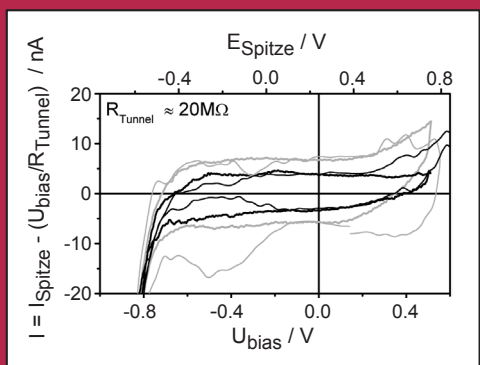
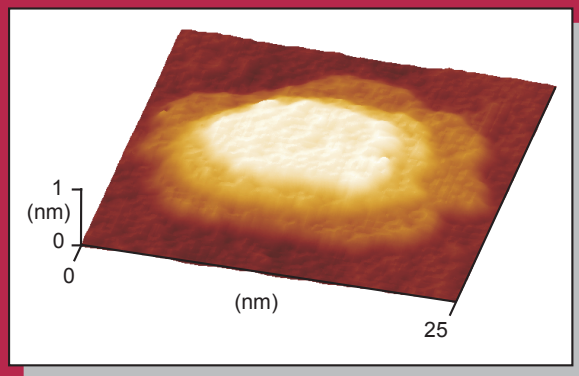
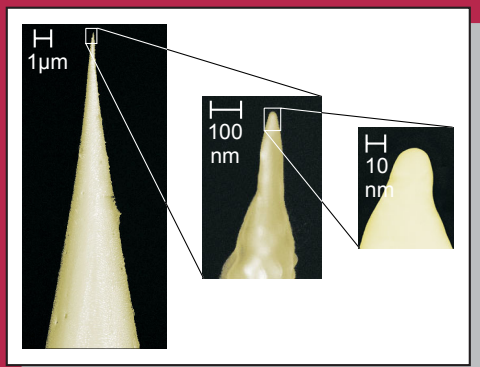


Dipl.-Ing. Philipp Hugelmann

# Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen - Entwicklung ultrascharfer STM-Spitzen als Nanoelektroden





---

Dipl.-Ing. Philipp Hugelmann

**Elektrochemische Herstellung  
und Charakterisierung von  
Nanostrukturen - Entwicklung  
ultrascharfer STM-Spitzen als  
Nanoelektroden**



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 2005  
Print on Demand

ISBN 3-937300-29-5

**Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung  
von Nanostrukturen – Entwicklung ultrascharfer  
STM - Spitzen als Nanoelektroden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

von der Fakultät für Elektrotechnik und  
Informationstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl. - Ing. Philipp Hugelmann

geb. am 14.06.1975 in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 2004

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Lorenz  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Werner Freyland



## **Erklärung:**

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit alleine und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Karlsruhe, den 8. Juni 2004





## **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 Unterstützung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Lorenz möchte ich für die Möglichkeit danken auf diesem zukunftsorientierten und faszinierenden Themengebiet eine Promotionsarbeit anfertigen zu können, weiterhin für seinen unermüdlichen Einsatz und die Bereitschaft, jederzeit mit seiner umfangreichen Expertise zur Verfügung zu stehen sowie die Übernahme des zweiten Korreferats.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner Freyland möchte ich danken für die Möglichkeit, seine Räumlichkeiten im Rahmen meiner Dissertation nutzen zu dürfen. Besonderer Dank gilt ihm auch für die freundlichen und konstruktiven Diskussionen sowie die Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Dr. rer. nat. Werner Schindler danke ich für seine hervorragende Expertise in der Entwicklung und Realisierung des apparativen Aufbaus, auch für die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit maßgeblich beigetragen haben.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am IHQ und IHE für die offene und freundschaftliche Atmosphäre, in der ich meine Doktorarbeit fertigen konnte. Dem Sekretariat, Frau Dagmar Goldmann, danke ich für die stets hilfsbereite Unterstützung bei den zahlreich auftretenden Fragestellungen des Institutsalltags.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts unter der Leitung von Herrn Hans Bürger sowie den Herren Werner Podzus und Peter Frey, ohne deren tatkräftige und selbstständige Arbeit der Aufbau der wissenschaftlichen Apparaturen und Geräte nicht möglich geworden wäre.

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

Danken möchte ich auch Frau Christel Möller für die orthografische Betreuung und die Hilfestellung bezüglich der formalen Gestaltung meines Manuskripts.

Besonderen Dank gebührt meinen Eltern, die mir die Ausbildung ermöglichten und mich stets unterstützen und fördern.

Danken möchte ich meinem Bruder Martin Hugelmann für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht in diesem Umfang möglich gewesen wäre.

Karlsruhe, im Juli 2004 Philipp Hugelmann

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	<i>Grundlagen elektrochemischer Phasenbildung</i>	14
2.2	<i>Raster - Tunnel - Mikroskopie (STM)</i>	33
2.3	<i>Elektrochemisches Raster - Tunnel - Mikroskop (EC - STM)</i>	38
2.4	<i>Feld – Ionen – Mikroskopie</i>	40
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>49</b>
3.1	<i>Der Messaufbau</i>	49
3.2	<i>Der Scanner</i>	52
3.3	<i>Die Probenpräparation</i>	56
3.4	<i>Die Spitzenpräparation</i>	59
3.5	<i>Vorbereitung der elektrochemischen Messzelle</i>	63
3.6	<i>Messverfahren im EC - STM</i>	69
3.7	<i>Präparative Nanotechnologie im elektrochemischen Umfeld</i>	74
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>85</b>
4.1	<i>Tunnelspitzenpräparation im UHV</i>	85
4.1.1	<i>Vorarbeiten</i>	87
4.1.2	<i>Aufbau des Feld - Ionen - Mikroskops</i>	99
4.1.3	<i>Präparationstechnik</i>	105
4.1.4	<i>Zusammenfassung</i>	130
4.2	<i>VTS - Messungen</i>	135
4.2.1	<i>Der Einfluss von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten</i>	135
4.2.2	<i>VTS - Messungen in Abhängigkeit vom Abstand</i>	139
4.2.3	<i>Zusammenfassung</i>	146

4.3	<i>Lokalisierte Metallabscheidung</i>	148
4.3.1	Methode	148
4.3.2	System Co / Au (111)	150
4.3.3	System Ni / Au (111)	156
4.3.4	System Ni / HOPG (0001)	158
4.3.5	Zusammenfassung	161
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>169</b>
6.1	<i>Potentialverlauf der Helmholtzdoppelschicht</i>	169
6.2	<i>Chemikalienverzeichnis</i>	171
6.3	<i>Ionisationspotentiale und Feldstärken im Feld-Ionisations-Modus</i>	172
<b>7</b>	<b>Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole</b>	<b>173</b>
<b>8</b>	<b>Referenzen</b>	<b>177</b>

## 1 Einleitung

Schon Richard Feynman erkannte 1959, „there is plenty of room at the bottom“. Er meinte die Möglichkeit, in Zukunft, wenn man mittels entsprechender Instrumente auf atomarem Boden, den Atomen, angekommen ist, eine Vielzahl neuer physikalischer Eigenschaften erkennen und nutzen zu können [1]. Mit der Entwicklung des Transistors begann ein neues Zeitalter, an dessen Anfang 1965 sein Mitbegründer Gordon Moore eine Gesetzmäßigkeit über die zukünftige Entwicklung der Mikroelektronik postulierte. Nach seiner Schätzung verdoppelt sich die Zahl der Strukturen auf einem Mikrochip alle 18 Monate. Er sollte bis zum heutigen Tag Recht behalten [2,3]. Da die herkömmlichen Strukturierungsverfahren jedoch in absehbarer Zeit an ihre natürlichen Grenzen stoßen, müssen in Zukunft neue Verfahren und Techniken erforscht und angewendet werden, um diese Gesetzmäßigkeit weiterhin aufrecht zu erhalten.

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) Anfang der achtziger Jahre durch Gerd Binnig und Heini Rohrer [4,5] gelang es erstmals, lokale atomare Auflösung von elektronenleitenden Substraten im realen Raum zu erzielen. Der Boden, wie es Feynman nannte, war erreicht. Das einfache Prinzip, eine scharfe Spitze nahe über eine elektronenleitende Oberfläche zu führen und deren Höhe in Abhängigkeit vom fließenden Tunnelstrom zu regeln, um daraus eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche zu gewinnen, eröffnete den „Surface Sciences“ eine völlig neue Dimension und wurde 1986 mit dem Nobelpreis für Physik für die beiden Erfinder ausgezeichnet.

Ursprünglich im Vakuum angewandt, konnte das einfache STM - Prinzip binnen weniger Jahre an Luft und dann später [6] aufgrund der Entwicklung des ersten Bipotentiostaten von Siegenthaler et al., welcher die unabhängige Kontrolle über

Spitzen und Substratpotential ermöglicht, im Elektrolyt erfolgreich angewendet werden [7,8,9].

Dies war der Anstoß für die Entwicklung zahlreicher Rastersondenverfahren (SPM), bei denen verschiedene abstandsabhängige physikalische Wechselwirkungen ausgenutzt werden, um den Abstand zwischen Spitze und Probe einzustellen [10,11]. Insbesondere das Atom - Kraft - Mikroskop ist aufgrund seines Vorteils, auch nichtelektronenleitende Oberflächen abbilden zu können, zu weiter Verbreitung gelangt [12].

Bis Ende der achtziger Jahre wurde das STM hauptsächlich als analytisches Instrument zur Oberflächencharakterisierung auf atomarem Maßstab eingesetzt. Dann erkannte man, dass sich die Spitze auch hervorragend zur Präparation von Nanostrukturen eignet. Die Voraussetzungen für das so genannte „Bottom Up“ – Verfahren, bei dem man die gewünschte Struktur aufbaut und nicht, wie beim „Top Down“ – Verfahren vorhandene Strukturen immer kleiner macht, waren geschaffen. Feynmans Vision begann Realität zu werden.

Zwanzig Jahre nach der Erfindung des STM sind SPM - Techniken heute in der Oberflächen-Forschung eines der meist angewandten Verfahren. Aufgrund des einzigartigen Auflösungsvermögens bzw. der hohen Positioniergenauigkeit der verwendeten Spitze von weniger als  $0,1 \text{ \AA} = 0,01 \text{ nm}$  gibt es vielfältige Einsatzmöglichkeiten für das STM [11,13 - 16]. In Kombination mit etablierten makroskopischen Untersuchungsmethoden, bei denen eine genaue Zuordnung einzelner Ereignisse zu atomaren Vorgängen aufgrund der über einen großen Bereich gemittelten Information bisher nicht oder nur sehr schwierig möglich war, kann heute jede atomare Änderung beobachtet bzw. gemessen werden.

Die Bedeutung der Nanotechnologie wird zunehmend wichtiger in Anwendungsgebieten, bei denen eine Verkleinerung von Strukturen und präzisere Herstellungsverfahren in naher Zukunft unvermeidlich sind. Der Begriff der Nanotechnologie umfasst nicht einen bestimmten wissenschaftlichen Bereich bzw. eine Untersuchungsmethode, er steht vielmehr für das interdisziplinäre Zusammenwirken vieler Bereiche zur Herstellung, Untersuchung und Verwendung von Nanostrukturen im Bereich eines einzelnen Atoms oder Moleküls bis 100 nm. Ab Strukturbreiten kleiner 100 nm sind neuartige physikalische und chemische Eigenschaften zu erwarten [17,18,19,20].

Die Bedeutung dieses Größenbereiches wird deutlich, wenn man sich vor Augen hält, dass die beobachtbaren Eigenschaften von Strukturen mit Strukturgrößen größer 3 nm noch mit Hilfe der klassischen Physik beschrieben werden können, bei Strukturgrößen kleiner als 3 nm aber erst der Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung befriedigende Ergebnisse liefert [21].

Deshalb wird in den verschiedensten Bereichen der Wissenschaft durch Verkleinerung der Strukturgröße versucht, sich die quantenphysikalischen Eigenschaften verschiedener Elemente, Moleküle und Strukturen technologisch nutzbar zu machen.

Besonders die Nanoelektronik, zum Bau künftiger Computer - Generationen und die Nanomagnetik zur Datenspeicherung, sind für zukünftige Entwicklungen von besonderer Bedeutung. Die Weiterentwicklung von vorhandenen funktionierenden Strukturen, sowie die Implementierung von neuartigen Entwicklungen werden zu einem technologischen Generationenwechsel führen, der vergleichbar mit der Erfindung des Transistors sein wird [17].

So wurden beispielsweise Sensoren entwickelt, die aus Nanodrähten bestehen und die ihren Widerstand bei Adsorption bestimmter Moleküle ändern [22], sodass eine Nachweisempfindlichkeit von wenigen Molekülen entsteht.

Auch kontrolliertes Tunneln einzelner Elektronen in Strukturen mit wenigen Nanometern Ausdehnung wurde gezielt ausgenutzt, um einen Einzelelektronen - Transistor herzustellen, der bereits bei Raumtemperaturen Quantisierungseffekte in der Strom- / Spannungskennlinie zeigt [23].

Die zunehmende Komplexität der Mikroelektronik erfordert höhere Integrationsdichten und niedrigeren Energiebedarf, bzw. geringere Verlustleistungen, die nur durch kleinere fehlerstellenfreie Bauelemente gewährleistet werden können. Zur Herstellung derartiger Strukturen werden unterschiedliche Ansätze verfolgt.

Bei der konventionellen Erzeugung von Nanostrukturen mit Hilfe lithographischer Verfahren werden die kleinsten erreichbaren Strukturgrößen durch die Wellenlänge des zur Belichtung des Photoresists benutzten Lichtes bestimmt. Mit diversen Tricks und enorm hohem Aufwand lässt sich diese Grenze nach unten verschieben, doch aufgrund der vielen aufeinander folgenden Prozessschritte [24] wird die Anzahl der durch die Herstellung eingebrachten Defekte immer größer.

Die Erzeugung von ausgedehnten Nanostrukturen ohne lithografische Hilfsmittel beschränkt sich auf das Deponieren von verschiedenen Materialien an regelmäßigen Oberflächenstrukturen wie Stufenkanten oder bestimmten Punkten in der Oberflächenrekonstruktion. Das Material wird dabei entweder im Ultrahochvakuum (UHV) aufgedampft oder elektrochemisch abgeschieden [25, 26, 27] wobei nur bestimmte Substrat / Deposit – Systeme zur Verfügung stehen. Aufgrund der großen Schwankung in Größe und Regelmäßigkeit kann



keines der bekannten Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Nanostrukturen und Strukturbreiten  $< 100$  nm genutzt werden.

Eine weitaus größere Bedeutung für die Erzeugung von Nanostrukturen haben Rastersondenverfahren. Diese werden dazu benutzt, im atomaren Maßstab an frei wählbaren Positionen der Substratoberfläche durch verschiedene Techniken Nanostrukturen zu erzeugen. Ein großer Vorteil der Rastersondenmethoden besteht darin, die erzeugten Strukturen sofort abbilden und physikalisch charakterisieren zu können. Die Herstellung von Nanostrukturen im UHV ist auf wenige Techniken beschränkt. Da im UHV ausschließlich integral Materialströme über die gesamte Probe gemessen werden können, ist das Erzeugen von Nanostrukturen mit Hilfe lokaler Über- oder Untersättigung nicht möglich. Die Sättigungsbedingungen können, im Gegenteil zur elektrochemischen Messumgebung, nur delokal variiert werden. Dies führt zur Abscheidung auf der gesamten Substratoberfläche.

Die Scratching - Technik, bei der mittels der Spitze das Substrat angekratzt wird, nutzt den energetischen Vorteil von Inhomogenitäten, um Strukturen herzustellen [28].

Das Ausnutzen lokaler Feldeffekte zwischen Spitze und Unterlage, um infolge von Feldverdampfung, ausgelöst durch hohe Spannungsunterschiede, Nanostrukturen zu erzeugen, stellt eine weitere Möglichkeit dar ohne lokale Über- oder Untersättigungsbedingungen einzelne Strukturen herzustellen. [29,30]. Ein entscheidender Nachteil ist die starke Schwankung von Größe und Form der erzeugten Strukturen, sodass definierte und reproduzierbare Aussagen über deren Eigenschaften nicht möglich sind.

Neben der herkömmlichen Lithografie wird verstärkt auf dem Gebiet neuer Belichtungsverfahren geforscht, die z.B. die STM - Spitze als Elektronenquelle nutzen, um entsprechende „Photolacke“ zu belichten [31,32]. Durch die geringe Energie der Elektronen aus der STM - Spitze ist eine Modifikation des Substrates und eventueller Nanostrukturen weitgehend auszuschließen. Mit diesen Techniken sind gegenwärtig im Labor Strukturbreiten von minimal etwa 20 nm erreichbar.

Ferner werden neuartige Belichtungsmaterialien untersucht, die die herkömmliche Maskentechnik ersetzen sollen. So werden beispielsweise selbst - anlagernde Monoschichten mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls „belichtet“, um in die belichteten Strukturen (positiv Resist) oder auf der nicht belichteten Fläche (negativ Resist) elektrochemisch Metall abzuscheiden. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden großflächige Strukturen mit einer minimalen Strukturbreite von 10 nm erzeugt [33,34].

Insbesondere die Weiterentwicklung des elektrochemischen STM auf UHV - Messniveau stellt gegenüber den bekannten UHV - Rastersonden - Anwendungen eine perfekte Symbiose aus Messtechnik und Präparationsgerät dar. Durch einfache und präzise Steuerung der Abscheidparameter über das Elektrodenpotential von Spitze und Substrat können gezielt Einstellungen zur Abscheidung und Auflösung von Nanostrukturen eingestellt werden. So können Strukturen, durch Übersättigungsbedingungen an der Spitze, lokal erzeugt und, durch Untersättigungsbedingungen an der Spitze, aufgelöst [35] und währenddessen abgebildet werden, um nähere Informationen über ihren Aufbau zu erhalten. Die Schlüsselparameter hierfür sind die elektrochemische Funktionalität sowie die Abbildungseigenschaften der verwendeten STM - Spitze. Das elektrochemische Umfeld stellt eine höchst saubere und im Vergleich zu UHV - Anlagen relativ günstige Messumgebung zur Verfügung, die ein

unerschöpfliches Materialreservoir bietet. Insbesondere die Sauerstofffreiheit der verwendeten Messumgebung ist bei der Herstellung von Nanostrukturen kleiner 100 nm von größter Bedeutung, da diese Strukturen aufgrund ihrer Abmessungen schnell oxidiert werden. Mittels Reinheits- und Abbildungsbedingungen, die mit UHV - Untersuchungen vergleichbar sind, kombiniert mit entsprechenden Messtechniken bzw. Messverfahren, können die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Nanostrukturen direkt im Anschluss an ihre Herstellung untersucht werden.

Da die kommerziell erhältlichen elektrochemischen Raster - Sonden - Mikroskope die beschriebenen Anforderungen nicht erfüllen, war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, die instrumentellen Voraussetzungen zu entwickeln, um die elektrochemische Tunnelmikroskopie gezielt zur Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen einsetzen zu können.

Weiterhin wurde eine neuartige Messzelle konzipiert, die es ermöglicht, die oben bereits erwähnten Reinheitsbedingungen zu schaffen, die gleich oder besser sind als im UHV.

Durch den Aufbau einer UHV - Apparatur und die Erforschung neuartiger Tunnel - Spitzen - Präparations - Techniken wurde ein neuer Standard in der elektrochemischen Raster - Tunnel - Mikroskopie eingeführt. Die relativ einfach herzustellenden Messsonden sind sehr gut reproduzierbar, von beliebigem Material und haben eine exzellente elektrochemische Funktionalität sowie hervorragende Abbildungseigenschaften.

Die Schaffung der oben genannten Voraussetzungen machte die Weiterentwicklung bestehender Rasterkonzepte, kurz Scanner, nötig, um Strombereiche im Bereich von  $10^{-6} - 10^{-15}$  A zugänglich zu machen, die bisher in der

elektrochemischen Raster – Tunnel - Mikroskopie nicht angewendet werden konnten.

Zur messtechnischen Anwendung der beschriebenen Instrumente wurden die Modellsysteme Kobalt und Nickel auf einkristallinen Goldsubstraten gewählt. Kobalt und Nickel wurde gezielt im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften als Depositionsmaterial ausgesucht. Um die speziellen magnetischen Eigenschaften einzelner Nanostrukturen untersuchen zu können, benötigt man eine laterale Auflösung deutlich unterhalb von 20 nm. Die Voraussetzungen für entsprechende Messungen wurden teilweise geschaffen, die Anwendung der zur magnetischen Charakterisierung notwendigen Messtechnik ist noch mit einigen gegenwärtig offenen Problemen verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Erzeugung magnetischer Nanostrukturen optimiert und verschiedene Möglichkeiten der Nanostrukturierung ausprobiert. Das gesteigerte Auflösungsvermögen der STM - Spitze führt dabei zu neuen Fragestellungen.

Abschliessend wurde das System Nickel auf hochorientiertem - pyrolitischem Graphit (HOPG (0001)), aufgrund der halbleitenden Eigenschaften von HOPG, hinsichtlich seiner Eigenschaften als Modellsystem für die Spannungs - Tunnel - Spektroskopie (VTS) untersucht.

## 2 Grundlagen

Die elektrochemische Phasengrenze fest / flüssig stellt ein komplexes System in den Materialwissenschaften dar. Um dieses angemessen zu erläutern, sollen einige Grundlagen etwas genauer erklärt werden.

Kristalline Festkörper haben durch ihren atomaren Aufbau im Inneren eine feste periodische Struktur. Diese Struktur ist durch ihre Periodizität, falls Periodizität im Kristallgefüge angenommen werden kann, im allgemeinen physikalisch leicht zu beschreiben. Ein Atomgitter, dessen Ausdehnung groß genug ist, um der Randbedingung der Periodizität zu genügen, wird im Folgenden als Bulk bezeichnet und ist nicht auf ein bestimmtes Material festgelegt. An der Oberfläche des Festkörpers wird diese periodische Struktur durch ein abruptes Ende des Atomgitters gestört – eine Oberfläche stellt also eine Inhomogenität dar. Dadurch entstehen an der elektrochemischen Phasengrenze komplexe Wechselwirkungen mit dem angrenzenden flüssigen Medium Elektrolyt.

Da das für wässrige Elektrolyten benutzte mehrfach destillierte hochreine Wasser einen spezifischen Widerstand von etwa  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$  besitzt, müssen dem Wasser Ionen zugegeben werden, um die Leitfähigkeit innerhalb des Elektrolyten zu gewährleisten. Dies geschieht in Form von chemischen Verbindungen, die im Elektrolyten gelöst werden und in entsprechende Ionen dissoziieren.

Genau hierbei erweist die elektrochemische Umgebung ihren gravierenden Vorteil gegenüber dem Vakuum. Im Gegensatz zum Vakuum können, bedingt durch die entsprechende Konzentration beliebiger Metallionen, die Sättigungsbedingungen an der Oberfläche des Festkörpers definiert eingestellt

und verändert werden. Als Konsequenz können Strukturen sehr viel präziser auf eine Oberfläche abgeschieden bzw. wieder aufgelöst werden.

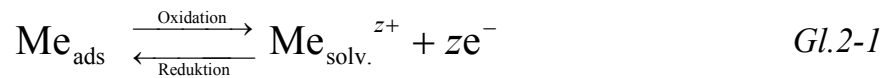
### **2.1 Grundlagen elektrochemischer Phasenbildung**

Die elektrochemische Metallabscheidung erlangte industriell eine sehr große Bedeutung, um beliebig dicke Metallschichten als billiges Verfahren großflächig auf Oberflächen beliebiger geometrischer Komplexität mit einstellbarer Wachstumsgeschwindigkeit aufzubringen (Galvanotechnik). Aus diesem Grund ist die Elektrokristallisation aus ionenleitenden Flüssigkeiten auf Metallionensubstraten eines der am besten untersuchten Gebiete.

Wird von zwei in Flüssigkeit getauchten Metallelektroden ein elektrisches Feld im Elektrolyt erzeugt, beginnen die Ionen in Abhängigkeit des Vorzeichens ihrer Ladung, in Richtung oder entgegen der Richtung des elektrischen Felds zu wandern. Die positiv geladenen Ladungsträger werden als Kationen, die negativ geladenen Ladungsträger als Anionen bezeichnet.

Der Metall - Abscheideprozess wird als kathodischer Stromfluss definiert, wenn Elektronen von der Oberfläche abgegeben werden (Reduktion). Werden Elektronen von der Oberfläche aufgenommen, spricht man von einem anodischem Stromfluss bzw. Oxidation.

Die Elektrodenreaktion für die Metallabscheidung und -auflösung kann wie folgt geschrieben werden [35]:



wobei  $z$  die Durchtrittswertigkeit des Metallions im Elektrolyt beschreibt und  $0 \leq z \leq n$  ( $n = \text{Bruttoreaktionswertigkeit}$ ) gilt.

Die Abscheidung oder Auflösung an der Arbeitselektrodenoberfläche wird durch das angelegte Substratpotential gesteuert. Das Potential der Arbeitselektrodenoberfläche wird bezüglich einer Referenzelektrode geregelt, die eine Art virtuelle Masse im Elektrolyt darstellt (Abb. 2.1). Ein hochohmiger Referenzelektrodeneingang verhindert dabei einen Stromfluss an der Referenzelektrode, wodurch das Referenzpotential verfälscht werden würde. Um das eingestellte Potential der Arbeitselektrode bezüglich des Potentials der Referenzelektrode aufrechterhalten zu können, wird eine stromliefernde dritte Elektrode, die Gegenelektrode, benötigt.

Ein Kation kann nur reduziert werden, wenn das Potential der Arbeitselektrode,  $E$ , negativ gegenüber dem Gleichgewicht der Bulk - Phase eingestellt ist,  $E < E_{\text{Me}/\text{Me}+z}$ . Als Gleichgewicht wird der Zustand bezeichnet, an dem sich kathodischer und anodischer Stromfluss gerade aufheben.

$$i_{\text{total}} = i_{+} + |i_{-}| = 0$$

Gl.2-2

$$\text{für } i_{+} = -|i_{-}| \text{ und } E = E_{\text{Me}/\text{Me}+z}.$$

Umgekehrt kann ein Metall nur oxidiert werden, wenn die Oberfläche positiv gegenüber dem Gleichgewicht der Bulk - Phase polarisiert ist,  $E > E_{\text{Me}/\text{Me}+z}$ .

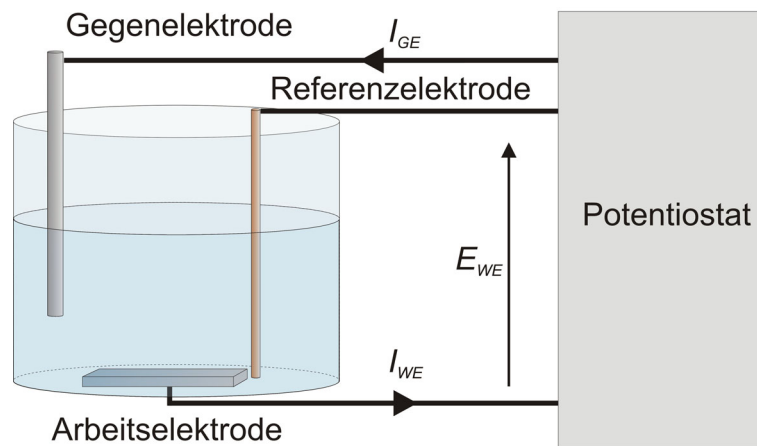


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Dreielektroden-Technik.

Bei welchem Potential ein bestimmtes Metall reduziert bzw. oxidiert wird, ist stoffspezifisch. Das Galvanipotential im Gleichgewichtszustand kann nicht direkt gemessen werden, da die benutzte Messsonde das zu messende Oberflächenpotential der Elektrode verändern würde. Aus diesem Grund werden die Standard - Potentiale für eine Vielzahl von Verbindungen bezüglich der Standard - Wasserstoff - Referenzelektrode (Standard - Hydrogen - Electrode SHE) bei einer Ionenaktivität von  $a_i = 1$ , tabelliert [36].

### 2.1.1 Die Nernst – Gleichung

Das Gleichgewichtspotential ist von der Ionenkonzentration in der Lösung abhängig. Der Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Gleichgewichtspotential wird durch die Nernst - Gleichung beschrieben [37,38].

Aus der Nernst - Gleichung kann für das Gleichgewichtselektrodenpotential einer Metallionenelektrode im elektrochemischen Gleichgewichtszustand folgende Beziehung geschrieben werden [39]:



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

Dabei ist  $T$  die Temperatur,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $F$  die Faraday - Konstante und  $n$  die Bruttoreaktionswertigkeit der beteiligten Reaktion.

Die individuellen Aktivitäten  $a_i$  spiegeln dabei die wirksame reale Konzentration der individuellen Ionen wieder und werden definiert als  $a_i = c_i f_i$ . Dabei ist  $c_i$  die Konzentration der Ionensorte  $i$  im Elektrolyt und  $f_i$  der individuelle Aktivitätskoeffizient, welcher die Abweichung vom idealen Verhalten ( $a_i = c_i$  und  $f_i = 1$ ) beschreibt.

Der Quotient  $a_{Me^{z+}} / a_{Me,ads}$  ändert sich bei einer Konzentrationsänderung  $c_{Me^{z+}}$  von einer Dekade und einer Aktivität von  $a_{Me^{z+}} = 1$  für Metallionen in einer reinen metallischen Bulk - Phase um den Faktor 10. Eine Verzehnfachung der Konzentration hebt das Gleichgewichtspotential einwertiger Kationen bei Raumtemperatur (25°C) in Lösung somit um 59 mV an. Wie man sieht, kann das Gleichgewichtspotential eines  $Me / Me^{z+}$ - Systems durch die im Elektrolyt vorhandene Konzentration der Kationen in einem bestimmten Bereich variiert werden und ist dabei unabhängig von dem Arbeitselektrodenmaterial. Die hier angeführten Bedingungen beziehen sich auf eine Bulk oder 3D - Abscheidung bzw. - Auflösung des Metalls. Geht man über auf reduzierte  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Dimensionalitäten von Nanostrukturen verändert sich, bedingt durch die Größe der abgeschiedenen Strukturen, das Gleichgewichtspotential.

### 2.1.2 Das Model niederdimensionaler $iD$ ( $i = 0, 1, 2$ ) Systeme

Will man die Anfangsstadien einer Metallabscheidung untersuchen, müssen Nukleation und Wachstum von Metalladatomen betrachtet werden.

Lorenz et al. entwickelte dazu eine Theorie, die besagt, dass die Aktivität einer kondensierten reinen Phase neben dem Molenbruch,  $X_i$ , auch von ihrer Dimensionalität,  $iD$ , abhängig ist [35]:

$$a_{iDMe} = a_i (X_i, iD) \quad \text{Gl.2-4}$$

Die Aktivität einer kondensierten und reinen Phase ( $X = 1$ ) ist nach Gibbs definitionsgemäß konstant ( $a_{iDMe} = \text{konstant}$ , für  $i = 3$  gilt  $a_{3DMe} = 1$ ). Legierungsbildung führt zur Abnahme von  $a_{iDMe}$ . Aus der daraus folgenden Verschiebung von  $E_{Me/Me^{z+}}$  lässt sich der Aktivitätskoeffizient berechnen.

Nach Lorenz et al. soll mit fallender Dimensionalität ( $i, 0 \leq i \leq 3$ ) die Aktivität  $a_{iDMe}$  ebenfalls abnehmen.

Aufgrund der Abhängigkeit der Aktivität von der Dimension der Nanostruktur kann die Nernst - Gleichung wie folgt genauer geschrieben werden:

$$E_{iDMe/Me^{z+}} = E_{0,iDMe/Me^{z+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{iDMe_{ads}}} \quad (i = 0, 1, 2, 3) \quad \text{Gl.2-5}$$

Nimmt die Aktivität  $a_{iDMe_{ads}}$  der  $iD$  Metallphase ab, so verschiebt sich das Gleichgewichtspotential  $E_{iDMe/Me^{z+}}$  in positive Richtung und man erhält für die Dimensionsabhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale:

$$E_{3DMe} < E_{2DMe} < E_{1DMe} < E_{0DMe} \quad \text{Gl.2-6}$$

Die Stabilitätsgrenze der 0D - Systeme wird nach Budesvski et al. bestimmt durch die kritische Keimgröße  $N_{\text{Krit}}$  [35,40], welche die Anzahl von Atomen im kritischen wachstumsfähigen Keim wiedergibt.

Die Variation des Elektrodenpotentials erlaubt es, die Unter- ( $\Delta\mu_{iD, \text{System}} < 0$  für  $z > 0$ ) und Übersättigung ( $\Delta\mu_{iD, \text{System}} > 0$  für  $z > 0$ ) zur Abscheidung und Auflösung von  $iD$  (0, 1, 2, 3) Phasen an der Elektrodenoberfläche direkt einzustellen. In Abhängigkeit der Dimensionalität eines Systems kann nach Lorenz geschrieben werden:

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

*Kationen*

( $z > 0$ ):

mit  $\eta_{iD, \text{System}} = E - E_{iD, \text{System}} < 0$  (Überspannung)

und  $\Delta E_{iD, \text{System}} = E - E_{iD, \text{System}} > 0$  (Unterspannung)

Gl.2-7

*Anionen*

( $z < 0$ ):

mit  $\eta_{iD, \text{System}} = E - E_{iD, \text{System}} > 0$  (Überspannung)

und  $\Delta E_{iD, \text{System}} = E - E_{iD, \text{System}} < 0$  (Unterspannung)

Wobei  $\mu_{\text{ads}}(E)$  und  $\mu_{0, \text{ads}}(E_{iD, \text{System}})$  das chemische Potential von Adatomen und Admolekülen bei  $E$  bzw.  $E_{iD, \text{System}}$  darstellen.  $\eta_{iD, \text{System}}$  und  $\Delta E_{iD, \text{System}}$  repräsentieren die Über- / Unterspannungen des Gleichgewichtspotentials bezogen auf die Dimensionalität  $iD$  (0, 1, 2, 3).

Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche spielt bei Nukleation und Wachstum von Nanostrukturen eine entscheidende Rolle. Eine ideale Oberfläche weist genau einen Schnitt entlang einer Atomlage in einer bestimmten Kristallorientierung auf. Dies hat zur Folge, dass jedes Oberflächenatom den gleichen energetischen Bedingungen ausgesetzt ist. Solche „quasi-perfekten“, atomar glatten Oberflächen sind nur aus Einkristallen und unter extrem hohem Aufwand aus einigen wenigen Materialien herzustellen [35].

Real verwendete Einkristalloberflächen hingegen weisen folgende Kristallimperfectionen auf:

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

Als Folge der Kristallimperfektionen werden folgende Oberflächeninhomogenitäten (I) gebildet:

- 0D Kinkstellen, Adatome, Fehlstellen, chem. Verunreinigungen,  
Durchstoßpunkte von Schraubenversetzungen*
- 1D Monoatomare Stufenkanten, Stapelfehler*

2D Rekonstruierte Oberflächendomänen, 2D Inseln oder Löcher, Oberflächenbereiche unterschiedlicher physikalischer und / oder chemischer Zusammensetzung.

Dabei ist allen Inhomogenitäten (I) gemein, dass die Defektatome eine abweichende energetische Lage besitzen und eine lokalisierte Abscheidung bzw. Auflösung gegenüber defektfreien Flächen bevorzugt oder behindert werden kann. Ob eine  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphase in einem System existiert, wird von der Bindungsenergie der Metallatome  $\Psi_{\text{Met-ill}}$  zur jeweiligen Inhomogenität bestimmt.

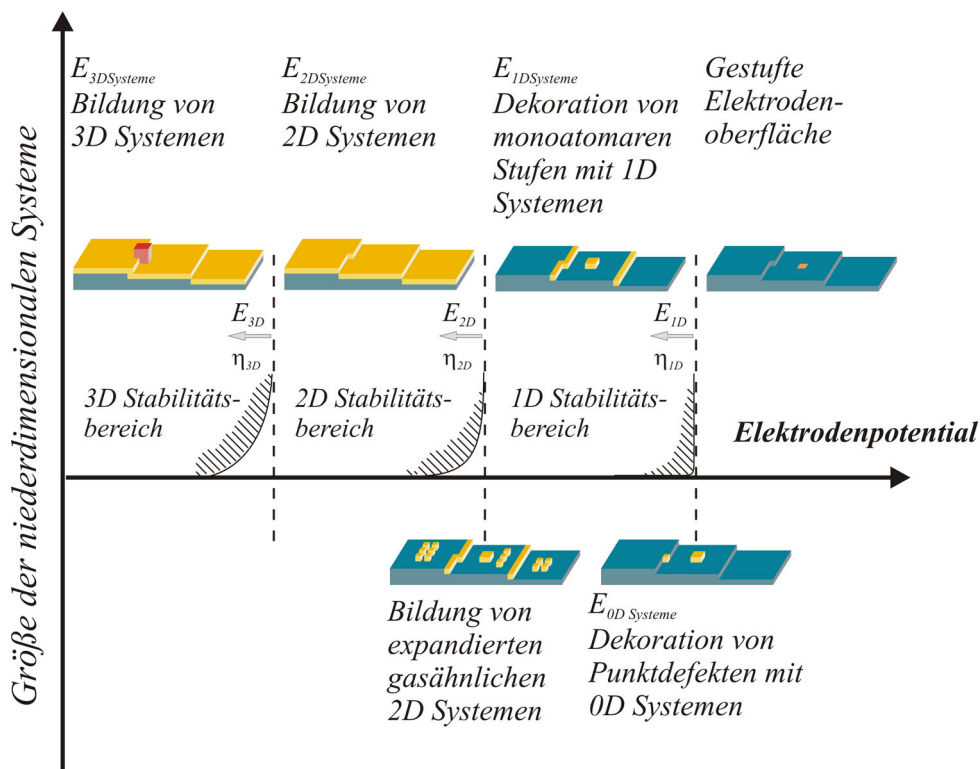


Abb. 2.2: Bildungs- und Stabilitätsbereiche niederdimensionaler Metallphasen in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials.

Ist die Bindungsenergie einer höherdimensionalen Metallphase an einer Inhomogenität größer als an defektfreien Bereichen der Oberfläche, wird die höherdimensionale Metallphase durch die energetisch günstigeren Nukleationsbedingungen bevorzugt. Durch geeignete Wahl der Elektrolytbestandteile kann das Wachstum einer Phase an Inhomogenitäten beeinflusst werden [41].

Eine stufenweise Bildung der  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Metallphasen in Modellsystemen kann nur dann beobachtet werden, wenn die Bindungsenergie der Metalladatom, mit der niederen Dimension größer ist als die der höheren Dimension:

$$\Psi_{Me_{ads}-0DI} \gg \Psi_{Me_{ads}-1DI} \gg \Psi_{Me_{ads}-2DI} \gg \Psi_{Me_{ads}-3DI} \quad Gl.2-8$$

Bei der Abscheidung von Metallen auf artfremden Unterlagen hat, neben den Oberflächendefekten, auch das gewählte Metall / Substrat - System entscheidenden Einfluss auf die Nukleation und das Kristallwachstum. Man unterscheidet, je nach gewähltem System, zwischen starker und schwacher Wechselwirkung. Starke Wechselwirkung in einem System bedeutet, dass die Bindungsenergie zur artfremden Unterlage (S) größer ist als zur arteigenen ( $\Psi_{Me_{ads}-S} > \Psi_{Me_{ads}-Me}$ ). So kann eine Abscheidung niederdimensionaler  $iD$  ( $i = 1, 2$ ) Strukturen bei Potentialen positiver des Gleichgewicht - Potentials der Spezies vorkommen.

Dieses Verhalten ist als Unterpotential - Abscheidung (underpotential - deposition (UPD)) bekannt. Dabei wird die entsprechende Unterspannung definiert als:

$$\Delta E_{3D} = E - E_{3DMe/Me^{z+}} > 0 \quad Gl.2-9$$

Schwache Wechselwirkung in einem System bedeutet, dass die Bindungsenergie zur artfremden Unterlage kleiner ist als zur arteigenen ( $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}} < \Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$ ). Eine Abscheidung ist hier nur durch entsprechende Übersättigungsbedingung zu initiieren. Als Überspannung bezeichnet man den Betrag, um den das Elektrodenpotential gegenüber dem Gleichgewichtspotential in negativer Richtung verschoben werden muss, um eine Abscheidung zu erzielen.

Die Abscheidung im Übersättigungsbereich bei Potentialen negativer als das Gleichgewichtspotential wird als Überpotential - Abscheidung (overpotential - deposition (OPD)) bezeichnet. Die Überspannung ist dabei definiert als:

$$\eta_{3D} = E - E_{3D\text{Me}/\text{Me}^{2+}} < 0 \quad \text{Gl.2-10}$$

Der Wachstumsprozess wird maßgeblich durch die Bindungsenergie und die Abweichung der kristallographischen Gitterkonstanten zwischen Unterlage und abgeschiedenem Metall bestimmt. Im Hinblick auf die Bindungsenergie und den kristallographischen Misfit können, unter Vernachlässigung von Legierungsbildung und kinetischen Einflüssen, drei verschiedene Wachstumsmechanismen unterschieden werden:

1. Volmer - Weber - Wachstumsmechanismus

schwache Wechselwirkung:  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}} \ll \Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$

Die Bindungsenergie  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}}$  zwischen den abgeschiedenen Metalladatomen  $\text{Me}_{\text{ads}}$  und der artfremden Unterlage S ist im Vergleich zur Bindungsenergie  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$  auf arteigener Unterlage geringer. Dadurch findet bei geringer Übersättigung (Überspannung) ein 3D Inselwachstum statt (Abb. 2.3). Unterschiedlich starke Abweichungen der Gitter-

konstanten von Unterlage und abgeschiedenem Metall haben dabei keinen Einfluss.

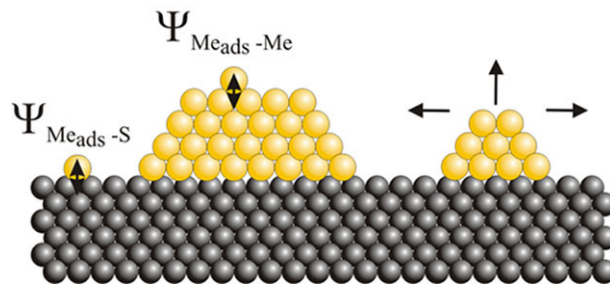


Abb. 2.3: Volmer-Weber-Wachstums-Mechanismus in Systemen mit  $\Psi_{Me_{ads}-S} \ll \Psi_{Me_{ads}-Me}$ :  
Abweichende Gitterkonstanten  $d_{0,Me}$  und  $d_{0,S}$  von abgeschiedenem Metall  $Me_{ads}$  und  
artfremder Elektrodenoberfläche  $S$  beeinflusst das 3D Inselwachstum nicht.

2. Frank van der Merwe - Wachstumsmechanismus

Starke Wechselwirkung:  $\Psi_{Me_{ads}-S} \gg \Psi_{Me_{ads}-Me}$  und  $d_{0,Me} \approx d_{0,S}$ :

Wenn 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 größer ist, bildet sich im Unterspannungsbereich eine vollständige Monolage auf der Elektrodenoberfläche aus, da die abgeschiedenen Metallatome eine günstigere energetische Lage an der Oberfläche vorfinden. Bei geringem Unterschied der Gitterkonstanten  $d_{0,Me}$  und  $d_{0,S}$  von abgeschiedenem Metall und Oberfläche verhält sich das weitere Wachstum im Überspannungsbereich, nach Bildung der Monolage, wie das Wachstum auf arteigener Unterlage. Das Metall wächst bei geringer Übersättigung Schicht für Schicht (Abb. 2.4).



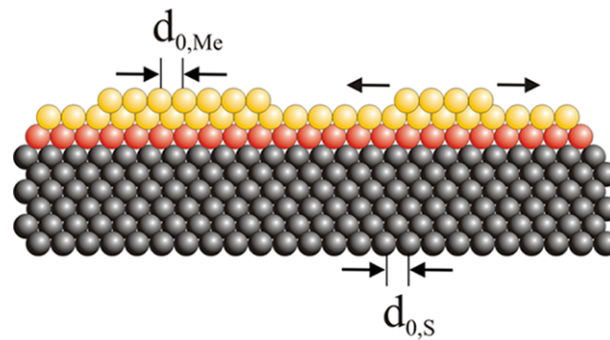


Abb. 2.4: Frank van de Merwe-Wachstumsmechanismus in Systemen mit  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}} \gg \Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$  und  $d_{0,\text{Me}} \approx d_{0,\text{S}}$ : Nach Bildung einer Monolage im Untersättigungsbereich adsorbiert das Metall im Übersättigungsbereich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

### 3. Stranski - Krastanov - Wachstumsmechanismus

starke Wechselwirkung:  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}} \gg \Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$  und  $d_{0,\text{Me}} \neq d_{0,\text{S}}$ :

Analog zum Frank van de Merwe-Wachstumsmechanismus ist die Bindungsenergie  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{S}}$  zwischen den Metallatomen  $\text{Me}_{\text{ads}}$  und der artfremden Unterlage S im Vergleich zur Bindungsenergie  $\Psi_{\text{Me}_{\text{ads}}-\text{Me}}$  auf art eigener Unterlage größer und es bildet sich bereits im Unterspannungsbereich (Untersättigungsbereich) eine vollständige Monolage auf der Elektrodenoberfläche aus. Der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten  $d_{0,\text{Me}}$  und  $d_{0,\text{S}}$  ist nicht vernachlässigbar und verursacht eine Expansion (für  $d_{0,\text{Me}} < d_{0,\text{S}}$ ) oder eine Kompression (für  $d_{0,\text{Me}} > d_{0,\text{S}}$ ) 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).

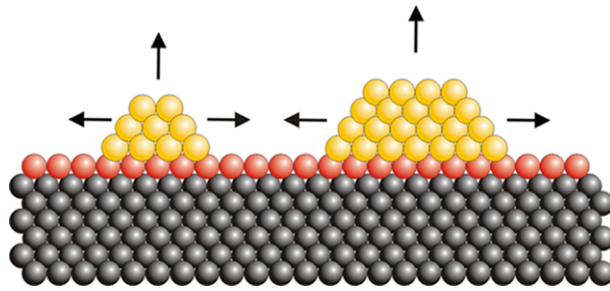


Abb. 2.5: Stranski - Krastanov - Wachstumsmechanismus  $\Psi_{\text{Metall-S}} \gg \Psi_{\text{Metall-Metall}}$  und  $d_{0,\text{Metall}} \neq d_{0,\text{S}}$ :  
 Nach Bildung einer Monolage im Untersättigungsbereich adsorbiert das Metall im  
 Übersättigungsbereich. Dies wird durch den kristallographischen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

Die beschriebenen Wachstumsmechanismen gehen von einer idealen homogenen Elektrodenoberfläche aus. Bei realen Kristalloberflächen beeinflussen jedoch die  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ) Inhomogenitäten die Anfangsstadien der Metallabscheidung nachhaltig. Durch signifikante Unterschiede bei der Bindungsenergie zwischen Metallatomen und den Inhomogenitäten bilden sich, je nach Dimensionalität der Inhomogenität  $iD$  ( $i = 0, 1, 2$ ), Metallphasen auf der Elektrodenoberfläche aus. So führt z.B. die Dekoration von Stufenkanten, welche als 1D Inhomogenitäten angesehen werden, zur Bildung von 1D Metallphasen [42]. 2D Metallphasen bilden sich unter anderem auf Inseln oder in Löchern, welche durch Inhomogenitäten energetische Bedingungen aufweisen, die eine Metallphasenbildung unterstützen.

Der experimentelle Beweis zur Theorie niederdimensionaler Systeme ist die Unterpotential -Metallabscheidung in diversen Modellsystemen. Von Lorenz et al. durchgeführte Experimente zeigen eindrucksvoll die stufenweise Abscheidung und Auflösung niederdimensionaler Phasen im System Ag (111) /  $\text{Pb}^{+2}$  und Ag (111) /  $\text{Tl}^{+2}$  [43,44,45].

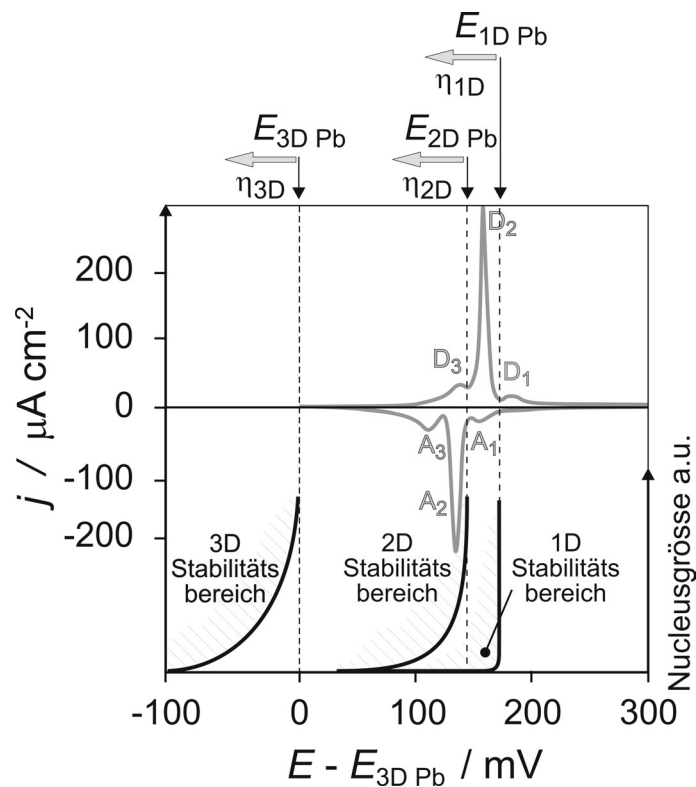


Abb. 2.6: Zyklisches Voltammogramm im System  $Pb^{2+} / Ag(111)$  nach [43].

Gut zu erkennen ist die Abscheidung und Auflösung von  $iD$  ( $i = 1, 2$ ) Systemen aufgrund von  $iD$  ( $i = 1, 2$ ) Oberflächeninhomogenitäten (Abb. 2.6). 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.

Neben der Metallabscheidung zeigte Lorenz, dass sein Konzept auch geeignet ist, die Wasserstoff - und Sauerstoff -  $iD$  - Phasenbildung ( $i = 0, 1, 2$ ) an Edelmetalloberflächen zu beschreiben [46].

