

Stromlose Abscheidung von III-V-Halbleiternanostrukturen aus ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur

Abhishek Lahiri,* Natalia Borisenko,* Mark Olschewski, René Gustus, Janine Zahlbach und Frank Endres

Abstract: Halbleiternanostrukturen der Gruppe III-V sind wichtige Materialien für optoelektronische Anwendungen und werden im Energiesektor erforscht. Ein einfacher Ansatz für die Synthese dieser Halbleiter mit klar strukturierten Nanostrukturen wird angestrebt. Die stromlose Abscheidung ist eine schnelle und vielseitige Methode für die Abscheidung eines Materials auf einem anderen und wird durch das Redox-Potential der zwei Materialien bestimmt. Hier zeigen wir, dass GaSb bei Raumtemperatur durch stromlose Abscheidung aus SbCl₃/ionische Flüssigkeit (IL) auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga, auf Ga-Nanodrähten und auf kommerziell erhältlichem Ga direkt hergestellt werden kann. In-situ-AFM-Messungen belegen die stromlose Abscheidung von Sb auf Ga und zeigen, dass der Prozess nach der Bildung von GaSb sogar weiter fortschreitet. Die Bandlücke des abgeschiedenen GaSb ist mit (0.9 ± 0.1) eV vergleichbar mit der bekannten Bandlücke von 0.7 eV. Ferner beeinflusst der Wechsel des Kations der IL den Redoxprozess hinsichtlich verschiedener optischer Eigenschaften des GaSb.

GaSb ist ein interessanter III-V-Halbleiter und findet Anwendung unter anderem in Laserdioden,^[1] Transistoren,^[2] Photodetektoren^[3] und Solarzellen.^[4] Ausführliche Wachstumsstudien von GaSb-Kristallen unter Verwendung der Czochralski- und Bridgeman-Technik sind bekannt.^[5] Für dünne Schichten/epitaktisches Wachstum werden Techniken wie chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder Gasphasenepitaxie (VPE) verwendet.^[6] Alle Techniken benötigen hohe Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) und Hochvakuumbedingungen ($< 10^{-6}$ Torr). Es wurde gezeigt, dass Arbeiten unter Hochtemperatur- und Vakuumbedingungen zur Bildung von Ga₂O₃, zur Dissoziation von GaSb und zum Verlust von von 2×10^{15} Sb-Atomen pro Sekunde führt.^[6,7] Dementsprechend wäre ein Syntheseweg nahe Raumtemperatur von Vorteil.

Ein elektrochemischer Weg, insbesondere die elektrochemische Abscheidung, ist eine vielversprechende und experimentell einfache Technik zur Abscheidung von Halbleitern. Für elektrochemische Abscheidungen von Materialien

wird eine externe Stromquelle verwendet. Die Zusammensetzung der Abscheidung wird durch das angelegte Potential oder durch den resultierenden Strom kontrolliert. Bei der Bildung einer Legierung, besonders im Hinblick auf ihre Zusammensetzung, spielt die Reduktionsrate eine zentrale Rolle. GaSb kann bei einer Temperatur von 80°C aus wässriger Lösung elektrochemisch abgeschieden werden.^[8] Allerdings tritt bei der elektrochemischen Abscheidung von Ga und Sb die problematische Wasserstoffentwicklung auf.^[8] Wie bekannt ist, nehmen ionische Flüssigkeiten (ILs) eine besondere Stellung unter den Elektrolyten ein und ermöglichen die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Halbleitern.^[9] Bisher gibt es wenige Veröffentlichungen über die elektrochemische Abscheidung von antimonalen Verbindungen aus ILs bei Raumtemperatur, wie AlSb, InSb und AlInSb.^[10] Ein alternativer Ansatz für die elektrochemische Abscheidung könnte die Redoxreaktion (stromlose Abscheidung) zwischen zwei Metallen sein, woraufhin eine Legierungsbildung erfolgen kann. Bei solchen Reaktionen in wässrigen Lösungen kann ein edleres Metall auf einem unedleren Metall abgeschieden werden. Abbott et al.^[11a,b] zeigten als erste solche Reaktionen in ILs, indem sie metallisches Silber auf Kupfer abgeschieden haben. Ferner konnte gezeigt werden, dass Ga ein edleres Metall wie Au bei Raumtemperatur unter Bildung eines dünnen Films auf dem Gold verdrängen kann.^[11c] Normalerweise ist die Kontrolle der stromlosen Abscheidung durch Änderungen der Ionenkonzentration sowie der Temperatur begrenzt. Ein interessanter Aspekt von ILs ist das durch die Kationen und Anionen beeinflussbare elektrochemische Verhalten.^[12] Deshalb ist die Wahl des Kations und des Anions von besonderer Bedeutung, da hierdurch die Reduktionsrate und somit auch die Zusammensetzung der Legierung gesteuert werden können.

