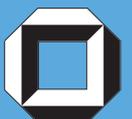
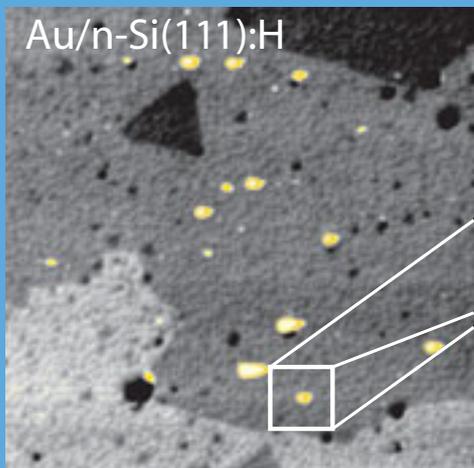
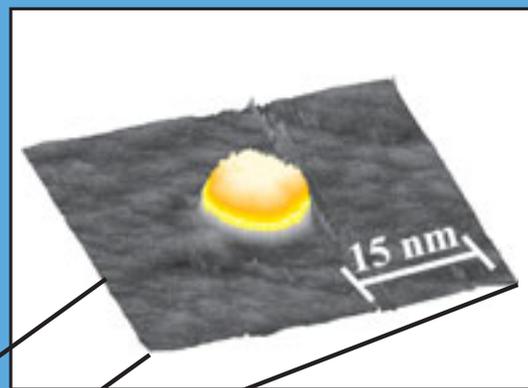
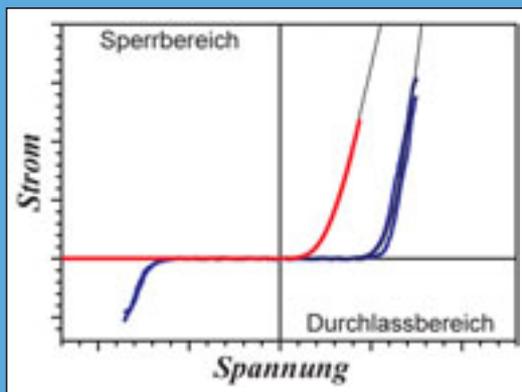


Dipl.-Ing. Martin Hugelmann

# Erzeugung und Charakterisierung metallischer Nanostrukturen auf n-Si(111):H Einkristalloberflächen



---

Dipl.-Ing. Martin Hugelmann

Erzeugung und Charakterisierung  
metallischer Nanostrukturen auf  
n-Si(111):H Einkristalloberflächen



Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Elektrotechnik und  
Informationstechnik, 2004

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)

© Universitätsverlag Karlsruhe 2004  
Print on Demand

ISBN 3-937300-27-9

# **Erzeugung und Charakterisierung metallischer Nanostrukturen auf n-Si(111):H Einkristalloberflächen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **DOKTOR-INGENIEURS**

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe

genehmigte

## **DISSERTATION**

von

Dipl.-Ing. Martin Hugelmann  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:

08. Juli 2004

Hauptreferent:

Prof. Dr. W. Wiesbeck

Korreferent:

Prof. Dr. W. J. Lorenz

Korreferent:

Prof. Dr. J. Halbritter

## **Vorwort**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik der Universität Karlsruhe (TH). Die anfängliche Betreuung meiner Arbeit durch Herrn Prof. Dr.-rer. nat. Franz Xavier Kärtner ging im Sommer 2002 auf seinen Stellvertreter und Leiter des Instituts für Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck über. Beiden danke ich herzlich für ihre Förderung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Lorenz danke ich für die Möglichkeit auf diesem interessanten und faszinierenden Themengebiet eine Promotionsarbeit verfassen zu können und dafür, dass er mit seiner umfangreichen Expertise und immer währenden Bereitschaft zum Fortkommen dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenfalls danken möchte ich für die Übernahme des zweiten Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-rer. nat. Jürgen Halbritter möchte ich danken für die freundlichen und konstruktiven Diskussionen und für die bereitwillige Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Dr.-rer. nat. Werner Schindler danke ich für seine zahlreichen Ideen, Ansätze und Vorarbeiten zur Entwicklung und Realisierung des apparativen Aufbaus der elektrochemischen Messplätze. Sowie für seine Bereitschaft mit seinem Wissen und seiner tatkräftigen Unterstützung ein hohes wissenschaftliches Niveau im Labor zu entfalten.

Allen Kollegen des Instituts bin ich für die offene und freundschaftliche Atmosphäre dankbar, die zum motivierten Gelingen meiner Arbeit maßgeblich beigetragen hat. Dem Sekretariat, Frau Dagmar Goldmann, danke ich für die stets hilfsbereite Unterstützung bei den unvermeidlichen Verwaltungsangelegenheiten.

Nicht zuletzt habe ich den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts unter der Leitung des Herrn Hans Bürger sowie den Herren Werner Podzus und Peter Frey zu danken, ohne deren tatkräftige und selbständige Arbeit der Aufbau der elektrochemischen Messplätze nicht möglich geworden wäre.

Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die gewährte finanzielle Unterstützung des Forschungsprojekts.

Frau Christel Möller für die stete Bereitschaft zur filigranen Suche nach Tipp und Kommafehlern in meinem Manuskript. Insbesondere möchte ich danken für die informative Anlaufstelle während meines Studiums und die anhaltende Unterstützung während meiner Zeit als Doktorand.

Ich danke meinen Eltern, dass sie mir die Ausbildung ermöglichten und mich stets unterstützten und förderten.

Meiner Freundin Kathrin Bethäuser für das immer währende Verständnis und der mentalen Unterstützung während meiner Promotion.

Danken möchte ich meinem Bruder Philipp Hugelmann, der zeitgleich seine Dissertation anfertigen konnte, für die gute Zusammenarbeit und die familiäre Atmosphäre.

Karlsruhe, im Juli 2004 Martin Hugelmann

# ***Inhaltsverzeichnis***

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>Elektrochemische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1.1	Die Nernst-Gleichung.....	8
2.1.2	Das Modell der niederdimensionalen $iD$ ( $i = 0,1,2$ ) Systeme .....	10
2.1.3	Wachstumsmechanismen.....	15
2.1.4	Die Phasengrenze Festkörper/Elektrolyt .....	18
<b>2.2</b>	<b>Das Raster-Tunnel-Mikroskop (STM).....</b>	<b>23</b>
2.2.1	Das elektrochemische Raster-Tunnel-Mikroskop (EC-STM).....	26
<b>2.3</b>	<b>Physikalische Eigenschaften von Halbleitern.....</b>	<b>28</b>
2.3.1	Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport in Halbleitern .....	29
2.3.2	Die Metall/Halbleiter-Grenzfläche .....	30
2.3.3	Elektrochemie an Halbleitern .....	34
2.3.4	Charakterisierungsmethoden von Metall/Halbleiter-Strukturen .....	42
<b>2.4</b>	<b>Herstellung von Nanostrukturen im EC-STM.....</b>	<b>46</b>
2.4.1	Potential-induzierte-Methode .....	46
2.4.2	Spitzen-induzierte-Methode .....	47
2.4.3	Spitzen-induzierte-Methode nach Pötzschke.....	48
2.4.4	Lokalisierte Elektrodeposition nach Schindler.....	49
2.4.5	Defekt-induzierte Strukturierung.....	51
2.4.6	Lokalisierte Metallauflösung.....	52
<b>2.5</b>	<b><i>In situ</i> Charakterisierungsmethoden im EC-STM .....</b>	<b>53</b>
2.5.1	Zyklische Voltammetrie (CV) .....	54
2.5.2	Distanz-Tunnel-Spektroskopie (DTS).....	55
2.5.3	Spannungs-Tunnel-Spektroskopie (VTS).....	56
2.5.4	Kontakt-Spektroskopie (CS).....	58
2.5.5	Charakterisierung niederdimensionaler Strukturen .....	60
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Präparation .....</b>	<b>61</b>
<b>3.1</b>	<b>Der Messaufbau.....</b>	<b>61</b>

<b>3.2</b>	<b>Der STM-Scanner .....</b>	<b>64</b>
<b>3.3</b>	<b>Die elektrochemische Messumgebung.....</b>	<b>65</b>
3.3.1	Die elektrochemische STM-Zelle.....	65
3.3.2	Reinigung und Sauerstoff .....	67
<b>3.4</b>	<b>Die Spitzenpräparation.....</b>	<b>68</b>
<b>3.5</b>	<b>Die Probenpräparation.....</b>	<b>71</b>
3.5.1	Die Goldoberfläche.....	71
3.5.2	Die Siliziumoberfläche .....	73
<b>3.6</b>	<b>Chemikalienverzeichnis.....</b>	<b>80</b>
<b>4</b>	<b>Distanz-Tunnel-Spektroskopie (DTS).....</b>	<b>83</b>
<b>4.1</b>	<b>Der Tunnelbereich .....</b>	<b>83</b>
4.1.1	Messung der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms.....	84
4.1.2	Bestimmung der Barrierenhöhe.....	87
<b>4.2</b>	<b>Der Kontaktbereich .....</b>	<b>95</b>
4.2.1	Messung der quantisierten Leitfähigkeit .....	97
4.2.2	Bestimmung der Leitfähigkeit .....	100
4.2.3	Strom/Spannungs-Charakterisierung von Punktkontakten.....	102
<b>4.3</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Die elektrochemische Metallabscheidung auf n-Si(111):H .....</b>	<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>107</b>
<b>5.2</b>	<b>Charakterisierung der n-Si(111):H-Oberfläche.....</b>	<b>109</b>
<b>5.3</b>	<b>Das System <math>\text{Co}^{2+}/\text{n-Si(111):H}</math> .....</b>	<b>112</b>
5.3.1	Elektrochemische Charakterisierung .....	112
5.3.2	<i>In situ</i> STM-Untersuchungen .....	114
5.3.3	Die Strom/Spannungs-Kennlinie.....	117
5.3.4	Zusammenfassung .....	118
<b>5.4</b>	<b>Das System <math>\text{Pb}^{2+}/\text{n-Si(111):H}</math>.....</b>	<b>120</b>
5.4.1	Elektrochemische Charakterisierung .....	120
5.4.2	<i>In situ</i> STM-Untersuchungen .....	121
5.4.3	Die Strom/Spannungs-Kennlinie.....	122
5.4.4	Zusammenfassung .....	124

<b>5.5</b>	<b>Das System Cu<sup>2+</sup>/n-Si(111):H</b> .....	<b>125</b>
5.5.1	Elektrochemische Charakterisierung .....	125
5.5.2	<i>In situ</i> STM-Untersuchungen .....	126
5.5.3	Die Strom/Spannungs-Kennlinie .....	128
5.5.4	Zusammenfassung .....	130
<b>5.6</b>	<b>Das System Au<sup>3+</sup>/n-Si(111):H</b> .....	<b>132</b>
5.6.1	Elektrochemische Charakterisierung .....	132
5.6.2	<i>In situ</i> STM-Untersuchungen .....	133
5.6.3	Die Strom/Spannungs-Kennlinie .....	135
5.6.4	Zusammenfassung .....	137
<b>5.7</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>138</b>
<b>6</b>	<b>Metallische Nanostrukturen auf n-Si(111):H</b> .....	<b>139</b>
6.1	Die delokalisierte Elektrodeposition .....	139
6.2	Die lokalisierte Elektrodeposition .....	140
6.3	Pb-Nanostrukturen auf n-Si(111):H .....	143
6.4	Zusammenfassung.....	150
<b>7</b>	<b>Charakterisierung von Nanodioden</b> .....	<b>151</b>
7.1	Kontakt-Spektroskopie an Nanodioden.....	152
7.2	Erzeugung von Nanodioden .....	154
7.3	Ergebnisse .....	156
7.4	Diskussion .....	158
7.5	Zusammenfassung.....	163
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>165</b>
<b>Anhang A</b> .....		<b>171</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b> .....		<b>175</b>
<b>Literatur</b> .....		<b>179</b>

## Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

AFM	Atomic-Force-Microscope (Raster-Kraft-Mikroskop)
CE	Gegenelektrode
CS	Kontakt-Spektroskopie
DTS	Distanz-Tunnel-Spektroskopie
Ele.	Elektrolyt
HL	Halbleiter
$iD$	Dimensionalität ( $i = 0, 1, 2, 3$ )
$Me_{ads}$	adsorbiertes Metallatom
$Me_{solv}$	solvatisiertes Metallatom
ML	Monolage
OPD	Überpotential-Abscheidung
p. A.	pro analysi
RE	Referenzelektrode
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RLZ	Raumladungszone
S	Fremdsubstrat
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SPM	Scanning-Probe-Microscope (Raster-Sonden-Mikroskop)
STM	Scanning-Tunneling-Microscope (Raster-Tunnel-Mikroskop)
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPD	Unterpotential-Abscheidung
WE	Arbeitslektrode

### Symbole mit lateinischen Buchstaben

$A$	Kontaktfläche
$a$	Periode
$A^*_R$	Richardson-Konstante
$A_{Clu}$	Kontaktfläche zwischen Cluster und Unterlage
$a_i$	Aktivität der Spezies $i$ im Elektrolyten
$A_{RLZ}$	Grenzfläche der Raumladungszone nach der Verarmungsnäherung
$C_d$	Doppelschichtkapazität
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$ im Elektrolyten
$C_{RLZ}$	Kapazität der Raumladungszone
$d_{Clu}$	Clusterdurchmesser
$dE/dt$	Potentialänderungsgeschwindigkeit

---

$dU_{Bias}/dt$	Änderungsgeschwindigkeit der Biasspannung
$e$	Elementarladung
$E$	elektrische Feldstärke
$e^-$	Elektron
$E_A$	Energieniveau der Akzeptoren
$E_D$	Energieniveau der Donatoren
$E_{F,i}$	Fermienergieniveau des Festkörpers i
$E_{FB}$	Flachbandpotential
$E_g$	Bandabstand
$E_{iD Me/Mez^+}$	Gleichgewichtspotential in Abhängigkeit der Dimensionalität $iD$
$E_L$	Energieniveau Leitungsbandunterkante
$E_m$	maximale elektrische Feldstärke
$E_{Me/Mez^+}$	Gleichgewichtspotential der 3D Phase
$E_{Ox}$	Energieniveau der oxidierten Zustände im Elektrolyt
$E_{Red}$	Energieniveau der reduzierten Zustände im Elektrolyt
$E_{tip}$	Potential der STM-Spitze
$E_V$	Energieniveau Valenzbandoberkante
$E_{Vak}$	Vakuumenergieniveau
$E_{WE}$	Arbeitselektrodenpotential
$E_\chi$	Elektronenaffinität des Halbleiters
$G$	Leitfähigkeit
$G_0$	Leitfähigkeitsquantum
$h$	Plank'sches Wirkungsquantum
$I$	Strom
$I_{Kontakt}$	Kontaktstrom
$I_{tip}$	Spitzenstrom
$I_{tip,EC}$	elektrochemischer Spitzenstrom
$I_{Tunnel}$	Tunnelstrom
$I_{WE}$	Arbeitselektrodenstrom
$I_{WE,EC}$	elektrochemischer Arbeitselektrodenstrom
$J$	Stromdichte
$J_i$	Stromdichte der Elektrode i
$k$	Boltzmann-Konstante
$M$	Molarität
$n$	Idealitätsfaktor
$n_D$	Donatorenkonzentration
$N_L$	Zustandsdichte im Leitungsband
$N_V$	Zustandsdichte im Valenzband
$Q$	Ladung

$Q_{kat}$	kathodisch vorabgeschiedene Ladung
$R_S$	Bahnwiderstand
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$U_a$	angelegte Spannung über Kontakt und Bahnwiderstand
$U_{Bias}$	Potentialunterschied zwischen Spitze und Substrat
$U_{FB}$	Flachbandspannung (Flachbandpotential in Bezug zur Referenzelektrode)
$U_{HI-Me}$	Spannung über Metall/Halbleiter-Kontakt
$U_{nHI}$	Spannung zwischen Halbleiterelektrode und Referenzelektrode
$U_{Sp}$	Spannung zwischen STM-Spitze und Referenzelektrode
$U_Z$	z-Piezo-Spannung
$v_z$	Geschwindigkeit der STM-Spitze
$w$	Weite der Raumladungszone
$z$	Abstand zwischen Spitze und Substrat

### Symbole mit griechischen Buchstaben

$\Delta E_{iD}$	Unterspannung
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante (Vakuum)
$\epsilon_r$	materialabhängige Dielektrizitätskonstante
$\eta_{iD}$	Überspannung
$\mu_{iD}$	chemisches Gleichgewichtspotential in Abhängigkeit der Dimensionalität
$\rho$	Raumladung
$\varphi$	elektrisches Potential
$\Psi_i$	Bindungsenergie der Bindung i
$\Phi_{eff}$	effektive Barrierenhöhe
$\Phi_i$	Austrittsarbeit des Festkörpers i
$\Phi_{local}$	lokale Barrierenhöhe

### Chemische Bezeichnungen

Ag	Silber	Ar <sub>2</sub>	Argon (Gas)
Ar	Argon	CoSO <sub>4</sub>	Kobaltsulfat
Au	Gold	CuSO <sub>4</sub>	Kupfersulfat
Cl	Chlor	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
Co	Kobalt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
Cu	Kupfer	HCl	Salzsäure
F	Fluor	HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure
K	Kalium	HF	Flusssäure
N	Stickstoff	HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure

---

Na	Natrium	KCl	Kaliumchlorid
Ni	Nickel	N <sub>2</sub>	Stickstoff (Gas)
O	Sauerstoff	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
Pb	Blei	NaClO <sub>4</sub>	Natriumperchlorat
Pt	Platin	NaCN	Natriumcyanid
S	Schwefel	NaOH	Natriumhydroxid
Si	Silizium	NH <sub>4</sub> F	Ammoniumfluorid
W	Wolfram	NH <sub>4</sub> OH	Ammoniak
Ga/In	Gallium/Indium-Eutektikum	NiSO <sub>4</sub>	Nickelsulfat
		Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Bleiperchlorat



# 1 Einleitung

Richard Feynman stellte am 29.12.1959 in seiner berühmten Rede vor der amerikanischen physikalischen Gesellschaft am California Institute of Technology die Frage *“Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?”*, und argumentierte *„The head of a pin is a sixteenth of an inch across. If you magnify it by 25,000 diameters, the area of the head of the pin is then equal to the area of all the pages of the Encyclopaedia Britannica. ...there is no question that there is enough room on the head of a pin to put all of the Encyclopaedia Britannica“*. Die Frage *“How do we write small?”* beantwortete er zuversichtlich *„I am not afraid to consider.. ultimately---in the great future---we can arrange the atoms the way we want; So ... There is Plenty of Room at the Bottom“* [1].

Im gleichen Jahr, seit der Präsentation des ersten Transistors von John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley waren mittlerweile 18 Jahre vergangen, wurde von Gordon E. Moore, Mitgründer und Direktor des Forschungslabors bei Fairchild Semiconductors, der erste planare Silizium-Transistor präsentiert [2, 3, 4]. Jack Kilby und Robert Noyce stellten ebenfalls 1959 den ersten integrierten Schaltkreis (integrated circuit - IC) in Germanium-Hybrid Technologie und den ersten planaren Silizium-IC vor [5]. Sechs Jahre später sollte Moore zum 35ten Geburtstag des *Electronics Magazine* einen Artikel über die zukünftige Entwicklung der Halbleiterindustrie verfassen. Angesichts der rasanten Entwicklung, die er in diesem Bereich beobachten konnte, postulierte er die später als „Moore’s Law“ bekannte Vermutung, dass sich die Anzahl der Komponenten in einem IC bis 1975 jährlich verdoppeln wird (Abb. 1.1) [6]. 1975 erhöhte Gordon Moore aufgrund der steigenden Komplexität der Schaltkreise den Zyklus der Verdopplung auf 24 Monate [7]. Die Miniaturisierung durch Reduzierung der Strukturgröße ist heute als „Top-Down-Approach“ bekannt. Mit den konventionellen Produktionsmethoden der Halbleiterindustrie ist es bei Gültigkeit des Moore’schen Gesetzes frühestens 2025 möglich, Feynmans Vision zu realisieren.

Mit der Entwicklung des Raster-Tunnel-Mikroskops (Scanning-Tunneling-Microscope, STM) durch Gerd Binnig und Heini Rohrer wurde schon Anfang der achtziger Jahre das Instrument zu Feynmans Vorhaben geschaffen [8, 9]. Die Abbildung des realen Raumes im atomaren Maßstab und die Möglichkeit, Atome präzise zu manipulieren, sind grundlegende Fähigkeiten, die bis heute nur das STM

aufweist. Für die Entwicklung wurden die beiden Erfinder 1986 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt [10]. Digital Instruments (Santa Barbara Cal. USA) bot zeitgleich das erste kommerzielle Raster-Tunnel-Mikroskop Nanoscope I an [11]. Ebenfalls 1986 wurde von Gerd Binnig und Calvin Quate an der Stanford University das Raster-Kraft-Mikroskop (Atomic-Force-Microscope, AFM) vorgestellt. Durch die einfachere Handhabung, kürzere Messdauer und die Möglichkeit auch nicht elektronenleitende Oberflächen abzubilden, wurde die Raster-Kraft-Mikroskopie innerhalb kürzester Zeit in sehr vielen Bereichen der naturwissenschaftlichen Forschung eingesetzt [12, 13]. Mit der Einführung dieser Art der Mikroskopie wurde der Begriff der „Nanotechnologie“ populär, welcher erstmals 1974 von Norio Taniguchi formuliert wurde, um die maximal erreichbare atomare Präzision von Fertigungstoleranzen zu beschreiben: „*Nanotechnology' mainly consists of the processing of separation, consolidation and deformation of materials by one atom or one molecule.*“ [14].

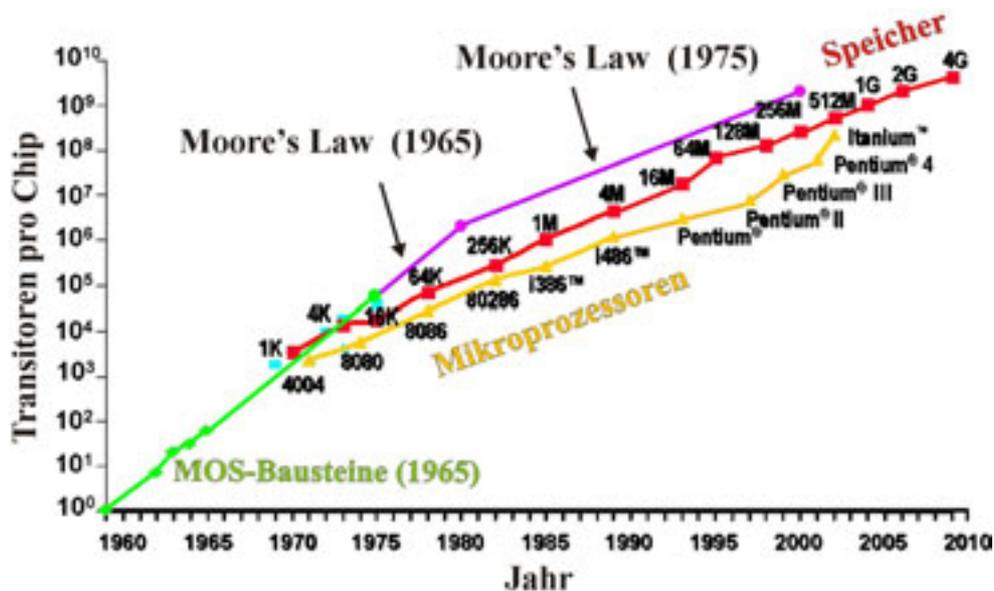


Abb. 1.1: Verlauf von Moore's Law im Vergleich zur Anzahl der Transistoren pro Chip für Speicherbausteine und Mikroprozessoren aus [15].

Mike Rocco, Berater des U.S. Präsidenten als Vertreter der National Science Foundation (NSF), formulierte 1990 die weitaus treffendere Definition der „Nanotechnologie“: „*Working at the atomic, molecular and supramolecular levels, in the length scale of approximately 1-100 nm range, in order to understand and create materials, devices and systems with fundamentally new properties and functions because of their small structure*“ [16]. Zugrunde liegt dieser Definition, dass die

Eigenschaften von Strukturen mit Strukturgrößen größer 100 nm mit Hilfe der klassischen Physik beschrieben werden können, bei Strukturgrößen kleiner 100 nm erst der Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung befriedigende Ergebnisse liefert.

Bis dato hauptsächlich zu Abbildungszwecken eingesetzt, konnte Don Eigler 1990 erstmals mit Hilfe des STMs Feynmans Vision, einzelne Atome zu Buchstaben anzuordnen, verwirklichen [17]. Mit den folgenden Experimenten demonstrierte Eigler eindrucksvoll die Fähigkeiten des STMs. So bildete er erstmals, durch die Quantenmechanik vorhergesagte, stehende Elektronenwellen im realen Raum ab (Abb. 1.2a) [18]. In weiteren Untersuchungen ordnete Eigler einzelne Moleküle zu logischen Schaltungen an (Abb. 1.2b) [19]. Dadurch wurde der Begriff des „Bottom-Up-Approach“ begründet, welcher die Herstellung von Strukturen durch das Zusammen-setzen aus kleinsten Elementen definiert.

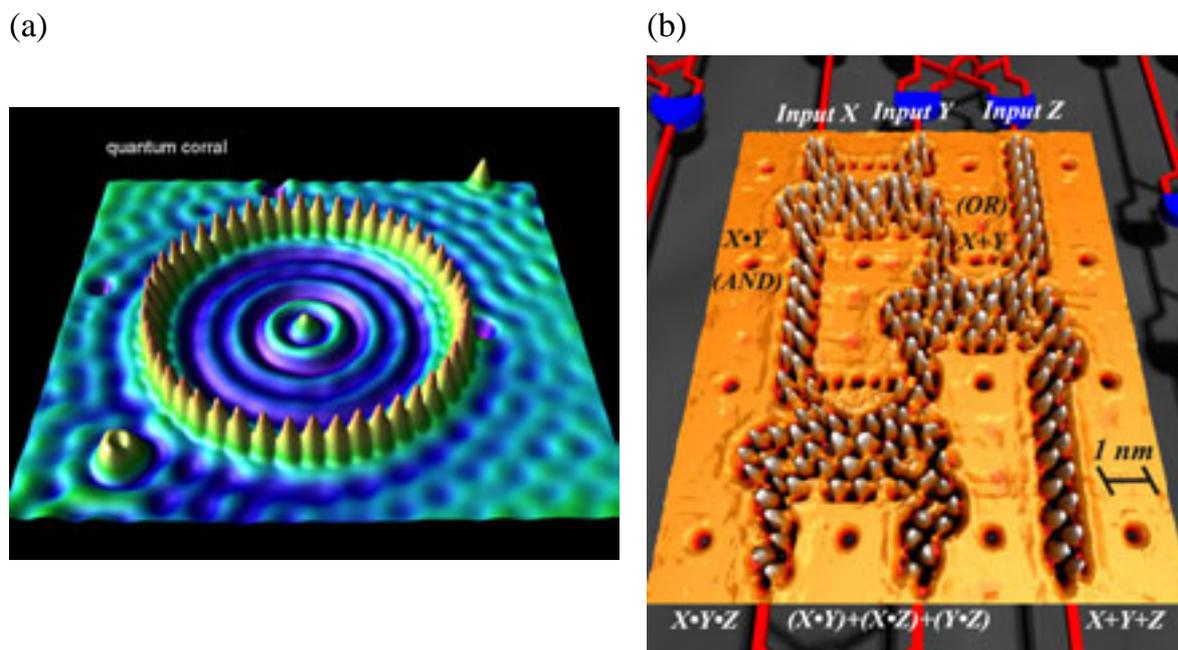


Abb. 1.2: Verwirklichung von Feynmans Vision mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskops: (a) stehende Elektronenwellen in einem Kreis aus selektiv angeordneten Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche [18], und (b): logische Schaltung aufgebaut aus einzelnen CO-Molekülen [19].

Der Vorteil der Miniaturisierung liegt in der Reduzierung der Schaltzeiten und dem verringerten Energiebedarf pro Schaltvorgang, wodurch kleinere Strukturbreiten neben zunehmender Speicherdichte auch gesteigerte Taktfrequenzen und damit höhere

Rechenleistung erlauben. Um dem von Moore postulierten Verlauf mit konventionellen Techniken weiterhin zu folgen, müssen in den nächsten Jahren enorme Anstrengungen unternommen werden. Die „International Technology Roadmap for Semiconductors“ (ITRS) sieht vor, 2005 Prozessoren mit Strukturbreiten von 65 nm und einer Silizium-Gate-Oxid-Dicke von 1,2 nm (4 Atomlagen) zu produzieren. Der technische Aufwand summiert die Kosten einer Fabrik, bei der die „Silicon-on-Isolator“-Technologie im SIMOX- bzw. Smart-Cut-Verfahren, „Strained-Silicon“, „High-k“-Gate-Oxid und verschiedenen Techniken zur Optimierung der lithographischen Belichtung verwendet werden, auf ca. 10 Milliarden US\$ [20].

Für 2011 sieht die Roadmap die Herstellung von Prozessoren mit 22 nm Strukturgröße respektive einer Gatelänge von 9 nm vor [20]. Dabei soll die „Extrem-Ultra-Violett-Lithographie“ mit einer Wellenlänge von 13 nm zum Einsatz kommen [21].

Über 2011 hinaus wird vorgeschlagen, Carbon-Nanotubes [22, 23, 24] oder atomare Siliziumdrähte [25, 26] in den Schaltelementen zu verwenden, um dadurch die angestrebte Strukturverkleinerung zu erreichen [27]. Der Einsatz völlig neuer Techniken wird aber ebenso in Betracht gezogen [28]. Bedingt durch die zeitintensive Neuentwicklung verschiedener Prozesskomponenten zum Einsatz in der Massenproduktion ist fraglich, ob der von ITRS angestrebte Zeitplan in den nächsten Jahren eingehalten werden kann. Hinsichtlich dieser Situation formulierte Paul Packan von Intel schon 1999 *“Moore’s law now seems to be in serious danger”* [29].

Mike Roco postulierte, dass die Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie in den kommenden Jahren die globalen wirtschaftlichen Machtverhältnisse des nächsten Jahrhunderts bestimmen werden [30]. Aufgrund der ökonomischen Bedeutung der Nanotechnologie bekam er als Vertreter der National Science Foundation (NSF) von der U.S. Regierung für den Zeitraum von 2001-2003 insgesamt 1,7 Milliarden US\$ zur Unterstützung von Forschung und Entwicklung in den Gebieten: Biologie, Nanomaterialien, Nanoprozesse, Nanostrukturen, Systemarchitektur, Herstellungsverfahren und Theorie bewilligt [30].

Der Übergang der aufgezählten Bereiche ist fließend, wobei die Herstellung funktioneller Nanostrukturen eines der umfangreichsten Forschungsgebiete repräsentiert. Mit einer Vielzahl konventioneller Verfahren wird versucht, die fortschreitende Miniaturisierung voranzutreiben. Dabei ist diesen Verfahren gemein, dass zur

Strukturerzeugung Lithographietechniken oder „direktes Schreiben“ in Kombination mit der Dampfphase optimiert werden sollen. Dabei erweisen sich die in der Dampfphase undefinierten Übersättigungsbedingungen an der Oberfläche bei abnehmender Strukturgröße als zunehmendes Hindernis. Aus diesem Grund gewinnen Alternativverfahren, bei welchen die energetischen Bedingungen während des Herstellungsprozess präzise adjustiert werden können, zunehmend an Bedeutung. Als Beispiel sei hier die Einführung der elektrochemischen Herstellung von Kupferleiterbahnen genannt, nachdem Dampfphasenverfahren keine befriedigenden Resultate liefern konnten [20].

Der „Bottom-Up-Approach“ ist bisher ausschließlich den Raster-Sonden-Mikroskopen vorbehalten. Aufgrund der hohen örtlichen Auflösung eignen sich diese Verfahren zur Erzeugung und Charakterisierung von Strukturen im unteren Nanometerbereich, wobei die Kombination mit verschiedenen Umgebungsbedingungen weitere interessante Strukturierungsmöglichkeiten eröffnet. Gerade der Einsatz von Raster-Sonden-Mikroskopen im elektrochemischen Umfeld bietet einzigartige Voraussetzungen, definierte Unter- und Übersättigungsbedingungen auf atomarer Ebene zur Manipulation zu nutzen. Dabei können Strukturen mit atomarer Ausdehnung auf elektronenleitende Oberflächen gezielt gewachsen und auch wieder aufgelöst werden:

So demonstrierte Penner et al., dass Nickel, Kupfer, Silber, Gold und Palladium-Nanodrähte an Graphitstufenkanten elektrochemisch angelagert werden können [31]. In einem anderem Experiment erzeugte er mittels STM-Spitze feld-induzierte Oberflächendefekte, welche anschließend als Nukleationzentrum für 0D Metallstrukturen dienten [32]. Schmucki et al. [33] und Schimmel et al. [34] dekorierten elektrochemisch mechanisch hergestellte Oberflächendefekte. Eine weitere Möglichkeit metallische Nanostrukturen zu generieren, präsentierte Kolb et al., der mittels STM-Spitze definiert 0D Metallcluster auf Oberflächen absetzen konnte [35]. Eine ähnliche Methode, basierend auf einem elektrochemischen Metallübertrag von der Spitze auf die Oberfläche, entwickelten Pötzschke et al. und Schindler et al., wobei 0D Metallcluster in Systemen mit schwacher Wechselwirkung erzeugt werden konnten [36, 37, 38, 39, 40]. Tao et al. präsentierte eine Methode, um atomare Punktkontakte ortsfest und spannungsfrei elektrochemisch herzustellen [41, 42, 43, 44, 45]. Die Funktion eines Einzelelektronentransistors bei Raumtemperatur demonstrierte erstmals Matsumoto et al., wobei er mit einer STM-Spitze eine Oberfläche lokal oxidierte, um zu strukturieren [46].

Die Möglichkeit der großtechnischen Anwendung von Raster-Sonden-Methoden scheint mit der Produktreife eines „Mikro-Elektro-Mechanischen-System“ (MEMS), basierend auf der Technik des Raster-Kraft-Mikroskops zunehmend realistischer. Der von G. Binnig entwickelte „Nanodrive“ steuert bisher 4096 Raster-Kraft-Sonden einzeln an und soll als erstes „Nano-Speichermedium“ produziert werden [47].

In Anbetracht dieser Möglichkeiten sind bisher relativ wenige Untersuchungen zur elektrochemischen Herstellung von metallischen Nanostrukturen auf halbleitenden Oberflächen durchgeführt worden. Gerade mit dem Vorteil, die energetischen Bedingungen während der Herstellung zu adjustieren, bietet die Elektrochemie optimale Voraussetzungen Nanostrukturen auf Halbleitendenoberflächen zu erzeugen und zu stabilisieren.

## 2 Grundlagen

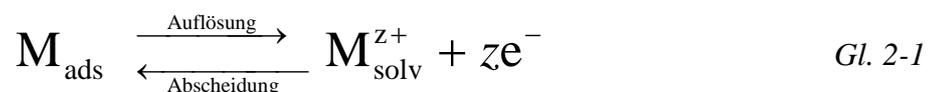
In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen dargestellt werden. Die elektrochemischen Grundlagen behandeln einige Zusammenhänge und Begriffe der elektrochemischen Metallabscheidung auf Festkörperoberflächen aus einem Elektrolyten. Das zweite Teilgebiet beschreibt die Funktionsweise eines Raster-Tunnel-Mikroskops, wobei auf den Einsatz im elektrochemischen Umfeld separat eingegangen werden soll. Im letzten Teil werden die physikalischen Grundlagen der Metall/Halbleiter- und Elektrolyt/Halbleiter-Kontakte erklärt.

### 2.1 Elektrochemische Grundlagen

Die elektrochemische Metallabscheidung umfasst die Abscheidung und Auflösung von Metall aus einem Elektrolyten auf ein elektronenleitendes Substrat (artfremdes oder arteigenes Metall, Halbleiter, Supraleiter oder leitende Polymere).

Um positiv geladene Kationen des Elektrolyten zu entladen, wird eine elektrische Spannung an die Elektroden<sup>1</sup> angelegt und ein elektrischer Strom fließt durch den Elektrolyten. Dabei ändert sich der Leitungsmechanismus von Ionenleitung im Elektrolyten zu Elektronenleitung im Festkörper für die kathodische Metallabscheidung. Der Ladungsübergang zum Elektrolyt findet im kompakten Teil der Doppelschicht statt, dabei werden solvatisierte Kationen aus dem Elektrolyten desolvatisiert und anschließend unter Aufnahme von Elektronen entladen, bevor sie als Adatome an der Elektrodenoberfläche adsorbieren. Umgekehrt wird ein von der Oberfläche abgelöstes Metallatom an der Grenzschicht durch Abgabe von Elektronen wieder aufgeladen und geht anschließend als Kation in Lösung.

Der Ladungsaustausch der Metallabscheidung kann wie folgt formuliert werden:



---

<sup>1</sup> In der Elektrochemie wird der Festkörper, an dessen Oberfläche die untersuchten elektrochemischen Reaktionen stattfinden, allgemein als Elektrode, Substrat, Probe oder Arbeitselektrode bezeichnet.

wobei das solvatisierte  $Me^{z+}$ -Ion unter Aufnahme von  $z$  Elektronen abgeschieden bzw. das  $Me$ -Atom unter Abgabe von  $z$  Elektronen gelöst wird.  $z$  entspricht dabei der Durchtrittswertigkeit der Kationen. Die Entladung eines Kations definiert dabei den kathodischen und die Aufladung eines Metallatoms den anodischen Stromfluss.

Um den Ladungsaustausch an einer Elektrodenoberfläche über das Elektrodenpotential  $E_{WE}$  zu steuern, werden zwei zusätzliche Elektroden benötigt. Dabei wird das Elektrodenpotential  $E_{WE}$  gegen die Referenzelektrode angelegt und der Stromfluss an der Arbeitselektrode wird von der Gegenelektrode aufrechterhalten (Abb. 2.1). Durch Variation des Elektrodenpotentials ist es möglich, die Metallabscheidung an der Arbeitselektrodenoberfläche präzise zu kontrollieren.

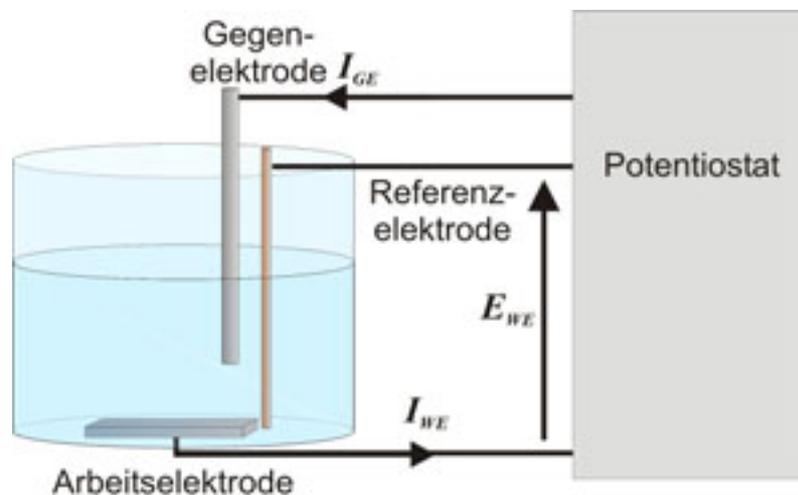


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle ( $E_{WE}$ : Arbeitselektrodenpotential,  $I_{WE}$ : Arbeitselektrodenstrom,  $I_{GE}$ : Gegenelektrodenstrom).

Bei welchem Potential ein Kation auf- bzw. entladen wird, bestimmt der elektrochemische Gleichgewichtszustand an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

### 2.1.1 Die Nernst-Gleichung

Ein Gleichgewicht an der Grenzschicht ist gegeben, wenn die elektrochemischen Potentiale (Fermigrenzen) der Spezies  $i$  von Substrat (S) und Elektrolyt (El) gleich sind:

$$\tilde{\mu}_i^{(S)} = \tilde{\mu}_i^{(El)} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Diese Bedingung ist mit einem Gleichgewichtspotential verbunden, welches aus der Differenz der Galvanipotentiale von Substrat und Elektrolyt berechnet werden kann und als Galvanispannung bezeichnet wird [48]. Die Galvanispannung einer Elektrode kann selbst nicht direkt gemessen werden, es kann nur die Differenz der Galvanispannungen zweier Elektroden gemessen werden.

Aufgrund der schnellen, reproduzierbaren und zeitkonstanten Einstellung des Gleichgewichtspotentials, wurde in der Elektrochemie als Null-Definition der Galvanispannung die Standard-Wasserstoffelektrode (NHE) gewählt. Wird gegen die Standard-Wasserstoffelektrode eine zweite Elektrode vermessen, repräsentiert der Messwert das Gleichgewichts-Elektrodenpotential der vermessenen Metallionenelektrode.

Nach Nernst kann das Gleichgewichtspotential einer Metallionenelektrode  $E_{Me/Me^{z+}}$  aus den Galvanispannungen der Elektroden im elektrochemischen Gleichgewicht hergeleitet werden [49, 50, 51]:

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me_{ads}}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Dabei ist T die Temperatur, R = 8,314 J/molK die universelle Gaskonstante und F = 9,65·10<sup>4</sup> As/mol die Faraday-Konstante. Der Term  $E_{Me/Me^{z+}}^0$  stellt das Standardpotential oder Normalpotential einer Metallionenelektrode im elektrochemischen Gleichgewicht gegen die Standard-Wasserstoffelektrode dar. Diese Standardpotentiale sind in so genannten elektrochemischen Spannungsreihen tabelliert [52].

Die Aktivität  $a_i$  gibt die „wirksame“ reaktive Konzentration der Ionen wieder. Der Zusammenhang zwischen Aktivität  $a_i$  einer Spezies  $i$  und deren Konzentration  $c_i$  im Elektrolyten ist durch  $a_i = c_i f_i$  gegeben, wobei der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  die verminderte Reaktivität der Ionen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Ionen wiedergibt. Da Elektrolyte mit nur einer Ionensorte nicht existieren, kann der Aktivitätskoeffizient nur als Mittelwert  $f_{\pm}$  der in dem Elektrolyten vorhandenen Kationen und Anionen gemessen werden. Entsprechend gilt für die mittlere Aktivität aller Kationen und Anionen in einem Elektrolyten  $a_{\pm} = c_{\pm} f_{\pm}$ . Die Aktivität  $a_{Me_{ads}}$  bezeichnet also die Aktivität von Metall-Adatomen. Liegt eine reine und kondensierte 3D Metallphase an der Elektrodenoberfläche vor, hat diese nach der Definition von Gibbs die Aktivität  $a_{Me_{ads}} = 1$ .

Bei einer Erhöhung der Aktivität  $a_{Me^{z+}}$  um eine Zehnerpotenz verschiebt sich das Gleichgewichtspotential bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) um den Betrag:

$$\frac{RT}{zF} \ln 10 = 59 \text{ mV} / z \quad \text{Gl. 2-4}$$

Das Gleichgewichtspotential einer Metallionenelektrode kann also durch die Lösungsaktivität in bestimmten Grenzen variiert werden.

Die hier angeführten Bedingungen beziehen sich auf eine reine 3D Metallphase. Bei Legierungen beeinflusst der so genannte Molenbruch  $X$  die Aktivität. Für reine kondensierte 3D Metallphase ist  $X = 1$ . Mit fallendem Molenbruch nimmt auch die Aktivität ab und eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials in positive Richtung kann beobachtet werden.

Geht man über auf reduzierte  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Dimensionalitäten, verändert sich, bedingt durch die Größe der abgeschiedenen Strukturen, das Gleichgewichtspotential.

### 2.1.2 Das Modell der niederdimensionalen $iD$ ( $i = 0, 1, 2$ ) Systeme

Die Metallabscheidung beginnt mit der Nukleation von Metalladatomten auf der Elektrodenoberfläche. Dabei ist der Mechanismus der Metallphasenbildung auf arteigenen (Me) oder artfremden Substraten (S) stark von den Inhomogenitäten der Substrate abhängig. Die Inhomogenitäten realer Kristalle können grundsätzlich wie folgt in Defekte unterschiedlicher Dimensionalität eingeteilt werden:

0D oder Punktdefekte	atomare Fehlstellen chemische Verunreinigungen
1D oder Liniendefekte	Kanten- und Schraubenversetzungen
2D oder planare Imperfektionen	Korngrenzen, Stapelfehler
3D oder Volumenimperfektionen	Domänen mit unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften

Die Kristalloberfläche wird generell auch als 2D Imperfektion angesehen. Oberflächenstruktur und Oberflächenhomogenität hängen stark von den Imperfektionen des Kristalls und der Substratpräparation ab. Ganz allgemein können Oberflächeninhomogenitäten unterschiedlicher Dimensionalität unterteilt werden in:

- 0D        Kinkstellen, Adatomen, Fehlstellen, chemische Verunreinigungen, Durchstoßpunkte von Schraubenversetzungen
- 1D        Monoatomare Stufen, Stapelfehler
- 2D        Rekonstruierte Oberflächendomänen, 2D Inseln oder Löcher, Bereiche unterschiedlicher physikalischer und/oder chemischer Zusammensetzung.

Dabei werden Oberflächen, welche keine Inhomogenitäten aufweisen, als quasi-perfekte Kristalloberflächen bezeichnet [53]. Das Kristallwachstum beginnt erst bei ausreichender Übersättigung mit einzelnen Metalladatomen, die zu  $iD$  Keimen werden und anschließend wachsen.

Auf realen Kristalloberflächen beeinflussen  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Oberflächeninhomogenitäten die Anfangsstadien insbesondere bei delokalisierter Metallabscheidung, die in Kapitel 5 diskutiert wird. Durch signifikante Unterschiede bei der Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-iD}$  zwischen Metalladatomen ( $Me_{ads}$ ) und der Inhomogenität (I) im Gegensatz zur glatten Oberfläche bilden sich  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphasen auf der Elektrodenoberfläche, die auf eine veränderte Aktivität  $a_{iDMe_{ads}}$  der  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Phasen zurückgeführt werden können.

Lorenz et al. entwickelte dazu eine Theorie die besagt, dass die Aktivität einer kondensierten reinen (Molenbruch  $X = 1$ ) Phase auch von ihrer Dimensionalität  $iD$  abhängig ist [54, 53]:

$$a_{iDMe_{ads}} = a_i(X_i, iD) \quad \text{Gl. 2-5}$$

Mit fallender Dimensionalität  $i$  reduziert sich die Aktivität. Im Hinblick auf die Nernst-Gleichung lässt sich also formulieren:

$$E_{iDMe/Me^{z+}} = E_{3DMe/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{iDMe_{ads}}} \quad (i = 0, 1, 2) \quad \text{Gl. 2-6}$$

Woraus klar ersichtlich wird: wenn die Aktivität  $a_{iDMe_{ads}}$  der  $iD$  Metallphase mit abnehmender Dimensionalität  $i$  abnimmt, so verschiebt sich das Gleichgewichtspotential in positive Richtung (Abb. 2.2):

$$E_{3DMe} < E_{2DMe} < E_{1DMe} < E_{0DMe} \quad \text{Gl. 2-7}$$

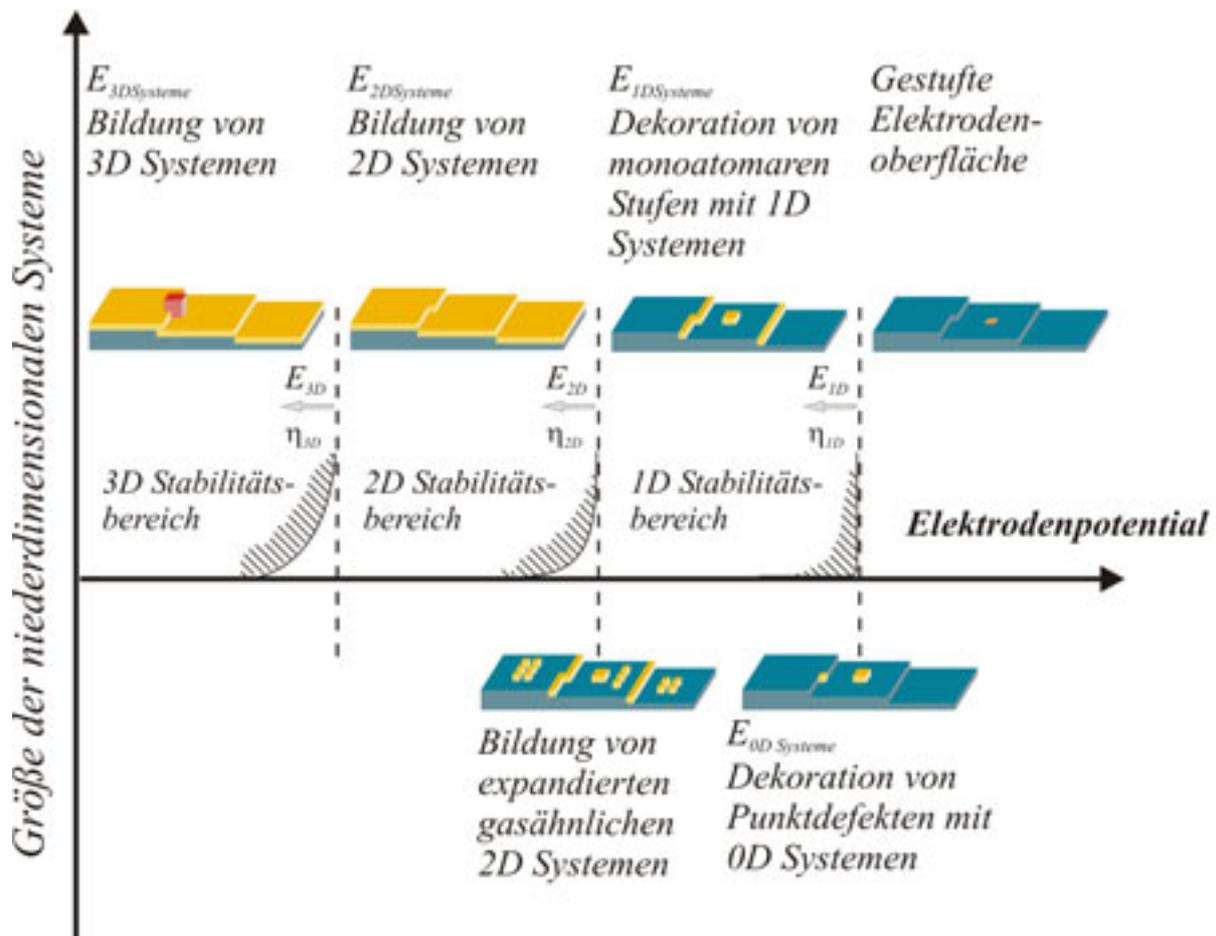


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der stufenweisen Bildung von  $iD$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) Metallphasen auf einer Fremdmutterlage. Eingetragen sind die Bildungs- und Stabilitätsbereiche der niederdimensionalen Metallphasen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential.

Die Stabilitätsgrenze, die den Stabilitätsbereich abgrenzt, wird bestimmt nach Budevski, Kaishev und Milchev von der kritischen Keimgröße  $N_{Krit}$  [53], welche die Anzahl von Atomen im kritischen, wachstumsfähigen Keim wiedergibt.

Die Variation des Elektrodenpotentials erlaubt also die Unter- ( $\Delta\mu_{iDSystem} < 0$ ) und Übersättigung ( $\Delta\mu_{iDSystem} > 0$ ) an der Elektrodenoberfläche für die Nukleation und das Wachstum von  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphase direkt einzustellen.

In Anbetracht der Dimensionalität  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) eines Systems kann für eine Metallionenelektrode nach Lorenz et al. geschrieben werden [53, 54]:

$$\Delta\mu_{iDSystem} = \mu_{Me_{ads}}(E) - \mu_{0,Me_{ads}}(E_{iDSystem}) = -zF(E - E_{iDSystem})$$

$$\text{mit} \quad \eta_{iDSystem} = E - E_{iDSystem} < 0 \text{ für } z > 0 \text{ (Kationen)} \quad \text{Gl. 2-8}$$

$$\text{und} \quad \Delta E_{iDSystem} = E - E_{iDSystem} > 0 \text{ für } z > 0 \text{ (Kationen)}$$

Wobei  $\mu_{Me_{ads}}(E)$  und  $\mu_{0,Me_{ads}}(E_{iDSystem})$  das chemische Potential von Adatomen und Admolekülen repräsentieren und  $\eta_{iDSystem}$  bzw.  $\Delta E_{iDSystem}$  die Über- bzw. Unterspannung hinsichtlich des Gleichgewichtspotentials der kondensierten  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Phase [54].

Analog kann auch für Anionen vorgegangen werden, wobei sich aufgrund der negativen Ladung die Potentialverhältnisse invertieren [53, 54]:

$$\Delta\mu_{iDSystem} = \mu_{Me_{ads}}(E) - \mu_{0,Me_{ads}}(E_{iDSystem}) = -zF(E - E_{iDSystem})$$

$$\text{mit} \quad \eta_{iDSystem} = E - E_{iDSystem} > 0 \text{ für } z < 0 \text{ (Anionen)} \quad \text{Gl. 2-9}$$

$$\text{und} \quad \Delta E_{iDSystem} = E - E_{iDSystem} < 0 \text{ für } z < 0 \text{ (Anionen)}$$

Dies bedeutet, dass erwartungsgemäß die abnehmende Dimensionalität das Gleichgewichtspotential der kondensierten  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Phase zu negativen Potentialen verschiebt.

Ob eine  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphase in einem System existiert, wird von der Bindungsenergie der Metalladatome  $\Psi_{Me_{ads}-iD}$  zur jeweiligen Inhomogenität bestimmt. Ist die Bindungsenergie einer höherdimensionalen Metallphase zur Inhomogenität größer, wird die höherdimensionale Metallphase durch die energetisch günstigeren Bedingungen bevorzugt. Eine stufenweise Bildung der  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphasen,

wie in Abb. 2.2 kann nur beobachtet werden, wenn die Bindungsenergie der Metallphase mit der niederen Dimension größer ist als die der höheren Dimension:

$$\Psi_{Me_{ads}-I_{0D}} \gg \Psi_{Me_{ads}-I_{1D}} \gg \Psi_{Me_{ads}-I_{2D}} \gg \Psi_{Me_{ads}-Me} \quad Gl. 2-10$$

Neben den Oberflächeninhomogenitäten spielt bei der Abscheidung einer Spezies auf artfremden Unterlagen auch das gewählte System eine entscheidende Rolle. Je nach gewähltem System tritt starke oder schwache Wechselwirkung auf.

Starke Wechselwirkung bedeutet, dass die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-S}$  zwischen artfremdem Substrat (S) und Metallatom ( $Me_{ads}$ ) größer ist als die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$  zwischen Metallatom und artgleichem Substrat (Me). So kann eine Abscheidung niederdimensionaler  $iD$  ( $i = 1, 2$ ) Strukturen bei Potentialen positiver des Gleichgewichtspotentials der Spezies vorkommen, welche ebenfalls mit der Theorie der niederdimensionalen Systeme beschrieben werden kann [53]. Dieses Verhalten ist als Unterpotentialabscheidung (under-potential-deposition (UPD)) bekannt und die entsprechende Unterspannung wird, bezogen auf die 3D Metallphase, definiert als:

$$\Delta E_{iD} = E - E_{3DMe/Me^{z+}} > 0 \quad Gl. 2-11$$

Schwache Wechselwirkung bedeutet, dass die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-S}$  zwischen artfremdem Substrat (S) und Metallatom ( $Me_{ads}$ ) geringer ist als die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$  zwischen Metallatom und artgleichem Substrat (Me). Eine Abscheidung kann nur durch eine Überspannung  $\eta_{3D}$  initiiert werden. Die Abscheidung im Übersättigungsbereich bei Potentialen negativer des Gleichgewichtspotentials  $E_{0,3DMe}$  wird als Überpotentialabscheidung (over-potential-deposition (OPD)) bezeichnet. Die Überspannung ist dabei definiert als:

$$\eta_{iD} = E - E_{3DMe/Me^{z+}} < 0 \quad Gl. 2-12$$

### 2.1.3 Wachstumsmechanismen

Der Wachstumsprozess wird maßgeblich durch die vorherrschende Wechselwirkung und die Abweichung der kristallographischen Gitterkonstanten zwischen Unterlage und abgeschiedenem Metall bestimmt. Unter Vernachlässigung von Legierungsbildung und kinetischen Einflüssen können drei verschiedene Wachstumsmechanismen unterschieden werden:

1.) Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus:

Die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-S}$  zwischen dem abgeschiedenen Metall  $Me_{ads}$  und der artfremden Unterlage S ist im Vergleich zur Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$  auf arteigener Unterlage geringer. Dadurch findet bei geringer Kationenkonzentration an der Elektrodenoberfläche ein 3D Inselwachstum statt (Abb. 2.3). Unterschiedliche Gitterkonstanten von Unterlage und abgeschiedenem Metall haben dabei keinen Einfluss.

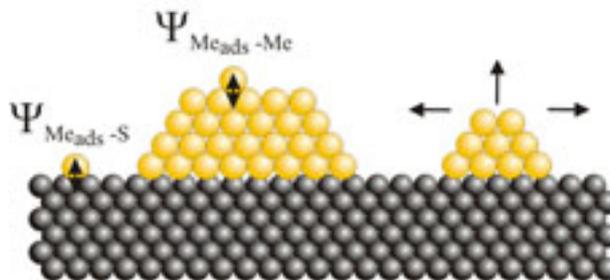


Abb. 2.3: Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus in Systemen mit schwacher Wechselwirkung ( $\Psi_{Me_{ads}-S} \ll \Psi_{Me_{ads}-Me}$ ).

2.) Frank van der Merwe-Wachstumsmechanismus:

Ist die Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-S}$  zwischen dem abgeschiedenen Metall ( $Me_{ads}$ ) und der artfremden Unterlage (S) im Vergleich zur Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$  auf arteigener Unterlage (Me) größer, bildet sich im Unterspannungsbereich eine vollständige Monolage auf der Elektrodenoberfläche aus. Bei geringem Unterschied ( $d_{0,Me} \approx d_{0,S}$ ) der Gitterkonstanten  $d_{0,Me}$  und  $d_{0,S}$  von abgeschiedenem Metall und der Oberfläche verhält sich das weitere Wachstum im Überspannungsbereich wie das Wachstum auf arteigener

Unterlage. Das Metall wächst bei geringer Übersättigung Schicht für Schicht (Abb. 2.4).

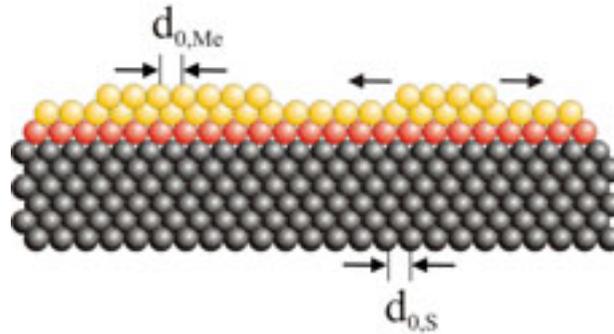


Abb. 2.4: Frank van der Merwe-Wachstumsmechanismus in Systemen mit  $\Psi_{Me_{ads}-S} \gg \Psi_{Me_{ads}-Me}$  und  $d_{0,Me} \approx d_{0,S}$ : Nach Bildung einer Monolage im Untersättigungsbereich adsorbiert das Metall im Übersättigungsbereich Schicht für Schicht.

### 3.) Stranszki-Krastanov-Wachstumsmechanismus:

Analog zum Frank van de Merwe-Wachstumsmechanismus bildet sich aufgrund größerer Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-S}$  zwischen abgeschiedenem Metall ( $Me_{ads}$ ) und artfremder Unterlage (S) im Vergleich zur Bindungsenergie  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$  auf arteigener Unterlage im Unterspannungsbereich eine vollständige Monolage auf der Elektrodenoberfläche aus. Der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten  $d_{0,Me}$  und  $d_{0,S}$  ist jedoch nicht vernachlässigbar und verursacht eine Expansion ( $d_{0,Me} < d_{0,S}$ ) oder eine Kompression ( $d_{0,Me} > d_{0,S}$ ) der ersten Monolage des abgeschiedenen Metalls. Das weitere Wachstum wird dadurch wesentlich beeinflusst und es kommt im Übersättigungsbereich zum 3D Inselwachstum auf der zuvor abgeschiedenen Monolage (Abb. 2.5).

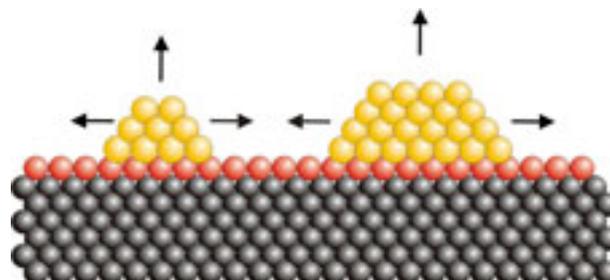


Abb. 2.5: Stranszki-Krastanov-Wachstumsmechanismus  $\Psi_{Me_{ads}-S} \gg \Psi_{Me_{ads}-Me}$  und  $d_{0,Me} \neq d_{0,S}$ : Nach Bildung einer Monolage im Untersättigungsbereich adsorbiert das Metall im Übersättigungsbereich, verursacht durch kristallographischen Misfit in 3D Inseln auf der abgeschiedenen Monolage.

Lorenz et. al konnte mit Hilfe von Untersuchungen zur Unterpotential-Metallabscheidung in den Systemen  $\text{Ag}(111)/\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ag}(111)/\text{Tl}^{2+}$  die stufenweise Bildung von  $i\text{D}$  Metallphasen bestätigen [53]:

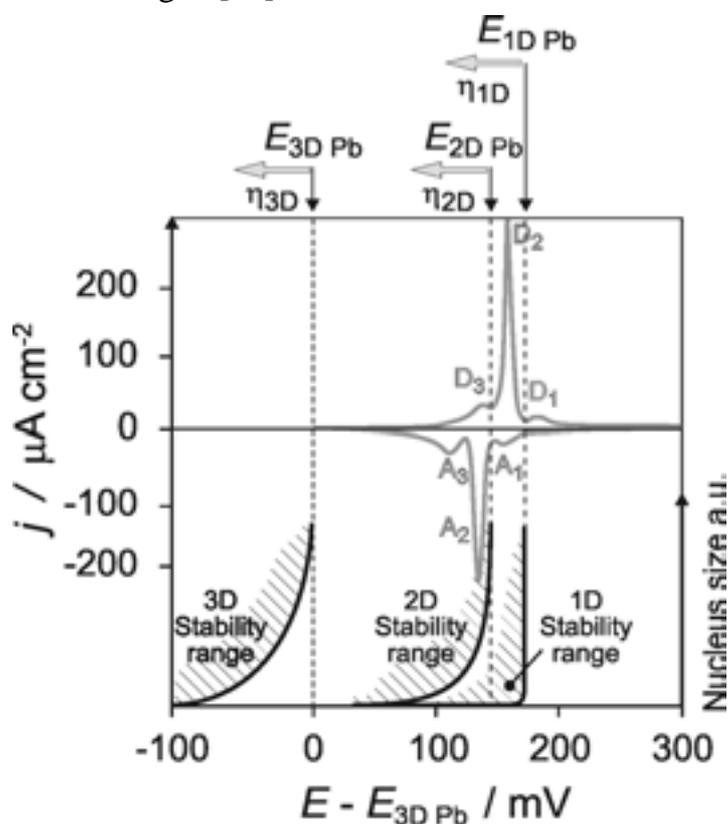


Abb. 2.6: Zyklisches Voltammogramm im System  $\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}(111)$  nach [54].

Als Beispiel sei hier die Bildung niederdimensionaler Metallphasen im System  $\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}(111)$  nach [54] gezeigt. Gut zu erkennen ist die Abscheidung und Auflösung von  $i\text{D}$  ( $i = 1, 2$ ) Systemen (vgl. Abschnitt 2.1.2). Dabei entsprechen die Stromdichteminima  $A_j$  und die Stromdichtemaxima  $D_j$  mit  $j = 1, 2, 3$  der Abscheidung ( $A_j$ ) und der Auflösung ( $D_j$ ) an Stufenkanten ( $j = 1$ ), an Terrassen ( $j = 2$ ) und an Inseln ( $j = 3$ ), wie mit dem STM verifiziert werden konnte. Die 3D Volumenabscheidung ist nicht gezeigt.

Die Beobachtungen von Lorenz et al. können gut mit dem Konzept der niederdimensionalen Systeme beschrieben werden. Neben der Metallabscheidung zeigten Lorenz et al., dass dieses Konzept auch auf die Bildung und Auflösung von  $i\text{D}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Wasserstoff, Sauerstoff und Halogen-Phasen angewendet werden kann [53, 54]. Neben der delokalisierten Metallabscheidung können auch lokalisiert abgeschiedene  $i\text{D}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Strukturen beschrieben werden [36, 37, 54], woraus die Bedeutung für die zukünftige elektrochemische Nanotechnologie ersichtlich wird.

### 2.1.4 Die Phasengrenze Festkörper/Elektrolyt

Maßgeblich für das Verhalten der Grenzschicht sind die im Festkörper und dem Elektrolyt vorhandenen Ladungsträger und Dipolschichten. Bei Festkörpern sind das Elektronen und im Elektrolyten Ionen, danach spielen große Wasserdipolmomente eine Hauptrolle. Im Kontakt von Elektrode und Elektrolyt stellt sich eine Ladungsverteilung ein, wobei eine ionische Überschussladung elektrolytseitig von einer Raumladung festkörperseitig kompensiert wird. Die Grenzschicht kann dementsprechend in Raumladungszone und Doppelschicht (Abb. 2.7) unterteilt werden.

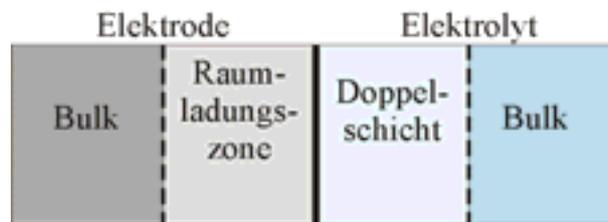


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt.

In wässrigen Elektrolyten liegen neben Wasserdipolen geladene Ionen vor (Abb. 2.8). Geladene Ionen umgeben von ausgerichteten Dipolen werden als solvatisierte Ionen bezeichnet.

Helmholtz postulierte 1853 eine Ladungsverteilung an der Oberfläche von Elektroden im Elektrolyten, vergleichbar mit der eines Plattenkondensators [55]. Dabei wird gemäß der Anordnung von solvatisierten und adsorbierten Ionen an der Oberfläche unterschieden in innere und äußere Helmholtzschicht. Die Grenze der äußeren Helmholtzschicht wird durch die Ladungsschwerpunkte vollständig solvatisierter Ionen vor der Elektrodenoberfläche definiert. Etwa zwei Wasserschichten mit  $\epsilon_r \approx 6$  und  $\epsilon_r \approx 15$  stellen die innere Helmholtzschicht dar, wobei die  $\epsilon_r \approx 15$  Schicht durch häufige Platzwechsel sich dem flüssigen Wasser annähert [56]. Die Ladungsschwerpunkte von partiell desolvatisierten Ionen, welche z.B. durch van-der-Waals-Kräfte an der Elektrodenoberfläche chemisch gebunden sind, definieren den Bereich der inneren Helmholtzschicht. Unterdessen sind aufgrund des Dipolcharakters zusätzlich Wassermoleküle an der Elektrodenoberfläche physikalisch adsorbiert (Coulomb Wechselwirkung) [57].

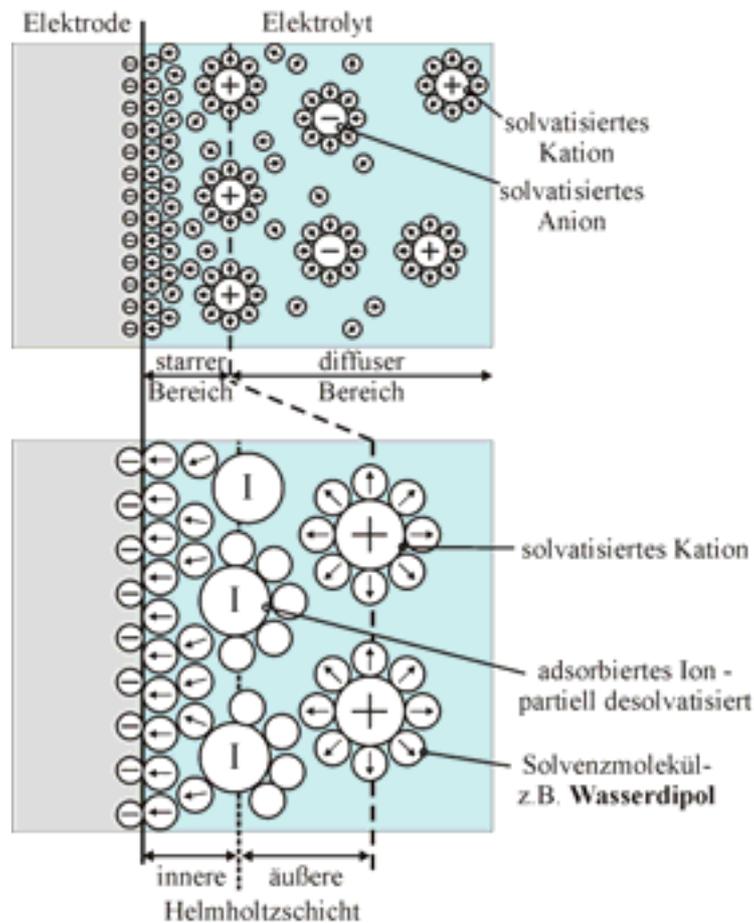


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Doppelschicht im Elektrolyten. Der starre Bereich besteht aus der inneren und der äußeren Helmholtzschicht. Die Grenze der inneren Helmholtzschicht verläuft durch die Ladungsschwerpunkte der an die Oberfläche adsorbierten, partiell desolvatisierten Ionen. Die Grenze der äußeren Helmholtzschicht verläuft durch die Ladungsschwerpunkte der an die Oberfläche angelagerten solvatisierten Ionen.

Werden die Ladungen an der Grenze der äußeren Helmholtzschicht als punktförmig betrachtet, so existiert ein ionenfreier Bereich, der so genannte Doppelschichtbereich, mit einem linearen Potentialabfall:

Bereich:	$0 \leq x \leq l_{SB}$ (vgl. Abb. 2.9)		
Raumladung:	$\rho = 0$		
Feldstärke:	$\frac{dE}{dx} = 0 \rightarrow E(x) = \text{konst.}$		
Randbedingungen:	(1) $E(x) = E_m$	(2) $\varphi(0) = \varphi_0$	(3) $\varphi(l_{SB}) = \varphi_H$
Potentialverlauf:	$\frac{d\varphi(x)}{dx} = -E_m \rightarrow \varphi(x) = \varphi_0 - E_m x$ mit $\varphi_H = \varphi(l_{SB}) = \varphi_0 - E_m l_{SB}$		

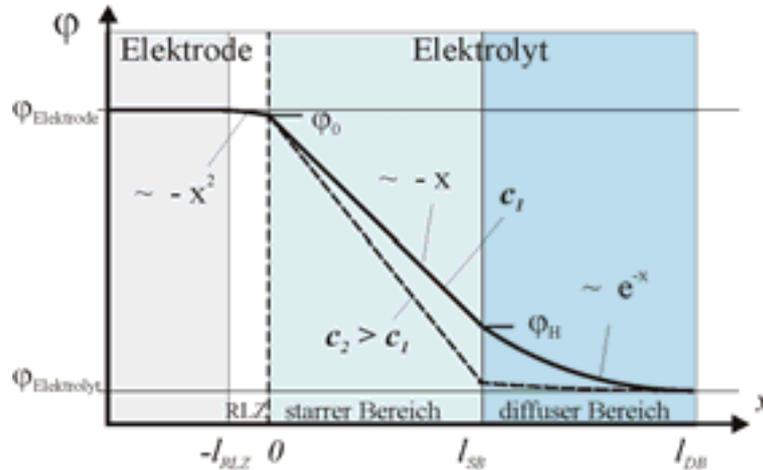


Abb. 2.9: Potentialverlauf über die Festkörper/Elektrolyt-Grenzschicht für zwei unterschiedliche Konzentrationen  $c_2 > c_1$ .