Abschließend sei auf die Auslegung der Dimensionalität auf atomarem Maßstab hingewiesen. Streng geometrisch können ein Atom als 0D-, eine Kette von Atomen als 1D- und eine Fläche aus Atomen als 2D- Systeme angesehen werden.

Elektrisch gesehen definiert die Länge der Struktur, die benötigt wird, um eine stehende Elektronenwelle zu tragen, die Dimension. Erlaubt die Struktur keine Ausbreitung der Welle, so spricht man von 0D. Kann sich die Elektronenwelle quantenmechanisch in eine Richtung ausbreiten, so spricht man von 1D (z.B. quantisierte Leitfähigkeit im Punktkontakt) und bei einer möglichen Ausbreitung in zwei Richtungen (z.B. HEMPT 2D – Elektronengas) von 2D Struktur.

Motiviert durch die veränderten Eigenschaften von Oberflächenatomen im Vergleich zu Bulk - Atomen, ist eine dritte Interpretation der Dimensionalität aus materialwissenschaftlicher Sicht durch das Verhältnis der Anzahl der Atome an der Grenzfläche einer Struktur zu der Anzahl der Atome im Inneren der Struktur gegeben.

### 2.1.3 Die Phasengrenze Festkörper / Elektrolyt

Taucht eine Metallelektrode in eine Elektrolytlösung ein, so findet aufgrund des chemischen Potentials zwischen beiden Phasen eine Ausgleichsreaktion statt, um den Gleichgewichtszustand an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt herzustellen. Da die Einstellung des Gleichgewichts mit einem Transport von Ladungsträgern verbunden ist, führt sie zur Ausbildung einer Raumladung - Doppelschicht, die als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet wird. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand ist mit einer Potentialdifferenz an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt verbunden. Elektrolytseitig besteht die Doppelschicht aus ionischen Überschussladungen, die metallseitig durch

Ladungen entsprechenden Betrags, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, kompensiert werden.

Ist beispielsweise das elektrochemische Potential der Metallionen im Metall größer als im Elektrolyt, gehen Metallionen in Lösung und laden die Doppelschicht elektrolytseitig positiv auf. Entsprechend den gelösten Metallionen bleiben die überschüssigen Elektronen elektrodenseitig in der Raumladungszone konzentriert und führen zu einer negativen Polarisierung. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann die Potentialdifferenz der Doppelschicht verändert werden. Verändert man das Elektrodenpotential derart, dass die Potentialdifferenz innerhalb der Doppelschicht gerade 0 ergibt, existieren keine (ionischen) Überschussladungen auf der Elektrodenoberfläche (Nullladungspunkt oder point of zero charge (PZC)) [47].

Die Ausdehnung der Raumladungszone im Inneren der Elektrode hängt stark von der Ladungsträgerkonzentration im Elektrodenmaterial und vom angelegten Elektrodenpotential ab. Wendet man die Schottky - Näherung (keine freien Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone) an und geht von einer hohen Konzentration des Leitelektrolyten aus (Potential fällt näherungsweise nur in der inneren Helmholtzschicht linear ab), so kann die Ausdehnung nach [48] abgeschätzt werden. Mit einer typischen Elektronenkonzentration in Metallen von  $n_{Me} = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und einer typischen Elektronenkonzentration von  $n_{El} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  im Elektrolyt errechnet sich eine Ausdehnung der Raumladungszone von etwa  $l = 0,02 \text{ nm}$ . Bei Metallelektroden dringt die Raumladungszone also etwa eine 1 / 10 Monolage in die Elektrodenoberfläche ein, die Ladung ist somit hauptsächlich an der Oberfläche konzentriert.

Die mathematische Beschreibung der Doppelschicht wurde ursprünglich 1853 von Helmholtz postuliert. Diese Beschreibung basiert auf einer linearen

Ladungsverteilung an der Oberfläche von Elektroden im Elektrolyt, die vergleichbar ist mit der eines Plattenkondensators [49]. Über die Jahre wurden von Gouy und Chapman (1910 - 1913), Stern (1924), Grahame (1947) und Bockris, Devanathan und Müller (1963) immer detailliertere Modelle zum Aufbau der Doppelschicht entwickelt [50].

Das heute anerkannte Modell beschreibt die Anordnung von adsorbierten und solvatisierten Ionen in zwei Schichten. Neben den geladenen Ionen liegen in wässriger Umgebung hauptsächlich Wassermoleküle vor, die durch ihren asymmetrischen Aufbau Dipole darstellen. Im elektrischen Feld oder an Ladungen richten sich die Wassermoleküle gemäß der vorherrschenden Polarisierung aus. Ein geladenes Ion, vollständig umgeben von ausgerichteten Dipolen, wird als solvatisiertes Ion bezeichnet. Bei der Adsorption von Ionen und Molekülen wird zwischen spezifischer Adsorption, bedingt durch chemische Bedingungen und physikalischer Adsorption, verursacht durch elektrostatische Anziehung von Ladungen oder Dipolmomenten, unterschieden.

Spezifisch adsorbierte Ionen bilden zusammen mit adsorbierten Wassermolekülen die innere Helmholtzschicht direkt auf der Elektrodenoberfläche (Abb. 2.7) [51]. Die folgende äußere Helmholtzschicht besteht aus solvatisierten Ionen. Je nach Polarisierung der Elektrode handelt es sich dabei um solvatisierte Kationen oder Anionen. Die gesamte Helmholtzschicht weist eine feste Nahordnung auf, weshalb sie auch als starrer Bereich bezeichnet wird. Außerhalb der Helmholtzschicht existieren solvatisierte Ionen und Moleküle, welche keine feste Nahordnung aufweisen. Dieser Bereich wird als diffuser Bereich bezeichnet und beschreibt den Übergang von der Helmholtzschicht zum Bulk - Elektrolyten.

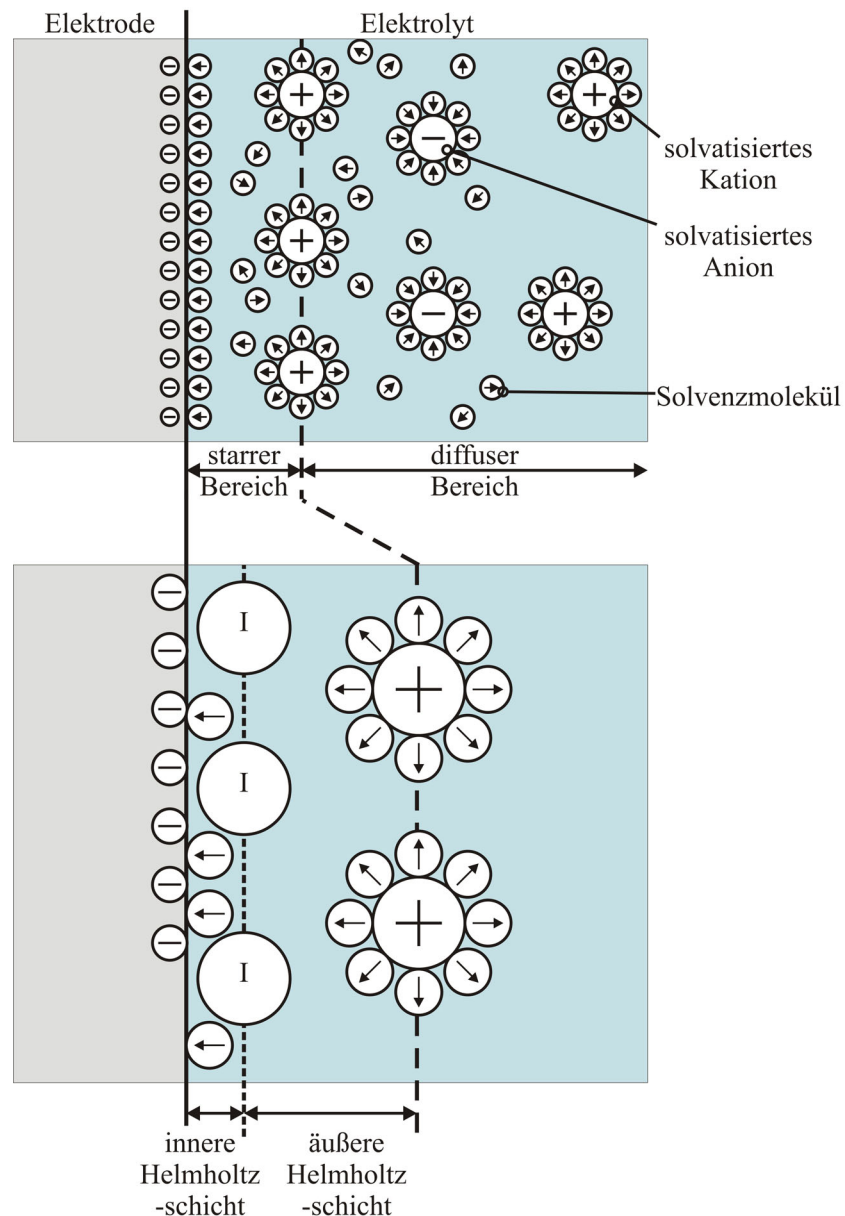


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Doppelschicht im Elektrolyt. Der starre Bereich besteht aus der inneren und der äußeren Helmholtzschicht. Die Grenze der inneren Helmholtzschicht verläuft mittig durch die an der Oberfläche adsorbierten Ionen. Die Grenze der äußeren Helmholtzschicht verläuft mittig durch die Schicht der solvatisierten Ionen. Der dargestellte Fall entspricht einer negativen Polarisierung der Elektrodenoberfläche gegenüber dem Elektrolytpotential [47].

Der Potentialverlauf über der Raumladungszone und der Doppelschicht kann mit Hilfe der Schottky'schen Parabel Näherung (E - Feld verläuft linear) aus der Poisson - Gleichung für den eindimensionalen Fall hergeleitet werden (Anhang 6.1).

Zeichnet man nun den Verlauf des elektrischen Potentials in den berechneten Bereichen, erhält man die in Abb. 2.8 skizzierte Abhängigkeit.

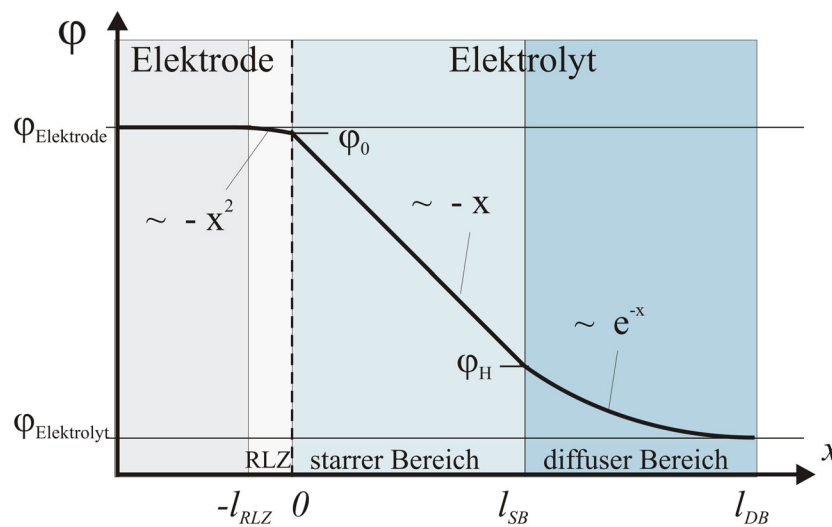


Abb. 2.8: Potentialverlauf in der Raumladungszone der Elektrode und der Doppelschicht des Elektrolyten.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Oberflächenpotential der Elektrode unabhängig vom Elektrodenmaterial, jedoch abhängig von der Konzentration des Elektrolyten ist. Das Potential fällt bei hohen Elektrolytkonzentrationen, im Vergleich zu geringen Elektrolytkonzentrationen, schneller auf das Elektrolytpotential ab. Um den diffusen Doppelschichtbereich so klein wie möglich zu halten, wird dem eigentlichen Metallionen - Elektrolyt ein nicht an den Elektrodenreaktionen teilnehmender Leitelektrolyt zugefügt [47]. Eine genauere



Beschreibung der Helmholtzdoppelschicht ist in der Dissertation von Martin Hugelmann zu finden [52].

## **2.2 Raster - Tunnel - Mikroskopie (STM)**

Das Prinzip des STM beruht auf dem Tunneln von Elektronen zwischen zwei elektronenleitenden Oberflächen. Tunneln beschreibt den Vorgang, ein Elektron trotz einer Energie - Barriere hinter der Barriere wieder zu finden.

Das Raster - Tunnel - Mikroskop basiert auf einer atomar scharfen Metallspitze, die mit Hilfe von Piezokeramiken in alle Raumrichtungen mit atomarer Genauigkeit bewegt werden kann. Zwischen Metallspitze und leitender Oberfläche wird eine Bias - Spannung angelegt. Anschließend wird die Spitze an die Oberfläche angenähert.

Kurz bevor es zum Kontakt zwischen Spitze und Unterlage kommt, kann aufgrund der Bias - Spannung ein Stromfluss zwischen Spitze und Unterlage gemessen werden. Dieser Strom, in Größenbereichen bis  $100 \text{ nA}$ , wird von tunnelnden Elektronen hervorgerufen. Je nach Polarisierung der Bias - Spannung tunneln Elektronen von der Spitze über den Zwischenraum von Spitze und Unterlage in die Unterlage oder umgekehrt. Welche Bedingungen dabei im Zwischenraum herrschen, spielt nur eine untergeordnete Rolle. Dementsprechend kann das STM im Vakuum, in der Gasphase und in Flüssigkeiten eingesetzt werden.

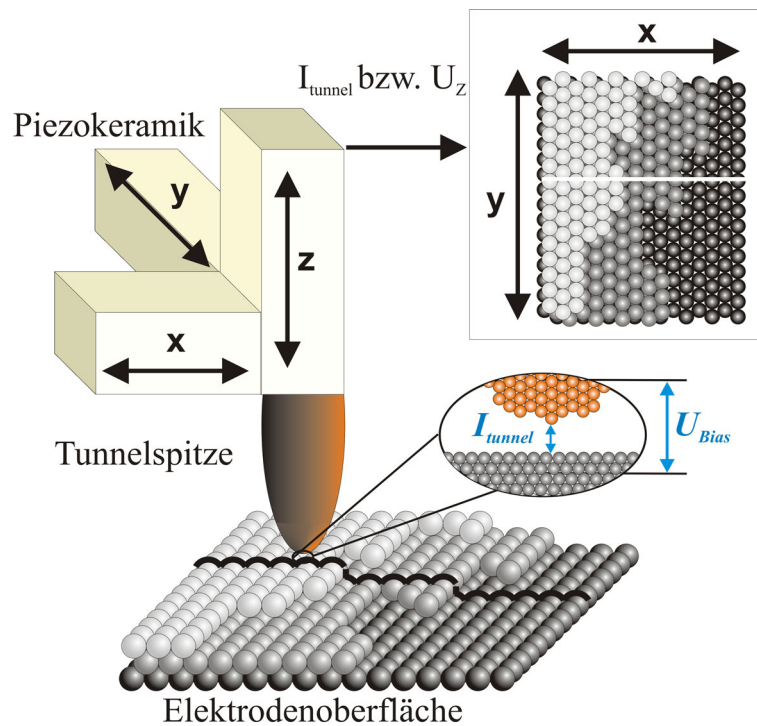


Abb. 2.9: Prinzipielle Funktionsweise des Raster - Tunnel - Mikroskops.

Um die Oberfläche abzubilden, wird die Spitze zeilenweise über die Unterlage bewegt – die Unterlage wird abgerastert.

Der bei konstant gehaltener Höhe gemessene Strom wird aufgezeichnet und kann direkt dazu verwendet werden, ein Abbild der Oberfläche zu erstellen. Werden Unterlagen in dieser Weise charakterisiert, spricht man vom „Konstant - Höhe“- oder „Constant - Height“- Modus.

Vergleicht ein Regelkreis den Tunnelstrom zwischen Unterlage und Spitze mit einem voreingestellten Wert und steuert so die Spannung  $U_z$  der für den Abstand verantwortlichen Piezokeramik, dann enthält die Spannung  $U_z$  die topografische Information der Oberfläche. Dieser Abbildungsmodus wird als „Konstant -

Strom-“ oder „Constant - Current - Modus“ bezeichnet. Welcher der beiden Modi Verwendung findet, entscheidet die Fragestellung der Untersuchung.

Der Constant - Height - Modus wird nur bei geringer Ausdehnung des Abbildungsbereiches und geringer atomarer Rauigkeit der Oberfläche verwendet, da typische Abstände zwischen Spitze und Oberfläche während des Tunnelvorgangs im Bereich 0,2 - 2 nm liegen. Große Ausdehnung und Unebenheit im Abbildungsbereich bergen die Gefahr, die Spitze und die Unterlage zu kontaktieren und somit die Spitze zu zerstören. Da bei diesem Modus kein Regelkreis den Tunnelstrom regeln muss, erlaubt dieser im Gegensatz zum Constant - Current - Modus hohe Abrastergeschwindigkeiten. Der Constant - Current - Modus wiederum ermöglicht durch die Ausregelung des Abstandes Oberflächen beliebiger Ausdehnung und Rauigkeit abzubilden.

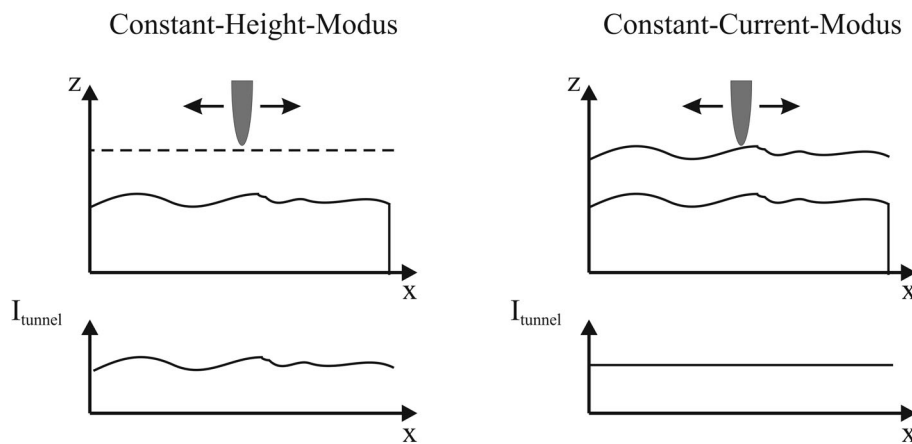


Abb. 2.10: Abbildungsmoden des Raster - Tunnel - Mikroskops.

Um den im STM fließenden Tunnelstrom qualitativ beschreiben zu können, entwickelten Tersoff und Haman ein Modell basierend auf Bardeen's Formalismus zum Elektronentunneln [53,54,55]. Dieses Modell ist jedoch nur mit einigen Näherungen gültig. So werden die Elektronenzustände des

Tunnelprozesses bei Bedingungen berechnet, bei denen noch kein Tunneln stattfindet. Dies ist aber nur für kleine Biasspannungen ( $< 10$  mV) und großem Spitze - Substratabstand gerechtfertigt. Ist die Bias - Spannung größer bzw. der Abstand geringer, kann durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat die Tunnelbarriere stark beeinflusst werden. Eine genaue Beschreibung wird dadurch erheblich komplizierter. Um die erhaltenen Messergebnisse dennoch interpretieren zu können, ist die Verwendung von vereinfachten ein-dimensionalen Tunnelmodellen zweckmäßig (Abb. 2.11). Nach der WBK - Methode [56,57] erhält man für den Tunnelstrom:

$$I_{Tunnel} \propto \int_0^{eU} n_{Spitze}(E) \cdot n_{Substrat}(E - eU) \cdot \exp\left(-A\left(\Phi_{eff} + \frac{eU}{2} - E\right)^{1/2} z_0\right) dE \quad Gl.2-11$$

wobei  $I_{Tunnel}$  den Tunnelstrom,  $n_{Spitze}$  und  $n_{Substrat}$  die Zustandsdichten von Spitze und Substrat bei der Energie  $E$  bezüglich der Fermienergie sind. Die Barrierenhöhe  $\Phi_{eff}$  stellt die effektive Barrierenhöhe der Austrittsarbeiten von Spitze und Substrat dar,  $z_0$  den Abstand zwischen Spitze und Substrat und  $A$  ist eine Konstante mit  $A = (4\pi(2m_e)^{1/2}) / h = 10,25 \text{ nm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ .

Nimmt man im einfachsten Fall konstante Zustandsdichten für Spitze und Substrat an und variiert bei konstant gehaltenem Abstand  $z$  die Biasspannung  $U$ , lässt sich Gl.2-12 vereinfachen.

$$I_{Tunnel} \propto const. \cdot \int_0^U \exp(-A(\Phi - eU)^{1/2} z_0) dU \quad Gl.2-12$$

Integriert man Gl.2-12, erhält man die bekannte Beziehung des Tunnelstroms [5]:

$$I_{Tunnel} = const. \cdot ((1 + Az_0(\Phi - eU)^{1/2}) \cdot \exp\{-Az_0(\Phi - eU)^{1/2}\} - (1 + Az_0\Phi^{1/2}) \exp\{-Az_0\Phi^{1/2}\}) \quad Gl.2-13$$

wobei  $I_{Tunnel}$  den Tunnelstrom,  $U_{BIAS}$  die Bias - Spannung,  $\Phi_{eff}$  die effektive Barrierenhöhe,  $z_0$  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.

Quantenmechanisch wird die Anordnung der Spitze über einem elektronenleitenden Substrat als Potentialbarriere beschrieben, welche die Elektronen auf ihrem Weg von der Spitze ins Substrat oder umgekehrt passieren müssen (Abb. 2.11). 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 Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen an einem bestimmten Ort der Oberfläche tunneln, gemessen.

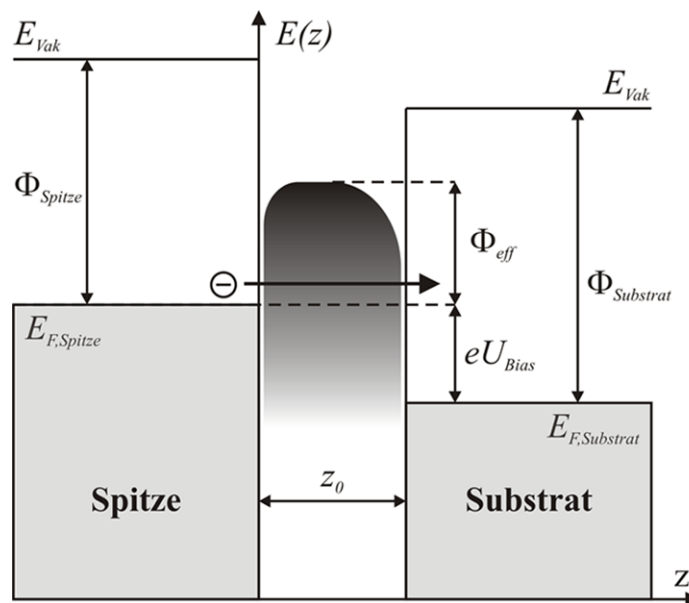


Abb. 2.11: Bändermodell der Substrat / Vakuum / Spitze - Anordnung;  $\Phi_S$ : Austrittsarbeiten von Spitze und Substrat ins Vakuum,  $E_{F,S}$ : Fermienergien von Spitze und Substrat,  $E_{Vak}$ : Vakuumsenergie,  $eU_{Bias}$ : Vorspannung der Fermienergien durch angelegte Bias-Spannung.

Unter Berücksichtigung eventuell enthaltener elektronischer Informationen können die gemessenen Daten näherungsweise als geometrische Oberfläche ausgelegt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für den Tunnelvorgang freie Elektronen vorhanden sein müssen. Nichtleitende Oberflächen können also nicht mittels STM abgebildet werden.

### **2.3 Elektrochemisches Raster - Tunnel - Mikroskop (EC - STM)**

Wie erwähnt, kann Elektronentunneln auch in Flüssigkeiten beobachtet werden. Im Gegensatz zu den konventionellen elektrochemischen Messmethoden, die nur integrale Aussagen zu elektrochemischen Vorgängen an der Elektrodenoberfläche machen, erlaubte der Einsatz des STM erstmals örtlich aufgelöste Untersuchungen zu Keimbildung und Kristallwachstum [9]. Durch den Vorteil der steuerbaren Über- und Untersättigung an den Elektroden kann  $iD$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) Metallphasenbildung auf der Elektrodenoberfläche mit dem STM beobachtet werden.

Um das STM in Elektrolyten einzusetzen, müssen definierte Bedingungen an Arbeitselektrode und Spitzenelektrode eingestellt werden können. In Anlehnung an den Aufbau einer elektrochemischen Zelle (Abb. 2.1) bedarf es der Möglichkeit, auch das Potential der Metallspitze zu adjustieren. Hierzu wird ein sogenannter Bipotentiostat verwendet, der das Potential der Spitzenelektrode und der Arbeitselektrode unabhängig voneinander gegenüber einer Referenzelektrode einstellt (Abb. 2.12). Die Differenz  $E_{Spitze} - E_{WE}$  zwischen Spitzenpotential und Arbeitselektrodenpotential definiert die Bias - Spannung  $U_{Bias} = E_{Spitze} - E_{Substrat}$  [7,9].

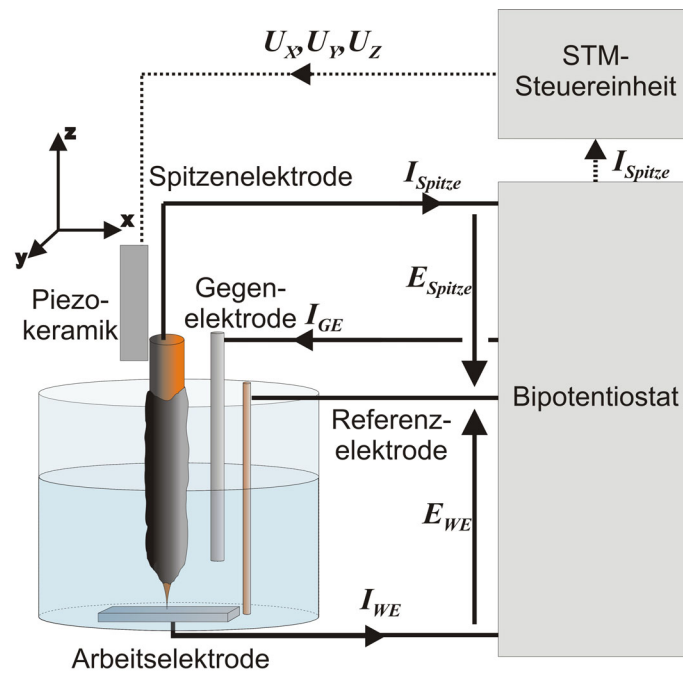


Abb. 2.12: Kombination Raster - Tunnel - Mikroskop und elektrochemische Zelle. ( $E_{\text{Spitze}}$ : Spitzenpotential,  $I_{\text{Spitze}}$ : Spitzenstrom,  $E_{\text{WE}}$ : Arbeitselektrodenpotential,  $I_{\text{WE}}$ : Arbeitselektrodenstrom,  $I_{\text{GE}}$ : Gegenelektrodenstrom,  $U_x, U_y, U_z$  Piezospannungen)

Der Aufbau kann in zwei Einheiten zerlegt werden. Den Bipotentiostaten, der die Elektrodenpotentiale regelt und die Steuereinheit des STM, welche die Bewegung der Spitze steuert und den gemessenen Tunnelstrom aufzeichnet. Bedingt durch die elektrochemische Umgebung wird an Spitze und Substrat ein Faradaystrom gemessen. Der Faradaystrom an der Arbeitselektrode stört die Abbildung der Oberfläche nicht. Wohingegen der Tunnelstrom, gemessen an der Spitzenelektrode, vom Faradaystrom bei unisolierter Spitze überlagert wird. Abhilfe schafft die Isolation der Metallspitze bis auf das äußerste Spitzenende.

Zusätzlich finden nur Metalle als STM - Spitzen Verwendung, welche über große Potentialbereiche elektrochemisch inert sind, wie beispielsweise Gold oder Platin. Aber auch diese Metalle sind durch ihre Oxidbelegung in positiver

Richtung und durch die Wasserstoffentwicklung in negativer Richtung auf einen bestimmten Potentialbereich, in dem keine Reaktionen an der Elektrodenoberfläche ablaufen, beschränkt. Dieser Potentialbereich wird als Doppelschichtbereich bezeichnet. Durch die in Kapitel 3.4 angeführten Maßnahmen kann der messbare Faradaystrom an der Spitzenelektrode auf  $< 5$  pA reduziert werden. Entsprechend verbessert sich das Signal / Rausch - Verhältnis des Tunnelstroms auf hinreichend große Werte.

Der Doppelschichtbereich kann, je nach verwendeten Materialien und Elektrolyten, in gewissen Grenzen auf die STM - Untersuchungen angepasst werden. Eine Veränderung des pH - Wertes von saurer zu alkalischer Lösung verschiebt beispielsweise die Wasserstoffentwicklung in negative Richtung.

Das elektrochemische Raster - Tunnel - Mikroskop kann durch geeignete Zusammensetzung der Randbedingungen in relativ vielen Systemen angewendet werden.

### **2.4 Feld – Ionen – Mikroskopie**

Die Idee, das Phänomen der starken Feldstärkeüberhöhung an Mikrospitzen auszunutzen, um mittels der emittierten Elektronen das Ende einer scharfen Spitze auf atomarem Maßstab sichtbar zu machen, wurde Ende der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts in die Tat umgesetzt [58,59].



## 2.4.1 Der Emissions – Modus

Zunächst versuchte man durch Anlegen einer hohen Spannung zwischen einer Spitze und einer elektronenvervielfachenden Kanalplatte, die auf einer Seite mit einem Leuchtschirm aus Phosphor beschichtet ist [60], die Elektronen mit einer Energie zu versehen, die ausreicht, die Energiebarriere am Ende der Spitze hin zum Vakuum zu überwinden. Durch die geringere Energiebarriere bzw. die geringere Austrittsarbeit an Stufenkanten im Vergleich zu atomar glatten Terrassen, treten die Elektronen bevorzugt an den Stufenkanten des Spitzenmaterials aus. Ein ausgetretenes Elektron folgt dann den elektrischen Feldlinien bis es, vervielfacht durch die Kanalplatte, auf dem Phosphorschirm einen einzelnen Punkt zum Leuchten bringt [61].

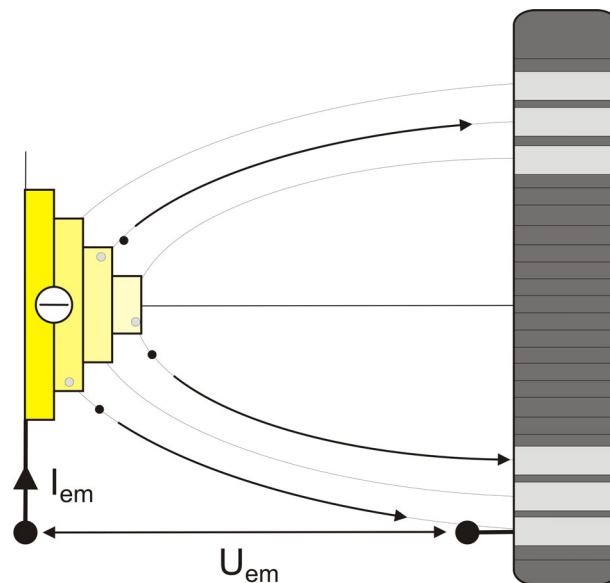


Abb. 2.13: Prinzipielle Funktionsweise des Feld - Elektronen - Mikroskops.

Durch die unterschiedlich stark angeregten Punkte auf dem Phosphorschirm entsteht ein Bild, das die Stufenkanten der Spitze sichtbar macht. Da die so

emittierten Elektronen trotz tiefer Temperaturen der Spitze eine große Richtungsunschärfe besitzen, sind nur Auflösungen von minimal ca. 2,5 nm mit dem Feld - Emissions - Mikroskop zu erreichen (Abb. 2.13) [58,62].

Beschreibung des Tunnelvorgangs ins Vakuum:

Der quantenmechanische Vorgang des Tunnelns in Verbindung mit dem Modell des freien Elektronengases ermöglicht ein weitgehendes Verständnis des Feldemissionsvorganges. Das nahezu freie Elektron mit der kinetischen Energie  $E_x$  in Emissionsrichtung sieht eine Barrierenhöhe  $H=\Phi-E_x$ . Die Dicke des Potentialwalls wird durch das angelegte Feld zu:

$$l = \frac{\Phi - E_x}{Fe} \quad \text{Gl.2-14}$$

$\Phi$ : Austrittsarbeit     $E_x$ : kinetische Energie in Emissionsrichtung

F: Feldstärke            e: Elementarladung

Das Feld, welches nötig ist, um den Coulomb Wall so weit zu verändern, dass ein Tunneln möglich ist, kann über die Heisenberg'sche Unschärferelation abgeschätzt werden.

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx \frac{h}{4\pi} \quad \text{Gl.2-15}$$

h: Plank'sches Wirkungsquantum

Für die emittierten Elektronen kann die Ortsunschärfe zu:

$$\Delta x \approx \frac{h}{4\pi\sqrt{2m\Phi}} \quad \text{Gl.2-16}$$

bestimmt werden, wobei die Impulsunschärfe korrespondierend zur Potentialhöhe angesetzt werden kann. Wenn die Dicke der Barriere in der Größenordnung der Ortsunschärfe liegt,

$$\Delta x = \frac{\Phi}{Fe} \quad \text{Gl.2-17}$$

besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen jenseits des Potentialwalls anzutreffen sind. Aus Gl.2-16 und Gl.2-17 folgt für den eindimensionalen Fall:

$$F \approx 2\sqrt{2m} \frac{2\pi\Phi^{3/2}}{he} \quad \text{Gl.2-18}$$

Für Wolfram mit einer Austrittsarbeit von 4,55 eV, der Masse des Elektrons  $m_e$  sowie der Elementarladung  $e_0$  folgt daraus eine benötigte Feldstärke von  $\sim 9,6 \cdot 10^{10}$  V/m.

Eine andere Möglichkeit die ungefähr benötigte Feldstärke abzuschätzen besteht darin, mittels der Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron von dem dazugehörigen Atomkern zu entfernen (Ionisierungsenergie für Wasserstoff 13,3 eV) und dem dazugehörigen Bahnradius (52,9 pm) die „Ionisationsfeldstärke“ gemäss Gl.2-19 zu berechnen. Im einfachsten Fall für Wasserstoff ist eine Feldstärke von  $2,5 \cdot 10^{11}$  eV/m erforderlich.

Eine genauere Abschätzung der Feldstärke, die diverse Rahmenbedingungen wie adsorbierten Stickstoff und den Einfluss des Bildpotentials berücksichtigt, ist in [58] zu finden. Zusammengefasst sind für Stromdichten von 1 - 10  $\mu\text{A}/\mu\text{m}^2$  Feldstärken von 3 -  $6 \cdot 10^9$  V/m nötig.

Die Geometrie der Anordnung von Spitze und Platte spielt eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung derartig hoher Feldstärken. Das Feld einer freien Kugel mit dem Radius  $r$  ist

$$F = \frac{V}{r} \qquad \text{Gl.2-19}$$

Dies bedeutet, dass man durch hinreichende Verkleinerung des Radius und Anlegen von entsprechend hoher Spannung in den gewünschten Feldstärkebereich kommen kann. Im realen Fall einer konischen Spitzenform mit abschließender Halbkugel und Radius  $r$  ist das Feld zu korrigieren:

$$F = \frac{V}{kr} \qquad \text{Gl.2-20}$$

wobei ein Korrekturfaktor  $k$  eingeführt wurde, der am Scheitel der Spitze den Wert 5 besitzt. Dieser Faktor hat sein Maximum am Scheitel der Spitze und ist direkt abhängig vom Polarwinkel. Dies bedeutet, dass er zum Schaft der Spitze hin abnimmt, welcher ohnehin nicht Gegenstand der Untersuchungen ist. Aus Gl.2-18 und Gl.2-20 kann man nun die ungefähr benötigte Emissionsspannung herleiten.

$$V = kr \frac{4\pi\Phi\sqrt{2m\Phi}}{he} \qquad \text{Gl.2-21}$$

So ergibt sich für Gold mit einer Austrittsarbeit von 5,1 eV, einem Spitzenradius von 100 nm und einer benötigten Feldstärke von  $11,7 \cdot 10^{10}$  V/m eine Spannung von ca. 5850 V, um Elektronen zu emittieren.

#### 2.4.2 Der Ionisations - Modus

Durch Zufall entdeckte Erwin Müller 1951 den Ionisations - Modus des Feld - Elektronen - Mikroskops. Kehrt man die Polarisation der Spitze um, tunneln Elektronen aus den vor der Spitze befindlichen Restgasatomen in die Spitze [58]. Wie bei der Elektronenemission werden Stufenkanten wegen ihres energetischen Vorteils bevorzugt. Die so ionisierten Gasatome werden aufgrund ihrer positiven

Ladung in Richtung einer negativ polarisierten Kanalplatte beschleunigt und erzeugen ebenfalls ein Abbild der Stufenkanten (Abb. 2.14).

Dadurch, dass die Ionisationsenergie der Gasatome geringer ist als die benötigte Energie, um Elektronen aus der Spitze ins Vakuum zu befördern, wird die Richtungsunschärfe reduziert bzw. das Auflösungsvermögen gesteigert. Mit dem sogenannten Feld - Ionen - Mikroskop beträgt die maximale Auflösung ungefähr 0,1 nm. So wurden beispielsweise Adatom - Bewegungen auf Pt – Spitzen untersucht oder Korngrenzen und Gitterversetzungen sichtbar gemacht [58,62,63].

Beschreibung des Tunnelvorgangs in die Spitze:

Die Tunnelwahrscheinlichkeit aus einem Gasatom in die Spitze ist, aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen verschiedener Gase, abhängig von dem verwendeten Gas. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit erhöht sich weiter, je näher ein Gasatom vor der Spitze ist. Nach [64] kann folgender Potentialverlauf für ein Wasserstoffatom vor einer Spitze mit angelegtem Feld zugrunde gelegt werden:

$$V(x) = -\frac{e^2}{|x_i - x|} + eFx - \frac{e^2}{4x} + \frac{e^2}{x_i + x} \quad \text{Gl.2-22}$$

Der erste Term stellt das Coulomb - Potential des positiven Ions im Abstand  $x_i$  vor der Oberfläche dar. Der zweite Term entspricht dem Potential aufgrund des elektrischen Felds und der dritte bzw. vierte Term steht für die Bildpotentiale des Elektrons und des Ions. Je näher ein Gasatom vor der Oberfläche ist, desto schmaler wird die Tunnelbarriere. Jedoch müssen im Metall noch freie Zustände sein, in die das Elektron tunneln kann. Befindet sich ein Elektron näher als einen Mindestabstand  $x_a$  vor der Oberfläche, ist theoretisch bei 0K aufgrund des Pauli -

Prinzips kein weiteres Tunneln mehr möglich. Die kürzeste Distanz ist gleichzeitig der Ort der größten Tunnelwahrscheinlichkeit. Hier gilt [64]:

$$eFx_a = I - \Phi - \frac{e^2}{4x_a} + \frac{1}{2}F^2(\alpha_a - \alpha_i) \quad \text{Gl.2-23}$$

I: Ionisationspotential

$\alpha_a / \alpha_i$  : Polarisierbarkeit des Gasatoms / Ions

Gegenüber des Ionisationspotentials und der Austrittsarbeit, Terme eins und zwei, können Bildpotential und Polarisationsenergien, Terme drei und vier, vernachlässigt werden und es folgt aus Gl.2-22:

$$x_a = \frac{I - \Phi}{eF} \quad \text{Gl.2-24}$$

Daraus ergibt sich für Helium und Wolfram mit einem Ionisierungspotential von 24,5 eV, einer Austrittsarbeit von 4,55 eV und einem angelegten Feld von  $5 \cdot 10^{11}$  V/m eine kürzeste Distanz von 0,4 nm.

Liegt die Desorptionsfeldstärke,  $E_{\text{des}}$  des verwendeten Spitzenmaterials unter der zur Ionisation notwendigen Feldstärke,  $E_{\text{ion}}$  des benutzten Gases, werden Metallatome von der Spitze verdampft und auf die Kanalplatte beschleunigt bevor ein Bild entsteht [65,66]. Durch die Beschichtung mit dem desorbierten Material wird die Kanalplatte zerstört. Aus diesem Grund sind Feld - Ionen - Bilder nur unter Verwendung bestimmter Gase, deren Ionisationsfeldstärke geringer ist als die Desorptionsfeldstärke des Spitzenmaterials, möglich.

Die Wahl der verwendeten Gassorte hängt von der Desorptionfeldstärke des Spitzenmaterials und der gewünschten Auflösung ab. Je kleiner ein Gasatom und je höher seine Ionisationsfeldstärke ist, desto höher ist die Auflösung der Feld -

Ionen - Abbildungen [64]. Eine Übersicht über die verschiedenen Ionisationspotentiale der Gase, die notwendigen Ionisationsfeldstärken, erzielbare Auflösungen sowie die Desorptionsfeldstärken der Spitzenmaterialien ist im Anhang 6.2 gegeben.

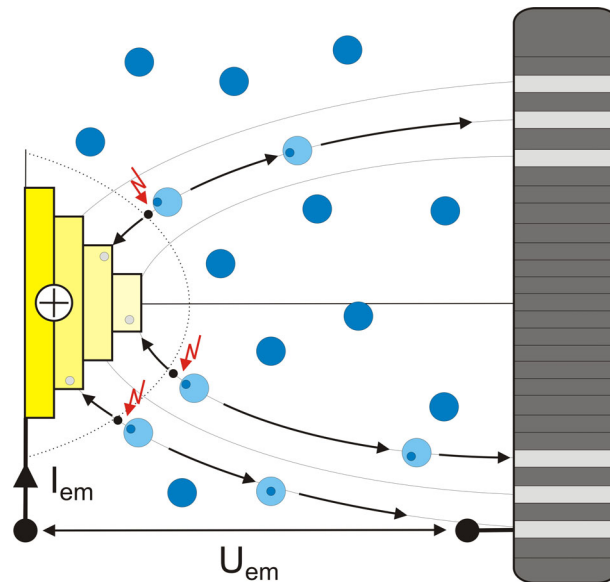


Abb. 2.14: Prinzipelle Funktionsweise des Feld – Ionen – Mikroskops.

Um entsprechend scharfe Spitzen herzustellen, wird ein dünner Metalldraht elektrochemisch geätzt, wie in Kapitel 3.4 eingehend beschrieben wird. Um die Spitze anschließend im Feld - Ionen - Mikroskop verwenden zu können, muss man nach dem Einbau in die Vakuumkammer verschiedene Reinigungsschritte anwenden, die die Spitze von Ätzrückständen und Metalloxiden befreit. Genau diese Reinigungsprozedur ist ideal geeignet, um STM - Spitzen reproduzierbar herzustellen und wird in Kapitel 4.1 ausführlich vorgestellt.





### **3 Experimentelles**

In diesem Abschnitt soll der experimentelle Aufbau sowie die Vorgehensweise zur Reproduktion der vorgestellten Messergebnisse erläutert werden. Die Präparation der verwendeten Elektroden stellt neben der Funktionalität der Messinstrumente und der Reinheit des Elektrolyten den Schlüsselparameter für reproduzierbare Ergebnisse dar. Um qualitativ hochwertige Ergebnisse zu erhalten, wurden ausschließlich einkristalline Oberflächen als Substrat sowie speziell präparierte Tunnelspitzen verwendet. Die Verlässlichkeit und Funktionalität der Messinstrumente wurde durch zahlreiche Eigenentwicklungen gewährleistet, auf deren Aufbau im Folgenden eingegangen wird. Die Reinheit, insbesondere der unerwünschte Einfluss von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten und wie dieser vermieden werden kann, wird abschließend näher beschrieben.

#### **3.1 Der Messaufbau**

Der verwendete Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus fünf Einheiten. Als Herzstück sei zunächst der in Karlsruhe entwickelte Bipotentiostat zu nennen, der im Vergleich zu den bisher kommerziell erhältlichen Bipotentiostaten folgende Vorteile aufweist:

Der Bipotentiostat ist mit zwei Arbeitselektrodenkanälen ausgerüstet, an die die Probe bzw. über einen Vorverstärker (externer Strom - Spannungswandler) die STM - Spitze angeschlossen werden können. Über die Arbeitselektrodenkanäle lassen sich die aktuellen Potentiale der Arbeitselektroden, Bandbreiten und Strombereiche manuell einstellen. Über vier Eingänge können die Arbeitselektrodenpotentiale unabhängig voneinander mit einer Bandbreite von

bis zu 1 MHz beliebig moduliert werden, was notwendig ist, um diverse neue Messverfahren anwenden zu können. Die Potentiale werden über eine Referenzelektrode, die einem Bezugspotential entspricht und einer Gegenelektrode, die den entsprechenden Strom liefert, eingestellt.

Um die STM - Spitze kontrollieren zu können, wurde der galvanisch isolierte Tunnelstromausgang des Bipotentiostaten an das Raster - Tunnel - Mikroskop angeschlossen. Dessen Kontrolleinheit regelt in Abhängigkeit vom Tunnelstrom die Spitzenbewegung in Z -Richtung, sowie die Rasterbewegung in X - und Y - Richtung. In diesem Fall ist die Erdfreiheit besonders wichtig, da es ohne die galvanische Entkopplung in jedem Fall zu 50 Hz Rauschen auf den Signalen des Raster - Tunnel - Mikroskops kommt.

Die gemessenen Strom- und Spannungsdaten wurden bei relativ schnellen Messungen ( $t < 1$  s) in einem digitalen Speicheroszilloskop (Tektronix TDS420A) zwischengespeichert und mittels einer selbstgeschriebenen Ausleseprozedur über den IEEE488 - Bus auf einen Messrechner übertragen. Bei relativ langen Messungen ( $t > 1$  s) wurden die Daten jedoch über zwei Digital - Multimeter (Agilent 34401A), ebenfalls über den IEEE488 - Bus mittels eines Turbo - Pascal - Programms, auf einem Messrechner aufgezeichnet. Die anschließende Auswertung der gewonnenen Daten erfolgte mit Hilfe von Microcal Origin 6 und Sigma Plot 8.

Um zyklische Voltametrie an den Elektroden betreiben zu können, wurde ein speziell konfigurierter Spannungsrampengenerator der Firma HEKA benutzt, der wie alle folgenden Geräte über die Modulationseingänge des Bipotentiostaten angeschlossen war.

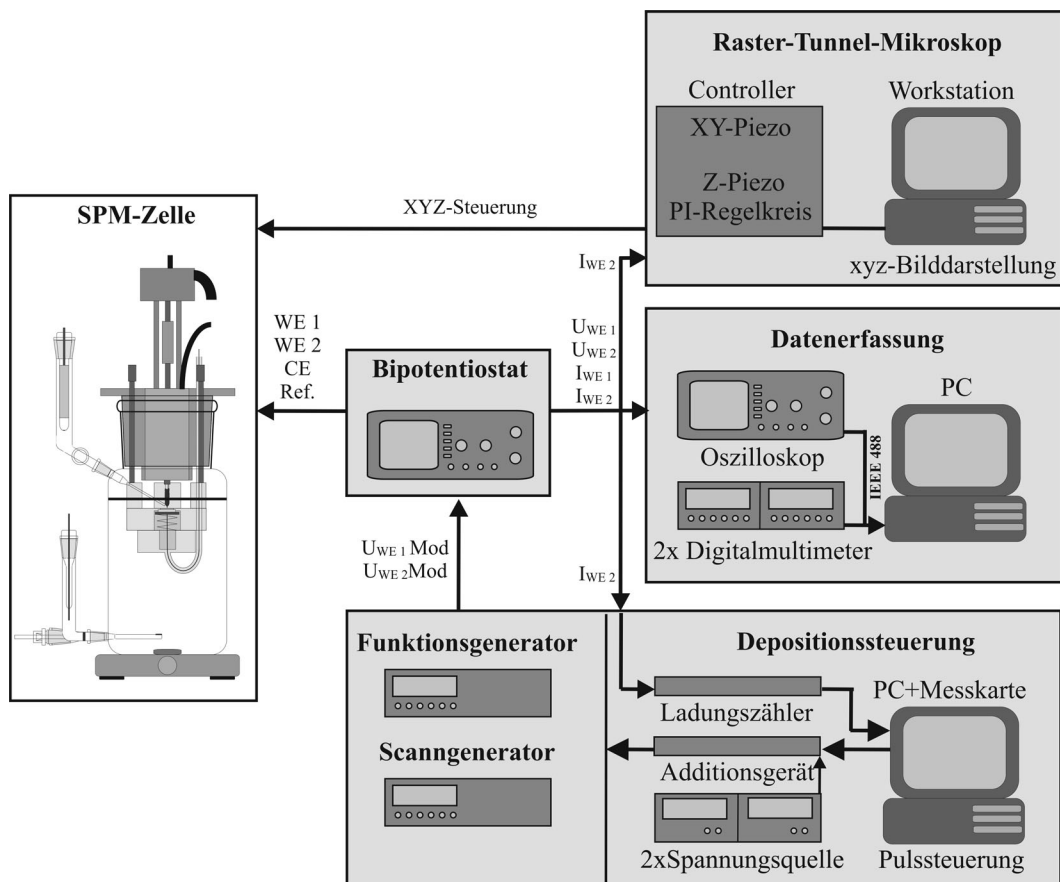


Abb. 3.1: Prinzipskizze des gesamten Messaufbaus.

