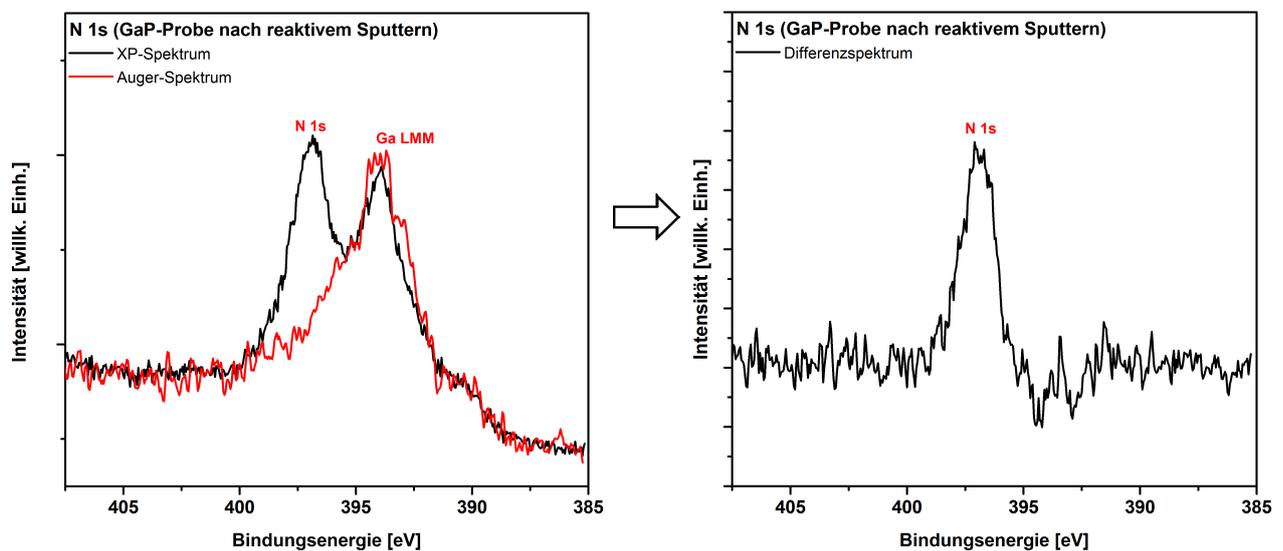
**Abbildung 4.19:** XPS-Messung der *N 1s*-Spektren einer nitrierten *GaP*-Probe; links ist das gemessene Spektrum der reaktiv gesputterten Probe mit dem *N 1s*-Peak (rot gestrichelte Fitkurve) und den überlappenden Auger-Linien des *Ga LMM*-Übergangs (grau gestrichelte Fitkurven) zu sehen. Die rechte Graphik zeigt die berechneten *N 1s*-Fitkurven nach dem Abzug von Untergrund und Auger-Linien für die drei Nitridierungsschritte.

Um weiterführende Aussagen zur Zusammensetzung der *GaN*-Schicht treffen zu können, ist neben den *Ga 2p*- und *3d*- auch die Messung der *N 1s*-Rumpfniveaulinien von Bedeutung. Bei der Verwendung der

$Al_{K\alpha}$ -Anregungsenergie, wie sie bei den vorhandenen Messungen benutzt wurde, stellt sich allerdings eine Schwierigkeit beim Messen des  $N\ 1s$ -Rumpfniveaus dar: Dieses überlappt stark mit den  $Ga\ LMM$ -Auger-Linien (siehe Abbildung 4.19 links), weshalb die saubere Trennung der einzelnen Linien sowie die Kurvenanpassung mit einem gesteigerten Fehler behaftet sind.

Eine Angabe des Stickstoffgehalts anhand dieser XPS-Daten ist daher recht unsicher. Trotzdem lässt sich rein qualitativ erkennen, dass der Stickstoffgehalt der reaktiv gesputterten gegenüber der  $N_2^+$ -ionenstrahlgesputterten Oberfläche deutlich erhöht ist. Der Unterschied zwischen der reaktiv und der  $GaN$ -gesputterten Oberfläche ist allerdings kaum auszumachen und aufgrund des relativ hohen Fehlers hier nicht signifikant.

Eine Möglichkeit, um dieses Problem zu umgehen, ohne eine andere Röntgenquelle benutzen zu müssen, ist die Aufnahme eines Auger-Elektronenspektrums im selben Bindungsenergiebereich. Dies ist in der unteren Abbildung auf der linken Seite dargestellt. Zieht man nun das Auger-Spektrum vom XP-Spektrum ab und führt weiter die Untergrundkorrektur durch, ergibt sich der Graph auf der rechten Seite. Dieser ist zwar ebenfalls mit einem gewissen Fehler behaftet, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für beide Messmethoden unterschiedlich ist. Dennoch bietet dieses Verfahren eine physikalisch sinnvolle Korrektur, da hier die Unsicherheiten bei der Ermittlung der Flächen unter den Signalpeaks deutlich geringer sind als bei numerischen Kurvenanpassung.



**Abbildung 4.20:** XPS- und AES-Messung der  $N\ 1s$ - und  $Ga\ LMM$ -Spektren einer reaktiv gesputterten  $GaP$ -Probe; nach Abzug des Auger-Spektrums (rote Kurve) im linken Graphen vom XP-Spektrum (schwarze Kurve) ergibt sich die  $N\ 1s$ -Rumpfniveaulinie des rechten Graphs.

Die AES-Methode stand leider erst sehr spät im Verlauf dieser Arbeit zur Verfügung, weshalb nur ein Teil der Daten auf diese Weise ausgewertet werden konnte.

## 4.2.2 Physikalische und elektrochemische Platinabscheidung

Aufgebracht wurde Platin als katalytisches Reaktionszentrum, an dem der Prozess der Wasserspaltung bevorzugt ablaufen sollte. Die Oberflächen des *GaP*-Substrats waren vor der Abscheidung entweder sauber und geordnet sowie bedeckt mit natürlichem Oxid oder sie waren nitridiert. Abbildung 4.21 zeigt ein solches Spektrum einer nitridierten *GaP*-Probe mit aufgedampftem Platin (siehe PVD-Prozess Unterabschnitt 3.4.2).

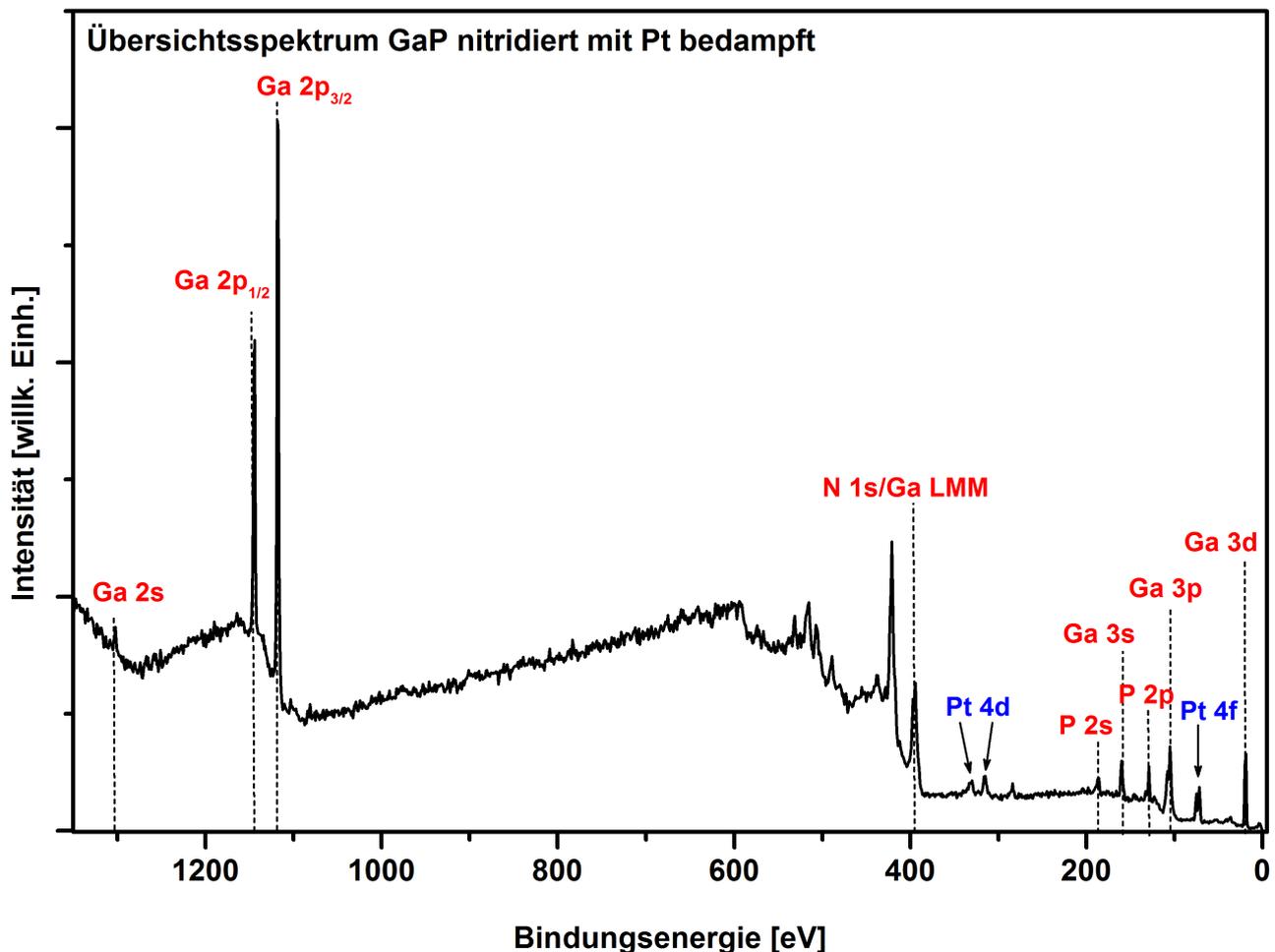
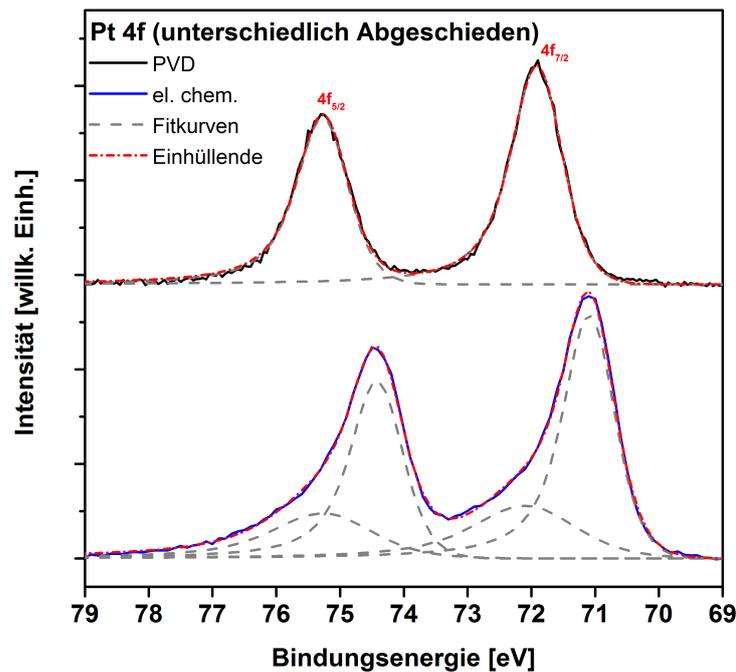


Abbildung 4.21: Übersichtsspektrum einer nitridierten *GaP*-Probe mit PVD Pt.

Für die elektrochemische Platinabscheidung wurde ein Elektrolyt, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 0,5 mM  $K_2PtCl_4$  (Kaliumtetrachloroplatinat) in 1 M Perchlorsäure, verwendet. Eingehend untersucht wurden die Abscheideprozesse auf den *GaP*-Oberflächen in [89] und [76].

In Abbildung 4.22 wird das *Pt 4f*-Spektrum einer *GaP*-Probe mit konventionell potentiostatisch und aus der Gasphase abgeschiedenem Platin dargestellt. Beide Spektren wurden auf dieselbe Intensität normiert. Da es sich hierbei um die Rumpfniveaulinien von Metallen handelt, zeigen die Kurvenformen aufgrund von Vielteilchenwechselwirkungen stark asymmetrische Kurvenformen. Solche Kurven können nicht mit dem üblichen Voigt-Profil, sondern müssen mit dem sogenannten „Doniach-Sunjic-Profil“ angepasst werden [90], das dem asymmetrischen Verhalten Rechnung trägt.

Es fällt auf, dass bei der elektrochemischen Abscheidung eindeutig zwei Spezies auftreten, während dies bei der Gasphasenabscheidung nicht der Fall ist. Neben der in beiden Spektren vorhandenen  $Pt^{2+}$ -Spezies bei etwa 72 eV für den *Pt 4f*<sub>7/2</sub>-Peak ist ein starkes Signal bei ca. 71 eV zu erkennen, welches von der energetischen Lage her einem intrinsischen Platinsignal  $Pt^0$  entspricht. Dies wurde bei allen



**Abbildung 4.22:** XPS-Messung der  $Pt\ 4f$ -Spektren einer  $GaP$ -Probe mit deponiertem  $Pt$  aus elektrochemischer und Gasphasenabscheidung; deutlich erkennbar ist, dass neben einer  $Pt^{2+}$ -Spezies bei etwa  $72\ eV$  für den  $Pt\ 4f_{7/2}$ -Peak in beiden Spektren bei der konventionellen potentiostatischen elektrochemischen Abscheidung zusätzlich ein starkes intrinsisches Signal bei  $71\ eV$  auftritt.

hier gemachten potentiostatischen Abscheidungen beobachtet. Es liegt nahe, dass die  $Pt^{2+}$ -Spezies die Verbindung zur Oberfläche darstellt, da sie in allen Spektren auftritt und zumindest im Falle der Gasphasenabscheidung zusätzliche Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Leider ist es bisher noch nicht gelungen, die genauere Natur des  $Pt^0$ -Signalpeaks zu ergründen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass bei der Elektrodeposition sich größere Inseln bilden, in denen hauptsächlich  $Pt-Pt$ -Bindungen vorherrschen, und das Platin so metallischen Charakter aufweist. Ex-situ-AFM-Aufnahmen scheinen diese These zu untermauern, da das aufgedampfte Platin hier eine wesentlich feinkörnigere und homogenere Verteilung zeigt als das elektrochemisch abgeschiedene.

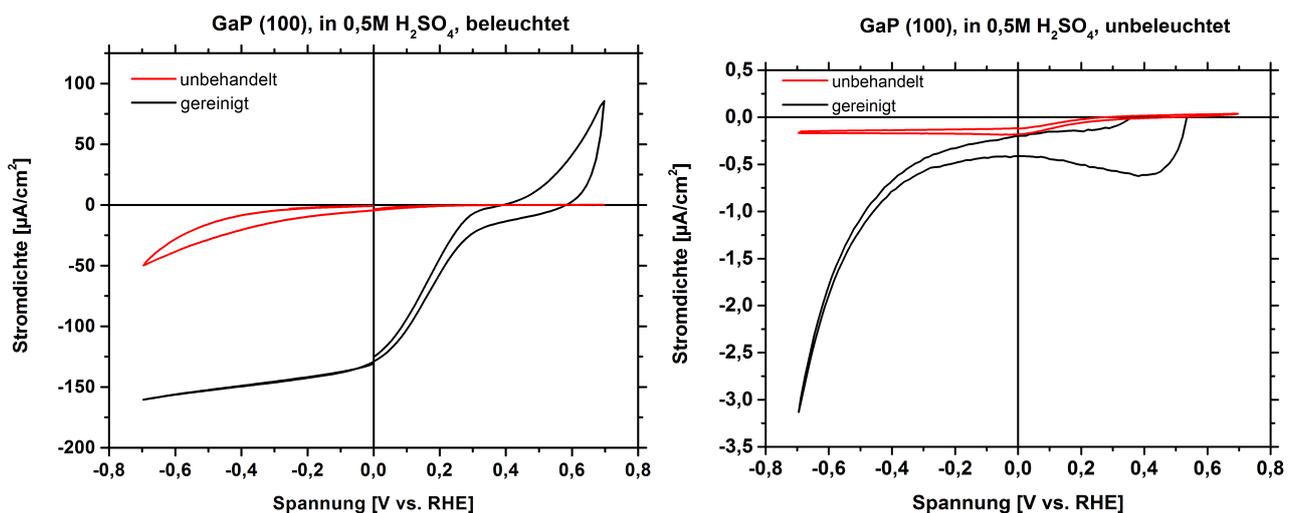
Der Einfluss von Platin auf die elektrochemische Zelle (siehe Unterabschnitt 4.3.5) bezieht sich in dieser Arbeit auf die Gasphasenabscheidung durch den Elektronenstrahlverdampfer. Hinsichtlich der Ergebnisse der elektrochemischen Abscheidung auf die  $GaP$ -Oberflächen, wie auch der AFM-Aufnahmen, sei in diesem Zusammenhang auf [76] und [89] verwiesen.

### 4.3 Performance der photoelektrochemischen Zelle

Im folgenden Abschnitt soll nun vornehmlich auf das Verhalten der elektrochemischen Zelle bei den Cyclovoltammetriemessungen eingegangen werden. Anzumerken ist dabei, dass jede im UHV präparierte Probe kurzzeitig Kontakt mit der Raumluft hatte, während sie in der Zelle montiert wurde. Ein kompletter In-situ-Aufbau, wie er im DAISY-Fun-Labor geplant ist, stand bis zum Ende dieser Arbeit leider noch nicht zur Verfügung. In einigen Fällen wurde die Probe nach dem Einbau in die Zelle mit konzentrierter Salzsäure gespült, um Adsorbate, die sich während des Transports und der Montage angesammelt hätten haben können, ggf. zu reduzieren. Da sich in den CV-Graphen jedoch kein signifikanter Unterschied zu den ungespülten Proben feststellen ließ, wurde im späteren Verlauf darauf verzichtet.

#### 4.3.1 Sauberes Galliumphosphid und Oberflächenzustände

In Abbildung 4.23 sind die gemessenen Kennlinien der unbehandelten gegenüber den gereinigten *GaP*-Oberflächen jeweils mit und ohne Beleuchtung dargestellt. Gereinigt bedeutet im Folgenden, dass die Proben, wie in Unterabschnitt 4.1.3 beschrieben wurde, zweifach gesputtert und ausgeheilt wurden und somit eine rekonstruierte Oberfläche zeigen. Beide Proben wurden mit einem Goldrückkontakt versehen.

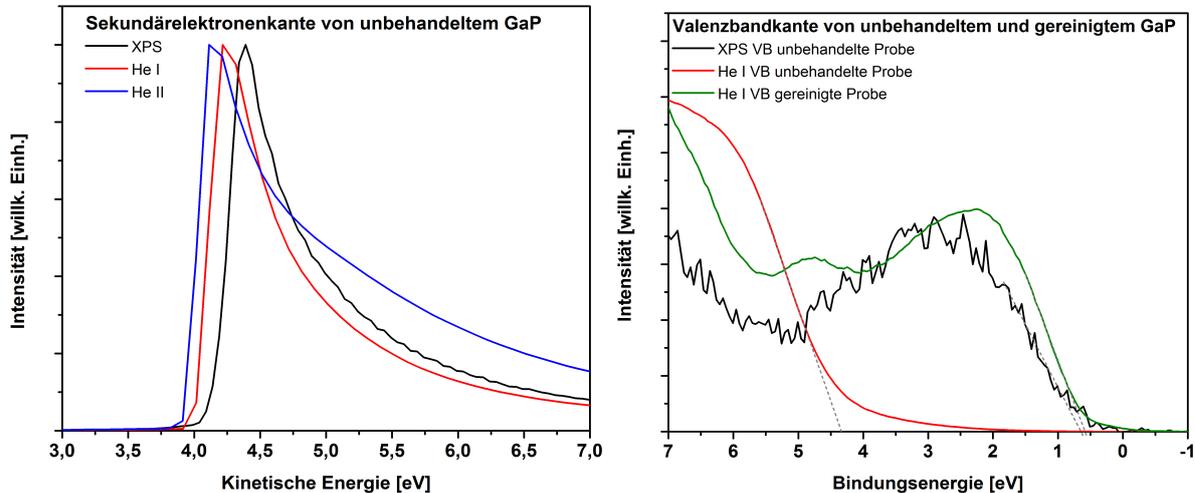


**Abbildung 4.23:** Cyclovoltammetriemessungen von unbehandeltem und gereinigtem *GaP*. Der Graph links zeigt die Kennlinie unter Beleuchtung, der rechts die Dunkelstromkurve. Zur besseren Kenntlichkeit sind im rechten Graphen nur die negativen Stromdichten der gereinigten Probe (schwarze Kurve) dargestellt.

Deutlich erkennbar ist im linken Graphen der wesentlich frühere Anstieg der Photostromdichte der gereinigten Probe, die bereits ab  $-0,1 \text{ V vs. RHE}$  in Sättigung geht, während dies bei der unbehandelten Probe bis zum gemessenen Wert von  $-0,7 \text{ V vs. RHE}$  noch nicht der Fall ist. Der Punkt maximaler Leistung liegt bei der gereinigten Probe knapp über  $0 \text{ V vs. RHE}$ . Die offene Klemmenspannung ist dabei jedoch nur minimal, um ca.  $50 \text{ mV vs. RHE}$ , zu höheren Spannungen verschoben.

Der Anstieg des Stroms bei der Messung ohne Lichteinfall der gereinigten Probe kennzeichnet den Einsatz der Wasserstoffentwicklung durch die extern angelegte Spannung ab etwa  $-0,4 \text{ V vs. RHE}$ . Eine solcher Stromanstieg findet offensichtlich im gemessenen Intervall bei der unbehandelten Probe nicht statt. Die Erklärung hierfür wie auch für die höhere Photostromdichte lässt sich direkt aus der Entfernung der Oxidschichten folgern: Sowohl  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{P}_2\text{O}_5$  haben sehr große Bandlücken von  $4,8 \text{ eV}$  [91] bzw.  $4,8\text{-}5,2 \text{ eV}$  [92] und können daher als isolierende Schicht angesehen werden, die den Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten stark unterbindet. Aus demselben Grund kann auch eine Photoaktivität dieser Schichten im verwendeten Lichtspektrum ausgeschlossen werden.

Bei Betrachtung der Daten aus der Photoelektronenspektroskopie lässt sich obige Erklärung weiter untermauern: Abbildung 4.24 zeigt die Sekundärelektronenkante und die mit UPS unter HeI-Emission sowie XPS gemessene Valenzbandkante der unbehandelten und gereinigten *GaP*-Probe. Die mit dem natürlichen Oxid bedeckte Oberfläche weist bei der HeI-Messung (rote Kurve in Abbildung 4.24) einen wesentlich größeren Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von etwa  $4,3 \text{ eV}$  auf.



**Abbildung 4.24:** PES-Messungen der Sekundärelektronen- und Valenzbandkante von unbehandeltem *GaP*. Im Bild rechts ist zusätzlich noch der Vergleich zur gereinigten Probe gezeigt. Die gemessene Austrittsarbeit liegt bei ca.  $\phi_{Oxid} = 4,0 \text{ eV}$  und der Abstand zum Fermi-niveau der oxidierten Probe beträgt  $4,3 \text{ eV}$ .

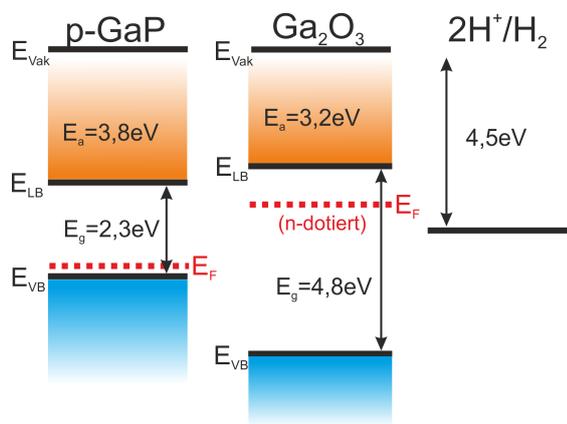
Im entsprechenden XP-Spektrum (schwarze Kurve in Abbildung 4.24) ist keine solche Verschiebung festzustellen. Die Lage des Valenzbandmaximums bei der XPS-Messung ist nahezu identisch mit jener bei der Messung an der gereinigten Probe (blaue Kurve in Abbildung 4.24). Die natürliche Oxidschichtdicke  $d_{ox}$  wurde nach Gleichung 3.25 zu ca.  $10 \text{ \AA}$  bestimmt. Daher ist davon auszugehen, dass bei den überaus oberflächensensitiven HeI-Messungen nur die Oxidschicht zum Tragen kommt, während die XPS-Messung die Lage des Valenzbandmaximums an der Grenzfläche zwischen dem *GaP*-Substrat und dem Oxid darstellt. Anhand der gemessenen Daten aus der obigen Abbildung für die Austrittsarbeit und den Abstand des Valenzbandmaximums zur Fermienergie der unbehandelten Probe wurde in Abbildung 4.25 modellhaft ein Banddiagramm erstellt.

Da die Austrittsarbeit sehr empfindlich auf veränderte Zusammensetzungen der Oberflächenschichten reagiert, wurde die absolute Position der Valenzbandkante über den Abstand der *Ga 2p*- und *Ga 3d*-Linien zum Valenzbandmaximum korrigiert, was jedoch für die hier gezeigten Messungen keine Veränderung zur Folge hat.

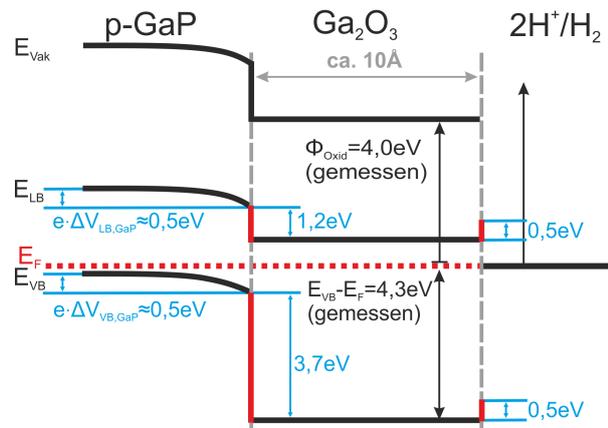
Nach diesem Modell in Abbildung 4.25 ergibt sich eine Bandverbiegung  $e \cdot \Delta V_{GaP}$  seitens des *GaP*-Halbleiters von etwa  $0,5 \text{ eV}$ . Auf diesen Wert der Bandverbiegung wird später noch einmal eingegangen, da dieser direkt auf ein gepinntes Fermi-niveau der *GaP*-Oberfläche hindeutet. Demnach ist das Fermi-niveau an der Grenzfläche zum Oxid hin gepinnt. Dies spiegelt sich auch in den CV-Messungen an den *GaP*-sowie den meisten beschichteten Oberflächen wider, bei denen die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  nur sehr wenig variiert. Die Ursachen für einen solchen Pinning-Effekt werden im Anschluss eingehender diskutiert. Dennoch scheint der Übergang der Elektronen vom *GaP* zum Oxid begünstigt, da die Position des Leitungsbandminimums im Oxid energetisch tiefer liegt als im *GaP*. Mit dieser Bandverbiegung und der relativen Permittivität  $\epsilon_r = 11,1$  (aus [93]) ergibt sich nach Gleichung 2.13 eine Raumladungszone im *GaP* von knapp  $25 \text{ nm}$ . Diese ist in Abbildung 4.25 wie auch den folgenden Bandmodellen nicht maßstabsgetreu skizziert.

Aufgrund der geringen Schichtdicke ist anzunehmen, dass es innerhalb des Oxids nicht zur Ausbildung einer Raumladungszone und somit auch zu keiner Bandverbiegung kommt. Daher ist in den folgenden Bandmodellen eine Stufe an den Grenzflächen zu den unterschiedlichen Schichten eingezeichnet.

vor dem Kontakt  
(basierend auf Literaturwerten)



nach dem Kontakt  
(basierend auf Messwerten)



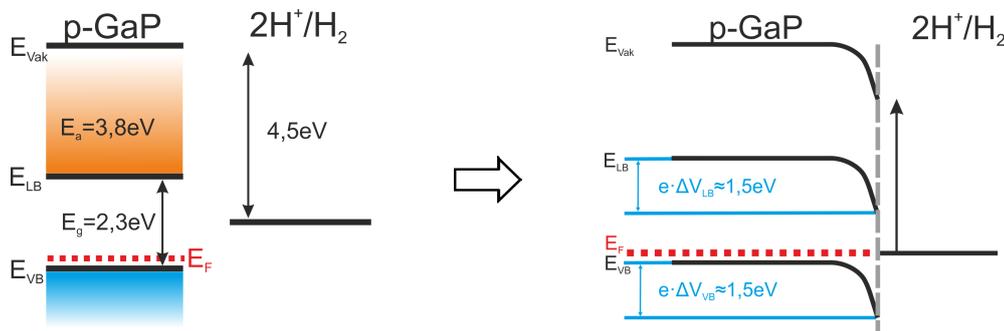
**Abbildung 4.25:** Modell eines Banddiagramms von  $GaP$  mit  $Ga_2O_3$ . Die angedeutete Raumladungszone ist nicht maßstabsgetreu. Die links angegebenen Literaturwerte stammen aus [13], [91] und [94]. Die linke Darstellung zeigt das Halbleiter-Elektrolyt-System vor dem Kontakt, die rechte das gleiche System im thermodynamischen Gleichgewicht. Die rechte Darstellung basiert auf den ermittelten Daten aus Abbildung 4.24.

Einschränkend muss erwähnt werden, dass im Realfall die Elektronenaffinität an der Oberfläche keineswegs dem Literaturwert entsprechen muss und die Oxidschicht aus einem inhomogenen Gemisch von Gallium- und Phosphoroxid besteht. Die Elektronenaffinität des Oberflächenoxids ist, ausgehend von der gemessenen Austrittsarbeit  $\Phi_{Oxid} = 4,0 \text{ eV}$  und dem Valenzbandmaximum von  $4,3 \text{ eV}$ , bei  $3,1 \text{ eV}$ , was aber nur unwesentlich vom Literaturwert abweicht. Die Zeichnung verdeutlicht damit recht anschaulich die sich durch die Banddiskontinuität bildende Barriere für den Elektronentransport vom Oxid zum Elektrolyten und den damit einhergehenden geringen Stromfluss. Die Höhe der Barriere hängt dabei stark von eventuell vorhandenen Sauerstofffehlstellen ab, die der Oxidschicht einen n-leitenden Charakter verleihen können. Einen Bandverlauf, wie er in Abbildung 4.25 skizziert ist, bezeichnet man auch als „trap state“, in dem die Elektronen in einer energetischen Senke des Leitungsbandes (oder auch in Oberflächenzuständen) „gefangen“ sind. Zudem ist die Ladungsträgermobilität für Elektronen alleine für eine homogene Oxidschicht mit  $\text{ca. } 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [95] um ein Vielfaches geringer als im  $GaP$  mit  $250 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  (vgl. [14]). Somit erweist sich die Oxidschicht als Hindernis für den Ladungstransport vom  $GaP$  zum Elektrolyten.

Im obigen Modell ist dabei der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt im Zustand ohne Beleuchtung beschrieben, weshalb die im Experiment nur schwer zugänglichen Effekte, wie die Quasi-Ferminiveaus sowie die Überpotentiale, nicht mit in Betracht gezogen wurden.

Auch die Dicke der Oxidschicht beeinflusst den durch die Zelle fließenden Strom. In unserem Fall ist die Probe kurzzeitig der Luft ausgesetzt. Aber selbst der Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten führt insbesondere bei der rekonstruierten Oberfläche zur Bildung von Oxiden im Submonolagenbereich. In [96] ist die Adsorption von Wasser exemplarisch für die  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion von Galliumphosphid mittels DFT-Rechnungen sehr gut dargestellt. Eine solch dünne Oxidschicht hat im Vergleich mit dem natürlichen Oxid wesentlich geringere Auswirkungen auf den Ladungstransport, wie bei der CV-Messung in Abbildung 4.23 der gereinigten Probe erkennbar ist. Das Oxid kann in diesem Fall entweder als Dotierung der Oberfläche oder als eine dünne Tunnelbarriere angesehen werden, in der der exponentielle Abfall des Stromflusses kaum zum Tragen kommt. Zusätzlich kann eine derartige Oxidschicht sogar hilfreich sein, nämlich indem sie die Oberfläche passiviert und vor weiterer Oxidation schützt. Im Rahmen der hier vorgenommenen Messungen, die nur bei negativen Strömen bis zur offenen Klemmenspannung stattfanden, konnte diese Darstellung aus der Literatur weitgehend bestätigt werden: Die Proben zeigten vor und nach den elektrochemischen Messungen eine fast gleiche Oxidschicht.