Aufgrund der Platzwechselvorgänge und des Konzentrationsgradienten der Ionen kann die starre Struktur nach Helmholtz die reale Raumladungsverteilung nur unvollkommen beschreiben. Nach Gouy und Chapman (1910-1913) wird die Doppelschicht als diffus angesehen, wobei ein exponentieller Potentialabfall in den Elektrolyten angenommen wird. Stern (1924) verwendete diesen Ansatz, um in Kombination mit dem Modell nach Helmholtz den heute anerkannten strukturellen Aufbau der Doppelschicht zu formulieren [58]. Dabei ist die Doppelschicht aus der Helmholtzschicht aufgebaut, gefolgt von einem diffusen Bereich, der dem Konzentrationsgradienten und der Wärmebewegung Rechnung trägt. Gouy und Chapman leiteten für den Potentialverlauf im diffusen Bereich folgende Beziehung her:

Bereich:  $l_{SB} \leq x \leq l_{DB}$  (vgl. Abb. 2.9)

Raumladung:  $\rho = e \sum_i c_i(x) z_i = e(c_+(x) z_+ + c_-(x) z_-)$

mit  $c_i(x) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{k_B T}\right)$  und  $z = z_+ = z_-$ ,  $c = c_+^0 = c_-^0$ ,

$$\frac{e \varphi(x)}{k_B T} \ll 1$$

$$\text{folgt } \rho = \frac{-e^2 c}{kT} \varphi(x) \sum_i z_i^2 = \frac{-2e^2 z^2 c}{kT} \varphi(x)$$

Randbedingungen: (1)  $\varphi(l_{DB}) = \varphi_H$  (2)  $\varphi_{\text{Elektrolyt}} = 0$

$$\text{Potentialverlauf: } \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \frac{2e^2 z^2 c}{\epsilon_0 \epsilon_{El} kT} \varphi(x) \rightarrow \varphi(x) = \varphi_H \exp\left(-x e z \sqrt{\frac{2c}{\epsilon_0 \epsilon_{El} kT}}\right)$$

Dabei bestimmen im diffusen Bereich die Konzentrationsgradienten von solvatisierten Ionen und Molekülen den Potentialverlauf. Das in der diffusen Schicht abfallende Potential ist ein Maß für deren Dicke und variiert nach dem hergeleiteten Potentialverlauf von Gouy und Chapman mit der Konzentration des Elektrolyten (Abb. 2.9). Die Verwendung eines so genannten Leitelektrolyten erlaubt also die Dicke der Doppelschicht auf nahezu die Dicke der Helmholtzschicht zu reduzieren.

Um den vollständigen Potentialverlauf über die Grenzschicht zu skizzieren, kann der Potentialverlauf über die Raumladungszone des Festkörpers unter der Annahme, dass das elektrische Feld linear verläuft, aus der Poisson-Gleichung (Gl. 2-13) hergeleitet werden:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad \text{Gl. 2-13}$$

Bereich:	$-l_{RLZ} \leq x \leq 0$ (vgl. Abb. 2.9)
Raumladung:	$\rho = en$
Feldstärke:	$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon_R} \rightarrow E(x) = \frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon_R}(x + l_{RLZ})$
Randbedingungen:	(1) $E(-l_{RLZ}) = 0$ (2) $E(0) = E_m = \frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon_R}(l_{RLZ})$ (3) $\varphi(-l_{RLZ}) = \varphi_{Elektrode}$ (4) $\varphi(0) = \varphi_0$
Potentialverlauf:	$\frac{d\varphi(x)}{dx} = -\frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon_R}(x + l_{RLZ}) \rightarrow \varphi(x) = \varphi_0 - \frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon_R}\left(\frac{x^2}{2} + xl_{RLZ}\right)$ mit $\varphi_0 = \varphi(0) = \varphi_{Elektrode} - \frac{enl_{RLZ}}{2\varepsilon_0\varepsilon_R}$

Die Ausdehnung der Raumladungszone ist abhängig von den Ladungsträgerkonzentrationen und der Potentialdifferenz über der Grenzschicht. Berücksichtigt man typische Elektronenkonzentrationen in Metallen von  $n_{Me} \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und in der Doppelschicht des Elektrolyten von  $n_{El} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , kann unter Annahme einer homogenen Ladungsträgerverteilung grob eine 100-fach geringere Ausdehnung der Raumladungszone im Vergleich zur Doppelschicht abgeschätzt werden. Die Ladung in der Metallelektrode ist demnach an der Oberfläche konzentriert. Bei halbleitenden Materialien kann die Ausdehnung der Raumladungszone in den Festkörper durch die Dotierung des Halbleitersubstrates abgeschätzt werden. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Dotierung von  $n_{Si} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich unter Annahme einer

homogenen Ladungsträgerverteilung eine  $n_{E}/n_{Si} = 10^{20}/10^{15} \approx 10^5$ -fach größere Ausdehnung der Raumladungszone im Vergleich zur Doppelschicht. Dieser Wert ist als unrealistisch anzusehen, zeigt jedoch, dass der Potentialabfall in die Halbleiteroberfläche im Vergleich zu Metalloberflächen nicht vernachlässigt werden kann.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Oberflächenpotential der Elektrode bei hinreichender Elektrolytkonzentration, unabhängig vom Elektrodenmaterial, nach wenigen Moleküldurchmessern auf das Elektrolytpotential abgefallen ist.

## 2.2 Das Raster-Tunnel-Mikroskop (STM)

Das Funktionsprinzip des Raster-Tunnel-Mikroskops basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Wird eine atomar scharfe Metallspitze an eine Festkörperoberfläche soweit angenähert, dass die elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Oberfläche überlappen, ist es durch Anlegen einer Potentialdifferenz  $U_{Bias}$  zwischen Spitze und Oberfläche möglich, einen Tunnelstrom  $I_{Tunnel}$  zu messen. Obwohl kein Festkörperkontakt zwischen Spitze und Substrat ausgebildet ist, tunneln je nach Polarisation der Biasspannung Elektronen von der Spitze in die Oberfläche oder von der Oberfläche in die Spitze. Dieser Strom im Größenbereich von  $I_{Tunnel} \approx 10^{-12} - 10^{-6} A$  wird allein durch den quantenmechanischen Tunneleffekt getragen (Abb. 2.10).

Um die Oberfläche abzubilden, wird die STM-Spitze mit Hilfe einer Piezokeramik zeilenweise über die Unterlage bewegt. Der bei konstant gehaltener Höhe gemessene Tunnelstrom wird aufgezeichnet und kann direkt dazu verwendet werden, eine Abbildung der Oberfläche zu erstellen. Werden Unterlagen in dieser Weise abgerastert, spricht man vom „constant-height-mode“ (Abb. 2.11).

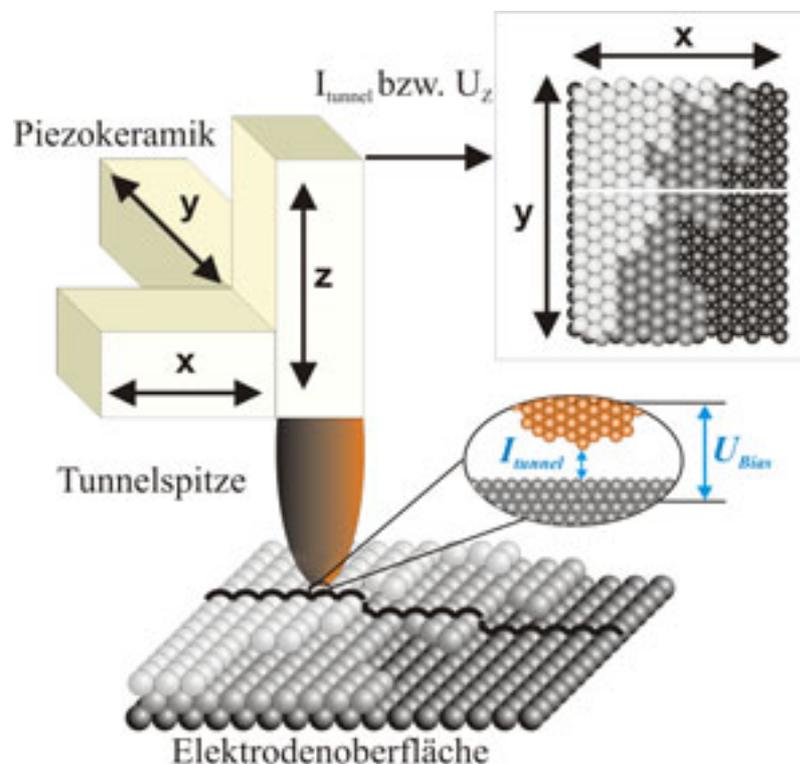


Abb. 2.10: Funktionsweise des Raster-Tunnel-Mikroskops.

Der „constant-current-mode“ beschreibt das Abbilden bei konstantem Tunnelstrom. Dazu überwacht ein Regelkreis den Tunnelstrom und regelt die für den Abstand der Spitze verantwortliche Spannung  $U_z$ . So enthält die Spannung  $U_z$  topografische Höheninformationen, welche ebenfalls als Abbildung dargestellt werden können.

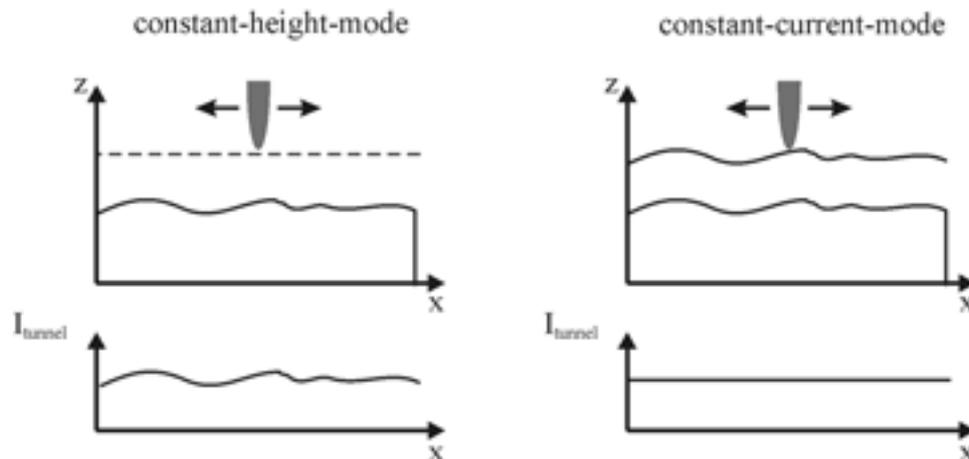


Abb. 2.11: Möglichkeiten der Abbildung einer Oberfläche mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop.

Welcher der beiden Moden Verwendung findet, entscheidet der Anwendungsfall. Der „constant-height-mode“ wird vorwiegend bei geringer Ausdehnung des Abbildungsbereiches und geringer atomarer Rauigkeit der Oberfläche verwendet. Da typische Abstände zwischen Spitze und Unterlage während des Tunnelvorgangs im Bereich  $\approx 1 - 10$  Atomen liegen, bergen große Abbildungsbereiche und atomare Unebenheiten die Gefahr, die Spitze durch einen Kontakt mit der Unterlage zu zerstören. Da kein Regelkreis den Tunnelstrom ausregelt, erlaubt der „constant-height-mode“ im Gegensatz zum „constant-current-mode“ jedoch hohe Abrastergeschwindigkeiten. Der „constant-current-mode“ wiederum ermöglicht aufgrund der Ausregelung des Abstandes Abbildungen rauher Oberflächen.

Bei Annahme einer rechteckigen Barriere zeigt der Tunnelstrom im Vakuum eine exponentielle Abstandsabhängigkeit nach der Wentzel-Kramer-Brillouin-Näherung [59, 60, 61]:

$$I_{\text{Tunnel}} \sim \frac{U_{\text{Bias}}}{z} \exp\left(-A\sqrt{\Phi_{\text{eff}} z^2}\right) \quad \text{Gl. 2-14}$$

wobei  $I_{Tunnel}$  den Tunnelstrom,  $U_{Bias}$  die Biasspannung,  $\Phi_{eff}$  die effektive Barrierenhöhe,  $z$  den Abstand zwischen Spitze und Substrat und  $A$  eine Konstante mit  $A = (4\pi(2m_e)^{0,5}/h = 10,25 \text{ nm}^{-1} \text{ eV}^{-0,5}$  bezeichnet.

Die hohe räumliche Auflösung des STM hat unterschiedliche Ursachen. Die horizontale Auflösung wird vom Radius der verwendeten Spitze bestimmt. Idealerweise stellt ein Atom den Abschluss dar, wodurch atomare Auflösung erzielt werden kann. Die hohe vertikale Auflösung kann aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms erreicht werden. Hinsichtlich der unterschiedlichen Ursachen ist es möglich, bei einer nur mäßigen horizontalen Auflösung trotzdem eine gute vertikale Auflösung zu erhalten.

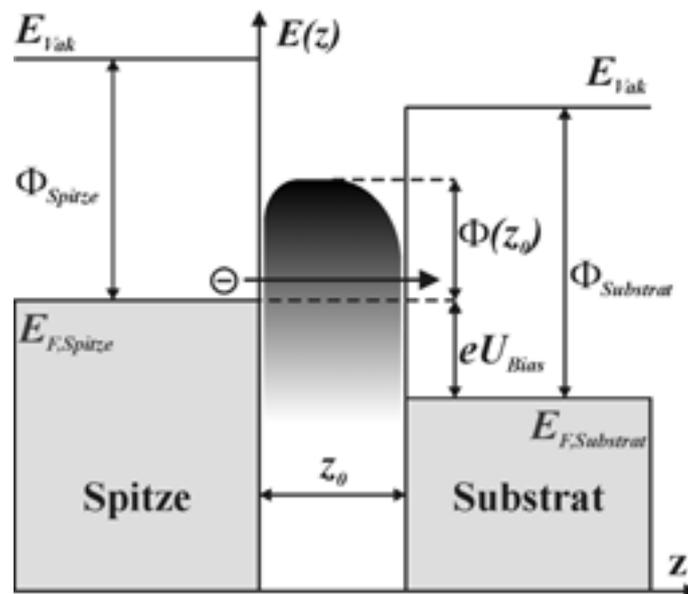


Abb. 2.12: Bändermodell der Spitze/Vakuum/Substrat-Anordnung;  $\Phi_{Spitze}$ : Austrittsarbeit der Spitze,  $\Phi_{Substrat}$ : Austrittsarbeit des Substrats,  $E_{F,Spitze}$ : Fermienergie der Spitze,  $E_{F,Substrat}$ : Fermienergie des Substrats,  $E_{Vak}$ : Vakuumsenergie,  $eU_{Bias}$ : Vorspannung der Fermienergien durch angelegte Biasspannung,  $\Phi(z_0)$  Barrierenhöhe mit  $\Phi_{eff} = \overline{\Phi(z_0)}$  effektive Barrierenhöhe,  $z_0 =$  Abstand zwischen Spitze und Substrat.

Quantenmechanisch wird die Anordnung der Spitze in einem Abstand über dem elektronenleitenden Substrat als Potentialbarriere beschrieben (Abb. 2.12). Die Höhe der Potentialbarriere ist abhängig von den Bedingungen im Tunnelbereich. Die energetische Betrachtung verdeutlicht die Bedeutung der gewonnenen Oberflächenabbildung: Mit dem Tunnelstrom wird die Tunnelwahrscheinlichkeit an einer bestimmten Stelle der Oberfläche gemessen. In erster Linie werden also die Konturen konstanter



Um ein STM in Flüssigkeiten einzusetzen, müssen definierte elektrochemische Bedingungen an den Elektroden vorherrschen. In Anlehnung an den Aufbau einer elektrochemischen Zelle (Abb. 2.1) muss zusätzlich das Spitzenpotential kontrolliert werden. Die Spitze ist also im elektrochemischen Umfeld als zweite Arbeitselektrode anzusehen. Zur Steuerung werden Bipotentiostaten verwendet, welche das Arbeitselektroden- und das Spitzenpotential unabhängig voneinander gegenüber einer Referenzelektrode einstellen können (Abb. 2.13). Die Charakterisierung von Oberflächen entspricht demnach einem Messaufbau in 4-Pol-Anordnung und ist in dieser Form bisher ausschließlich dem elektrochemischen STM vorbehalten. Die Differenz  $E_{tip} - E_{WE}$  zwischen Spitzenpotential und Arbeitselektrodenpotential definiert dabei die Biasspannung  $U_{Bias}$ .

Der Aufbau kann in zwei Einheiten unterteilt werden, zum einen den Bipotentiostaten, welcher die Elektrodenpotentiale regelt und zum anderen die Steuereinheit des STM, welche die Spitzenbewegung steuert und den gemessenen Tunnelstrom aufzeichnet. Bedingt durch die elektrochemische Umgebung kann an beiden Elektroden ein Faradaystrom gemessen werden. Der Faradaystrom der Arbeitselektrode stört den Abbildvorgang nicht, wohingegen der Tunnelstrom vom Faradaystrom bei unisolierter Spitze überlagert wird. Abhilfe schafft die Isolation der Metallspitze bis auf den Spitzenapex (vgl. Abschnitt 3.4).

Zusätzlich finden nur Metalle wie Gold oder Platin/Iridium als STM-Spitzen Verwendung, welche über große Potentialbereiche elektrochemisch inert sind. Durch die Isolation der Spitze und der Verwendung von innerten Spitzenmetallen kann der Faradaystrom an der STM-Spitze auf  $< 5$  pA reduziert werden.

Die umfangreichen Möglichkeiten der Elektrochemie erlauben, durch geeignete Zusammensetzung der Randbedingungen, STM-Untersuchungen in zahlreichen elektrochemischen Systemen durchzuführen.

### 2.3 Physikalische Eigenschaften von Halbleitern

Bei der Modellierung der Leitfähigkeit von Festkörpern wird in der Quantenmechanik von periodischen Elektronensystemen im Festkörper ausgegangen. Dabei ist jedem Elektron ein diskreter Energiezustand zugeordnet, welche sich bei Viel-Elektronensystemen zu ungeordneten quasi-kontinuierlichen Energiebändern zusammenfügen. Die Energiebänder sind je nach Material von Energielücken unterbrochen, welche nicht durch Elektronen besetzt werden können. Ausschlaggebend, ob sich ein Festkörper wie ein Metall, Halbleiter oder Isolator verhält, ist die Überlappung bzw. der Abstand von besetzten und unbesetzten Energiebändern bei  $T = 0$  K. Entscheidungskriterium ist die Fermienergie. Für  $T = 0$  K sind alle Zustände unterhalb der Fermienergie besetzt und alle Zustände oberhalb unbesetzt. Die Fermienergie ist demnach die geringste Energie, welche aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Kristall ins Vakuum zu transferieren, vergleichbar der Ionisationsenergie für Atome. Überlappen die Energiebänder oder sind diese bei  $T = 0$  K nur teilweise gefüllt, handelt es sich um ein Metall (Abb. 2.14). Existiert bei  $T = 0$  K unterhalb der Fermienergie ein vollständig besetztes Energieband, so spricht man vom Valenzband. Das vollständig unbesetzte Energieband über der Fermienergie wird als Leitungsband bezeichnet. Die Größe der Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband bestimmt, ob ein Festkörper halbleitende oder isolierende Eigenschaften für  $T > 0$  K besitzt, wobei sich Halbleiter und Isolator nur von der Größe der Energielücke unterscheiden, welche in Abb. 2.14 zu  $E_g = 2$  eV gesetzt wurde.

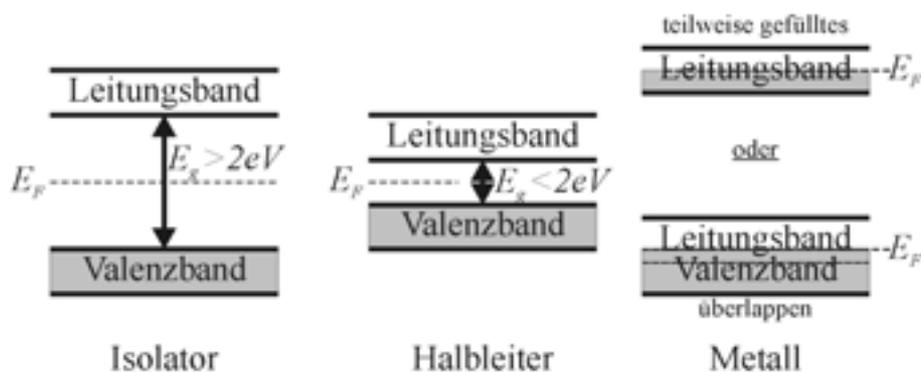


Abb. 2.14: Schematische Darstellung der Bandstruktur für isolierende, halbleitende und metallische Festkörper.

### 2.3.1 Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport in Halbleitern

Die Halbleiter der IV-Hauptgruppe, wie Si oder Ge, besitzen vier Valenzelektronen. Nach dem Bänderschema sind je Atom noch vier weitere Zustände möglich. So entsteht ein Kristallgitter, in dem sich zwei Atome über kovalente Bindungen jeweils zwei Elektronen teilen (Abb. 2.15). Im Gegensatz zum Metall existieren im Eigenhalb- leiter keine freien Elektronen. Für eine Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  fehlen thermisch angeregte Elektronen, dementsprechend zeigen Halbleiter Isolatorverhalten. Bei Erwärmung werden Elektronen und Löcher thermisch generiert und tragen mit der Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband und der Löcherkonzentration  $p$  im Valenzband zur Leitfähigkeit bei.

$$n = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{kT}\right) \quad \text{und} \quad p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2-15}$$



Abb. 2.15: Ladungstransport im Kristallgitter für eigenleitendes, n-dotiertes und p-dotiertes Silizium. Eigenleitung basiert auf thermisch angeregten Platzwechselfvorgängen. Bei Raumtemperatur geben in n-dotiertem Silizium die Dotierungsatome ihr fünftes Außenelektron (●) ab. In p-dotiertem Silizium wandern die „abgegebenen“ Löcher (o) der Dotierungsatome als „freie“ Ladungsträger durch das Kristallgitter.

Bei Raumtemperatur ist die Leitfähigkeit aufgrund der thermisch erzeugten Elektronen und Löcher relativ gering. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, werden Halbleiter mit Fremdatomen dotiert, die mehr oder weniger als vier Außenelektronen besitzen und zu Zuständen in der Energielücke führen. Fremdatome mit mehr als vier Außenelektronen werden Donatoren genannt und für n-Dotierungen verwendet, wodurch die Anzahl der Elektronen im Kristall erhöht wird. Fremdatome mit weniger als vier Außenelektronen

werden Akzeptoren genannt und führen zur p-Dotierung des Halbleiters, mit einer erhöhten Anzahl von Löchern.

Da Donatorenniveaus energetisch dicht unterhalb der Leitungsbandkante bzw. Akzeptorenenergien dicht oberhalb der Valenzbandkante liegen, genügt schon die thermische Energie bei Raumtemperatur, um nahezu alle eindotierten Störstellen vollständig zu ionisieren (Abb. 2.16). In diesem Fall liegt Störstellenerschöpfung vor und es trägt näherungsweise genau die Anzahl eindotierter Ladungsträger zur Leitfähigkeit bei.

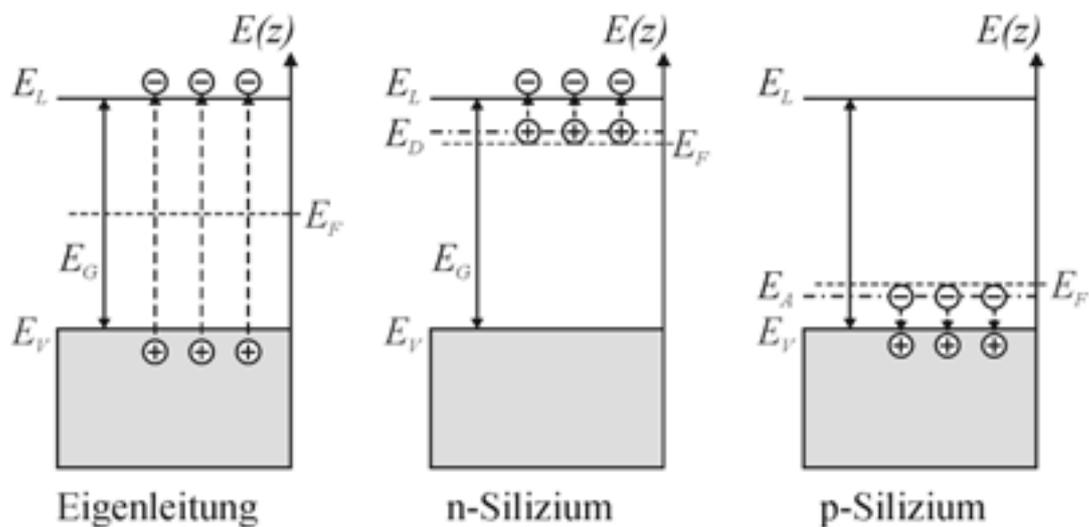


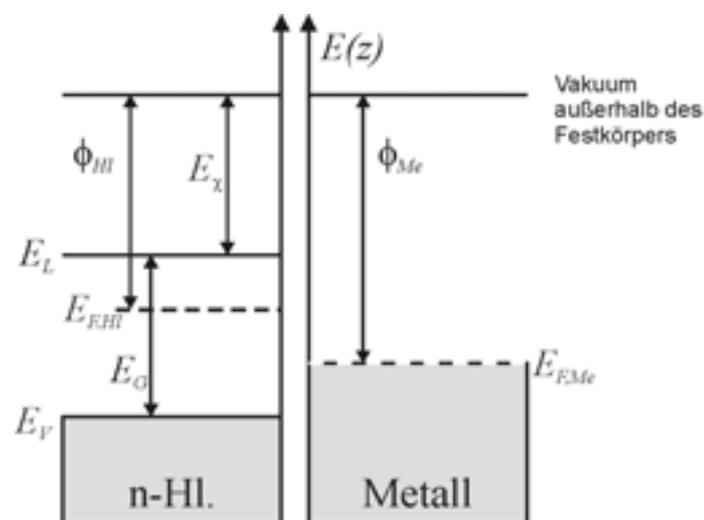
Abb. 2.16: Ladungsträgererzeugung dargestellt im Bändermodell für eigenleitendes, n-dotiertes und p-dotiertes Silizium. Bei der thermischen Generation von Ladungsträgern müssen die Elektronen aus dem Valenzband über die Energielücke ins Leitungsband angehoben werden. Bei der Generation von Ladungsträgern aus den Dotierungsniveaus reicht bereits die thermische Energie bei Raumtemperatur, um alle Elektronen ins Leitungsband zu injizieren bzw. alle Akzeptoren abzusättigen.

### 2.3.2 Die Metall/Halbleiter-Grenzfläche

Wird ein Metall mit einem Halbleiter kontaktiert, so gleichen sich die Elektronen aus den Leitungsbändern im Gleichgewichtszustand gemäß den Fermienergien an. Die Fermienergie im Halbleiter liegt jedoch in der Energielücke. Aufgrund der Tatsache, dass die Zustände in der Energielücke des Halbleiters nicht von Elektronen besetzt werden können, zeigen derartige Grenzschichten interessante elektronische Eigenschaften.

Die nichtlineare Strom/Spannungs-Abhängigkeit von Metall/Halbleiter-Kontakten wurde erstmals von Braun 1874 bei der Untersuchung der „Stromleitung durch Schwefelmetalle“ beobachtet [65]. 1929 wurden von Schottky und Deutschmann mit Messungen der differentiellen Kapazität „Barriere-Schichten“ in der Grenzschicht nachgewiesen [66]. In „Halbleitertheorie der Sperrschicht“ formulierte Schottky erstmals seine Theorie über das Gleichrichterverhalten von Metall/Halbleiter-Kontakten aufgrund einer Raumladungszone, für die er 1940 zeitgleich mit Mott ein mathematisches Modell präsentierte [67, 68].

Im Folgenden sollen die möglichen energetischen Kontaktbedingungen eines Metall/n-Halbleiterkontakts anhand eines vereinfachten Modells näher erläutert werden.



Mit:  $E_{F,i}$  = Fermienergie ( $i = Hl, Me$ )     $E_G$  = Bandabstand  
 $E_L$  = Leitungsbandkante     $E_\chi$  = Elektronenaffinität des Halbleiters  
 $E_V$  = Valenzbandkante     $\Phi_i$  = Austrittsarbeit ( $i = Hl, Me$ )

Abb. 2.17: Schematische Darstellung der energetischen Bezugspunkte.

Das Verhalten eines Kontakts wird durch die Lage der Fermienergie des Metalls zur Lage des Leitungsbands im Halbleiter vor der Kontaktierung, bezogen auf das Vakuumniveau bestimmt [67, 68]. Dabei beschreibt die Austrittsarbeit  $\Phi_i$  die Energie, die aufgewendet werden muss, um Elektronen vom Fermienergielevel  $E_{F,i}$  ins Vakuum zu transferieren (Abb. 2.17). Da das Fermienergielevel im Halbleiter nicht besetzt werden kann, definiert die Elektronenaffinität  $E_\chi$  die Energie, die aufgewendet werden muss, um eine Elektron vom Leitungsband  $E_L$  ins Vakuum zu transferieren (Abb. 2.17). In Anbetracht der Austrittsarbeit des Metall  $\Phi_{Me}$  und der Elektronenaffinität des Halbleiter  $E_\chi$ , können die im Folgenden beschriebenen Fälle unterschieden werden,

wobei  $U_{HI-Me}$  der über dem Metall/Halbleiter-Kontakt angelegten äußeren Spannung entspricht. Die Variation der äußeren Spannung  $-eU_{HI-Me} = (E_{F,HI} - E_{F,Me})$  verschiebt die Fermienergien von Metall  $E_{F,Me}$  und Halbleiter  $E_{F,HI}$ , ausgehend vom Gleichgewichtszustand, gegeneinander. Durchbruchmechanismen und Grenzschichtzustände werden nicht berücksichtigt.

1.)  $\Phi_{Me} > E_\chi$  Schottky-Kontakt ( $\Phi_{Me} > \Phi_{HI}$ )

Aufgrund der energetischen Bedingungen fließen Elektronen nach der Kontaktierung vom Halbleiter ins Metall, wodurch im Gleichgewicht ( $U_{HI-Me} = 0$ ) an der Oberfläche des Halbleiters eine Verarmungsrandschicht entsteht. Bei positiver Spannung ( $U_{HI-Me} > 0$ ) am Halbleiter wird der Bereich der Ladungsträgerverarmung vergrößert, bei negativer Spannung ( $U_{HI-Me} < 0$ ) verkleinert. Kompensiert die angelegte Spannung die Verarmungsrandschicht ( $U_{HI-Me} = U_{FB}$ ), spricht man vom Flachbandfall. Der Stromfluss wird unter diesen Bedingungen ( $U_{HI-Me} \leq U_{FB}$ ) nicht behindert.

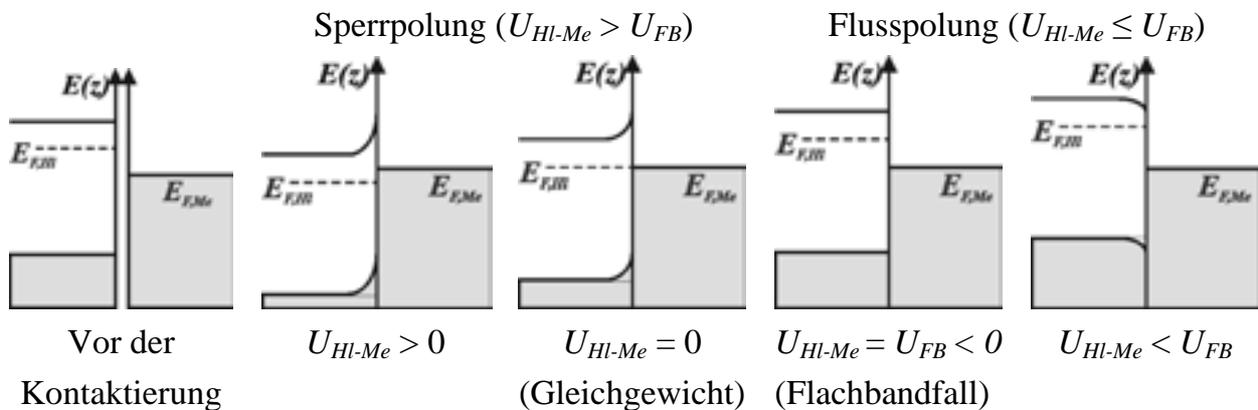


Abb. 2.18: Potentialabhängigkeit eines Schottky-Kontakts ( $\Phi_{Me} > \Phi_{HI}$ ), dargestellt im Bändermodell.

2.)  $\Phi_{Me} > E_\chi$  Schottky-Kontakt ( $\Phi_{Me} < \Phi_{HI}$ )

Aufgrund der energetischen Bedingungen fließen Elektronen nach der Kontaktierung vom Metall in den Halbleiter, wodurch im Gleichgewicht ( $U_{HI-Me} = 0$ ) an der Oberfläche des Halbleiters eine Anreicherungsrandschicht entsteht. Die Elektronen im Metall benötigen jedoch zusätzliche Energie, um ins Leitungsband des Halbleiters angehoben zu werden. Bei positiver Spannung ( $U_{HI-Me} > 0$ ) am Halbleiter wird der Bereich der Ladungsträgeranreicherung verkleinert und für

$U_{HI-Me} \geq U_{FB}$  entsteht eine Verarmungsrandschicht. Bei negativer Spannung ( $U_{HI-Me} < 0$ ) am Halbleiter können die Elektronen ungehindert vom Leitungsband des Halbleiters in das Metall fließen.

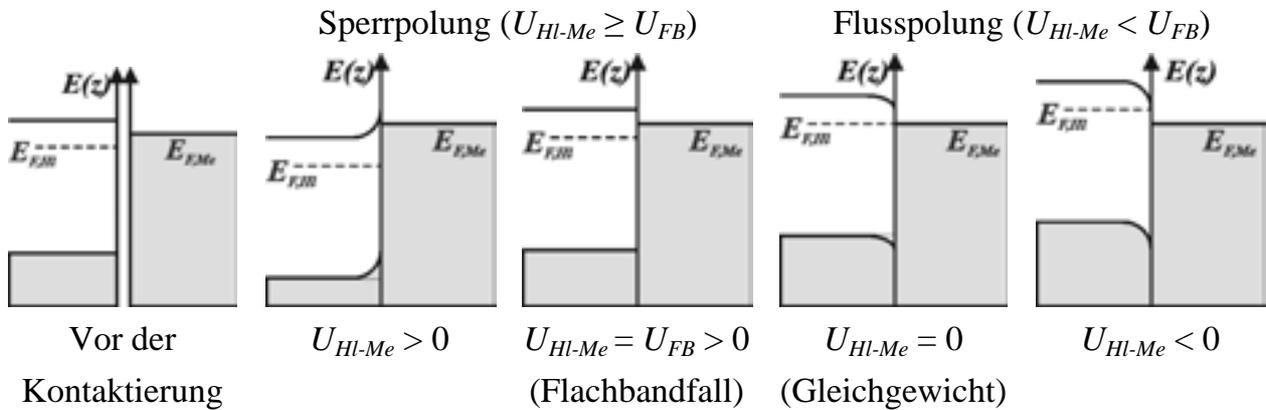


Abb. 2.19: Potentialabhängigkeit eines Schottky-Kontakts ( $\Phi_{Me} < \Phi_{HI}$ ), dargestellt im Bändermodell.

3.)  $\Phi_{Me} < E_{\chi}$  Ohmscher Kontakt

Im Gegensatz zum Schottky-Kontakt liegt die Fermienergie des Metalls vor der Kontaktierung über der Leitungsbandkante des Halbleiters. Nach der Kontaktierung fließen Elektronen vom Metall in den Halbleiter, wodurch sich im Gleichgewichtsfall ( $U_{HI-Me} = 0$ ) eine Anreicherungs-randschicht ausbildet. Für positive und negative äußere Spannungen zeigt der Stromfluss ohmsches Verhalten.

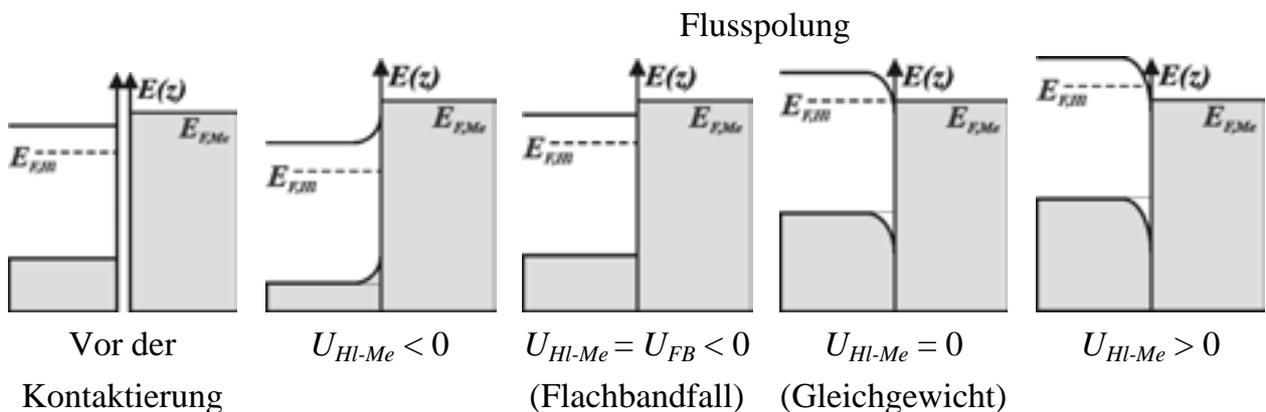


Abb. 2.20: Potentialabhängigkeit eines ohmschen Kontakts, dargestellt im Bändermodell.

### 2.3.3 Elektrochemie an Halbleitern

Nach der Entwicklung des quantenmechanischen Modells zum Ladungsträgerübergang in Festkörperkontakten wurde auch der Ladungsträgertransfer zwischen Redoxelektrolyt und Festkörper quantenmechanisch modelliert. Das grundlegende Modell der „*Fluktuierenden Redoxenergien*“ formuliert Gerischer 1960 [69, 70, 71].

#### 2.3.3.1 Die Festkörper/Elektrolyt-Grenzschicht nach Gerischer

Das Modell von Gerischer unterteilt die Zustände einer Spezies in Redoxelektrolyten in zwei Energiebereiche, den Bereich der oxidierten und den Bereich der reduzierten Spezies (Abb. 2.21). Die oxidierten Energiezustände  $E_{ox}$  entsprechen den unbesetzten und die reduzierten Energiezustände  $E_{red}$  den besetzten Zuständen im Elektrolyt. An der Fermienergie überlappen besetzte und unbesetzte Zustände. Im Gleichgewicht  $E_{F,Me} = E_{F,El}$  ist der Elektronentransfer zwischen Elektrolyt und Festkörperoberfläche in keine Richtung bevorzugt (Abb. 2.21). Bei Elektrodenpotentialen unterhalb des Gleichgewichtspotentials  $E_{F,Me} < E_{F,El}$  ist der Elektronentransfer in den Elektrolyt bevorzugt und Elektronen aus dem Festkörper besetzen unbesetzte Zustände  $E_{ox}$  im Elektrolyten. Bei Elektrodenpotentialen oberhalb des Gleichgewichtspotentials  $E_{F,Me} > E_{F,El}$  ist der Elektronentransfer in den Festkörper bevorzugt, wodurch besetzte Zustände Elektronen an den Festkörper abgeben.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in den zur Veranschaulichung dargestellten Banddiagrammen elektrolytseitig Zustandsdichten eingetragen sind.

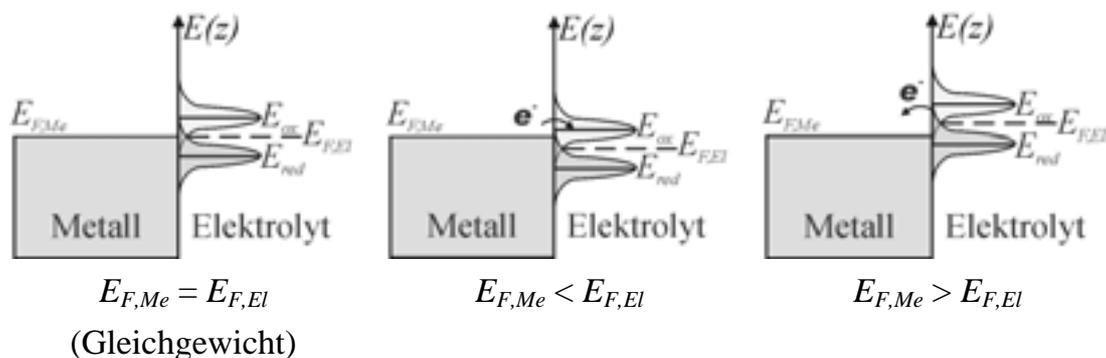
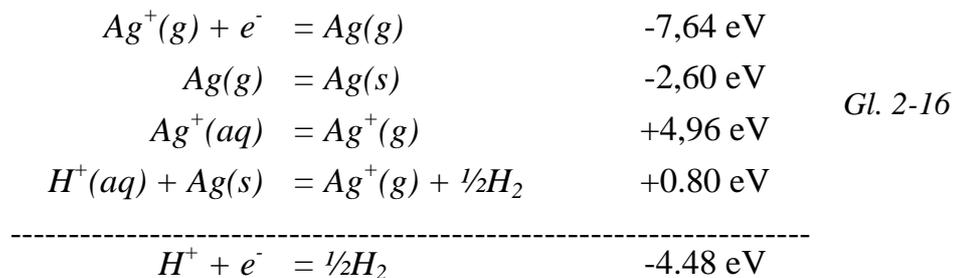


Abb. 2.21: Ladungstransfer an einer Metallelektrode nach Gerischer Modell der „*Fluktuierenden Redoxenergien*“.

Zwischen Elektrolyt und Festkörper verursacht eine im Festkörper auftretende Bandlücke ein kompliziertes elektrochemisches Verhalten. Um verschiedene Abscheidebedingungen zu unterscheiden, ist es hilfreich, über die Lage der Fermienergie der Redox-Spezies zur Lage der Fermienergie der Referenzelektrode einen Bezug zum Vakuumniveau zu definieren. Nach Lohmann ist es möglich, die „Vakuumenergie“ der Wasserstoffelektrode gemäß



abzuschätzen [72, 73]. Der Zusammenhang erlaubt, die Vakuumenergieskala mit der Skala der elektrochemischen Potentiale<sup>2</sup> in Bezug zu bringen. Zur Unterscheidung der Abscheideeigenschaften wird das Verhalten der Halbleiteroberfläche im Elektrolyten genauer betrachtet.

### 2.3.3.2 Die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche

Bei halbleitenden Substraten kann der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt, aufgrund einer Ladungsträgerkonzentration im Elektrolyten von  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (für einen (1:1)-Elektrolyten mit einer Konzentration  $c = 0,1 \text{ Mol/l}$ ), mit einer Diode verglichen werden. Dabei weist der Halbleiter in Abhängigkeit der Spannung  $U_{nHI}$  zwischen Substrat und Referenzelektrode an der Oberfläche Ladungsträgerverarmung ( $U_{nHI} > U_{FB}$ ) oder Ladungsträgeranreicherung ( $U_{nHI} < U_{FB}$ ) auf (Abb. 2.22). Das Flachbandpotential definiert den Übergang von Ladungsträgerverarmung zu Ladungsträgeranreicherung an der Elektrodenoberfläche. Typ und Höhe der Dotierung sowie Art und Konzentration des verwendeten Elektrolyten beeinflussen das Flachbandpotential, welches mit verschiedenen Verfahren experimentell bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 2.3.4.2) [74]. Bei n-dotierten Substraten muss die Spannung  $U_{nHI}$  zwischen

<sup>2</sup> An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit für das elektrochemische Potential, wie auch für die Energie als Formelzeichen  $E$  verwendet wird. Die Energie als Einheit wird jedoch einzig in Zusammenhang mit den Bändermodellen eingesetzt.

Halbleiterelektrode und Referenzelektrode unterhalb der Flachbandspannung<sup>3</sup>  $U_{FB}$  adjustiert sein, um Kationen an der Grenzfläche zu entladen (Abb. 2.22).

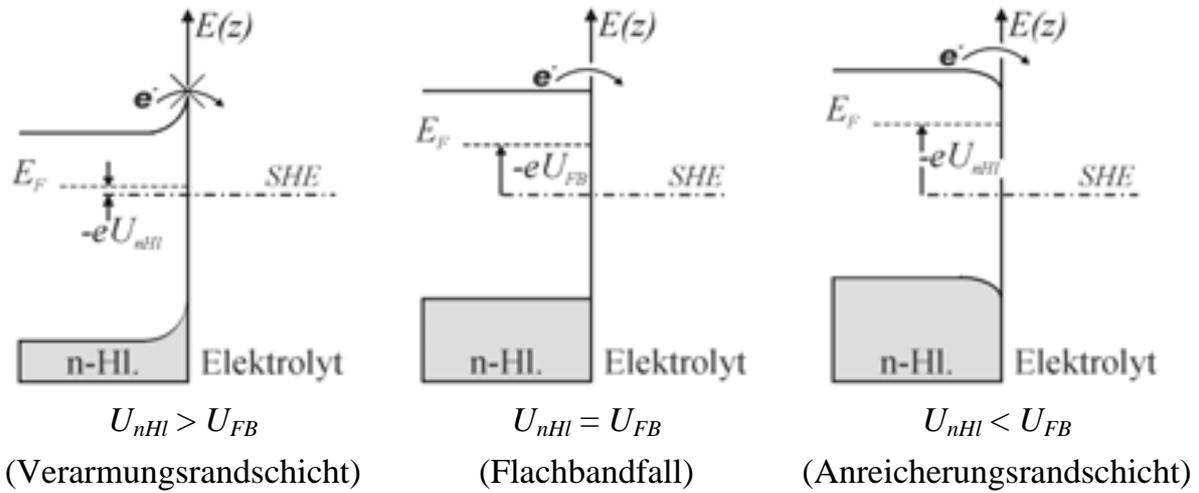


Abb. 2.22: Bandverlauf an der Oberfläche eines n-Halbleiters in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential  $U_{nHl}$ .

Je nach Lage des Gleichgewichtspotentials in Bezug zum Flachbandpotential des Halbleiters zeigt die Metallabscheidung auf Halbleiteroberflächen unterschiedliches Verhalten. Es können drei Fälle unterschieden werden [75, 76]:

1.) Metallabscheidung am Gleichgewicht:

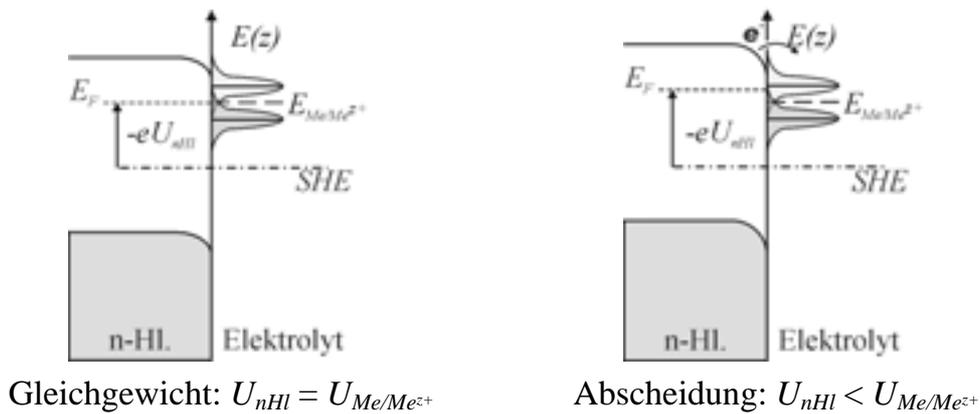


Abb. 2.23: Energetische Bedingungen bei der Abscheidung von Metallen mit einem Gleichgewichtspotential unterhalb des Flachbandpotentials des Halbleiters.

<sup>3</sup> Die Flachbandspannung  $U_{FB}$  definiert in den dargestellten Bändermodellen das Flachbandpotential in Bezug zur Standard-Wasserstoffelektrode (SHE).

Das Gleichgewichtspotential des verwendeten Metalls liegt unterhalb des Flachbandpotentials des Halbleiters, wodurch die Oberfläche am Gleichgewichtspotential mit Elektronen angereichert ist. Eine Abscheidung kann am Gleichgewichtspotential erfolgen. Der sich ausbildende Metall/Halbleiter-Kontakt bestimmt, ob das abgeschiedene Metall wieder aufgelöst werden kann (Abb. 2.23).

### 2.) Gleichrichtendes Abscheideverhalten:

Das Gleichgewichtspotential des verwendeten Metalls liegt oberhalb des Flachbandpotentials. Die Halbleiteroberfläche ist am Gleichgewichtspotential mit Elektronen verarmt, wodurch eine Abscheidung nur bei Elektrodenpotentialen negativer dem Flachbandpotential erfolgen kann. Der sich ausbildende Metall/Halbleiter-Kontakt zeigt gleichrichtendes Verhalten, wodurch eine Metallauflösung verhindert wird.

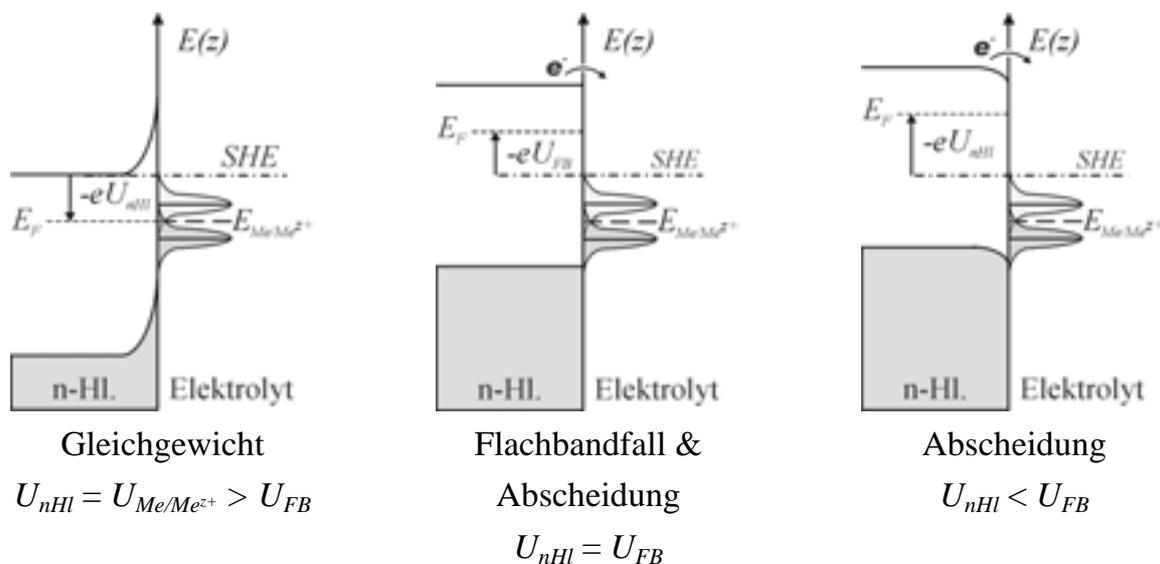


Abb. 2.24: Energetische Bedingungen bei der Abscheidung von Metallen mit einem Gleichgewichtspotential oberhalb des Flachbandpotentials  $U_{Me/Me^{z+}} > U_{FB}$ .

### 3.) Gleichgewichtspotential unterhalb der Bandlücke des Halbleiters:

Liegt das Standardpotential so stark positiv, dass Löcher aus den unbesetzten Zuständen des Elektrolyten in das Valenzband des n-Halbleiters injiziert werden können, beobachtet man auch unter Elektronenverarmung an der n-Halbleiteroberfläche eine Metallabscheidung. Für ein Elektrodenpotential unterhalb des Flachbandpotentials ist eine Abscheidung durch Elektronentransfer vom Leitungsband in den Elektrolyten zu beobachten. Folglich kann

die Metallabscheidung auf der n-Halbleiteroberfläche nicht über das Elektrodenpotential gesteuert werden.

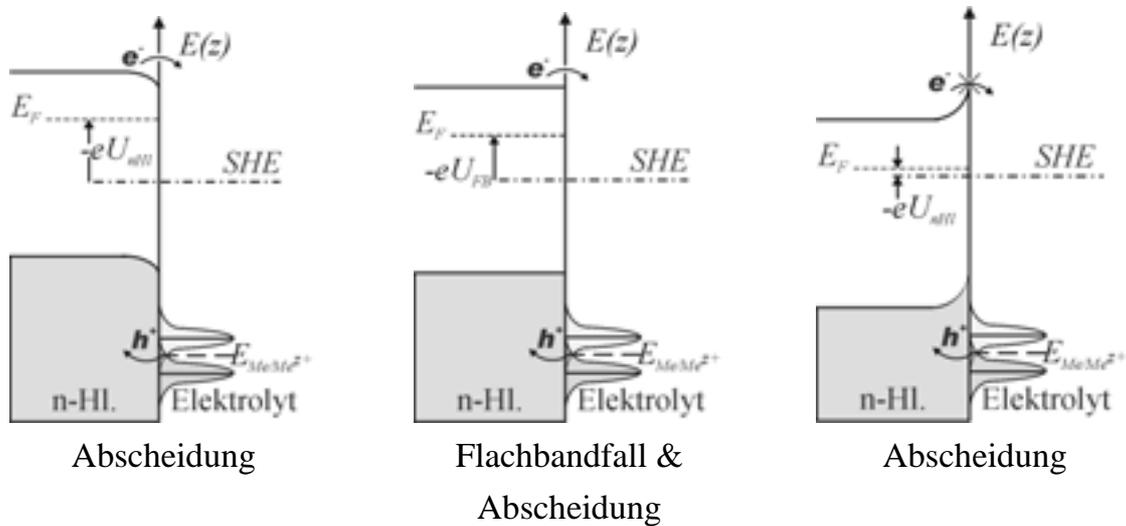


Abb. 2.25: Energetische Bedingungen bei der Abscheidung von Metallen durch Löcherinjektion in das Valenzband des Halbleiters.

Bei den dargestellten Abscheideverhalten wurde ein idealer Ladungstransfer über das Leitungsband bzw. Valenzband angenommen. Oberflächenzustände, die energetisch in der Bandlücke liegen, wurden vernachlässigt. Es existieren jedoch auf jeder realen Halbleiteroberfläche Zustände, hervorgerufen durch Oberflächeninhomogenitäten, die einen Ladungstransfer über die Bandlücke ermöglichen und unter Verarmungsbedingungen an der n-Halbleiteroberfläche als Nukleationszentren für die Metallabscheidung wirken (Abb. 2.26, vgl. Abschnitt 2.1.2) [76].

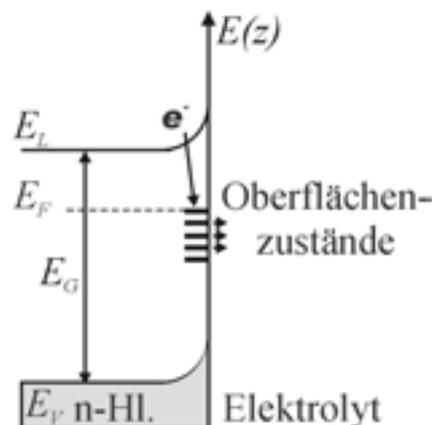


Abb. 2.26: Schematische Darstellung des Ladungstransfers über Oberflächenzustände in der Bandlücke.

Die beschriebenen Abscheideverhalten lassen hinsichtlich niederdimensionaler  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallstrukturen unter elektrochemischen Bedingungen vermuten, dass bei gleichrichtenden Abscheideverhalten Strukturen stabilisiert werden. Die durchgeführten STM-Untersuchungen bestätigen, dass 0D Metallcluster mit Gleichgewichtspotentialen oberhalb des Flachbandpotentials bei STM-Untersuchungen eine relativ gute Stabilität aufweisen. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen werden in Kapitel 5 ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll auf den Abbildungsvorgang im elektrochemischen STM näher eingegangen werden.

### 2.3.3.3 Die *n*-Halbleiter/Elektrolyt/Metall-Spitze-Struktur

Abbildungen von Metalloberflächen werden im elektrochemischen STM üblicherweise bei Biasspannungen im Bereich  $10 \text{ mV} \leq U_{Bias} \leq 200 \text{ mV}$  aufgenommen. Aufgrund der hohen Elektronendichten in Metallen und einem Abstand von  $d = 0,2 - 2 \text{ nm}$  zwischen Spitze und Oberfläche, kann ein linearer Potentialabfall über die Tunneldistanz angenommen werden (Abschnitt 2.1.4).

Bei Halbleitern wird die Situation komplizierter, da der Tunnelvorgang nur über das Leitungs- oder das Valenzband ablaufen kann. Erschwerend kommt hinzu, dass bei *in situ* STM-Messungen das Spitzenpotential nur in einem eingeschränkten Potentialbereich eingestellt werden kann, welcher durch die Wasserstoffentwicklung in kathodischer und durch die Oxidation des Spitzenmetalls in anodischer Richtung festgelegt wird. Dadurch sind die Möglichkeiten, stabile Tunnelbedingungen einzustellen, stark eingeschränkt.

*n*-Halbleiteroberflächen werden in elektrochemischer Umgebung typischerweise bei höheren Biasspannungen  $U_{Bias} > 600 \text{ mV}$  abgebildet, da bei geringeren Werten keine stabilen Tunnelbedingungen möglich sind [77]. Die Polarisation des Halbleiters gegen das Elektrolytpotential besitzt dabei in erster Näherung keinen Einfluss auf die lokale Spitze-Halbleiter-Struktur. Wie in Kapitel 5 gezeigt, können mit ausreichend hohen Biasspannungen elektronenangereicherte als auch elektronenverarmte Halbleiteroberflächen in nahezu identischer Qualität abgebildet werden.

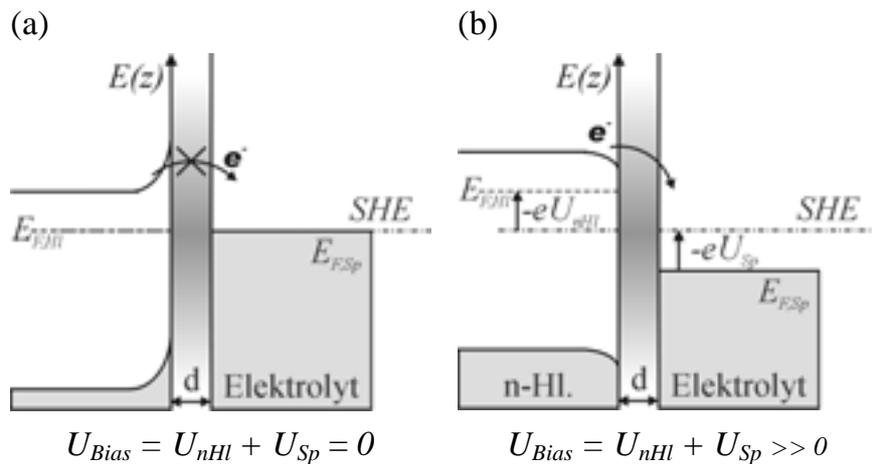


Abb. 2.27: *n*-Halbleiter/Spitze-Kontakt (a) im Gleichgewicht und (b) während des Tunnelvorgangs.

Eine mögliche Erklärung liefert die energetische Betrachtung. Wird eine STM Spitze an die halbleitende Oberfläche angenähert, kann aufgrund des geringen Tunnelabstands im Vergleich zur Breite der Raumladungszone von einem Kontakt zwischen Spitze und *n*-Halbleiter ausgegangen werden. Unter Berücksichtigung der energetischen Bedingungen zwischen *n*-Halbleiter und einem Edelmetall als Spitzenmaterial (vgl. Abschnitt 2.2.1) bildet sich im Gleichgewicht zwischen Spitze und Halbleiter eine Schottky-Barriere (Abb. 2.27a), welche durch die angelegte Biasspannung zusätzlich kompensiert werden muss (Abb. 2.27b) [78].

### 2.3.3.4 Der Photoeffekt

Neben der thermischen Generation von Elektronen und Löchern in einem Halbleiter erzeugen auch andere physikalische Effekte Elektronen/Loch-Paare an der Kristalloberfläche. Elektrochemisch relevant ist die Ladungsträgererzeugung durch Licht geeigneter Wellenlängen ( $h\nu > E_G$ ). Ist die Energie des einstrahlenden Lichts ausreichend, werden Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke ins Leitungsband angehoben (Abb. 2.28).

Bei dotierten Halbleitern ist der Photoeffekt unter Majoritätsträgeranreicherung vernachlässigbar, da die Dotierungskonzentration die Anzahl der generierten Ladungsträger an der Oberfläche deutlich übersteigt. Unter Verarmungsbedingung überwiegt jedoch die Anzahl der durch den Photoeffekt generierten Minoritätsladungsträger die

Anzahl der thermisch generierten Minoritätsladungsträger an der Halbleiteroberfläche deutlich, wodurch das elektrochemische Verhalten der Oberfläche nachhaltig beeinflusst wird (vgl. Abb. 5.1). Zur definierten Durchführung von Untersuchungen ist es also unentbehrlich, die Generation von Photoelektronen aufgrund diffusen Lichts durch absolute Dunkelheit auszuschließen.

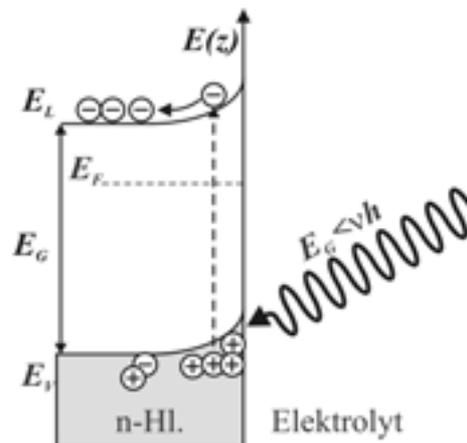


Abb. 2.28: Schematische Darstellung der Elektronen/Loch-Paar-Generation an einer Halbleiteroberfläche durch Licht mit ausreichend hoher Energie.

### 2.3.4 Charakterisierungsmethoden von Metall/Halbleiter-Strukturen

Die erste Charakterisierung eines gleichrichtenden Metall/Halbleiter-Kontakts erfolgte gemäß seiner Entdeckung über den nichtlinearen Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Stromstärke [65]. Kurz nach den ersten von einander unabhängigen Veröffentlichungen von Schottky und Mott formulierte Bethe 1942 die Theorie der *thermionischen Emission*, um die Strom/Spannungs-Beziehung in einem Metall/Halbleiter-Kontakt zu beschreiben [68, 79, 80].

#### 2.3.4.1 Das Thermionische-Emissions-Modell

Für ohmsche Metall/Halbleiter-Kontakte kann aus der Steigung der linearen I/U-Kennlinie der Widerstand bestimmt werden. Die Extraktion der charakteristischen Daten einer Schottky-Diode aus deren I/U-Kennlinie kann mit Hilfe des Thermionischen-Emissions-Modells geschehen. Dieses Modell beschreibt die Limitierung des Stroms in einem Metall/Halbleiter-Kontakt aufgrund des Durchtritts von Elektronen vom Halbleiter- in das Metall-Kristallgitter. Im Gegensatz zur Diffusionstheorie von Schottky und Mott wird bei der Thermionischen-Emissions-Theorie angenommen, dass das elektrische Feld in der Raumladungszone keinen Einfluss auf Diffusion und Drift besitzt. Unter diesen Annahmen konnte Bethe die Beziehung

$$J = \frac{I}{A} = A_R^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{eff}}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{e(U_a - IR_S)}{nkT}\right) - 1\right) \quad Gl. 2-17$$

zwischen Strom und Spannung herleiten [81]. Dabei sind  $I$  der gemessene Strom,  $A$  die Fläche des Kontakts,  $A_R^*$  die materialabhängige Richardson-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\Phi_{eff}$  die effektive Barrierenhöhe,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $n$  der Idealitätsfaktor,  $U_a$  die angelegte Spannung über dem Kontakt und  $R_S$  der Bahnwiderstand. An den Verlauf einer gemessenen Kennlinie wird der Fit durch die Parameter  $\Phi_{eff}$ ,  $R_S$ ,  $n$  und gegebenenfalls  $T$  an die Kennlinie angepasst.

Diese Methode die Schottky-Barrierenhöhe zu bestimmen bietet den Vorteil, dass sie auf beliebige Strom/Spannungs-Kennlinien anwendbar ist. So können Kontakt-Kennlinien von Metall/Halbleiter-Nanokontakten, welche lokalisiert mit dem

elektrochemischen STM aufgenommen worden sind, mit Hilfe des Thermionischen-Emissions-Modells ausgewertet und verglichen werden.

An Halbleiter/Elektrolyt-Grenzflächen wird der Stromfluss überwiegend von den an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Reaktionen bestimmt. Elektrochemische I/U-Kennlinien, so genannte zyklische Voltammogramme (vgl. Abschnitt 2.5.1), werden dazu verwendet, die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an einer Elektrodenoberfläche zu charakterisieren. Aus diesem Grund ist es nicht möglich das Flachbandpotential eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontakts aus dessen I/U-Kennlinie zu ermitteln.

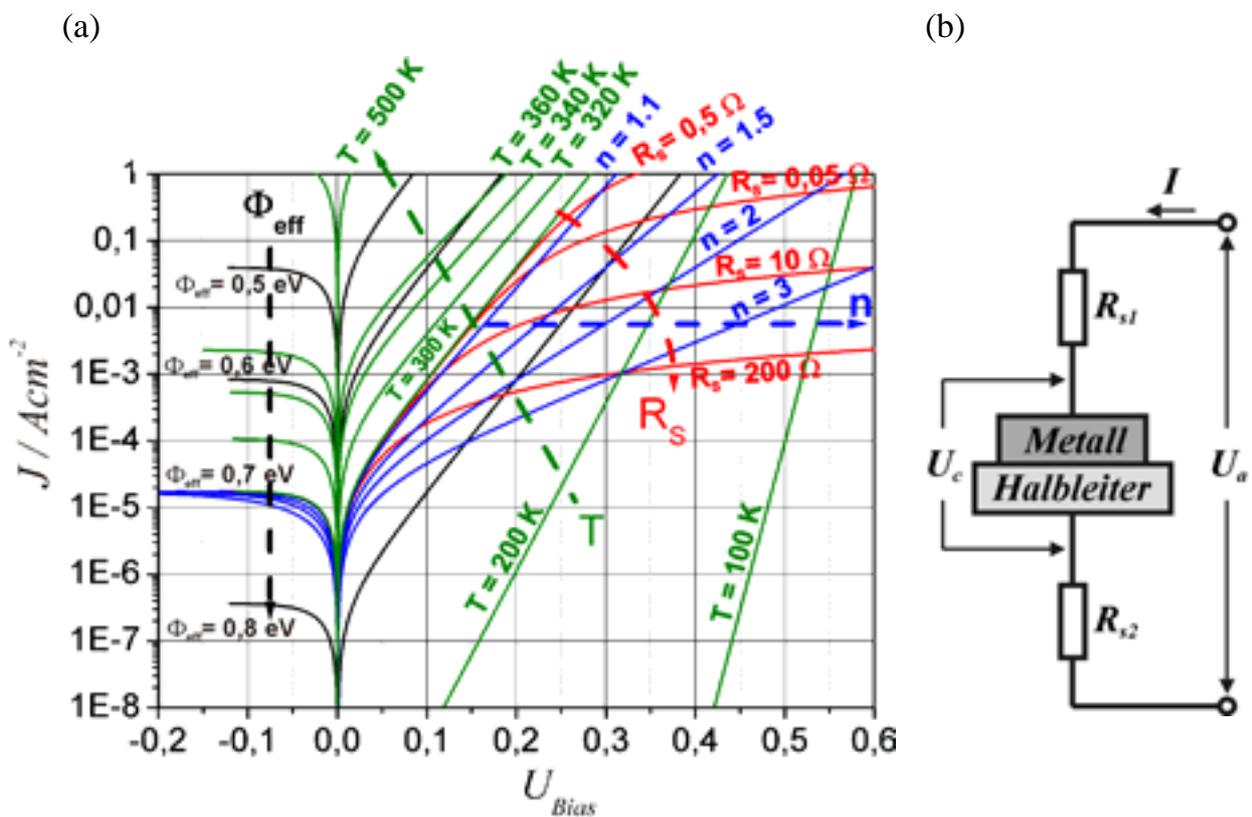


Abb. 2.29: (a) Strom/Spannungs-Kennlinien nach dem Thermionischen-Emissions-Modell mit verschiedenen Werten  $\Phi_{\text{eff}}$ ,  $R_S$ ,  $n$  und  $T$  ausgehend von einer Basiskennlinie  $\Phi_{\text{eff}} = 0,7 \text{ eV}$ ,  $R_S = 0 \Omega$ ,  $n = 1$  und  $T = 300 \text{ K}$ . Für die Richardson-Konstante wurde der Wert für Silizium  $A_R^* = 112 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  angenommen. (b) Schematische Darstellung der Messanordnung ( $R_S = R_{S1} + R_{S2}$ ;  $U_c = U_a - IR_S$ ).

### 2.3.4.2 Der Mott/Schottky-Plot

Zur Bestimmung des Flachbandpotentials einer Halbleiterelektrode im Elektrolyten eignet sich der Mott/Schottky-Plot [73, 74, 75]. Betrachtet man die Kapazität der

Raumladungszone, kann bei Vernachlässigung der Minoritätsladungsträger und unter der Annahme, dass die Ladung in der Raumladungszone nur aus ortsfesten ionisierten Störstellen besteht, mit Hilfe der Poisson-Gleichung eine Spannungsabhängigkeit in Sperrpolung gemäß

$$\frac{1}{C_{RLZ}^2} = \frac{2}{e\epsilon_R\epsilon_0 n_D} \left( U_a + U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Gl. 2-18}$$

hergeleitet werden [73].  $C_{RLZ}^2$  ist dabei die gemessene Kapazität der Raumladungszone unter Majoritätsträgerverarmung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_R$  die materialabhängige Dielektrizitätskonstante,  $n_D$  Dotierungskonzentration,  $U_a$  die angelegte Spannung über dem Kontakt und  $U_{FB}$  das Flachbandpotential. Da  $U_{FB}$  aus Impedanzmessungen bei Sperrpolung bestimmt wird, fließt ein vernachlässigbarer Sperrstrom durch den Kontakt, die Messung ist also nahezu stromunabhängig. Dies erlaubt das Flachbandpotential einer Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche in Bezug zu einer Referenzelektrode aus dem entsprechenden Abzissenabschnitt zu bestimmen [73]. Ein typischer Mott-Schottky-Plot ist in Abb. 2.30 gegeben:

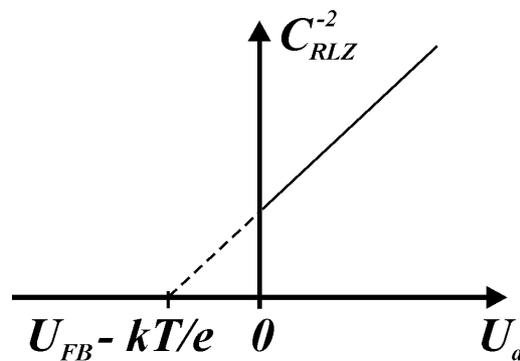


Abb. 2.30: Schematische Darstellung eines Mott-Schottky-Plots. Der durchgezogene Kurvenanteil repräsentiert den messbaren Bereich. Der gestrichelte Kurvenanteil wird bis zum Flachbandpotential extrapoliert.