Für zeitlich schnelle Variationen der Arbeitselektrodenpotentiale kam ein Funktionsgenerator (Agilent 33120A) zum Einsatz, auf den über den IEEE488-Bus beliebige, am PC erzeugte Kurvenformen überspielt werden können. Weiterhin stand eine Depositionssteuerung zur Verfügung, mittels derer lokal elektrochemisch Cluster erzeugt werden können. Die Depositionssteuerung besteht aus einem PC, der ein selbst entwickeltes Additionsgerät in Abhängigkeit vom Tunnelstrom ansteuert, welches zwei hochpräzise Netzgeräte (Agilent 3615A) abwechselnd auf den Modulationseingang schaltet. Über einen Ladungszähler, der den bei der Vorabscheidung über die Spitze fließenden Strom integrierte, wurde mittels eines Turbo - Pascal - Programms die Länge des ersten Pulses eingestellt. Nachdem die der gewünschten Ladung korrespondierende

Metallmenge auf der Spitze abgeschieden wurde, triggert der PC das Additionsgerät, um das zweite eingestellte Potential auf die Spitze zu addieren und den Cluster unter der Spitze lokal zu erzeugen (siehe Abb. 4.45). Diese Routine konnte im Zusammenhang mit der Nanoscripte - Programmiersprache des STM - Systems [67] und den entsprechenden Ein- und Ausgängen des Raster - Tunnel - Mikroskops automatisiert werden, um verschiedene Strukturen direkt hintereinander schreiben zu können. Die Trigger - Verbindungen zwischen Raster - Tunnel - Mikroskop, Depositions - PC und Funktionsgenerator wurden in der Übersicht des Messaufbaus weggelassen.

Auf die in unserer Arbeitsgruppe entwickelte elektrochemische Messzelle soll in Abschnitt 3.5 näher eingegangen werden. Die elektrochemische Zelle wurde in eine doppelwandige schallisierende Box auf einen 350 kg schweren Stein, der an vier Federn aufgehängt ist, gestellt und an die entsprechenden Kabel angeschlossen. Die Box war notwendig, um akustische Störungen während der Experimente zu vermeiden. Der 350 kg schwere Stein hatte an vier 2,5 m langen Federn eine Resonanzfrequenz von ca. 0,4 Hz. Dies erwies sich als ausreichend um den Messaufbau gegen Gebäudeschwingungen zu isolieren.

### **3.2 Der Scanner**

Um die STM - Spitze in gewünschter Weise steuern zu können, benötigt man ein präzises XYZ - Positioniergerät, welches heutzutage mittels Piezoaktuatoren realisiert wird. Piezokeramiken verändern ihre Länge, wenn an die außen aufbrachten Elektroden Spannung angelegt wird. Die Längenänderung ist proportional zur Spannung und kann bei entsprechender Dimensionierung zur Positionierung im Sub - Nanometermaßstab genutzt werden. Der im allgemeinen

Sprachgebrauch genannte Scanner ist kommerziell zwar erhältlich, jedoch aus Kostengründen nicht mit entsprechenden Eigenschaften, z.B. Luftdichtigkeit, 8 - Sektoren - Piezoelement ausgerüstet. Des Weiteren führt die Verwendung billiger und somit möglichst kleiner Piezomaterialien zu starker Drift, Hysterese und wechselseitigem Beeinflussen der unterschiedlichen Scannrichtungen des Aktuators. Die verwendete Raster - Tunnel - Mikroskop - Software korrigiert diese Fehler jedoch nur teilweise, was zu Beeinträchtigungen während des Messens führt. Die fehlende Möglichkeit, hochwertige Vorverstärkerschaltungen zu integrieren, führten schließlich zur Weiterentwicklung bestehender Scannerkonzepte [68,69,70].

Um die Spitze in XYZ - Richtung bewegen zu können, entschieden wir uns für das größtmögliche 8 - Sektoren - Piezoelement in Form eines Zylinders, welches mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 30 mm gerade in das Scannergehäuse passt. Das Element wurde von der Firma PI Ceramic GmbH (Waldbronn) hergestellt und zeichnet sich aufgrund seiner Größe durch geringe Drift und kleine Hysterese aus.

Die aufgebrauchten Elektroden sind derart unterteilt, dass sich außen zwei mal vier Paar zu je  $90^\circ$  zu einem oberen und einem unteren Kreis schließen. Wird an den gegenüberbefindlichen Elektroden Spannung angelegt, verbiegt sich das Röhrchen in diese Richtung.

Daraus ergeben sich +X, -X, +Y und -Y als Elektrodenbezeichnung für einen Kreis von Elektroden. Um die Drift zu minimieren, wird nun der zweite Kreis von Elektroden genau entgegengesetzt angeschlossen (+X1 an -X2, -X1 an +X2 usw.). Dies führt zu einem S - förmigen Verbiegen des Röhrchens, welches in sehr geringem Übersprechen der verschiedenen Scannrichtungen resultiert [71].

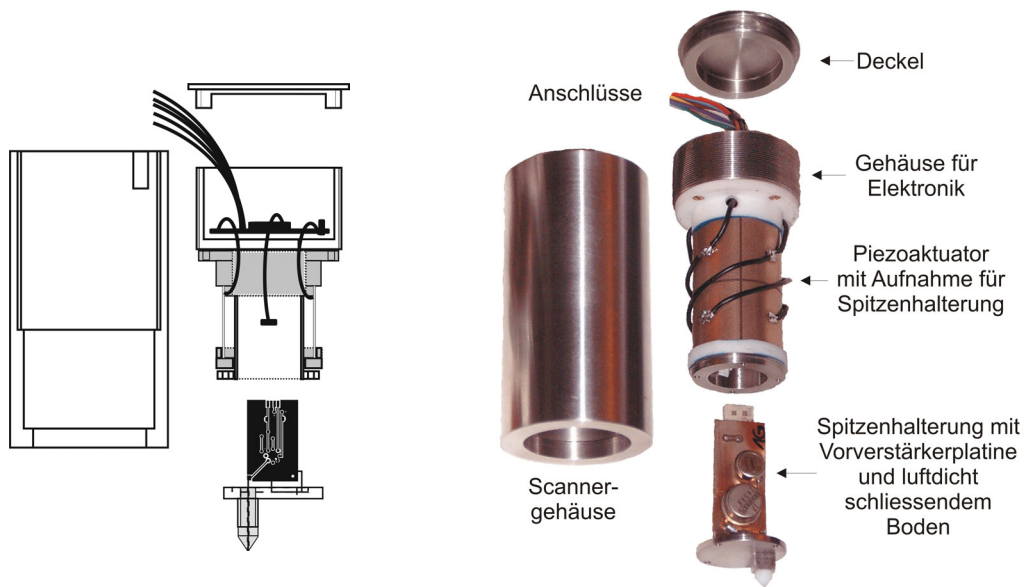


Abb. 3.2: Technische Zeichnung und Abbildung des selbst entwickelten Scanners mit spezieller Vorverstärkerplatine und 8 - Sektoren - Piezoelement.

Die Z - Richtung wird durch eine innen aufgebrachte Elektrode gesteuert. Je nachdem, ob positive oder negative Spannung an diese Elektrode angelegt wird, zieht sich diese zusammen oder dehnt sich aus. Das Piezoröhrchen wurde mit speziellem Epoxidharzklebstoff auf die dafür vorgesehene Halterung aus Makor (Glashandel Schröder) geklebt. Diese Halterung (in Abb. 3.2 hellgrau hinterlegt) wird von unten an das Elektronikgehäuse geschraubt. Die Vorverstärkerplatine mit Spitzenhalterung wird von unten an einer Edelstahlschirmung, die wie die Makorhalterung ebenfalls auf das Piezoröhrchen geklebt wurde, befestigt. Der gesamte Aufbau wird nun von oben in das Gehäuse geschraubt und mit einem Deckel verschlossen. Die unten abschließende Spitzenhalterung wird mittels eines Viton - Rings (THF Karlsruhe) abgedichtet.

Durch diesen Aufbau konnten sämtliche oben bereits aufgezählten Störeinflüsse eliminiert werden. Das Großsignalverhalten des Scanners wurde mit Hilfe eines lithografisch hergestellten Kalibrationsgitters in X - und Y - Richtung kalibriert

(Dr. Perez, IAP und Dipl.-Phys. Pfundtstein, LEM, Universität Karlsruhe, Abb. 3.3).

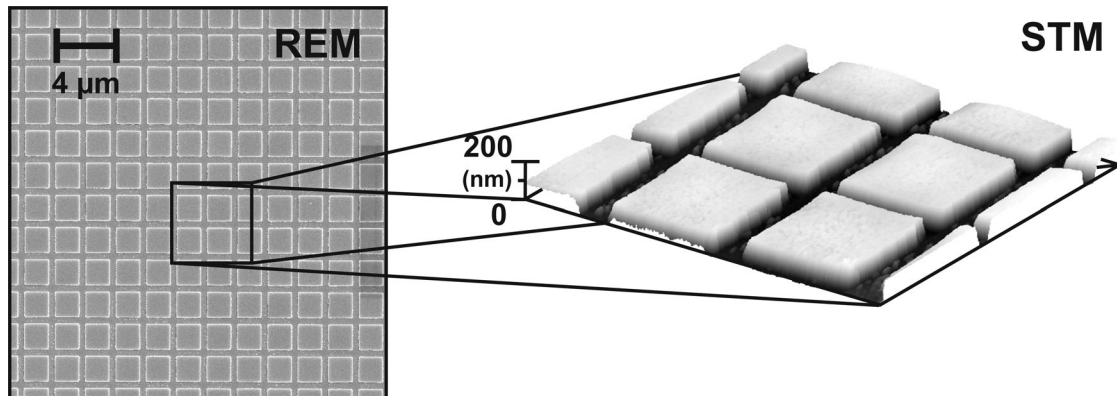


Abb. 3.3: Abbildung des selbst hergestellten Kalibrationsgitters durch REM und STM.

Während der STM - Versuche kann die Kalibration an atomar aufgelösten Bildern der Substratoberfläche kontrolliert werden, da der interatomare Abstand genau bekannt ist. Die Z - Richtung des Scanners wurde an den Stufenkanten der verwendeten Metalle oder Halbleiter, deren Höhe ebenfalls bekannt ist, kalibriert.

Um die Spitze während einer Messung nicht ungewollt mit dem Substrat in Kontakt zu bringen, ergibt sich folgende Überlegung zur Scanngeschwindigkeit:

Mit einer Bandbreite des PI - Reglers der STM - Spitze von 20 kHz, einem Tunnelabstand von ca. 0,2 nm und einer Atomhöhe von ca. 0,2 nm, kann die Spitze mit 4000 nm/s verfahren werden und die Messpunkte sind, theoretisch, einen Atomdurchmesser voneinander entfernt. Da die Software des STM

ungefähr 10 Messungen an einem Ort mittelt, um die Abbildungsqualität zu erhöhen, muss der eingestellten Auflösung  $n_{DPI}$  von 512 Messungen entsprechend 1000 nm/s abgezogen werden.

$$v_{MaxSpitze} = d_{Atom} \left( \frac{1 - (n_{DPI} n_{Messungen} t_{Mess})}{t_{Mess}} + n_{DPI} \right) \quad Gl.3-1$$

Daraus folgt eine maximale Spitzen - Geschwindigkeit von 3000 nm/s. Da Hin- und Rückweg der STM - Spitze berücksichtigt werden müssen, ergibt sich die maximale Scannfrequenz zu:

$$f_{Scan} = \frac{v_{MaxSpitze}}{2A_{Scan}} \quad Gl.3-2$$

Das bedeutet, um einen Bereich von 1500 nm zu scannen, muss die Scannfrequenz 1 Linie/s betragen, um die Spitze nicht mit dem Substrat in Kontakt zu bringen. Bei 150 nm Scannbereich können schon 10 Linien/s abgerastert werden.

### **3.3 Die Probenpräparation**

Eine saubere und gut präparierte Substratoberfläche mit wenig Defekten ist Voraussetzung, um unverfälscht die Eigenschaften zu untersuchender Nanostrukturen zu messen. Um definierte Bedingungen zu schaffen, die eine bessere Interpretation der Ergebnisse zulassen, kamen ausschließlich Einkristallobereflächen zum Einsatz.

Der Vergleich von einer mit Defekten und Korngrenzen durchzogenen polykristallinen Goldoberfläche zu einer im Vakuum präparierten Gold (111) –



Oberfläche ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die sehr viel billigeren, mit Korngrenzen durchzogenen Gold (111) – auf – Glas - Substrate werden weitläufig als Ersatz für die empfindlichen und teuren Gold – Einkristalle verwendet [72,73]. Der Einfluss von verschiedenen Kristallorientierungen am Rand der einzelnen Korngrenzen und Defekten verfälscht die zu messenden Signale [170].

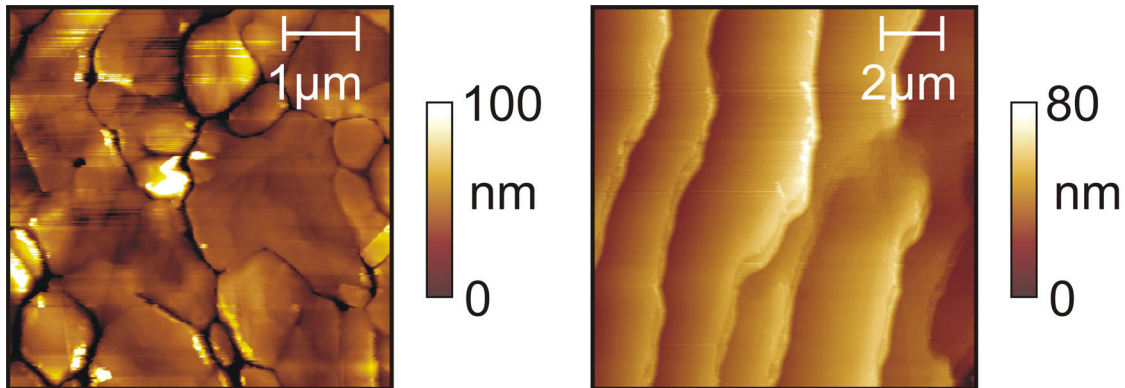


Abb. 3.4: Vergleich polykristalliner und monokristalliner Au (111) - Substratoberflächen.

Da kommerzielle Goldeinkristalle sehr teuer sind, müssen sie im Gegensatz zu den polykristallinen Substraten, welche großtechnisch hergestellt werden und von Natur aus billiger sind, entsprechend lange benutzt werden können. Um eine glatte Oberfläche zu erhalten und eventuelle, durch die Luft adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen [74], wurden die Kristalle vor jedem Versuch 3 Minuten bei  $\sim 700^\circ\text{C}$  getempert und unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt, bis sie in die Versuchszelle eingebaut werden konnten. Nach jedem Versuch wurden die Einkristalle für ca. 3 Minuten in Salpetersäure von Fremdmetallatomen befreit. Sie wurden über Nacht in Caro'scher Säure aufbewahrt, um organische Verunreinigung zu oxidieren. Um die Qualität der Kristalle durch eindiffundierende Fremdatome nicht zu verschlechtern, wurden sie in regelmäßigen Abständen in einer Ultra - Hoch - Vakuum - Kammer mit Argon gesputtert und gleichzeitig geheizt. Die Temperatur von  $500 - 600^\circ\text{C}$  bewirkt

eine starke Atombeweglichkeit im Metall, um das Ausheilen von Gitterdefekten bzw. Fremdatomdiffusion hin zur Oberfläche zu beschleunigen [75].

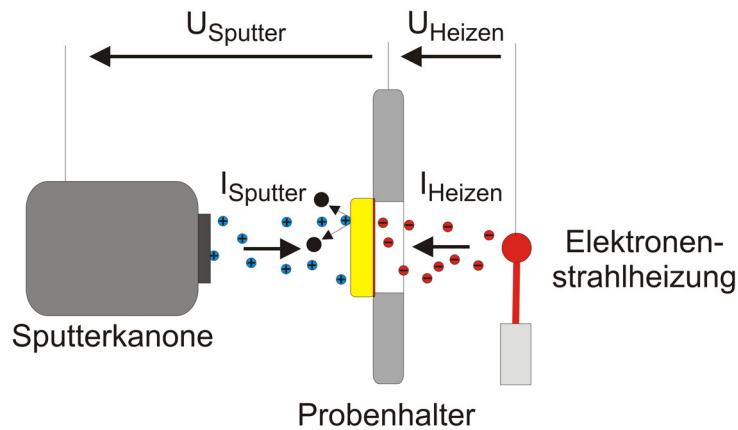


Abb. 3.5: Prinzip der Gold - Einkristallpräparation im UHV.

Hierfür wurde zwischen einer Argon - Ionen - Kanone und dem Einkristall eine Spannung von 800 V angelegt. Die emittierten Argon - Ionen werden auf dem Kristall beschleunigt und entfernen dort beim Aufschlagen Fremdatome. Durch das Anlegen einer Spannung von -900 V zwischen einer Wolframwendel, die mit 12 V und 6 A zum Glühen gebracht wird und dem Goldeinkristall werden aus der Wendel Elektronen emittiert und auf den Einkristall beschleunigt. Dieser Prozess führt in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und Temperatur des Heizwendels zu einer exakt einstellbaren Erwärmung des Kristalls, die mittels einem unter dem Kristall angebrachten Wolfram / Rhenium - Thermoelement gemessen und entsprechend gesteuert werden kann [76,77]. Der so durchgeführte Sputterprozess liefert nach 3 - 4 Tagen eine saubere Au (111) -Einkristalloberfläche mit über 1  $\mu\text{m}$  großen ausgedehnten Terrassen (Abb. 3.4).

Hochorientierter – pyrolitischer - Graphit (HOPG) besteht aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen in Schichten, deren einzelne Lagen

untereinander Van - der - Waals Bindungen eingehen (Schichtgitter). Die verwendeten HOPG - Proben der Orientierung (0001) mit einer Qualitätsgüte von ZYB, wurden von der Firma Advanced Ceramics (Cleveland, Ohio) bezogen. Um HOPG - Substrate vor jedem Versuch von Verunreinigungen zu befreien, wurde Tesafilm auf die Probe aufgeklebt und die obersten Atomlagen mechanisch abgezogen. So können reproduzierbare Oberflächeneigenschaften vor jedem Versuch hergestellt werden. Die HOPG - Oberflächen zeichnen sich durch mehrere  $\mu\text{m}^2$  große und atomar glatte Terrassen aus.

### **3.4 Die Spitzenpräparation**

Der Präparation der zweiten Elektrode wird im Regelfall nicht annähernd soviel Beachtung entgegengebracht wie den einkristallinen Substratoberflächen. Es herrscht die weitläufige Meinung vor, wenn eine Spitze scharfe Bilder macht, ist sie gut. Das mag zutreffend sein für kristallografische Untersuchungen, doch für elektrochemische bzw. spektroskopische Messungen muss die Spitze in einem definierten und reproduzierbaren Zustand sein, um Messungen überhaupt interpretieren und vergleichen zu können. Um Strukturen atomar abbilden zu können, wird im allgemeinen Wolfram als Spitzenmaterial eingesetzt [78,79]. Aufgrund seiner großen Härte ist es sehr einfach, scharfe Spitzen elektrochemisch zu ätzen. Durch das geringe Oxidationspotential von Wolfram sind diese Spitzen jedoch innerhalb weniger Sekundenbruchteile von einer Schicht Wolframoxid überzogen (siehe Kapitel 4.1), welches reproduzierbare elektrochemische Messungen verhindert.

Um einen möglichst großen Potentialbereich in elektrochemischen Messungen anwenden zu können, bleiben ausschließlich Platin und Gold als geeignete

Elektrodenmaterialien übrig. Durch seine katalytische Aktivität ist Platin besonders geeignet, um Reaktionen, bei denen Wasserstoff beteiligt ist, genauer zu untersuchen. Im Gegensatz dazu eignen sich Goldelektroden vorzugsweise für Experimente, bei denen die Wasserstoffentwicklung einen ungewünschten Nebeneffekt darstellt, wie z.B. die lokale Abscheidung von Kobalt - oder Nickel - Clustern oder die Spannungsspektroskopie im wässrigen Elektrolyten. Abgesehen von den elektrochemischen bzw. den abbildenden Eigenschaften einer Spitze, sind Kobalt oder Nickel sehr interessante Spitzen - Materialien, um zum einen Nanostrukturen lokal zu erzeugen und zum anderen deren magnetische Eigenschaften detaillierter zu untersuchen.

Alle hergestellten Spitzen wurden mit dem gleichen Aufbau (Abb. 3.6) geätzt [80,81]. Der Ätzaufbau besteht aus drei Elektroden: der Ätzelektrode in Form eines Platin - Ringes mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Drahtstärke von 0,25 mm, durch dessen Mitte die zu ätzende Elektrode geführt wird. Die Reinigungselektrode dient dazu, den Ring nach jedem Ätzvorgang elektrochemisch von Ätزرückständen zu befreien. Die Spitzenmaterialien hatten eine Reinheit von 99,9 % oder besser. Durch kurzes Eintauchen dieser Anordnung in die entsprechende Ätzlösung bildet sich im Inneren des Rings eine Lamelle aus. Das Anlegen einer Spannung zwischen Ring und zu ätzendem Draht führt dazu, dass der vom Ätzelektrolyt benetzte Bereich am Draht durchgetrennt wird. Aufgrund der starken Spannungsabhängigkeit des Ätzprozesses wurde diese im Raster - Elektronen - Mikroskop systematisch untersucht. Jedes Spitzenmaterial hat in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt, seiner Konzentration sowie des Ätzaufbaus eine für die geometrische Form der Spitze optimale Ätzspannung. Detaillierte Informationen hierzu sind in Kapitel 4.1 beschrieben.

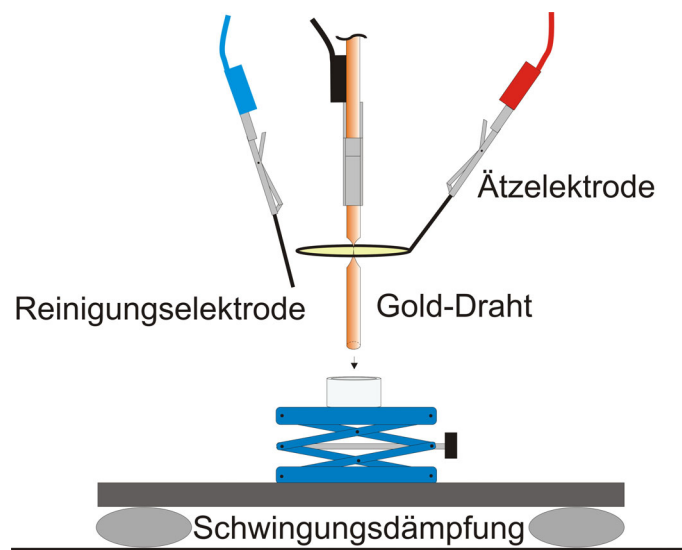


Abb. 3.6: Aufbau um elektrochemisch Spitzen zu ätzen.

Nach erfolgreichem Durchätzen des Drahtes fällt das untere Stück in eine Teflonhalterung und wird anschließend in heißem destilliertem Wasser von Ätzrückständen befreit. Der Prozess muss ohne Reißen der Lamelle erfolgen, da ein Erneuern der Lamelle während des Ätzens zu unreproduzierbaren Ergebnissen führt. Eine Ätzprozedur dauert, in Abhängigkeit vom verwendeten Material, etwa 3 – 8 Minuten. Die an der Ätzelektrode abgeschiedenen Ätzrückstände wurden nach jedem Ätzvorgang durch Anlegen einer Spannung von 2 V zwischen Ätz - und Reinigungselektrode, ebenfalls ein Platindraht, elektrochemisch entfernt, um definierte Ausgangsbedingungen zu schaffen. Zusätzlich wurde nach jedem 10ten Ätzprozess die Ringelektrode getempert, um die durch das Ätzen entstandene Rauigkeit der Oberfläche zu beseitigen.

Zur Verringerung der elektrochemischen Hintergrundströme der hergestellten Spitzen wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche mit Apiezon - Wachs isoliert. Zur Isolation wird ein kleines Stück Apiezon - Wachs auf einer mit einer seitlichen Nut versehenen, temperaturgeregelten Lötspitze aus Edelstahl

geschmolzen (Abb. 3.7). Anschließend wird die zu isolierende Spitze mittels eines Mikromanipulators unter Beobachtung im Lichtmikroskop langsam durch diese Nut hindurch geschoben, sodass das geschmolzene Wachs die Spitze benetzt. Während des Abkühlens reißt die Apiezonschicht aufgrund der Oberflächenspannung am Spitzenapex infolge des starken Krümmungsradius auf [82].

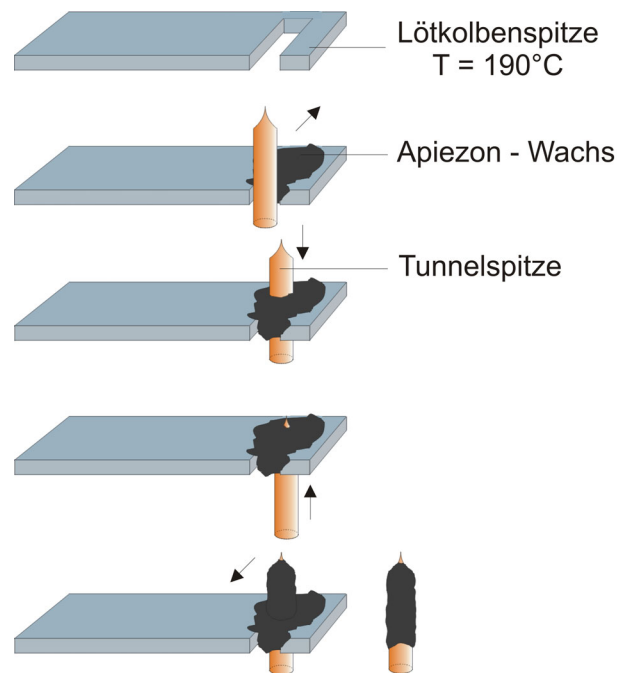


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Spitzenisolation mittels Apiezon - Wachs auf einer heißen temperaturgeregelten Lötspitze.

Um die Kontamination der so isolierten Spitze durch die aufgrund der Temperatur zersetzten Bestandteile des Apiezon - Wachses zu minimieren, sollte die Temperatur des LötKolbens den Arbeitsbereich des Wachses von bis zu 195° C nicht übersteigen. Durch dieses Verfahren konnte der Hintergrundstrom reproduzierbar auf maximal 100 pA begrenzt werden. REM - Untersuchungen, wie auch die spektroskopischen Untersuchungen, zeigten, dass die freie

Spitzenfläche derart präparierter Tunnelspitzen typischerweise im Bereich von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$  liegt.

### **3.5 Vorbereitung der elektrochemischen Messzelle**

Um einen neuen Standard der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu gewährleisten, erwiesen sich die kommerziell erhältlichen elektrochemischen STM - Zellen als ungeeignet. Mit einem Elektrolytvolumen von  $100 \mu\text{l}$  ist eine sauerstofffreie Arbeit unmöglich. Auch können die Abmessungen dieser Zellen nicht als infinitesimal bezüglich der Elektrodenabstände betrachtet werden, was zu einem Potentialunterschied innerhalb der Zelle führt [50]. Dies erzeugt ein Konzentrationsungleichgewicht der im Elektrolyt enthaltenen Ionen und ist schlecht reproduzierbar. Aus diesen Gründen wurde die im Folgenden genauer beschriebene elektrochemische STM - Zelle entwickelt.

#### 3.5.1 Aufbau der Messzelle

Die Zelle lässt sich im Wesentlichen in drei Teile gliedern. Der Glaskörper und alle anderen Teile wurden aus Quarzglas nach unseren Vorgaben von der technischen Glasbläserei Paris in Karlsruhe hergestellt. Die Zelle ist ungefähr 17 cm hoch und hat einen Durchmesser von 8 cm. Die Elektrodenanordnung wurde entsprechend dem allgemeinen Verständnis über den Aufbau elektrochemischer Zellen realisiert [50]. Die Gegenelektrode wurde mit möglichst großem Abstand zu den Arbeitselektroden unten an der Zelle mittels eines 10 - Normschliffflansches angebracht und über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Frite vom restlichen Elektrolyt getrennt, um die Kontamination des Elektrolyten mit

Reaktionsprodukten, die an der Gegenelektrode entstehen, zu verhindern. Das Potential der Arbeitselektroden wurde so nah wie möglich an der Arbeitsfläche von Spitze und Substrat mit Hilfe einer Lugginkapillare, die über einen 10 - Normschliffflansch das Innere der Zelle mit der Referenzelektrodenhalterung verbindet und oben an der Zelle angebracht ist, gemessen. Als Referenzelektroden kamen Standard – Calomel - und  $\text{Au} / \text{Au}_2\text{O}_3$  - Elektroden zum Einsatz [83]. Die Referenzelektroden wurden über ein Küken vom restlichen Elektrolyt getrennt, um eine Kontamination des Probenraumes zu vermeiden. Die Zelle verfügt über zwei zusätzliche 10 - Normschliffflansche, durch die zum einen eine Entgasfrite zur Entfernung des im Elektrolyt gelösten Sauerstoffs und zum anderen ein Gährspund zum Entweichen des durchgespülten Gases eingeführt werden kann. Während des Entgasens wird der Magnetrührer, auf dem die elektrochemische Zelle platziert ist, eingeschaltet, um eine möglichst schnelle Entgasung zu gewährleisten.

Das eigentliche Messinstrument, die *STM - Basis* mit Probenhalterung und Scanneraufnahme, wird von oben mittels eines 65 - Normschliffflansches, nach dem Montieren der Probe und der STM - Spitze im Scanner, auf den Glaskörper gesetzt. Die Basis ist komplett aus rostfreiem Edelstahl in der Werkstatt des Instituts für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik nach unseren Vorgaben entwickelt und gefertigt worden. Sie verfügt in der Mitte über eine Scanneraufnahme, die das Ende des Scanners ca. 18 mm oberhalb der Mitte der Probe zentriert. Der Scanner wird über einen Federmechanismus gegen Verrutschen gesichert.

Weiterhin kann mittels Feingewindeschrauben eine grobe Annäherung der Spitze an die Probe erfolgen. Eine der Justageschrauben ist mit einem Steppermotor verbunden, der von der Controller - Elektronik des STM gesteuert wird, um die



Probe anzunähern. Die Durchführung der Arbeitselektrodenverbindung ist, wie alle anderen Öffnungen, mit Dichtringen luftdicht verschlossen.

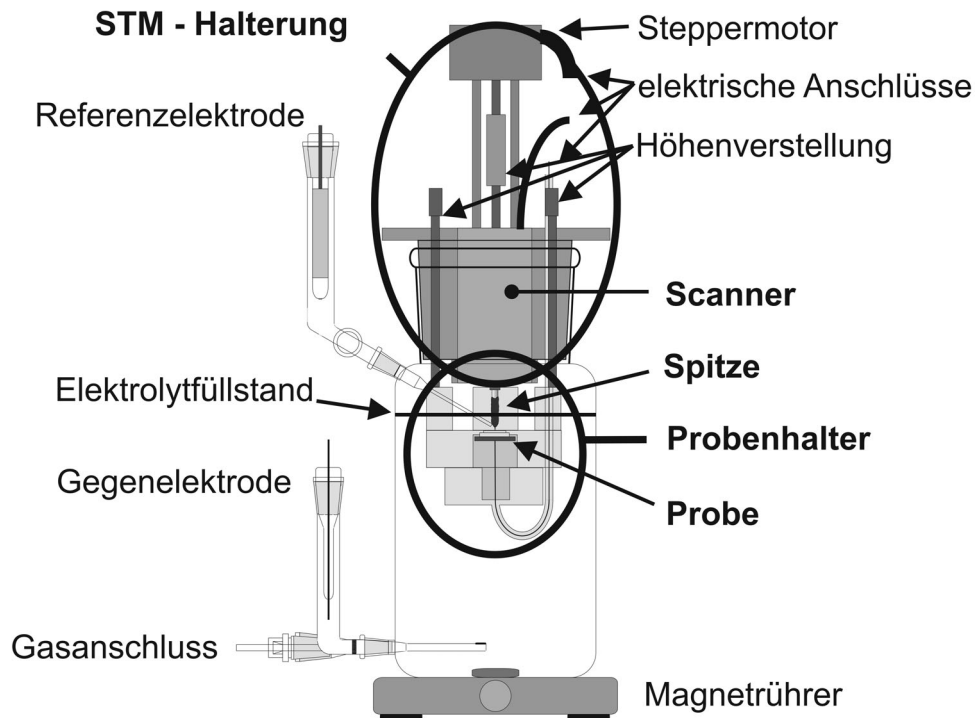


Abb. 3.8: Neu entwickelte elektrochemische STM – Messzelle.

Der benutzte Probenhalter ist komplett aus säurebeständigem Teflon ebenfalls in der Werkstatt des Instituts für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik hergestellt worden. Über einen Feder - und Schraubmechanismus wird die Probe von unten nach oben an den Probenhalter gedrückt, um mit Hilfe eines Dichtrings einen Teil ihrer Oberfläche unterhalb der Spitze für Experimente zugänglich zu machen. Die Größe des Probenausschnittes konnte durch verschiedene Oberteile im Bereich von 2 mm – 10 mm Durchmesser frei variiert werden. Die Kontaktierung metallischer Proben wird über ein Edelstahlplättchen, auf dem die Kristalle gegen die Zellöffnung gedrückt werden und an dem eine Kupferelektrode mit Teflummantelung angebracht ist, nach außen geführt.

Nachdem beide Elektroden präpariert waren, wurden sie in die entsprechenden Halterungen, STM - Spitze in Scanner und Probe in den Probenhalter, montiert. Anschließend wurde der Teflonhalter über einen Bajonettverschluss mit drei Feingewindeschrauben der STM - Basis verbunden. Danach konnte der Scanner eingeführt und befestigt werden. Eine grobe Annäherung mittels eines Lichtmikroskops verkürzte die Wartezeit bei der elektronischen Annäherung des STMs. Fertig montiert wurde der gesamte Aufbau auf die elektrochemische Zelle gesetzt. Die komplett montierte Zelle wurde dann in die schall- und schwingungsisolierende Box gestellt. Erst nachdem die Elektroden angeschlossen waren, um die Potentialkontrolle über die Elektroden zu gewährleisten, wurde die Zelle mit entsprechender Menge Elektrolyt befüllt.

Vor den unterschiedlichen Messungen wurde der Elektrolyt mit Argon oder Stickstoff gespült, seine Sauerstoffkonzentration mit Hilfe von zyklischen Voltamogrammen festgestellt und bei Bedarf weiter entgast. Die Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte ist bei der Beschreibung des jeweiligen Experiments genauer erläutert.

#### 3.5.2 Reinheit

Die Reinheit der elektrochemischen Untersuchungsumgebung ist ein viel diskutierter Sachverhalt. Unter Verwendung reiner Chemikalien und dreifach destillierten Wassers zur Herstellung der Elektrolyten können Reinheitsbedingungen realisiert werden, die denen einer Ultra - Hoch - Vakuumkammer bei  $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  mbar entsprechen [84]. Das verwendete Wasser hat einen spezifischen Widerstand von 18,2 M $\Omega$ cm [85]. Die Reinheit der verwendeten Chemikalien ist im Anhang aufgelistet. Alle im Elektrolyt verwendeten Bauteile (Zelle, Elektroden, Probenhalter und Dichtungsringe), sowie verwendete Gefäße

wurden über Nacht in Caro'scher Säure gereinigt und vor jedem Versuchsaufbau mit Reinstwasser gründlich gespült und anschließend in Reinstwasser gekocht [86]. Eine so aufgebaute elektrochemische Zelle genügt höchsten Ansprüchen in der Elektrochemie und lässt es zu, Messungen zu reproduzieren, die bisher nur ohne STM gelungen sind. Unbedingt notwendig hierfür ist die Beseitigung des gelösten Sauerstoffs im Elektrolyt. Durch die Möglichkeit, den gesamten Aufbau unter Potentialkontrolle ca. 1,5 Stunden zu entgasen und durch Spülen mit Argon tagelang sauerstofffrei zu halten, konnte ein neuer Standard für elektrochemische STM - Untersuchungen realisiert werden, der im Ultra - Hoch - Vakuum vergleichbar mit dem Restdruck einer Anlage ist. Bei der zyklischen Voltametrie, durchgeführt mit sauerstoffhaltigem Elektrolyt, kann man unterhalb von 240 mV einen Stromfluss beobachten, der durch die Sauerstoffreduktion hervorgerufen wird. Die Höhe dieses Stroms hängt von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs ab.

Abb. 3.9 A zeigt den Sauerstoffgehalt während der Spülung des Elektrolyten mit Stickstoff, aufgenommen mittels eines Sauerstoffsensors des Typs 3600 der Firma Orbisphere GmbH (Giesen). Hierzu wurde ein spezieller Flansch an die elektrochemische Zelle angebracht, der über einen Teflonadapter den Sauerstoffsensor aufnimmt. Er ermöglicht Messungen bis zu einem Sauerstoffgehalt von 0,1 ppb. Dies entspricht ungefähr 0,002 % eines mit Luft gesättigten Elektrolyten.

Die schwarze Kurve A zeigt die Entfernung des gelösten Sauerstoffs. Nach ca. 100 Minuten ist die Konzentration unter den messbaren Wert abgefallen. Nach dem Entfernen des Gährspunds nimmt die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten innerhalb von 20 Minuten auf den ursprünglichen Wert zu (grau Kurve A).

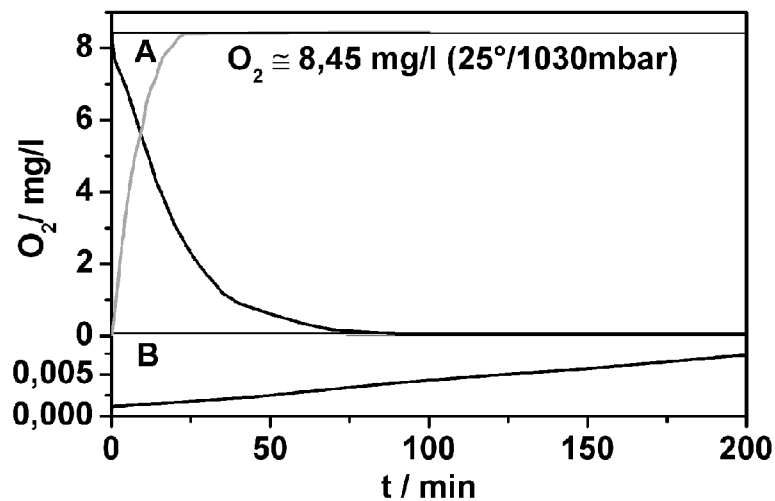


Abb. 3.9: Sauerstoffkonzentrationsverläufe während der Spülung mit Stickstoff (schwarze Kurve A), nach dem Entfernen des Gährspunds (graue Kurve A) und während einer Messung, jedoch ohne zusätzlichem Spülen mit Argon (Kurve B).

Da das Spülen des Elektrolyten mit Gas in der STM - Zelle aufgrund der Blasen mit Störungen im Tunnelstrom verbunden ist, muss die Gaszufuhr der Entgasfrite während der Messungen abgestellt werden. Die Sauerstoffzunahme einer geschlossenen Zelle ist in Kurve B gegeben. Durch Spülen der Zelle oberhalb des Elektrolyten mit Argon kann, durch leichten Überdruck in der Zelle, die Zunahme des Sauerstoffes bei abgestellter Entgasung weiter verringert werden.

Ein zyklisches Voltammogramm im System Au (111) / 20 mM HClO<sub>4</sub> -haltigem Elektrolyten mit 10 mV/s Vorschubgeschwindigkeit und einer Stromdichte im Potentialbereich von - 100 mV bis 100 mV um 0,35  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  entspricht einer Sauerstoffkonzentration, die mittels des Sensors nicht mehr gemessen werden kann und in herkömmlichen STM – Zellen ohne STM üblich ist [87]. Die zyklische Voltametrie bietet somit die günstigere und genauere Methode zur Feststellung des Sauerstoffgehalts, bevor ein Experiment begonnen werden kann.

### 3.6 Messverfahren im EC - STM

Das elektrochemische STM bietet die Möglichkeit, erzeugte Strukturen sofort nach der Abscheidung unter stabilen Bedingungen zu charakterisieren. So ist kein Proben transfer notwendig, der eventuell eine Modifikation der Struktur zur Folge hat. Zur Untersuchung der Nanostrukturen auf atomarem Maßstab mittels des STM stehen im Folgenden beschriebene Untersuchungsmethoden zur Verfügung.

Die klassische Messmethode der Elektrochemie, die zyklische Voltametrie, beruht auf dem Variieren der Arbeitselektrodenpotentiale und Messen des fließenden Stroms, um Aussagen über Abscheidungs - oder Auflösungs - Reaktionen verschiedener Spezies treffen zu können [39,47]. Informationen über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht oder eventuell angelagerter Moleküle, die an die Nanostruktur in den Elektrolyt hinein anschließt, können mittels der Distance - Tunneling - Spectroscopy gemessen werden [52,88].

Ferner können durch Voltage - Tunneling - Spectroscopy mit schneller Variation des Spitzenpotentials, kurz oberhalb oder direkt an der Nanostruktur, ihre elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden [11].

Zunächst ein Überblick über die in der elektrochemischen Zelle fließenden Ströme (Abb. 2.1). Um die Elektrodenpotentiale aufrecht zu erhalten, fließen durch die im Elektrolyt befindlichen Oberflächen der Elektroden die elektrochemischen Ströme  $I_{\text{Spitze,EC}}$  und  $I_{\text{WE,EC}}$ .

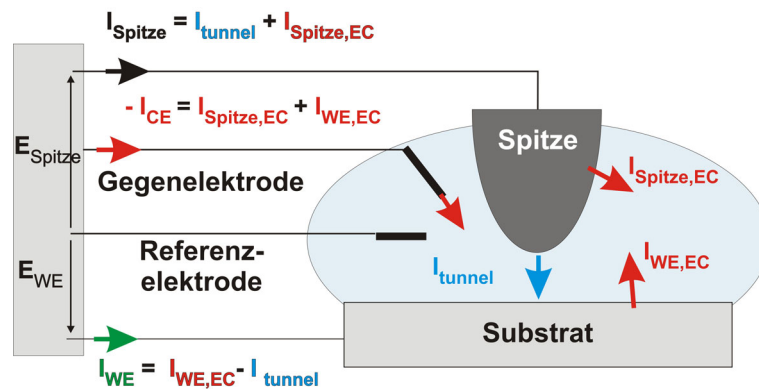


Abb. 3.10: Prinzip fließender Ströme in der elektrochemischen Zelle.

Sie werden von der Gegenelektrode bereitgestellt und vom Bipotentiostat geregelt. Hinzu addiert sich der Tunnelstrom  $I_{\text{tunnel}}$ , welcher über die STM - Elektronik gesteuert wird [50].

### 3.6.1 Die zyklische Voltametrie (CV)

Für das Verständnis der nachfolgend beschriebenen Verfahren soll an dieser Stelle kurz auf die klassische zyklische Voltametrie eingegangen werden. Elektrochemische Reaktionen laufen in Abhängigkeit des angelegten Elektrodenpotentials ab. Ein Elektroden / Elektrolyt - System kann also durch Variieren des Elektrodenpotentials und Aufzeichnen des Elektrodenstroms charakterisiert werden, wobei die gemessenen Stromdichten Aufschluss über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche geben. Wird ein genau definierter Elektrolyt unter quasi - stationären Bedingungen (niedrige Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $|dE/dt|$ ) verwendet, können die Gleichgewichtspotentiale aus dem zyklischen Voltammogramm (CV) bestimmt werden. Lorenz et al. konnte so die Theorie der nieder - dimensionalen Systeme entwickeln [35].

Der gemessene Strom in einem CV variiert mit der Fläche der Elektrode und der Vorschubgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials, da die differentielle Doppelschichtkapazität  $C_d$  gemäß (Gl.3-3) umgeladen wird.

$$i_c = \frac{dQ(E_{WE})}{dt} = \frac{\delta Q}{\delta E_{WE}} \cdot \frac{dE_{WE}}{dt} = C_d \frac{dE_{WE}}{dt} \quad \text{Gl.3-3}$$

Der Bereich in dem kein Faradaystrom vorhanden ist, wird dementsprechend als Doppelschichtbereich bezeichnet. Fließt an der Elektrode kein Faradaystrom, kann die differentielle Doppelschichtkapazität  $C_d$  somit aus der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $dE_{WE} / dt$  und dem gemessenen konstanten Strom  $i_c$  bestimmt werden. Aufgrund der positiven und negativen Vorschubgeschwindigkeiten im CV weist der Stromverlauf im Doppelschichtbereich eine Hysterese auf. Anhand der dargestellten Beziehung und typischer Doppelschichtkapazitäten für atomar glatte Oberflächen von  $5 - 50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  ist ersichtlich, dass bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten  $|dE_{WE} / dt| > 1 \text{Vs}^{-1}$  der Umladestrom  $i_c$  in der Größenordnung von Faradayströmen ( $5 - 50 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) liegt.

### 3.6.2 Die Distanz – Tunnel – Spektroskopie (DTS)

Verändert man bei konstant gehaltenen Elektrodenpotentialen den Abstand der Spitze zur Substratoberfläche, kann man den in Abhängigkeit vom Abstand fließenden Tunnelstrom aufnehmen, um daraus eine absolute Höheninformation zu gewinnen und die Helmholtz - Doppelschicht abzubilden [52,88].

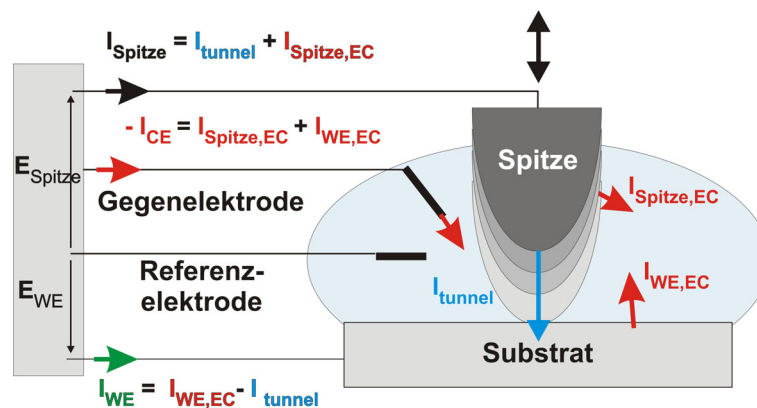


Abb. 3.11: Prinzip der Distanz – Tunnel – Spektroskopie (DTS).

Unter UHV - Bedingungen wurde, wie auch theoretisch belegt ist [89], eine exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms gemessen [90]. Will man die exponentielle Abhängigkeit in das elektrochemische Umfeld übertragen, muss berücksichtigt werden, dass die Austrittsarbeit für Elektronen aus der elektronenleitenden Oberfläche durch die an die Oberfläche anschließende flüssige Phase reduziert ist. Ferner kann die Lücke zwischen Spitze und Substratoberfläche nicht als zustandsfrei angenommen werden [91]. Wie in der Dissertation von Martin Hugelmann gezeigt [52], ist dadurch die Abstandsabhängigkeit des gemessenen Spitzenstroms durch die Atome und Moleküle bestimmt, die in der Lücke zwischen Spitze und Oberfläche Platz finden.

### 3.6.3 Die Kontakt – Spektroskopie (CS)

Wird die Spitze mit dem Substrat in Kontakt gebracht, können die einzelnen atomaren Leitfähigkeitskanäle genauer untersucht werden [92,93,94]. Hierbei berührt die Spitze die zu untersuchende Oberfläche und bei anschließendem langsamen Zurückziehen der Spitze bildet sich ein atomarer Kontakt aus. In Verbindung mit Spannungs - Tunnel - Spektroskopischen Messungen (siehe



3.6.4) können so die Wechselstromeigenschaften der einzelnen Leitfähigkeitskanäle untersucht werden [52].

### 3.6.4 Die Spannungs – Tunnel – Spektroskopie (VTS)

Um nähere Informationen über die elektrischen Eigenschaften einer Struktur zu bekommen, müssen ihre elektronischen Zustände genauer untersucht werden. Hierfür eignet sich die STM - Spitze besonders gut, da sie als einziges Messinstrument die gewünschten Strukturen in atomaren Maßstäben auflösen kann.

Bei der Spannungs - Tunnel - Spektroskopie wird der Abstand der Spitze zum Substrat konstant gehalten und das Potential einer Arbeitselektrode schnell verändert. Das Verfahren eines Potentials führt zu einem Tunnelstrom, dessen Höhe von der variierten Lage der energetischen Niveaus von Spitze und Substrat abhängig ist.

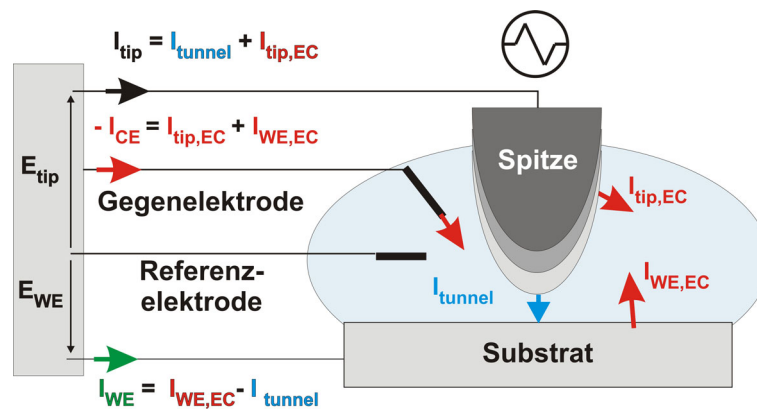


Abb. 3.12: Prinzip der Spannungs – Tunnel – Spektroskopie (VTS).

Hieraus können Rückschlüsse auf den inneren Aufbau der Struktur getroffen werden. Dieses Prinzip kommt im UHV sehr häufig zur Anwendung [11,95].

Ändert sich jedoch das Potential einer Arbeitselektrode, so ändert sich auch ihr elektrochemischer Hintergrundstrom. Da sich der elektrochemische Strom direkt proportional zur Oberflächengröße ändert, führt eine Potentialänderung am Substrat zu kapazitiven Hintergrundströmen, die größer sind als der zu messende Tunnelstrom. Weiterhin würde, ändert man das Substratpotential, Abscheidung oder Auflösung der im Elektrolyt enthaltenen Metallionen stattfinden und die zu untersuchende Nanostruktur somit zerstört werden. Aus diesem Grund ändert man das Potential der STM - Spitze, bei der die kapazitiven Hintergrundströme in der Größenordnung des Tunnelstroms sind.