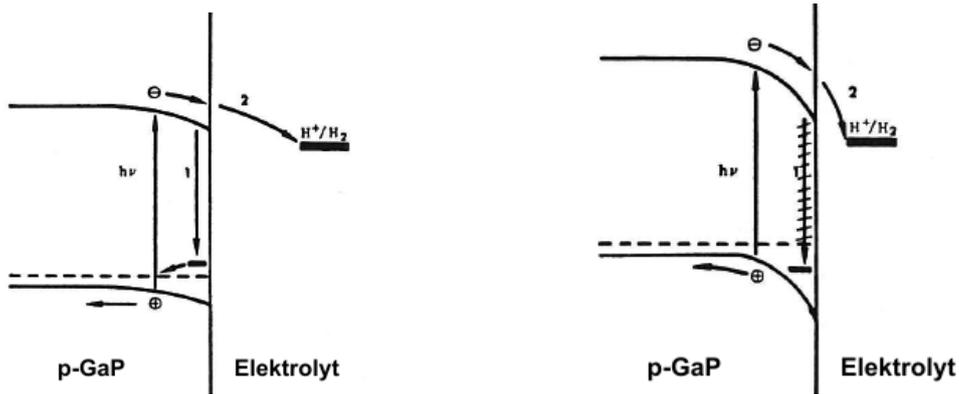
In Abbildung 4.26 ist der idealisierte Bandverlauf von *GaP* gegenüber dem wässrigen Elektrolyten bei einem pH-Wert von 0 ohne Berücksichtigung von Effekten durch Oberflächenzustände und Überpotentiale skizziert:



**Abbildung 4.26:** Modell eines Banddiagramms von *GaP* mit idealisierter Anpassung an den wässrigen Elektrolyten bei  $pH = 0$ .

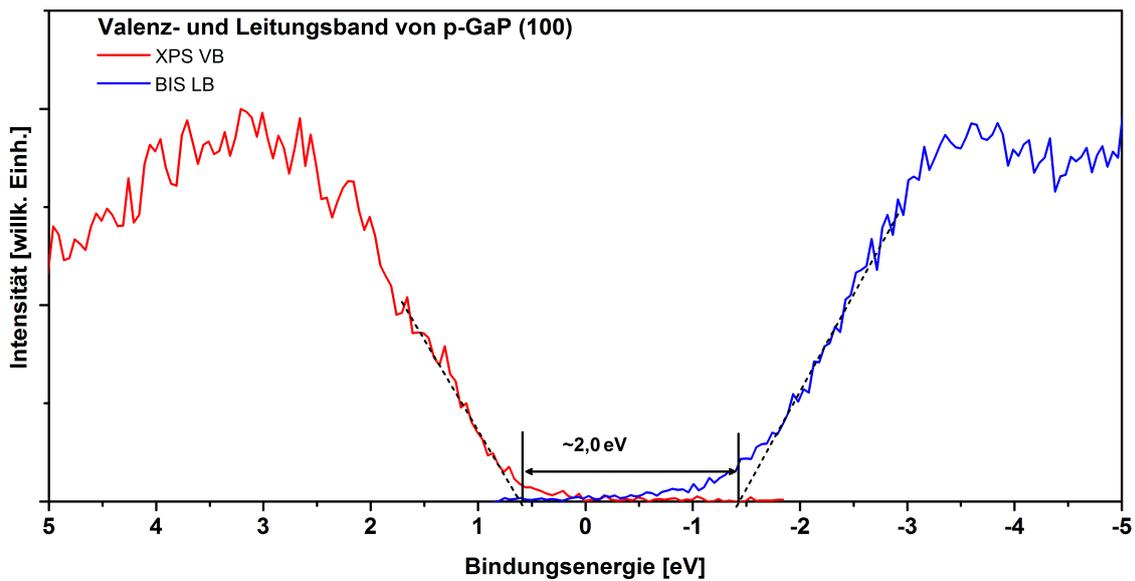
Der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum des hier untersuchten p-dotierten *GaP* nach Gleichung 2.7 beträgt  $\xi_p = 0,07 \text{ eV}$  mit einer Dotierkonzentration von  $N_d = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und einer Zustandsdichte im Valenzband von  $D_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [97]. Ausgehend von den Literaturwerten und der Annahme, dass das Feld der Raumladungszone innerhalb des Halbleiters vollständig abfällt, ergäbe sich somit bei einer Austrittsarbeit des *GaP* von theoretischen  $6,0 \text{ eV}$  eine Bandverbiegung von ca.  $1,5 \text{ eV}$  beim Angleichen an das Redoxpotential des Elektrolyten. Demzufolge müsste die Wasserstoffentwicklungsreaktion für  $pH = 0$  bei einer externen Spannung von etwa  $+1,5 \text{ V}$  vs. NHE einsetzen. Betrachtet man die Cyclovoltammetriemessungen, ist deutlich zu erkennen, dass dies offensichtlich nicht der Fall ist. Der Anstieg des Photostroms im Schwefelsäureelektrolyten (siehe zum Beispiel Abbildung 4.23) erfolgt bei etwa  $0,35 \text{ V}$  vs. RHE. Diese große Diskrepanz kann nicht alleine durch die bereits erwähnte Oxidschichtenbildung erklärt werden. Denn zum einen ist diese Schicht zu dünn, um einen wesentlichen Einfluss auf das photoelektrochemische Verhalten zu haben. Und zum anderen war auch bei den Proben, die nach den elektrochemischen Messungen keine Oxidschicht aufwiesen, keine signifikante Änderung des Kurvenverlaufs zu beobachten. Somit müssen vielmehr zusätzliche Eigenschaften der Oberfläche als Ursache in Betracht gezogen werden.

Für *GaP* ist seit längerem ein Oberflächenzustand bei ungefähr  $0,7 \text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum bekannt [20]. Dieser wird zumeist mit Galliumfehlstellen in Verbindung gebracht. Ist der Zustand unbesetzt, kann er sowohl als Pinning-Zentrum als auch als Rekombinationszentrum für die erzeugten Photoelektronen fungieren [98] und so den Elektronentransport zum Elektrolyten stark einschränken (siehe Abbildung 4.27 links). Wird eine ausreichende Spannung angelegt, verschiebt sich der Zustand unter das Fermi-niveau und ist somit besetzt (siehe Abbildung 4.27 rechts). Dabei ist davon auszugehen, dass es sich nicht um ein diskretes Niveau, sondern um eine Zustandsdichteverteilung handelt. Somit kann der Zustand über das Anlegen einer Spannung in einem größerem Intervall (teil-)besetzt werden. Als weiterer erklärungsbedürftiger Aspekt ist das Fermi-level Pinning zu berücksichtigen. Die Lage des Fermi-niveaus und daher der Pinning-Zustände variiert im Rahmen dieser Arbeit von Probe zu Probe zwischen  $0,4 \text{ eV}$  und  $0,6 \text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum. Diese Variation ist auf geringfügige Unterschiede während der Oberflächenpräparation und der daraus folgenden Anordnung in den obersten Schichten zurückzuführen. Ursächlich für das Pinnen können grundsätzlich verschiedene Faktoren sein, u.a. adsorbierte Sauerstoffatome oder Spiegelladungen. Bezogen auf die hier vorliegende saubere *GaP*-Oberfläche kann angenommen werden, dass jener Fehlstellenzustand, der mit  $0,7 \text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum in der Nähe des Fermi-niveaus liegt, für den Pinningeffekt verantwortlich ist. Eine Bandverbiegung, wie in Abbildung 4.26 gezeigt, durch eine extern angelegte Spannung, wie auch durch die lichtinduzierte Photospannung, die der Bandverbiegung durch Akkumulation von Ladungsträgern an der Oberfläche ebenfalls entgegenwirkt, ist damit nicht möglich.



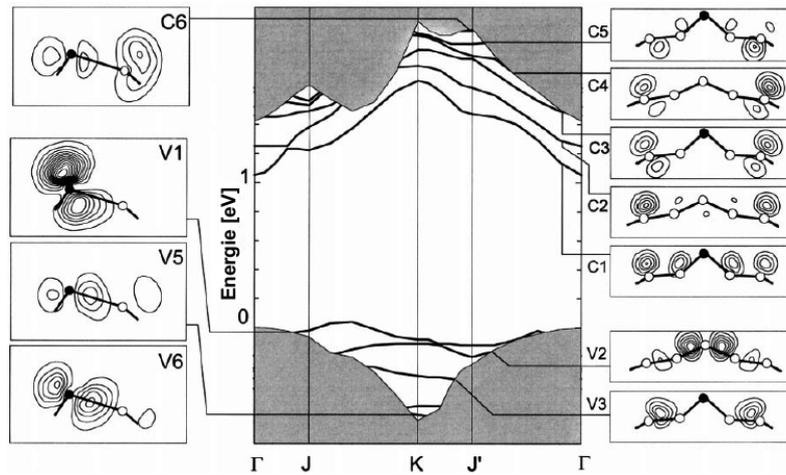
**Abbildung 4.27:** Darstellung eines Oberflächenzustands in *GaP* in der Nähe des Fermi-niveaus (aus [20]). Abhängig von der extern angelegten Spannung liegt der Zustand entweder über oder unter dem Fermi-niveau und ist demnach entweder besetzt oder unbesetzt.

Um für ein klareres Bild der Oberflächenbandstruktur zu sorgen, finden sich in Abbildung 4.28 die XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten *GaP* (100)-Oberfläche.



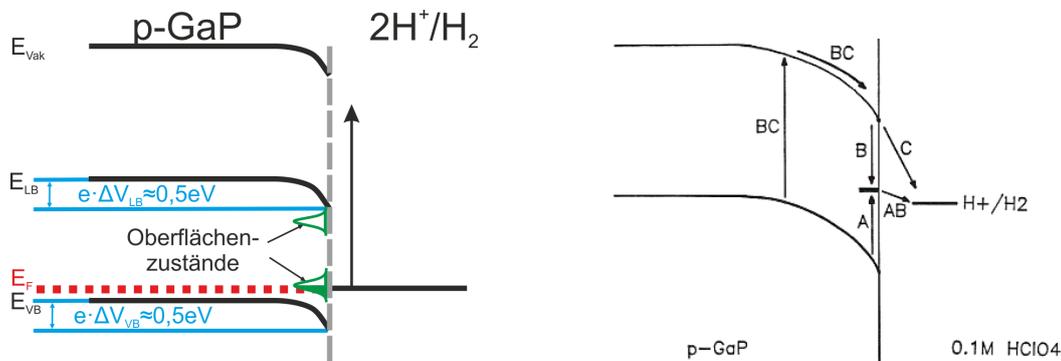
**Abbildung 4.28:** XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten *GaP* (100)-Oberfläche. Die aus dem Graphen bestimmte Bandlücke liegt bei  $\approx 2,0 \text{ eV}$  (zum Vergleich: der Literaturwert beträgt  $2,3 \text{ eV}$ ).

Wie aus Abbildung 4.28 hervorgeht, ist die gemessene Bandlücke mit ca.  $2,0 \text{ eV}$  kleiner als in der Literatur angegeben. Dies lässt auf einen weiteren Oberflächenzustand nahe dem Leitungsbandminimum schließen. In verschiedenen Arbeiten wurde ein solcher Oberflächenzustand beobachtet (siehe [15], [99], [100] und [101]). Zumeist wird dieser Zustand auf die Dangling Bonds einer gallium-terminierten Oberfläche bzw. die durch das metallische Gallium an der Oberfläche hervorgerufenen MIGS zurückgeführt. Für das in (2x4)-Orientierung rekonstruierte *GaP* (100) wurde bereits in Abbildung 4.13 eine metallische Oberflächenkomponente nachgewiesen, die als hinreichende Bedingung für diesen Zwischenzustand in der Bandlücke gelten kann. In Referenz [102] wurden basierend auf der Mixed-Dimer-Struktur mittels DFT-LDA-Rechnungen die Bandverläufe an der Oberfläche modelliert. Dies ist in Abbildung 4.29 wiedergegeben. Die unbesetzten Oberflächenzustände C1-C5 rühren demnach von den Dangling Bonds der Kationen aus der zweiten Monolage her.



**Abbildung 4.29:** DFT-Modellierung der Oberflächenzustände der rekonstruierten *GaP* (100) Mixed-dimer Struktur (aus [102]). Die grau unterlegten Flächen stellen die Volumenbandstruktur dar. Die Teilabbildungen C1-C6 und V1-V6 zeigen die entsprechenden quadratischen Wellenfunktionen. Darin sind die schwarzen Punkte den Gallium-, die weißen den Phosphoratomen zuzuordnen.

Die absolute Energieskala der DFT-Rechnungen ist dabei nicht zu beachten. Die relativen Lagen der Bänder decken sich aber dennoch mit den Ergebnissen der obigen BIS-Messung. Die energetische Position des unbesetzten Oberflächenzustandes mit dem größten Abstand zum Leitungsband wird in den genannten Quellen mit Werten zwischen  $1,4\text{ eV}$  und  $1,5\text{ eV}$  über dem Fermi-niveau angegeben. Elektronenenergieverlustmessungen (EELS), welche in Zusammenarbeit mit Dr. Gennady Cherkashinin im DAISY-Fun-Labor an der rekonstruierten *GaP*-Probe vorgenommen wurden, lieferten einen ähnlichen Wert ( $1,44\text{ eV}$ ). Diese Messungen müssen allerdings noch durch eine hinreichende Eichmessung bestätigt werden. Von ihnen ausgehend lässt sich nun allerdings ein realistischeres Bild für den Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt skizzieren:



**Abbildung 4.30:** Modell eines Banddiagramms von *GaP* mit Anpassung an den wässrigen Elektrolyten unter Einbeziehung von Oberflächenzuständen. Das Bild links zeigt den Kontakt zum Elektrolyten mit den eingezeichneten Zuständen in der Bandlücke und dem bei ca.  $0,6\text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum gepinnten Fermi-niveau. Im rechten Bild (aus [20]) sind die möglichen Wege eines Photoelektrons vom Halbleiter zum Elektrolyten (direkt bzw. über Zwischenzustände) skizziert.

Wie in Abbildung 4.30 dargestellt ist, erhält man eine Bandverbiegung  $e \cdot \Delta V_{VB}$  von etwa  $0,5\text{ eV}$ . Zusammen mit dem Abstand von  $\xi_p = 0,07\text{ eV}$ , der sich durch die p-Dotierung ergibt, liegt das Valenzbandmaximum somit bei ca.  $0,6\text{ eV}$  unter dem Fermi-niveau. Dieser Wert für die Bandverbiegung wurde bereits weiter oben bei der Diskussion der natürlichen Oxidschicht (siehe Abbildung 4.24 und 4.25) ermittelt. Er ist ein starkes Indiz dafür, dass der Oberflächenzustand auch als Grenzflächenzustand erhalten bleibt. Die Diskrepanz der Bandverbiegung zur Abbildung 4.26 wurde im Modell durch den Abstand des  $2H^+/H_2$ -Niveaus zur Fermienergie angedeutet.

Weiter wurde in Quelle [99] von zusätzlichen Oberflächenzuständen berichtet, die durch photoinduzierte Implantation von Wasserstoffatomen in den oberflächennahen Schichten erzeugt werden und ebenfalls den Elektronentransport beeinflussen. Zudem treten Überspannungseffekte auf, weshalb die tatsächliche Wasserstoffentwicklungsreaktion nicht bei 0,6 V vs. RHE, also nicht dem korrigierten Modell folgend, sondern bei 0,35 V vs. RHE (siehe z.B. Abbildung 4.55) einsetzt.

Abbildung 4.31 zeigt eine Vergleichsmessung an einer n-dotierten *GaP* (100)-Probe. Sie hat dieselbe Dotierkonzentration und auch die gleiche Rekonstruktion wie die p-dotierten Proben. Schwefel fungiert als Donator für diesen Halbleiter.

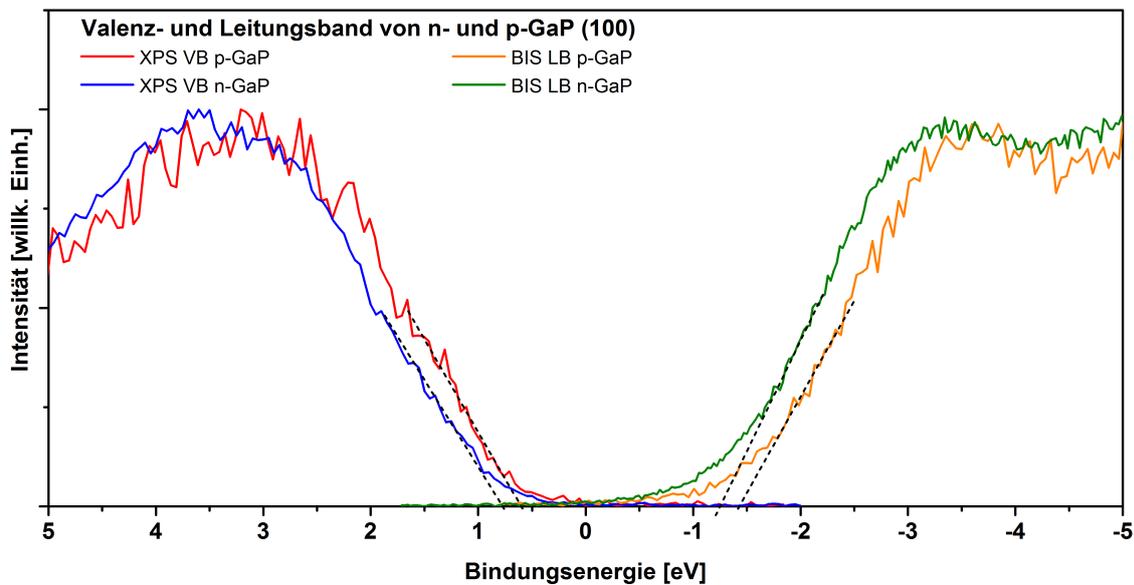


Abbildung 4.31: XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten *GaP* (100)-Oberfläche in n- und p-Dotierung.

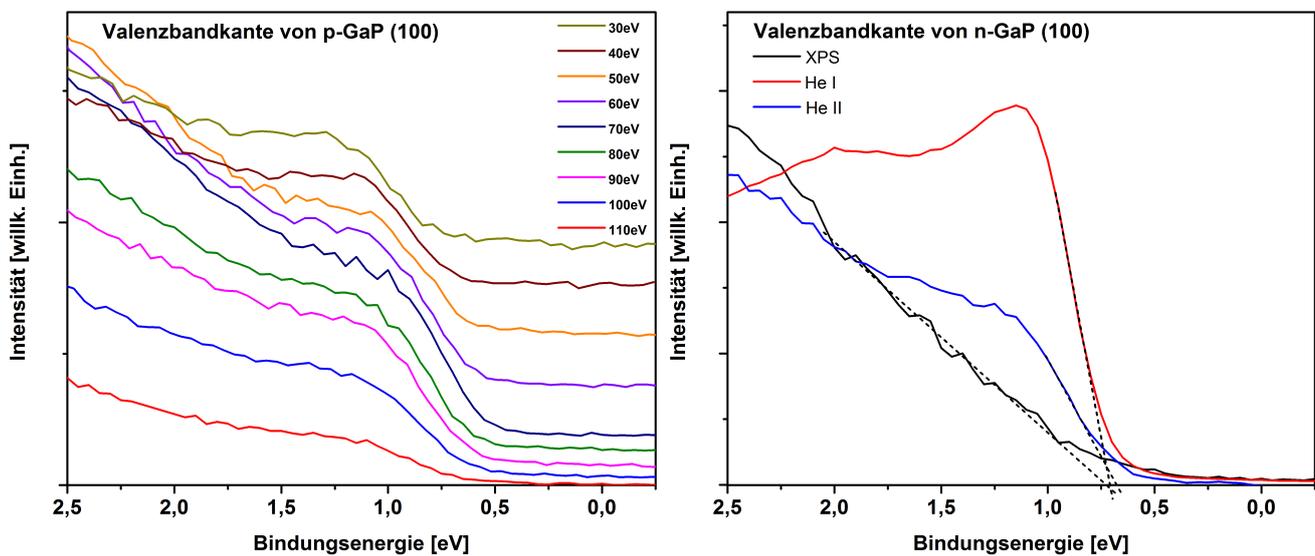


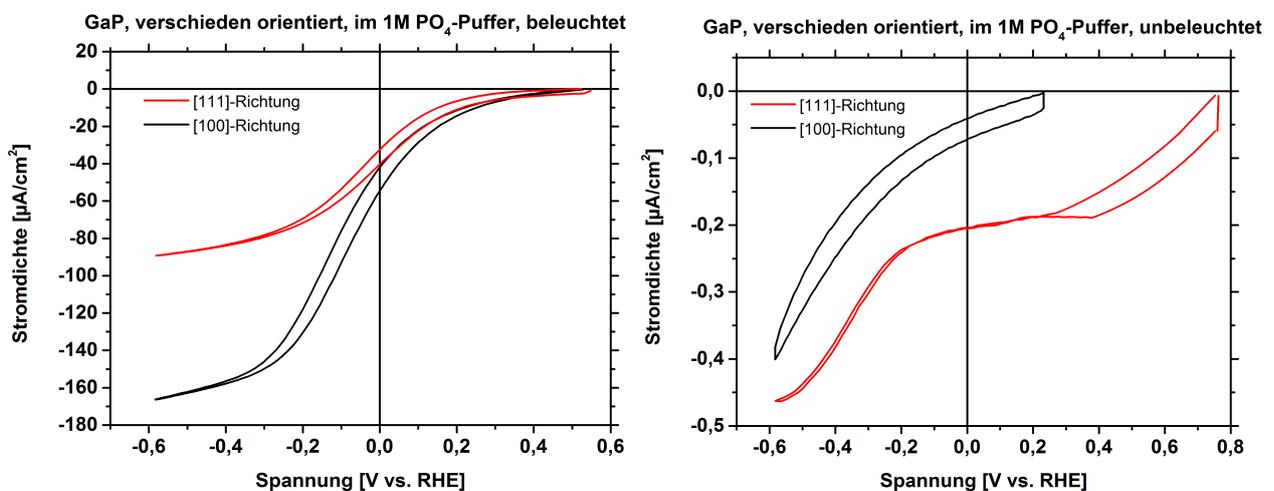
Abbildung 4.32: PES-Messungen der Valenzbandkante von p- und n-dotiertem *GaP*. Die Messung links wurde an der TGM-7-Beamline am BESSY II mit Anregungsenergien zwischen 30 eV und 110 eV vorgenommen.

Die Messung weist noch deutlicher auf ein Fermilevel pinning des *GaP* hin. Die Positionen der Valenz- und Leitungsbandkanten sind beim n-Halbleiter zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Dies ist zunächst für einen n-dotierten Halbleiter auch zu erwarten. Wäre aber das Fermi-niveau für diesen nicht gepinnt, so müsste sich dies in einer wesentlich deutlicheren Verschiebung der Bandkanten bemerkbar

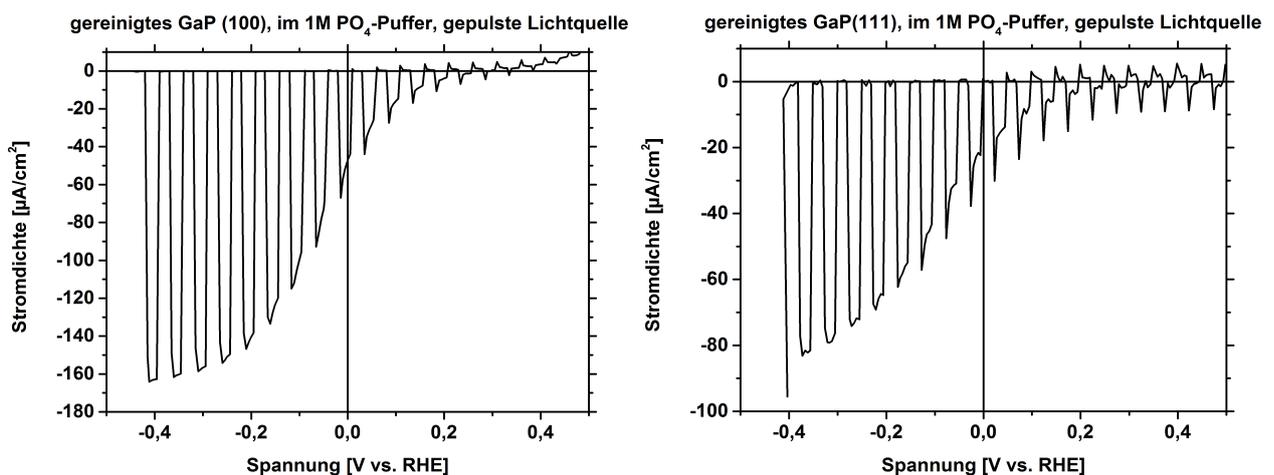
machen, so dass das Fermienergielevel näher am Leitungsband als am Valenzband zu finden sein müsste. Dieselbe Verschiebung spiegelt sich auch in den zugehörigen UPS-Messungen wider (siehe Abbildung 4.32 rechts). Ausgehend von dieser Messung ist das Fermienergielevel bei etwa  $0,7\text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum für das *n-GaP* gepinnt.

Aus den Graphen in Abbildung 4.32 geht eindeutig hervor, dass das Valenzbandmaximum bei der Messung mit verschiedenen Anregungsenergien sowohl für den p- als auch für den n-Halbleiter stets dieselbe konstante energetische Lage aufweist. Die im linken Graphen dargestellten Messungen wurden an der TGM-7-Beamline in der SoLiAS-Kammer am BESSY II durchgeführt. Gemessen wurde mit Anregungsenergien von  $30\text{ eV}$  bis  $110\text{ eV}$ .

Weiter wurde der Einfluss der Kristallorientierung auf die Photoelektrochemie untersucht. In Abbildung 4.33 und 4.34 sind die CV-Messungen der gereinigten und rekonstruierten *GaP*-Proben, orientiert in  $[100]$ - und  $[111]$ -Richtung, aufgezeigt:



**Abbildung 4.33:** Cyclovoltammetriemessungen von gereinigten *GaP*-Proben mit unterschiedlichen Kristallorientierungen.



**Abbildung 4.34:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle von unterschiedlich orientierten gereinigten *GaP*-Proben. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils  $1,0\text{ s}$  bei  $50\frac{\text{mV}}{\text{s}}$  Vorschubgeschwindigkeit.

Auffällig ist dabei vor allem die beinahe doppelt so hohe Photoanodenstromdichte der in  $[100]$ -Richtung orientierten Oberfläche, während der Spannungsverlauf unter Beleuchtung in beiden Fällen gleich ist. Der Einsatz der Wasserstoffentwicklung bei derselben Spannung lässt auch für die  $(111)$ -Oberfläche auf ein

Fermilevel-Pinning schließen. Dem scheint der Verlauf bei der Messung ohne Beleuchtung zwar zu widersprechen, doch ist hier die Verschiebung der Spannung zu höheren Werten bei der  $GaP(111)$ -Probe auf den starken Einfluss von Oberflächenzuständen zurückzuführen.

Bei der Messung mit gepulster Lichtquelle der  $GaP(100)$ - und  $GaP(111)$ -Proben sind schwache Ausprägungen von Transienten, welche auf Rekombinationsprozesse an der Halbleiteroberfläche hinweisen, zu beobachten. Als Rekombinationszentren können dabei Oberflächenzustände sowie auch die gebildeten Oxide dienen (siehe z.B. [5]). Dabei ist das Aufkommen von Transienten bei der  $[100]$ -Richtung deutlicher schwächer als bei der  $[111]$ -Richtung, was die Annahme unterstützt, dass in letzterem Fall die Oberflächenzustände stärker ausgeprägt sind.

Abbildung 4.35 zeigt die XPS-BIS-Messung für unterschiedlich orientierte  $GaP$ -Proben:

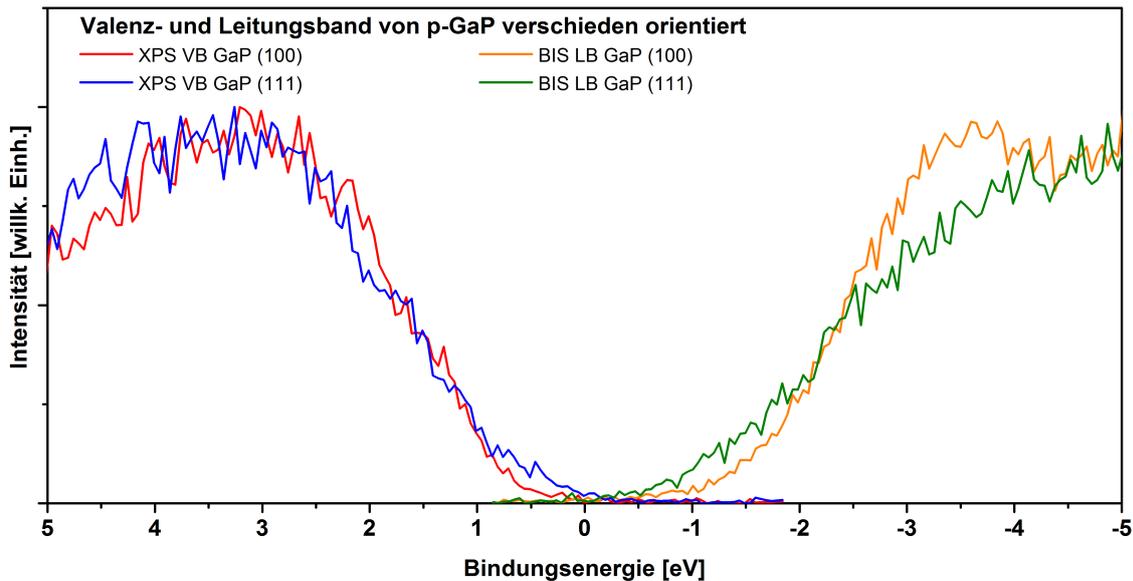


Abbildung 4.35: XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten  $GaP(100)$ - und  $(111)$ -Oberflächen.

Auch die obige Abbildung 4.35 gibt Anlass zu der Vermutung, dass die Oberflächenzustände der  $[111]$ -Richtung etwas stärker ausgeprägt sind. Zudem ist die Zustandsdichte am Leitungsbandminimum der BIS-Messung (grüne Kurve in Abbildung 4.35), wie der Kurvenverlauf der BIS-Messung veranschaulicht, für die  $[111]$ -Richtung geringer als die Zustandsdichte für die  $[100]$ -Richtung (blaue Kurve in Abbildung 4.35).

Bereits mehrfach erwähnt wurde die im Vergleich mit jener der  $[100]$ -Richtung niedrigere Stromdichte der  $[111]$ -Richtung (siehe z.B. Abbildung 4.33) selbst für  $GaP$ -Proben, auf denen Schichten abgeschieden wurden. Eine Erklärung hierfür findet sich in Publikation [103], in welcher der Einfluss der Kristallorientierung auf die Sättigungsstromdichte beschrieben wird. Wird Licht in einem anisotropen Kristall absorbiert, wie dies für  $GaP$  der Fall ist, so spaltet sich der einfallende Strahl in einen ordentlichen und einen außerordentlichen mit jeweils verschiedenen Absorptionskoeffizienten. Abhängig vom Winkel des einfallenden Lichts zur Kristallachse werden so unterschiedlich viele photoinduzierte Ladungsträger erzeugt. Dies begrenzt direkt den Sättigungsstrom in den CV-Messungen der in  $[111]$ -Richtung orientierten Proben.

### 4.3.2 Einfluss des Rückkontaktes

Neben der Oberflächenpräparation ist ein optimaler Rückkontakt von zentraler Bedeutung. Um ihn zu erlangen, wurden zunächst unterschiedliche Materialien untersucht. Neben Silberleitlack und einer von der Firma Evonik Industries aufgetragenen Gold-Zink-Gold-Legierung waren dies gesputterte Goldkontakte und mittels PVD abgeschiedene Gold-Beryllium-Legierungen. Die folgenden Daten entstanden in Zusammenarbeit mit Joachim Klett, der in diesem Rahmen seine Diplomarbeit anfertigte [72]. Die Präparation der Kontakte erfolgte nach den Vorgaben aus [104]. Abbildung 4.36 zeigt die CV-Kurven einer gereinigten *GaP*-Probe mit den verschiedenen Rückkontakten:

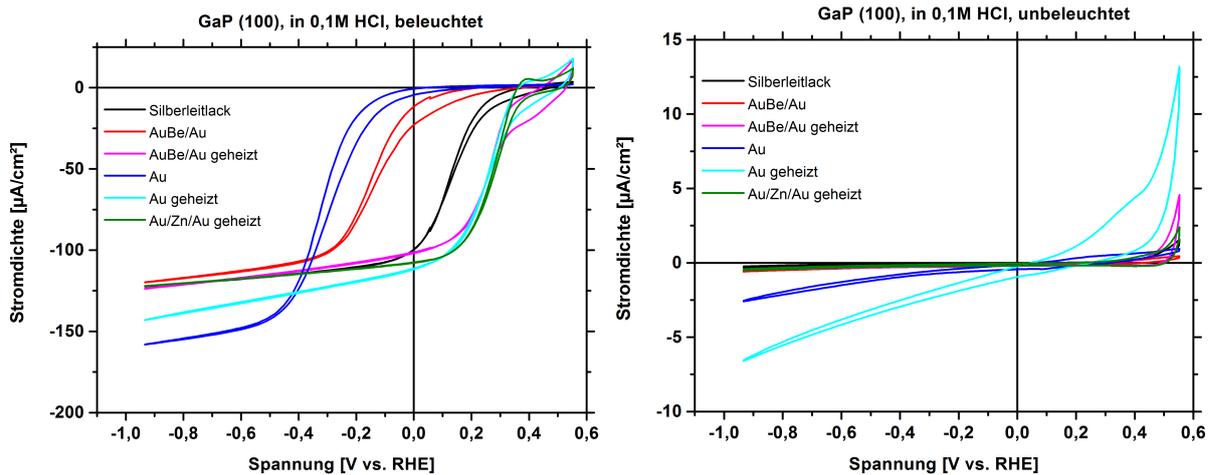


Abbildung 4.36: Cyclovoltammetriemessungen von *GaP*-Proben mit unterschiedlichen Rückkontakten (aus [72]).