Aus der Messung der Kapazität in Abhängigkeit der Spannung kann auf das Flachbandpotential und auf die Dotierungskonzentration in der Raumladungszone geschlossen werden. Theoretisch ist diese Methode die Schottky-Barriere zu bestimmen auch lokalisiert mittels elektrochemischen STM möglich. Die relativ hohe Doppelschichtkapazität in wässriger Lösung verhindert jedoch die präzise Bestimmung der Kapazität

der Raumladungszone zwischen  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallstruktur und Halbleiteroberfläche.

## 2.4 Herstellung von Nanostrukturen im EC-STM

Für die Elektrochemie bedeutete die Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops, Nukleation und Wachstum von Metallen auf elektronenleitenden Oberflächen lokal mit atomarer Auflösung beobachten zu können. Im Gegensatz zur Namensgebung ist das Raster-Sonden-Mikroskop nicht nur ein Mikroskop, sondern ein Instrument, mit dem aktiv auf atomarer Ebene strukturiert werden kann. In den letzten 10 Jahren wurde so eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, welche verschiedene Wechselwirkungen zur Strukturierung einsetzen.

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick vermitteln, welche Strukturierungsmethoden im elektrochemischen Raster-Sonden-Mikroskop angewandt werden können.

### 2.4.1 Potential-induzierte-Methode

Die Potential-induzierte-Strukturierung nutzt das Spitzenpotential, um strukturelle Veränderungen an der Substratoberfläche zu erzeugen, wobei die Reaktion der Oberfläche stark vom verwendeten Substratmaterial abhängt. Penner et al. demonstrierte, dass mit positiven Spannungspulsen Löcher in Graphitoberflächen erzeugt werden können, welche während der elektrochemischen Metallabscheidung als Nukleationszentren dienen [32, 82]. Verschiedene Arbeitsgruppen [83, 84] konnten Halbleiteroberflächen in wässrigen Medien bei stark positiver Polarisation der STM-Spitze lokal sehr definiert oxidieren, wobei Matsumoto et al. [46] diese Erkenntnis dazu verwendete, den ersten Raumtemperatur-Einzel-Elektronen-Transistor herzustellen.

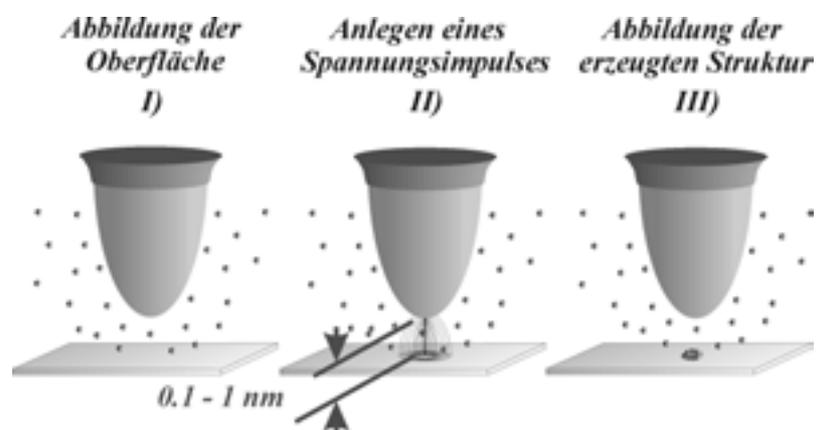


Abb. 2.31: Schritte der Potential-induzierten-Strukturierungsmethode.

Craighead et al. strukturierte auf diese Weise eine Schicht Moleküle, die auf einer Oberfläche angelagert waren [85]. Ein Vorteil dieser Methode ist der aktivierte Abstandsregelkreis, wodurch ausgedehnte Flächen in relativ kurzer Zeit strukturiert werden können.

### 2.4.2 Spitzen-induzierte-Methode

Die von Kolb et al. entwickelte „jump-to-contact“-Methode basiert auf der starken Wechselwirkung von Strukturierungsmetall und Substratoberfläche [35, 86]. In Systemen mit schwacher Wechselwirkung konnte mit dieser Methode bisher keine Strukturierung erzielt werden [77, 87].

Zunächst wird die Spitze von der Substratoberfläche zurückgezogen und mit Metall beladen (Abb. 2.32 I), wobei das Substratpotential auf dem Gleichgewichtspotential des Strukturierungsmetalls adjustiert ist. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen dem vorabgeschiedenen Metall auf der STM-Spitze und der Substratoberfläche, kommt es während des Annäherns der Spitze zum „Sprung“ der vorabgeschiedenen Metallatome auf die Oberfläche (Abb. 2.32 II). In der nächsten Phase wird die STM Spitze zurückgezogen, um entweder erneut Metall abzuscheiden oder die erzeugte Struktur abzubilden (Abb. 2.32 III & IV). Die Größe der Metallcluster kann durch eine stärkere Annäherung der Spitze an die Substratoberfläche variiert werden [88].

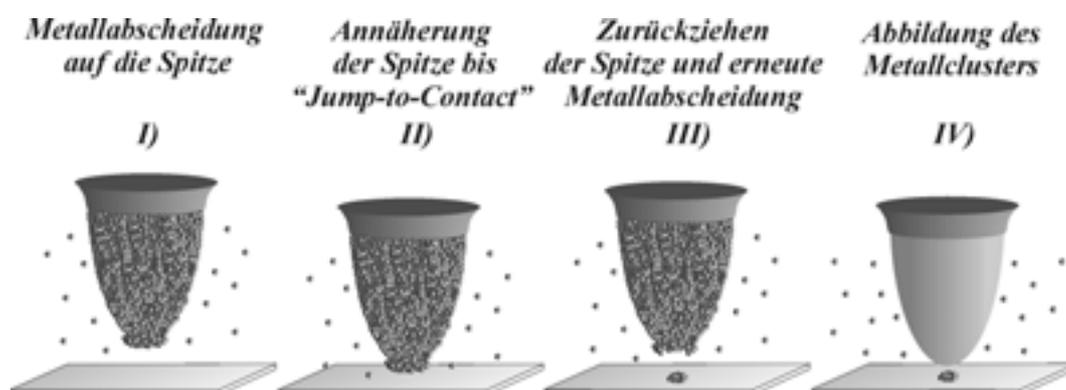


Abb. 2.32: Einzelne Schritte während der „jump-to-contact“-Methode.

Die Beladung der Spitze mit Metall vor der Annäherung verhindert die Deformation der Spitze, wodurch die Abbildungsqualität erhalten bleibt [88]. Eine sukzessive Anwendung dieser Methode erlaubt ausgedehnte Strukturen zu erzeugen [89].

### 2.4.3 Spitzen-induzierte-Methode nach Pötzschke

Die von Pötzschke et. al. entwickelte lokalisierte Abscheidung basiert auf einer Polarisationsroutine, welche erlaubt, die STM-Spitze lokal als Generatorelektrode einzusetzen (Abb. 2.33a) [36, 37].

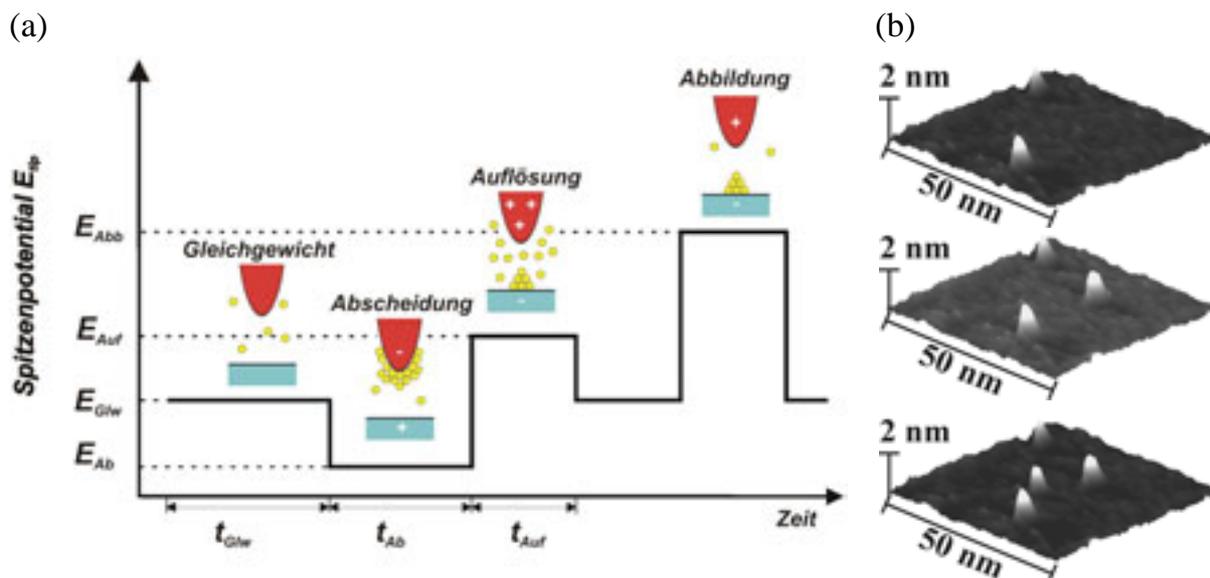


Abb. 2.33: Schematische Darstellung (a) der Polarisationsroutine und (b) erzeugte 0D Pb-Cluster auf  $n\text{-Si}(111)\text{:H}$  nach [36].

Zur Durchführung wird zunächst der Abbildevorgang unterbrochen und das Spitzen- sowie das Substratpotential am Gleichgewichtspotential  $E_{Glv}$  des Strukturierungsmetalls adjustiert (Abb. 2.33a,  $t_{Glv}$ ). Aus den Gleichgewichtsbedingungen heraus wird ein kathodischer Potentialpuls  $E_{Ab}$  angelegt, um die Spitze mit Metall zu beladen (Abb. 2.33a,  $t_{Ab}$ ). Nach einer kurzen Abscheidephase wird das Spitzenpotential rasch in den anodischen Potentialbereich  $E_{Auf}$  verschoben, wodurch sich das abgeschiedene Metall schlagartig auflöst und die STM-Spitze als „Generatorelektrode“ fungiert. Dementsprechend entsteht eine Übersättigung an Metallkationen in der Dünnschicht zwischen Spitze und Oberfläche (Abb. 2.33a,  $t_{Auf}$ ). Infolge der Übersättigung verschiebt sich das Gleichgewichtspotential an der Substratoberfläche in positive Richtung. Da das Substratpotential jedoch potentiostatisch negativ adjustiert ist, wird eine Abscheidung initiiert und ein 0D Metallcluster wächst auf. Durch den relativ geringen Abstand  $z \approx 0,5 - 2 \text{ nm}$  zwischen Spitze und Oberfläche überlappen beide Doppelschichten und die Metallabscheidung verläuft wahrscheinlich durchtrittskontrolliert. Mit dieser

Technik konnte Pötzschke et al. die ersten 0D Pb-Cluster auf n-Si(111):H-Oberflächen gezielt deponieren (Abb. 2.33b) [36, 37].

#### 2.4.4 Lokalisierte Elektrodeposition nach Schindler

Die von Schindler et al. entwickelte lokalisierte Elektrodeposition von Metallclustern basiert auf einer diffusionskontrollierten elektrochemischen Abscheidung [38, 39, 40]. Dazu ist das Substratpotential während des gesamten Vorgangs auf das Gleichgewichtspotential des abzuscheidenden Metalls eingestellt. Zunächst wird der Abbildvorgang unterbrochen und die Spitze um einige Nanometer zurückgezogen, damit sich die Doppelschichten von Spitzen und Substrat nicht überlappen. Das Spitzenpotential wird anschließend im Bereich der Metallabscheidung justiert, um Metallatome an der Spitze anzulagern (Abb. 2.34 I). Nachdem eine bestimmte Metallmenge auf der Spitze abgeschieden wurde (Abb. 2.34 II), wird das Spitzenpotential rasch in den Auflösungsbereich verschoben, wodurch lokal eine stark erhöhte Metallionenkonzentration erzeugt wird (Abb. 2.34 III). Durch den geringen Abstand der Spitze zum Substrat ist die Kationenkonzentration lokal an der Substratoberfläche erhöht.

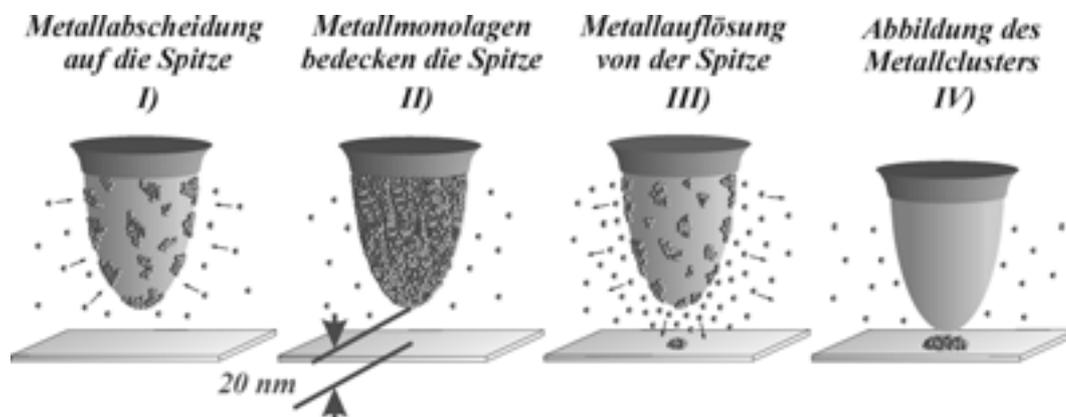


Abb. 2.34: Einzelne Schritte der lokalisierten Elektrodeposition von 0D Metallclustern.

Die Übersättigung an Metallionen verschiebt das Gleichgewichtspotential nach Nernst in positive Richtung (Abschnitt 2.1.1), wodurch unterhalb der STM-Spitze, rein diffusionskontrolliert, ein Metallcluster erzeugt wird [38, 39, 90]. Anschließend kann der Metallcluster mit unveränderter STM-Spitze abgebildet werden (Abb. 2.34 IV).

Über verschiedene Parameter können Höhe und Durchmesser der erzeugten Metallcluster gesteuert werden (Abb. 2.35) [38, 39]. Das Substratpotential, der Spitzenradius,

die Höhe des Auflösestroms und der Abstand zwischen Spitze und Substrat bestimmen die Fläche, an welcher das Nernstpotential lokal überhöht ist und dadurch den Durchmesser des Clusters. Die Menge des auf der Spitze vorabgeschiedenen Metalls bestimmt, wie lange die kontinuierliche Kationendiffusion von Spitze zum Substrat andauert. Je länger Kationen generiert werden desto länger wächst der erzeugte Cluster.

- 1) Substratpotential  
→ **Radius** der Metallcluster
- 2) Spitzenradius  
→ **Radius** der Metallcluster
- 3) Abstand Spitze-Substrat  
→ **Radius** der Metallcluster
- 4) Auflösestrom der Spitze  
→ **Radius** der Metallcluster
- 5) Abgeschiedene Metallmenge auf der Spitze  
→ **Höhe** der Metallcluster

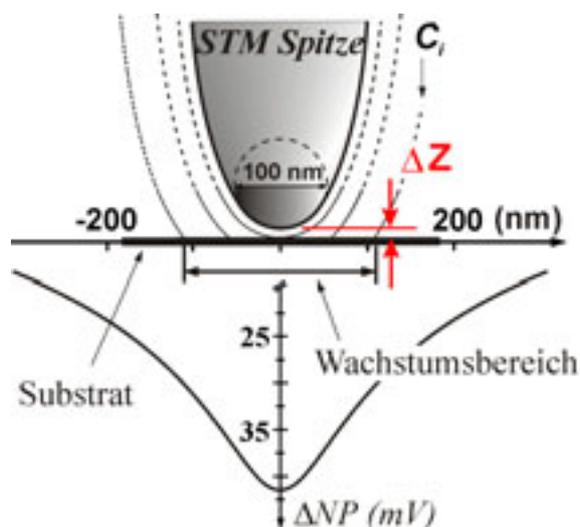


Abb. 2.35: Schematische Darstellung der lokalen Verschiebung des Nernstpotentials infolge der Übersättigung. Dabei stellt  $c_i$  eine Äquipotentiallinie der Kationenkonzentration dar. Mit zunehmender Entfernung von der Spitze nimmt die Konzentration der Kationen ab. So ist die Verschiebung des Nernstpotentials  $\Delta NP$  unterhalb der Spitze am größten.

Eine Möglichkeit mit dieser Methode ausgedehnte Strukturen herzustellen ist in Abb. 2.36 dargestellt. Einzelne 0D Cluster können in einer bestimmten Anordnung erzeugt und elektrochemisch zu höher dimensionalen Strukturen zusammen wachsen [91].

Die Vorteile dieses Herstellungsprozesses lassen sich kurz aufzählen:

- 1.) Die Methode ist wechselwirkungsunabhängig und kann durch die rein elektrochemische Abscheidung in nahezu jedem elektrochemischen System eingesetzt werden.
- 2.) Die Abbildungsqualität der Spitze bleibt erhalten.
- 3.) Die rein elektrochemische Erzeugung gewährleistet ein defektfreies Wachstum.
- 4.) Durch Wiederholen der Routine können ausgedehnte Strukturen erzeugt werden.

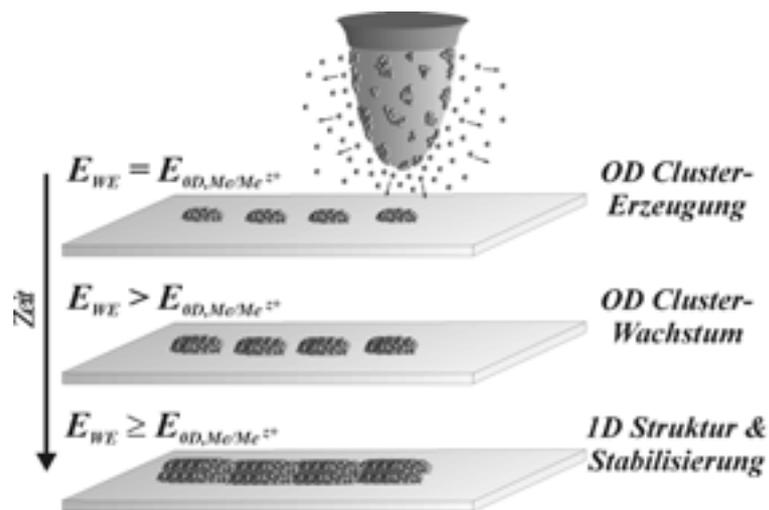


Abb. 2.36: Schematische Darstellung der Erzeugung von 1D Strukturen durch Auswachsen von 0D Cluster.

#### 2.4.5 Defekt-induzierte Strukturierung

Die Defekt-induzierte Strukturierung basiert auf dem Kontakt der Spitze mit der Kristalloberfläche, wodurch Defekte in der Kristalloberfläche oder aufliegenden organischen Monolagen erzeugt und anschließend elektrochemisch dekoriert werden können. [33, 34, 92, 93, 94, 95]. Die aktivierte Abstandssteuerung der Spitze erlaubt auch bei dieser Methode ausgedehnte Strukturierung in kurzer Zeit.



Abb. 2.37: Schritte zur Strukturierung durch mechanische Aktivierung von Oberflächen.

### 2.4.6 Lokalisierte Metallauflösung

Dieses Verfahren basiert, wie auch die elektrochemische Deposition, auf der lokalen Verschiebung des Gleichgewichtspotentials an der Substratoberfläche. Aufgrund eines positiven Spitzenpotentials werden Kationen durch elektrostatische Abstoßungseffekte aus dem Bereich der Spitze verdrängt, wodurch lokal an der Spitze eine Untersättigung erzeugt wird. Entspricht das Substratpotential dem Gleichgewichtspotential des Oberflächenmetalls, kann das Nernstpotential an der Oberfläche lokal in negative Richtung verschoben werden, wodurch eine lokale Auflösung des Oberflächenmetalls generiert wird [96, 97]. Die aktivierte Abstandssteuerung der Spitze erlaubt bei dieser Methode ausgedehnte Strukturierung in kurzer Zeit.

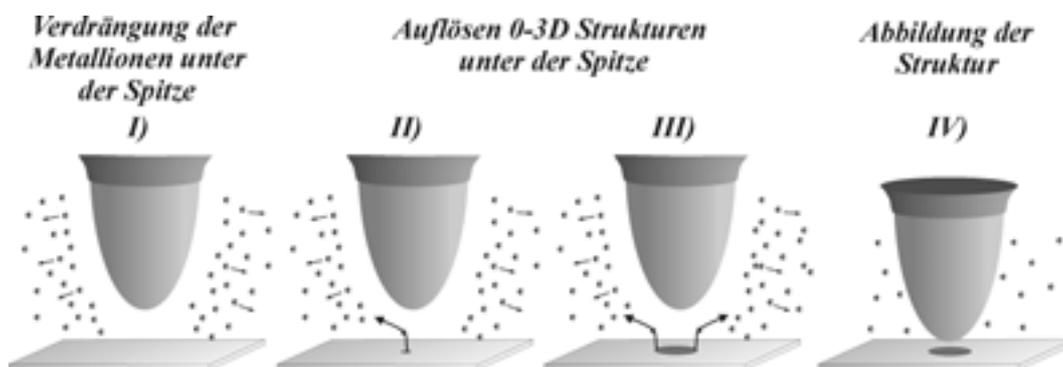


Abb. 2.38: Schritte während der selektiven Auflösung von  $iD$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) Strukturen.

## 2.5 *In situ* Charakterisierungsmethoden im EC-STM

Im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren besitzt das STM den Vorteil, dass erzeugte Strukturen *in situ* charakterisiert werden können. In Bezug auf die Stabilität von  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Strukturen ist diese Tatsache von großer Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.1.2). In den nächsten Abschnitten sollen verschiedene Verfahren genauer beschrieben werden.

Aufschluss über strukturelle und elektronische Eigenschaften der Oberfläche, der Doppelschicht oder von an der Oberfläche angelagerten Molekülen lassen sich durch Verändern des Abstands zwischen STM-Spitze und Oberfläche gewinnen (Distance-Tunneling-Spectroscopy (DTS)) (vgl. Abschnitt 4) [98, 99, 100, 101, 102, 103]. Wird dabei ein Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche hergestellt, kann eine quantisierte Änderung der Leitfähigkeit und deren Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre untersucht werden (vgl. Abschnitt 4.2) [45, 104, 105].

Die Zustandsdichten von elektronenleitenden Oberflächen lassen sich, bei bekannter Barriere, lokal aufgelöst durch Variation der Biasspannung ermitteln (Voltage-Tunneling-Spectroscopy (VTS)) [18, 106, 107]. Sind die energetischen Zustände einer 0D Struktur deutlich von denen der Unterlagen verschieden, können mit Hilfe der VTS auch Einzel-Elektronen-Effekte in Nanostrukturen beobachtet werden [108, 109, 110].

Kontaktiert die STM-Spitze die auf einer halbleitenden Oberfläche platzierte Nanostruktur, beschreibt der gemessene Spitzenstrom bei Variation der Biasspannung die Eigenschaften des Metall/Halbleiter-Nanokontakts (Contact-Spektroskopie (CS) / vgl. Kapitel 7) [111, 112, 113, 114].

Verändertes elektrochemisches Verhalten von Nanostrukturen kann durch Differenzmessungen an verschiedenen Oberflächenpositionen ermittelt werden [115, 116].

Zusätzlich verwendete physikalische Größen eröffnen den Zugang zu weiteren Möglichkeiten der Charakterisierung. So liefert z.B. eingestrahktes Licht definierter Wellenlänge Informationen über die energetischen Bedingungen an Halbleiteroberflächen [117, 118, 119, 120].

Zunächst soll ein Überblick gegeben werden, welche Ströme in einer elektrochemischen STM-Zelle unterschieden werden können. Das Potential der Spitze und des Substrats wird dabei gegen eine Referenzelektrode eingestellt (vgl. Abschnitt 2.1 und 2.2.1). Durch die Oberflächen der Elektroden fließen die elektrochemischen Ströme  $I_{tip,EC}$  und  $I_{WE,EC}$ . Zum elektrochemischen Stromanteil einer Elektrode addiert bzw. subtrahiert sich unter Tunnelbedingungen der Strom  $I_{tunnel}$ . Gemäß den Stromflussrichtungen nach Abb. 2.39 kann an der Substratelektrode  $I_{WE} = I_{WE,EC} - I_{tunnel}$  und an der Spitzenelektrode  $I_{tip} = I_{tunnel} + I_{tip,EC}$  gemessen werden.

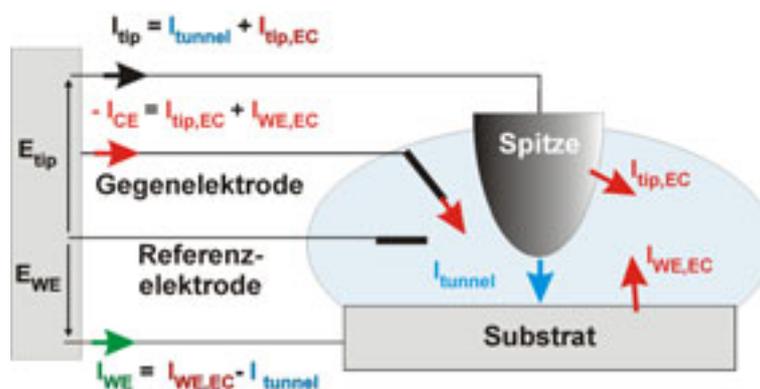


Abb. 2.39: Schematische Darstellung der fließenden Ströme in einer elektrochemischen STM-Zelle.

### 2.5.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

Für das Verständnis der nachfolgend beschriebenen Verfahren soll an dieser Stelle auf die zyklische Voltammetrie eingegangen werden.

Elektrochemische Reaktionen laufen in Abhängigkeit des angelegten Elektrodenpotentials ab. Wird das Elektrodenpotential mit einer konstanten Geschwindigkeit  $|dE_{WE}/dt|$  variiert und der Elektrodenstrom aufgenommen, erhält man eine systemspezifische Strom/Spannungs-Kennlinie (vgl. z.B. Abschnitt 5.3.2). Aus dieser Strom/Spannungs-Kennlinie kann auf die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche geschlossen werden. Die Größe des gemessenen Stroms variiert dabei mit der Fläche der Elektrode und der Änderungsgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials, da gemäß den ablaufenden Reaktionen eine entsprechende Ladung umgesetzt werden muss.

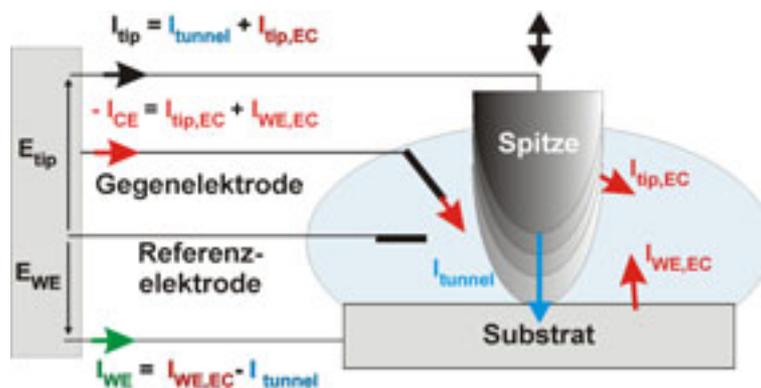
Die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht  $C_d$  wird dabei ebenfalls umgeladen [48].

$$i_c = \frac{dQ(E_{WE})}{dt} = \frac{\delta Q}{\delta E_{WE}} \cdot \frac{dE_{WE}}{dt} = C_d \frac{dE_{WE}}{dt} \quad \text{Gl. 2-19}$$

Befindet sich eine Elektrode im Gleichgewicht und fließt kein Faradaystrom, kann die differentielle Doppelschichtkapazität  $C_d$  aus der Potentialänderungsgeschwindigkeit  $|dE_{WE}/dt|$  und dem gemessenen konstanten Elektrodenstrom  $i_c$  bestimmt werden. Anhand der dargestellten Beziehung und typischer Doppelschichtkapazitäten für atomar glatte Metalloberflächen von  $5 - 50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  ist ersichtlich, dass mit zunehmender Änderungsgeschwindigkeit  $|dE_{WE}/dt|$  der Umladestrom  $i_c$  in den Größenbereich der Faradayströme ansteigt [48].

### 2.5.2 Distanz-Tunnel-Spektroskopie (DTS)

Wird bei konstanten Elektrodenpotentialen  $E_{WE}$  und  $E_{tip}$  der Abstand zwischen Spitze und Substratoberfläche variiert, kann in Abhängigkeit des Abstands der Strom  $I_{tunnel}$  zwischen Spitze und Substrat gemessen werden (Abb. 2.40). Aufgrund der konstanten Elektrodenpotentiale  $E_{WE}$  und  $E_{tip}$  entspricht die gemessene Änderung im Spitzen- bzw. Substratstrom direkt der Tunnelstromänderung  $I_{tunnel}$ .



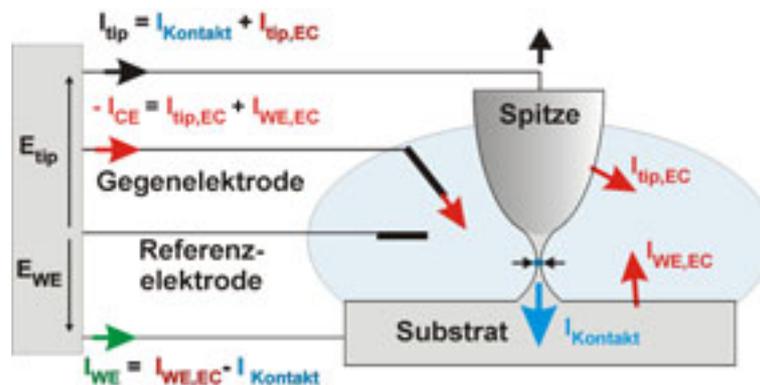
Aus  $E_{WE} = \text{konstant}$  folgt  $I_{WE,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{WE} \sim -I_{tunnel}$   
 und  $E_{tip} = \text{konstant}$  und  $I_{tip,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{tip} \sim I_{tunnel}$

Abb. 2.40: Schematische Darstellung der Distanz-Tunnel-Spektroskopie (DTS).

Hinsichtlich der gemessenen Ströme können unterschiedliche Bereiche in Abhängigkeit des Abstands zwischen Spitze und Substrat definiert werden (vgl. Kapitel 4).

Im Faradaybereich wird der gemessene Strom ausschließlich vom elektrochemischen Strom bestimmt, da durch den großen Abstand zwischen Spitze und Elektrodenoberfläche kein Tunneln von Elektronen beobachtet werden kann. Wird die Spitze angenähert, nimmt der Elektronentunnelstrom bis zum Kontaktbereich exponentiell zu. Trifft die Spitze auf die Oberfläche, bildet sich ein Kontakt mit einer Leitfähigkeit im Größenbereich eines Leitfähigkeitsquantums  $G_0$ .

Bestehen Spitze und Substrat aus dem gleichen Metall, können im Kontaktbereich definierte Messungen zur Leitfähigkeit atomarer Kontakte durchgeführt werden (Abb. 2.41) [121, 122, 123]. Dazu wird die Spitze zunächst mit dem Substrat kontaktiert und bei anschließendem Zurückziehen schnürt sich der gebildete Kontakt ein. Bei angelegter Biasspannung kann der Strom durch den atomaren Querschnitt vermessen werden [124, 125].



Aus  $E_{WE} = \text{konstant}$  folgt  $I_{WE,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{WE} \sim -I_{\text{Kontakt}}$   
 und  $E_{\text{tip}} = \text{konstant}$  und  $I_{\text{tip},EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{\text{tip}} \sim I_{\text{Kontakt}}$

Abb. 2.41: Schematische Darstellung der Erzeugung eines atomaren Kontakts zwischen Spitze und Substrat.

### 2.5.3 Spannungs-Tunnel-Spektroskopie (VTS)

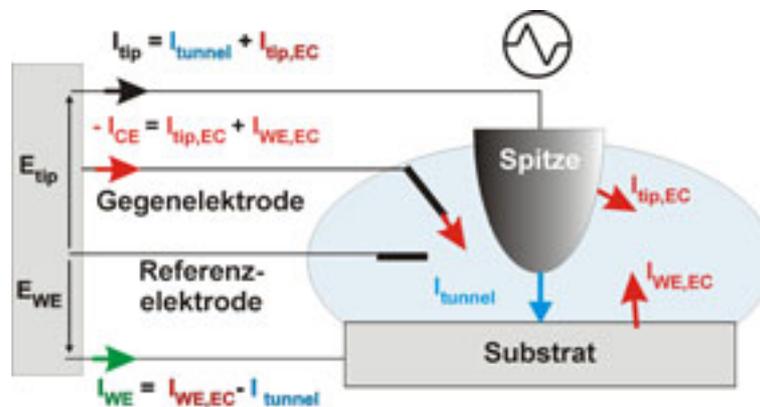
Im Vakuum enthält der Tunnelstrom genaue Informationen über die energetischen Zustände der zu charakterisierenden Oberfläche. Dabei wird die Biasspannung zwischen Oberfläche und Spitze variiert und der Tunnelstrom gemessen. Der Messaufbau entspricht dabei einer 2-Pol-Anordnung. In der Elektrochemie müssen zusätzlich die elektrochemischen Elektrodenströme  $I_{WE,EC}$  und  $I_{\text{tip},EC}$  berücksichtigt

werden, da aufgrund des thermischen Drift eine schnelle Änderung der Biasspannung  $|dU_{Bias}/dt| > 100\text{Vs}^{-1}$  erforderlich ist.

Es gibt zwei Möglichkeiten die Änderung des Tunnelstroms zu messen:

- 1.) Wird das Spitzenpotential  $E_{tip}$  variiert, führt die Potentialänderungsgeschwindigkeit zu einem hohen kapazitiven Umladestrom an der Spitze (Abb. 2.42 (I)). Die Tunnelstromänderung kann am Substrat direkt gemessen werden.
- 2.) Bei variierendem Substratpotential  $E_{WE}$  fließt ein hoher kapazitiver Strom am Substrat (Abb. 2.42 (II)). Die Tunnelstromänderung  $I_{tunnel}$  kann indessen an der Spitze gemessen werden.

Werden beide Möglichkeiten verglichen, zeigt sich, dass bei Messung der Stromänderung an der STM-Spitze das Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund der geringeren freien Spitzenfläche ( $A_{tip} \approx 10^{-7}\text{cm}^2$ ) wesentlich günstiger ist, als bei der Messung der Tunnelstromänderung an der Substratelektrode ( $A_{WE} \geq 10^{-2}\text{cm}^2$ ).



- (I) Aus  $E_{WE} = \text{konstant}$  folgt  $I_{WE,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{WE} \sim -I_{tunnel}$   
 und  $E_{tip} \neq \text{konstant}$  und  $I_{tip,EC} \neq \text{konstant} \rightarrow I_{tip} = I_{tunnel} + I_{tip,EC}$   
 mit  $I_{tip,EC} \gg I_{tunnel}$
- (II) Aus  $E_{WE} \neq \text{konstant}$  folgt  $I_{WE,EC} \neq \text{konstant} \rightarrow I_{WE} = I_{WE,EC} - I_{tunnel}$   
 und  $E_{tip} = \text{konstant}$  und  $I_{tip,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{tip} \sim I_{tunnel}$   
 mit  $I_{WE,EC} \gg I_{tunnel}$

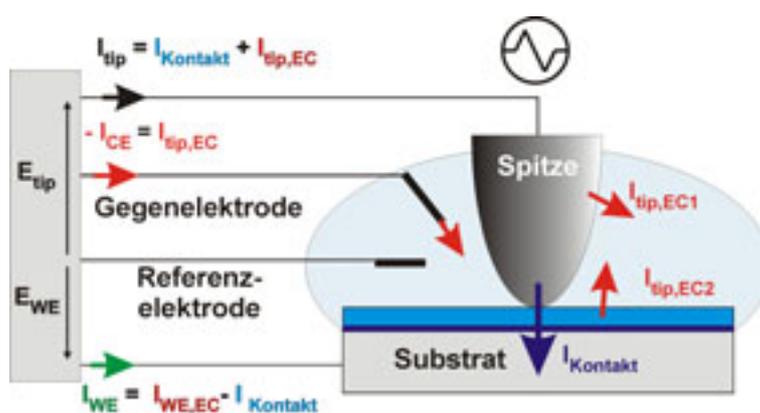
Abb. 2.42: Schematische Darstellung der Spannungs-Tunnel-Spektroskopie (VTS) im elektrochemischen Umfeld.

Existieren jedoch elektrochemisch erzeugte Nanostrukturen auf der Substratoberfläche, schließen diese häufig eine Variation des Substratpotentials aus Stabilitätsgründen aus.

### 2.5.4 Kontakt-Spektroskopie (CS)

Neben den Informationen, die aus VTS und DTS gewonnen werden können, ist es auch möglich, den Kontakt zwischen  $iD$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) Metallstruktur und Unterlage zu charakterisieren [126]. Dazu wird die Struktur mit der STM-Spitze kontaktiert. Anschließend kann durch Variation der Biasspannung der Strom  $I_{Kontakt}$  an Spitze und Substrat gemessen werden, welcher das Verhalten des Struktur/Oberfläche-Kontakts beschreibt.

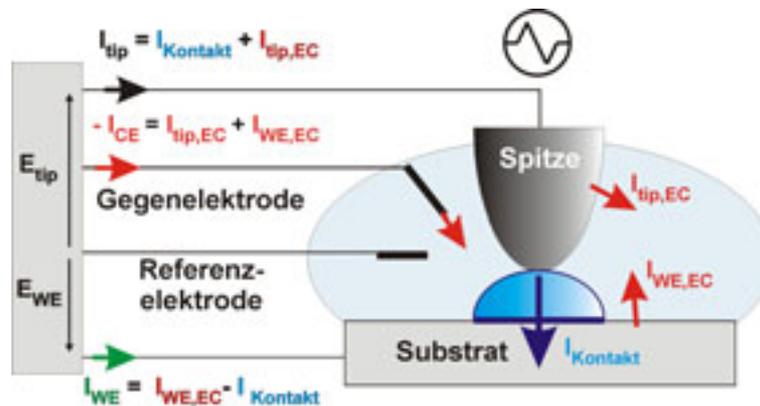
Bei vollständiger Bedeckung der Substratelektrode kann die Stromänderung  $I_{Kontakt}$  bei Variation des Substratpotentials  $E_{WE}$  am Substrat und an der Spitze gemessen werden (vgl. Kapitel 5) (Abb. 2.43). Das Potential des Metallfilms wird dabei durch die Kontaktierung mit der STM-Spitze auf das Spitzenpotential adjustiert. Dementsprechend übernimmt die Spitzenelektrode den Faradaystrom  $I_{tip,EC2}$  des Metallfilms. Liegt das Substratpotential  $E_{WE}$  auf Spitzenpotential  $E_{tip}$ , fließt über den Kontakt kein Strom. Entsprechend kann dieser Sachverhalt zur Überprüfung der vollständigen Substratbedeckung verwendet werden.



Aus  $E_{WE} \neq \text{konstant}$  folgt  $I_{tip,EC} = \text{konstant}$   $\rightarrow I_{WE} = -I_{Kontakt}$   
 und  $E_{tip} = \text{konstant}$  ( $I_{WE,EC} = 0$ )  $\rightarrow I_{tip} \sim I_{Kontakt}$

Abb. 2.43: Schematische Darstellung der Kontakt-Spektroskopie (CS) bei vollständiger Bedeckung des Substrats mit einem 3D System.

Soll diese Messung auf elektrochemisch erzeugte Metallstrukturen angewendet werden, ist aufgrund des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses die Variation des Substratpotentials  $E_{WE}$  zu bevorzugen (vgl. Abschnitt 2.5.3 und Kapitel 7) und der Kontaktstrom  $I_{Kontakt}$  an der STM-Spitze zu messen. Eine Variation des Spitzenpotentials ist aus Stabilitätsgründen nur bedingt anwendbar.



Aus  $E_{WE} \neq \text{konstant}$  folgt  $I_{WE,EC} \neq \text{konstant} \rightarrow I_{WE} = I_{WE,EC} - I_{Kontakt}$   
 und  $E_{tip} = \text{konstant}$  und  $I_{tip,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{tip} \sim I_{Kontakt}$

Abb. 2.44: Schematische Darstellung der Kontakt-Spektroskopie (CS) an einer niederdimensionalen Metallstruktur.

Die Kontakt-Spektroskopie kann auch zur Strom/Spannungs-Charakterisierung von atomaren Punktkontakten eingesetzt werden (Abb. 2.45). Dabei wird die Spitze, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, mit der Oberfläche in Kontakt gebracht und bei entsprechender Ausbildung eines Punktkontakts wird die Biasspannung variiert (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die elektrischen Bedingungen gleichen denen der VTS (vgl. Abschnitt 2.5.3).

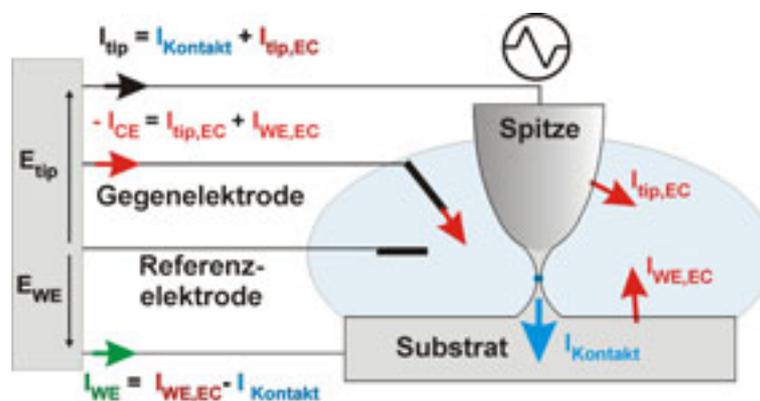


Abb. 2.45: Schematische Darstellung der Kontakt-Spektroskopie (CS) an einem Punktkontakt.

### 2.5.5 Charakterisierung niederdimensionaler Strukturen

Die elektrochemischen Eigenschaften von  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Strukturen können durch Differenzmessungen abgeleitet werden. Dazu wird das Substratpotential auf ein bestimmtes Potential eingeregelt, um eine gewünschte Reaktion an der Substratoberfläche und der Struktur hervorzurufen. Bei den anschließenden Messungen ist die Spitze so positioniert, dass sich die Doppelschichten nicht überlappen und die Reaktionsprodukte der Substratreaktion zur Spitze diffundieren können. Das Spitzenpotential  $E_{tip}$  ist dabei derart adjustiert, dass die Gegenreaktion zur initiierten Reaktion an der Spitze abläuft. Im ersten Durchlauf (Abb. 2.46 (I)) wird der Strom  $I_{tip,EC,I}$  über der freien Substratoberfläche gemessen. Im zweiten Durchlauf wird der Gegenreaktionsstrom  $I_{tip,EC,II}$  über der Struktur aufgenommen. Aus dem Vergleich der gemessenen Ströme kann auf das Verhalten der niederdimensionalen Struktur geschlossen werden [115].

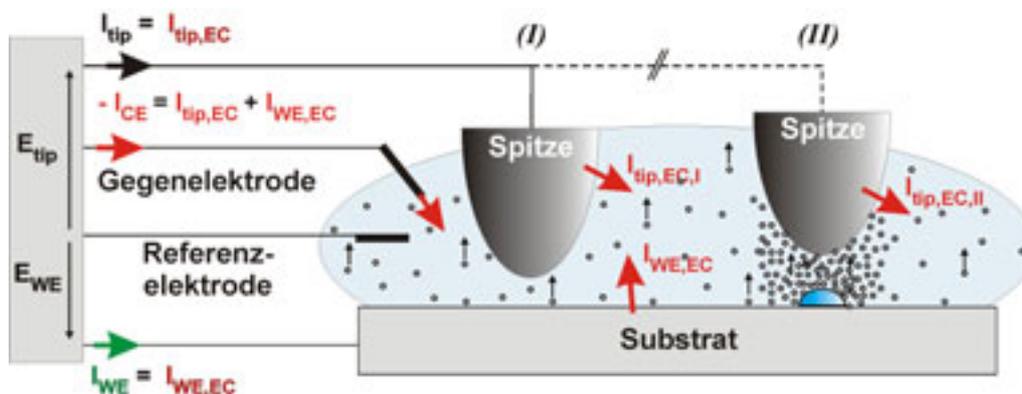


Abb. 2.46: Schematische Darstellung der Reaktivitätsmessung an  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Strukturen.

### 3 Experimenteller Aufbau und Präparation

Neben dem Aufbau und der Funktionalität der Messinstrumente nimmt die Präparation der Proben eine bedeutende Stellung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Untersuchungsergebnisse ein. In diesem Kapitel sollen der Aufbau des Raster-Sonden-Mikroskop-Messplatzes und die angewandten Präparationsverfahren detailliert beschrieben werden.

#### 3.1 Der Messaufbau

Der Messaufbau des elektrochemischen Raster-Sonden-Mikroskops besteht im Wesentlichen aus: Bipotentiostat, Raster-Tunnel-Mikroskop, Datenerfassung, Potentialformung und Depositionssteuerung (Abb. 3.1).

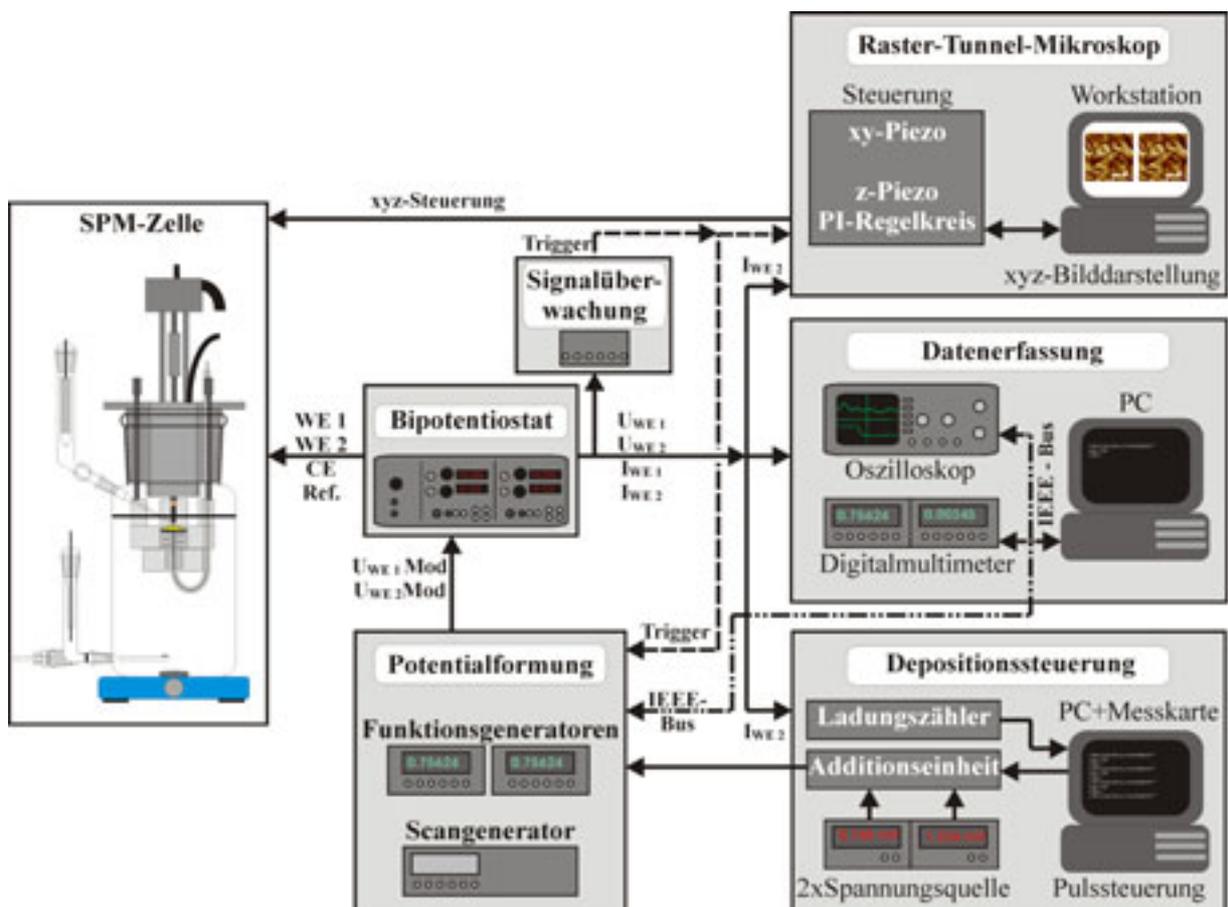


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Von zentraler Bedeutung ist dabei der in Karlsruhe entwickelter Bipotentiostat, welcher die Potentiale der elektrochemischen STM-Zelle steuert. Neben den Anschlüssen für Referenz- und Gegenelektrode können zwei Arbeitselektroden (Spitze und Substrat) angeschlossen werden, wobei die Arbeitselektrodenpotentiale, die Bandbreite und die Strombereiche manuell einzustellen sind. Zwei Additionseingänge je Arbeitselektrode ( $U_{WEi,Mod}$ ) erlauben die Elektrodenpotentiale unabhängig voneinander mit einer 3dB-Bandbreite  $> 1$  MHz zu modulieren. Im Gegensatz zu kommerziellen EC-STM-Einheiten können dadurch konventionelle elektrochemische Messverfahren im STM angewendet werden. Die Elektrodenpotentiale ( $U_{WEi}$ ) und Elektrodenströme ( $I_{WEi}$ ) der beiden Arbeitselektrodenkanäle stehen wahlweise an galvanisch isolierten oder unisolierten Ausgängen zur Verfügung.

Von dem Bipotentiostaten wird der Tunnelstrom (Abb. 3.1  $I_{WE2}$ ) galvanisch getrennt an die Steuereinheit eines Raster-Sonden-Mikroskops (Nanoscope E, Digital Instruments, Santa Barbara, Cal. USA) weitergeleitet, welche die Spitzenbewegung in x,y,z-Richtung regelt. Entsprechend wird diese Steuereinheit auch zur Speicherung und zur Verarbeitung der topographischen Informationen aus den STM-Messungen verwendet (Abb. 2.10).

Die in der Steuerungssoftware implementierte Script-Sprache erlaubt, externe Aktionen über zwei Signalausgänge und einen Signaleingang mit der Position der STM-Spitze während einer Messung zu synchronisieren. Mit Hilfe der programmierbaren Signalausgänge können neben Triggersignalen auch Spannungen auf die Modulationseingänge der Elektrodenpotentiale des Bipotentiostaten ausgegeben werden.

Für die Speicherung von Strom- und Spannungsverläufen stehen zwei Messsysteme zur Verfügung. Messungen im Zeitbereich  $t < 1$  s können mit einem digitalen 4-Kanal Speicheroszilloskop (Tektronix TDS420A) aufgezeichnet werden. Die gespeicherten Daten werden anschließend von einem Messrechner über die IEEE488/2 Schnittstelle ausgelesen. Je nach Samplingrate (max. 100 MS/s) und Messdauer steht bei einer Speichertiefe von 120 kbyte/Kanal eine maximale Auflösung von 13 bit im Amplitudenbereich zur Verfügung. Die Messung von Vorgängen im Zeitbereich  $t > 1$  s erfolgt direkt mit einem Messrechner, welcher wiederum über eine IEEE488/2 Schnittstelle mit zwei Digital-Multimeter (Agilent 34410) verbunden ist. So gewonnene Strom/Spannung-Datenpaare werden mittels einer Zeitgeberkarte

(CTMA05, Keithley) verglichen und nur abgespeichert, wenn die Zeitdifferenz der Erfassung  $< 1$  ms ist. Die mit beiden Systemen erfassten Messdaten wurden anschließend auf Microsoft Windows Computer überspielt und mit kommerziell erhältlichen Datenanalyseprogrammen ausgewertet.

Zur Generation beliebiger Potentialverläufe stehen ebenfalls zwei Geräte zur Verfügung. Zyklische Voltammetrie wird mit Hilfe eines Spannungsrampengenerators (PG 284, HEKA) durchgeführt, welcher an die Modulationseingänge des Bipotentiostaten angeschlossen ist. Bei Messungen mit Anstiegszeiten  $t < 1$  s kommt ein Funktionsgenerator (AGILENT 33120) zum Einsatz, der mit einer maximalen Bandbreite von 15 MHz und einer Amplitudenauflösung von 12 bit Spannungsformen ausgibt. Zur Erzeugung beliebiger Spannungsformen können ASCII-Datensätze über die IEEE488/2-Schnittstelle in den Speicher des Funktionsgenerators geladen werden.

Um nach zeitlich nicht synchronen Messereignissen weitere Aktionen (vgl. Abschnitt 4.2.3) auszuführen, kann eine Signalüberwachungseinheit an die Strom- und Spannungsausgänge des Bipotentiostaten angeschlossen werden. Die Überwachung der Ausgänge erlaubt, bei Über- oder Unterschreiten eines vorgegebenen Wertes, ein verzögertes Triggersignal auszugeben. Dabei ist die Rückhaltezeit im Bereich  $10^{-4} < t < 10^0$  s einzustellen.

Zur gezielten Erzeugung von Metallclustern nach der lokalisierten elektrochemischen Deposition (Abschnitt 2.4.4) steht eine Depositionssteuerung zur Verfügung. Zunächst triggert der Pulssteuercomputer eine Additionseinheit, um das Potential eines von zwei Netzgeräten (Agilent 3615) auf den Modulationseingang des Spitzenpotentials zu schalten. Anschließend kontrolliert ein Ladungszähler die umgesetzte kathodische Ladung an der Spitze und triggert bei Erreichen einer voreingestellten Ladung den Pulssteuercomputer. Dieser wiederum schaltet die Additionseinheit, wodurch das Potential des zweiten Netzgeräts (Agilent 3615) auf den Modulationseingang des Spitzenpotentials angelegt wird.

Um die Potentiale unter definierten elektrochemischen Umgebungsbedingungen an die Elektroden anzulegen, wurde in unserer Arbeitsgruppe eine eigene elektrochemische Zelle entwickelt. Zuvor soll jedoch kurz der ebenfalls entwickelte STM-Scanner vorgestellt werden.

### 3.2 Der STM-Scanner

Um die STM-Spitze in gewünschter Weise zu positionieren werden Piezokeramiken eingesetzt, welche ihre Länge linear zur angelegten Spannung ändern. Durch präzise Längenänderungen bis in den Größenbereich einiger zehntel Nanometer eignen sich Piezoelemente in Kombination mit einem Vorverstärker, kurz Scanner, zur Steuerung der STM-Spitze. Wegen möglichst niedrigen Produktionskosten werden bei kommerziell erhältlichen Scannern in der Qualität minderwertige Piezokeramiken und Vorverstärker verwendet.

Der im Folgenden vorgestellte Scanner wurde in Kooperation mit P. Hugelmann entwickelt [91]. Der bedeutendste Ansatz ist der modulare Aufbau (Abb. 3.2), wodurch die Vorverstärkerplatine und die Piezokeramik problemlos an die jeweilige Messung angepasst bzw. gereinigt werden können. Der Scanner selbst ist vorwiegend aus Edelstahl, nichtleitende Teile aus Makor gefertigt. Die einzelnen Komponenten sind dabei über Schraubverbindungen miteinander verbunden, wobei Deckel und Boden zum Gehäuse durch Vitondichtringe vollständig hermetisch abgeschlossen werden.

Als Piezokeramik wurde ein 8-Elektroden-Piezoelement mit einem Außendurchmesser von 20 mm verwendet (PI Ceramic). Ein relativ großer Innendurchmesser erlaubt so die Verwendung von rauscharmen, metallgeschirmten Operationsverstärkern auf der Vorverstärkerplatine.

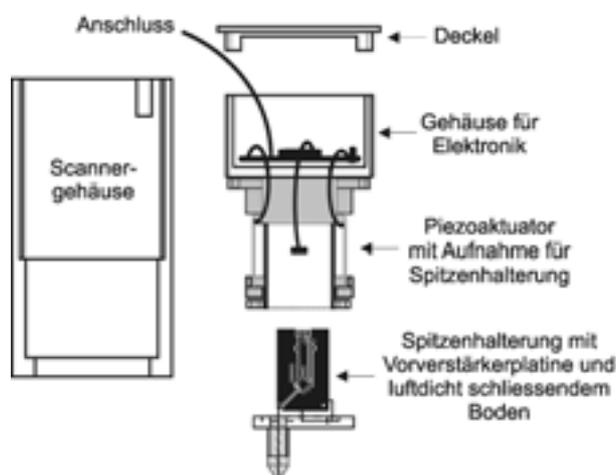


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des entwickelten STM Scanners.

Die Kombination aus hochwertigen 8-Elektroden-Piezokeramiken und metallgeschirmten Operationsverstärkern konnte größtenteils die Unzulänglichkeiten kommerziell erhältlicher Scanner reduzieren oder ganz beseitigen. Abschließend wurden die spezifischen x,y-Parameter des Scanners mit Hilfe eines Kalibrationsgitters bestimmt. Die z-Parameter konnten aus vermessenen atomaren Goldstufen bestimmt werden. Der genaue Aufbau von Scanner und Vorverstärkerplatine sowie deren Charakterisierung kann der Dissertation von P. Hugelmann entnommen werden [91]. Mit einer Auswahl an verschiedenen Vorverstärkerplatinen konnte ein Strommessbereich von  $10^{-14}$  -  $10^{-1}$  A abgedeckt werden.

### 3.3 Die elektrochemische Messumgebung

Hinsichtlich definierter Randbedingungen eignen sich kommerziell erhältliche elektrochemische STM-Zellen nur sehr bedingt für definierte Untersuchungen. Neben der Forderung nach Sauerstofffreiheit im Elektrolyten und der anschließenden Atomsphäre ist die Sicht auf die Probe in kommerziellen Geräten meist nur sehr eingeschränkt möglich. Weiterhin verdunstet das geringe Zellvolumen ( $V \approx 0,2$  ml) bei Experimentierzeiten von einigen Stunden, wobei die Elektrolytkonzentrationen entsprechend ansteigen. Hinzukommt, dass die üblichen Abmessungen (Zellvolumen  $V \approx 0,2$  ml !) nur kleine Abstände zwischen den einzelnen Elektroden erlauben, wodurch eine gegenseitige Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesen Gründen wurde die im folgenden Abschnitt vorgestellte elektrochemische STM-Zelle entwickelt.

#### 3.3.1 Die elektrochemische STM-Zelle

Die Zelle ist aus drei Einheiten, dem Glaskörper, der STM-Basis und der Substrathalterung aufgebaut. Der Glaskörper und alle anderen Glasteile, soweit nicht kommerziell erhältlich, wurden aus reinem Quarzglas oder Borosilcatglas angefertigt. Die Zelle besitzt ein Elektrolytvolumen von  $V \approx 400$  ml. Der Anschluss der Gegenelektrode ist in möglichst großem Abstand von den Arbeitselektroden dicht über dem Zellboden angebracht. Über einen Flansch und ein separates Führungsrohr wird die Gegenelektrode an der Glaszelle fixiert. Im Führungsrohr verhindert eine integrierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fritte das Zurückspülen von Reaktionsprodukten in den Zellraum. Der Abgriff des Elektrolytpotentials erfolgt über eine Lugginkapillare nahe der

Arbeitselektroden, welche durch einen Flansch in der Zellwand von außen befestigt werden kann. Als Referenzelektrode, platziert am Ende der Lugginkapillare, kamen Standard-Calomel-Elektroden (B3510, Schott) zum Einsatz. Die Referenzelektrode ist über ein Teflonküken im Referenzelektrodenhalter vom restlichen Elektrolyt abgetrennt, um eine Kontamination des Zellraumes mit Inhaltstoffen der Referenzelektrode zu vermeiden.

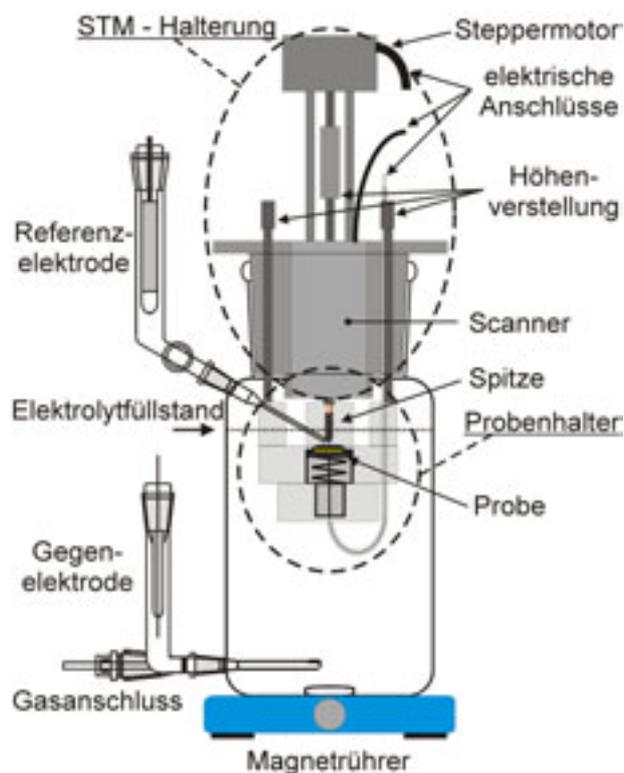


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der entwickelten elektrochemischen STM-Zelle.

Über dem Zellboden befindet sich ein weiterer Flansch, durch den eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Entgasfritte in die Zelle eingeführt werden kann. Ein Teflonrührfisch in Kombination mit einem Magnetrührer sorgen während der Einleitung von hochreinem Stickstoff für eine kontinuierliche Durchmischung des Elektrolyten, wodurch der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff schneller entfernt werden kann [91]. Um die Zelle hermetisch abzuschließen, kann das eingeleitete Gas über einen Gärspund entweichen.

Zur Verwendung als elektrochemische STM-Zelle ist es möglich, eine komplette STM-Basis mit Probenhalterung und Scanneraufnahme durch einen Normschliff-Flansch von oben in der Zelle zu platzieren (Abb. 3.3). Die STM-Basis besteht aus rostfreiem Edelstahl. Der STM-Scanner wird durch die Scanneraufnahmen mittig über der Probe positioniert, wobei drei Feingewindeschrauben eine Grobannäherung der

Probenoberfläche an die STM-Spitze ermöglichen. Die Feinannäherung über eine der drei Feingewindeschrauben wird von einem Steppermotor übernommen, welcher von der STM-Elektronik angesteuert wird. Der Aufbau der Zelle in Kombination mit dem STM-Scanner erlaubt einen hermetischen Abschluss des Elektrolytraums.

Der Probenhalter besteht vollständig aus säurebeständigem Teflon, wobei eine Probe durch einen Schraubmechanismus derart fixiert wird, dass nur ein Teil der Probenoberfläche von außen zugänglich ist. Bei befestigtem Halter ist die kreisförmige Öffnung in der Oberfläche direkt unterhalb der STM-Spitze positioniert. Verschiedene auswechselbare Tefloneinsätze erlauben die freie Probenoberfläche im Bereich  $A \approx 0,02 - 3 \text{ cm}^2$  zu variieren. Die Kontaktierung der Probe über ein Metallplättchen wird aus dem Probenhalter durch einen dünnen Teflonschlauch herausgeführt und an eine Durchführung der STM-Basis angeschlossen.

Der Zusammenbau der Zelle gestaltete sich wie folgt:

Nach der Präparation von Spitze und Substrat (vgl. Abschnitt 3.4 und 3.5) wird die Spitze am Scanner und das Substrat im Probenhalter befestigt. Zunächst wird der Teflonhalter an der STM-Basis fixiert, gefolgt vom STM-Scanner. Fertig montiert, wird die gesamte STM-Basis in die aufgebaute elektrochemische Zelle eingesetzt und angeschlossen. Anschließend wird entgaster Elektrolyt unter Potentialkontrolle bis zur Bedeckung der Substratoberfläche in die Zelle eingefüllt. Vor und während der Experimente kann der Elektrolyt weiterhin mit Stickstoff oder Argon gespült werden.

### 3.3.2 Reinigung und Sauerstoff

Die Reinheit der elektrochemischen Umgebung kann, bei Verwendung reiner Substanzen, mit einem Druck von  $p \approx 5 \cdot 10^{-10}$  mbar in einer Vakuumkammer verglichen werden [127]. Zur Reinigung wurden alle Gegenstände in Berührung mit dem Elektrolyten (Zelle, Elektroden, Probenhalter, Dichtungsringe, Teflonpinzetten, Pipetierspitzen und Präparationsgläser) über Nacht in Caroscher Säure (1 Teil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) aufbewahrt. Vor jedem Experiment wurden die benötigten Gegenstände mit 3-fach destilliertem Wasser mehrmals gründlich gespült. Gegenstände in direkter Berührung mit den Elektroden wurden zusätzlich in 3-fach destilliertem Wasser gekocht. Bis zum Experiment wurden die gereinigten Gegenstände in hermetisch abgeschlossenen Wägegläsern untergebracht, welche mit 3-fach destilliertem Wasser

gefüllt waren. Nach der Durchführung eines Experiments wurden die verwendeten Gegenstände erneut in die Reinigungslösung eingelegt.

Hinsichtlich unerwünschter Inhaltsstoffe stellt gelöster Sauerstoff im Elektrolyten ebenfalls eine Verunreinigung dar. Die Konstruktion der elektrochemischen Zelle erlaubt, den Sauerstoff unter Potentialkontrolle vor und während der Messungen durch Spülen des Elektrolyts mit Stickstoff oder Argon zu entfernen. Parallel durchgeführte Untersuchungen von P. Hugelmann mit einem in die Zelle integrierten Sauerstoffsensoren (Orbisphere) kamen zu dem Ergebnis, dass der hermetische Abschluss der Zelle die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten über mehrere Tage unter 1% der Sättigungskonzentration stabilisiert [91]. Dabei entspricht dieser Wert der unteren Messbereichsgrenze des Sauerstoffsensors, wodurch der reale Sauerstoffgehalt der Lösung noch deutlich geringer ausfallen dürfte. Aus Referenzmessung konnte P. Hugelmann eine Relation zwischen gelöstem Sauerstoff und den Stromdichten in einem zyklischen Voltammogramm herstellen [91]. So kann der Sauerstoffgehalt des kationenfreien Elektrolyten *in situ* durch zyklische Voltammetrie bestimmt werden.

### 3.4 Die Spitzenpräparation

Der Präparation der Spitze wurde in der Vergangenheit relativ wenig Beachtung entgegengebracht. Das Hauptaugenmerk richtete sich bislang auf die Präparation der Arbeitselektrode. Ein Grund hierfür ist sicherlich, dass eine Spitze nur nach ihrem Abbildungsvermögen bewertet wurde, der Einsatz der Spitze als Nanoelektrode fand kaum Berücksichtigung.

Werden durch elektrochemisches Ätzen hergestellte Spitzen mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie und einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) charakterisiert, können in der Qualität deutliche Unterschiede zu Arbeitselektrodenoberflächen festgestellt werden [91]:

Verunreinigungen, anhaftende Ätzrückstände, Rückstände aus der Herstellung des Metalldrahts sowie undefinierte elektrochemische Bedingungen während der Herstellung resultieren häufig in einer rauhen und verschmutzten Spitzenoberfläche, welche dementsprechend ein sehr undefiniertes elektrochemisches Verhalten aufweist [91]. Die Reinheit in Kombination mit definierten elektrochemischen Ätzbedingungen sind deshalb Grundvoraussetzungen zur Herstellung elektrochemisch hochwertiger STM-Spitzen, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur lokalisierten Elektrodeposition

Anwendung finden. Im Rahmen der parallel angefertigten Doktorarbeit von P. Hugelmann wurden zu diesem Thema umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [91].

Um Oberflächen atomar aufzulösen werden häufig Wolframspitzen eingesetzt, da es trotz der großen Härte von Wolfram relativ einfach ist, scharfe Spitzen durch elektrochemisches Ätzen herzustellen [128, 129, 130, 131, 132, 133]. Unter Luftsauerstoff sind Wolframspitzen innerhalb weniger Sekundenbruchteile von einer Schicht Wolframoxid überzogen, die eine Metallabscheidung verhindert [134]. Neben Wolframspitzen werden überwiegend in zyanidhaltiger Lösung geätzte Platin/Iridium-Spitzen verwendet [135, 136].

In der vorliegenden Arbeit wurde Gold als Spitzenmaterial ausgewählt, da neben der Verwendung von reiner Salzsäure als Ätzlösung die Wasserstoffentwicklung im Vergleich zu Pt/Ir-Spitzen bei kathodischen Spitzenpotentialen geringer ausfällt [137].

Der Aufbau zur elektrochemischen Herstellung von Metallspitzen nach der Lamellentechnik besteht aus drei Elektroden (Abb. 3.4): der Ringelektrode aus Platin, welche die Lamelle der Ätzlösung hält, der Reinigungselektrode aus Platin, zum Entfernen der Ätzrückstände von der Ringelektrode und der mittig in der Ringelektrode platzierte Spitzendraht.

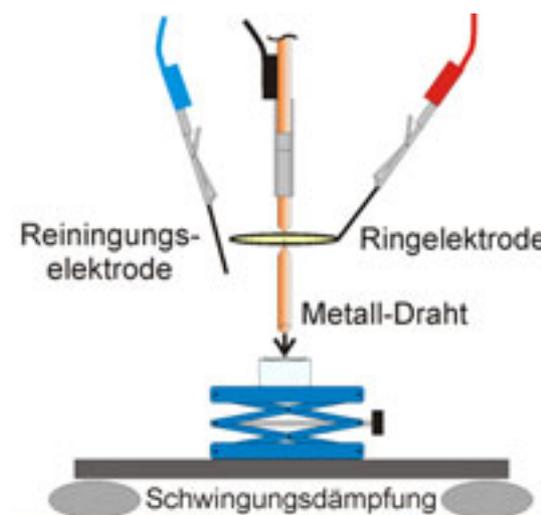


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Spitzenätzvorrichtung.

Zur Herstellung einer STM-Spitze wird zunächst durch kurzes Eintauchen der Ringelektrode, eine Lamelle der Ätzlösung ausgebildet. Anschließend wird zwischen

Spitzendraht und der Ringelektrode eine Spannung angelegt und der elektrochemische Ätzzvorgang wird gestartet. Bei dem verwendeten 0,25 mm starken Golddraht und 32%iger Salzsäure als Ätzlösung konnte nach etwa 3-8 min. bei einer Spannung von 1,7 V der abfallende Teil des Metalldrahts mit einer Teflonhalterung aufgefangen werden. Die Ättrückstände wurden umgehend mit heißem destilliertem Wasser entfernt. Als Spitzen fanden nur die abfallenden Drahtstücke Verwendung, da durch das Herabfallen ein abrupter Stopp des Ätzzvorgangs gewährleistet ist.

Um für die nötige Reinheit zu sorgen, wurde zum einen der Golddraht vor der Verwendung in Caroscher Säure gekocht und unter destilliertem Wasser abgespült. Zum anderen wurde die Ringelektrode durch alternierendes Polarisieren gegen die Reinigungselektrode in Salzsäure elektrochemisch gereinigt.