### **3.7 Präparative Nanotechnologie im elektrochemischen Umfeld**

In den letzten 15 Jahren wurde eine Vielzahl strukturbildender Verfahren mit dem elektrochemischen STM entwickelt. Ein kurzer Überblick über die verschiedenen Verfahren, die es zulassen mehrere Strukturen hintereinander zu erzeugen und diese zu charakterisieren, ist in historischer Reihenfolge im Folgendem gegeben.

#### 3.7.1 Die Potential – induzierte Methode nach Penner

Durch Variieren des Spitzenpotentials konnte Penner et al. 1992 als erster im elektrochemischen Umfeld Strukturierungseffekte ausnutzen [96,97].

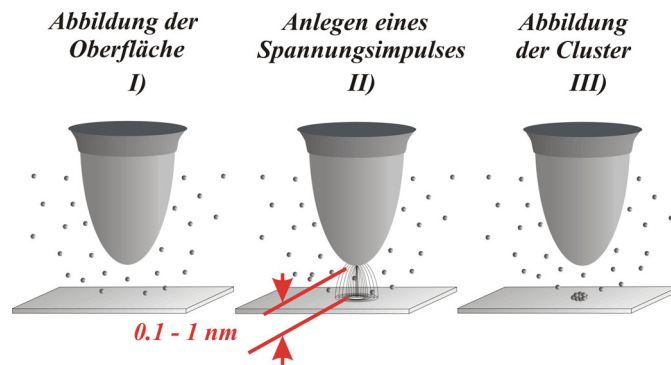


Abb. 3.13: Prinzip zum Ausnutzen hoher Feldeffekte nach Penner.

Durch kurze starke Potentialunterschiede werden aufgrund der Feldstärkeüberhöhung Defekte auf der Substratoberfläche unterhalb der Spitze erzeugt. Bei entsprechend gewählten Übersättigungsbedingungen können diese Defekte als Nukleationszentren wirken und durch weiteres Aufwachsen metallische Nanostrukturen abgeschieden werden.

### 3.7.2 Die Spitzen - induzierte Methode nach Kolb

Bei der Spitzen - induzierten Methode, die 1995 von Kolb entwickelt wurde, wird die Spitze durch einen kathodischen Potentialsprung mit Metallatomen beladen. Danach wird die beladene Spitze an die Substratoberfläche angenähert bis eine Deponierung des auf der Spitze geladenen Materials auf der Unterlage erfolgt. Durch ein energetisch günstiger eingestelltes Substratpotential kommt es zu einem „Sprung“ der vorabgeschiedenen Metallatome von der Spitze zur Substratoberfläche und der Ausbildung eines sogenannten „Jump - to - Contact“ (Abb. 3.14) [98]. Dieses Phänomen ist jedoch nur bei Systemen mit starker Substrat - Metallatom - Wechselwirkung bzw. in UPD - Systemen zu beobachten. Dadurch können nur bestimmte Systeme zur Cluster - Herstellung genutzt werden [99,100].

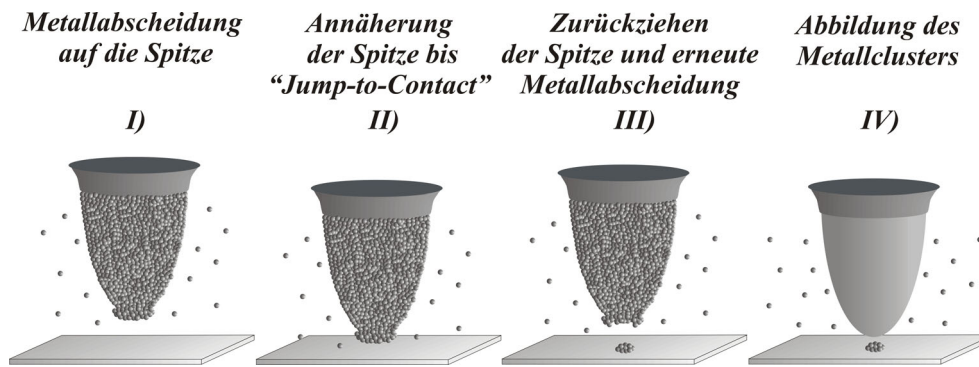


Abb. 3.14: Prinzip der Spitzen - induzierten Methode nach Kolb.

Durch die starke Wechselwirkung ist die Wahrscheinlichkeit der Legierungsbildung in diesem System höher im Vergleich zu Systemen mit schwacher Wechselwirkung [101,102]. Die Größe des erzeugten Metall - Clusters kann, bedingt durch die Stärke der Annäherung der Spitze an die Substratoberfläche, variiert werden. Eine selektive Steuerung der Höhe oder des Durchmessers der erzeugten Metall - Cluster ist nicht unbegrenzt möglich [102,103]. Die Beladung der Spitze vor der Annäherung mit Metall verhindert die Zerstörung der ursprünglichen Spitzenform, wodurch eine anschließende Abbildung der hergestellten Strukturen in unveränderter Qualität möglich ist. Mit dieser Methode wurden auf einer Goldoberfläche von  $1 \mu\text{m}^2$  bis zu  $10^4$  Kupfer - Cluster abgesetzt [104].

### 3.7.3 Die Spitzen - induzierte Methode nach Pöttschke

Durch Anlegen eines Spannungspulses an die Spitze wird eine durch Länge und Überspannung bestimmte Menge des entsprechenden Metalls auf die Spitze vorabgeschieden. Im zweiten Schritt wird durch Ändern des Spitzenpotentials das Metall von der Spitze aufgelöst. Dies führt zu einer lokalen Übersättigung unter der STM - Spitze, resultierend in einer lokalen Verschiebung des

Nernst'schen Gleichgewichtspotentials, welches zu Nukleation und Wachstum eines 0D Metall - Clusters direkt unterhalb der STM - Spitze führt.

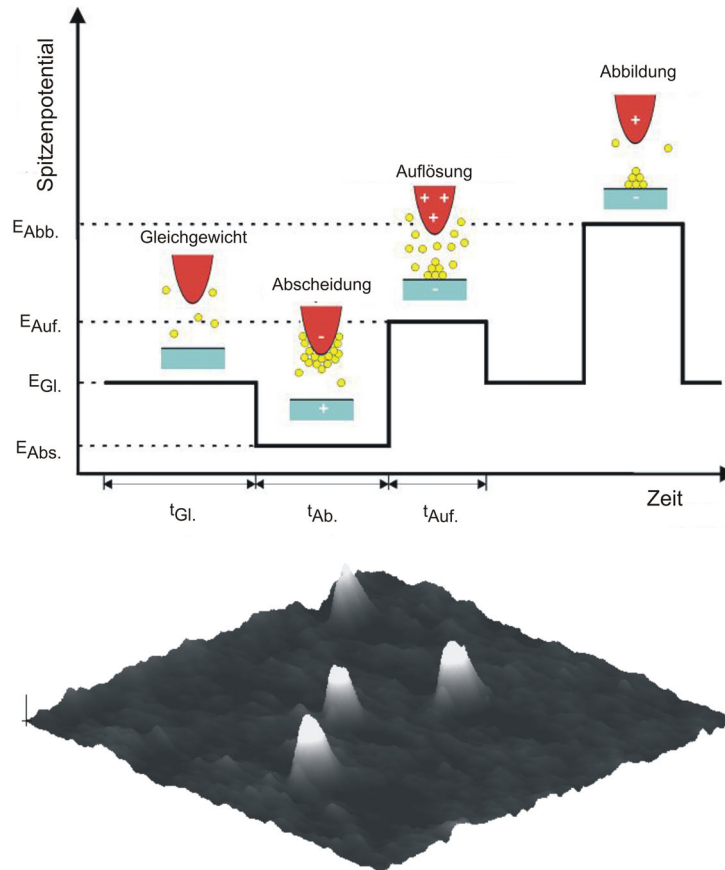


Abb. 3.15: Infolge einer durchtrittskontrollierten Übersättigung unterhalb der Spitze hergestellte 0D Blei - Cluster auf Silizium und die verwendete Potentialroutine [105,107].

Mit dieser Methode gelang es Lorenz, Pötzschke et al. erstmalig 1997, in Systemen mit schwacher Wechselwirkung lokal Nanostrukturen herzustellen. Als Modellsysteme dienten HOPG (0001) /  $Ag^+$ , HOPG (0001) /  $Cu^{2+}$  und n-Si (111):H /  $Pb^{2+}$  [35,106,107,108]. Durch die gewählte Potentialroutine (Abb. 3.15) wird zunächst das zu deponierende Metall auf der Spitze abgeschieden. Anschließend werden durch Auflösen des Metalls von der Spitze,

aufgrund der Dünnschicht - Geometrie von Spitze und Platte im Tunnelabstand von 0,2 - 0,3 nm, offenbar durchtrittskontrollierte Übersättigungsbedingungen geschaffen, die zu Nukleation und Wachstum von 0D Metall - Clustern mit wenigen Nanometern Durchmesser auf der Substratoberfläche direkt unterhalb der Spitze führen (Abb. 3.15).

#### 3.7.4 Die Spitzen - induzierte Methode nach Schindler

Um die Modifikation der abgeschiedenen Cluster aufgrund der hohen Feldstärke, hervorgerufen durch den geringen Tunnelabstand, zu vermeiden, entwickelten Schindler et al. die diffusionskontrollierte Abscheidung mit einigen Nanometern Abstand zwischen Spitze und Substrat während der Abscheideroutine [109].

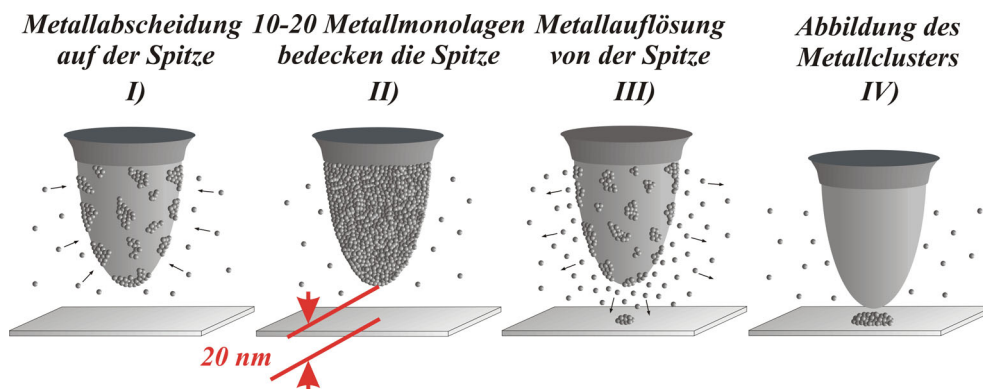


Abb. 3.16: Prinzip der rein elektrochemischen Methode nach Schindler.

Mittels dieser im Folgenden genauer beschriebenen Technik können beliebige Systeme zur Strukturierung genutzt werden. Durchmesser und Höhe der Cluster können aktiv gesteuert werden. Dieses Verfahren wurde in folgenden Systemen erfolgreich angewendet: Au (111) /  $\text{Co}^{2+}$ , Au (111) /  $\text{Ni}^{2+}$ , HOPG (0001) /  $\text{Ni}^{2+}$  und n:Si (111):H /  $\text{Pb}^{2+}$ .

Die in Kapitel 4 behandelten Nanostrukturen wurden alle mit dieser Methode erzeugt. Der Spitzenabstand während der lokalen Metallabscheidung stellt einen wichtigen Parameter dar, dessen Änderung zu einer Änderung der Reaktionsparameter führt.

Über verschiedene Parameter lassen sich Höhe und Durchmesser der erzeugten Cluster variieren. Bei potentialkontrollierter Abscheidung mit mehreren Nanometern Abstand verringert sich der Durchmesser der Cluster je weiter die Spitze vom Substrat entfernt ist, da der Bereich, in dem die Potentialverschiebung wirksam ist, kleiner wird (Abb. 3.17).

Einflussparameter auf die Größe der abgeschiedenen 0D Metall - Cluster:

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

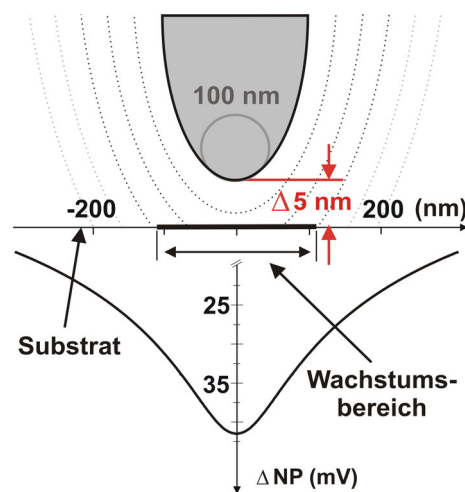


Abb. 3.17: Schematische Darstellung der lokalen Verschiebung des Nernstpotentials infolge lokaler Übersättigung. Mit größerer Entfernung von der Spitze nimmt die Konzentration der Kationen ab. Dadurch ist die Verschiebung des Nernstpotentials  $\Delta NP$  an der Substratoberfläche unterhalb der Spitze am größten [110].

Ein weiterer Parameter, der den Radius der erzeugten Strukturen bestimmt, ist der Durchmesser der verwendeten STM - Spitze. Je kleiner der Durchmesser, desto kleiner werden die erzeugten Nanostrukturen. Die dritte Möglichkeit den Durchmesser zu variieren, ist die Einstellung des Substratpotentials, um den Bereich der wirksamen Potentialverschiebung auf die gewünschte Größe anzupassen (Abb. 3.17).

Die Höhe der Nanostrukturen wird einerseits durch die an der Spitze vorabgeschiedene Menge an Metall und andererseits durch die Höhe des Auflösestroms von der Spitze bestimmt. Je schneller und je mehr Metall von der Spitze aufgelöst wird, desto stärker ist die Übersättigung, resultierend in längerem und somit höherem Wachstum der erzeugten Cluster (Abb. 3.17) [110,111].

Das Verfahren kann angewandt werden, um ausgedehnte Strukturen zu erzeugen. Dabei stehen zwei Vorgehensweisen zur Verfügung. Um beispielsweise einen Nanodraht herzustellen, können einzelne 0D Metall - Cluster in einer Linie deponiert und anschließend, durch Erhöhung der Übersättigung zu einem 1D Metall - Draht zusammengewachsen werden (Abb. 3.18 Bild 1).

Eine andere Möglichkeit bietet das „direkte Schreiben“, bei dem die Spitze während der Abscheidung definiert bewegt wird, um somit eine korngrenzenfreie ausgedehnte Struktur herzustellen (Abb. 3.18 Bild 2).

Um dieses Verfahren zur Herstellung von 1D Nanostrukturen anwenden zu können, bedarf es einer Übereinstimmung der Triggersignale von kleiner 5 ms, da der Abscheideprozess maximal 100 ms lang ist. Diese Voraussetzungen sind bei kommerziell erhältlichen elektrochemischen STM nicht gegeben. Durch die elektrochemische defektfreie Abscheidung der 0D Metall - Cluster und 1D



Drähte ist dieses Verfahren für eine Vielzahl unterschiedlicher Metall / Substrat-Systeme geeignet.

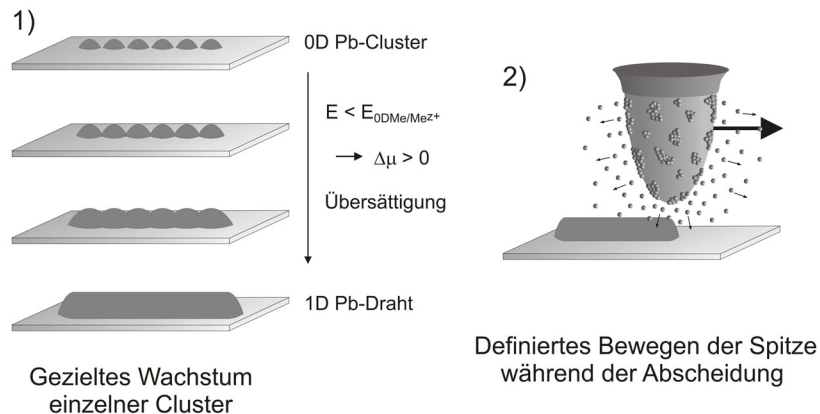


Abb. 3.18: Möglichkeiten ausgedehnte Strukturen mit Hilfe der elektrochemischen Methode nach Pötzschke oder Schindler herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit Nanostrukturen zu erzeugen, stellt das Ausnutzen der lokalen Verschiebung des konzentrationsabhängigen Nernst'schen Gleichgewichtspotentials in positiver Richtung dar. Durch positive Polarisierung der Spitze werden die im näheren Umfeld befindlichen Metallionen verdrängt und das darunter liegende Substrat löst sich langsam auf [112,113].

Im Prinzip stellt dieses Verfahren die Umkehr des Abscheidvorgangs dar. Es werden durch Untersättigung um die Spitze Bedingungen geschaffen, die zur Auflösung von Strukturen genutzt werden können. Um einen Einfluss dieses Effektes bei Messungen an diesen Strukturen ausschließen zu können, muss der Potentialunterschied zwischen Spitze und Substrat so gering wie möglich sein.

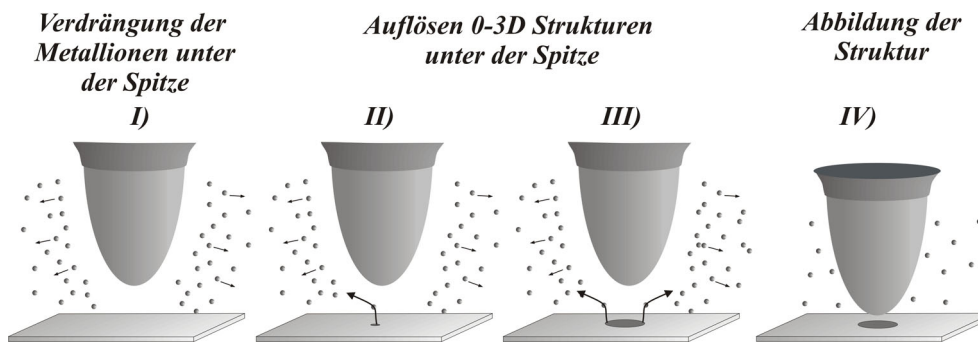


Abb. 3.19: Prinzip der Spitzen - potential - induzierten elektrochemischen Methode zur Auflösung von Nanostrukturen oder Substratmaterial.

Matsumoto nutzt diese Technik, um mit Hilfe eines durch die Spitze hervorgerufenen lokalen Oxidationsprozesses auf Titan einen Einzel - Elektronen - Transistor herzustellen, der bei Raumtemperatur quantisiertes Schaltverhalten zeigt [23].

### 3.7.5 Aktivieren der Oberflächen

Diese Methode wird genutzt, um durch Oxidation oder Anlagern von selbst - anordnenden Monoschichten inaktiv gemachte Oberflächen lokal zu aktivieren bzw. bei entsprechend eingestelltem Substratpotential eine elektrochemische Abscheidung zu initiieren.

Die Aktivierung geschieht durch das Zerstören der inhibierenden Schicht durch mechanischen Kontakt von Spitze und Substrat. Bei der Strukturierung von, durch Oxide inaktiv gemachten, Oberflächen ist eine Zerstörung der Spitze nicht zu vermeiden [114,115], wohingegen die Strukturierung von selbst - anordnenden Monoschichten im Tunnelmodus des STM geschehen kann und

somit eine Zerstörung der Spitze vermieden wird. Diese Technik eignet sich, um ausgedehnte Strukturen direkt zu schreiben [32,116].

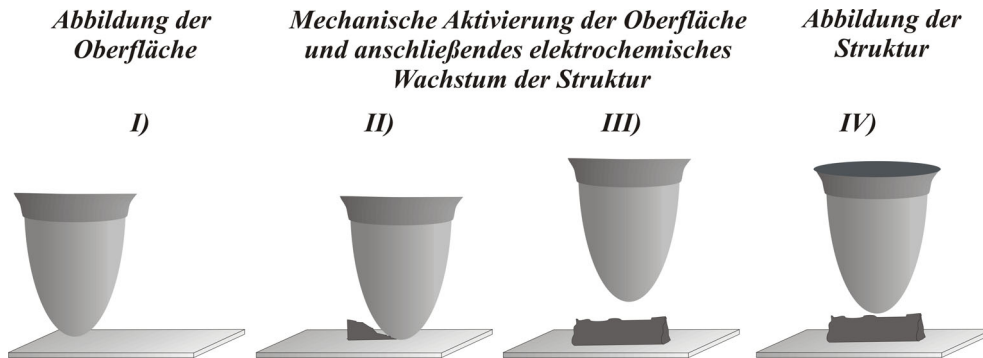


Abb. 3.20: Aktivieren der inhibierenden Oberfläche mit Hilfe der STM - Spitze.



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Tunnelspitzenpräparation im UHV

Im elektrochemischen STM hängt der Informationsgehalt der während einer Messung erhaltenen Daten entscheidend von der Qualität der benutzten STM - Spitze ab. Da die STM - Spitze in der Größenordnung der abzubildenden Nanostrukturen ist, werden die im elektrochemischen STM aufgenommenen Abmessungen verfälscht wiedergegeben. Eine kleinere Nanostruktur bildet praktisch die Oberfläche der größeren STM - Spitze ab.

Je größer eine STM - Spitze ist, desto größer ist ihr aktiver Tunnelbereich  $A_1$  und somit ihr Abstand  $z_1$  von der Substratoberfläche. Trifft diese Spitze während des Scannens auf eine Nanostruktur, existiert kurzzeitig ein vergrößerter Tunnelbereich  $A_2$  und die Spitze wird, aufgrund des erhöhten Stroms, zurückgezogen ( $z_2$ ). Dies führt zu einer Verbreiterung der Darstellung im STM, Faltung genannt.

$$\text{Aus } \frac{I}{A} \sim \exp(-\sqrt{\Phi}z) \text{ folgt } A_1 z_1 = A_2(z_1 + \Delta z) = A_3(z_1 - \Delta z) \quad \text{Gl.4-1}$$

Befindet sich die Spitze direkt über der Struktur, ist der Tunnelbereich auf den Durchmesser der Struktur  $A_3$  beschränkt. Ist dieser Bereich kleiner als der über dem atomar glatten Substrat, muss die Spitze angenähert werden, um den gleichen Tunnelstrom wie über dem Substrat zu messen ( $z_3$ ).

Um zuverlässige geometrische Informationen zu erhalten, müssen mindestens die atomaren Stufenkanten des untersuchten Clusters sichtbar sein. In der Literatur finden sich nur zwei Publikationen, die Stufenkanten an elektrochemisch hergestellten 0D Metall - Clustern zeigen [103,117].

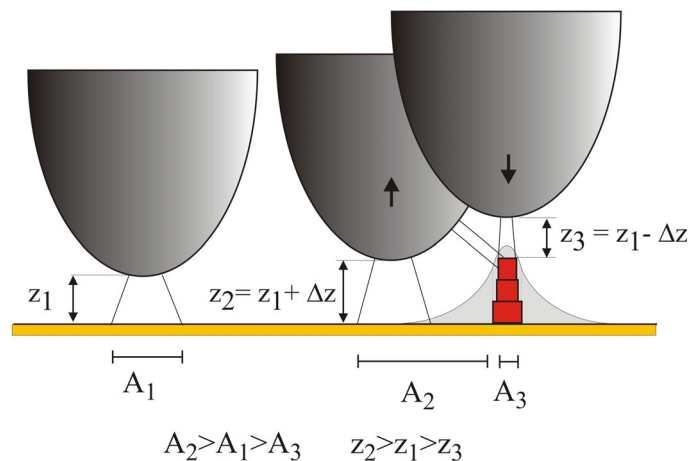


Abb. 4.1: Beispiel der Faltung einer STM - Spitze mit einer Nanostruktur.

Das Auflösungsvermögen einer Spitze gibt keinen Aufschluss über ihre elektrochemische Funktionalität. Reproduzierbare Strom- / Spannungsmessungen können nur dann durchgeführt werden, wenn die Spitze frei von Ätزرückständen und Oxiden ist. Um die Qualität der elektrochemisch hergestellten Spitzen zu verbessern, eignen sich Präparationstechniken mittels des Feld - Ionen - Mikroskops besonders gut [118,119]. Aus diesem Grund wurde eine UHV - Apparatur aufgebaut und es wurden verschiedene Techniken entwickelt, die eine reproduzierbare Herstellung scharfer sauberer Spitzen beliebigen Metalls gewährleisten. Um die universelle Funktionalität der Apparatur sicherzustellen, wurden neben den als elektrochemischen STM - Spitzen Verwendung findenden Materialien Gold und Platin, auch Wolfram- und Nickel-Spitzen präpariert.

Aufgrund seiner Härte sowie seiner hohen Schmelztemperatur eignet sich Wolfram am besten als Modellsystem für die Spitzen - Herstellung im Feld - Ionen - Mikroskop. Nickel hingegen ist aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften hervorragend geeignet, um mit Hilfe der Spin - Polarisierten - Raster - Tunnel - Mikroskopie im UHV die magnetischen Eigenschaften von Nanostrukturen genauer zu charakterisieren [120,121]. Zunächst soll jedoch auf die elektrochemische Präparation der STM - Spitzen eingegangen werden.

#### 4.1.1 Vorarbeiten

Um Spitzen herzustellen, die als Messsonden oder Proben im Nanometermaßstab dienen sollen, eignet sich das elektrochemische Ätzen in einer Lamelle bestehend aus Ätzelektrolyt aufgrund der Rotationssymmetrie am besten. Durch das Einstellen materialabhängiger Parameter wie Ätzspannung, Ringelektroden - durchmesser und Ätzelektrolytkonzentration, können reproduzierbare Spitzen mit 50 - 100 nm Durchmesser hergestellt werden [122,123].

Die makroskopische Form der Spitze sollte so kurz wie möglich sein, um mechanische Schwingungen der STM - Spitze während des Scannens zu minimieren. Um dies zu erreichen, wird der Ringdurchmesser der Ätzelektrode so groß wie möglich gewählt. Das hat zur Folge, dass aufgrund des Kapillareffekts eine kleinere Fläche am zu ätzenden Draht mit Ätzelektrolyt benetzt ist. Da das Erneuern der Lamelle während des Ätzvorgangs zu unreproduzierbaren Ergebnissen führt, muss die maximale Größe der Ringelektrode ein kontinuierliches Durchtrennen des Spitzendrahts ermöglichen.

Bei zu großen Ringelektroden reißt die Lamelle während des Ätzprozesses. Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen und beobachtete

Alterungserscheinungen auszuschließen, wurden die Ätzelektrolyten aus hochreinem Wasser und unter Verwendung reiner Chemikalien (Anhang 6.2) wöchentlich frisch hergestellt. Die Untersuchungen umfassten Ringelektroden-durchmesser von 5 - 15 mm.

In Abb. 4.2 ist oben das Funktionsprinzip schematisch dargestellt und im unteren Teil zwei Gold - Spitzen mit A, 12 mm, und B, 5 mm, Ringelektroden-durchmesser und einer Ätzspannung von 1,85 V unter Verwendung von 32 %iger Salzsäure als Ätzelektrolyt.

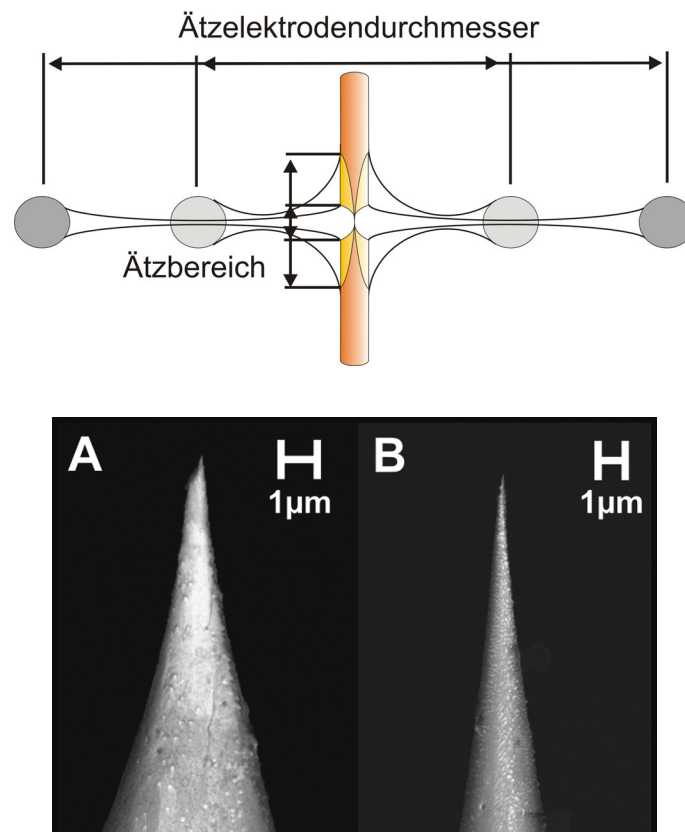


Abb. 4.2: Durch den Lamellendurchmesser beeinflusste makroskopische Form von Gold - Spitzen.



Je grösser der Ätzelektrodendurchmesser gewählt wird, desto kleiner ist der von der verwendeten Ätzlösung benetzte Ätzbereich. Bei einem großen Ätzbereich wird mehr Spitzenmaterial abgetragen und die Spitze wird somit länger und dünner im Vergleich zu einem kleinen Ätzbereich. Deutlich zu sehen ist der Einfluss des Ringdurchmessers von 12 mm im Vergleich zu 5 mm an Spitze A und B. Spitze A hat einen viel größeren Öffnungswinkel und ist somit kürzer als Spitze B. Als optimal, das heißt, kein Reißen der Lamelle bei 95 % der Versuche, hat sich ein Elektrodendurchmesser von 10 mm bewährt.

Die mikroskopische Form der Spitze wird maßgeblich von der verwendeten Ätzspannung beeinflusst. Bei systematischen Untersuchungen im Spannungsbereich von 1 – 2 V an Gold - Spitzen ist eine starke Potentialabhängigkeit der mikroskopischen Form der Spitzen zu beobachten. Die in Abb. 4.3 dargestellten Spitzen sind mit Ätzspannungen von 1,1 V (A), 1,5 V (B), 1,85 V (C) und 2 V (D) mit einem Ringelektrodendurchmesser von 10 mm und 32 %iger Salzsäure hergestellt worden.

Unterschiedliche Ätzprozesse an Stufenkanten, Korngrenzen und atomar glatten Terrassen spielen dabei eine wichtige Rolle. So wurde im Spannungsbereich bis 1,5 V ein bevorzugtes Ätzen an Stufenkanten und Korngrenzen festgestellt. Im Potentialbereich ab 1,5 V nimmt die Oberflächenrauigkeit zu höheren Spannungen hin ab, womit sich bei 1,85 V, durch ein Gleichgewicht der Ätzprozesse an Stufenkanten und Terrassen, glatte und gleichmäßige Spitzen herstellen lassen. Über 1,85 V wird die Sauerstoffentwicklung, die an der Spitze in der Lamelle stattfindet, so heftig, dass die entstehende Spitzenform nicht mehr reproduzierbar hergestellt werden kann. Ferner führt die starke Sauerstoffentwicklung zu einem erhöhten Reißen der Lamelle.

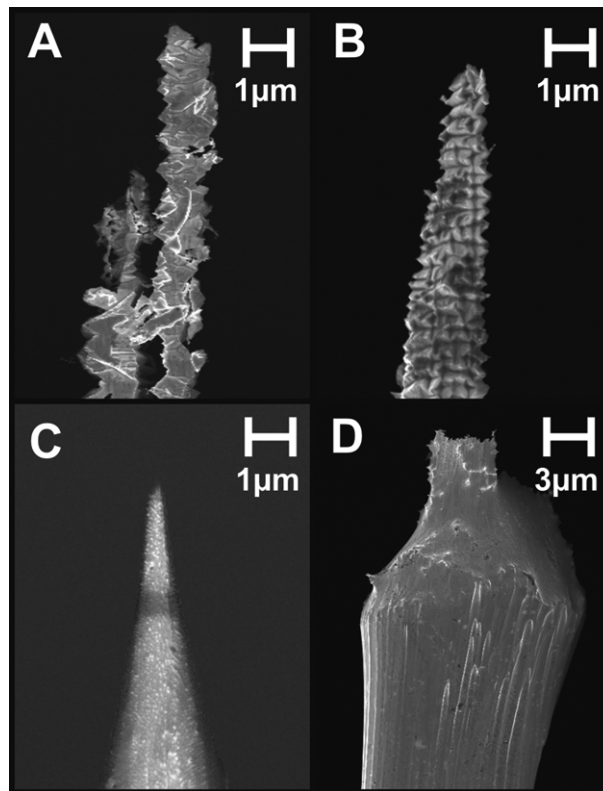


Abb. 4.3: Mikroskopische Form von Gold - Spitzen in Abhängigkeit von der Ätzspannung ( $U_{\text{Ätz}} = 1,1 \text{ V (A)}, 1,5 \text{ V (B)}, 1,85 \text{ V (C)}$  und  $2 \text{ V (D)}$ ) in 32 %iger Salzsäure.

Ausgehend von Bild A, bei dem man deutlich die Stufenkanten und Korngrenzen erkennt, ist die Spitze in Bild B konischer und symmetrischer. Dennoch zeigt Spitze B eine starke Oberflächenrauigkeit, die bei einer Ätzspannung von 1,85 V ihr Minimum hat. Spitze D wurde mit 2 V hergestellt und demonstriert die Unreproduzierbarkeit dieser Ätzspannung.

Durch die Zweielektrodenanordnung des Aufbaus ist fraglich, ob die Spannungsskalierung der bekannten zyklischen Voltammogramme, in Dreielektrodenanordnung aufgenommen, auf den Ätzprozess anwendbar ist. Um den Ätzvorgang besser verstehen zu können, wurden daher zyklische Voltammogramme im Ätzsetup gemessen. Über einen 1 k $\Omega$  Messwiderstand

wurden der Strom und die Spannung, erdfrei, an den Klemmen der Platinelektroden mittels eines digitalen Speicheroszilloskops 9304AM von LeCroy, aufgezeichnet. Dabei zeigte sich, dass der Ätzprozess bei 1,85 V genau nach der Chlor - Ionen Adsorption ( $E = 0,9 \text{ V}$ ) in der beginnenden Oxidation stattfindet (Abb. 4.4).

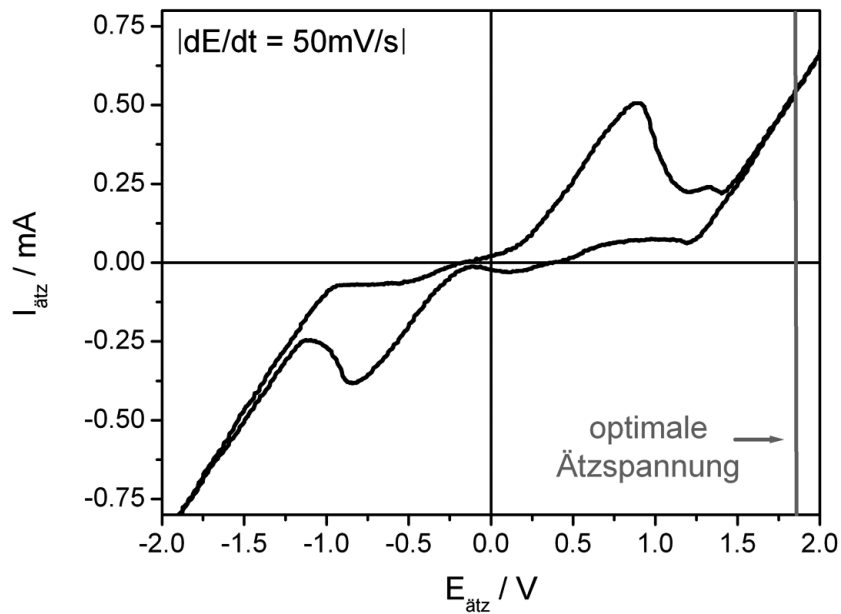


Abb. 4.4: Zyklisches Voltammogramm des Ätzaufbaus mittels einer Gold – Spitze und 32 %iger Salzsäure.

Der gesamte Strom- und Spannungsverlauf eines Ätzevorgangs ist in Abb. 4.5 dargestellt. Bei gereinigten Ätzelektroden, mit frischer Salzsäure, in einem 10 mm Ringelektroden Durchmesser und einer Ätzspannung von 1,85 V, beträgt der Anfangstrom um  $35 \mu\text{A}$ .

Der Strom nimmt durch den Verbrauch des Elektrolyts und zusätzlicher Verdunstung auf  $3 - 4 \mu\text{A}$  ab, bevor die Spitze abfällt. Kurz vor dem „Drop off“

sind bei optimaler Ätzspannung von 1,85 V starke Schwankungen des Stroms zu beobachten.

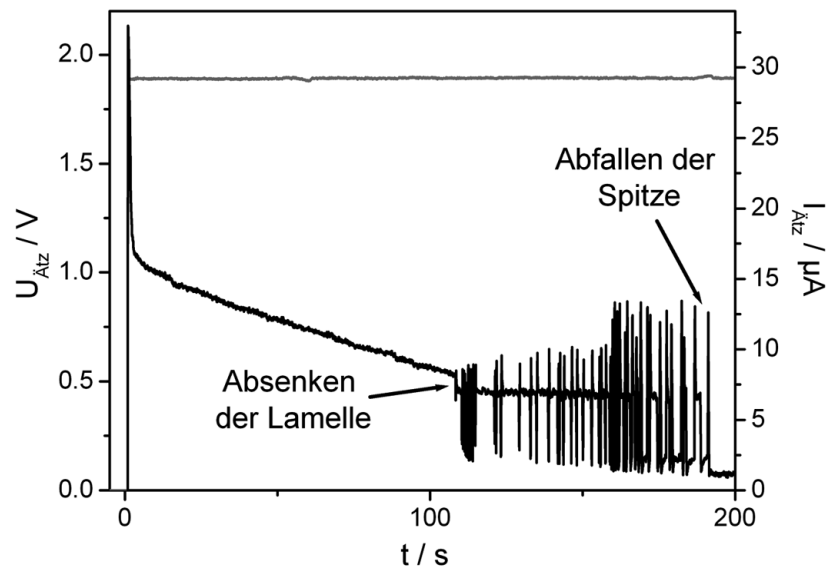


Abb. 4.5: Strom - Zeit und Spannungs - Zeit Verläufe eines Ätzvorgangs einer Gold - Spitze und 32 %iger Salzsäure.

Dies kommt von Sauerstoffblasen, die während des Ätzens entstehen und den, aufgrund von Verdunstung, kleiner werdenden zu ätzenden Bereich kurzzeitig immer stärker blockieren, bis sie platzen. Die Zugabe von Additiven zum Ätzelektrolyt hatte keine nennenswerte Verbesserung der Resultate zur Folge. Detaillierte Angaben zu den zusätzlich gemachten Untersuchungen sind in [124] beschrieben.

Diese prinzipiellen Erscheinungen über den ablaufenden Ätzprozess sind bei anderen Materialien mit unterschiedlichen Ätzelektrolyten ebenfalls zu beobachten. Deshalb wurde die Anwendbarkeit dieser Technik mit Nickel, Wolfram und Platin - Spitzen geprüft.

Bei Nickel führte die Variation der Ätzspannung im Bereich von 0,75 – 3 V zu ähnlichen Ergebnissen. So werden bei einer Spannung von kleiner 0,95 V Stufenkanten und Korngrenzen bevorzugt geätzt. Spitze A in Abb. 4.6 wurde mit 0,75 V geätzt und zeigt gegenüber Spitze B eine deutlich höhere Oberflächenrauigkeit.

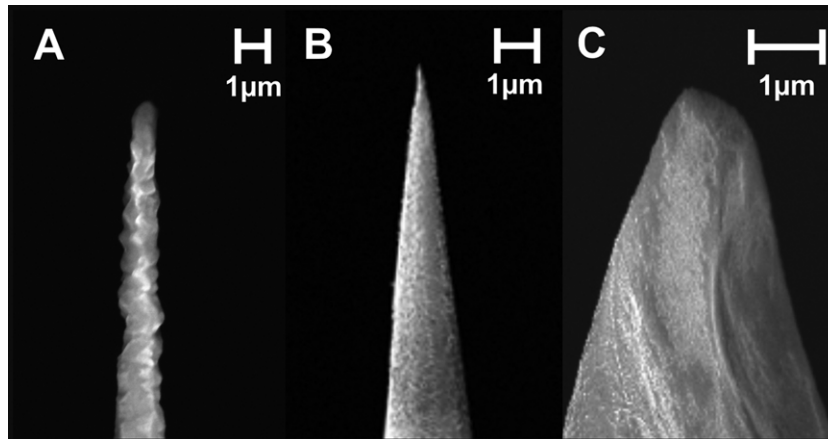


Abb. 4.6: Mikroskopische Form der Nickel - Spitze mit  $U_{\text{Ätz}} = 0,75 \text{ V}$  (A),  $1 \text{ V}$  (B) und  $2 \text{ V}$  (C) in  $0,25 \text{ M KCl}$  und  $4 \text{ M HCl}$ -haltigem Ätzelektrolyt.

Spitze B wurde mit der optimalen Spannung von 1 V geätzt und verfügt, deutlich sichtbar, über die ideale Form einer Spitze. Bei Ätzspannungen größer 1 V werden die Spitzen mit zunehmender Spannung stumpfer und ab 1,8 V nimmt die Reproduzierbarkeit stark ab, wie Spitze C mit 2 V Ätzspannung demonstriert.

Die Zusammensetzung des Ätzelektrolyts bestand aus 0,25 M KCl und 4 M HCl. Dieses Verhältnis wurde empirisch optimiert und repräsentiert die ideale Zusammensetzung, um einerseits einen schnellen und gut reproduzierbaren Ätzvorgang zu gewährleisten und andererseits die Lamelle mit einem Durchmesser von 10 mm während des ganzen Ätzvorgangs flüssig zu halten. Durch die starke Oberflächenspannung musste die 14 mm lange und 7 mg

schwere Spitze mit einem Gewicht von 7 mg beschwert werden, da sie sonst nach dem Durchätzen in der Lamelle gehalten würde [80]. Zur Beschwerung wurde ein kurzes Stück Edelstahlkapillare über das untere Ende der Spitze geschoben.

Um die elektrochemischen Reaktionen, die in der Lamelle ablaufen zu verstehen, wurden wieder zyklische Voltamogramme im Ätzaufbau durchgeführt. Die Spitzen werden genau im Gleichgewicht von zwei Adsorptionseffekten der beteiligten Spezies bei 1 V am homogensten geätzt (Abb. 4.7). Dieses Gleichgewicht zwischen Chlorid - Ionen - Adsorptionsstrom und Oxidationsstrom, auch „competitive - adsorption“ genannt, führt zu gleichmäßigem Ätzen an der Spitzenoberfläche.

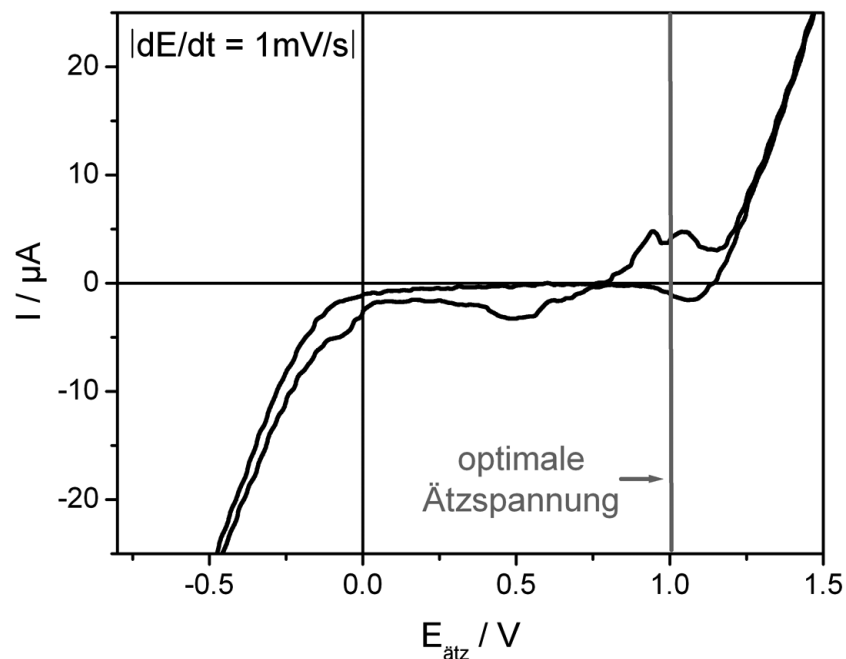


Abb. 4.7: Zyklisches Voltammogramm im Ätzaufbau von Nickel - Spitzen in 0,25 M KCl und 4 M HCl -haltigem Ätzelektrolyt.

Das zyklische Voltamogramm wurde, wie bei Gold, über einen  $1\text{ k}\Omega$  Messwiderstand für die Stromdaten und zwei erdfreien Messeingängen für die Spannungsdaten aufgezeichnet. Ein Funktionsgenerator diente dazu, die Spannung in gewünschter Geschwindigkeit zu variieren.

Im Gegensatz zu Gold kommt es bei Nickel, bedingt durch die geringere Ätzspannung, zu keiner starken Sauerstoffentstehung. Der Strom nimmt von einer Anfangsstromspitze mit über  $20\text{ }\mu\text{A}$  innerhalb von ungefähr  $250\text{ s}$  auf  $2\text{ }\mu\text{A}$  am Punkt des Abfallens der Spitze ab (Abb. 4.8).

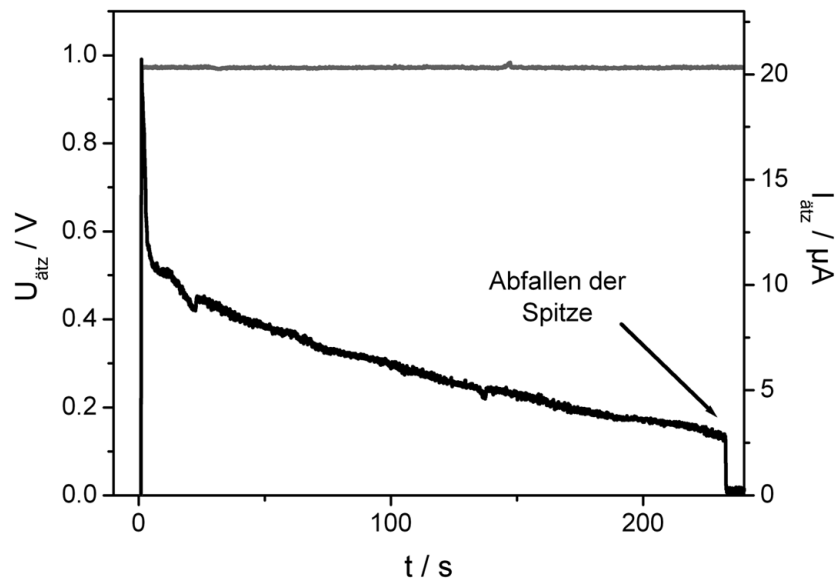


Abb. 4.8: Strom - Zeit und Spannungs - Zeit Verläufe des Ätzprozesses von Nickel - Spitzen in  $0,25\text{ M KCl}$  und  $4\text{ M HCl}$  -haltigem Ätzelektrolyt.

Bei Wolfram erstreckten sich die Untersuchungen über einen Spannungsbereich von  $1,5 - 4\text{ V}$  unter Verwendung von  $1\text{ M NaOH}$  - Lösung als Ätzelektrolyt und einem Lamellendurchmesser von  $8\text{ mm}$ . Eine höhere Konzentration des Elektrolyts führt zum Trocknen der Lamelle, eine geringere Konzentration zu unverhältnismäßig langen Ätzzeiten. Spitze A in Abb.4.9 wurde bei  $1,5\text{ V}$  geätzt.

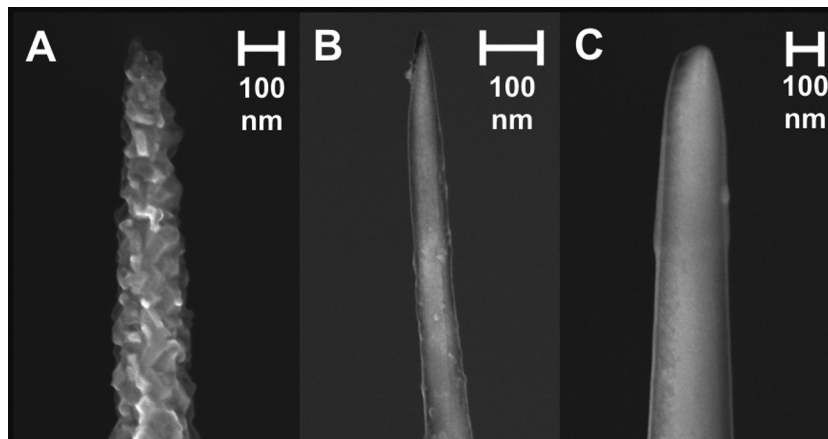


Abb.4.9: Mikroskopische Form der Wolfram - Spitzen bei  $U_{\text{Ätz}} = 1,5 \text{ V}$  (A),  $2,5 \text{ V}$  (B) und  $4 \text{ V}$  (C) in  $1 \text{ M NaOH}$  -haltigem Ätzelektrolyt.

Aus Abb.4.9 (A) ist ersichtlich, dass die Oberflächenrauigkeit, hervorgerufen durch bevorzugtes Ätzen an Korngrenzen und Stufenkanten, auftritt. Spitze B repräsentiert das Optimum der Ätzspannung bei  $2,5 \text{ V}$ . Die Spitzen werden bei zunehmender Ätzspannung stumpfer und die Form lässt sich über  $4 \text{ V}$  nicht mehr reproduzierbar herstellen, wie an Spitze C, mit  $4 \text{ V}$  geätzt, festzustellen ist.

Durch das hohe Oxidationspotential von Wolfram ist ein oxidfreier Einbau in die elektrochemische STM - Zelle unmöglich [125]. Abb. 4.10 zeigt eine Wolfram - Spitze, die unmittelbar nach dem Ätzen und Reinigen in fast kochendem Reinstwasser, in ein Raster - Elektronen - Mikroskop eingebaut wurde, um den Einfluss des Oxidierens sichtbar zu machen.

So entstand, entweder durch den vorangegangenen Ätzprozess oder in den wenigen Minuten des Einbaus eine Oxidschicht von ungefähr  $5 - 10 \text{ nm}$  Dicke.