In den Dunkelkennlinien fällt zunächst auf, dass die nur mit Gold besputterten Proben erkennbare Leckströme im kathodischen Bereich aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche während des Sputterprozesses nicht sauber abgeschattet wurde, weshalb sich ein Ohmscher Kontakt zum Elektrolyten bilden konnte. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte jedoch nicht bestimmt werden. Der Anstieg der restlichen Kurven bei etwa 0,4 V vs. RHE lässt sich nach [105] auf die Zersetzung des Halbleiters zurückführen, unter der Voraussetzung, dass sich die Löcher im Valenzband aufgrund geeigneter Bandverbiegung in der Raumladungszone an der Oberfläche gesammelt haben. Dabei wäre es dann zur Bildung von Oxiden an der Oberfläche gekommen.

Die Messungen unter Beleuchtung in Abbildung 4.36 weisen für die thermisch behandelten Kontakte einen eindeutigen Trend auf. Sie sind gegenüber den ungeheizten Proben in Richtung positiver Spannung verschoben und haben alle einen nahezu identischen Verlauf. Im Gegensatz zu den in [104] vorgestellten Ergebnissen scheint dieses Verhalten unabhängig von den untersuchten Materialien zu sein.

Allerdings konnte der Gold-Beryllium-Kontakt, welcher in der angegebenen Veröffentlichung die positivsten Resultate liefert, hier nicht auf die gleiche Weise präpariert werden. Er musste aufgrund der geringen abgeschiedenen Menge durch den PVD-Prozess zusätzlich mit Gold besputtert werden. Zudem stand für diese Arbeit nur eine Legierung mit 1 Gew.-% statt 2 Gew.-% Beryllium zur Verfügung, und die thermische Behandlung wurde im UHV anstatt unter  $H_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

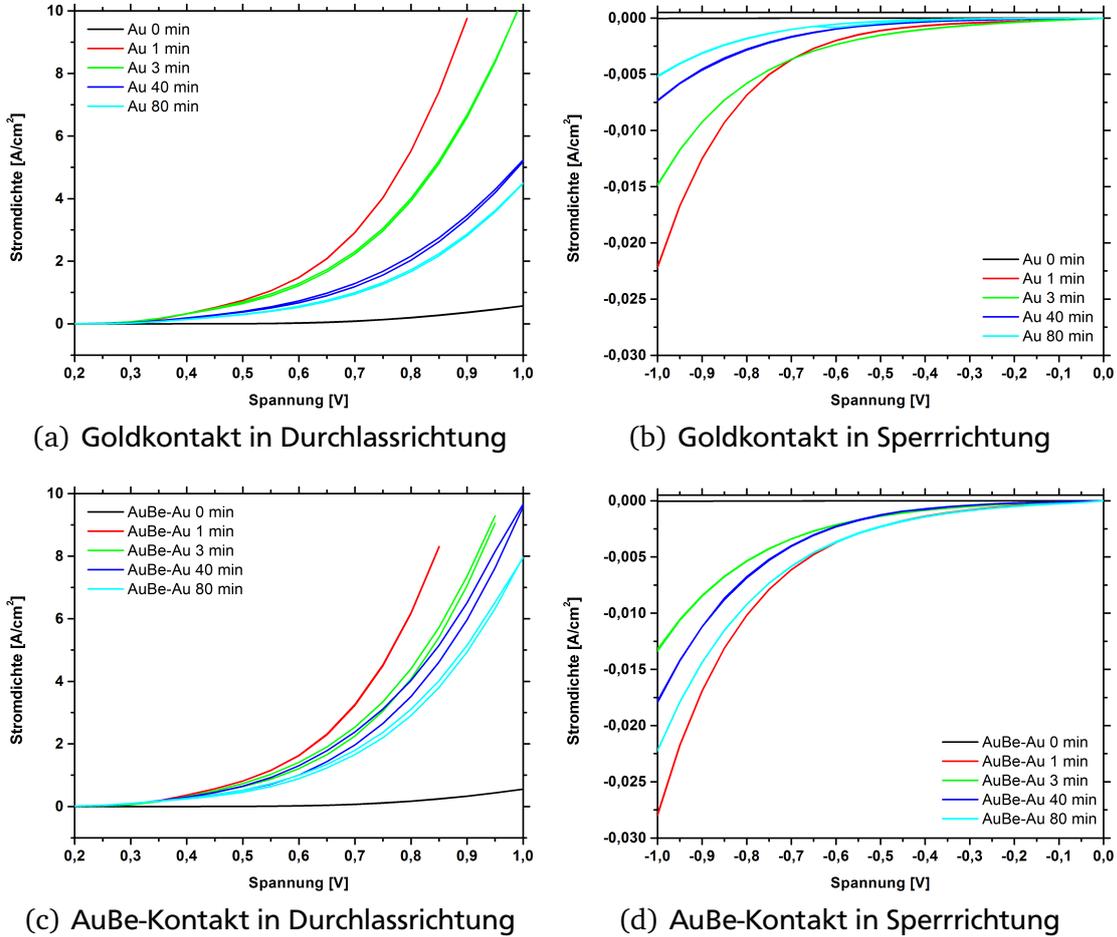
Auffällig ist, dass der Spannungsverlauf beim (ungeheizten) Silberleitlack im mittleren Bereich liegt. Es ist anzunehmen, dass dies in erster Linie auf die kleinere Austrittsarbeit des Silbers zurückzuführen ist. Die Schottky-Barriere ist hier demnach niedriger als bei den ungeheizten Goldkontakten.

Wie bei den Dunkelstromkurven so finden sich auch im beleuchteten Fall für die nur mit Gold besputterten Proben etwas höhere Stromdichten. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten nicht auf den Rückkontakt, sondern auf die Leckströme, wie oben erwähnt, zurückzuführen ist.

Der Umstand, dass selbst mit den verschiedenen geheizten Kontaktmaterialien die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  sowie die  $H_2$ -Entwicklung nicht höher als 0,5 V liegt, weist auf ein Fermilevel-Pinning der

Oberfläche hin. Diese Annahme würde bedeuten, dass nach Abbildung 4.24 das Fermilevel bei etwa  $0,6\text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum gepinnt ist, wie dies bereits im vorherigen Abschnitt festgestellt wurde.

Neben dem der verschiedenen Materialien wurde zudem der Einfluss der Dauer der thermischen Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften des Rückkontaktes getestet. In Abbildung 4.37 sind die Strom-Spannungskennlinien für unterschiedlich lange Heizdauern des Gold- und Gold-Beryllium-Kontaktes dargestellt.



**Abbildung 4.37:** Strom-Spannungskennlinien für unterschiedlich lange geheizte *Au*- bzw. *AuBe*-Rückkontakte. Die Stromdichten in Sperrichtung wurden zur besseren Kenntlichkeit vergrößert dargestellt. Die höchsten Stromdichten werden in allen Fällen durch einminütiges Heizen bei  $550^\circ\text{C}$  erreicht (aus [72]).

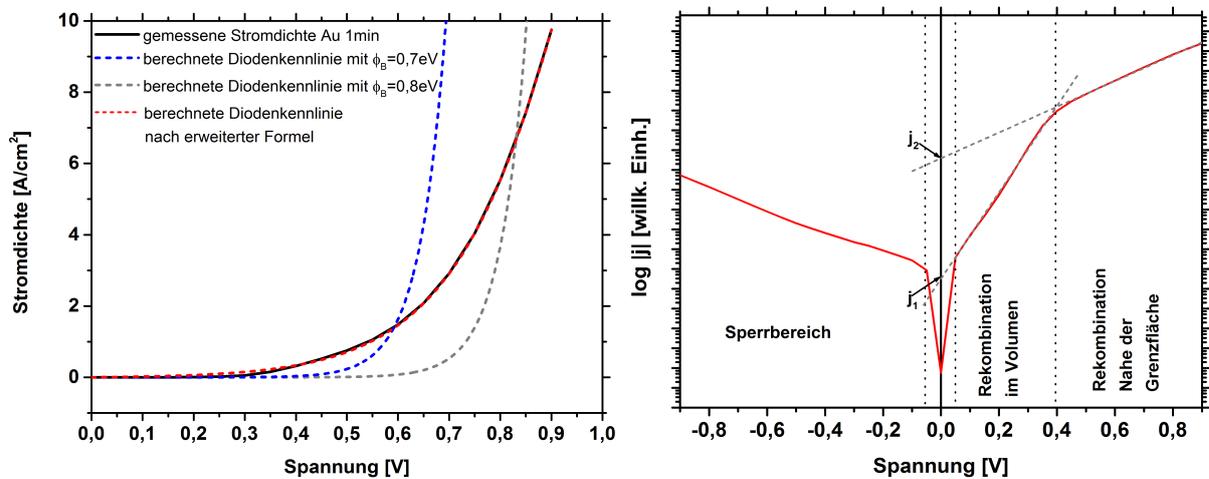
Die Messung wurde mittels eines Zweipunktverfahrens durchgeführt, bei dem ein großflächiger Rückkontakt gegenüber einem kleinen Frontkontakt auf dem Galliumphosphidwafer gemessen wurde. Die Kennlinien weisen für alle geheizten Proben einen deutlichen Stromanstieg in Sperr- und in Durchlassrichtung auf. Die höchsten Werte erreichen die mit Gold und die mit Gold-Beryllium kontaktierten Proben, welche jeweils eine Minute lang bei  $550^\circ\text{C}$  erwärmt wurden.

Die Kurven zeigen alle annähernd diodisches Verhalten. Dennoch lässt sich auf der Grundlage von Gleichung 2.17 nur eine unzureichende Kurvenanpassung finden, wie in Abbildung 4.38 links in der blauen und grauen Fitkurve zu erkennen ist.

Die Graphen zeigen die einminütig geheizte Probe mit dem Goldrückkontakt. Bei den Fitkurven wurden für den Diodenqualitätsfaktor  $n = 2$  und für die Schottky-Barrieren  $\Phi_B = 0,7\text{ eV}$  bzw.  $\Phi_B = 0,8\text{ eV}$  angenommen. Um zu einer besseren Anpassung zu kommen, muss dazu nach [14] die Gleichung erweitert werden:

$$j = j_1 \cdot \left( e^{\frac{qV_{ext}}{1 \cdot k_B T}} - 1 \right) + j_2 \cdot \left( e^{\frac{qV_{ext}}{2 \cdot k_B T}} - 1 \right) \quad (4.1)$$

Die Vorfaktoren  $j_1$  und  $j_2$  sind dabei die nach ihrem Rekombinationsort aufgeteilten Sperrsättigungsstromdichten. Diese lassen sich aus der Extrapolation auf die y-Achse in der logarithmischen Auftragung aus Abbildung 4.38 rechts ermitteln.



**Abbildung 4.38:** Strom-Spannungs-Kennlinie eines Au-Rückkontakts mit angepassten Diodenkennlinien. Im Graphen links ist die gemessene Kennlinie der für 1 min geheizten Probe mit Goldrückkontakt und den berechneten Diodenkennlinien nach Gleichung 2.17 (blau und grau) bzw. nach der erweiterten Gleichung 4.1 dargestellt. Der rechte Graph zeigt die logarithmische Auftragung der Stromdichte mit den verschiedenen Bereichen des Stromverlaufs.

Der logarithmische Graph gliedert sich dabei in vier Bereiche. Im Sperrbereich ist die Stromdichte idealer Weise linear mit der angelegten Spannung. Die dennoch vorhandene Steigung ist auf Parallelwiderstände zurückzuführen. Der Bereich um  $\pm 0 V$  zeigt Ohmsches Verhalten und ist hauptsächlich durch die Eigenleitung des dotierten Halbleiters bestimmt. Der durch den ersten Term in Gleichung 4.1 beschriebene Stromverlauf im dritten Bereich geht auf die Rekombinationen im Volumen zurück mit dem Diodenqualitätsfaktor  $n = 1$ , während der zweite Term die Rekombinationen an der Grenzfläche mit  $n = 2$  beschreibt.

Um die rote Kurve in Abbildung 4.38 (links) korrekt anzupassen, mussten allerdings zusätzliche Spannungsverschiebungen  $V_{ext} \cdot (1 - 0,3)$  mit einbezogen werden. Dies kann nur zum Teil mit weiteren Widerständen erklärt werden. Möglich sind auch Unsicherheiten im Messaufbau, bspw. hinsichtlich der Kontaktierung durch die Messspitzen. Die Schottky-Barrieren, welche aus den beiden Sperrsättigungsstromdichten ermittelt wurden, sind  $\Phi_1 = 0,6 eV$  und  $\Phi_2 = 0,5 eV$ .

Zusammenfassend lässt sich damit für die Rückkontakte feststellen:

- Die Materialabhängigkeit zumindest der hier untersuchten Systeme ist vernachlässigbar gering.
- Insbesondere scheint es im Gegensatz zu den in [104] gezeigten Ergebnissen keinen signifikanten Unterschied zwischen Gold und Gold-Beryllium zu geben.
- Eine thermische Behandlung der Proben bei  $550^\circ C$  für 1 min liefert die besten Resultate mit nur geringen Barrieren.

Die Präparation des reinen Goldkontaktes mit dem Sputtercoater ist mit dem geringsten Arbeitsaufwand verbunden und am einfachsten zu realisieren, weshalb diese Methode für alle photoelektrochemischen Messungen verwendet wurde.

Ausgehend von dem in dieser Weise präparierten Rückkontakt werden in den anschließenden Teilkapiteln die Resultate der verschiedenen Beschichtungen des Frontkontaktes dargestellt.

### 4.3.3 Beschichtung mit Zinkoxid und Zinnoxid

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Messungen der *GaP*-Proben aufgezeigt, welche mittels RF-Magnetron-Sputtern nach Unterabschnitt 4.2.1 mit Zinndioxid bzw. Zinkoxid beschichtet wurden. Die *GaP*-Substrate wurden, wie vorher in Abschnitt 4.1 beschrieben, vorbehandelt und nach der Abscheidung der dünnen Schichten erneut ausgeheilt.

#### Zinndioxid

Zinndioxid ist wegen seiner großen Bandlücke transparent im optischen Bereich, während es infrarotes Licht reflektiert. Es gehört zu der Gruppe sogenannter transparenter leitfähiger Oxide (engl.: transparent conductive oxides, TCO) und dient, wenn es hoch n-dotiert ist, häufig als Frontkontakt für Solarzellen. Dies macht es auch für Anwendungen in der Photoelektrochemie grundsätzlich interessant.

Die Kristallstruktur ist eine Rutilstruktur mit den Gitterkonstanten  $a = 4,74 \text{ \AA}$  und  $c = 3,19 \text{ \AA}$ . Es zeigt intrinsisch n-dotierten Charakter mit einer indirekten Bandlücke von  $3,6 \text{ eV}$  [106] und Austrittsarbeiten zwischen  $4,7 \text{ eV}$  und  $6,1 \text{ eV}$  [107] bei einer Elektronenaffinität von  $4,9 \text{ eV}$  [14].

In Abbildung 4.39 und 4.40 sind die Cyclovoltammetriemessungen der beschichteten *GaP*-Proben dargestellt. Die Dicke der  $\text{SnO}_2$ -Schicht wurde bei der Abscheidung mit einem Schichtdickenmonitor bestimmt.

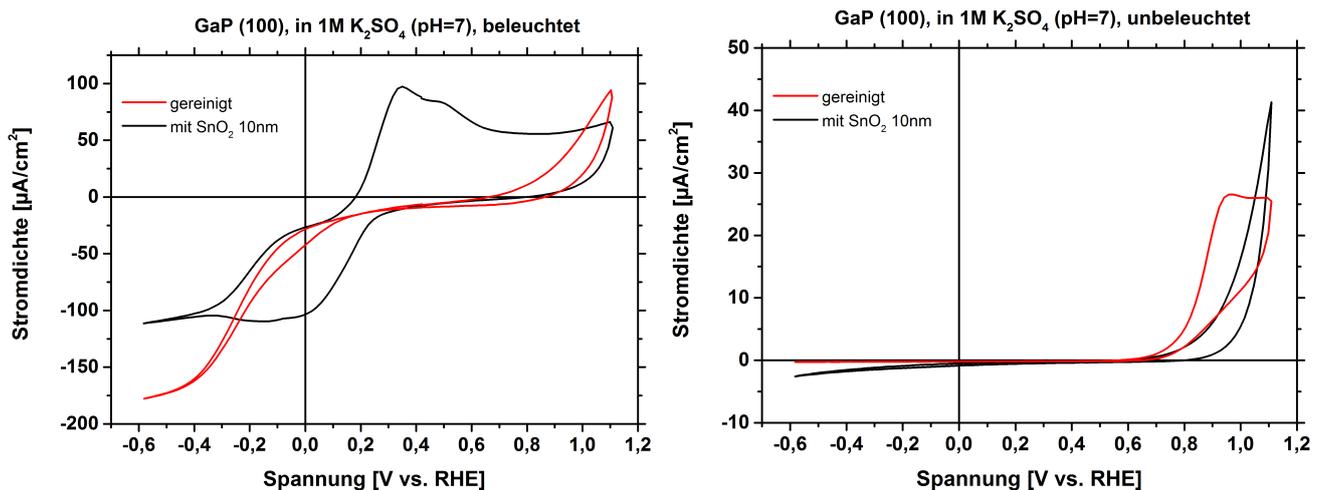
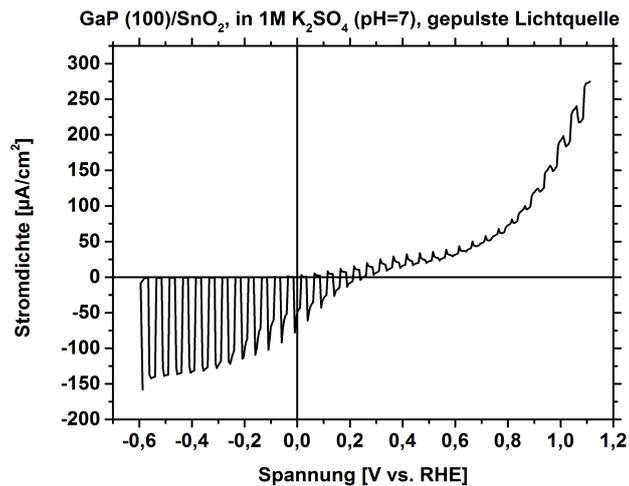


Abbildung 4.39: Cyclovoltammetriemessungen von mit  $\text{SnO}_2$  beschichteten *GaP*-Proben.

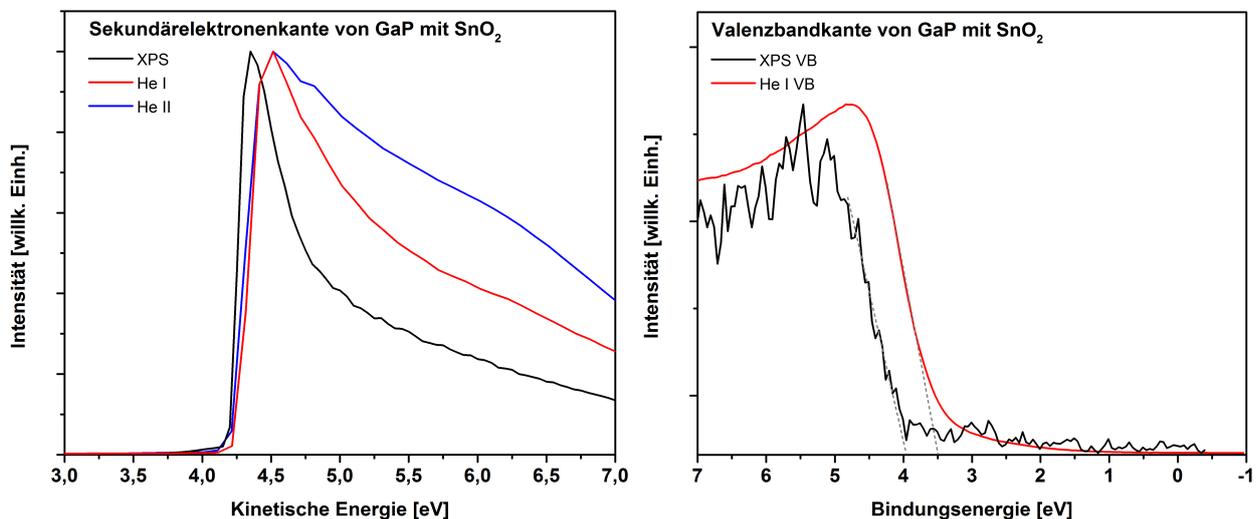
Die Dunkelkennlinie zeigt ein nahezu ideales diodisches Verhalten. Besonders fällt aber in der Messung unter Beleuchtung die starke Hysterese der beschichteten Probe auf, deren Form sich auch über mehrere Durchläufe nur unwesentlich verändert. Das lässt auf reversible Redoxreaktionen an der Oberfläche schließen. In erster Linie ist dieses Verhalten aber auf die Zersetzungsreaktion der  $\text{SnO}_2$ -Schicht mit dem Elektrolyten zurückzuführen. In den XP-Spektren konnte nach den elektrochemischen Messungen nur noch eine dünne Schicht nachgewiesen werden.

Die Transienten (siehe Abbildung 4.40) sind indes ähnlich stark ausgeprägt wie bei der Messung der reinen *GaP*-Probe (siehe Abbildung 4.34). Dies lässt auf eine vergleichbare Rekombinationsrate an der Grenzfläche zum Elektrolyten schließen.

Die Stromdichte ist etwas niedriger als bei der reinen Probe, was zumindest teilweise auf die Bildung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$  zurückzuführen ist. Betrachtet man wieder die Ausgangssituation mit den Literaturwerten vor dem Kontakt, sollte eine verbesserte Bandanpassung zum Elektrolyten möglich sein (siehe Abbildung 4.43 links). Jedoch weichen hier die gemessene Austrittsarbeit und vor allem die Elektronenaffinität von den theoretischen Werten für das Volumen ab (siehe Abbildung 4.41).



**Abbildung 4.40:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP*-Probe, beschichtet mit *SnO<sub>2</sub>*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 1,0 s bei  $50 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.



**Abbildung 4.41:** PES-Messungen einer mit *SnO<sub>2</sub>* beschichteten *GaP*-Probe. Die gemessene Austrittsarbeit liegt bei  $4,2 \text{ eV}$  und das Valenzbandmaximum der HeI-Messung bei  $3,5 \text{ eV}$ .

In ähnlicher Weise, wie dies für die *GaP-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Grenzfläche gemacht wurde, kann auch hier die HeI-Messung in Abbildung 4.41 rechts als Oberflächensignal dem des Zinndioxids zugeordnet werden, während die XPS-Messung als Valenzbandmaximum der tiefer liegenden Galliumoxidschichten interpretiert werden kann. Auch hier wurde die Position über den Abstand des *Ga 2p*-Peaks zur Valenzbandkante korrigiert. Der *Ga 3d*-Peak, lag jedoch unterhalb des Auflösungsvermögens und konnte im XP-Spektrum nicht detektiert werden.

Basierend darauf ergibt sich für das *SnO<sub>2</sub>* eine Austrittsarbeit von  $4,2 \text{ eV}$  bei einem Abstand der Valenzbandkante zum Fermi-niveau von  $3,5 \text{ eV}$ . Die Elektronenaffinität hat demnach einen Wert von ca.  $4,1 \text{ eV}$ , was deutlich vom Literaturwert abweicht. Auch die gemessene Austrittsarbeit stimmt nicht mit den Angaben der Quelle [107] überein. Die Abweichung der gemessenen Werte von jenen der Literatur ist in sich aber für alle Proben mit *SnO<sub>2</sub>*-Schicht vergleichbar.

Das Valenzbandmaximum der Probe mit *SnO<sub>2</sub>*-Schicht liegt gegenüber dem natürlichen Oxid bei etwa  $4,0 \text{ eV}$ , was einen schwächer n-leitenden Charakter im Galliumoxid bedeutet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch Interdiffusion Zinnatome in die Galliumoxidschicht wandern und dort als Akzeptoren wirken, was zu einer leichten Reduzierung des n-leitenden Verhaltens führt.

Zur Dicke der Galliumoxidschicht wie auch zur Grenzfläche gegenüber dem Galliumphosphid können aufgrund der vorliegenden Daten keine Aussagen getroffen werden, da die unteren Schichten wegen

der Dicke der Zinndioxidschicht nicht zugänglich sind. So konnten in den XP-Spektren weder *Ga-P*-Verbindungspeaks noch die Rumpfniveaulinien von Phosphor beobachtet werden. Lediglich die Oxidkomponente war im *Ga 2p*-Spektrum noch sichtbar (siehe Abbildung 4.42 links). Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich der Bandübergang vom *GaP* zum *Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* ähnlich gestaltet, wie es in Abbildung 4.25 aufgezeigt wurde.

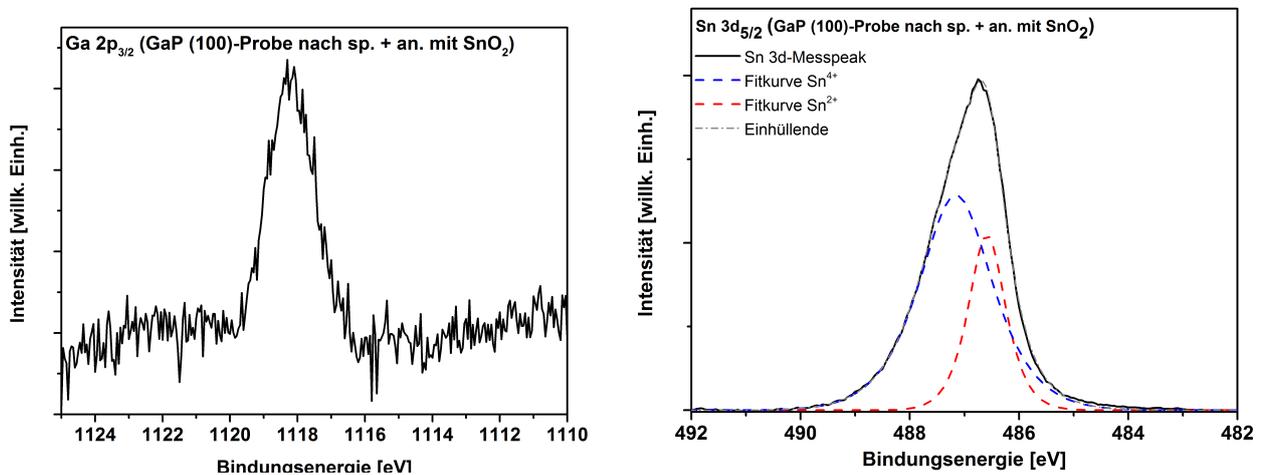


Abbildung 4.42: XPS-Messung der *Ga 2p<sub>3/2</sub>*- und *Sn 3d<sub>5/2</sub>*-Spektren einer *GaP*-Probe beschichtet mit *SnO<sub>2</sub>*.

Diese Annahme wird von obiger Abbildung weiter untermauert: Die Position des *Ga 2p<sub>3/2</sub>*-Peaks ist im Rahmen des Fehlers durch das hohe Rauschen in guter Übereinstimmung mit der Oxidkomponente in Abbildung 4.4 rechts der unbehandelten Probe.

Im XP-Spektrum in Abbildung 4.42 rechts ist zusätzlich zum *Sn<sup>4+</sup>* noch eine weitere *Sn<sup>2+</sup>*-Komponente mit einem Anteil von ca. 25% nachgewiesen worden, welche der *SnO*-Spezies entspricht. Da *SnO* gegenüber *SnO<sub>2</sub>* deutlich schlechtere elektronische Eigenschaften besitzt, ist anzunehmen, dass dies zusätzlich negativ auf die elektrochemische Performance wirkt. Leider ist es während dieser Arbeit nicht gelungen, eine dünne Schicht mit geringerem Anteil *SnO* abzuscheiden.

Anhand der Ergebnisse aus Abbildung 4.41 wurde ein Modell des Bandübergangs vom Galliumoxid zur Zinndioxidschicht und zum Elektrolyten erstellt:

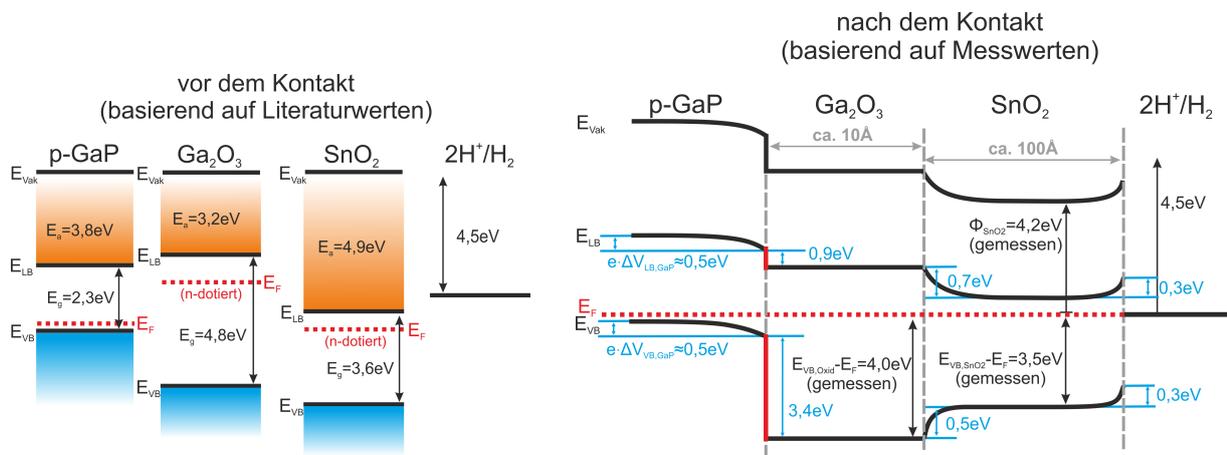


Abbildung 4.43: Modell eines Banddiagramms von *GaP* mit *SnO<sub>2</sub>*. Die angedeuteten Raumladungszonen sind nicht maßstabsgetreu. Die links angegebenen Literaturwerte stammen aus [106] und [14]. Die linke Darstellung zeigt das Halbleiter-Elektrolyt-System vor dem Kontakt, die rechte das gleiche System im thermodynamischen Gleichgewicht. Die rechte Darstellung basiert auf den ermittelten Daten aus Abbildung 4.41.

---

Auch hier ist der Übergang, in dem Fall vom Galliumoxid zum Zinndioxid, für Elektronen begünstigt. Zwar bilden sich auch für die  $SnO_2$ -Schicht Banddiskontinuitäten für den Elektronentransport zum Elektrolyten, doch sind diese mit einem Wert von ca.  $0,3\text{ eV}$  kleiner als beim  $Ga_2O_3$ . Dabei wurde, wie oben beschrieben, von einem schwach n-leitenden Charakter des Galliumoxids ausgegangen. Die Bandlücke im Modell wurde gemäß dem Literaturwert von  $3,6\text{ eV}$  [106] angenommen. Er muss für das nichtkristalline, gesputterte  $SnO_2$  aber nicht zwingend gelten, insbesondere da es sich um ein Gemisch mit einem nicht zu vernachlässigenden  $SnO$ -Anteil handelt.

Verglichen mit Zinkoxid (siehe nächstes Teilkapitel) erwies sich die Schicht als nur geringfügig stabiler gegenüber dem Elektrolyten. Auch eine weitere Präparation, bei der mittels Aufdampfen von Platin eine bessere Anpassung der Zinndioxidschicht an das Wasserspaltungsniveau zu erreichen versucht wurde, brachte hier keinen Fortschritt: Abermals löste sich die Schicht nahezu komplett auf und zeigte neben einem sehr hohen Dunkelstrom nur eine geringe Photostromdichte.

Wie Zinddioxid gehört auch Zinkoxid zur Gruppe der TCO. In seiner kristallinen Form liegt es unter Normalbedingungen in der Wurtzit-Struktur vor mit den Gitterkonstanten  $a = 3,2498\text{\AA}$  und  $c = 5,2066\text{\AA}$  (siehe z.B. [108]).  $ZnO$  hat dabei eine Bandlücke von  $E_g \approx 3,3\text{ eV}$  bei Raumtemperatur mit direktem Übergang und Austrittsarbeiten zwischen  $4,25\text{ eV}$  und  $4,95\text{ eV}$ , je nachdem ob die Oberfläche zink- oder sauerstoffterminiert ist [109].