Wir zeigen hier zum ersten Mal, dass die stromlose Abscheidung für die Herstellung des GaSb-Halbleiters bei Raumtemperatur genutzt werden kann. Für die Bildung von GaSb ist eine Redoxpotential-Differenz zwischen Ga und Sb in ILs erforderlich. Als Feststoff ist der Diffusionskoeffizient von Ga in amorphem Sb $2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 20°C ,^[8] folglich würde die Diffusion von Ga in Sb im Nanometermaßstab einige hundert Sekunden dauern. Wenn Gallium schnell in Antimon diffundiert und so die Abscheidezeit von Sb kontrolliert werden könnte, würde das zur direkten Bildung von GaSb führen.

Um die Anwendbarkeit der stromlosen Abscheidung von GaSb zu belegen, wurden die Ruhepotentiale (OCPs) von elektrochemisch abgeschiedenem Sb und Ga in den ILs 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)-amid ([Py_{1,4}]TFSA) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(tri-

[*] Dr. A. Lahiri, Dr. N. Borisenko, M. Olschewski, R. Gustus, J. Zahlbach, Prof. Dr. F. Endres
Institut für Elektrochemie
Technische Universität Clausthal
Arnold-Sommerfeld-Straße 6
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)
E-Mail: abhishek.lahiri@tu-clausthal.de
natalia.borisenko@tu-clausthal.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504764> zu finden.

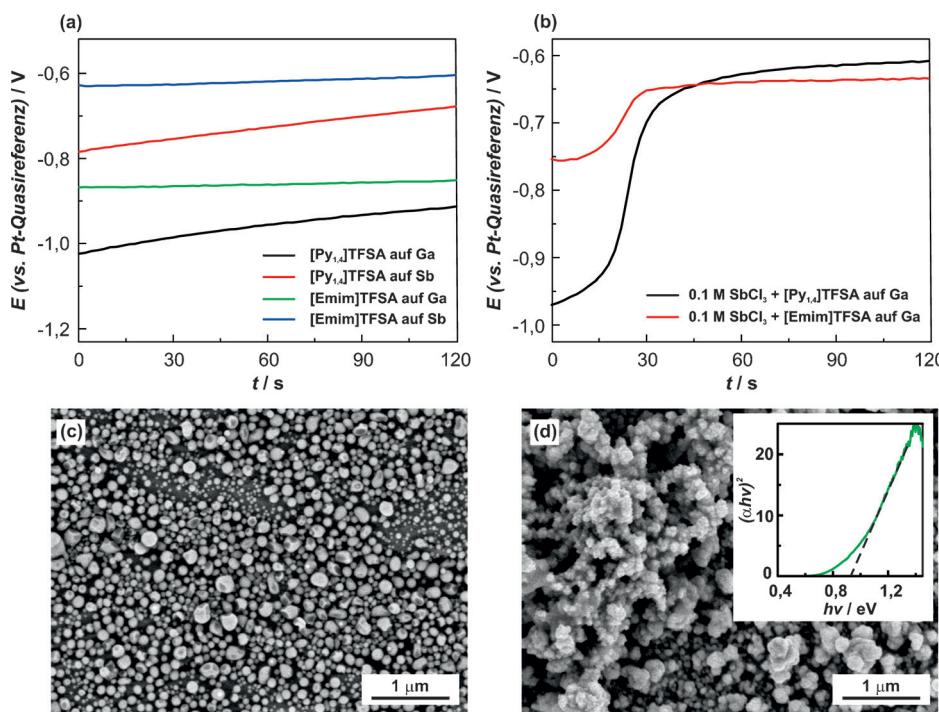


Abbildung 1. a) OCP von elektrochemisch abgeschiedenem Ga und Sb in [Py_{1,4}]TFSA und [Emim]TFSA. b) Änderungen im OCP nach der Zugabe von 0.1 M SbCl₃-[Py_{1,4}]TFSA und 0.1 M SbCl₃-[Emim]TFSA auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga. c) SEM-Aufnahme von elektrochemisch abgeschiedenem Ga aus 1 M GaCl₃-[Py_{1,4}]TFSA. d) SEM-Aufnahme von stromlos abgeschiedenem Sb (2 min) auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga aus 0.1 M SbCl₃-[Py_{1,4}]TFSA. Der Ausschnitt zeigt die direkte Bandlücke von GaSb, berechnet mithilfe des Tauc-Diagramms.