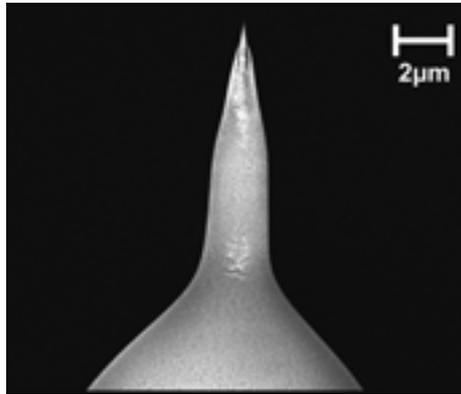


Abb. 3.5: Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme einer elektrochemisch geätzten Goldspitze bedeckt mit einer Isolierung aus Apiezonwachs.

Zur Reduzierung der elektrochemischen Hintergrundströme wurden die Metallspitzen mit Apiezonwachs bis auf eine minimale freie Fläche am Spitzenapex isoliert (Abb. 3.6) [138].

Dazu wurde zunächst eine geringe Menge Apiezonwachs auf einer temperaturgeregelten Lötspitze aufgeschmolzen, welche mit einer Nut versehen war. (Abb. 3.6 a). Anschließend wurde die zu isolierende Spitze mittels eines Mikromanipulators vorsichtig in der Nut adjustiert (Abb. 3.6 b) und soweit abgesenkt, bis die Spitze mit Wachs überdeckt war (Abb. 3.6 c und d). Nachdem die Spitze herausgefahren war, konnte sie abkühlen (Abb. 3.6 e). Während des Abkühlprozesses reißt das Apiezon aufgrund der Oberflächenspannung am Spitzenapex, wodurch das äußerste Spitzenende nicht mit Apiezon bedeckt ist.

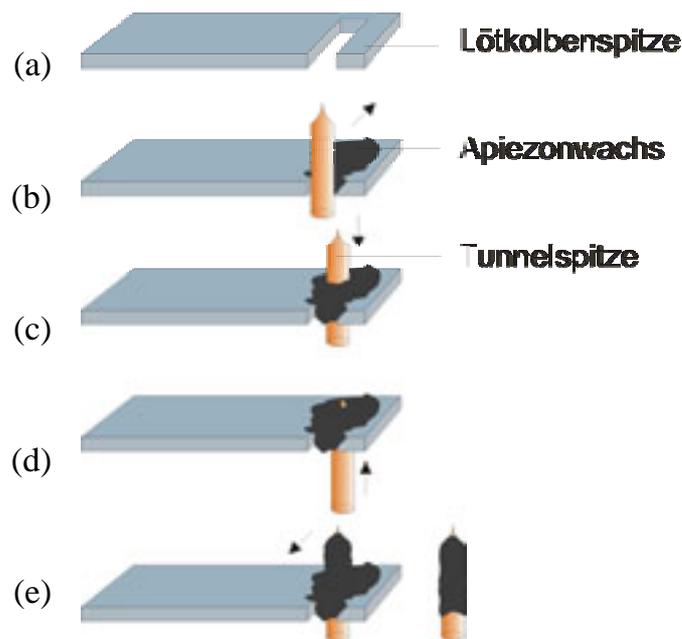


Abb. 3.6: Schematische Darstellung eines Spitzenisolationvorgangs mit Apiezonwachs.

Wie die Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)-Untersuchungen zeigten, konnten mit dem beschriebenen Herstellungs- und Isolations-Verfahren Goldspitzen reproduzierbarer Geometrie mit einem typischen Spitzenradius von  $< 30$  nm und einem elektrochemischen Hintergrundstrom im Doppelschichtbereich des Spitzenmaterials von  $< 10$  pA hergestellt werden (Abb. 3.5) [91].

### 3.5 Die Probenpräparation

Saubere, gut präparierte Elektrodenoberflächen sind Grundvoraussetzung, um Nanostrukturen unbeeinflusst von Oberflächeninhomogenitäten herzustellen und zu charakterisieren. In den vorliegenden Untersuchungen kamen deshalb ausschließlich Gold- und Siliziumeinkristalle mit (111) Oberflächenorientierung zum Einsatz.

#### 3.5.1 Die Goldoberfläche

Verwendet wurden Goldeinkristalle mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 6 mm. Gemäß der Schnittrichtung ist die Kristalloberfläche entlang der (111)-Kristallorientierung ausgerichtet. Um anhaftende Oxidverbindungen zu entfernen und atomar glatte Oberflächen herzustellen, wurden die Kristalle vor jedem Experiment 3 min. bei  $900^{\circ}\text{C}$  getempert und unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

Die Reinigung der Goldeinkristalle in konzentrierter Salpetersäure nach jedem Experiment löste eventuell angelagerte Fremdstoffe von der Oberfläche. Um organische Verunreinigung zu vermeiden wurden die Goldeinkristalle zwischen den Experimenten in Caroscher Säure aufbewahrt.

In die Oberfläche eindiffundierende Fremdatome verschlechtern mit zunehmender Anzahl von Experimenten die Qualität der Oberfläche. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Goldeinkristalle in regelmäßigen Abständen in einer Vakuumkammer mit Argon besputtert (Abb. 3.7). Dabei werden bei einer Spannung von ca. 1 kV zwischen einer Argon-Ionen-Kanone und dem Einkristall Fremdatome an der Goldoberfläche durch auftreffende Argon-Ionen herausgelöst. Der entstehende Konzentrationsgradient zwischen Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Elektrode resultiert in einer anhaltenden Diffusion von Fremdatomaten an die Oberfläche. Gleichzeitiges Heizen des Einkristalls durch „heiße Elektronen“ aus einer glühenden Wolframwendel beschleunigt diesen Vorgang. Bei einer Spannung von -800 V zwischen Wolframwendel und Einkristall erhitzen auftreffende Elektronen den Einkristall gleichmäßig auf 500 - 600°C.

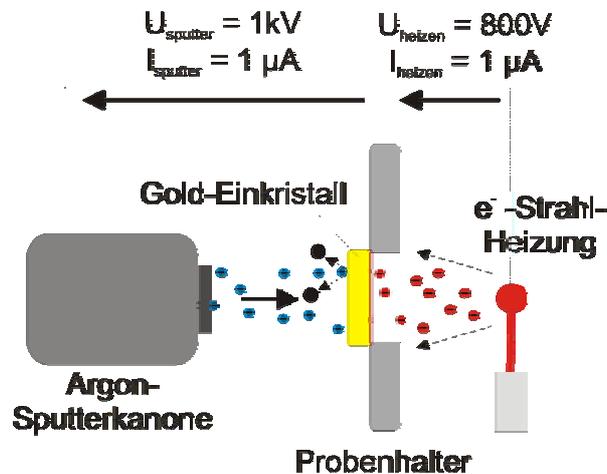


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion einer Sputteranlage.

Dieser Sputterprozess liefert nach 3-4 Tagen sehr saubere Au(111)-Einkristalloberflächen. Die in Abb. 3.8a dargestellte Goldoberfläche zeigt sehr große atomar glatte Terrassen aufgrund des so genannten „step-bunching“-Prozesses, welcher nur bei sehr reinen Goldeinkristalloberflächen durch Abkühlen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre nach dem Tempern beobachtet werden kann.

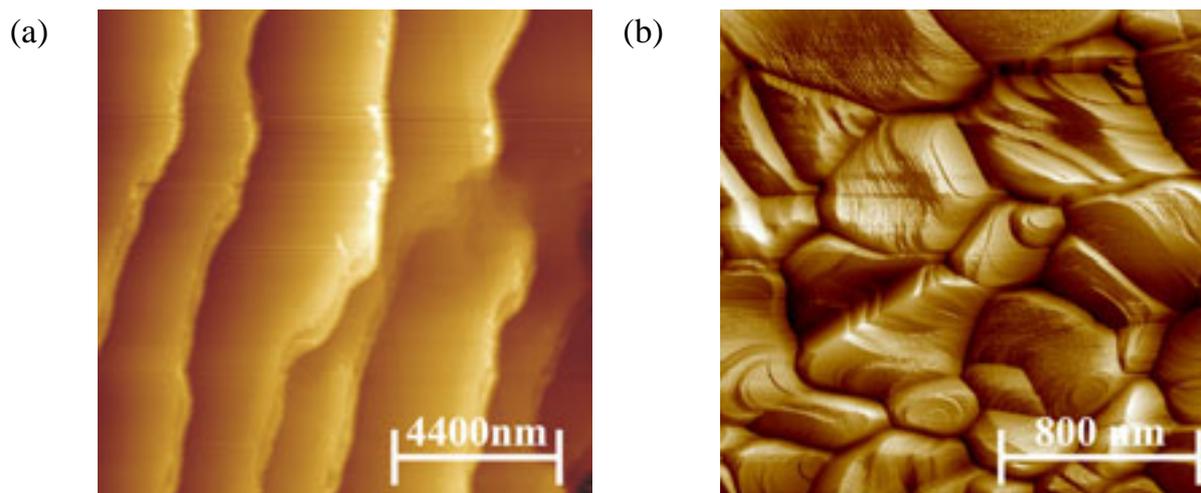


Abb. 3.8: (a) Getemperte Au(111)-Einkristalloberfläche nach dem Sputterprozess und (b) getemperte polykristalline Goldoberfläche mit (111)-Terrassen

((a):  $E_{Au} = +240 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +305 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 200 \text{ pA}$ ; Ele.:  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;

(b):  $E_{Au} = +208 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +296 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 100 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,02 \text{ M HClO}_4$ ).

Zum Test des Messaufbaus kamen auch Tempax-Plättchen zum Einsatz, auf die eine  $200 \text{ nm}$  dicke Goldschicht aufgedampft war. Zur Präparation wurden diese Plättchen für 2-3 min. mit der Substratunterseite Richtung Butangasflamme getempert. Die resultierenden Oberflächen zeigen eine polykristalline Struktur mit einer Tendenz, die energetisch günstige (111)-Oberflächenorientierung in den kristallinen Bereichen auszubilden (Abb. 3.8b). Durch den vorherrschenden polykristallinen Charakter sind diese Oberflächen jedoch nur bedingt für genaue Untersuchungen geeignet.

### 3.5.2 Die Siliziumoberfläche

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich einseitig polierte, Flatzone-gezogene Siliziumwafer verwendet, welche an der Oberfläche entlang der (111)-Kristallorientierung ausgerichtet waren. Die Fehlorientierungen an den Oberflächen betragen  $< 0,3^\circ$  (Siltronix, France) oder  $< 0,1^\circ$  (Wacker, Burghausen), wie aus STM-Messungen anhand der Stufendichte ermittelt werden konnte (Abb. 3.11). Zur Verwendung im STM wurden die Siliziumwafer vorher mit einem Diamantschneider in  $11 \times 11 \text{ mm}$  große Proben geschnitten. Beide Orientierungen waren mit  $n_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  Phosphor-Atomen dotiert, entsprechend einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 1 - 10 \text{ } \Omega\text{cm}$ .

Um atomar glatte Oberflächen zu präparieren, wurden die Siliziumproben zunächst nach der RCA Methode gereinigt [139]:

- 1.) Um hydrophobe und hydrophile Verschmutzungsrückstände aus der Produktion zu entfernen, wurden die Siliziumplättchen jeweils 5 min. in 99% p.A. Aceton und 99% p.A. Ethanol gereinigt.
- 2.) Organische Verunreinigungen sowie Metallverbindungen der Gruppen I/II konnten mit einem Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O} : (30\% \text{ig}) \text{H}_2\text{O}_2 : (27\% \text{ig}) \text{NH}_4\text{OH} = 5 : 1 : 1$  für 15 min. bei  $80^\circ\text{C}$  von den Siliziumplättchen entfernt werden [140].
- 3.) Schwermetallrückstände und Siliziumoberfläche wurden mit einem Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O} : (30\% \text{ig}) \text{H}_2\text{O}_2 : (32\% \text{ig}) \text{HCl} = 5 : 1 : 1$  bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  ebenfalls 5 min. lang gezielt thermisch oxidiert [140].

Zwischen den Reinigungsschritten verhinderte ein Spülen der Proben mit 3-fach destilliertem Wasser einen Übertrag der verschiedenen Lösungen. Nach dieser Reinigung konnten die oxidierten Siliziumsubstrate in einem hermetisch abgeschlossenen Quarzglas bei absoluter Dunkelheit in 3-fach destilliertem Wasser bis zur Verwendung gelagert werden.

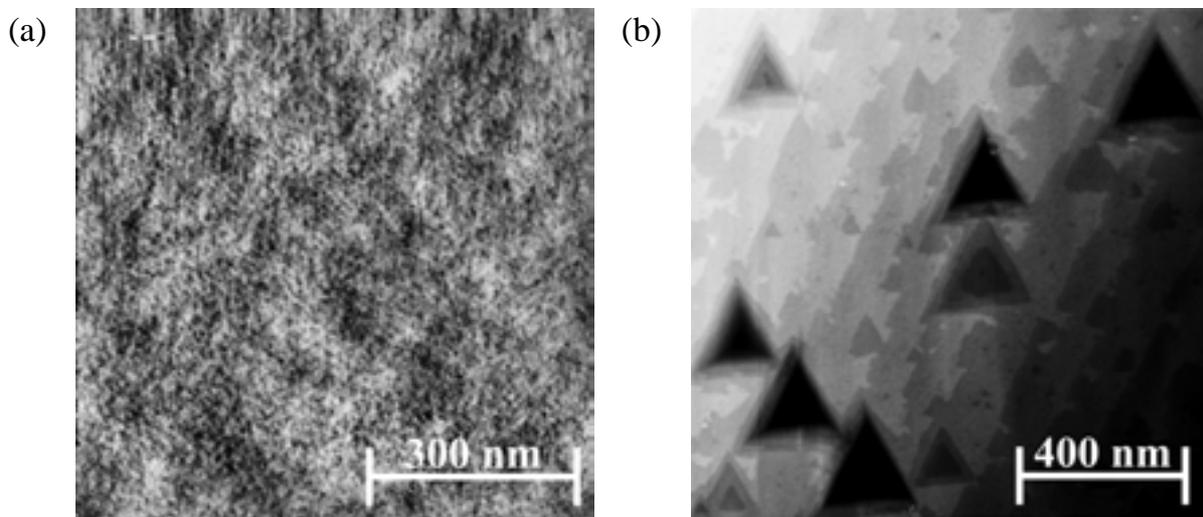


Abb. 3.9: *n*-Si(111):H-Oberfläche (a) nach dem Entfernen von thermisch erzeugtem Oxid mit 40%iger Fluorwasserstoffsäure und (b) nach dem Ätzen in sauerstoffhaltiger 40%iger  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung ((a):  $E_{\text{Si}} = -208 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +742 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 100 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4$ ; (b):  $E_{\text{Si}} = -188 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +650 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 76 \text{ pA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM HClO}_4$ ).

Vor Gebrauch wurde das Siliziumdioxid, gemäß  $\text{SiO}_2 + 6 \text{ HF} \rightarrow [\text{SiF}_6]^{2-}$  durch einminütiges Eintauchen in 40%ige Fluorwasserstoffsäure entfernt. Daraus resultieren atomar raue, oxidfreie, wasserstoffterminierte Oberflächen (Abb. 3.9a). An dieser Stelle sei

angemerkt, dass die Absättigung der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff die einzige Möglichkeit darstellt, gegen Luftsauerstoff stabile Oberflächen zu erzeugen [141]. Dies ist erforderlich, um eine Modifikation der Siliziumproben während des Einbaus in deren Halterung zu verhindern. Die Siliziumatome der Oberfläche weisen dabei mono-, di- und trihydrid-Terminierungen auf (Abb. 3.10) [142, 143, 144].

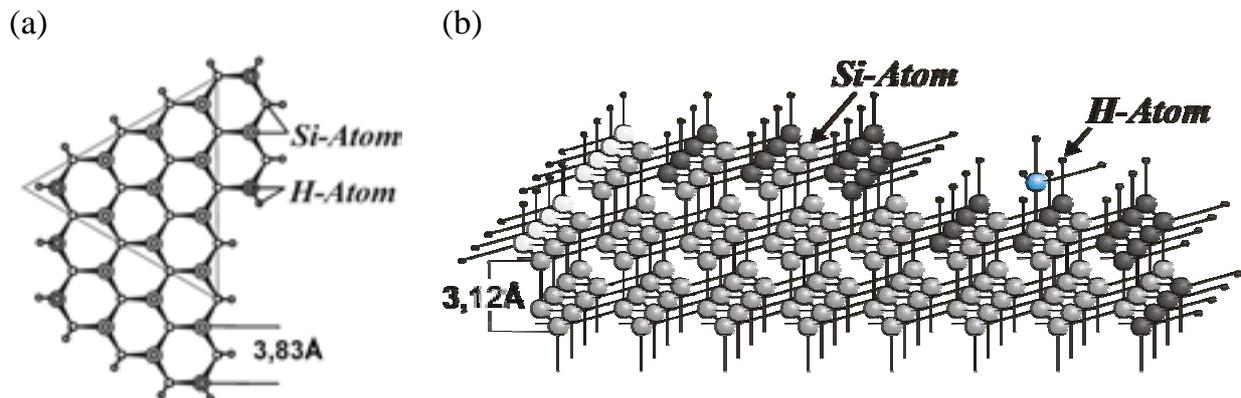


Abb. 3.10: (a): Schematische Darstellung der atomaren Struktur einer Si(111):H-Oberfläche mit den siliziumtypischen 60°-Winkeln. (b): Atomarer Aufbau der Si(111):H-Oberfläche mit mono- (schwarz), di- (weiß) und trihydridterminierten (blau) Si-Atomen. Eingezeichnet sind die Doppelstufenhöhe (b) und der Atomabstand (a) auf der 1x1-Si(111):H-Oberfläche.

Um eine definierte, atomar glatte Kristalloberfläche herzustellen, wurden die Substrate direkt nach dem Entfernen des thermischen Oxids für 3 min. in 40%iger  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung geätzt. Durch die unterschiedlichen Wasserstoffterminierungen der Siliziumoberflächenatome besitzen diese eine unterschiedliche Anzahl von Bindungen zu Nachbaratomen (Abb. 3.10). In der verwendeten Ammoniaklösung zeigen monohydridterminierte Siliziumatome, die drei Bindungen mit Nachbaratomen eingehen, die höchste chemische Stabilität. Di- und trihydridterminierte Siliziumatome bilden hingegen nur zwei bzw. eine Bindung zu Nachbaratomen aus und werden entsprechend bevorzugt geätzt. So kann erreicht werden, dass nur noch eine minimale Anzahl mehrfach wasserstoffabgesättigter Siliziumatome, und dementsprechend eine minimale Anzahl von Stufenkanten, an der Oberfläche des Siliziumeinkristalls vorhanden ist [142, 143, 144, 145].

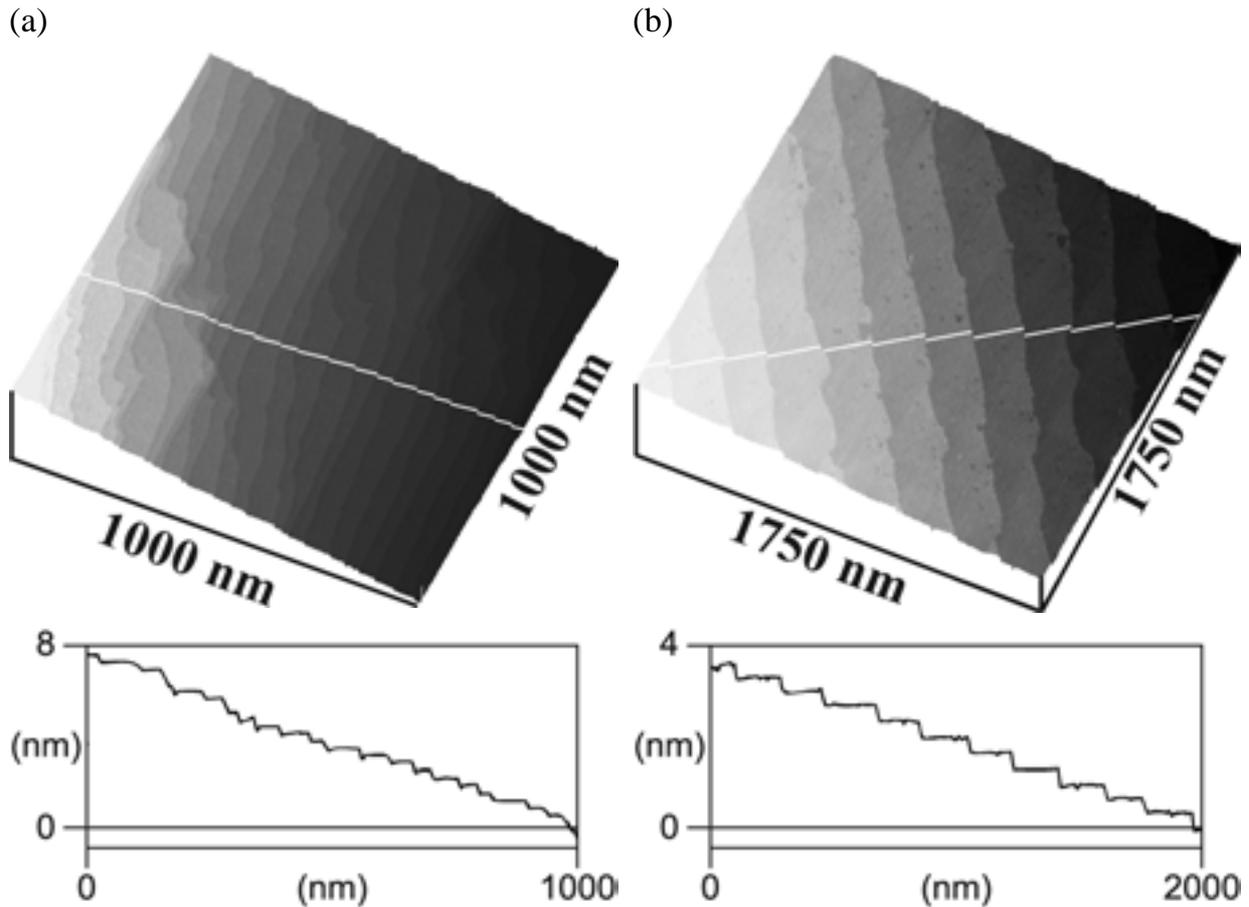


Abb. 3.11: *n*-Si(111):H-Oberflächen mit unterschiedlichen Fehlorientierungen (a)  $0,3^\circ$  und (b)  $0,1^\circ$  nach dem Entfernen von thermisch erzeugtem Oxid und Ätzen in 40%iger entgaster  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung. Die Querschnitte folgen den weißen Linien ((a):  $E_{\text{Si}} = -130 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +590 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 69 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1\text{M HClO}_4$ ; (b):  $E_{\text{Si}} = -240 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +740 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 80 \text{ pA}$ , Ele.:  $50\text{mM HClO}_4$ ).

Diese Oberflächen zeigen  $(1 \times 1)$  rekonstruierte, atomar glatte Si(111):H-Terrassen, die durch Doppelstufenkanten unterbrochen sind (Abb. 3.11). Dabei kann mit der Anzahl der Stufenkanten und deren typische Höhe von  $3,1 \text{ \AA}$  die Fehlorientierung der Oberfläche ermittelt werden.

Die Qualität variiert stark mit den Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen. Neben der Reinheit der verwendeten Chemikalien konnte eine Abhängigkeit der Rauigkeit in Bezug auf gelösten Sauerstoff in der Ammoniaklösung zurückgeführt werden [146, 147, 148, 149]. Gemäß  $\text{O}_2 + e^- + \text{H}_2\text{O} + \text{SiH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^- + \text{SiOH}$  kann in der Ätzlösung vorhandener Sauerstoff die monohydridterminierte Oberfläche angreifen. Durch die gebundene OH-Gruppe ist das angegriffene Siliziumatom chemisch nicht mehr stabil und es bilden sich dreieckige Ätzlöcher in den

Siliziumterrassen (Abb. 3.9b). Die  $\text{NH}_4\text{F}$ -Ätzlösung wurde deshalb vor Gebrauch 45 min. lang mit Stickstoff (Reinheit 99,999%) gespült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen.

Enthält der Elektrolyt gelösten Sauerstoff, kann die Wasserstoffterminierung der Oberfläche durch Reaktionen mit dem Sauerstoff ebenfalls angegriffen werden. Durch die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellte elektrochemische Zelle konnte dieser Einfluss während der durchgeführten Untersuchungen durch Entfernen des Sauerstoffs vor und während der Experimente weitgehend unterdrückt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2).

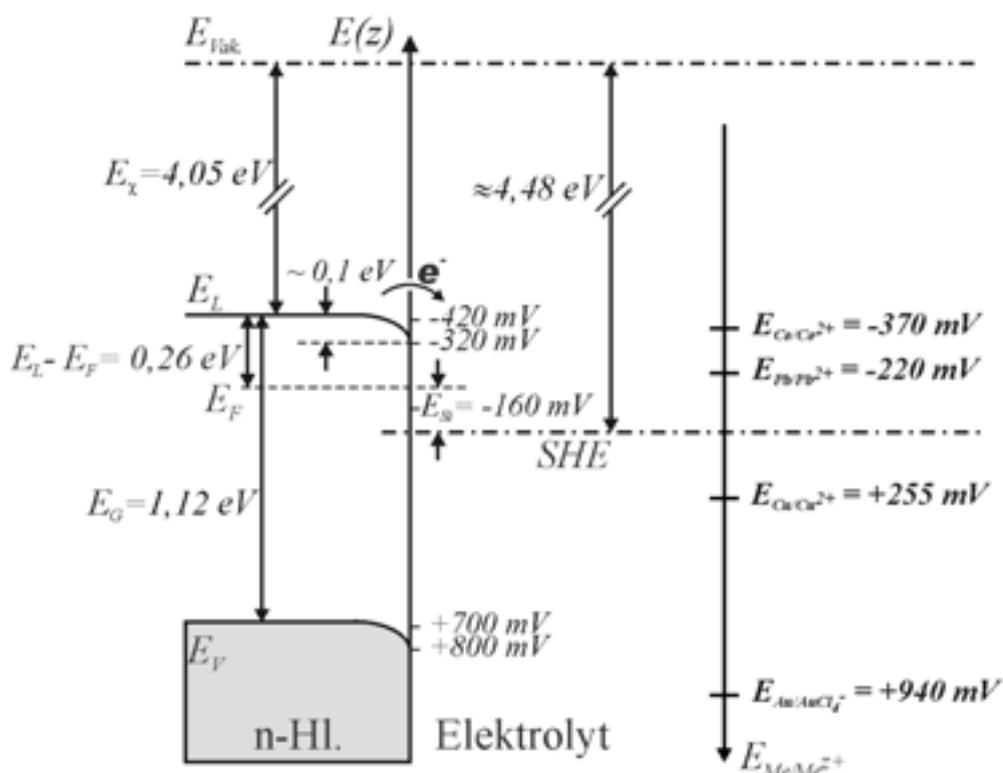


Abb. 3.12: Bandschema einer  $n$ -dotierten Siliziumelektrode ( $n_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) bei einem Elektrodenpotential von  $E_{Si} = -160 \text{ mV}$  und einem Flachbandpotential  $E_{FB} = -60 \text{ mV}$  ( $\text{pH} \approx 1$ ). Zum Vergleich sind auf der rechten Seite einige Gleichgewichtspotentiale für  $1 \text{ mM}$ -Metallionenkonzentrationen aufgetragen (rechts: Energieskala, links: Potentialskala).

Für die verwendeten Siliziumsubstrate sollen die vereinfachten energetischen Bedingungen an der  $n\text{-Si}(111)\text{:H}$ /Elektrolyt-Grenzfläche dargestellt werden.

Aus

$$E_L - E_F = kT \ln \left( \frac{n_D}{N_L} \right) \quad \text{Gl. 3-1}$$

kann der Abstand der Fermienergie des Halbleiters zur Leitungsbandunterkante berechnet werden. Bei Raumtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  mit  $n_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $N_L = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [150] ergibt sich  $E_L - E_F = 0,26 \text{ eV}$ . Mit einer Elektronenaffinität von  $E_\chi = E_{\text{Vak}} - E_L = 4,05 \text{ eV}$  und einem Flachbandpotential von  $E_{FB} = -60 \text{ mV}$  für die Siliziumelektrode ergeben sich bei einem Elektrodenpotential von  $E_{Si} = -160 \text{ mV}$  die in Abb. 3.12 dargestellten energetischen Bedingungen.

### Die Silizium-Kontaktierung

Um das Elektrodenpotential anzulegen benötigen Halbleitersubstrate eine ohmsche Kontaktierung. Bei n-Siliziumproben wird üblicherweise auf der Rückseite ein Kontakt mit eutektischer Gallium-Indium-Legierung hergestellt. Bei den ersten Experimenten mit n-Si(111):H-Elektroden trat die Frage auf, wie stark das elektrische Verhalten des rückseitigen Kontakts die Untersuchungen beeinflusst.

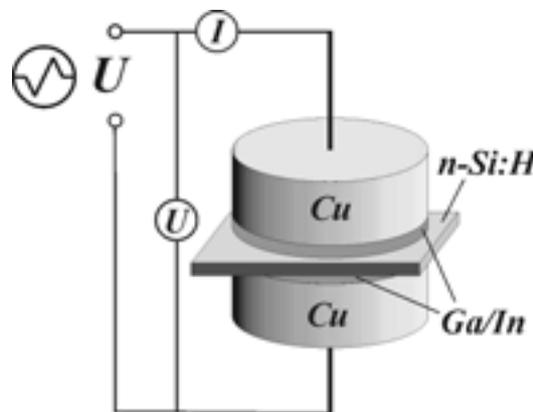


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Anordnung zur Charakterisierung des Ga/In- n-Si:H-Kontaktverhaltens.

Um diese Frage zu klären, wurden an der Ober- und Unterseite einer präparierten Siliziumprobe Ga/In-Kontakte mit einer für die Kontaktierung typischen Fläche von  $A \approx 0,7 \text{ cm}^2$  hergestellt (Abb. 3.13). Die spektroskopische Charakterisierung in 2-Polanordnung bestätigte ein ohmsches Verhalten mit einem Widerstand von  $R \approx 0,15 \Omega$  (Abb. 3.14 a und b). Der gemessene Widerstand ist in der Größenordnung

von Kontaktwiderständen bei Steckverbindungen und wird deshalb in den vorgestellten Untersuchungen vernachlässigt.

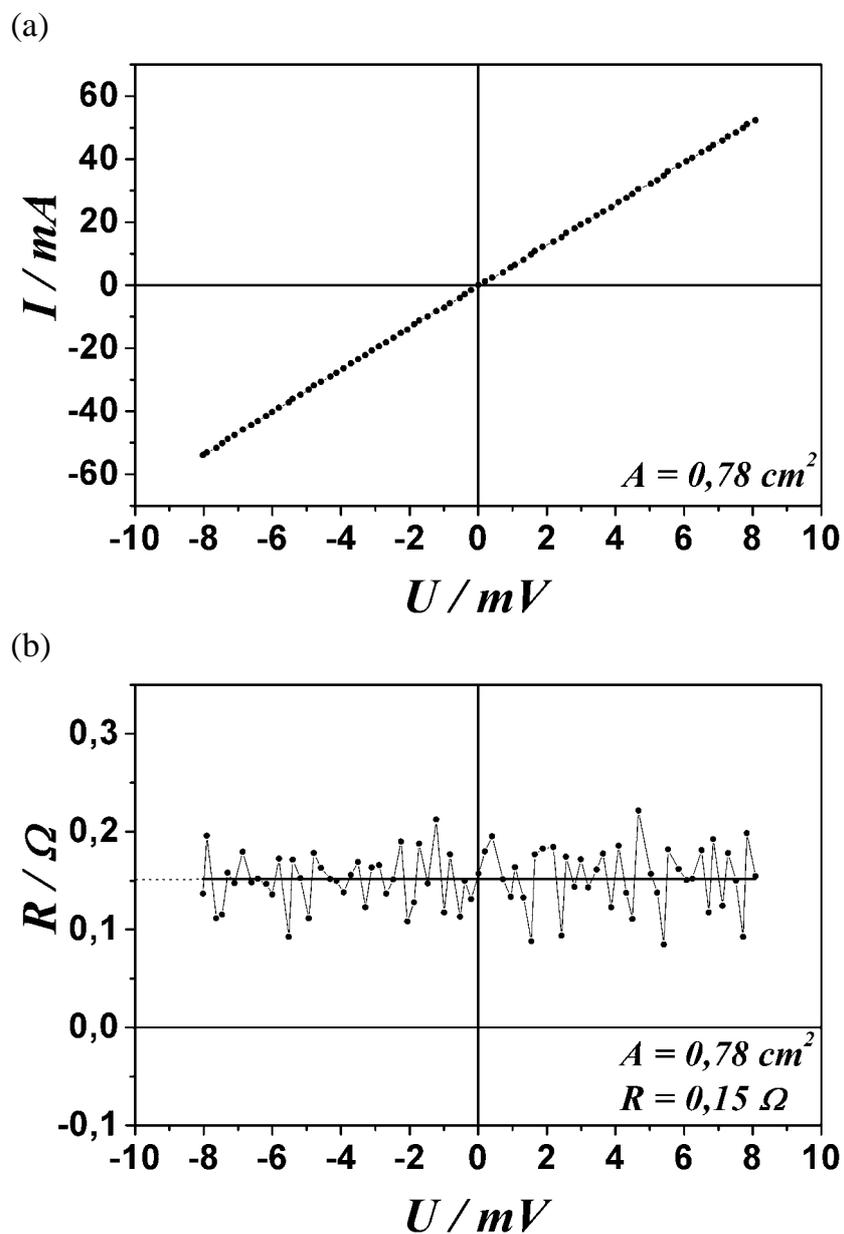


Abb. 3.14: (a) Strom/Spannungskennlinie zweier Ga-In/n-Si:H-Kontakte in Serie. In (b) ist der aus (a) berechnete Widerstand dargestellt.

### 3.6 Chemikalienverzeichnis

#### Reinigungschemikalien:

$H_2SO_4$	Merck / VWR	z.A. (95-97%)	1.00731
$H_2O_2$	Merck / VWR	med. reinst (35%)	1.08600
$HCl$	Merck / VWR	z.A. (32%)	1.00319
$HNO_3$	Riedel-de Haen	z.A. (65%)	30709
Essigsäure	Merck / VWR	reinst (96,1%)	1.00058
Aceton	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00014
Ethanol	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00983

#### Siliziumpräparation:

Aceton	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00014
Ethanol	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00983
$H_2O_2$	Merck / VWR	med. reinst (35%)	1.08600
$NH_4OH$	Merck / VWR	z.A. (25%)	1.05432
$HCl$	Merck / VWR	z.A. (32%)	1.00319
$HF$	Merck / VWR	z.A. (40%)	1.00338
$NH_4F$	Merck / VWR	VLSI Selectipur (40%)	1.01227

#### Leitelektrolyt:

$Na_2SO_4$	Merck / VWR	Suprapur (99,5%)	1.06647
$H_2SO_4$	Merck / VWR	Suprapur (96%)	1.00714
$HClO_4$	Merck / VWR	Suprapur (70%)	1.00517
$NaClO_4 \times H_2O$	Merck / VWR	z.A. (99%)	1.06564
$HCl$	Merck / VWR	Suprapur (32%)	1.00319
$KCl$ (Referenzele.)	Merck / VWR	Suprapur (99,5%)	1.04938

#### Metallsalze:

$CuSO_4 \times 5H_2O$	Fluka	Puriss (99%)	61240
$CoSO_4 \times 7H_2O$	Fluka	Puriss (99%)	60860
$Pb(ClO_4)_2$ -Lös.	Fluka	Purum	15350
$Pb(ClO_4)_2$	Aldrich Chem.	(99,9995%)	03711HQ
$H[AuCl_4] \times H_2O$	Mateck	(99,999% - metal basis)	
$K[AuCl_4] \times H_2O$	Alfa Aesar	Premion (99,99%)	012150

#### Spitzenpräparation:

$CaCl_2 \times H_2O$	Merck / VWR	reinst (99%)	8.01221
$HCl$	Merck / VWR	z.A. (32%)	1.00319
$NaOH$	Merck / VWR	z.A. (99%)	1.06498

#### Gase:

$N_2$	Messer, Griebheim	5.0
$Ar_2$	Messer, Griebheim	5.0

<u>Substrate:</u>		
<i>Goldeinkristalle</i>	Mateck	5N
<i>Siliziumeinkristalle</i>	Siltronix, France	
<i>Siliziumeinkristalle goldbedampfte Borosilicat-Plättchen</i>	Wacker, Burghausen Arrandee	
 <u>Spitzendrähte</u> <u>(Ø 0.25 mm):</u>		
<i>Gold</i>	Ögussa GmbH	99,95%
<i>Gold</i>	Allg. Gold u. Silber Scheideanstalt Pforzheim	99,95%
<i>Platin/Iridium (80/20)</i>	Ögussa GmbH	
<i>Platin</i>	Ögussa GmbH	99,95%
<i>Wolfram</i>	Mateck	99,95%
<i>Nickel</i>	Mateck	99%
<i>Kobalt</i>	(Chem. Ausgabe)	

Als Lösungsmittel und Reinigungswasser wurde 3-fach destilliertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 MΩcm und einem TOC –Wert < 3 ppb verwendet.



## 4 Distanz-Tunnel-Spektroskopie (DTS)

Wird eine Metallspitze in elektrochemischer Umgebung an eine Elektrodenoberfläche angenähert, durchläuft die Spitze Bereiche, in welchen unterschiedliche Effekte den Spitzenstrom bestimmen. Überlappen sich die elektrochemischen Doppelschichten von Substrat und Spitze nicht, wird der Spitzenstrom im „Faradaybereich“ allein durch den Faradaystrom bestimmt. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, überlagert im „Tunnelbereich“ der exponentiell mit dem Abstand  $I_{tunnel} \sim \exp(-Az\sqrt{\Phi})$  ansteigende Tunnelstrom den Faradaystrom mit zunehmender Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten. Ist die Spitze soweit angenähert, dass sich ein Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche ausbildet, bestimmt die Leitfähigkeit des Kontakts im „Kontaktbereich“ den an der Spitze überwiegenden Strom, wobei zu klären ist, wie die Substratoberfläche zu definieren ist.

Ein Hauptziel der Untersuchungen war es, den absoluten Abstand der STM-Spitze zur Substratoberfläche zu ermitteln, um erzeugte Nanostrukturen definiert mit der STM-Spitze kontaktieren zu können. Weiterhin sollten diese Experimente zeigen, welche Charakterisierungsverfahren in elektrochemischer Umgebung mittels STM-Spitze definiert angewendet werden können.

### 4.1 Der Tunnelbereich

Aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms gemäß Gl. 2-14 erlaubt die Variation des Abstands zwischen Spitze und Substrat im Tunnelbereich die Barrierenhöhe  $\Phi$  zu bestimmen [59]. Als Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit eine rechteckige Tunnelbarriere vorausgesetzt. Unter dieser Annahme wurden bereits viele Untersuchungen zur Charakterisierung der Fest/Flüssig-Grenzfläche durchgeführt [88, 99, 100, 101, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161]. Die ermittelten Barrierenhöhen variierten dabei zwischen  $\Phi_{eff} = 0,8$  und  $1,78 eV$ , wobei für „Vakuumtunneln“ an mit Wasser kontaminierten Oberflächen Barrierenhöhen  $\Phi_{eff} < 0,2 eV$  normal sind [162]. Geringe Barrierenhöhen können also mit einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit infolge einer zunehmenden Anzahl von Zwischenzuständen im Tunnelbereich erklärt werden [151, 153].

Einige Aspekte wurden bei vielen dieser Messungen jedoch außer Acht gelassen. In den meisten Experimenten wurde eine über den Tunnelbereich konstante effektive Barrierenhöhe durch Mittelung bestimmt. Obwohl experimentell ermittelt, wurden bei den Auswertungen Variationen in der Tunnelwahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt. Ideal zur Studie der Wassergrenze sind zudem identische Metalle für Spitze und Substrat, da bei der Herleitung der rein exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms von gleichem Material ausgegangen wurde. Der absolute Abstand zwischen Spitze und Substrat ist in den meisten publizierten Untersuchungen nicht angegeben.

#### 4.1.1 Messung der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms

Um möglichst definierte Messungen durchzuführen, wurden für die folgenden Experimente Au(111) Einkristalle und Goldspitzen verwendet. Die Elektrodenpräparation gemäß Kapitel 3 ermöglichte die  $\sqrt{3}\times 22$  rekonstruierte Goldoberfläche bei Elektrodenpotentialen von  $E_{Au} = +100 - +250 \text{ mV}$  zu stabilisieren und abzubilden [163, 164]. Während der Experimente bei Raumtemperatur wurde das Spitzenpotential auf  $E_{tip} = +240 - +340 \text{ mV}$  und die Biasspannung auf  $U_{Bias} = +100 \text{ mV}$  adjustiert. Die Distanz-Tunnel-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.5.2) wurde ausschließlich in Experimenten durchgeführt, in welchen die Goldspitze die  $\sqrt{3}\times 22$  Oberflächenrekonstruktion abbildete (Abb. 4.1).

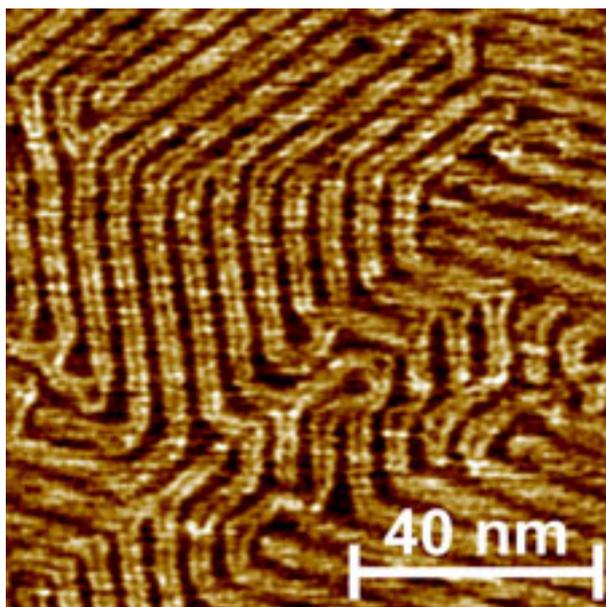


Abb. 4.1: STM-Abbildung einer  $\sqrt{3}\times 22$  -rekonstruierten Goldoberfläche ( $E_{Au} = +240 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +340 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 60 \text{ nA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM HClO}_4$ ).

Spezifische Anionenadsorption an den Elektrodenoberflächen wurde in dem verwendeten Potentialbereich durch den Einsatz von 20 mM HClO<sub>4</sub> als Elektrolyt ausgeschlossen [165, 166]. Um den gesamten Strombereich vom Faraday- bis zum Kontaktbereich abzudecken, wurde die Spitzenannäherung mit drei verschiedenen Vorverstärkern charakterisiert, wodurch ein Strombereich von 10<sup>-12</sup> - 10<sup>-4</sup> A erfasst werden konnte (vgl. Abschnitt 3.2). Eine vollständige Charakterisierung in typischerweise  $t < 200$  ms reduzierte den Einfluss von thermischer Drift auf die Messung. Die Bandbreiten der verwendeten Vorverstärker reichen von 10 kHz, bei einem Strom/Spannungs-Konvertierungsfaktor von 10<sup>8</sup> V/A, bis hin zu einigen 100 kHz, bei niedrigeren Konvertierungsfaktoren. Die Kapazität einer isolierten Goldspitze im Elektrolyten liegt bei  $C_{\text{tip}} \approx 1$  pF, wodurch der Einfluss auf die Bandbreite der Vorverstärker vernachlässigt werden kann.

Zur Durchführung einer Messung wurde ein Skriptprogramm aus der Steuersoftware des STMs aufgerufen (vgl. Abschnitt 3.1). Mit typischen Geschwindigkeiten von 2,0 - 7,0 nm/s wurde daraufhin die Spitze entweder von einem festgelegten Tunnelstrom zurückgezogen oder vom Faradaybereich auf die Oberfläche zu bewegt. Ein Oszilloskop speicherte währenddessen den Spitzenstromverlauf.

Anstatt den z-Piezo möglichst kontinuierlich anzusteuern, wurde beabsichtigt mit Hilfe des 16-bit Digital/Analog-Wandlers einen diskreten Verlauf der z-Piezospannung zu erzeugen, um diesen zur Charakterisierung einzusetzen. Die verwendete Piezokeramik besitzt einen Ausdehnungskoeffizienten in z-Richtung von 5,1 nm/V, wie mit Hilfe von atomaren Goldstufen ermittelt werden konnte. Durch die diskreten Spannungsstufen des D/A-Wandlers bewegt sich die STM-Spitze in z-Richtung stufenweise mit einer Schrittweite

$$\Delta z = \frac{U_z}{2^n} \times \left( \frac{dz}{dU_z} \right)_{z\text{-Piezo}} = \frac{440V}{2^{16} \text{ Stufen}} \times 5,1 \text{ nm/V} = 0,03424 \text{ nm/ Stufe} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dementsprechend zeigt der Tunnelstrom ebenfalls einen gestuften Verlauf (Abb. 4.2 a und b). Wird die Spitze mit einer Geschwindigkeit von  $v_z = 2 \text{ nm/s}$  bewegt, resultiert daraus eine Stufenverweildauer  $\Delta t$  von:

$$\Delta t = \frac{v_z}{\Delta z} = \frac{2 \text{ nm/s}}{0,03424 \text{ nm/ Stufe}} = 17,3 \text{ ms/ Stufe} . \quad \text{Gl. 4-2}$$

Eine derart gestufte Annäherung kann die Qualität der Resultate der Distanz-Tunnel-Spektroskopie nachhaltig steigern, wie im Folgenden genauer ausgeführt werden soll. Üblicherweise wird die effektive Barrierenhöhe nach Gl. 4-3 aus zwei Stromwerten ( $I_1$  und  $I_2$ ) und der Differenz ( $z_1 - z_2$ ) des Spitzenabstands zur Oberfläche berechnet.

$$\Phi_{eff} = \frac{1}{A^2} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 = \frac{1}{A^2} \left( \frac{(\ln I_1 - \ln I_2) + \ln \frac{z_1}{z_2}}{z_1 - z_2} \right)^2 \quad \text{mit } A = 10,12 \text{ eV}^{-1/2} \text{ nm}^{-1} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Ausgehend von einer kleinen Messdistanz  $z_1 \approx z_2$  kann der Term  $\ln \frac{z_1}{z_2} \rightarrow 0$  vernachlässigt werden und Gl. 4-3 vereinfacht sich zu

$$\Phi_{local} = \frac{1}{A^2} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 = \frac{1}{A^2} \left( \frac{(\ln I_1 - \ln I_2)}{z_1 - z_2} \right)^2 \quad \text{mit } A = 10,12 \text{ eV}^{-1/2} \text{ nm}^{-1} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Bei einer stufenförmigen Spitzenbewegung in z-Richtung reduziert sich die eigentliche Messung der Barrierenhöhe auf den Übergang von einer Stufe zur Nächsten. Dabei ist die zurückgelegte Distanz  $z_1 - z_2$  durch die Spannungsdiskretisierung des D/A-Wandlers und den Piezoausdehnungskoeffizienten festgelegt. Ein konstanter Tunnelstrom korreliert also direkt mit einem konstanten Abstand. Dadurch kann eine kontinuierliche Änderung im Tunnelstrom als direkt proportional zum thermischen Drift zwischen Spitze und Substrat angenommen werden.

Neben der thermischen Drift kann das Ansprechverhalten der Piezokeramik aus der Zeitdauer, die der Spitzenstrom benötigt, um nach einem z-Piezospaltungssprung erneut einen konstanten Wert einzunehmen, ermittelt werden. Die gemessene Zeitdauer von  $\Delta t < 100 \mu\text{s}$  bestätigt, dass die Piezokeramik für die durchgeführten DTS-Messungen hinreichend schnell reagiert (Abb. 4.2).

Zusammenfassend lassen sich die Vorteile der gestuften Annäherung kurz aufzählen:

- 1.) Kontrolle der thermischen Drift während jeder einzelnen Charakterisierung.
- 2.) Exakt definierte z-Distanz zwischen zwei Stromwerten.
- 3.) Kontrolle des Ansprechverhaltens der Piezokeramik.
- 4.) Genaue Bestimmung des Abstands zur Oberfläche.

5.) Durch die Mittelung über die Molekülkonfiguration in der Tunnellücke ist eine Näherung nach dem eindimensionalen Modell der Elektrochemie legitim.

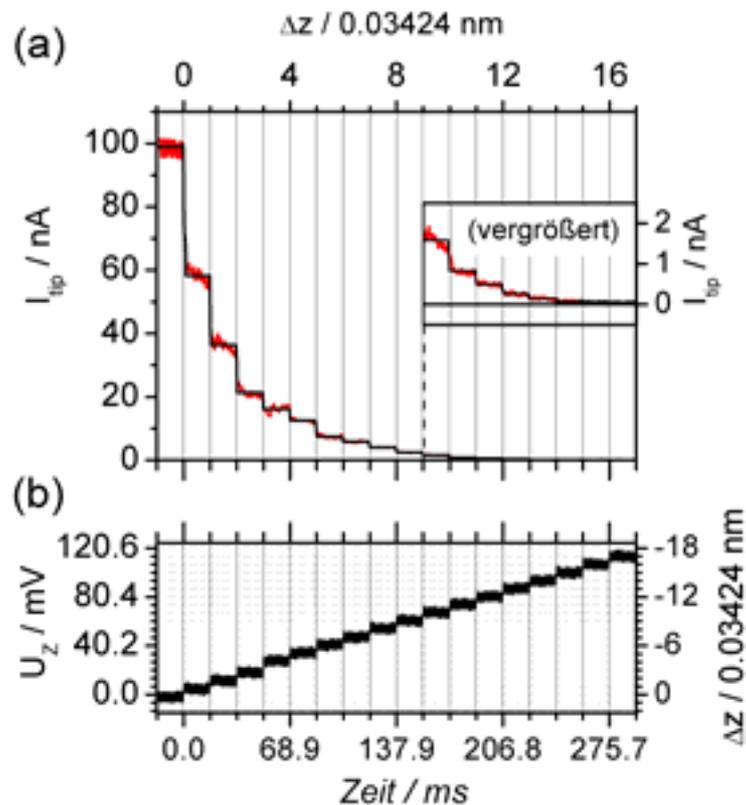


Abb. 4.2: In situ DTS-Messung im Strombereich  $I_{tip} < 100$  nA (a). Die diskreten Spannungsstufen (b) des 16 bit D/A-Wandlers der z-Piezospaltung generieren eine stufenförmige Bewegung der Spitze, entsprechend zeigt der Tunnelstrom ebenfalls einen gestuften Verlauf. In (a) ist der Bereich für Tunnelströme  $< 2$  nA zusätzlich vergrößert dargestellt ((a): — = gemessener Tunnelstrom; — = gemittelter Tunnelstromverlauf;  $v_z = 2$  nm/s,  $U_z = 440$  V,  $E_{Au} = +240$  mV,  $E_{tip} = +340$  mV, Ele.: 20 mM  $HClO_4$ ).

#### 4.1.2 Bestimmung der Barrierenhöhe

Der Verlauf des Spitzenstroms vom Faradaybereich bis in den Kontaktbereich wurde aufgrund des großen Strombereichs durch Überlagern einzelner Messungen zusammengesetzt. Dabei wurde zum einen darauf geachtet, dass sich zwei Kurven mindestens über eine Größenordnung bei den gemittelten Stromwerten der einzelnen Stufen möglichst genau decken und zum anderen nicht mehr als drei verschiedene Messkurven zu einer vollständigen Messkurve überlagert werden.

Eine typische DTS-Messkurve im Bereich  $I_{tip} < 100$  nA, wie sie zur Auswertung verwendet wurde, ist in Abb. 4.2a (rot) dargestellt. Um zunächst den konstanten Tunnelstrom während eines Intervalls  $\Delta z$  zu bestimmen, wurden jeweils  $\approx 1500$  Messpunkte einer Stufe gemittelt (Abb. 4.2a schwarz).

Der Verlauf des Spitzenstroms ist in Abb. 4.3 in semi-logarithmischem Maßstab dargestellt. Zu sehen ist der gemessene Spitzenstromverlauf (schwarz) und die gemittelten Tunnelstromwerte der einzelnen Stufen (rot). Gut zu erkennen ist, wie der Faradaystrom  $I_{tip,EC} \approx 5$  pA bei abnehmendem Abstand  $z < 1,0$  nm vom Tunnelstrom zunehmend überlagert wird. Die Reduzierung des Abstands  $z$  führt zu einem Anstieg des Tunnelstroms bis zu Werten von  $I_{tip} \approx 800 - 2000$  nA für  $U_{Bias} = 100$  mV, bei welchen sich ein Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche mit einer Leitfähigkeit  $G_0$  ausbildet. Dieser „jump-to-contact“ wurde in den vorliegenden Annäherungsmessungen als Abstandsnullpunkt definiert. Im Kontaktbereich kann im Spitzenstrom eine Quantisierung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Anzahl der Tunnelkanäle festgestellt werden.

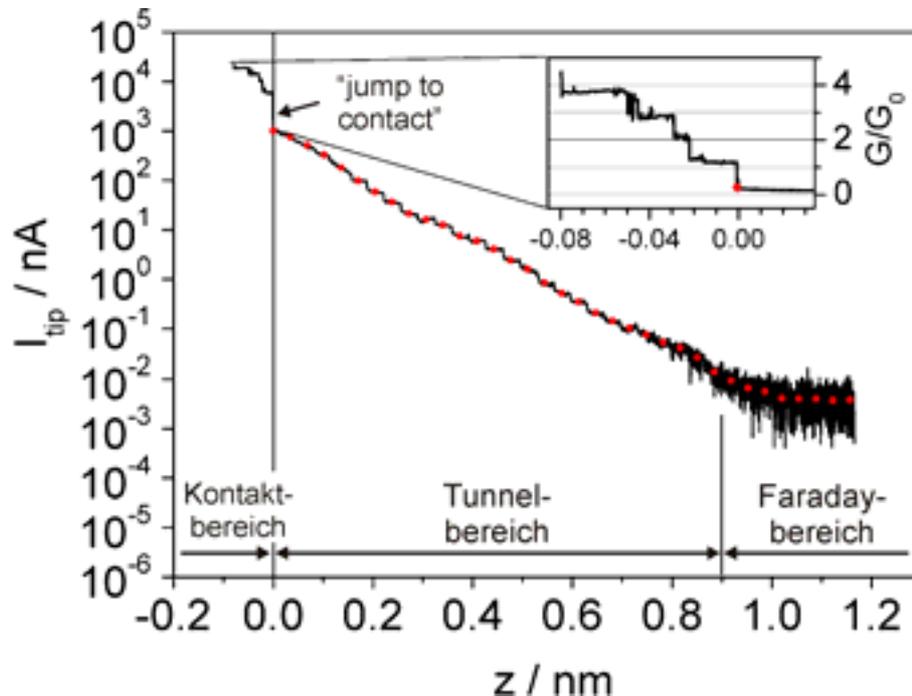


Abb. 4.3: Semi-logarithmische Darstellung des Verlaufs des Spitzenstroms über den Abstand. Der Kontaktbereich, vom Tunnelbereich durch den „jump-to-contact“ getrennt, ist als Diagramm in linearem Maßstab dargestellt (— = Messkurve ( $\approx 60000$  Punkte); ● = Strommittelwerte der einzelnen Stufen;  $v_z = 2$  nm/s,  $U_z = 440$  V,  $E_{Au} = +240$  mV, Ele.: 20 mM  $HClO_4$ ; Faraday- & Tunnelbereich  $E_{tip} = +340$  mV; Kontaktbereich  $E_{tip} = +305$  mV).

Messungen im Kontaktbereich wurden bei einem Spitzenpotential  $E_{tip} = +305 \text{ mV}$  durchgeführt. Mit einer Biasspannung  $U_{Bias} = +65 \text{ mV}$  entspricht demnach ein Leitfähigkeitsquantum einem Spitzenstrom  $\Delta I_{tip} = U_{Bias} * G_0 = 5 \text{ } \mu\text{A}$ . In Abb. 4.3 ist der Kontaktbereich als separates Diagramm in linearem Maßstab dargestellt, wobei  $G/G_0 = 5 \text{ } \mu\text{A}$  entspricht.

In den folgenden Abbildungen sind nur die gemittelten Stromwerte der einzelnen Stromstufen eingetragen.

Wird der in Abb. 4.3 dargestellte Stromverlauf durch eine Gerade im logarithmischen Maßstab modelliert, kann aus der Steigung der Geraden  $d \ln I / dz$  eine mittlere Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 1,51 \text{ eV}$  bestimmt werden (vgl. Gl. 4-3) (Abb. 4.4).

Aus dem Vergleich des rein exponentiellen Verlaufs  $I_{fit,mean}$  (Abb. 4.4 rote Gerade) mit dem gemessenen Tunnelstrom  $I_{tip}$  sind Abweichungen identifizierbar. Die Differenz  $\log(I_{osc}) = \log(I_{tip}) - \log(I_{fit,mean}) = \log(I_{tip}/I_{fit,mean})$  ist in Abb. 4.5 eingetragen und zeigt deutlich eine Modulation mit einer Periode  $a \approx 0,35 \text{ nm}$ .

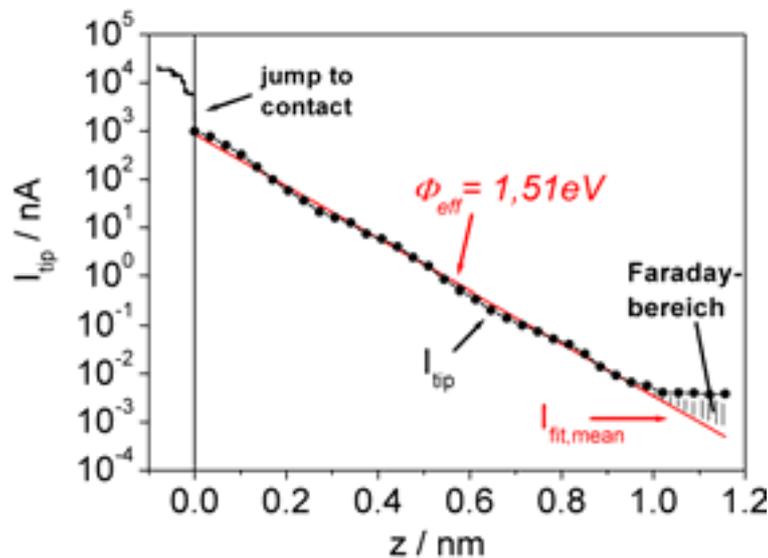


Abb. 4.4: Verlauf des Spitzenstroms  $I_{tip}$  ( $\bullet$  = gemittelte Stromwerte der einzelnen Stufen) und mit einer Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 1,51 \text{ eV}$  angenäherter, exponentieller Verlauf  $I_{fit,mean}$  (—).

Im nächsten Schritt kann  $I_{osc}$  mit einer im logarithmischen Maßstab sinusförmigen Funktion  $I_{fit,osc}$  der Periode  $a = 0,35 \text{ nm}$  angenähert werden (Abb. 4.5, rote Kurve). Der gemessene Tunnelstrom beinhaltet also einen sinusförmig modulierten Anteil.

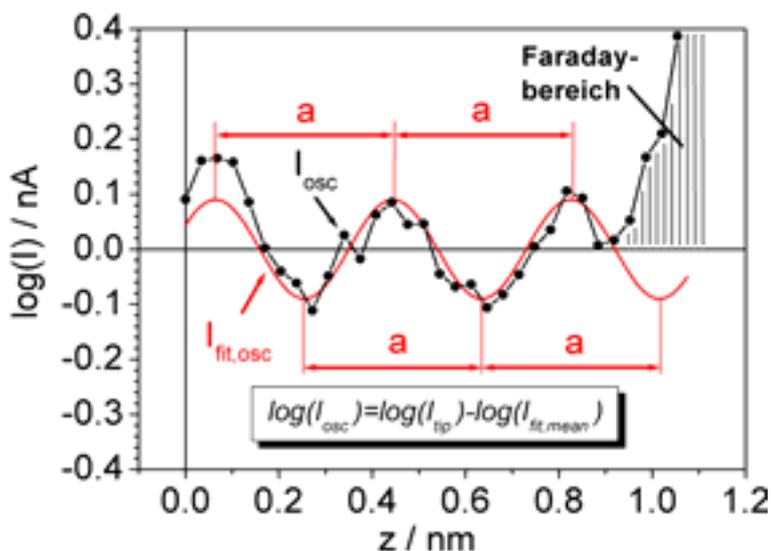


Abb. 4.5: Differenz  $I_{osc}$  (●) von  $I_{fit,mean}$  und dem gemessenen Spitzenstrom  $I_{tip}$  im semi-logarithmischen Maßstab  $\log(I_{osc}) = \log(I_{tip}) - \log(I_{fit,mean})$ . Zu erkennen ist eine Modulation von  $\log(I_{osc})$  mit einer Periode  $a \approx 0,35$  nm.

Aus der rein exponentiellen Funktion  $I_{fit,mean}$  und der sinusförmigen Funktion  $I_{fit,osc}$  kann nun der Modellverlauf  $I_{fit}$  angenähert werden (Abb. 4.6). Wie aus Abb. 4.6 ersichtlich beeinflusst offensichtlich die molekulare Schichtstruktur in der Tunnellücke die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen Spitze und Substrat in Abhängigkeit des Abstands.

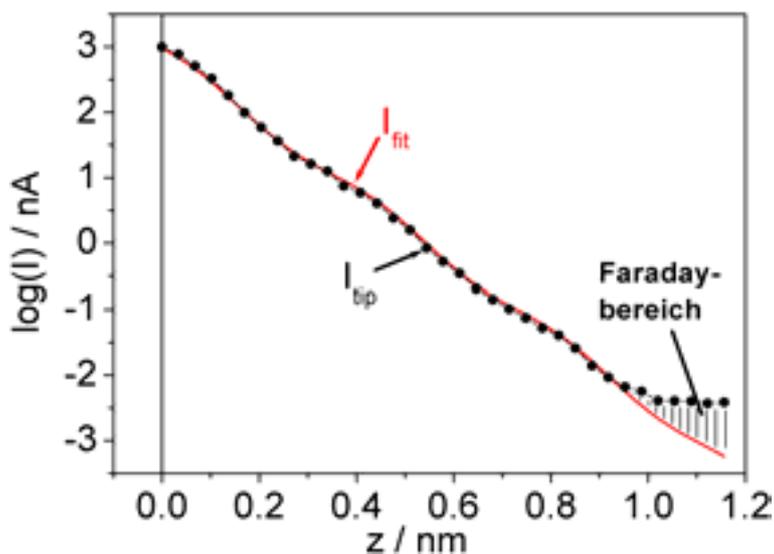


Abb. 4.6: Semi-logarithmische Darstellung des gemessenen Tunnelstroms  $I_{tip}$  (●) und des entwickelten Modellverlaufs  $I_{fit}$  (—) in Abhängigkeit des Abstands.

Wird für den Abstand  $\Delta z$  zwischen zwei Messungen ein kleiner Wert vorausgesetzt, kann mit Hilfe der Gl. 4-4 eine lokale Barrierenhöhe  $\Phi_{local}(z)$  in Abhängigkeit des

Abstands der Spitze zum Substrat bestimmt werden (Abb. 4.7). Dazu wurden die gemittelten Stromwerte der einzelnen Stufen und die bekannte Distanzänderung  $\Delta z = 0,03424 \text{ nm}$  verwendet, um den Verlauf der Barrierenhöhe  $\Phi_{local}(z)$  über den Abstand  $z$  zu berechnen.

Der resultierende Verlauf der lokalen Barrierenhöhe oszilliert zwischen  $\Phi = 0,8 \text{ eV}$  und  $2,3 \text{ eV}$  mit einer Halbperiode  $a/2 \approx 0,175 \text{ nm}$  (Abb. 4.7). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Berechnungen, welche die Verringerung der Vakuumbarrierenhöhe aufgrund der Anwesenheit von Wasser in der Tunnellücke beschreiben [167, 168, 169]. Energetische Betrachtungen kamen zu dem Schluss, dass ein Tunneln über die Sauerstoffatome der Wassermoleküle aufgrund des relativ hohen Potentials vernachlässigt werden kann, wohingegen ein Elektronentunneln über Zwischenzustände der Wasserstoffatome in Anbetracht der Ladung, d.h. des geringen Potentials wahrscheinlich ist. Unter diesen Annahmen wurden Barrierenhöhen von  $\Phi \approx 1,7 - 2,8 \text{ eV}$  berechnet [167, 168, 170].

Eine Erklärung des beobachteten Verhaltens über unterschiedliche Wassermolekülkonfigurationen ist naheliegend. Bestätigt wird dieser Ansatz durch die Periode  $a \approx 0,35 \text{ nm}$  der Barrierenhöhenoszillation, welche mit ermittelten Wasserschichtabständen übereinstimmt [167, 169, 171, 172, 173, 174].

Wird ein realer Spitzenapexdurchmesser von  $\approx 20 \text{ nm}$  mit der Größe eines Wassermoleküls verglichen, kann bei der Modellierung von zwei gegenüberliegenden atomaren Oberflächen ausgegangen werden. Folglich wird die Tunnelwahrscheinlichkeit von vielen in der Tunnellücke befindlichen Wassermolekülen bestimmt. Reorganisationszeiten von solvatisierten Molekülen in der Größenordnung von  $10^{-11}$ - $10^{-13} \text{ s}$  [175, 176, 177] und Tunnelzeiten von  $10^{-15} \text{ s}$  [175, 176] führen bei typischen DTS-Messzeiten von  $1 \text{ ms}$  zu einer lateralen Mittelung im Zeitbereich. Die durchgeführten Untersuchungen spiegeln also die zeitlich und räumlich gemittelten eindimensionalen Tunnelleigenschaften der in der Tunnellücke befindlichen Molekülschichten in Abhängigkeit des Abstands wieder.

Zunächst kann für  $z > 0 \text{ nm}$  der Tunnelstrom mit einem vakuumähnlichen Verlauf erklärt werden. Dabei werden die auftretenden Anziehungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche vernachlässigt, wodurch eine mit zunehmendem Abstand ansteigende Barrierenhöhe ermittelt wird (Abb. 4.7a) [178, 179, 180]. Bei einem Abstand

$z \approx 0,15 \text{ nm}$  beginnen Wasserstoffatome der Wassermoleküle in die Tunnellücke hineinzureichen. Mit wachsendem Abstand  $z > 0,15 \text{ nm}$  reduziert zunehmendes Zwischenzustandstunneln über die Wassermoleküle die Barrierenhöhe. Entspricht der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche einer Wasserschicht, nimmt die Barrierenhöhe einen minimalen Wert  $\Phi_{local} \approx 0,8 \text{ eV}$  ein (Abb. 4.7b). Diese Beobachtung kann mit einem maximalen Tunnelstrom über die Zwischenzustände der Wassermoleküle erklärt werden. Wird die Dicke der Tunnelbarriere weiter vergrößert ( $z > 0,35 \text{ nm}$ ), steigt die Barrierenhöhe aufgrund der zunächst nahezu gleichbleibenden Anzahl von Zwischenzuständen an (Abb. 4.7c). Mit zunehmendem Abstand  $z \geq 0,55 \text{ nm}$  kann sich eine zweite Wasserschicht ausbilden, wodurch die nun wachsende Anzahl der Zwischenzustände die Barrierenhöhe wiederum reduziert. Bei einer Barrierendicke von  $z \approx 0,7 \text{ nm}$  führen die Zwischenzustände einer vollständig ausgebildeten Doppelschicht Wasser zu einem weiteren Minimum der Barrierenhöhe (Abb. 4.7d). Mit Abständen  $z \geq 0,7 \text{ nm}$  vergrößert sich die Barrierendicke bei nahezu konstanter Anzahl von Zwischenzuständen wieder, wodurch die Barrierenhöhe erneut zunimmt (Abb. 4.7e). Mit Entfernungen  $z > 0,9 \text{ nm}$  zwischen Spitze und Oberfläche überlagert der Faradaystrom den Tunnelstrom (Abb. 4.7).

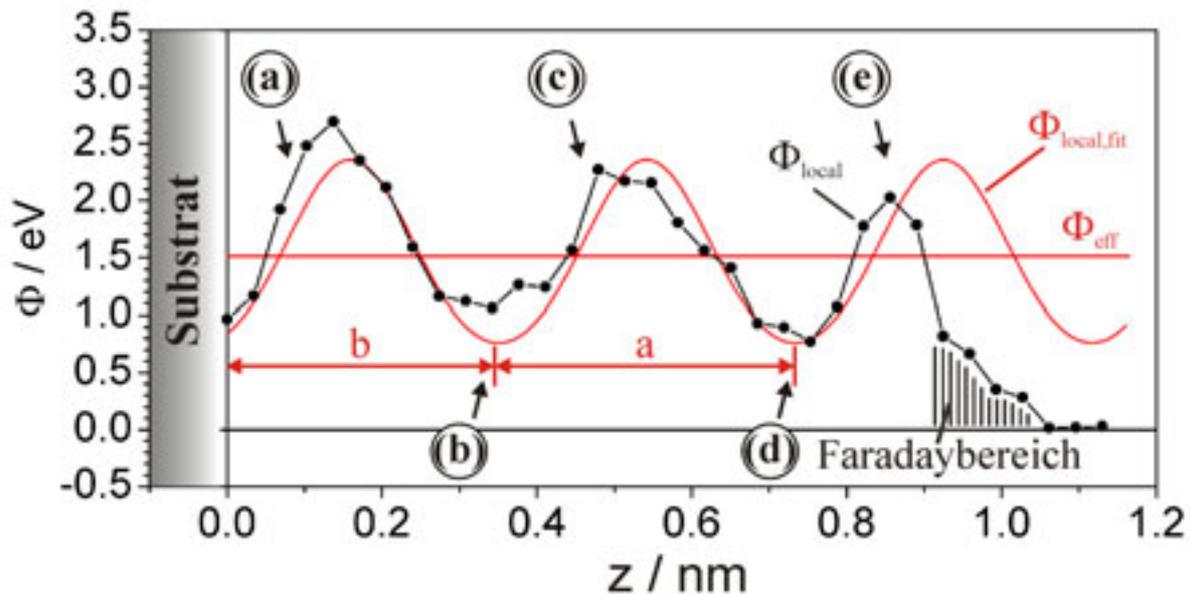


Abb. 4.7: Aus dem Tunnelstromverlauf  $I_{tip}$  berechneter Verlauf der lokalen Barrierenhöhe  $\Phi_{local}(z)$  ( $\bullet$ ) und die lokale Barrierenhöhe  $\Phi_{fit,local}(z)$  ( $\text{---}$ ) nach dem entwickelten Modellverlauf  $I_{fit}$ . Die effektive Barrierenhöhe  $\Phi_{eff}$  ist als rote Gerade dargestellt. Die Markierungen (a) – (e) dienen der Beschreibung im Text. Die Periode  $a \approx 0,35 \text{ nm}$  entspricht berechneten Wasserschichtabständen, der Abstand  $b$  entspricht der Höhe der ersten Wasserschicht.

Die Vergrößerung des Abstands zwischen Spitze und Substrat führt zu einer schrittweisen Ausbildung von Wasserschichten in der Tunnellücke. Dabei kann die maximale Anzahl von Zwischenzuständen bei minimalem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche für eine bzw. zwei Wasserschichten als mögliche Erklärung für Barrierenhöhen von  $\Phi_{local} = 0,8 \text{ eV}$  angeführt werden (Abb. 4.7 b und d). Größere Tunnelbarrieren können demnach auf einen erhöhten Abstand bei gleichbleibender Anzahl von Zwischenzuständen zurückgeführt werden (Abb. 4.7 c und e). Barrierenhöhen von  $\Phi_{local} = 2,3 \text{ eV}$  entsprechen dabei einer minimalen Anzahl von Zwischenzuständen bei maximalem Abstand für eine bzw. zwei Wasserschichten.

