

**Elektrokristallisation von Ni, Ni_xAl_{1-x}, Co und Co_xAl_{1-x}
aus Salzschnelzen:
in situ STM- und STS-Untersuchungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

Dissertation

von
Diplom-Chemikerin

Christine Zell

aus Trier

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Freyland

2. Gutachter: PD Dr. M. Olzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2002

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung.....	3
2 Methodische Grundlagen.....	9
2.1 Rastertunnelmikroskopie.....	10
• Theoretische Grundlagen	10
• Grundtatsachen zum Experiment.....	12
• Tunnelmikroskopie im Elektrolyten	13
2.2 Tunnelspektroskopie	14
2.3 Elektrochemische Methoden	17
• Zyklische Voltammetrie	17
• Chronoamperometrie	20
3 Die Experimente.....	25
3.1 Experimentelle Anforderungen	25
3.2 Der Aufbau des STM-Experiments	27
• Der Meßkopf	27
• Die elektrochemische Zelle	30
3.3 Die Aluminiumchlorid/BMIC-Salzschnmelze	31
• Die Reinigung des AlCl_3	32
• Synthese des 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	32
• Herstellung der Elektrolytlösungen	33
3.4 Vorbereitung der Au/Quarz-Substrate	34
3.5 Herstellung der STM-Spitzen.....	35
• Elektrochemisches Ätzen	35
• Isolierung der STM-Spitzen	36
3.6 Durchführung der Messungen	37
• Vorbereitung und Befüllen der Meßzelle.....	37

•	STM-Messungen.....	38
•	STS-Messungen.....	40
•	Elektrochemische Messungen	41
3.7	Fehlerbetrachtung	41
•	STM-Messungen.....	42
•	Elektrochemische Messungen	43
4	Die elektrochemische Abscheidung von Ni und Ni_xAl_{1-x}.....	45
4.1	Zyklische Voltammetrie.....	46
4.2	Wachstum im Unterpotentialbereich	48
4.3	Wachstum im Potentialbereich $0.09 \text{ V} > E > -0.2 \text{ V}$	52
4.4	Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Aluminium	57
4.5	STS-Messungen.....	59
5	Elektrochemische Abscheidung von Co und Co_xAl_{1-x}.....	63
5.1	Elektrochemische Messungen	64
5.2	Wachstum von Cobalt-Clustern im Potentialbereich $0 \text{ V} > E > -0.17 \text{ V}$	71
5.3	Einsetzen des 3D Cobaltwachstums bei $-0.17 \text{ V} > E > -0.25 \text{ V}$	79
5.4	Die Bildung einer Cobalt-Gold-Oberflächenlegierung.....	81
5.5	Die gleichzeitige Abscheidung von Co und Al bei $E < -0.25 \text{ V}$	83
6	Diskussion.....	87
6.1	Unterpotentialabscheidung und Oberflächenlegierung.....	87
•	Unterpotentialabscheidung.....	88
•	Oberflächenlegierung.....	90
6.2	Zwei- und dreidimensionales Wachstum	96
•	Das System Ni ²⁺ /Au(111)	96
•	Das System Co ²⁺ /Au(111).....	100
6.3	Legierungsabscheidung und effektive Tunnelbarriere.....	107
6.4	Vergleich der Ni- und Co-Elektrokristallisation	114
	Phasendiagramme.....	119

Herstellerverzeichnis	121
Literaturverzeichnis	123
Lebenslauf	133
Publikationen	135

Zusammenfassung

Das Rastertunnelmikroskop (STM) hat sich in den letzten Jahren als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung der Elektrokristallisation von Metallen bewährt. Entsprechende Experimente wurden bisher jedoch lediglich in wässrigen Elektrolytlösungen durchgeführt, die aufgrund ihres eingeschränkten elektrochemischen Fensters nur die Abscheidung einer begrenzten Anzahl von Metallen erlauben. Zur elektrochemischen Abscheidung der aus Wasser nicht reduzierbaren Refraktär- und Leichtmetalle sowie von Halbleitern haben sich dagegen Salzschnmelzen als geeignete Elektrolyte erwiesen. Die vorliegende Arbeit berichtet über die erste *in situ* STM-Untersuchung zur Elektrokristallisation von Übergangsmetallen und Übergangsmetall-Aluminium-Legierungen aus einer Salzschnmelze am Beispiel von Ni, $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ sowie Co und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$.

Als Elektrolyt wurde eine Lewis-saure AlCl_3 /1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-Schnmelze verwendet, die bereits bei Zimmertemperatur flüssig ist. Messungen in Chloroaluminatschnmelzen müssen wegen ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit und Korrosivität in einer nahezu wasserfreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Dies erforderte den Bau eines geeigneten STM-Meßkopfs mit einem luftdicht abgeschlossenen Scanner. Daneben konnten die Techniken zur Herstellung von STM-Spitzen und Au(111)-Substraten reproduzierbarer Qualität im Rahmen dieser Arbeit deutlich verbessert werden.

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das Elektrokristallisationsverhalten der reinen Metalle weist im Bereich der zweidimensionalen Phasenbildung deutliche Unterschiede auf. Bei der Cobaltabscheidung wird das Wachstum monoatomar hoher Inseln mit einem relativ einheitlichen Durchmesser von 2 bis 3 nm beobachtet, die über die ganze Elektrodenoberfläche verteilt sind. Ihr Wachstum kann mit Hilfe eines klassischen Nukleationsmodells beschrieben werden, das für die Größe des kritischen Keims einen Wert von 1 bis 2 Atomen liefert.

Die Abscheidung von Nickel führt dagegen zur Bildung einer geschlossenen Monoschicht im Unterpotentialbereich. An den Stufenkanten des Substrats entsteht aufgrund der Höhendifferenz zwischen einer Goldstufe und der angrenzenden Nickelschicht ein Strukturdefekt, der als bevorzugtes Nukleationszentrum dient. Der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum erfolgt deshalb nahezu ausschließlich an den Stufenkanten des Goldsubstrats.

Eine Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens von Nickel und Cobalt kann anhand der vorliegenden Daten nicht ohne weiteres gegeben werden. Durch eine phänomenologische Betrachtung des Benetzungsverhaltens beider Systeme läßt sich jedoch für Cobalt eine größere Tendenz zur Bildung einzelner Cluster erkennen als für Nickel.

Im Gegensatz zu den ersten Elektrokristallisationsschritten zeigt die Volumenphasenabscheidung von $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ eine große Ähnlichkeit beider Systeme. In beiden Fällen setzt die gleichzeitige Abscheidung von Aluminium und Nickel bzw. Cobalt bei einem Potential ein, das deutlich oberhalb des Al/Al(III)-Gleichgewichtspotentials liegt. Die Struktur der Legierungsfilme hängt vom jeweiligen Aluminiumgehalt ab. Grundsätzlich gilt, daß die Korngröße mit steigendem Aluminiumanteil in der Legierung abnimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der abgeschiedenen Legierungsfilme wurden in dieser Arbeit erstmals Tunnelspektren (STS) an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt gemessen. Die bei verschiedenen Potentialen – und damit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen – bestimmten effektiven Tunnelbarrieren sind gegenüber den entsprechenden Werten an der Metall/Vakuum-Grenzfläche um einen innerhalb des Meßfehlers konstanten Betrag von ~ 4 eV abgesenkt, sie korrelieren jedoch klar mit dem Aluminiumgehalt der jeweiligen Legierungsfilme.

1 Einleitung

Das Rastertunnelmikroskop („scanning tunneling microscope“, STM) hat seit seiner Entwicklung durch Binnig und Rohrer weite Verbreitung in vielen verschiedenen Bereichen der Oberflächenforschung gefunden [Binnig 1982], [Binnig 1983]. Im Vordergrund des Interesses steht dabei die Untersuchung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Einkristalloberflächen, adsorbierten Molekülspezies und nanometergroßen Metall- oder Halbleiterclustern, sogenannten Quantenpunkten. Mit dem Einsatz des Rastertunnelmikroskops unter elektrochemischen Bedingungen wurde das experimentelle Repertoire der Elektrochemie beträchtlich erweitert [Sonnenfeld 1986], [Liu 1986]. Es wurde auf diese Weise möglich, während der Durchführung einer klassischen elektrochemischen Messung gleichzeitig die Vorgänge an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche auf einer atomaren Skala zu beobachten und beide Informationen zu korrelieren. In der Folge entstanden eine Fülle solcher *in situ* STM-Studien in wässrigen Elektrolytlösungen, die sich zum Beispiel mit dem Nukleations- und Wachstumsverhalten von Metallen beschäftigten [Batina 1992b], [Ogaki 1994], [Obretenov 1992]. Statt der bis dahin üblichen Vorgehensweise, anhand der Anpassung verschiedener kinetischer Modelle an die elektrochemische Antwort des Systems Aussagen über den Keimbildungsmechanismus zu machen, konnten nun mit Hilfe der STM-Bilder direkte Informationen über Nukleation und Wachstum zwei- und dreidimensionaler Metallphasen erhalten werden. Diese Fragestellung ist auch von

großer technologischer Bedeutung, da die fortschreitende Miniaturisierung, beispielsweise im Bereich der Elektronikindustrie, die Herstellung immer kleinerer Metallstrukturen erfordert. Derzeit ist es bereits Routine, mittels lithographischer und elektrochemischer Techniken Strukturen im Submikrometerbereich herzustellen. Beim Übergang zu noch kleineren Dimensionen spielen Keimbildungsphänomene für Stabilität und physikalische Eigenschaften künstlich erzeugter Nanostrukturen eine entscheidende Rolle. Dies macht ein grundlegendes Verständnis der Elektrokristallisation erforderlich. Neben diesen analytischen Anwendungen wurde das Rastertunnelmikroskop auch zur gezielten Herstellung nanometergroßer Strukturen eingesetzt. Kolb und Mitarbeiter haben eine Technik entwickelt, bei der Kupfercluster auf der STM-Spitze abgeschieden werden, um sie von dort auf eine beliebige Stelle an der Elektrodenoberfläche zu übertragen [Ullmann 1993]. Auch auf Halbleitersubstraten wie Si(111) können mit der STM-Spitze definierte Strukturen aus Bleiclustern erzeugt werden [Pöttschke 1999].

Daneben gab es erste Versuche, mit Hilfe der Tunnelspektroskopie („scanning tunneling spectroscopy“, STS) effektive Tunnelbarrieren im Elektrolyten zu bestimmen, um auf diese Weise Informationen über die elektronische Struktur der zu untersuchenden Oberfläche zu erhalten [Vaught 1995], [Halbritter 1995]. Diese Messungen erwiesen sich als schwierig und schlecht reproduzierbar [Pan 1994]. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die effektiven Tunnelbarrieren zwischen einer Platinspitze und einem Blei-, Silber- bzw. Goldsubstrat mit den jeweiligen Vakuumwerten linear korrelieren, obwohl ihre entsprechenden Absolutwerte um mehrere Elektronenvolt abgesenkt sind [Halbritter 1995]. Im Gegensatz zum Tunnelmechanismus durch eine Vakuumbarriere ist der Einfluß eines Elektrolyten auf den Tunnelprozeß jedoch bisher nur wenig verstanden [Hahn 1998], [Halbritter1995], [Halbritter 1998], [Vaught 1995], [Schmickler 1990].

Aufgrund des durch die Wasserstoffreduktion bzw. die Sauerstoffoxidation eingeschränkten elektrochemischen Fensters wäßriger Elektrolytlösungen können nur eine begrenzte Anzahl von Metallen aus diesem Medium abgeschieden werden, wie beispielsweise Kupfer oder Silber. Bei der Abscheidung einiger weiterer Elemente, wie zum Beispiel Cobalt oder Nickel, kommt es zur gleichzeitigen Wasserstoffentwicklung an der Elektrode. Keimbildung und Wachstum von Nickel auf einkristallinen Goldoberflächen verschiedener Orientierungen wurden in den letzten Jahren mit dem STM detailliert untersucht [Möller 1996a], [Möller 1996b], [Möller 1997], [Morin 1999a], [Magnussen 1999], [Möller 1999], [Bubendorff 1997], während die Cobaltabscheidung auf Au(111) etwas weniger Aufmerksamkeit erfahren hat [Hofmann

1998], [Cagnon 2000], [Kleinert 2001]. In beiden Fällen hat sich gezeigt, daß sowohl die Struktur des Substrats als auch die Zusammensetzung des Elektrolyten einen Einfluß auf das Abscheidopotential und den Elektrokristallisationsmechanismus haben. Auch die gleichzeitige Wasserstoffentwicklung kann sich auf das Wachstumsverhalten auswirken und erschwert darüber hinaus *in situ* STM-Untersuchungen in diesen Systemen erheblich [Kleinert 2001], [Möller 1997].

Leichtmetalle und Elementhalbleiter wie Magnesium, Aluminium oder Germanium und auch Aluminium-Legierungen, deren Reduktionspotentiale erheblich niedriger sind als das des Wassers, können nur aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln abgeschieden werden. Besonders geeignet sind hierfür Salzschnmelzen, weil sie über ein weites elektrochemisches Fenster verfügen und ein gutes Lösungsvermögen für Metallsalze und -oxide bieten. Dementsprechend gibt es eine große Zahl von grundlegenden und anwendungsnahen Arbeiten zur elektrochemischen Abscheidung von Leicht-, Übergangs- und Seltenerdmetallen aus Salzschnmelzen in der Literatur der letzten Jahrzehnte. Dabei wurden bisher überwiegend hochschmelzende anorganische Salze eingesetzt. Ein bekanntes Beispiel ist die elektrochemische Aluminiumgewinnung nach dem Hall-Héroult-Verfahren aus einem eutektischen Gemisch von 81.5 % Na_3AlF_6 und 18.5 % Al_2O_3 mit einem Schmelzpunkt von 935 °C [Holleman 1985]. In den letzten Jahren wurden immer intensiver Salzschnmelzen untersucht, die bereits bei Zimmertemperatur flüssig sind und sich unter dem Begriff „ionische Flüssigkeiten“ („ionic liquids“) in der Literatur etabliert haben [Holbrey 1999], [Hussey 1994], [Carlin 1994]. Es hat sich gezeigt, daß sich durch Kombination verschiedener Anionen und Kationen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität, Lösungsmittleigenschaften und das elektrochemische Fenster dieser Salzschnmelzen in weiten Bereichen variieren und an die jeweiligen experimentellen Anforderungen anpassen lassen [Seddon 1999]. Somit ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für diese neuen Substanzen, beispielsweise als umweltverträgliche Lösungsmittel in der organischen Synthese [Seddon 1999], [Welton 1999], aber auch als Elektrolyte für die Metall- oder Halbleiterabscheidung [Hussey 1994], [Endres 2002].

Eine Untergruppe dieser ionischen Flüssigkeiten stellen die sogenannten Chloroaluminatschnmelzen dar, die aus einem Gemisch von Aluminiumchlorid und einem organischen Salz, wie zum Beispiel N-butylpyridinchlorid [Robinson 1979] oder einem Dialkylimidazoliumchlorid [Wilkes 1982] bestehen. Häufig wird dabei 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIC) eingesetzt, stattdessen kann aber auch wie in der vorliegenden Arbeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIC) verwendet werden, ohne daß sich die physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Chloroaluminat-

schmelze wesentlich ändern [Franzen 1996]. Man unterscheidet, je nach Zusammensetzung, Lewis-basische Schmelzen, in denen das organische Salz im Überschuß vorhanden ist, und Lewis-saure Schmelzen, in denen das Aluminiumchlorid überwiegt. Besondere Aufmerksamkeit erfuhren diese Chloroaluminatschmelzen in Bezug auf die Abscheidung von Aluminium [Chryssoulakis 1987], [Liao 1997], [Lee 2001]. Daneben sind sie auch ein interessantes Medium für die elektrochemische Abscheidung von Übergangsmetall-Aluminium-Legierungen, weil sie ein konzentriertes Reservoir an reduzierbaren Aluminiumspezies wie Al_2Cl_7^- darstellen. Einige der aus $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ abgeschiedenen Legierungen sind Cr-Al [Moffat 1994a], Mn-Al [Stafford 1989], Fe-Al [Carlin 1998], Co-Al [Carlin 1996], [Mitchell 1996], Ni-Al [Pitner 1996] und Cu-Al [Tierney 1998]. Die meisten Übergangsmetall-Aluminium-Legierungen weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit und in einigen Fällen interessante magnetische Eigenschaften auf und sind deshalb von technologischem Interesse [Zhu 2001].

Die Abscheidung von Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen [Moffat 1994b], [Pitner 1996] sowie von Cobalt und Cobalt-Aluminium-Legierungen [Carlin 1996], [Mitchell 1996] aus Chloroaluminatschmelzen wurde mit einer Reihe klassischer elektrochemischer Methoden untersucht. Zur Bestimmung des Keimbildungsmechanismus wurden Stromtransienten gemessen, die sich jedoch durch keinen der beiden Grenzfälle progressiver und spontaner Keimbildung korrekt beschreiben ließen. Es wurde deshalb auf einen Mechanismus progressiver Nukleation an einer begrenzten Anzahl aktiver Zentren geschlossen, deren Herkunft und Beschaffenheit jedoch unklar ist [Pitner 1996].

Diese und andere offene Fragen lassen sich jedoch mit Hilfe von *in situ* STM-Untersuchungen beantworten. Die Durchführbarkeit von STM-Untersuchungen in einem Salzschnelzenelektrolyten bei Zimmertemperatur wurde anhand der Abscheidung von Silber aus einer $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze auf HOPG (hoch orientierter pyrolytischer Graphit) gezeigt [Endres 1998]. Auch die Aluminiumabscheidung aus derselben ionischen Flüssigkeit auf einer Au(111)-Oberfläche konnte mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops erstmals auf einer Nanometerskala beobachtet werden [Zell 1999].

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Elektrokristallisation von Nickel und Cobalt sowie ihrer jeweiligen Aluminiumlegierungen aus der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschnelze auf Au(111) mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops *in situ* zu untersuchen. Dies ermöglicht eine detaillierte Analyse des Keimbildungs- und Wachstumsverhaltens von reinen Metallen und Legierungen, die weit über die Information hinausgeht, die man aus konventionellen elektrochemischen Experimenten erhält. Der Vergleich der in dieser

Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit STM-Studien zur Nickel- und Cobaltabscheidung in wäßrigen Elektrolyten läßt darüber hinaus Rückschlüsse auf die Besonderheiten des Salzschnmelzenelektrolyten zu, in dem man aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsenthalpien, Elektronenaustrittsarbeiten und Komplexchemie ein abweichendes Elektrokristallisationsverhalten erwartet

Die Zusammensetzung der Ni_xAl_{1-x} - bzw. Co_xAl_{1-x} -Legierungen ist mit dem jeweiligen Abscheidopotential verknüpft. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt ändert sich auch die Elektronenaustrittsarbeit der Legierung und damit die effektive Tunnelbarriere. In dieser Arbeit wurden deshalb erstmals orts aufgelöste Tunnelspektroskopie-Messungen an der Grenzfläche Elektrode/Salzschnmelzenelektrolyt durchgeführt, um abgeschiedene Metallcluster und Legierungsfilme *in situ* zu charakterisieren.

Die experimentellen Schwierigkeiten liegen dabei vor allem in der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Chloroaluminatschmelze. Bereits die Aufnahme geringer Wasserspuren führt zur beginnenden Degradation der Salzschnmelze und zur Entwicklung von hoch korrosivem HCl-Gas, das in den STM-Meßkopf entweicht und die empfindliche Scannerelektronik angreift. Messungen können deshalb nur unter einer nahezu wasserfreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Von großer Bedeutung ist auch die Präparation von STM-Spitzen und Au(111)-Substraten reproduzierbarer Qualität. Beide Verfahren konnten im Rahmen dieser Arbeit gegenüber früheren [Zell 1998] deutlich verbessert werden.

Im folgenden Kapitel werden die methodischen Grundlagen der verwendeten experimentellen Techniken vorgestellt. Details des STM- und STS-Experiments sowie der Probenvorbereitung werden in Kapitel 3 beschrieben. Die Kapitel 4 und 5 enthalten die Ergebnisse zur Elektrokristallisation von Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen, bzw. von Cobalt und Cobalt-Aluminiumlegierungen. Im letzten Kapitel werden einzelne Aspekte beider Systeme verglichen und in einem Gesamtzusammenhang diskutiert.

2 Methodische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der angewandten Meßmethoden beschrieben. Zur Untersuchung der ersten Stadien der Elektrokristallisation von Metallen und Legierungen wurde eine Kombination von Rastertunnelmikroskopie und klassischen elektrochemischen Methoden verwendet. Dadurch ist es möglich, strukturelle Veränderungen an der Arbeitselektrode mit elektrochemischen Daten zu korrelieren. Tunnelspektroskopische Messungen dienen als zusätzliche Methode zur qualitativen Charakterisierung der abgeschiedenen Aluminiumlegierungen.

Im folgenden wird zunächst das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie behandelt, das im wesentlichen auf der empfindlichen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms beruht. Aus Messungen des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der Tunnelspannung lassen sich effektive Tunnelbarrieren bestimmen, die Rückschlüsse auf die chemische Beschaffenheit der untersuchten Oberfläche erlauben. Ferner werden die Grundlagen der verwendeten elektrochemischen Meßmethoden, der zyklischen Voltammetrie und der Chronoamperometrie, skizziert. Beide Methoden liefern ergänzende Informationen zur elektrochemischen Phasenbildung, die für die korrekte Interpretation von STM-Bildern und Tunnelspektren von erheblicher Bedeutung sind.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

• Theoretische Grundlagen

Das Tunneln von Elektronen ist ein typisch quantenmechanisches Phänomen. Man bezeichnet damit den Übergang eines Elektrons zwischen zwei Zuständen, die durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt sind, wobei die Energie des Elektrons niedriger ist als die Barrierenhöhe. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs hängt invers exponentiell von der Breite und Höhe der Potentialbarriere ab. Diesen Effekt macht man sich bei der Rastertunnelmikroskopie zunutze [Binnig 1982]. Dabei wird eine Metallspitze so nahe an eine leitfähige Oberfläche gebracht, daß bei Anlegen einer Spannung, der sogenannten Tunnelspannung, Elektronen durch den Zwischenraum hindurchtunneln können und ein Strom meßbar wird. Wird die Spitze dabei über die Oberfläche gerastert, läßt sich anhand der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms ein topographisches Bild der Oberfläche erstellen.

Um den Tunnelvorgang quantitativ zu beschreiben, wählt man häufig einen Ansatz aus der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung, den Bardeen zur Modellierung eines ebenen Tunnelkontakts [Bardeen 1961] entwickelte und den Tersoff und Hamann mit einigen zusätzlichen Annahmen für die Rastertunnelmikroskopie erweiterten [Tersoff 1983], [Tersoff 1985]. Der Tunnelstrom ist als Produkt der Elementarladung mit der Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einem Anfangszustand ψ_i zu einem Endzustand ψ_f nach Fermis Goldener Regel gegeben:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} [f(E_f) - f(E_i)] \cdot |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f + V - E_i). \quad (2.1)$$

Hier steht $f(E)$ für die Fermi-Dirac-Verteilung, V für die Höhe der Potentialbarriere, E_i und E_f stehen für die Energien des elektronischen Ausgangs- bzw. Endzustands. Die Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f sind Eigenfunktionen der jeweiligen ungestörten Hamiltonoperatoren von Spitze und Oberfläche, sie sind also nicht Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung für das gesamte System. Die Elektronenzustände des Tunnelprozesses werden demnach für Bedingungen berechnet, unter denen kein Tunneln stattfindet. Diese Näherung ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn die beiden Wellenfunktionen nur sehr schwach überlappen, das heißt bei niedrigen Tunnelspannungen (< 10 mV) und großen Abständen zwischen Spitze und Oberfläche (> 5 Å). Bei kleineren Abständen oder höheren Tunnelspannungen kann die Tunnelbarriere durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche dagegen

erheblich verändert werden, so daß das Tersoff-Hamann Modell bei solchen Bedingungen nicht mehr anwendbar ist. Für kleine Spannungen und Temperaturen vereinfacht sich Gleichung (2.1) zu [Tersoff 1983]

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{i,f} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_F) \delta(E_f - E_F), \quad (2.2)$$

wobei E_F für die Fermi-Energie steht. Nimmt man eine lokal sphärische Spitze (Radius R) an und betrachtet nur s-Wellenfunktionen der Elektronenzustände in der Spitze, erhält man [Tersoff 1983]:

$$I \propto VR^2 D_t(E_F) \exp(2\kappa R) \rho_s(E_F). \quad (2.3)$$

Dabei ist D_t die Zustandsdichte pro Volumenelement in der Spitze, $\rho_s(E_F)$ ist die lokale Zustandsdichte der Oberfläche am Fermi-Niveau unter dem Zentrum der Spitze. Für ρ_s gilt in guter Näherung [Tersoff 1983]

$$\rho_s \propto \exp\{-2\kappa(R+d)\}, \quad (2.4)$$

d. h. die Elektronendichte klingt außerhalb der Oberfläche exponentiell ab. Damit erhält man für den Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche in einem Rastertunnelmikroskop eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand d zwischen STM-Spitze und Substrat, wie auch aus dem einfachsten Ansatz des eindimensionalen Tunnelns durch eine rechteckige Potentialbarriere [Atkins 1990].

Neben den bereits erwähnten Einschränkungen für die Gültigkeit der Tersoff-Hamann-Theorie ergeben sich weitere Probleme durch die Annahme, daß ausschließlich s-Wellenfunktionen der Spitze am Tunnelprozeß beteiligt sind. Im Rahmen dieses Ansatzes kann beispielsweise nicht befriedigend erklärt werden, daß es mit dem Rastertunnelmikroskop möglich ist, eine Metalloberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden. Es gibt jedoch andere Ansätze im Rahmen einer dreidimensionalen Streutheorie, die auch die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und STM-Spitze bei höheren Spannungen und den Einfluß von winkelabhängigen Wellenfunktionen der Spitze berücksichtigen [Wiesendanger 1993], [Drakova 2001]. All diese Betrachtungen beziehen sich jedoch auf Tunnelbarrieren im Ultrahochvakuum. Da noch wenig über den Einfluß bekannt ist, den die Anwesenheit einer Elektrolytlösung im Raum zwischen STM-Spitze und Substrat auf den Tunnelprozeß ausübt, ist es wenig sinnvoll, sie auf *in situ* STM-Messungen zu übertragen. Sie sollen deshalb hier nicht weiter dargestellt

werden, es wird auf die angegebenen Übersichtsartikel verwiesen [Wiesendanger 1993], [Drakova 2001].

- **Grundtatsachen zum Experiment**

Bei der Interpretation von STM-Bildern ist zu beachten, daß nach Gleichung (2.2) neben dem Abstand auch die elektronischen Zustandsdichten von Spitze und Probe in den Tunnelstrom eingehen. Nimmt man eine kontinuierliche Elektronendichteverteilung in der Spitze an, wird nach Gleichung (2.3) die entsprechende Elektronendichte des Substrats abgebildet. Solange die abgebildeten Strukturen von der Größenordnung einiger Nanometer sind, ist die Interpretation eines STM-Bilds als Abbildung der Oberflächentopographie in der Regel angemessen [Tersoff 1993].