fluormethylsulfonyl)amid ([Emim]TFSA) zeitabhängig bestimmt. Abbildung 1a zeigt die Veränderung des OCP über 120 s. Das OCP von Ga in [Py_{1,4}]TFSA und [Emim]TFSA ist -1.02 V bzw. -0.86 V gegen Pt, wohingegen das OCP von Sb in [Py_{1,4}]TFSA -0.78 V und in [Emim]TFSA -0.62 V (beides gegen Pt) beträgt. Um den Einfluss einer „echten“ Referenzelektrode wie Ag/Ag(CF₃SO₃) auszuschließen, haben wir eine Platin-Quasireferenzelektrode verwendet, die jedoch eine ausreichende Stabilität zeigt. Eine leichte Änderung des OCP mit der Zeit in der IL, die im Zusammenhang mit Korrosions- und Passivierungsprozessen von Ga und Sb stehen kann, ist offensichtlich.

Aufgrund der Potentialdifferenz wird eine stromlose Abscheidung stattfinden. Abbildung 1b zeigt die Änderung des OCP nach der Zugabe von 0.1 M SbCl₃-[Py_{1,4}]TFSA oder 0.1 M SbCl₃-[Emim]TFSA auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga aus den jeweiligen ILs. Nach Zugabe von 0.1 M SbCl₃-[Py_{1,4}]TFSA ist nach einer kurzen Ruhephase von 15 s eine schnelle Veränderung des Potentials von -0.9 auf -0.65 V hin zu einem Spannungsplateau offensichtlich.

Nach der Zugabe von 0.1 M SbCl₃-[Emim]TFSA ist im Unterschied zu der von [Py_{1,4}]TFSA eine wesentlich geringere Änderung des Potentials von -0.75 auf -0.66 V zu sehen. Dies lässt auf einen Einfluss des Kations der IL auf den Abscheideprozess schließen.

Wiederholungsexperimente zeigten, dass die Dauer der Ruhephase sowie das OCP während der Reaktion der stromlosen Abscheidung (Abbildungen S1 und S2, Hintergrundinformationen) sehr variiert, was mit unterschiedlichen

Reaktionskinetiken erklärt werden kann. Trotzdem könnte ein Fehler in der Potentialänderung infolge der Verwendung von Pt als Quasireferenzelektrode auftreten. Allerdings sind während der In-situ-AFM-Messungen (AFM = Rasterkraftmikroskopie; siehe unten) keine Pt-Referenzelektroden verwendet worden, folglich können wir davon ausgehen, dass die OCP-Änderungen nur mit den Reaktionen der stromlosen Abscheidung zu erklären sind. Außerdem wurden Versuche, um den Einfluss des Kupfersubstrates, z. B. als Initiator oder Katalysator, auszuschließen, vorgenommen. Die auf Glaskohlenstoff durchgeführten Versuche zeigen gleiche OCP-Änderungen (Abbildung S1) als Beleg für die stromlose Sb-Abscheidung auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga. Während der Abscheidung konnte eine Farbänderung der elektrochemischen Abscheidung von Grau nach Schwarz beobachtet werden. Am Ende der

Reaktion wurde durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) eine Ga-Konzentration im Elektrolyten von 7.5 mg L^{-1} gemessen, was die stromlose Abscheidung untermauert.

Die Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Aufnahme des elektrochemisch abgeschiedenen Ga aus 0.1 M GaCl₃-[Py_{1,4}]TFSA zeigt eine sphärische Morphologie mit variablen Partikelgrößen zwischen 30 und 70 nm (Abbildung 1c). Nach der stromlosen Abscheidung von Sb ist eine Änderung der Morphologie deutlich sichtbar (Abbildung 1d). Eine ähnliche Beobachtung konnte für elektrochemisch abgeschiedenes Ga aus [Emim]TFSA (Abbildung S3a) gemacht werden, wobei ebenfalls eine sphärische Morphologie beobachtet wurde. Für die stromlose Abscheidung von Sb auf Ga wurden unregelmäßige Partikel erhalten (Abbildung S3b). Röntgenbeugungs (XRD)-Experimente der Abscheidung zeigten keine kristallinen Strukturen. Mit UV/Vis-spektroskopischen Messungen konnte die Bandlücke des Materials bestimmt werden. Um Reste der IL von den mit 2-Propanol gewaschenen Abscheidungen zu entfernen, wurde die Probe vor der Analyse mittels Ar⁺-Ionenstrahlbeschuss (1 keV) gereinigt. In den Spektren (Abbildung S4) der in [Py_{1,4}]TFSA und [Emim]TFSA abgeschiedenen Proben ist eine deutliche Absorption im nahen Infrarotbereich bei 0.6 eV sichtbar. Die Absorptionsintensität ist im Falle von [Emim]TFSA höher und nähert sich einem Plateau um 1.2 eV, wohingegen dieses Plateau für die GaSb-Abscheidung aus [Py_{1,4}]TFSA bei 0.9 eV liegt. Dies spricht für eine Veränderung der Abscheidung aufgrund der Änderungen der Reaktionskinetik durch