Bei allen Messungen konnte eine Höhe  $b \approx 0,30 - 0,35 \text{ nm}$  der ersten Wasserschicht festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung liefert die Ausrichtung der an der Oberfläche angelagerten Wassermoleküle. Bei einem eingestellten Elektrodenpotential  $E_{Au} = +240 \text{ mV}$  unterhalb dem „point-of-zero-charge“-Potential  $E_{pzc} = +560 \text{ mV}$  orientieren sich die Wassermoleküle mit den Wasserstoffatomen in Richtung der Elektrodenoberfläche, wodurch die Höhe der ersten Wasserschicht reduziert ist [57, 181].

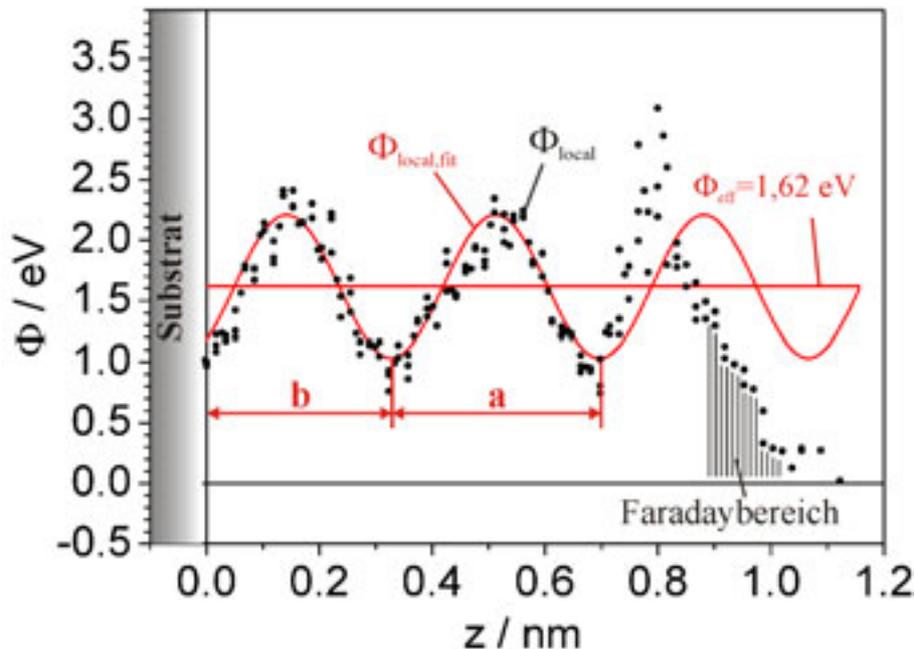


Abb. 4.8: Verlauf der Barrierenhöhe  $\Phi_{local}(z)$  (●) über den Abstand  $z$  von 18 Einzelmessungen. Jede Messkurve beinhaltet etwa 10 Stromsprünge. Die effektive Barrierenhöhe aller 18 Verläufe beträgt  $\Phi_{eff} = 1,62 \text{ eV}$  (—). Der Modellverlauf der lokalen Barrierenhöhe  $\Phi_{fit,local}(z)$  (—) besitzt eine Periode  $a = 0,35 \text{ nm}$  und eine Höhe der ersten Wasserschicht von  $b = 0,31 \text{ nm}$ .

Den vorgestellten abstandsabhängigen Tunnelstromverlauf zeigen über 600 Einzelmessungen, aufgenommen in 28 verschiedenen Experimenten. In Abb. 4.8 sind aus 18 Einzelmessungen die Barrierenhöhen  $\Phi_{local}(z)$  dargestellt. Da durch die gestufte Annäherung der absolute Abstand im Intervall  $\Delta z = 0,03424 \text{ nm}$  variiert, wurden die unterschiedlichen Messkurven in einem Intervall  $\Delta z = 0,03424 \text{ nm}$  aufeinander angeglichen. Unter Annahme einer rechteckigen Barriere beträgt der Mittelwert der effektiven Barrierenhöhe  $\Phi_{eff} = 1,62 \text{ eV}$ .

Wird der atomare Aufbau der Spitze berücksichtigt, könnte ein Tunnelprozess außerhalb der vordersten Atomlage der Spitze zusätzlich als Ursache für den oszillierenden Verlauf der Barrierenhöhe in Betracht gezogen werden. Aufgrund des erhöhten Abstands der zweiten Monolage zur Oberfläche, in der Größenordnung der Höhe einer Goldmonolage  $d_{Au} \approx 0,2 \text{ nm}$ , kann dieser Anteil jedoch hinsichtlich der in erster Linie exponentiell verlaufenden Abstandsabhängigkeit vernachlässigt werden.

Als Abstandsnullpunkt wurde der Punkt des „jump-to-contact“ definiert. Der relative Fehler der dadurch entsteht, kann durch den Strombereich, in welchem der „jump-to-contact“ beobachtet wird, abgeschätzt werden. Unter der Annahme eines exponentiellen Stromverlaufs mit einer Barrierenhöhe  $\Phi_{eff} = 1,51 \text{ eV}$  entspricht der Strombereich  $800 \text{ nA} \leq I_{tip} \leq 2000 \text{ nA}$  einer Distanz von  $\Delta z_{jtc} = z(800 \text{ nA}) - z(2000 \text{ nA}) = 0,073 \text{ nm}$ . Die Abweichung vom Mittelwert  $\Delta z_{ab} \approx \pm 0,036 \text{ nm}$  ist also größer als die Schrittweite  $\Delta z = 0,034 \text{ nm}$  infolge der diskreten z-Piezoansteuerung. Der dadurch verursachte Fehler ist also maximal die Schrittweite  $\Delta z = 0,034 \text{ nm}$ . Dieser Wert liegt im Größenbereich der Höhe der  $\sqrt{3} \times 22$  Rekonstruktion der Goldoberfläche  $\Delta d_{Rek} = 0,02 \text{ nm}$  [182]. Thermische Vibrationen bei Raumtemperatur im Bereich  $< 0,001 \text{ nm}$  können hingegen vernachlässigt werden [183].

Wird der exponentielle Verlauf des Spitzenstroms vom Punkt des „jump-to-contact“ bis zur ersten Leitfähigkeitsstufe  $I_{tip} = 5 \mu\text{A}$  bei einer Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 1,51 \text{ eV}$  extrapoliert, entspricht die Stromdifferenz einem Abstand von  $\Delta z_{ex} = z(1 \mu\text{A}) - z(5 \mu\text{A}) = 0,073 \text{ nm}$ . Im Verhältnis zu der Höhe einer Goldmonolage  $d_{Au} \approx 0,2 \text{ nm}$  kann der Schluss gezogen werden, dass der „jump-to-contact“ bei einem Maximalabstand einer halben Goldmonolage abläuft.

Neben der Charakterisierung der Wasserschichtstruktur in der Tunnellücke und der relativ präzisen Bestimmung des „jump-to-contact“-Abstands zwischen Spitze und

Oberfläche kann für STM-Untersuchungen eine sehr interessante Schlussfolgerung gezogen werden. Unter der Annahme, dass die kompakten Bereiche der Doppelschichten von STM-Spitze und Substrat überlappen, befinden sich bei Tunnelströmen  $I_{tip} > 10 \text{ nA}$ , welche typischerweise eingestellt werden, um atomare Auflösung im elektrochemischen STM zu beobachten [91, 131, 184, 185, 186], nach der entwickelten Modellvorstellung keine Wassermoleküle in der Tunnellücke. Demnach herrschen bei der atomaren Abbildung von Substratoberflächen vakuumähnliche Bedingungen in der Tunnellücke, wodurch gefolgert werden kann, dass Zwischenzustandstunneln die örtliche Auflösung im elektrochemischen STM reduziert.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine Leitfähigkeit in Höhe eines Leitfähigkeitsquantums  $G_0$  auch bei Zwischenzustandstunneln über mehrere Wasserstoffatome im UHV beobachtet wurde [187, 188]. Dadurch kann nicht ausgeschlossen werden, dass der „jump-to-contact“ im elektrochemischen Umfeld schon beim Kontakt der kompakten Doppelschichtbereiche von Spitze und Elektrode beobachtet wird.

## 4.2 Der Kontaktbereich

Bisher haben sich zwei Methoden zur Herstellung und Charakterisierung atomarer Metallkontakte durchgesetzt. Von der Möglichkeit, mechanisch einen Punktkontakt herzustellen, berichtete erstmals Gimzewski et al. 1987 [121]. Dabei untersuchte er mit einem STM die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms im Vakuum und beobachtete bei sehr geringen Spitze/Substrat-Abständen einen „jump-to-contact“ mit dem typischen sprunghaften Stromanstieg. Mit Hilfe eines präziseren Aufbaus konnte C. Mueller et al. 1997 die Spannungsabhängigkeit einzelner Transmissionskoeffizienten in supraleitenden atomaren Punktkontakten vermessen [189, 190].

Die von N.J. Tao entwickelte Methode beruht darauf, einen Metalldraht zwischen zwei Elektroden definiert elektrochemisch abzuscheiden oder aufzulösen [41]. Das elektrochemische Wachstum hat die Vorteile, dass der Punktkontakt während der Leitfähigkeitsmessung keiner mechanischen Kraft ausgesetzt ist und, dass derartige Kontakte auf mechanisch stabilen Oberflächen ortsfest hergestellt werden können [191].

Die Ursache der Leitwertquantisierung liegt in der Einschnürung eines leitfähigen Kanals auf den Größenbereich der Wellenlänge der freien Leitungselektronen des Metalls, wodurch der Kontakt nur von Elektronen mit bestimmten Wellenlängen (Moden) passiert werden kann [124]. Bei Raumtemperatur liegt die Wellenlänge der

Leitungselektronen in Metallen bei  $0,1 - 0,5 \text{ nm}$ . Dies bedeutet, dass Quantisierungseffekte der Leitfähigkeit bei Metallen nur an atomaren Kontakten gemessen werden können [125, 192]. Nach Landauer kann der Leitwert eines Kontakts durch die Summe der Transmissionskoeffizienten der auftretenden Moden beschrieben werden [193].

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i \quad \text{Gl. 4-5}$$

Dabei ist  $e$  die Ladung eines Elektrons,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $T_i$  der Transmissionskoeffizient der Mode  $i$  und  $N$  die von dem Querschnitt des Kontakts abhängige Anzahl möglicher stehender Elektronenwellen (Moden) [194]. Im idealen Fall ist der Transmissionskoeffizient  $T_i = 1$  bei vorhandenem Mode  $i$ , woraus sich der Wert eines Leitfähigkeitsquantums  $G_0 = 2e^2/h = 7,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$  herleitet.

Wie in Abschnitt 2.5.2 angedeutet eignet sich auch das elektrochemische STM dazu, atomare Punktkontakte elektronisch zu charakterisieren. Im Gegensatz zu Tao's Methode, bei der je nach abgedehntem Metall nur bestimmte Elektrolyte verwendet werden können, ist die mechanische Kontakterzeugung in nahezu jedem Elektrolyten möglich. Hinsichtlich der Änderung der quantisierten Leitfähigkeit aufgrund der Adsorption von Molekülen am Punktkontakt könnten sich daraus neue Möglichkeiten ergeben, Adsorptionsphänomene zu untersuchen [45, 187, 195].

Die im Folgenden präsentierten Untersuchungen demonstrieren, wie atomare Punktkontakte im elektrochemischen Umfeld an ausgewählten Stellen der Elektrodenoberfläche hergestellt und vermessen werden können. In einem STM tritt die Quantisierung der Leitfähigkeit grundsätzlich bei zwei Situationen auf. Zum einen bei der Herstellung des Kontakts während der Annäherung der Spitze an die Oberfläche und zum anderen beim Trennen des Kontakts durch Zurückziehen der Spitze. Die Erzeugung eines Punktkontakts durch den „jump-to-contact“ wurde im vorherigen Abschnitt erläutert.

Bevor der Kontakt beim Zurückziehen der Spitze abreißt, kann sich infolge relativ hoher Bindungsenergien eine Kette von Metallatomen zwischen Spitze und Substrat bilden. Dabei können energetisch günstigere Atomkonfigurationen zu mechanischen Umorientierungsvorgängen führen [196, 197]. Je nach Umgebungsbedingungen und verwendetem Metall sind Kettenlängen von einigen Nanometern theoretisch zu

erklären [198]. Die Einschnürung des Kontakts mit zunehmender Entfernung der Spitze vom Substrat führt im Vergleich zur Annäherung zu deutlich längeren Leitfähigkeitsplateaus. Reißt der atomare Draht, springen die beteiligten Atome schlagartig in eine energetische Gleichgewichtsposition zurück und eine präzise Nullpunktbestimmung ist aufgrund der undefinierten Abstandsänderung nicht möglich.

#### 4.2.1 Messung der quantisierten Leitfähigkeit

Die Durchführung einer Messung im Kontaktbereich ist weitgehend mit dem Ablauf einer DTS-Messung identisch (vgl. Abschnitt 2.5.2 und 4.1.1). Um den Spitzenstrom im Kontaktbereich zu erfassen, wurde ein Vorverstärker mit einem Strom/Spannungskonversionsfaktor von  $2 \cdot 10^5$  V/A verwendet. Die Abbildung der Oberfläche wurde durch den Aufruf einer Positionerroutine unterbrochen, welche die Spitze mit vorgegebener Geschwindigkeit in die Substratoberfläche fährt und nach erfolgtem Kontakt mit definierter Geschwindigkeit bis zum Trennen zurückzieht. Der Strom wurde beim Herstellen oder Trennen eines Kontakts mit einem digitalen Speicheroszilloskop aufgenommen. Die Bias-Spannungen zwischen Spitze und Substrat wurden auf  $U_{Bias} = E_{tip} - E_{WE} = +65$  mV eingeregelt, entsprechend ändert sich der Spitzenstrom bei einem Leitfähigkeitssprung von  $G_0 = 7,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$  um  $\Delta I_{Stufe} = U_{Bias} * G_0 = 5$   $\mu$ A.

Zur Charakterisierung des Tunnelbereichs war die gestufte Bewegung der Spitze erwünscht. Im Kontaktbereich hingegen überlagert eine diskrete Änderung des Spitze/Substrat-Abstands die Ausbildung der einzelnen Leitfähigkeitsstufen. Ein möglichst linearer Verlauf der Annäherung konnte gemäß Gl. 4-1 durch die Reduzierung der maximalen z-Piezospannung auf  $U_z < 110$  V angenähert werden. Eine Korrelation zwischen Leitfähigkeitsstufen und diskreter Bewegung der Spitze ( $\Delta z < 8,6$  pm bei  $U_z < 110$  V) konnte nicht festgestellt werden.

In Abb. 4.9 ist ein gestufter Stromverlauf während der Ausbildung eines Punktkontakts zwischen einer Goldspitze und einer Goldoberfläche dargestellt (vgl. Abschnitt 4.1.2.). Das Potential der Goldoberfläche wurde auf  $E_{WE} = +178$  mV adjustiert. Charakteristisch für die Annäherung sind die im Vergleich zum Zurückziehen relativ kurzen Stufenlängen und der vor dem Kontakt gemessene Tunnelstrom (Abb. 4.9 und Abb. 4.10).

Bei Messkurven, die während des Zurückziehens der Spitze aufgenommen wurden, ist ein Tunnelstrom nach Zerreißen des atomaren Drahts nicht erkennbar (Abb. 4.10). Die Stromverläufe aus Abb. 4.9 und Abb. 4.10 zeigen den Unterschied in der Länge der ersten zwei Leitfähigkeitsstufen beim Hin- und Zurückfahren der Spitze.

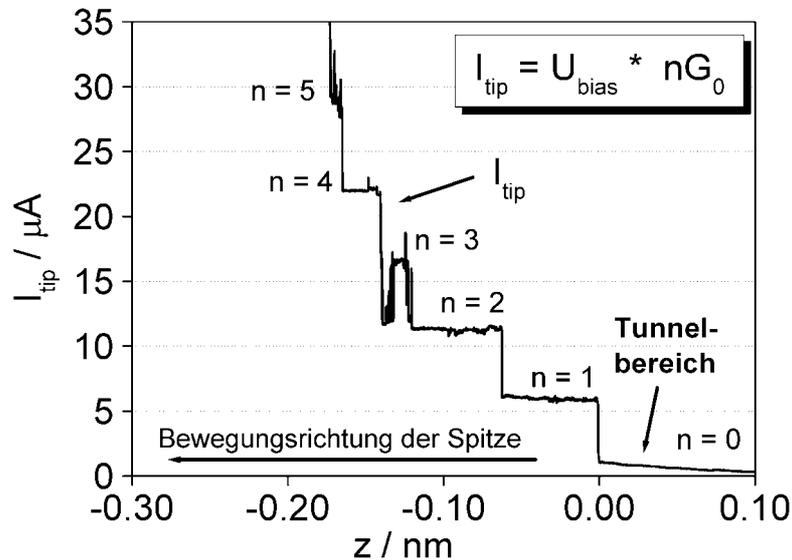


Abb. 4.9: Zeitlicher Verlauf des Spitzenstroms, aufgenommen während der Herstellung eines atomaren Gold-Punktkontakts.  $n$  bezeichnet den Multiplikator des Leitfähigkeitsquantums der einzelnen Stufen ( $v_z = +1$  nm/s,  $E_{Au} = +178$  mV,  $E_{tip} = +242$  mV, Ele.: 100 mM  $H_2SO_4$ ).

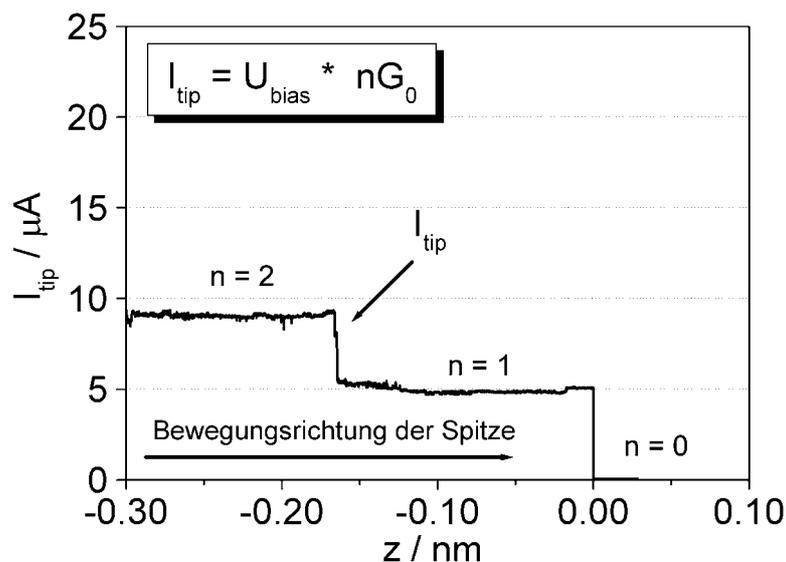


Abb. 4.10: Zeitlicher Verlauf des Spitzenstroms, aufgenommen beim Zurückziehen der Spitze.  $n$  bezeichnet den Multiplikator des Leitfähigkeitsquantums ( $v_z = -1$  nm/s,  $E_{Au} = +178$  mV,  $E_{tip} = +242$  mV, Ele.: 100 mM  $H_2SO_4$ ).

Die Verwendung des STM zur Herstellung von Punktkontakten ermöglicht zum einen die präzise Auswahl einer Stelle an der Elektrodenoberfläche, zum anderen können die an der Oberfläche verbleibenden Cluster abgebildet werden (Abb. 4.11 a und b). Wird von einer symmetrischen Einschnürung ausgegangen, kann über den Radius des in Abb. 4.11 b abgebildeten Clusters ein Apex der STM-Spitze nach der Kontaktierung von  $r_{\text{Spitze}} \approx 8 \text{ nm}$  abgeschätzt werden. Die gleichbleibend gute Abbildungsqualität der Spitzen verifiziert diese Annahme. So kann eine STM-Spitze für eine ganze Reihe von Punktkontaktmessungen verwendet werden. Der Materialübertrag der STM-Spitze verursacht jedoch mit zunehmender Anzahl durchgeführter Messungen eine kontinuierliche Vergrößerung des Spitzendurchmessers, womit eine langsam sinkende Abbildungsqualität einhergeht.

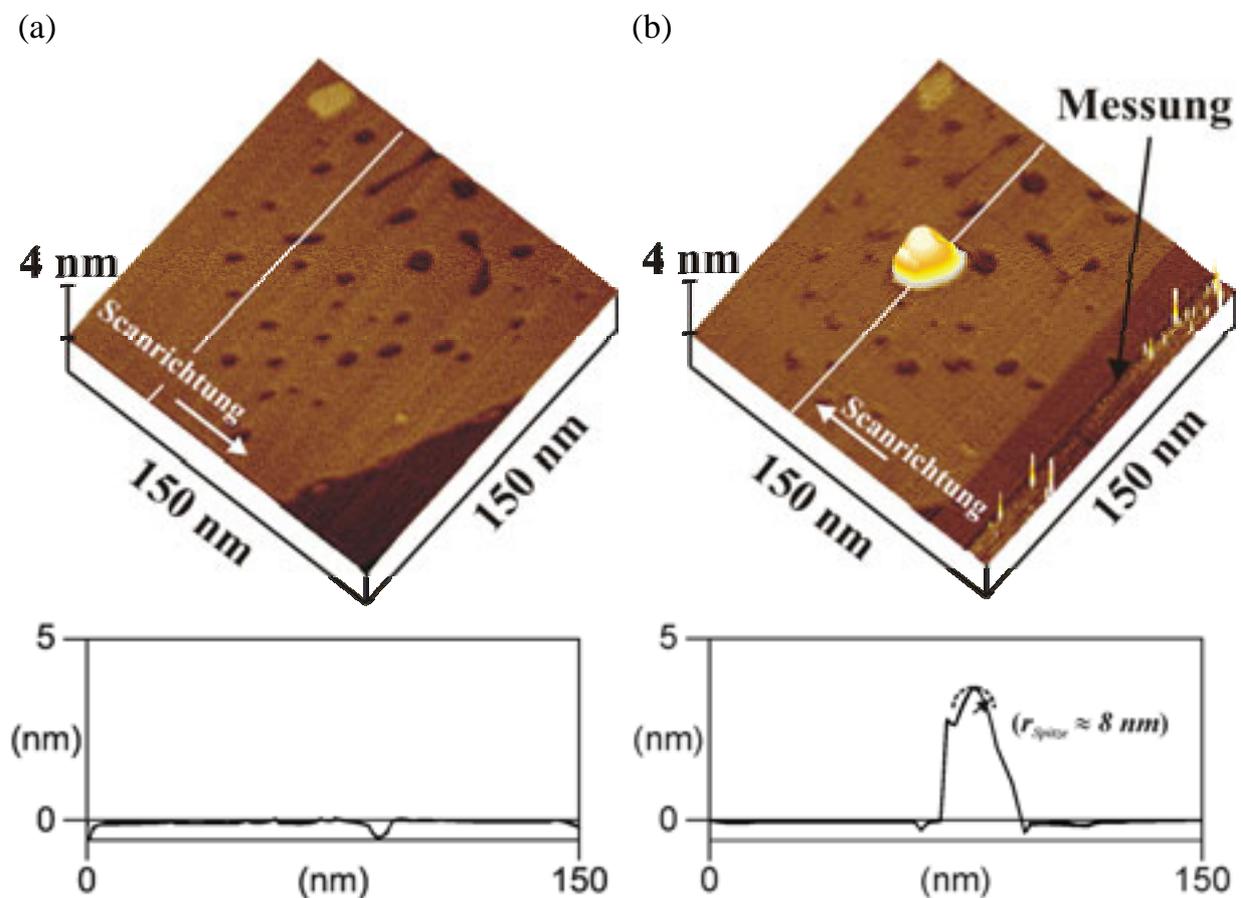


Abb. 4.11: Goldoberfläche vor (a) und nach (b) der Herstellung eines atomaren Gold-Punktkontakts. In den Abbildungen der Oberfläche ist die Scanrichtung der STM-Spitze und der Zeitpunkt der Messung eingetragen. Die Querschnitte unter den Bildern folgen den weißen Linien ( $E_{\text{Au}} = +178 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +242 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 25 \text{ nA}$ , Ele.:  $100 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ).

### 4.2.2 Bestimmung der Leitfähigkeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Kontakteigenschaften von Gold und Kupfer *in situ* untersucht. Die Charakterisierung eines Goldkontakts erfolgte wie beschrieben. Zur Vermessung eines Kupfer-Punktkontakts wurde Kupfer elektrochemisch aus 20 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$  auf die Goldeinkristalloberfläche und die STM-Spitze abgeschieden. Atomare Kupferterrassen wurden durch definiertes Wachstum bei geringer Überspannung erzeugt. Die Kupferabscheidung auf der STM-Spitze konnte durch gezieltes Verschieben des Spitzenpotentials unter das Kupfer-Gleichgewichtspotential kontrolliert werden [91]. Arbeitselektrodenpotential und Spitzenpotential waren während der Messungen auf  $E_{WE} = +198 \text{ mV}$  und  $E_{tip} = +262 \text{ mV}$  adjustiert. Nach dem Erzeugen einiger Punktkontakte konnte an der Spitze bei Spitzenpotentialen oberhalb des Kupfergleichgewichtspotentials ein Auflösestrom gemessen werden. Folglich löst sich das abgeschiedene Kupfer während der Kontakterzeugung nicht von der Spitze, wodurch ein homogener Kupferkontakt charakterisiert wird.

Ausgewertet wurden nur Charakterisierungen, die einen vergleichbaren Verlauf wie in Abb. 4.10 dargestellt aufwiesen. Die Auswertung der Leitfähigkeitsänderung der einzelnen Stufen erfolgte manuell. Ein weiteres Kriterium war die Stabilität der Stufen, wodurch fast ausschließlich Charakterisierungen vom Zurückziehen der Spitze ausgewertet wurden.

Abb. 4.12 zeigt die Verteilung der Stufenhöhen für die ersten drei Goldstufen. Dabei entsprechen die Stufenhöhen einer Leitfähigkeitsänderung von  $\Delta G_1 = 0,966 * G_0$ ,  $\Delta G_2 = 0,949 * G_0$  und  $\Delta G_3 = 0,962 * G_0$ . Ein direkter Vergleich der Stufenhöhen mit publizierten Untersuchungen ist schwierig, da bei der konventionellen Präsentationsform (Histogramme von mehreren tausend Messungen) auf eine manuelle Auswertung auf Kosten der Genauigkeit verzichtet wird und die Verteilungen für Werte von  $G = nG_0$  mit ( $n > 1$ ) entsprechend stark zerlaufen. In diesem Rahmen kann eine gute Übereinstimmung der gemessenen Leitfähigkeiten mit den Literaturwerten festgestellt werden. Koast-Krämer hat für Goldkontakte, charakterisiert bei Raumtemperatur, in Luft und einer Biasspannung  $U_{Bias} = +90 \text{ mV}$  eine um  $\sim 5\%$  reduzierte Leitfähigkeitsänderung gegenüber  $G_0$  ermittelt [199]. Die Messungen an Goldpunktkontakten von Ludoph et al. bei Temperaturen von  $T = 4,2 \text{ K}$  im Ultra-Hoch-Vakuum

zeigen neben einer Abweichung von  $G_0$  für die erste und dritte Stufe zusätzlich eine niedrigere Leitfähigkeit der zweiten Stufe [200].

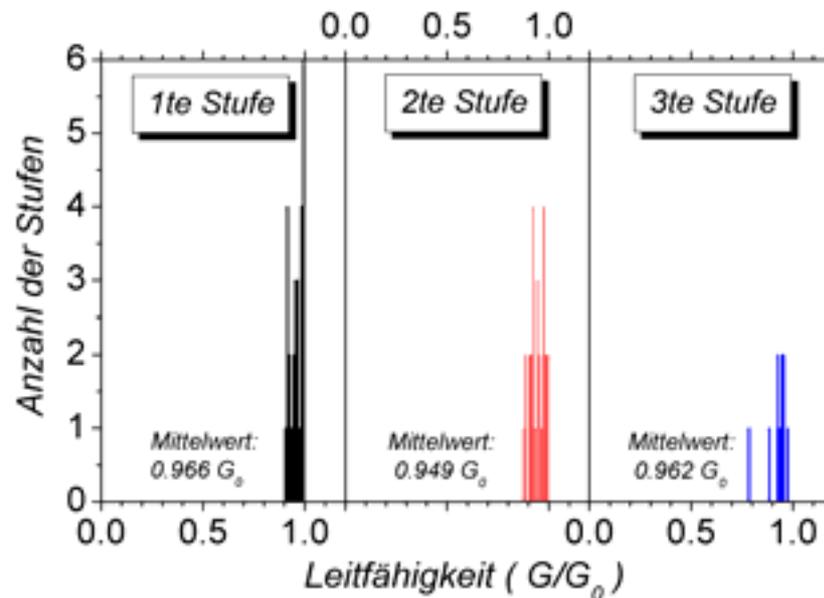


Abb. 4.12: Verteilung der Leitfähigkeit der ersten, zweiten und dritten Leitfähigkeitsstufe der vermessenen atomaren Gold-Punktkontakte. Die gemittelte Leitfähigkeit der einzelnen Leitfähigkeitsstufen beträgt bei Goldkontakten  $G = 0,96 \cdot G_0$  ( $E_{WE} = +178 \text{ mV}$ ,  $E_{ip} = +242 \text{ mV}$ , Ele.:  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ).

Die Leitfähigkeiten der einzelnen Stufen, gemessen an Kupferpunktkontakten, ist in Abb. 4.13 dargestellt. Bei Kupfer ist bei allen Stufen ein deutliches Abweichen der Stufenhöhe um  $> 10\%$  von  $G_0$  zu erkennen. Die extrahierten Werte entsprechen Leitfähigkeitsänderungen von  $\Delta G_1 = 0,872 \cdot G_0$ ,  $\Delta G_2 = 0,795 \cdot G_0$  und  $\Delta G_3 = 0,845 \cdot G_0$ . Vergleichbare Abweichungen, mit einer reduzierten Leitfähigkeit der zweiten gegenüber der ersten und dritten Stufe, wurden von Ludoph et al. wiederum bei einer Temperatur von  $T = 4,2 \text{ K}$  im Ultra-Hoch-Vakuum gemessen [200]. Der Vergleich der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit publizierten Werten, ermittelt bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, liefert gute Übereinstimmung. Daraus kann geschlossen werden, dass die Transmissionseigenschaften atomarer Kontakte nur gering von der Temperatur und der umgebenden Atomsphäre abhängen, da keine direkte Beeinflussung der energetischen Bedingungen am Kontakt erfolgt. Werden hingegen spezifisch Moleküle adsorbiert, kann dies direkt Auswirkungen auf die Energiesituation am Kontakt haben, wodurch eine Veränderung der Transmissionseigenschaften hervorgerufen werden kann [45, 201].

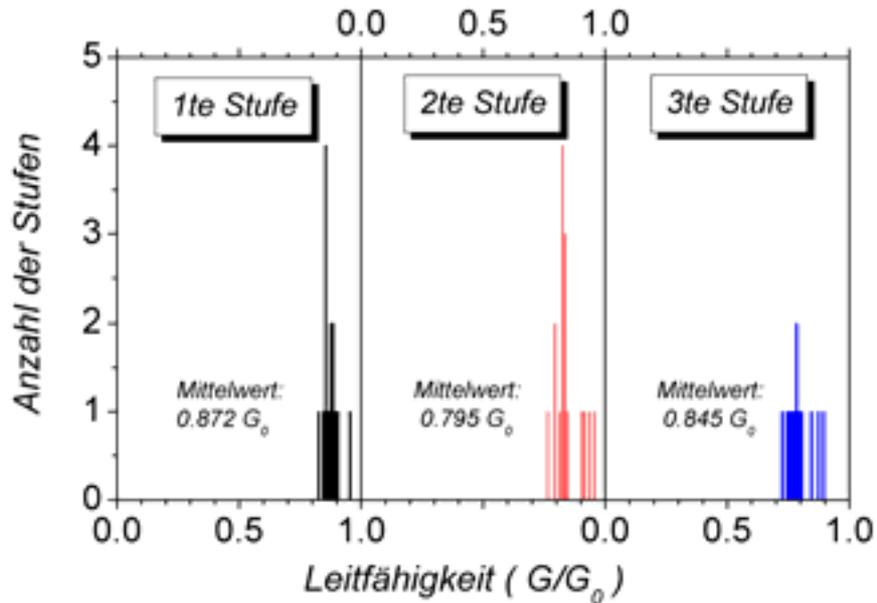


Abb. 4.13: Verteilung der Leitfähigkeit der ersten, zweiten und dritten Leitfähigkeitsstufe der vermessenen atomaren Kupfer-Punktkontakte. Die gemittelte Leitfähigkeit der einzelnen Leitfähigkeitsstufen beträgt bei Kupferkontakten  $G = 0,84 \cdot G_0$  ( $E_{WE} = +208 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +272 \text{ mV}$ , Ele.:  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ ).

#### 4.2.3 Strom/Spannungs-Charakterisierung von Punktkontakten

Hinsichtlich der Leitfähigkeitsquantisierung in Abhängigkeit des Querschnittes bei atomaren metallischen Kontakten war die Frage nach dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Spannung über einem atomaren Kontakt von großem Interesse. Gerade hinsichtlich der Verwendung von atomaren Kontakten als funktionelle Einheiten und der fortschreitenden Miniaturisierung der Schaltkreise ist die Antwort auf diese Fragestellung von grundlegender Bedeutung. Zur Vermessung von Strom/Spannungs-Kennlinien kann nur die mechanische Methode zur Herstellung von Punktkontakten verwendet werden, da die elektrochemische Methode die Abscheidung bzw. Auflösung am Punktkontakt über das Potential steuert [202].

Die Strom/Spannungs-Charakterisierung von atomaren Goldpunktkontakten wurde *in situ* durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.5.4). Zur Herstellung der Punktkontakte kam die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Methode zum Einsatz, wiederum mit Goldspitzen und Goldeinkristalloberflächen, präpariert nach den in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren. Spezifische Adsorption konnte durch die Verwendung von  $0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung als Leitelektrolyt ausgeschlossen werden. Um den Strom in Abhängigkeit der

Spannung auf einem bestimmten Leitfähigkeitsplateau zu messen, wurde die in Abschnitt 3.1 erwähnte Signalüberwachungseinheit entwickelt. Diese kontrolliert das Spitzenstromsignal des Bipotentiostaten und gibt nach einer variablen Verzögerungszeit ein TTL-Triggersignal aus, nachdem der Strom einen beliebig einstellbaren Wert unter- oder überschreitet. Das Triggersignal schaltet daraufhin einen Funktionsgenerator zur Ausgabe einer Spannungsrampe, welche im Bipotentiostaten umgehend auf das Spitzenpotential aufaddiert wird. Durch die gestufte Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Abstands kann während des Zurückziehens der Spitze die Signalüberwachungseinheit sehr definiert auf einen Leitfähigkeitssprung eingestellt werden. Eine Verzögerungszeit gewährleistet einen zeitlichen Abstand zwischen Sprung und Spannungsrampe zur Ausbildung einer stabilen Atomkonfiguration am Kontakt.

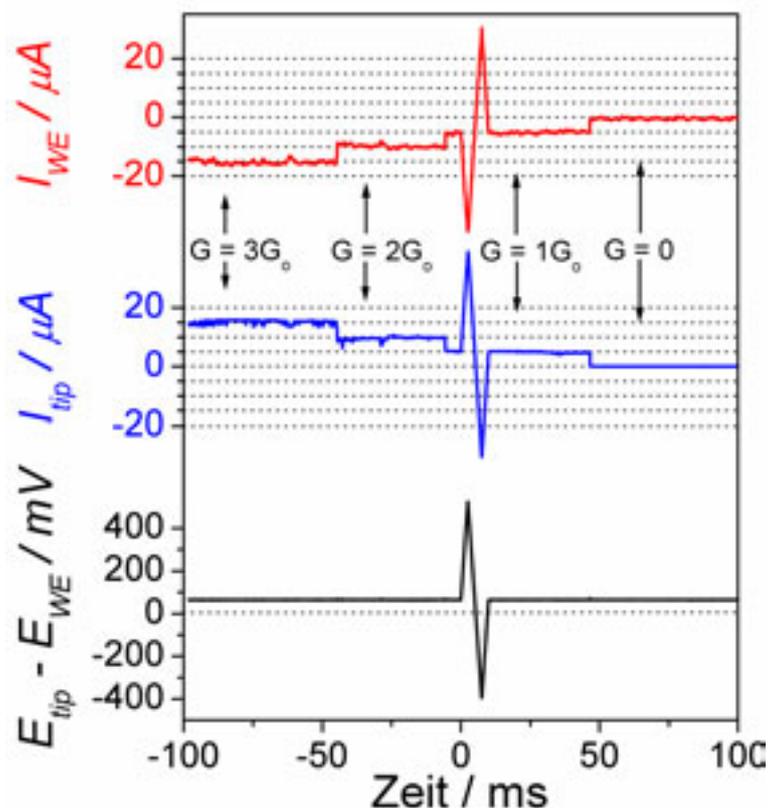


Abb. 4.14: Verlauf des Substratstroms, Spitzenstroms und der Biasspannung während der Strom/Spannungs-Charakterisierung eines atomaren Gold-Punktkontakts bei einer Leitfähigkeit von  $G \approx 1G_0$  mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit  $|dU_{\text{Bias}}/dt| = 180 \text{ V/s}$ . Gekennzeichnet sind die ersten 3 Leitfähigkeitsstufen ( $E_{\text{WE}} = +342 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +407 \text{ mV}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4$ ).

In Abb. 4.14 ist der zeitliche Verlauf einer Strom/Spannungs-Charakterisierung auf der ersten Leitfähigkeitsstufe eines atomaren Goldkontakts dargestellt. Aufgetragen sind

der Spannungsverlauf zwischen Spitze und Substrat  $U_{Bias} = E_{tip} - E_{WE}$ , der Spitzenstromverlauf  $I_{tip}$  und der am Substrat gemessene Stromverlauf  $I_{WE}$ . Zu erkennen ist der invertierte Stromfluss am Substrat gegenüber der Spitze. Die eingestellte Bias-Spannung von  $U_{Bias} = +65 \text{ mV}$  führt bei einem Leitfähigkeitssprung von  $G_0$ , zu einer Änderung des Spitzenstroms um  $\Delta I_{Stufe} = U_{Bias} * G_0 = 5 \mu\text{A}$ . Durch den Stromsprung vom zweiten auf das erste Leitfähigkeitsplateau wurde nach einer Zeit  $\Delta t = 5 \text{ ms}$  die Spannung über dem Kontakt linear zwischen  $\Delta U_{Bias} = \pm 450 \text{ mV}$  variiert.

In Abb. 4.15 ist der Spitzenstrom gegen die Spannung zwischen Spitze und Substrat aufgetragen (blaue Kurve). Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Spannung kann durch Differenzieren der Messkurve bestimmt werden und ist ebenfalls in Abb. 4.15 dargestellt (rote Kurve). In einem Spannungsbereich von  $\Delta U = \pm 450 \text{ mV}$  zeigt der atomare Goldkontakt einen linearen Strom/Spannungs-Verlauf.

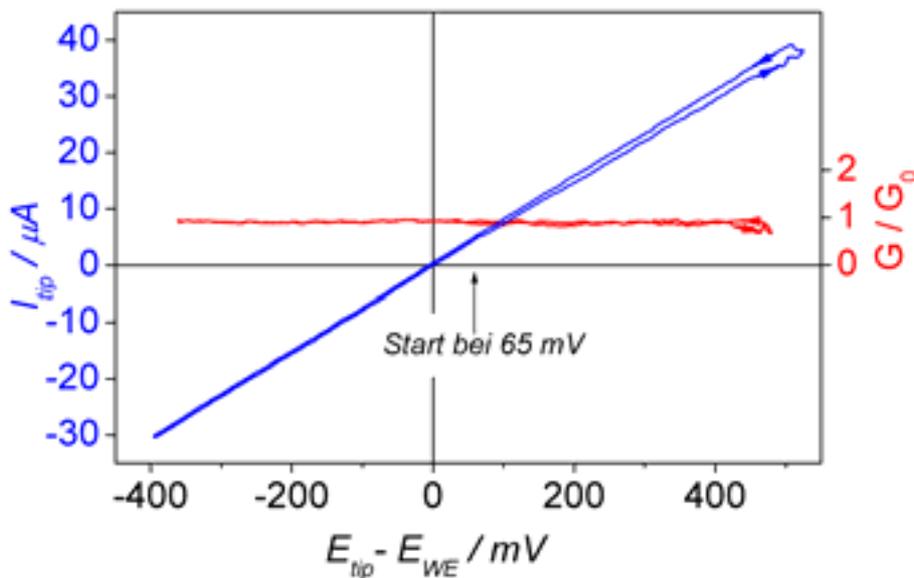


Abb. 4.15: Spitzenstrom (rechte Skala) und differentielle Leitfähigkeit (linke Skala) in Abhängigkeit der Spannung, gemessen an einem atomaren Punktkontakt mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit  $|dU_{Bias}/dt| = 180 \text{ V/s}$ . Ausgangsspannung zwischen Spitze und Substrat ist  $U_{Bias} = +65 \text{ mV}$  ( $E_{WE} = +342 \text{ mV}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4$ ).

Bisher publizierte Untersuchungen kommen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen [203, 204, 205, 206]. Dabei wurden atomare Kontakte hauptsächlich bei Bias-Spannung  $|U_{Bias}| < 0,25 \text{ V}$  charakterisiert, um Feldeffekte oder eine Erwärmung des Kontakts aufgrund der angelegten Spannung zu vermeiden. Costa-Krämer et al. und Abellan et al. fanden bei ihren Untersuchungen nicht-lineare Strom/Spannungs-

Kennlinien und führten diese Ergebnisse auf eine spannungsabhängige nicht-lineare Leitfähigkeit zurück [205, 206].

In Übereinstimmung mit den hier präsentierten Messungen sind die publizierten Resultate von Sakai et al. und Hansen et al. [203, 204]. Hansen et al. konnten zudem nicht-lineare Strom/Spannungs-Kennlinien mit einer Verschmutzung der Goldoberfläche korrelieren, wobei er die Sauberkeit der Oberfläche, analog zu der vorliegenden Arbeit (vgl. Abb. 4.1 und Abb. 4.11), mittels STM kontrollierte [207]. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen den linearen Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie eines atomaren Kontakts im Bereich  $|U_{Bias}| < 0,45 \text{ V}$ . Weiterhin demonstrierten diese Messungen erstmals, dass in elektrochemischer Umgebung die *in situ* Kontakt-Spektroskopie zur Charakterisierung von Nanostrukturen eingesetzt werden kann.

### 4.3 Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Experimenten konnten folgende interessante Erkenntnisse gewonnen werden:

Am bedeutendsten ist die Charakterisierung der Molekülkonfiguration in der Tunnelücke in Abhängigkeit des Spitze/Substrat-Abstands. Neben den strukturellen Informationen zur Schichtstruktur der Tunnelücke im elektrochemischen Raster-Tunnel-Mikroskop zeigen die durchgeführten Messungen, dass DTS in elektrochemischer Umgebung zur Doppelschichtcharakterisierung verwendet werden kann. Dabei ist es möglich, Molekülkonfigurationen an Elektrodenoberflächen zu spektroskopieren.

Aufgrund der gestuften Spitzenbewegung konnte zudem eine sehr präzise absolute Abstandsbestimmung durchgeführt werden. Hinsichtlich der Kontaktierung erzeugter Nanostrukturen mittels STM-Spitze ist die exakte Abstandsinformation in Abhängigkeit des Tunnelstroms eine Grundvoraussetzung, spektroskopische Messungen durchzuführen. Der ermittelte absolute Abstand ist dahingehend bis auf eine  $\frac{1}{3}$  Metallmonolage genau.

Die Charakterisierungen im Kontaktbereich erlaubten erstmals auch in elektrochemischer Umgebung ein lineares Strom/Spannungs-Verhalten atomarer Kontakte für  $U_{Bias} < \pm 0,45 \text{ V}$  zu bestätigen. Die Verwendung des Raster-Tunnel-Mikroskops

ermöglichte dabei neben der Kontrolle der Reinheit der Kontaktflächen auch die Positionierung der Kontakte auf atomar glatten Oberflächen.

## 5 Die elektrochemische Metallabscheidung auf n-Si(111):H

Dieses Kapitel widmet sich den Untersuchungen der Abscheideverhalten von Kobalt, Blei, Kupfer und Gold auf n-Si(111):H-Oberflächen aus sauren Elektrolyten. *In situ* Strom/Spannungs-Charakterisierungen der aufgewachsenen Metall/n-Si(111):H-Grenzschichten liefern dabei Erkenntnisse über das elektronische Kontaktverhalten.

### 5.1 Einleitung

Technologisch gesehen, begann mit der Anwendung von Metall/Halbleiter-Dioden in verschiedenen elektronischen Geräten Ende der 50iger Jahre das Elektronikzeitalter, wie wir es heute kennen. Erstmals eingesetzt wurden Silizium/Metall-Dioden gegen Ende des zweiten Weltkriegs im Mikrowellenradarbereich [81]. Durch das theoretische Verständnis und die Entwicklung von Beschichtungsmethoden begründete der Metall/Halbleiterkontakt die Halbleiterelektronik der 50iger Jahre [79, 81]. Bis heute sind die einzigartigen Eigenschaften dieses Festkörperkontakts bei der Verwendung in Halbleiterbauelementen von großer Bedeutung.

Neben den klassischen Metallisierungsmethoden nimmt die chemische und elektrochemische Metallabscheidung auf halbleitenden Oberflächen eine besondere Stellung in der modernen Chip-Produktion ein [20]. Traditionell wurden Leiterbahnen aus Aluminium gefertigt, dessen Materialeigenschaften dem wachsenden Anspruch Ende des letzten Jahrhunderts nicht mehr genügte. Aufgrund der reduzierten Strukturgröße und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Kupferabscheidung aus der Dampfphase, ermöglichte erst die Anwendung der elektrochemischen Kupferabscheidungen den Umstieg auf Kupferleiterbahnen [20, 208]. Voraussetzung dafür waren Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet [209, 210, 211, 212, 213, 214].

Ein Großteil der Untersuchungen zum elektrochemischen Metallwachstum auf Halbleiteroberflächen wurde in den 70iger und Anfang der 80iger Jahre im Hinblick auf die Erhöhung der Korrosionsstabilität von photoelektrochemischen (PEC)-Solarzellen durchgeführt [215, 216, 217, 218, 219]. Dabei kann durch die gleichmäßige Beschichtung der Halbleiteroberflächen mit wenigen Metallmonolagen die Korrosionsbeständigkeit und der Wirkungsgrad der PEC-Solarzellen erhöht werden [220, 221].

Aufgrund der Anwendung als photovoltaische Solarzellen oder zur direkten Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie, stellt dies eines der umfangreichsten Einsatzgebiete der Halbleiterelektrochemie dar [73].

Ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet ist die elektrochemische Herstellung von gleichrichtenden oder ohmschen Kontakten [81, 222, 223, 224, 225]. Gegenüber den Vakuumverfahren besitzt diese Art der Beschichtung entscheidende Vorteile:

- 1.) Die Metallisierung bei Raumtemperatur und Normaldruck reduziert die Kosten.
- 2.) Die Struktur und die Leitfähigkeit der Metallbeschichtung kann über die elektrochemischen Abscheideparameter gezielt verändert werden [226].
- 3.) Oberflächen mit komplexer Geometrie können großflächig gleichmäßig metallisiert werden.
- 4.) Die Barrierenhöhe eines Schottky-Kontakts kann durch die elektrochemischen Abscheideparameter definiert eingestellt werden [227].
- 5.) Die hergestellten Schottky-Kontakte zeigen nahezu ideales Verhalten [81, 228, 229].

Der Erfolg der elektrochemischen Kupferabscheidung als Prozessschritt verstärkt jedoch wieder das Interesse an der elektrochemischen Metallisierung von Halbleiteroberflächen. Mitentscheidend für den Fortschritt ist der Einsatz des Raster-Sonden-Mikroskops unter elektrochemischen Bedingungen [62, 230]. War man vorher nur in der Lage Nukleation und Wachstum von Metallen auf Festkörperoberflächen mit integralen Methoden zu untersuchen, erlaubt das Raster-Sonden-Mikroskop die Messung im realen Raum mit atomarer Auflösung [53]. Wachstumsmechanismen, Oberflächenreaktivität und dynamische Oberflächenprozesse können so an der Fest/Flüssig-Grenzfläche direkt beobachtet werden [53, 231].

Um Aussagen über Keimbildung und Wachstum zu treffen, sind atomar glatte Oberflächen Grundvoraussetzung. Chabal et al. etablierte die dazu nötige Präparationsmethode für definierte n-Si(111):H-Oberflächen (vgl. Abschnitt 3.5.2) [142, 143, 144, 232]. In Folge konnten Untersuchungen zum elektrochemischen Wachstum von Platin [76], Gold [233, 234, 235], Silber [236, 237], Kupfer [227, 238, 239, 240, 241], Blei [36, 37, 242, 243, 244], Nickel [245], Kobalt [246, 247], Tellur [238], Kadmium [238]

und Eisen [248] auf n-Si-Substraten durchgeführt werden. Dabei wurden hauptsächlich konventionelle Charakterisierungsverfahren eingesetzt.

## 5.2 Charakterisierung der n-Si(111):H-Oberfläche

Das Verhalten der n-Si(111):H-Elektrode in elektrochemischer Umgebung ist im Gegensatz zu Metallelektroden durch die Bandlücke kompliziert. Die Bandlücke verhindert oberhalb des Flachbandpotentials  $E_{FB}$  den Transfer von Elektronen in den Elektrolyt.

Anhand der in Abb. 5.1 eingetragenen zyklischen Voltammogramme sollen kurz die verschiedenen elektrochemischen Abscheidebedingungen der untersuchten Metalle verglichen werden (vgl. Abschnitt 2.3.3.2). Die Lage der Energielücke kann gemäß Abb. 3.12 direkt in die elektrochemische Potentialskala übernommen werden (Abb. 5.1). Dabei trennt das Flachbandpotential  $E_{FB}$  die Bereiche der Oberflächenanreicherung (linkes Banddiagramm) und Oberflächenverarmung (rechtes Banddiagramm).

Enthält der verwendete Elektrolyt keine Metallionen, kann für negative Elektrodenpotentiale  $E_{WE} < -700 \text{ mV}$  ein wachsender kathodischer Strom gemessen werden, welcher auf die Wasserstoffentwicklung gemäß  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist (Abb. 5.1, schwarze Kurve,  $\text{H}_2$ ). Die Höhe des Stroms korreliert dabei mit dem *pH*-Wert des verwendeten Elektrolyten. Bei zunehmend positivem Elektrodenpotential  $E_{WE} > +500 \text{ mV}$  wird ein anodischer Strom beobachtet, welcher durch die Oxidation der Siliziumoberfläche nach der Reaktion  $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$  hervorgerufen wird. Nach Abschnitt 2.3.3.4 erhöht Lichteinstrahlung im Vergleich zum abgedunkelten Fall (Abb. 5.1, schwarze Kurve,  $\text{O}_2$  dunkel) die Löcherkonzentration an der Oberfläche, wodurch der Oxidationsprozess verstärkt abläuft (Abb. 5.1, schwarze Kurve,  $\text{O}_2$  hell). Als Konsequenz wurden alle Untersuchungen abgedunkelt durchgeführt. Da die Oxidation irreversibel verläuft, ist im Stromverlauf in beiden Fällen eine deutliche Hysterese zu erkennen.

Liegt das Gleichgewichtspotential eines Metalls, z.B. Blei (Abb. 5.1, grüne Kurve), unter dem Flachbandpotential  $E_{FB}$ , stehen bei einem Elektrodenpotential  $E_{WE} < E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}$  ausreichend Elektronen an der Oberfläche zur Verfügung, um Kationen zu entladen (Abb. 5.1, grüne Kurve, kathodischer Strom). Wird das n-Si(111):H-Potential  $E_{WE}$

nach der Bleiabscheidung wieder über  $E_{Pb/Pb^{2+}}$  erhöht, kann eine Auflösung erfolgen (Abb. 5.1, grüne Kurve, anodischer Strom).

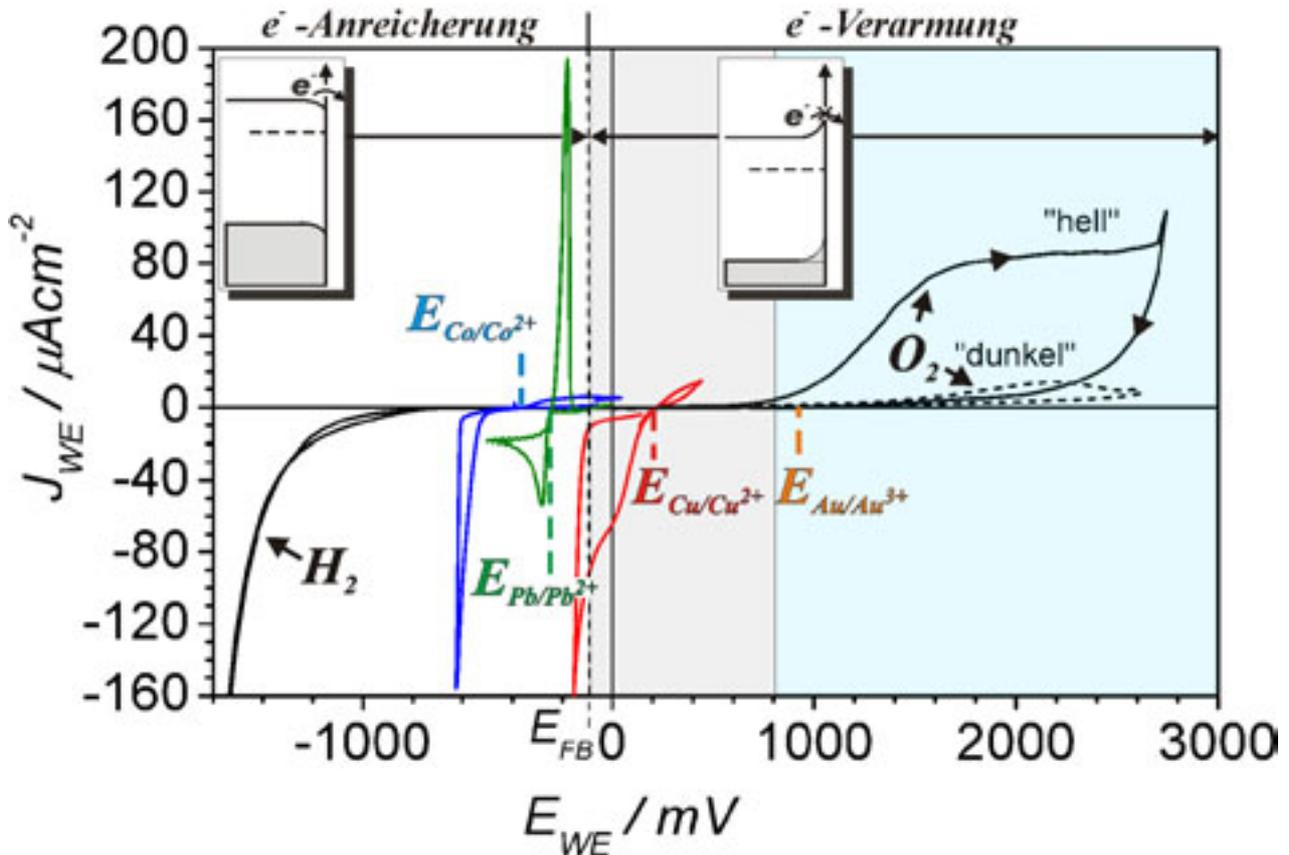


Abb. 5.1: Zyklische Voltammogramme einer n-Si(111):H-Oberfläche in verschiedenen Elektrolyten bei Potentialänderungsgeschwindigkeiten  $|dE_{WE}/dt| \approx 1 - 2$  mV/s. Zum Vergleich der Abscheidebedingungen der verschiedenen Metalle auf n-Si(111):H ist jeweils der erste Zyklus der Kobalt- (blau, 50 mM  $Na_2SO_4$  + 10 mM  $CoSO_4$ ), Blei- (grün, 0,1 M  $HClO_4$  + 1 mM  $Pb(ClO_4)_2$ ) und Kupfer- (rot, 20 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$ ) Abscheidung eingetragen, wobei  $E_{Me/Me^{z+}}$  jeweils das Gleichgewichtspotential bezeichnet. Die Bandverläufe markieren die Potentialbereiche der Oberflächenverarmung bzw. Oberflächenanreicherung, getrennt durch das Flachbandpotential  $E_{FB}$  ( $pH \approx 1$ ). Das schwarze Zyklovoltammogramm zeigt die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung im kationenfreen Elektrolyten (0,1 M  $HClO_4$ ). Die Auswirkung des Lichteinfalls auf die Ladungsträgergeneration an der Siliziumoberfläche unter Verarmungsbedingungen ist deutlich zu erkennen.

Für Kobalt (Abb. 5.1, blaue Kurve) ist bei Elektrodenpotentialen  $E_{WE} < E_{Co/Co^{2+}}$  im Stromverlauf eine Abscheidung zu erkennen (Abb. 5.1, blaue Kurve, kathodischer Strom). Der anodische Strom für Elektrodenpotentialen  $E_{WE} > E_{Co/Co^{2+}}$  ist, im Vergleich

zum kathodischen Abscheidestrom, kaum ausgeprägt (Abb. 5.1, blaue Kurve, anodischer Strom). Auf die Ursachen soll in Abschnitt 5.3 eingegangen werden.

Liegt das Gleichgewichtspotential eines Metalls, z.B. Kupfer (Abb. 5.1, rote Kurve), über dem Flachbandpotential  $E_{FB}$ , kann aufgrund der Oberflächenverarmung eine Abscheidung nur erreicht werden, wenn das Elektrodenpotential  $E_{WE}$  unterhalb des Flachbandpotentials  $E_{FB}$  adjustiert wird (Abb. 5.1, rote Kurve, kathodischer Strom). Ein definiertes Auflösen des abgeschiedenen Metalls ist aufgrund des Gleichrichtverhaltens nicht möglich.

Eine genaue Beschreibung der elektrochemischen Abscheideverhalten von Kobalt, Blei, Kupfer und Gold auf n-Si(111):H-Oberflächen erfolgt in den nächsten Abschnitten. Die einzelnen Schritte zur Charakterisierung und dabei auftretende Schwierigkeiten werden, soweit nicht in Kapitel 3 schon behandelt, ausführlich in Abschnitt 5.3 dargelegt. In den darauf folgenden Abschnitten sollen die gewonnenen Erkenntnisse im Mittelpunkt stehen.

An dieser Stelle soll nochmals daraufhin gewiesen werden, dass sämtliche Untersuchungen an n-Si(111):H-Oberflächen mit sauerstofffreien Lösungen, im Dunkeln und unter definierter Potentialkontrolle durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 3).

### 5.3 Das System $\text{Co}^{2+}/\text{n-Si}(111):\text{H}$

Die technologische Bedeutung der magnetischen Übergangsmetalle Eisen, Nickel und Kobalt ist ihre Verwendung in magnetischen Schichten und Strukturen zur Datenspeicherung [249, 250]. Dabei bildet Kobalt leicht Verbindung mit Silizium, wobei diese Silizide aufgrund der technologischen Relevanz von Kobalt schon umfangreich charakterisiert worden sind [251, 252, 253, 254]. Grundlegende Untersuchungen zur elektrochemischen Kobaltabscheidung auf Halbleiteroberflächen sind relativ selten [246, 247, 255]. Bezüglich des magnetischen Verhaltens elektrochemisch abgeschiedener Kobaltschichten wurden jedoch schon einige Untersuchungen durchgeführt [38, 256].

#### 5.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

Für Metalle mit einem negativen Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$  besteht im sauren Elektrolyten generell die Schwierigkeit, dass während der Metallabscheidung auch die Wasserstoffentwicklung abläuft. Als Konsequenz bestimmen Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung den kathodischen Strom. Bei Metallen mit sehr negativem Gleichgewichtspotential kann eine starke Wasserstoffentwicklung die Metallabscheidung behindern, wodurch eine definierte elektrochemische Abscheidung im sauren Elektrolyten nicht mehr möglich ist.

Kobalt besitzt mit einem Standardpotential von  $E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}}^0 = -277 \text{ mV}$  das negativste Gleichgewichtspotential der untersuchten Metalle. Der beschriebene Einfluss der Wasserstoffentwicklung kann jedoch durch eine geeignete Elektrolytzusammensetzung reduziert werden. So ermöglicht zum einen die Erhöhung des pH-Werts eine Verschiebung der Wasserstoffentwicklung zu negativeren Potentialen. Zum anderen kann die Lage des Gleichgewichtspotentials  $E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}}$  durch eine angepasste Kationenkonzentration optimiert werden (vgl. Abschnitt 2.1.1).

In den durchgeführten Untersuchungen bewährte sich als Elektrolyt die Verwendung von 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Kombination mit einer Kobaltionenkonzentration von 10 mM. Entsprechend nimmt das Gleichgewichtspotential der Kobaltabscheidung einen Wert von  $E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}} = -337 \text{ mV}$  an. Der pH-Wert des Leitelektrolyten variiert bei



Wird das Elektrodenpotential über das Gleichgewichtspotential  $E_{Co/Co^{2+}} = -337 \text{ mV}$  erhöht, wird unabhängig von der umgesetzten kathodischen Ladung nur ein schwach ausgeprägter anodischer Strom beobachtet. Wie in Abschnitt 5.3.3 explizit gemessen, wird dieses Verhalten auf die Ausbildung eines Schottky-Kontakts zwischen Kobalt und n-Silizium zurückgeführt. Aufgrund der Hysterese im ersten Potentialzyklus kann der anodische Strom nur teilweise mit einem Diodensperrstrom korreliert werden. Eine mögliche Erklärung für die Hysterese könnte in die Co/n-Si(111):H-Grenzschicht eingebundener Wasserstoff sein, welcher bei einigen Kristalliten die Schottky-Barriere derart reduziert, dass diese wieder aufgelöst werden können [227, 257]. Bei einer folgenden Abscheidung wird eine vollständige Schottky-Barriere ausgebildet, wodurch sich die Abnahme des anodischen Stromflusses mit der Anzahl Potentialzyklen erklären lässt (Abb. 5.2,  $E_{WE} > E_{Co/Co^{2+}}$ ).

Die elektrochemische Kobaltabscheidung zeigt ein typisches Gleichrichterverhalten, Kobalt kann mit der verwendeten Lösung definiert abgeschieden werden, eine Wiederauflösung ist nicht möglich.

### 5.3.2 *In situ* STM-Untersuchungen

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben, die Kobaltabscheidung auf n-Si(111):H-Oberflächen mittels STM zu untersuchen. Hierbei steht die Frage nach der Stabilität der niederdimensionalen Kobaltcluster im Vordergrund. Im Vergleich zum Gleichgewichtspotential von Kobalt, muss bei der Abbildung der n-Si(111):H-Oberfläche ein relativ positives Spitzenpotential angelegt werden (vgl. Abschnitt 2.3.3.3). Das hohe Spitzenpotential führt zu einer Anhebung des Potentials an der Oberfläche, wodurch im ungünstigsten Fall eine Auflösung der abgeschiedenen Metallcluster initiiert wird. Damit einhergehend werden durch die positive STM-Spitze positiv geladene Kationen aus dem Bereich der Spitze verdrängt. Aufgrund dieses Abschirmeffektes war es bisher nicht möglich, Nukleation und Wachstum von Metall auf n-Si(111):H-Oberflächen mit dem STM zu untersuchen [89, 258, 259, 260]. Findet die Abscheidung bei zurückgezogener STM-Spitze und einem Spitzenpotential  $E_{tip}$  in Höhe des Gleichgewichtspotentials  $E_{Me/Me^{z+}}$  statt, nukleieren Metallcluster auch unterhalb der STM-Spitze. Durch die erneute Annäherung der STM-Spitze können so die erzeugten Cluster abgebildet werden.

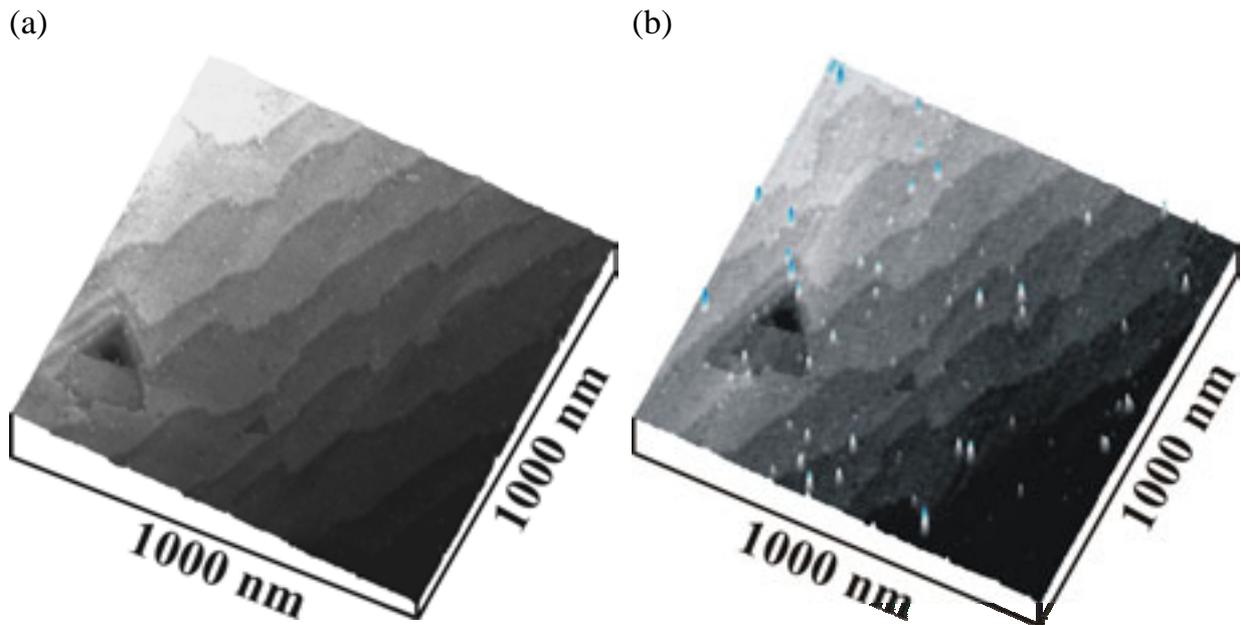


Abb. 5.3: 0D Co-Cluster auf einer  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche, abgeschieden durch einen kathodischen Potentialpuls. Atomar glatte  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche vor (a) und nach (b) dem Potentialpuls ((a) & (b):  $E_{\text{WE}} = -358 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +422 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 96 \text{ pA}$ , Ele.:  $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM CoSO}_4$ ).

Vor der Kobaltabscheidung wurde die atomare Beschaffenheit der Halbleiteroberfläche überprüft. In Abb. 5.3a ist eine gut präparierte  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche zu erkennen, welche die typischen Doppelstufenkanten aufweist. Im nächsten Schritt wurde die Spitze zurückgezogen und das Spitzenpotential auf  $E_{\text{tip}} = E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}} = -337 \text{ mV}$  gesetzt.

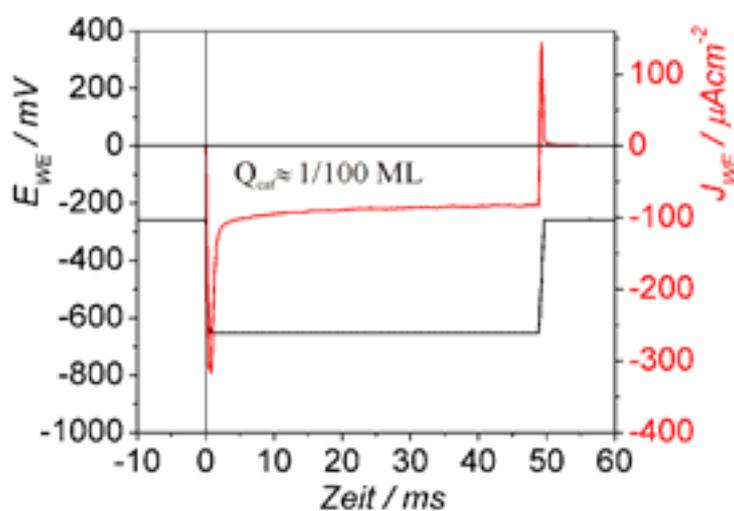


Abb. 5.4: Potentialpuls (rechte Skala) und resultierender Stromtransient (linke Skala) während der Erzeugung der Co-Cluster in  $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM CoSO}_4$ . Ein kurzer kapazitiver Umladestrom ist gefolgt von einem kathodischen Abscheidestrom. Die umgesetzte Ladung entspricht 1/100 Monolage.

Ein Funktionsgenerator generierte daraufhin einen Potentialpuls, welcher dem n-Si(111):H-Elektrodenpotential aufaddiert wurde. Ein Oszilloskop speicherte währenddessen den Strom- und Spannungsverlauf an der Elektrode. Die in Abb. 5.3b dargestellte Verteilung der 0D Co-Cluster konnte durch einen Potentialpuls von  $E_{WE} = -258 \text{ mV}$  nach  $E_{WE} = -658 \text{ mV}$  für  $\Delta t = 50 \text{ ms}$  erzeugt werden (Abb. 5.4). Im Stromverlauf folgt dem kapazitiven Umladestrom der Doppelschicht ein konstanter kathodischer Strom, wobei die geflossene Ladung 1/100 Monolage entspricht (Abb. 5.4). Wie aus Abb. 5.3 ersichtlich, findet die Abscheidung der Kobaltcluster vorwiegend an Stufenkanten statt, vereinzelt auch auf n-Si(111):H-Terrassen.

Die Co-Cluster konnten über einen Zeitraum von mehr als 4 Stunden kontinuierlich abgebildet werden, wobei die beobachtete Stabilität die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie widerspiegelt. Eine detaillierte Auswertung der STM-Abbildungen erlaubt, die Größenverteilung der erzeugten Co-Cluster in einem Histogramm darzustellen (Abb. 5.5).

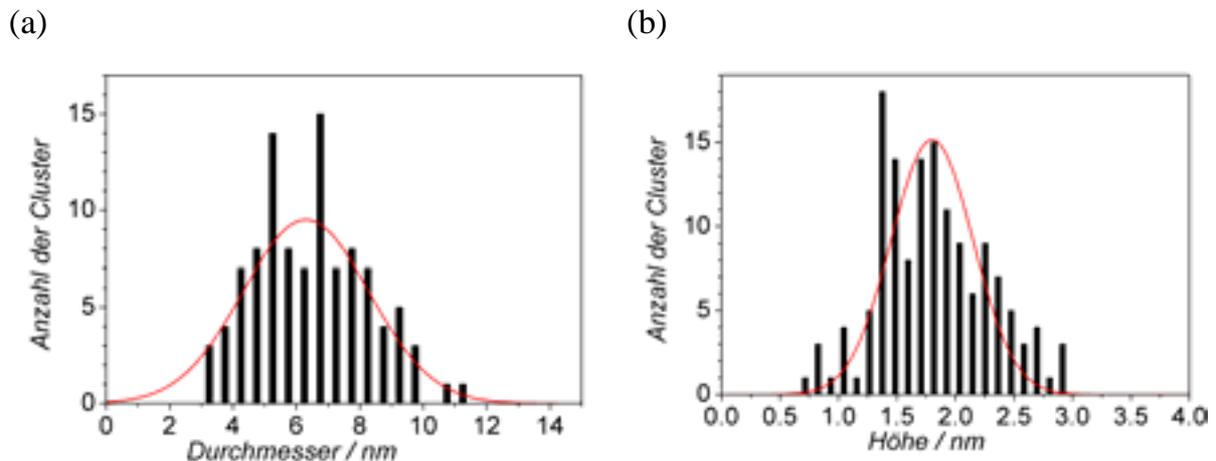


Abb. 5.5: Größen- (a) und Höhenverteilung (b) der abgeschiedenen Co-Cluster. Die roten Kurven repräsentieren angenäherte Poisson-Verteilungen.