Im Fokus vieler neuerer Untersuchungen steht aber vor allem die metastabile Zinkblendestruktur [110], [111]. Die darin angegebenen Gitterkonstanten bewegen sich zwischen  $4,18\text{-}4,47\text{\AA}$  für experimentell bestimmte bzw.  $4,58\text{--}4,62\text{\AA}$  für berechnete Werte mit Energielücken von  $3,12\text{ eV}$  bis  $3,59\text{ eV}$ .

Zwar ist bei der Abscheidung mittels RF-Sputtern nicht mit einem epitaktischen Wachstum zu rechnen, die angegebenen Werte, vor allem für die Bandlücke, sind aber dennoch wichtige Anhaltspunkte zum Verständnis der Ladungstransporteigenschaften.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Cyclovoltammetriemessungen der mit Zinkoxid beschichteten Galliumphosphid-Substrate. Die in den Abbildungen angegebenen Schichtdicken wurden während des Abscheidens mit einem Schichtdickenmonitor bestimmt.

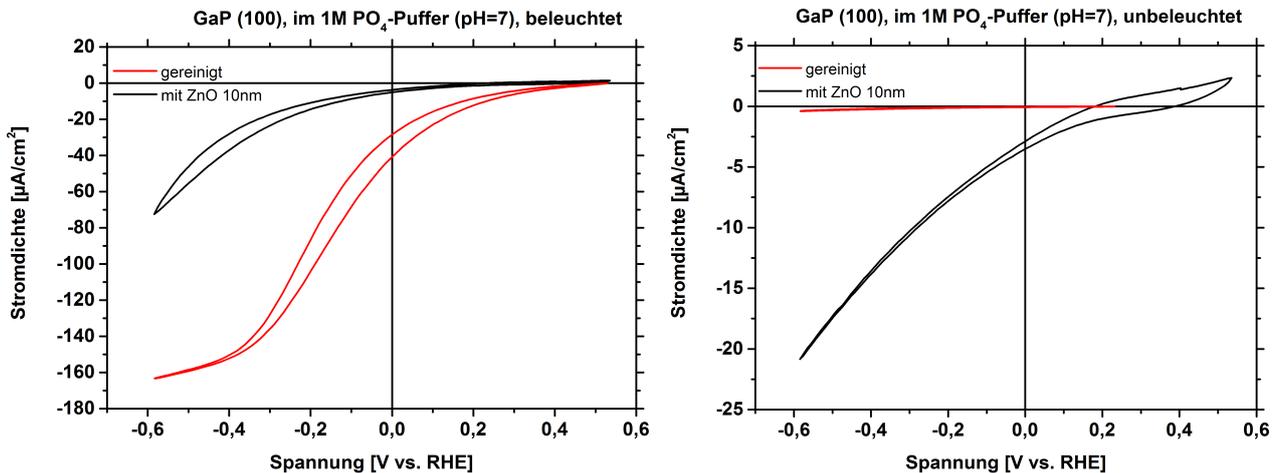


Abbildung 4.44: Cyclovoltammetriemessungen von mit  $ZnO$  beschichteten  $GaP$ -Proben.

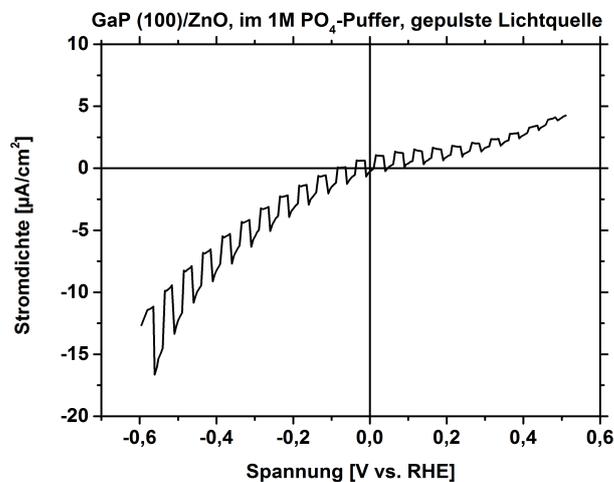


Abbildung 4.45: Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer  $GaP$ -Probe, beschichtet mit  $ZnO$ . Die Pulsdauer beträgt hier jeweils  $1,0\text{ s}$  bei  $50\frac{\text{mV}}{\text{s}}$  Vorschubgeschwindigkeit.

In Abbildung 4.44 fallen zunächst die geringe Photostromdichte und die hohe Stromdichte im unbeleuchteten Fall der Probe mit *ZnO* im Vergleich der gereinigten auf. Noch deutlicher sind diese Effekte bei der Messung mit gepulster Lichtquelle (siehe Abbildung 4.45) zu erkennen. Zwar ist die offene Klemmenspannung kaum verändert, die Photoaktivität ist jedoch signifikant geringer als bei der reinen *GaP*-Oberfläche. Die Messungen mit Schichtdicken von  $< 5\text{ nm}$  sind hier nicht gezeigt. Sie weisen ein sehr ähnliches Verhalten auf.

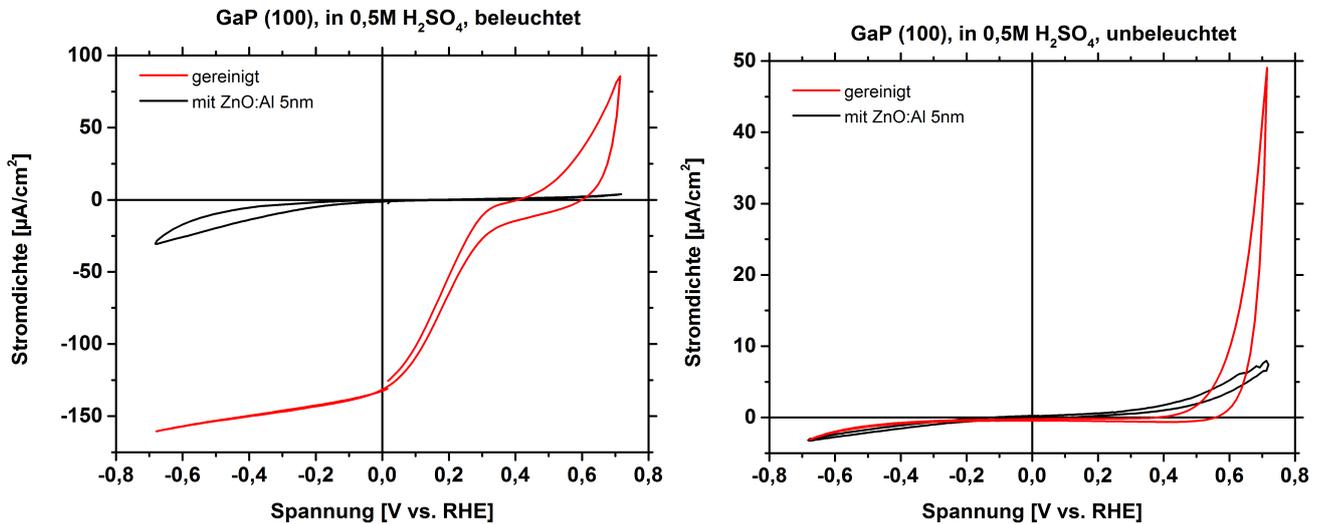


Abbildung 4.46: Cyclovoltammetriemessungen von mit *ZnO:Al* beschichteten *GaP*-Proben.

Noch auffälliger ergibt sich dieses Bild der niedrigen Photostromdichte bei der Messung der mit Aluminium dotierten Zinkoxidschicht in Abbildung 4.46. Die Messungen mit und ohne Beleuchtung weichen dabei nur wenig voneinander ab.

Erklärt werden kann dieses Verhalten zum einen durch die sich bildenden Gallium- und Phosphoroxide. Deren Vorkommen konnte durch XPS-Messungen an den dünneren Schichten bestätigt werden (siehe Abbildung 4.47). Der Anteil an Galliumoxid des zuvor sauberen Substrats, ausgehend von den XPS-Daten, ist nach dem Sputtern der *ZnO*-Schicht in etwa gleich groß, wie der einer unbehandelten *GaP*-Probe. Wie weiter oben schon beschrieben wurde (siehe Abbildung 4.25), stellen diese Oxidschichten ein Hindernis für den Ladungstransport zum Elektrolyten dar.

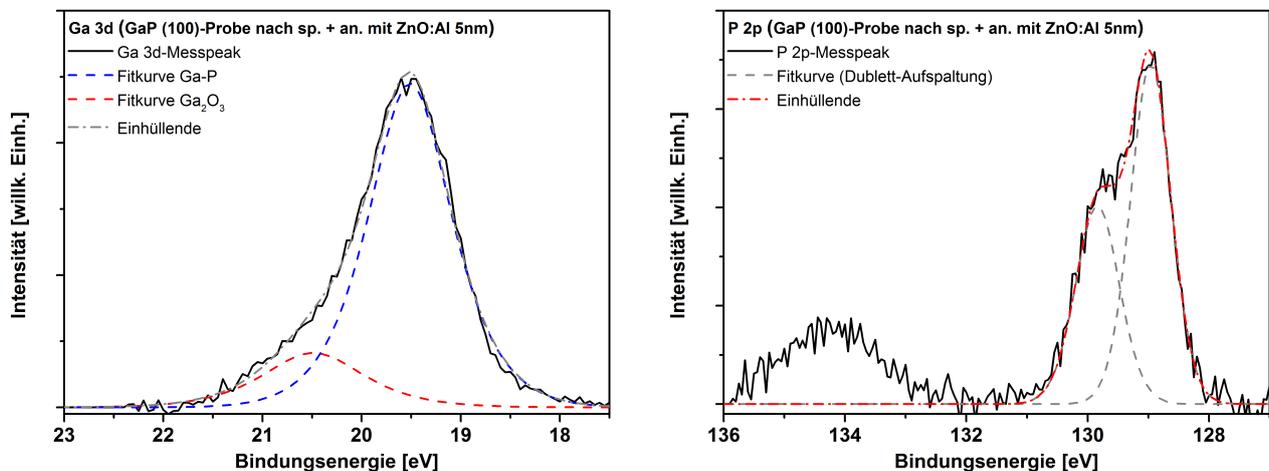


Abbildung 4.47: XPS-Messung der *Ga 3d*- und *P 2p*-Spektren einer *GaP*-Probe beschichtet mit  $5\text{ nm ZnO:Al}$ .

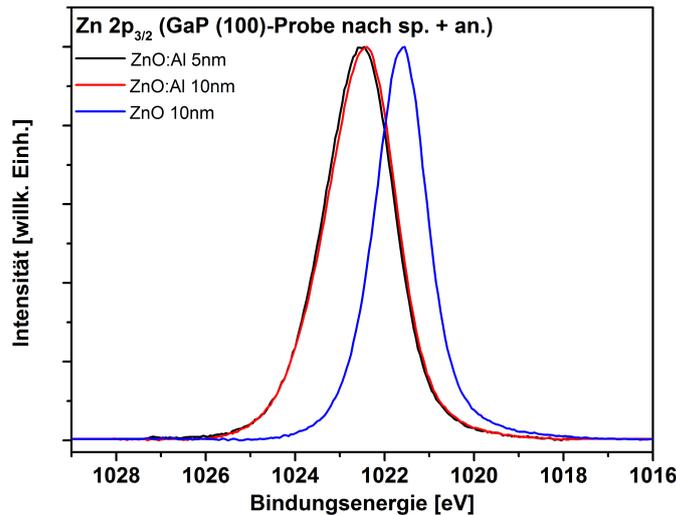


Abbildung 4.48: XPS-Messung des  $Zn\ 2p_{3/2}$ -Spektrums einer  $GaP$ -Probe beschichtet mit  $5\ nm\ ZnO:Al$ .

Die in obiger Abbildung 4.48 dargestellten  $Zn\ 2p_{3/2}$ -Peaks weisen nur eine Spezies auf, die aufgrund der energetischen Lage dem  $Zn-O$ -Verbindungspik zugeschrieben werden müssen. Für die  $ZnO:Al$ -Schichten ist eine leichte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien erkennbar, was auf die höhere n-Dotierung zurückzuführen ist. Dass auch die  $ZnO$ -Schichten einen n-Charakter aufweisen, wird in Quelle [111] durch inkorporierten Wasserstoff erklärt, der demnach immer als Donator wirkt. Eine Messung der Gallium- und Phosphorspektren war indes bei den  $10\ nm$  dicken Schichten nicht mehr möglich.

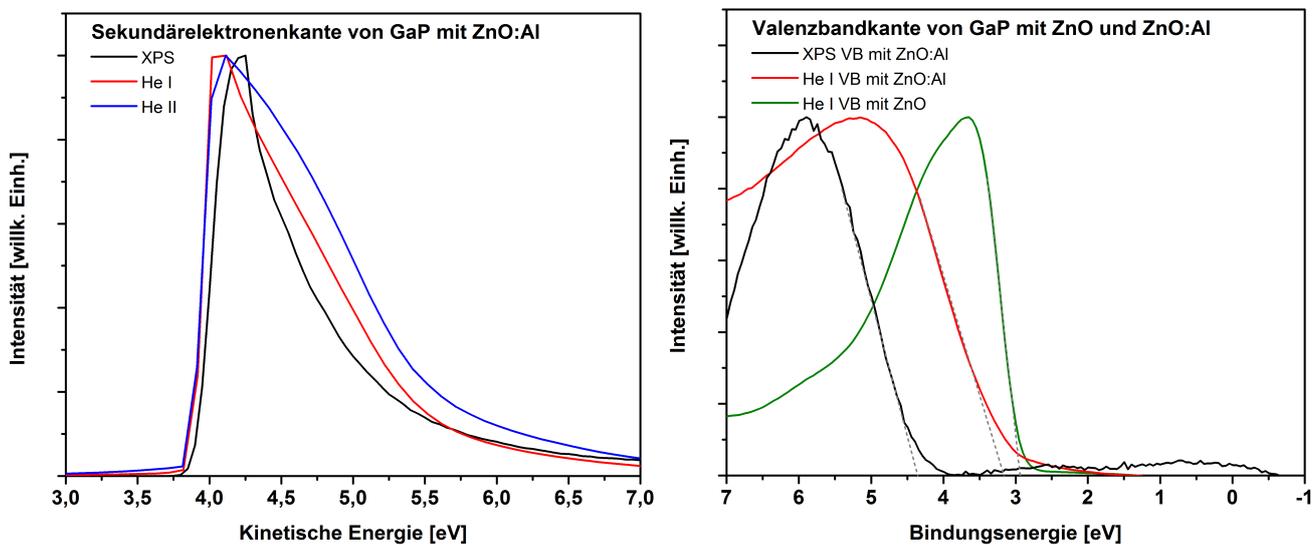


Abbildung 4.49: PES-Messungen von mit  $ZnO$  bzw.  $ZnO:Al$  beschichteten  $GaP$ -Proben. Die gemessene Austrittsarbeit liegt bei  $3,9\ eV$  für beide Beschichtungen. Das Valenzbandmaximum bei den HeI-Messungen befindet sich für  $ZnO$  bei  $2,9\ eV$  und für  $ZnO:Al$  bei  $3,2\ eV$ .

Die Erklärung für die niedrige Photostromdichte alleine wegen der vorhandenen Galliumoxidschicht ist allerdings unzureichend. Daher ist es nötig, das Verhalten der abgeschiedenen  $ZnO$ -Schichten gegenüber dem Galliumoxid wie auch dem Elektrolyten zu betrachten. Abbildung 4.49 zeigt die gemessene Austrittsarbeit und das Valenzbandmaximum von  $ZnO$  und  $ZnO:Al$ . Die Austrittsarbeit von  $ZnO:Al$  wurde zu  $\phi_{ZnO:Al} = 3,9\ eV$  bestimmt. Der gleiche Wert wurde auch für  $ZnO$  ermittelt. Das Valenzbandmaximum liegt, ausgehend von den HeI-Messungen, für die Al-dotierte Schicht bei  $3,2\ eV$  und für das undotierte Zinkoxid nur geringfügig darunter, nämlich bei  $2,9\ eV$ . Ebenso wie im vorherigen Unterab-



### 4.3.4 Beschichtung mit Galliumnitrid

Die Messungen zur Beschichtung mit Galliumnitrid wurden in größerem Umfang unternommen. Hierbei wurde der Einfluss der verschiedenen Depositionsmethoden, der Schichtdicken, der verwendeten Elektrolyten und der unterschiedlichen Orientierungen des Substrats genauer untersucht.

*GaN* ist wie *GaP* ein III-V-Halbleiter mit großer Bandlücke, gehört allerdings zur Gruppe der direkten Halbleiter, weswegen es häufig Anwendung in Transistoren oder optoelektronischen Bauelementen findet. In kristalliner Form bildet *GaN* ebenso wie *ZnO* eine stabile Wurtzit- und eine metastabile Zinkblendestruktur mit den Gitterkonstanten  $a = 3,160\text{-}3,190\text{ \AA}$  und  $c = 5,125\text{-}5,190\text{ \AA}$  bzw.  $a = 4,52\text{ \AA}$  [113]. Die Bandlücke der Wurtzit-Struktur hat bei  $300\text{ K}$  einen Wert von  $3,39\text{ eV}$  [114] und die der Zinkblendestruktur einen von  $3,2\text{ eV}$  bei einer Elektronenaffinität von  $4,1\text{ eV}$  [115]. Für die hier abgeschiedenen dünnen Filme wird nach [116] eine Bandlücke von  $3,3\text{ eV}$  angenommen. In Abhängigkeit von den Stickstofffehlstellen, die als Donatoren wirken, zeigt das intrinsische *GaN* einen zunehmenden n-leitenden Charakter. Neuere Untersuchungen deuten zudem darauf hin, dass sich *GaN* zur photoelektrochemischen Wasserspaltung eignet [117].

In Tabelle 4.1 sind die unterschiedlichen, auf das saubere und rekonstruierte *GaP*-Substrat abgeschiedenen *GaN*-Schichten aufgeführt, welche im neutralen  $K_2SO_4$ -Elektrolyten gemessen wurden. Hierbei wurden zunächst diverse Parameter zur Abscheidung variiert, um herauszufinden, ob und unter welchen Bedingungen sich eine Verbesserung des photoelektrochemischen Verhaltens gegenüber der gereinigten Probe erzielen lässt.

Zur Berechnung der Schichtdicke aus den XPS-Aufnahmen der *N 1s*- und *P 2p*-Rumpfniveaulinien wurde wegen des großen Abstands der Linien zueinander Gleichung 3.25 um die Transmissionsfunktion  $T(E)$  und den Photoabsorptionsquerschnitt  $\sigma(E)$  erweitert. Die gleiche Erweiterung wurde auch für das ermittelte Stickstoff-zu-Gallium-Verhältnis aus den *N 1s*- und *Ga 3s*-Linien verwendet. Die Berechnungen beziehen sich dabei auf die Oberflächen nach einem weiteren Ausheilschritt, welcher für alle Proben vor dem Ausschleusen aus dem UHV vorgenommen wurde. Insofern nicht anders angegeben, wurden die Proben reaktiv bei  $5\text{ W}$  bzw. mit Target bei  $10\text{ W}$  RF-Leistung gesputtert.

**Tabelle 4.1:** Verschiedene Präparationen der *GaN*-Schichten, gemessen im  $1\text{ M } K_2SO_4$ -Elektrolyten bei  $pH = 7$ , im Vergleich zu einer auf Platin gesputterten *GaN*-Schicht mit einer Dicke  $> 50\text{ nm}$ . Alle Proben wurden nach dem letzten Präparationsschritt noch einmal bei  $650^\circ\text{C}$  für  $1\text{ h}$  ausgeheilt.

Probe	Präparation	Verhältnis N:Ga	Schichtdicke in $\text{\AA}$
Referenzprobe	gesputterte <i>GaN</i> -Schicht auf Pt	$1,2 \pm 0,4$	$> 500$
<b>(100)-Orientierung</b>			
Probe 1	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $30\text{ min}$ )	$1,5 \pm 0,2$	$17,2 \pm 1,9$
Probe 2	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $1\text{ h}$ bei $1\text{ W}$ )	$1,2 \pm 0,1$	$14,0 \pm 1,5$
Probe 3	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $30\text{ min}$ ) <i>GaN</i> gesputtert ( $10\text{ min}$ bei $T_s = 450^\circ\text{C}$ )	$1,1 \pm 0,4$	$50,6 \pm 19,3$
Probe 4	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $1\text{ min}$ ) ausgeheilt bei $650^\circ\text{C}$ für $1\text{ h}$ $N_2$ -reaktiv gesputtert ( $1\text{ min}$ )	$0,9 \pm 0,1$	$11,3 \pm 1,5$
<b>(111)-Orientierung</b>			
Probe 5	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $30\text{ min}$ )	$1,3 \pm 0,1$	$18,4 \pm 1,6$
Probe 6	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $1\text{ h}$ bei $1\text{ W}$ )	$1,3 \pm 0,1$	$17,1 \pm 1,6$
Probe 7	$N_2$ -reaktiv gesputtert ( $1\text{ min}$ ) <i>GaN</i> gesputtert ( $10\text{ min}$ bei $T_s = 450^\circ\text{C}$ )	$1,3 \pm 0,5$	$44,3 \pm 16,2$

Die in Tabelle 4.1 bis 4.3 aufgeführten Fehler beruhen in erster Linie auf der Berechnung der Flächen des  $N\ 1s$ -Signalpeaks (siehe hierzu Unterabschnitt 4.2.1). Insbesondere bei den dickeren Schichten, für die die Überlappung der  $N\ 1s$ -Rumpfniveaulinien mit den  $Ga\ LMM$ -Auger-Linien sehr hoch ist, erschließt sich so ein Fehler bei der Berechnung der Verhältnisse von  $N$  zu  $Ga$  und der Schichtdicken von zum Teil knapp 40%.

In den Abbildungen 4.51 und 4.52 sind die zugehörigen Cyclovoltammetriemessungen für die beschichteten, in  $[100]$ - und  $[111]$ -Richtung orientierten  $GaP$ -Proben gezeigt. Probe 4, welche zweimal für jeweils  $1\ min$  reaktiv gesputtert wurde, weist eine deutliche Verschiebung der Kurve zu höheren Spannungen bei zugleich erniedrigter Stromdichte auf. Bei der Messung im Dunkeln hat diese Probe auch das am stärksten ausgeprägte diodische Verhalten bei einer nur sehr geringen Hysterese. Die Proben 1 und 2 mit einer leicht höheren Schichtdicke bei gleichzeitig höherem Stickstoffanteil zeigen im kathodischen Bereich einen nahezu, mit jenem bei gereinigter  $GaP$ -Oberfläche, identischem Verlauf und lassen wegen der geringen Stromdichte und nicht erkennbarer Hysterese im gemessenen anodischen Bereich auf keinerlei Oxidationsreaktion schließen. Probe 3, bei der eine ca.  $5\ nm$  dicke Schicht mittels eines  $GaN$ -Sputtertargets bei einer Substrattemperatur von  $450^\circ C$  abgeschieden wurde, weist ein deutlich verschlechtertes photoelektrochemisches Verhalten auf.

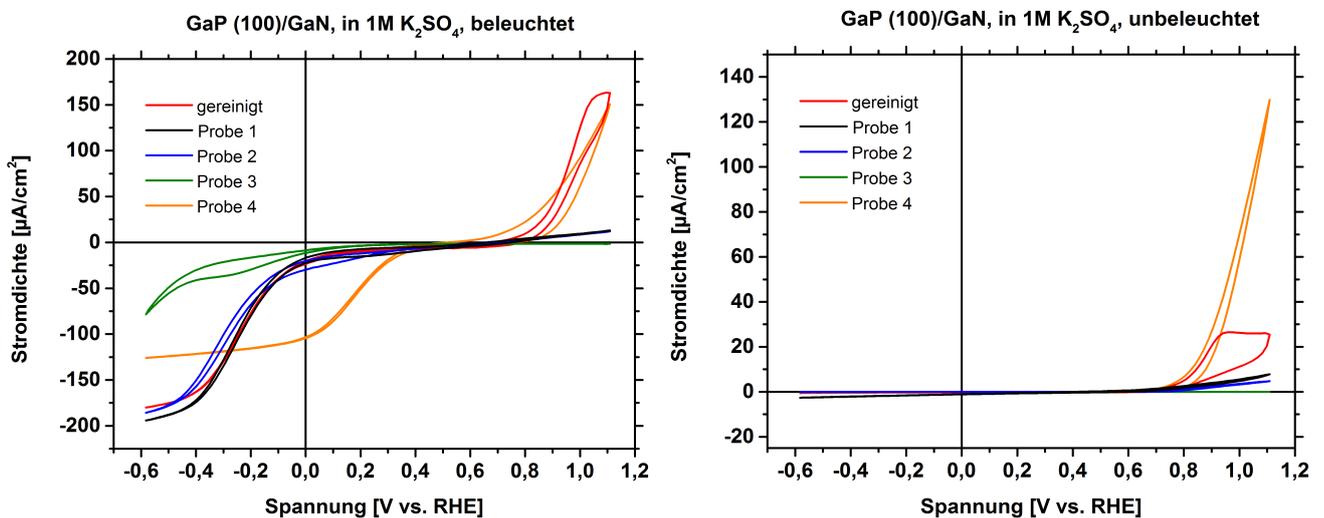


Abbildung 4.51: Cyclovoltammetriemessungen von  $GaP$ -Proben mit unterschiedlich abgeschiedenem  $GaN$  im  $K_2SO_4$ -Elektrolyten.

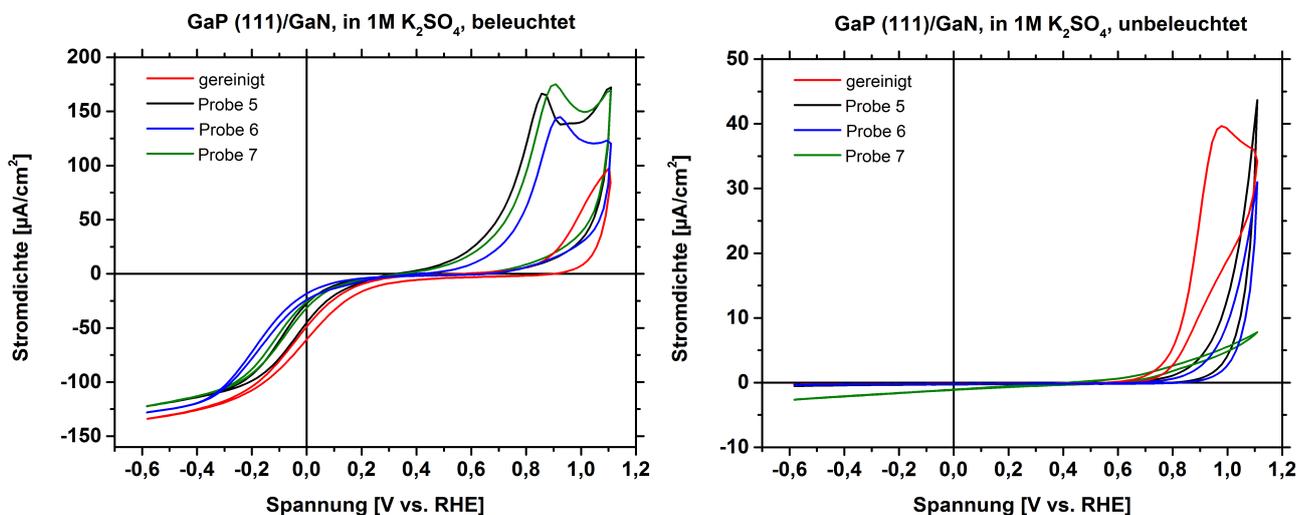


Abbildung 4.52: Cyclovoltammetriemessungen von  $GaP(111)$ -Proben mit unterschiedlich abgeschiedenem  $GaN$  im  $K_2SO_4$ -Elektrolyten.

Für die *GaP* (111)-Proben lässt sich grundsätzlich auch hier eine niedrigere Stromdichte im kathodischen Bereich als für die *GaP* (100)-Proben feststellen. Die drei beschichteten Proben zeigen unter Beleuchtung einen gleichartigen Verlauf, während im Dunkeln die Proben 5 und 6 ein stärker ausgeprägtes diodisches Verhalten haben. Das Stickstoff-zu-Gallium-Verhältnis ist in allen drei Fällen vergleichbar, allerdings ist die Schichtdicke von Probe 7 wegen des Abscheidens mittels des Sputtertargets fast dreimal so hoch. Die Proben weisen auch eine deutliche photoinduzierte Oxidationsreaktion aus, welche sich in der Hysterese im anodischen Bereich bei der Messung unter Beleuchtung bemerkbar macht. Dennoch konnte keine Verbesserung des Verlaufs durch die Präparation der *GaN*-Schicht, wie sie für die Proben 5 bis 7 vorgenommen wurde, gegenüber der gereinigten Probe erreicht werden. Die Oxidationsreaktion der gereinigten Probe bei der Messung ohne Licht ist allerdings stärker ausgeprägt. Alle Proben zeigten nach den elektrochemischen Messungen im XPS eine Oxidation der Oberfläche, die direkt im Zusammenhang mit der ohne Licht gemessenen Stromdichte steht. So besaßen die Proben 4, 5 und 6 sogar eine dickere Oxidschicht als die unbehandelten, während bei den Proben 1, 2, 3 und 7 nur schwache Sauerstofflinien auszumachen waren. Die gereinigten Proben lagen dabei zwischen den präparierten Proben. Die *GaN*-Schicht war in allen Fällen zumindest teilweise abgelöst. Allerdings waren keine Rückstände von Kalium oder Schwefel feststellbar, weshalb neben den Redoxreaktionen eine weitere chemische Reaktion mit dem Elektrolyten nicht nachgewiesen werden kann. Weiter erschließt sich aus den CV-Kurven, dass das Nitridieren durch reaktives Sputtern für mehr als 2 min zu keiner signifikanten Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens führt. Die Schichtdicken variieren zwischen 10 Å und 20 Å, wobei das reaktive Sputtern für 1 h bei geringerer Leistung eine dünnere Schicht erzeugte, als das Sputtern für 30 min. Die Veränderung der Sputterleistung bei den Proben 2 und 6 scheint keinen Einfluss auf die Kurvenverläufe zu haben.

Tabelle 4.2 zeigt die verschiedenen Parameter der Abscheidung bei den Proben, die in der 1M  $PO_4$ -Pufferlösung gemessen wurden. Die Proben wurden, zusätzlich zu den Präparationsschritten in Tabelle 4.1, mittels  $N_2^+$ -Ionenstrahl gesputtert, um eine Kontamination durch Sauerstoff, wie in Unterabschnitt 3.4.2 bereits erwähnt, bei den nachfolgenden Präparationsprozessen zu minimieren. Auch hier wurde versucht, die Bedingungen abzuleiten, unter welchen es zu einer Verbesserung oder Verschlechterung durch die abgeschiedene *GaN*-Schicht kommt.

**Tabelle 4.2:** Verschiedene Präparationen der *GaN*-Schichten, gemessen im 1M  $PO_4$ -Puffer bei  $pH = 7$ , im Vergleich zu einer auf Platin gesputterten *GaN*-Schicht mit einer Dicke  $> 50 \text{ nm}$ . Alle Proben wurden nach dem letzten Präparationsschritt noch einmal bei  $650^\circ\text{C}$  für 1 h ausgeheilt.

Probe	Präparation	Verhältnis N:Ga	Schichtdicke in Å
Referenzprobe	gesputterte <i>GaN</i> -Schicht auf Pt	$1,2 \pm 0,4$	$> 500$
<b>(100)-Orientierung</b>			
Probe 8	$N_2^+$ -ionengesputtert (10 min) $N_2$ -reaktiv gesputtert (1 min) <i>GaN</i> gesputtert (15 min)	$0,8 \pm 0,3$	$21,7 \pm 7,8$
<b>(111)-Orientierung</b>			
Probe 9	$N_2^+$ -ionengesputtert (10 min) ausgeheilt bei $650^\circ\text{C}$ für 1 h $N_2$ -reaktiv gesputtert (1 min) ausgeheilt bei $650^\circ\text{C}$ für 1 h <i>GaN</i> gesputtert (15 min ohne $N_2$ -Gas)	$1,4 \pm 0,5$	$\geq 100$
Probe 10	$N_2^+$ -ionengesputtert (10 min) $N_2$ -reaktiv gesputtert (1 min)	$1,1 \pm 0,1$	$14,9 \pm 1,7$

Die Messung von Probe 8 in Abbildung 4.53 wurde nur bei negativen Stromdichten bis zur offenen Klemmenspannung vorgenommen, mit dem Resultat, dass die Oberfläche nur schwach oxidiert war und ein

Großteil der *GaN*-Schicht erhalten blieb. Auffällig sind aber die starken Unterschiede zwischen Probe 8 und 9 sowohl in der Schichtdicke als auch in dem Verhältnis von Stickstoff zu Gallium. Dies ist weniger auf die zusätzlichen Ausheilschritte zwischen dem Nitridieren von Probe 9 zurückzuführen, sondern vielmehr auf das Sputtern mit reinem Argongas statt mit einem Argon-Stickstoff-Gasgemisch (Verhältnis 1 : 1) beim Abscheiden vom Target. Hierbei wurde versucht, den Stickstoffgehalt und damit den n-leitenden Charakter der *GaN*-Schicht zu beeinflussen. Wie am Verhältnis in Tabelle 4.2 zu erkennen ist, gelang dies auch. Die Probe zeigte dabei sogar etwas metallisches Gallium an der Oberfläche, welches nach dem letzten Ausheilschritt jedoch nicht mehr nachzuweisen war. Dennoch konnte auch hier keine Verbesserung des photoelektrochemischen Verhaltens erzielt werden, wie Abbildung 4.54 zeigt.