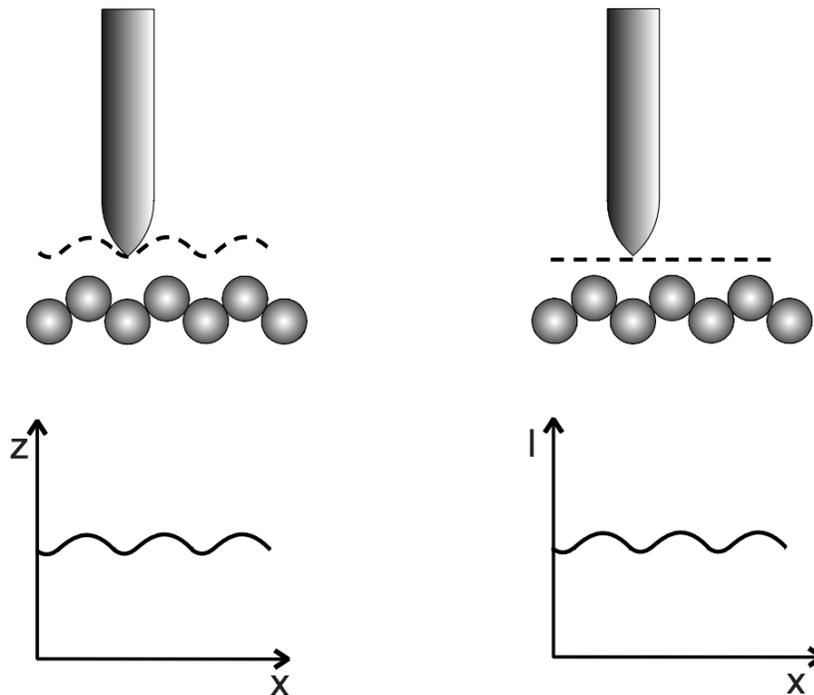


Abbildung 2.1: Zwei verschiedene Methoden, ein STM-Bild zu erzeugen: die Aufzeichnung der z-Bewegung bei konstantem Tunnelstrom (linke Seite), Aufzeichnung des Tunnelstroms bei konstantem Abstand (rechte Seite)

Im allgemeinen gibt es zwei Methoden, ein STM-Bild zu erhalten, beide sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Im ersten Fall wird während des Abrasterns der Oberfläche in x- und y-Richtung der Tunnelstrom konstant gehalten. Dazu muß die Bewegung der Spitze in z-Richtung über eine Rückkopplungsschaltung geregelt werden. Indem man die Auf- und Abbewegung der Spitze gegen die x- und y-Koordinaten aufträgt, erhält man ein z-Profil der Oberfläche. Aufgrund der Trägheit der Rückkopplungselektronik und der mechanischen Bewegung des Piezorohrs ist dieser Meßmodus nur bei relativ geringen Scangeschwindigkeiten geeignet.

Im zweiten Fall wird der Tunnelabstand konstant gehalten. Bei der Bewegung der STM-Spitze in konstanter Höhe über dem Substrat verändert sich der Tunnelstrom gemäß Gleichung (2.3) und ergibt ebenfalls ein Bild der Oberfläche. Dieser Meßmodus ermöglicht hohe Scangeschwindigkeiten, es besteht allerdings die Gefahr, daß die Spitze mit Erhebungen auf der Oberfläche kollidiert und beschädigt wird. Bei glatten Oberflächen und auf atomarer Skala ist diese Methode jedoch die geeignetere. Die Messung bei konstantem Tunnelstrom ist dagegen die Methode der Wahl bei der Aufnahme mesoskopischer Strukturen, wie der in dieser Arbeit untersuchten. Weitere Einzelheiten des Experiments sind in Kapitel 3 beschrieben.

- **Tunnelmikroskopie im Elektrolyten**

Über den Einfluß eines Elektrolyten auf den Tunnelprozeß zwischen STM-Spitze und Substrat ist noch relativ wenig bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch hier der Tunnelstrom invers exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängt [Wiechers 1988], [Halbritter 1995]. Die experimentell bestimmten effektiven Barrierenhöhen im Elektrolyten sind gegenüber den entsprechenden Vakuumwerten meist erheblich abgesenkt. Darüber hinaus sind *in situ* Messungen der effektiven Barrierenhöhen häufig schlecht reproduzierbar, so daß unterschiedliche Studien oft stark voneinander abweichende Ergebnisse erzielten [Lindsay 1994], [Moffat 1999]. Diese experimentellen Schwierigkeiten werden vor allem durch den relativ großen Einfluß, den Verunreinigungen im Raum zwischen STM-Spitze und Substrat auf die Tunnelbarriere ausüben, aber auch durch die Verwendung von STM-Spitzen verschiedener sowohl geometrischer als auch elektronischer Struktur verursacht.

Zur Beschreibung der Rolle des Elektrolyten beim Tunnelprozeß gibt es unterschiedliche theoretische Ansätze. All diese Überlegungen beziehen sich auf wäßrige Elektrolyten, da hier die meisten experimentellen Daten vorliegen. Damit gehen aber auch spezifische Eigenschaften des Wassers in die entsprechenden Modelle ein, wie zum Beispiel die Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder die Solvatisierung

gelöster Ionen. Auf ionische Flüssigkeiten sind diese Überlegungen deshalb nur bedingt übertragbar.

Eine Vorstellung besteht darin, daß der Tunnelprozeß im Elektrolyten über lokalisierte elektronische Zwischenzustände erfolgt, etwa als solvatisierte Elektronen, die zu einer Erhöhung des Tunnelstroms führen, indem sie als Resonanzzentren dienen [Sass 1991]. Mit einem Radius von $\sim 10 \text{ \AA}$ ist ein solvatisiertes Elektron jedoch von vergleichbarer Größenordnung wie der Abstand zwischen Substrat und Spitze unter den üblichen experimentellen Bedingungen [Moffat 1999]. Darüber hinaus wäre dieser Mechanismus ineffizient, denn die Bildung eines solchen lokalisierten Zustands würde eine Aktivierungsenergie von 0.5 eV erfordern [Schmickler 1995], [Pecina 1995]. Es wurde ebenfalls vorgeschlagen, daß die Wassermoleküle im Raum zwischen Substrat und Spitze direkt am Tunnelprozeß beteiligt sind [Lindsay 1995], es ist aber unklar, welche elektronischen Zustände dabei eine Rolle spielen könnten.

In einem anderen Ansatz wird die Lösung als dielektrisches Kontinuum betrachtet und Modellrechnungen für den Tunnelstrom durchgeführt. Diese Rechnungen folgen dem oben beschriebenen störungstheoretischen Ansatz von Tersoff und Hamann, wobei Spitze und Oberfläche nach dem Jellium-Modell behandelt werden [Schmickler 1990]. Als Ergebnis wird eine Absenkung der effektiven Tunnelbarriere von 1 bis 1.5 eV gegenüber dem Vakuumwert erhalten [Schmickler 1995]. Dies gibt den in Experimenten beobachteten Trend korrekt wieder. Häufig werden sogar erheblich stärkere Absenkungen der Tunnelbarriere gefunden [Halbritter 1995].

2.2 Tunnelspektroskopie

Obwohl die Tersoff-Hamann Theorie als dreidimensionale Beschreibung des Tunnelprozesses zwischen Spitze und Substrat einen großen Beitrag zum Verständnis der Rastertunnelmikroskopie im Vakuum und Elektrolyten leistet, ist sie bei der Beschreibung realer STM-Experimente von geringerer Bedeutung. Häufig kann die Näherung kleiner Tunnelspannungen nicht aufrechterhalten werden, da diese sich in der Regel in der Größenordnung mehrerer 100 mV im Elektrolyten, und sogar bis zu mehreren Volt im Vakuum bewegen. Eine korrekte Beschreibung solcher Systeme muß die Wechselwirkung zwischen elektronischen Zuständen in der Spitze und der Oberfläche berücksichtigen und wird so erheblich komplizierter. Für die Interpretation von Meßergebnissen ist es oft pragmatischer, die Vorhersagen einfacher eindimensionaler Tunnelmodelle heranzuziehen. Abbildung 2.2 zeigt ein entsprechen-

des Energieniveauschema für STM-Spitze und Substrat bei einer angelegten Tunnelspannung U . Mit der WKB-Methode [Griffiths 1995] erhält man für den Tunnelstrom

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_s(r, E) \rho_t(r, E - eU) T(E, eU, d) dE, \quad (2.5)$$

wobei $\rho_s(r, E)$ und $\rho_t(r, E)$ die Zustandsdichten von Probe und Spitze am Ort r und bei der Energie E relativ zur jeweiligen Fermienergie bezeichnen [Hamers 1993]. Bei einer Tunnelspannung von U beträgt die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, eU, d)$ für Elektronen der Energie E

$$T(E, eU, d) = \exp \left\{ - \frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eU}{2} - E} \right\}. \quad (2.6)$$

Hier stehen ϕ_s und ϕ_t für die Elektronenaustrittsarbeiten von Oberfläche und Spitze und m_e für die Elektronenmasse.

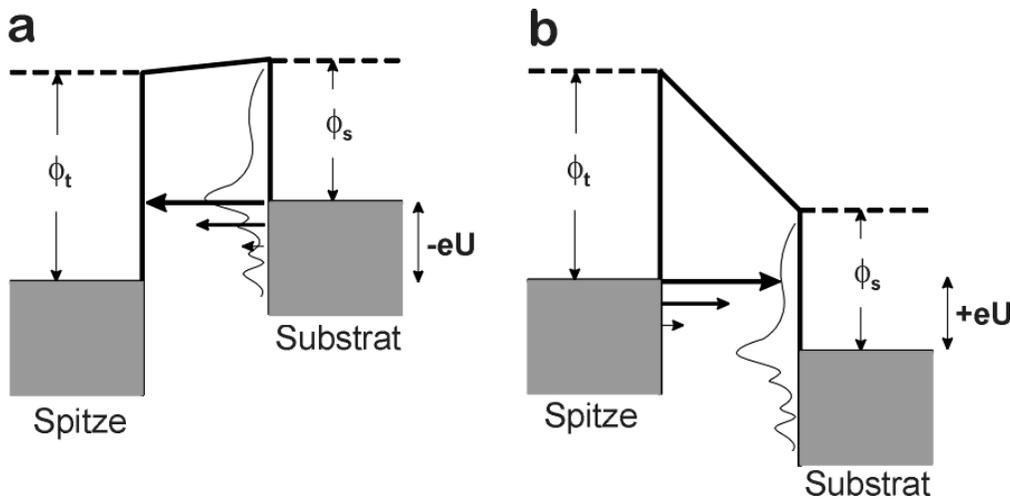


Abbildung 2.2: Energieniveau-Schema von STM-Spitze und Substrat bei negativer (a) und positiver Probenspannung (b)

Bei Messungen mit konstantem Tunnelstrom (vgl. Abbildung 2.1) ist die Kontur, die die STM-Spitze verfolgt, also eine komplizierte Funktion der Zustandsdichten der Spitze und der Oberfläche. Trotzdem können einige Aussagen gemacht werden: Ist $eU < 0$, die Oberfläche also negativ polarisiert, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit für $E = 0$

maximal. Damit tragen die Elektronen am Ferminiveau der Oberfläche den größten Anteil zum Tunnelstrom bei (Abbildung 2.2a). Bei umgekehrter Polung ($eU > 0$) wird die Tunnelwahrscheinlichkeit für $E = eU$ und damit für die Elektronen am Ferminiveau der Spitze am größten (vgl. Abbildung 2.2b) [Hamers 1993].

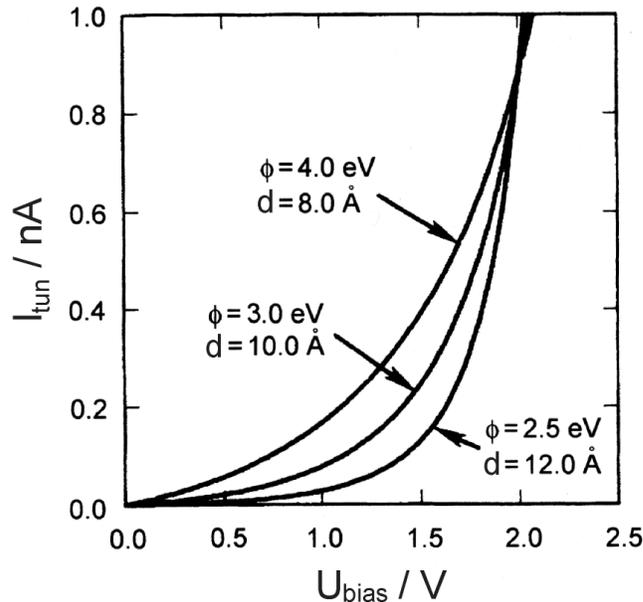


Abbildung 2.3: Verlauf des Tunnelstroms als Funktion der angelegten Tunnelspannung für verschiedene Tunnelbarrieren und Abstände; aus [Hamers 1993]

Im einfachsten Fall nimmt man eine Strom-Spannungs-Kennlinie auf, indem die z -Position festgehalten und der Tunnelstrom I in Abhängigkeit von der Tunnelspannung aufzeichnet wird. Die entsprechenden experimentellen Details sind in Kapitel 3.6 beschrieben. Aus Gleichung (2.5) folgt als Abschätzung für den Tunnelstrom bei konstanten Zustandsdichten von Oberfläche und Spitze

$$I = \text{const.} \cdot \int_0^U \exp\left\{-A(\phi - eU)^{1/2} d\right\} dU \quad (2.7)$$

mit $A = 2\hbar^{-1}(2m)^{1/2} \approx 1.025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ [Hamers 1993]. Die Größe ϕ ist die effektive Barrierenhöhe, die sich aus den elektronischen Austrittsarbeiten von Spitze und Substrat zusammensetzt. Beispielsweise gilt für eine trapezförmige Tunnelbarriere der Zusammenhang $\phi = (\phi_s + \phi_t)/2$. Integration von (2.7) ergibt

$$I = \text{const.} \cdot \left(1 + \text{Ad}(\phi - eU)^{1/2}\right) \exp\left\{-\text{Ad}(\phi - eU)^{1/2}\right\} - \left(1 + \text{Ad}\phi^{1/2}\right) \exp\left\{-\text{Ad}\phi^{1/2}\right\} \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.3 ist der Verlauf dieser Funktion für verschiedene Tunnelbarrieren dargestellt. Durch Anpassung von Gleichung (2.8) an experimentell ermittelte Strom-Spannungskurven lassen sich die effektiven Barrierenhöhen für Oberflächen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestimmen (vgl. Kapitel 4.5 und 5.5).

2.3 Elektrochemische Methoden

• **Zyklische Voltammetrie**

Die zyklische Voltammetrie ist eine weitverbreitete experimentelle Technik, die besonders geeignet ist, einen ersten Überblick über ein elektrochemisches System zu gewinnen. Ein Zyklovoltammogramm kann als „elektrochemisches Spektrum“ betrachtet werden, mit dessen Hilfe man schnell und auf relativ einfache Weise Informationen über die im System beobachteten Redoxreaktionen und die damit verbundenen Potentiale enthält.

Das Arbeitselektrodenpotential wird bei der zyklischen Voltammetrie linear mit einer bekannten Vorschubgeschwindigkeit v ausgehend von einem Anfangspotential E_i zwischen einem unteren (E_1) und einem oberen Umkehrpotential (E_2) variiert (Abbildung 2.4a).

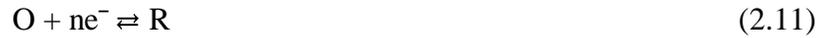
Das Potential ist zu jedem Zeitpunkt durch

$$0 < t \leq \lambda: \quad E = E_i - vt, \quad (2.9)$$

$$t \geq \lambda: \quad E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (2.10)$$

gegeben, wobei λ der Dauer einer Periode entspricht [Southampton 1990]. Der Strom wird als Funktion des angelegten Potentials gemessen. Dabei ist zu beachten, daß die Potentialachse gleichzeitig als Zeitachse betrachtet werden kann. Typische Werte für die Vorschubgeschwindigkeit liegen zwischen einigen mVs^{-1} und einigen Vs^{-1} .

Die Form eines Zyklovoltammogramms läßt sich für einige Spezialfälle mathematisch exakt ableiten. Im folgenden soll die Redoxreaktion



als Beispiel dienen. Die Reaktion sei reversibel und die Diffusion ihr geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Der Einfachheit halber wird außerdem angenommen, daß zu Beginn der Reaktion nur die Spezies O in der Lösung vorhanden ist. Dann ist nach dem ersten Fickschen Gesetz die Stromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten von O an der Elektrode, d. h.

$$I = -nFD_{\text{O}} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (2.12)$$

wobei F die Faradaysche Konstante (96500 As/mol), D_{O} den Diffusionskoeffizienten der Spezies O, c_{O} die Konzentration der Spezies O und x den Abstand von der Elektrodenoberfläche bezeichnet. Gleichung (2.12) gilt nur, wenn andere Mechanismen für den Massentransport, wie Migration und Konvektion, ausgeschlossen werden können. In verdünnten und ungerührten Elektrolyten bei konstanter Temperatur ist dies in guter Näherung der Fall [Bard 2001].

Wenn all diese Bedingungen erfüllt sind, ergibt sich das Zyklovoltammogramm aus der Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes

$$\frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{O}}}{\partial x^2} \quad (2.13)$$

mit den folgenden Randbedingungen

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_{\text{O}} = c_{\text{O}}^{\infty} \text{ und } c_{\text{R}} = 0, \quad (2.14)$$

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty: \quad c_{\text{O}} = c_{\text{O}}^{\infty} \text{ und } c_{\text{R}} = 0,$$

$$t > 0, x = 0: \quad D_{\text{O}} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial x} \right) = -D_{\text{R}} \left(\frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial x} \right) \text{ und}$$

$$\frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right\}.$$

Hier bezeichnen c_O und c_R die Konzentrationen der Spezies O und R, D_O und D_R die entsprechenden Diffusionskoeffizienten und E^0 das Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen. Das Symbol „ ∞ “ bezieht sich auf eine der Volumenphase zugeordnete Größe. Die ersten drei Bedingungen sind allgemein gültig, während die letzte nur für reversible Reaktionen gilt, das heißt für Reaktionen, bei denen der Elektronentransfer so schnell ist, daß sich das Konzentrationsverhältnis c_O/c_R bei einer Änderung des Elektrodenpotentials sofort dem durch die Nernst-Gleichung vorgegebenen Wert anpaßt.

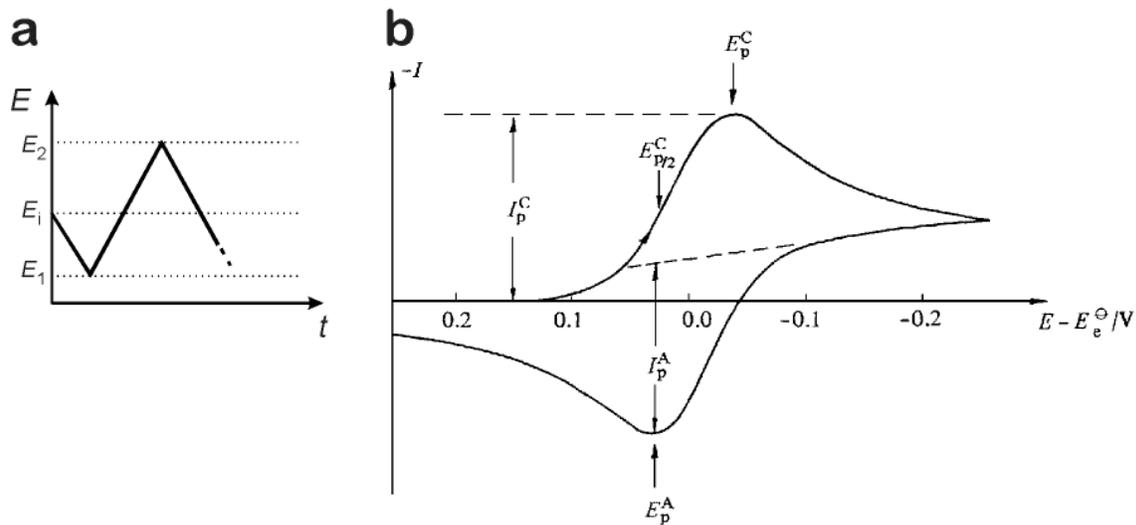


Abbildung 2.4: Potentialverlauf bei der zyklischen Voltammetrie (a) und ideales Zyklovoltammogramm bei Diffusionskontrolle [Southampton 1990] (b)

Details zur Lösung sind in gängigen Lehrbüchern der Elektrochemie beschrieben [Bard 2001] und sollen hier nicht weiter besprochen werden. Ein ideales Zyklovoltammogramm für einen diffusionskontrollierten Prozeß ist in Abbildung 2.4b dargestellt [Southampton 1990]. Für planare Diffusion ergibt sich für den Peakstrom

$$I_p = -0.4463 \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD_O^{1/2} c_O^\infty v^{1/2}, \quad (2.15)$$

mit A als Elektrodenoberfläche. Für eine reversible, diffusionskontrollierte Reaktion findet man also einen linearen Zusammenhang zwischen dem Peakstrom und der

Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Aus der Steigung läßt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen.

Als Nachweis, daß es sich bei einem Prozeß um eine diffusionskontrollierte reversible Reaktion handelt, genügt dieser Zusammenhang jedoch noch nicht, es müssen noch weitere diagnostische Kriterien erfüllt sein [Southampton 1990]:

- $I_p \propto v^{1/2}$,
- E_p ist unabhängig von v ,
- $|E_p - E_{p/2}| = |E_p^A - E_p^C| = \ln 10 \cdot \frac{RT}{nF}$,
- $|I_p^A / I_p^C| = 1$.

Die Bezeichnungen A und C beziehen sich auf die anodischen bzw. kathodischen Werte. $E_{p/2}$ ist das sogenannte Halbstufenpotential, das Potential bei halbem Peakstrom (Abbildung 2.4b). Wenn nicht alle dieser Bedingungen erfüllt sind, ist dies ein Hinweis darauf, daß der Elektronentransfer auf der experimentellen Zeitskala nicht vollständig reversibel ist.

• **Chronoamperometrie**

Die Chronoamperometrie ist eine Potentialsprung-Technik, bei der die zeitliche Abklingkurve des Stroms aufgezeichnet wird. Diese Methode wird sehr häufig angewandt, um Keimbildungs- und Wachstumsprozesse quantitativ zu analysieren: aus den Strom-Zeit-Transienten lassen sich geflossene Ladungsmengen, Diffusionskoeffizienten und unter bestimmten Bedingungen auch Nukleationsdichten und Keimbildungsgeschwindigkeiten bestimmen [Southampton 1990].

Zunächst soll wieder eine reversible, rein diffusionskontrollierte Reaktion gemäß Gleichung (2.11) betrachtet werden. Zu Beginn des Experiments wird das Arbeitselektrodenpotential E_1 so gewählt, daß keine Reduktion von O auftritt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das Potential sprunghaft auf einen Wert E_2 geändert, bei dem die Spezies O so schnell zu R reduziert wird, daß ihre Konzentration an der Elektrodenoberfläche praktisch Null wird. Die Stromantwort wird dann durch das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung (2.13)) bestimmt. Mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} t = 0, x \geq 0: & \quad c_o = c_o^\infty, \\ t \geq 0, x \rightarrow \infty: & \quad c_o = c_o^\infty, \end{aligned} \tag{2.16}$$

$$t > 0, x = 0: \quad c_O = 0$$

unter Annahme linearer semiinfiniten Diffusion ergibt sich die sogenannte Cottrell-Gleichung:

$$I(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}c_O^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (2.17)$$

Bei diffusionskontrollierten Prozessen ergibt die Auftragung des Stroms gegen $t^{-1/2}$ also eine Ursprungsgerade, aus deren Steigung der Diffusionskoeffizient der Spezies O bestimmt werden kann.

Der Verlauf des Strom-Zeit-Transienten kann sich verändern, wenn bei der entsprechenden Reaktion Keimbildungsphänomene eine Rolle spielen. In diesem Fall überlagern sich die Nukleationsvorgänge dem rein diffusionskontrollierten Grenzfall. Die verschiedenen Ansätze zur Beschreibung der Keimbildung und zum Keimwachstum sind in [Southampton 1990] ausführlich dargestellt. Allgemein wird die Keimbildung mit den folgenden Gleichungen beschrieben:

$$N(t) = N_\infty (1 - \exp\{-A_0 t\}), \quad (2.18)$$

$$A_0 = k \exp\left\{-\frac{\Delta G_c}{RT}\right\}. \quad (2.19)$$

Hier bezeichnet $N(t)$ die Anzahl der Keime zum Zeitpunkt t , N_∞ die Anzahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche, ΔG_c die freie Keimbildungsenthalpie und k einen präexponentiellen Faktor, der von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängig ist. A_0 ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Keimbildung. Für Gleichung (2.18) ergeben sich zwei Grenzfälle. Wenn A_0 groß ist, bilden sich direkt zum Zeitpunkt $t = 0$ an allen aktiven Zentren der Oberfläche Keime, so daß

$$N(t) = N_\infty. \quad (2.20)$$

Dies bezeichnet man als spontane Keimbildung. Wenn A_0 dagegen klein ist, steigt die Keimdichte gemäß

$$N(t) = N_{\infty} A_0 t \quad (2.21)$$

mit der Zeit an. Ein solches Verhalten nennt man auch progressive Keimbildung.

Von Scharifker wurden für beide Fälle Ausdrücke für die Stromabklingkurve abgeleitet [Scharifker 1983]. Dabei wurde statt des Modells planarer Diffusion zur Elektrodenoberfläche ein Modell hemisphärischer Diffusion zu den einzelnen Keimbildungszentren zugrundegelegt. Beim Wachstum wurde außerdem berücksichtigt, daß die Diffusionszonen einzelner Keime überlappen [Avrami 1940]. Damit ergibt sich für den Strom-Zeit-Transienten der Ausdruck

$$I(t) = \frac{nFA D_0^{1/2} c_0^{\infty}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 - \exp \left[- \frac{N(t) \pi D_0 t (8 \pi c_0^{\infty} M)^{1/2}}{\rho^{1/2}} \right] \right), \quad (2.22)$$

wobei M die Molmasse und ρ die Dichte bezeichnet. Für N(t) müssen, je nachdem ob es sich um spontane oder um progressive Keimbildung handelt, Gleichung (2.20) oder (2.21) eingesetzt werden. Nach einiger Zeit ist die Elektrode vollständig mit Keimen bedeckt. Dann kann der elektrochemische Abscheidungsprozeß wie oben beschrieben mit Hilfe semiinfiniter linearer Diffusion beschrieben werden. Entsprechend geht Gleichung (2.22) für große t in die Cottrell-Gleichung (2.17) über. Für kleine t läßt sich der Ausdruck in eine Reihe entwickeln, und man erhält für $t \rightarrow 0$ für spontane Keimbildung

$$I = \frac{N_{\infty} \pi n F A (2 D_0 c_0^{\infty})^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2}, \quad (2.23)$$

bzw. für progressive Keimbildung

$$I = \frac{N_{\infty} A_0 \pi n F (2 D_0 c_0^{\infty})^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{3/2}. \quad (2.24)$$

Alle hier beschriebenen Ausdrücke beziehen sich auf den idealen Grenzfall, daß die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, beispielsweise kann der Einbau der abgeschiedenen Atome in das Kristallgitter ebenfalls eine Rolle spielen [Southampton 1990]. Ferner kann das Auftreten einer Unterpotentialabscheidung in einem System das Keimbildungsverhalten völlig verändern, so daß zweidimensionale Keimbildungsmodelle in Betracht gezogen werden müssen [Budevski 1996].

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung aus Chloroaluminatschmelzen auf Glaskohlenstoff- oder Wolfram-Elektroden wurde häufig eine Mischform aus progressiver und spontaner Keimbildung beobachtet. Dieses Verhalten wurde als spontane Keimbildung an einer begrenzten Anzahl von aktiven Zentren auf der Substratoberfläche interpretiert [Pitner 1996], [Mitchell 1996].

3 Die Experimente

3.1 Experimentelle Anforderungen

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die elektrochemische Abscheidung von Nickel und Cobalt sowie deren Aluminiumlegierungen aus einer Salzschnmelze auf der Nanometerskala zu untersuchen. Aus zwei Gründen erscheinen Lewis-saure Chloroaluminatschnmelzen besonders geeignet zur Abscheidung von Aluminiumlegierungen: Zum einen bilden sie ein konzentriertes Reservoir von reduzierbaren Aluminium-Spezies wie Al_2Cl_7^- . Zum anderen zeigen sie gute Lösemitteleigenschaften für die meisten Metallionen. Die für die hier beschriebenen Experimente verwendete Schnmelze setzt sich aus Aluminiumchlorid und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid zusammen. Mischungen dieser beiden Salze sind über einen weiten Kompositionsbereich bei Zimmertemperatur flüssig. Diese Eigenschaft ermöglicht es im Prinzip, *in situ* STM-Experimente mit kommerziell erhältlichen Meßgeräten durchzuführen [Endres 1997].