Aus der angenäherten Poisson-Verteilung kann ein mittlerer Durchmesser von  $d \approx 6,3 \text{ nm}$  extrahiert werden. Weiterhin wurde aus den STM-Bildern eine mittlere Höhe von  $h \approx 1,8 \text{ nm}$  und eine Clusterdichte von  $n \approx 3,8 \cdot 10^{+9} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Wird bei der Berechnung der Bedeckung von einer zylindrischen Clusterform ausgegangen, erhält man mit den angegebenen Werten eine abgeschiedene Metallmenge von  $\approx 1/100 \text{ ML}$ . Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung in  $250 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CoSO}_4$  während der Kobaltabscheidung auf Goldoberflächen bei  $E_{WE} = -658 \text{ mV}$  konnten zeigen, dass  $\approx 1/3$  der geflossenen kathodischen Ladung der

Wasserstoffentwicklung zuzuordnen ist [134]. Unter Berücksichtigung der verwendeten  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration kann die relativ gute Übereinstimmung mit einer verminderten Wasserstoffentwicklung am Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}} = -337 \text{ mV}$  erklärt werden (vgl. Abb. 5.1).

### 5.3.3 Die Strom/Spannungs-Kennlinie

Da die zyklische Voltammetrie auf ein Gleichrichtverhalten hindeutet, wurde die Strom/Spannungs-Kennlinie eines elektrochemisch aufgewachsenen  $\text{Co}/\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Kontakts vermessen. Die Herstellung der in Abb. 5.6 dargestellten Kobaltschicht erfolgte in zwei Schritten: Ein Nukleationspuls erzeugte eine relativ homogene Co-Cluster-Verteilung auf der  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche. Anschließend wuchsen die Co-Cluster bei einem Elektrodenpotential  $E_{\text{WE}} = -618 \text{ mV}$  weiter.

Aufgrund der Rauigkeit der geschlossenen Metallschicht wurde ein Vorverstärker mit Verstärkungsfaktor  $10^8 \text{ V/A}$  zur Abbildung eingesetzt. Zur elektronischen Charakterisierung kam ein Vorverstärker mit Verstärkungsfaktor  $10^3 \text{ V/A}$  zum Einsatz.

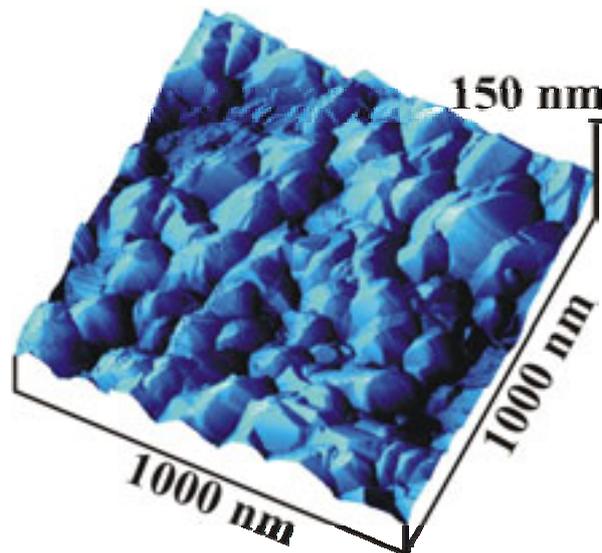


Abb. 5.6: Kobaltschicht auf einer  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche. Nach einem Nukleationspuls wuchsen die erzeugten Co-Cluster bei einem Elektrodenpotential von  $E_{\text{WE}} = -618 \text{ mV}$  in  $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM CoSO}_4$  ( $E_{\text{WE}} = -618 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = -368 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 1,5 \text{ nA}$ ).

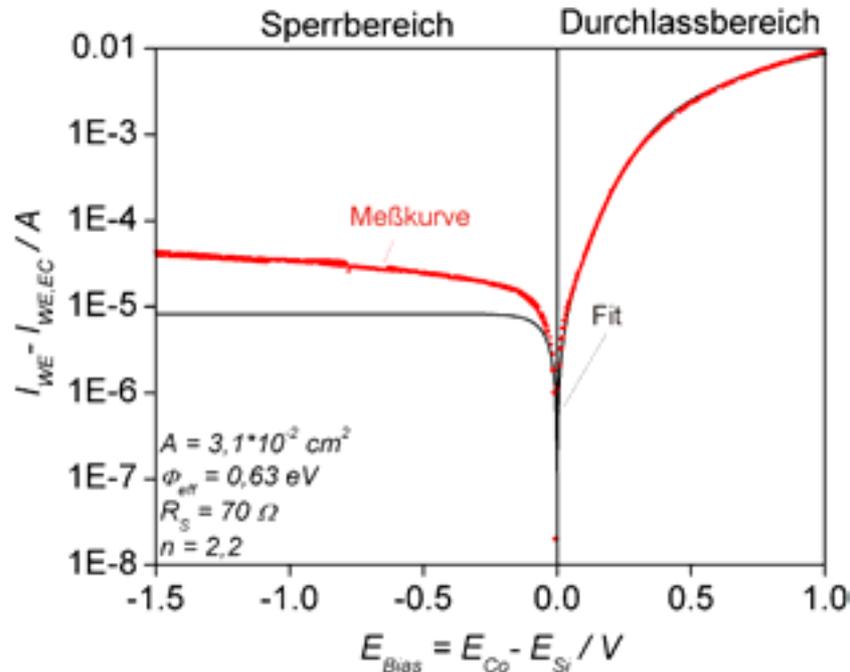


Abb. 5.7: Schottky-Kennlinie (●) eines elektrochemisch aufgewachsenen 3D Co/n-Si(111):H-Kontakts mit einer Kontaktfläche  $A = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Die Schottky-Barrierenhöhe  $\Phi_{eff} = 0,63 \text{ eV}$ , der Idealitätsfaktor  $n = 2,2$  und der Bahnwiderstand  $R_S = 70 \Omega$  wurden aus dem Thermionischen-Emissions-Modell (—) bestimmt ( $|dE_{Bias}/dt| = 50 \text{ mV/s}$ ).

Nach Abschnitt 2.5.4 wurden an den erzeugten Co/n-Si(111)-Kontakten mit der *in situ* Kontakt-Spektroskopie Strom/Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Aus der in Abb. 5.7 dargestellten Schottky-Kennlinie kann mit Hilfe des Thermionischen-Emissions-Modells (Gl. 2-17, Abb. 5.7, „Fit“) eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 0,63 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur und einer Kontaktfläche von  $A = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  extrahiert werden.

### 5.3.4 Zusammenfassung

Die durchgeführte Kontakt-Spektroskopie an Co/n-Si(111):H-Schottky-Dioden bestätigt die Resultate der zyklischen Voltammetrie und der STM-Untersuchungen hinsichtlich der Abscheideeigenschaften von Kobalt aus 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 10 mM  $\text{CoSO}_4$  auf atomar glatten n-Si(111):H-Oberflächen. Die gemessenen Schottky-Barrierenhöhen decken sich gut mit Werten von aufgedampften Kobalt/Silizium-Schottky-Dioden [112, 261]. Die Potentialbarriere wurde durch Kobaltsilizid als Grenzschicht erklärt [262, 263, 264].

In Bezug auf die Stabilität während der STM-Untersuchungen ist Kobalt zur Nanostrukturierung gut geeignet. Zur definierten Erzeugung von Nanostrukturen muss jedoch die Silizidbildung in elektrochemischer Umgebung detailliert untersucht werden.

Homogene Größenverteilungen abgeschiedener 0D Co-Cluster können durch Puls polarisationsroutinen erzeugt und mittels STM abgebildet werden.

## 5.4 Das System $Pb^{2+}/n-Si(111):H$

Als Modellsystem findet die Bleiabscheidung auf n-Si(111)-Oberflächen häufig Verwendung. Wie aus Untersuchungen im UHV bekannt, kann im Gegensatz zu Kobalt eine Silizidbildung an der Grenzschicht Pb/n-Si(111) bzw. Pb/n-Si(111):H bei Raumtemperatur aufgrund der geringen Wechselwirkung ausgeschlossen werden [78, 265, 266]. Der Modellcharakter dieses Systems ist der Grund, warum die elektrochemische Pb-Abscheidung auf n-Si(111):H-Oberflächen schon relativ früh im elektrochemischen Raster-Tunnel-Mikroskop untersucht wurde [36, 37, 239, 242, 243, 259].

### 5.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

Die Bleiabscheidung besitzt ein Standardpotential von  $E_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -130 \text{ mV}$  und dementsprechend im verwendeten Elektrolyten  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2$  ein Gleichgewichtspotential von  $E_{Pb/Pb^{2+}} = -220 \text{ mV}$ . Bei einem pH-Wert der Lösung von  $pH \approx 1$  liegt das Flachbandpotential bei  $E_{FB} = -60 \text{ mV}$  [74]. Analog zur Kobaltuntersuchung liegt das Bleigleichgewichtspotential unterhalb des Flachbandpotentials, wodurch die n-Si(111):H-Oberfläche am Abscheidepotential mit Elektronen angereichert ist.

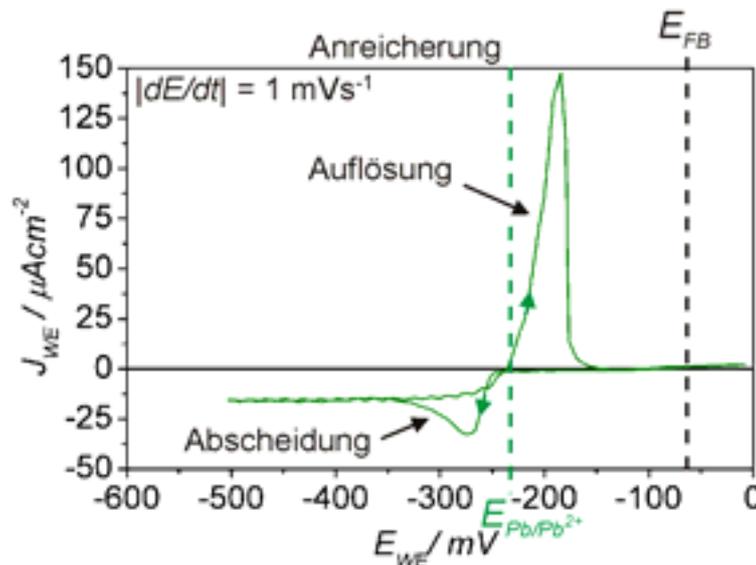


Abb. 5.8: Zyklisches Voltammogramm im System  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2 / n-Si(111):H$ . Gut zu erkennen ist das reversible Verhalten von Blei aufgrund des ohmschen Kontaktverhaltens. Eingetragen sind das Gleichgewichtspotential  $E_{Pb/Pb^{2+}} \approx -220 \text{ mV}$  und das Flachbandpotential  $E_{FB} = -60 \text{ mV}$  ( $|dE_{WE}/dt| = 1 \text{ mV/s}$ ).

In Abb. 5.8 ist ein zyklisches Voltammogramm dargestellt, welches im System  $0,1\text{M HClO}_4 + 1\text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2 / \text{n-Si}(111):\text{H}$  mit einer Spannungsrampe von  $|dE_{\text{WE}}/dt| = 1\text{ mV/s}$  aufgenommen wurde. Ausgehend vom Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -220\text{ mV}$  ist bei negativen Elektrodenpotentialen ein kathodischer Bleiabscheidepeak deutlich zu erkennen. Wird das Elektrodenpotential nach der Bleiabscheidung über  $E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} \approx -220\text{ mV}$  in positive Richtung verschoben, ist ein ausgeprägter Auflösestrom zu beobachten. Aus den Flächen unter den Stromverläufen ist ersichtlich, dass die geflossenen Ladungen unter den Abscheide- und Auflöseseaks gut korrelieren. Die Bleiabscheidung zeigt also ein reversibles Verhalten. Wiederholtes Zykeln des Elektrodenpotentials führt zu identischen Stromverläufen. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Wasserstoffterminierung der n-Si(111):H-Oberfläche durch die Abscheidung von Blei nicht wesentlich beeinflusst wird [266].

#### 5.4.2 *In situ* STM-Untersuchungen

Die reversible Bleiabscheidung deutet auf einen ungehinderten Ladungstransfer über die Pb/n-Si(111):H-Grenzschicht hin. Entsprechend können die in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Spitzeneffekte zur Auflösung der abgeschiedenen Pb-Cluster führen, worüber in der Literatur kontrovers berichtet wird [36, 239].

Zunächst erfolgte eine Abbildung der Halbleiteroberfläche bei einem Elektrodenpotential  $E_{\text{WE}} = -244\text{ mV}$ , einem Spitzenpotential  $E_{\text{tip}} = +642\text{ mV}$  und einem Tunnelstrom von  $I_{\text{tip}} = 200\text{ pA}$  (Abb. 5.9a). Infolge wurde die Spitze zurückgezogen und das Spitzenpotential auf  $E_{\text{tip}} = E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -220\text{ mV}$  eingeregelt. Ein an die n-Si(111):H-Elektrode angelegter Potentialpuls ( $E_{\text{WE}} = -388\text{ mV} / \Delta t = 150\text{ ms}$ ) führte zur Abscheidung von Pb-Clustern auf der n-Si(111):H-Oberfläche.

Mit einer optimierten Spitzenpräparation [91] und einem minimalen Tunnelstrom konnten die erzeugten Bleicluster abgebildet werden. Bei verschiedenen Untersuchungen zeigte sich eine klare Relation zwischen der Position an der Oberfläche und der Stabilität: wie aus Abb. 5.9b ersichtlich, keimen die abgebildeten 0D Pb-Cluster an Stufenkanten. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Metallen zeigten die 0D Pb-Cluster nur eine geringe Stabilität unter Abbildungsbedingungen, wodurch ein ohmsches Pb/n-Si(111):H-Kontaktverhalten verifiziert werden kann.

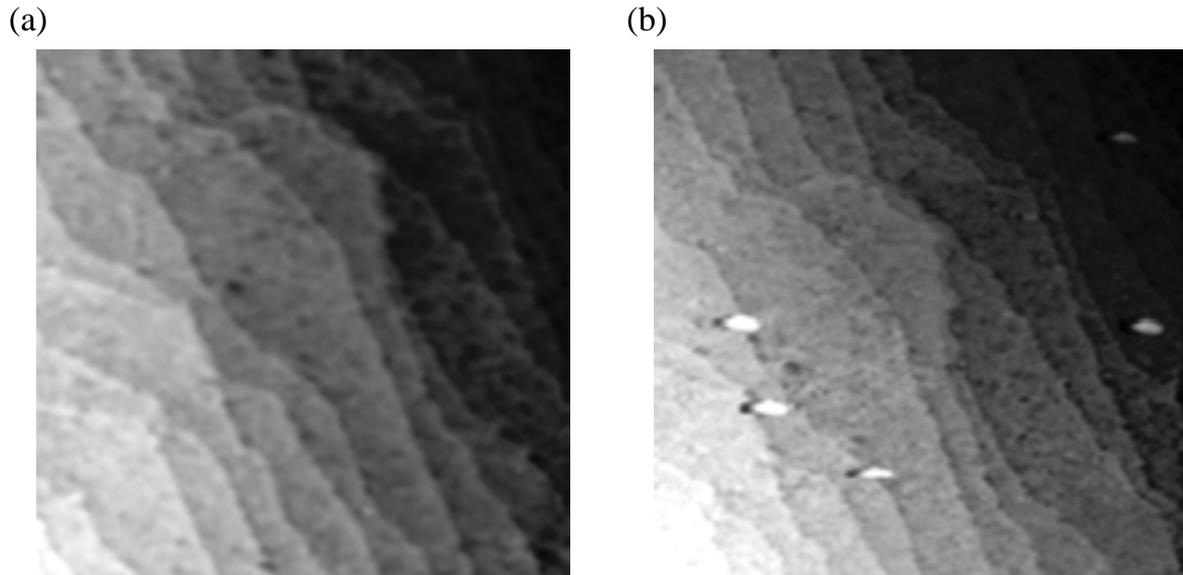


Abb. 5.9: Pb-Cluster auf einer n-Si(111):H-Oberfläche, abgeschieden durch einen kathodischen Potentialpuls. Dazu wurde an die Halbleiterelektrode ein Potentialpuls mit  $\Delta E_{WE} = -168 \text{ mV}$  für  $\Delta t = 150 \text{ ms}$  angelegt. Atomar glatte n-Si(111):H-Oberfläche (a) vor dem Potentialpuls und (b) mit abgeschiedenen Pb-Clustern nach dem Potentialpuls ((a) & (b):  $E_{WE} = -244 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +642 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 200 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2$ ).

### 5.4.3 Die Strom/Spannungs-Kennlinie

Das Strom/Spannungs-Verhalten der Bleiabscheidung auf n-Si(111):H konnte anhand eines makroskopischen 3D Pb/n-Si(111):H-Kontakts verifiziert werden. Dazu wurden zunächst mit einem Potentialpuls 0D Pb-Cluster nukleiert, welche anschließend bei  $E_{WE} = -268 \text{ mV}$  zu einem 3D Bleifilm ausgewachsen wurden (Abb. 5.10).

Auf diese Weise konnten homogene Bleifilme bestehend aus großen Kristalliten abgeschieden werden (Abb. 5.10). Die erzeugten 3D Pb/n-Si(111):H-Kontakte wurden anschließend *in situ* spektroskopiert. In Abb. 5.11 ist eine typische Kontaktkennlinie dargestellt, welche ein rein ohmsches Verhalten aufweist. Aus der Steigung kann ein Kontaktwiderstand von  $R_S = 7 \Omega$  berechnet werden. Die gemessenen Widerstände variieren zwischen  $5 - 15 \Omega$  und entsprechen publizierten Werten [267].

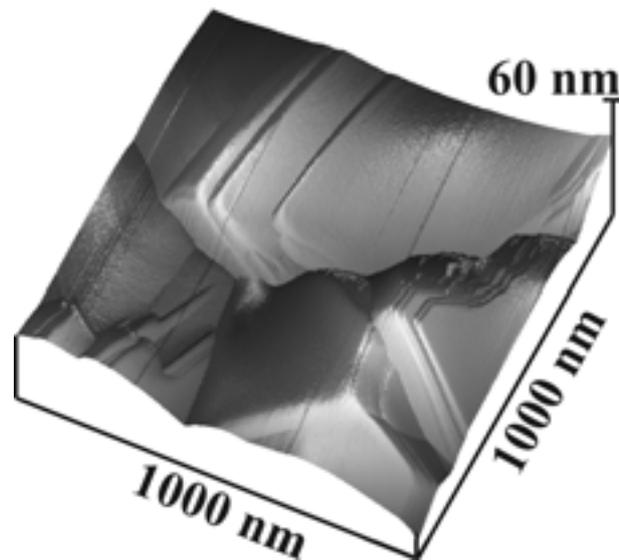


Abb. 5.10: 3D Bleifilm auf einer  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche. Nach einem Nukleationspuls wurden die erzeugten  $\text{Pb}$ -Kristallite bei einem Elektrodenpotential von  $E_{\text{WE}} = -268 \text{ mV}$  in  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2$  langsam gewachsen ( $E_{\text{WE}} = -268 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = -168 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 2 \text{ nA}$ ).

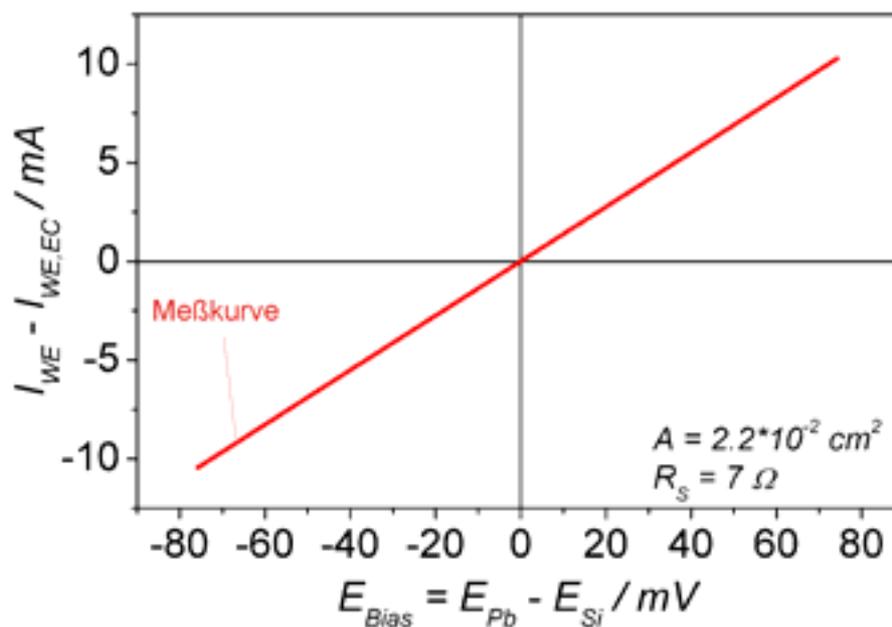


Abb. 5.11: Ohmsche Kennlinie (●) eines elektrochemisch aufgewachsenen  $\text{Pb}/\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Kontakts mit einer Kontaktfläche  $A = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  und einem Widerstand  $R_s = 7 \Omega$  ( $|dE_{\text{Bias}}/dt| = 20 \text{ mV/s}$ ).

#### 5.4.4 Zusammenfassung

Das gefundene ohmsche Verhalten im System Pb/n-Si(111):H wird der Wasserstoffterminierung der n-Si(111):H-Oberfläche zugesprochen und stimmt mit Beobachtungen im UHV an Pb/n-Si(111):H-Kontakten überein [78]. Abgeschiedenes Blei zeigt nur eine schwache Wechselwirkung mit der n-Si(111):H-Oberfläche, womit auch das Verschieben von 0D Pb-Clustern während der Abbildung im elektrochemischen Raster-Kraft-Mikroskop erklärt wird [243]. Eine erhöhte Stabilität von 0D Pb-Clustern kann auf eine gestörte Wasserstoffunterlage hinweisen, wodurch stabilisierende Bindungen zum Silizium möglich werden könnten.

In Anbetracht der fehlenden chemischen Reaktion bei Raumtemperatur ist die Verwendung von Blei zur Nanostrukturierung auf n-Si(111):H-Oberflächen zu bevorzugen.

## 5.5 Das System $\text{Cu}^{2+}/\text{n-Si}(111):\text{H}$

In der modernen Halbleiterfertigung kommt der elektrochemischen Herstellung von Kupferleiterbahnen eine bedeutende Rolle zu [208]. Aus UHV Untersuchungen ist bekannt, dass Kupfer in Silizium eindiffundiert und sich an 3D  $\text{Cu}/\text{Si}(111)$ - und 3D  $\text{Cu}/\text{Si}(111):\text{H}$ -Grenzschichten bei Raumtemperatur Silizide ausbilden [268, 269, 270, 271]. Die Bedeutung von Kupfer in den vorliegenden Untersuchungen wird durch die Lage des Kupferabscheidopotentials bedingt. Im Gegensatz zu Blei liegt das Kupfergleichgewichtspotential über dem Flachbandpotential der  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Elektrode, wodurch die Kupferabscheidung am Gleichgewichtspotential verhindert wird (vgl. Abschnitt 2.3.3.2).

### 5.5.1 Elektrochemische Charakterisierung

Das Normalpotential der Kupferabscheidung liegt bei  $E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +345 \text{ mV}$ . In  $20 \text{ mM } \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM } \text{CuSO}_4$  Lösung ist demnach das Abscheidopotential  $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +255 \text{ mV}$  (vgl. Gl. 2-3). Für  $\text{pH} \approx 1$  beträgt das Flachbandpotential  $E_{\text{FB}} = -60 \text{ mV}$  und ist damit deutlich negativer als das Gleichgewichtspotential der Kupferabscheidung (Abb. 5.12).

In Abb. 5.12 ist ein zyklisches Voltammogramm der Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten auf  $\text{n-Si}(111):\text{H}$  dargestellt. Der erste („1“), zweite („2“), und zehnte („3“) Zyklus wurden mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von  $|dE_{\text{WE}}/dt| = 2 \text{ mV/s}$  aufgenommen. Folgt man dem ersten Zyklus, ausgehend von einem Elektrodenpotential  $E_{\text{WE}} \approx +142 \text{ mV}$ , in negativer Richtung, so steigt der kathodische Abscheidestrom aufgrund der zunehmenden Elektronenanreicherung in der Oberfläche unterhalb des Flachbandpotentials stark an. Die hohe Potentialdifferenz  $\Delta E \approx +280 \text{ mV}$  zwischen Gleichgewichtspotential und realem Abscheidopotential von Kupfer kann demzufolge auf das Gleichrichterverhalten der  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche zurückgeführt werden. Nach der ersten Kupferabscheidung kann, bei ansteigendem Elektrodenpotential, bis zu einem Potential  $E_{\text{WE}} \approx +150 \text{ mV}$  ein deutlich erhöhter Strom beobachtet werden. Unter der Annahme, dass die  $\text{Cu}/\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Grenzschicht bei einem Elektrodenpotential oberhalb des Flachbandpotentials einen Ladungsträgertransfer erlaubt, kann dieser kathodische Strom mit dem Wachstum von Kupfer-Kristalliten erklärt werden. Im Verlauf des zweiten Zyklus wachsen die

abgeschiedenen 0D Cu-Cluster, wodurch ein ansteigender kathodischer Strom oberhalb des Flachbandpotentials verursacht wird. Mit zunehmender Anzahl an Potentialzyklen nimmt die Kupferbedeckung der n-Si(111):H-Oberfläche zu, wobei das Strommaximum nach ungefähr 5 Zyklen auf ein Elektrodenpotential von  $E_{WE} \approx +70 \text{ mV}$  verschoben ist. Die zyklischen Voltammogramme verlaufen nach 10 Potentialzyklen nahezu identisch.

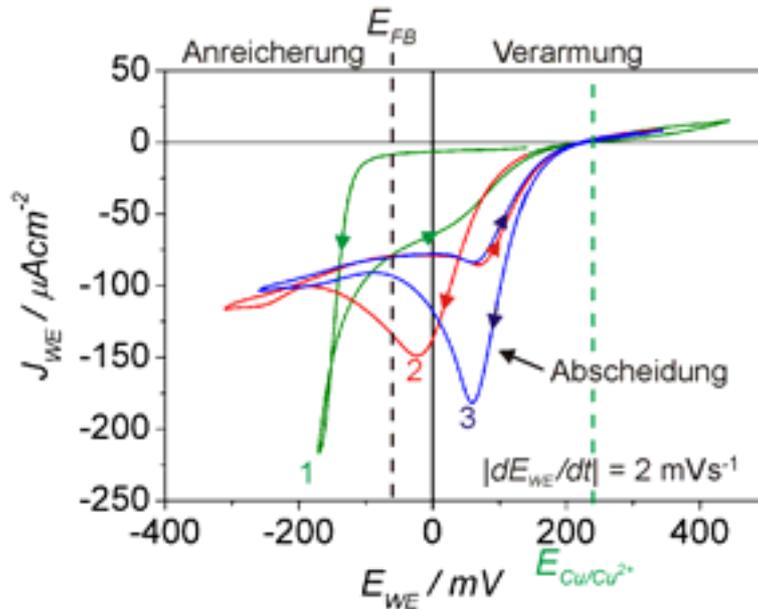


Abb. 5.12: Zyklisches Voltammogramm im System  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4 / \text{n-Si}(111):\text{H}$ . Dargestellt sind der erste (1), zweite (2) und zehnte (3) Potentialzyklus. Markiert sind das Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} \approx +255 \text{ mV}$  und das Flachbandpotential  $E_{\text{FB}} = -60 \text{ mV}$  ( $|dE_{\text{WE}}/dt| = 2 \text{ mV/s}$ ).

Unabhängig von der Anzahl der Zyklen und der abgeschiedenen Kupfermenge ist nach der ersten Kupferabscheidung für ein Elektrodenpotential  $E_{WE} > +200 \text{ mV}$  ein geringer anodischer Strom zu beobachten, welcher einem Diodensperrstrom zugeordnet werden kann (Abb. 5.12). Die elektrochemische Kupferabscheidung aus  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$  auf n-Si(111):H-Elektroden beschreibt ein typisches Gleichrichterverhalten.

### 5.5.2 *In situ* STM-Untersuchungen

Die aus der zyklischen Voltammetrie gewonnenen Erkenntnisse konnten in den folgenden STM-Untersuchungen angewandt werden. Zunächst wurde die atomar glatte

n-Si(111):H-Oberfläche (Abb. 5.13a) bei einem Elektrodenpotential  $E_{WE} = +100 \text{ mV}$  oberhalb des Flachbandpotentials abgebildet, um vor dem Potentialpuls kein Kupfer abzuscheiden. Bei zurückgezogener STM-Spitze und einem Spitzenpotential von  $E_{tip} = +242 \text{ mV}$  konnte unter Verwendung eines Funktionsgenerators der in Abb. 5.14 dargestellte Potentialpuls ( $\Delta E_{WE} = -300 \text{ mV} / \Delta t = 200 \text{ ms}$ ) an die Siliziumelektrode angelegt werden. Infolge des Potentialpulses nukleierten 0D Cu-Cluster mit einer homogenen Größenverteilung auf der Siliziumoberfläche. In den durchgeführten Experimenten war es möglich, die Cu-Cluster über mehrere Stunden hinweg abzubilden.

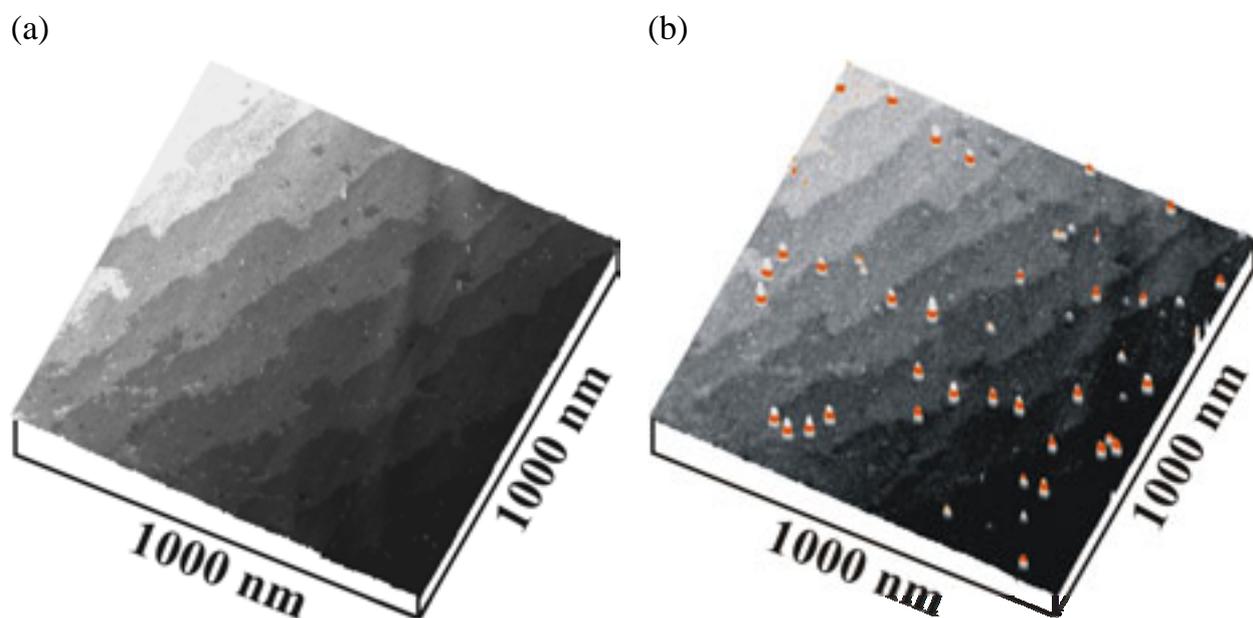


Abb. 5.13: 0D Cu-Cluster auf einer n-Si(111):H-Oberfläche, abgeschieden durch einen kathodischen Potentialpuls. Atomar glatte n-Si(111):H-Oberfläche vor (a) und nach (b) dem Potentialpuls ((a) & (b):  $E_{WE} = +100 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +990 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 31 \text{ pA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ ).

Aus den STM-Abbildungen konnte ein mittlerer Clusterdurchmesser  $d \approx 14,2 \text{ nm}$ , eine mittlere Clusterhöhe  $h \approx 2,1 \text{ nm}$  und eine Clusterdichte von  $n \approx 5,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt werden (Abb. 5.15). Unter der Annahme einer zylindrischen Clusterform errechnet sich eine Kupfermenge von ungefähr  $1/11 \text{ ML}$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der während der Abscheidung geflossenen kathodischen Ladung.

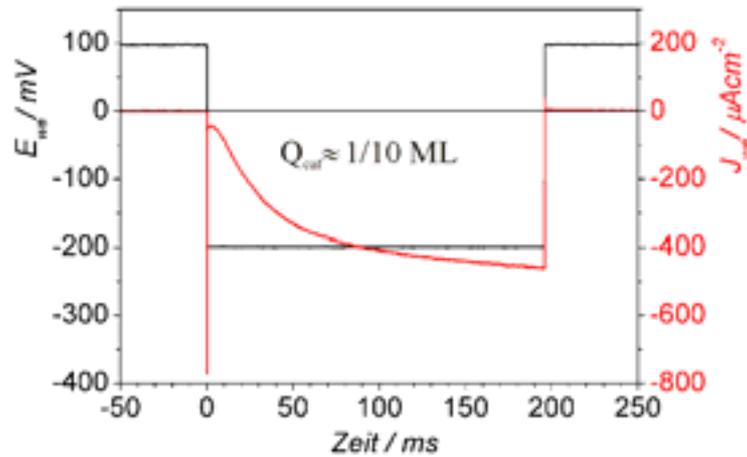


Abb. 5.14: Potentialpuls (schwarze Skala) und resultierender Stromtransient (rote Skala) zur Erzeugung der Kupfercluster in 20 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$ . Ein kurzer kapazitiver Umladestrom ist gefolgt von einem zunehmenden kathodischen Abscheidestrom (rot). Die geflossene Ladung entspricht 1/10 Monolage.

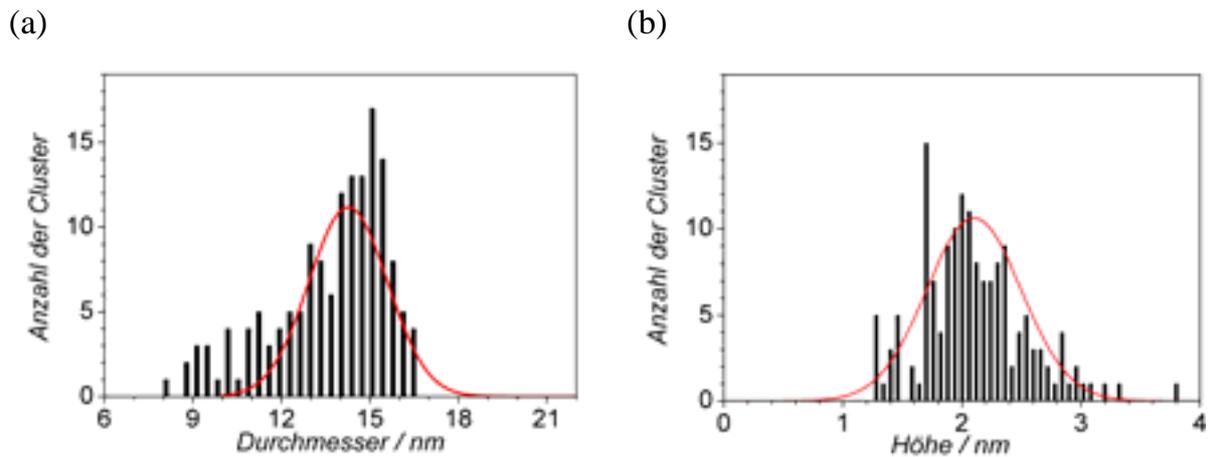


Abb. 5.15: Größen- (a) und Höhenverteilung (b) der auf n-Si(111):H abgeschiedenen Cu-Cluster. Die roten Kurven repräsentieren angenäherte Poisson-Verteilungen.

### 5.5.3 Die Strom/Spannungs-Kennlinie

Für die elektronische Charakterisierung einer makroskopischen Cu/n-Si(111):H-Grenzschicht wurde wiederum mit einem Potentialpuls 0D Cu-Cluster abgeschieden und anschließend bei einem Elektrodenpotential von  $E_{WE} = -8$  mV gewachsen. Bei diesen Untersuchungen konnte überraschenderweise das Wachstum der Kupfercluster beobachtet werden (Abb. 5.16) (vgl. Abschnitt 5.3.2).

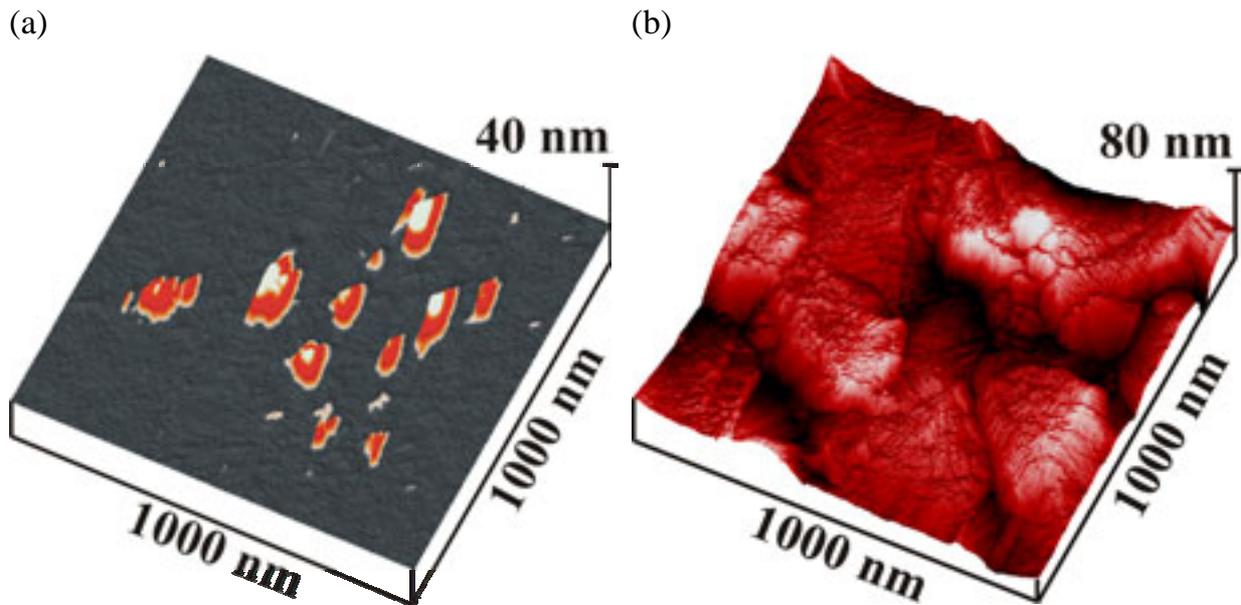


Abb. 5.16: Wachstum der abgeschiedenen 3D Kupfer-Kristallite (a) bei einem Elektrodenpotential von  $E_{WE} = -8 \text{ mV}$  und (b) geschlossener 3D Kupferfilm auf einer  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Oberfläche ((a):  $E_{WE} = -8 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +742 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 31 \text{ pA}$ ; (b):  $E_{WE} = -8 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +242 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 1 \text{ nA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ ).

Aus dem Vergleich mit der Bleiabscheidung liefert die angelegte Überspannung  $\eta = +247 \text{ mV}$  in Kombination mit der Potentialbarriere am  $\text{Cu}/\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Kontakt eine mögliche Erklärung: Während die Spitze einen Cu-Cluster abbildet, verhindert die Schottky-Barriere dessen Auflösung (vgl. Abschnitt 2.3.3.3). Wird der Cluster nicht abgebildet, kann dieser aufgrund der relativ hohen Überspannung wachsen.

Die elektronische Charakterisierung erfolgte, nachdem eine geschlossene 3D Kupferschicht anhand des Elektrodenstroms festgestellt werden konnte (vgl. Abschnitt 2.5.4). In Abb. 5.17 ist eine typische Strom/Spannungs-Kennlinie eines 3D  $\text{Cu}/\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Kontakts aufgetragen. Mit Hilfe des Thermionischen-Emissions-Modells konnte eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 0,63 \text{ eV}$  bei einer Kontaktfläche von  $A = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  bestimmt werden (vgl. Gl. 2-17).

Die aus den Messungen extrahierten Schottky-Barrierenhöhen stimmen gut mit Werten für aufgedampfte  $\text{Cu}/\text{n-Si}(111)$ -Dioden überein, wodurch auf Silizidbildung geschlossen werden kann [271, 272].

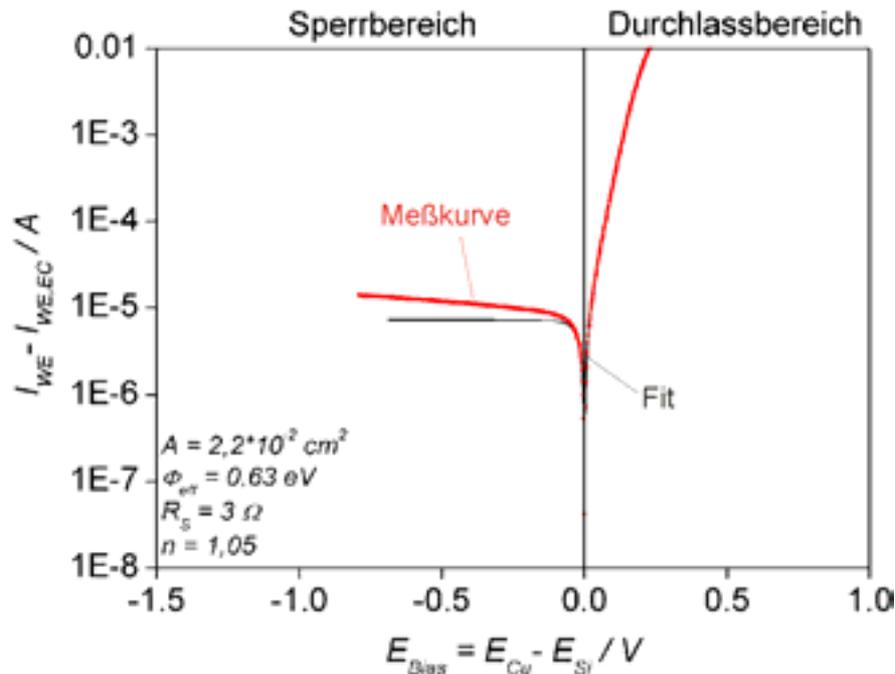


Abb. 5.17: Schottky-Kennlinie (●) eines elektrochemisch aufgewachsenen 3D Cu/n-Si(111)-Kontakts mit einer Fläche  $A = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Die Barrierenhöhe  $\Phi_{eff} = 0,63 \text{ eV}$ , der Idealitätsfaktor  $n = 1,05$  und der Bahnwiderstand  $R_s = 3 \Omega$  wurden aus dem Thermionischen-Emissions-Modell (—) bestimmt ( $|dE_{Bias}/dt| = 10 \text{ mV/s}$ ).

#### 5.5.4 Zusammenfassung

Das Schottky-Verhalten der Cu/n-Si(111):H-Grenzschicht konnte bei der elektrochemischen Kupferabscheidung auf n-Si(111):H-Elektroden beobachtet werden. Dabei führt die Schottky-Barriere am Kupfer/Silizium-Kontakt zu einer irreversiblen elektrochemischen Kupferabscheidung in sauren Elektrolyten. Durch die daraus resultierende Stabilität eignen sich Kupfercluster für Untersuchungen im elektrochemischen STM.

Mit angepassten Polarisationsroutinen können 0D Cu-Cluster mit homogenen Größenverteilungen elektrochemisch abgeschieden und gewachsen werden. Das dazu angelegte Elektrodenpotential erlaubt in Kombination mit der Potentialbarriere die *in situ* Abbildung des Clusterwachstums.

Für die Nanostrukturierung mittels elektrochemischen STM ist Kupfer aufgrund der hohen Stabilität und des positiven Standardpotentials gut geeignet. Um jedoch definierte Aussagen über den Ladungstransport in Kupfernanostrukturen treffen zu

können, sind zunächst detaillierte Untersuchungen zur Silizidbildung unter elektrochemischen Bedingungen erforderlich.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Kupfer zur Strukturierung liegt darin, dass die Kupferabscheidung durch die Ladungsträgerkonzentration in der Siliziumoberfläche bestimmt wird. Eine lokale Übersättigung an Kupferkationen oberhalb des Flachbandpotentials hat also keinen Einfluss auf die Abscheidebedingungen. Unterhalb des Flachbandpotentials führt die mit Elektronen angereicherte Oberfläche zu einer Kupferabscheidung. Unter diesen Bedingungen ist eine Deposition unterhalb der STM-Spitze nur mit Kupfer als Spitzenmetall möglich, wobei die gezielte Auflösung der Kupferspitze zur Strukturierung genutzt werden kann.

## 5.6 Das System $\text{Au}^{3+}/\text{n-Si}(111):\text{H}$

Industriell findet die elektrochemische Goldabscheidung auf Siliziumoberflächen vorwiegend Verwendung zur Herstellung von Kontakten und leitfähigen Oberflächen [273, 274].

Die Mischeigenschaften von Gold und Silizium werden als sehr komplex beschrieben [275]. Die Grenzschicht vermischt sich zwar, bildet aber keine stabilen Legierungen bei Raumtemperatur. Das am häufigsten beobachtete Phänomen beschreibt eine „schwimmende“ Si-Schicht oder Si:Au-Schicht auf abgeschiedenen Goldstrukturen [271, 276]. Ist die Siliziumoberfläche mit Wasserstoff terminiert, wird durch ein Aufdampfen im UHV der Wasserstoff von der Oberfläche verdampft [277].

Untersuchungen an elektrochemisch oder stromlos abgeschiedenen Au/n-Si(111):H-Schichten mit Bedeckungen im ML-Bereich berichten von einer ausbleibenden Vermischung [234, 235].

### 5.6.1 Elektrochemische Charakterisierung

Gold als Komplex  $K[\text{AuCl}_4]$  besitzt das positivste Standardpotential  $E^0_{K[\text{AuCl}_4]/\text{Au}} = 1000 \text{ mV}$  der untersuchten Metalle. Energetisch gesehen liegt die Goldabscheidung im Valenzband der n-Si(111)-Elektrode und besetzte Valenzband-Zustände überlappen mit unbesetzten Zuständen des Goldkomplexes im Elektrolyt (vgl. Abschnitt 2.3.3.2-3). Dementsprechend können Elektronen aus dem Valenzband den Goldkomplex in Lösung reduzieren, wodurch im wässrigen Elektrolyten unter Oxidation (Gl. 5-1) der Siliziumoberfläche eine stromlose Goldabscheidung erfolgt:



Um die Abscheidung aufrecht zu erhalten, muss das gebildete Siliziumdioxid von der Oberfläche entfernt werden. Hierzu wird der Lösung häufig Flusssäure in geringer

Konzentration zugegeben [235]. Als Folge erhöht sich die Rauigkeit der Oberfläche durch lokal vorgekeimte Oxidationsprozesse [235].

Die Anwendung der elektrochemischen Goldabscheidung auf n-Si(111):H-Oberflächen aus einem Elektrolyten der Zusammensetzung  $100 \text{ mM HClO}_4 + x \text{ ML K[AuCl}_4]$  verhindert die nachteiligen Einflüsse der stromlosen Abscheidung (Aufrauen der Oberfläche, Ätzrückstände im Elektrolyt) und erlaubt die hergestellten Au-Cluster unter Potentialkontrolle, Sauerstoffausschluss und *in situ* zu charakterisieren. Aufgrund des stark positiven Standardpotentials  $E_{\text{K[AuCl}_4]/\text{Au}} = 1000 \text{ mV}$  verläuft die Goldabscheidung oberhalb des Flachbandpotentials ( $\text{pH} \approx 1$ )  $E_{\text{FB}} \approx -60 \text{ mV}$  über Löcherinjektion ins Valenzband und unterhalb über Elektronentransfer aus dem Leitungsband. Folglich kann die abgeschiedene Goldmenge unter den vorliegenden Bedingungen nicht über das Elektrodenpotential gesteuert werden. Die rein elektrochemische Abscheidung nach Gl. 5-2 konnte durch Zugabe einer definierten Menge  $\text{Au(III)}$ -Kationen in komplexierter Form ( $\text{K[AuCl}_4]$ ) initiiert werden.

Um die Nachteile der stromlosen Abscheidung bei den durchgeführten Untersuchungen auszuschließen, wurde Gold durch Zugabe einer definierten Menge  $\text{Au(III)}$ -Kationen bei einem Elektrodenpotential  $E_{\text{WE}} = -158 \text{ mV}$  rein elektrochemisch auf die n-Si(111):H-Oberfläche abgeschieden.

### 5.6.2 *In situ* STM-Untersuchungen

Im Folgenden sollte die Goldabscheidung unter definierten elektrochemischen Bedingungen aus saurem Elektrolyten untersucht werden. Dazu wurde die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten n-Si(111):H-Substrate vor der Goldabscheidung kontrolliert (Abb. 5.18a).

Bei zurückgezogener STM-Spitze und einem Spitzenpotential von  $E_{\text{tip}} = +242 \text{ mV}$  wurde eine Menge von zwei Monolagen  $\text{Au(III)}$  als  $\text{K[AuCl}_4]$ -Komplex in den Elektrolyten gegeben. Der Stromtransient der n-Si(111):H-Elektrode zeigt den Zeitpunkt der Zugabe als sprunghaften Stromanstieg gefolgt von einem exponentiellen Abfall (Abb. 5.19).

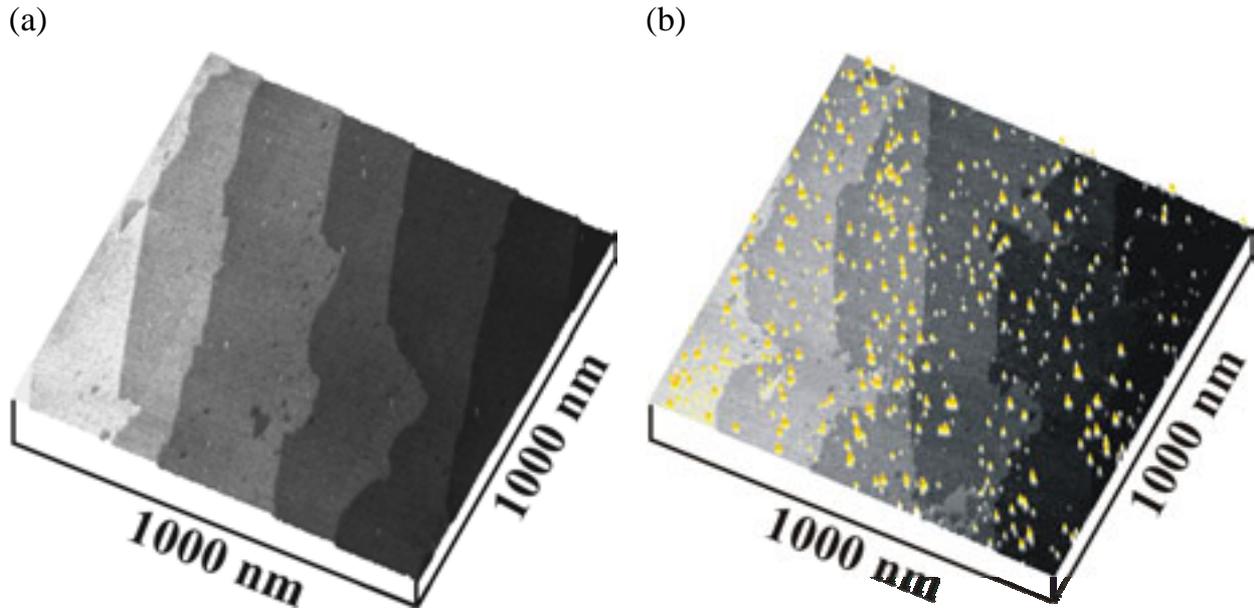


Abb. 5.18: Atomar glatte n-Si(111):H-Oberfläche vor (a) und mit elektrochemisch abgeschiedenen 0D Au-Clustern (b) nach der Zugabe von  $\sim 2$  ML Au(III)-Kationen zum Elektrolyten ((a) & (b):  $E_{WE} = -158$  mV,  $E_{tip} = +667$  mV,  $I_{tip} = 30$  pA, Ele.: 0,1 ML  $HClO_4$ ).

Um die in den Elektrolyt eingeführte Menge Au(III) bei einem Elektrodenpotential von  $E_{WE} = -158$  mV hinreichend lange abzuschleiden, wurde die STM-Spitze nach 20 Minuten erneut angenähert. Bei einem Spitzenpotential von  $E_{tip} = +667$  mV war es möglich, die auf der Goldoberfläche nukleierten 0D Au-Cluster abzubilden (Abb. 5.18b). Dabei konnte aufgrund der großen Überspannung  $\eta \approx +1000$  mV eine homogene Clusterverteilung bei einer relativ hohen Clusterdichte beobachtet werden.

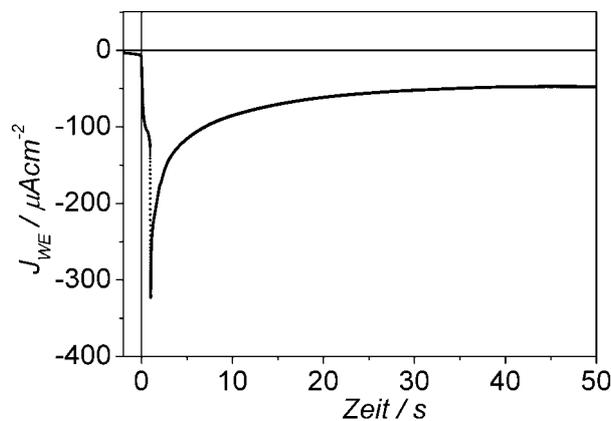


Abb. 5.19: Stromtransient aufgenommen an der n-Si(111):H-Elektrode bei einem Elektrodenpotential von  $E_{WE} = -158$  mV. Dargestellt ist der sprunghafte Anstieg des Elektrodenstroms nach Zugabe von  $\sim 2$  ML Au(III)-Kationen (Ele.: 0,1 M  $HClO_4$ ).

Weiterhin erwiesen sich die 0D Au-Cluster als sehr stabil. Da das Spitzenpotential  $E_{tip}$  unterhalb des Gleichgewichtspotentials  $E_{K[AuCl_4]/Au}$  adjustiert war, kann ein Auflösen der 0D Au-Cluster aufgrund des Spitzenpotentials ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 5.3.2). Neben der Stabilität der 0D Au-Cluster wurde in den STM-Untersuchungen auch eine gute Stabilität der n-Si(111):H-Oberfläche beobachtet. Über Stunden konnte weder eine Bildung von Ätzlöchern noch ein Ätzen der n-Si(111):H-Stufenkanten festgestellt werden.

Die Auswertung der aufgenommenen STM-Abbildungen liefert einen mittleren Clusterdurchmesser  $d \approx 9,8 \text{ nm}$  (Abb. 5.20), eine mittlere Clusterhöhe von  $h \approx 1,9 \text{ nm}$  und eine Clusterdichte von  $n \approx 4,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Unter der Annahme einer zylindrischen Clusterform kann aus diesen Werten eine Bedeckung von  $\approx 0,35 \text{ ML}$  berechnet werden. Ausgehend von einer Elektrodenfläche  $A = 0,5 \text{ cm}^2$  und einem Zellenvolumen  $V = 400 \text{ ml}$  entspricht die Konzentration des  $K[AuCl_4]$ -Komplex vor der ersten Goldabscheidung  $c_{K[AuCl_4]} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ . Hinsichtlich dieser Verdünnung ist die gemessene Bedeckung in guter Übereinstimmung mit der zugegebenen Menge an  $\text{Au(III)}$ -Kationen.

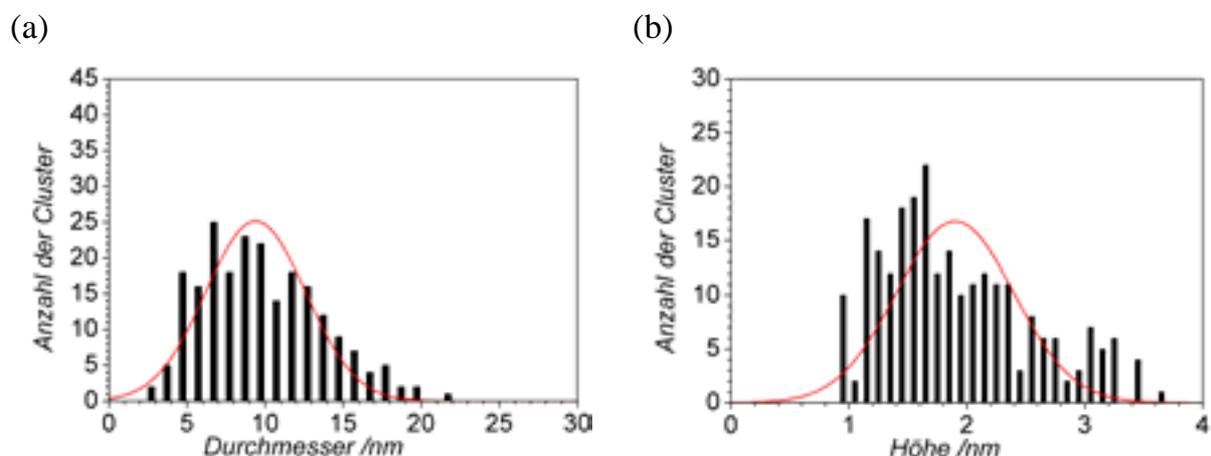


Abb. 5.20: Größen- (a) und Höhenverteilung (b) der Au-Cluster, abgeschieden auf n-Si(111):H. Die roten Kurven repräsentieren angenäherte Poisson-Verteilungen.

### 5.6.3 Die Strom/Spannungs-Kennlinie

Erkenntnisse über das elektronische Verhalten eines Au/n-Si(111):H-Kontakts sollte wiederum die *in situ* Kontakt-Spektroskopie liefern. Dazu wurde bei zurückgezogener Spitze eine Menge von  $\approx 120 \text{ ML Au(III)}$  in beschriebener Weise abgeschieden.

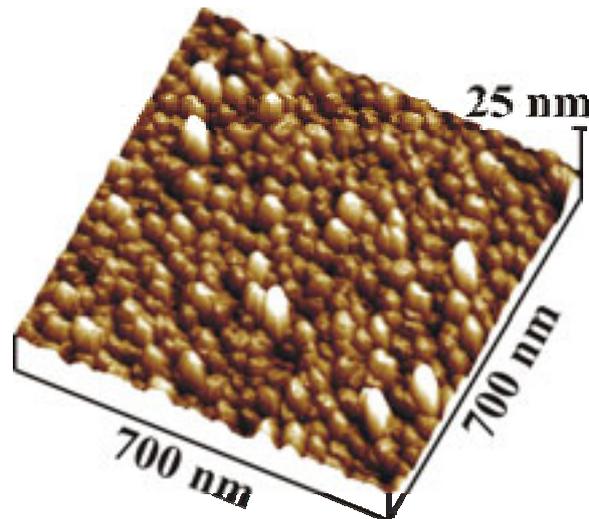


Abb. 5.21: Auf n-Si(111):H elektrochemisch aufgewachsener 3D Goldfilm nach Zugabe von  $\approx 120$  ML Au(III)-Kationen als  $K[AuCl_4]$ -Komplex bei einem Elektrodenpotential  $E_{WE} = -158$  mV ( $E_{WE} = +242$  mV,  $E_{tip} = +342$  mV,  $I_{tip} = 50$  pA, Ele.: 0,1 ML  $HClO_4$ ).

In Abb. 5.21 ist der Einfluss der hohen Überspannung auf die Morphologie des Goldfilms deutlich zu erkennen. Die hohe Clusterdichte führt zum Wachstum vieler kleiner Kristallite, welche schon bei relativ geringer Schichtdicke einen geschlossenen 3D Goldfilm bilden.

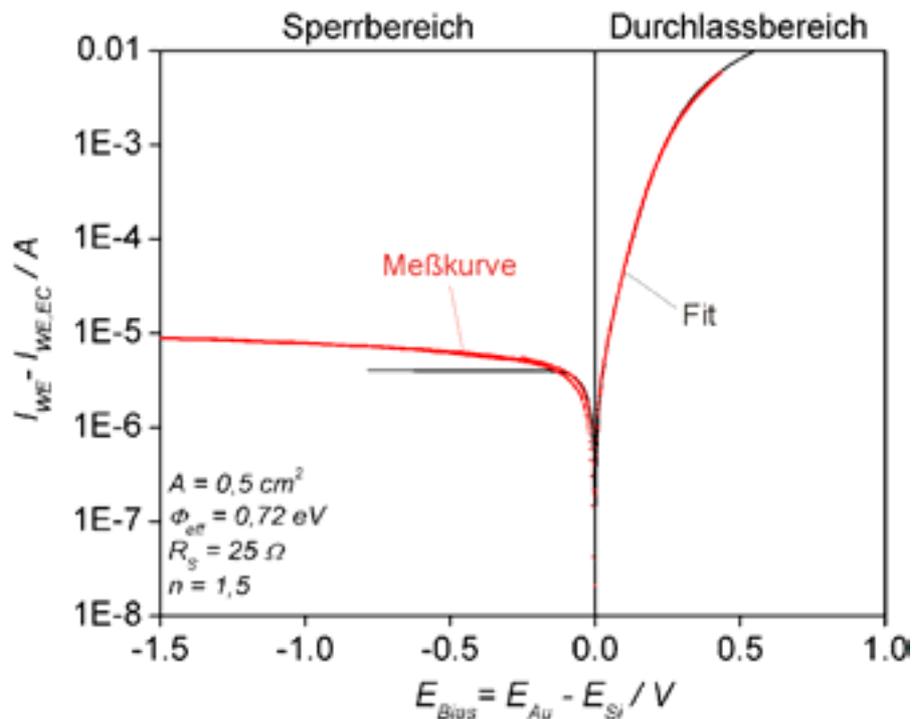


Abb. 5.22: Schottky-Kennlinie ( $\bullet$ ) eines elektrochemisch aufgewachsenen Au/n-Si(111):H-Kontakts mit einer Kontaktfläche  $A = 0,5 \text{ cm}^2$ . Die Barrierenhöhe  $\Phi_{eff} = 0,72 \text{ eV}$ , der Idealitätsfaktor  $n = 1,5$  und der Bahnwiderstand  $R_S = 25 \Omega$  wurden aus dem Thermionischen-Emissions-Modell ( $\text{—}$ ) bestimmt ( $|dE_{Bias}/dt| = 20 \text{ mV/s}$ ).

Die Charakterisierung der hergestellten 3D Au/n-Si(111):H-Kontakte erfolgte nach der beschriebenen Methode. Die vermessenen Kontakte zeigen typisches Schottky-Verhalten mit Barrierenhöhen von  $\Phi_{eff} = 0,72 \text{ eV}$  (Abb. 5.22). Die nach dem Thermionischen-Emissions-Modell extrahierten Werte gleichen den Werten von aufgedampften Kontakten [277].

#### 5.6.4 Zusammenfassung

Erstmals konnte gezeigt werden, dass Gold aus sauren Elektrolyten elektrochemisch auf n-Si(111):H abgeschieden und abgebildet werden kann. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigten drei entscheidende Vorteile der elektrochemischen Goldabscheidung gegenüber der stromlosen Goldabscheidung: (1) Die Siliziumoberfläche wird nicht geätzt und damit (2) befinden sich keine Ätzrückstände im Elektrolyt; (3) kann die abgeschiedene Metallmenge präzise eingestellt werden.

Im Gegensatz zu Kobalt, Blei und Kupfer kann die Goldabscheidung aus sauren Elektrolyten auf die n-Si(111):H-Oberfläche nicht über das Elektrodenpotential gesteuert werden (vgl. 2.3.3.2). Die Verwendung von Gold bei der lokalisierten Elektrodeposition beschränkt sich, analog zu Kupfer, auf das Auflösen von Gold als Spitzenmetall zur Strukturierung.

Die erzeugten Au/n-Si(111):H-Schichten zeigten ausgeprägtes Schottky-Verhalten. In Anbetracht des atomar abrupten Au/n-Si(111):H-Übergangs bei kleinen Strukturen eignet sich Gold zur elektrochemischen Nanostrukturierung [234, 235].

## 5.7 Ergebnisse

Die Untersuchungen zeigen, dass Kobalt, Blei, Kupfer und Gold zur Nanostrukturierung im elektrochemischen Raster-Tunnel-Mikroskop eingesetzt werden können.

Die zwei attraktivsten Metalle, in Bezug auf eine fehlende Vermischung bei geringer Bedeckung, weisen jedoch entscheidende Einschränkungen auf. Gold kann nur unter Auflösen der STM-Spitze zur Strukturierung genutzt werden und Blei besitzt aufgrund der ausbleibenden chemischen Wechselwirkung im Vergleich zu Kupfer, Kobalt und Gold nur eine geringe Stabilität.

Kobalt eignet sich durch die Lage des Gleichgewichtspotentials hinsichtlich des Flachbandpotentials zwar gut zur elektrochemischen Abscheidung, aber die Silizidbildung erfordert zunächst detaillierte Untersuchungen zur Vermischung der Grenzschicht.

Neben der möglichen Silizidbildung besitzt Kupfer die gleiche Einschränkung wie Gold: eine gezielte Abscheidung unterhalb der STM-Spitze kann im verwendeten System nur durch Auflösen einer Kupferspitze erfolgen.

### Vergleich der untersuchten Systeme

Metall:	Co/Co <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Au/[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
Standardpotential	$\approx -277 \text{ mV}$	$\approx -130 \text{ mV}$	$\approx +334 \text{ mV}$	$\approx +1 \text{ V}$
Silizidbildung ( $T=300\text{K}$ )	<b>Ja<sup>1</sup></b>	<b>Nein</b>	<b>Ja<sup>1</sup></b>	<b>Ja<sup>1</sup></b>
ohmscher Widerstand	$R_S \approx 70 \Omega$	$R \approx 5-15 \Omega$	$R_S \approx 3 \Omega$	$R_S \approx 25 \Omega$
Schottky- Kontakt	$\Phi_{eff} \approx 0,63 \text{ eV}$	-	$\Phi_{eff} \approx 0,63 \text{ eV}$	$\Phi_{eff} \approx 0,72 \text{ eV}$
lokale Elektro- deposition	<b>Ja</b>	<b>Ja</b>	<b>Ja / bedingt</b>	<b>Ja / bedingt</b>

<sup>1</sup> In Anlehnung an UHV-Ergebnisse, in elektrochemischer Umgebung und bei kleinen Strukturgrößen ist die Silizidbildung ungeklärt [271].

## 6 Metallische Nanostrukturen auf n-Si(111):H

Im Hinblick auf die aktive Nanostrukturierung bietet die elektrochemische Umgebung in Kombination mit Raster-Sonden-Techniken durch die exakt adjustierbaren energetischen Bedingungen viel versprechende Aussichten (vgl. Abschnitt 2.4). So konnten verschiedene Arbeitsgruppen gezielt niederdimensionale metallische Strukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen elektrochemisch herstellen. Lorenz et al. demonstrierte mit der lokalisierten Deposition, dass 0D Pb-Cluster mittels STM-Spitze auf n-Si(111):H-Oberflächen aufgewachsen werden können [36, 37]. Allongue et al. nukleierte Au-Cluster an n-Si(111):H Stufenkanten [234] und Schmuki et al. erzeugte Oberflächendefekte, die er anschließend elektrochemisch mit Gold dekorierte [278].

In der vorliegenden Arbeit wurde die lokalisierte elektrochemische Deposition zur Herstellung von metallischen Nanostrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen eingesetzt. Die zur Nanostrukturierung von n-Si(111):H-Oberflächen gezielt untersuchten Metalle Kobalt, Kupfer, Blei und Gold konnten mit den gewonnenen Erkenntnissen hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile eingeteilt werden. Aufgrund der chemischen Reaktionen bei Kobalt und Kupfer ergeben sich Metall/Silizid/Silizium-Kontakte mit einer Raumladungszone im n-Silizium an der Grenzschicht. In den vorgestellten Strukturierungsexperimenten wurde deshalb ausschließlich Blei verwendet. Weiterhin ist aus den Untersuchungen von Pötzschke et al. im System Pb/n-Si(111):H bekannt, dass bei sehr kleiner Strukturgröße eine Stabilisierung erfolgt, wodurch die erzeugten 0D Pb-Cluster abgebildet werden können [36, 37].

### 6.1 Die delokalisierte Elektrodeposition

Die delokalisierte Deposition beschreibt die über das Elektrodenpotential gesteuerte Abscheidung (vgl. Kapitel 5). Dabei kann die Keimbildung an Oberflächeninhomogenitäten nach dem Konzept der niederdimensionalen Systeme gesteuert werden (vgl. Abschnitt 2.1.2). Nanostrukturen können durch Dekoration von Stufenkanten oder gezielt generierten Defekten hergestellt werden [234, 278]. Die lokalisierte Elektrodeposition beruht hingegen auf der Steuerung der Übersättigung mit Hilfe der STM-Spitze. Dadurch ist es möglich Nanostrukturen an vordefinierten Substratpositionen zu erzeugen.

## 6.2 Die lokalisierte Elektrodeposition

Im folgenden Abschnitt soll auf die Vorgehensweise bei der lokalisierten Elektrodeposition von Pb-Clustern auf n-Si(111):H-Oberflächen genauer eingegangen werden (vgl. Abschnitt 2.4.4). Neben der atomaren Beschaffenheit der n-Si(111):H-Oberfläche konnte ein deutlicher Einfluss dem elektrochemischen Verhalten der STM-Spitze zugeordnet werden. P. Hugelmann war es durch eingehende Untersuchungen möglich, Überspannungen, die während der Metallabscheidung auf die STM-Spitze auftraten, den anhaftenden Ätزرückständen zuzuordnen [91]. Um definiert Metall auf die Spitze abzuscheiden, ist es notwendig, diese Ätزرückstände zu entfernen (vgl. Abschnitt 3.4).

In Abb. 6.2 ist der Herstellungsprozess schematisch nochmals dargestellt. Im ersten Schritt wird bei einem Abstand  $\Delta z$  durch  $E_{tip,1} < E_{Me/Me^{z+}}$  Metall auf die Spitze abgeschieden und anschließend bei  $E_{tip,2} > E_{Me/Me^{z+}}$  wieder gelöst. Die erzeugte Übersättigung an der Substratoberfläche führt, falls das Substratpotential  $E_{WE}$  auf das Gleichgewichtspotential  $E_{Me/Me^{z+}}$  eingestellt ist, zur Nukleation eines Clusters, welcher anschließend mit der STM-Spitze abgebildet werden kann. Die Möglichkeiten, die Clustergröße zu variieren, wurden in Abschnitt 2.4.4 ausführlich besprochen.