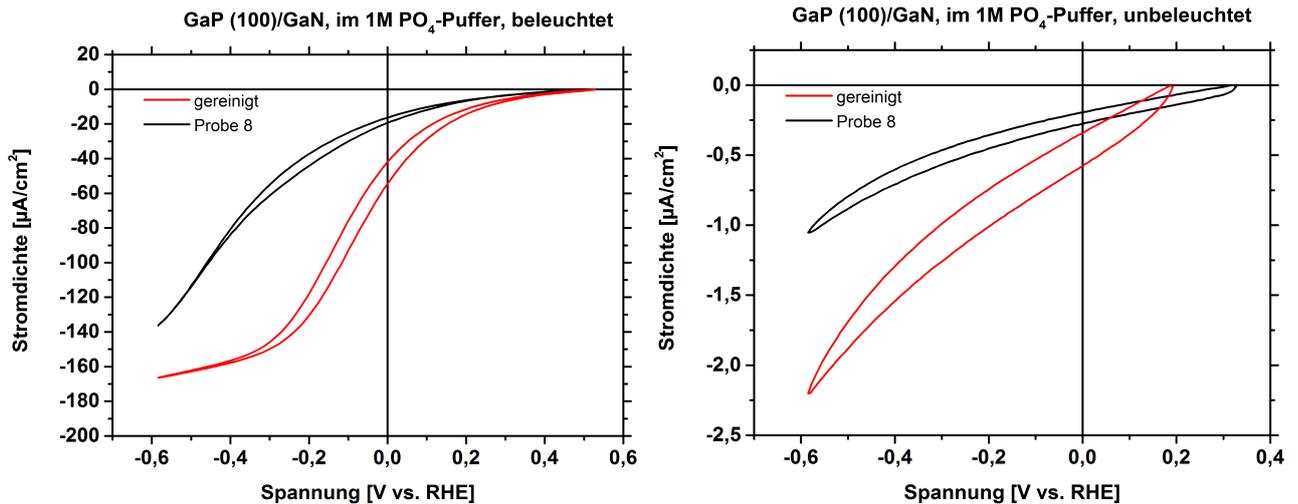


Abbildung 4.53: Cyclovoltammetriemessungen von *GaP*-Proben mit abgeschiedenem *GaN* im  $PO_4$ -Puffer.

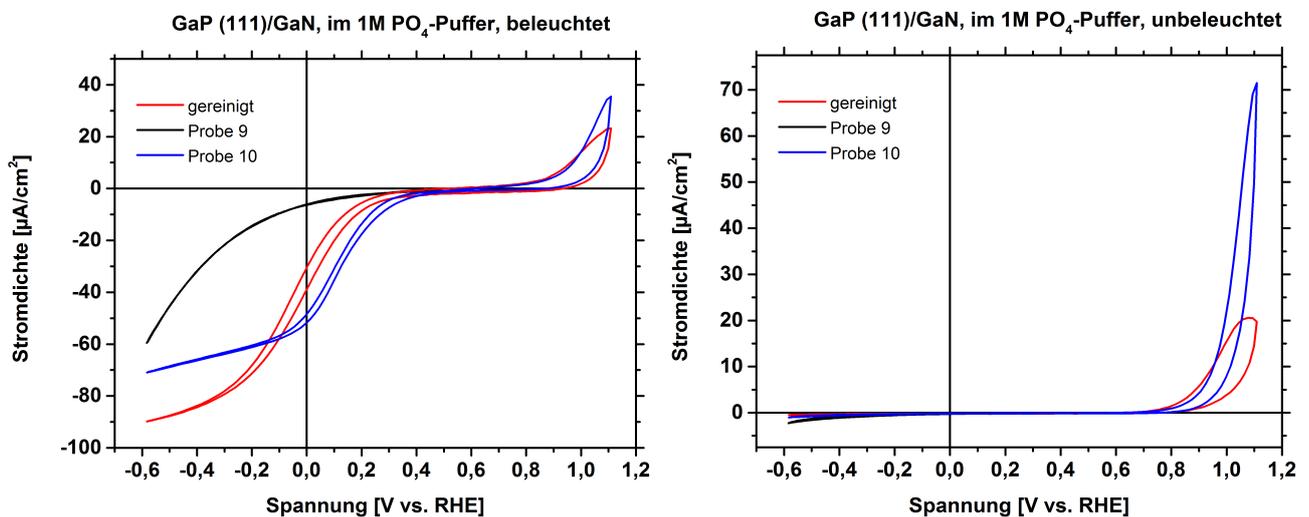


Abbildung 4.54: Cyclovoltammetriemessungen von *GaP* (111)-Proben mit abgeschiedenem *GaN* im  $PO_4$ -Puffer.

Ähnlich verhält es sich auch mit Probe 9. Wie bei den Messungen im  $K_2SO_4$ -Elektrolyten weisen alle Proben, bei denen das *GaN*-Target benutzt wurde, einen kaum verbesserten, zumeist sogar verschlechterten Kurvenverlauf im Vergleich zur gereinigten *GaP*-Probe auf. Dies kann zum einen mit dem Target selbst zusammenhängen, da nach jeder Abscheidung trotz der Vorbehandlung durch  $N_2^+$ -Ionenstrahlensputtern eine deutlicher Anteil Sauerstoff in den XP-Spektren beobachtet wurde. Zum anderen ist in diesen Fällen die Schichtdicke deutlich erhöht, weshalb bei den darauffolgenden Präparationen auf das Target verzichtet wurde und nur Schichtdicken zwischen ca.  $10\text{\AA}$  und  $20\text{\AA}$  angestrebt wurden. Probe 10 verhält

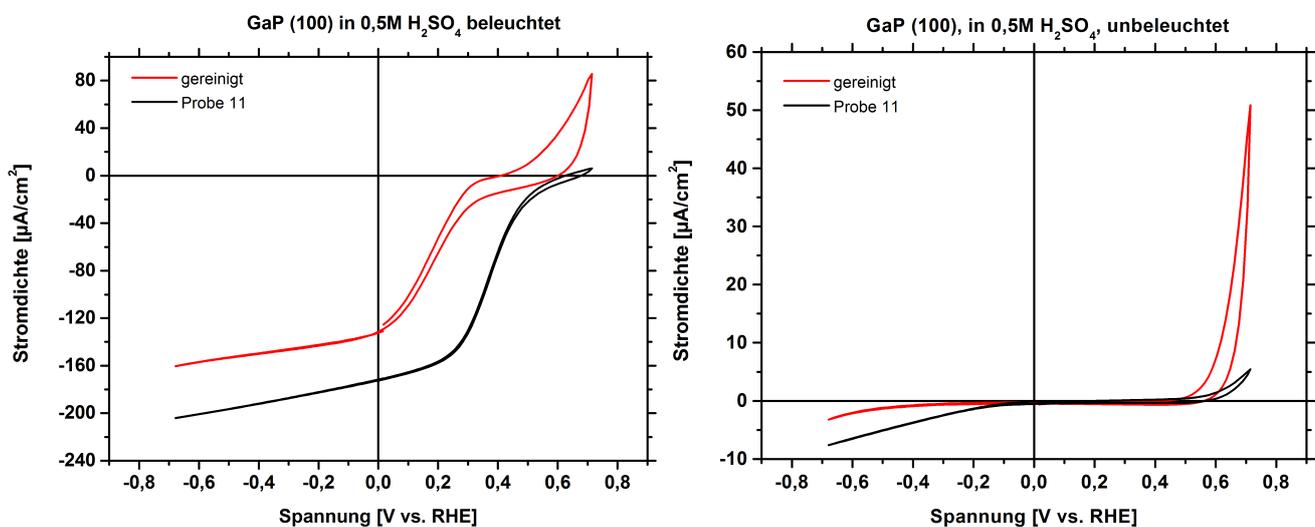
sich hingegen sehr ähnlich zu Probe 4 (siehe Abbildung 4.51) und weist ebenfalls einen, gegenüber der sauberen GaP-Oberfläche, erhöhten Spannungsverlauf auf. Dies deutet wiederum darauf hin, dass kurzes reaktives Sputtern für 2 min und weniger genügend für eine ausreichende GaN-Schicht ist. Die Proben 8 bis 10 wiesen zudem nach dem reaktiven Sputterschritt (und vor der Abscheidung vom GaN-Target) im Gegensatz zu den vorherigen Proben keine nachweisbaren Sauerstoffrückstände mehr auf. Die Behandlung mittels  $N_2^+$ -Ionenstrahlsputtern ist somit erfolgreich und hat überdies keine negativen Auswirkungen auf den Kurvenverlauf der CV-Messungen.

In Tabelle 4.3 sowie in Abbildung 4.55 bis 4.60 sind die Messungen gezeigt, bei denen eine signifikante Verbesserung durch die Präparation einer GaN-Schicht erreicht wurde.

**Tabelle 4.3:** Verschiedene Präparationen der GaN-Schichten, gemessen in verschiedenen Elektrolyten, im Vergleich zu einer auf Platin gesputterten GaN-Schicht mit einer Dicke  $> 50 \text{ nm}$ . Alle Proben wurden nach dem letzten Präparationsschritt noch einmal bei  $650^\circ\text{C}$  für 1 h ausgeheilt.

Probe	Präparation	Verhältnis N:Ga	Schichtdicke in $\text{\AA}$
Referenzprobe	gesputterte GaN-Schicht auf Pt	$1,2 \pm 0,4$	$>500$
<b>(100)-Orientierung</b>			
Probe 11	$N_2$ -reaktiv gesputtert (30 min) gemessen in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{pH} = 0,3$ )	$1,3 \pm 0,3$	$14,6 \pm 3,1$
Probe 12	$N_2^+$ -ionengesputtert (10 min) $N_2$ -reaktiv gesputtert (1 min) gemessen im Phosphat-Puffer ( $\text{pH} = 7$ )	$1,1 \pm 0,1$	$15,1 \pm 1,9$
<b>(111)-Orientierung</b>			
Probe 13	$N_2^+$ -ionengesputtert (10 min) $N_2$ -reaktiv gesputtert (30 s) gemessen im Phosphat-Puffer ( $\text{pH} = 7$ )	$0,7 \pm 0,1$	$10,2 \pm 1,5$

Probe 11 wurde zeitlich nach den Messungen in Kaliumsulfat präpariert, weshalb sie wie die Proben 1 und 5 noch für 30 min reaktiv gesputtert wurde. Dabei sollte untersucht werden, ob die GaN-Schicht, wie in [117] angegeben wird, stabil im sauren Elektrolyten ist. Hier zeigte sich eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades. Dieser wurde nach Gleichung 3.29, bezogen auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion von Platin bei  $\text{pH} = 0$ , für die gereinigte Probe bestimmt zu  $\eta_{\text{GaP}} = 0,23\%$  und für Probe 11 zu  $\eta_{\text{Probe11}} = 0,54\%$ .



**Abbildung 4.55:** Cyclovoltammetriemessung einer mit GaN beschichteten GaP-Probe im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten.

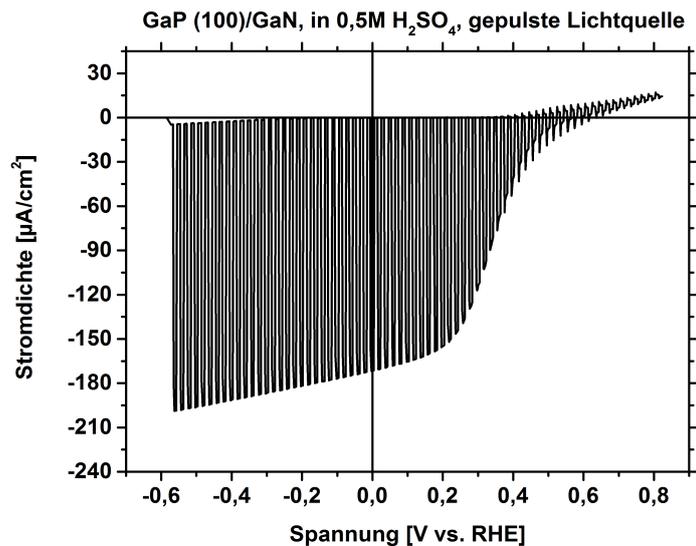


Abbildung 4.56: Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP*-Probe, beschichtet mit *GaN*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 0,5 s bei  $20 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.

Die Messung mit gepulster Lichtquelle weist eine nur sehr geringe Transientenbildung beim Übergang vom kathodischen zum anodischen Strombereich auf, was für eine niedrigere Rekombinationsrate und damit einen verbesserten Ladungstransport über die Grenzflächen hinweg spricht. Die *GaN*-Schicht war allerdings im Gegensatz zu den in [117] dargestellten Ergebnissen nicht stabil im sauren Medium. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Messungen im pH-neutralen Phosphat-Puffer vorgenommen. Die geringe Oxidbildung an der Oberfläche durch den Kontakt mit dem Elektrolyten stimmt hingegen sehr gut mit der genannten Quelle überein. Der Sauerstoffanteil ist in etwa vergleichbar mit dem, welcher nach dem nasschemischen Ätzen von *GaP* mit Salzsäure gemessen wurde (siehe Unterabschnitt 4.1.1). In Abbildung 4.57 und 4.58 sind die Messungen von Probe 12 im Phosphatpuffer dargestellt. Der Messbereich in Abbildung 4.57 wurde nur für negative Stromdichten bis zur offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  eingestellt. Wegen der geringen Variation von  $V_{OC}$  kann hier, wie auch bei Probe 11, angenommen werden, dass das Fermilevel an der Oberfläche abermals gepinnt ist. Der Wirkungsgrad steigert sich von  $\eta_{GaP} = 0,06\%$  auf  $\eta_{Probe12} = 0,33\%$ .

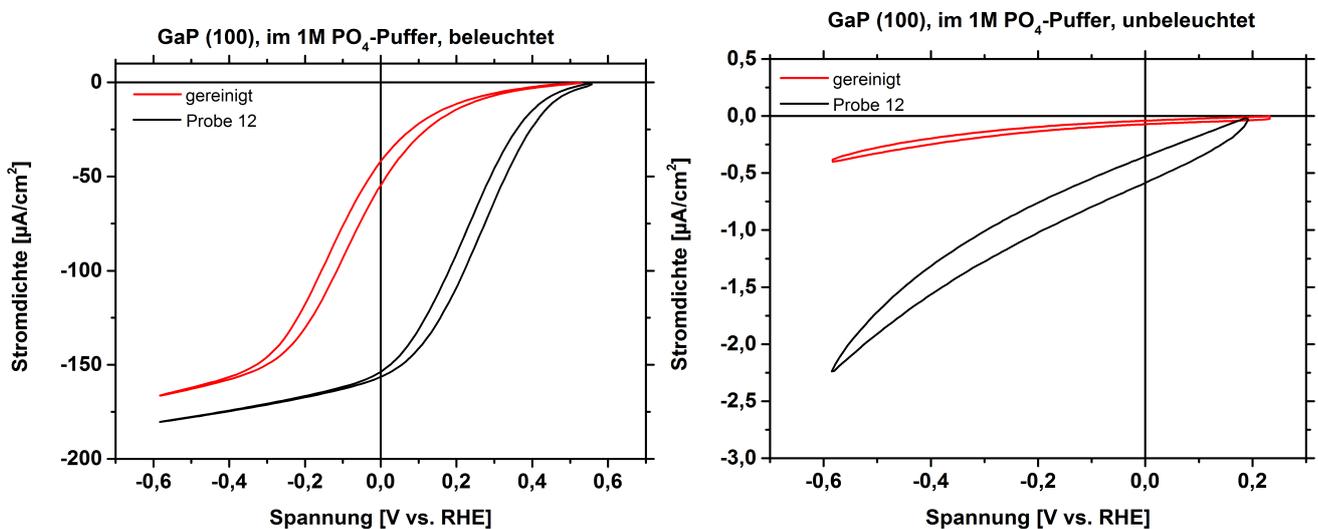
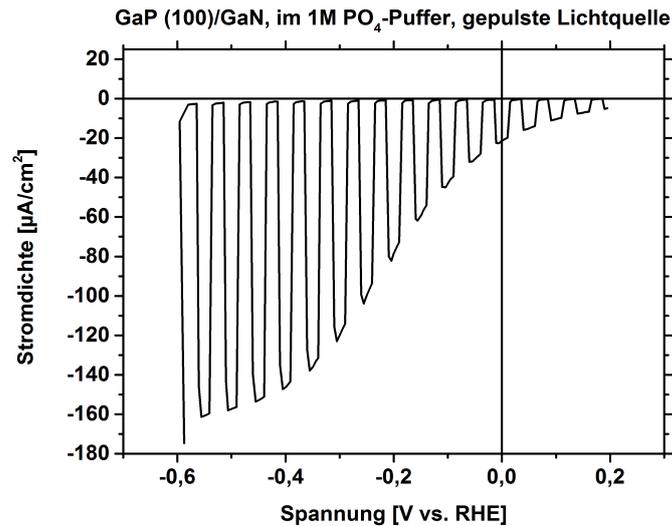


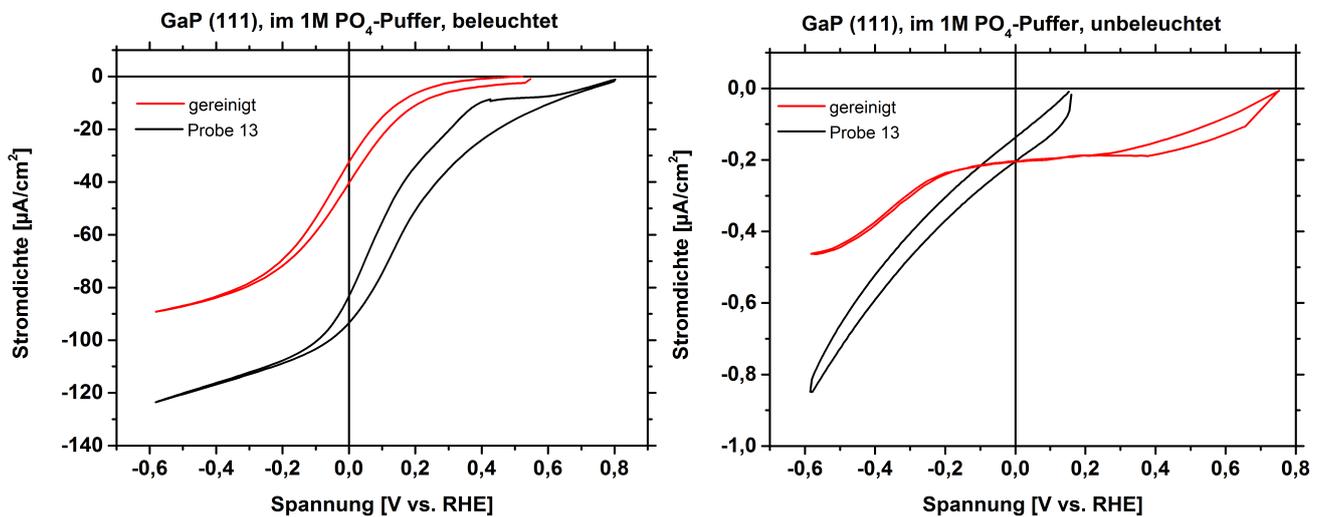
Abbildung 4.57: Cyclovoltammetriemessung einer mit *GaN* beschichteten *GaP*-Probe im  $PO_4$ -Puffer.



**Abbildung 4.58:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP*-Probe, beschichtet mit *GaN*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 1,0 s bei  $50 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.

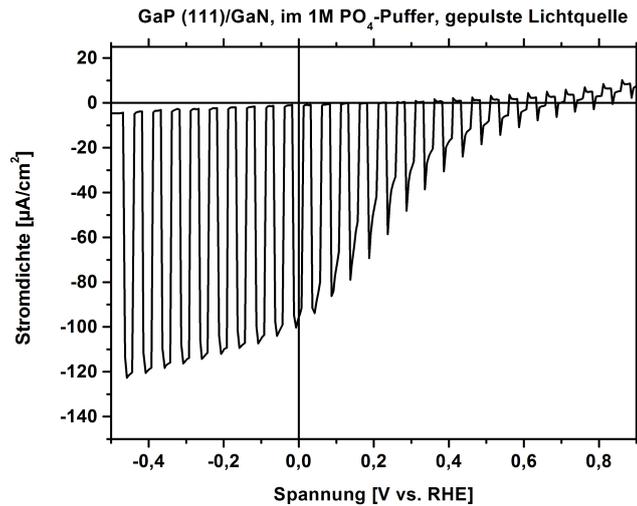
Wie in Abbildung 4.58 zu erkennen ist, bilden sich, ähnlich wie bei Probe 11, auch hier nur schwache Transienten im Übergangsbereich von kathodischer zu anodischer Stromdichte. Nach den CV-Messungen war die Oberfläche zwar, im Vergleich zu den Proben 1 bis 4, nur geringfügig oxidiert, die Dicke der *GaN*-Schicht war allerdings ähnlich stark reduziert wie bei Probe 11.

Auch für die *GaP* (111)-Oberfläche ist es gelungen, eine gesteigerte Effizienz zu erreichen, wie in Abbildung 4.59 und 4.60 gezeigt wird. Der Wirkungsgrad von Probe 13 wurde von  $\eta_{GaP} = 0,05\%$  auf  $\eta_{Probe13} = 0,16\%$  erhöht.



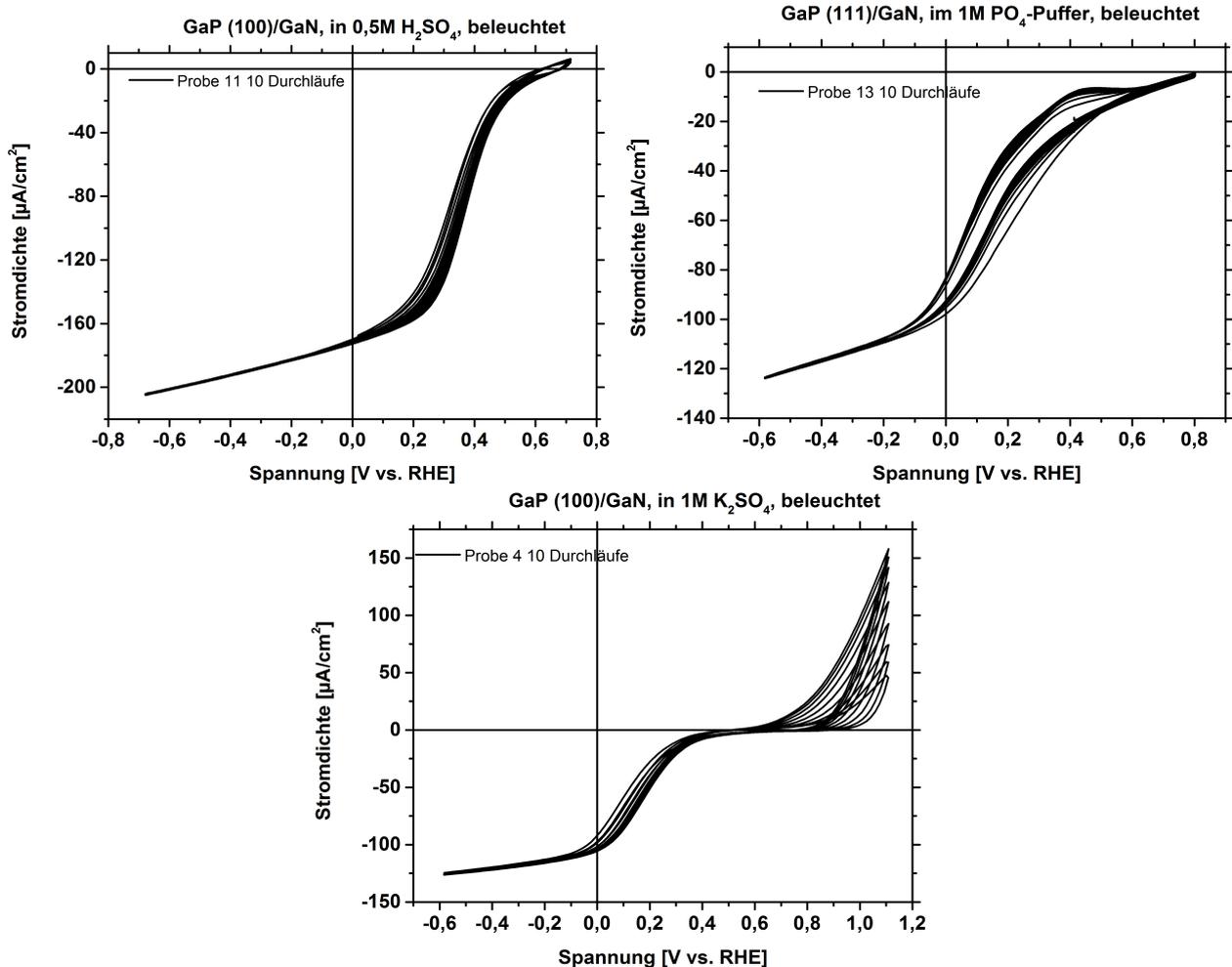
**Abbildung 4.59:** Cyclovoltammetriemessung einer mit *GaN* beschichteten *GaP* (111)-Probe im  $PO_4$ -Puffer.

Im Unterschied zu den vorherigen Proben ist hier eine deutliche Verschiebung der offenen Klemmenspannung zu erkennen. Auch bei dieser Probe finden sich die Transienten im Übergangsbereich, wie obige Abbildung 4.60 zeigt. Diese sind jedoch stärker ausgeprägt als bei den in [100]-Richtung orientierten Proben. Dies legt den Schluss nahe, dass in dieser Orientierung vermehrt Rekombinationszentren auftreten. Die Schichtdicke nach den CV-Messungen sowie der Oxidationsgrad ist vergleichbar mit Probe 12. Somit kann auch bei Verwendung von pH-neutralen Elektrolyten nicht auf eine hinreichend stabile *GaN*-Schicht, welche durch einen Sputterprozess abgeschieden wurde, geschlossen werden.



**Abbildung 4.60:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP* (111)-Probe, beschichtet mit *GaN*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 1,0 s bei  $50 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.

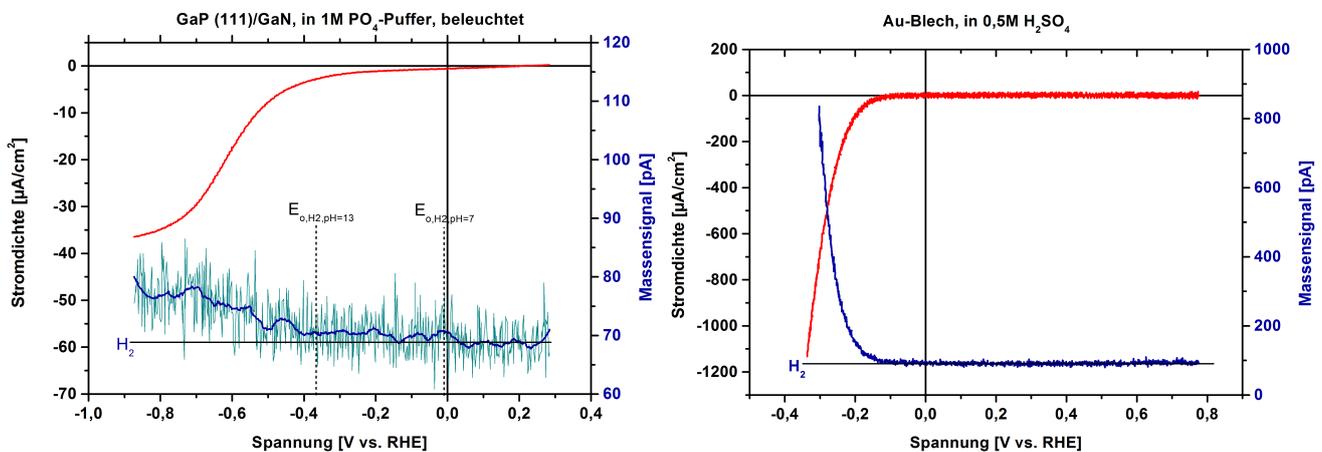
Auffällig ist aber, dass die CV-Kurven über die zehn Durchläufe hinweg bei fast allen Proben zumindest im kathodischen Bereich kaum variieren, wie die folgende Abbildung mittels der Werte dreier exemplarisch ausgewählter Proben zeigt.



**Abbildung 4.61:** Zehn Durchläufe Cyclovoltammetriemessungen von verschiedenen *GaP*-Proben mit abgedecktem *GaN*.

Dabei wurden die höchsten Stromdichten jeweils beim letzten Durchlauf erreicht. Die Variation ist zudem unabhängig vom verwendeten Elektrolyten und weist auch bei der reinen *GaP*-Oberfläche einen qualitativ ähnlichen Verlauf auf. Betrachtet man also nur den kathodischen Kurvenverlauf der CV-Messungen, so lässt sich nur unzureichend auf eine chemische Reaktion der *GaN*-Schicht mit dem Elektrolyten schließen.

Um genau zu klären, welche Produkte während der elektrochemischen Messungen anfallen, wäre zum Beispiel eine Gaschromatographie des Elektrolyten eine interessante Option gewesen, die jedoch leider nicht gegeben war. Durch eine Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin konnten aber zusätzliche Informationen bezüglich der Wasserstoffentwicklung gewonnen werden. Die folgenden Aufnahmen in Abbildung 4.62 und 4.63 entstanden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Peter Bogdanoff vom Institut für solare Brennstoffe am HZB, der die im DAISY-Fun-Labor präparierten Proben mittels differentieller elektrochemischer Massenspektroskopie (DEMS) im Berliner Labor untersucht hat. Die Messmethode ist beispielsweise in [118] beschrieben.



**Abbildung 4.62:** Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie an *GaP* (111)/*GaN* und Gold. Die Aufnahmen stammen von Dr. Peter Bogdanoff vom Institut für solare Brennstoffe am HZB. Die Messungen am *GaP* wurden unter Beleuchtung mit einer Intensität von  $6,5 \frac{mW}{cm^2}$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $5 \frac{mV}{s}$  vorgenommen.

Die Messung zeigt die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom Stromverlauf. Die Goldprobe dient dabei als Referenz. Leider wurde die *GaP*-Probe versehentlich vor der DEMS mit *KOH* behandelt, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Oberfläche stark oxidiert und die *GaN*-Schicht zumindest teilweise zerstört wurde (siehe [117]). Zudem besaß dieser Messaufbau nur eine Lichtquelle mit vergleichsweise geringer Intensität von  $6,5 \frac{mW}{cm^2}$  mit einem zu höheren Wellenlängen verschobenen Spektralbereich. Aus diesen Gründen konnte nur ein sehr schwaches Wasserstoffsignal an der Grenze des Auflösungsvermögens des Massenspektrometers nachgewiesen werden. Dennoch lässt sich das  $H_2$ -Signal direkt mit dem Stromverlauf korrelieren. Zudem konnten keine Nebenprodukte, wie etwa  $PH_3$ , festgestellt werden. Daraus lässt sich folgern, dass der gemessene Photostrom zum größten Teil in die Wasserstoffentwicklung umgesetzt wurde. Weiter wurde eine zweite Probe unter AM 1,5-Licht gemessen (siehe Abbildung 4.63).

Obwohl die Lichtintensität zehnmal so hoch ist wie bei der Weißlicht-LED des Darmstädter Messplatzes, erhöht sich die Stromdichte nur etwa um das Fünffache. Der Grund hierfür liegt im niedrigeren Blauanteil der Lampe mit AM 1,5-Filter im Vergleich zur LED. Die etwa doppelt so hohe Stromdichte bei der Messung mit der Xenon-Lampe ohne Filter ergibt sich aus der gesteigerten Lichtleistung durch den zusätzlichen Anteil von Licht im niedrigen Wellenlängenbereich.