Aluminiumchloridhaltige Schnmelzen sind jedoch extrem hydrolyseempfindlich. Schon geringe Spuren von Wasser führen zur Bildung von Chlorwasserstoff sowie

wasserstoff- bzw. sauerstoffhaltigen Aluminiumspezies. Ihre Struktur kann je nach Azidität der Schmelze stark variieren und ist noch nicht völlig aufgeklärt. So zeigen ^{17}O -NMR - Messungen [Zawodzinski 1990], daß $[\text{Al}_3\text{OCl}_8]^-$ und $[\text{Al}_3\text{O}_2\text{Cl}_6]^-$ die dominierenden Aluminiumoxichlorid-Spezies in einer Lewis-sauren Chloroaluminat-schmelze sind. In einer basischen überwiegt das $[\text{Al}_2\text{OCl}_5]^-$ Anion. In ähnlicher Weise wird angenommen, daß $[\text{Al}_3\text{Cl}_9\text{OH}]^-$ und $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]^-$ die vorwiegend in einer Lewis-sauren Schmelze vorliegenden Hydroxid-Spezies sind [Trulove 1992]. Dies wirkt sich bei geringen Konzentrationen nur wenig auf die Ergebnisse elektrochemischer Messungen aus. Bei nur geringfügig höheren Wasserkonzentrationen kann es jedoch zur Bildung eines Films von Aluminiumhydroxid und -oxochloriden an der Elektrodenoberfläche kommen. Dies beeinträchtigt sowohl elektrochemische Messungen als auch STM-Untersuchungen erheblich und führt zur Verfälschung der Ergebnisse. Zusätzlich verursacht der entweichende Chlorwasserstoff Korrosionsschäden im Meßkopf sowie im Scanner selbst. Deshalb müssen hohe Anforderungen an die Atmosphäre innerhalb der Meßzelle gestellt werden.

Um die bestmögliche Schutzgasatmosphäre zu gewährleisten, wurde ein neuer Meßkopf verwendet, der in der Handschuhbox zusammengebaut und vakuumdicht verschlossen ausgeschleust werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, Messungen unter einer sehr reinen Atmosphäre durchzuführen. Zusätzlich wurde ein luftdicht abgeschlossener Scanner konstruiert, dessen elektronischer Teil auch bei einem Wassereintrich vor Korrosion geschützt bleibt (vgl. Kapitel 3.2).

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen beziehen sich auf die ersten Stadien der Phasenbildung von elektrochemisch abgeschiedenen Metallen. Dabei werden unter anderem Oberflächenbedeckungen von weniger als einer Monoschicht untersucht. Bei Bedeckungen dieser Größenordnung können sich Verunreinigungen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt gravierend auf den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus auswirken, beispielsweise indem sie als Nukleationszentren dienen. Da sich Verunreinigungen des Elektrolyten bevorzugt an der Grenzfläche anreichern, ist große Sorgfalt auf die Reinheit der eingesetzten Chemikalien sowie auf die Präparation der Elektroden zu verwenden (vgl. Kapitel 3.3 und 3.4).

Die Auflösung, die bei einem STM-Experiment erreicht werden kann, hängt vor allem von der Qualität der eingesetzten STM-Spitze ab. Idealerweise befindet sich an ihrem äußersten Ende ein einzelnes Atom, durch das, wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit vom Abstand d , $\geq 90\%$ des Tunnelstroms fließt. In der Realität wird eine derartige Geometrie nur selten erreicht. Hat eine STM-Spitze einen Krümmungsradius von beispielsweise 1 nm und betrachtet man ihre Form

näherungsweise als eine Parabel, so erhält man für den Tunnelstrom an einer Stelle $x \neq x_{\text{Spitze}} = 0$ der Grenzfläche:

$$j \left(d + \frac{x^2}{2R} \right) \propto \exp \left(- \frac{\kappa x^2}{R} \right). \quad (3.1)$$

Die Halbwertsbreite dieser Gaußkurve ist $\sim (R/\kappa)^{1/2}$ und mit $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ und $R \sim 10 \text{ \AA}$ ergibt sich bereits lediglich eine (x,y)-Auflösung von 3 \AA [Freyland 2001]. Entsprechend wichtig ist es, ein Verfahren zu finden, mit dem möglichst reproduzierbar STM-Spitzen von hoher Qualität hergestellt werden können (vgl. Kapitel 3.5).

Um eine hohe Auflösung zu erreichen ist es außerdem notwendig, die Einkopplung mechanischer und akustischer Schwingungen zu verhindern. Gebäudeschwingungen liegen typischerweise im Bereich von 1 bis 3 Hz und somit in der Größenordnung der Scanfrequenz. Deshalb werden alle hier beschriebenen Experimente in einem Kellerraum durchgeführt, wo sich die Schwingungen des Gebäudes am geringsten auswirken. Zusätzlich wird das Mikroskop während der Messung auf einen aktiv schwingungsgedämpften Tisch *<IDE>* mit einer schweren Marmorplatte gestellt. Ein vakuumdichter Stahlrezipient, der vor allem zur Gewährleistung einer wasser- und sauerstofffreien Atmosphäre dienen soll, schützt zusätzlich gegen akustische Einkopplungen. Er wird durch eine Styroporunterlage gegen die Marmortischplatte isoliert (vgl. Kapitel 3.6).

3.2 Der Aufbau des STM-Experiments

Die STM- und STS-Experimente wurden mit einem Digital Instruments Nanoscope E Controller in Verbindung mit dem weiter unten beschriebenen Meßkopf, der in der Institutswerkstatt angefertigt wurde, durchgeführt. Als Potentiostat wurde der Molecular Imaging Picostat zwischen Controller und Meßkopf geschaltet. Zur Messung und Auswertung der STM-Bilder wurde die Software Nanoscope 4.23 verwendet.

- **Der Meßkopf**

Der verwendete Meßkopf ist in Abbildung 3.1 vereinfacht dargestellt. Der Aufbau folgt einer Konstruktion, die für STM-Experimente in Salzschmelzen bei höheren Temperaturen entwickelt wurde [Shkurankov 2001]. Für Experimente bei Zimmertemperatur kann der Aufbau des Meßkopfes jedoch wesentlich vereinfacht werden, da keine Heiz- und Kühlelemente erforderlich sind. Zusätzlich ist es bei

höheren Temperaturen notwendig, die elektrochemische Zelle vakuumdicht gegen die Umgebung zu verschließen. Dies kann durch Anbringen eines Metallbalgs zwischen Scanner und elektrochemischer Zelle erreicht werden, allerdings muß unter diesen Bedingungen eine sehr lange Halterung für die STM-Spitze verwendet werden, die anfällig für Schwingungen ist. Bei Messungen bei Zimmertemperatur kann jedoch auf den Balg verzichtet werden.

Der Meßkopf besteht im wesentlichen aus drei Teilen: In der Mitte befindet sich die Basisplatte aus Edelstahl. Sie trägt im Zentrum den Scanner und im 120° -Winkel drei Gewinde für die Mikrometerschrauben zur Grob-Annäherung der STM-Spitze an die Probenoberfläche. Auf die Basisplatte wird eine Edelstahlhaube aufgesetzt, die drei Schrittmotoren enthält. Diese ermöglichen die parallele Bewegungssteuerung der Mikrometerschrauben. Unterhalb der Basisplatte befindet sich der luftdicht abgeschlossene Probenraum mit der elektrochemischen Zelle.

Die elektrochemische Zelle wird weiter unten im Detail beschrieben. Sie ist auf einer Probenplatte aus Edelstahl befestigt, die zur Annäherung der STM-Spitze an die Oberfläche vertikal verschoben werden kann. Diese vertikale Bewegung erfolgt mit Hilfe von drei Mikrometerschrauben aus ferritischem Stahl (<*New Focus Inc.*>, 300 µm/Umdrehung). Als Gegenstücke zu diesen drei Schrauben befinden sich auf der Probenplatte drei Edelstahlsockel, in die NdFeB-Magnete <*Franck-Magnete*> eingearbeitet sind. Mit ihrer Hilfe wird die Platte magnetisch von den Mikrometerschrauben gehalten. Um sie zusätzlich zu fixieren und vor allem um den Zusammenbau zu erleichtern, der in der Handschuhbox erfolgen muß, wurden drei zusätzliche Führungsstifte angebracht. Mittels dreier Federn, die über diese Führungsstifte von unten an die Probenplatte angepresst werden, wird diese zusätzlich gehalten und gesichert.

Die Mikrometerschrauben werden durch drei Schrittmotoren (<*Oriental Motors*>, Vexta 243M-03AA) parallel gesteuert. Dies ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem in früheren Experimenten verwendeten kommerziellen Meßkopf, bei dem zwei der Schrauben vor dem Experiment von Hand justiert werden müssen und nur die dritte Schraube vom Controller gesteuert werden konnte. Dies führte in der Regel dazu, daß die Probenplatte nicht in einer exakt waagerechten Position zur STM-Spitze stand. Mit der Parallelannäherung ergibt sich dieses Problem nicht. Zusätzlich entfällt das Risiko, beim Justieren die Spitze zu zerstören.

Die Mikrometerschrauben sind über Kupplungen aus Gießharz, in deren oberem Ende ebenfalls NdFeB-Magnete eingelassen sind, magnetisch mit den Schrittmotoren verbunden.

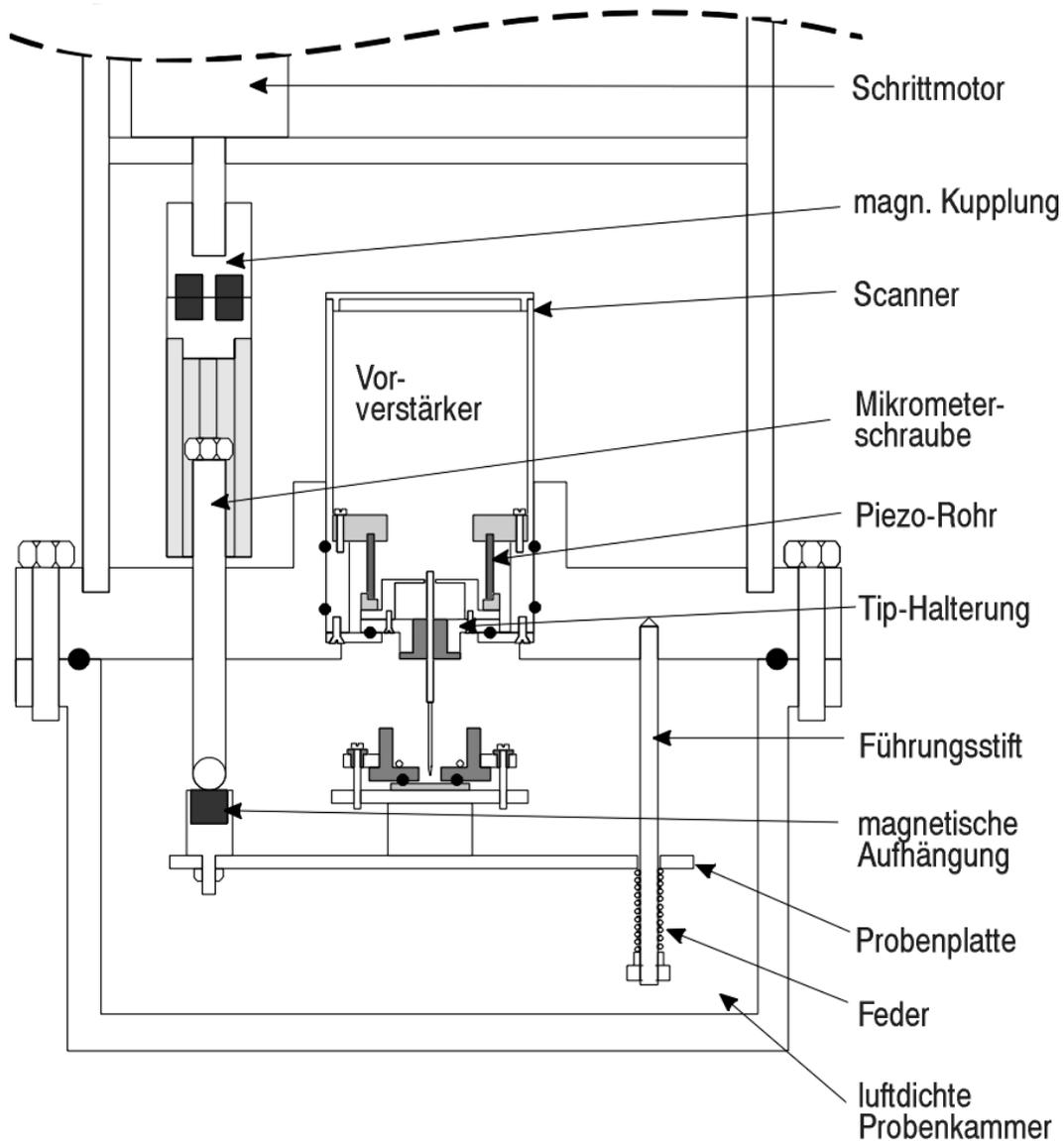


Abbildung 3.1: Aufbau des STM-Meßkopfs (vereinfachte Darstellung)

Der Scanner befindet sich im Zentrum der Basisplatte. Er ist von einem zylindrischen Edelstahlgehäuse umgeben. In dessen oberem Teil ist die Vorverstärkerplatine zur Steuerung des Piezorohrs untergebracht. Das Piezorohr selbst wird zwischen zwei Ringe aus Macor <Corning> eingeklebt. Auf diese Weise sind Scannergehäuse, Piezorohr und STM-Spitze voneinander elektrisch isoliert. Der obere Ring ist mit Bohrungen zur elektrischen Kontaktierung der einzelnen Segmente des Piezorohrs versehen. Er wird mit Hilfe von Schrauben am Scannergehäuse befestigt. Der untere Macor-Ring ist mit der Halterung für die STM-Spitze verbunden. Sie besteht aus einem fest eingeklebten Edelstahlteil, an das sich ein zweites anschrauben läßt. Diese Konstruktion wurde gewählt, um die Halterung auf einfache Weise austauschen zu können. Die STM-Spitze selbst wird in eine Edelstahl-Kapillare (Durchmesser 0.3 mm) geschoben, die durch eine Teflon-Hülse elektrisch gegen die Spitzen-Halterung isoliert wird.

Während des Experiments befindet sich der Scanner nur wenige Millimeter oberhalb der Chloroaluminatschmelze. Durch das Entweichen von HCl kann es deshalb zu erheblichen Korrosionsschäden innerhalb des Scanners und an der empfindlichen Elektronik kommen. Um dies zu vermeiden, wird die Spitzen-Halterung über einen Viton-O-Ring gegen die untere Deckplatte des Scannergehäuses angepreßt.

• **Die elektrochemische Zelle**

Die Zelle für die *in situ* STM-Messungen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Für Experimente mit der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze ist vor allem die Wahl geeigneter Materialien, die von der Schmelze nicht angegriffen werden, von Bedeutung. Teflon und Viton haben sich in früheren Experimenten als inert im Kontakt mit der Schmelze erwiesen und wurden deshalb zur Herstellung und Abdichtung der Zelle verwendet.

Als Arbeitselektrode diente in allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten ein mit einer 200-300 nm dicken Goldschicht bedampftes Quarzplättchen (vgl. Kapitel 3.4). Dieses Substrat kann direkt auf die Probenplatte des STM gelegt werden, dabei wirkt das Quarzglas als Isolator. Eine Zelle aus Teflon wird mit Hilfe von drei Schrauben an die Arbeitselektrode angepreßt, als Dichtung dient ein Viton-O-Ring. Zur Kontaktierung des Substrats wird ein am Ende abgeplatteter Kupferdraht verwendet, der durch eine Bohrung in der Teflon-Zelle geführt wird.

Gegen- und Referenzelektrode bestehen, je nach Art des zu untersuchenden Systems, aus Nickel- oder Cobalt-Draht (<Alfa>, Puratronic, 99.9945 % (Nickel), 99.997 % (Cobalt), Durchmesser 0.5 mm). Sie werden in der Handschuhbox hergestellt und in die

Zelle eingesetzt, um die Bildung einer passivierenden Oxidschicht und die Adsorption von Wasser zu vermeiden. Die Gegenelektrode wird, um eine möglichst große Oberfläche zu erreichen, zu einem Ring gebogen, der auf einen Sockel in der Teflonzelle gelegt wird. Auf diese Weise wird die Möglichkeit eines Kurzschlusses zwischen Gegen- und Arbeitselektrode ausgeschlossen. Als Referenzelektrode dient ein einfacher Draht, der so dicht wie möglich an der Arbeitselektrode platziert wird. Mit Hilfe einer Lüsterklemme, die an der Probenplatte befestigt ist, werden alle drei Elektroden kontaktiert. Das Volumen der beschriebenen Zelle beträgt $\sim 50 \mu\text{l}$ und die elektrochemisch aktive Fläche der Arbeitselektrode ist $3.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

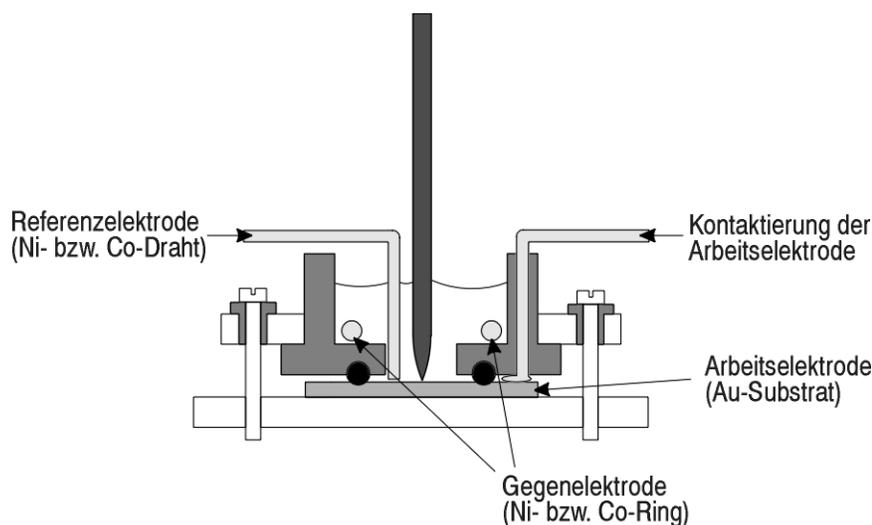


Abbildung 3.2: Schnitt durch die elektrochemische Zelle

3.3 Die Aluminiumchlorid/BMIC-Salzschnmelze

Alle Experimente wurden in einer Lewis-sauren AlCl_3 /1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid Salzschnmelze der molaren Zusammensetzung 58:42 durchgeführt. Schon geringe Verunreinigungen durch Wasser führen zur Hydrolyse des Aluminiumchlorids und zur Degradation der Schnmelze. Auch andere Verunreinigungen, beispielsweise Eduktreste, können bereits in kleinsten Mengen die STM-

Experimente beeinträchtigen (vgl. Kapitel 3.1). Bei der Präparation, Reinigung und Trocknung aller eingesetzten Chemikalien ist deshalb große Sorgfalt geboten.

- **Die Reinigung des AlCl_3**

Die Hauptverunreinigungen in kommerziell erhältlichem wasserfreiem AlCl_3 (<Fluka>, puriss.p.a., > 99 %) sind Wasser, Oxide und FeCl_3 , das eine leicht gelbliche Färbung bewirkt. Zur Reinigung werden 2 % NaCl und einige reine Aluminiumspäne (<Alfa>, 99.999 %) zugesetzt und in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen. Diese wird in einem in der Höhe verstellbaren Drahtgestell senkrecht in einem transparenten Ofen aufgehängt. Zwei Thermolemente ermöglichen die Kontrolle des Temperaturgradienten entlang der Ampulle. Nun wird die Mischung geschmolzen und zunächst einige Stunden lang auf 200 °C erhitzt. Dabei ist Vorsicht geboten, da während des Schmelzvorgangs die Gefahr besteht, daß die Quarzampulle infolge des stark ansteigenden Innendrucks explodiert. Anschließend wird die Ampulle ein kleines Stück aus dem Ofen herausgezogen, bis die am oberen Ende gemessene Temperatur etwa 150 °C beträgt. An dieser Stelle kristallisiert das Aluminiumchlorid aus der Dampfphase in großen farblosen Kristallen.

Das so behandelte Aluminiumchlorid ist in der Regel frei von Verunreinigungen durch Fe(III). Um jedoch Wasser, Oxide und vor allem organische Verunreinigungen vollständig zu entfernen, hat es sich als notwendig erwiesen, das Aluminiumchlorid mindestens dreimal zu sublimieren. Deshalb wird die oben beschriebene Prozedur noch zweimal wiederholt, jedoch kann dann auf Zusatz von elementarem Aluminium und NaCl verzichtet werden. Das frisch gereinigte Aluminiumchlorid sollte am besten sofort eingesetzt werden, da es nach längerer Lagerung selbst in geschlossenen Gefäßen in der Handschuhbox Wasser aufnimmt.

- **Synthese des 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid**

Die Ausgangsstoffe zur Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIC) sind 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan. Zur Reinigung und zur Entfernung von Wasser wird unter Schutzgas das 1-Chlorbutan (<Merck>, > 99.5 %) in einer vakuumdichten Apparatur einige Stunden lang über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert (Sdp. 78 °C). Das Produkt wird in einem vakuumdichten Kolben sofort in eine mit Argon gefüllte Handschuhbox überführt. Das 1-Methylimidazol (<Merck>, > 99 %) wird unter Vakuum destilliert (Sdp. 198 °C) und ebenfalls unter Schutzgas in der Handschuhbox aufbewahrt.

Das für die Umkristallisation von BMIC benötigte Acetonitril (<Merck>, > 99.8 %) wird zur Trocknung ebenfalls unter Schutzgas einige Stunden über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und anschließend überdestilliert (Sdp. 81.6 °C).

Die Synthese und Reinigung von BMIC erfolgt in einer einfachen mit Argon gefüllten Handschuhbox ohne Umwälz- und Filtersystem. Da ihre Atmosphäre immer noch erhebliche Mengen an Wasser und Sauerstoff enthält, werden alle Arbeiten, soweit möglich, in dicht verschlossenen Schliffgefäßen durchgeführt. Die beiden frisch gereinigten Edukte, 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan werden unter Rühren zusammengegeben. Dabei wird letzteres in einem Überschuß von 50 % eingesetzt, um das 1-Methylimidazol, das im Produkt sehr gut löslich ist, abzufangen. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C unter Schutzgas 14 Tage lang gerührt, dabei bildet sich das Produkt in Form eines farblosen Öls. Es ist darauf zu achten, daß das Gemisch nicht überhitzt wird, da sich sonst unerwünschte Zersetzungsprodukte bilden, die sich kaum noch aus dem eigentlichen Produkt entfernen lassen. Durch Zugabe eines Impfkerns kristallisiert das BMIC in nadelförmigen farblosen Kristallen aus. Diese werden durch eine Glasfritte (G3) abfiltriert und aus Acetonitril zweimal umkristallisiert. Die so erhaltenen weißen, leicht schimmernden Kristalle werden 14 Tage unter Vakuum getrocknet.

• **Herstellung der Elektrolytlösungen**

Die Darstellung der Elektrolytlösungen erfolgt unter Argon in einer Handschuhbox <Braun> mit Filter- und Umwälzsystem ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 2$ ppm). $AlCl_3$ und BMIC werden im molaren Verhältnis 58:42 eingesetzt. Dabei wird das Aluminiumchlorid langsam zum vorgelegten BMIC zugegeben. Sobald beide Chemikalien miteinander in Kontakt kommen, bildet sich die Schmelze in einer spontanen, stark exothermen Reaktion. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Mischung sich nicht lokal überhitzt, da sonst die Gefahr der Zersetzung der organischen Komponente besteht. Aus demselben Grund werden niemals größere Mengen als 10 ml hergestellt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch etwa 12 Stunden lang stehengelassen, bis sich das gesamte Aluminiumchlorid aufgelöst hat. Je nach Reinheit der eingesetzten Chemikalien ist die Schmelze farblos bis schwach gelb gefärbt.

Eine Ni(II)-Lösung in der Schmelze wurde durch potentiostatisch kontrollierte anodische Auflösung von elementarem Ni (<Alfa>, 99.9945 %, Durchmesser 0.5 mm) hergestellt. Dazu wird der Nickeldraht auf ein Potential von 0.25 V gegen Ni/Ni(II) als Referenz eingestellt, als Gegenelektrode dient ein Aluminiumdraht (<Alfa>, 99.999 %). Die geflossene Ladung wird mit Hilfe eines Coulometers <Bank> bestimmt und dient

als Maß für die Konzentration an Ni^{2+} -Ionen. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wurden Lösungen der Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l verwendet. Ni(II)-Lösungen in $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ sind schwach rosa gefärbt.

Co(II)-Lösungen wurden auf dieselbe Weise mit Cobaltdraht (*<Alfa>*, 99.997 %, Durchmesser 0.5 mm), Co/Co(II) als Referenz- und Aluminium als Gegenelektrode hergestellt. Ihre Farbe ist ein intensives Hellblau. Auch hier wurden Lösungen der Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l eingesetzt.

3.4 Vorbereitung der Au/Quarz-Substrate

Als Substrate wurden 200 bis 300 nm dicke Goldfilme verwendet [Will 1995], die auf Quarzglasplättchen von 10×10 mm Größe mit einer Zwischenschicht aus Chrom aufgedampft wurden *<Berliner Glas KG>*. Die Chromschicht dient dabei als Haftvermittler zwischen Metallfilm und Glas. Vor jedem Experiment wird die Goldelektrode für einige Stunden bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum im Hochfrequenzofen erhitzt, um die Anordnung der Au-Schichten in der (111)-Orientierung zu begünstigen [Cavalleri 1999]. Die so behandelten Goldplättchen werden bis zu ihrer Verwendung in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Erst vor dem Zusammenbau der elektrochemischen Zelle wird die Goldelektrode in einer H_2 -Flamme erneut getempert. Dazu wird sie auf eine saubere Ceran[®]-Platte *<Schott>* gelegt und zwei bis drei Minuten lang in der Flamme hin- und herbewegt um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten. Dabei ist darauf zu achten, daß sich die Goldoberfläche nie bis zur Rotglut erhitzt, denn dies führt erfahrungsgemäß zu einer Verschlechterung der Oberflächenqualität. Anschließend wird das Goldplättchen einige Minuten lang im Stickstoffstrom abgekühlt und sofort eingebaut.

Beim Erhitzen in der Wasserstofflamme wird die Mobilität der Goldatome in den oberen Schichten erhöht und es bilden sich bis zu 100 nm breite Terrassen, die eine (111)-Orientierung aufweisen. Unter optimalen Bedingungen können weit ausgedehnte Terrassen wie in Abbildung 3.3 erreicht werden

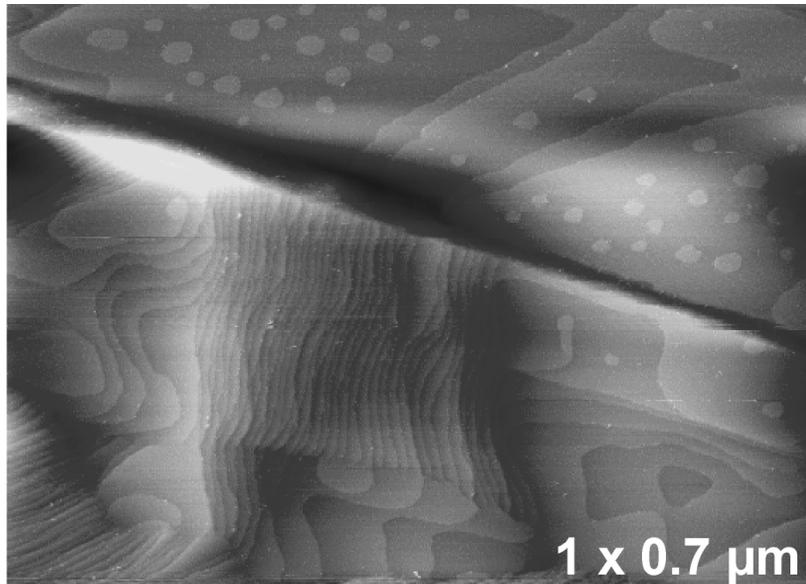
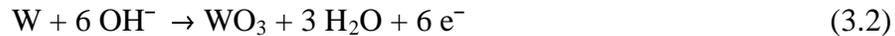


Abbildung 3.3: Oberfläche eines getemperten Goldsubstrats: Neben Bereichen mit vielen Stufen gibt es mehrere hundert Nanometer breite Terrassen

3.5 Herstellung der STM-Spitzen

- **Elektrochemisches Ätzen**

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden STM-Spitzen aus Wolfram verwendet. Die Wolframspitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen in einer 2 molaren Natronlauge hergestellt [Klein 1997]. Dabei wird ein Stück Wolframdraht (<Alfa>, 99.98 %, Durchmesser 0.25 mm) senkrecht durch einen Ring aus Platindraht (<Advent>, Durchmesser 0.25 mm) geführt, so daß dieser in der Mitte durchstoßen wird. Auf diesen Ring (Durchmesser ~ 6 mm) wird die Elektrolytlösung als Lamelle aufgezogen. Durch Anlegen einer Gleichspannung von typischerweise 3 V wird das Wolfram innerhalb der Lamelle aufgelöst, wobei man die Polung so wählt, daß der Wolframdraht die Anode, der Platindraht die Kathode bildet. Der Vorgang läßt sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Sobald der Wolframdraht durchtrennt ist, fällt der untere Teil ab und wird in einer Glaskapillare aufgefangen. Um zu vermeiden, daß die obere Spitze weitergeätzt und somit wieder abgerundet wird, muß die angelegte Spannung unmittelbar darauf abgeschaltet werden. Dies geschieht mit Hilfe einer speziellen Schaltung [Kolb 1998], die den Stromkreis innerhalb von weniger als 0.1 s unterbricht, sobald sich der Strom, zum Beispiel durch das Herabfallen der unteren Nadel, abrupt verändert. Auf diese Weise ist es möglich, gleichzeitig zwei Spitzen von guter Qualität herzustellen.