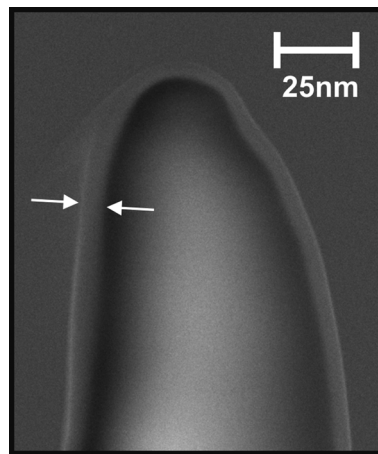


Abb. 4.10: Oxidbedeckte Wolfram - Spitze nach elektrochemischem Ätzen und Reinigen in heißem Reinstwasser.

Aufgrund seiner großen Härte kann Platin nur mit cyanidischer Lösung in angemessener Zeit reproduzierbar geätzt werden. Versuche mit einer Lösung, bestehend aus 60 Teilen gesättigter  $\text{CaCl}_2$  - Lösung, 35 Teilen Reinstwasser und 5 Teilen Aceton [126], eine Tropfenform am Ende der Spitze zu erzeugen, verliefen vielversprechend. Doch das anschließende langsame Durchätzen in 90 %-iger Schwefelsäure mittels Wechselspannung erwies sich als höchst unreproduzierbar. Auch eine Änderung der Elektrolytzusammensetzung brachte keine Verbesserung.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden aufgrund der Sicherheitsvorschriften für cyanidische Substanzen alle am Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Freyland erzielt. Durch die Erfahrungen, die in dieser Arbeitsgruppe mit Platin - Spitzen gesammelt wurden, konnte auf eine Variation des Ätzelektrolyten und des Lamellendurchmessers verzichtet werden und es wurde ausschließlich die optimale Ätzspannung ermittelt. Aufgrund der Härte von Platin wurde Wechselspannung verwendet [127]. Die abwechselnde positive und negative Polarisation der Ätzelektrode führte zu schnellerem Ätzen des

Metalls. Da jedoch die Polarität der Ätzspannung im Moment des Durchätzens einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Spitze hat [126] und schwer kontrollierbar ist, haben die Ergebnisse mit Wechselfspannung eine stärkere Schwankungsbreite im Vergleich zur Verwendung von Gleichspannung.

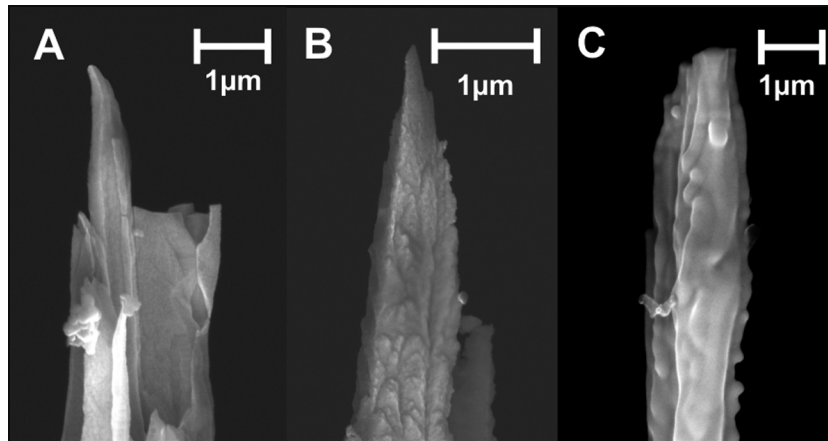


Abb. 4.11: Mikroskopische Form von Platin - Spitzen als Funktion der Ätzspannung  $U_{\text{Ätz}} = \pm 2 \text{ V}$  (A),  $\pm 5 \text{ V}$  (B) und  $\pm 6 \text{ V}$  (C) in 3,4 M NaCN -haltigem Ätzelektrolyt.

Experimente mit Gleichspannung führten durch Reißen oder Trocknen der Lamelle zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen.

Spitze A in Abb. 4.11 wurde mit  $\pm 2 \text{ V}$  Ätzspannung in 3,4 M NaCN -haltigem Ätzelektrolyt hergestellt. Alle Spitzen in diesem Spannungsbereich zeigen scharfe eckige Formen, die durch bevorzugtes Ätzen an Stufenkanten und Korngrenzen hervorgerufen werden. Je höher die Spannung wird, desto glatter und symmetrischer wird die Spitzenform. Bei einer optimalen Ätzspannung von  $\pm 5 \text{ V}$  (Spitze B) haben die Spitzen eine gleichmäßige, konisch zulaufende Form. Bei Spannungen größer  $\pm 5 \text{ V}$  werden die Spitzen zunehmend stumpfer und unreproduzierbarer. Beispielhaft dafür ist Spitze C, welche mit  $\pm 6 \text{ V}$  geätzt wurde.

Abschließend sind in Tabelle 4.1 die Daten über verschiedene Materialien, deren Ätzelektrolyt und die optimale Ätzspannung zusammengestellt.

<i>Elektrodenmaterial</i>	<i>Ätzspannung / V</i>	<i>Ätzelektrolyt</i>
<i>Au</i>	<i>1,85</i>	<i>32% HCl</i>
<i>Pt</i>	<i>5</i>	<i>3,4 M NaCN</i>
<i>W</i>	<i>2,5</i>	<i>1 M NaOH</i>
<i>Ni</i>	<i>1</i>	<i>4 M HCl + 0,25 M KCl</i>

Tab.4.1: Überblick über verwendete Spitzenmaterialien und deren idealen Ätzparameter

#### 4.1.2 Aufbau des Feld - Ionen - Mikroskops

Um die Spitzen von ungewünschten Adsorbaten und Oxiden, die durch das elektrochemische Ätzen entstehen, zu säubern, bietet die Präparation im UHV mittels eines Feld - Ionen - Mikroskops die ideale Lösung [128,129]. So können nicht nur die Verunreinigungen entfernt werden, sondern die Spitze kann auch gezielt geschärft werden. Um diese Präparationstechniken anwenden zu können, sind folgende Rahmenbedingungen zu erfüllen:

Der gesamte Aufbau muss im UHV platziert werden, um eine möglichst saubere Versuchsumgebung zu gewährleisten. Weiterhin muss die Spitze auf Tieftemperaturen abgekühlt, sowie auf  $\sim 2000^{\circ}$  C geheizt werden können [58,64]. Da die präparierte Spitze in weiteren Experimenten als Nanoelektrode verwendet werden soll, muss sie einfach und schnell in beliebiger Länge verfügbar (Demontage, Montage) sein.

Um einen möglichst universellen Aufbau der Vakuumkammer zu gewährleisten, wurden Standard - UHV - Bauteile der Firma Pfeiffer Vakuum verwendet. Durch die Vorgabe des Abstandes von Spitze zu Platte [64] kam ein 100 mm Doppelkreuz zum Einsatz (siehe Abb. 4.12). Eine größere Kammer würde die zum Evakuieren der Anlage benötigte Zeit unnötig verlängern. Um die Spitzen rasch wechseln zu können, wurde der Manipulator, an dem die heiz- und kühlbare Halterung der Spitze angebracht ist, von oben auf die Kammer gesetzt. Der Manipulator ist 360° drehbar und enthält entsprechende Durchführungen für Thermolemente, Kühlung, Elektronenstrahlheizung und Hochspannung, die mit dem Spitzenhalter verbunden sind. Das Gasventil wurde von unten angebracht. Die Kanalplatte wurde seitlich, mittels eines UHV - Schiebeventils der Firma VAT, trennbar von der restlichen Vakuumkammer befestigt, um eine Zerstörung der Beschichtung der Kanalplatte durch Luftfeuchtigkeit bei dem Wechseln der Spitzen zu vermeiden.

Bei der Kanalplatte handelte es sich um eine Standardkonfiguration der Firma Burle vom Typ APD 3040FM12/10/8-P43 mit einem Durchmesser von 40 mm und einem maximalen Multiplikationsfaktor von  $\sim 80000$ . Zwei Flansche wurden zur Kontrolle der Spitzenposition mit Fenstern im Winkel von 90° versehen. An dem letzten freien Flansch wurde ein Kreuzstück mit einer nach dem Bayard - Alpert - Prinzip messenden Druckmessröhre der Firma Helix (Typ Ionivac, Druckbereich bis  $10^{-11}$  mbar) und einer 12 kV Hochspannungsdurchführung angeschraubt.

Die Präparationsplatte aus Edelstahl wurde zuvor über drei isolierende Abstandshalter aus Keramik auf dem zur Kammer zeigenden Ende des Kreuzstücks montiert, der entsprechende Abstand justiert und mit der Hochspannungsdurchführung verbunden. Am anderen Ende des Kreuzstücks wurde die Turbopumpe vom Typ TMU071P der Firma Pfeiffer Vakuum

angeschlossen. Um Vibrationen durch die Turbopumpe während der Präparation der Spitzen zu vermeiden, wurde die Turbopumpe durch ein UHV - Schiebeventil der Firma VAT von der Präparationskammer getrennt, welches während der Präparation bei ausgeschalteter Turbopumpe einen schnellen Druckabfall verhindert.

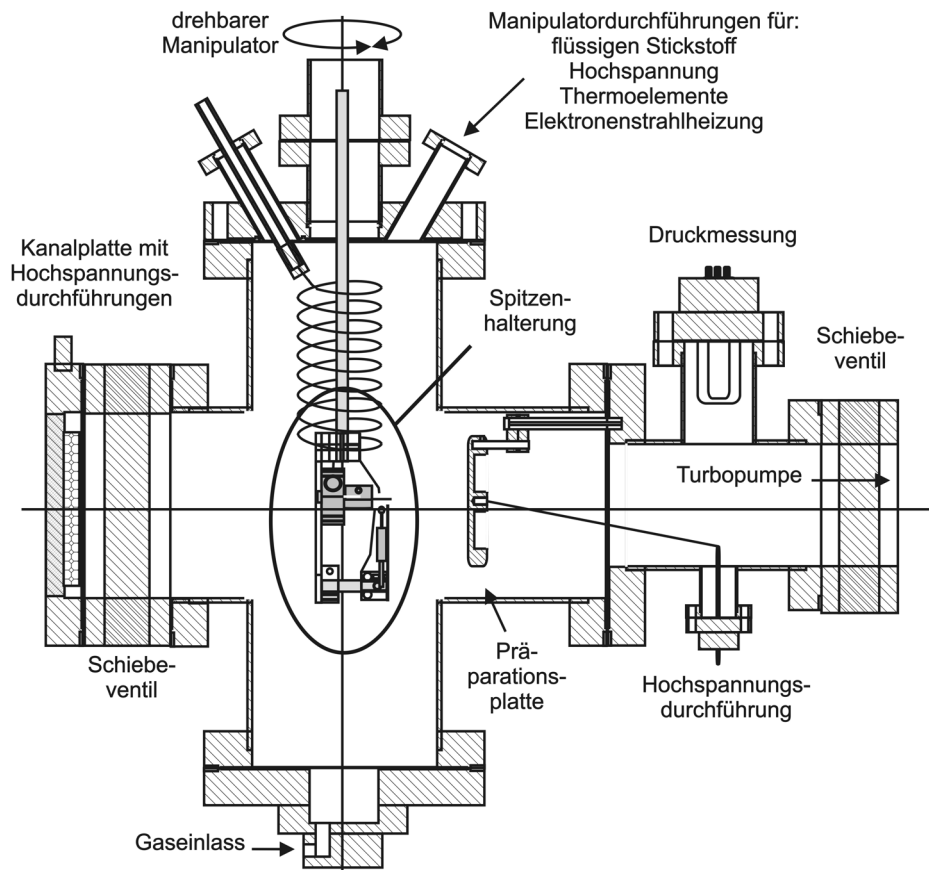


Abb. 4.12: Prinzipieller Querschnitt der UHV – Präparationskammer.

Die Turbopumpe wurde über einen schwingungsisolierenden Wellschlauch mit der zum Betrieb notwendigen Vorvakuumspumpe des Typs DUO 5 von Pfeiffer Vakuum verbunden. Der ganze Aufbau war schwingungsisoliert auf einem fahrbaren Gestell von einem Meter Höhe montiert, in welchem sämtliche Mess- und Netzgeräte untergebracht wurden (Abb. 4.13).

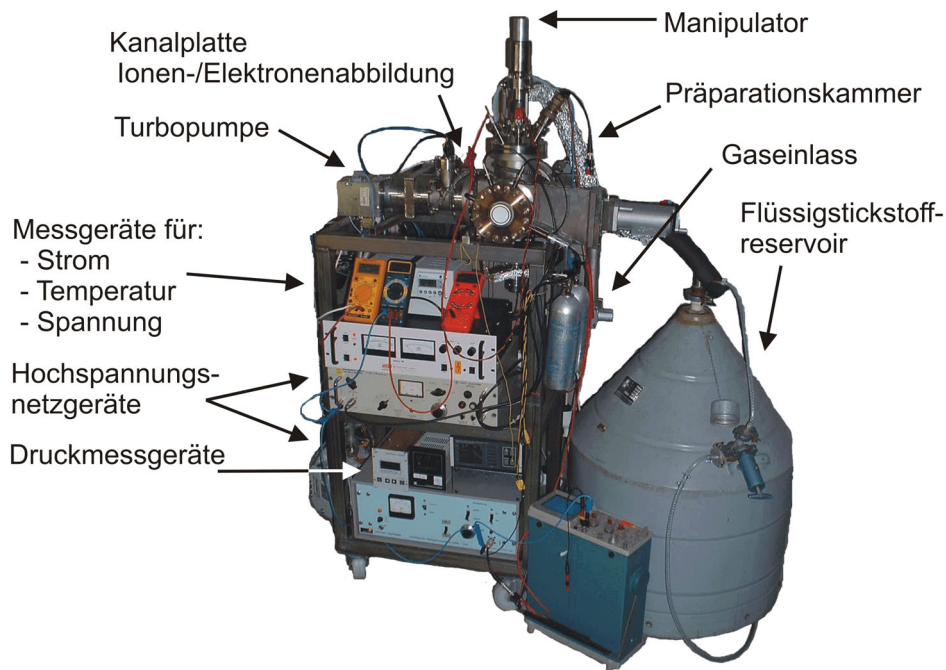


Abb. 4.13: Das selbstaufgebaute Feld - Ionen - Mikroskop.

Über einen  $2 \text{ G}\Omega$  Widerstand, der in Reihe mit der Spitze geschaltet war, konnte der Strom gemessen werden. Er begrenzte auch das Ansteigen des Stromes im Falle eines Kurzschlusses der Emissionsstrecke auf max.  $3 \mu\text{A}$ . Die Spannung wurde, entweder mittels des Spannungswertausganges am verwendeten Hochspannungsnetzgerät der Firma NSE Elektronik des Typs alpha3 oder über einen  $10 \text{ M}\Omega$  Messwiderstand, der hinter dem  $2 \text{ G}\Omega$  Widerstand in Serie geschaltet wurde, auf einem Digital - Oszilloskop aufgenommen. Durch die strombegrenzende Wirkung des  $2 \text{ G}\Omega$  Widerstandes wurden gefährliche Überspannungen an den Netzgeräten vermieden. Durch den Eingangswiderstand des verwendeten Tastkopfes der Firma Tektronix von  $10 \text{ M}\Omega$  ergibt sich ein Serienwiderstand von insgesamt  $2005 \text{ M}\Omega$ , der bei der Auswertung der gewonnenen Daten berücksichtigt wurde. Die Präparationsplatte war bei allen Experimenten auf positiver Hochspannung und die Spitze über die Messwiderstände an Masse angeschlossen.

Der Probenhalter basiert auf einem Kupferblock, durch den flüssiger Stickstoff geleitet werden kann (Abb. 4.14). Auf den Kupferblock wird, durch ein 2 mm starkes Rubinplättchen isoliert, die Spitzenhalterung angeschraubt. Rubin und Kupfer wurden aufgrund ihrer guten wärmeleitenden Eigenschaften als Materialien ausgewählt. Der Spitzenhalter besitzt einen Spannungsanschluss und eine Klemmvorrichtung für ein 20 mm langes Wolframröhrchen mit einem Außendurchmesser von 1 mm und einem Innendurchmesser von 270  $\mu\text{m}$ , in das die Spitzen eingeführt werden, um so eine schnelle und einfache Montage der Proben zu gewährleisten. Gefertigt wurde das Röhrchen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Produktionstechnik WbK, Karlsruhe (Dr. Tritschler, Dr. Knoll). Ferner dient das Röhrchen als eine Art Heizmantel, auf den die Elektronen des Heizwendels mittels 800 V Potentialdifferenz beschleunigt werden, um das Röhrchen zum Glühen zu bringen. Da die Schmelztemperatur des Röhrchens ausreichend hoch sein muss, um Wolfram zum Glühen zu bringen (Wolfram besitzt den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle) ohne selbst zu schmelzen, konnte nur Wolfram verwendet werden. Die Temperatursensoren wurden unter dem Rubinplättchen eingeklemmt.

Eine Möglichkeit, die Temperatur der Spitze präziser zu bestimmen, war das Aufbringen eines Thermoelements durch Punktschweißen auf das Wolframröhrchen. Jedoch musste die Potentialverschiebung der Messwiderstände beachtet werden, sodass das Temperaturmessgerät isoliert und zugriffsgeschützt aufgestellt werden musste.

Der Kupferblock wird auf eine Edelstahlschiene geschraubt, die mit dem Stab der Drehdurchführung verbunden ist und horizontal variiert werden kann, um den Abstand zur Kanalplatte den experimentellen Voraussetzungen anzupassen. Durch die Edelstahlschiene kann der Kupferblock beliebig in seiner Höhe

verschoben werden, um die Spitze, zentriert in der Elektronenstrahlheizung, gegenüber der Kanalplatte zu positionieren.

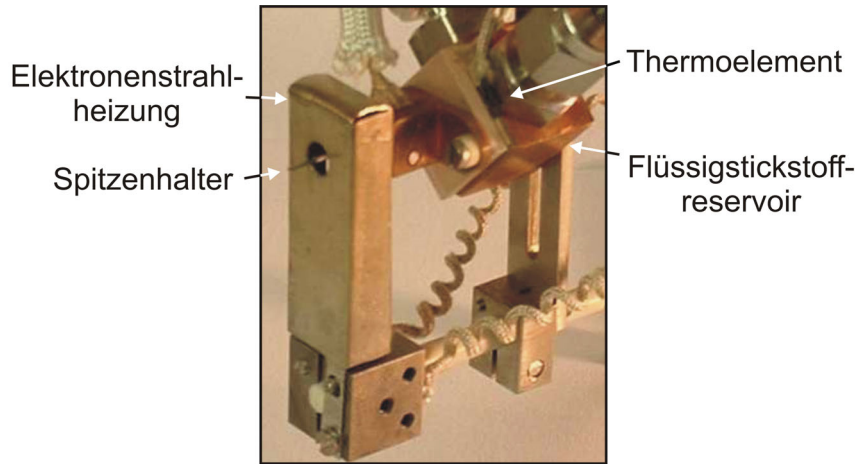


Abb. 4.14: Die selbstentwickelte Spitzenhalterung des Feld – Ionen – Mikroskops.

Am Ende der Edelstahlschiene befindet sich eine Halterung für die Heizwendel der Elektronenstrahlheizung die, isoliert über einen Keramikstab, im Abstand variiert werden kann. Die Heizwendel wurde mit einem Edelstahlgehäuse abgeschirmt, um die Verunreinigung der zu präparierenden Spitze durch Wolframoxid, welches beim Belüften der Kammer an der Heizwendel entsteht und beim Heizen desorbiert wird, zu vermeiden. Die Heizwendel bestand aus einer Halogenlampe, deren Glas entfernt worden ist und von einem Netzgerät der Firma Stratron 5312 mit 2 - 5 A und 12 V gespeist wurde. Das Netzgerät war bis 2 kV isoliert und sein Potential wurde im Heizmodus gegenüber dem Spitzenpotential mit einem Hochspannungsgerät der Marke Philipps 308 um -900 V verschoben. Der aufgrund der aus der heißen Wendel emittierten Elektronen messbare Strom kann zur Bestimmung des Energieeintrags auf dem Wolframröhrchen benutzt werden und ermöglicht es so, reproduzierbare Heizleistungen einzustellen.



Bei herkömmlichen Techniken werden Spitzen auf einen Wolframdraht punktgeschweißt und mittels eines Stromes durch den Wolframdraht geheizt [58,130]. Eine zerstörungsfreie Demontage der Spitzen ist schwer möglich und weiche Materialien wie Gold verbiegen sich unter ihrem Eigengewicht wenn sie glühen.

So stellt diese Art der entwickelten und vorgestellten Probenmontage eine Weiterentwicklung der bisherigen Techniken dar. Vor allem die präzise Heizbarkeit und die Temperaturmessung erlauben eine reproduzierbarere Präparation der Spitzen.

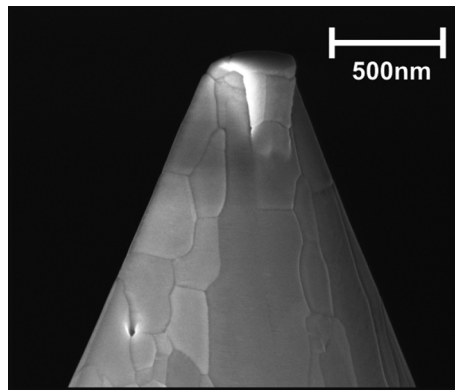
#### 4.1.3 Präparationstechnik

Nachdem die Spitze elektrochemisch geätzt, in heißem Wasser gereinigt und in das Wolframröhrchen gesteckt worden ist, wird der Manipulator auf die Kammer gesetzt und verschraubt. Danach wurde die UHV - Kammer evakuiert, was bis zu einem Druck von ungefähr  $10^{-9}$  mbar etwa 6 Stunden dauerte. Zusätzlich wurde in der ersten Stunde die Kammer auf ca.  $200^{\circ}$  C geheizt, um kondensiertes Wasser schneller entfernen zu können. Ein Belüften der Kammer erfolgte mit 99,99 %-igem Stickstoff, um die Abpumpzeit durch Kondensation von in der Luft befindlichem Wasserdampf in der Kammer zu minimieren. Nachdem der Druck unter  $10^{-8}$  mbar gesunken war, konnte mit der Präparation begonnen werden.

Um entsprechende Adsorbate und Oxidschichten zu entfernen, wird die Spitze zu Beginn jeder Präparationsprozedur getempert. Der Schmelzpunkt einer Spitze ist aufgrund ihrer Abmessungen geringer als der Schmelzpunkt des Volumenmaterials [131,132,133]. Abb. 4.15 zeigt eine Wolframspitze, die auf

ca. 1700° C geheizt wurde, gemessen mit Hilfe eines auf dem Wolframröhrchen befestigten Wolfram - Rhenium - Thermoelements [134].

An der Spitze sind die Korngrenzen der verschiedenen Kristallorientierungen sehr gut zu sehen und es sind keine Adsorbate vorhanden. Das vordere Ende bis zu einem Durchmesser von 400 nm ist jedoch weich geworden und abgeknickt. Der Schmelzpunkt von Wolfram als Bulk - Material liegt bei 3400° C [36], 1700° höher als die an dem Wolframröhrchen gemessene Temperatur.



*Abb. 4.15: Geschmolzenes Ende einer mit 1700° C getemperten Wolframspitze. Der Schmelzpunkt der Spitze liegt deutlich unter dem des Vollmaterials mit 3400° C.*

Ähnliche Beobachtungen wurden bei kleinen Goldclustern in einem Helium - „Heizbad“ im Hochauflösenden - Raster - Elektronen - Mikroskop gemacht [135,136]. Der Schmelzpunkt nimmt ab ca. 10 nm Durchmesser der Goldcluster rapide ab. So fand Borel et al. bei 20 nm Clusterdurchmesser einen um 6 % reduzierten, bei 5 nm Durchmesser einen um 20 % reduzierten und bei 2,5 nm Durchmesser einen um 62 % reduzierten Schmelzpunkt im Vergleich zum Volumenmaterial von Gold bei 1064° C. Überträgt man die Ergebnisse der Goldcluster auf die zu präparierenden Spitzen, so ist ebenfalls eine Erniedrigung des Schmelzpunktes in Abhängigkeit des Durchmessers zu erwarten. Dieses

Verhalten konnte experimentell bestätigt werden. In Tabelle 4.2 sind die verwendeten Temper - Temperaturen dargestellt.

<i>Elektrodenmaterial</i>	<i>Smp / °C</i>	<i>Tempertemp. / °C</i>
<i>Au</i>	<i>1064</i>	<i>~ 400°</i>
<i>Ni</i>	<i>1455</i>	<i>~ 700°</i>
<i>Pt</i>	<i>1774</i>	<i>~ 900°</i>
<i>W</i>	<i>3400</i>	<i>~ 1400°</i>

Tab.4.2: Überblick über verwendete Spitzenmaterialien und deren idealer Temper - Temperatur

Um ein Schmelzen bzw. Abstumpfen der Spitze zu vermeiden, sind die Temperaturen so niedrig wie möglich gewählt, jedoch hoch genug, um ein Tempern der Spitze gerade noch zu gewährleisten. Eine Desorption der Verunreinigungen durch vorsichtiges Heizen der Spitze ist auf jeden Fall notwendig, da durch die am Schaft befindlichen Adsorbate und Oxide ungewünschte Nebeneffekte während der folgenden Präparation auftreten können [137]. Die geringste Temper - Temperatur der verschiedenen Materialien richtet sich somit nach den Desorptionstemperaturen der einzelnen Verunreinigungen und liegt beispielsweise bei Wolframoxid um 820° C.

Nachdem die Spitze durch Tempern weitgehend von den Ätzrückständen befreit ist, wird ihre Emissionsspannung bestimmt. Dazu wird die Spitze mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um ein Schmelzen des Spitzenapex durch die hohen Stromdichten am oberen Ende der Spitze zu vermeiden [138]. Danach wird durch Regeln der Hochspannung ein Emissionsstrom von 100 nA eingestellt. Über die Höhe der benötigten Emissionsspannung kann mittels Gl. 2-20 aus Kapitel 2.4 der Spitzenradius zu Beginn einer Präparation ungefähr abgeschätzt werden.

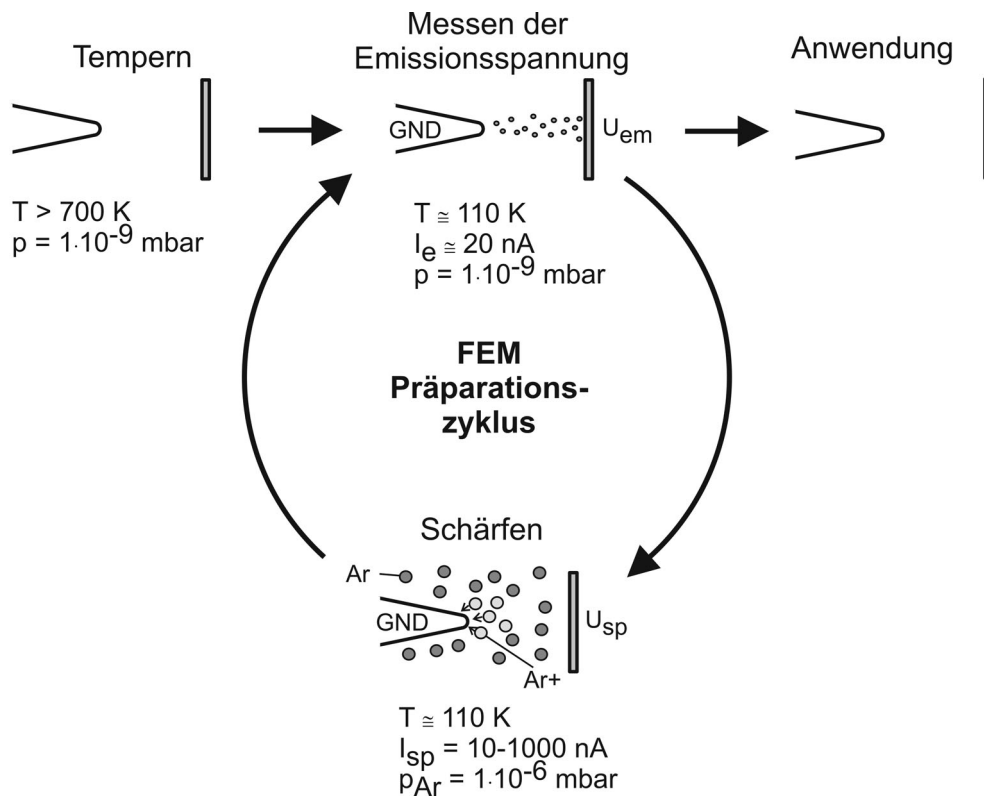


Abb. 4.16: Prinzipieller Präparationszyklus einer Spitzenpräparation unabhängig vom verwendeten Material.

Um die Spitze anzuschärfen, wird Argon bis zu einem Druck von  $10^{-6}$  mbar in die Kammer gelassen und die Spannung der Platte wird langsam bis zum Einsetzen des Sputterstroms im Nanoamperebereich erhöht.

Bei diesem Vorgang tunneln Elektronen aus der Spitze in Argonatome, die einige Zehntel Nanometer von der Spitze entfernt sind. Der Zusammenstoß mit dem Elektron ionisiert das Argonatom und es verliert ein Elektron. Die beiden Elektronen können im elektrischen Feld wieder Energie aufnehmen und evtl. weitere Argonatome ionisieren. Die positiv geladenen Argon - Ionen werden entlang den elektrischen Feldlinien auf die Spitze zu beschleunigt und entfernen

dort, durch die Wucht des Einschlags, eventuelle Verunreinigungen und Spitzenmaterial.

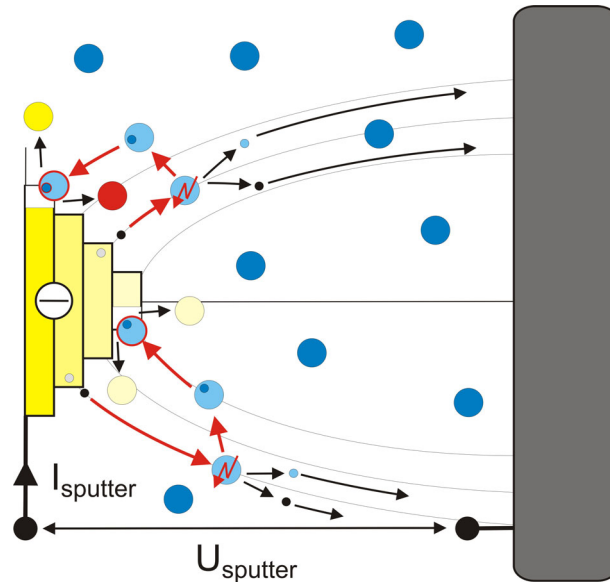


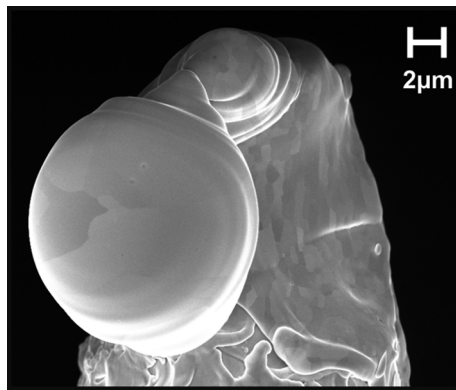
Abb. 4.17: Prinzip des Selbstsputterns einer Spitze im Feld - Emissions - Modus.

Der Effekt ist nur in einem Bereich wirksam, in dem die Feldüberhöhung ausreichend hoch ist, um Elektronen aus der Spitze zu emittieren. Sputterströme von 200 nA führen beispielsweise zu einem effektiven Bereich um die Spitze von ungefähr 400 nm Radius (Abb. 4.32).

Der Sputterstrom muss in Abhängigkeit vom Spitzenmaterial und Spitzenradius gewählt werden. Durch den Aufschlag von ionisierten Gasatomen wird die Spitze erwärmt. Zu hohe Sputterströme führen im Zusammenhang mit dem erniedrigten Schmelzpunkt kleiner Strukturen zu einem Schmelzen der Spitze. Das bedeutet, je schärfer eine Spitze bei der Präparation wird, desto geringer sollte der Sputterstrom und somit die Erwärmung der Spitze sein, um weiteres Schärfen zu ermöglichen.

Materialien, die über einen hohen Schmelzpunkt verfügen, können stärker durch den Sputterstrom erwärmt werden, ohne zu schmelzen. So sind beispielsweise bei Gold mit einer Schmelztemperatur von  $1064^{\circ}\text{C}$  die Sputterströme von 10 - 200 nA deutlich geringer im Vergleich zu Wolfram mit einem Schmelzpunkt von  $3400^{\circ}\text{C}$  und Sputterströmen von 100 - 1000 nA.

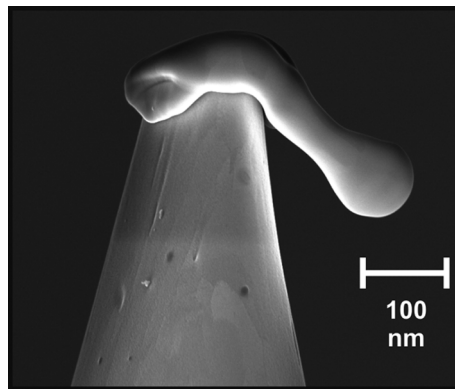
Erwärmt sich die Spitze durch den Sputterstrom, werden leichter Elektronen emittieren und der Sputterstrom steigt, bis die Spitze schmilzt [139]. Durch die emittierten Elektronen kann es zu einer Lawinenvervielfachung durch Stossionisation mit den Gasatomen kommen. Ist dies der Fall, entsteht ein leitfähiger Kanal von Spitze zu Platte und es kommt zum Durchschlag bzw. Kurzschluss, welcher die Spitze zerstört [140,141].



*Abb. 4.18: Folgen eines Kurzschlusses zwischen Spitze und Platte aufgrund einer Lawinenmultiplikation und Ionisation der Gasatome.*

Eine Wolframspitze nach einem Kurzschluss ohne Strombegrenzung ist in Abb. 4.18 abgebildet. Die Spitze ist geschmolzen und die Korngrenzen des Materials sind deutlich zu sehen. Kurzschlüsse treten häufig in Verbindung mit dünnen Oxid- oder Adsorbatschichten auf, die durch Tempern nicht entfernt werden konnten.

Deshalb ist eine geeignete Strombegrenzung unbedingt notwendig. Der Schutzwiderstand wird größer, je kleiner der Grenzwert für den Sputterstrom ist. Um die Spitze weitgehend vor dem Schmelzen zu schützen, sollte der Begrenzungsstrom kurz über dem Präparationsstrom eingestellt werden. Bei beispielsweise 100 nA benötigt man einen Schutzwiderstand von 10 G $\Omega$ , um bei einem Kurzschluss von 1000 V den vorgegebenen Wert nicht zu überschreiten. Dieser Wert ist größer als der Widerstand der Isolation der verwendeten Durchführung und somit sind Strombegrenzungen größer 2 G $\Omega$  wenig sinnvoll, da die Messwerte aufgrund der Leckströme stark verfälscht werden. Ein Schutzwiderstand von 2 G $\Omega$  war ausreichend, um die Spitzen vor Kurzschlüssen zu bewahren.



*Abb. 4.19: Während der Präparation eine aufgrund zu hohen Sputterstroms geschmolzene Gold - Spitze.*

Die Gold - Spitze in Abb. 4.19 wurde mit 200 nA Sputterstrom zum Schmelzen gebracht. Der verwendete strombegrenzende Widerstand wurde auf 200 nA (bei 1000 V) eingestellt, um einen Kurzschluss der Spitze zu vermeiden.

Durch die Anzahl der Gasatome in der Vakuumkammer kann die Menge der in einer bestimmten Zeit ionisierten Gasatome variiert werden. Dadurch ist ein

schnelleres oder langsames Sputtern möglich. Ist die Menge bzw. der Gasdruck in der Kammer zu hoch, wird die Spitze zu stark erwärmt und / oder zuviel Spitzenmaterial abgetragen [142,143]. Weiterhin steigt die Gefahr eines Kurzschlusses durch die höhere Ionisationswahrscheinlichkeit der Gasatome. Ist der Druck zu gering, verlängert sich die Präparationsdauer erheblich. Ein Druck von  $10^{-6}$  mbar erwies sich als guter Kompromiss zwischen Präparationsdauer und Energieeintrag auf der Spitze.

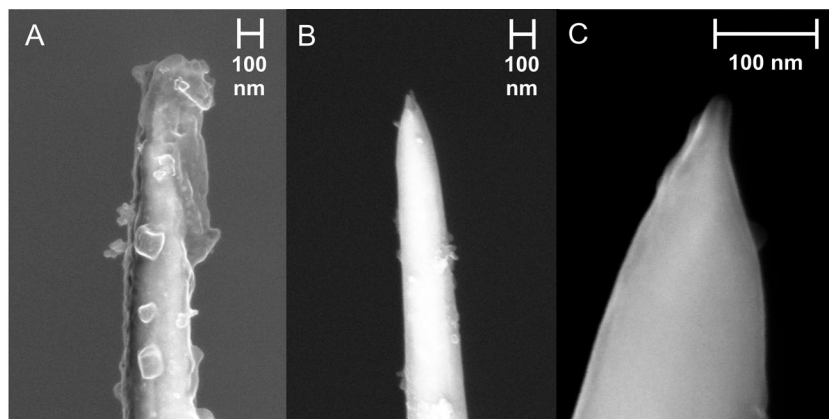


Abb. 4.20: Präparationsstufen einer Wolfram - Spitze.

In Abb. 4.20 sind die Ergebnisse verschiedener Präparationsstufen einer Wolfram - Spitze dargestellt. Nach dem elektrochemischen Ätzen ist die Spitze voller Oxid - und Ätzrückstände (Bild A). Nach dem Tempern und Entfernen der Oxidschicht sind noch kleine Verunreinigungen zu erkennen (Bild B). Die gereinigte und geschärfte Spitze, nach abgeschlossener Präparation, ist in Bild C abgebildet. Der Durchmesser der Wolfram - Spitze wurde von 39 nm auf 11 nm reduziert.

Die Dauer eines Sputterprozesses hängt hauptsächlich vom Sputterstrom und vom verwendeten Spitzenmaterial ab und benötigt typischerweise 2 - 5 Minuten.



Um den Verlauf der Präparation zu verstehen und entsprechende Parameter ändern zu können, wurden die Strom- und Spannungsverläufe als Funktion der Zeit am Oszilloskop beobachtet. In Abb. 4.20 sind zwei typische Stromkennlinien dargestellt, die deutlich das Schärfen oder Abstumpfen der Spitze während eines Sputtervorgangs demonstrieren. Aufgrund eines zu hohen Wärmeeintrags durch 140 nA Sputterstrom beginnt die Gold - Spitze weich zu werden. Der Spitzenapex nimmt aufgrund energetischen Vorteils immer mehr Kugelform an und der Spitzendurchmesser vergrößert sich. Dies führt zu einem um die Hälfte reduzierten Strom, da die Feldstärkeüberhöhung vor der Spitze kleiner wird und weniger Elektronen aus der Spitze emittiert werden.

Am Anfang des Schärfens einer Spitze müssen die Oxid- und Adsorbatreste, die durch das Tempern nicht entfernt worden sind, durch vorsichtiges Sputtern mit kleinen Strömen entfernt werden. Durch die isolierende Wirkung der Verunreinigungsschichten steigt der Strom aufgrund des geringeren Widerstands sprunghaft an, wenn diese Schichten aufgelöst sind.

In Abb. 4.21 sieht man zu Beginn deutlich den Anfangssputterstrom einer Gold - Spitze von 4 - 5 nA, gefolgt von einem starken Stromanstieg nach ca. 55 sec. auf 30 nA. Dieser Stromanstieg markiert den Punkt, an dem die Verunreinigungen von der Spitze vollständig entfernt worden sind. Wäre der Anfangsstrom größer als 10 nA, würde nach der Desorption der Verunreinigungen der Strom bei entsprechend scharfen Spitzen auf Werte oberhalb des Schmelzpunktes springen und die Spitze würde somit zerstört werden.

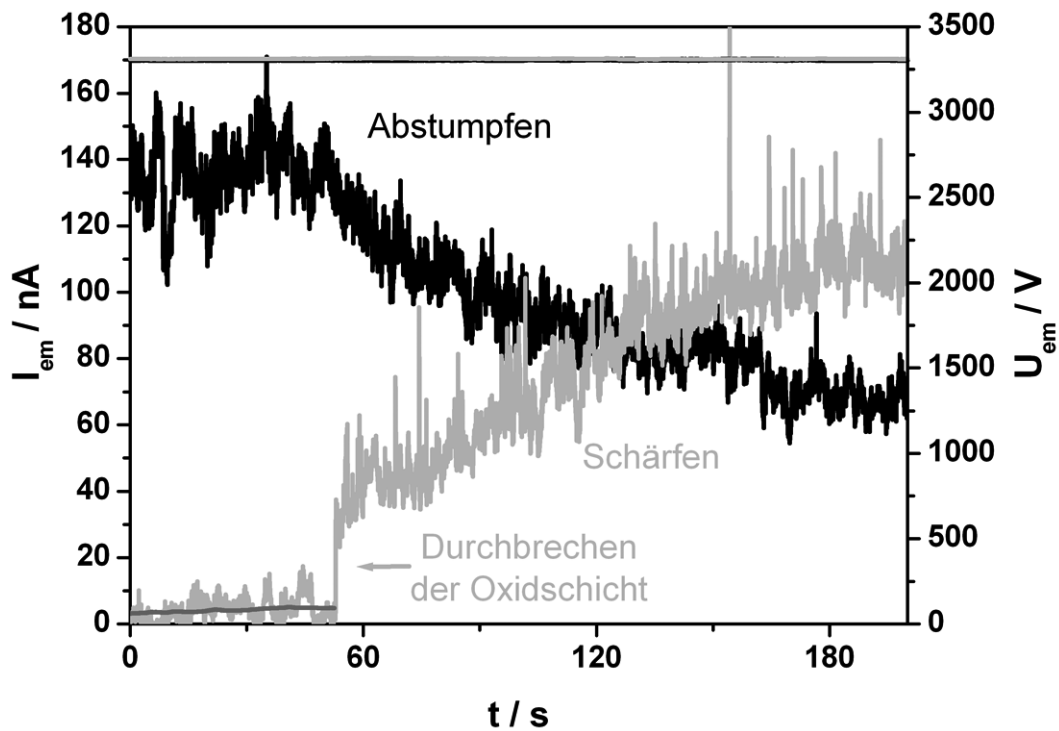


Abb. 4.21: Strom und Spannungskennlinien zwei verschiedener Gold - Spitzen, die durch Selbstspattern scharf werden oder schmelzen.

Für den Widerstand der Oxidschicht erhält man gemäss  $R_{\text{Oxid}} = U / I_{\text{Oxid}} - U / I_{\text{sauber}}$  einen Wert von  $\sim 550 \text{ G}\Omega$ . Würde man diese Spitze im STM bei einer Bias - Spannung von 100 mV verwenden, würde, bei gleichbleibendem Oxidwiderstand, der Strom im Fall des Substratkontakts 160 pA betragen. Das heißt, das STM würde versuchen, den voreingestellten Stromwert zu erreichen.

Bei Stromwerten über 160 pA, welche durchaus üblich sind, würde die Regeleinheit des STM die Spitze solange in das Substrat drücken, bis der entsprechende Strom fließt. Ein definiertes Arbeiten wäre somit unmöglich.

Um die Vermutung des Oxidabtrags in den ersten Sekunden eines Präparationsvorgangs zu bestätigen, wurde eine präparierte Wolfram - Spitze, die

eine Woche an Luft gelagert wurde, um eine entsprechende Dicke der Oxidschicht zu erzeugen, abermals einer Präparations - Prozedur unterzogen. Auf das Tempern der Spitze wurde verzichtet, um die erzeugte Oxidschicht nicht zu zerstören. Dann wurde die Spannung bis auf 50 nA Sputterstrom erhöht. Der Anfangssputterstrom für Wolfram kann aufgrund der dickeren Oxidschicht und der größeren Temperaturbeständigkeit des Materials höher gewählt werden im Vergleich zu Gold. Nach 5 Minuten Sputtern wurde die Spitze demontiert und im Raster - Elektronen - Mikroskop angeschaut (Abb. 4.22).

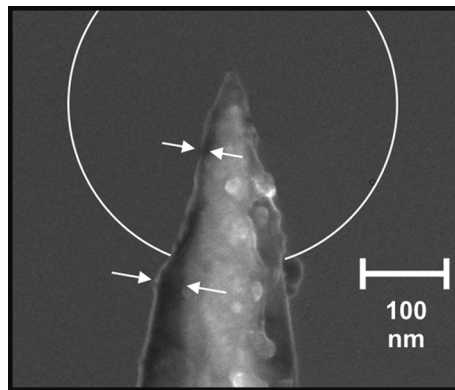


Abb. 4.22: Eine absichtlich oxidierte Wolfram - Spitze nach einem Sputterprozess.

Ein starker Anstieg des Stromes, bedingt durch das vollständige Entfernen der Oxidschicht während des Sputterns, wurde dabei nicht beobachtet. An der so präparierten Wolfram - Spitze sieht man deutlich den Materialabtrag auf den letzten 250 nm. Die Oxidschicht ist nur noch halb so dick wie im nicht gesputterten Bereich weiter unten an der Spitze.

Nach jedem Anschärfen der Spitze wird wieder die Emissionsspannung bei einem Strom von 20 nA gemessen, um Rückschlüsse auf den Spitzenradius ziehen zu können. Ein Vergleich der gemessenen Emissionsspannungen vor und nach einem Sputterprozess gibt Aufschluss über ein Schärfen oder Abstumpfen

der Spitze. Ist die Spitze schärfer geworden, muss unbedingt der Sputterstrom reduziert werden. Dies gilt auch im Fall einer abgestumpften Spitze, da durch einen zu großen Energieeintrag ein weiteres Schärfen der Spitze nicht mehr möglich ist.

Ist kein Unterschied der Emissionsspannungen festzustellen, muss zunächst mit geringem Sputterstrom kontrolliert werden, ob die Spitze während des vorangegangenen Sputterns nicht kurz vor dem Schmelzen gestanden hat und somit kein weiteres Anschärfen möglich ist. Kann die Spitze dadurch nicht angeschärft werden, ist der Öffnungswinkel des Spitzenkonus zu groß und der Materialabtrag parallel zur Spitzenachse ist größer als senkrecht zur Spitzenachse. Anders ausgedrückt, sie wird schneller kürzer als dünner. Dies geht aus Untersuchungen hervor, die in [64] genauer beschrieben sind. Die Öffnungswinkel der nach oben beschriebener Technik geätzten Spitzen sind klein genug, um in ca. 80 % aller Präparationszyklen ein Schärfen zu erreichen.

Um den maximal möglichen Sputterstrom eines bestimmten Durchmessers zu ermitteln, wurde während des Sputterns die Emissionsspannung schrittweise bis zu einem Maximalwert erhöht, anschließend wieder schrittweise erniedrigt und der zugehörige Stromverlauf aufgezeichnet (Abb. 4.23).

Der Maximalwert des Stroms wurde von Versuch zu Versuch erhöht. Verringert sich der Strom bei der Anfangsspannung gegenüber dem vorherigen Versuch, ist die Spitze abgestumpft, da der Energieeintrag zu groß war.

Die ermittelten Strom- / Spannungswerte der geschmolzenen Spitze wurden mit Strom- / Spannungswerten von Spitzen mit bekanntem Durchmesser verglichen, um so auf den Spitzendurchmesser der geschmolzenen Spitze schließen zu

können. Auf diese Weise erhält man einen Graph, der die Abhängigkeit des maximal zulässigen Sputterstroms vom Spitzendurchmesser wiedergibt.

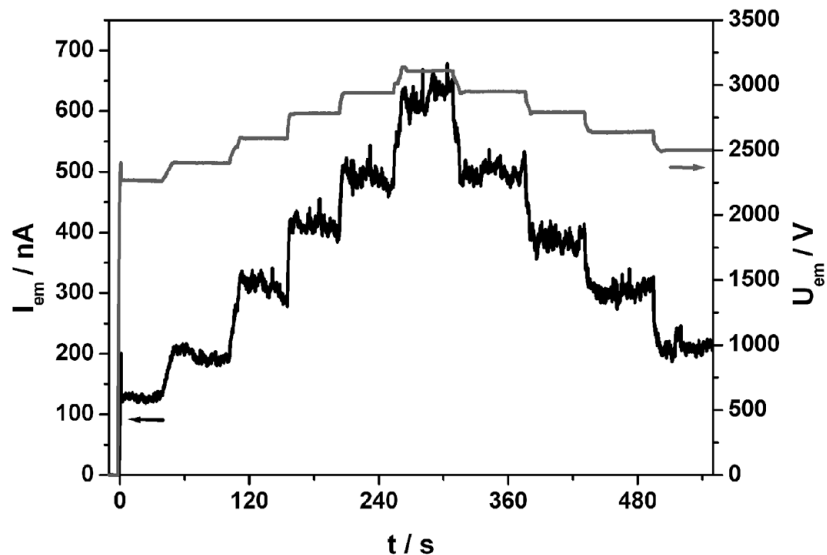


Abb. 4.23: Strom - Zeit - und Spannungs - Zeit Verläufe bei einem Gold - Spitzen Präparationszyklus.

Trägt man die während des Sputterns gewonnenen Strom- und Spannungs-kennlinien gegeneinander auf, sieht man deutlich den Präparationsverlauf einer Spitze.

In Abb. 4.24 ist das Schärfen (Spitze 1), Abstumpfen (Spitze 2) und konstantes Emittieren einer Gold - Spitze (Spitze 3) dargestellt. Die Emissionsspannung von Spitze 1 wurde zunächst auf 4,1 kV erhöht, um einen Anfangssputterstrom von 30 nA zu messen. Nach dem Durchbruch der Oxidschicht stieg der Strom schlagartig auf das 10 - fache an und wurde dann sofort durch Verringern der Spannung auf 3 kV, auf 25 nA reduziert. Durch vorsichtiges Erhöhen der Emissionsspannung wurde der Sputterstrom auf 75 nA eingestellt. Aufgrund des Schärfe - Prozesses stieg der Strom langsam auf 160 nA an. Um ein Schmelzen

der Spitze zu vermeiden, wurde die Spannung wieder erniedrigt und ein Sputterstrom von 80 nA eingestellt. Durch wiederholtes Schärfen erreicht die Spitze bei einem Sputterstrom von 30 nA eine Spannungsreduktion von 4,1 kV auf 2,2 kV.