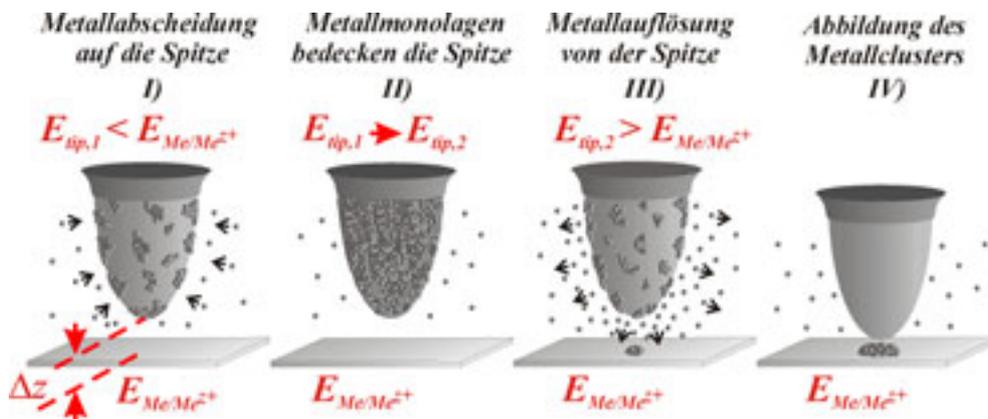


Abb. 6.1: Einzelne Schritte der lokalisierten Elektrodeposition von Metallclustern.

Zu Beginn eines Experiments wurden die Spitzenpotentiale  $E_{tip,1}$  und  $E_{tip,2}$ , zur Be- und Entladung der Spitze mit Metallatomen anhand eines zyklischen Voltammogramms ermittelt (Abb. 6.2a). Bei hinreichender Reinheit der Spitzenoberfläche ist eine Metallabscheidung schon dicht unterhalb des Gleichgewichtspotentials  $E_{Me/Me^{z+}}$  möglich. Ist die Spitzenoberfläche hingegen mit Ätزرückständen belegt, kann die Abscheidung bis

zur Wasserstoffentwicklung verzögert sein, wodurch eine Metallabscheidung auf der Spitze und dementsprechend eine Strukturierung nicht möglich ist [91].

Die Verwendung von Blei als Strukturierungsmetall erlaubt, durch den reversiblen Abscheideprozess das Gleichgewichtspotential in jedem Experiment zu ermitteln. Dazu wurde auch die n-Si(111):H-Elektrode mittels zyklischer Voltammetrie charakterisiert (Abb. 6.2b).

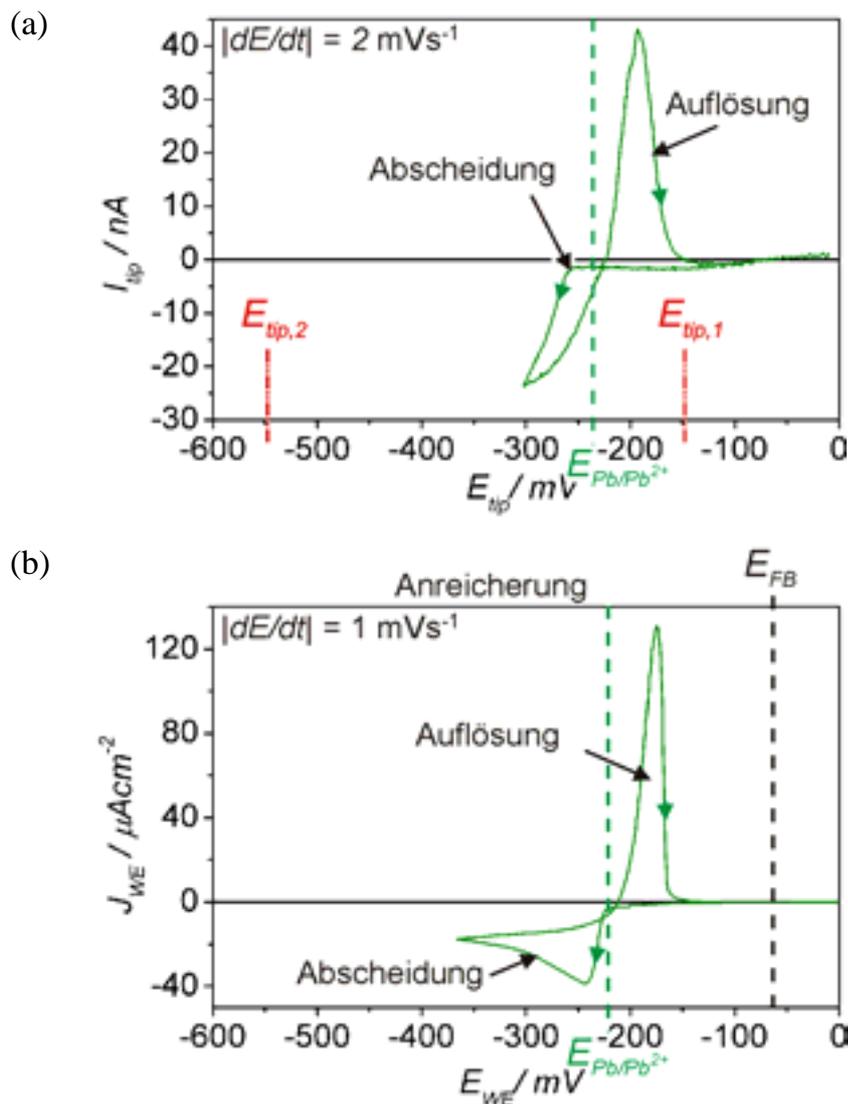


Abb. 6.2: Zyklische Voltammogramme, aufgenommen (a) an einer Goldspitze und (b) an einer n-Si(111):H-Elektrode in 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 1 mM Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Markiert sind das Gleichgewichtspotential  $E_{Pb/Pb^{2+}} = -220 \text{ mV}$  sowie die zur Abscheidung und Auflösung von Blei auf der STM-Spitze eingestellten Spitzenpotentiale  $E_{tip,1} = -148 \text{ mV}$  und  $E_{tip,2} = -548 \text{ mV}$  ( $|dE_{WE}/dt| = 1 \text{ mV/s}$ ,  $|dE_{tip}/dt| = 2 \text{ mV/s}$ ).

Der Vergleich der dargestellten Kennlinien liefert eine relativ gute Übereinstimmung der Lage des Bleigleichgewichtspotentials  $E_{Pb/Pb^{2+}}$  an Spitze und n-Si(111):H-Elektrode, wodurch auf eine saubere Spitzenoberfläche geschlossen werden kann.

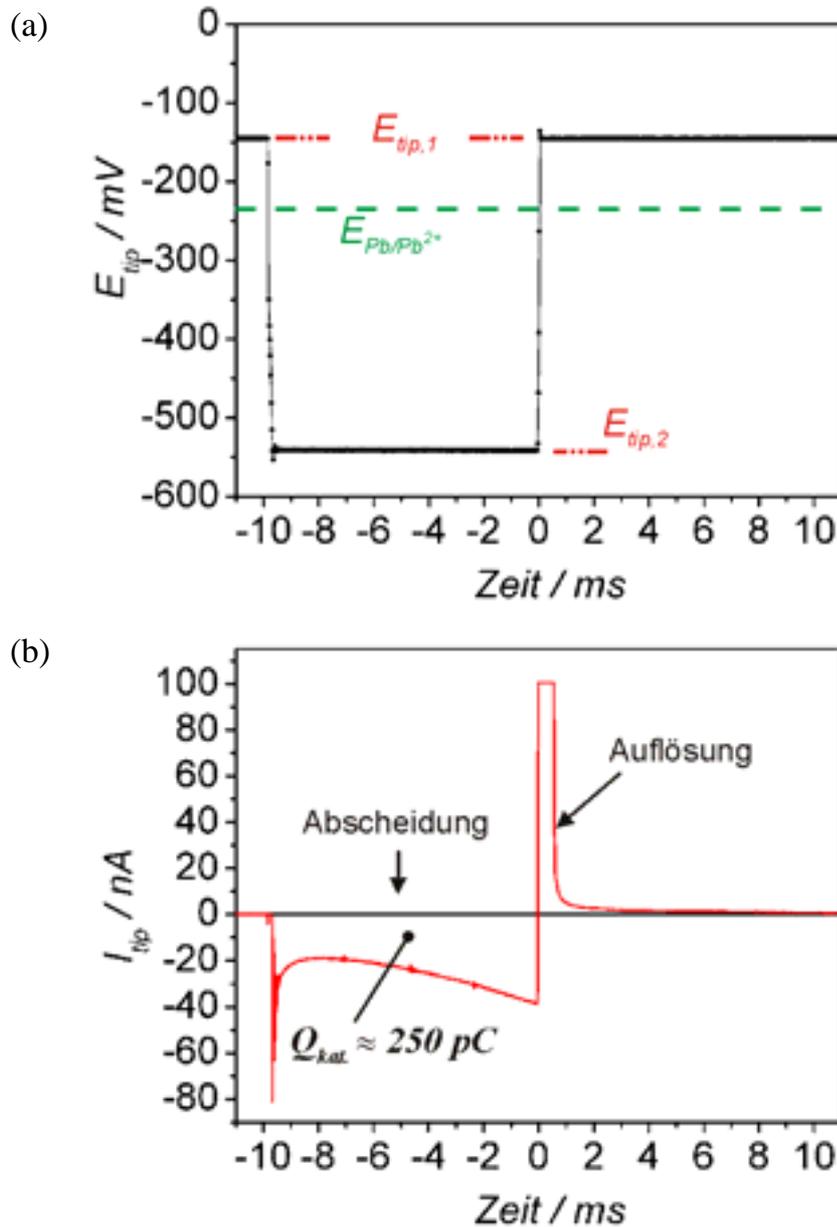


Abb. 6.3: Typischer zeitlicher Verlauf (a) des Spitzenpotentials und (b) der Stromantwort während eines Depositionszyklus. Für  $t < -10 \text{ ms}$  befindet sich das Spitzenpotential  $E_{tip,1} = -148 \text{ mV}$  nahe dem Gleichgewichtspotential um den Abschirmeffekt zu neutralisieren. Im Zeitbereich  $-10 \text{ ms} > t > 0 \text{ s}$  wird durch einen Potentialsprung auf  $E_{tip,2} = -548 \text{ mV}$  Blei auf die Spitze abgeschieden, welches für  $t > 0 \text{ s}$  bei  $E_{tip,1} = -148 \text{ mV}$  wieder von der Spitze abgelöst wird und eine lokale Übersättigung im Bereich der Spitze erzeugt. Im Stromverlauf ist die geflossene kathodische Ladung  $Q_{kat}$  eingetragen (Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ).

Nach der elektrochemischen Charakterisierung von Spitze und Substrat wurde im nächsten Schritt die n-Si(111):H-Oberfläche abgebildet. Die Steuerung des Abbildungsausschnitts über die Steuersoftware des STMs erlaubt, in dieser Phase einen geeigneten Oberflächenbereich zur Deposition auszuwählen.

Um nun 0D Metallcluster an einer gewünschten Stelle der Oberfläche zu erzeugen, wurde der Depositionszyklus während des Abbildvorgangs aufgerufen. Zunächst veranlasst eine Routine der Steuersoftware die Positionierung der Spitze an einer voreingestellten xy-Substratposition in einem Abstand  $\Delta z$  über dem Substrat (vgl. Abschnitt 3.1) [279]. Daraufhin beginnt der Pulssteuerungscomputer mit der Polarisationsroutine, wobei in der ersten Phase für 3s das Spitzenpotential nahe dem Gleichgewichtspotential  $E_{Me/Me^{z+}}$  adjustiert wird, um den Abschirmeffekt zu neutralisieren (Abb. 6.3a) (vgl. Abschnitt 5.3.2). In der zweiten Phase verschiebt eine aufaddierte Spannung das Spitzenpotential von  $E_{tip,1}$  auf  $E_{tip,2}$  in den Übersättigungsbereich und Metallatome werden auf die STM-Spitze vorabgeschieden (Abb. 6.3a,  $-10 \text{ ms} < t < 0 \text{ s}$ ). Währenddessen überwacht ein Ladungszähler den kathodischen Strom und schaltet nach einer eingestellten kathodischen Ladung  $Q_{kat}$  die aufaddierte Spannung um (Abb. 6.3a,  $t = 0 \text{ s}$ ). So befindet sich in der dritten Phase das Spitzenpotential im Auflösereich und das abgeschiedene Metall wird schlagartig wieder von der Spitze abgelöst (Abb. 6.3a,  $t > 0 \text{ s}$ ). Die entstehende Übersättigung unterhalb der STM-Spitze verschiebt das Nernstpotential an der Substratoberfläche gegenüber dem Gleichgewichtspotential  $E_{Me/Me^{z+}}$  in positive Richtung und bei eingestelltem Substratpotential  $E_{Me/Me^{z+}}$  können Metallatome an der Oberfläche nukleieren.

Die Nanoscript-Routine erlaubt nun, beliebig viele Durchläufe der Polarisationsroutine nacheinander zu starten und die STM-Spitze zwischenzeitlich neu zu positionieren. Nach Beendigung des Depositionszyklus wird die Spitze wieder auf das Ausgangspotential adjustiert und an die Oberfläche angenähert, um im letzten Schritt die erzeugten Cluster abzubilden.

### 6.3 Pb-Nanostrukturen auf n-Si(111):H

Wie der vorhergehende Abschnitt verdeutlicht, basiert diese Methode auf einer rein elektrochemischen Erzeugung der Strukturen. Unter der Voraussetzung, dass Metall auf die STM-Spitze abgeschieden werden kann, ist der Einsatz in nahezu jedem System möglich. So konnte dieses Verfahren in einem System mit schwacher

Adatom/Substrat-Wechselwirkung (Co/Au(111)) entwickelt werden, wobei die erzielten Ergebnisse eindrucksvoll die Möglichkeiten der lokalisierten elektrochemischen Deposition demonstrieren [38, 39].

Grundsätzlich galt zu klären, ob die mit einer höchst wahrscheinlich durchtrittskontrollierten Abscheidung erzielten Resultate von Pötzschke et al. im System Pb/n-Si(111):H, welches wie Co/Au(111) ebenfalls schwache Adatom/Substrat-Wechselwirkung aufweist, mit der beschriebenen diffusionskontrollierten Methode erreicht werden können. Dazu wurde in Vorarbeiten von P. Hugelmann die Strukturierung im System Co/Au(111) erfolgreich reproduziert, wodurch die Funktionsfähigkeit des verwendeten Messaufbaus verifiziert werden konnte [91]. In Anlehnung an das System Co/Au(111) wurde die Polarisationsroutine, wie beschrieben, auf das System Pb/n-Si(111):H angepasst.

Zunächst sollte die Stabilisierung einzelner Pb-Cluster auf der n-Si(111):H-Oberfläche und die damit verbundene Abbildungsmöglichkeit untersucht werden (vgl. Abschnitt 5.3.2). Aus den Beobachtungen von Pötzschke et al. war bekannt, dass die 0D Pb-Cluster durch die lokale Erzeugung eine erhöhte Stabilität aufweisen [36]. In Übereinstimmung konnte in der vorliegenden Arbeit ebenfalls schon eine Stabilisierung delokalisiert abgeschiedener 0D Pb-Cluster an Stufenkanten festgestellt werden (vgl. Abschnitt 5.4.2).

Im Folgenden werden die gewonnenen Erkenntnisse aus den Stabilitätsuntersuchungen anhand der Abb. 6.4-6.7 erläutert.

Zunächst ( $t = 0$  s) wurde, wie in Abb. 6.4a dargestellt, die Qualität der n-Si(111):H-Oberfläche überprüft, wobei das eingezeichnete weiße Quadrat in Abb. 6.4a den Oberflächenausschnitt von Abb. 6.4b kennzeichnet. Um nun die Stabilität einzelner Pb-Cluster, abgeschieden an verschiedenen Substratpositionen, direkt zu vergleichen, wurde der Depositionszyklus mit einer kathodischen Beladung von  $Q_{kat} = 2000$  pC in einem Abstand von  $\Delta z = 20$  nm über einer atomar glatten n-Si(111):H-Terrasse und über einer Stufenkante ausgeführt. Die optimale Anpassung der Polarisationsroutine ermöglichte zwei nahezu identische Pb-Cluster mit einem Durchmesser  $d_{Clu} \approx 20$  nm und einer Höhe  $h_{Clu} \approx 3,0$  nm in einem Abstand von  $\approx 120$  nm auf einer Terrasse und an einer Stufenkante elektrochemisch zu deponieren (Abb. 6.4b,  $t = 45$  s). Der kleinere Pb-Cluster in Abb. 6.4b wurde nicht gezielt abgeschieden. Offenbar

ermöglichte eine Inhomogenität auf der atomar glatten n-Si(111):H-Terrasse die Nukleation dieses Pb-Clusters. Die Querschnitte unter den abgebildeten n-Si(111):H-Oberflächen stellen den topografischen Verlauf entlang der weißen Linien dar.

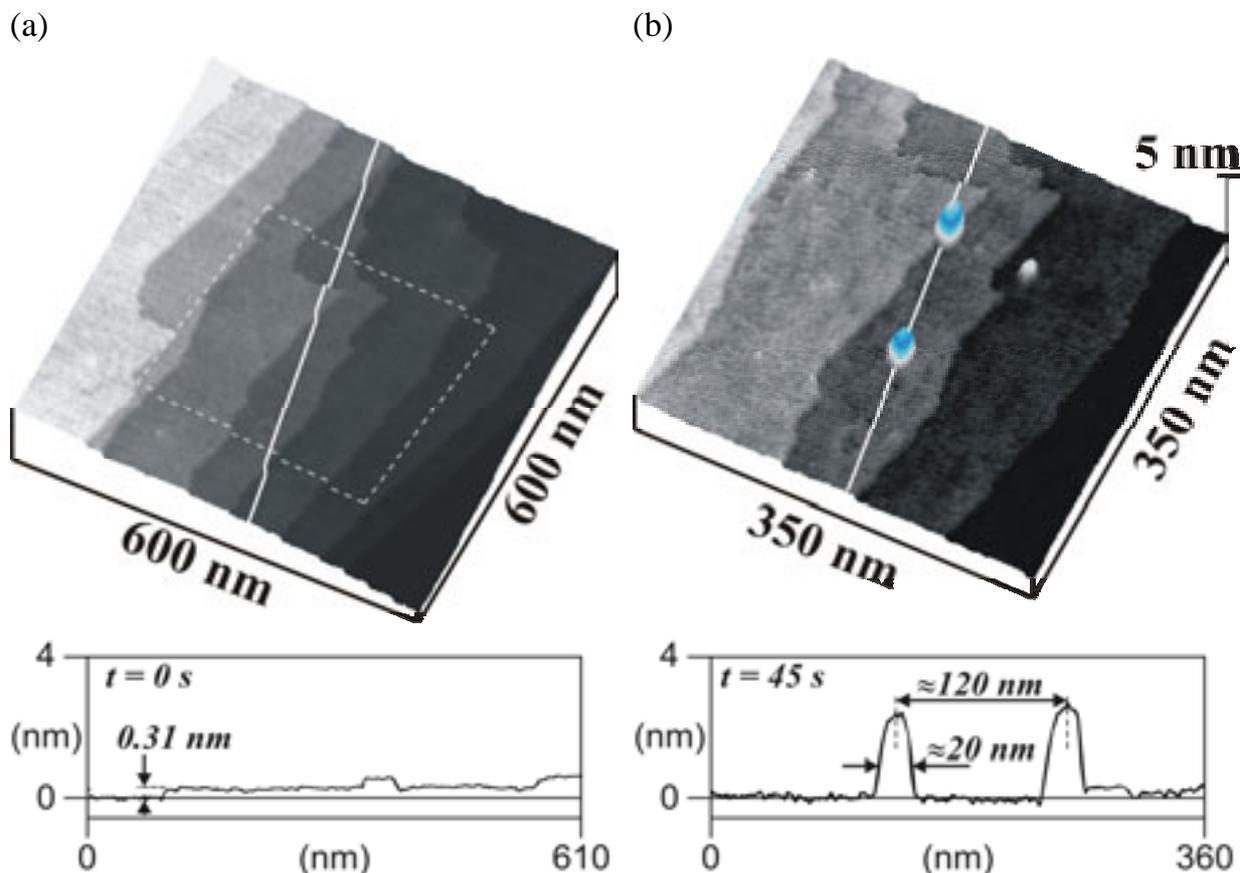


Abb. 6.4: Lokalisiert elektrochemisch abgeschiedene 0D Pb-Cluster auf einer atomar glatten n-Si(111):H-Oberfläche, wobei (a) vor und (b) nach zweifachem Durchlauf des Depositionszyklus, bei einer kathodischen Ladung  $Q_{kat} = 2000 \text{ pC}$  und einem Abstand  $\Delta z = 20 \text{ nm}$  aufgenommen wurde. Das weiß eingezeichnete Quadrat in (a) markiert den Ausschnitt von (b). Die Querschnitte unterhalb der abgebildeten Oberflächen stellen den topografischen Verlauf entlang der weißen Linien dar ((a) und (b):  $E_{WE} = -244 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +642 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 200 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2$ ).

Im weiteren Verlauf ist nun zu beobachten, wie der Einfluss des hohen Spitzenpotentials zur Auflösung der erzeugten Pb-Cluster führt (vgl. Abschnitt 5.3.2). Nach  $t = 340 \text{ s}$  sind beide Pb-Cluster noch stabil und können ohne Schwierigkeiten abgebildet werden (Abb. 6.5a). Weiteres Abbilden der Pb-Cluster führt jedoch nach  $t = 650 \text{ s}$  zum Auflösen des Pb-Clusters auf der atomar glatten n-Si(111):H-Terrasse, wobei eine Unebenheit auf der Terrasse zurück bleibt (Abb. 6.5b, Querschnitt). Wie

erwartet zeigt der an der Stufenkante nukleierte Pb-Cluster aufgrund der günstigeren energetischen Bedingungen eine höhere Stabilität. Werden die Querschnitte verglichen, kann eine reduzierte Höhe des Stufenkantenclusters bei  $t = 650 \text{ s}$  ausgemacht werden. Im Anschluss ist der Pb-Cluster noch für rund 50 min. stabil, wobei die Höhe weiterhin geringfügig abnimmt (Abb. 6.6a,  $t = 61 \text{ min.}$ ). Nach  $t = 68 \text{ min.}$  und 26 Abbildungen ist auch der 0D Pb-Cluster an der Stufenkante aufgelöst.

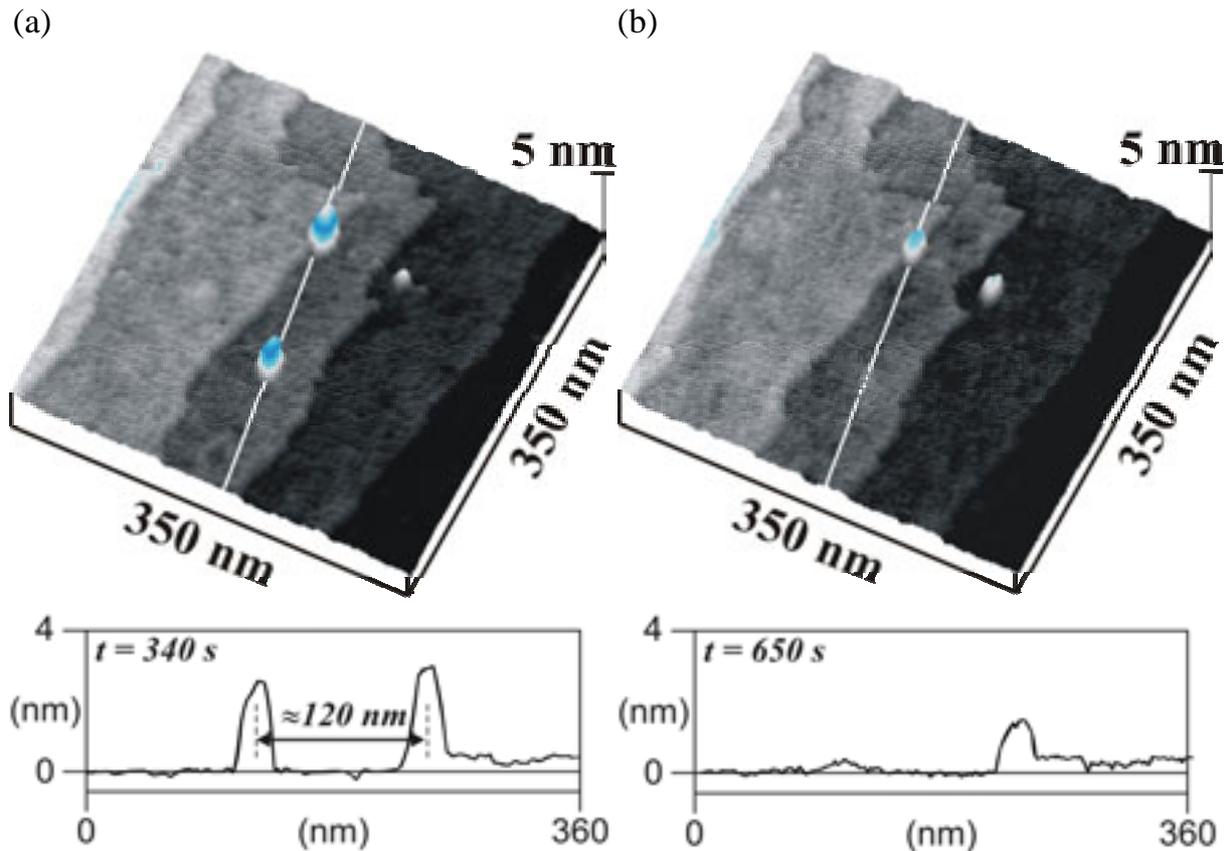


Abb. 6.5: Nach  $t = 340 \text{ s}$  (a) kontinuierlichen Abbildens sind beide 0D Pb-Cluster noch stabil. Weiteres Abbilden der Pb-Cluster führt jedoch nach  $t = 650 \text{ s}$  (b) zum Auflösen des 0D Pb-Clusters auf der atomar glatten n-Si(111):H-Terrasse. In Übereinstimmung mit den Resultaten der delokalisierten Abscheidung ist eine höhere Stabilität für den Stufenkanten-Cluster zu beobachten ((a) & (b):  $E_{WE} = -244 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +642 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 200 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2$ ).

Der nicht gezielt hergestellte Pb-Cluster hingegen bleibt bis zum Ende der Untersuchung bei  $t = 121 \text{ min.}$  unter kontinuierlicher Abbildung stabil (Abb. 6.7). Dieses Verhalten legt den Schluss nahe, dass eine Inhomogenität in der Substratoberfläche die Nukleation bei relativ geringer Übersättigung unterstützte und infolge einer starken Bindung eine hohe Stabilität verursacht. Weiterhin ist mit fortschreitender Dauer der Untersuchung die Degeneration der n-Si(111):H-Oberfläche, aufgrund des häufigen

Abbildens im Bereich der Pb-Cluster, gut zu beobachten. Außerhalb hingegen bleibt die Oberfläche nahezu ungestört (Abb. 6.7).

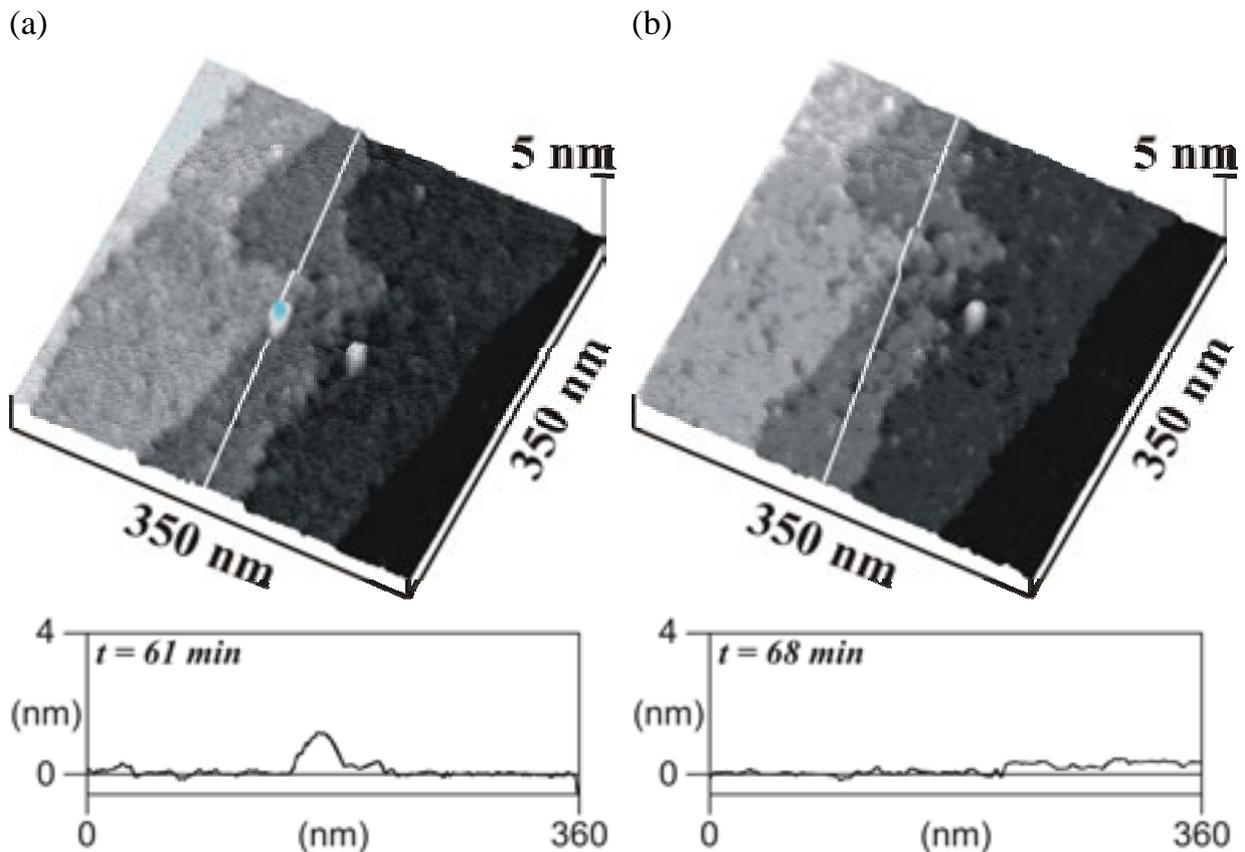


Abb. 6.6: Im Gegensatz zu dem Pb-Cluster auf der atomaren Terrasse kann der Pb-Cluster an der Stufenkante bis  $t = 61$  min. (a) abgebildet werden. Nach  $t = 68$  min. (b) ist der Stufenkanten-Cluster ebenfalls aufgelöst. Gut zu erkennen ist die fortschreitende Degeneration der n-Si(111):H-Oberfläche aufgrund des häufigen Abbildens ((a) & (b):  $E_{WE} = -244$  mV,  $E_{tip} = +642$  mV,  $I_{tip} = 200$  pA, Ele.: 0,1 M  $HClO_4$  + 1 mM  $Pb(ClO_4)_2$ ).

Die Ursache für die sichtbare Degeneration ist möglicherweise eine Zerstörung der Wasserstoffterminierung, verbunden mit einer Oxidation der Oberfläche gemäß



wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit beeinflusst wird und somit eine raue Oberflächentopographie entsteht.

Die Untersuchungen zeigen, dass lokal erzeugte 0D Pb-Cluster im Vergleich zu delokalisiert abgeschiedenen 0D Pb-Clustern unter Abbildungsbedingungen eine

höhere Stabilität aufweisen. Aufgrund der Unebenheit nach dem Auflösen des Pb-Clusters, (Abb. 6.5b), ist eine Modifikation der Pb/n-Si(111):H-Grenzschicht als mögliche Ursache für die beobachtete Stabilität wahrscheinlich.

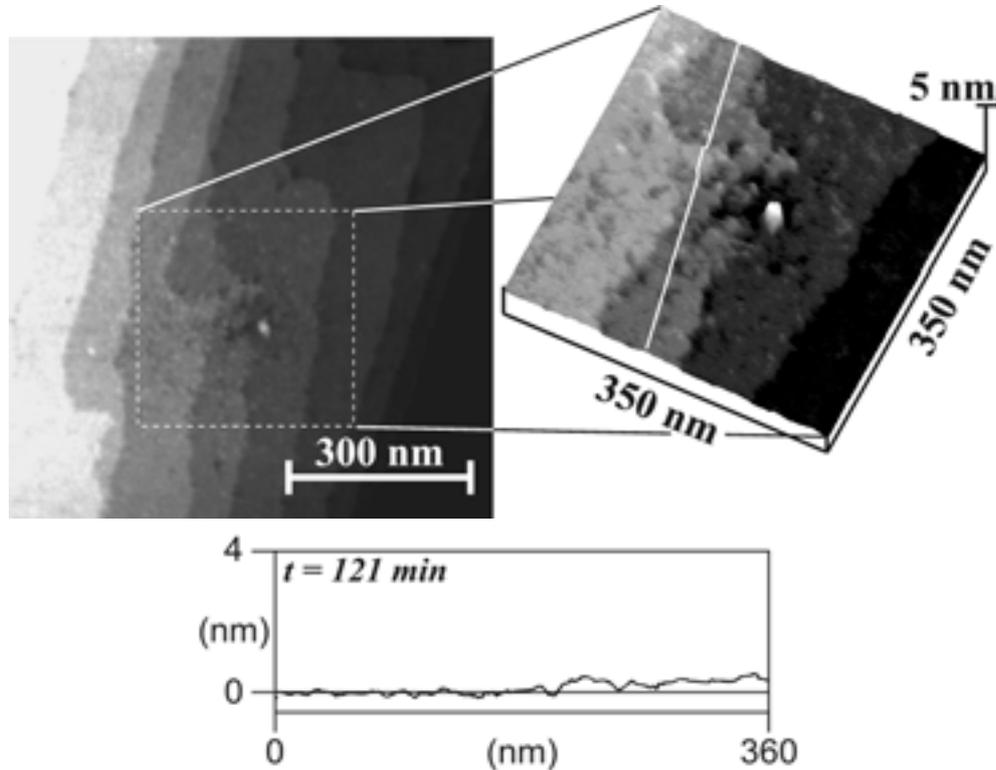


Abb. 6.7: Nachdem die gezielt hergestellten 0D Pb-Cluster von der Stufenkante und der atomar glatten n-Si(111):H-Terrasse aufgelöst wurden, ist nur der an einer Inhomogenität nukleierte Pb-Cluster stabil. Deutlich sichtbar ist die Degeneration der n-Si(111):H-Oberfläche aufgrund des Abbildevorgangs im Bereich der Pb-Cluster. Außerhalb des Abbildungsbereiches ist die Oberfläche nahezu ungestört ((a) & (b):  $E_{WE} = -244 \text{ mV}$ ,  $E_{tip} = +642 \text{ mV}$ ,  $I_{tip} = 200 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ).

In den anschließenden Strukturierungsuntersuchungen sollte die lokalisierte elektrochemische Deposition dazu genutzt werden, metallische Strukturen auf einer n-Si(111):H-Oberfläche herzustellen.

Der Ablauf des folgenden Experiments ist identisch mit dem beschriebenen Verfahren. Nachdem die Potentiale der Polarisationsroutine sowie das Bleigleichgewichtspotential der Bleiabscheidung auf der n-Siliziumoberfläche aus den zyklischen Voltammogrammen von Spitze und Substrat ermittelt wurden, konnte die Oberfläche der n-Si(111):H-Elektrode abgebildet werden (Abb. 6.8a).

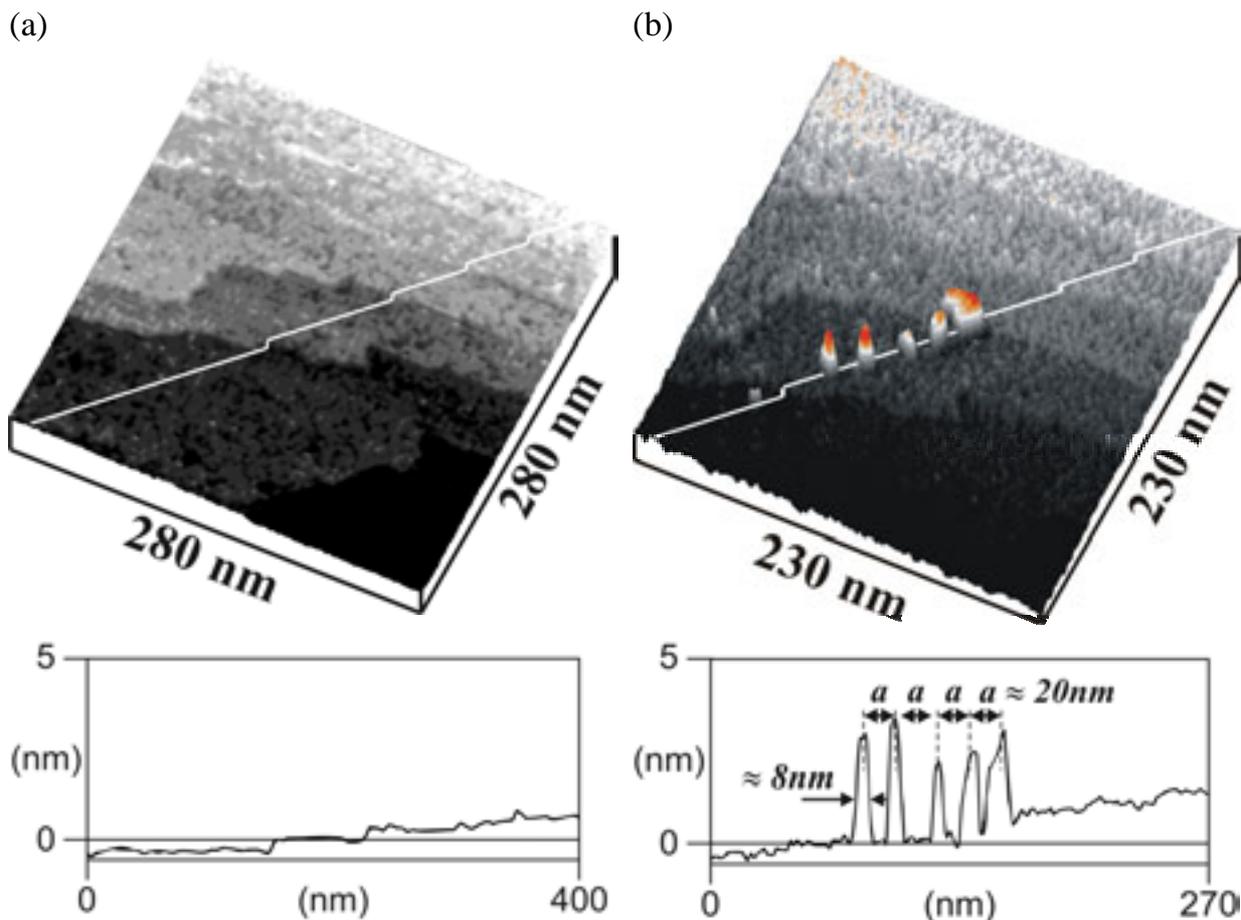


Abb. 6.8: In einer Reihe lokalisiert elektrochemisch abgeschiedene 0D Pb-Cluster. Die n-Si(111):H-Oberfläche wurde (a) vor und (b) nach fünf Durchläufen des Depositionszyklus aufgenommen. Zur Erzeugung der Cluster war eine kathodische Ladung  $Q_{kat} = 1500 \text{ pC}$  und ein Abstand  $\Delta z = 15 \text{ nm}$  eingestellt. Zwischen den Polarisationsroutinen wurde die STM-Spitze um jeweils  $a = 20 \text{ nm}$  verfahren ((a) & (b):  $E_{WE} = -242 \text{ mV}$ ,  $E_{ip} = +642 \text{ mV}$ ,  $I_{ip} = 69 \text{ pA}$ , Ele.:  $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Pb(ClO}_4)_2$ ).

Anschließend startete eine aufgerufene Routine fünf Polarisationsroutinen nacheinander, wobei die Spitze zwischen den Polarisationsroutinen um jeweils einen Abstand von  $a = 20 \text{ nm}$  verschoben wurde. Die kathodische Beladung der STM-Spitze war auf  $Q_{kat} = 1500 \text{ pC}$  und der Abstand zwischen Spitze und Substrat auf  $\Delta z = 15 \text{ nm}$  adjustiert (Abb. 6.8b). In der dargestellten Abbildung ist die lokal abgeschiedene Pb-Cluster-Reihe zu sehen. Die mittlere Halbwertsbreite der Pb-Cluster konnte aus den Aufnahmen zu  $d_{clu} \approx 8 \text{ nm}$  und die mittlere Clusterhöhe zu  $h_{clu} \approx 3,0 \text{ nm}$  bestimmt werden.

Wie diese Aufnahmen bestätigen, kann eine definierte sequentielle Anwendung der Polarisationsroutine zum Aufbau ausgedehnter metallischer  $iD$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) Nanostrukturen genutzt werden.

## 6.4 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zur definierten Herstellung von Pb-Clustern demonstrieren, dass die lokalisierte elektrochemische Deposition in Systemen mit schwacher Metallatom/Substrat-Wechselwirkung übertragen werden kann.

Die Resultate aus den Stabilitätsmessungen verifizieren die Annahme, dass die Stabilität niederdimensionaler 0D Pb-Cluster direkt mit der Position an der Substratoberfläche korreliert, wie auch schon in Untersuchungen zur delokalisierten Bleiab-scheidung festgestellt werden konnte. Dennoch erwiesen sich lokalisiert erzeugte Pb-Cluster als wesentlich stabiler als delokalisiert abgeschiedene Cluster. Eine Erklärung liefert möglicherweise eine veränderte Pb/n-Si(111):H-Grenzschichtstruktur, wie aus den Untersuchungen vermutet werden kann. Aus UHV-Untersuchungen ist bekannt, dass reine Pb/n-Si(111)-Kontakte eine Schottky-Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} \approx 0,74$  eV ausbilden [267]. Ist die n-Si(111)-Oberfläche hingegen mit Wasserstoff terminiert, ist ein ohmsches Verhalten zu beobachten [280]. So könnte die erhöhte Stabilität auf ein Ablösen der Wasserstoffterminierung mit gleichzeitiger Ausbildung einer stabilisierenden Potentialbarriere am Pb/n-Si(111)-Kontakt hinweisen.

Die Experimente zur Strukturierung demonstrieren, dass eine koordinierte Steuerung der Polarisationsroutine in Kombination mit dem Verfahren der STM-Spitze dazu verwendet werden kann, ausgedehnte niederdimensionale Metallstrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen zu erzeugen.

## 7 Charakterisierung von Nanodioden

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, wie sich niederdimensionale Metallstrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen mit Hilfe der lokalisierten Elektrodeposition gezielt erzeugen lassen. Die anschließenden Untersuchungen sollten klären, welche Eigenschaften elektrochemisch erzeugte metallische Nanostrukturen auf halbleitenden Oberflächen aufweisen. Dabei standen die Kontakteigenschaften von Metall/Halbleiter-Dioden mit Kontaktflächen im Bereich weniger Nanometer im Vordergrund, da gerade diesbezüglich sehr unterschiedlich berichtet wurde. Smit et al. fand mit abnehmender Kontaktfläche eine erniedrigte Barrierenhöhe für  $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ -Schottky-Dioden, wohingegen Hasegawa et al. eine mit abnehmender Fläche ansteigende Barrierenhöhe für Pt/InP-Kontakte publizierte [126, 281].

Für dieses Vorhaben stellt das Raster-Tunnel-Mikroskop ein optimales Instrument dar, welches die Möglichkeit bietet, auf atomarer Ebene elektronische Eigenschaften zu vermessen. Dazu wurden bisher vorwiegend Untersuchungen im UHV durchgeführt, wobei unter anderem der elektronische Transport in Nanostrukturen, Quanteneffekte bei Raumtemperatur und elektronische Zustandsdichten weniger Atome beobachtet werden konnten [18, 106, 108, 282, 283]. Weiterhin bot das STM Zugang zur elektronischen Charakterisierung von Metall/Halbleiter-Nanostrukturen [111, 126, 281, 284]. Im elektrochemischen Umfeld wurden dazu bisher relativ wenige Untersuchungen durchgeführt [107, 202, 285, 286]. Obwohl die elektrochemische Umgebung den Vorteil bietet Strukturen definiert abzuscheiden und *in situ* zu charakterisieren [53, 127].

Aufgrund der vorausgegangenen Untersuchungen wurde in diesen Experimenten Gold bevorzugt. Neben der höheren Stabilität der Cluster wiesen Au/n-Si(111):H-Kontakte im Gegensatz zu Pb/n-Si(111):H-Kontakten gleichrichtendes Verhalten auf. Bevor jedoch die elektrochemisch erzeugten Nanodioden, Gold auf n-Si(111):H, mittels *in situ* STM charakterisiert werden konnten, musste die Kontakt-Spektroskopie auf niederdimensionale Metallcluster übertragen werden (vgl. Abschnitt 2.5.4). Dabei waren die gewonnenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen der atomaren Punktkontakte (vgl. Abschnitt 4.2.3), der 3D Metallfilme auf n-Si(111):H-Oberflächen (vgl. Abschnitt 5.3.3) und der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms (vgl. Abschnitt 4.1) hilfreich.

## 7.1 Kontakt-Spektroskopie an Nanodioden

Wie in Abschnitt 2.5.4 beschrieben, kann die Kontakt-Spektroskopie zur Charakterisierung von Metallstrukturen verschiedener Dimensionalität herangezogen werden. Aus den Experimenten zu makroskopischen Metall/n-Si(111):H-Kontakten und zu atomaren Punktkontakten konnten erste Erkenntnisse zur Charakterisierung von Nanostrukturen gewonnen werden (vgl. Kapitel 4 und 5).

Aufgrund der thermischen Drift ist eine relativ kurze Messdauer von Vorteil, welche nur mit einer hohen Potentialänderungsgeschwindigkeit realisiert werden kann. Hinsichtlich der damit verbundenen Zunahme der kapazitiven Umladeströme, wurde zunächst der Messablauf optimiert, um Kontaktströme im pA-Bereich zu messen. Weiterhin galt zu klären, wie präzise eine STM-Spitze auf eine Struktur aufgesetzt werden kann. Dabei erwiesen sich die Kenntnisse zur Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms als Grundvoraussetzung zur definierten Kontaktierung von Metallclustern. Um diese Optimierungen im Vorfeld an realen Kontakten durchzuführen, wurde die STM-Spitze zunächst auf die Halbleiteroberfläche aufgesetzt und der Kontakt spektroskopisch vermessen. Daraus konnten zwei Möglichkeiten abgeleitet werden, den Kontaktstrom präzise zu ermitteln (vgl. Abschnitt 2.5.4).

- 1.) Zum einen kann das Spitzenpotential  $E_{tip}$  variiert werden, wobei der Substratstrom  $I_{WE}$  aufgenommen wird. Dabei reduziert jedoch die relativ große freie Elektrodenoberfläche ( $A_{WE} = 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) das Signal/Rausch-Verhältnis und dementsprechend den Strommessbereich nachhaltig.
- 2.) Zum anderen kann das Substratpotential  $E_{WE}$  variiert werden, wobei der Spitzenstrom  $I_{tip}$  aufgenommen wird. Die relativ geringe freie Spitzenfläche ( $A_{tip} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2$ ) erlaubt Kontaktströme bis in den pA-Bereich mit Potentialänderungsgeschwindigkeiten im Bereich  $|dE_{WE}/dt| = 250 \text{ V/s}$  definiert im elektrochemischen Umfeld zu messen.

Einzelne Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Abb. 7.1 gezeigt, wobei die Kurven gegen die Stromdichte aufgetragen sind (rechte Skala). Die linke Skala gibt die Kontaktströme wieder. An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Diagramme jeweils die Auf- und Abwärtsverläufe der Strom/Spannungs-Messungen enthalten.

Kurve A in Abb. 7.1 entspricht dem elektronischen Verhalten eines makroskopischen Au/n-Si(111):H-Kontakts. Die Kurven B und C wurden an Kontakten zwischen Goldspitze und n-Si(111):H-Oberfläche aufgenommen. Gut zu erkennen ist der höher aufgelöste Messbereich für Kontaktströme, aufgenommen an der STM-Spitze (B), im Vergleich zu Kontaktströmen, gemessen an der Substratelektrode (C). Die Stromverläufe beider Messkurven B und C weisen dabei eine gute Übereinstimmung in Durchlassrichtung auf. Der waagrechte Bereich beider Kurven spiegelt den Faradaystrom der Elektroden wieder.

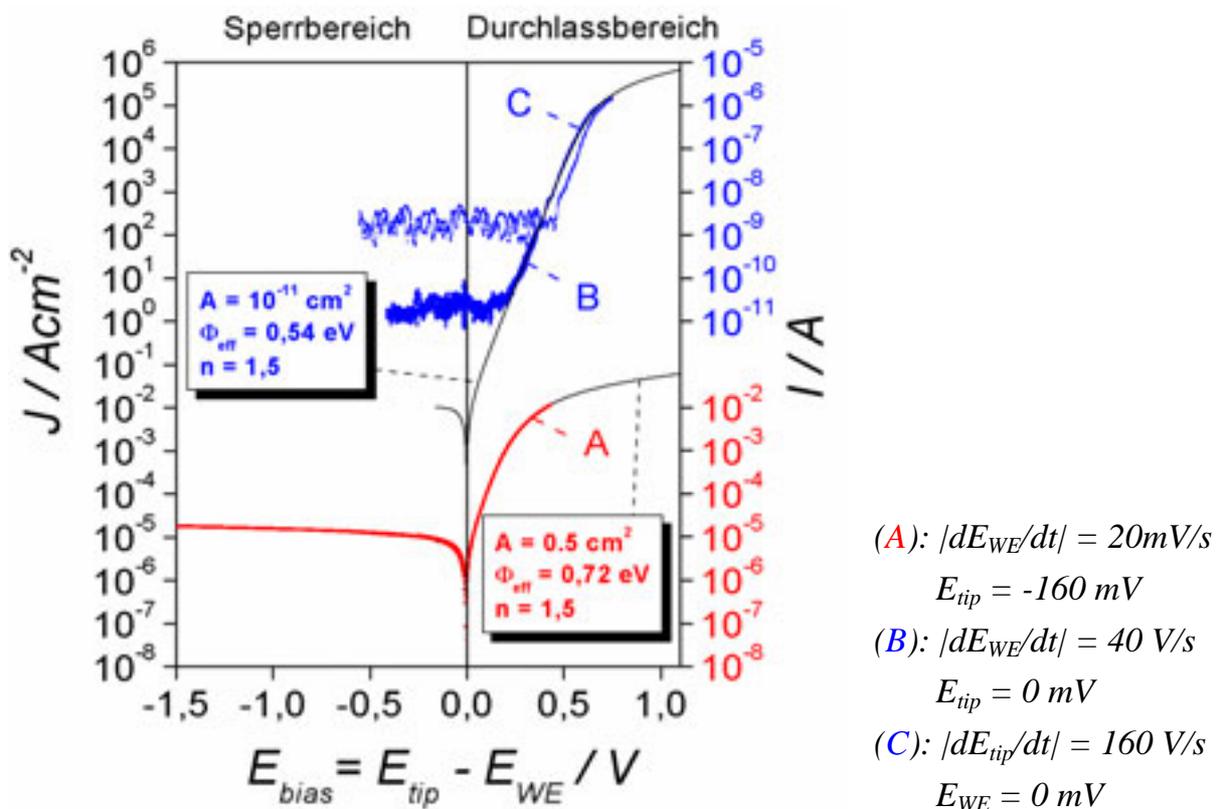


Abb. 7.1: *In situ* Strom/Spannungs-Kennlinien (A) eines makroskopischen 3D Au/n-Si(111):H-Kontakts und (B) und (C) von unterschiedlichen Au/n-Si(111):H-Nanokontakten erzeugt durch Aufsetzen der STM-Spitze auf die n-Si(111):H-Oberfläche. Die rechte Skala repräsentiert die Stromdichte, die linken Skalen die gemessenen Kontaktströme. In (A) wurde  $E_{WE}$  verändert und  $I_{WE}$  aufgenommen. In (B) wurde ebenfalls  $E_{WE}$  variiert, jedoch wurde  $I_{tip}$  gemessen. In (C) wurde  $E_{tip}$  verändert und  $I_{WE}$  aufgezeichnet. Die charakteristischen Werte der Dioden wurden aus dem Thermionischen-Emissions-Modell (schwarze Kurven) extrahiert (Ele.: (A): 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 120 ML K[AuCl<sub>4</sub>], (B) & (C): 20 mM HClO<sub>4</sub>, T = 298 K).

In diesen Messungen sind, im Vergleich zu makroskopischen Schottky-Dioden, deutlich höhere Stromdichten festzustellen. Die Auswertung nach dem

Thermionischen-Emissions-Modell (vgl. Gl. 2-17) liefert für eine Kontaktfläche  $A = 10^{-11} \text{ cm}^2$ , abgeschätzt aus einem Spitzenradius  $r = 15 \text{ nm}$ , eine effektive Barrierenhöhe von  $\Phi_{\text{eff}} = 0,54 \text{ eV}$ .

Zur Charakterisierung der Cluster wurde während der Abbildung der n-Si(111):H-Oberfläche eine Positionieroutine gestartet, welche die STM-Spitze auf einen vorgegebenen Tunnelstrom einregelte. Daraufhin wurde der Regelkreis der z-Piezospannung abgeschaltet und das Spitzenpotential dem Substratpotential angeglichen. Im Anschluss erfolgte die Annäherung der Spitze an die Oberfläche bis zum Kontakt. Anschließend startete die Positionieroutine einen Funktionsgenerator, dessen Spannungsrampe entweder auf das Substratpotential oder auf das Spitzenpotential addiert wurde. Zeitgleich speicherte ein digitales Speicheroszilloskop die Elektrodenpotentiale und Elektrodenströme. Nach der Charakterisierung wurde die Spitze zurückgezogen, das Spitzenpotential eingestellt und die Spitze wiederum zum Abbilden angenähert.

## 7.2 Erzeugung von Nanodioden

Hinsichtlich der relativ geringen Schottky-Barrierenhöhen der Nanodioden wurde in den folgenden Experimenten unter anderem auf die präzise Bestimmung der Kontaktflächen geachtet, um das Kontaktverhalten damit zu korrelieren. Die Charakterisierung einzelner 0D Au-Cluster mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskops erlaubte, im Gegensatz zum Aufsetzen der STM-Spitze auf die n-Si(111):H-Oberfläche, die Größe der Kontaktfläche präzise zu ermitteln. Dazu wurden 0D Au-Cluster, wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, auf atomar glatten n-Si(111):H-Oberflächen elektrochemisch abgeschieden und vor der Strom/Spannungs-Charakterisierung abgebildet (Abb. 7.2).

Die anschließende Auswertung ermöglichte, neben dem Durchmesser auch die Clusterhöhe zu bestimmen (Abb. 7.3a). In erster Näherung kann ein linearer Zusammenhang zwischen Clusterhöhe und Clusterdurchmesser angenommen werden (Abb. 7.3b).

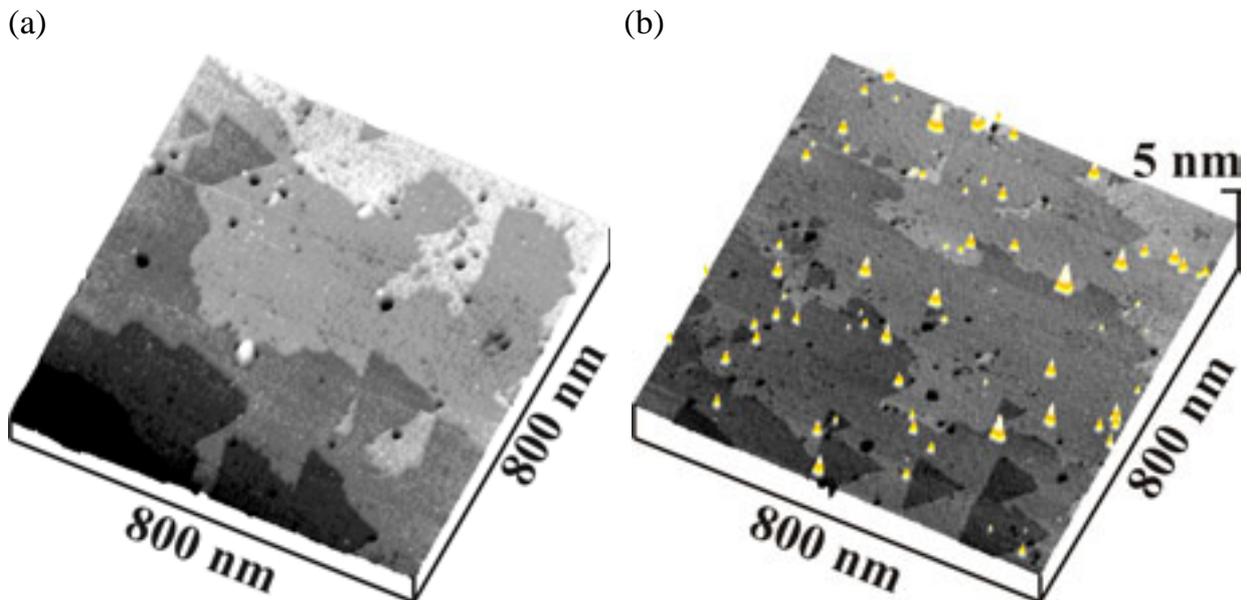


Abb. 7.2: Delokalisiert abgeschiedene 0D Au-Cluster auf einer  $n\text{-Si}(111)\text{:H}$ -Oberfläche. (a) vor und (b) nach der Zugabe von 2 ML Au(III)-Kationen als  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ -Komplex zum Elektrolyten ((a) und (b):  $E_{\text{WE}} = -210 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +690 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 31 \text{ pA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM HClO}_4$ ).

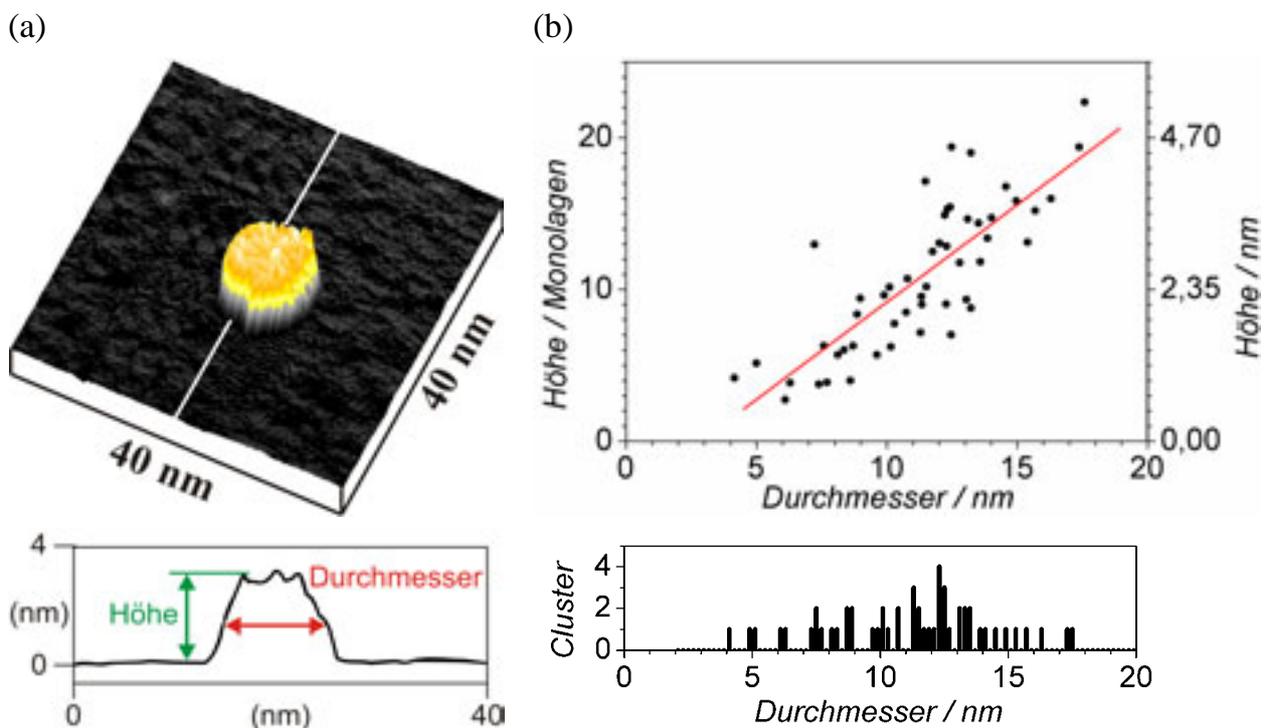
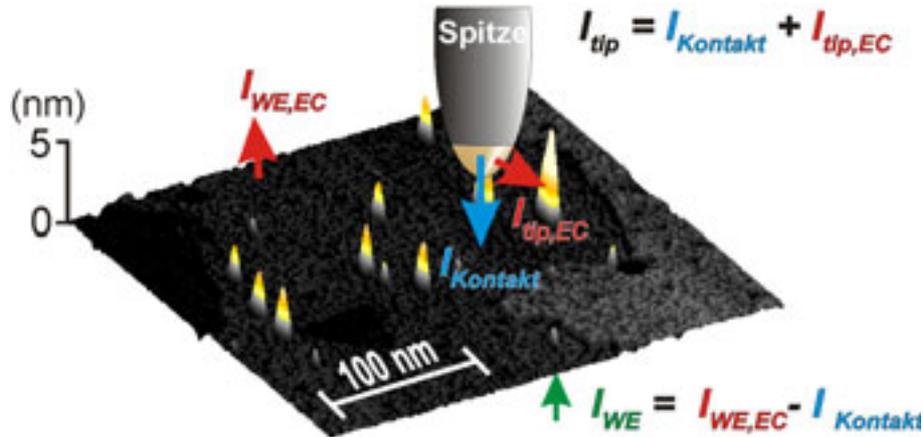


Abb. 7.3: Die Höhe und der Durchmesser wurden für jeden charakterisierten Au-Cluster bestimmt (a), dabei folgt der dargestellte Querschnitt der weißen Linie. Für die vermessenen Au-Cluster ist die Beziehung zwischen Höhe und Durchmesser sowie die Größenverteilung in (b) dargestellt ( $E_{\text{WE}} = -210 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{tip}} = +690 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{tip}} = 31 \text{ pA}$ , Ele.:  $20 \text{ mM HClO}_4$ ).

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde das Substratpotential variiert und der Spitzenstrom gemessen, um die Strom/Spannungs-Kennlinien bis in den pA-Bereich aufzulösen. Schematisch ist das Verfahren in Abb. 7.4 dargestellt.

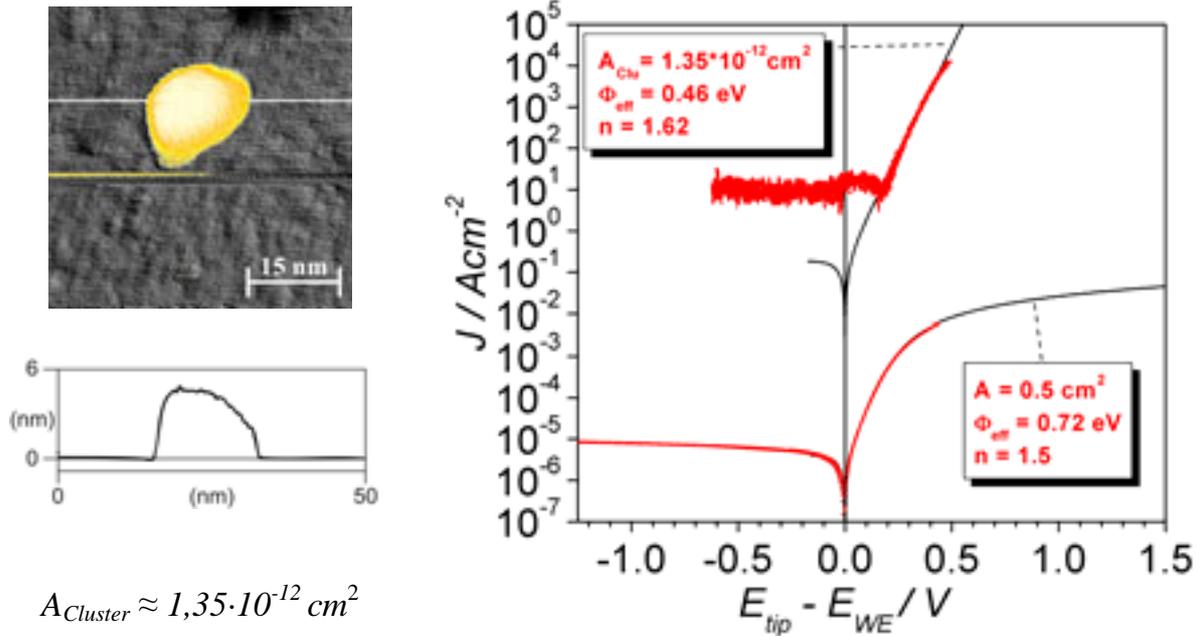


$$E_{tip} = \text{konstant} \rightarrow I_{tip,EC} = \text{konstant} \rightarrow I_{tip} \sim I_{Kontakt}$$

Abb. 7.4: Schematische Darstellung der Strom/Spannungs-Charakterisierung eines elektrochemisch hergestellten 0D Au-Clusters. Zur Bestimmung der Kontakteigenschaften wird  $E_{WE}$  variiert, und  $E_{tip}$  konstant gehalten, wodurch die Änderung des Kontaktstroms direkt im Spitzenstrom  $I_{tip} \sim I_{Kontakt}$  gemessen werden kann.

### 7.3 Ergebnisse

Die Abbildung eines Au-Clusters und die gemessene Strom/Spannungs-Kennlinie sind in Abb. 7.5 dargestellt. Zum Vergleich ist das Strom/Spannungs-Verhalten eines makroskopischen Au/n-Si(111):H-Kontakts eingetragen. Aus der Abbildung können ein Cluster-Durchmesser  $d_{clu} = 13 \text{ nm}$  und eine Kontaktfläche  $A_{clu} = 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  bestimmt werden. Wird mit dieser Kontaktfläche bei Raumtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  und mit der Richardson-Konstante für Silizium  $A_R^* = 112 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  aus dem Thermionischen-Emissions-Modell (Gl. 7-1) eine Kurve angenähert, kann eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} = 0,46 \text{ eV}$  und ein Idealitätsfaktor  $n = 1,62$  ermittelt werden (Abb. 7.5, obere schwarze Kurve).



$$A_{Cluster} \approx 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

Abb. 7.5: In situ Strom/Spannungs-Kennlinie des dargestellten Au/n-Si(111):H-Kontakts im Vergleich mit einer makroskopischen Kennlinie. Die angegebenen Werte wurden mit Hilfe des Thermionischen-Emissions-Modells extrahiert (Nanodiode:  $E_{tip} = -210 \text{ mV}$ ).

Aufgrund des relativ geringen Kontaktstroms im nA-Bereich kann der Spannungsabfall über den Bahnwiderstand  $R_S$  bei der Modellierung nach dem Thermionischen-Emissions-Modell vernachlässigt werden und Gl. 2-17 vereinfacht sich zu:

$$J = \frac{I}{A} = A_R^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{eff}}{kT}\right) \left( \exp\left(\frac{e(E_{tip} - E_{WE})}{nkT}\right) - 1 \right) \quad \text{Gl. 7-1}$$

Dabei sind  $I$  der gemessene Strom,  $A$  die Fläche des Kontakts,  $A_R^*$  die Richardson-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\Phi_{eff}$  die effektive Barrierenhöhe,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $n$  der Idealitätsfaktor,  $U_{Bias} = E_{tip} - E_{WE}$  die angelegte Spannung über dem Kontakt.

Das Gleichrichterverhalten des in Abb. 7.5 gezeigten Au-Clusters ist repräsentativ für die vermessenen Au/n-Si(111):H-Nanodioden. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 7.6 die Schottky-Barrierenhöhen  $\Phi_{eff}$  und Idealitätsfaktoren  $n$  aus 56 verschiedenen Charakterisierungen eingetragen.

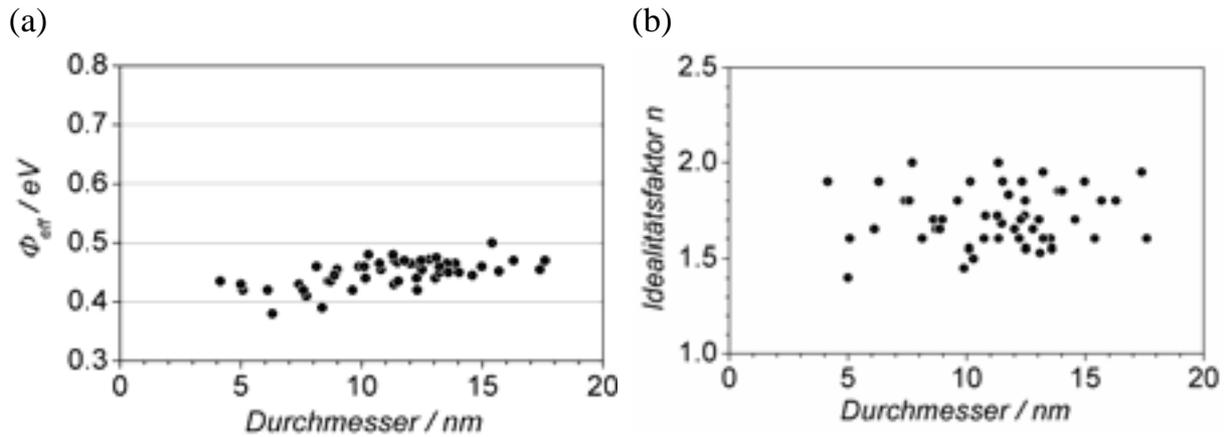


Abb. 7.6: Aus dem Thermionischen-Emissions-Modell ermittelte Schottky-Barrierenhöhen (a) und Idealitätsfaktoren (b) für 56 charakterisierte Au/n-Si(111):H-Nanokontakte in Abhängigkeit des Clusterdurchmessers.

## 7.4 Diskussion

Um dieses Verhalten zu erklären wurden zunächst mögliche Einflüsse der elektrochemischen Umgebung betrachtet. Naheliegender schien, dass die Wasserstoffentwicklung an der n-Si(111):H-Elektrode einen Einfluss auf den gemessenen Spitzenstrom besitzt. Aus dem Substratstrom, aufgenommen während der Charakterisierung (Abb. 7.7), kann eine maximale Stromdichte von  $J_{WE_{max}} = 13 \text{ mAcm}^{-2}$  ermittelt werden. Nimmt man weiterhin eine freie Spitzenfläche von  $A_{tip} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2$  an und setzt eine planparallele Anordnung voraus, kann der messbare Gegenreaktionsstrom der Wasserstoffentwicklung an der STM-Spitze mit  $J_{tip_{max}} = J_{WE_{max}} * A_{tip} = 13 \text{ mAcm}^{-2} * 10^{-7} \text{ cm}^2 \approx 1 \text{ nA}$  abgeschätzt werden. Dabei konnte die freie Spitzenfläche durch zuvor gemessene Faradayströme  $I_{tip,EC} < 10 \text{ pA}$  verifiziert werden [91].

Folgende Faktoren, welche nachhaltig den abgeschätzten Strom reduzieren, blieben unberücksichtigt:

- 1.) Der Umladestrom der Doppelschicht am Substrat in Höhe von  $i_c = C_d * |dE_{WE}/dt| \approx 10 \text{ } \mu\text{Fcm}^{-2} * 220 \text{ V/s} = 2,2 \text{ mAcm}^{-2}$  wurde nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.5.1). Anzumerken ist hierbei, dass die als relativ gering angenommene Doppelschichtkapazität  $C_d = 10 \text{ } \mu\text{Fcm}^{-2}$  nur von atomar glatten Metalloberflächen erreicht wird [48].

- 2.) Der Umladestrom der Halbleiterrandschicht  $i_{RLZ} = C_{RLZ} * |dE_{WE}/dt|$  wurde vernachlässigt.
- 3.) Die Spitzen/Substrat-Geometrie entspricht nicht einer planparallelen Anordnung.
- 4.) Die Wasserstoffentwicklung ist an n-Si(111):H-Elektroden stark verzögert (Abb. 5.1).
- 5.) Die Rückoxidation von Wasserstoff beginnt bei Potentialen  $E_{WE} > 0 \text{ mV}$ .