An Luft bildet sich auf den frisch geätzten Wolframspitzen sofort eine passivierende Oxidschicht, die sich bei STM-Messungen an Luft und in wäßrigen Elektrolyten störend auswirken kann. In der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze dagegen werden dünne Oxidschichten wieder aufgelöst, so daß mit bis zu einer Woche alten STM-Spitzen, sofern sie in der Handschuhbox aufbewahrt wurden, gleichbleibend gute Resultate erzielt werden können. In anderen ionischen Flüssigkeiten, die kein AlCl_3 enthalten, vermindert die Oxidschicht dagegen nicht nur die Qualität der STM-Bilder, sondern kann sogar dazu führen, daß die Spitze zu weit an die Oberfläche angenähert wird und durch Kontakt mit der Probe sowohl Spitze als auch Oberfläche beschädigt werden.

- **Isolierung der STM-Spitzen**

Bei elektrochemischen STM-Messungen kann das Potential der STM-Spitze unabhängig von dem der Arbeitselektrode mit Hilfe einer bipotentiostatischen Schaltung eingestellt werden. Damit wird sie jedoch zu einer vierten Elektrode, an der, je nach eingestelltem Potential, elektrochemische Prozesse stattfinden können. Diese sind immer mit Faradayschen Strömen verbunden, die um Größenordnungen höher sind als der interessierende Tunnelstrom. Um diese unerwünschten Ströme zu unterdrücken, wird die Spitze so weit wie möglich elektrisch isoliert. Auf diese Weise bleibt die elektrochemisch aktive Fläche auf das äußerste Ende beschränkt. Für die hier untersuchten Systeme hat sich ein Elektrotauchlack (<BASF>, ETL ZQ 84-3225) auf Epoxidbasis als besonders geeignet erwiesen, da er bei Zimmertemperatur gegen die $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelzen vollkommen inert ist und zusätzlich über sehr günstige Fließeigenschaften verfügt.

Die Beschichtung erfolgt elektrophoretisch, indem man für zwei bis drei Minuten zwischen der Spitze und einer Gegenelektrode aus Platinblech eine Gleichspannung von etwa 90 V anlegt, bis der gemessene Strom sich nicht mehr verändert. Danach wird der Lack für einige Stunden bei 100 °C getrocknet und schließlich bei 230 °C etwa 10 Minuten lang ausgehärtet. Dabei zieht sich der Lack von der äußersten Spitze zurück und man erhält so eine elektrochemisch aktive Fläche von weniger als 100 nm² [Bach 1993].

3.6 Durchführung der Messungen

- **Vorbereitung und Befüllen der Meßzelle**

Wie schon mehrfach erwähnt, ist es von großer Wichtigkeit, daß während des Experiments kein Wasser in die Probe gelangen kann. Dem wurde bei der Konstruktion des Meßkopfs und der Präparation der Chemikalien Rechnung getragen. Auch beim Zusammenbau des Experiments selbst kann es passieren, daß Wasser in die Atmosphäre im Probenraum gelangt, nämlich als Adsorbat an den Edelstahloberflächen des Meßkopfs. Wegen der Empfindlichkeit der Schrittmotoren und der Scannerelektronik ist es aber nicht möglich, den Meßkopf unter Vakuum auszuheizen und das adsorbierte Wasser auf diese Weise zu entfernen. Deshalb werden Meßkopf und Scanner grundsätzlich in der Handschuhbox aufbewahrt. Während des Experiments wird die Apparatur in einen zylinderförmigen vakuumdichten Stahlrezipienten gestellt. Das untere Ende des zylinderförmigen Rohrs ist mit einer runden Stahlplatte verschweißt, das obere wird durch einen vakuumdichten Flansch abgeschlossen. Durch eine Kabeldurchführung läßt sich Kontakt zwischen dem Nanoscope Controller und dem Meßkopf im Rezipienten herstellen. So kommt dieser niemals mit Luft in Kontakt. Trotzdem werden in regelmäßigen Abständen alle evakuierbaren und heizbaren Teile des Meßkopfs im Rezipienten evakuiert und bei 100 °C mehrere Stunden lang ausgeheizt. Auf diese Weise kann die Wassermenge im Probenraum deutlich vermindert, jedoch nie ganz entfernt werden.

Die Teflon-Zelle wird, ebenso wie alle Glasgefäße und Pipetten mit denen die Chloroaluminatschmelze in Berührung kommt, vor dem Befüllen sorgfältig gereinigt und getrocknet, um sie sowohl von organischen Verunreinigungen als auch von Wasserspuren zu befreien. Zunächst wird sie für 24 h in Carosche Säure (Peroxomonoschwefelsäure, 50 % H₂O₂ + 50 % H₂SO₄) gelegt, danach ein bis zwei Stunden lang in verdünnter wäßriger Lösung von H₂O₂ und schließlich in reinem

dreifach destilliertem Wasser ausgekocht, um alle Reste der Caroschen Säure wieder zu entfernen. Anschließend werden Zelle und Glasgeräte mehrere Stunden lang im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.

Zu Beginn jedes Experiments wird zunächst eine frisch hergestellte Spitze (vgl. Kapitel 3.5) in den Scanner eingesetzt. Anschließend wird die elektrochemische STM-Zelle mit einem nach den oben beschriebenen Verfahren getemperten Goldsubstrat (vgl. Kapitel 3.4) zusammengebaut. Dazu wird die Probenplatte kurze Zeit aus der Handschuhbox entnommen und danach sofort wieder eingeschleust, dabei wird die Schleuse etwa 10 Minuten lang evakuiert, um die an der Probenplatte adsorbierte Wassermenge so weit wie möglich zu reduzieren. In der Handschuhbox werden dann die Elektroden (vgl. Kapitel 3.2) eingesetzt und die Probenkammer dicht verschlossen. Erst dann wird die Salzsäure mit Hilfe einer Pipette durch die Scannerhalterung in der Basisplatte hindurch eingefüllt. Dadurch soll verhindert werden, daß kleinste Partikel, die durch das Gasumwälzsystem der Handschuhbox ständig in der Atmosphäre verwirbelt werden, in die Probe gelangen. Anschließend wird der Scanner mit der STM-Spitze eingesetzt.

Der zusammengebaute Meßkopf wird wie oben beschrieben in einen vakuumdichten Rezipienten gestellt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß er nirgends Kontakt zur Zylinderwand hat, denn dies kann zur Einkopplung akustischer Schwingungen während des Experiments führen. Schließlich wird der verschlossene Zylinder ausgeschleust und an den Nanoscope Controller angeschlossen.

Die Temperatur im Inneren der Handschuhbox und im STM-Labor unterscheiden sich gewöhnlich um einige Grad. Zusätzlich entsteht innerhalb des Rezipienten durch die Arbeit der Schrittmotoren und des Scanners Wärme. Bis sich das Mikroskop im thermischen Gleichgewicht befindet, tritt eine mehr oder weniger starke Drift auf, was zu verzerrten Bildern führt. Deshalb wird bis zum Beginn der Messung in der Regel noch einige Stunden gewartet.

- **STM-Messungen**

Zunächst muß die STM-Spitze mit Hilfe der drei Schrittmotoren und der Mikrometerschrauben bis zur gewünschten Tunnelstromstärke angenähert werden. Ein Schritt der Motoren bewirkt eine Annäherung der Spitze um 350 nm. Nach jedem Schritt wird das Piezorohr im STM-Scanner in z-Richtung ausgedehnt, wobei seine maximale Auslenkung 500 nm beträgt. Wird währenddessen ein Tunnelstrom detektiert, der einem vorgegebenen Wert von typischerweise 1 bis 5 nA entspricht, ist die Annäherung beendet. Ist dies nicht der Fall, wird die STM-Spitze wieder zurückgezogen und es folgt

ein weiterer Schritt der Mikrometerschrauben und so fort bis der Tunnelkontakt erreicht ist.

Zunächst wird an die Arbeitselektrode ein Potential angelegt, bei dem keine elektrochemischen Prozesse stattfinden und die Goldoberfläche im ganzen erreichbaren Scanbereich ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) untersucht, um eine geeignete Stelle zu finden, die mehrere hundert Nanometer breite Terrassen aufweist. Ist eine solche Stelle gefunden, wird der Scanbereich auf typischerweise (100×100) bis $(200 \times 200) \text{ nm}^2$ eingestellt. Nun kann das elektrochemische Potential der Arbeitselektrode variiert und die Veränderungen an der Arbeitselektrode untersucht werden. Typische Scangeschwindigkeiten liegen zwischen 1 und 5 Hz, Tunnelspannungen zwischen -0.2 und $+0.2$ V. Alle STM-Bilder wurden bei einem vorgegebenen konstanten Tunnelstrom von der Größenordnung einiger Nanoampère aufgenommen. Um diesen Tunnelstrom konstant zu halten, muß die Spitze während des Scannens mit Hilfe einer Rückkopplungsschaltung in z-Richtung auf und abbewegt werden. Auf diese Weise sind Veränderungen der Oberflächentopographie oder der Elektronendichte direkt mit der Bewegung der Spitze bzw. des Piezorohrs korreliert (vgl. Kapitel 2.1).

Die Auswertung der STM-Bilder erfolgte zum großen Teil mit der Nanoscope 4.23 Software $\langle DI \rangle$. Die Größenverteilungen der Cobalt-Cluster in Kapitel 5.2 wurden folgendermaßen ermittelt: Zunächst wurden alle Cluster markiert und in ein binäres Bild von 512×512 Pixeln umgewandelt, wobei Pixel, die zu einem Cluster gehören, den Wert „1“, alle anderen den Wert „0“ erhielten. Dies erfolgte bei geringer Bedeckung manuell mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms, bei großen Bedeckungen wurde das Fortran-Programm „stman“ [Koslowski 2001] verwendet. Mit Hilfe der Fortran-Programme „rgdist“ bzw. „cgraph“ [Koslowski 2001] lassen sich aus diesen Binärdateien der Bedeckungsgrad, die Anzahl der Cluster, der Gyrationradius und dessen Standardabweichung bestimmen. Der Gyrationradius ist für einen Satz von N Punkten, im Falle der hier untersuchten Cobaltcluster also für einen Satz von N Pixeln, definiert als

$$R_g^2 = \frac{\sum_i (\mathbf{R}_i - \langle \mathbf{R} \rangle)^2}{N} \quad \text{mit} \quad \langle \mathbf{R} \rangle = \sum_i \frac{\mathbf{R}_i}{N} \quad (3.4)$$

und somit ein Maß für die durchschnittliche Inselgröße. Alle Ergebnisse lassen sich anhand der bekannten Bildgröße von 512×512 Pixeln leicht in Nanometer umrechnen.

• STS-Messungen

STS-Spektren wurden im sogenannten „Current Imaging Tunnelling Spectroscopy“-Modus (CITS) aufgenommen. Mit dieser Methode ist es möglich, an jeder Stelle der Oberfläche gleichzeitig Strom-Spannungs-Kurven und ein STM-Bild aufzunehmen. Während der Messung der Strom-Spannungs-Kurven wird der Rückkopplungsstromkreis abgeschaltet und die Tunnelspannung linear zwischen zwei vorgegebenen Spannungen verfahren. Schließlich wird die Tunnelspannung zurück auf den Ausgangswert gesetzt und die Rückkopplungskontrolle wieder aktiviert. Der Verlauf der Spannung und die entsprechende Stromantwort sind exemplarisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Indem man die I-U-Kurven schnell ($\sim 200 \mu\text{s}$) im Vergleich zur Scangeschwindigkeit der Spitze ($\sim 5 \text{ Linien/s}$) aufnimmt, kann man sowohl die Oberflächentopographie als auch räumlich aufgelöste Tunnelspektren innerhalb eines zweidimensionalen Gitters von 32×32 Datenpunkten pro Bild aufnehmen.

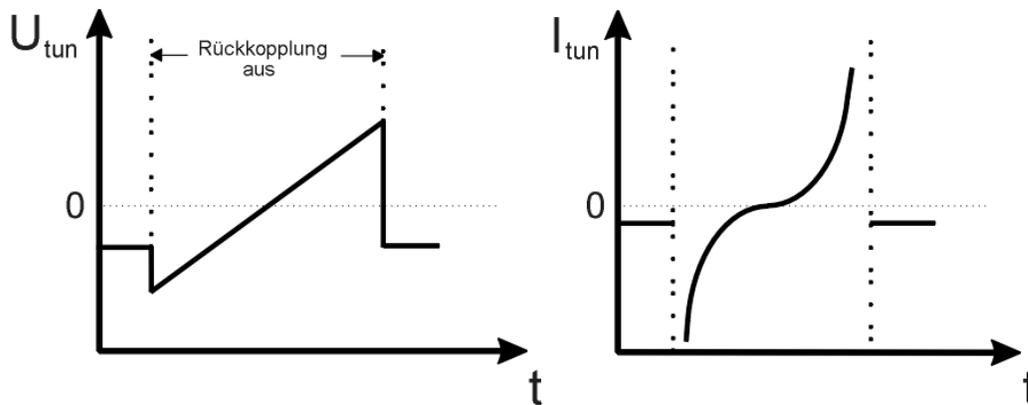


Abbildung 3.4: Spannungsverlauf und entsprechende Stromantwort bei der Aufnahme einer I-U-Kurve

Aus Experimenten im wässrigen Medium ist bekannt, daß Messungen effektiver Barrierenhöhen empfindlich von den eingestellten Tunnelparametern, wie beispielsweise dem Abstand zwischen Oberfläche und STM-Spitze, abhängen [Pan 1994]. Bei allen Messungen in dieser Arbeit wurden deshalb einheitliche Tunnelparameter eingestellt. Auf diese Weise ist es möglich, Änderungen der gemessenen Tunnelbarriere allein auf die Änderungen der elektronischen Austrittsarbeit an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.

Die Nanoscope 4.23 Meßsoftware erlaubt es jedoch nicht, gleichzeitig elektrochemische und CITS-Messungen durchzuführen. Deshalb werden die Strom-Spannungskurven in dem Betriebsmodus durchgeführt, der für Messungen im Vakuum oder an Luft bestimmt ist. Der zwischen Controller und Meßkopf geschaltete Potentiostat gibt unter diesen Bedingungen weiterhin die richtigen Potentiale an die Elektroden und die STM-Spitze aus, ist aber nicht mehr über die Software ansteuerbar und muß daher manuell bedient werden. Auf diese Weise können jedoch trotzdem STS-Messungen bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt werden.

- **Elektrochemische Messungen**

Zyklovoltammogramme und Potentialsprung-Experimente wurden mit dem Molecular Imaging PicoStat in Verbindung mit dem Nanoscope Controller durchgeführt. Diese ermöglichen die gleichzeitige Aufnahme von STM-Bildern und elektrochemischen Daten. Das Aufnehmen von STM-Bildern während der zyklischen Voltammetrie ist jedoch problematisch, denn es besteht dabei die Gefahr, daß die Spitze bei einem Nulldurchgang der Tunnelspannung während des Scannens mit der Oberfläche in Kontakt kommt und dabei beschädigt wird. Deshalb werden zu Beginn einer Messung zunächst unter potentiostatischer Kontrolle die STM-Bilder aufgenommen, während die Zyklovoltammogramme meist erst zum Schluß oder in einer separaten Messung ermittelt werden.

Dagegen werden Potentialsprung-Experimente grundsätzlich gleichzeitig mit den STM-Bildern durchgeführt. Dabei geht man von einem Arbeitselektrodenpotential aus, bei dem kein elektrochemischer Strom fließt und auch keine Veränderungen der Oberfläche im Bild zu sehen sind. Von dort aus wird das Potential sprunghaft auf einen niedrigeren Wert abgesenkt und die Stromantwort sowie die Veränderung der Oberfläche aufgezeichnet. Die elektrochemischen Daten werden mit Hilfe des Pascal-Programms „volt“ [Vinzelberg 1997] aus den Nanoscope-Dateien extrahiert.

3.7 Fehlerbetrachtung

Im folgenden werden die bei den STM-Experimenten und den elektrochemischen Messungen auftretenden Fehler diskutiert und abgeschätzt. Die hier aufgeführten Fehler bilden die Grundlage für Fehlerangaben in späteren Kapiteln.

- **STM-Messungen**

Fehler bei der Bestimmung von Abständen in der (x,y)-Ebene ergeben sich als Konsequenz aus Temperaturschwankungen und der Auflösungsgrenze der gemessenen STM-Bilder. Wenn kein thermisches Gleichgewicht im Meßkopf herrscht, kommt es auf der Nanometerskala zum Auftreten thermischer Drift, so daß Strukturen verzerrt abgebildet werden. Beim Ausmessen von Inseldurchmessern oder -abständen wurde diesem Effekt Rechnung getragen, indem ein Mittelwert aus Längenmessungen verschiedener Orientierung gebildet wurde, wobei die Standardabweichung des Mittelwerts als Maß für den Fehler durch die thermische Drift betrachtet werden kann. Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder wurden mit der maximalen Auflösung von 512×512 Pixeln aufgenommen. Bei einer typischen Bildgröße von 140×140 bis 170×170 nm ergibt sich damit eine laterale Auflösungsgrenze von etwa 0.3 nm. Diese Auflösungsgrenze macht sich auch bei der Höhendarstellung im STM bemerkbar. Aufgrund des elektronischen Rauschens bei der Bestimmung des Tunnelstroms, das zu einer Ungenauigkeit der vertikalen Längenmessung von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ führt (vgl. die in Kapitel 4 und 5 dargestellten Querschnitte), können Höhen von Inseln mit einem Durchmesser, der kleiner als 1 nm ist, nicht zuverlässig dargestellt werden.

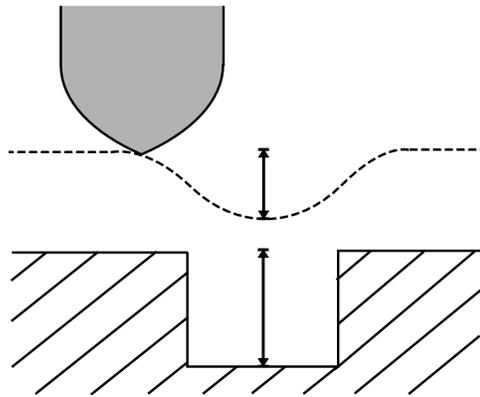


Abbildung 3.5: Weg der STM-Spitze beim Abbilden kleiner Strukturen

Bei STM-Messungen wird strenggenommen eine Faltung zwischen der Geometrie der untersuchten Oberfläche und der der STM-Spitze abgebildet (vgl. Abbildung 3.5). Dies macht sich beispielsweise dadurch bemerkbar, daß Substratstufen nicht scharf dargestellt werden. Bei Strukturen von derselben Größenordnung wie die Ausdehnung der STM-Spitze, kann dies die laterale und vertikale Auflösung beeinträchtigen, indem

Durchmesser zu groß, Höhen und Lochtiefen dagegen zu klein erscheinen (vgl. Abbildung 3.5). Erfahrungsgemäß tritt dies bei Strukturen mit einem Durchmesser $d < 2$ nm auf.

Die in Kapitel 5.2 dargestellten Größenverteilungen der Cobaltcluster wurden bestimmt, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, indem die jeweiligen monoatomar hohen Inseln zum großen Teil von Hand markiert und anschließend ihre Oberfläche bestimmt wurde. Der dabei entstehende Fehler wurde auf ± 10 Pixel pro Cobaltinsel abgeschätzt, das entspricht einer Fläche von 0.5 nm^2 .

• **Elektrochemische Messungen**

Die elektrochemischen Messungen wurden mit dem Molecular Imaging PicoStat Potentiostaten durchgeführt. Die Unsicherheit des ausgegebenen Potentials beträgt ± 0.02 V, die des Stroms $\pm 0.8 \mu\text{A}$. Diese Fehler gehen in die Auswertung der Zyklovoltammetrie- und Chronoamperometrie-Daten in Kapitel 5.1 ein.

Die verwendeten Referenzelektroden aus Nickel- bzw. Cobaltdraht haben sich in den untersuchten Systemen als sehr stabil erwiesen. Dies läßt sich im Zyklovoltammogramm anhand des Peakpaars B/B' (vgl. Abbildung 4.1 und 5.1), der Oxidation Goldsubstratsstufen, als „interner Referenz“ überprüfen. Verunreinigungen der Salzschmelze in der elektrochemischen Zelle, insbesondere durch Wasser, können zur Verschiebung des Referenzpotentials führen. Proben, die eine so hohe Konzentration an Verunreinigungen aufweisen, daß das Referenzpotential merklich beeinflusst wird, sind jedoch auch für STM-Messungen, ungeeignet und können nicht zu weiteren Untersuchungen verwendet werden.

Cobalt- und Nickelionen werden durch anodische Oxidation in die $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze eingebracht. Der Fehler der dabei durch die Ladungsmessung entsteht, ist zu vernachlässigen, jedoch muß man eine Ungenauigkeit von ± 0.1 ml bei der Volumenbestimmung der flüssigen Schmelze berücksichtigen. Daraus ergibt sich für die Konzentration ein Fehler von $\pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Dieser geht in die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Co^{2+} in Kapitel 5.1 ein.

4 Die elektrochemische Abscheidung von Ni und $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$

In diesem Kapitel wird die elektrochemische Abscheidung von Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen aus einer Aluminiumchlorid/1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-Schmelze auf Au(111) beschrieben.

Zunächst wird anhand von Zyklovoltammetriedaten ein Überblick über die verschiedenen Redoxprozesse in diesem System gegeben. Hier zeigt sich, daß die Nickel- und die Aluminiumabscheidung kaum getrennt voneinander betrachtet werden können, weil die Aluminium-Codeposition bereits bei relativ hohen Potentialen einsetzt. Anschließend wird der Wachstumsmechanismus von Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen mit Hilfe der STM-Daten im Detail beschrieben. Bereits oberhalb des Gleichgewichtspotentials beobachtet man die Bildung einer ersten Nickelmonoschicht. Unterhalb des Nernst-Potentials setzt ein dreidimensionales Wachstum entlang der Stufenkanten ein, das bei noch tieferen Potentialen in die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Aluminium übergeht. Die Entstehung dieser Legierungsphasen wurde mit Hilfe von STS-Messungen *in situ* verfolgt.

4.1 Zyklische Voltammetrie

Einen Überblick über die einzelnen Redoxprozesse, die bei der elektrochemischen Abscheidung von Nickel aus der $AlCl_3/BMIC$ -Schmelze auf Au(111) auftreten, erhält man durch zykl voltammometrische Messungen. Typische Zykl voltammogramme dieses Systems mit verschiedenen unteren Umkehrpotentialen sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

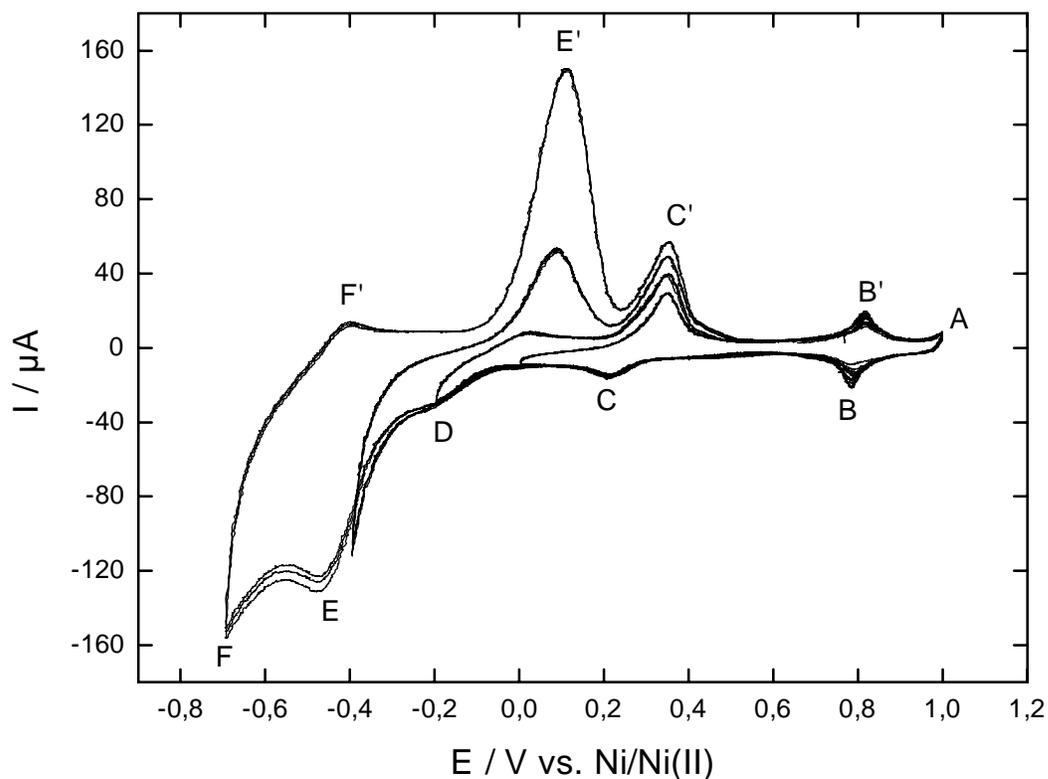


Abbildung 4.1: Zykl voltammogramme mit verschiedenen unteren Umkehrpotentialen zur Nickel- und Nickel-Aluminiumabscheidung aus $AlCl_3/BMIC$ (58:42), Vorschubgeschwindigkeit: $v = 0.1$ V/s, Elektrodenoberfläche: 0.38 cm²

Bei 1.0 V vs. Ni/Ni(II) beginnt die Oxidation der Goldvolumenphase (Prozeß A), die die obere Schranke des elektrochemischen Fensters bildet. Das Redoxpaar B/B' bei 0.8 V wurde schon in früheren Arbeiten zur Abscheidung von Silber und Aluminium aus demselben Elektrolyten gefunden und untersucht [Zell 1999]. Anhand von STM-Bildern konnte gezeigt werden, daß bei diesem Potential die Goldoxidation an den Stufenkanten der oberen Substratschichten beginnt. Bei 0.21 V tritt ein weiterer Reduktionsprozeß auf, der mit C bezeichnet wird. Der entsprechende Auflösepeak C' befindet sich bei 0.35 V. Nach Passieren des Gleichgewichtspotentials beginnt der Strom langsam anzusteigen und zeigt einen weiteren Reduktionsprozeß bei -0.15 V, der hier mit D bezeichnet wird. Der Reduktionsstrom durchläuft jedoch kein Minimum, sondern steigt bei weiterem Absenken des Potentials deutlich an und weist einen weiteren Peak bei -0.47 V auf, was zur Ausbildung eines ausgeprägten Auflösepeaks bei 0.11 V führt (Prozeß E/E'). Bei -0.7 V kommt es durch die einsetzende Abscheidung der Aluminiumvolumenphase zu einem weiteren massiven Anstieg des Reduktionsstroms.