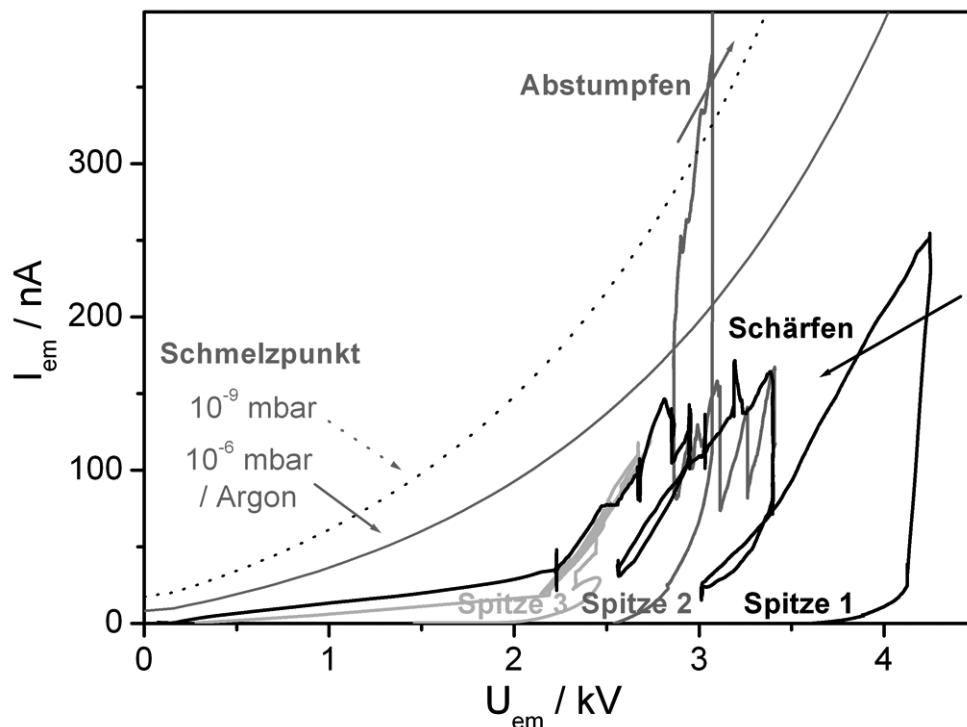


Abb. 4.24: Strom- / Spannungsverlauf von Präparationszyklen mit Gold - Spitzen.

Der Anfangssputterstrom von Spitze 2 war mit 100 nA, bei 3 kV Emissionsspannung, zu groß eingestellt. Nach dem Durchbruch der Oxidschicht stieg der Strom auf über 400 nA an und zerstörte so die Spitze. Die Emissionsspannung wurde schnell auf 2,8 kV verringert um ein vollständiges Schmelzen der Spitze zu vermeiden. Die Spitze wurde mit 75 nA Sputterstrom bei 2,8 kV weiter gesputtert. Aufgrund des durch die Erwärmung vergrößerten Öffnungswinkels wurde die Spitze im weiteren Verlauf der Präparation immer stumpfer und emittierte am Ende 100 nA mit 3,4 kV Emissionsspannung.

Durch vorsichtiges Regeln des Sputterstroms konnte bei Spitze 3 ein übermäßiger Anstieg vermieden werden. Dennoch war es nicht möglich, im variierten Spannungsbereich ein Schärfen oder Abstumpfen der Spitze zu erreichen. Durch die Geometrie der Spitze waren die Materialabtragraten parallel und senkrecht zur Spitze gleichgroß. Die Spitze wurde durch das Sputtern kürzer, aber weder schärfer noch stumpfer.

Da bei VTS - Messung bei Raumtemperatur im Elektrolyt Ströme bis zu mehreren  $\mu\text{A}$  fließen können, wurde das Langzeit - Emissionsverhalten der Spitzen mit unterschiedlichen Durchmessern, bei verschiedenen Emissionsströmen, untersucht. Dabei wurde schrittweise die Emissionsspannung bei einem Basisdruck der UHV - Kammer von  $10^{-9}$  mbar erhöht und der fließende Strom über 5 Minuten gemessen.

Bei  $10^{-9}$  mbar ist genügend Restgas in der UHV - Kammer vorhanden, um innerhalb von 60 Minuten eine Monolage Adsorbate auf der Oberfläche im Inneren der Kammer niederzuschlagen [144]. Dieses Restgas wird, wie das Präparationsgas, ionisiert und auf die Spitze zu beschleunigt. Die hohen Stromdichten am Spitzenapex und das auftreffende ionisierte Restgas bewirken eine Erwärmung der Spitze.

Die gewonnenen Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Spitzendurchmesser geben ungefähr die maximale Stromstärke wieder, mit der Nanostrukturen, bei einem bestimmten Spitzendurchmesser, untersucht werden dürfen, ohne dass sich die Spitze erwärmt, deformiert und somit unreproduzierbare Ergebnisse liefert. Natürlich können die bei  $10^{-9}$  mbar und bei ca.  $-190^\circ\text{C}$  gewonnenen Ergebnisse nicht direkt auf Raumtemperatur im elektrochemischen Umfeld übertragen werden, jedoch können Maximalwerte, bei denen die Spitze auf jeden Fall schmelzen wird, berücksichtigt werden.

Das ist, insbesondere bei den zur elektrochemischen Untersuchung benutzten Gold - Spitzen, ein wichtiger experimenteller Parameter, der den anwendbaren Strombereich bestimmt. Denn je schärfer eine Spitze ist bzw. je besser ihre Auflösung ist, desto weniger Strom darf bei der Untersuchung fließen. Ergebnisse der VTS - Experimente werden detaillierter in Kapitel 4.2 beschrieben.

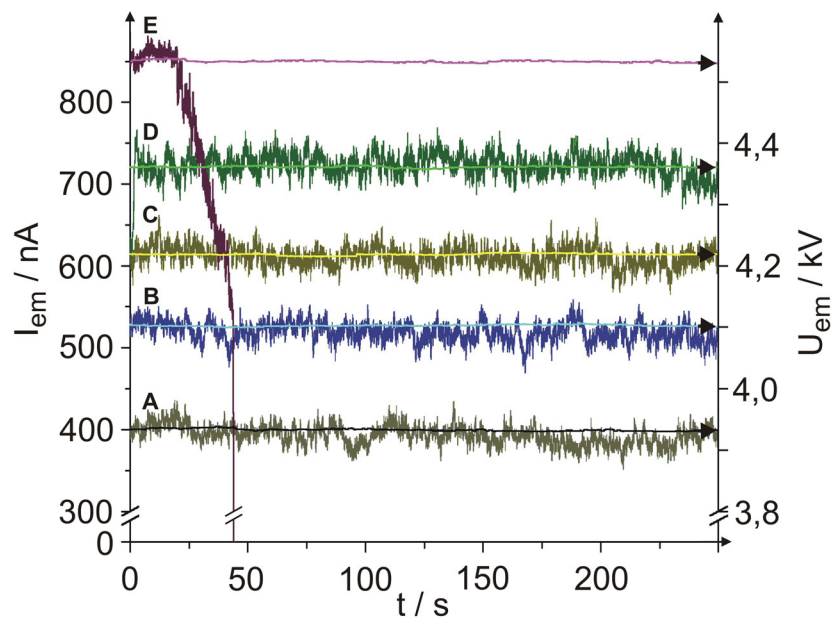


Abb. 4.25: Strom - Zeit - und Spannungs - Zeit Verläufe der Schmelzstromermittlung in Abhängigkeit des Durchmessers einer Gold - Spitze. Der Emissionsstrom wurde schrittweise von 400 nA (A) auf 850 nA (D).

Abb. 4.25 demonstriert das Vorgehen zur Untersuchung des Schmelzpunktes bei Gold - Spitzen. Der Emissionsstrom einer Spitze mit 28 nm Durchmesser wurde schrittweise erhöht. Diese Spitze zeigte bis 720 nA konstantes, über 5 Minuten stabiles Emissionsverhalten.



Durch die Erhöhung des Emissionsstroms auf 850 nA war der Energieeintrag auf die Spitze so groß, dass diese innerhalb von 30 s schmolz, wie deutlich an dem starken Stromabfall zu sehen ist. Das Rauschen des Stromes wird durch den hohen Strombegrenzungswiderstand sowie das vorhandene Restgas hervorgerufen.

Eine präparierte und nach oben beschriebenem Verfahren isolierte Gold - Spitze ist in Abb. 4.26 zu sehen. Die freie Spitzenfläche wurde mit Hilfe von REM - Aufnahmen zu  $3 \mu\text{m}^2$  bestimmt.

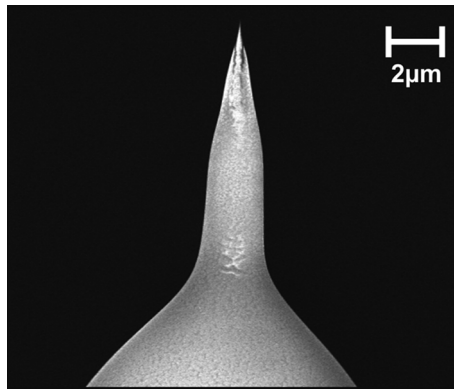


Abb. 4.26: Fertig präparierte und isolierte Gold - Spitze.

Da bei REM - Aufnahmen die wahre Fläche der Isolationschicht nicht genau wiedergegeben werden konnte, wurde der geometrisch ermittelte Wert mit Hilfe der zyklischen Voltametrie kontrolliert.

Verändert man schnell die Spannung an einer im Elektrolyt befindlichen Elektrode, fließt in Abhängigkeit der freien Elektrodenoberfläche ein kapazitiver Ladestrom, der die bekannte Oberflächenkapazität, hervorgerufen durch die Helmholtzdoppelschicht einer Elektrode, umlädt. Aus schnell gefahrenen

zyklischen Voltamogrammen in sauerstofffreiem Elektrolyt kann die freie Spitzenfläche wie folgt berechnet werden:

Bei einer angenommenen Oberflächenkapazität von  $dQ_{\text{Spitze}}^{\text{Doppelschicht}} = 25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [50] und einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von  $|dU_{\text{Spitze}}/dt| = 300 \text{ V/s}$  fließt ein Strom in Höhe von  $I_{\text{Spitze}}^{\text{kap}} = 2 \text{ nA}$ , in einem Bereich, in dem ausschließlich die kapazitiven Oberflächenströme gemessen werden (Abb. 4.37 in Kapitel 4.2.1). Aus dem Spitzenstrom

$$I_{\text{Spitze}}^{\text{kap}} = \frac{dQ_{\text{Spitze}}^{\text{Doppelschicht}}}{dt} = C_{\text{Spitze}}^{\text{Doppelschicht}} \cdot \left| \frac{dU_{\text{Spitze}}}{dt} \right| \quad \text{Gl.4-2}$$

folgt die Kapazität einer Spitze zu

$$C_{\text{Spitze}}^{\text{Doppelschicht}} = \frac{I_{\text{Spitze}}^{\text{kap}}}{\left| \frac{dU_{\text{Spitze}}}{dt} \right|} \quad \text{Gl.4-3}$$

Entsprechend einer Oberflächenkapazität von  $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  folgt daraus eine freie Spitzenfläche von  $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ . Die so präparierten Spitzen bieten eine hervorragende Möglichkeit mehr Informationen aus den gemessenen Daten extrahieren zu können und somit schneller und reproduzierbarer vorgehen zu können.

Die Abbildungseigenschaften der Spitzen, in Abhängigkeit ihrer Emissionsspannung, wurden an ihrem Auflösungsvermögen getestet. Ziel war es, mittels der Spitzenradien eine Aussage zu ermöglichen, ob eine Spitze aufgrund ihrer geometrischen Voraussetzungen dazu geeignet ist, atomare Auflösung zu erzielen oder nicht.

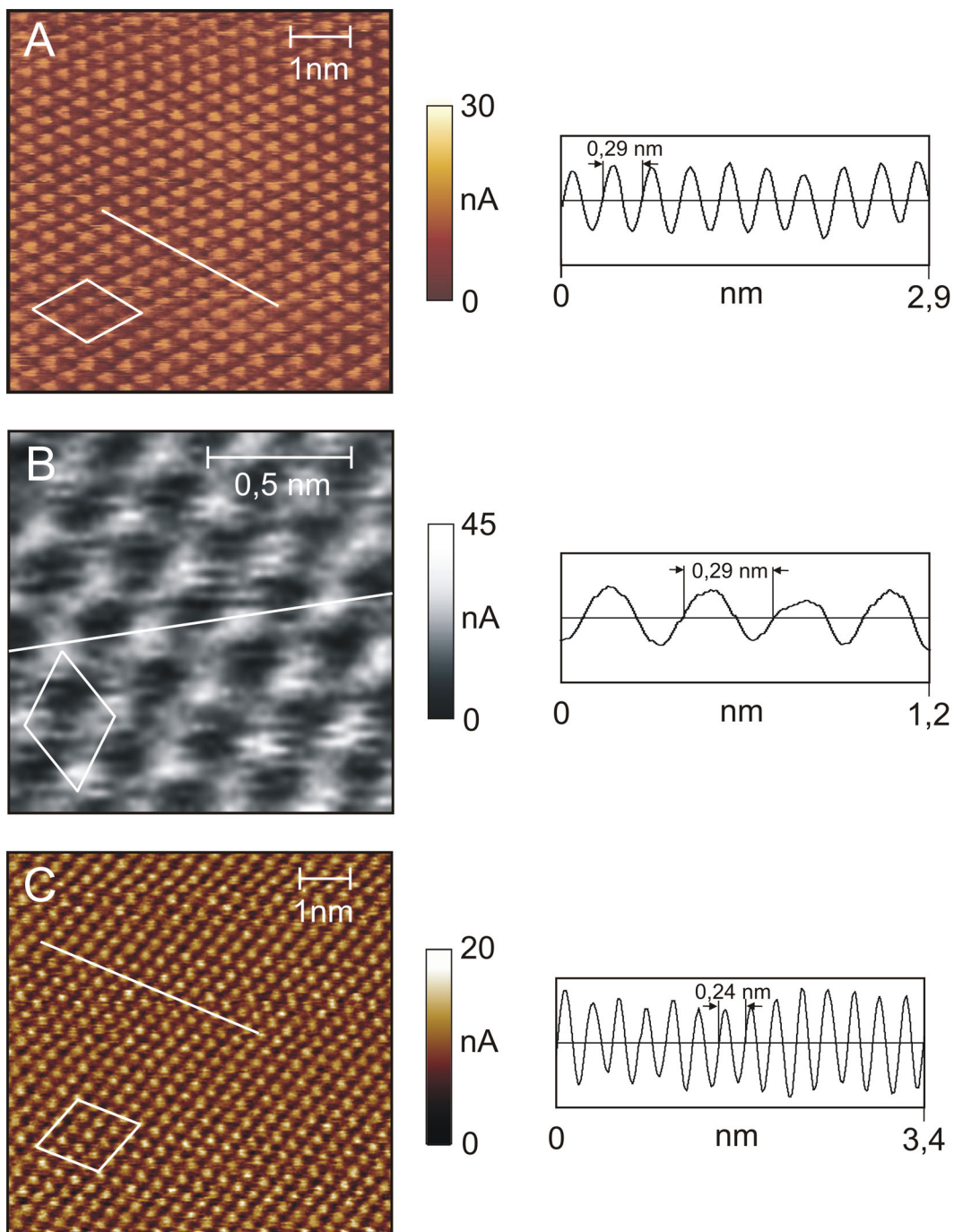


Abb. 4.27: In - situ atomare Auflösung von A: unrekonstruiertem Gold (111), B: Silber (111) und C: HOPG (0001) mit entsprechend präparierten Gold - Spitzen.

Die gewonnenen Ergebnisse, ab wann atomare Auflösung erzielt werden kann, sind in Abb. 4.34 abgebildet.

In Abb. 4.27 wird das Auflösevermögen der präparierten Gold - Spitzen demonstriert. In Bild A sind die Atome von unrekonstruierter Gold (111)-Oberfläche [145], aufgenommen mit  $E_{\text{Substrat}} = 590 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Spitze}} = 690 \text{ mV}$  und  $I_{\text{Tunnel}} = 25 \text{ nA}$  in  $100 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  -haltigem Elektrolyten, dargestellt.

Bild B zeigt die Atome von Silber - (111) Kristallen [146]. Die Abbildungsparameter waren  $E_{\text{Substrat}} = 110 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Spitze}} = 260 \text{ mV}$  und  $I_{\text{Tunnel}} = 30 \text{ nA}$  in  $20 \text{ mM HClO}_4$  -haltigem Elektrolyten. Die atomare Auflösung von hochorientiertem - pyrolitischem - Graphit (HOPG - (0001)) in  $20 \text{ mM NaClO}_4$ , mit  $E_{\text{Substrat}} = -460 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Spitze}} = -360 \text{ mV}$  und  $I_{\text{Tunnel}} = 15 \text{ nA}$ , ist in Bild C gegeben [147].

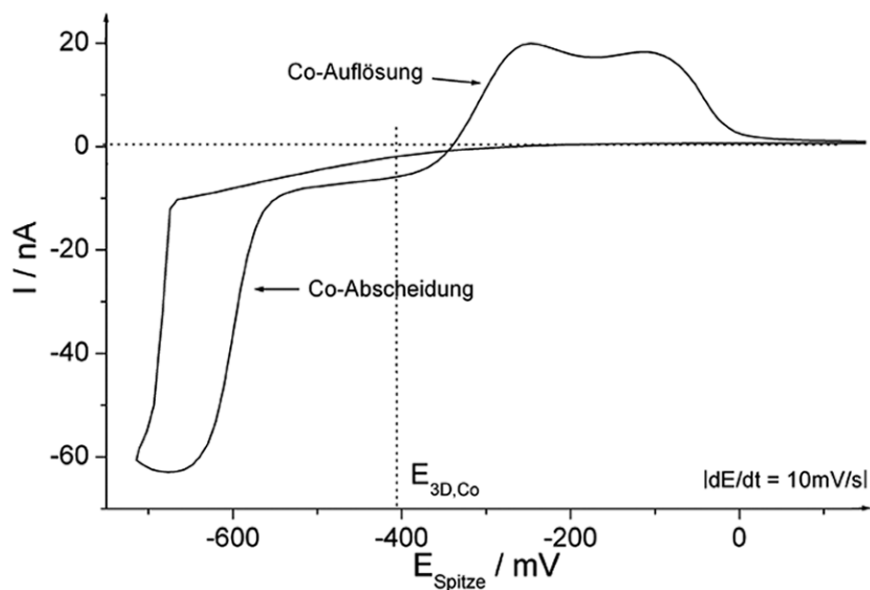


Abb. 4.28: In - situ Auflösung und Abscheidung von Kobalt auf einer nicht mittels UHV - Technik präparierten Gold - Spitze in  $1 \text{ mM CoSO}_4$  und  $250 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  -haltigem Elektrolyt.

Die elektrochemische Funktionalität der präparierten Spitzen wurde mit Hilfe der zyklischen Voltametrie kontrolliert. Elektrochemisch geätzte und nichtpräparierte

Spitzen zeigen aufgrund ihrer verschmutzten Oberfläche Überspannungen für die Metallabscheidung und Auflösung.

Die Abscheidung von Cobalt aus 1 mM  $\text{CoSO}_4$  und 250 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –haltigem Elektrolyt auf einer elektrochemisch geätzten und isolierten Gold - Spitze ist in Abb. 4.28 dargestellt.

Die Überspannung aufgrund der Ätzrückstände sowie die durch die Ätzrückstände beeinträchtigte Isolierung der Spitze, resultierend in höherem Hintergrundstrom, sind am Spitzen - Zyklovoltamogramm deutlich zu erkennen. Sämtliche Versuche, die Spitzen chemisch zu reinigen waren nicht zufrieden stellend. Als einziges Reinigungsverfahren erwies sich das Säubern in heißem Reinstwasser als einigermaßen effektiv [148].

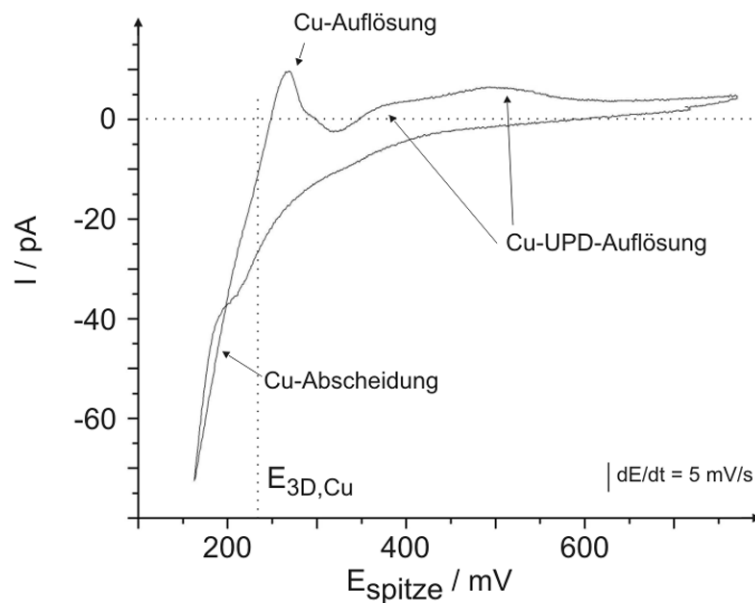


Abb. 4.29: In - situ Auflösung und Abscheidung von Kupfer auf einer präparierten Gold - Spitze aus 5 mM  $\text{CuSO}_4$  und 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –haltigem Elektrolyt.

Abb. 4.29 demonstriert die Sauberkeit einer, mittels der UHV - Technik präparierten Gold-Spitzen - Oberfläche. Aufgrund der polykristallinen Eigenschaften der Spitzenform sind die Unterpotential - Abscheidungs - Stromspitzen von Kupfer auf einer Gold - Spitze verbreitert, aber klar und deutlich sichtbar. Der Elektrolyt bestand aus 5 mM  $\text{CuSO}_4$  und 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Der Metallabscheidung auf den präparierten Spitzen wurde besondere Beachtung geschenkt, da diese essentiell ist, um Nanostrukturen erzeugen zu können. Mittels einer sauber präparierten Oberfläche ist es möglich, jede Art von Metall auf der Spitze abzuscheiden. Jedoch spielt die Konzentration der im Elektrolyt enthaltenen Metallionen eine entscheidende Rolle. Neben der Variation des Nernst'schen Gleichgewichtspotentials bei Konzentrationsänderungen ist besonders die Wasserstoffentwicklung an Stufenkanten für Überspannungen bei der Metallabscheidung auf der Spitze verantwortlich. Je schärfer eine Spitze ist, desto mehr Stufenkanten sind am vordersten Ende vorhanden und desto mehr Wasserstoff wird entwickelt.

Deshalb ist eine Abscheidung von Kobalt in 1 mM  $\text{CoSO}_4$  / 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf Spitzen mit kleinem Durchmesser nicht mehr messbar. Wird die Konzentration hingegen auf 10 mM  $\text{CoSO}_4$  / 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhöht, ist durch die Verschiebung des Nernst'schen Gleichgewichtspotentials, um 30 mV in positive Richtung, eine messbare Abscheidung auf der Spitze möglich.

In Abb. 4.30 ist die Abscheidung und Auflösung von Kobalt auf einer Spitze mit 35 nm Durchmesser, aus 10 mM  $\text{CoSO}_4$  / 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -haltigem Elektrolyt, abgebildet.

Der Strombereich ist im Vergleich zu einer nicht präparierten Spitze um den Faktor 1000 kleiner (Abb. 4.28). Die Abscheidung und Auflösung des Kobalts

von der Spitze erfolgt überspannungsfrei im gleichen Potentialbereich wie bei polykristallinen Gold - Proben.

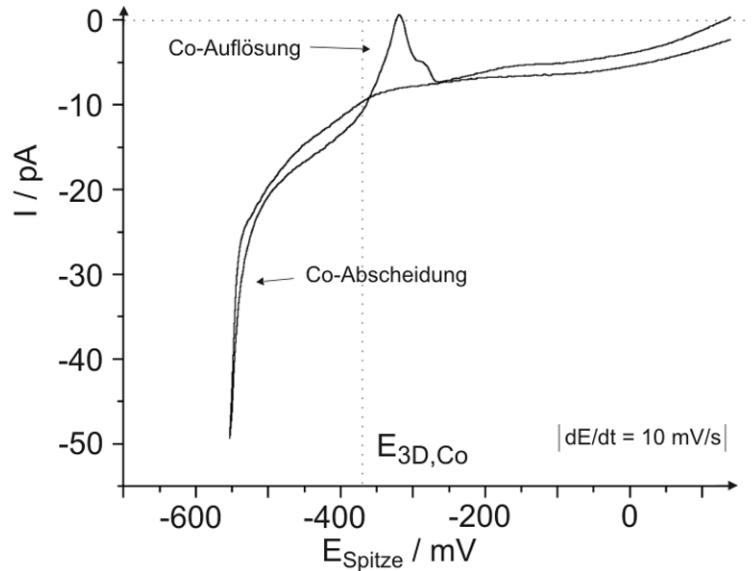
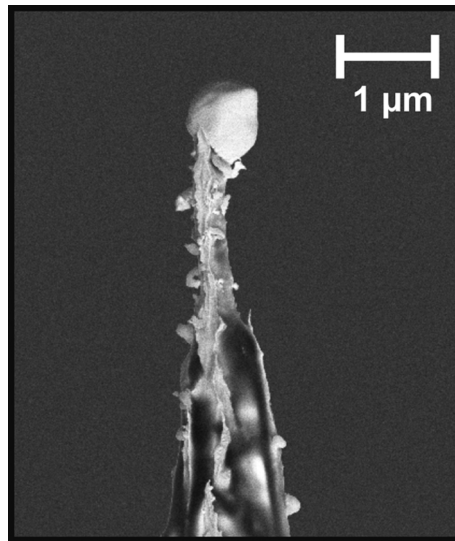


Abb. 4.30: Elektrochemisch abgeschiedenes Kobalt auf einer präparierten Gold - Spitze mittels 10 mM  $\text{CoSO}_4$  / 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -haltigem Elektrolyt.

Um die Metallabscheidung auf der Spitze während einer Depositionsroutine zu überprüfen (Kapitel 3.7.4), wurden die Spitzen mit einem vergleichbaren negativen Potentialsprung mit Metall beladen und anschließend im REM abgebildet.

Auf der Spitze in Abb. 4.31 wurde mittels eines Potentialsprungs von 100 ms Länge und 100 mV negativer Amplitude, bezogen auf das resultierende Nernst'sche Gleichgewichtspotential von 5 mM  $\text{CuSO}_4$  und 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Kupfer abgeschieden.



*Abb. 4.31: Durch einen Potentialsprung aus 5 mM CuSO<sub>4</sub> und 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –haltigem Elektrolyt abgeschiedenes Kupfer auf einer präparierten Gold - Spitze.*

Um die vollständige Metallabscheidung der beladenen Spitzen zu testen, wurde die gesamte Depositionsroutine, Abscheidung und Auflösung auf der Spitze, angewendet und anschließend im REM untersucht. In Abb. 4.32 ist eine, in 10 mM CoSO<sub>4</sub> und 100 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –haltigem Elektrolyten, be- und entladene Spitze dargestellt.

Die Abscheidung und Auflösung des Metalls scheint die geometrische Form der Spitze nicht zu beeinflussen. Der Materialabtrag des Sputterprozesses ist nach wie vor zu sehen. Verglichen mit der Größenordnung der Kupferspitze müsste die Spitze weit über den sichtbaren Ausschnitt hinaus mit Kobalt bedeckt worden sein. Die beiden Salzkristalle am unteren und oberen Ende der Spitze sind die einzigen Anhaltspunkte für die Verwendung der Spitze im Elektrolyt.



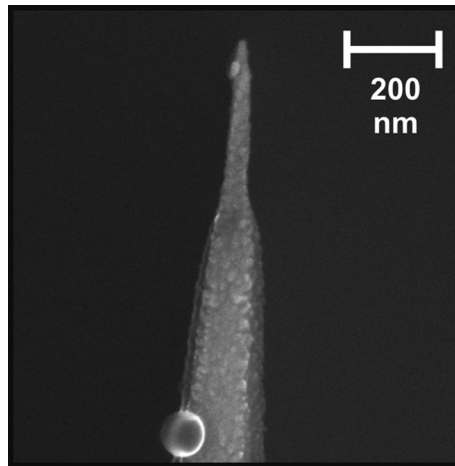


Abb. 4.32: Aufnahme einer mit Kobalt be- und entladenen präparierten Gold - Spitze.

Abschließend wird noch die Idee eines reproduzierbaren zweistufigen Ätzprozesses vorgestellt. Durch die unterschiedlich starken Ätzraten bei verschiedenen Spannungen kann die elektrochemische Ätzprozedur hinsichtlich des Öffnungswinkels einer geätzten Spitze noch verbessert werden.

Wird zunächst eine hohe Ätzrate und nach Abfallen des Stromes unter einen bestimmten Wert die ermittelte optimale Ätzspannung eingestellt, so müsste die geätzte Spitze zwei unterschiedliche Öffnungswinkel besitzen. Um dies zu verifizieren, wurde der Ätzvorgang von Goldelektroden entsprechend abgeändert und im REM untersucht.

Um die Goldelektroden schnell zu ätzen und somit den Öffnungswinkel größer zu machen, wurde zunächst eine Ätzspannung von 2 V angelegt. Danach wurde die Ätzspannung bei Erreichen eines bestimmten Stromwertes auf die optimale Ätzspannung, im Fall von Gold 1,85 V, reduziert und die Spitze durchgeätzt, um ein möglichst scharfes, reproduzierbares Ende der Spitze zu erreichen. Um den besten Umschaltstrom zu ermitteln, wurde der Umschaltstromwert in 1 mA - Schritten im Bereich von 2 - 6 mA erhöht.

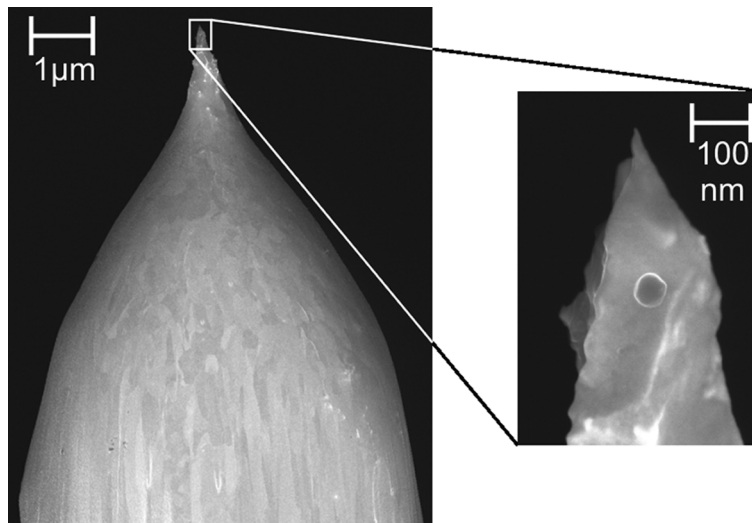


Abb. 4.33: Resultat eines zweistufigen Ätzprozesses, bei dem die Ätzspannung nach Abfallen des Ätzstromes auf 3 mA von 2 V auf 1,85 V gesenkt wurde.

Die in Abb. 4.33 dargestellte Spitze wurde anfangs mit 2 V geätzt. Bei einem Ätzstrom von 3 mA wurde die Ätzspannung auf 1,85 V reduziert und die Spitze durchgeätzt. Besonders bei dieser Verfahrensweise ist es wichtig, dass die Lamelle, in der die Spitze geätzt wird, nicht reißt. Auf diese Weise konnten reproduzierbar Spitzen hergestellt werden, die an einem relativ „stumpfen“ Ende eine scharfe Spitze aufweisen. Aus zeitlichen Gründen wurde dieser vielversprechende Ansatz nicht weiter verfolgt.

#### 4.1.4 Zusammenfassung

Um eine einfache und schnelle Bestimmung des Spitzendurchmessers während der Präparation durchführen zu können, wurden die ermittelten Emissionsspannungen bei 20 nA mit den im REM gemessenen Spitzendurchmessern korreliert. Dadurch kann ein Graph aufgetragen werden, an dem der

Spitzendurchmesser in Abhängigkeit von der Emissionsspannung bei 20 nA abgelesen werden kann.

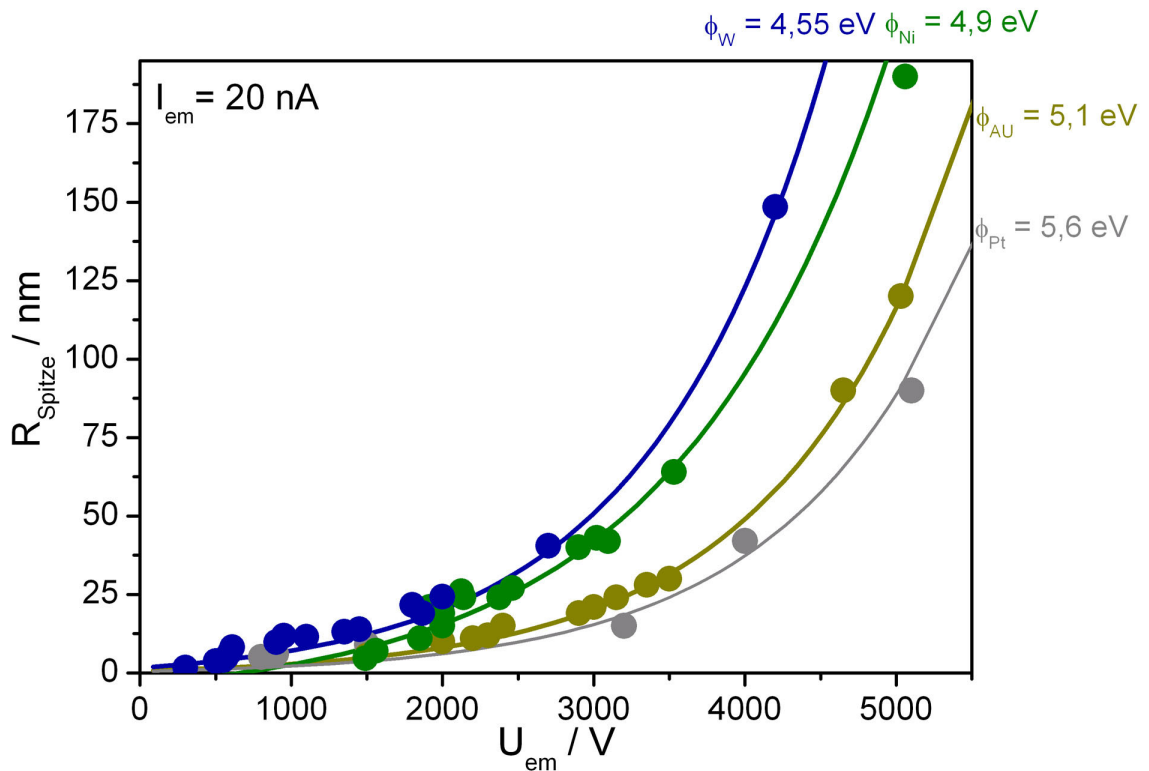


Abb. 4.34: Spitzenradius über Emissionsspannung bei einem Emissionsstrom von 20 nA für Wolfram, Gold, Platin und Nickel.

In Abb. 4.34 ist dieser Graph für Wolfram, Platin, Nickel und Gold dargestellt. Anhand der in zahlreichen Experimenten gewonnenen Daten kann bestimmt werden, ab welchem Spitzenradius entsprechende Auflösungen im elektrochemischen STM möglich sind. So sollte, um in 50 % aller Versuche atomare Auflösung zu erreichen, eine Spitze nicht größer sein als 15 nm im Durchmesser.

Die Emissionskurven in Abb. 4.34 geben die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der verschiedenen Materialien wieder. Polykristallines Platin hat eine

Austrittsarbeit von 5,6 eV, Gold von 5,1 eV, Nickel von 4,9 eV und Wolfram von 4,55 eV [36]. Wie man sieht, entsprechen die benötigten Emissionsspannungen genau der Reihenfolge der Vakuumaustrittsarbeiten der verschiedenen Materialien [62].

Diese Spitzenpräparationstechnik ist sehr gut reproduzierbar und kann auf jedes beliebige Material angewendet werden. Auf diese Weise sind scharfe, wohl definierte Nanoelektroden für die Raster - Tunnel - Mikroskopie reproduzierbar herstellbar.

Ein Überblick über präparierte Spitzen der verschiedenen Materialien ist in Abb. 4.35 gegeben. Der Materialabtrag ist bei allen untersuchten Metallen zu beobachten. Der Effekt ist bei Gold, aufgrund seiner geringen Härte, am stärksten ausgeprägt. Am wenigsten deutlich ist der Effekt bei Wolfram. Bei Nickel und Platin ist der Materialabtrag an der Spitze ebenfalls klar zu erkennen.

Die Transmissions - Elektronen - Mikroskop - Aufnahmen von Gold (Abb. 4.35 oben links) und Platin (Abb. 4.35 unten rechts) zeigen deutlich die atomar glatten Flächen der bevorzugten Kristallorientierungen [149].

Die auf die geschilderte Weise hergestellten Spitzen können in einer Vielzahl von Untersuchungen und Experimenten der verschiedensten Fachrichtungen als Nanosonden genutzt werden, beispielweise als Kontaktspitze in Zwei - oder Vier - Elektrodenanordnung im REM [150], um Zwei- oder Vierpolmessungen direkt an kleinen Strukturen vornehmen zu können oder als Elektronenpunktquelle für die holografische Abbildung von Makromolekülen [151,152,153,154].

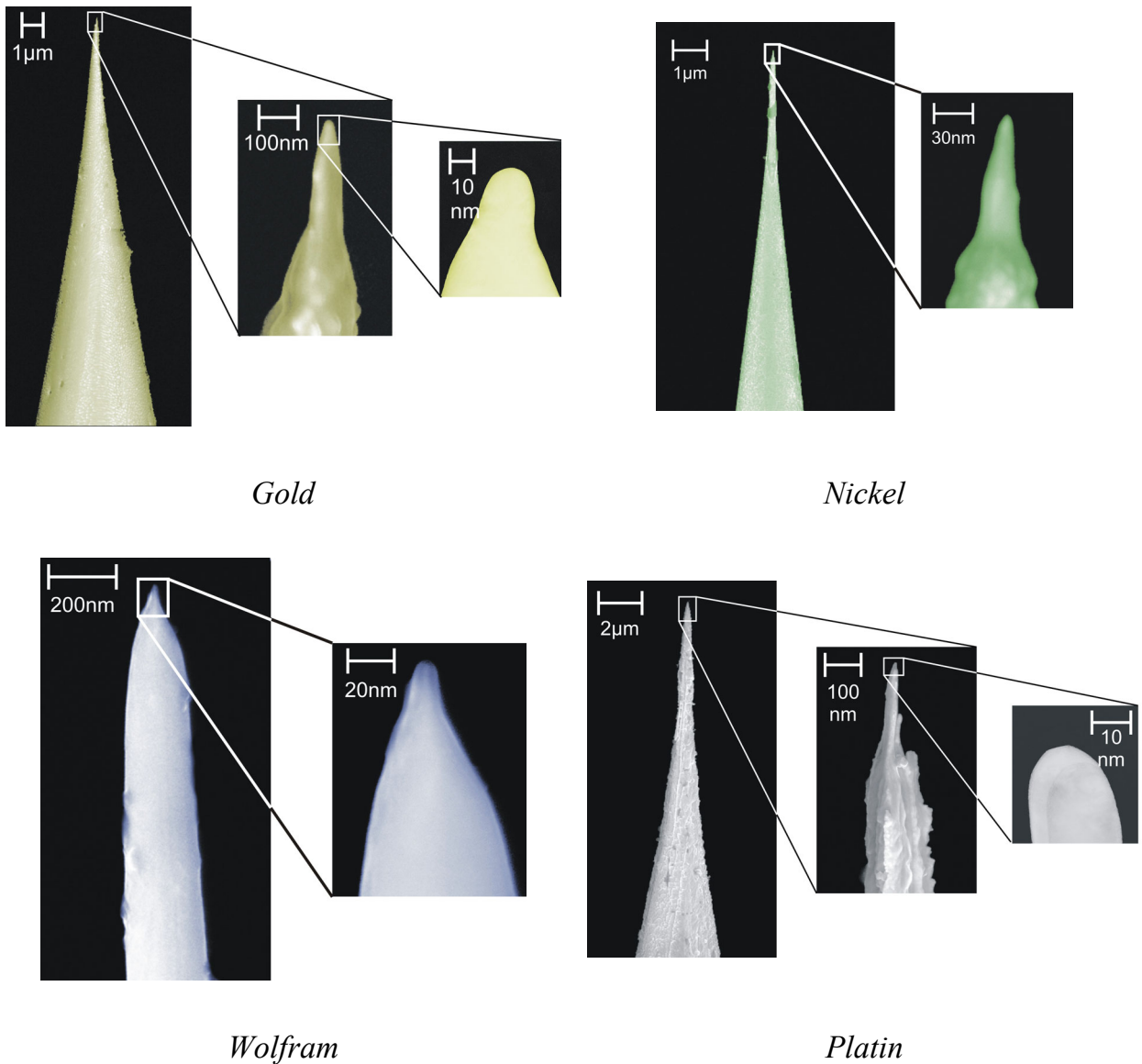


Abb. 4.35: Fertige präparierte Spitzen.

Nicht nur Metalle sind für diese Präparationstechnik geeignet, sondern auch Legierungen oder oxidbedeckte Spitzen (Abb. 4.22). Das Anschärfen von mit Chromoxid bedeckten Spitzen oder die Verwendung von scharfen Nickel -, Chrom - oder Mangan - Spitzen ist einer der interessantesten Aspekte, um die magnetischen Eigenschaften von Nanostrukturen charakterisieren zu können [121,155,156,157].

Die mit der vorgestellten Technik präparierten STM - Spitzen erweitern den derzeit üblichen Messstandard der elektrochemischen Raster - Tunnel - Mikroskopie um einen entscheidenden Faktor. Mittels dieses einfachen Präparationsverfahrens können Nanoelektroden hergestellt werden, die der Qualität von, im UHV präparierten, Kristallen ebenbürtig sind. Die bearbeiteten Nanoelektroden zeichnen sich durch hervorragende elektrochemische und abbildende Eigenschaften aus [158].

## **4.2 VTS - Messungen**

Um die elektronischen Eigenschaften von Nanostrukturen zu charakterisieren, verwendet man die Spannungs - Tunnel - Spektroskopie (VTS). Richtig angewendet ist dieses Messverfahren dazu geeignet, einzelne elektronische Zustände der untersuchten Struktur direkt zu messen [11,159,160,161].

Im Gegensatz zur Spannungs - Tunnel - Spektroskopie im UHV spielen die Oberflächenkapazitäten der Elektroden, hervorgerufen durch die Helmholtz - Doppelschicht, im Elektrolyt und der Hintergrundstrom eine bedeutende Rolle. Um einzelne Zustände messen zu können, wird eine Auflösung des Stroms von wenigen pA benötigt [162,163,164]. Das setzt voraus, dass im zum Messen verwendeten Spannungsbereich keine oder nur sehr kleine Stromänderungen dem eigentlichen Messsignal überlagert sind. Da die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms nahe an der Elektrodenoberfläche durch die Helmholtzschicht bestimmt wird [52,165,166,167] und nicht exponentiell verläuft wie im UHV [168,169], muss die Abstandsabhängigkeit der Spannungs - Tunnel - Spektroskopie genauer untersucht werden, um die Daten interpretieren zu können.

### **4.2.1 Der Einfluss von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten**

Bei der Spannungs - Tunnel - Spektroskopie im elektrochemischen Umfeld wird ein schnelles zyklisches Voltamogramm an der Spitze ausgeführt. Deshalb sind die im angewendeten Potentialbereich an der Spitze ablaufenden Reaktionen von besonderer Wichtigkeit. In wässrigen Elektrolyten ist der anwendbare Potentialbereich durch die Sauerstoffentwicklung in positiver Potentialrichtung

und durch die Wasserstoffentwicklung in negativer Potentialrichtung begrenzt [170,171,172]. Innerhalb dieses Potentialbereiches werden die elektrochemischen Reaktionen hauptsächlich durch den im Elektrolyt gelösten Sauerstoff hervorgerufen [173,174,175].

In fast allen bekannten Spannungs - Tunnel - Spektroskopie - Untersuchungen wurde behauptet, den Sauerstoff gründlich entfernt zu haben, doch wurde in nahezu allen publizierten Messungen kein Beweis, wie beispielsweise ein zyklisches Voltamogramm, geliefert [176,177,178]. Nach eigenen Erfahrungen ist es unmöglich, in einer kommerziell erhältlichen elektrochemischen STM - Zelle mit 100 - 200  $\mu\text{l}$  Volumen, sauerstofffrei zu messen.

Aufgrund des im Elektrolyt gelösten Sauerstoffs ist über den gesamten gefahrenen Potentialbereich der Sauerstoffreaktionsstrom dem eigentlichen Messsignal, dem Tunnelstrom, überlagert (Abb. 4.36 Kurve B). Ein Doppelschichtbereich ist nicht vorhanden und der Sauerstoffreduktionsstrom steigt drastisch mit negativem Potential an.

Ist der Sauerstoff hingegen vollständig aus dem Elektrolyt entfernt, erstreckt sich der Doppelschicht - Bereich bis zur Wasserstoffentwicklung (Abb. 4.36 Kurve A).

Dieses Verhalten wird an der rekonstruierten Au(111) - Oberfläche mit 20 mM  $\text{HClO}_4$  -haltigem Elektrolyten (Abb. 4.36), ebenso wie an der polykristallinen Gold - Spitze im gleichen Elektrolyten beobachtet (Abb. 4.37). So sind bei allen Messungen, bei denen die Spannung einer Elektrode variiert wird, die Sauerstoffströme dem gewünschten Messsignal überlagert und die Ergebnisse sind daher fragwürdig.



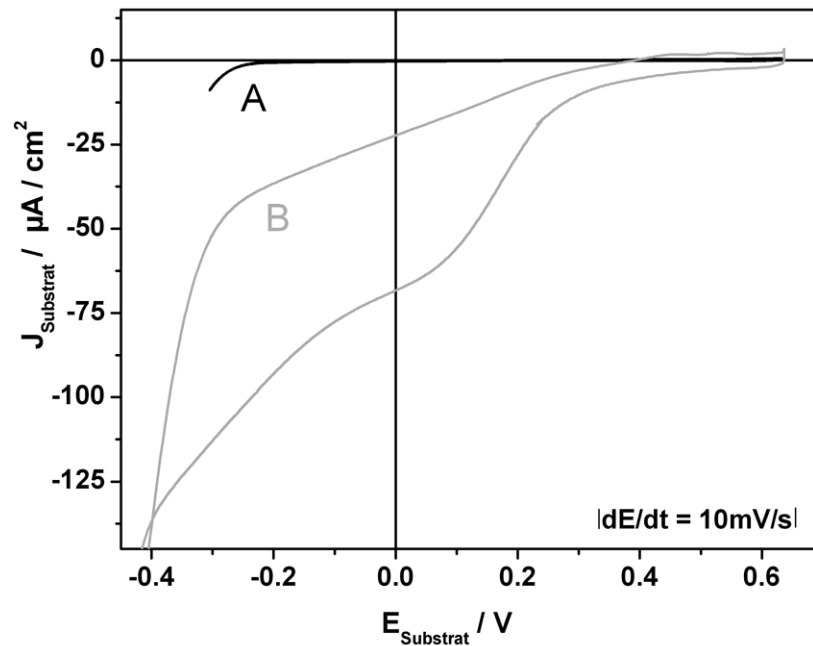


Abb. 4.36: Zyklisches Voltammogramm von sauerstoffhaltigem (B) und sauerstofffreiem Elektrolyten (A) bestehend aus 20 mM  $\text{HClO}_4$  an einer rekonstruierten Gold (111) - Oberfläche.

In Abb. 4.37 sind zyklische Voltammogramme mit 10 mV/s und 300 V/s Spannungsvorschubgeschwindigkeit dargestellt, die an der freien Oberfläche einer präparierten und isolierten Gold - Spitze in sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigem 20 mM  $\text{HClO}_4$  -haltigem Elektrolyten gemessenen wurden. Der Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf den gemessenen Spitzenstrom ist in Kurve B dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt Kurve A einen ausgedehnten Doppelschichtbereich bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung an der Spitze. In b) ist zur Verdeutlichung des Unterschiedes die in a) dargestellte Kurve vergrößert abgebildet.

Wird das Potential der Spitze schnell geändert, wird aufgrund des viel größeren Umladestroms die Wasserstoffadsorption sichtbar (Kurve C). Die leichte Verminderung des Stroms wird durch eine Änderung der Doppelschichtkapazität

aufgrund von Wasserstoffadsorbaten an den Stufenkanten der Gold - Spitze hervorgerufen [170,171,172,179,180,181]. Wasserstoffentwicklung und Wasserstoffadsorption sind stark von Material- und Oberflächenbeschaffenheit abhängig.