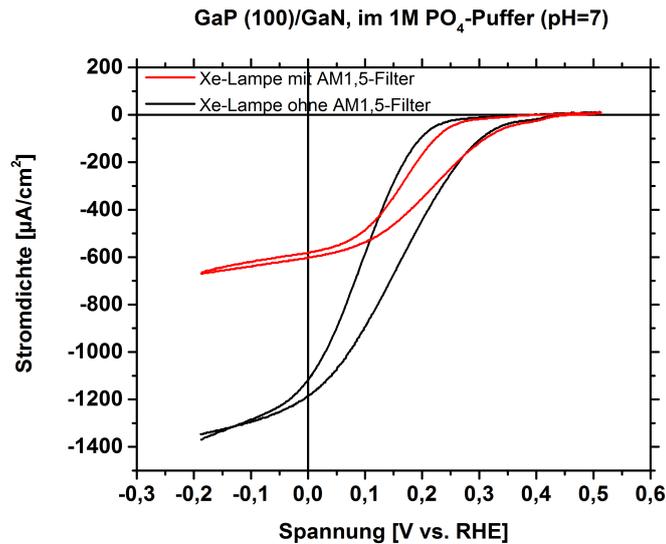


Abbildung 4.63: Cyclovoltammetriemessung im Bereich des AM 1,5-Spektrums an *GaP/GaN*.

Um die Abhängigkeit der Photostromdichte vom Wellenlängenbereich darzustellen, wurden daher Quanteneffizienzmessungen nach Gleichung 2.26 an *GaP* und *GaP/GaN* unternommen:

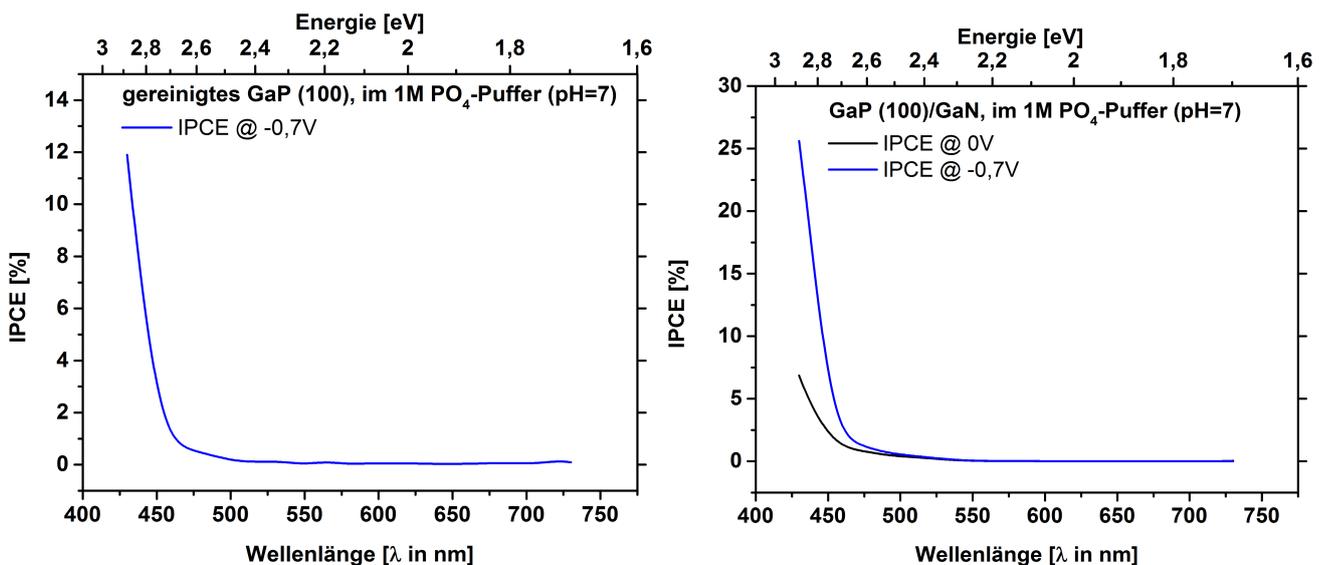
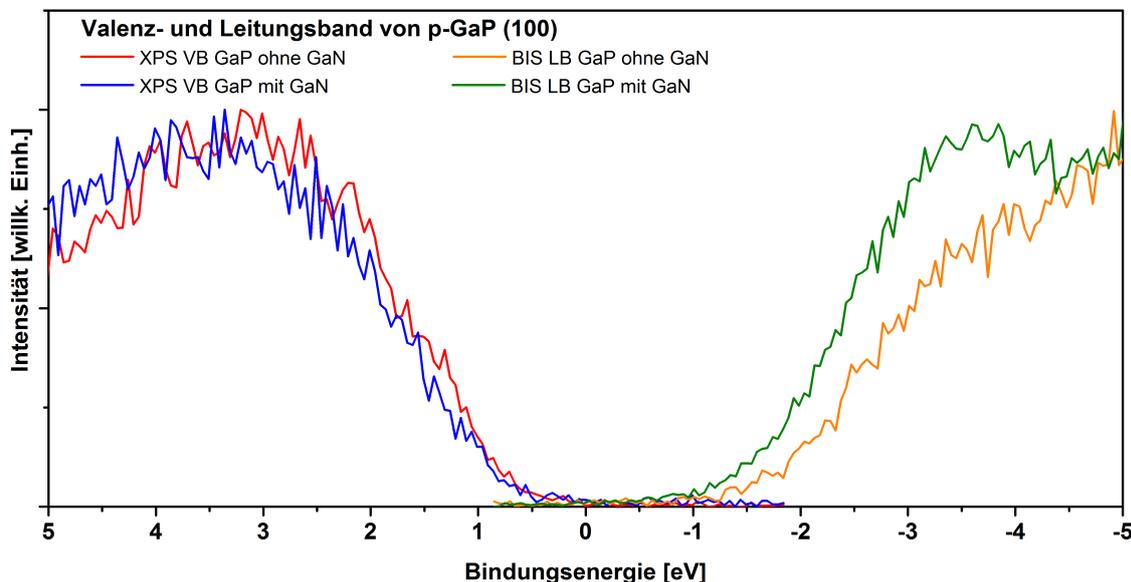


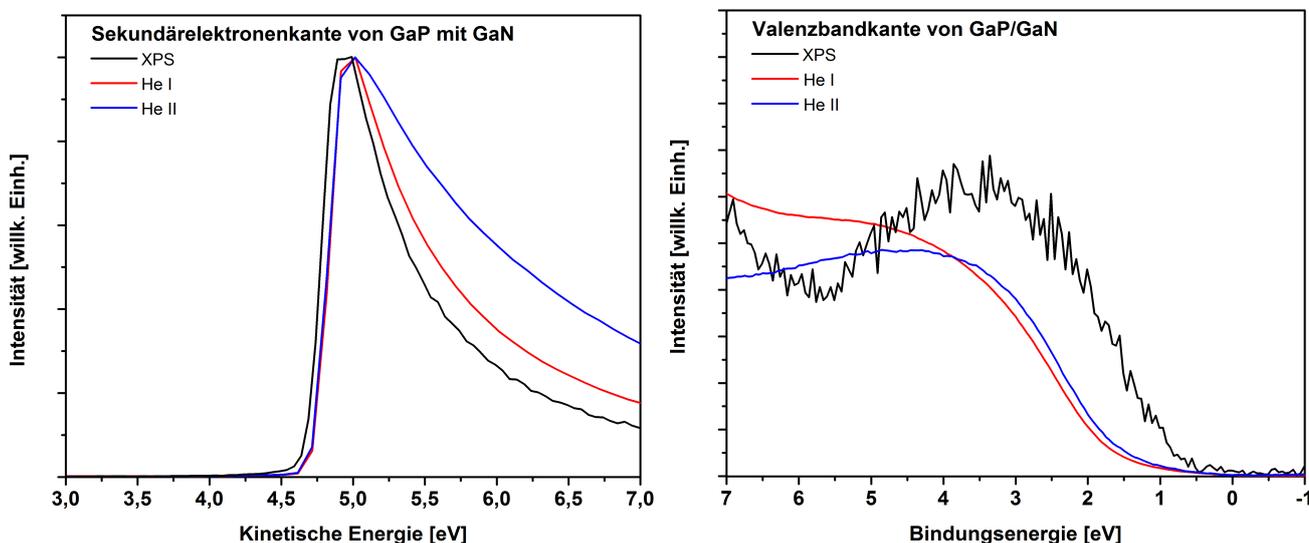
Abbildung 4.64: Externe Quanteneffizienzmessung von *GaP* und *GaP/GaN*. Der rechte Graph zeigt die Messung an Probe 12 bei 0 V bzw.  $-0,7$  V vs. NHE angelegter Spannung.

Zunächst ist im Vergleich beider Graphen eine Effizienzsteigerung bei der nitrierten Probe von mehr als 10% bei  $430\text{ nm}$  zu erkennen. Gleichzeitig verdeutlicht diese Messung aber auch den größten Nachteil des *GaP*-Substrates bzw. allgemein von Halbleitern mit Bandlücken jenseits von  $2\text{ eV}$ : Der Photostrom setzt erst ab einer Wellenlänge von ca.  $540\text{ nm}$  ein, was genau der Bandlücke von *GaP* bei  $2,3\text{ eV}$  entspricht. Der Hauptanteil rührt daher nur von einem sehr schmalen Wellenlängenbereich nahe der Grenze vom sichtbaren zum ultravioletten Licht her. Damit wird auch offensichtlich, weshalb die Wirkungsgrade nur im Promillebereich liegen. Durch Aufbringen einer geeigneten Schicht lässt sich zwar die Bandanpassung gegenüber dem Elektrolyten verbessern, was zu einer höheren Stromdichte führt, eine Verschiebung des Anstiegs des Photostroms zu höheren Wellenlängen ist dadurch jedoch nicht möglich. Um dies erreichen zu können, wäre es nötig, die Bandlücke des Substrats auch im Volumen zu verkleinern. Einen Ausweg könnten hier Tandemstrukturen bieten, bei denen bereits in der Adsorbatschicht ein Teil der Photonen aus den höheren Wellenlängenbereichen absorbiert werden kann.

In Abbildung 4.65 ist die XPS-BIS-Messung einer nitrierten Probe im Vergleich mit der einer sauberen und rekonstruierten *GaP*-Oberfläche dargestellt. Die Schichtdicke der *GaN*-Schicht beträgt in diesem Fall  $(14,0 \pm 1,5) \text{ \AA}$ . Der Stickstoffanteil liegt bei  $1,2 \pm 0,1$  gegenüber dem Gallium. Im Graphen deutlich erkennbar ist die gegenüber dem *GaP* vergrößerte Bandlücke, die nach dieser Messung einen Wert von ca.  $2,3 \text{ eV}$  aufweist.



**Abbildung 4.65:** XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten sowie der nitrierten *GaP* (100)-Oberfläche. Die Bandlücke der *GaN*-Schicht ergibt sich hier zu  $2,3 \text{ eV}$ .



**Abbildung 4.66:** PES-Messungen der Sekundärelektronen- und der Valenzbandkante von *GaP* mit *GaN*-Schicht. Das Valenzbandmaximum der HeI-Messung liegt bei  $1,6 \text{ eV}$ , das der HeII-Messung bei  $1,5 \text{ eV}$  und das der XPS-Messung bei  $0,6 \text{ eV}$ .

Die Betrachtung der mittels UPS gemessenen Valenzbandkante (siehe Abbildung 4.66 rechts) zeigt eine Bandlücke von  $3,2 \text{ eV}$ , was im Rahmen des Fehlers gut mit dem Literaturwert für dünne *GaN*-Filme von  $3,3 \text{ eV}$  [116] übereinstimmt. Dabei kann für die Unterschiede zwischen der XPS- und der UPS-Messung in gleicher Weise argumentiert werden, wie dies in den Unterabschnitten 4.3.1 und 4.3.3 für die Grenzflächen zwischen dem Substrat und den Oxiden gemacht wurde: Die oberflächensensitiveren HeI- und HeII-Messungen zeigen dabei das Valenzbandmaximum der dünnen *GaN*-Oberflächenschicht,



---

Elektronenkanone gegenüber der Probe und dem Monochromator. Da auch der gemessene Wert für die Bandlücke nur unwesentlich von den Vorgaben der Literatur abweicht, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die hier gezeigten Leitungsbandkanten tatsächlich denjenigen der Oberflächenschichten entsprechen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Präparation von *GaN* sich eine Verbesserung des photoelektrochemischen Verhaltens erzielen ließ. Um eine stabilere Schicht zu erhalten und eventuell sogar ein epitaktisches Wachstum mit noch günstigerer Bandanpassung zu erreichen, sind allerdings andere Abscheidemethoden als die hier verwendeten Sputtertechniken notwendig.

Leider konnte kein eindeutiger Trend im aus den XPS-Daten ermittelten Stickstoff-zu-Gallium-Verhältnis festgestellt werden. Lediglich die Schichtdicken für ein verbessertes elektrochemisches Verhalten konnten eingegrenzt werden, und zwar auf ein Intervall von 10 Å bis 20 Å. Zudem ist die Reproduzierbarkeit der durch die Sputterprozesse erzeugten *GaN*-Schichten nicht eindeutig gegeben. Während das *GaP*-Substrat nach der Oberflächenpräparation von Probe zu Probe im XPS und LEED ein nahezu identisches Verhalten zeigt, variiert, trotz derselben Präparation für das Substrat, die Schichtdicke wie auch der Stickstoffanteil des Galliumnitrids. Dies zeigt zum Beispiel der Vergleich von Probe 1 und Probe 11, bei denen die *GaN*-Schichten nur im Rahmen des relativ großen Fehlers übereinstimmen.

Dennoch wurden, aufbauend auf den positiven Resultaten, weiterführende Versuche unternommen, bei denen Platin auf den vorhandenen Schichten zusätzlich abgeschieden wurde. Dies wird im folgenden Unterabschnitt diskutiert.

### 4.3.5 Beschichtung mit Platinkatalysator

An dieser Stelle sind die Ergebnisse der Messungen an den *GaP*- bzw. *GaP/GaN*-Proben dargestellt, auf denen nach Unterabschnitt 4.2.2 Platinpartikel durch einen PVD-Prozess abgeschieden wurden. Ausgehend von der gereinigten Probe aus Abbildung 4.55 zeigt die CV-Messung in Abbildung 4.69 die *GaP*-Probe mit abgeschiedenem Platin im Schwefelsäureelektrolyten. Aufgebracht wurde das Platin mit einem Elektronenstahlverdampfer bei einer Spannung von 950 V, einem Filamentstrom von 1,35 A und einem Emissionsstrom von 435 mA für insgesamt eine Stunde. Der gemessene Ionenfluss betrug ca. 50 nA. Die Schichtdicke wurde zu  $(1,0 \pm 0,1) \text{ \AA}$  bestimmt, was einer Bedeckung von etwa einer viertel Monolage entspricht. Der Wirkungsgrad konnte dabei auf  $\eta_{Ga,Pt} = 0,33\%$  gegenüber der gereinigten Probe gesteigert werden.

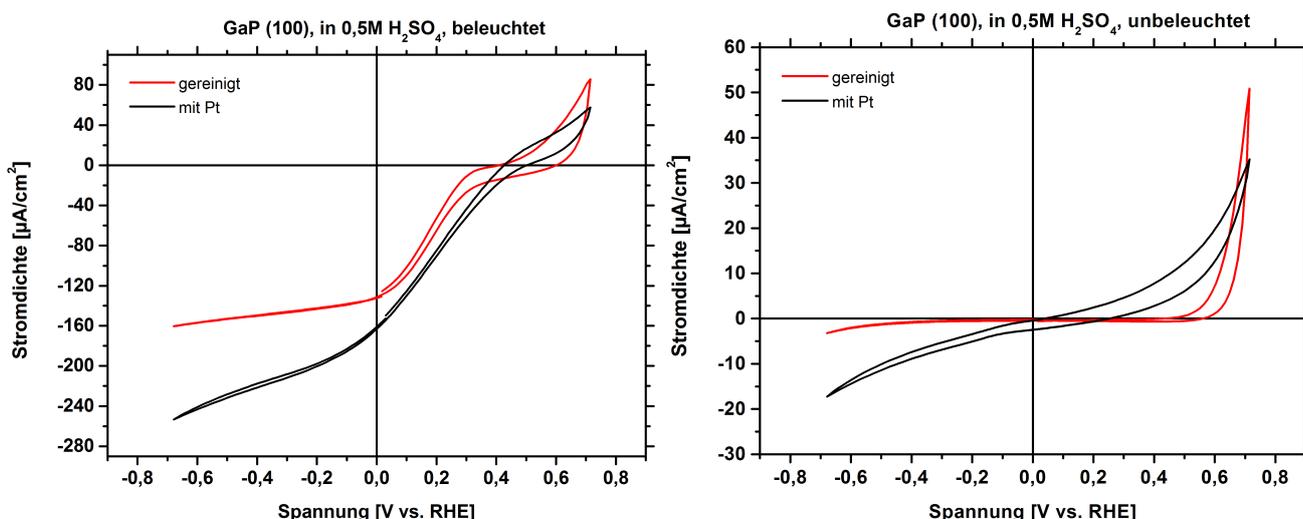
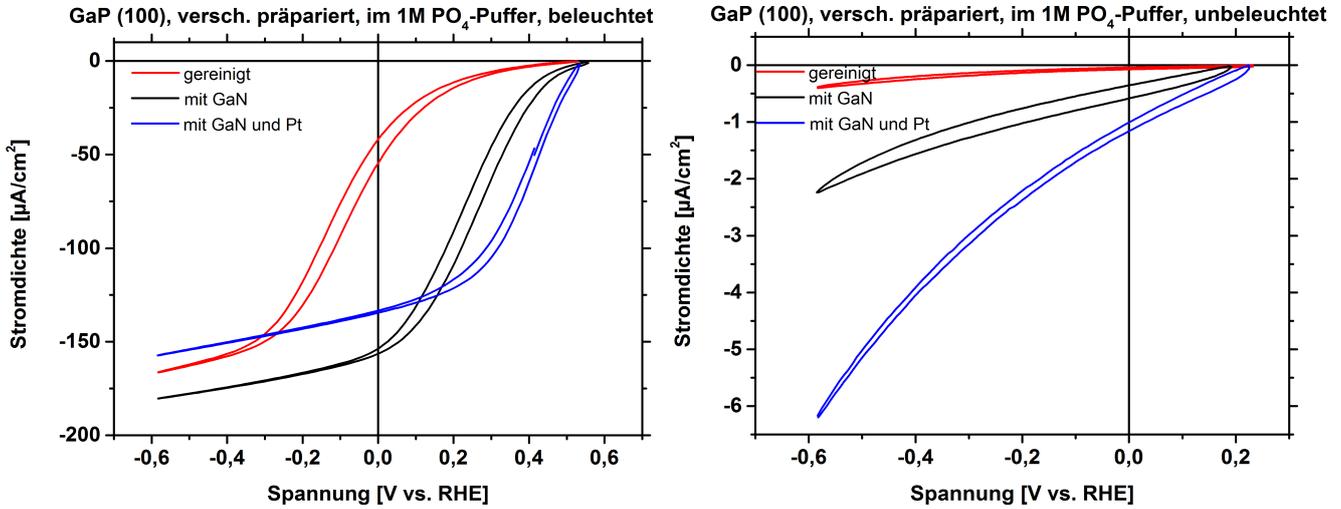


Abbildung 4.68: Cyclovoltammetriemessung der mit *Pt* beschichteten *GaP*-Probe im Schwefelsäureelektrolyten.

Der komplette Kurvenverlauf weist zudem ein überlagertes Ohmsches Verhalten auf, was sich insbesondere in der Messung ohne Beleuchtung erkennen lässt. Dies deutet zunächst nicht auf eine stabile Oberfläche gegenüber dem Elektrolyten hin. Doch dem entgegenstehend zeigte sich einerseits, dass kaum eine Variation bei den zehn Durchläufen der CV-Messung vorherrscht, und andererseits, dass das Platin in den XP-Spektren nahezu unverändert besteht. Der gewünschte katalytische Effekt, bei der die Platinpartikel als Reaktionszentren fungieren, fällt jedoch nur gering aus. Durch die Platinabscheidung ist nur eine leichte Verschiebung zu höheren Spannungswerten erkennbar. Auch ist das Substrat ähnlich stark oxidiert wie bei einer Probe ohne Platin. Dieses Ergebnis deckt sich auch weitestgehend mit denen aus [89] und [76], wobei an dieser Stelle ebenso wie in jenen Arbeiten angemerkt werden muss, dass bei einer optimierten Partikelgröße und einer ebensolchen Platinkonzentration an der Oberfläche durchaus die Möglichkeit zu einer deutlicheren Steigerung der Effizienz gegeben ist.

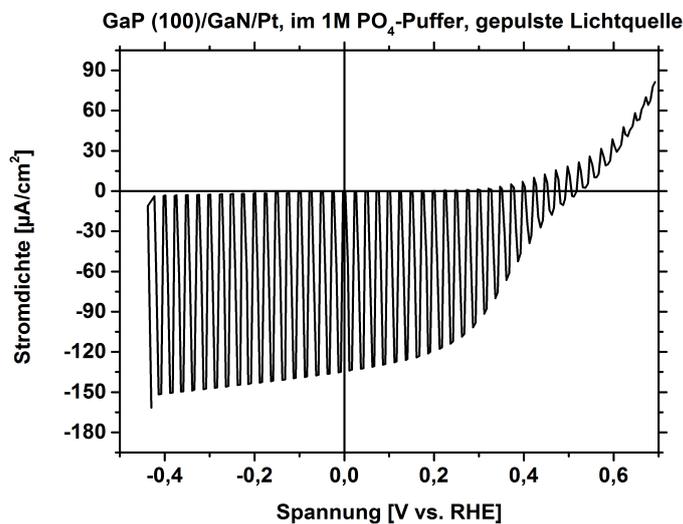
Untersucht wurden auch Bedeckungen von mehr als 1,5 Monolagen. Wie zu erwarten war, weist die Oberfläche in diesen Fällen einen starken metallischen Charakter auf, was deutlich in den hier nicht gezeigten Valenz- bzw. Fermikantenmessungen aus XPS und UPS zu erkennen war. Der Verlauf der elektrochemischen Messungen entspricht dann auch dem einer Platinelektrode, wie sie in Abbildung 3.26 dargestellt wurde. Für Details zu den Unterschieden zwischen der elektrochemischen und der Dampfabscheidung von Platin sei abermals auf die bereits angeführten Arbeiten [89] und [76] verwiesen. Festzuhalten ist aber, dass der PVD-Prozess in der Regel verbesserte Resultate liefert. Dies hängt in erster Linie mit den einhergehenden Nebenreaktionen an der Oberfläche während der galvanostatischen oder potentiostatischen Deposition zusammen (siehe Unterabschnitt 4.2.2). Zudem gewährleistet die Abscheidung via PVD, wie bereits in Unterabschnitt 4.2.2 erwähnt, eine wesentlich homogenere und zumeist feinkörnigere Verteilung der Partikel auf der Oberfläche.

Die Beschichtung mit *GaN* und *Pt* auf den verschiedenen orientierten *GaP*-Substraten wird in den Abbildungen 4.69 bis 4.73 gezeigt. Für die in [100]-Richtung orientierte Probe hat die *GaN*-Schicht eine Dicke von  $(14,0 \pm 3,0) \text{ \AA}$  bei einer *Pt*-Bedeckung von  $(0,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ . Der Wirkungsgrad ist mit  $\eta_{\text{GaN,Pt}} = 0,44\%$  geringfügig höher als bei der nitrierten Probe 12.



**Abbildung 4.69:** Cyclovoltammetriemessungen von mit *GaN* und *Pt* beschichteten *GaP*-Proben im Phosphatpuffer.

Auch die mit *Pt* bedampfte Probe weist hier keinerlei Verschiebung der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  auf. Der gesamte Kurvenverlauf bis zur  $V_{OC}$  konnte zwar zu leicht höheren Spannungswerten verschoben werden, was für einen früheren Einsatz der Wasserstoffentwicklungsreaktion spricht. Jedoch ist gleichzeitig die Stromdichte im Sättigungsbereich geringer als bei den Proben ohne *Pt*.



**Abbildung 4.70:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP*-Probe, beschichtet mit *GaN* und *Pt*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 0,5 s bei  $50 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.

Die Messung mit gepulster Lichtquelle zeigt, dass es zu keinem Auftreten von Transienten kommt. Das bedeutet eine deutliche Reduzierung der Rekombinationsprozesse an den Grenzflächen, was den früheren Einsatz der HER erklärt. Neben der Bildung der Oxidschicht beim Kontakt mit dem Elektrolyten fand auch keine weitere nachweisliche Nebenreaktionen statt. Zudem blieb die *GaN*-Schicht in diesem Fall nahezu unverändert bestehen. Dadurch ist es zumindest für diese Probe gelungen, eine gegenüber dem Elektrolyten stabile Oberfläche zu erzeugen.

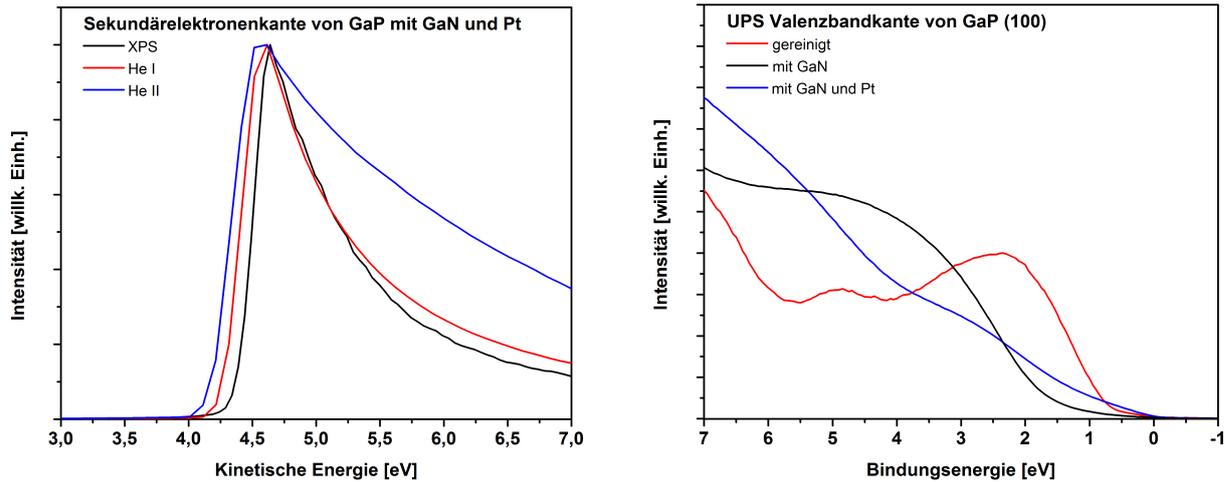


Abbildung 4.71: PES-Messungen der Sekundärelektronen- und der Valenzbandkante von mit *GaN* und *Pt* beschichtetem *GaP*.

Abbildung 4.71 zeigt die Valenzbandkantenmessung einer sauberen *GaP*-Probe, der nitridierten Probe 12, und der oben beschriebenen Probe mit *GaN* und *Pt* (siehe Abbildung 4.69), sowie deren Sekundärelektronenkante. Bei einem Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von  $1,6\text{ eV}$  weist Probe 12 kein eindeutiges n- oder p-leitendes Verhalten auf. Die Kurve der mit *GaN* und *Pt* beschichteten Probe zeigt den erwarteten leichten metallischen Charakter. Das beobachtete Ansprechverhalten des Photostroms in Abbildung 4.69 bzw. 4.70 ist hierbei ein Indiz für eine Anregung der Elektronen über Zwischenzustände in der Bandlücke, welche nach Quelle [99] auf induzierte Grenzflächenzustände (engl.: metal-induced gap-states, MIGS) zurückzuführen ist (siehe auch [119]). Auf das in [111]-Richtung orientierte Substrat wurde eine *GaN*-Schicht mit  $(16,5 \pm 2,1)\text{ \AA}$  und eine *Pt*-Schicht mit  $(0,7 \pm 0,1)\text{ \AA}$  Dicke abgeschieden. Der Wirkungsgrad beläuft sich hierbei auf  $\eta_{111, \text{GaN}, \text{Pt}} = 0,14\%$  und ist damit leicht erhöht gegenüber jenem der *GaN*-Oberfläche von Probe 13.

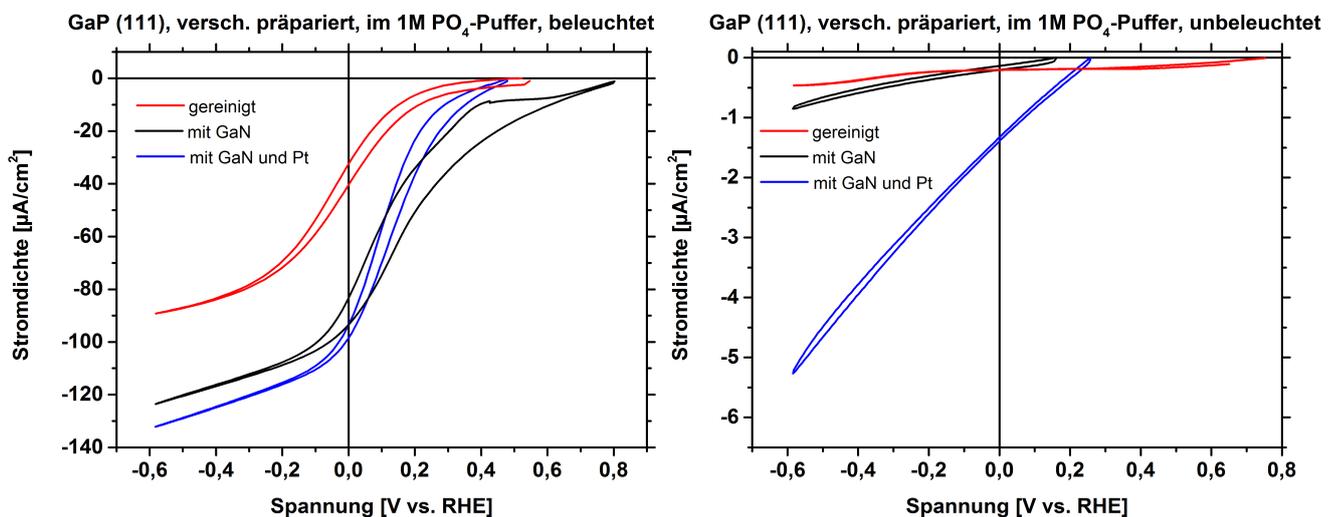
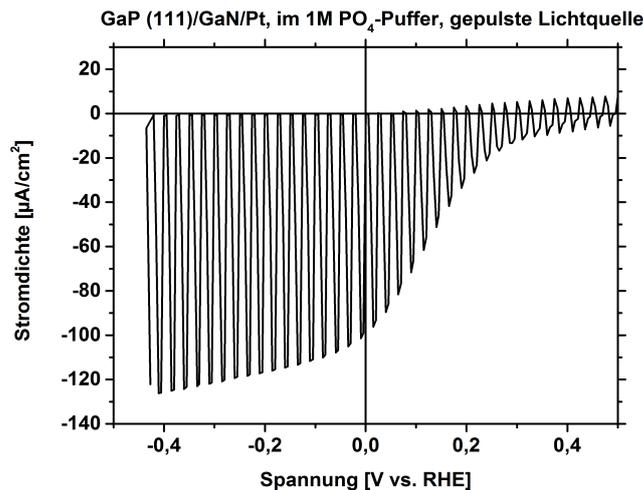


Abbildung 4.72: Cyclovoltammetriemessungen von mit *GaN* und *Pt* beschichteten *GaP* (111)-Proben im Phosphatpuffer.

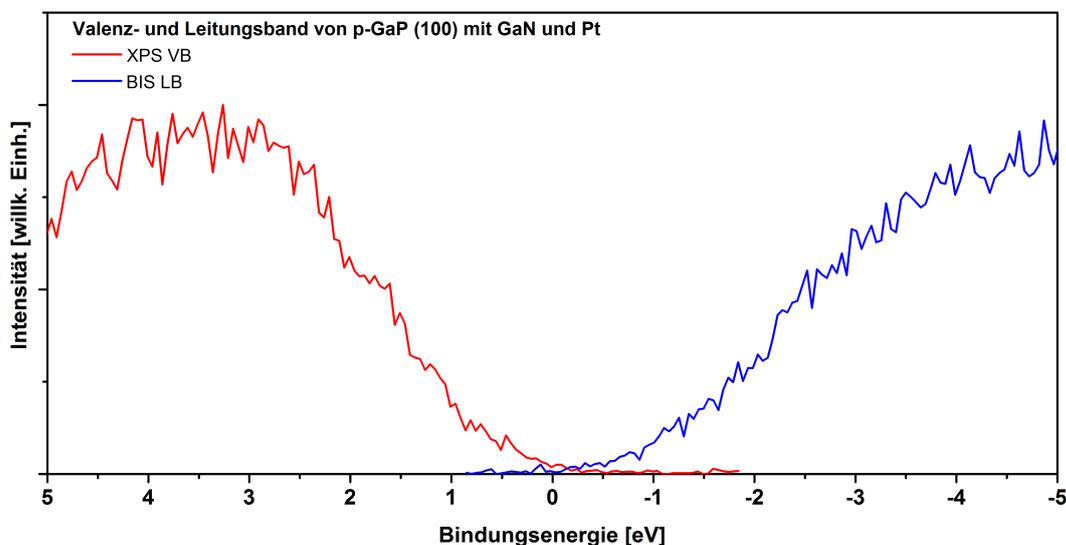
Die im Vergleich zur [100]-Richtung niedrigere Photostromdichte kann auch hier wieder auf die Orientierung des Substrats zurückgeführt werden. Die Wasserstoffentwicklung der Probe mit Platin setzt im Vergleich zur gereinigten Probe ebenfalls erst bei erhöhter Spannung ein. In diesem Fall ist die Verschiebung jedoch nicht so deutlich: Sie liegt unter dem Wert der im Graphen gezeigten nitridierten Probe 13.