Das Auftreten des Redoxpaares C/C' ist zunächst überraschend, da für die Abscheidung von Nickel auf Gold keine Unterpotentialabscheidung erwartet wird. Diese tritt auf, wenn die Wechselwirkung zwischen Adatomen und Oberfläche stärker ist als die zwischen den Adatomen selbst. In erster Näherung ist dies der Fall, wenn die Elektronenaustrittsarbeit des abgeschiedenen Metalls kleiner ist als die des Substrats [Kolb 1974]. Dies ist bei Nickel und Gold nicht der Fall [CRC 1991]. Auch Experimente im wäßrigen Watts-Elektrolyten (mit HCl und H₃BO₃ angesäuerte Lösung von NiSO₄) bestätigen das Fehlen der Nickel-Unterpotentialabscheidung auf Gold [Möller 1997]. Dagegen konnten Bubendorff und Mitarbeiter zeigen, daß in unterschiedlichen Elektrolyten auch oberhalb des Nernst-Potentials Nickelatome auf einer Au(111)-Elektrode abgeschieden werden können [Bubendorff 1997]. In den weiter unten beschriebenen STM-Experimenten wird deutlich, daß auch in dem hier untersuchten System Unterpotentialabscheidung auftritt (vgl. Kapitel 6.1).

Der Reduktionsprozeß D kann der Volumenphasenabscheidung von Nickel zugeordnet werden. Anhand des Zyklovoltammogramms mit der Potentialumkehr bei -0.2 V läßt sich erkennen, daß die Auflösung der dreidimensionalen Phase beim selben Potential wie Prozeß C' erfolgt. Dies bestätigt zusätzlich zu den STM-Messungen, daß es sich bei dem Redoxpaar C/C' tatsächlich um die Ad- bzw. Desorption von Nickel handelt.

Der Übergang zwischen den Prozessen D und E ist fließend: Zwischen den Reduktionspeaks D und E ist keine klare Trennung möglich. Bereits bei Umkehrung der Potentialrampe bei -0.2 V kann man den Ansatz des Desorptionspeaks E' erkennen. Der

Prozeß E/E' wird anhand der STM- und STS-Daten der gleichzeitigen Abscheidung von Aluminium und Nickel zugeordnet. Diese Zuordnung wird auch durch frühere Messungen von Pitner und Mitarbeitern nahegelegt, die die Abscheidung von Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen aus einer AlCl₃/EMIC-Schmelze bereits mit konventionellen elektrochemischen Methoden untersucht haben [Pitner 1996]. Anhand von Punkt für Punkt aufgenommenen Zyklovoltammogrammen konnten sie zeigen, daß die Aluminiumabscheidung einsetzt, bevor die Nickelabscheidung den Diffusionsgrenzstrom erreicht.

4.2 Wachstum im Unterpotentialbereich

In Übereinstimmung mit den zykovoltammetrischen Messungen läßt sich mit dem Rastertunnelmikroskop bereits im Unterpotentialbereich eine deutliche Veränderung der Elektrodenoberfläche beobachten. Abbildung 4.2a zeigt das typische Bild eines Au(111)-Substrats an der Elektrode/Salzschmelzenelektrolyt-Grenzfläche, das nach dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren präpariert wurde. Das Arbeitselektrodenpotential liegt bei 0.5 V gegen die Ni/Ni²⁺-Referenzelektrode, also in einem Bereich, in dem kein Faradayscher Strom fließt. Auf einer Längenskala von 141 nm ist eine typische Struktur mit atomar flachen Terrassen und Stufen von $2.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ Höhe, das entspricht einer Goldmonoschicht, zu sehen. Ein Schnitt durch die monoatomar hohe Goldinsel in der Bildmitte ist im unteren Teil von Abbildung 4.2 dargestellt. Wenn das Potential auf 0.11 V abgesenkt wird, erscheint eine Überstruktur, die in Abbildung 4.2b mit einer etwas höheren Auflösung dargestellt ist. Obwohl sie aufgrund leichter thermischer Drift während der Messung ein wenig verzerrt ist, ist sie doch klar erkennbar hexagonal mit einem Abstand nächster Nachbarn von $23 \pm 1 \text{ \AA}$ und einer Modulationsamplitude von 0.5 bis 0.6 \AA . Dieses Muster erscheint nicht sofort nach dem Umschalten des Potentials zum niedrigeren Wert, sondern erst nach einigen Minuten. Dies ist in Abbildung 4.3 gut zu sehen: Das STM-Bild wurde nach dem Absenken des Potentials von 0.25 V auf 0.11 V mit einer Scangeschwindigkeit von 3 Zeilen pro Sekunde von oben nach unten aufgenommen, die vollständige Aufnahme dauerte also 170 Sekunden. Beginnend am oberen Bildrand läßt sich auf diese Weise der Prozeß, in dem sich die hexagonale Überstruktur bildet, zeitabhängig verfolgen. Zu Beginn des Reduktionsprozesses ist eine Zunahme des Rauschens zu beobachten, was zu einer relativ schlechten Qualität der STM-Daten im oberen Drittel des Bildes führt. Im mittleren Bereich ist deutlich zu sehen, daß sich auf der Goldterrasse eine nahezu komplette Monoschicht gebildet hat, sie zeigt jedoch eine erhebliche Anzahl an Defekten in Form von Löchern von $\sim 10 \text{ \AA}$ Durchmesser und einer Tiefe von scheinbar

$1.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Schließlich kann im unteren Teil des Bildes das Entstehen der hexagonalen Struktur beobachtet werden.

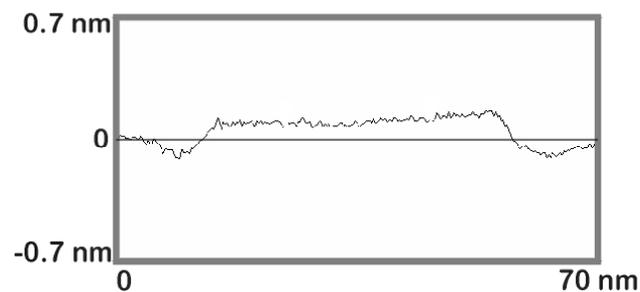
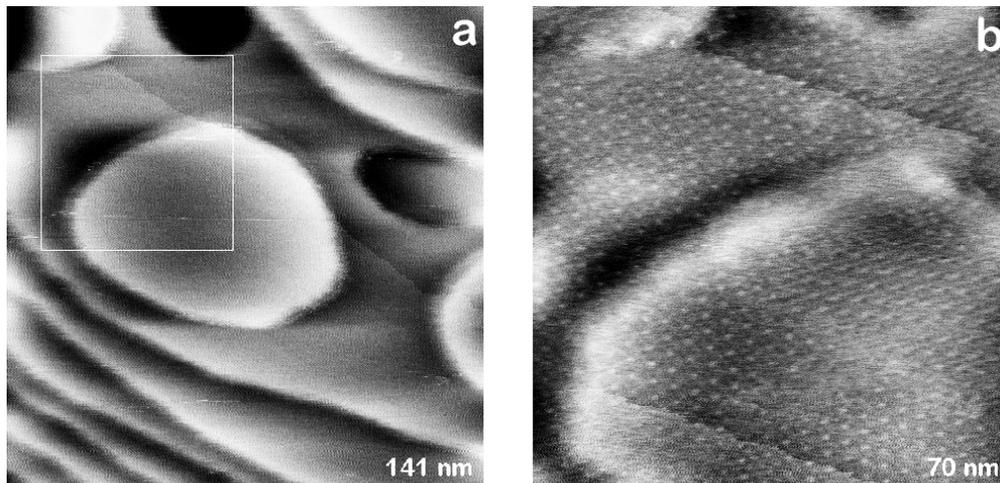


Abbildung 4.2: Unterpotentialabscheidung von Nickel auf Au(111); (a) Unbedeckte Goldoberfläche bei $E: 0.5 \text{ V}$, $E_{tip}: 0.4 \text{ V}$, $I_{tun}: 5 \text{ nA}$; (b) Moiré-Muster, das nach Bildung der ersten Nickelmonoschicht erscheint, $E: 0.11 \text{ V}$, $E_{tip}: 0.2 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$

Nimmt man an, daß die elektrochemische Abscheidung von Nickel über die Reaktion



abläuft, kann man als für die Bildung einer kompakten Monoschicht erforderliche Ladung $590 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestimmen [Möller 1997]. Die Integration des entsprechenden

Stromtransienten, der bei dem Potentialsprung von 0.5 V auf 0.1 V gleichzeitig mit der Aufnahme des STM-Bilds gemessen wurde, liefert einen Wert von $530 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was 90 % einer Ni-Monoschicht entspricht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den STM-Beobachtungen und erlaubt die Folgerung, daß sich bereits bei einem Potential von 0.11 V eine komplette Nickelschicht gebildet hat.

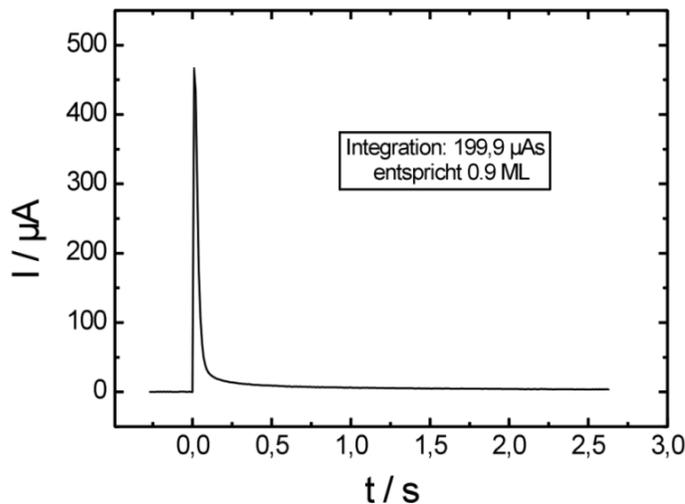
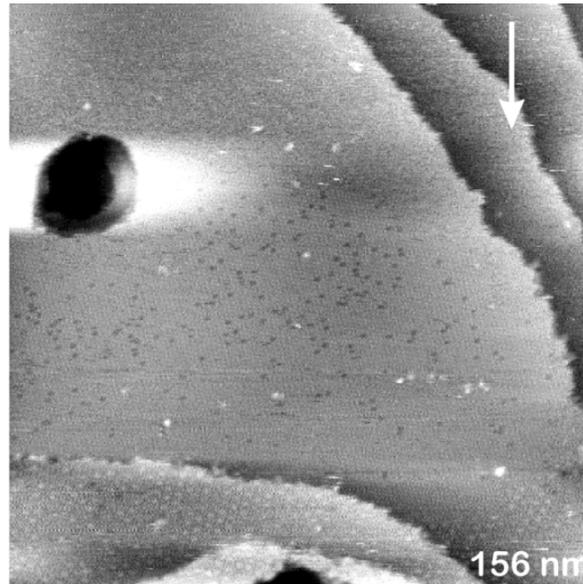


Abbildung 4.3: STM-Bild und zugehöriges Chronoamperogramm bei einem Potentialsprung von 0.5 V auf 0.11 V, E_{np} : 0.2 V, I_{lim} : 3 nA; der Pfeil gibt die Richtung der langsamen Scanachse an

Bei dem hexagonalen Muster, das auf den STM-Bildern zu sehen ist, handelt es sich jedoch nicht um die atomare Struktur der gebildeten Nickelschicht, sondern vielmehr um ein sogenanntes Moiré-Muster, das aufgrund der Inkommensurabilität zwischen Substrat- und Adsorbatgitter ($d_{\text{Ni}} = 2.49 \text{ \AA}$, $d_{\text{Au}} = 2.885 \text{ \AA}$) entsteht. Die Bildung einer solchen Moiré-Struktur wird auch während der Nickelabscheidung aus wäßrigen Elektrolyten auf Au(111) und Ag(111) beobachtet [Morin 1999a]. Für die erste Monoschicht auf Ag(111) liegt die Gitterkonstante des Moiré-Musters zwischen 18 und 21 \AA , seine Modulationsamplitude beträgt 0.6 \AA . Die Struktur ist sehr stark geordnet und nur wenige Defekte können beobachtet werden. Bei einem Au(111)-Einkristall als Substrat ergibt sich eine Gitterkonstante von $\sim 22 \text{ \AA}$ und ebenfalls eine Modulationsamplitude von 0.6 \AA . Allerdings ist die Struktur in diesem Fall wesentlich stärker verzerrt und weist eine hohe Defektdichte auf. Dieses unterschiedliche Verhalten wird mit den deutlich verschiedenen Keimbildungsmechanismen auf beiden Substraten begründet [Morin 1999a]. Die hier beschriebenen Beobachtungen der Nickelabscheidung auf getemperten Au/Quarz-Substraten ähneln stärker den Messungen auf Ag(111) als denen auf Au(111). Die Ursache hierfür könnte sein, daß im für die Nickelabscheidung aus wäßriger Lösung relevanten Potentialbereich die Au(111)-Oberfläche die typische „Fischgräten“-Rekonstruktion zeigt, die die Keimbildungskinetik offensichtlich stark beeinflusst [Möller 1996a], [Möller 1996b]. Eine solche Rekonstruktion konnte jedoch auf flammengetemperten Au/Quarz-Substraten in der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschmelze nicht beobachtet werden. In wäßrigen Elektrolyten tritt sie bei Potentialen unterhalb von 0.15 V vs. Ag/AgCl auf. Bei höheren Potentialen wird die Rekonstruktion aufgehoben und es bildet sich eine atomar glatte hexagonale Oberfläche. Dieser Prozeß ist vollständig reversibel [Tao 1992], [Wang 1992].

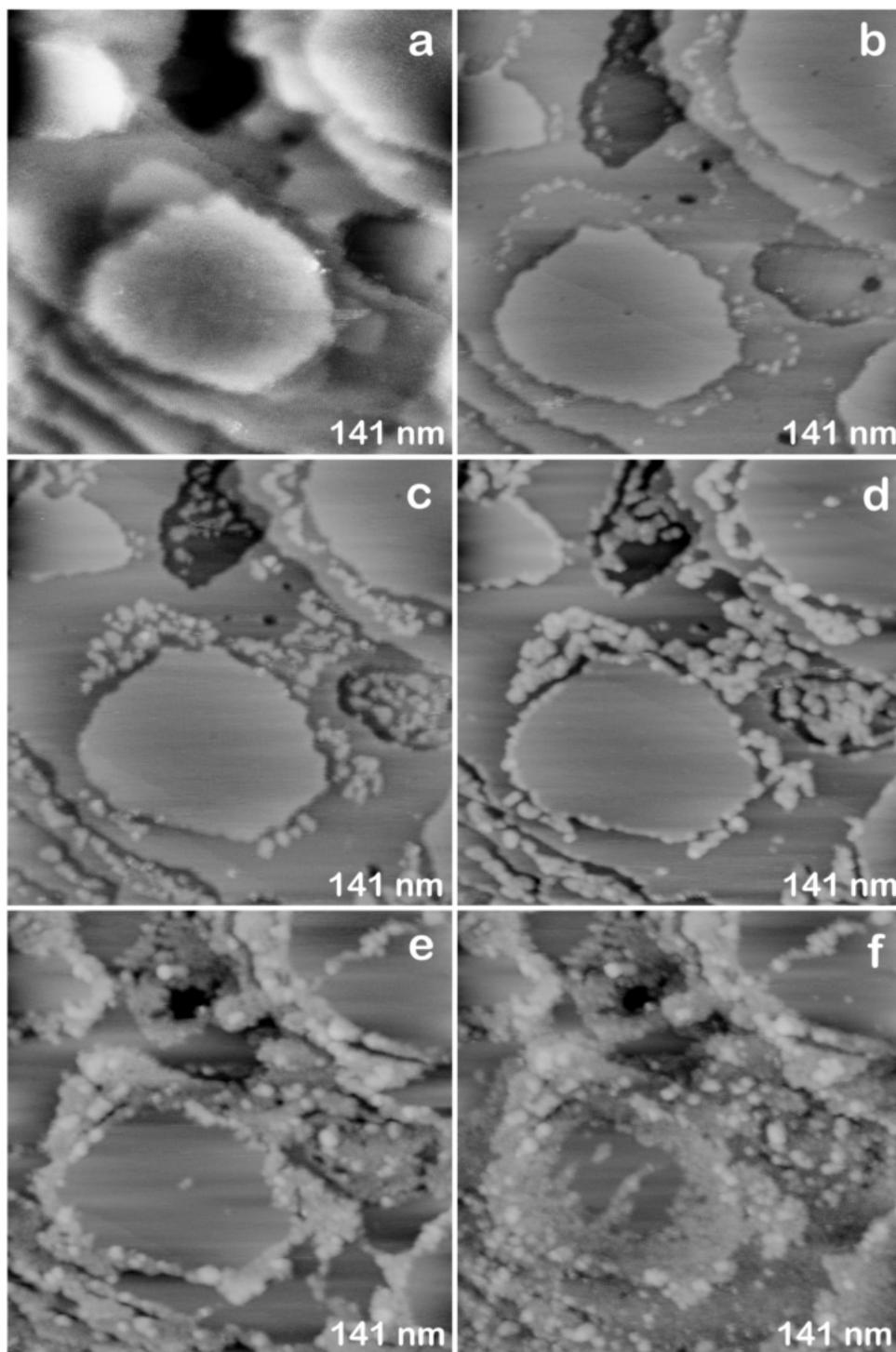
Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Messungen in der Salzschmelze, wo die Nickelabscheidung bereits bei 0.1 V oberhalb des Gleichgewichtspotentials, also im Unterpotentialbereich, beginnt, wird ihr Einsetzen im wäßrigen Watts-Elektrolyten erst bei einer deutlichen Überspannung von $\eta = 0.08 \text{ V}$ beobachtet [Möller 1997]. Dies ist ein Hinweis auf die Unterschiede in den Austrittsarbeiten, Adsorptionsenthalpien und der Koordinationschemie, und damit der Keimbildungskinetik in ionischen Flüssigkeiten, im Vergleich zu wäßrigen Lösungen.

4.3 Wachstum im Potentialbereich $0.09\text{ V} > E > -0.2\text{ V}$

Im Potentialbereich zwischen 0.09 V und -0.1 V findet zunächst ein zweidimensionales Wachstum kompakter Nickelinseln statt. Beim Passieren des Nernstpotentials beginnt gleichzeitig die Dekoration der Substratstufen durch Nickelcluster. Erst bei Potentialen unterhalb von -0.1 V wird auch auf den breiten Terrassen des Goldsubstrats die Bildung weiterer Keime beobachtet. In Abbildung 4.4 ist eine Sequenz von sechs STM-Bildern dargestellt, die die verschiedenen Stadien des Wachstums bei unterschiedlichen Potentialen abbildet. Während der zugrundeliegenden Messung wurde das Potential schrittweise um jeweils 20 mV abgesenkt. Gleichzeitig wurden die Veränderungen an der Elektrodenoberfläche beobachtet.

Bei einem Potential von 0.09 V verschwindet das hexagonale Muster und es kann die Bildung kompakter Nickelinseln mit einer scheinbaren Höhe von $1.4 \pm 0.2\text{ \AA}$ beobachtet werden (Abbildung 4.4a). Das Wachstum dieser Inseln beginnt an den Stufen der Goldoberfläche und findet auf einer Zeitskala von mehreren Minuten statt. Ihre Höhe ist etwas kleiner als der theoretisch bestimmte Wert von 1.9 \AA , den man für Nickelatome in Au(111)-Lücken im Rahmen eines Modells harter Kugeln erhält. Dies beruht möglicherweise auf Effekten der STM-Spitzengeometrie und der Trägheit der Rückkopplungselektronik (vgl. Kapitel 3.7). Eine solche Abweichung zwischen gemessener und theoretischer Höhe für die erste Nickelschicht auf Au(111) wurde jedoch auch im wässrigen Elektrolyten beobachtet und auf den Einfluß der unterschiedlichen lokalen Zustandsdichte der Oberfläche zurückgeführt [Möller 1997].

Abbildung 4.4: Nickelwachstum bei Potentialen zwischen 0.09 V und -2.0 V : (a) Wachstum zweidimensionaler Inseln bei $E: 0.1\text{ V}$, $E_{tip}: 0.2\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$; (b) Nukleation kleiner Cluster an den Defekten der darunterliegenden Nickelschicht bei $E: 0.04\text{ V}$, $E_{tip}: 0.14\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$; (c) Wachstum zweidimensionaler Inseln, $E: 0.01\text{ V}$, $E_{tip}: 0.12\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$; (d) Einsetzende Au-Stufendekoration, $E: -0.03\text{ V}$, $E_{tip}: 0.02\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$; (e) Übergang zum 3D-Wachstum an den Substratstufen, $E: -0.05\text{ V}$, $E_{tip}: 0.01\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$; (f) Beginnendes 3D-Wachstum auf der gesamten Elektrodenoberfläche, $E: -0.1\text{ V}$, $E_{tip}: 0.01\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$



Wenn das Potential weiter abgesenkt wird, wachsen die Nickelinseln zusammen und die zweite Nickelschicht schließt sich nahezu vollständig. Es bleiben jedoch einige $3.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ tiefe Löcher in der Schicht, die darauf hinweisen, daß sich zwei Nickel-Monoschichten gebildet haben. Gleichzeitig erscheinen Cluster von $2.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$ Höhe, die einen nahezu einheitlichen Durchmesser von $\sim 30 \text{ \AA}$ aufweisen (Abbildung 4.4b). Interessanterweise sind sie nicht zufällig über die gesamte Oberfläche verteilt, sondern folgen den Defekten in der zweiten geschlossenen Monoschicht. Dieses Verhalten, das in mehreren Experimenten reproduziert werden konnte, zeigt, daß Stufenkanten und Defekte in der Nickelschicht bevorzugte Zentren für die dreidimensionale Keimbildung beim Annähern an das Nernstpotential sind. Bei weiterem Absenken des Potentials wachsen diese Keime lateral zusammen und bilden größere Inseln von ein bis zwei Monolagen Höhe. Obwohl sie eher in der Breite als in der Höhe wachsen, bilden sie keine geschlossene Monoschicht mehr.

Nach dem Passieren des Nernstpotentials setzt der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum ein (Abbildung 4.4c). In Abwesenheit von Verunreinigungen, die als Nukleationszentren wirken können, erfolgt die Bildung dreidimensionaler Nickelcluster nahezu ausschließlich an den Stufenkanten des Goldsubstrats (Abbildung 4.4d und e). Die Anzahl und Größe der Nickelinseln entlang der Goldstufen nimmt mit steigender Überspannung zu. Auf den monoatomar flachen Goldterrassen findet jedoch bis zu einem Potential von -0.1 V keine sichtbare Keimbildung statt. Bei tieferen Potentialen beginnt dreidimensionales Nickelwachstum auf der ganzen Oberfläche mit Keimen, die zunächst die Höhe von ein bis zwei Monoschichten haben. Allerdings sind selbst in diesem Potentialbereich die Cluster, die entlang der Stufen wachsen, in Abbildung 4.4f deutlich an ihrer „säulenartigen“ Form von $\sim 9 \text{ \AA}$ Höhe zu erkennen.

Wenn der abgeschiedene Nickelfilm durch Anlegen eines anodischen Potentials wieder aufgelöst wird, erscheint die ursprüngliche Goldoberfläche wieder ohne jede Veränderung. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis, wenn man es mit Beobachtungen bei der Abscheidung von Silber, Aluminium oder Kupfer auf Gold vergleicht, wo STM-Messungen ganz klar die Bildung von Oberflächenlegierungen bei Raumtemperatur zeigen [Zell 1999], [Budevski 1996]. In diesen Systemen kann sich die Oberflächenbeschaffenheit des Goldsubstrats aufgrund der Interdiffusion zwischen Substrat und abgeschiedenem Metall massiv verändern. Dieses Phänomen wird in den hier beschriebenen Experimenten zur Nickelabscheidung auf Gold nicht beobachtet. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm der Volumenphasen

von Nickel und Gold, das bei Zimmertemperatur eine breite Mischungslücke zeigt [Massalski 1990].

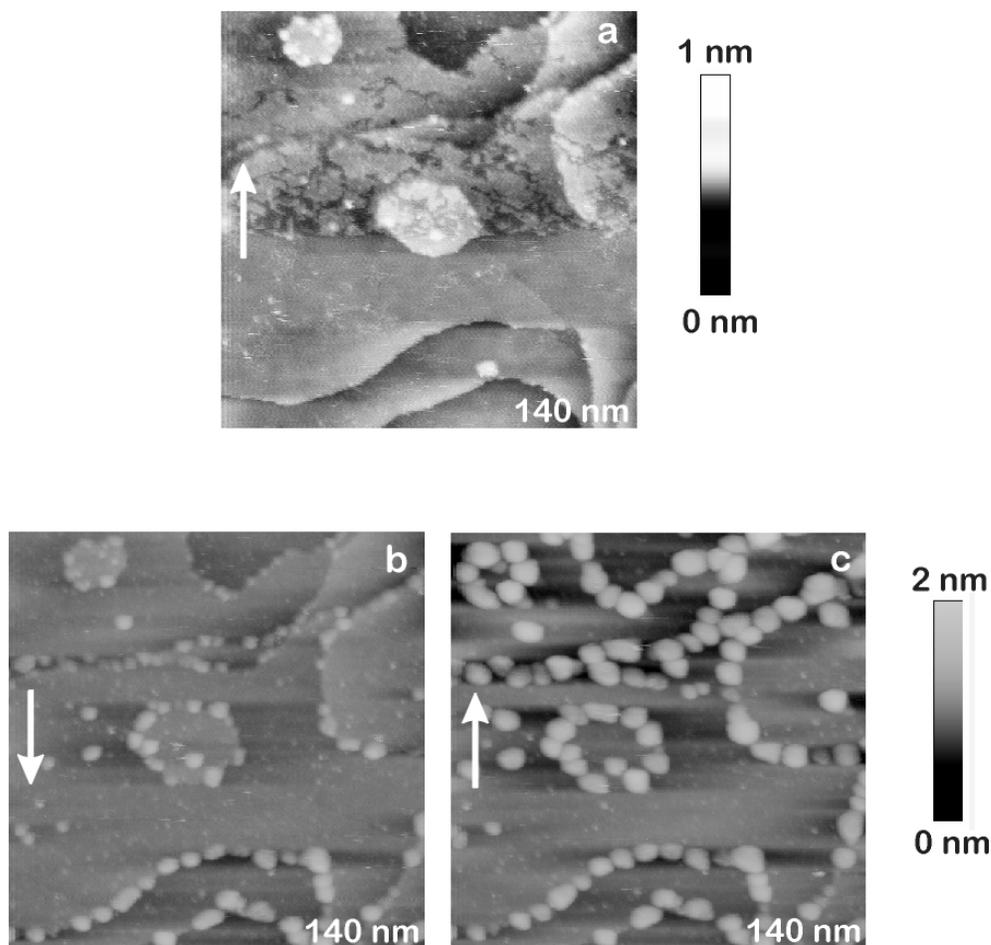


Abbildung 4.5: Ausbildung einer 2 Monolagen hohen Nickelschicht und anschließendes 3D-Wachstum entlang der Substratstufenkanten beim Umschalten des Potentials von 0.5 V auf -0.2 V , $E: -0.2 \text{ V}$, $E_{tip}: 0.1 \text{ V}$, $I_{tun}: 4 \text{ nA}$

Das Wachstum dreidimensionaler Nickel-“Säulen“ entlang der Stufenkanten des Substrats ist eine interessante Beobachtung, die, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, in einem mehr als 0.1 V breiten Potentialfenster auftritt. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, setzt die Dekoration der Goldstufen durch

monoatomar hohe Nickelinseln bei -0.03 V ein, wenn das Potential langsam reduziert wird. Das sprunghafte Absenken des Potentials auf -0.2 V führte zu den STM-Bildern in Abbildung 4.5. Sie erlauben auf ähnliche Weise wie in Abbildung 4.3, die Nickelabscheidung in diesem Potentialbereich zeitaufgelöst zu verfolgen, die jeweilige Scanrichtung ist durch Pfeile angezeigt: Zunächst bildet sich eine zwei Monolagen hohe, bis auf einige Defekte geschlossene Nickelschicht. Im oberen Bereich von Abbildung 4.5a und noch deutlicher in Abbildung 4.5b ist zu sehen, daß sich entlang der Stufenkanten dreidimensionale Nickelcluster bilden. Diese wachsen verhältnismäßig schnell, während auf den weiten Terrassenflächen nur wenige, deutlich kleinere Keime entstehen.