das Kation. Die direkte Bandlücke, berechnet mithilfe des Tauc-Diagramms, für aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ abgeschiedenes GaSb ist im Ausschnitt in Abbildung 1 d dargestellt und kann mit 0.93 eV bestimmt werden. GaSb hat eine Bandlücke zwischen 0.68 und 0.72 eV.^[13] Bei sehr kleinen Partikeln (quantum confinement) wird eine Erhöhung der Bandlücke erwartet, in Übereinstimmung mit der bei der stromlosen Abscheidung erhaltenen höheren Bandlücke. Außerdem können verschiedene $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Spezies, die während des stromlosen Abscheideprozesses gebildet werden, die Bandlücke verändern.

Zur Identifizierung der GaSb-Abscheidung und zur Klärung der chemischen Zusammensetzung entlang der Tiefe der Abscheidung wurden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) verwendet. Das Überblicksspektrum des abgeschiedenen GaSb und der für verschiedene Zeitintervalle mit Ar^+ -Ionen behandelten Probe sind in den Hintergrundinformationen (Abbildung S5) dargestellt. Ga und Sb können nach Reinigung mittels Ionenstrahlbeschuss im Übersichtsspektrum identifiziert werden. Kohlenstoff, Chlor und kleine Mengen an Fluor weisen auf Reste des Elektrolyten oder dessen Zersetzungsprodukte hin. Die Cu- und Mo-Signale sind dem Cu-Substrat und dem XPS-Probenhalter zuzuordnen. Das XPS-Detaillspektrum von $\text{Ga}2\text{p}^{3/2}$ und $\text{Sb}3\text{d}^{5/2}$ (schwarze Punkte) sowie die Gauß-Lorentz-Funktionen (grüne und blaue Linie) sind in Abbildung 2 a,b dargestellt. Zur Erstellung des $\text{Sb}3\text{d}$ -Spektrums werden die $5/2$ - und die $3/2$ -Spinbahnanteile berücksichtigt, indem der $\text{O}1\text{s}$ -Peak mit der $\text{Sb}3\text{d}^{5/2}$ -Region überlagert wird. Zusammen mit dem Aufheizen der Probe von Raumtemperatur auf 395 K wurden die Photoelektronenspektren kontinuierlich gemessen und sind in Abbildung 2 a,b als schwarze Linien in einem Wasserfall-Diagramm gezeigt. Der Hauptpeak des $\text{Sb}3\text{d}^{5/2}$ -Spektrums bei 528.4 eV kann metallischem Antimon (Sb^0) zugeordnet werden. Die Peaks bei 530 und 531 eV belegen das Vorkommen von Sb^{3+} sowie Sb^{5+} und lassen auf die Anwesenheit von Oxiden schließen.^[14] Die Schulter bei ca. 526.5 eV könnte mit einer leichten Peakanisotropie von $\text{Sb}3\text{d}^{5/2}$ zusammenhängen. Das $\text{Ga}2\text{p}^{3/2}$ -Spektrum in Abbildung 2 b passt zu zwei Komponenten mit 1116.9 eV für metallisches Ga^0 und 1118.6 eV für Ga^{3+} . Die Anwesenheit von metallischem Sb und metallischem Ga im Spektrum ist ein deutliches Zeichen für die Bildung von GaSb und ist in Übereinstimmung mit der Literatur.^[15]

Zur weiteren Untersuchung des gebildeten GaSb wurden Heizversuche unternommen. Während des Heizens ist das Wachsen der Schulter der metallischen Ga^0 -Komponente im $\text{Ga}2\text{p}$ -Peak offensichtlich (Abbildung 2 a). Andererseits