**Abbildung 4.73:** Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer *GaP* (111)-Probe beschichtet mit *GaN* und *Pt*. Die Pulsdauer beträgt hier jeweils 0,5 s bei  $50 \frac{mV}{s}$  Vorschubgeschwindigkeit.

Die Transientenbildung fällt auch hier vergleichsweise gering aus, wie in Abbildung 4.73 zu erkennen ist. Die Oberfläche wies einen ähnlichen Oxidationsgrad auf, wie dies bei der Probe 13 der Fall war. Und die Dicke der *GaN*-Schicht war nach den elektrochemischen Messungen gleichermaßen reduziert. Die Valenzbandkanten zeigen ebenso einen nahezu identischen Verlauf, wie in Abbildung 4.71 dargestellt wurde.

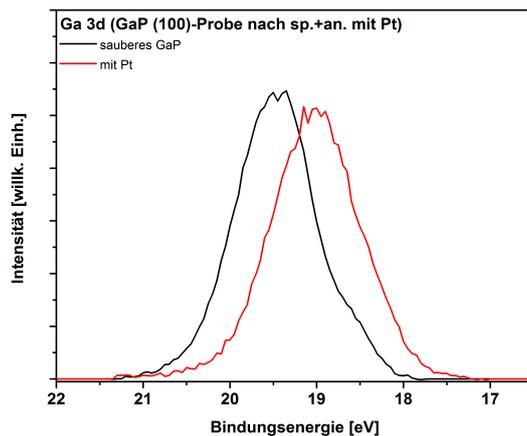
Die geringe katalytische Wirkung des aufgebracht Platins lässt sich vor allem durch die Bedeckung im Submonolagenbereich erklären. Dadurch, dass der größte Teil der Halbleiteroberfläche in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht, findet hier auch der Hauptanteil der Wasserstoffentwicklungsreaktion statt. Eine Verschiebung der  $V_{OC}$  zu höheren Spannungswerten fällt daher nur geringfügig aus. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass die Proben, welche eine leicht höhere Platinmenge aufweisen, auch eine geringfügig gesteigerte Performance haben (siehe Abbildung 4.69 mit einer *Pt*-Bedeckung von  $0,9 \text{ \AA}$  im Vergleich zu Abbildung 4.72 mit einer *Pt*-Bedeckung von  $0,7 \text{ \AA}$ ). Dagegen führt eine Bedeckung von einer Monolage und mehr ebenso zu keiner nachgewiesenen Verbesserung. Wie bereits erwähnt, ist bei einer geschlossenen *Pt*-Schicht kaum noch eine photoelektrolytische Reaktion gemessen worden. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die durch das *Pt* eingebrachten Zustände (MIGS) durchaus einen positiven Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung haben.



**Abbildung 4.74:** XPS-BIS-Aufnahmen von *GaP* mit *GaN* und *Pt*.

In Abbildung 4.74 ist schließlich die XPS-BIS-Messung einer *GaP*-Probe mit *GaN*-Schicht und *Pt* dargestellt. Die Schichtdicke des *GaN* ist dieselbe wie bei den vorherigen Messungen (Abbildung 4.65 bis 4.67) mit einer Bedeckung mit *Pt* von etwa  $(0,7 \pm 0,1) \text{ \AA}$ . Im Graphen ist deutlich die Überlagerung der Bandlücke durch starke metallische Zustände erkennbar, die sich im Abstand sowohl der Valenzband- als auch der Leitungsbandkante zum Fermi-niveau widerspiegelt. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich auch für Proben ohne *GaN*-Schicht.

Betrachtet man zunächst die *GaP*-Oberfläche ohne Nitridschicht mit den Literaturwerten der Austrittsarbeit für *GaP* von  $6,0 \text{ eV}$  und für *Pt* von  $5,5 \text{ eV}$  [120], so ergibt sich eine Bandverbiegung von  $0,5 \text{ eV}$  zum *Pt* hin. Da das Fermi-niveau aber ohnehin bei diesem Wert gepinnt ist, bedeutet dies keine weitere Veränderung der Oberflächenbandstruktur durch die Anwesenheit von *Pt*.



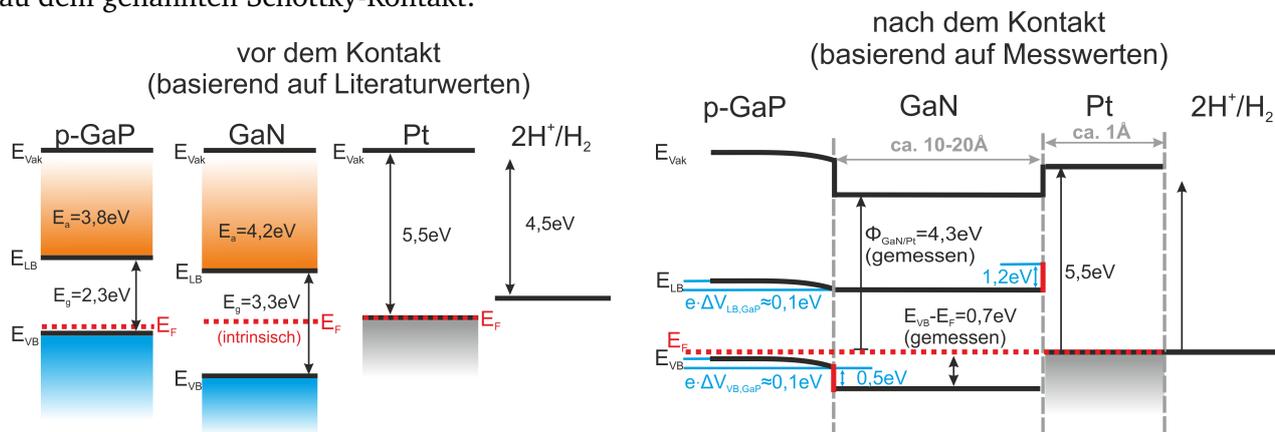
**Abbildung 4.75:** XPS-Messung der *Ga 3d*-Spektren einer sauberen und rekonstruierten sowie einer *GaP*-Probe mit *Pt*.

Da die gemessene Austrittsarbeit bei Vorhandensein von *Pt* von Probe zu Probe jedoch sehr starken Schwankungen unterlegen ist, wurde in diesen Fällen versucht, Aussagen zur Bandverbiegung alleine über die Lage der *Ga 2p*- und *3d*-Linien zu treffen. Hierbei zeigte sich in den Spektren nach der *Pt*-Abscheidung sowohl ein geringerer Abstand der *2p*- und *3d*-Linien zueinander als auch eine Verschiebung der absoluten Lage zu höheren Bindungsenergien hin. Dies ist in der Abbildung 4.75 des *Ga 3d*-Spektrums einer sauberen und rekonstruierten *GaP*-Probe im Vergleich zu einer mit *Pt* bedampften aufgezeigt.

Für die nitridierte Oberfläche wurde ein gleichartiges Verhalten bezüglich der Verschiebung der *Ga*-Linien beobachtet. Damit ergibt sich eine Bandverbiegung, die um bis zu  $0,4 \text{ eV}$  kleiner ist als die theoretische bzw. die der gepinnten Oberfläche. Allerdings müsste sich dies auch in den CV-Messungen durch eine Verschiebung zu niedrigeren Spannungen bzw. durch einen Rückgang der photokatalytischen Wirkung bemerkbar machen. Ein solches Verhalten konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass durch die geringe Bedeckung mit *Pt* ein Großteil der Wasserstoffentwicklung an der Halbleiteroberfläche stattfindet, weshalb es zu keiner Verschiebung der offenen Klemmenspannung kommt. Dem wiederum entgegenstehend ist allerdings, vor allem in den Abbildungen 4.68 und 4.69, ein früherer Einsatz der Wasserstoffentwicklung bei den Proben mit *Pt* als bei denen ohne erkennbar. Zurückzuführen ist dies auf den Einfluss der durch das *Pt* erzeugten MIGS, die die verringerte Bandverbiegung wieder kompensieren. Deren Vorhandensein ist deutlich in der XPS-BIS-Messung in Abbildung 4.74 zu erkennen.

Wie aus den Messungen mit gepulster Lichtquelle (Abbildung 4.70 und 4.73) zu ersehen ist, treten bei den Proben mit *Pt* kaum noch Transienten auf. Somit kann auf eine deutliche Reduzierung der Rekombinationsprozesse beim Übergang der Elektronen über die induzierten Metallzustände in den Elektrolyten geschlossen werden. Warum aber eine höhere Bedeckung mit *Pt* zu keiner Verbesserung des photokatalytischen Verhaltens führt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Möglich ist hier die Bildung eines Schottky-Kontaktes, der als Barriere für den Elektronentransport fungiert.

Aus den vorliegenden XPS-Daten wurde versucht, ein Bandmodell der mit *GaN* und *Pt* beschichteten Oberfläche zu erstellen. Die sich daraus ergebende Banddiskontinuität von  $1,2\text{ eV}$  entspricht dabei genau dem genannten Schottky-Kontakt:



**Abbildung 4.76:** Modell eines Banddiagramms von *GaP*, beschichtet mit *GaN* und *Pt* mit Anpassung an den wässrigen Elektrolyten bei  $pH = 0$ . Die angedeutete Raumladungszone ist nicht maßstabsgetreu. Die linke Darstellung zeigt das Halbleiter-Elektrolyt-System vor dem Kontakt mit den Literaturwerten aus [115] und [116], die rechte das gleiche System im thermodynamischen Gleichgewicht. Die rechte Darstellung basiert auf den ermittelten Daten aus Abbildung 4.74 und 4.71.

Hierfür wurde angenommen, dass es sich um einen idealen Halbleiter-/Metallkontakt handelt. Dies dürfte im realen System kaum der Fall sein, da es sich um voneinander isolierte Platinpartikel handelt, die beispielsweise stark vom Literaturwert für die Austrittsarbeit abweichen können. Dieses Modell gibt daher nur einen Hinweis auf den tatsächlichen Bandverlauf, da auch die PES-Messungen extrem durch das vorhandene Platin beeinträchtigt werden.

Zusammenfassend lässt sich aus den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen folgern, dass für die reine *GaP*-Oberfläche Oberflächenzustände das Verhalten bestimmen. Für die beiden hier identifizierten Zustände gilt: Ihre energetische Lage ist nahe dem Valenzbandmaximum bzw. nahe dem Leitungsbandminimum. In den XPS-BIS-Messungen ist daher eine Verkleinerung der Bandlücke an der Oberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 4.28, 4.31 und 4.35). Der Zustand nahe dem Valenzbandmaximum liegt bei etwa  $0,7\text{ eV}$  Bindungsenergie. Für ihn kann angenommen werden, dass er teilbesetzt ist und zu einem Pinning des Fermi-niveaus an der Oberfläche führt. Dieses Fermi-level Pinning stellt die hauptsächliche Ursache dafür dar, dass keine signifikante Verschiebung des Einsatzes der HER zu höheren Spannungen erreicht werden konnte. Weiter ist anzunehmen, dass die Oberflächenzustände, an denen Rekombinationen von Elektronen und Löchern stattfinden können, zumindest teilweise den Photostrom limitieren. Alle diese Effekte sorgen für eine deutlich reduzierte Performance der elektrochemischen Zelle. Die Messungen weisen zudem darauf hin, dass das Pinning auch bei einem beschichteten Substrat bestehen bleibt. Dies wurde beispielsweise bei der Bedeckung mit dem nativen Oxid (siehe Abbildung 4.24 ff.) wie auch der mit *GaN* (siehe Abbildung 4.66 ff.) beobachtet. Für die Bedeckung mit einer *GaN*-Schicht konnte allerdings eine verbesserte Bandanpassung gegenüber dem Elektrolyten erzielt werden, was eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades zur Folge hat (siehe Unterabschnitt 4.3.4).

Für künftige Arbeiten an diesem System wäre eine interessante Fragestellung, ob sich diese Steigerung durch andere Abscheidemethoden als die der hier verwendeten Sputtertechniken noch weiter optimieren lässt. Denkbar ist, dass bei einem relaxierten epitaktischen Wachstumsprozess das Fermi-level Pinning an der Grenzfläche zwischen *GaP* und *GaN* aufgehoben wird. Die zusätzliche Abscheidung von Platin brachte nur wenig Erfolg, jedoch konnte eine Reduktion der Rekombinationsprozesse an der Oberfläche festgestellt werden (siehe z.B. Abbildung 4.70 und 4.73). Auch hier könnte eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades möglich sein, und zwar durch die Abscheidung von *Pt*-Partikeln mit geeigneter Korngröße und in ebensolcher Gesamtmenge.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde versucht, durch verschiedene Arten oberflächenphysikalischer Präparationen p-dotierte Galliumphosphid-Einkristalle für die Anwendung in einer photoelektrochemischen Zelle zur Wasserstofferzeugung zu optimieren. Ziel dabei war es, die jeweilige Oberfläche zu charakterisieren und diese Erkenntnisse auf das Verhalten bei der Wasserspaltungsreaktion zu übertragen.

Bevor die Untersuchungen zum Verhalten in der elektrochemischen Zelle stattfinden konnten, wurde zunächst ein Verfahren gesucht, mit dem sich die Halbleiteroberflächen vor allem von den nativen Oxiden reinigen ließen. Zu Beginn wurde dabei mit verschiedenen Ätzlösungen (Salzsäure ( $HCl$ ), Perchlorsäure ( $HClO_4$ ), flüssige Ammoniaklösung ( $NH_3(aq)$ ) sowie Gemisch aus Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) und Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ )) gearbeitet (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Die Präparation fand in einem Glaskreuzaufbau, montiert an die Schleuse der UHV-Kammer im DAISY-Fun-Labor, wie in Abbildung 3.39 beschrieben, unter Inertatmosphäre statt. Die Proben wurden jeweils zuerst für  $1\text{ min}$  mit der Ätzlösung überspült und danach mit Reinstwasser sowie anschließend mit Stickstoffgas trocken geblasen, bevor sie zur weiteren Analyse in die UHV-Kammer eingeschleust wurden. Mittels XPS wurde die Zusammensetzung der Probenoberfläche überprüft. Es stellte sich heraus, dass das Ätzen mit konzentrierter Salzsäure die besten Resultate lieferte: In den XP-Spektren waren bei den Gallium- und Phosphor-Rumpfniveaulinien (siehe Abbildung 4.2) keine Oxidkomponenten mehr nachweisbar, und es konnten auch keine Rückstände der Ätzlösung festgestellt werden. Dennoch zeigten sich in den  $O\ 1s$ - und  $C\ 1s$ -Linien (siehe Abbildung 4.1) noch deutlich Restbestände an Sauerstoff und Kohlenstoff, was eine Nachbehandlung mittels  $Ar^+$ -Ionenstrahlätzen (Sputtern) notwendig machte. Daher wurde im Folgenden versucht, die Probenoberflächen ohne den Ätzschritt und nur mittels Sputtern zu reinigen, mit dem Ergebnis, dass nach zwei Sputterzyklen die Oberfläche sogar einen noch höheren Reinheitsgrad aufwies als nach dem Ätzen und einem Sputterzyklus (siehe Abbildung 4.3). Aus diesem Grund wurde für den weiteren Verlauf dieser Arbeit auf den zeitaufwändigeren Ätzprozess verzichtet.

Der nächste Schritt bei der Oberflächenpräparation war die thermische Behandlung der Proben. Sie erfolgte, um der durch den Sputterprozess hervorgerufenen Anrauhung der Oberfläche entgegenzuwirken. Und insgesamt sollte durch ein solches Ausheilen auch darüber hinaus eine geordnete und rekonstruierte Oberfläche erreicht werden (siehe Unterabschnitt 4.1.3). Denn es ist anzunehmen, dass der Ladungstransport über eine solche Grenzfläche hinweg leichter ist als über eine raue und ungeordnete. Das Ergebnis dieser Behandlungen zeigen die beiden LEED-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.9 und 4.14), bei denen die Proben nach jedem Sputterschritt jeweils für  $1\text{ h}$  bzw.  $1,5\text{ h}$  bei  $650^\circ C$  geheizt wurden. Für die in  $[100]$ -Richtung orientierte Probe ergibt sich so eine  $c(2\times 4)$ - und für die  $[111]$ -Richtung eine  $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion. Die so präparierten Proben dienten als Grundlage für alle weiterführenden Versuchsreihen.

Ausgehend von der gereinigten und geordneten Oberfläche wurden zunächst Versuche unternommen, bei denen die präparierten  $GaP$ -Substrate im Vergleich zu den unbehandelten in der photoelektrochemischen Zelle mittels Cyclovoltammetrie gemessen wurden (siehe Unterabschnitt 4.3.1). Die Messungen zeigen einen eindeutig verbesserten Kurvenverlauf der gereinigten Proben (siehe Abbildung 4.23). Dies kann dadurch erklärt werden, dass zum einen die Oxidschicht, hauptsächlich bestehend aus  $Ga_2O_3$  und  $P_2O_5$ , nur sehr schlechte Ladungstransporteigenschaften aufweist und zum anderen sich eine Barriere zwischen der Oxidschicht und dem Elektrolyten bildet, welche ebenfalls den Elektronentransport behindert (siehe Abbildung 4.25). Das Entfernen der Oxidschicht ist somit essentiell für eine Optimierung des photoelektrochemischen Verhaltens.

---

Zudem wurde beobachtet, dass für die Proben, welche in [111]-Richtung orientiert sind, die Photostromdichte nur etwa halb so hoch ist wie bei den in [100]-Richtung orientierten Proben (siehe z.B. Abbildung 4.33). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass abhängig von der Kristallorientierung die Anzahl photoinduzierter Ladungsträger variiert und entsprechend geänderte Ladungstransportigenschaften vorherrschen. Zusätzlich zeigen die Messungen mit gepulster Lichtquelle für die (111)-Orientierung ein höheres Aufkommen von Transienten (siehe Abbildung 4.34). Dies deutet auf im Vergleich zur (100)-Orientierung stärker ausgeprägte Oberflächenzustände hin, an denen vermehrt Rekombinationen stattfinden können.

Der nächste Teil der Arbeit bestand in der Untersuchung der Einflüsse durch den Rückkontakt auf die photoelektrochemische Zelle (siehe Unterabschnitt 4.3.2). Hierzu wurden verschiedene Materialien überprüft: ein kolloidaler Silberleitlack, eine *AuBe*-Legierung, eine reine Goldschicht sowie ein *Au/Zn/Au*-Schichtsystem (siehe Abbildung 4.36). Die Wahl der Kontaktmaterialien bezieht sich dabei vor allem auf solche mit hoher Austrittsarbeit, so dass sich gegenüber dem *GaP* eine möglichst kleine Barriere bildet. Bis auf den Silberleitlack, der thermisch nicht stabil ist, wurden die Proben mit den jeweiligen Rückkontakten erwärmt, um eine Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen Kontaktmaterial und Substrat zu ermöglichen. Dies sorgt für eine hohe Dotierung seitens des Halbleiters und führt damit zu einer sehr kleinen Raumladungszone. Folglich können Ladungsträger, welche die Barriere zwischen Metall und Halbleiter nicht überwinden können, durch diese tunneln. Die besten Resultate lieferte der gesputterte Goldrückkontakt mit Heizdauern von 1 min und weniger bei 550°C (siehe Abbildung 4.37 ff.). Zwar konnte auf diese Weise kein Ohmscher Kontakt erzeugt werden, doch ist davon auszugehen, dass ausreichend gute Kontakte hergestellt werden konnten, also solche, die bei der verwendeten Lichtintensität einen nur sehr geringen Einfluss auf die photoelektrochemische Zelle haben (siehe hierzu auch [72]).

Zur Präparation des Frontkontaktes wurden, zusätzlich zum Reinigen und Ordnen der Oberfläche, dünne Schichten verschiedener Adsorbatmaterialien mittels Sputterdeposition abgeschieden. Dies geschah einerseits, um die Oberfläche zu passivieren und zu stabilisieren, und andererseits, um eine verbesserte Bandanpassung gegenüber dem Elektrolyten zu erhalten. Für die hier abgeschiedenen Schichten *SnO<sub>2</sub>*, *ZnO* und *ZnO:Al* ist dies jedoch nicht gelungen. Es zeigte sich im Gegenteil sogar eine Verschlechterung des photoelektrochemischen Verhaltens: Die gemessenen Photostromdichten lagen in allen diesen Fällen unter jenen der gereinigten Proben (siehe Unterabschnitt 4.3.3). Auch der Einsatz der Wasserstoffentwicklungsreaktion fand erst bei sehr niedrigen Spannungen statt. Zudem erwies sich keine dieser Schichten als stabil, weder im sauren noch im pH-neutralen Elektrolyten.

Für die *GaN*-Schichten (siehe hierzu Unterabschnitt 4.3.4), welche mittels eines Targets durch RF-Magnetron-Sputtern deponiert wurden, ergab sich ein ähnliches Bild: Auch hier lagen die Photostromdichte und der Einsatz der Wasserstoffentwicklung deutlich unterhalb der Werte für das reine *GaP*. Dennoch ist es gelungen, auf den, durch die Rekonstruktion bedingt, galliumterminierten Oberflächen dünne *GaN*-Schichten mittels reaktiven Sputterns zu erzeugen, welche eine Steigerung des Wirkungsgrades der photoelektrochemischen Zelle mit sich brachten (siehe Abbildung 4.55, 4.57 und 4.59). Die Schichtdicken der Proben, die zu den positiven Resultaten führten, lagen zwischen 10 Å und 20 Å. Für diese Schichten konnte eine verbesserte Bandanpassung gegenüber dem Elektrolyten erreicht werden. Dies wurde modellhaft in Abbildung 4.67, basierend auf den Daten aus den XPS-, BIS- und UPS-Messungen, dargestellt. Zusätzlich erwiesen sich zumindest einige dieser Schichten als stabiler gegenüber der Oxidation. An diesen Schichten wurden auch Quanteneffizienzmessungen durchgeführt, die ebenso eine Steigerung der Photoströme im Vergleich zur reinen *GaP*-Oberfläche erkennen lassen (siehe Abbildung 4.64).

Zusätzlich wurden mittels PVD Platinpartikel auf der reinen sowie auch auf der nitridierten *GaP*-Oberfläche abgeschieden, die als Katalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion dienen sollten

---

(siehe Unterabschnitt 4.3.5). Die Bedeckung mit *Pt* betrug dabei etwa eine viertel Monolage. Aufgrund der niedrigen Bedeckung konnte nur eine geringe katalytische Wirkung festgestellt werden (siehe Abbildung 4.68, 4.69 und 4.72). Höhere Bedeckungsraten von über einer Monolage führten jedoch zu einer drastischen Verminderung der Photoaktivität: Die Halbleiterelektrode verhielt sich annähernd wie eine Metallelektrode. Daraus kann gefolgert werden, dass eine Bedeckung mit einer viertel Monolage *Pt* eine zu geringe katalytische Wirkung erzielt, während mehr als eine Monolage die Photoaktivität drastisch reduziert. Eine optimale Menge an *Pt* dürfte daher bei etwa einer halben Monolage liegen. Durch das Aufbringen von *Pt* konnte bei den Messungen mit gepulster Lichtquelle eine deutliche Reduktion der Transientenbildung festgestellt werden (siehe Abbildung 4.70 und 4.73). Dies deutet direkt darauf hin, dass an der Grenzfläche zum Elektrolyten weniger Rekombinationen stattfinden. Dies kann auf die durch das *Pt* induzierten Zustände innerhalb der Bandlücke (MIGS) zurückgeführt werden (siehe Abbildung 4.74), über welche die Elektronen zum Elektrolyten fließen können, ohne mit den Löchern zu rekombinieren.

Trotz der Verbesserungen, die durch das Reinigen der *GaP*-Oberfläche sowie durch das Aufbringen der *GaN*- und *Pt*-Schichten erzielt wurden, besteht eine große Diskrepanz zwischen dem auf Basis der Theorie zu erwartenden und dem tatsächlich gemessenen Wirkungsgrad. Erklärt werden kann sie anhand der Oberflächenzustände (siehe Unterabschnitt 4.3.1). Für die rekonstruierte *GaP* (100)-Oberfläche wurden hierzu zwei Zustände identifiziert (siehe Abbildung 4.30 links). Dabei führt der Zustand nahe dem Valenzbandmaximum zu einem Fermilevel Pinning. Dieses Pinning bewirkt, dass sich keine Bandverbiegung seitens des *GaP*-Halbleiters von mehr als  $0,6\text{ eV}$  ausbilden kann. Und dieser Zustand bleibt darüber hinaus als Grenzflächenzustand erhalten. Das wurde sowohl bei der Bedeckung mit der nativen Oxidschicht als auch bei der mit der abgeschiedenen *GaN*-Schicht beobachtet. So erklärt sich, weshalb ein Einsatz der Wasserstoffentwicklung nicht über  $0,6\text{ V vs. NHE}$  bezogen auf einen Elektrolyten mit  $\text{pH} = 0$  erfolgen kann.

Für künftige Arbeiten mit diesem Materialsystem sind in erster Linie andere Abscheidemethoden als die hier verwendeten Sputtertechniken von Interesse. Im Falle eines relaxierten epitaktischen Wachstums einer geeigneten Halbleiterschicht, z.B. durch einen ALD-Prozess, könnte das Pinning des Fermi-levels umgangen werden. Ob dies allerdings mit *GaN*, trotz der vielversprechenden Ansätze in dieser Arbeit, möglich wäre, ist fraglich, da die Gitterfehlpassung zwischen den beiden Materialien zu groß sein dürfte. Zusätzliche Effizienzsteigerungen könnten durch eine optimierte Partikelgröße bzw. Gesamtmenge an abgeschiedenem *Pt* erreicht werden. Für eine effizientere Nutzung des Sonnenlichtspektrums sind weiter z.B. Tandemstrukturen denkbar, bei denen *GaP* durchaus eine entscheidende Rolle als Teil des Schichtsystems spielen könnte. Auch die eingangs erwähnten Quantenpunktstrukturen könnten hier vielversprechende Möglichkeiten bieten (siehe [11]), insofern sich *GaP* als Trägermaterial eignet. Somit könnten auch Teile des Sonnenlichtspektrums, die deutlich unterhalb der Bandlücke von *GaP* liegen, zur Wasserspaltung genutzt werden.



---

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Bandstruktur von <i>GaP</i> . . . . .	11
2.2	Darstellung der <i>GaP</i> -Kristallstruktur . . . . .	12
2.3	Darstellung der Schnittebenen durch die <i>Si</i> -Diamantstruktur . . . . .	14
2.4	Schematische Darstellung der Ausbildung von Oberflächenzustandsdichten . . . . .	15
2.5	Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ladungsträgerdichte, E-Feld und Potentialverlauf	17
2.6	Darstellung des Schottky-Kontaktes zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall . . . . .	18
2.7	Schema möglicher Barrierebildungen zwischen Metallen und Halbleiter . . . . .	19
2.8	Darstellung einer Diodenkennlinie . . . . .	19
2.9	Darstellung des p-n-Homokontakts . . . . .	20
2.10	Übersicht über die möglichen Formen der Kontaktbildung von Halbleitern . . . . .	21
2.11	Schema einer Stern-Doppelschicht . . . . .	22
2.12	Darstellung des Wasserspaltungsschemas . . . . .	23
2.13	Schema einer Halbzelle zur Wasserstoffherzeugung . . . . .	24
2.14	Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Photovoltaikzelle . . . . .	25
2.15	Maximal mögliche Wirkungsgrade von Solarzellen mit Halbleitern unterschiedlicher Energielücke . . . . .	26
3.1	Schematische Darstellung des Photoeffekts . . . . .	27
3.2	Prinzip zur Ermittlung der Austrittsarbeit und des Fermi-niveaus . . . . .	28
3.3	Schema einer Röntgenröhre . . . . .	30
3.4	Röntgenspektrum mit Bremsstrahlungsuntergrund und den charakteristischen Linien . . . . .	30
3.5	Schema eines Rowland-Monochromators . . . . .	31
3.6	Vergleich der natürlichen und der monochromatisierten Linienbreite . . . . .	31
3.7	Darstellung eines relativistischen Photonenstrahls . . . . .	31
3.8	Vergleich der Brillanz der verschiedenen europäischen Synchrotronstrahlquellen . . . . .	31
3.9	Schema einer Heliumgasentladungslampe . . . . .	32
3.10	Schema eines sphärischen Halbkugelanalysators . . . . .	33
3.11	Übersichtsspektrum einer reinen <i>GaP</i> -Probe . . . . .	34
3.12	Untergrundsignal erzeugt durch die inelastische Streuung der Photoelektronen . . . . .	35
3.13	<i>Ga 2p<sub>3/2</sub></i> -Messkurve mit Untergrundkorrektur nach Shirley . . . . .	35
3.14	Schema der winkelabhängigen Messung . . . . .	37
3.15	Berechnungen der mittleren freien Weglänge abhängig von der chemischen Zusammensetzung . . . . .	38
3.16	Berechnungen der mittleren freien Weglänge für verschiedene Elemente . . . . .	39
3.17	Skizze zur mittleren Ausdringtiefe und Informationstiefe . . . . .	39
3.18	Beispiel für die Ermittlung des Verhältnisses zwischen <i>GaP</i> - und Oxidsignal . . . . .	41
3.19	Schema zur Entstehung von Auger-Elektronen . . . . .	42
3.20	Vergleich von direkter und inverser Photoemissionsspektroskopie . . . . .	43
3.21	Schema eines XPS-BIS-Aufbaus . . . . .	44
3.22	XPS-BIS-Aufnahme einer gesputterten <i>ZnO</i> -Oberfläche als Referenzmessung sowie eine Eichmessung einer gereinigten Silberoberfläche . . . . .	44
3.23	Schema der LEED-Anordnung . . . . .	45
3.24	Zusammenhang zwischen dem LEED-Beugungsbild und dem K-Raum . . . . .	46
3.25	Skizze einer Drei-Elektroden-Anordnung . . . . .	47
3.26	Cyclovoltammetrie-Kurven von Platin-Elektroden . . . . .	48

3.27	Gemessene CV-Kurve einer <i>GaP</i> -Probe mit einer gepulsten Lichtquelle . . . . .	49
3.28	Phasen der elektrochemischen Abscheidung . . . . .	49
3.29	Schema des Schichtwachstums . . . . .	50
3.30	Bild des ZAHNER® CIMPS-Systems . . . . .	51
3.31	Strahlungscharakteristik der für die elektrochemischen Messungen verwendeten Weißlicht-LED . . . . .	51
3.32	Bilder des DAISY-Fun-Labors . . . . .	52
3.33	Schema der UHV-Kammern im DAISY-Fun-Labor . . . . .	52
3.34	Messkurve der Fermikante einer Goldprobe . . . . .	53
3.35	Schema einer RF-Magnetron-Sputteranlage . . . . .	54
3.36	Bild eines gezündeten Stickstoff-Plasmas . . . . .	55
3.37	Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers . . . . .	56
3.38	Bild der UHV-Kammern der SoLiAS-Anlage am BESSY II . . . . .	57
3.39	Schematische Darstellung und Aufbau der elektrochemischen Zelle am DAISY-Fun und an der SoLiAS . . . . .	58
4.1	XPS-Messung der <i>O 1s</i> - und <i>C 1s</i> -Spektren nach dem Ätzen der <i>GaP</i> -Probe mit verschiedenen Säuren . . . . .	60
4.2	XPS-Messung der <i>P 2p</i> - und <i>Ga 3d</i> -Spektren nach dem Ätzen der <i>GaP</i> -Probe mit verschiedenen Säuren . . . . .	61
4.3	XPS-Messung der <i>O 1s</i> - und <i>C 1s</i> -Spektren nach Ätzen, Sputtern und Annealen . . . . .	62
4.4	XPS-Messung der <i>P 2p</i> - und <i>Ga 2p</i> -Spektren nach Ätzen, Sputtern und Annealen . . . . .	63
4.5	XPS-Messung der <i>Ga 3s</i> - und <i>P 2s</i> -Spektren unter verschiedenen Winkeln . . . . .	64
4.6	Ermitteltes Verhältnis zwischen Gallium und Phosphor . . . . .	64
4.7	LEED-Aufnahme einer geätzten und zweimal gesputterten und annealten Probe . . . . .	65
4.8	LEED-Aufnahmen zweier gesputterter und annealter Proben . . . . .	66
4.9	LEED-Aufnahme der ( <i>2x4</i> )-Rekonstruktion einer zweimal gesputterten und annealten Probe . . . . .	66
4.10	Schema der Überlagerung der ( <i>2x4</i> )- mit der <i>c(2x8)</i> -Rekonstruktion . . . . .	67
4.11	DFT-LDA-Berechnungen der ( <i>2x4</i> )-rekonstruierten <i>GaP</i> ( <i>001</i> )-Oberflächen . . . . .	68
4.12	PES-Messungen an einer <i>GaP</i> -Probe in ( <i>2x4</i> )-Rekonstruktion . . . . .	68
4.13	XPS-Messungen an einer <i>GaP</i> ( <i>100</i> )-Probe in ( <i>2x4</i> )-Rekonstruktion . . . . .	69
4.14	LEED-Aufnahme bei <i>50 eV</i> der <i>p(2x2)</i> -Rekonstruktion einer <i>GaP</i> ( <i>111</i> ) Probe . . . . .	70
4.15	Schema der <i>GaP</i> ( <i>111</i> )-Oberfläche in der <i>p(2x2)</i> -Rekonstruktion . . . . .	70
4.16	Übersichtsspektren verschiedener <i>GaP</i> -Proben mit unterschiedlich aufgesputterten Schichten . . . . .	72
4.17	XPS-Messung der <i>Ga 2p</i> -Spektren einer nitridierten <i>GaP</i> -Probe . . . . .	73
4.18	XPS-Messung der <i>Ga 3d</i> -Spektren einer sauberen und rekonstruierten sowie einer nitridierten <i>GaP</i> -Probe . . . . .	74
4.19	XPS-Messung der <i>N 1s</i> -Spektren einer nitridierten <i>GaP</i> -Probe . . . . .	74
4.20	XPS- und AES-Messung der <i>N 1s</i> - und <i>Ga LMM</i> -Spektren einer reaktiv gesputterten <i>GaP</i> -Probe . . . . .	75
4.21	Übersichtsspektrum einer nitridierten <i>GaP</i> -Probe mit PVD Pt . . . . .	76
4.22	XPS-Messung der <i>Pt 4f</i> -Spektren einer <i>GaP</i> -Probe mit deponiertem Pt aus elektrochemischer und Gasphasenabscheidung . . . . .	77
4.23	Cyclovoltammetriemessungen von unbehandeltem und gereinigtem <i>GaP</i> . . . . .	78
4.24	PES-Messungen der Sekundärelektronen- und Valenzbandkante von unbehandeltem <i>GaP</i> . . . . .	79
4.25	Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> mit <i>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	80
4.26	Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> mit idealisierter Anpassung an den wässrigen Elektrolyten . . . . .	81
4.27	Darstellung eines Oberflächenzustands in <i>GaP</i> in der Nähe des Fermi-niveaus . . . . .	82