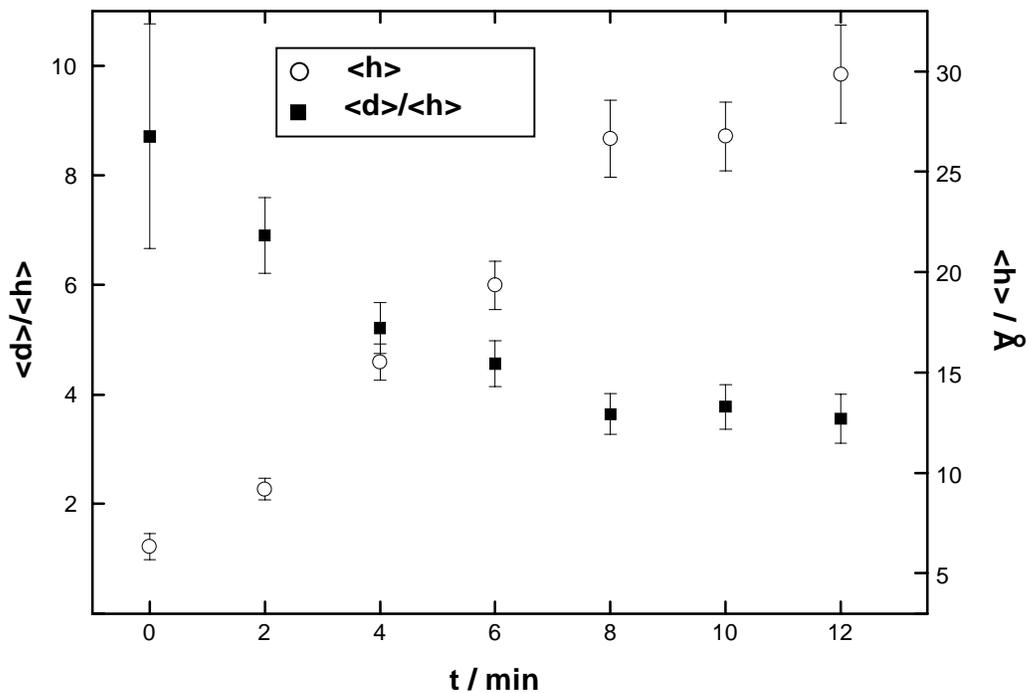


Abbildung 4.6: Zeitabhängigkeit der mittleren Höhe $\langle h \rangle$ und des Formfaktors $\langle d \rangle / \langle h \rangle$ von dreidimensionalen Nickelclustern, die bei einem Potential von -0.2 V entlang der Substratstufenkanten wachsen (vgl. Abbildung 4.5)

In Abbildung 4.6 sind für diese Messung die mittlere Höhe $\langle h \rangle$, bzw. das Verhältnis von Clusterdurchmesser zur Höhe $\langle d \rangle / \langle h \rangle$, der sogenannte Formfaktor, gegen die Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, daß ab einer Clusterhöhe von $\sim 25 \text{ \AA}$ die vertikale Wachstumsgeschwindigkeit abnimmt. Diese Beobachtung ähnelt dem Keimbildungsverhalten von Nickel, das für die Abscheidung auf einem Silbersubstrat in wäßriger Lösung beschrieben wird [Morin 1999b]. Der Formfaktor nimmt mit der Zeit ebenfalls stark ab. Das bedeutet, daß entlang der Stufenkanten „Perlenketten“ von hohen (bis zu 28 \AA) und relativ schmalen ($d \sim 100 \text{ \AA}$) Clustern gebildet werden. Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit einem einfachen kinetischen Modell von Morin und Mitarbeitern, das im wesentlichen auf dem Wechselspiel zwischen der vertikalen Keimbildungsgeschwindigkeit auf den Nickelclustern selbst und der lateralen Wachstumsgeschwindigkeit für das zweidimensionale Wachstum auf einer Silberunterlage beruht (vgl. Kapitel 6.2).

4.4 Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Aluminium

Wie man dem Zyklovoltammogramm (Abbildung 4.1) entnehmen kann, geht der Prozeß D bei -0.2 V bereits in den Reduktionspeak E über. Dieser wurde in Kapitel 4.1 zunächst versuchsweise der gleichzeitigen Abscheidung von Nickel und Aluminium zugeordnet. Diese Interpretation stützt sich vor allem auf konventionelle elektrochemische Messungen von Gale und Mitarbeitern [Gale 1979], Heerman und D'Olieslager [Heerman 1994] und Pitner und Mitarbeitern [Pitner 1996]. Diese fanden bei Zyklovoltammetriemessungen in ähnlichen Chloroaluminatschmelzen wie der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten das Einsetzen der Nickelabscheidung bei $\sim 0.4 \text{ V vs. Al/Al(III)}$ und einen fließenden Übergang zur gleichzeitigen Abscheidung von Nickel und Aluminium bei $0.35 \text{ V vs. Al/Al(III)}$. Das abgeschiedene Material wurde mit Hilfe von anodischen Desorptionsspektren („anodic linear sweep voltammetry, ALSV), Rasterelektronenmikroskopie („scanning electron microscopy“, SEM), Mikrosondenanalyse („electron dispersive spectroscopy“, EDS) und Röntgenbeugung („X-ray diffraction“, XRD) als $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierung identifiziert [Pitner 1996].

Das Wachstum der Nickel-Aluminium-Legierung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Abbildung 4.7a bis c zeigt das Wachstum der $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierung nach dem Umschalten des Potentials auf -0.4 V . Es entstehen zunächst 1 bis 2 nm hohe Cluster mit einem Durchmesser von $\sim 10 \text{ nm}$ (a). Ihre Anzahl nimmt schnell zu (b), gleichzeitig kann man auch beobachten, daß sie zusammenwachsen und schließlich auch größere Agglomerate bilden (c). Abbildung 4.7d zeigt die Veränderung des Nukleationsverhaltens, wenn das

Potential auf -0.7 V weiter abgesenkt wird. Hier dominiert nun die Aluminium-Volumenphasenabscheidung und führt zur Bildung wesentlich kleinerer (Durchmesser $\sim 2\text{-}3\text{ nm}$) Aluminiumcluster auf der bisher abgeschiedenen Ni_xAl_{1-x} -Volumenphase. Die weiteren Stadien der Aluminiumabscheidung lassen sich jedoch im STM nur schwer weiter verfolgen, da das Wachstum der Volumenphase so schnell ist, daß die Rückkopplungssteuerung des Piezorohrs im STM-Scanner überfordert wird.

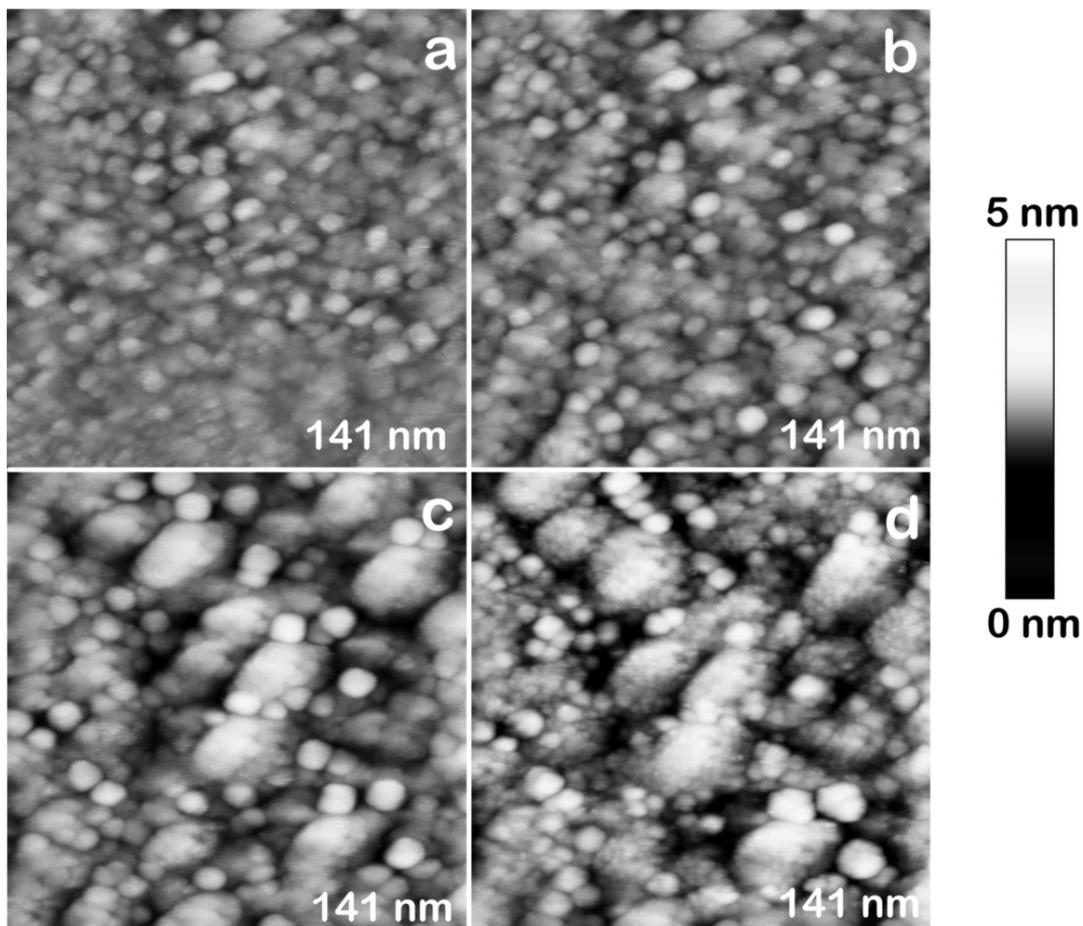


Abbildung 4.7: Ni_xAl_{1-x} -Legierungsabscheidung; (a)-(c) Wachstum der Legierungsphase bei $E: -0.4\text{ V}$, $E_{tip}: -0.05\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$, zwischen den Bildern liegen jeweils $\sim 2\text{ min}$; (d) Einsetzen der Aluminium-Volumenphasenabscheidung bei $E: -0.7\text{ V}$, $E_{tip}: -0.05\text{ V}$, $I_{tun}: 5\text{ nA}$

4.5 STS-Messungen

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie und Ergebnissen früherer Studien, die analytische *ex situ* Methoden einbezogen, läßt sich den unterschiedlichen Wachstumsprozessen, die mit dem STM zu sehen sind, die Art der jeweiligen Abscheidung zuordnen. Es wäre allerdings interessant, mit einer weiteren Meßmethode *in situ* die chemische Natur des abgeschiedenen Materials zu bestimmen. Eine zumindest qualitative Möglichkeit dazu bietet die sogenannte Rastertunnel-Spektroskopie (STS), das Messen von I-U-Kurven (vgl. Kapitel 2.2 und 3.6).

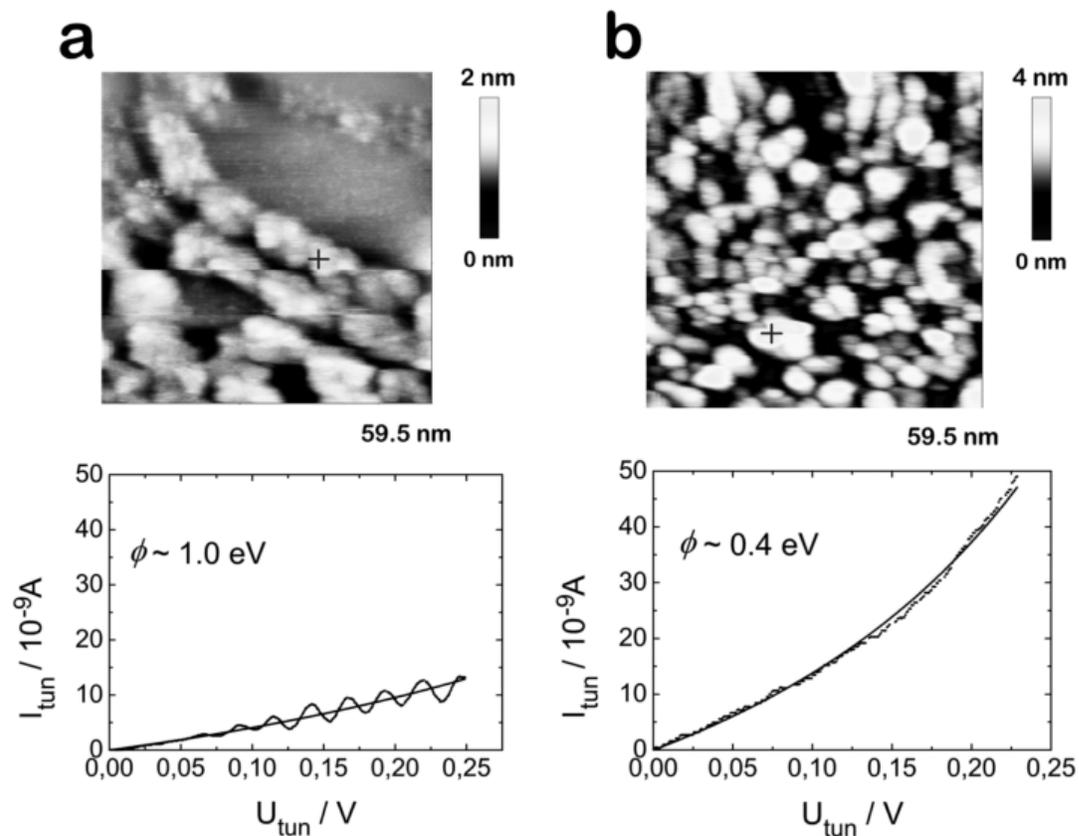


Abbildung 4.8: Typische Ergebnisse der STS-Messungen; (a) Experimentell ermittelte I-U-Kurven (Punkte) und Fitkurven (durchgezogene Linien) bei -0.2 V (a) und -0.4 V (b), aufgenommen an den jeweils durch ein Kreuz markierten Stellen

In Abbildung 4.8 sind exemplarisch zwei solcher I-U-Kurven zusammen mit den entsprechenden STM-Bildern gezeigt. Abbildung 4.8a zeigt einige Stufenkanten des Goldsubstrats, die bei -0.2 V mit dreidimensionalen Nickelclustern dekoriert sind. Das zugehörige Tunnelspektrum wurde an der mit dem Kreuz markierten Stelle gemessen. Die I-U-Kurve weist Oszillationen mit einer Amplitude von ~ 3 nA auf. Diese traten mit der gleichen Intensität in allen Spektren dieser speziellen Meßreihe auf und werden deshalb auf apparative Effekte zurückgeführt. Davon unabhängig ist jedoch deutlich zu erkennen, daß der mittlere Tunnelstrom nicht linear mit der Tunnelspannung U_{tun} ansteigt. Das STM-Bild und die dazugehörige I-U-Kurve in Abbildung 4.8b wurden bei einem Potential von -0.4 V aufgenommen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.8a sind die abgeschiedenen Cluster homogen auf der ganzen Oberfläche verteilt.

Den gemessenen I-U-Kurven wurde Gleichung (2.8) angepaßt, die die Abhängigkeit des Tunnelstroms von einer angelegten Tunnelspannung U_{tun} in einem einfachen eindimensionalen Ansatz beschreibt. Die Entfernung d zwischen Oberfläche und Spitze ist von der Größenordnung 6 ± 1 Å. Die beste Beschreibung aller Meßkurven mit Gleichung (2.8) wurde mit einem Wert von 6 Å für d erzielt. Auf diese Weise ergeben sich aus der I-U-Kurve in Abbildung 4.8a eine effektive Tunnelbarriere von $\phi \sim 1$ eV, für diejenige in Abbildung 4.8b führt die Auswertung zu $\phi \sim 0.4$ eV. Weitere Messungen wurden auch auf der unbedeckten Goldoberfläche bei einem Potential von 0.5 V sowie bei -0.6 V, wo die Aluminiumabscheidung die dominierende Rolle spielt, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 gemeinsam mit den entsprechenden Elektronenaustrittsarbeiten im UHV zusammengefaßt. Die jeweiligen Fehler für ϕ_{MX} ergeben sich dabei aus der Streuung der aus mehreren I-U-Kurven bestimmten effektiven Tunnelbarrieren.

E/V	0.5 (Au)	-0.2 (Ni)	-0.4 (Ni_xAl_{1-x})	-0.6 (Al)
$\phi_{\text{MX}}/\text{eV}$	0.97 ± 0.15	1.01 ± 0.15	0.37 ± 0.03	0.23 ± 0.02
$\phi_{\text{vac}}/\text{eV}$ [CRC]	5.1	5.15	–	4.28

Tabelle 4.1: Bei verschiedenen Potentialen – und damit für unterschiedliche Zusammensetzungen der abgeschiedenen Metall- oder Legierungsphase – bestimmte effektive Tunnelbarrieren ϕ_{MX} an der Elektrode/Salzschnmelzen-elektrolyt Grenzfläche; zum Vergleich sind die Vakuumaustrittsarbeiten ϕ_{vac} angegeben [CRC 1991]

Hier zeigt sich, daß, obwohl sich die absoluten Werte von ϕ im Vakuum und in der Salzschnmelze deutlich unterscheiden (vgl. Kapitel 2.1), die relativen Veränderungen innerhalb der Fehlerschranken dieselben sind. Eine ähnliche Beziehung wurde auch bei Messungen im wäßrigen Elektrolyten gefunden [Halbritter 1995].

Diese Absenkung der effektiven Tunnelbarriere in der Salzschnmelze gegenüber den Vakuumwerten wird plausibel, wenn man berücksichtigt, wie die Anwesenheit einer adsorbierten Spezies an der Metalloberfläche die Elektronenaustrittsarbeit beeinflussen kann. Im Jellium Modell wird die Elektronendichte $\rho^-(\mathbf{r})$ in Gegenwart einer gleichförmigen Ladungsdichte $\rho^+(\mathbf{r})$ der Metallionentrümpfe beschrieben. Die Elektronendichte besitzt Beiträge jenseits der Metall/Vakuum-Grenzfläche und verursacht somit eine Dipolschicht, deren Dipolmoment in die Metallvolumenphase hineinweist. Adsorbierte Spezies aus der Schmelze können diesen Effekt deutlich verstärken. Um diesen Einfluß zu verdeutlichen, soll folgende grobe Abschätzung dienen: Betrachtet man eine Ladungsdichte σ im Abstand d zur Oberfläche, so folgt für die Potentialänderung an der Grenzfläche [Venables 2000]

$$\Delta V(\text{Volt}) = \frac{\sigma d}{\epsilon_0} = \frac{pN}{\epsilon_0}, \quad (4.2)$$

wobei p das Dipolmoment, N die Anzahl der einzelnen Dipole und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante bezeichnet. In einem Extrembeispiel entspricht jedem Atom der Oberfläche eine negative Ladung von $1e$ in einer Entfernung von 1 \AA , dann ergibt sich mit $N = 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$, $p = 10^{-10} \text{ m} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ As} = 1.6 \cdot 10^{-30} \text{ Asm}$ und $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ein Wert von $\Delta V = 36 \text{ V}$ [Venables 2000]. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher als typische Elektronenaustrittsarbeiten. Dies hängt damit zusammen, daß die Annahme der Elektronen als Punktladungen in diesem Zusammenhang sicher nicht gerechtfertigt ist. Darüber hinaus sind die hier eingesetzten Werte für σ und d offensichtlich zu hoch gegriffen. Trotzdem gibt diese Überlegung den generellen Trend korrekt wieder und verdeutlicht, daß die Beiträge durch an der Grenzfläche adsorbierte Spezies nicht zu vernachlässigen sind.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die Änderung der effektiven Tunnelbarrieren ein Maß für den Aluminiumgehalt der abgeschiedenen Legierung ist. Somit bestätigt die Messung der I-U-Kurven bei einem Potential von -0.4 V die Interpretation des Reduktionsprozesses E als Abscheidung einer $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierung (vgl. auch Kapitel 6.3).

5 Elektrochemische Abscheidung von Co und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Abscheidung von Cobalt aus der Aluminiumchlorid/1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-Schmelze auf Au(111) vorgestellt. Ebenso wie in Kapitel 4 soll zunächst ein Überblick über die verschiedenen Redoxprozesse im System gegeben werden. Im Gegensatz zur Abscheidung von Ni und $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ aus dieser Salzschnmelze sind die Co- und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ -Abscheidung im Zyklovoltammogramm zwei deutlich getrennte Prozesse. Elektrochemische Messungen zeigen aber auch, daß der Abscheidemechanismus der Cobalt-Aluminium-Legierung erheblich komplizierter ist als der der Nickel-Aluminium-Legierung. STM-Messungen ermöglichen die detaillierte Untersuchung der Bildung und des Wachstums von Cobaltclustern im Potentialbereich zwischen 0.05 V und -0.17 V. Ein weiterer Unterschied zur Nickelabscheidung ist in diesem System die starke Neigung zur Legierungsbildung zwischen dem abgeschiedenen Cobalt und der Goldunterlage. Bei tieferen Potentialen findet zunächst die Abscheidung der Cobaltvolumenphase statt, die schließlich in die gleichzeitige Abscheidung von Cobalt und Aluminium übergeht. Mittels STS-Messungen läßt sich die Bildung einer Cobalt-Aluminium-Legierung in Abhängigkeit vom Abscheidepotential verfolgen.

5.1 Elektrochemische Messungen

Um einen ersten Überblick über die in einer cobalthaltigen $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze auftretenden Redoxprozesse zu geben, ist in Abbildung 5.1 ein typisches Zyklovoltammogramm dargestellt. Folgt man seinem Verlauf in Richtung abnehmenden

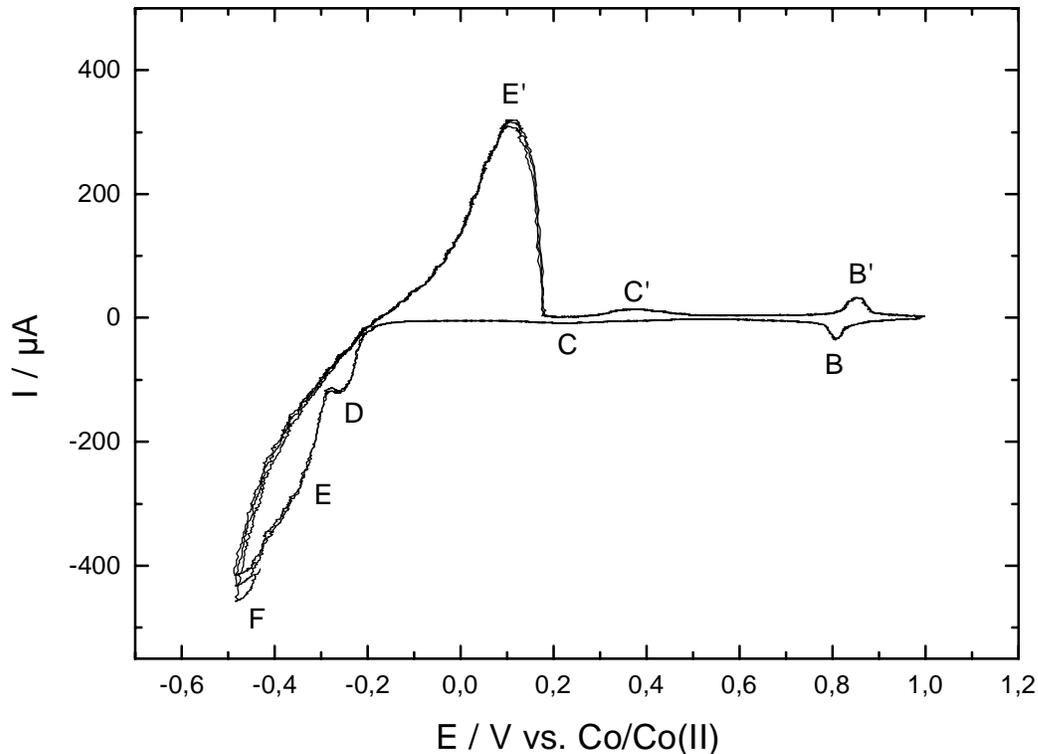


Abbildung 5.1: Zyklovoltammogramm zur Cobalt- und Cobalt-Aluminiumabscheidung aus $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ (58:42), Vorschubgeschwindigkeit: $v = 0.1 \text{ V/s}$, Elektrodenoberfläche: 0.38 cm^2

Potentials, fällt zuerst wieder das Redoxpaar B/B' bei 0.85 V auf, das auch bei den Experimenten zur Nickelabscheidung beobachtet wurde, und das der an den Stufenkanten der Elektrodenoberfläche einsetzenden Goldoxidation zugeordnet werden kann. Bei 0.37 V erscheint ein Oxidationspeak C', der zu einem breiten Reduktionspeak C bei etwa 0.2 V gehört. Am Gleichgewichtspotential ist noch kein nennenswerter Reduktionsstrom zu beobachten. Erst bei etwa -0.1 V beginnt er langsam anzusteigen

und weist bei -0.25 V ein Maximum (D) auf. Das anschließende Absinken des Stroms weist darauf hin, daß Prozeß D in die Diffusionskontrolle übergeht, bevor der Reduktionsstrom bei -0.3 V wieder stark ansteigt. Der Anstieg verläuft jedoch nicht stetig, sondern zeigt mindestens zwei Schultern (E und F) bei -0.34 V und -0.45 V , was auf einen komplexen Wachstumsmechanismus der Cobalt- und Cobalt-Aluminium-Legierungsphase hinweist. All diese Reduktionsströme sind mit einem breiten Auflöseprozeß E' bei 0.11 V verbunden. Dieser ist deutlich erkennbar aus mehreren Oxidationspeaks zusammengesetzt.

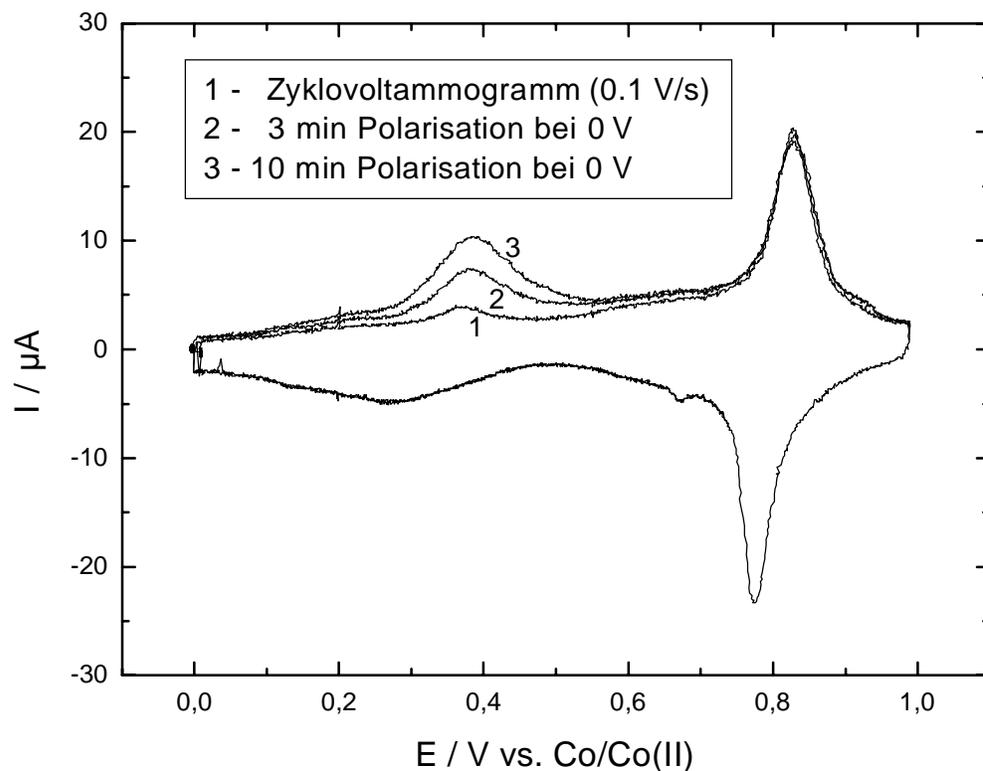


Abbildung 5.2: Anodische Desorptionsspektren nach 0, 3 und 10 min Polarisierung bei 0 V ; Vorschubgeschwindigkeit: $v = 0.1\text{ V/s}$

Das Redoxpaar C/C' scheint auf den ersten Blick analog zur Adsorption von Nickel im Unterpotentialbereich zu sein, die in Kapitel 4 diskutiert wird. Anders als bei der Nickelabscheidung verändert sich der Peakstrom von C' aber nicht in Abhängigkeit des Umkehrpotentials, wie man in Abbildung 5.3 leicht nachprüfen kann. Die Bildung einer

Cobalt-Monoschicht oder eines Moiré-Musters wie bei der Nickelabscheidung konnte mit dem STM ebenfalls nicht beobachtet werden. Es ist jedoch möglich, daß bei diesem Potential tatsächlich schon Cobalt-Adatome gebildet werden, diese aber keine geordnete Struktur an der Oberfläche annehmen und dort noch beweglich sind. Damit wären sie STM-Messungen nicht zugänglich.