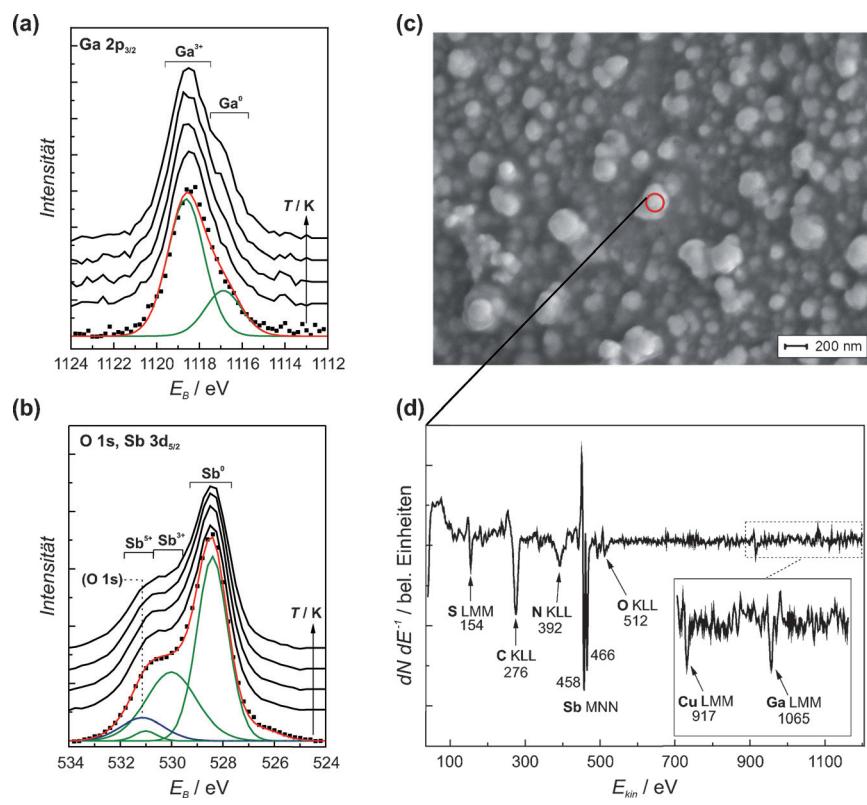


Abbildung 2. a,b) XPS-Detaillspektrum mit Peakspitzen der Komponenten (grün und blau) und Änderungen während des Aufheizens von Raumtemperatur auf 395 K der $\text{Ga}2\text{p}^{3/2}$ - (a) und $\text{Sb}3\text{d}^{5/2}$ -Region (b). c) SEM-Aufnahme von GaSb, aufgenommen mit 5 kV, 1.5 nA. d) AES-Spektrum des markierten Partikels in der SEM-Aufnahme.

nimmt die Intensität des $\text{Sb}3\text{d}$ -Peaks ab (Abbildung 2 b), was ein Hinweis auf eine temperaturabhängige Diffusion des Galliums an die Oberfläche und eine mögliche Desorption von Sb und Sb_2O_3 während des Aufheizens ist. Die in den XPS-Messungen bis auf 395 K aufgeheizten GaSb-Abscheidungen wurden mit Raman-Spektroskopie untersucht. Elektrochemisch abgeschiedenes Sb auf Cu zeigte eine Raman-Bande bei 175 cm^{-1} , wohingegen bei GaSb neben den Sb-Raman-Banden zwei unterscheidbare Banden bei 228 und 336 cm^{-1} , charakteristisch für transversale (TO) und longitudinale (LO) optische Linien von GaSb, beobachtet werden konnten.^[16] Obwohl die Elementaranalyse der XPS-Messung aufgrund der partiellen Oxidation der Abscheidung keine 1:1-Verteilung von Ga zu Sb zeigt, belegen die Raman-Messungen sowie die Bandlücke eindeutig die GaSb-Bildung. Thermodynamisch wurde bereits die Koexistenz von GaSb neben Ga_2O_3 und elementarem Sb^[16] nachgewiesen, weshalb ein Abschätzen der Zusammensetzung sehr schwierig ist.

Abbildung 2 c zeigt die SEM-Aufnahme nach der Reinigung mittels Ar^+ -Ionenstrahlbeschuss bei Raumtemperatur. Die Oberfläche besteht aus Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser zwischen 30 und 200 nm. Da keine spezifische Morphologie beobachtet werden kann, spricht dies für amorphes GaSb. Um lokale Informationen über die chemische Zusammensetzung dieser Partikel zu erhalten, wurden hochauflösende AES-Messungen vorgenommen. Das AES-Spektrum des markierten Partikels (Abbildung 2 c) ist in Abbildung 2 d dargestellt. Die im Spektrum unterscheidbaren

Peaks sind bei kinetischen Energien von 154, 276, 392 und 458/466 eV zu finden und können der SLMM-, CKLL-, NKLL- und SbMNN-Emission zugeordnet werden. Zusätzlich stammen die kleineren Peaks bei 512, 917 und 1065 eV von der OKLL-, CuLMM- und GaLMM-Emission. In Übereinstimmung mit der Breite und der kinetischen Energie des SbMNN-Peaks liegt metallisches Antimon ohne chemische Bindung zu Sauerstoff oder Schwefel vor.^[17] Aufgrund der Kombination der spektroskopischen Analysen können wir von der GaSb-Bildung ausgehen.