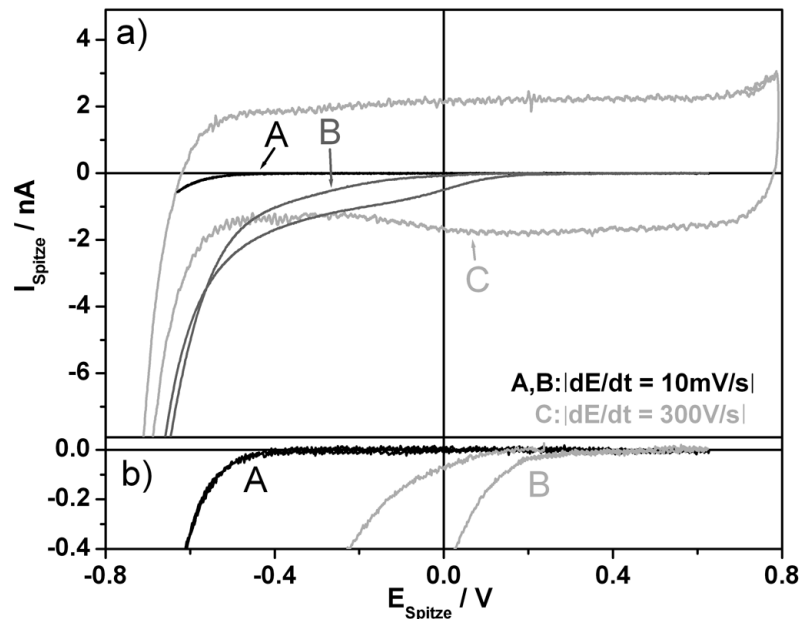


Abb. 4.37: Zyklisches Voltammogramm von sauerstoffhaltigem (B) und sauerstofffreiem (A)  $20 \text{ mM HClO}_4$ -haltigem Elektrolyten an einer präparierten und isolierten Gold - Spitze. In b) ist zur Verdeutlichung die in a) dargestellte Kurve vergrößert abgebildet.

Da die Austrittsarbeit an Stufenkanten geringer ist, entsteht dort früher Wasserstoff als auf Terrassen des gleichen Materials [182]. Aufgrund ihrer geometrischen Form hat eine Spitze überdurchschnittlich viele Stufenkanten und der Effekt ist dort besonders gut messbar. In positiver Richtung wird der Anstieg im Strom durch das Einsetzen der Oxidation beobachtet. Um eine Zerstörung der Spitze zu verhindern, sollte dieser Bereich vermieden werden. Nur durch die Herstellung von sauberen, definierten Spitzen sind diese Messungen möglich.

## 4.2.2 VTS - Messungen in Abhängigkeit vom Abstand

Bei schnellem Ändern eines Elektrodenpotentials im Elektrolyt muss eine rasche Umladung der Doppelschichtkapazität, die in der Größenordnung von 5 - 50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  liegt, gewährleistet sein [50]. Da die Substratfläche sehr viel größer ist als die freie Spitzenoberfläche, ist der fließende Hintergrundstrom aufgrund der Kapazitätsumladung sehr viel höher und dem Messsignal überlagert. Aus diesem Grund wird das Potential der Spitze variiert, da der Hintergrundstrom in der Größenordnung des Tunnelstromes ist. Die Messungen müssen schnell durchgeführt werden, um die thermische Drift ausschließen zu können. Die Strom- und Spannungskennlinien einer angewendeten Messroutine sind in Abb. 4.38 dargestellt. Die Spitze wurde auf dem voreingestellten Stromwert von 50 nA gehalten und danach der Regelkreis des STM deaktiviert.

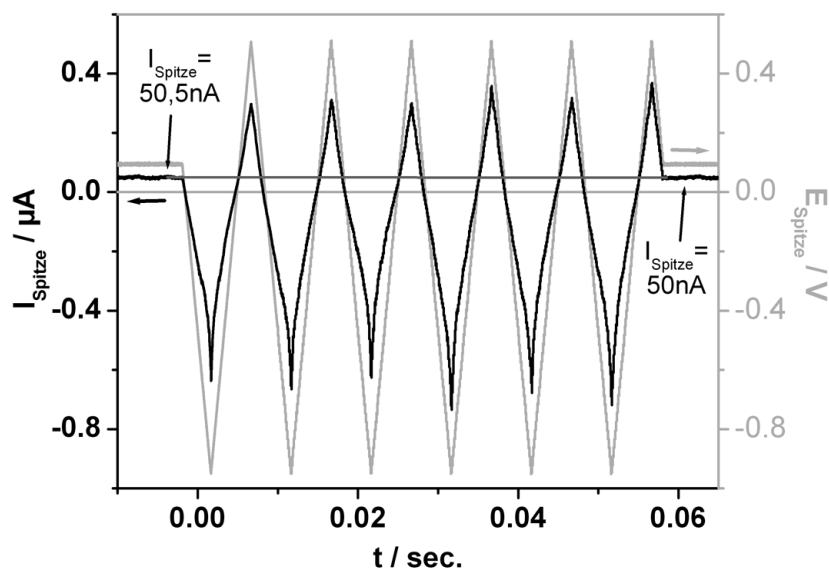


Abb. 4.38: Beispiel von Strom - Zeit - und Spannungs - Zeit - Verläufen einer VTS - Messung im System Gold - Spitze und Au (111) in 20 mM  $\text{HClO}_4$ -haltigem Elektrolyt.

Mit einer Spannung zwischen Spitze und Substrat von 100 mV resultiert daraus

ein Tunnelwiderstand,  $R_{\text{Tunnel}}$ , von  $2 \text{ M}\Omega$ . Nach sechs Dreiecksspannungsrampen über den gewünschten Potentialbereich wurde der Regelkreis nach  $100 \text{ ms}$  wieder aktiviert und die Oberfläche weiter abgebildet. Wie man sieht, ist in der Zeit der Messung der Stromwert um  $0,5 \text{ nA}$  gefallen. Das entspricht einer Änderung von  $1\%$  und die Drift ist somit im Bereich von  $0,001 \text{ nm}$  [88]. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der thermischen Vibrationen im Metallgitter bei Raumtemperatur und kann somit vernachlässigt werden.

Die sechs gemessenen Strom- Spannungskurven wurden gemittelt und der entsprechende Tunnelwiderstand subtrahiert. Anschließend wurden die gewonnenen Stromkurven über die entsprechenden Spannungskurven aufgetragen. Um die elektrochemischen Reaktionen an der Spitze in so aufgenommenen Strom- / Spannungskurven zu sehen, wurde das gleiche Messprinzip in großer Entfernung von Spitze und Substrat angewendet.

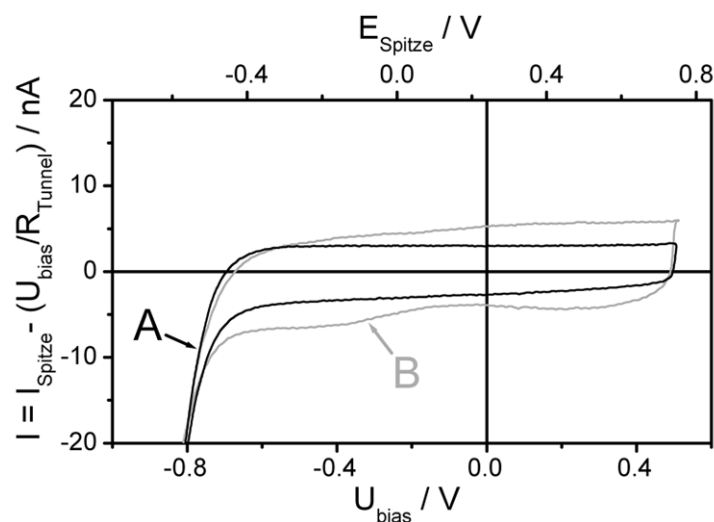


Abb. 4.39: Zyklisches Voltammogramm an der Spitze aus sechs gemittelten Strom- / Spannungskennlinien mit  $300 \text{ V/s}$  Spannungsvorschubgeschwindigkeit in  $20 \text{ mM HClO}_4$ -haltigem Elektrolyten.

Das so an der Spitze gemessene zyklische Voltamogramm zeigt deutlich die durch den gelösten Sauerstoff hervorgerufenen Hintergrundströme (Abb. 4.39 Kurve B). Die Wasserstoffadsorption ist aufgrund der Mittelung der gemessenen Kurven nicht mehr erkennbar (Abb. 4.39 Kurve A).

Durch unterschiedliche voreingestellte Stromwerte kann der Abstand zwischen Spitze und Substrat eingestellt werden. Um den geeigneten Abstand zu finden, in dem die Spannungs - Tunnel - Spektroskopie sinnvoll angewendet werden kann, wurden drei verschiedene Bereiche gewählt:

Zunächst ein Abstand von Spitze und Substrat, bei dem gerade noch eine in der Helmholtzschicht adsorbierte Wasserschicht passt ( $R_{\text{Tunnel}} \sim 20 \text{ M}\Omega$ ). Ferner wurde eine Distanz eingestellt, bei der keine Wasserschicht zwischen Spitze und Substrat passt mit großem Abstand ( $R_{\text{Tunnel}} \sim 2 \text{ M}\Omega$ ) und mit kleinem Abstand ( $R_{\text{Tunnel}} \sim 0,2 \text{ M}\Omega$ ) zwischen Spitze und Substrat. VTS - Messungen unter diesen Bedingungen sollen theoretisch ein exponentielles Strom- / Spannungsverhalten zeigen, welches mit kleiner werdender Barrierenhöhe zunimmt. Dieses Verhalten kann bei dem höchsten Tunnelwiderstand von  $20 \text{ M}\Omega$ , mit einer Monolage adsorbierten Wassers zwischen Spitze und Substrat aufgrund der Überlagerung der elektrochemischen Hintergrundströme nicht beobachtet werden (Abb. 4.40). Die Kurven A1 und B1 repräsentieren die erste der sechs Spannungsrampen in sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigem  $20 \text{ mM HClO}_4$  - Elektrolyt.

Wie in Abb. 4.40 dargestellt, ist auch hier der vom Sauerstoff hervorgerufene Strom deutlich sichtbar (Kurve B1). Hierbei handelt es sich um ein oberflächenspezifisches, mit der gewählten Vorschubgeschwindigkeit nicht reversibles Adsorbat - Phänomen von  $\text{OH}^-$ , welches bei Mittelung der sechs gefahrenen Spannungsrampen nicht mehr zu erkennen ist.

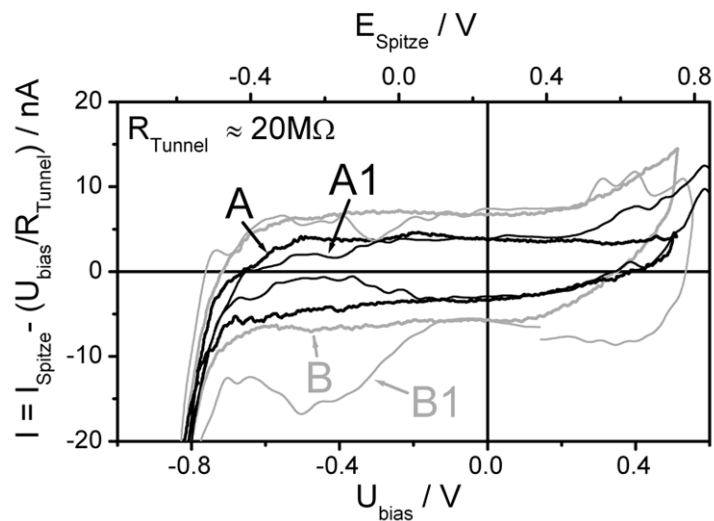


Abb. 4.40: Tunnelstrom aufgetragen über Biasspannung bei konstantem Abstand, korrespondierend zu  $20 \text{ M}\Omega$  Tunnelwiderstand in  $20 \text{ mM HClO}_4$ -haltigem Elektrolyt.

Der verminderte Strom, aufgrund der reduzierten Doppelschichtkapazität, ist deutlich in Kurve A1 zu erkennen. Auch dieses Verhalten wird durch die Mittelung der Strom- / Spannungsrampen nicht mehr sichtbar (Kurve A).

Um den Einfluss der Hintergrundströme weiter zu reduzieren, kann man durch Verringern des Spitzen - Substrat - Abstands einen größeren Tunnelstrom wählen.

In Abb. 4.41 ist zwischen dem sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Elektrolyt im negativen Potentialbereich mit einem Tunnelwiderstand von  $2 \text{ M}\Omega$  kein Unterschied zu sehen. Im positiven Bereich wird die Oberflächenkapazität in sauerstoffhaltigen Elektrolyten, aufgrund adsorbierter Spezies, größer. Weiterhin ist ein exponentielles Strom - / Spannungsverhalten zu erkennen, welches durch die geringere Barrierenhöhe zwischen Spitze und Substrat hervorgerufen wird.

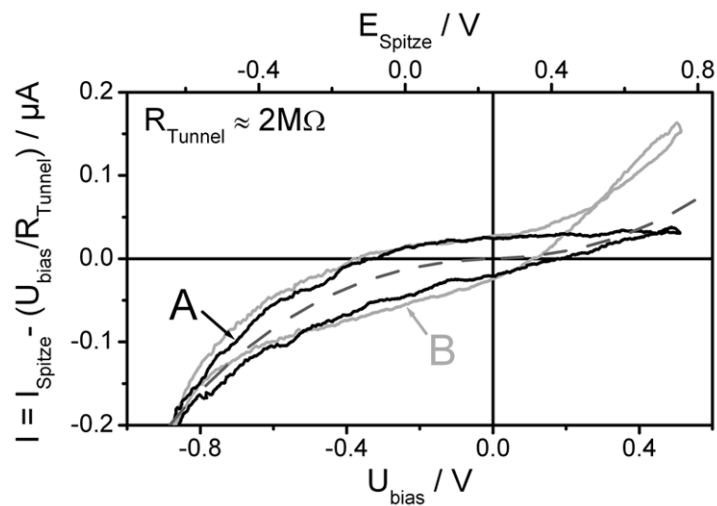


Abb. 4.41: Tunnelstrom, aufgetragen über Biasspannung bei konstantem Abstand, korrespondierend zu  $2\text{ M}\Omega$  Tunnelwiderstand in  $20\text{ mM HClO}_4$  -haltigem Elektrolyten.

Der gleiche Effekt wurde auch bei dem kleinsten Abstand zwischen Spitze und Substrat entsprechend einem Tunnelwiderstand von  $200\text{ k}\Omega$  beobachtet (Abb. 4.42).

Die Strom - / Spannungskennlinien in sauerstoffhaltigem und sauerstofffreiem Elektrolyten, im negativen Potentialbereich, sind im Rahmen der Messtoleranz identisch. Im positiven Potentialbereich ist, wie bei  $2\text{ M}\Omega$ , ein Anstieg des Stromes zu erkennen. Der exponentielle Charakter des Strom - / Spannungsverhaltens ist aufgrund der stark verkleinerten Barrierenhöhe am stärksten ausgeprägt. Dieses exponentielle Verhalten, ohne eine adsorbierte Wasserschicht zwischen Spitze und Substrat, kann mit Vakuumtunneln verglichen werden.

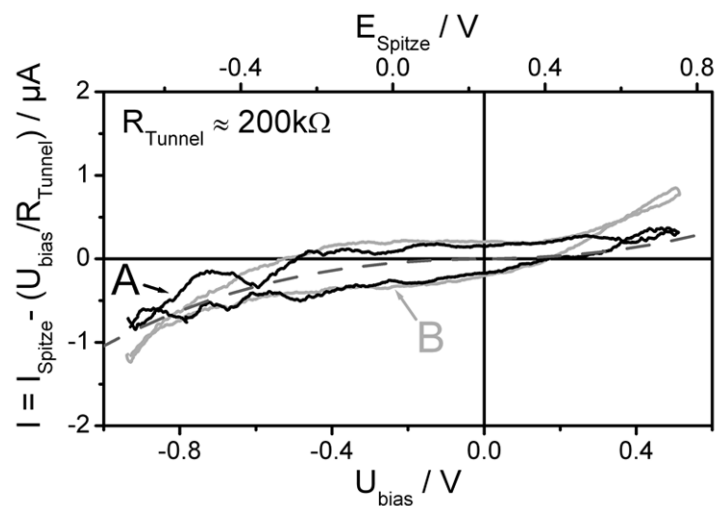


Abb. 4.42: Tunnelstrom, aufgetragen über Biasspannung bei konstantem Abstand, korrespondierend zu  $200 \text{ k}\Omega$  Tunnelwiderstand in  $20 \text{ mM HClO}_4$  -haltigem Elektrolyten.

Die Hysterese bei  $20 \text{ M}\Omega$  wird durch die Umladung der Oberflächenkapazität der Spitze hervorgerufen und müsste bei  $2 \text{ M}\Omega$  und  $200 \text{ k}\Omega$  Tunnelwiderstand nicht mehr zu sehen sein. In den Strom - / Spannungskennlinien von  $2 \text{ M}\Omega$  und  $200 \text{ k}\Omega$  ist jedoch eine, proportional zum Tunnelwiderstand wachsende, Hysterese zu beobachten. Um dieses Verhalten erklären zu können, muss das an Spitze und Substrat vorhandene R - C - Netzwerk genauer betrachtet werden (Abb. 4.43).

Die Substratspannung wird in Punkt A auf  $0 \text{ V}$  konstant gehalten. Das Spitzenpotential wird während der Messung an Punkt B im gewünschten Bereich variiert. Durch die Kontaktwiderstände der Elektrodenzuleitungen ( $R_{\text{Spitze}}$  und  $R_{\text{Substrat}}$ ) wird der Einfluss der Substrat - Doppelschichtkapazität auf den gemessenen Tunnelstrom mit sinkendem Tunnelwiderstand größer.



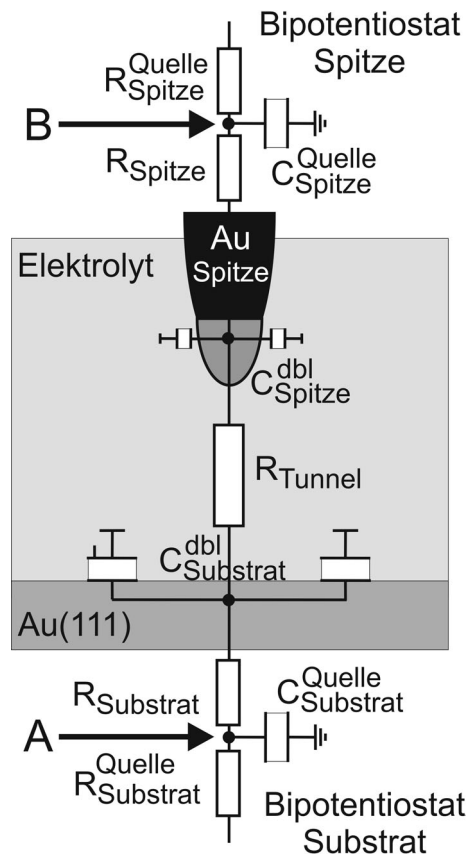


Abb. 4.43: Ersatzschaltbild der Spitze - Substrat - Konfiguration im elektrochemischen Umfeld.

Dies verursacht einen kapazitiven Strom, der dem Tunnelstrom überlagert ist.

$$I_{Spitze}^{kap} = \frac{dQ_{Substrat}^{dbl}}{dt} = C_{Substrat}^{dbl} \left| \frac{dU_{Substrat}}{dt} \right| = C_{Substrat}^{dbl} \left| \frac{dU_{Spitze}}{dt} \right| \frac{R_{Substrat}}{R_{Tunnel}} \quad Gl.4-4$$

Dieser Strom ist direkt proportional zur Spannungsvorschubgeschwindigkeit der Spitze und, bei vergleichsweise langsamen Messungen wie der zyklischen Voltametrie, kleiner als der fließende Hintergrundstrom und somit nicht messbar.

Für reale Werte der beschriebenen Parameter mit  $C_{Substrat}^{dbl} = 25\mu F$ ,  $\left| dU_{Spitze} / dt \right| =$

300 V/s und  $R_{Substrat} = 4 \Omega$ , ergibt sich, für einen Tunnelwiderstand von 200 k $\Omega$ , ein zusätzlicher Strom von 150 nA. Entsprechend fließt bei 2 M $\Omega$  ein Strom von 15 nA und bei 20 M $\Omega$  ein Strom von 1,5 nA. Die gemessenen Hysteresen in den Kennlinien der 200 k $\Omega$  und 2 M $\Omega$  Tunnelwiderstände bei 0 V Biasspannung, stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Bei 20 M $\Omega$  hingegen wird der größte Anteil des gemessenen Stromes durch das Umladen der Spitzenkapazität verursacht, wie ein Vergleich der Kurven in Abb. 4.41 und Abb. 4.42 bestätigt.

#### 4.2.3 Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass VTS - Experimente in wässrigem Elektrolyt, in einem großen Potentialbereich, reproduzierbar durchgeführt werden können, wenn der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff vollständig entfernt wird. So stellen die Wasserstoff- und die Sauerstoffentwicklung die Grenzen dieses nahezu 1000 mV großen Potentialbereichs frei von überlagerten elektrochemischen Strömen dar.

Um verlässliche VTS - Daten zu erhalten, ist eine weitere Optimierung des Substratkontaktwiderstands sowie eine Verringerung der Doppelschichtkapazität durch Verkleinern der freien Substratoberfläche notwendig, um die Überlagerung des Tunnelstroms mit dem parasitären Umladestrom ausschließen zu können.

Da der Einfluss der elektrochemischen Hintergrundströme mit der Größe des Tunnelwiderstands steigt, sollten Tunnelwiderstände gewählt werden, bei denen dieser Einfluss vernachlässigt werden kann [183]. Da jedoch der Strom durch den Spitzenapex mit fallenden Tunnelwiderständen größer wird, ist darauf zu

achten, dass die gemessenen Ströme einen bestimmten Grenzwert nicht übersteigen (Kapitel 4.1.2). Aufgrund dieser Überlegungen ist der optimale Abstand bei entsprechendem Widerstand von etwa 2 M $\Omega$  gegeben.

Während die Probleme der Drift, des gelösten Sauerstoffs und der reproduzierbaren, sauberen Spitzenform durch geeignete Instrumentierung gelöst worden sind, bleibt die freie Spitzenfläche der letzte kritische Faktor. Eine bessere Isolation der Spitze reduziert die elektrochemischen Hintergrundströme weiter. Die in den Experimenten benutzten Spitzen hatten eine freie Fläche von ca. 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>. Durch genauere und reproduzierbare Techniken [184,185] sollte sich dieser Wert um einen Faktor 10 - 100 verbessern lassen. Idealerweise sollte kein kapazitiver Spitzenstrom mehr zu messen sein. Ist dieses Ziel erreicht, kann im elektrochemischen Umfeld mit einer Auflösung gemessen werden, die auch im UHV gewährleistet werden kann. Ein Potentialbereich von 1000 mV sollte ausreichend sein, um die niedrigsten elektronischen Zustände in Nanostrukturen kleiner 10 nm messen zu können [110,162,186].

Neuartige Spitzenmaterialien mit größeren Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungspotentialen, sowie nichtwässrige Elektrolyten, in denen keine Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung stattfindet, können den anwendbaren Potentialbereich weiter vergrößern [187,188].

### **4.3 Lokalisierte Metallabscheidung**

Um Nanostrukturen definiert und defektfrei herzustellen, wurde ausschließlich die rein elektrochemische Methode nach Schindler (Kapitel 3.7.4) zur Erzeugung von Nanostrukturen verwendet. Als Modellsysteme wurden aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften Kobalt und Nickel als Depositionsmaterial auf Au (111) - Einkristallen gewählt.

Um sinnvolle Spannungs - Tunnel - Spektroskopie an Nanostrukturen zu ermöglichen, darf die Unterlage nicht metallisch sein, sodass die lokalisierten Zustände des Clusters isoliert vom Leitungsband des Substrats gemessen werden können. Somit stehen unter anderem als Substratmaterialien einkristallines Silizium oder HOPG zur Verfügung. Da das System Nickel / HOPG im UHV spannungsspektroskopisch bereits untersucht ist, wurde die Abscheidung von Nickel - Clustern auf HOPG, hinsichtlich seiner Eignung als Modellsystem für die Spannungs - Tunnel - Spektroskopie, ausgewählt [186,189].

#### **4.3.1 Methode**

Die von Schindler et al. [110] erzielten Ergebnisse zu Depositionsparametern der lokalen Metallabscheidung wurden reproduziert. Die Abhängigkeit der Clusterhöhe von der auf der Spitze vorabgeschiedenen Metallmenge ist in Abb. 4.44 dargestellt.

Die Cluster wurden aus 0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM CoSO<sub>4</sub> -haltigem Elektrolyten, mit unterschiedlichen Ladungsmengen, abgeschieden. Depositionsparameter

waren,  $dz = 20 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -450 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Spitzemax}} = 120 \text{ nA}$ ,  $Q_{\text{Cat1}} = 1000 \text{ pC}$ ,  $Q_{\text{Cat2}} = 2000 \text{ pC}$  und  $Q_{\text{Cat3}} = 3000 \text{ pC}$ .

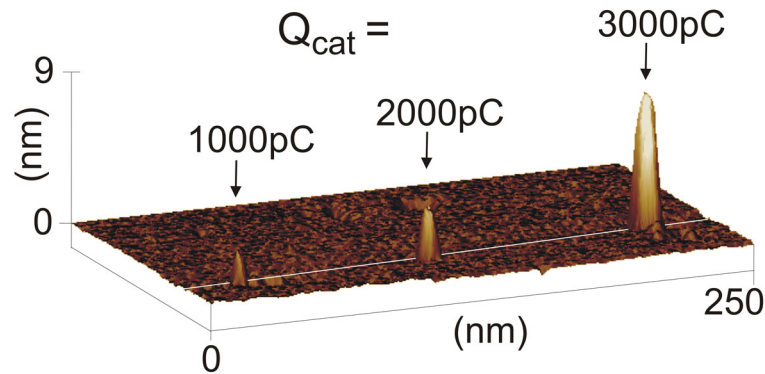


Abb. 4.44: Lokale Abscheidung von Kobalt - Clustern mit verschiedenen Mengen Kobalt auf der Spitze auf Au(111) in 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CoSO}_4$ -haltigem Elektrolyten.

Als Spitzenmaterial kam Gold zum Einsatz. Die Höhenvariation ist deutlich zu sehen, wohingegen der Durchmesser nur geringfügig größer wird. Die Cluster haben eine Höhe von 1,9 nm, 2,8 nm und 8 nm. Ihre mittlere Durchschnittsbreite ist 4,2 nm, 5,6 nm und 8,3 nm.

Die Strom- / Spannungsverläufe der Vorabscheidung von Metall auf die Spitze sind in Abb. 4.45 dargestellt. Die Spitze befindet sich auf Abbildungspotential, in einem Bereich um das Nernst'sche Gleichgewichtspotential, in dem die herzustellenden Cluster stabil sein sollten. Das Nernst'sche Gleichgewichtspotential für Kobalt liegt für einen Elektrolyt, bestehend aus 1 mM  $\text{CoSO}_2$  und 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei - 340 mV, gegen NHE. Zunächst wird mittels eines Potentialsprungs auf - 640 mV, dessen Länge vom Depositions - Computer gesteuert wird, Metall auf die Spitze abgeschieden. Anschließend wird durch einen zweiten Potentialsprung nach 40 mV das Kobalt wieder von der Spitze aufgelöst.

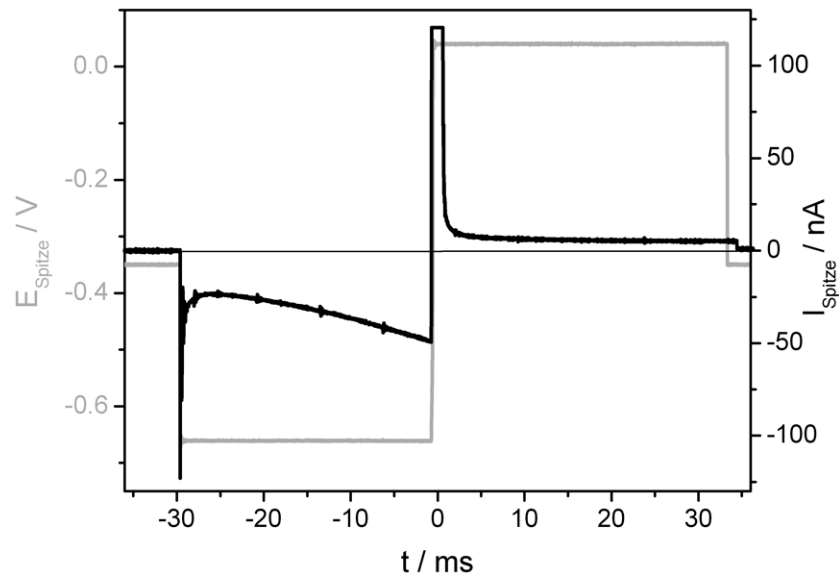


Abb. 4.45: Strom- und Spannungskurve einer Kobalt Abscheidungs- / Auflösungsroutine auf einer Gold - Spitze in 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CoSO}_4$ -haltigem Elektrolyten.

Der fließende Beladestrom beginnt mit einer Stromspitze aufgrund der Abscheidung der um die Spitze befindlichen Metallionen, gefolgt von einem langsamen Anstieg aufgrund der Diffusion der Metallionen aus dem Elektrolyten in Richtung Spitze. Da der Abscheidestrom durch den Wasserstoffentwicklungsstrom der Spitze überlagert wird, ist eine direkte Korrelation der wahren abgeschiedenen Metallmenge nicht möglich und variiert von Spitze zu Spitze. Eine bessere Isolation der Spitze resultiert in kleineren Strömen und somit genaueren, vergleichbaren Depositionsparametern.

#### 4.3.2 System Co / Au (111)

Durch die höhere Auflösung der präparierten Gold - Spitzen werden neue Einblicke in den Aufbau der untersuchten Nanostrukturen ermöglicht.

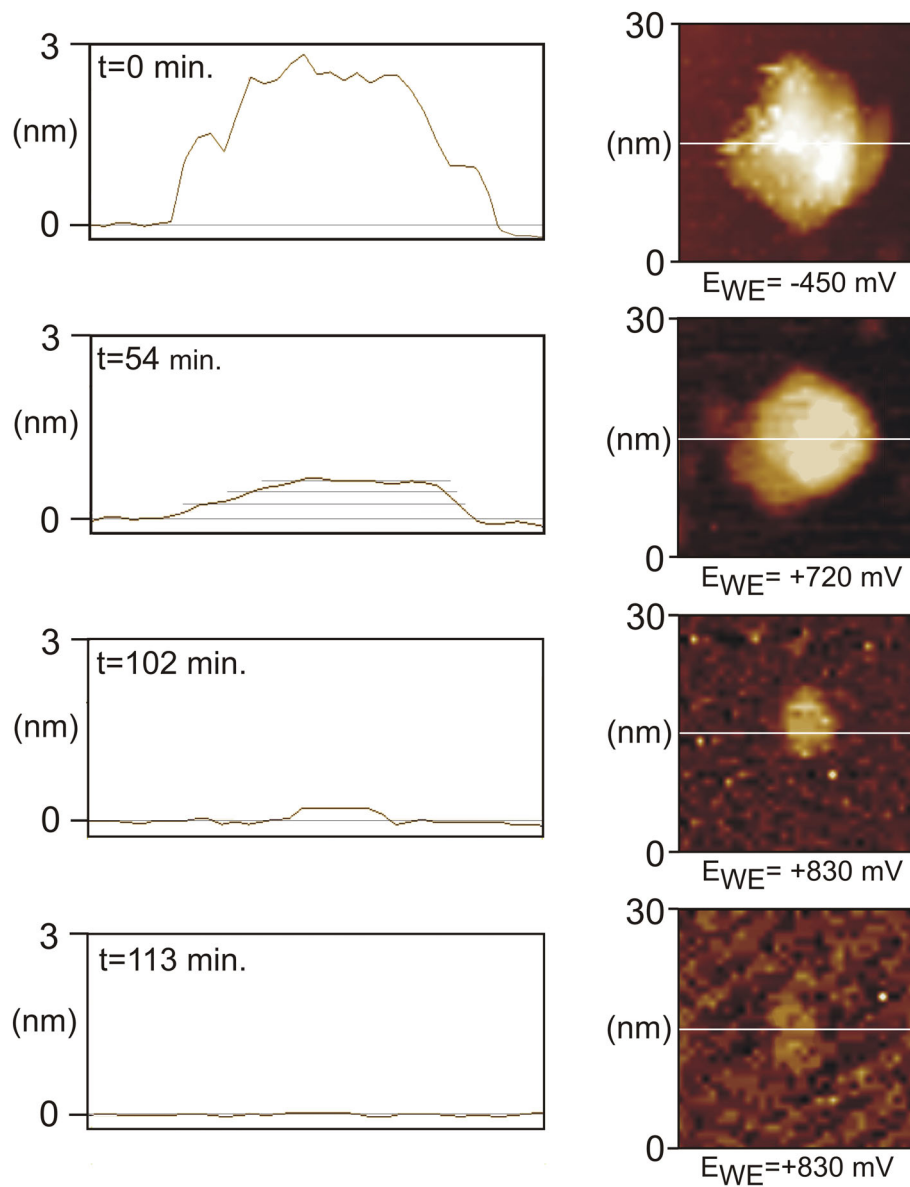


Abb. 4.46: Auflösesequenz eines lokal abgeschiedenen 0D Kobalt - Clusters auf Au (111) in  $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{ mM CoSO}_4$ -haltigem Elektrolyten.

So wurde beispielsweise eine sehr hohe Stabilität von kleinen 0D Kobalt - Strukturen auf Au (111) festgestellt, die weit über der Stabilität des 3D Kobalt - Volumenmaterials liegen. Die Auflösesequenz eines mittels einer Platin - Spitze lokal erzeugten 0D Kobalt - Clusters ist in Abb. 4.46 gezeigt.

Der 0D Cluster wurde aus 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{CoSO}_4$  -haltigem Elektrolyten abgeschieden. Depositionsparameter waren,  $dz = 20$  nm,  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -450$  mV,  $I_{\text{Spitzemax}} = 120$  nA und  $Q_{\text{Co}} = 1500$  pC. Der 0D Cluster löste sich erst bei  $\sim 800$  mV Überspannung auf. Bei der Auflösung ist der Abtrag der einzelnen Atomlagen deutlich zu sehen.

In Abb. 4.47 ist ein anderer, ebenfalls aus dem gleichen Elektrolyten, lokal abgeschiedener Kobalt - Cluster auf Au (111) zusehen. Auch an diesem Cluster sind die einzelnen Atomlagen gut abgebildet.

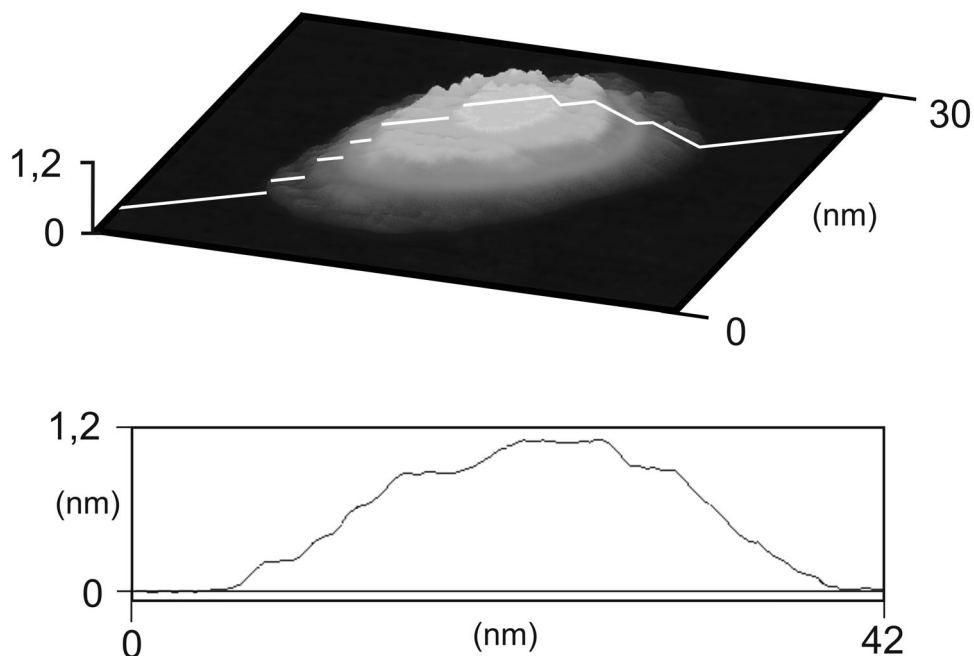


Abb. 4.47: Lokale Abscheidung eines 0D Kobalt - Clusters auf Au (111).

Der Kobalt - Cluster wurde in 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{CoSO}_4$  -haltigem Elektrolyten bei einem Spitzen - Substratabstand von  $dz = 20$  nm und einem Substratpotential von  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -460$  mV, einem Auflösestrom von  $I_{\text{Spitzemax}} = 120$  nA und einer auf der Spitze vorabgeschiedenen Ladungsmenge



von  $Q_{Co} = 2500$  pC hergestellt. Seine Abbildungsparameter waren  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -340$  mV,  $E_{\text{Spitze vs NHE}} = 210$  mV sowie ein Tunnelstrom von  $I_{\text{Tunnel}} = 1$  nA.

Wirft man einen Blick auf die Struktur des Kobalt - Clusters, so erkennt man eine Erhöhung der ersten Monolage Kobalt. Aus einer Reihe von Querschnitten verschiedener Cluster wurde die erste Stufenhöhe zu  $0,236 \pm 0,026$  nm bestimmt. Die folgenden haben alle die gleiche Stufenhöhe von  $0,214 \pm 0,02$  nm. Die Stufenhöhe von Gold (111) und Kobalt (111) ist  $0,235$  nm bzw.  $0,204$  nm [190] und stimmt somit, bis auf eine Unsicherheit von 5 % bei Kobalt, mit den im STM gemessenen Werten überein.

Jedoch muss berücksichtigt werden, dass Kobalt und Gold unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen und damit der Tunnelabstand variiert. Setzt man die Tunnelströme mittels,

$$I_{\text{Tunnel}} \approx V e^{(-A \cdot d \sqrt{\Phi_{\text{eff}}})} \quad \text{Gl.4-5}$$

gleich, erhält man

$$\frac{\sqrt{\Phi_{\text{effCo}}}}{\sqrt{\Phi_{\text{effAu}}}} = \frac{d_{\text{Au}}}{d_{\text{Co}}} \quad \text{Gl.4-6}$$

Die Vakuumaustrittsarbeit einer Au (111) - Oberfläche ist  $5,26$  eV. Co (111) - Oberflächen hingegen haben eine geringfügig kleinere Austrittsarbeit von  $5,0 - 5,1$  eV [36]. Jedoch kann die Vakuumaustrittsarbeit der Metalle nicht direkt in das elektrochemische Umfeld übertragen werden. In der Literatur findet man eine Reduktion der Austrittsarbeiten im wässrigen Elektrolyt von  $3 - 4$  eV, die mit den Austrittsarbeiten im Vakuum skalieren [7,104,165,177,178,191]. Nimmt man an, dass die effektiven Austrittsarbeiten von Gold und Kobalt im Elektrolyten zwar verringert sind, Kobalt aber dennoch eine um  $0,1$  eV kleinere Austrittsarbeit im Vergleich zu Gold besitzt, ergibt sich ein um den Faktor  $0,87$  kleinerer

Tunnelabstand bei dem Wechsel der Spitze von der Au (111) - Oberfläche auf die erste Monolage des Kobalt - Clusters. Der kleinere Tunnelabstand resultiert in einem höheren Strom, der die realen Dimensionen des Clusters verfälscht und in der Größenordnung des gemessenen Effekts liegt, sodass die vergrößerte Höhendarstellung der ersten Kobalt - Monolage auch ein Messartefakt sein könnte.

Ist die verwendete Spitze hingegen scharf genug, ist es möglich, dass aufgrund der limitierenden Bandbreite des STM - Controllers, die Stromspitze bei dem Überfahren der Stufenkante von Gold auf die Kobalt - Nanostruktur im STM nicht dargestellt wird und die Abbildung der ersten Monolage die reale Höhe besitzt. Dies könnte ebenfalls ein Hinweis auf die ungewöhnliche Stabilität des Clusters liefern. Eventuelle Platzwechselforgänge zwischen der ersten Monolage Kobalt und der Au (111) -Oberfläche könnten zur Legierungsbildung führen [192,193]. Dafür würde auch der hellere Bereich bzw. die Defektstruktur auf der Oberfläche nach dem Auflösen des Clusters in Abb. 4.46. ( $t = 113$  min.) sprechen. Durch einlegierte Kobalt - Atome könnte die Austrittsarbeit verkleinert werden. Dies könnte zu einem Stromanstieg während der Abbildung führen.

Der Einfluss von spezifisch adsorbierten Anionen auf die Stabilität von Nanostrukturen ist nicht systematisch untersucht. Die Anionenadsorption könnte ebenfalls ein Grund für die Stabilität der Cluster sein [194,195], da sich die im verwendeten Elektrolyt gelösten Sulfatanionen an der Gold - Oberfläche anlagern und erst kurz unter dem Auflösepotential des Clusters von der Oberfläche desorbiert werden [196,197].

Um zu testen, ob die Funktionalität der Spitzen ausreicht, um ausgedehnte Strukturen herstellen zu können, wurde durch mehrfaches Wiederholen der

Abscheideroutine ein 1D Co - „Nanodraht“ abgeschieden, der durch Nukleation (Clusterbildung) und Auswachsen entsteht (Abb. 4.48).

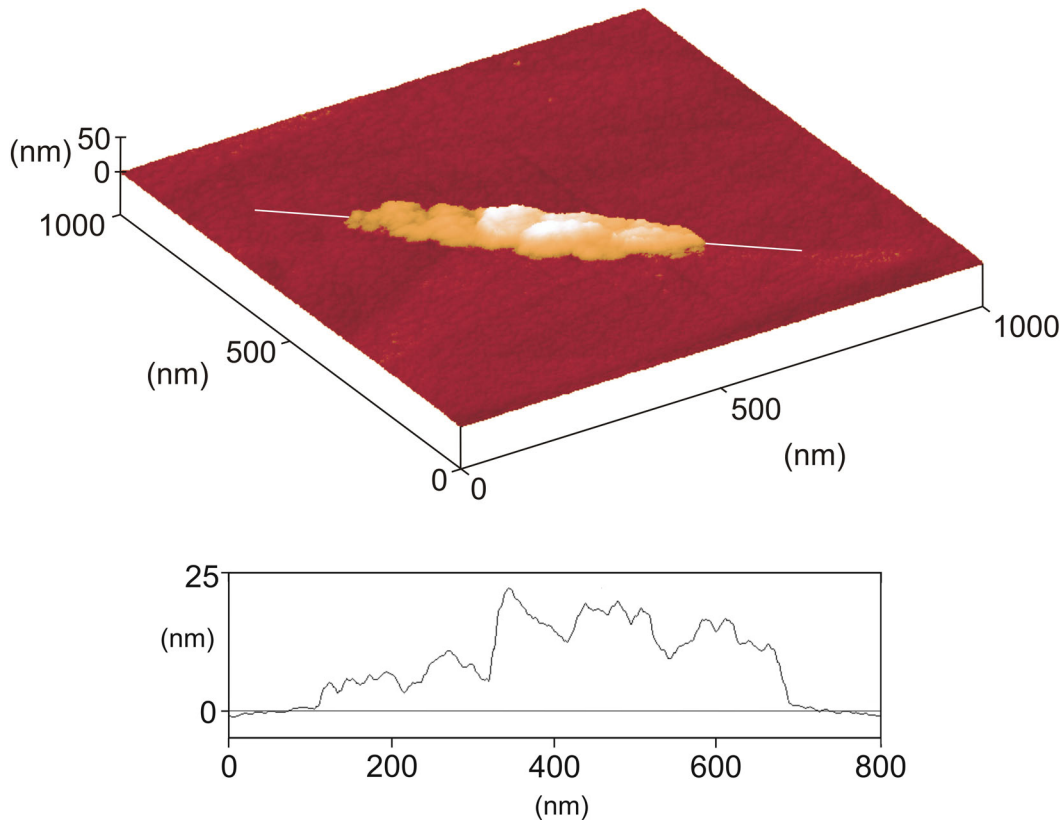


Abb. 4.48: Durch wiederholtes Anwenden des Abscheidemechanismus lokal hergestellter 1D Kobalt - Draht auf Au (111).

Sein Aspektverhältnis beträgt etwa 6 : 1. Durch die Variation der vorabgeschiedenen Metallmenge wurde die Linie mit unterschiedlichen Höhen hergestellt.

Der Unterschied der auf dem Substrat deponierten Metallmenge im Vergleich zu Abb. 4.44 liegt in der unterschiedlich starken Wasserstoffentwicklung während der Metallabscheidung an der Spitze und an einem um 30 mV negativeren Substratpotential. Die Clusterreihe wurde aus 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CoSO}_4$

-haltigem Elektrolyten abgeschieden. Depositionsparameter waren,  $dz = 30 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -480 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Spitzemax}} = 120 \text{ nA}$ .

Diese Studien zur Strukturierung wurden vor dem Bau des Feld - Ionen - Mikroskops gemacht und somit sind verhältnismäßig schlecht geeignete STM - Spitzen zum Einsatz gekommen, wodurch diese Struktur relativ groß wurde. Da ein Zusammenwachsen der Cluster bzw. eine Nacheinanderabscheidung zu Korngrenzen führen kann, sollte zukünftig die Herstellung von „Nanodrähten“ mit einer einzelnen Abscheideroutine auskommen. Dies war leider jedoch aufgrund der instrumentellen Gegebenheiten noch nicht möglich (Kapitel 3.7.4).

#### 4.3.3 System Ni / Au (111)

Da Nickel im Vergleich zu Kobalt ein  $50 \text{ mV}$  höheres Nernst'sches Gleichgewichtspotential besitzt, wird bei der Abscheidung von Nickel weniger Wasserstoff entwickelt. Dieser Umstand ermöglicht ein reproduzierbareres Beladen der STM - Spitze mit Depositionsmaterial.

Das zyklische Voltamogramm in Abb. 4.49 zeigt die Nickelabscheidung auf einer UHV - präparierten und isolierten Gold - Spitze aus  $1 \text{ mM NiSO}_4 / 100 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  -haltigem Elektrolyten. Zur reproduzierbaren Abscheidung von Nickel auf Gold - Spitzen ist aufgrund der geringeren Wasserstoffentwicklung im Gegensatz zu Kobalt ein  $1 \text{ mM NiSO}_4$  -haltiger Elektrolyt ausreichend.

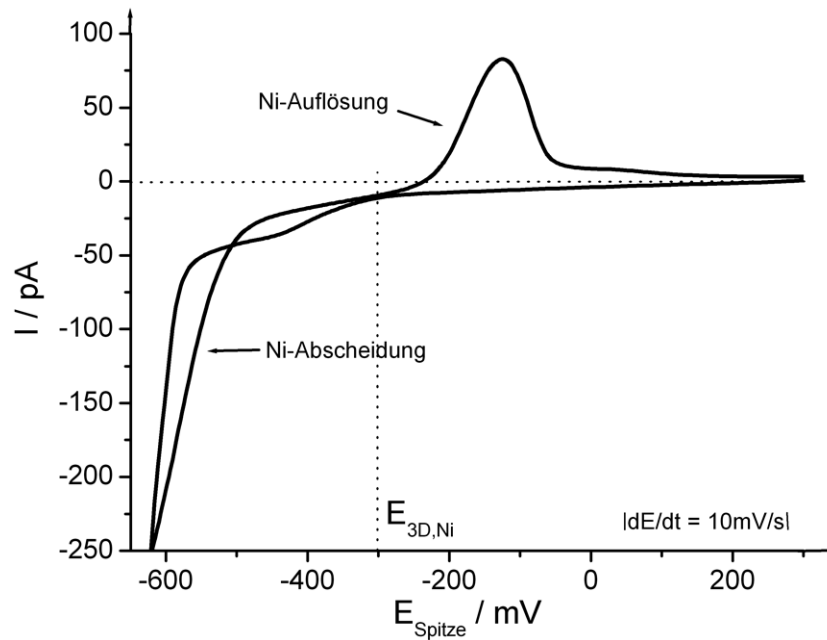


Abb. 4.49: Zyklisches Voltamogramm an einer präparierten und isolierten Gold – Spitze in 1 mM NiSO<sub>4</sub> / 100 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -haltigem Elektrolyten.

Der reduzierte Wasserstoffentwicklungsstrom während der Beladung der STM - Spitze ermöglicht das Abscheiden geringerer Metallmengen und somit kleinere Cluster im Vergleich zu Kobalt. In Abb. 4.50 ist ein lokal abgeschiedener 0D Nickel - Cluster auf einer rekonstruierten Au (111) - Oberfläche gezeigt.

Der Cluster wurde aus 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NiSO<sub>4</sub> -haltigem Elektrolyten abgeschieden. Depositionsparameter waren,  $dz = 20 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -310 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Spitzemax}} = 120 \text{ nA}$  und  $Q_{\text{Co}} = 500 \text{ pC}$ . Man sieht deutlich, dass der Cluster an einem Kreuzungspunkt der Oberflächen - Rekonstruktion entstanden ist. Die Übersättigung zwischen Spitze und Substrat war groß genug, um in 10 nm Entfernung des größeren Nickel - Clusters einen weiteren sehr viel kleineren Cluster zu erzeugen [198].

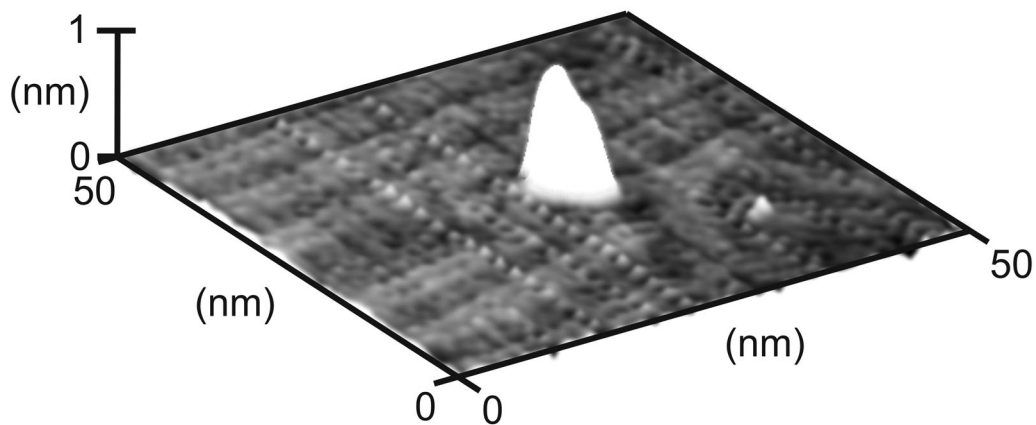


Abb. 4.50: Lokal abgeschiedener 0D Nickel - Cluster auf Au (111) in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{NiSO}_4$ -haltigem Elektrolyt.