Es gibt Hinweise, daß es bei der Cobaltabscheidung zur Ausbildung einer zweidimensionalen Oberflächenlegierung mit dem Goldsubstrat kommt. Dies geht aus STM-Messungen hervor, die weiter unten noch ausführlich dargestellt werden (vgl. Abbildung 5.12). Weitere Informationen kann man auch aus der zyklischen Voltammetrie erhalten. Abbildung 5.2 zeigt drei verschiedene Zyklovoltammogramme der Cobaltabscheidung aus $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ auf $\text{Au}(111)$ im Potentialbereich zwischen 0 und 1 V. Der Potentialvorschub wurde am unteren Umkehrpunkt, also bei 0 V, für jeweils 0, 3 und 10 min angehalten. Es ist deutlich zu sehen, daß der entsprechende Ladungsumsatz mit zunehmender Polarisationszeit ansteigt. Dies ist charakteristisch für die Bildung einer Oberflächenlegierung im Unterpotentialbereich [Bort 1982]. Es ist also möglich, den Prozeß C/C' der Bildung einer Cobalt-Gold-Oberflächenlegierung zuzuordnen.

Auch bei Potentialen unterhalb des Nernst-Potentials unterscheidet sich das Elektrokristallisationsverhalten von Co und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ von dem bei der Ni- bzw. $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Abscheidung. Dies wird deutlich, wenn man Zyklovoltammogramme mit verschiedenen unteren Potential-Umkehrpunkten betrachtet (Abbildung 5.3). Bei einem unteren Umkehrpotential von -0.1 V zeigt sich noch keine nennenswerte Cobaltabscheidung, ebensowenig ist ein Auflösepeak vorhanden. Wird die Potentialrampe bei -0.25 V, also innerhalb des Potentialbereiches von Prozeß D, umgekehrt, beobachtet man einen einzelnen Oxidationsprozeß bei -0.15 V, der in einer flachen, aber breiten Schulter bis 0 V ausläuft. Im Zyklovoltammogramm mit -0.3 V als unterer Schranke findet man ein zweites Maximum des Oxidationsstroms und die Verschiebung des ersten Auflösepeaks zu höheren Potentialen. Mit -0.4 V als Potentialminimum ergibt sich schließlich ein einzelner breiter, leicht strukturierter Oxidationspeak wie in Abbildung 5.1. Dieses Verhalten trat reproduzierbar in verschiedenen Messungen auf. Eine eventuelle Kontamination der Schmelze konnte mit Hilfe der STM-Bilder der jeweiligen Proben ausgeschlossen werden. Die Tatsache, daß die Oxidation der Goldstufenkanten bei allen Zyklen exakt reproduziert wird, belegt außerdem die Stabilität der Cobalt-Referenzelektrode.

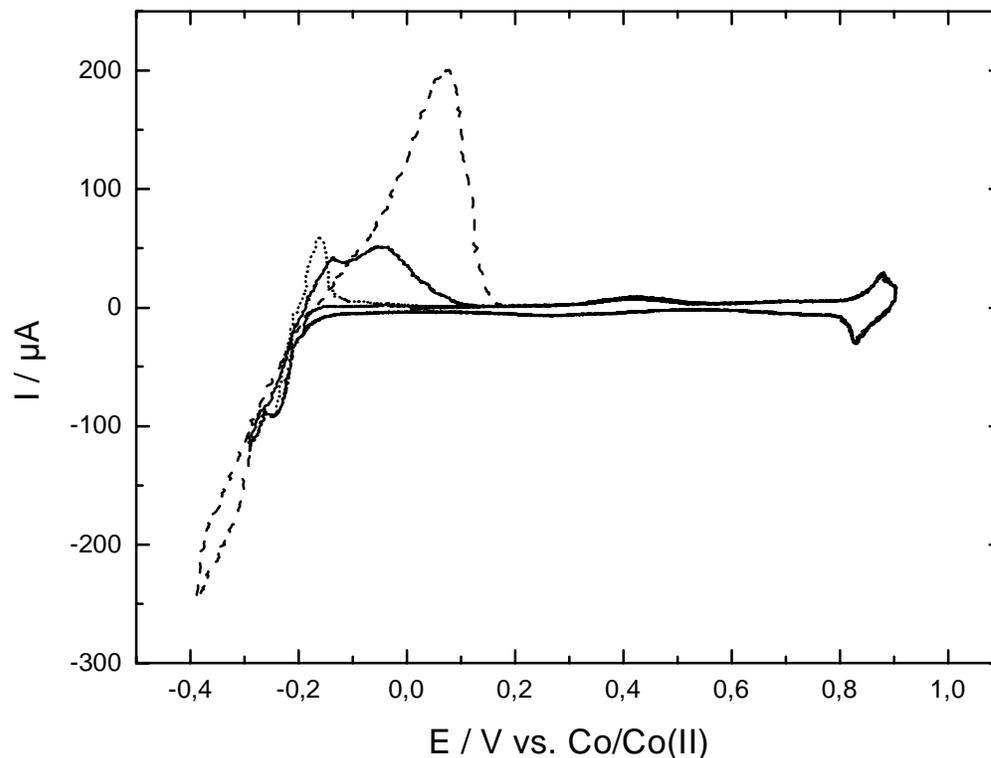


Abbildung 5.3: Zyklovoltammogramme der Cobalt- und Cobalt-Aluminium-Legierungsabscheidung mit verschiedenen unteren Umkehrpotentialen; Vorschubgeschwindigkeit: $v = 0.1 \text{ V/s}$

Zur Abscheidung von Cobalt aus einer Lewis-sauren $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ -Salzschmelze, gibt es bisher zwei Studien unterschiedlicher Autoren [Carlin 1996], [Mitchell 1996]. Beide untersuchten die Cobalt- und Cobalt-Aluminium-Legierungsabscheidung auf einer Platin-Arbeits Elektrode mit Hilfe konventioneller elektrochemischer Methoden. Carlin und Mitarbeiter beobachteten bei ihren zykl voltammometrischen Messungen ebenfalls mehrere Auflösepeaks, deren Anzahl und Lage vom Umkehrpotential abhingen. Sie folgerten, daß sich im Laufe des reduktiven Potentialdurchlaufs stabile $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierungen unterschiedlicher Stöchiometrie bilden, die bei den verschiedenen Reduktionsprozessen D bis F abgeschieden werden und sich entsprechend auch bei unterschiedlichen Potentialen wieder auflösen [Carlin 1996]. Dagegen widersprachen Mitchell und Mitarbeiter diesen Überlegungen. Sie zeigten anhand von Punkt für Punkt gemessenen Voltammogrammen (sog. „sampled current voltammograms“), daß im

Potentialbereich zwischen 0.6 und 0.4 V gegen die Al/Al(III)-Referenzelektrode – das entspricht etwa 0 bis -0.3 V gegen eine Co/Co(II)-Referenz – reines Cobalt abgeschieden wird. Der entsprechende Reduktionsstrom erreicht das Diffusionslimit bevor die gleichzeitige Abscheidung von Aluminium bei 0.4 V vs. Al/Al(III) einsetzt. Bei weiterem Absenken des Potentials steigt der Reduktionsstrom kontinuierlich an, ohne Hinweis auf die Bildung verschiedener Legierungsphasen. Die abgeschiedene Co_xAl_{1-x} -Legierung untersuchten sie mittels ALSV bei sehr langsamen Vorschubgeschwindigkeiten von typischerweise 0.002 V/s. Hier fanden sie ebenfalls vom jeweiligen Abscheidepotential abhängige Verschiebungen des Aluminiumauflösepeaks zu höheren, des Cobaltoxidationspeaks zu tieferen Potentialen. Diese Verschiebung der Peaklagen wurde der sich mit steigendem Aluminiumgehalt der Legierung ändernden Aktivität des Aluminiums zugeschrieben. Die Verschiebung des Cobaltoxidationspeaks zu tieferen Potentialen erklärten die Autoren mit der aufgerauten Struktur des abgeschiedenen Materials nach der Aluminiumauflösung [Mitchell 1996].

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten STM-Messungen zeigen, daß Cobalt in den ersten Stadien der Keimbildung und des Wachstums in Form von Clustern mit Durchmessern von wenigen Nanometern auf der Goldoberfläche wächst. Ihre Größe hängt vom Abscheidepotential und der Polarisationsdauer ab. Somit ist es nicht überraschend, daß sich im Zyklovoltammogramm die Lage des Oxidationspeaks in Abhängigkeit vom unteren Umkehrpotential verändert. Ebenso ist ein unterschiedliches Verhalten bei hohen und niedrigen Scangeschwindigkeiten zu erwarten. Dies erklärt auch zumindest qualitativ die unterschiedlichen Beobachtungen, von denen in der Literatur berichtet wird: während Carlin und Mitarbeiter zyklische Voltammetrie mit hohen Vorschubgeschwindigkeiten durchführten, verwendeten Mitchell und Mitarbeiter wesentlich kleinere Vorschubgeschwindigkeiten bzw. längere Polarisationszeiten.

Nach diesen Überlegungen kann der Reduktionsprozeß D in Übereinstimmung mit der Literatur und den weiter unten beschriebenen STM- bzw. STS-Daten der Abscheidung von reinem Cobalt zugeordnet werden. Der entsprechende Reduktionsstrom im Zyklovoltammogramm erreicht ein Maximum bei -0.25 V und durchläuft dann ein Minimum, bevor er aufgrund der einsetzenden Aluminium-Codeposition wieder ansteigt. Ein solches Verhalten gilt als Hinweis darauf, daß der zugehörige Prozeß diffusionskontrolliert ist. Ein Kriterium dafür ist die lineare Abhängigkeit des Strommaximums von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v (vgl. Kapitel 2.3). In Abbildung 5.4 ist der Peakstrom von D gegen $v^{1/2}$ aufgetragen. Die Meßwerte liegen auf einer Ursprungsgeraden der Steigung $(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ As}^{-1/2}$, aus der sich mit einer

Elektrodenoberfläche von 0.38 cm^2 und einer Konzentration von $(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ nach Gleichung (2.14),

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_{\text{Co}^{2+}}^{1/2} c_{\text{Co}^{2+}}^* v^{1/2}, \quad (2.14)$$

ein Diffusionskoeffizient von $(5.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmen läßt. Dieser Wert ist verhältnismäßig klein, in der Regel haben Diffusionskoeffizienten in einer Flüssigkeit einen Wert in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Diese Abweichung ist möglicherweise auf die nicht ideale Geometrie der elektrochemischen Zelle zurückzuführen. Um die Näherung semiinfiniten planarer Diffusion zu erfüllen, ist die verwendete Gegenelektrode, die aus einem Ring aus Cobaltdraht besteht (vgl. Kapitel 3.2), nicht geeignet. Dies führt dazu, daß die elektrochemisch aktive Elektrodenfläche A kleiner als die eingesetzten 0.38 cm^2 wird.

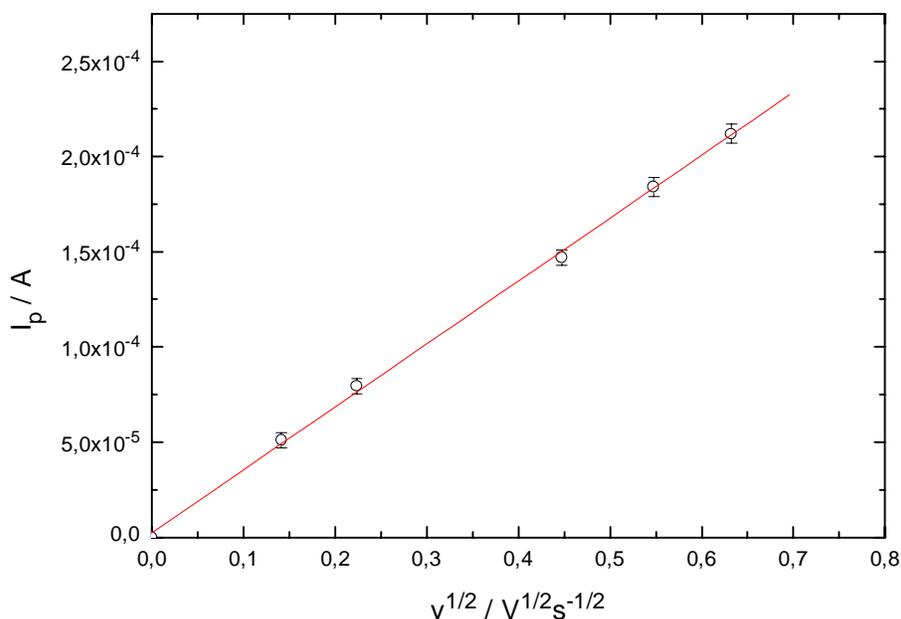


Abbildung 5.4: Linearer Zusammenhang zwischen dem Peakstrom von Prozeß D und $v^{1/2}$; aus der Geradensteigung von $(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ As}^{-1/2}$ kann der Diffusionskoeffizient von Co^{2+} in der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze bestimmt werden

Der Diffusionskoeffizient des Co^{2+} -Ions wurde außerdem aus Potentialsprungexperimenten ermittelt. Ist die Diffusion zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so ergibt sich bei einem Potentialsprung von einem Potentialbereich, in dem kein Faradayscher Strom fließt, also etwa 0.5 oder 0.6 V, zu einem Wert, der zu Prozeß D gehört, zum Beispiel -0.2 V, eine Zeitabhängigkeit des dazugehörigen Stromtransienten gemäß Gleichung (2.16):

$$I(t) = \frac{nFAD_{\text{Co}^{2+}}^{1/2} c_{\text{Co}^{2+}}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \quad (2.16)$$

In diesem Fall erhält man beim Auftragen des Stroms gegen $t^{-1/2}$ eine Ursprungsgerade, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient berechnen läßt. In Abbildung 5.5 ist ein solcher sogenannter Cottrell-Plot für einen Potentialsprung von 0.5 auf -0.21 V exemplarisch dargestellt. Mit einer Elektrodenoberfläche von 0.38 cm^2 und einer

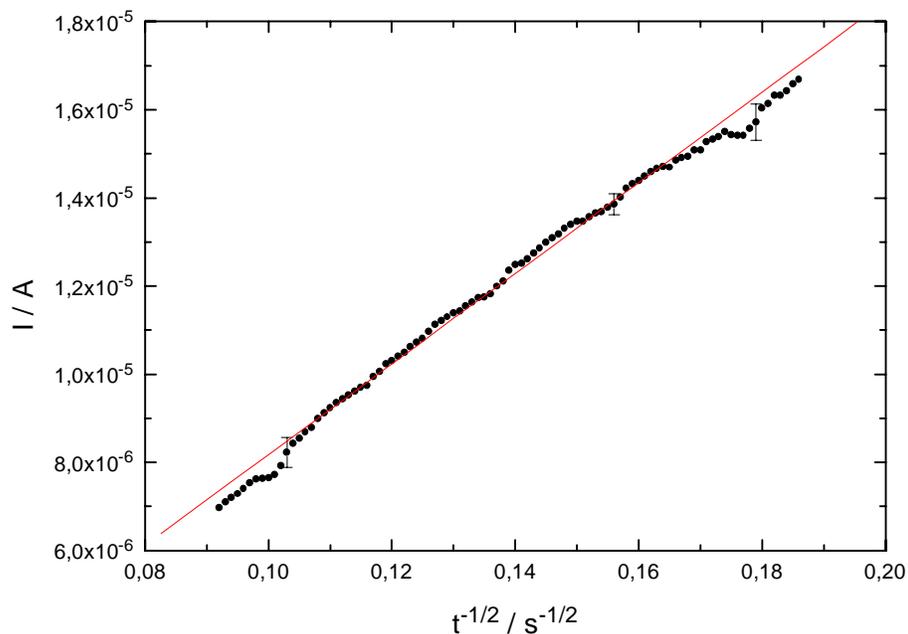


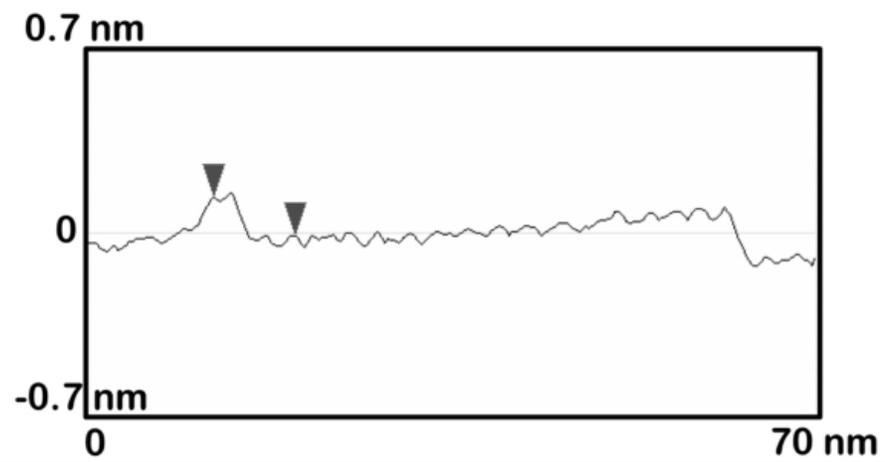
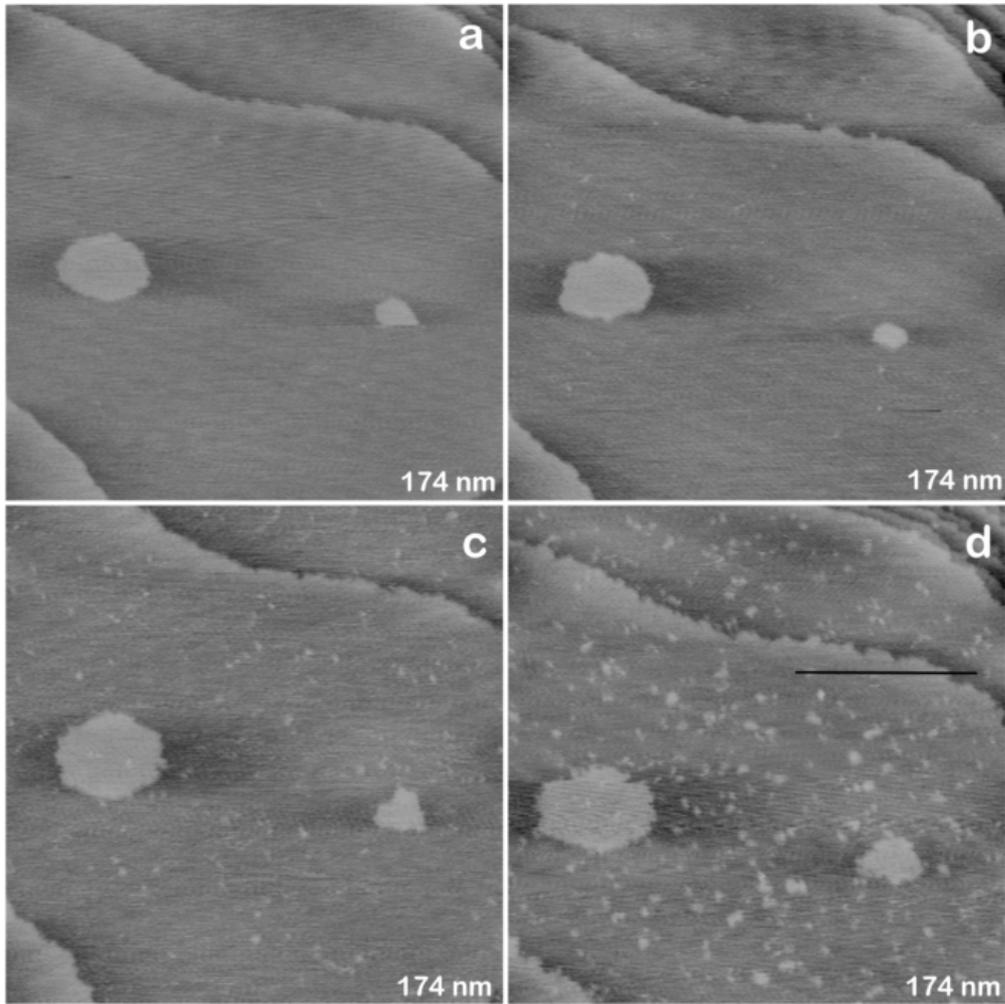
Abbildung 5.5: Cottrell-Plot eines Chronoamperogramms für einen Potentialsprung von 0.5 V zu -0.21 V; der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur drei exemplarische Fehlerbalken eingetragen

Konzentration von $(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(2.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Im Gegensatz zu dem aus der zyklischen Voltammetrie bestimmten Diffusionskoeffizienten ist dieser in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten von $(3.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Mitchell 1996] bzw. $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Carlin 1996], die ebenfalls beide aus Cottrell-Plots bestimmt wurden. Auch im Vergleich zu Diffusionskoeffizienten anderer Metallkationen in dieser Schmelze, zum Beispiel Ag^+ mit $(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Zell 1999], [Xu 1992] oder Ni^{2+} mit $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Pitner 1996] ist der von Co^{2+} verhältnismäßig klein. Neben dem Einfluß der Zellgeometrie auf die Ergebnisse muß man hierbei in Betracht ziehen, daß Gleichung (2.14) und (2.16) nur für den rein diffusionskontrollierten Grenzfall gelten. Sowohl die Ergebnisse elektrochemischer Experimente als auch die STM-Untersuchungen, die weiter unten dargestellt sind, geben jedoch deutliche Hinweise darauf, daß ein zusätzlicher Einfluß der Keimbildung und insbesondere der Legierungsbildung zwischen dem abgeschiedenen Cobalt und der Goldoberfläche nicht vernachlässigt werden können. Auch die leichten Abweichungen vom linearen Verhalten des Cottrell-Plots in Abbildung 5.5 legen diese Interpretation nahe.

5.2 Wachstum von Cobalt-Clustern im Potentialbereich $0 \text{ V} > E > -0.17 \text{ V}$

Wie dem Zyklovoltammogramm zu entnehmen ist, setzt die Cobaltabscheidung nicht direkt am Nernstpotential ein, sondern erst mit einer Überspannung von etwa 0.05 V . Die STM-Bilder zeigen, daß im Fall der Cobaltabscheidung kein schichtweises Wachstum oder zumindest die Bildung größerer Inseln einsetzt wie bei der Nickelabscheidung. Vielmehr entstehen Cobaltinseln von der Höhe einer Monoschicht, die in zufälliger Anordnung über die ganze Oberfläche verteilt sind. In Abbildung 5.6 ist dieses Wachstum in Abhängigkeit vom angelegten Potential gezeigt. Bei dem zugrundeliegenden Experiment wurde das Potential in 0.02 V großen Schritten abgesenkt. Dabei wurde bei jeder Potentialstufe einige Minuten lang verweilt und das Inselwachstum beobachtet.

Abbildung 5.6: (folgende Seite) Wachstum zweidimensionaler Cobaltinseln auf Au(111) in Abhängigkeit vom angelegten Potential; (a) Unbedeckte Goldoberfläche bei $E: 0.5 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: -0.2 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$; (b) Einsetzen des Clusterwachstums bei $E: -0.05 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: -0.2 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$; (c) $E: -0.1 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: 0 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$; (d) $E: -0.15 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: 0 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$



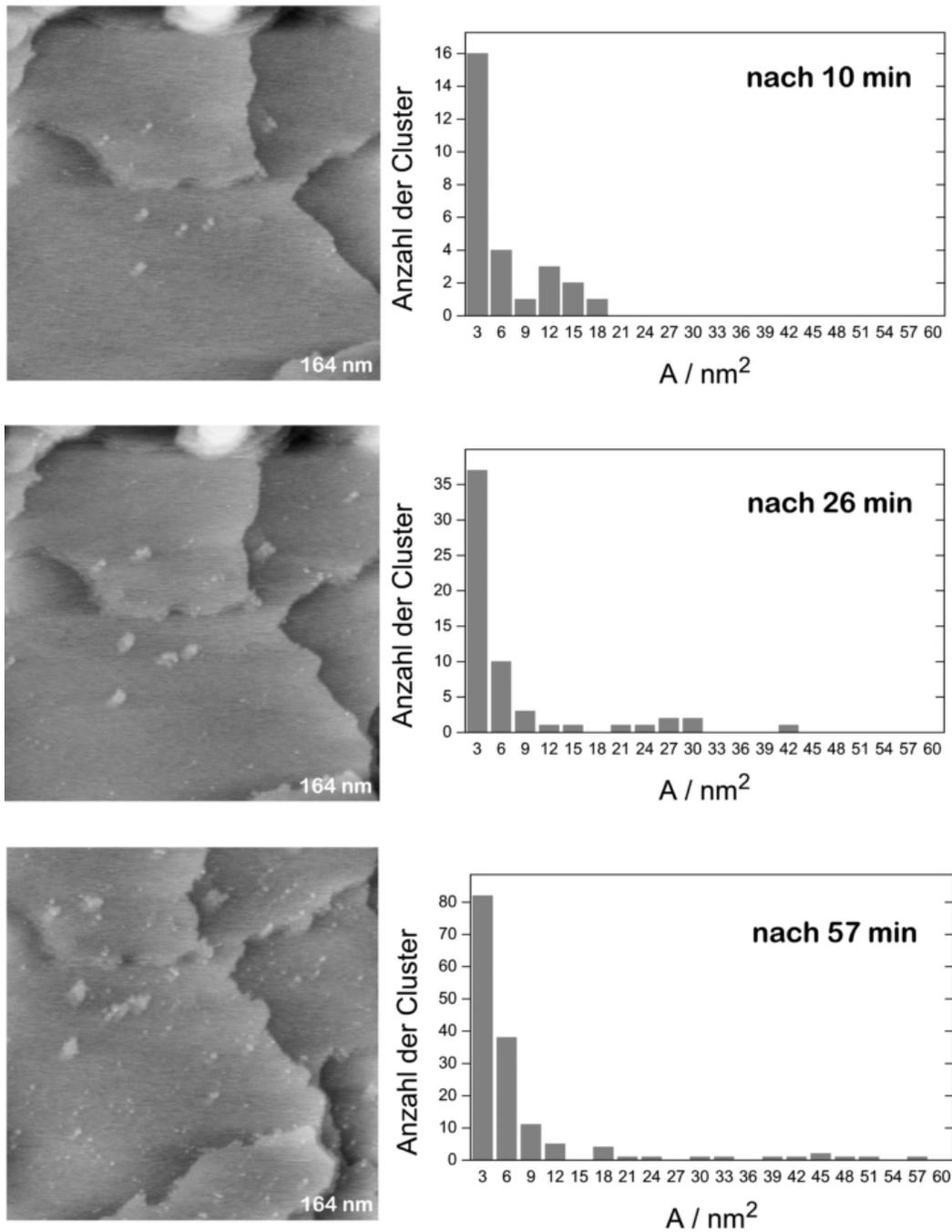


Abbildung 5.7: Größenverteilung von Cobaltclustern als Funktion der Zeit bei einem konstanten Potential von -0.05 V ; E_{tip} : 0.05 V , I_{un} : 3 nA

Die typische Terrassenstruktur der unbedeckten Goldoberfläche ist in Abbildung 5.6a zu sehen. In der Bildmitte befinden sich außerdem zwei kleinere Inseln, die ebenso wie die Terrassen eine Höhe von einer Goldmonoschicht aufweisen. Solche Inseln sind neben den ausgedehnteren Terrassen ein typisches Erscheinungsbild der flammgetemperten Substratoberfläche unter den gegebenen Bedingungen. Wird das Potential auf -0.05 V abgesenkt, kann man die Bildung der ersten Cobaltcluster beobachten (Abbildung 5.6b). Sie haben einen mittleren Durchmesser von 1.4 nm und eine Höhe von $(1.7 \pm 0.1)\text{ \AA}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in wässriger Lösung für die Höhe der ersten Cobaltmonoschicht auf einer Au(111)-Unterlage bestimmten Wert von 1.75 \AA [Cagnon 2000]. Abbildung 5.6c zeigt die Cobaltinseln bei -0.1 V . Bei diesem Potential ist der mittlere Durchmesser $\sim 1.7\text{ nm}$, die Inseln sind weiterhin eine Atomlage hoch. Es fällt außerdem auf, daß sich auch an den Stufenkanten der Goldterrassen sowie an den Rändern der beiden Goldinseln in der Bildmitte Cobalt abgeschieden hat, denn ihre Form hat sich gegenüber der in Abbildung 5.6a deutlich verändert. In Abbildung 5.6d ist die Oberfläche bei einem Potential von -0.15 V zu sehen. Das Cobaltwachstum an den Stufenkanten ist hier noch ausgeprägter. Beim Inselwachstum auf den Terrassen ist klar erkennbar, daß ihre Größenverteilung nun breiter wird, es gibt einige größere Cluster mit einem Durchmesser von bis zu 6 nm , dabei aber weiterhin viele kleinere mit Durchmessern um 2.0 nm . Dabei sind weiterhin nahezu alle Inseln eine Monoschicht hoch, wie ein Querschnitt durch die Topographie des STM-Bildes an der markierten Stelle verdeutlicht: Die Höhe der ausgewählten Insel beträgt $(1.64 \pm 0.1)\text{ \AA}$. Die etwas höhere Goldstufe am rechten Bildrand hat eine Höhe von $(2.2 \pm 0.1)\text{ \AA}$, und damit die Höhe einer Goldmonoschicht. Bis zu einem Potential von -0.15 V findet also ein rein zweidimensionales Wachstum der Cobaltphase statt.