Um die stromlose Abscheidung in Echtzeit hinsichtlich der Wachstumsrate zu verfolgen, wurden In-situ-AFM-Messungen durchgeführt. Die Momentaufnahmen in Abbildung 3 zeigen die Höhen- und Deflexionsbilder nach verschiedenen Zeitintervallen. Einige sphärische Galliumnanopartikel zwischen 40 und 70 nm können in beiden Bildtypen (durch Pfeile markiert) identifiziert werden (Abbildung 3a). Nach 3 min stromloser Abscheidung in einer 25 mM $\text{SbCl}_3\text{-}[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ -Lösung (Abbildung 3b) ist das Wachstum der Nanopartikel deutlich sichtbar. Aus den Topographie- und Deflexionsaufnahmen können klar die koagulierten, sphärischen Breiten der Nanopartikel (durch Pfeile markiert) wahrgenommen werden. Mit Fortschreiten der Abscheidung während 24 min (Abbildung 3c) wird die Bildung von dreieckigen, schichtartigen Strukturen mit Größen bis zu 250 nm in den Topographieaufnahmen sichtbar. Im Vergleich zum Ausgangszustand in Abbildung 3a ist ersichtlich, dass das Ga zu diesem Zeitpunkt mit Sb bedeckt ist. Interessanterweise schreitet der

Abscheideprozess voran. Abbott et al.^[11a,b] konnten ein ähnliches Phänomen für den Fall der stromlosen Abscheidung von Ag auf Cu beobachten und haben die weitere Abscheidung der porösen Natur des abgeschiedenen Ag zugeschrieben. Allerdings ist weder aus dem Topographie- noch aus dem Deflexionsbild in Abbildung 3 eine Porösität ersichtlich. Wenn die Ga-Diffusion in Sb schnell ist,^[8b] kann wegen der Ga-Diffusion aus der Volumenphase zur abgeschiedenen Sb/GaSb-Schicht der Abscheideprozess weiter ablaufen. Ga an der Oberfläche wird daraufhin oxidiert und tritt in Kontakt mit SbCl_3 in der IL, sodass deshalb der Abscheideprozess weiter forschreiten kann. Die XPS-Messungen in Abbildung S5 belegen, dass entlang der Tiefe der Probe Ga vorliegt, was wiederum die schnelle Diffusion von Ga in Sb widerspiegelt. Nach 48 min Abscheidung können dreieckige/herzförmige Strukturen mit einer Größe von 300 nm beobachtet werden. Alle Bilder wurden zu einem Film, der in den Hintergrundinformationen zu sehen ist, zusammengefügt (S1 movie). Das dreidimensionale Wachsen eines einzelnen Partikels, markiert durch Pfeile in Abbildung 3c, wurde zur Ermittlung der Abscheiderate zwischen 24 und 48 min verwendet. Für die Abscheiderate konnte ein Wert von 0.3 nm min^{-1} entlang der Höhe und 2.3 nm min^{-1} entlang der Breite ermittelt werden (Abbildung S7). Wiederholungsversuche zeigten, dass – obwohl immer eine stromlose Abscheidung stattfindet und eine Schicht nach der anderen aufwächst – die Keimbildung und der Wachstumsprozess von Versuch zu Versuch sehr unterschiedlich sind (S2 movie). Dies könnte in den unterschiedlichen OCP-Änderungen, die in den Abbildungen S1 und S2 beobachtet wurden, begründet liegen. Somit kommt die Bildung von GaSb, basierend auf den AFM- und XPS-Ergebnissen der Tiefenprofile, wahrscheinlich durch die Oxidation von Ga in Gegenwart von Sb^{3+} -haltiger IL und gleichzeitiger Sb-Abscheidung zustande.

Nach erfolgreicher stromloser Abscheidung von GaSb-Schichten wurde diese Methode ebenfalls zur Herstellung von GaSb-Nanodrähten verwendet. Abbildung 4a zeigt das Topographie- und Deflexionsbild von Ga-Nanodrähten, die mit Templat-gestützter elektrochemischer Abscheidung hergestellt wurden. Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt 90 nm und wird durch den Porendurchmesser des verwendeten Polymertemplates bestimmt. Nach 6 min stromloser Abscheidung ist aus den Topographie- und Deflexionsbildern klar eine Vergrößerung der Nanodrähte ersichtlich (Abbildung 4b). Aus den Topographieaufnahmen wurde eine Zunahme der Höhe von 5 auf 9 nm und des Durchmessers von 90 auf 140 nm beobachtet (Abbildung 4c). Außerdem wurden Untersuchungen hinsichtlich der kommerziellen Anwendbarkeit der Methode mit Gallium von Sigma-Aldrich durchgeführt. Das Gallium ist anfangs gräulich und glänzend (Abbildung 4d) und zeigt nach kurzem Eintauchen in SbCl_3 -haltiger IL eine schwarze Verfärbung (Abbildung 4d). Dies belegt, dass die Synthese von GaSb aus ILs nicht nur mit elektrochemisch abgeschiedenem Ga, sondern auch mit jedem anderen verfügbaren Galliumsubstrat möglich ist.