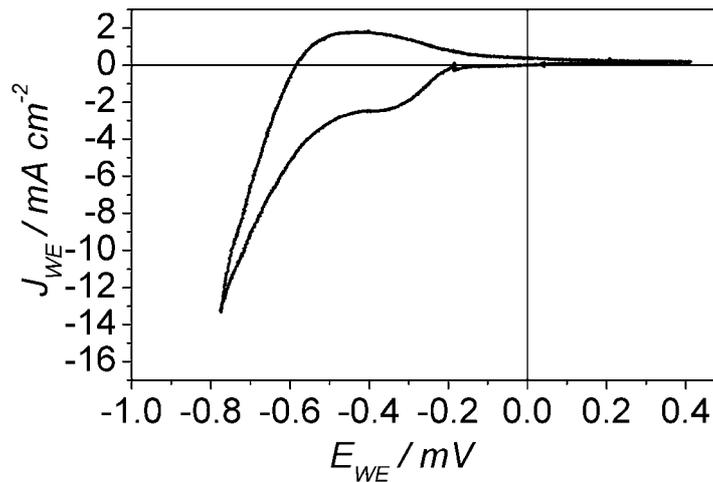


Abb. 7.7: Während der Charakterisierung eines Au/n-Si(111):H-Nanokontakts aufgenommener n-Si(111):H-Substratstrom  $I_{WE}$  (Ele.: 20 mM HClO<sub>4</sub>,  $|dE_{WE}/dt| = 220 \text{ V/s}$ ,  $E_{tip} = -210 \text{ mV}$ ).

Werden die aufgezählten Vernachlässigungen unter Berücksichtigung des abgeschätzten Stromwerts zusammengefasst, können die gemessenen hohen Stromdichten nicht auf die Wasserstoffentwicklung an der STM-Spitze zurückgeführt werden.

Da eine Fremdbeeinflussung während der Messung ausgeschlossen werden kann, muss die hohe Stromdichte auf ein reales Kontaktverhalten zurückgeführt werden. Eine reduzierte Schottky-Barriere aufgrund des elektrochemischen Herstellungsprozesses kommt offensichtlich auch nicht in Frage, da elektrochemisch abgeschiedene makroskopische 3D Kontakte ein Strom/Spannungs-Verhalten aufweisen, das identisch ist dem aufgedampfter Au/n-Si(111):H-Grenzschichten (vgl. Abschnitt 5.6.3). Würde die elektrochemische Herstellung die Eigenschaften der Nanokontakte derart verändern, müsste sich dies auch bei makroskopischen Kontakten widerspiegeln [287]. Zudem ermittelte Smit et al. bei aufgedampften Nanokontakten ebenfalls eine erniedrigte Schottky-Barrierehöhe [126].

Idealitätsfaktoren  $n > 1,5$  werden unter anderem mit einem erhöhten Tunnelstrom über die Grenzschicht erklärt [288]. Bei der Auswertung der Messergebnisse trat so die Frage auf, ob eine mit abnehmender Kontaktfläche zunehmende Stromdichte mit einer wachsenden Tunnelwahrscheinlichkeit erklärt werden kann. Um die Größenabhängigkeit der Raumladungszone zu klären, wurde mit Hilfe der Poisson-Gleichung eine implizite Gleichung für die Dicke der Raumladungszone hergeleitet (Anhang A, Gl. 7-2). Die Modellierung erfolgte dabei unter der Annahme der Verarmungsnäherung und einer homogenen Dotierung in der Raumladungszone (RLZ). Da bei einem Punktkontakt der geometrische Verlauf der Raumladungszone in erster Näherung als halbkugelförmig angenommen werden kann, wurde der Kontakt in Kugelkoordinaten modelliert (Abb. 7.8).

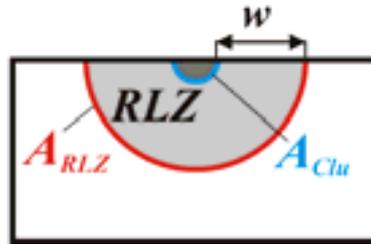


Abb. 7.8: Querschnitt des halbkugelförmigen Modellverlaufs der Raumladungszone. Dabei definiert  $A_{Clu}$  die Kontaktfläche,  $A_{RLZ}$  die Fläche der Raumladungszonengrenze im Halbleiter nach der Verarmungsnäherung und  $w$  die Weite der RLZ.

Die im Anhang A hergeleitete Beziehung zwischen Kontaktfläche  $A_{Clu}$  (bzw. Cluster-Durchmesser  $d_{Clu}$  unter Annahme eines kreisförmigen Kontakts) und der Weite der Raumladungszone  $w$  ist mit Gl. 7-2 gegeben.

$$\frac{U_D \varepsilon_r \varepsilon_0}{n_D e} = \left( \sqrt{\frac{2\pi}{A_{Clu}}} \frac{w^3}{3} + \frac{1}{2} w^2 \right) = \left( \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{w^3}{d_{Clu}} + \frac{1}{2} w^2 \right) \quad \text{Gl. 7-2}$$

Um den Verlauf der Raumladungszone über die Kontaktfläche zu berechnen, muss ein Spannungsabfall  $U_D$  über die Raumladungszone angenommen werden. Für kleine Bias-Spannungen entspricht die Potentialdifferenz über dem Kontakt der Schottky-Barrierrhöhe und wird im Folgenden zu  $U_D = \Phi_{eff}/e = 0,73 \text{ V}$  gesetzt.

In Abb. 7.9 ist der Einfluss der Kontaktgröße auf die Weite der Raumladungszone unter den vorausgesetzten Bedingungen dargestellt. Die Dicken der Raumladungszone für die charakterisierten Nanodioden sind als rote Kreise eingetragen. Für

Kontaktflächen  $A_{Clu} > 10^{-5} \text{ cm}^2$  nähert sich die Raumladungszone der makroskopischen Dicke  $w \approx 400 \text{ nm}$ , wohingegen die vermessenen Kontaktflächen eine stark reduzierte Ausdehnung der Raumladungszone aufweisen.

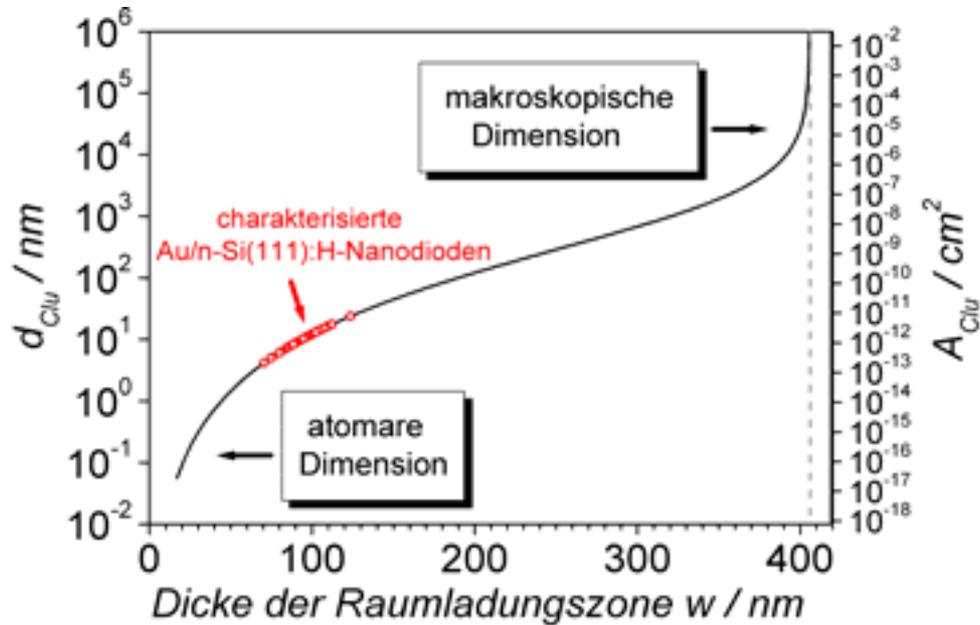


Abb. 7.9: Verlauf des Clusterdurchmessers  $d_{Clu}$  (linke Skala) bzw. der Kontaktfläche  $A_{Clu}$  (rechte Skala) in Beziehung zur berechneten Dicke  $w$  der RLZ. Die Ausdehnung der Raumladungszone reduziert sich demnach bei Kontaktflächen  $A_{Clu} < 10^{-5} \text{ cm}^2$ . Die charakterisierten Nanodioden sind als rote Kreise eingetragen ( $n_D \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ( $\rho \approx 1 \text{ } \Omega\text{cm}$ ),  $\epsilon_{rSi} = 11,7$ ,  $U_D = \Phi_{eff}/e = 0,73 \text{ V}$ ).

Die Fläche der Raumladungszone bestimmt demnach die Dicke der Potentialbarriere eines Metall/Halbleiterkontakts. Aufgrund der reduzierten Ausdehnungen der Raumladungszone für die charakterisierten Nanokontakte folgt, dass die erhöhte Stromdichte auf eine Zunahme des Tunnelstroms zurückgeführt werden kann. Jedoch ist eine um etwa 5 Größenordnungen höhere Stromdichte eines Nanokontakts im Vergleich zu einem makroskopischen Schottky-Kontakt nicht ausschließlich mit einem erhöhten Tunnelstrom zu erklären. So zeigte Smit et al., dass sich der Tunnelstrom durch eine Reduzierung der Kontaktfläche auf  $A = 1,25 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$  gegenüber einem makroskopischen Kontakt um 3 Dekaden erhöht [112].

Eine weitere mögliche Beeinflussung des Ladungstransfers über den Kontakt kann aus der Herleitung der impliziten Gleichung für die Abhängigkeit der Dicke der Raumladungszone abgeleitet werden (Anhang A). Im Gegensatz zum näherungsweise linearen Verlauf bei makroskopischen Kontakten steigt die elektrische Feldstärke bei

Nanokontakten vor der Kontaktfläche im Halbleiter gemäß Gl. 7-3 an (Abb. 7.10). Der Einfluss der erhöhten Feldstärke auf den Ladungsträgerdurchtritt bei Nanokontakten ist bisher nicht untersucht.

$$E(r) = \frac{n_D e}{3\epsilon} \left( \left( \sqrt{\frac{A_{Clu}}{2\pi}} + w \right)^3 \frac{1}{r^2} - r \right) \quad \text{Gl. 7-3}$$

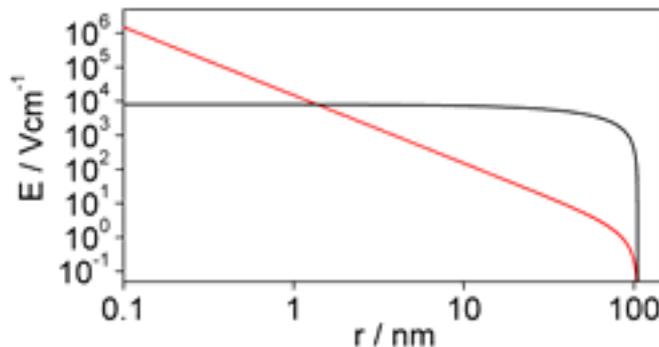


Abb. 7.10: Verlauf der elektrischen Feldstärke im Halbleiter eines Nanokontakts (—) mit einer Fläche  $A_{Clu} = 1,23 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  und eines makroskopischen Kontakts (—) ( $n_D \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\epsilon_{rSi} = 11,7$ ).

Aus der Temperaturabhängigkeit des thermionischen Emissionsstroms kann ein weiterer Effekt abgeleitet werden, welcher die Stromdichte möglicherweise beeinflusst. Durch eine Erwärmung des Kontaktbereichs nimmt der thermionische Emissionsstrom gemäß Gl. 2-17 zu. Nach Abb. 2.29 erhöht ein Temperaturanstieg um  $\Delta T \approx 30 \text{ K}$  im Bereich der Raumtemperatur die Stromdichte über einen Schottky-Kontakt um etwa eine Größenordnung. Unter Berücksichtigung der thermischen Leitfähigkeit von  $\approx 150 \text{ W/mK}$  eines makroskopischen Siliziumeinkristalls bei Raumtemperatur kann lediglich ein Temperaturanstieg  $\Delta T < 1 \text{ K}$  erklärt werden [289]. Bei Untersuchungen an Siliziumnanodrähten hingegen konnte Li et al. zeigen, dass sich die thermische Leitfähigkeit von Silizium im Größenbereich weniger Nanometer auf  $\approx 10 \text{ W/mK}$  reduziert [290]. Das thermische Verhalten im Größenbereich weniger Nanometer von makroskopischen Siliziumeinkristallen ist bisher jedoch ungeklärt.

Die angeführten Effekte lassen vermuten, dass die Stromdichte im Durchlassbereich für Nanokontakte nicht nur durch die thermionischen Emissionen bestimmt wird. Wahrscheinlich ist, dass unter anderem ein erhöhter Tunnelstrom, eine relativ hohe Feldstärke halbleiterseitig und eine Erwärmung des Kontaktbereichs die Stromdichte

erhöhen. Eine Modellierung des Stromverlaufs mit dem Thermionischen-Emissions-Modell beschreibt deshalb die physikalischen Effekte nur unzureichend, woraus die ermittelten reduzierten Barrierenhöhen resultieren.

## 7.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen konnte die Kontakt-Spektroskopie auf Au/n-Si(111):H-Nanokontakte angewendet werden. Die genaue Kenntnis der Abhängigkeit von Tunnelstrom und Abstand zwischen Spitze und Substrat erlaubte die Cluster definiert zu kontaktieren und infolge zu charakterisieren. Der Einsatz des Raster-Tunnel-Mikroskops ermöglichte, die Kontaktflächen präzise zu bestimmen.

Aus den Strom/Spannungs-Verläufen und den ermittelten Kontaktflächen im Bereich  $A_{Clu} = 20 - 250 \text{ nm}^2$  wurden unter der Annahme einer rein thermionischen Emission Barrierenhöhen im Bereich von  $\Phi_{eff} \approx 0,39 - 0,50 \text{ eV}$  bestimmt. Dabei konnten die entsprechend hohen Stromdichten ebenso wenig auf Fremdeinflüsse, wie auf eine herstellungsbedingte Barrierenhöhenerniedrigung zurückgeführt werden.

Eine mögliche Erklärung lieferte die Berechnung der Beziehung zwischen der Kontaktfläche eines Metall/Halbleiter-Kontakts und der Größe der Raumladungszone. Eine ansteigende Stromdichte konnte so bei den charakterisierten Kontakten auf einen erhöhten Tunnelstrom infolge reduzierter Barrierendicke zurückgeführt werden. Weiterhin zeigten die durchgeführten Berechnungen, dass halbleiterseitig eine relativ hohe elektrische Feldstärke existiert, deren Einfluss auf die Kontakteigenschaften bisher ungeklärt ist. Eine mögliche Erwärmung des Kontakts und der damit einhergehenden Zunahme des thermionischen Emissionsstroms wurde ebenfalls als mögliche Ursache für die hohe Stromdichte bei Nanokontakten angeführt.

Abschließend zeigten die Messergebnisse, dass spektroskopische Untersuchungen in 4-Pol Anordnung mit Hilfe des elektrochemischen Raster-Tunnel-Mikroskops sehr definiert durchgeführt werden können.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von niederdimensionalen metallischen Nanostrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen aus sauren Elektrolyten.

Der Zugang zur atomaren Ebene wurde ausschließlich mit dem *in situ* Raster-Tunnel-Mikroskop realisiert.

Um definierte elektrochemische Umgebungsbedingungen bereitzustellen, wurde eine hermetisch abgeschlossene elektrochemische STM-Zelle entwickelt. Der Einsatz der STM-Spitze als spektroskopische Messsonde erforderte die Entwicklung verschiedener Vorverstärker, wodurch der Messbereich der Spitze auf  $10^{-14}$  -  $10^{-1}$  A ausgedehnt werden konnte. Um spektroskopische Messabläufe in elektrochemischer Umgebung zu ermöglichen wurden elektronische Komponenten entwickelt.

Die Optimierung der Distanz-Tunnel-Spektroskopie durch den Einsatz einer diskreten Annäherungsroutine ermöglichte erstmals den thermischen Drift aus jeder aufgenommenen Messkurve exakt zu ermitteln und dadurch die Messgenauigkeit nachhaltig zu steigern. So konnte die Barrierenhöhe in Abhängigkeit des Abstands zwischen Goldspitze und Goldoberfläche exakt bestimmt werden, wobei eine Variation zwischen  $\Phi_{\text{eff}} \approx 0,8$  eV und 2,3 eV mit der Periode eines Wassermoleküldurchmessers gemessen wurde. Die gegebenen Bedingungen ließen den Schluss zu, dass die Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit der Weite der Tunnellücke von angelagerten Wassermolekülen unterschiedlich besetzt wird, und dadurch eine Variation in der Tunnelwahrscheinlichkeit durch direktes bzw. indirektes Elektronentunneln hervorgerufen wird. Neben der elektronischen Struktur der Tunnellücke ermöglichte die diskrete Annäherung den Abstandsnullpunkt zwischen STM-Spitze und Oberfläche mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{3}$  Goldatomdurchmesser zu bestimmen. Aus der Kombination der Ergebnisse kann ein sehr präziser Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand der STM-Spitze zur Oberfläche hergestellt werden, welcher in den nachfolgenden Experimenten von grundlegender Bedeutung war. Die Resultate zeigen weiterhin, dass der Tunnelstrom innerhalb von 2 - 3 Wassermolekülmonolagen von typischen Kontaktströmen im  $\mu\text{A}$ -Bereich bis zu Faradayströmen im pA-Bereich abfällt. Aus der Tatsache, dass bei Tunnelströmen  $I_{\text{tip}} > 10$  nA keine Wassermoleküle in der Tunnellücke Platz finden, können

die zur atomaren Auflösung von Oberflächen üblicherweise in diesem Größenbereich eingestellten Tunnelströme durch vakuumähnliche Tunnelbedingungen erklärt werden.

In den folgenden Experimenten konnten durch Aufsetzen der STM-Spitze auf die Substratoberfläche atomare Punktkontakte hergestellt und deren quantisierte Leitfähigkeit untersucht werden. Die Abbildung der entstandenen Cluster bestätigte, dass die gleich bleibend gute Abbildungsqualität der STM-Spitze auf die Einschnürung vor dem Abreißen eines Kontakts zurückzuführen ist. Bei Leitfähigkeitsmessungen an Goldpunktkontakten wurde gegenüber dem theoretischen Wert  $G_0$  eine um 5% reduzierte Stufenhöhe ermittelt. Zur Charakterisierung von Kupferpunktkontakten wurde Kupfer elektrochemisch auf die Goldoberfläche und die STM-Spitze abgeschieden. Die ermittelten Abweichungen der Leitfähigkeitsstufenhöhen lagen für Kupfer bei 15%. Beide Metalle wiesen unterdessen eine Erniedrigung der zweiten im Vergleich zur ersten und dritten Leitfähigkeitsstufe auf. Infolge dieser Experimente konnte die Kontakt-Spektroskopie im elektrochemischen Umfeld erstmals definiert angewendet werden, um Informationen über das Strom/Spannungs-Verhalten von atomaren Kontakten zu erhalten. Bei diesen Untersuchungen zeigte der Strom über atomare Goldkontakte für kleine Biasspannungen  $U_{\text{Bias}} < \pm 0,45 \text{ V}$  ein lineares Verhalten.

Die Experimente zur Distanz-Tunnel-Spektroskopie und zur Kontakt-Spektroskopie konnten grundlegende Zusammenhänge aufklären. So vereinfachten in erster Linie die Kenntnisse über das Verhalten der elektrochemischen Ströme an Spitze und Substrat während der Variation der Biasspannung, die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Tunnelabstand und die exakte Information über den Kontaktpunkt die folgenden Untersuchungen erheblich.

Mit Hilfe der delokalisierten Metallabscheidung wurde untersucht, welche Metalle sich zur lokalisierten elektrochemischen Abscheidung auf n-Si(111):H-Oberflächen eignen. Um einen möglichst großen Standardpotentialbereich von oberhalb der Leitungsbandunterkante über die Energielücke bis unterhalb der Valenzbandoberkante des Halbleiters abzudecken, wurden Kobalt, Kupfer, Blei und Gold für diese Untersuchungen ausgewählt.

Die elektrochemische Kobaltabscheidung auf n-Si(111):H verlief irreversibel. Dabei konnte Kobalt zwar abgeschieden werden, aber ein ausgeprägter anodischer Auflöse-

strom war nicht zu beobachten. Aus spektroskopischen Untersuchungen an makroskopischen Co/n-Si(111):H-Kontakten war es möglich, Barrierenhöhen im Bereich  $\Phi_{eff} \approx 0,63 \text{ eV}$  zu bestimmen, welche auf eine Silizidbildung an elektrochemisch gewachsenen Co/n-Si(111):H-Grenzschichten hindeuten. Polarisationsroutinen wurden dazu genutzt, Co-Cluster delokalisiert abzuscheiden. So konnten homogene Größenverteilungen mit Clusterdurchmessern von nur wenigen Nanometern erzeugt und abgebildet werden. Dabei deutet die gute Stabilität im STM unter Anreicherungsbedingungen, wie auch schon die Strom/Spannungs-Kennlinie, auf ein Vermischen von Kobalt mit der Siliziumoberfläche hin.

Metallähnliches Abscheide- und Auflöseverhalten bei Unter- und Übersättigungsbedingungen im Bereich des Gleichgewichtspotentials konnte im System  $\text{Pb}^{2+}/\text{n-Si}(111):\text{H}$  beobachtet werden. Das reversible Abscheideverhalten aus der zyklischen Voltammetrie wurde anhand von ohmschen Strom/Spannungs-Kennlinien bestätigt, wobei für großflächig abgeschiedene Bleifilme Kontaktwiderstände im Bereich  $R_s \approx 5 - 15 \Omega$  ermittelt werden konnten. Der ungehinderte Ladungstransfer über die Pb/n-Si(111):H-Grenzschicht resultierte entsprechend in einer relativ geringen Stabilität der Pb-Cluster während der STM-Untersuchungen. Eine Abbildung der Pb-Cluster konnte nur bei zusätzlicher Stabilisierung an Stufenkanten erfolgen.

Die Kupferabscheidung auf n-Si(111):H-Oberflächen wies ein gleichrichtendes Verhalten auf. So konnte im zyklischen Voltammogramm eine Abscheidung unter Oberflächenanreicherung beobachtet werden, wohingegen eine Kupferauflösung oberhalb des Gleichgewichtspotentials nicht möglich war. Strom/Spannungs-Messungen an ausgedehnten Cu/n-Si(111):H-Kontakten ermöglichten eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{eff} \approx 0,63 \text{ eV}$  nachzuweisen. Mit den Erkenntnissen aus der zyklischen Voltammetrie konnten Potentialpulse dazu verwendet werden, delokalisiert Cu-Cluster auf n-Si(111):H-Oberflächen abzuscheiden. Die durchgeführten STM Untersuchungen bestätigten eine gute Stabilität der 0D Cu-Cluster, wobei durch die Potentialbarriere und das positive Gleichgewichtspotential das Wachstum einzelner Kristallite beobachtet werden konnte. Aus den STM-Abbildungen war zudem ersichtlich, dass die geflossene kathodische Ladung der abgeschiedenen Kupfermenge entsprach.

Im abschließend untersuchten System  $\text{Au}^{3+}/\text{n-Si}(111):\text{H}$  konnte erstmals die elektrochemische Abscheidung dazu verwendet werden, delokalisiert Au-Cluster auf n-Si(111):H anzulagern. Die Lage des Gleichgewichtspotentials im Valenzband des

Halbleiters verhinderte zwar eine Steuerung der Goldabscheidung über das Elektrodenpotential, die Zugabe einer definierten Menge  $K[AuCl_4]$  ermöglichte jedoch homogene Au-Cluster-Verteilungen mit Bedeckungen im Monolagenbereich elektrochemisch zu erzeugen. Aufgrund der hohen Überspannung unter Anreicherungsbedingungen wiesen die 0D Au-Cluster während der STM-Untersuchungen eine gute Stabilität auf. Die infolge durchgeführten *in situ* Strom/Spannungs-Messungen an ausgedehnten Au/n-Si(111):H-Kontakten offenbarten ein Schottky-Verhalten mit Barrierenhöhen im Bereich von  $\Phi_{eff} \approx 0,72 \text{ eV}$ .

Werden die vier Metalle verglichen, so sind Metalle mit einem Gleichgewichtspotential unterhalb des Flachbandpotentials zu bevorzugen, da die Abscheidung durch Unter- und Übersättigung gesteuert werden kann. Bei Metallen mit einem Gleichgewichtspotential oberhalb des Flachbandpotentials wird die Abscheidung durch die Elektronenkonzentration in der Halbleiteroberfläche bestimmt, wodurch eine lokalisierte elektrochemische Abscheidung unterhalb der STM-Spitze nur durch Auflösen des Spitzenmetalls stattfinden kann. Unabhängig vom Gleichgewichtspotential ist ein weiterer wichtiger Punkt die Silizidbildung, welche jedoch von den Eigenschaften des jeweiligen Metalls abhängig ist.

Zur Nanostrukturierung von n-Si(111):H-Oberflächen mittels lokalisierter Elektrodposition wurde hinsichtlich der möglichen Silizidbildung bei Kupfer und Kobalt und der Potentialunabhängigkeit der Goldabscheidung Blei als Strukturierungsmetall ausgewählt.

Zur Anwendung der lokalisierten elektrochemischen Deposition im System  $Pb^{2+}/n-Si(111):H$  wurden die für die Potentialroutine relevanten Werte aus zyklischen Voltammogrammen der STM-Spitze und der n-Si(111):H-Elektroden bestimmt. In Anbetracht der Ergebnisse der delokalisierten Bleiabscheidungen konnte die lokalisierte Deposition genutzt werden, um Stabilitätsuntersuchungen an Pb-Clustern durchzuführen. Die niedrigste Stabilität konnte dabei den Pb-Cluster, abgesetzt auf atomar glatten n-Si(111):H-Terrassen, zugesprochen werden, gefolgt von Pb-Cluster, deponiert an Stufenkanten. Am stabilsten waren Pb-Cluster, welche nicht direkt an der vorgesehenen Position nukleierten. Die stark erhöhte Stabilität wurde auf Oberflächeninhomogenitäten zurückgeführt. Im Vergleich zu delokalisiert abgeschiedenen konnte für lokalisiert abgeschiedene Pb-Cluster eine höhere Stabilität beobachtet werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die sukzessive Anwendung der

lokalisierten Elektrodeposition 1D Nanostrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen hergestellt werden können.

Aufgrund der hohen Stabilität wurde Gold für die Charakterisierung von Nanokontakten ausgewählt. Mit Hilfe der delokalisierten elektrochemischen Goldabscheidung konnten Au/n-Si(111):H-Kontakte erzeugt, mit den Informationen über die Abstandsabhängigkeit des gemessenen Tunnelstroms kontaktiert und mit Hilfe der optimierten Kontakt-Spektroskopie charakterisiert werden. Aus den Strom/Spannungs-Kennlinien der vermessenen Nanodioden ging ein eindeutiges Gleichrichterverhalten hervor. Die aus STM-Abbildungen bestimmten Kontaktflächen ergaben relativ hohe Stromdichten, wodurch der Stromverlauf nicht mit thermionischer Emission über die Barriere zu erklären war. Infolge konnte mit einer theoretischen Ausarbeitung ermittelt werden, wie die Ausdehnung einer Raumladungszone von der Kontaktfläche abhängt. Das Ergebnis lässt vermuten, dass der Strom durch einen zusätzlich fließenden Tunnelstrom erhöht wird. Ungeklärt blieb wie die ebenfalls theoretisch ermittelte erhöhte Feldstärke den Ladungsträgerdurchtritt beeinflusst. Zusammenfassend kann der Schluss gezogen werden, dass im Nanometerbereich mit abnehmender Strukturgröße der Transferstrom durch einen Metall/Halbleiter-Kontakt zunimmt.

Die vorliegenden Ergebnisse demonstrieren, dass es möglich ist, in elektrochemischer Umgebung ausgedehnte metallische Nanostrukturen auf n-Si(111):H-Oberflächen zu erzeugen und *in situ* mit dem STM zu charakterisieren.

Hinsichtlich der zunehmenden Verwendung funktioneller Nanostrukturen in elektronischen Schaltkreisen und der damit einhergehenden technologischen Bedeutung der Metall/Halbleiter-Grenzfläche bietet die elektrochemische Nanostrukturierung, aufgrund der präzise adjustierbaren energetischen Abscheidebedingungen eine Alternative gegenüber den konventionellen Strukturierungsmethoden. Entsprechend große Bedeutung hat das Studium von Halbleiteroberflächen im Elektrolyten und darauf elektrochemisch abgeschiedener Nanostrukturen für die fortschreitende Entwicklung auf diesem Gebiet.

Im Ausblick auf zukünftige Arbeiten sollten aufgrund der gut entwickelten Präparationsmethode und der großtechnischen Bedeutung von Silizium weitere Untersuchungen zur Strukturierung von n-Si(111):H-Oberflächen mit verschiedenen Metallen durchgeführt werden. Dabei bietet die Möglichkeit, das Flachbandpotential des

verwendeten Halbleiters im Elektrolyten durch den pH-Wert zu variieren, einen interessanten Ansatz, die Abscheideeigenschaften zu optimieren. In Bezug auf elektronische Effekte in Metall/Halbleiter-Nanostrukturen können die Dotierkonzentration, die Art der Dotierung und die Temperatur Untersuchungsschwerpunkte liefern.

Bezüglich der Verwendung verschiedener Halbleitersubstrate sind zunächst umfangreiche Arbeiten zur nasschemischen Präparation von wohldefinierten Halbleiteroberflächen notwendig. Wobei jedoch vorteilhafte physikalische und elektrochemische Eigenschaften anderer Halbleiter zur Nanostrukturierung genutzt werden könnten.

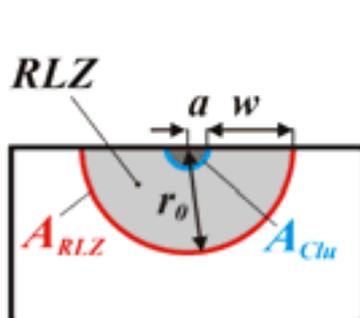
In Anbetracht der entwickelten spektroskopischen Verfahren erhöht ein verbessertes Spitzenisoliationsverfahren die Auflösung und die Genauigkeit nachhaltig, wodurch definierte Messungen von elektronischen Zuständen in Nanostrukturen auch in elektrochemischer Umgebung möglich sein könnten.

## Anhang A

### Ausdehnung der Raumladungszone in Abhängigkeit der Kontaktfläche

In diesem Anhang soll die Abhängigkeit der Weite der Raumladungszone von der Kontaktfläche eines Metall/Halbleiter-Kontakts hergeleitet werden. Zur Modellierung werden Kugelkoordinaten gewählt, da der geometrische Verlauf der Raumladungszone bei einem Punktkontakt in erster Näherung als halbkugelförmig angenommen werden kann. Weiterhin wurden die Verarmungsnäherung (ausschließlich ionisierte Störstelle in der RLZ) und eine homogene Dotierung in der Raumladungszone (RLZ) vorausgesetzt.

Dabei definieren:



mit:  
 $r_0 = w + a$

$$n_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$$

$$\epsilon_{rSi} = 11,7$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{rSi}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

Konzentration der Dotierung

Dielektrizitätskonstante

materialabhängige Diele.

Elementarladung

$w$ : Weite der Raumladungszone

$$A_{Clu} = 2\pi(a)^2: \text{ Kontaktfläche}$$

$$A_{RLZ} = 2\pi r_0^2 = 2\pi(a+w)^2: \text{ Fläche der Raumladungszone}$$

Ausgegangen wird von einer Halbkugel mit dem Radius  $a$ , dessen Fläche  $A_{Clu}$  einer realen Kontaktfläche entspricht. Weiterhin beschreibt  $w$  die Weite der Raumladungszone wobei  $A_{RLZ}$  die Fläche der Raumladungszonegrenze im Halbleiter nach der Verarmungsnäherung darstellt.

Für große Radien  $a \rightarrow \infty$  entspricht die Kontaktfläche  $A_{Clu}$  der Fläche der Raumladungszonegrenze  $A_{RLZ}$  da  $a + w \approx a$ . Diese Situation ist bei makroskopischen Kontakten anzutreffen (vgl. Gl. A-14).

Im Folgenden soll berechnet werden, wie sich die Weite der Raumladungszone  $w$  mit abnehmender Kontaktfläche  $A_{Clu}$  ( $a \rightarrow 0, A_{Clu} \rightarrow 0$ ) verändert.

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung in Kugelkoordinaten und  $c = \frac{n_D e}{\varepsilon}$  kann geschrieben werden:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{-n_D e}{\varepsilon} = \operatorname{div}\vec{E} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 E_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial(E_\vartheta \sin \vartheta)}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial(E_\alpha)}{\partial \alpha} = -c \quad \text{Gl. A-1}$$

Wobei zunächst die Feldstärke  $E(r)$  in der RLZ hergeleitet wird.

Randbedingungen:

$E(r_0) = 0$ : Die Feldstärke verschwindet im Halbleiter außerhalb der RLZ (für  $r > r_0$ ).

$E_\alpha = 0, E_\vartheta = 0$ : nur Feldkomponente in r-Richtung (homogene Dotierung).

$$\text{mit } E_\alpha = 0 \text{ und } E_\vartheta = 0 \text{ folgt} \quad \text{Gl. A-2}$$

$$-c = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 E_r)}{\partial r} \quad \text{Gl. A-3}$$

$$r^2 E_r = -c \int r^2 \partial r \quad \text{mit } E(r_0) = 0 \quad \text{Gl. A-4}$$

$$\text{folgt } E(r) = \frac{c}{3} \left( \frac{r_0^3}{r^2} - r \right) \text{ mit } c = \frac{n_D e}{\varepsilon}, r_0 = w + a \text{ und } A_{clu} = 2\pi(a)^2 \quad \text{Gl. A-5}$$

$$\boxed{E(r) = \frac{n_D e}{3\varepsilon} \left( \left( \sqrt{\frac{A_{clu}}{2\pi}} + w \right)^3 \frac{1}{r^2} - r \right)} \quad \text{Gl. A-6}$$

Aus dem Verlauf der elektrischen Feldstärke  $E(r)$  wird nun das Potential  $\varphi(r)$  bestimmt.

Definition:

$\varphi(r_0) = 0$ : Im Halbleiter ist das Potential nach Definition Null. Das Potential nimmt ausgehend vom Halbleiter in Richtung Kontakt zu.

Annahme:

Metall/Halbleiter Punktkontakt ( $a \rightarrow 0$ ): Potentialanteile  $\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} = 0$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = 0$  verschwinden.

$$E = -\text{grad}\varphi = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \vec{e}_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \vec{e}_\alpha\right) = \frac{c}{3} \left(\frac{r_0^3}{r^2} - r\right) \quad \text{Gl. A-7}$$

$$\text{mit } \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} = 0 \text{ und } \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = 0 \text{ folgt } -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{c}{3} \left(\frac{r_0^3}{r^2} - r\right) \quad \text{Gl. A-8}$$

$$\varphi = -\frac{c}{3} \int \left(\frac{r_0^3}{r^2} - r\right) dr \text{ mit } \varphi(r_0) = 0 \text{ folgt} \quad \text{Gl. A-9}$$

$$\varphi(r) = -\frac{c}{3} \left(-\frac{r_0^3}{r} - \frac{r^2}{2} + \frac{3}{2} r_0^2\right) \quad \text{Gl. A-10}$$

Der Spannungsabfall über der Raumladungszone  $U_D$  kann aus dem Potentialverlauf  $\varphi(r)$  ermittelt werden.

$$\text{Aus } U_D = \varphi(r_0) - \varphi(a) \text{ folgt } \frac{3U_D a \varepsilon_r \varepsilon_0}{n_D e} = \left(r_0^3 - \frac{3}{2} a \cdot r_0^2 + \frac{a^3}{2}\right) \quad \text{Gl. A-11}$$

$$\text{mit } a = \sqrt{\frac{A_{Clu}}{2\pi}} \text{ und } r_0 = w + a \text{ ergibt sich} \quad \text{Gl. A-12}$$

$$\boxed{\frac{3U_D \varepsilon_r \varepsilon_0}{n_D e} = \left(w^3 \sqrt{\frac{2\pi}{A_{Clu}}} + \frac{3}{2} w^2\right)} \quad \text{Gl. A-13}$$

wobei für  $A_{Clu} \rightarrow \infty$  folgt

$$\boxed{w = \sqrt{\frac{2U_D \varepsilon_r \varepsilon_0}{n_D e}}} \quad \text{Gl. A-14}$$

Gleichung Gl. A-13 beschreibt den Verlauf der Weite der Raumladungszone  $w$  in Abhängigkeit der Kontaktfläche  $A_{clu}$  und des Spannungsabfalls in der RLZ  $U_D$  für kleine Kontakte.

Für große Kontaktflächen resultiert das erwartete Ergebnis:

Die hergeleitete Abhängigkeit lässt sich überführen auf die Weite der Raumladungszone eines makroskopischen Kontakts, unabhängig von der Kontaktfläche Gl. A-14.

## Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

### Veröffentlichungen

- [1] M. Hugelmann, and W. Schindler, *Schottky-Diode Characteristics of Electrodeposited Au/n-Si(111) Nanocontacts*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3608 (2004).
- [2] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W. Schindler, *In situ Current/Voltage Characterisation of Electrochemically Grown Metal/n-Si(111) Interfaces*, in prep. (2004).
- [3] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W.J. Lorenz, W. Schindler, *Nanoelectrochemistry and Nanophysics at Electrochemical Interfaces*, Surf. Sci. accepted for publication (2004).
- [4] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, W.J. Lorenz, and W. Wiesbeck, *Low-Dimensional Structures and Nano-Devices on single crystalline Silicon Substrates*, 48 Int. Wiss. Kollo. TU Ilmenau, Germany, ISSN 1619-4098 (2003), p. 215.
- [5] M. Hugelmann and W. Schindler, *Tunnel Barrier Height Oscillations at the Solid/Liquid Interface*, Surf. Sci. Lett. **541**, L643 - L648 (2003).
- [6] M. Hugelmann and W. Schindler, *In situ Distance Tunneling Spectroscopy (DTS) at Au(111)/0.02 M HClO<sub>4</sub>: From Faradaic Regime to Quantized Conductance Channels*, J. Electrochem. Soc. **151**, E97 (2004).
- [7] W. Schindler, P. Hugelmann, M. Hugelmann, F.X. Kärtner, *Localized Electrochemical Nucleation and Growth of Low-dimensional Metal Structures*, J. Electroanal. Chem. **522**, 49 - 57 (2002). (invited)

### Konferenzbeiträge

- [1] W. Schindler, M. Hugelmann, and P. Hugelmann, *Metal – Silicon Interfaces: Electrodeposition and in-situ Characterization*, 206<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Honolulu, Hawaii, Oct. 3-8, 2004.
- [2] W. Schindler, M. Hugelmann, and P. Hugelmann, *In-situ Modification and Characterization of Electrochemical Interfaces at Nanometer Scale*, 206<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Honolulu, Hawaii, Oct. 3-8, 2004.

- [3] M. Hugelmann, P. Hugelmann, and W. Schindler, *Low-dimensional nanostructures and nanoelectronic devices on single crystalline silicon substrates*, 7<sup>th</sup> Int. Conf. of Nanostructured Materials, Wiesbaden, Germany, Jun. 20-24, 2004.
- [4] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, *In situ Current/Voltage Characterisation of Electrochemically Grown Metal/n-Si(111) Interfaces*, ISE Spring Meeting, Xiamen, China, Mar. 7-10, 2004.
- [5] M. Hugelmann, P. Hugelmann, and W. Schindler, *Schottky Behavior of Metal / n-Si(111) Nanodiodes*, 204<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Orlando, Florida, Oct. 12-16, 2003.
- [6] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, and E. Bucharsky, *Electronic Structure of the Tunneling Gap at Solid/Liquid Interfaces*, 204<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Orlando, Florida, Oct. 12-16, 2003.
- [7] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, W.J. Lorenz, W. Wiesbeck, *Low-Dimensional Structures and Nano-Devices on single crystalline Silicon Substrates*, 48 Int. Wiss. Kolloq. TU Ilmenau, Germany, Sep. 22-25, 2003.
- [8] M. Hugelmann, P. Hugelmann, and W. Schindler, *Schottky Characteristics of Metal/Silicon Contacts*, 9<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „*Interfaces-Concepts, Properties and Processes*“, Munich, Germany, Jul. 21-25, 2003.
- [9] M. Hugelmann and W. Schindler, *Electronic Structure of the Tunneling Gap in Aqueous Liquids*, 9<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „*Interfaces-Concepts, Properties and Processes*“, Munich, Germany, Jul. 21-25, 2003.
- [10] W. Schindler, P. Hugelmann, and M. Hugelmann, *Low-Dimensional Systems Grown by Localized Electrodeposition*, 9<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „*Interfaces-Concepts, Properties and Processes*“, Munich, Germany, Jul. 21-25, 2003.
- [11] M. Hugelmann, P. Hugelmann, and W. Schindler, *Oscillating Tunneling Barriers at the Solid/Liquid Interface*, 203<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Paris, France, Apr. 27-May 02, 2003.
- [12] P. Hugelmann, M. Hugelmann, and W. Schindler, *Advanced Electrochemical Scanning Tunneling Microscope Probes for Nanoscale Investigations*, 203<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Paris, France, Apr. 27-May 2, 2003.

- [13] W. Schindler und M. Hugelmann, *Oszillationen der Tunnelwahrscheinlichkeit an der fest/flüssig Grenzfläche*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Germany, 24-28 März 2003.
- [14] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, *Localized Nucleation and Growth of Metals on Foreign Substrate Surfaces*, 53<sup>rd</sup> ISE 2002 Annual Meeting, Düsseldorf, Germany, Sep. 15-20, 2002.
- [15] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W. Wiesbeck, W.J. Lorenz, F.X. Kärtner, and W. Schindler, *Localized Nucleation and Growth of Pb Clusters on n-Si(111):H surfaces*, 200<sup>th</sup> ECS/52<sup>nd</sup> ISE 2001 Joint International Meeting, San Francisco, CA, Sep. 02-07, 2001.
- [16] W. Schindler, D. Hofmann, J. Kirschner, M. Hugelmann, P. Hugelmann, W.J. Lorenz, F.X. Kärtner, *Localized Electrodeposition of Nanometer Sized Metal Structures*, 8<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „Elektrochemie und Umwelt“, Karlsruhe, Germany, 18-20 Juni 2000.



## Literatur

- [1] R.P. Feynman, *Engineering and Science* **feb.**, 22, (1960)
- [2] J. Bardeen, W.H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [3] W.H. Brattain, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **74**, 231 (1948).
- [4] W. Shockley, and G.L. Pearson, *Phys. Rev.* **74**, 232 (1948).
- [5] Jack Kilby, U.S. Patent No. US3643138-*Semiconductor Device* (1959-05-06).
- [6] G.E. Moore, *Electronics* **38 (8)**, The experts look ahead, (1965).
- [7] W. Blake, „*Expanding Moore’s Law*“, Doc. No. P.N. TL\_002, Intel Cooperation (2002).
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. B* **49**, 57 (1982).
- [10] G. Binnig and H. Rohrer, “*Nobel Lecture: Scanning Tunneling Microscopy - from birth to adolescence*“ *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615, (1987).
- [11] D. Baird, “*Probing the History of Scanning Tunneling Microscopy*” in *SHOT, I*, October 2002.
- [12] G. Binnig, „*Atomic Force Microscope and Method for Imaging Surfaces with Atomic Resolution*“, US Patent No. 4,724,318 (1986).
- [13] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [14] N. Taniguchi, “*On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*,” *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng.*, Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [15] C. Block, Intel Cooperation, *Extending Moore’s Law with Nanotechnology*, University of Oregon Mat. Sci. Ins. Ret., Sep. 18, 2003.
- [16] M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions*, Kluwer Academic, Dordrecht (2000), ISBN 0792362209.
- [17] D.M. Eigler, and E.K. Schweitzer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [18] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993). M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, E.J. Heller, *Surf. Rev. Lett.* **2(1)**, 127 (1995).
- [19] A.J. Heinrich, C.P. Lutz, J.A. Gupta, D.M. Eigler, *Science* **298**, 1381 (2002).
- [20] D. Hutcheson, “*The first Nanochips*” *American Scientific*, April 2004.
- [21] G. Stix, “*Getting More from Moore’s*” *American Scientific*, April 2001
- [22] P.G. Collins, M.S. Arnold, and Ph. Avouris, *Science* **292**, 706 (2001).
- [23] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [24] U.C. Coskun, T.C. Wie, S. Vishveshwara, P.M. Goldbart, A. Bezryadin, *Science* **304**, 1132 (2004).

- [25] U. Landman, R. Barnett, A.G. Scherbakov, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1958 (2001).
- [26] K.J. Ziegler, D.M. Lyons, J.D. Holmes, D. Erts, B. Polyakov, H. Olin, K. Svensson, E. Olsson, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4074 (2004).
- [27] K. David, *Silicon Nanotechnology*, Intel Cooperation, Doc No. IR-TR-2004-5, (2/18/2004).
- [28] D. Tennenhouse, *Nano-Scale Techgnology: Getting from Science to Engineering*, Intel Cooperation, Doc. No. IR-TR-2004-10 (3/8/2004).
- [29] P. Packan, *Science* **285**, 2079 (1999).
- [30] M.C. Roco, *AAAS Report on R&D in FY 2003*, Washington D.C., March 2002.
- [31] E.C. Walter, B.J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.* **106**, 11407 (2002).
- [32] W. Li, J.A. Virtanen, R.A. Penner, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1181 (1992).
- [33] L. Santinacci, T. Djenizian, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1882 (2001)
- [34] Th. Schimmel, and W.J. Lorenz, in: *Scanning Probe Techniques for Materials Characterization at Nanometer Scale*, D.C. Hansen, H.S. Issacs, and K. Sieradzki, Editors, PV 2000-35, 25, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, New York (2001).
- [35] D.M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **275**, 1097 (1997).
- [36] R T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 141 (1999).
- [37] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **43**, 3021 (1998).
- [38] D. Hofmann, W. Schindler, and J. Kirschner *App. Phys. Lett.* **73**, 3279 (1998).
- [39] W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **87**, 7007 (2000).
- [40] W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C124-C130 (2001).
- [41] C.Z. Li, A. Bogozzi, W. Huang, N.J. Tao, *Nanotechnology* **10**, 221(1999).
- [42] S. Boussaad and N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2398 (2002).
- [43] B.J. Murray, E.C. Walter, R.M. Penner, *Nanoletters* **4**, 665 (2004).
- [44] F. Favier, E.C. Walter, P. Zach, T. Benter, R.M. Penner, *Science* **293**, 2227 (2001).
- [45] C.Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch and N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333 (2000).
- [46] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B.J. Vartanian, and J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34 (1996).
- [47] P. Vettiger, G. Binnig, *American Scientific* **288**, 47 (Jan. 2003)

- [48] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, ISBN 3-527-27894-x, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [49] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag Berlin, S.19 ff (1961).
- [50] W. Ostwald, W. Nernst, *Z. phys. Chem.* **3(2)**, 120 (1889).
- [51] W. Nernst, *Z. phys. Chem.* **4(2)**, 129 (1889).
- [52] A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York (1985).
- [53] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth - An Introduction to the Initial Stage of Metal Deposition*, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
- [54] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **149**, K47 (2002).
- [55] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* **89**, 211 (1853); H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* **7**, 337 (1879).
- [56] T. Hiemstra, and W.H. van Riemsdijk, *Coll. and Surf.* **59**, 7 (1991).
- [57] M.F. Toney, J.N. Howard, J. Richer, G.L. Borges, J.G. Gordon, O.R. Melroy, D.G. Wiesler, D. Yee, and L.B. Sorensen, *Nature* **368**, 444 (1994).
- [58] C.M.A. Brett, and A.M.O. Brett, *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*, Oxford Science Publication ISBN 0-19-855388-9 (1985).
- [59] J. Tersoff, and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [60] N. Garcia, *IBM J. Res. Develop.* **30**, 533 (1986).
- [61] Wentzel-Kramer-Brillouin-approximation in: *Quantum Mechanics*, A. Messiah, Editor North-Holland Publishers, Amsterdam (1964).
- [62] H.-Y. Liu, F.-R.F. Fan, C.W. Lin and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3838 (1986).
- [63] R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, *Science* **232**, 211 (1986).
- [64] O. Magnussen, J. Hotlos, R. Nichols, D.M. Kolb, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2929 (1991).
- [65] F. Braun, *Pogg. Ann* **153**, 556 (1874); *Electronic Structure of Metal-Semiconductor Contacts - Perspectives in Condensed Matter Physics*, edited by W. Mönch, ISBN 0-7923-0854-9, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1990).
- [66] W. Schottky and W. Deutschmann, *Phys. Z.* **30**, 839 (1929).
- [67] W. Schottky, *Naturwissenschaft.* **26**, 843 (1938).
- [68] W. Schottky, *Phys. Z.* **41**, 570 (1940); N.F. Mott, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **34**, 538 (1938).
- [69] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.* **26**, 223 (1960).
- [70] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.* **26**, 325 (1960).
- [71] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.* **27**, 48 (1961).

- [72] F. Lohmann, *Z. Naturforsch.* **22a**, 843 (1967).
- [73] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, ISBN 0-306-40524-5, Plenum Press New York (1980).
- [74] J.N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **88**, 204 (1979).
- [75] G. Oskam, J.G. Long, N. Nikolova, and P.C. Searson, *Mat. Res. Soc. Proc.* **451**, 257 (1997).
- [76] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, and P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1927 (1998).
- [77] J.C. Ziegler, *Dissertation*, S. 92, Universität Ulm (2000).
- [78] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, ISBN 3-540-67902-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2001).
- [79] H.A. Bethe, *MIT Radiation Lab. Rep.* **43-12**. Sect. 19.1.1 (1942).
- [80] W. Schottky and E. Spence, *Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Werken* **18**, 1 (1939).
- [81] E.H. Rhoderick, *Metal-semiconductor contacts*, ISBN 0-19-859323-6, Oxford University Press, Oxford (1978).
- [82] W. Li, J.A. Virtanen, R.A. Penner, *J. Phys. Chem.* **96**, 6529 (1992).
- [83] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Potstek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001 (1990).
- [84] G. Abadal, F. Perez-Murano, N. Barniol, X. Aymerich, *Thin Solid Films* **317**, 493 (1998).
- [85] M.J. Lercel, G.F. Redinbo, and H.G. Craighead, C.W. Sheen, and D.L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 974 (1994).
- [86] R. Ullmann, T. Will, D.M. Kolb, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 238 (1993).
- [87] M.G.D. Popolo, E.P.M. Leiva, M. Mariscal, and W. Schmickler, *Nanotechnology* **14**, 1009 (2003).
- [88] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, and D.M. Kolb, *Surf. Sci. Lett.* **401**, L420 (1998).
- [89] J.C. Ziegler, G.E. Engelmann, and D.M. Kolb, *Z. Phys. Chem.* **208**, 151 (1999).
- [90] W. Li, G. Hsiao, D. Harris, R. Nyffenegger, J. Virtanen, and R.M. Penner, *J. Phys. Chem.* **100**, 20103 (1996).
- [91] P. Hugelmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (2004).
- [92] M.A. McCord, and R.F.W. Pease, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 569 (1987).
- [93] J. Carrey, K. Bouzehouane, J.M. George, C. Ceneray, T. Blon, M. Bibes, A. Vaures, S. Fusil, S. Kenane, L. Vila, L. Piraux, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 760 (2002).
- [94] Y.T. Kim and A.J. Bard, *Langmuir* **8**, 1096 (1992).
- [95] C.B. Ross, L. Sun, and R.M. Crooks, *Langmuir* **9**, 632 (1993).
- [96] Z.X. Li, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **481**, 177 (2000).

- [97] S.G. Garcia, D.R. Salinas, C. Mayer, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **48**, 1279 (2003).
- [98] M. Hugelmann and W. Schindler, *J. Electrochem. Soc.* **151**, E97 (2004).
- [99] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **40**, 1385 (1995).
- [100] J. Pan, T.W. Jing, S.M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **98**, 4205 (1994).
- [101] M. Binggeli, D. Carnal, R. Nyffenegger, H. Siegenthaler, R. Christoph, H. Rohrer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1985 (1991).
- [102] B. Xu, N.J. Tao, *Science* **301**, 122 (2003).
- [103] S.R. Snyder, and H.S. White, *J. Electroanal. Chem.* **394**, 177 (1995).
- [104] H.X. He, S. Boussaad, B.Q. Xu and N.J. Tao, *Molecular and Ionic Adsorption onto Atomic-Scale Metal Wires*, in *Nanowires and Nanobelts - Materials, Properties and Devices*, Ed. Z.L. Wang, Kluwer Academic Press, in press, 2003.
- [105] J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi, and Y. Nakato, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 123 (2002).
- [106] Ph. Avouris, I.W. Lyo, Y. Hasegawa, *IBM J. Res. Develop.* **39**, 603 (1995).
- [107] G. Abadal, F. Perez-Murano, N. Barniol, X. Borrise, X. Aymerich, *Ultramicroscopy* **66**, 133 (1996).
- [108] K.H. Park, J.S. Ha, W.S. Yun, M. Shin, K. Park, and E.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1469 (1997).
- [109] K.H. Park, M. Shin, J.S. Ha, W.S. Yun, Y.J. Ko, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 139 (1999).
- [110] P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, and F. Koch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1229 (1996).
- [111] P.N. First, J.A. Stroscio, R.A. Dragoset, D.T. Pierce, and R.J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1416 (1989).
- [112] G.D.J. Smit, S. Rogge, T.M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3852 (2002).
- [113] R. Hasunuma, T. Komeda, H. Tokumoto, *Appl. Surf. Sci.* **130**, 84 (1998).
- [114] M. Hugelmann, W. Schindler, *submitted* (2004).
- [115] J. Meier, K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Faraday Discuss.* **121**, 365 (2002).
- [116] M. Eikerling, J. Meier, and U. Stimming, *Z. Phys. Chem.* **217**, 395 (2003).
- [117] R. Hiesgen, and D. Meissner, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6549 (1998).
- [118] R. Hiesgen, D. Meissner, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 54 (1997).
- [119] Y. Kuk, R.S. Becker, P.J. Silverman, G.P. Kochanski, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 456 (1990).
- [120] M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen, R.J. Hamers, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2471 (1993).
- [121] J.K. Gimzewski, and R. Moller, *Phys. Rev. B* **36**, 1284 (1987).
- [122] J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, N. Garcia, and V.T. Binh, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852 (1993).

- [123] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- [124] N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [125] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [126] G.D.J. Smit, S. Rogge, T.M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2568 (2002).
- [127] W. Schindler and J. Kirschner *Phys. Rev. B* **55**, R1989 (1997).
- [128] P. Allongue, H. Brune, H. Gerischer, *Surf. Sci.* **275**, 414 (1992).
- [129] A. Lachenwitzer, S. Morin, O.M. Magnussen, and R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3351 (2001).
- [130] G. Nagy, Th. Wandlowski, *Z. Phys. Chem.* **217**, 587 (2003).
- [131] A. Hommes, A. Spaenig, P. Broekmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **547**, 239 (2003).
- [132] R. Kazinczi, E. Szöcs, E. Kalman, P. Nagy, *Appl. Phys. A* **66**, S535 (1998).
- [133] M. Schweizer, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **544**, 93 (2003).
- [134] D. Hofmann, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, (1999).
- [135] L.A. Nagahara, T. Thundat, S.M. Lindsay, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3128 (1989).
- [136] I.H. Musselmann, P.E. Russell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3558 (1990).
- [137] J. Meier, J. Schiøtz, P. Liub, J.K. Nørskov, and U. Stimming, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 440 (2004).
- [138] A.A. Gewirth, D.H. Craston, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **261**, 477 (1989).
- [139] W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Review* **31**, 187 (1970).
- [140] *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology and application*, Editor W. Kern, Noyes Publication, Park Ridge-New Jersey (1993).
- [141] U. Neuwald, H.E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert, B.J. Behm, *Appl. Phys Lett.* **60**, 1307 (1992).
- [142] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, V.A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2104 (1989).
- [143] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys Lett.* **56**, 656 (1990).
- [144] G.S. Higashi, R.S. Becker, Y.J. Chabal, A.J. Becker, *Appl. Phys Lett.* **58**, 1656 (1991).
- [145] H.E. Hessel, A. Feltz, M. Reiter, U. Memmert, B.J. Behm, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 275 (1991).
- [146] S. Watanabe, Y. Sugita, *Surf. Sci.* **327**, 1 (1995).
- [147] H. Fukidome, M. Matsumura, *Surf. Sci.* **463**, L649 (2000).
- [148] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, *Electrochim. Acta* **45**, 4591 (2000).
- [149] C.P. Wade, and C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1679 (1997).
- [150] H.J. Lewerenz und H. Jungblut, *Photovoltaik*, Springer-Verlag, Berlin (1995).

- [151] G. Repphun, J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1693 (1995).
- [152] J. Halbritter, *Appl. Phys. A* **66**, S181 (1998).
- [153] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **40**, 1385 (1995).
- [154] A. Vaught, T.W. Jing, S.M. Lindsay, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 306 (1995).
- [155] J.R. Hahn, Y.A. Hong, H. Kang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **66**, S467 (1998).
- [156] Y.A. Hong, J.R. Hahn, H. Kang, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **108**, 4367 (1998).
- [157] M.B. Song, J.M. Jang, S.E. Bae, C.W. Lee, *Langmuir* **18**, 2780 (2002).
- [158] G. Nagy, *J. Electroanal. Chem.* **409**, 19 (1996).
- [159] G. Nagy, Th. Wandlowski, *Z. Phys. Chem.* **217**, 587 (2003).
- [160] G. Nagy, Th. Wandlowski, *Langmuir* **19**, 10271 (2003).
- [161] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rev.* **46**, 273 (2002).
- [162] P. Henzi, D. Schild, J. Halbritter, *Appl. Phys. A* **72**, S271 (2001).
- [163] D.M. Kolb, J. Schneider, *Electrochim. Acta* **31**, 929 (1985).
- [164] D.M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **51**, 109 (1996).
- [165] T. Vitanov, A. Popov, E.S. Sevastyanov, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **142**, 289 (1982).
- [166] A. Hamelin, S. Morin, J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **272**, 191 (1989).
- [167] W. Schmickler, *Surf. Sci.* **335**, 416 (1995)
- [168] W. Schmickler, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.), *Imaging Surfaces and Interfaces, Frontiers of Electrochemistry*, **5**, Wiley-VCH, Weinheim, 305 (1999).
- [169] I. Benjamin, D. Evans, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **106**, 6647 (1997).
- [170] M. Galperin, A. Nitzan, I. Benjamin, *J. Phys. Chem A* **106**, 10790 (2002).
- [171] K. Raghavan, K. Foster, M. Berkowitz, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 426 (1991).
- [172] J.N. Glosli, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **96**, 6962 (1992).
- [173] E. Spohr, *J. Phys. Chem.* **93**, 6171 (1989).
- [174] J.D. Porter, A.S. Zinn, *J. Phys. Chem.* **97**, 1190 (1993).
- [175] K.L. Sebastian, G. Doyen, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L703 (1990).
- [176] K.L. Sebastian, G. Doyen, *J. Chem. Phys.* **99**, 6677 (1993).
- [177] M. Buettiker, R. Landauer, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1739 (1982).
- [178] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J.M. Soler, F. Flores, *Phys. Rev. B* **30**, 4816 (1984).
- [179] N.D. Lang, *Phys. Rev. B* **37**, 10395 (1988).
- [180] L. Olesen, B. Brandbyge, M.R. Sorensen, K.W. Jacobsen, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1485 (1996).
- [181] D.M. Kolb, J. Schneider, *Surf. Sci.* **162**, 764 (1985).

- [182]L. Bürgi, H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 176801 (2002).
- [183]Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 6 Auflage, 83, Oldenburg, München (1983).
- [184]M. Kleinert, A. Cuesta, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **430**, L521 (1999).
- [185]W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 692 (1993).
- [186]O.M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 969 (1991).
- [187]A.I. Yanson, Dissertation Universität Leiden (2001).
- [188]R.H.M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N.D. Lang, M.C. van Hemert, J.M. van Ruitenbeek, *Nature* **419**, 906 (2002).
- [189]C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, J.L. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
- [190]E. Scheer, N. Agrait, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. Rubio Bollinger, J.M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1997).
- [191]H.X. He, C.Z. Li, N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 811 (2001).
- [192]H. He, N.J. Tao, in: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. X*, Editor: H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, 1 (2003).
- [193]R. Landauer, *Phil. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [194]R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [195]R.H.M. Smit, Dissertation Universität Leiden, Niederlande (2003).
- [196]G.R. Bollinger, S.R. Bahn, N. Agrait, K.W. Jacobsen, S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 26101 (2001).
- [197]A.I. Yanson, G.R. Bollinger, H.E. van Brom, N. Agrait, J.M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [198]U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- [199]J.L. Costa-Krämer, *Phys Rev. B* **55**, R4875 (1997).
- [200]B. Ludoph and J.M. van Ruitenbeek, *Phys Rev. B* **61**, 2273 (2000).
- [201]A. Bogozzi, O. Lam, H. He, C. Li, N.J. Tao, L.A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4585 (2001).
- [202]C.Z. Li, N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894 (1998).
- [203]K. Hansen, S.K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- [204]H. Yasuda, A. Sakai, *Phys Rev. B* **56**, 1069 (1997).
- [205]J.L. Costa-Krämer, N. Garcia, P. Garcia-Mochales, P.A. Serena, M.I. Marques, A. Correia, *Phys Rev. B* **55**, 5416 (1997).
- [206]J. Abellan, R. Chicon, A. Arenas, *Surf. Sci.* **418**, 493 (1998).

- [207] K. Hansen, S.K. Nielsen, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1793 (2000).
- [208] P.C. Andricacos, *Electrochem. Soc. Interface* **8**, 32 (1999).
- [209] L.A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 763 (1993).
- [210] G.J. Norga, M. Platero, K.A. Black, A.J. Reddy, J. Michel, L.C. Kimerling, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2801 (1997).
- [211] P. Gorostiza, R. Diaz, F. Sanz, J.R. Morante, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4119 (1997).
- [212] R. Srinivasan, I.I. Suni, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 570 (1999).
- [213] T. Osaka, A. Kodera, T. Misato, T. Homma, Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3462 (1997).
- [214] K.K. Yoneshige, H.G. Parks, S. Raghavan, J.B. Hiskey, P.J. Resnick, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 671 (1995).
- [215] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1976).
- [216] F. Möllers, R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 469 (1972).
- [217] A.J. Nozik, in: *Semiconductor Liquid-junction Solar Cell*, ed. A. Heller, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1977.
- [218] A.K. Vijh, *Electrochemistry of Metals and Semiconductors*, Marcel Dekker, New York 1973.
- [219] H. Gerischer, "Electrochemical Photo and Solar Cells Principles and some Experiments", *Electroanal. Chem. Interf. Chem.* **58**, 263 (1975).
- [220] Y. Nakato, K. Abe, H. Tsubomura, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 1002 (1976).
- [221] B.A. Parkinson, A. Heller, B. Müller, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 521 (1978).
- [222] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, Toronto (1981).
- [223] R.F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley (1996).
- [224] R. Reineke, R. Memming, *Surf. Sci.* **192**, 66 (1987).
- [225] P. Allongue, E. Souteyrand, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1644 (1987).
- [226] P. Allongue, and E. Souteyrand, *J. Electroanal. Chem.* **286**, 217 (1990).
- [227] T. Zambelli, M.L. Munford, F. Pillier, M.-C. Bernard, P. Allongue, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C614 (2001).
- [228] Y.A. Goldberg, D.N. Nasledov, and B.V. Tsarenkov, *Instrum. Exper. Tech.* **3**, 899 (1971).
- [229] E.A. Posse, and B.V. Tsarenkov, *Electron. Lett.* **7**, 601 (1975).
- [230] R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, *Science* **232**, 211 (1986).
- [231] O. Magnussen, *Chem. Rev.* **102**, 679 (2002).
- [232] P. Jakob, Y.J. Chabal, *J. Chem. Phys.* **95**, 2897 (1991).

- [233] G. Oskam, D. van Heerden, and P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3241 (1998).
- [234] M.L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A.A. Pasa, *Surf. Sci.* **537**, 95 (2003).
- [235] S. Warren, A. Reitzle, A. Kazimirov, J.C. Ziegler, O. Bunk, L.X. Cao, F.U. Renner, D.M. Kolb, M.J. Bedzyk, J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **496**, 287 (2002).
- [236] K. Marquez, G. Staikov, J.W. Schultze, *Trans. IMF* **80**, 73 (2002).
- [237] R.M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R.M. Penner, *Langmuir* **15**, 790 (1999).
- [238] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta* **45**, 3255 (2000).
- [239] J.C. Ziegler, A. Reitzle, O. Bunk, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* **45**, 4599 (2000).
- [240] A. Radisic, A.C. West, and P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **149**, C94 (2002).
- [241] K. Hara, T. Tanii, and I. Ohdomari, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6860 (1999).
- [242] J.C. Ziegler, G. Scherb, O. Bunk, A. Kazimirov, L.X. Cao, D.M. Kolb, R.L. Johnson, and J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **452**, 150 (2000).
- [243] J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* **45**, 827 (1999).
- [244] W. Schindler, P. Hugelmann, M. Hugelmann, F.X. Kärtner, *J. Electroanal. Chem.* **522**, 49 (2002).
- [245] F. Maroun, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, W. Teiss, *Vibrational Spec.* **19**, 193 (1999).
- [246] M.L. Munford, M.L. Sartorelli, L. Seligman, and A.A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.* **149**, C274 (2002).
- [247] C. Wisniewski, I. Denicolo, I.A. Hümmelgen, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3889 (1995).
- [248] M. Cougo dos Santos, J. Geshev, D.K. Silva, J.E. Schmidt, L.G. Pereira, R. Hubler, P. Allongue, *J. Appl. Phys.* **94**, 1490 (2003).
- [249] J. de Boeck, G. Borghs, *Phys. Today*, April, 27 (1999).
- [250] J.L. Simons, *Phys. Today*, April, 26 (1995).
- [251] C. Pirri, J.C. Perucheti, G. Gewinner, J. Derrien, *Phys. Rev. B* **29**, 3391 (1984).
- [252] G.J. van Gurp, C. Langereis, *J. Appl. Phys.* **46**, 4301 (1975).
- [253] B. Voigtländer, V. Scheuch, H.P. Bonzel, S. Heinze, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **55**, R13446 (1997).
- [254] M. Gruyters, *Surf. Sci.* **512**, 53 (2002).
- [255] A.A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol.* **173**, 73 (1999).
- [256] J.L. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Meny, J.P. Bucher, *J. Appl. Phys.* **83**, 7043 (1998).
- [257] A. Reitzle, *Dissertation*, Universität Ulm (2003).
- [258] P. Allongue, in: *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface*, A.A. Gewirth, H. Siegenthaler (eds), NATO ASI Series E288, Kluwer, Dordrecht (1995).
- [259] D.M. Kolb, R.J. Randler, R.I. Wielgosz, J.C. Ziegler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **451**, 19 (1997).
- [260] U. Stimming, R. Vogel, D.M. Kolb, T. Will, *J. Power Sources* **43-44**, 169 (1993).

- [261] J.P. Sullivan, R.T. Tung, D.J. Eaglesham, F. Schrey, W.R. Graham, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1564 (1993).
- [262] J. Zegenhagen, J.R. Patel, P.E. Freeland, R.T. Tung, *Phys. Rev. B* **44**, 13626 (1991).
- [263] M. Copel, R.M. Tromp, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3102 (1994).
- [264] S. Zalkind, J. Pellag, L. Zevin, B.M. Ditchek, *Thin Solid Films* **249**, 187 (1994).
- [265] S. Odasso, L. Seehofer, R.L. Johnson, *J. Surf. Anal.* **3**, 334 (1998).
- [266] V.Y. Aristov, G.L. Lay, K. Hricovini, A. Taleb-Ibrahimi, P. Dumas, R. Gunther, J. Osvald, G. Indlekofer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68**, 419 (1994).
- [267] R.F. Schmidtsdorf, W. Mönch, *Eur. Phys. J. B* **7**, 457 (1999).
- [268] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [269] T.Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys. A* **31**, 400 (1985).
- [270] T. Yasue, T. Koshikawa, *Surf. Sci.* **377**, 923 (1997).
- [271] A. Cros, P. Muret, *Mat. Sci. Rep.* **8**, 271 (1992).
- [272] A. Thanailakis, and A. Rasul, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **45**, 337 (1976).
- [273] U. Schmidt, M. Donten, J.G. Osteryoung, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 643 (1997).
- [274] Y.G. Li, A.L. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2013 (1997).
- [275] C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani, *Surf. Sci. Rep.* **4**, 516 (1984).
- [276] B. Ressel, K.C. Prince, S. Heun, Y. Homma, *J. Appl. Phys.* **93**, 3886 (2003).
- [277] C. Grupp and A. Taleb - Ibrahimi, *Phys. Rev. B* **57**, 6258 (1998).
- [278] L.E. Erickson, P. Schmuki, G. Champion, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3198 (2000).
- [279] NanoScope Command Reference Manual Vers. 4.42, Appendix D - 3 (1999).
- [280] T.U. Kampen, W. Mönch, *Surf. Sci.* **331**, 490 (1995).
- [281] H. Hasegawa, T. Sato, C. Kaneshiro, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1856 (1999).
- [282] R.T.M. Smokers, P.J.M. van Bentum, H. van Kempten, *Physica B* **165-166**, 63 (1990).
- [283] W.D. Schneider, *Surf. Sci.* **514**, 74 (2002).
- [284] A. Asenjo, J.M. Gomez-Rodriguez, B.M. Baro, *Ultramicroscopy* **42-44**, 933 (1992).
- [285] G.E. Engelmann, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* **48**, 2897 (2003).
- [286] F. Endres, S.Z.E. Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1640 (2002).
- [287] R.C. Rossi, M.X. Tan, N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett* **77**, 2698 (2000).
- [288] C.I. Wu, A. Kahn, A.E. Wickenden, D. Koleske, R.L. Henry, *J. Appl. Phys.* **89**, 425 (2001).
- [289] I. Shlimak, *HAIT J. Sci. Eng.* **1**, 196 (2004).
- [290] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).

# Lebenslauf

Name: Martin Georg Hugelmann  
Anschrift: Karpfenweg 9  
76189 Karlsruhe  
Geburtsdatum: 14. Juni 1975  
Geburtsort: Karlsruhe



## Schulbildung:

1981-1982 Grundschule Daxlanden  
1982-1985 Erich-Kästner-Grundschule Karlsruhe  
1985-1986 Johann-Peter-Hebel-Realschule Karlsruhe  
1986-1991 Sophie-Scholl-Realschule Karlsruhe  
1991-1994 Carl-Engler-Schule / Technisches Gymnasium Karlsruhe

## Hochschulbildung:

10/1994 - 11/1999 Studium der Elektrotechnik an der Universität Karlsruhe  
03/1997 Vordiplom  
4/1999 - 10/1999 Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe in Elektrotechnik - Fachrichtung Hochspannungstechnik (Leiter Prof. Dr. A. Schwab) zum Thema: „Klassifizierung von Teilentladungsmustern mit Hilfe der statistischen Entscheidungstheorie“  
10/1999 Hauptdiplom  
12/1999 – 07/2004 Promotion an der Universität Karlsruhe, Institut für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik zum Thema: „Erzeugung und Charakterisierung von metallischen Nanostrukturen auf n-Si(111):H Einkristalloberflächen“