Obwohl die Oberflächenrekonstruktion zu erkennen ist, konnten die atomaren Lagen des Nickel - Clusters nicht aufgelöst werden. Der Cluster ist 5,8 nm breit und 0,6 nm hoch. Da aufgrund der geringen Breite des Clusters keine Stufen aufgelöst werden konnten, sind diese Werte zu ungenau um detailliertere Information über den Aufbau des Clusters zu erhalten.

#### 4.3.4 System Ni / HOPG (0001)

Da die Strukturierungsversuche mit Nickel und Kobalt auf Gold (111) keine spektroskopischen Aussagen über die Energieniveaus im isolierten Cluster erlauben, wurde das System Nickel auf HOPG (0001) auf seine Funktionalität hinsichtlich der lokalen Metallabscheidung überprüft. Da 0D Nickel - Cluster auf HOPG im UHV Energiezustände innerhalb des im elektrochemischen Umfeld anwendbaren Potentialfensters besitzen, scheint dieses System für spannungsspektroskopische Untersuchungen besonders gut geeignet zu sein [186]. Ferner gelang es Penner et al. Nickel bei einem pH - Wert von 8,3 delokal unter Wasserstoffbildung auf HOPG (0001) abzuscheiden [199].

Das in Abb. 4.51 dargestellte zyklische Voltamogramm wurde direkt nach dem Einbau der Probe unter Potentialkontrolle in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 20 mM  $\text{NiSO}_4$  – haltigem Elektrolyt aufgenommen. Es dokumentiert die zeitliche Änderung der elektrochemischen Eigenschaften von HOPG innerhalb von ca. 10 Minuten. Im ersten Potentialzyklus (A) ist die Abscheidung und Auflösung des Nickels in Form von Stromspitzen deutlich zu sehen. In den folgenden Potentialzyklen (B - D) nehmen diese Spitzen reproduzierbar immer weiter ab bis nahezu keine Auflösung mehr zu erkennen ist.

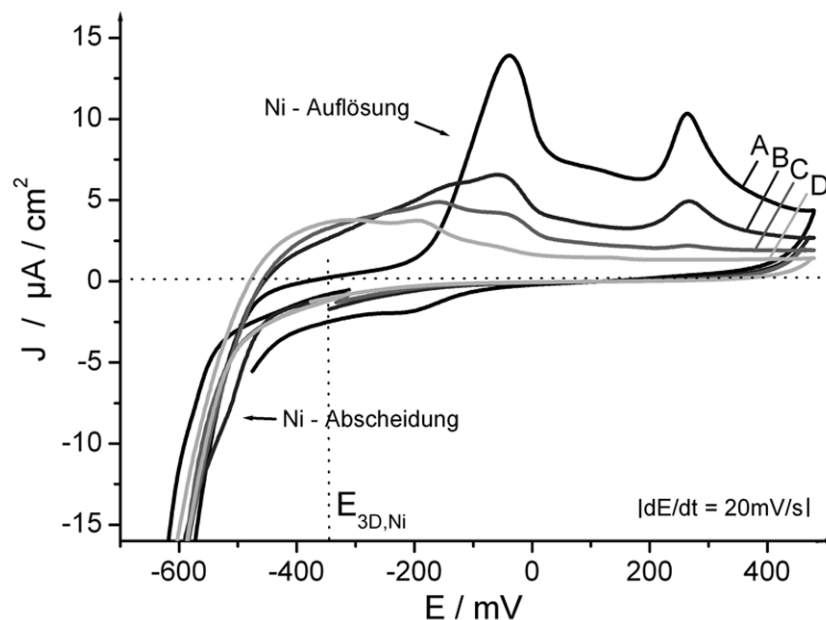


Abb. 4.51: Zyklische Voltamogramme von HOPG (0001) in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1mM  $\text{NiSO}_4$  – haltigem Elektrolyt. Die Voltamogramme wurden gleich nach dem Einbau (A) mit jeweils 3 Minuten Abstand (B,C,D) aufgenommen und zeigen die sich ändernden Abscheide- und Auflöseseigenschaften des Substrats.

Dieses Verhalten scheint in erster Linie nicht von den Potentialzyklen abhängig zu sein, da bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten eine ähnliche Zeitabhängigkeit beobachtet wurde [200].

Durch den schichtweisen Aufbau des Kristalls können Wasserstoff und verschiedene Anionen im entsprechenden Potentialbereich zwischen die einzelnen Kohlenstofflagen diffundieren. Dieser Vorgang wird auch interkalieren genannt. Dieses Phänomen ist bekannt und wurde detaillierter für unterschiedliche Systeme untersucht [201,202,203]. Um stabile Ausgangsbedingungen zu erreichen, wird von einigen Gruppen eine Vorpolarisation des HOPG im Elektrolyten angewendet [204].

Im Falle von Nickel wurden in Versuchen mit verschiedenen Vorpolarisationspotentialen im Bereich des Nernst'schen Gleichgewichtspotentials stabile Bedingungen erreicht. Allerdings war aufgrund der fehlenden Stromspitzen im zyklischen Voltamogramm keine Abscheidung oder Auflösung von Metallionen zu erkennen. Dies wird durch die beginnende Wasserstoffentwicklung in diesem Potentialbereich hervorgerufen und ist in wässrigen Elektrolyten nicht zu vermeiden [204,205]. Eine reproduzierbare Ni - Abscheidung bei stabilen Verhältnissen wurde nicht erreicht. Um dennoch Nickel - Cluster auf HOPG abscheiden zu können, wurden hohe, auf der STM - Spitze vordeponierte Metallmengen gewählt ( $> 10000$  pC) und die Abscheidung sofort nach dem Einbau des HOPG - Substrats vorgenommen. Der in Abb. 4.52 dargestellte Nickel - Cluster wurde aus  $0.1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $20$  mM  $\text{NiSO}_4$  -haltigem Elektrolyt auf HOPG (0001) lokal abgeschieden.

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit kann der Einfluss einer Oberflächeninhomogenität für die 0D Ni - Cluster - Bildung nicht ausgeschlossen werden. Die Depositionsparameter waren,  $dz = 20$  nm,  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -420$  mV,  $I_{\text{Spitzemax}} = 120$  nA und  $Q_{\text{Co}} = 10000$  pC. Der Cluster besitzt eine mittlere Durchschnittsbreite von  $19$  nm.



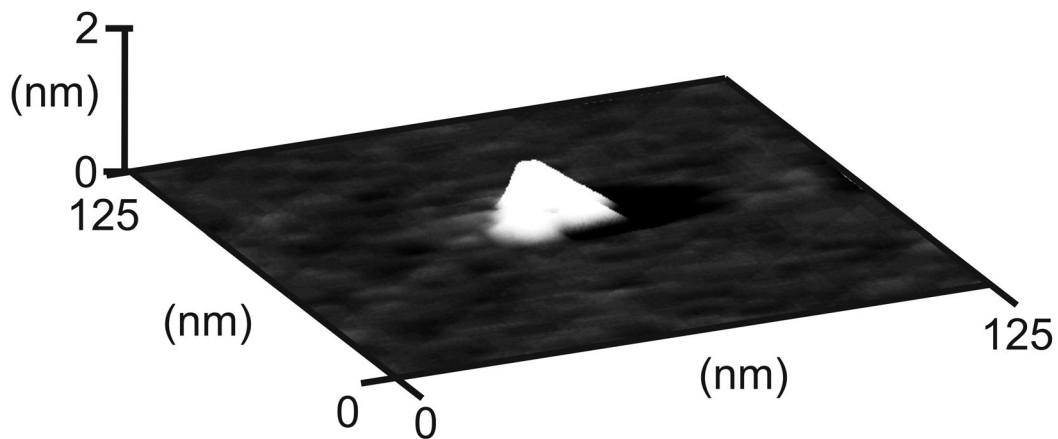


Abb. 4.52: Lokal abgeschiedener 0D Nickel - Cluster auf HOPG (0001).

Die Abbildungseigenschaften bei diesem Potential wurden sehr schnell schlechter und ermöglichen somit keine weiteren Untersuchungen. Weiterhin ist unklar, wie sich der interkalierte Wasserstoff auf die elektronische Struktur der Oberfläche bzw. der Nanostruktur auswirkt.

Aufgrund der Unreproduzierbarkeit der Substrateigenschaften hinsichtlich der Abscheidung und Auflösung von Nickel ist dieses Modell - System ungeeignet, um spektroskopische Untersuchungen an Nickel - Clustern durchzuführen.

#### 4.3.5 Zusammenfassung

Das Auflösungsvermögen einer Tunnelspitze ist der maßgebende Parameter, um aus aufgenommenen Bildern einer Struktur deren relevante Größen zu bestimmen. Durch die Entwicklung der beschriebenen Präparationstechnik gelingt es, das Auflösungsvermögen und die elektrochemische Funktionalität einer Spitze zu verbessern.

Das Auflöse- und Strukturierungsvermögen einer präparierten Gold - Spitze ist in folgendem Bild dargestellt:

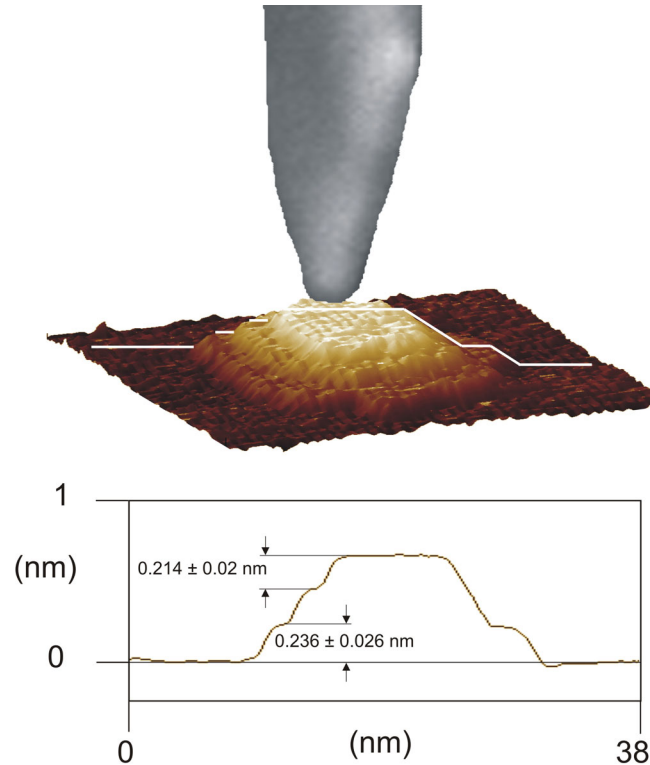


Abb. 4.53: „Reale“ Verhältnisse im elektrochemischen STM. Lokal abgeschiedener Kobalt - Cluster auf Au (111) in 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{CoSO}_4$  -haltigem Elektrolyten.

In Abb. 4.53 ist ein „reales“ Bild einer lokal erzeugten Nanostruktur und einer entsprechend präparierten Tunnelspitze zu sehen. Die laterale Skalierung von Spitze und Unterlage ist maßstäblich, jedoch wurde aus Anschaulichkeitsgründen die vertikale Skalierung des Clusters entsprechend gestreckt.

Der Cluster wurde in 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{CoSO}_4$  -haltigem Elektrolyten, bei einem Spitzen - Substratabstand von  $dz = 20 \text{ nm}$ , einem Substratpotential von  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -440 \text{ mV}$ , einem Auflösestrom von  $I_{\text{Spitzemax}} = 120 \text{ nA}$  und einer,

auf der Spitze vorabgeschiedenen Ladungsmenge von  $Q_{\text{Cat}} = 2000 \text{ pC}$ , hergestellt. Seine Abbildungsparameter waren  $E_{\text{Substrat vs NHE}} = -340 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Spitze vs NHE}} = 210 \text{ mV}$  sowie ein Tunnelstrom von  $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$ . Dieser Cluster besteht aus 3800 Interface - Atomen, 1900 Atomen in der zweiten Lage und 1000 Atomen in der dritten Lage.

Durch die Möglichkeit mit den präparierten Tunnel - Spitzen vergleichbare strukturelle und elektronische Daten aus den gewonnenen Messdaten gewinnen zu können, wird das elektrochemische STM mit dem UHV - STM gleichbedeutend.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Elektrochemie bietet gute Voraussetzungen, um moderne Nanotechnologie im Größenbereich von 1 - 100 nm durchführen zu können. Durch die Herstellung und Entwicklung geeigneter elektronischer Messgeräte wurden die Möglichkeiten, definiert Nanostrukturen herzustellen und zu charakterisieren, auf ein neues Niveau angehoben.

Der in Karlsruhe entwickelte Bipotentiostat ermöglicht Messbedingungen in der elektrochemischen Zelle auf UHV - Niveau herzustellen. Die Modifikation des bestehenden Scannerkonzeptes ermöglichte erstmals die Anwendung verschiedener Strombereiche von  $10^{-15}$  A bis  $10^{-6}$  A in elektrochemischen Raster - Sonden - Untersuchungsmethoden wie der Spannungs - Tunnel - Spektroskopie, Abstands - Tunnel - Spektroskopie und der Kontakt - Spektroskopie (siehe Dissertation Martin Hugelmann [52]).

Die ebenfalls neu entwickelte elektrochemische Zelle kombiniert hochaufgelöste Raster - Tunnel - Mikroskopie mit dem in der Elektrochemie üblichen Reinheitsstandard, der mit kommerziellen elektrochemischen STMs nicht erreicht werden kann.

Durch den Einsatz von ultrascharfen STM - Spitzen konnte die Reproduzierbarkeit des angewendeten Nanostrukturierungsverfahrens gesteigert werden. Im Gegensatz zur rein elektrochemischen Präparationsmethode der STM - Spitzen zeigte nahezu jede behandelte Spitze perfekte elektrochemische Funktionalität. Das zu erreichende Auflösungsvermögen einer präparierten Spitze kann mit Hilfe eines erstellten Graphen relativ genau und einfach abgeschätzt werden, bevor die Spitze benutzt wird.

Die vorgestellte Technik ermöglicht somit, günstig und schnell hochqualitative atomar scharfe Spitzen verschiedenster Materialien für die unterschiedlichsten Anwendungen reproduzierbar herzustellen. Der Einfluss des fließenden Stroms bzw. der Wärmeentwicklung am letzten Ende der Nanosonde wurde im Hinblick auf anwendbare Strombereiche genauer untersucht und es wurden entsprechende Grenzkurven entwickelt.

Erste reproduzierbare Spannungs – Tunnel – Spektroskopische - Messungen verdeutlichen den Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf DTS - und VTS - Messungen. Durch systematische Variation des Tunnelwiderstands wurde der für die elektrochemische Spannungs - Tunnel - Spektroskopie optimale Abstand ermittelt.

Die elektrochemische Funktionalität und die Abbildungseigenschaften der präparierten Spitzen wurden durch die lokalisierte Herstellung von 0D Kobalt – Clustern unter Beweis gestellt. Das erhöhte Auflösungsvermögen führt zu neuen Einblicken in den Aufbau der hergestellten Nanostrukturen.

Um entsprechende energetische Niveaus mit Hilfe der Spannungs - Tunnel - Spektroskopie untersuchen zu können, wurde das Modellsystem Ni /HOPG (0001) hinsichtlich seiner lokalen Strukturierungsmöglichkeiten getestet. Durch die zeitliche Änderung der Substrateigenschaften ist eine reproduzierbare lokale Metallabscheidung nicht möglich. Da die lokale elektrochemische Metallabscheidung auf Siliziumoberflächen reproduzierbar und definiert durchgeführt werden kann [52], ist dieses System jedoch geeignet, Spannungs - Tunnel - Spektroskopische - Messungen durchzuführen.

Um in Spannungs - Spektroskopie - Messungen einzelne Energiezustände sehen zu können, sind Hintergrundströme der präparierten Spitzen  $< 1$  pA notwendig.

Um dies zu erreichen, müssen zukünftig neue, besser reproduzierbare Spitzenisolationstechniken entwickelt werden [184,185].

Eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens der präparierten Spitzen ist durch ein Verringern des Sputterstroms und einen niedrigeren Hintergrunddruck der verwendeten UHV - Kammer zu erreichen. Die Weiterentwicklung des zweistufigen Ätzprozesses führt zu Spitzen mit kürzerem Schaft und somit zu besseren Präparations - und Abbildungseigenschaften. Das verwendete Verfahren der Spitzenpräparation beruhte ausschließlich auf dem Materialabtrag der Spitzen. Durch Heizen der Spitze und Anlegen eines elektrischen Feldes können, bedingt durch Adatomdiffusion zur Spitze hin, kleine pyramidale Strukturen am letzten Ende der Spitze hergestellt werden [206], wodurch eine weitere Verbesserung der Präparationstechnik erreicht werden könnte.





## 6 Anhang

### 6.1 Potentialverlauf der Helmholtzdoppelschicht

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}$$

In der Elektrode kann angenommen werden:

*Bereich:*  $-l_{RLZ} \leq x \leq 0$  (innerhalb der Metallionenelektrode -  
Phasengrenze)

*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  $\varphi_0 = \varphi(0) = \varphi_{Elektrode} - \frac{enl_{RLZ}}{2\varepsilon_0\varepsilon_R}$

Für den starren Bereich (Helmholtzschicht) im Elektrolyt kann angenommen werden:

<p><i>Bereich:</i> <math>0 \leq x \leq l_{SB}</math> (Phasengrenzen – starrer Bereich)</p> <p><i>Raumladung:</i> <math>\rho = 0</math></p> <p><i>Feldstärke:</i> <math>\frac{dE}{dx} = 0 \rightarrow E(x) = \text{konst.}</math></p> <p><i>Randbedingungen:</i> (1) <math>E(x) = E_m</math>      (2) <math>\varphi(0) = \varphi_0</math>      (3) <math>\varphi(l_{SB}) = \varphi_H</math></p> <p><i>Potentialverlauf:</i> <math>\frac{d\varphi(x)}{dx} = -E_m \rightarrow \varphi(x) = \varphi_0 - E_m x</math>    mit <math>\varphi_H = \varphi(l_{SB}) = \varphi_0 - E_m l_{SB}</math></p>
---

Für den diffusen Bereich im Elektrolyt kann angenommen werden;

<p><i>Bereich:</i> <math>l_{SB} \leq x \leq l_{DB}</math> (Ende starrer Bereich – Ende diffuser Bereich)</p> <p><i>Raumladung:</i> <math>\rho = e \sum_i c_i(x) z_i = e(c_+(x) z_+ + c_-(x) z_-)</math></p> <p style="text-align: center;">mit <math>c_i(x) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{k_B T}\right)</math> und <math>z = z_+ = z_-</math>,</p> <p style="text-align: center;"><math>c = c_+^0 = c_-^0, \frac{e \varphi(x)}{k_B T} \ll 1</math></p> <p style="text-align: center;">folgt <math>\rho = \frac{-e^2 c}{kT} \varphi(x) \sum_i z_i^2 = \frac{-2e^2 z^2 c}{kT} \varphi(x)</math></p> <p><i>Randbedingungen:</i> (1) <math>\varphi(l_{DB}) = \varphi_H</math>      (2) <math>\varphi_{\text{Elektrolyt}} = 0</math></p> <p><i>Potentialverlauf:</i> <math>\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \frac{2e^2 z^2 c}{\varepsilon_0 \varepsilon_{El} kT} \varphi(x) \rightarrow \varphi(x) = \varphi_H \exp\left(-x e z \sqrt{\frac{2c}{\varepsilon_0 \varepsilon_{El} kT}}\right)</math></p>
--

## 6.2 Chemikalienverzeichnis

<b><u>Reinigungs- chemikalien:</u></b>	<b>Hersteller:</b>	<b>Reinheit:</b>	<b>Best. Nr.:</b>
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	Merck / VWR	z.A. (95-97%)	1.00731
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	Merck / VWR	med. reinst (35%)	1.08600
<i>HCl</i>	Merck / VWR	z.A. (32%)	1.00319
<i>HNO<sub>3</sub></i>	Riedel-de Haen	z.A. (65%)	30709
<i>Aceton</i>	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00014
<i>Ethanol</i>	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00983
<b>Leitelektrolyt:</b>			
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	Merck / VWR	Suprapur (99,5%)	1.06647
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	Merck / VWR	Suprapur (99%)	1.00714
<i>HClO<sub>4</sub></i>	Merck / VWR	Suprapur (70%)	1.00517
<i>NaClO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O</i>	Merck / VWR	z.A. (99%)	1.06564
<i>HCl</i>	Merck / VWR	Suprapur (32%)	1.00319
<i>KCl (Referenzele.)</i>	Merck / VWR	Suprapur (99,5%)	1.04938
<b>Messelektrolyt:</b>			
<i>CuSO<sub>4</sub> x 5H<sub>2</sub>O</i>	Fluka	Puriss (99%)	61240
<i>CoSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O</i>	Fluka	Puriss (99%)	60860
<i>NiSO<sub>4</sub> x 6H<sub>2</sub>O</i>	Fluka	Puriss (99%)	72280
<b>Spitzenpräparation</b>			
<i>CaCl<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O</i>	Merck / VWR	reinst (99%)	8.01221
<i>HCl</i>	Merck / VWR	z.A. (32%)	1.00319
<i>NaOH</i>	Merck / VWR	z.A. (99%)	1.06498
<i>Aceton</i>	Merck / VWR	z.A. (99,8%)	1.00014
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	Merck / VWR	Suprapur (96%)	1.00714
<i>KCl</i>	Merck / VWR	Suprapur (99,5%)	1.04938
<b>Gase:</b>			
<i>N<sub>2</sub></i>	Messer, Griesheim	5.0	
<i>Ar<sub>2</sub></i>	Messer, Griesheim	5.0	

<b>Substrate:</b>			
<i>Goldeinkristalle</i>	Mateck	5N	
<b><u>Spitzendraht</u></b> <b>(Ø 0.25 mm):</b>			
<i>Gold</i>	Ögussa GmbH	99,95%	
<i>Gold</i>	Allg. Gold u. Silber Scheidanstalt	99,95%	
<i>Platin/Iridium</i>	Ögussa GmbH	80% / 20%	
<i>Platin</i>	Ögussa GmbH	99,95%	
<i>Wolfram</i>	Mateck	99,95%	
<i>Nickel</i>	Mateck	99%	

### 6.3 Ionisationspotentiale und Feldstärken im Feld-Ionisations-Modus

<b>Gas:</b>	<b><i>I</i>(eV)</b>	<b><i>F<sub>th</sub></i> (V/nm)</b>	<b><i>F<sub>gemessen</sub></i> (V/nm)</b>
<i>He</i>	24,5	44	44
<i>Ne</i>	21,5	34,5	35
<i>Ar</i>	15,7	19	22
<i>Kr</i>	14,0	15,1	
<i>Xe</i>	12,6	12,2	
<i>H<sub>2</sub></i>	15,6	18,8	22
<i>O<sub>2</sub></i>	13,6	14,5	
<i>N<sub>2</sub></i>	14,5	16,5	
<b><i>Metall:</i></b>			
<i>Gold</i>			35
<i>Nickel</i>			36
<i>Platin</i>			47,5
<i>Wolfram</i>			57

aus [58]

## 7 Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen:

STM	Scanning - Tunneling - Microscope (Raster - Tunnel - Mikroskop)
SPM	Scanning - Probe - Microscope (Raster - Sonden - Mikroskop)
REM	Raster - Elektronen - Mikroskop
FIM	Feld - Ionen - Mikroskop
UHV	Ultra - Hoch - Vakuum
CE	Gegenelektrode
WE	Arbeitselektrode
NHE	Standard - Wasserstoff - Elektrode
UPD	Unterpotential - Abscheidung
OPD	Überpotential - Abscheidung
iD	i = 0, 1, 2, 3 - dimensional
Smp	Schmelzpunkt

### Symbole mit lateinischen und griechischen Buchstaben:

c	Konzentration
e	Elementarladung
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
E	Elektrodenpotential
F	Feldstärke
h	Plank'sches Wirkungsquantum
M	Mol
p	Druck
$\varphi$	Potential
$\Phi$	Austrittsarbeit
Q	Ladung
$Q_{\text{cat}}$	kathodisch vorabgeschiedene Ladung auf der STM - Spitze
t	Zeit
T	Temperatur
V	Spannung
x	Abstand

## 7. Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

---

$z$	Ionen - Durchtrittswertigkeit
$Me_{ads}$	Adsorbat - Metallatome
$Me_{solv}$	solvatisierte Metallatome
$E_{iD} /$	
$E_{iD Me / MeZ^+}$	Gleichgewichtspotential abhängig von der Dimensionalität $iD$
$\mu_{iD}$	chemisches Gleichgewichtspotential abhängig von der Dimensionalität $iD$
$\eta_{iD}$	Überspannung
$\Delta E_{iD}$	Unterspannung
$dE / dt$	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
$C_D$	Doppelschicht - Kapazität
$E$	Potential
$I$	Strom
$J$	Stromdichte
$E_{WE}$	Arbeitsselektrodenpotential
$I_{WE}$	Arbeitsselektrodenstrom
$I_{Tunnel}$	Tunnelstrom
$U_{BIAS}$	Potentialunterschied zwischen Spitze und Substrat
$I_{Spitze}$	Strom durch die STM - Spitze
$E_{Spitze}$	Potential der STM - Spitze
$R_{Tunnel}$	Tunnelwiderstand
$U_{em}$	Emissionsspannung
$I_{em}$	Emissionsstrom
$I_{sputter}$	Sputterstrom
$E_{ätz}$	Ätzspannung
$I_{ätz}$	Ätzstrom

### chemische Bezeichnungen:

Ag	Silber
Au	Gold
Ar	Argon
Cl	Chlor
Co	Kobalt

Cu	Kupfer
HOPG	Hochorientierter - pyrolitischer - Graphit
N	Stickstoff
Na	Natrium
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
Pb	Blei
Pt	Platin
K	Kalium
S	Schwefel
Si	Silizium
W	Wolfram

CoSO <sub>4</sub>	Kobaltsulfat
CuSO <sub>4</sub>	Kupfersulfat
HCl	Salzsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
NiSO <sub>4</sub>	Nickelsulfat
HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
NaCN	Natriumcyanid
NaOH	Natriumhydroxid
NaClO <sub>4</sub>	Natriumperchlorat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
KCl	Kaliumchlorid





## 8 Referenzen

- [1] R.P. Feynman, *Engineering and Science* **february**, p.22 (1960).
- [2] G.E. Moore, *Electronics* **38**, 8 (1965).
- [3] W. Blake, „*Expanding Moore’s Law*“, Doc. No. P.N. TL002, Intel Cooperation (2002).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. B* **49**, 57 (1982).
- [6] W. Haiss, D. Lackey, J.K. Sass, and K.H. Besocke, *J. Chem. Phys.* **95**, 2193 (1991).
- [7] R. Christoph, H. Siegenthaler, H. Rohrer, and H. Wiese, *Electrochim. Acta* **34**, 1011 (1989).
- [8] O. Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M.R. Vogt, and R.J. Behm, *Electrochim. Acta* **46**, 3725 (2001).
- [9] K. Itaya, and E. Tomita, *Surf. Sci.* **201**, L501 (1988).
- [10] “Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods” eds. R.J. Behm, N. Garcia, and H. Rohrer, *NATO ASI Series E* **184**, 409, (1990), ISBN 0-7923-0861-1.
- [11] R. Wiesendanger, “*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy – Methods and Application*“, (Cambridge Univ. Press, 1994).
- [12] M.I. Lutwyche, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G.K. Binnig, and P. Vettiger, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3299 (2000).
- [13] F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart, *Science* **289**, 422 (2000).
- [14] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M.I. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, and G.K. Binnig, *IBM J. Res. Develop.* **44**, 323 (2000).
- [15] A. Kubetzka, O. Pietzsch, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Appl. Phys. A*, **76**, 873 (2003).
- [16] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, and E.J. Heller, *Physica D* **83**, 98 (1995).
- [17] M.C. Roco, R.S. Williams, and P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions*, Kluwer Academic, Dordrecht (2000), ISBN 0-7923-6220-9.
- [18] D.D. Awschalom, and D.P. DiVincenzo, *Physics today*, **April** 1995.
- [19] D.V. Averin, and K.K. Likharev, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 345 (1986).
- [20] P.J.M. van Bentum, R.T.M. Smokers, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2543 (1988).
- [21] R. Kubo, *Journal de Physique* **C2**, 69 (1977).
- [22] C.Z. Li, H. X. He, A. Bogozi, J. S. Bunch and N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333 (2000).

- [23] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B.J. Vartanian, and J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34 (1996).
- [24] *Solid State Technology* **42** (4), 14 (1999).
- [25] H. Brune, G.S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **60**, 5991 (1999).
- [26] I. Chado, S. Padovani, F. Scheurer, and J.P. Bucher, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 42 (2000).
- [27] F.A. Möller, O.M. Magnussen, and R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5249 (1996).
- [28] M.A. McCord, and R.F.W. Pease, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 569 (1987).
- [29] E.J. van Loenen, J.E. Demuth, R.M. Tromp, and R.J. Hamers, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 373 (1987).
- [30] H.J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, H. Guenther and D. Rugar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1398 (1991).
- [31] M.A. McCord, and D.D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2153 (1990).
- [32] B. Völkel, A. Gölzhäuser, H.U. Müller, C. David, and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2877 (1997).
- [33] A. Gölzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3414 (2000).
- [34] M.J. Lercel, H.G. Craighead, A.N. Parikh, K. Seshadri, and D.L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1504 (1996).
- [35] 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).
- [36] Landolt – Börnstein, „Numerical Data and Relationships in Science and Technology“, „Physics of Solid Surfaces“, B, New Series, ed.: G. Chiarotti, Springer-Verlag, Berlin.
- [37] W.Nernst, *Z. phys. Chem.* **4(2)**, 129 (1889).
- [38] W. Ostwald, W. Nernst, *Z. phys. Chem.* **3(2)**, 120 (1889).
- [39] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer - Verlag Berlin, (1961).
- [40] E. Budevski, W.J. Lorenz, and G. Staikov, *Elektrochim. Acta* **45**, 2559 (2000).
- [41] M.P. Zach, K. Inazu, K.H. Ng, J.C. Hemminger, and R. M. Penner, *Chemistry of Materials* **14**, 3206 (2002).
- [42] E.C. Walter, B.J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.* **106**, 11407 (2002).
- [43] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, and E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **90**, 413 (1979).

- [44] H. Siegenthaler, K. Jüttner, E. Schmidt, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **23**, 305 (1978).
- [45] H. Siegenthaler, and K. Jüttner, *Electrochim. Acta* **24**, 109 (1979).
- [46] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **149**, K47 (2002).
- [47] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, ISBN 3-527-27894-x, Weinheim, Wiley - VCH (1998).
- [48] Ch. Kittel „*Einführung in die Festkörperphysik*“, Oldenburg - Verlag München (1999).
- [49] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* **89**, 211 (1853); H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* **7**, 337 (1879).
- [50] C.M.A. Brett, and A.M.O. Brett, *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*, Oxford Science Publication ISBN 0-19-855388-9 (1985).
- [51] 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).
- [52] M. Hugelmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (2004).
- [53] J. Tersoff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [54] J. Tersoff in: “*Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*”, D. A. Bonnell, VCH, Weinheim (1993).
- [55] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [56] D. J. Griffiths „*Introduction in Quantum mechanics*”, Prentice - Hall Inc., New Jersey (1995).
- [57] R. J. Hamers, in “*Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*”, D. A. Bonnell, VCH, Weinheim (1993).
- [58] E.W. Müller, and T.T. Tsong, "*Field Ion Microscopy*", Elsevier, New York (1969).
- [59] T.T. Tsong, *Atom – Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge University Press, (1990), ISBN 0521363799.
- [60] J.L. Wiza, *Nucl. Instr. And Meth.* **162**, 587 (1979).
- [61] „*Storage, Handling and Operation of Microchannelplates*“ from [www.burle.com](http://www.burle.com).
- [62] K.M. Bowkett, and D.A. Smith, “*Field-Ion-Microscopy*”, ISBN 7204-1752 X, Elsevier, Amsterdam (1970).
- [63] A. Götzhäusser, and G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1334 (1996).

- [64] R. Gomer, "*Field Emission and Field Ionization*" (Harvard University Press, Cambridge, MA, 1961).
- [65] H.J. Mamin, H. Guenther, and D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2418 (1990).
- [66] R. Gomer, *IBM J. Res. Develop.* **30**, 428 (1986).
- [67] *Nanoscope 3 Manual v4.1* Digital Instruments (St. Barbara, CA).
- [68] G. Binnig, and D.P.E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1688 (1986).
- [69] C. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 132 (1992).
- [70] T. Tiedje, and A. Brown, *Appl. Phys.* **60**, 132 (1991).
- [71] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Surf. Sci.* **493**, 633 (2001).
- [72] Z.H. Lui, and N.M.D. Brown, *Thin Solid Films* **300**, 84 (1997).
- [73] M.S. Zei, Y. Nakai, G. Lehmpfuhl, and D.M. Kolb, *Electrosanal. Chem.* **150**, 201 (1983).
- [74] D.M. Kolb, A.S. Dakkouri, and N. Batina, in "*Nanoscale Probes of the Solid / Liquid Interface*", eds.: A.A. Gewirth, and H. Siegenthaler, Kluwer - Verlag, Dordrecht (1995).
- [75] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R.J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [76] S.R. Quigley, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 822 (1971).
- [77] J. du Plessis, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 1170 (1984).
- [78] O.M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D.M. Kolb, and R.J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 969 (1991).
- [79] G. Nagy, Th. Wandlowski, *Langmuir* **19**, 10271 (2003).
- [80] M. Cavallini, and F. Biscarini, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4457 (2000).
- [81] A.J. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 601 (1991).
- [82] L.A. Nagahara, T. Thundat, S.M. Lindsay, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3128 (1989).
- [83] A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York (1985).
- [84] W. Schindler and J. Kirschner *Phys. Rev. B* **55**, R1989 (1997).
- [85] Scriptum „*Wasserchemie für Ingenieure*“, F.H. Frimmel, Engler-Bunte-Institut Karlsruhe (1995).
- [86] C. Reinhardt, and A.S. Travis, „*Heinrich Caro and the creation of modern chemical industry*“, Kluwer – Verlag Dordrecht (2000).
- [87] D.M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **51**, 109 (1996).
- [88] M. Hugelmann, W. Schindler, *Surf. Sci. Lett.* **541**, L643 (2003).

- [89] R. Landauer, *Z. Phys. B* **68**, 217 (1987).
- [90] J.K. Gimzewski, and R. Moller, *Phys. Rev. B* **36**, 1284 (1987).
- [91] R. Berthe, and J. Halbritter, *Phys. Rev. B* **43**, 6880 (1991).
- [92] C.Z. Li, N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894 (1998).
- [93] C.Z. Li, H. Sha, and N.J. Tao, *Phys. Rev. B* **58**, 6775 (1998).
- [94] 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).
- [95] Ph. Avouris, I.W. Lyo, Y. Hasegawa, *IBM J. Res. Develop.* **39**, 603 (1995).
- [96] W. Li, J.A. Virtanen, and R.M. Penner, *J. Phys. Chem.* **96**, 6529 (1992).
- [97] W. Li, J.A. Virtanen, R.A. Penner, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1181 (1992).
- [98] D.M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **275**, 1097 (1997).
- [99] J.C. Ziegler, *Dissertation*, Universität Ulm (2000).
- [100] M.G.D. Popolo, E.P.M. Leiva, M. Mariscal, and W. Schmickler, *Nanotechnology* **14**, 1009 (2003).
- [101] S. Maupai, *Dissertation*, Universität Erlangen (2001).
- [102] G.E. Engelmann, *Dissertation*, Universität Ulm (2001).
- [103] D.M. Kolb, R. Ullmann, and J.C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **43**, 2751 (1998).
- [104] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, and D.M. Kolb, *Surf. Sci. Lett.* **401**, L420 (1998).
- [105] R.T. Pötzschke, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (1998).
- [106] R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 141 (1999).
- [107] H. Siegenthaler, K. Jüttner, E. Schmidt, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **23**, 1008 (1978).
- [108] H. Siegenthaler, and E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **80**, 129 (1976).
- [109] D. Hofmann, W. Schindler, and J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3279 (1998).
- [110] D. Hofmann, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg (1999).
- [111] W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C124 (2001).
- [112] Z.-X. Lie, and D.M. Kolb, *J. electroanal. Chem.* **481**, 177 (2000).
- [113] S.G. Garcia, D.R. Salinas, C. Mayer, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **48**, 1279 (2003).
- [114] L. Santinacci, T. Djenizian, and P. Schmucki, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C640 (2001).

- [115] 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).
- [116] M.A. McCord, and R.F.W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 430 (1986).
- [117] W. Schindler, P. Hugelmann, M. Hugelmann, F. X. Kärtner, *J. Electroanal. Chem.* **522**, 49 (2002).
- [118] H.W. Fink, *IBM J. Res. Devel.* **30**, 460 (1986).
- [119] A.P. Janssen, and J.P. Jones, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 118 (1971).
- [120] D.T. Pierce, *Phys. Scr.* **38**, 291 (1988).
- [121] W. Wulfhekel, J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1944 (1999).
- [122] M.C. Baykul, *Mat. Sci. Eng. B* **74**, 229 (2000).
- [123] M. Klein, and G. Schwitzgebel, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3099 (1997).
- [124] P. Hugelmann, and W. Schindler, *Rev. Sci. Instrum.* (in preparation).
- [125] J. Freund, J. Halbritter, and J.K.H. Hörber, *Microsc. Res. Tech.* **44**, 327 (1999).
- [126] J. Lindahl, T. Takanen, and L. Montelius, *J. Vac. Sci. Techn. B* **16**, 3077 (1998).
- [127] A. Shkurankov, F. Endres, and W. Freyland, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 102 (2002).
- [128] O. Albtretsen, H.W.M. Salemink, K.A. Morch, and A.R. Thölen, *J. Vac. Sci. Techn. B* **12**, 3187 (1994).
- [129] D.H. Huang, F. Grey, and M. Aono, *Appl. Surf. Sci.* **130 – 132**, 909 (1998).
- [130] H.M. Montagu-Pollock, T.N. Rhodin, and M.J. Southon, *Surf. Sci.* **12**, 1 (1968).
- [131] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, and R.P. Andres, *Phys. Rev. B* **42**, 8548 (1990).
- [132] Ph. Buffat, and J.P. Borel, *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- [133] F. Ercolessi, W. Andreoni, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **66**, 911 (1991).
- [134] *Temperatur-Handbuch* der Firma Omega, [www.omega.com](http://www.omega.com).
- [135] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and Uzi Landman, *Phys. Rev. B* **60**, 5065 (1999).
- [136] K. Koga, T. Ikeshoji, and K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 115507 (2004).
- [137] J.A. Meyer, S.J. Stranick, J.B. Wang, and P.S. Weiss, *Ultramicroscopy* **42 - 44**, 1538 (1992).
- [138] J. He, P.H. Cutler, and N.M. Miskovsky, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1644 (1991).
- [139] T. Sakata, M. Masutani, and A. Sakai, *Surf. Sci.* **542**, 205 (2003).
- [140] V.E. Ptitsyn, *JETP Lett.* **55**, 326 (1992).

- [141] W.O. Schuhmann, *Archiv der Elektrotechnik* **12**, 593 (1923).
- [142] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 11 (1999).
- [143] R. Vanselow, *Phys. Stat. Sol.* **4**, 697 (1964).
- [144] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher, “*Theorie der Vakuumtechnik*”, Vieweg, Braunschweig (1988).
- [145] A.S. Dakkouri, *Dissertation*, Universität Ulm (1996).
- [146] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler, and E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 692 (1993).
- [147] D.P.E. Smith, G. Binnig, and C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1166 (1986).
- [148] J. Maier, TU München, *private communication*.
- [149] D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, and J.C. Tramonatana, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1223 (1989).
- [150] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Surf. Sci.* **493**, 633 (2001).
- [151] H.J. Kreuzer, K. Nakamura, A. Wierzbicki, H.W. Fink, and H. Schmidt, *Ultramicroscopy* **45**, 381 (1992).
- [152] H.U. Müller, B. Völkel, M. Hofmann, Ch. Wöll, and M. Grunze, *Ultramicroscopy* **50**, 57 (1993).
- [153] A. Götzhäuser, *Appl. Surf. Sci.* **141**, 264 (1999).
- [154] A. Götzhäuser, B. Völkel, B. Jäger, M. Zharnikov, H.J. Kreuzer, and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Techn. B* **16**, 3025 (1998).
- [155] M. Bode, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 523 (2003).
- [156] H.F. Ding, W. Wulfhekel, and J. Kirschner, *Europhys. Lett.* **57**, 100 (2002).
- [157] I.V. Shevts, R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, and H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys.* **71**, 5489 (1992).
- [158] P. Hugelmann, and W. Schindler, (in preparation).
- [159] M. Schöck, C. Sürgers, and H. Löhneysen, *Phys. Rev. B* **61**, 7622 (2000).
- [160] Ph. Avouris, I.-W. Lyo, and Y. Hasegawa, *IBM J. Res. Develop.* **39**, 603 (1995).
- [161] R.J. Hamers, *J. Vac. Sci. Techn. B* **6**, 1462 (1988).
- [162] H. Graf, J. Vancea, and H. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1264 (2002).
- [163] R. Wilkins, E. Ben – Jacob, and R.C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 801 (1989).
- [164] P.N. First, J.A. Strociro, R.A. Dragoset, D.T. Pierce, and R.J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1416 (1989).

- [165] W. Schmickler, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.), *Imaging Surfaces and Interfaces, Frontiers of Electrochemistry*, **5**, Wiley, VCH, Weinheim, 305 (1999).
- [166] G. Repphun, and J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Techn. A* **13**, 1693 (1995).
- [167] J.K. Sass, and J.K. Gimzewski, *Electroanal. Chem.* **308**, 333 (1991).
- [168] R. Young, J. Ward, and F. Scire, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 922 (1971).
- [169] J.K. Gimzewski, R. Möller, D.W. Pohl, and R.R. Schittler, *Surf. Sci.* **189/190**, 15 (1987).
- [170] J. Perez, E.R. Gonzales, and H.M. Villullas, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10931 (1998).
- [171] K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove, and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 4168 (1979).
- [172] D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **500**, 722 (2002).
- [173] K. Jüttner, *Electrochim. Acta* **29**, 1597 (1984).
- [174] Th. Koop, W. Schindler, A. Kazimirov, G. Scherb, J. Zegenhagen, Th. Schultz, R. Feidenhans'l, J. Kirschner, *Rev. Sci. Instr.* **69**, 1840 (1998).
- [175] G. Brisard, N. Bertrand, P.N. Ross, and N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* **480**, 219 (2000).
- [176] G. E. Engelmann, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **48**, 2897 (2003).
- [177] J. Pan, T. Jing, and S.M. Lindsay, *J. Phys. Chem.* **98**, 4206 (1994).
- [178] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **40**, 1385 (1995).
- [179] K. Christmann, in:“ *Electrocatalysis*“, eds.: J. Lipkowski and P.N. Ross (Wiley – VCH, Weinheim, 1998).
- [180] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **56**, 2175 (1997).
- [181] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, *Nature* **422**, 705 (2003).
- [182] C.J. Fall, N. Bingelli, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156802(4) (2002).
- [183] S. Boussaad, B.Q. Xu, L.A. Nagahara, I. Amlani, W. Schmickler, R. Tsui, and N.J. Tao, *J. chem. phys.* **118**, 8891 (2003).
- [184] C.E. Bach, R.J. Nichols, H. Meyer, and O. Besenhard, *Surf. Coat. Tech.* **67**, 139 (1994).
- [185] A. Schultze, *Proceedings of SPIE*, **3512**, 353 (1998).
- [186] R. Czajka, T. Hihara, A. Kasuya, X. Liu, K. Sumiyama, R. Nishitani, and S. Szuba, *Coll. Surf. A* **202**, 195 (2002).
- [187] C. A. Zell, and W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 293 (2001).



- [188] W. Freyland, C. A. Zell, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Electrochim. Acta* **48**, 3053 (2003).
- [189] B. Susha, R. Czajka, S. Szuba, M. Kaminski, T. Hihara, A. Kasuya, and K. Sumiyama, *Coll. Surf. A* **202**, 187 (2002).
- [190] J.L. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Mény, P. Panissod, and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **56**, R7120 (1997).
- [191] M. Bingelli, D. Carnal, R. Nyffenegger, H. Siegenthaler, R. Christoph, H. Rohrer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 1985 (1991).
- [192] J. Fassbender, R. Allenspach, and U. Dürig, *Surf. Sci.* **383**, L742 (1997).
- [193] M. Speckmann, H.P. Oepen, and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2035 (1995).
- [194] L. Cagnon, A. Grundel, T. Devolder, A. Morrone, C. Chappert, J.E. Schmidt, and P. Allongue, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 22 (2000).
- [195] O.M. Magnussen, M.R. Vogt, J. Scherer, and R.J. Behm, *Appl. Phys. A* **66**, S447 (1998).
- [196] G.J. Edens, X. Gao, and M.J. Weaver, *J. Electroana. Chem.* **375**, 357 (1994).
- [197] M. Wilms, P. Broekmann, M. Kruff, Z. Park, and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **402 – 404**, 83 (1998).
- [198] F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, and R.J. Behm, *Phys. Rev. B* **56**, 12506 (1997).
- [199] M.P. Zach, and R.M. Penner, *Adv. Mater.* **12**, 879 (2000).
- [200] M.S. Hossian, D. Tryk, and E. Yeager, *Electrochim. Acta.* **34**, 1733 (1989).
- [201] D. Alliata, P. Häring, O. Haas, R. Kötz, and H. Siegenthaler, *Electrochem. Comm.* **1**, 5 (1999).
- [202] A. Moissette, H. Fuzellier, A. Burneau, J. Dubessy, and M. Lelaurain, *Carbon* **33**, 123 (1995).
- [203] A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, and T. Kiyobayashi, *J. Allo. Com.* **330 - 332**, 676 (2002).
- [204] R. Pötzschke, C.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **40**, 1469 (1995).
- [205] D. Alliata, R. Kötz, P. Novak, and H. Siegenthaler, *Electrochem. Comm.* **2**, 436 (2000).
- [206] J.J. Saenz, N. Garcia, Vu Thien Binh, and H. De Raedt, in “*Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*” eds. R.J. Behm, N. Garcia, and H. Rohrer, *NATO ASI Series E* **184**, 409 (1990).

## Konferenzbeiträge:

### öffentliche Konferenzen:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] W. Schindler, M. Hugelmann, P. Hugelmann, and E. Bucharsky, *Electronic Structure of the Tunneling Gap at Solid / Liquide Interfaces*, 204<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Orlando, Florida, Oct. 12-16, 2003.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] M. Hugelmann and W. Schindler, *Electronic Structure of the Tunneling Gap in Aqueous Liquides*, 9<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „*Interfaces – Concepts, Properties and Processes*“, Munich, Germany, Jul. 21-25, 2003.
- [8] P. Hugelmann and W. Schindler, *Electrochemical Nanoelectrodes*, 9<sup>th</sup> Int. Fischer Symposium „*Interfaces – Concepts, Properties and Processes*“, Munich, Germany, Jul. 21-25, 2003.
- [9] 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.
- [10] M. Hugelmann, P. Hugelmann, and W. Schindler, *Oscillating Tunneling Barriers at the Solid / Liquide Interface*, 203<sup>th</sup> Meeting of the ECS, Paris, France, Apr. 27 – May 2, 2003.
- [11] 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.
- [12] W. Schindler und M. Hugelmann, *Oszillationen der Tunnelwahrscheinlichkeit an der fest / flüssig Grenzfläche*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Germany, 24.-28.03.2003.

- [13] 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. 2-7, 2001.
- [14] P. Hugelmann, and W. Schindler, *Unusual Stability of Electrodeposited Magnetic Nanostructures*, 200<sup>th</sup> ECS / 52<sup>nd</sup> ISE 2001 Joint International Meeting – San Francisco, CA, Sep. 2-7, 2001.
- [15] 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.-20.06.2000.

### **Nicht öffentliche Konferenzen:**

- [1] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W. Schindler, *Rectifying Behavior of Metal – Silicon Interfaces*, Kollo. DFG SPP 1030 „Semiconductor Electrochemistry“, Seeheim, Germany, 24.-25.02.2003.
- [2] W. Schindler, P. Hugelmann, M. Hugelmann, *High Precision Tunneling Spectroscopy: From the Faraday Regime to Quantized Conductance*, Kollo. DFG SPP 1030 „Semiconductor Electrochemistry“, Seeheim, Germany, 24.-25.02.2003.
- [3] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W. Schindler, *Metall Nanostrukturen auf n-Si(111):H-Einkristalloberflächen*, Berichtskollo. DFG SPP 1030, Pommersfelden, Germany, 24.-26.02.2002.
- [4] P. Hugelmann, W. Schindler, *Co-Nanostrukturen auf Au(111)-Substraten*, Berichtskollo. DFG SPP 1030, Pommersfelden, Germany, 24.-26.02.2002.
- [5] W. Schindler, M. Hugelmann, P.Hugelmann, *Localized Nucleation and Growth of Metals on Metal and Semiconductor Surfaces*, Kollo. DFG SPP 1030 „Metallabscheidung“, Günzburg, Germany, 02.-04.12.2001.
- [6] M. Hugelmann, W. Schindler, *Metallische Nanostrukturen auf Silizium - Einkristalloberflächen*, Berichtskollo. DFG SPP 1030, Pommersfelden, Germany, 28.-30.01.2001.
- [7] P. Hugelmann, D. Hoffmann, W. Schindler und J. Kirschner, *Magnetische Nanostrukturen*, Berichtskollo. DFG SPP 1030, Pommersfelden, Germany, 28.-30.01.2001.
- [8] M. Hugelmann, W. Wiesbeck, G. Staikov, und W.J. Lorenz, *Optimierung der elektrochemischen Nanostrukturierung von Si(hkl)-Einkristalloberflächen für Anwendungen in der Nanotechnologie*, Kollo. DFG SPP 1030 „Theorie“, Grevenbroich, Germany, 19.-21.07.2000.
- [9] P. Hugelmann, D. Hofmann, W. Schindler und J. Kirschner, *Magnetische Nanostrukturen erzeugt im elektrochemischen Rastertunnelmikroskop*, Kollo. DFG SPP 1030 „Theorie“, Grevenbroich, Germany, 19.-21.07.2000.