Wir haben eine einfache, stromlose Technik für die Synthese von GaSb-Nanostrukturen bei Raumtemperatur vor gestellt. Die Bildung von GaSb wurde mit XPS, AES und Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Das abgeschiedene

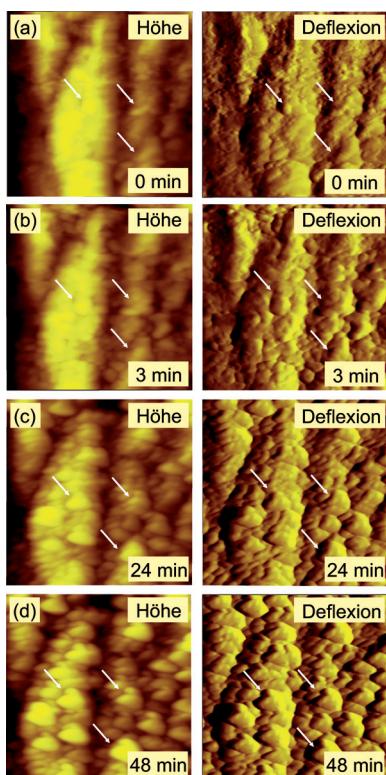


Abbildung 3. In-situ-AFM-Momentaufnahmen, gemessen nach verschiedenen Zeiten während der stromlosen Abscheidung von Sb auf elektrochemisch abgeschiedenem Ga in 25 mM $\text{SbCl}_3\text{-}[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$, (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)-Bilder.

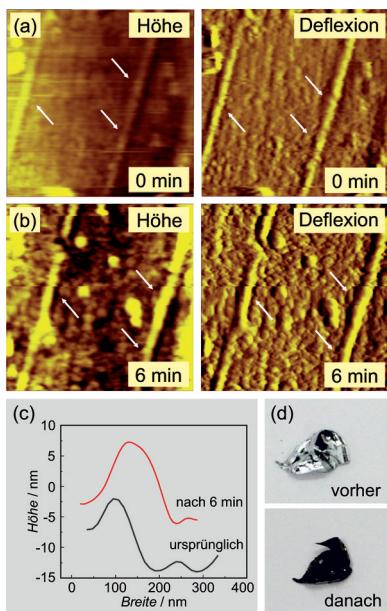


Abbildung 4. a) AFM-Aufnahmen von Ga-Nanodrähten in $[\text{Py}_{1,4}]$ TFSA. b) Nach 6 min stromloser Abscheidung von Sb auf Ga-Nanodrähten in 25 mM SbCl_3 - $[\text{Py}_{1,4}]$ TFSA, ($1.8 \mu\text{m} \times 1.8 \mu\text{m}$)-Bilder. c) Dimensionen der Nanodrähte, erhalten aus dem Höhenprofilbild. d) Kommerziell erhältliches Ga vor und nach dem Eintauchen in 0.1 M SbCl_3 - $[\text{Py}_{1,4}]$ TFSA.

GaSb zeigt eine Bandlücke von (0.93 ± 0.1) eV, ein Hinweis auf einen Quantum-confinement-Effekt. Ebenso konnte der Einfluss des Kations der IL auf den Abscheideprozess sowie auf die optischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Ähnliche Annahmen können für die Entwicklung binärer und tertiärer nanostrukturierter Halbleiterlegierungen unter Verwendung der stromlosen Abscheidung getroffen werden, vorausgesetzt, dass ein Unterschied des OCP oder des Redoxpotentials zwischen den Materialien vorliegt. Die Reaktion kann durch Wahl des Kations und Anions der IL, die Reaktionstemperatur, die Konzentration sowie eine weitere große Anzahl an Parametern zur Entwicklung und Kontrolle der Legierungen und ihrer Zusammensetzungen beeinflusst werden. Diese einfache Methode ebnet neue Synthesewege für nanostrukturierte Halbleiter, die eine breite Anwendung im Bereich von optoelektronischen Bauteilen sowie in energiebasierten Anwendungen, z. B. bei Solarzellen und als Batterieelektroden, finden könnten.