4.28 XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten <i>GaP</i> (100)-Oberfläche . . . . .	82
4.29 DFT-Modellierung der Oberflächenzustände der rekonstruierten <i>GaP</i> (100) Mixed-dimer Struktur . . . . .	83
4.30 Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> mit Anpassung an den wässrigen Elektrolyten unter Einbeziehung von Oberflächenzuständen . . . . .	83
4.31 XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten <i>GaP</i> (100)-Oberfläche in n- und p-Dotierung . . .	84
4.32 PES-Messungen der Valenzbandkante von p- und n-dotiertem <i>GaP</i> . . . . .	84
4.33 Cyclovoltammetriemessungen von gereinigten <i>GaP</i> -Proben mit unterschiedlichen Kristal- lorientierungen . . . . .	85
4.34 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle von unterschiedlich orientierten ge- reinigten <i>GaP</i> -Proben . . . . .	85
4.35 XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten <i>GaP</i> (100)- und (111)-Oberflächen . . . . .	86
4.36 Cyclovoltammetriemessungen von <i>GaP</i> -Proben mit unterschiedlichen Rückkontakten . . .	87
4.37 Strom-Spannungs-Kennlinien für unterschiedlich lange geheizte Rückkontakte . . . . .	88
4.38 Strom-Spannungs-Kennlinie eines <i>Au</i> -Rückkontakts mit angepassten Diodenkennlinien . .	89
4.39 Cyclovoltammetriemessungen von mit <i>SnO<sub>2</sub></i> beschichteten <i>GaP</i> -Proben . . . . .	90
4.40 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> -Probe, beschichtet mit <i>SnO<sub>2</sub></i> . . . . .	91
4.41 PES-Messungen einer mit <i>SnO<sub>2</sub></i> beschichteten <i>GaP</i> -Probe . . . . .	91
4.42 XPS-Messung der <i>Ga 2p<sub>3/2</sub></i> - und <i>Sn 3d<sub>5/2</sub></i> -Spektren einer <i>GaP</i> -Probe beschichtet mit <i>SnO<sub>2</sub></i>	92
4.43 Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> mit <i>SnO<sub>2</sub></i> . . . . .	92
4.44 Cyclovoltammetriemessungen von mit <i>ZnO</i> beschichteten <i>GaP</i> -Proben . . . . .	94
4.45 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> -Probe, beschichtet mit <i>ZnO</i>	94
4.46 Cyclovoltammetriemessungen von mit <i>ZnO:Al</i> beschichteten <i>GaP</i> -Proben . . . . .	95
4.47 XPS-Messung der <i>Ga 3d</i> - und <i>P 2p</i> -Spektren einer <i>GaP</i> -Probe beschichtet mit 5 nm <i>ZnO:Al</i>	95
4.48 XPS-Messung des <i>Zn 2p<sub>3/2</sub></i> -Spektrums einer <i>GaP</i> -Probe beschichtet mit 5 nm <i>ZnO:Al</i> . . .	96
4.49 PES-Messungen von mit <i>ZnO</i> bzw. <i>ZnO:Al</i> beschichteten <i>GaP</i> -Proben . . . . .	96
4.50 Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> mit <i>ZnO:Al</i> . . . . .	97
4.51 Cyclovoltammetriemessungen von <i>GaP</i> -Proben mit unterschiedlich abgeschlossenem <i>GaN</i> im <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> -Elektrolyten . . . . .	99
4.52 Cyclovoltammetriemessungen von <i>GaP</i> (111)-Proben mit unterschiedlich abgeschiede- nem <i>GaN</i> im <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> -Elektrolyten . . . . .	99
4.53 Cyclovoltammetriemessungen von <i>GaP</i> -Proben mit unterschiedlich abgeschlossenem <i>GaN</i> im <i>PO<sub>4</sub></i> -Puffer . . . . .	101
4.54 Cyclovoltammetriemessungen von <i>GaP</i> (111)-Proben mit unterschiedlich abgeschiede- nem <i>GaN</i> im <i>PO<sub>4</sub></i> -Puffer . . . . .	101
4.55 Cyclovoltammetriemessung einer mit <i>GaN</i> beschichteten <i>GaP</i> -Probe im <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> -Elektrolyten	102
4.56 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> -Probe, beschichtet mit <i>GaN</i> . . . . .	103
4.57 Cyclovoltammetriemessung einer mit <i>GaN</i> beschichteten <i>GaP</i> -Probe im <i>PO<sub>4</sub></i> -Puffer . . . .	103
4.58 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> -Probe, beschichtet mit <i>GaN</i> . . . . .	104
4.59 Cyclovoltammetriemessung einer mit <i>GaN</i> beschichteten <i>GaP</i> (111)-Probe im <i>PO<sub>4</sub></i> -Puffer	104
4.60 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> (111)-Probe, beschichtet mit <i>GaN</i> . . . . .	105
4.61 Zehn Durchläufe Cyclovoltammetriemessungen von verschiedenen <i>GaP</i> -Proben mit abge- schlossenem <i>GaN</i> . . . . .	105
4.62 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie an <i>GaP</i> (111)/ <i>GaN</i> und Gold . . . .	106
4.63 Cyclovoltammetriemessung im Bereich des AM 1,5-Spektrums an <i>GaP/GaN</i> . . . . .	107
4.64 Externe Quanteneffizienzmessung von <i>GaP</i> und <i>GaP/GaN</i> . . . . .	107

---

4.65 XPS-BIS-Aufnahmen der rekonstruierten sowie der nitrierten <i>GaP</i> (100)-Oberfläche . . .	108
4.66 PES-Messungen der Sekundärelektronen- und der Valenzbandkante von <i>GaP</i> mit <i>GaN</i> -Schicht . . . . .	108
4.67 Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> , beschichtet mit <i>GaN</i> mit Anpassung an den wässrigen Elektrolyten . . . . .	109
4.68 Cyclovoltammetriemessung der mit <i>Pt</i> beschichteten <i>GaP</i> -Probe im Schwefelsäureelektrolyten . . . . .	111
4.69 Cyclovoltammetriemessungen von mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> beschichteten <i>GaP</i> -Proben im Phosphatpuffer . . . . .	112
4.70 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> -Probe, beschichtet mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> . . . . .	112
4.71 PES-Messungen der Sekundärelektronen- und der Valenzbandkante von mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> beschichtetem <i>GaP</i> . . . . .	113
4.72 Cyclovoltammetriemessungen von mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> beschichteten <i>GaP</i> (111)-Proben im Phosphatpuffer . . . . .	113
4.73 Cyclovoltammetriemessung mit gepulster Lichtquelle einer <i>GaP</i> (111)-Probe beschichtet mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> . . . . .	114
4.74 XPS-BIS-Aufnahmen von <i>GaP</i> mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> . . . . .	114
4.75 XPS-Messung der <i>Ga 3d</i> -Spektren einer sauberen und rekonstruierten sowie einer <i>GaP</i> -Probe mit <i>Pt</i> . . . . .	115
4.76 Modell eines Banddiagramms von <i>GaP</i> , beschichtet mit <i>GaN</i> und <i>Pt</i> mit Anpassung an den wässrigen Elektrolyten . . . . .	116

---

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Otto, F. E. L. Otto, O. Boucher, J. Church, G. Hegerl, P. M. Forster, N. P. Gillett, J. Gregory, G. C. Johnson, R. Knutti, N. Lewis, U. Lohmann, J. Marotzke, G. Myhre, D. Shindell, B. Stevens and M. R. Allen. *Energy budget constraints on climate response*. *Nature Geosci*, 6(6), 415–416 (2013).
- [2] H. Gr̈unewald. *Handbook of Chemistry and Physics*. *Angewandte Chemie*, 83(2), 87–87 (1971).
- [3] H. Latscha and H. Klein. *Anorganische Chemie: mit 37 Tabellen*. *Chemie-Basiswissen*. Springer-Verlag GmbH (2007).
- [4] R. G. Lemus and J. M. M. Duarte. *Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 3929 – 3936 (2010).
- [5] R. Van de Krol and M. Gr̈atzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. *Electronic Materials: Science & Technology*. Springer US (2011).
- [6] C. Grimes, O. Varghese and S. Ranjan. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. *Fuel Cells and Hydrogen Energy*. Springer Science & Business Media, LLC (2008).
- [7] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy. *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425 (2007).
- [8] K. Sivula, F. Le Formal and M. Gr̈atzel. *Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Photoelectrodes*. *ChemSusChem*, 4(4), 432–449 (2011).
- [9] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno and H. Tributsch. *Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO<sub>2</sub>-Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8920–8924 (2000).
- [10] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. Pijpers and D. G. Nocera. *Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts*. *Science*, 334(6056), 645–8 (2011).
- [11] J. Hoppe. *Untersuchung von InAs-Quantenpunktstrukturen f̈ur die photoelektrochemische Wasserspaltung*. Masterarbeit, Technische Universiẗat Darmstadt (2013).
- [12] H. J. Lewerenz, C. Heine, K. Skorupska, N. Szabo, T. Hannappel, T. Vo-Dinh, S. A. Campbell, H. W. Klemm and A. G. Munoz. *Photoelectrocatalysis: principles, nanoemitter applications and routes to bio-inspired systems*. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 748–760 (2010).
- [13] R. Zallen and W. Paul. *Band Structure of Gallium Phosphide from Optical Experiments at High Pressure*. *Physical Review*, 134(6A), A1628–A1641 (1964).
- [14] S. M. Sze and K. N. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey (2007).
- [15] D. Straub, M. Skibowski and F. J. Himpsel. *Unoccupied surface state and conduction band critical points of GaP(110): A high resolution inverse photoemission study*. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3), 1484–1486 (1985).

- [16] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag (2005).
- [17] A. Klein. *Vorlesungsskript Halbleitergrenzflächen*. Technische Universität Darmstadt (2006).
- [18] H. Schaumburg. *Halbleiter. Werkstoffe Und Bauelemente Der E-technik*. Vieweg & Teubner Verlag (2012).
- [19] H. Lüth. *Solid surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Verlag (2001).
- [20] H. O. H. Finklea, ed. *Semiconductor electrodes*. Studies in physical and theoretical chemistry. Elsevier, Amsterdam [u.a.] (1988).
- [21] R. H. Rhoderick, Emlyn H. ; Williams. *Metal semiconductor contacts*. Monographs in electrical and electronic engineering ; 19. Clarendon Press, Oxford, 2. ed. edition (1988).
- [22] M. A. Green. *Solar cells: Operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall (1982).
- [23] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2., completely rev. and updated ed. edition (2007).
- [24] H.-J. Wedler, Gerd ; Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 6., vollst. überarb. und aktualisierte aufl. edition (2012).
- [25] H. Helmholtz. *Studien über elektrische Grenzschichten*. Annalen der Physik, 3, 337–382 (1879).
- [26] L. G. Gouy. *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 9, 457–468 (1910).
- [27] D. L. Chapman. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 25, 475–481 (1913).
- [28] O. Stern. *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie and angewandte physikalische Chemie, 30, 508–516 (1924).
- [29] URL: [http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische\\_Doppelschicht](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische_Doppelschicht).
- [30] W. H. Nernst. *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 4, 129–181 (1889).
- [31] W. Shockley and H. J. Queisser. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32(3), 510–519 (1961).
- [32] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag (1994).
- [33] H. Hertz. *Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik und der Chemie, 267(267), 983 (1887).
- [34] A. Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, 17(17), 132 (1905).
- [35] F. Baier. *Photoemissionsuntersuchungen zum Restgaseinfluss auf die Metall-Organik Grenzschicht*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997).
- [36] R. Schlaf. *Calibration of Photoemission Spectra and Work Function Determination*. URL: <http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/PEScalibration.pdf> (2006).
- [37] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol and K. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp (1992).

- 
- [38] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Nordberg, R. and. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. . Lindgren and B. Lindberg. *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist and Wiksells (1967).
- [39] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Verlag (2003).
- [40] URL: <http://sls.web.psi.ch>.
- [41] H. Haken and H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer Verlag (2004).
- [42] J. Watts and J. Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
- [43] D. Meschede and C. Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Springer Verlag (2006).
- [44] S. Svanberg. *Atomic and molecular spectroscopy*. Springer Verlag (2001).
- [45] F. M. F. de Groot. *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 67, 529 (1994).
- [46] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter Verlag (2006).
- [47] T. Eickhoff. *Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzschichten SiO<sub>2</sub>/Si, SiO<sub>2</sub>/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0-5,5 keV Röntgenstrahlung*. Dissertation, Universität Hamburg (2002).
- [48] SPECS Phoibos Hemispherical Energy Analyzer Series PHOIBOS 150 PHOIBOS 100 User Manual.
- [49] B. D. and M. P. Seah. *Practical surface analysis*. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2nd edition (1990).
- [50] D. A. Shirley. *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold*. *Phys. Rev. B*, 5(12), 4709–4714 (1972).
- [51] B. Schmid. *Surface preparation and Mn states of (Ga,Mn)As investigated by means of soft- and hard x-ray photoemission spectroscopy*. Dissertation, Universität Würzburg (2010).
- [52] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn. *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials*. *Surf. Interface Anal.*, 11, 277–589 (1988).
- [53] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn. *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths III. Data for 15 Inorganic Compounds over the 50-2000 eV Range*. *Surf. Interface Anal.*, 17, 927 – 939 (1991).
- [54] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn. *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 eV Range*. *Surf. Interface Anal.*, 21, 165–176 (1994).
- [55] ASNT. *Standard E 673-98, Annual Book of ASTM Standards*, volume 3.06. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania (2001).
- [56] G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, Z. Benedek, C. Daroczi, V. Rakovics, J. Tóth, D. Varga, M. Krawczyk and A. Jablonski. *Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in GaP and InAs*. *Surface and Interface Analysis*, 30(1), 195–198 (2000).
- [57] M. P. Seah and W. A. Dench. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. *Surf. Interface Anal.*, 1, 2–11 (1979).
- [58] J. J. Yeh and I. Lindau. *Atomic Subshell Photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 < Z < 103*. *Atom. Data Nuc. Data*, 32(1), 1–155 (1985).

- 
- [59] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky. *Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=1$  to  $Z=54$  in the photoelectron energy range 100-5000 eV*. *Atom. Data Nuc. Data*, 77, 97 – 159 (2001).
- [60] T. A. Carlson and G. E. McGuire. *Study of the X-ray photoelectron spectrum of tungsten/tungsten oxide as a function of thickness of the surface oxide layer*. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1, 161 – 168 (1973).
- [61] G. Borstel and G. Thörner. *Inverse photoemission from solids: Theoretical aspects and applications*. *Surface Science Reports*, 8(1), 1–41 (1988).
- [62] D. R. Zahn, G. N. Gavrila and M. Gorgoi. *The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission*. *Chemical Physics*, 325(1), 99–112 (2006).
- [63] J. K. Lang and Y. Baer. *Bremsstrahlung isochromat spectroscopy using a modified XPS apparatus*. *Review of Scientific Instruments*, 50(2), 221–226 (1979).
- [64] M. Donath. *Polarization effects in inversephotoemission spectra*. *Progress in Surface Science*, 35(1–4), 47–50 (1990).
- [65] H. Scheidt. *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Bremsstrahlungs-Isochromatenspektroskopie*. *Fortschritte der Physik/Progress of Physics*, 31(7), 357–401 (1983).
- [66] V. Dose. *Ultraviolet Bremsstrahlung spectroscopy*. *Progress in Surface Science*, 13(3), 225–283 (1983).
- [67] G. Ertl and J. Küppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH (1985).
- [68] URL: <http://goldbook.iupac.org/S05917.html>.
- [69] R. Pandey, S. Sahu and S. Chandra. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*. Applied Physics, 5. Taylor & Francis (1996).
- [70] H. Heidenmeyer. *Konzepte zur gezielten lateralen Positionierung selbstordnender InAs Quantenpunkte*. Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [71] URL: <http://www.zahner.de/cimps.html>.
- [72] J. Klett. *Optimierung von GaP-Rückkontakten zur photochemischen Wasserspaltung*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2011).
- [73] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger and W. Jaegermann. *Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces : perspectives and limits of electron spectroscopy*. *Applied Surface Science*, 252, 31–42 (2005).
- [74] W. Prost. *Technologie der III/V-Halbleiter*. Springer Verlag (1997).
- [75] Z. Song, S. Shogen, M. Kawasaki and I. Suemune. *X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy surface study of GaAs(100) cleaning procedures*. *J. Vac. Sci. Technol.*, B13, 77–82 (1995).
- [76] J. Ziegler. *Präparation und Charakterisierung von GaP-Halbleiterelektroden für die photoelektrochemische Wasserspaltung*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2011).
- [77] J. Mukherjee, B. Erickson and S. Maldonado. *Physicochemical and Electrochemical Properties of Etched GaP(111)A and GaP(111)B Surfaces*. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(4), H487–H495 (2010).

- 
- [78] H. Gerischer. *On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 82(1–2), 133–143 (1977).
- [79] H. Gerischer. *Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes*. Journal of Vacuum Science & Technology, 15(4), 1422–1428 (1978).
- [80] A. M. Frisch, W. G. Schmidt, J. Bernholc, M. Pristovsek, N. Esser and W. Richter. *(2x4) GaP(001) surface: Atomic structure and optical anisotropy*. Physical Review B, 60(4), 2488–2494 (1999).
- [81] N. Sanada, S. Mochizuki, S. Ichikawa, N. Utsumi, M. Shimomura, G. Kaneda, A. Takeuchi, Y. Suzuki, Y. Fukuda, S. Tanaka and M. Kamata. *The (2x4) and (2x1) structures of the clean GaP(001) surface*. Surface Science, 419(2–3), 120–127 (1999).
- [82] A. Watanabe, H. Shimaya, M. Naitoh and S. Nishigaki. *Hydrogen-induced reconstruction of the GaP(001) surface studied by scanning tunneling microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 14(6), 3599–3602 (1996).
- [83] L. Töben, T. Hannappel, K. Möller, H. J. Crawack, C. Pettenkofer and F. Willig. *RDS, LEED and STM of the P-rich and Ga-rich surfaces of GaP(100)*. Surface Science, 494(1), L755–L760 (2001).
- [84] M. Naitoh, A. Watanabe, A. Konishi and S. Nishigaki. *A Clean GaP(001)4x2/c(8x2) Surface Structure Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Ion Scattering Spectroscopy*. Japanese Journal of Applied Physics, 35(Part 1, No. 9A), 4789–4790 (1996).
- [85] J. M. M. Bertoni. *Struktur von GaAs-Oberflächen und ihre Bedeutung für InAs-Quantenpunkte*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2000).
- [86] K. Lüdge, P. Vogt, O. Pulci, N. Esser, F. Bechstedt and W. Richter. *Clarification of the GaP(001)(2x4) Ga-rich reconstruction by scanning tunneling microscopy and ab initio theory*. Physical Review B, 62(16), 11046–11049 (2000).
- [87] A. J. van Bommel and J. E. Crombeen. *The adsorption and desorption of Cs on GaP and GaSb (001), (110), (111) and (111) surfaces, studied by leed, AES and photoemission*. Surface Science, 93(2–3), 383–397 (1980).
- [88] G. Xu, W. Y. Hu, M. W. Puga, S. Y. Tong, J. L. Yeh, S. R. Wang and B. W. Lee. *Atomic geometry of the (2x2) GaP(111) surface*. Phys. Rev. B, 32, 8473–8476 (1985).
- [89] B. Schächner. *Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on GaAs and GaP for Photoelectrolysis*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2010).
- [90] S. Doniach and M. Šunjić. *Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals*. J. Phys. C, 3, 285–291 (1970).
- [91] S. Gowtham, M. Deshpande, A. Costales and R. Pandey. *Structural, energetic, electronic, bonding, and vibrational properties of Ga<sub>3</sub>O, Ga<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Ga<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and GaO<sub>3</sub> clusters*. J Phys Chem B, 109(31), 14836–44 (2005).
- [92] R. I. Ainsworth, D. D. Tommaso and N. H. de Leeuw. *A density functional theory study of structural, mechanical and electronic properties of crystalline phosphorus pentoxide*. The Journal of Chemical Physics, 135(23), 234513 (2011).
- [93] *Gallium phosphide (GaP) dielectric constants. Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a - Lattice Properties*, edited by O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz, volume 41A1a of Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, 1–7. Springer Berlin Heidelberg (2001).

- [94] E. F. Archibong and E. N. Mvula. *Structure and electron detachment energies of  $Ga_2O_3^-$  and  $Ga_3O_2^-$* . Chemical Physics Letters, 408, 371–376 (2005).
- [95] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi. *Gallium oxide ( $Ga_2O_3$ ) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta$ - $Ga_2O_3$  (010) substrates*. Applied Physics Letters, 100(1), – (2012).
- [96] S. Jeon, H. Kim, W. A. Goddard and H. A. Atwater. *DFT Study of Water Adsorption and Decomposition on a Ga-Rich  $GaP(001)(2 \times 4)$  Surface*. Journal of Physical Chemistry C, 116(33), 17604–17612 (2012).
- [97] M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*, volume 1. World Scientific (1996).
- [98] L. M. Peter, J. Li and R. Peat. *Surface recombination at semiconductor electrodes: Part I. Transient and steady-state photocurrents*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 165(1–2), 29–40 (1984).
- [99] J. Li, R. Peat and L. M. Peter. *Surface recombination at semiconductor electrodes: Part II. Photoinduced “near-surface” recombination centres in p-GaP*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 165(1–2), 41–59 (1984).
- [100] K. Jacobi. *Surface states on phosphorus- and gallium-rich  $GaP(\bar{1}\bar{1}\bar{1})P$  surfaces in electron energy-loss spectroscopy and photoemission*. Surface Science, 51(1), 29–37 (1975).
- [101] Y. Fukuda, M. Shimomura, N. Sanada and M. Nagoshi. *Spectroscopic evidence for reduction of unoccupied states in the band gap of  $GaP(001)$  by  $H_2S$  passivation*. Journal of Applied Physics, 76(6), 3632–3634 (1994).
- [102] W. G. Schmidt, J. Bernholc and F. Bechstedt. *(001) Surfaces of GaP and InP: structural motifs, electronic states and optical signatures*. Applied Surface Science, 166(1–4), 179–184 (2000).
- [103] H. Gerischer. *The role of semiconductor structure and surface properties in photoelectrochemical processes*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 150(1–2), 553–569 (1983).
- [104] A. Piotrowska, E. Kamińska, A. Barcz, J. Adamczewska and A. Turos. *Gold-based ohmic contacts on III–V compounds: Thermally induced reactions between metallization and the semiconductor compound*. Thin Solid Films, 130(3–4), 231–236 (1985).
- [105] M. Dare-Edwards, A. Hamnett and J. Goodenough. *The efficiency of photogeneration of hydrogen at p-type III/V semiconductors*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 119(1), 109–123 (1981).
- [106] M. Batzill and U. Diebold. *The surface and materials science of tin oxide*. Progress in Surface Science, 79(2–4), 47–154 (2005).
- [107] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, U. Diebold, A. M. Chaka and B. Delley. *Gas-phase-dependent properties of  $SnO_2$  (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties*. Physical Review B, 72(16), 165414 (2005). PRB.
- [108] H. Morkoç and m. Özgür. *General Properties of ZnO*, 1–76. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009).
- [109] H. Moormann, D. Kohl and G. Heiland. *Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces*. Surface Science, 80(0), 261–264 (1979).

- 
- [110] A. Ashrafi and C. Jagadish. *Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases*. Journal of Applied Physics, 102(7), 071101 (2007).
- [111] C. Klingshirn. *ZnO: Material, Physics and Applications*. ChemPhysChem, 8(6), 782–803 (2007).
- [112] S. Ghosh, S. Hoogland, V. Sukhovatkin, L. Levina and E. H. Sargent. *A tunable colloidal quantum dot photo field-effect transistor*. Applied Physics Letters, 99(10), 101102 (2011).
- [113] O. Lagerstedt and B. Monemar. *Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping*. Physical Review B, 19(6), 3064–3070 (1979). PRB.
- [114] T. P. Chow and M. Ghezzo. *SiC Power Devices*. MRS Proceedings, 423 (1996).
- [115] V. Bougrov, M. Levinstein, S. Rumyantsev and A. Zubrilov. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, 1–30. John Wiley & Sons Ltd., New York (2001).
- [116] J. Kim and Y. Cho. *Structure and properties of gallium nitride thin films deposited on Si (111) by using radio-frequency magnetron sputtering*. Journal of the Korean Physical Society, 62(4), 619–622 (2013).
- [117] K. Fujii and K. Ohkawa. *Bias-Assisted H<sub>2</sub> Gas Generation in HCl and KOH Solutions Using n-Type GaN Photoelectrode*. Journal of The Electrochemical Society, 153(3), A468–A471 (2006).
- [118] H. Baltruschat. *Differential electrochemical mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 15(12), 1693–1706 (2004).
- [119] W. Mönch. *On the physics of metal-semiconductor interfaces*. Reports on Progress in Physics, 53(3), 221 (1990).
- [120] D. W. H. Rankin. *CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide*. Crystallography Reviews, 15(3), 223–224 (2009).



---

# Danksagung

Besonderer Dank gilt den folgenden Personen:

- **Herrn Prof. Dr. Jaegermann** für den Rückhalt und die (doktor-)väterliche Unterstützung, mit der er für die gesamte Fachgruppe ein äußerst angenehmes Klima des wissenschaftlichen Arbeitens bereitet.
- **Herrn PD Dr. Bernhard Kaiser** für den freundschaftlichen Umgang und die vielen offenen Diskussionen, die sich auch nicht nur um die Arbeit drehen.
- **Herrn Prof. Dr. Elsässer** für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Herrn Prof. Dr. Ensinger** und **Herrn Prof. Dr. Krupke** für die Bereitschaft, sich als Prüfer zur Verfügung zu stellen.
- **Jürgen Ziegler** und **Joachim Klett** nicht nur für einen Teil ihrer Daten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sondern auch für die tatkräftige Unterstützung beim Laboraufbau. Ich hätte mir keine besseren Diplomanden und Kollegen wünschen können.
- **Dr. Eike Schwier**, der mir als Freund und Physiker-Bruder im Geiste bereits während des Studiums immer zur Seite stand und mich durch unsere gemeinsamen Diskussionen immer wieder zu neuen Höchstleistungen anspornte.
- **Dr. Benjamin Schmid** für die vorbildliche Grundausbildung.
- **Jan-Eike Hornauer** ohne dessen scharfes Auge und sprachliches Talent ich bei der Korrektur dieser Arbeit gnadenlos verloren gewesen wäre.
- Vor allem möchte ich der gesamten **Arbeitsgruppe Oberflächenforschung** für die freundschaftliche Atmosphäre und die gegenseitige Hilfsbereitschaft danken. Es war mir stets ein Vergnügen, diesem Team angehören zu können.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie für das hohe Maß an Geduld über die vielen Jahre des Studiums und der Promotion danken. Ebenso schulde ich meinen beiden Kindern Jaron und Luna-Serafina einen besonderen Dank: Sie gaben mir immer den Halt und die nötige Motivation, um auch die schwierigen Phasen im Laufe dieser Arbeit zu überstehen.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

---

**Name:** Dominic Fertig  
**Geburtsdatum:** 31.10.1979  
**Geburtsort:** Miltenberg  
**Familienstand:** ledig

### Berufstätigkeit:

---

Seit 07/2014: Angestellter bei Applied Materials GmbH in Alzenau

### Hochschulstudium und Promotion:

---

**Dissertation:** Thema: „Optimierung von p-GaP Halbleitermaterialien zur photoelektrochemischen Wasserspaltung“  
am Lehrstuhl für Oberflächenforschung im Fachbereich Materialwissenschaften

12/2009-03/2013: Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaften, Arbeitsgruppe Oberflächenforschung

2010-2014: Mitwirkung an den Publikationen:

- „Solar water splitting with p-SiC film on p-Si: Photoelectrochemical behavior and XPS characterization”  
(Quan-Bao Ma, Jürgen Ziegler, Bernhard Kaiser, Dominic Fertig, Wolfram Calvet, Eswaran Murugasen, Wolfram Jaegermann, Int. J. Hydrogen Energy, Volume 39, 1623-1629, 2014)
- „XPS characterization and photoelectrochemical behavior of p-type 3C-SiC films on p-Si substrates for solar water splitting”  
(Quan-Bao Ma, Bernhard Kaiser, Jürgen Ziegler, Dominic Fertig, Wolfram Jaegermann, J. Phys. D: Appl. Phys. Volume 45, Number 32, 325101, 2012)
- „Solar Hydrogen Generation with Wide-Band-Gap Semiconductors: GaP(100) Photoelectrodes and Surface Modification”  
(Bernhard Kaiser, Dominic Fertig, Jürgen Ziegler, Joachim Klett, Sascha Hoch, Wolfram Jaegermann, Chem. Phys. Chem., Volume 13, Issue 12, 3053–3060, 2012)
- „Preparation and Characterization of GaP Semiconductor Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting”  
(Jürgen Ziegler, Dominic Fertig, Bernhard Kaiser, Wolfram Jaegermann, Matthias Blug, Sascha Hoch, Jens Busse, Energy Procedia, Volume 22, 108–113, 2012)

**Diplomarbeit:** Thema: „Oberflächenuntersuchung und -charakterisierung verdünnter magnetischer Halbleiter“  
am Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV

Gesamtnote des Diploms: 1,9

10/2000-01/2009: Studium der Physik  
an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Projektarbeit:** Thema: „Wachstumsbedingungen von selbstorganisierten organischen Schichten auf Ag(111)“  
am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II

05/2006-08/2006: Freiwillige Mitarbeit im Labor der Experimentellen Physik II,  
Mitwirkung an der Publikation: „Stress change and self-organization on large scales in organic-metallic interfaces: Combined cantilever bending and in-situ SPA-LEED study of PTCDA on vicinal Ag(111)“  
(submitted for publication)

### Schulbildung:

---

09/1990-07/1999: Julius-Echter-Gymnasium Elsenfeld  
Abschluss: Abitur

### Sonstige Tätigkeiten:

---

2005-2006: Nachhilfelehrer für Physik und Mathematik an der Nachhilfeschule „ProLogo“

09/2006-03/2009: Wissenschaftliche Hilfskraft (Betreuung des phys. Grundpraktikums)  
an der Universität Würzburg bei Prof. Ossau

07/1999-08/2000: Zivildienst in der Seniorenresidenz der Arbeiterwohlfahrt  
in Würth am Main

### Weitere Kenntnisse:

---

- Erfahrungen im Umgang mit den Programmen Igor Pro, Origin Pro, CasaXPS, AutoCAD und diversen Office-Anwendungen
- Erfahren im Arbeiten an UHV-Anlagen
- Versiert in den Messmethoden XPS, UPS, IPES, AES, LEED und CV; grundlegende Kenntnisse in STM, AFM, EELS und ARPES
- Sehr gute Englischkenntnisse