Danksagung

Wir danken Prof. W. Daum für die Zurverfügungstellung des NanoRAM (Omicron NanoRAM, bereitgestellt durch die DFG, Fördernummer: INST 189/158-1) sowie für die finanzielle Unterstützung durch die DFG, SPP 1708, Fördernummer: BO 4290/1-1. Wir danken ebenfalls Karin Bode für die Raman-spektroskopischen Messungen sowie Petra Lassen für die ICP-OES-Messungen.

Stichwörter: GaSb · Halbleiter · In-situ-AFM · Ionische Flüssigkeiten · Stromlose Abscheidung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11870–11874
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12038–12042

- [1] A. Joullié, P. Christol, *C. R. Phys.* **2003**, *4*, 621–637.
- [2] B. R. Bennett, R. Magno, J. B. Boos, W. Kruppa, M. G. Ancona, *Solid-State Electron.* **2005**, *49*, 1875–1895.
- [3] Z. M. Zhu, P. Bhattacharya, E. Plis, X. H. Su, S. Krishna, *J. Phys. D* **2006**, *39*, 4997–5001.
- [4] R. B. Laghumavarapu, A. Moscho, A. Khoshakhlagh, M. El-Emawy, L. F. Lester, D. L. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 173125.
- [5] a) C. E. M. de Oliveira, M. M. G. de Carvalho, *J. Cryst. Growth* **1995**, *151*, 9–12; b) P. S. Dutta, K. S. Sangunni, H. L. Bhat, V. Kumar, *J. Cryst. Growth* **1994**, *141*, 44–50.
- [6] a) P. S. Dutta, H. L. Bhat, V. Kumar, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5821–5870; b) R. M. Biefeld, *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *36*, 105–142; c) B. M. Borg, L.-E. Wernersson, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 202001.
- [7] a) K. B. McAfee, D. M. Gay, R. S. Hozack, R. A. Laudise, G. Schwartz, W. A. Sunder, *J. Cryst. Growth* **1986**, *76*, 263–271; b) W. A. Sunder, R. L. Barns, T. Y. Kometani, J. M. Parsey, Jr., R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **1986**, *78*, 9–18.
- [8] a) J.-J. McChesney, J. Haigh, I. M. Dharmadasa, D. J. Mowthorpe, *Opt. Mater.* **1996**, *6*, 63–67; b) V. M. Kozlov, L. P. Bicelli, *J. Alloys Compd.* **2000**, *313*, 161–167.
- [9] a) F. Endres, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 144–154; b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [10] a) O. Mann, W. Freyland, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 518–524; b) T. Tsuda, C. L. Hussey, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6220–6225.
- [11] a) A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E. L. Smith, K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3735–3743; b) A. P. Abbott, J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K. S. Ryder, E. L. Smith, *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2033–2039; c) L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, O. Höft, R. Al-Salman, W. Maus-Friedrichs, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 218–226.
- [12] F. Endres, O. Höft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1724–1732.
- [13] a) F. M. Liu, J. H. Jia, L. D. Zhang, *Appl. Phys. A* **2000**, *70*, 457–459; b) G. P. Schwartz, G. J. Gaultieri, W. A. Sunder, L. A. Farrow, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 4868–4877.
- [14] a) W. E. Morgan, W. J. Stec, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 953–955; b) R. J. Iwanowski, M. Heinonen, I. Pracka, J. Raczyńska, K. Fronc, J. W. Sobczak, *J. Alloys Compd.* **1999**, *286*, 162–166.
- [15] a) F. M. Liu, L. D. Zhang, *Semicond. Sci. Technol.* **1999**, *14*, 710–714; b) Z. Y. Liu, B. Hawkins, T. F. Kuech, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, *21*, 71–77; c) Z. Y. Liu, T. F. Kuech, D. A. Saulys, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2587–2589.
- [16] J. H. Dias da Silva, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 4044–4048.
- [17] a) K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson in *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Hrsg.: C. L. Hedberg), Physical Electronics Inc., Minnesota, **1995**, S. 178–181; b) C. Palacio, J. Olvera, J. L. Plaza, E. Diéguez, *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 3146–3150; c) M. Pérotin, P. Coudray, L. Gouskov, H. Luquet, C. Llinarés, J. J. Bonnet, L. Soonckindt, B. Lambert, *J. Electron. Mater.* **1994**, *23*, 7–12.

Eingegangen am 26. Mai 2015,
veränderte Fassung am 30. Juni 2015
Online veröffentlicht am 18. August 2015