Im Überspannungsbereich sind Keimbildung und Wachstum nicht nur vom angelegten Potential, sondern auch von der Polarisationszeit abhängig. Um die Zeitabhängigkeit des Clusterwachstums zu untersuchen, wurde die Elektrodenoberfläche bei verschiedenen Potentialen zwischen 20 und 60 Minuten lang mit dem STM beobachtet. In Abbildung 5.7 sind Bilder der Elektrodenoberfläche bei -0.05 V über einen Zeitraum von 60 Minuten zusammengestellt. Zu jedem Bild ist zusätzlich ein Histogramm abgebildet, das die Größenverteilung der Cobaltinseln angibt. Wie man deutlich erkennen kann, ist die Größenverteilung der Cluster zunächst relativ schmal, sie wird jedoch mit der Polarisationsdauer immer breiter. Diese Beobachtung ist typisch für die elektrochemische Abscheidung von Metallen bzw. Metallclustern. Während in der Molekularstrahlepitaxie mit längerem Abscheidezeitraum Größenverteilungen abgeschiedener Cluster immer schmäler werden, verhält es sich bei der elektrochemischen Metallabscheidung genau umgekehrt, wie Penner und Mitarbeiter

anhand von Experimenten und Simulationen zur Silberabscheidung auf HOPG („highly oriented pyrolytic graphite“) zeigen konnten [Zoval 1997], [Fransaer 1999].

Auch bei -0.1 V , -0.15 V und -0.2 V wurden Experimente zum Wachstum der Cobaltcluster auf Au(111) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zusammengefaßt. Abbildung 5.8 zeigt die Anzahl der Cobaltcluster auf einer Fläche von $(170 \times 170) \text{ nm}^2$ und den entsprechenden Bedeckungsgrad θ als Funktion der Polarisationszeit. In dem hier untersuchten Potentialbereich gilt in beiden Fällen eine lineare Abhängigkeit, was bei einer diffusionskontrollierten Metallabscheidung zu erwarten ist. In Abbildung 5.9 ist der Gyrationradius der einzelnen Cobaltinseln als Funktion der Polarisationszeit dargestellt. Der Gyrationradius ist für einen Satz von N Punkten, im Falle der hier untersuchten Cobaltcluster also für einen Satz von N Pixeln (vgl. Kapitel 3.6), definiert als

$$R_g^2 = \frac{\sum_i (\mathbf{R}_i - \langle \mathbf{R} \rangle)^2}{N} \quad \text{mit} \quad \langle \mathbf{R} \rangle = \sum_i \frac{\mathbf{R}_i}{N} \quad (5.1)$$

und somit ein Maß für die mittlere Inselgröße. Es ist auffällig, daß für alle hier dargestellten Potentiale die Gyrationradien ungefähr von der gleichen Größenordnung sind. Auch innerhalb jeder Meßreihe bleibt der Mittelwert des Gyrationradius nahezu konstant. Dasselbe gilt jedoch nicht für die Standardabweichung: sie wird mit längeren Polarisationszeiten größer. Dies spiegelt genau die Beobachtung wieder, die schon weiter oben anhand einer einzelnen Meßreihe bei -0.05 V beschrieben wurde (Abbildung 5.7): mit längerer Polarisierung wird die Größenverteilung der Cluster breiter. Eine Ausnahme bildet die Meßreihe bei Potentialen von $-0.15/-0.2 \text{ V}$. Auch hier wird die Größenverteilung mit der Zeit breiter, der mittlere Gyrationradius ist jedoch um etwa 1 nm größer als bei den anderen Messungen. Sie kann jedoch nicht unmittelbar mit den anderen vier Meßreihen verglichen werden, da, wie im nächsten Kapitel dargestellt wird, in diesem Potentialbereich bereits der Übergang zum dreidimensionalen Wachstum einsetzt. Dadurch wird zum einen die Auswertung der STM-Bilder erschwert, denn es handelt sich nun nicht mehr um nahezu einheitlich monoatomar hohe Inseln. Zum anderen ist zu erwarten, daß das dreidimensionale Wachstum einer anderen Kinetik folgt als das zweidimensionale und sich somit auch die mittlere Clustergröße ändert.

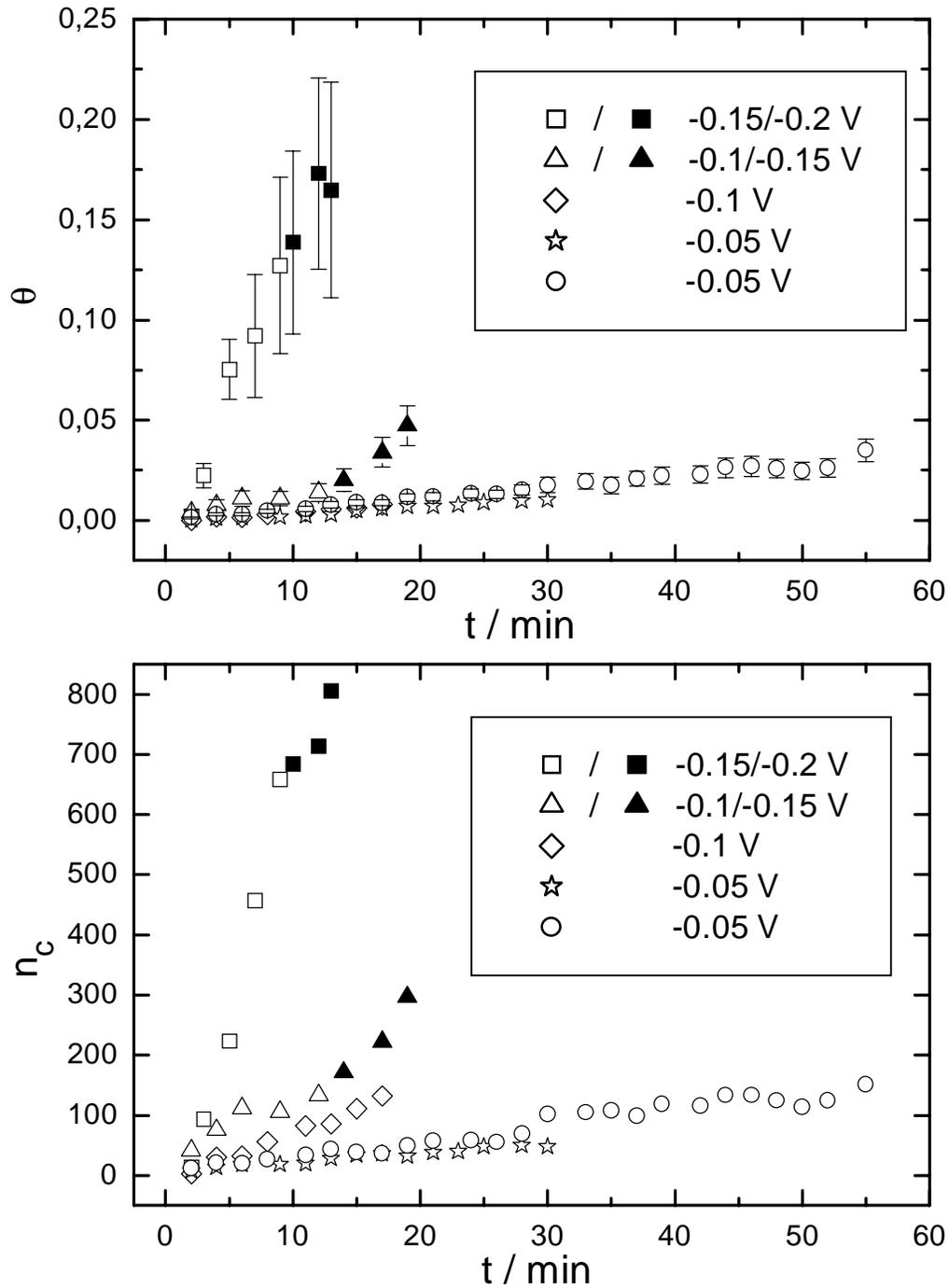


Abbildung 5.8: Bedeckungsgrad θ und Clusterzahl n_c als Funktion der Zeit. Die ausgefüllten Symbole entsprechen Meßpunkten beim jeweils tieferen Potential (vgl. Legende)

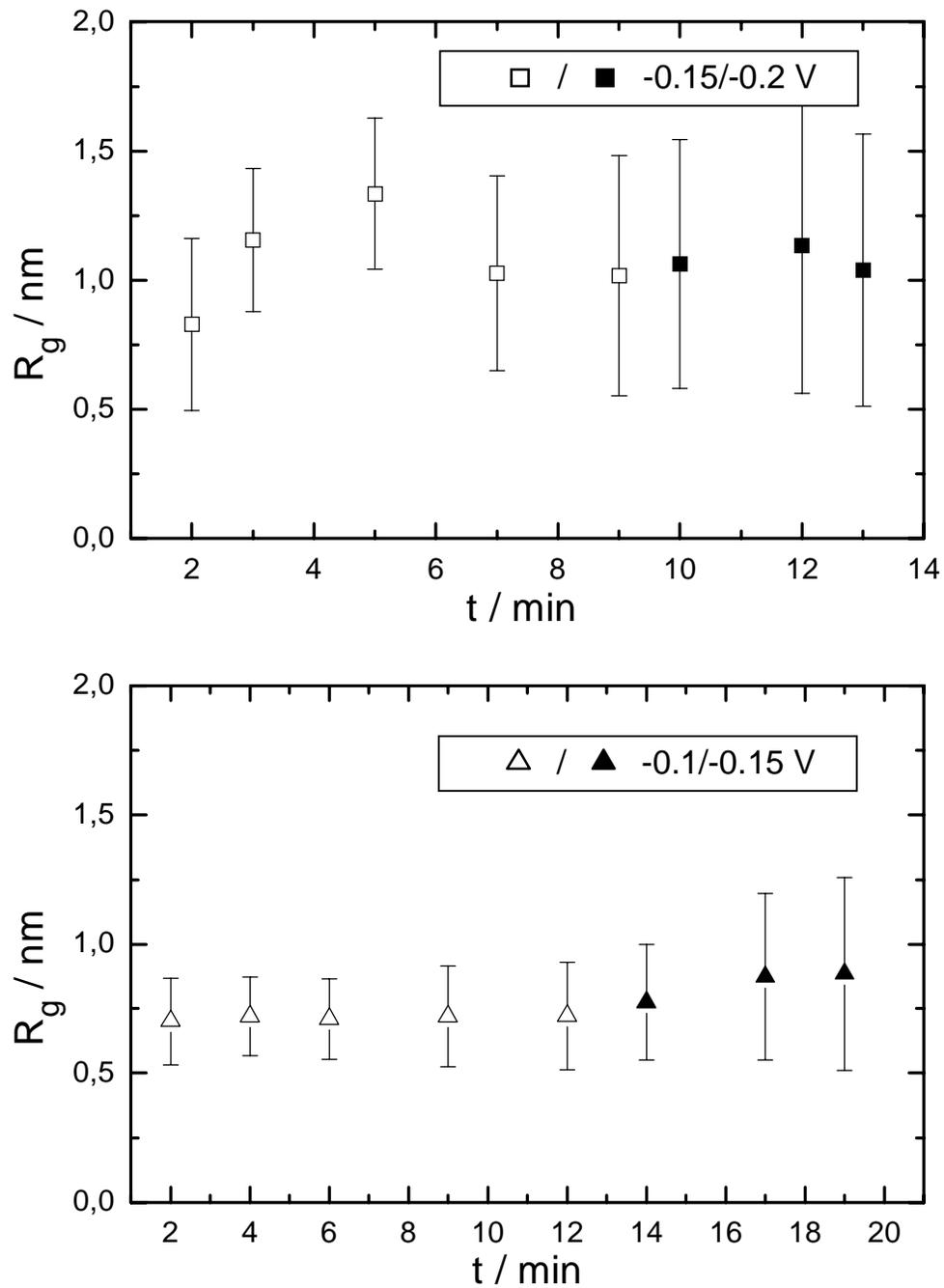


Abbildung 5.9a: Mittlere Gyrationradien der abgeschiedenen Cobaltinseln als Funktion der Zeit bei verschiedenen Potentialen

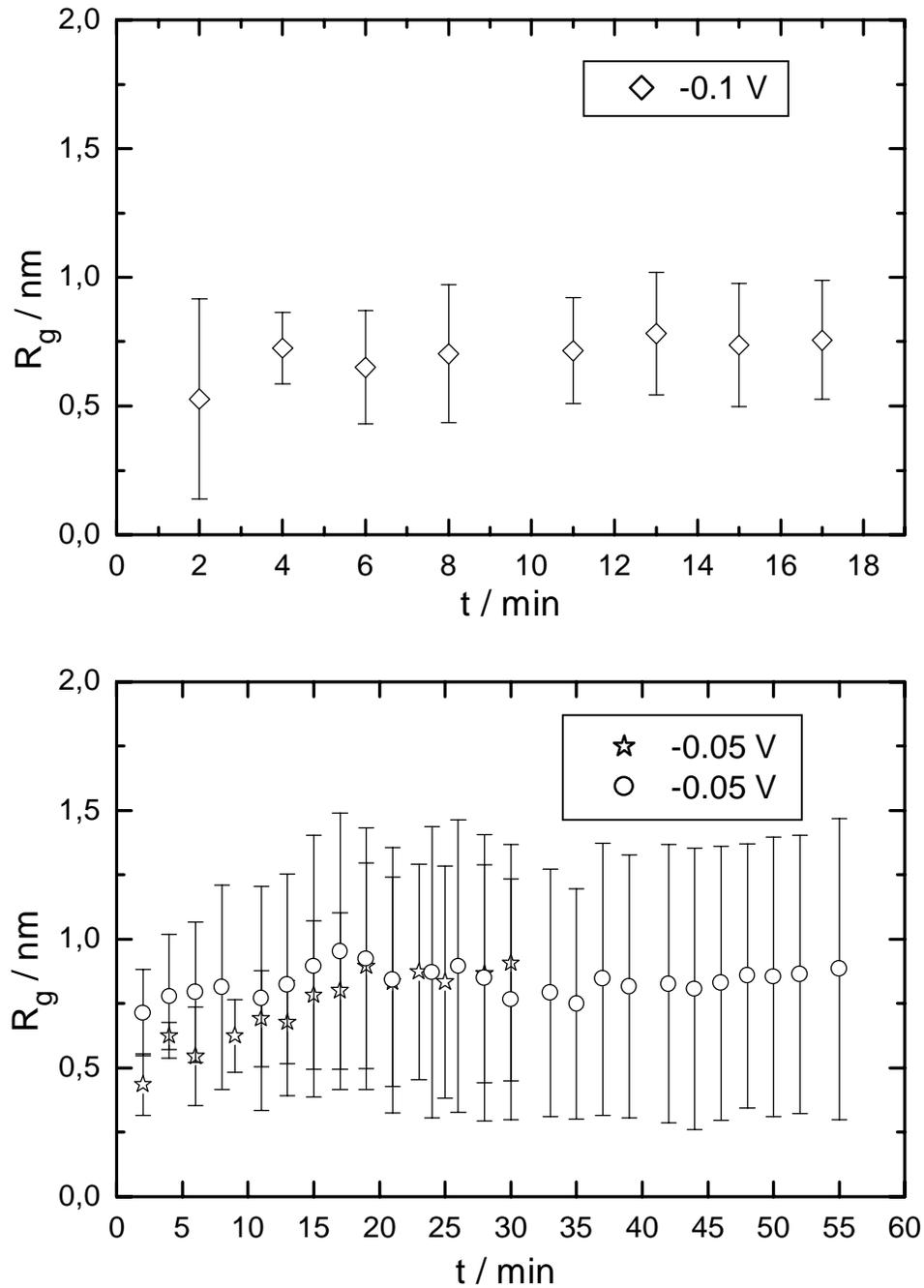


Abbildung 5.9b: Mittlere Gyrationradien als Funktion der Zeit bei verschiedenen Potentialen

5.3 Einsetzen des 3D Cobaltwachstums bei $-0.17 \text{ V} > E > -0.25 \text{ V}$

Etwa bei -0.17 V findet der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum der Cobaltphase statt. In Abbildung 5.10a kann man die Cobaltabscheidung entlang der durch den Pfeil angezeigten Scanrichtung zeitaufgelöst verfolgen: Zunächst werden wieder einzelne Cobaltinseln mit einem mittleren Durchmesser von 3 bis 4 nm gebildet. Diese sind jedoch nicht mehr alle nur eine Monoschicht hoch, wie der zusätzlich abgebildete Querschnitt zeigt. Einige der Cluster haben eine Höhe von $(3.4 \pm 0.14) \text{ \AA}$, das entspricht zwei Cobaltatomlagen. Abbildung 5.10b zeigt dieselbe Stelle nach fünf Minuten Polarisation bei -0.17 V . Es ist eine sehr hohe Dichte von Cobaltinseln vorhanden, so daß sie eine nahezu geschlossene Monoschicht bilden. Diese weist jedoch eine hohe Anzahl an Defekten auf: Zum einen enthält sie größere Lücken von bis zu 15 nm Durchmesser, zum anderen ragen die zwei Atomlagen hohen Cluster über die Monoschicht hinaus.

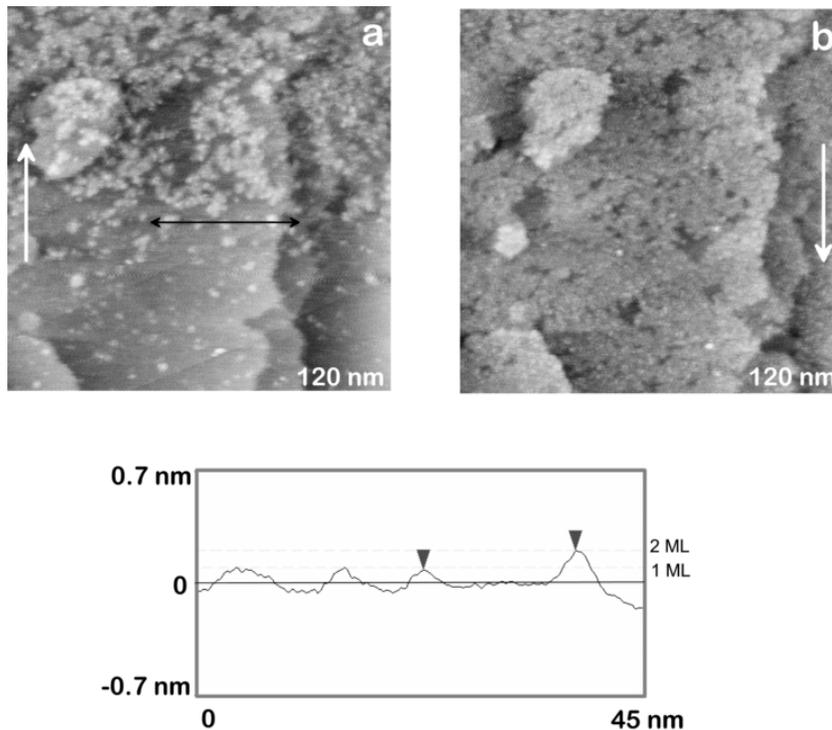


Abbildung 5.10: Einsetzen des dreidimensionalen Wachstums von Cobaltinseln bei $E: -0.17 \text{ V}$, $E_{ip}: -0.05 \text{ V}$, $I_{um}: 3 \text{ nA}$; die weißen Pfeile geben die Richtung an, in der das STM-Bild aufgenommen wurde; der untenstehende Querschnitt entspricht dem Profil der durch eine schwarze Linie markierten Stelle

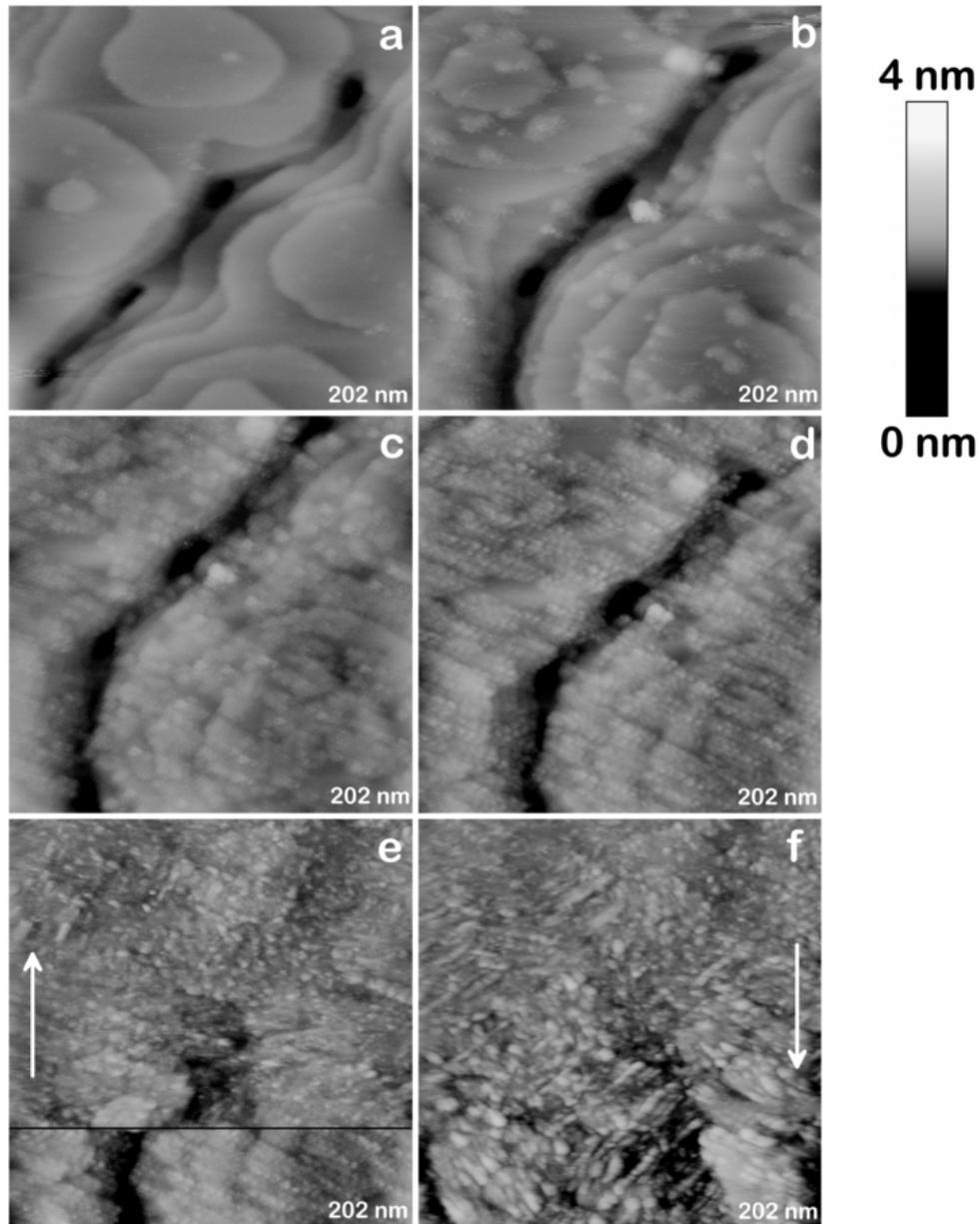


Abbildung 5.11: (a) unbedeckte Goldoberfläche bei $E: 0.5 \text{ V}$, $E_{tip}: 0.4 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (b) zweidimensionales Wachstum bei $E: -0.12 \text{ V}$, $E_{tip}: -0.2 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (c) Übergang zum dreidimensionalen Wachstum bei $E: -0.17 \text{ V}$, $E_{tip}: -0.22 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (d) Bildung einer weiteren „Clusterschicht“ bei $E: -0.2 \text{ V}$; $E_{tip}: -0.25 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (e) schnelles Wachstum der Volumenphase nach dem Umschalten von 0.2 V auf -0.22 V , $E_{tip}: -0.3 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (f) Bildung größerer Strukturen bei $E: -0.25 \text{ V}$, $E_{tip}: -0.3 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$

Abbildung 5.11 zeigt eine Sequenz von STM-Bildern, die das Wachstum der Volumenphase in Abhängigkeit vom Potential darstellen. Ähnlich wie bei dem Experiment in Abbildung 5.5 wurde hier das Potential der Arbeitselektrode in Schritten von je 0.02 V abgesenkt und auf jeder Potentialstufe einige Minuten lang verweilt. In Abbildung 5.11a und b sind zur besseren Orientierung zunächst noch einmal die unbedeckte Goldoberfläche bei 0.5 V und das schon bekannte Inselwachstum bei -0.12 V dargestellt. In Abbildung 5.11c sieht man die Elektrodenoberfläche bei -0.17 V, wo der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum stattfindet. In der ersten Cobalt-Schicht haben sich aus den kleinen Clustern größere zusammenhängende Inseln gebildet, die jedoch nicht zu einer kompakten Schicht zusammenwachsen. Auf dieser ersten „Monoschicht“ beginnen sich weitere Cluster abzuschneiden, deren Anzahl stark zunimmt, wenn das Potential weiter auf -0.2 V abgesenkt wird (Abbildung 5.11d). Die Verwendung des Begriffes „Monoschicht“ ist in diesem Zusammenhang eigentlich nicht korrekt, er bezeichnet in der Regel eine geschlossene, zweidimensionale Schicht von Metallatomen, die in einer dichtesten Packung orientiert sind. Im Zusammenhang mit der Cobaltabscheidung soll hier damit ausgedrückt werden, daß die Volumenphasenbildung in ihren ersten Stadien tatsächlich Schicht für Schicht erfolgt, allerdings in Form von mono- oder diatomar hohen Inseln, die nicht lateral zusammenwachsen. Das STM-Bild in Abbildung 5.11e wurde von unten beginnend aufgenommen, im unteren Viertel betrug das angelegte Potential noch -0.2 V. Dies ist auch an der Struktur der Oberfläche in diesem Bereich zu sehen, die noch genau der von Abbildung 5.11d entspricht. Erst an der markierten Stelle wurde das Potential auf -0.22 V abgesenkt. Sofort ist das Einsetzen der Volumenphasenabscheidung zu beobachten. Es bilden sich kleine Cobaltcluster von 4 bis 5 nm Durchmesser, deren Anzahl schnell zunimmt, während sich ihre Größe kaum verändert. In der oberen Bildhälfte ist der mehrere Goldmonolagen tiefe Graben, der auf den Abbildungen a bis d in der Bilddiagonale zu sehen ist, bereits mit Clustern aufgefüllt. Innerhalb weniger Minuten ist also bereits ein relativ dicker Film entstanden. Interessant ist, daß sich bis zu diesem Potential der mittlere Clusterdurchmesser nur wenig geändert hat. Erst wenn das Potential auf -0.25 V abgesenkt wird (Abbildung 5.11f), ist eine Änderung des Abscheidemechanismus vom „schichtweisen“ Wachstum kleiner Cobaltcluster zur Bildung größerer Strukturen zu erkennen.

5.4 Die Bildung einer Cobalt-Gold-Oberflächenlegierung

Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Nickelabscheidung auf Gold (vgl. Kapitel 4), ist bei der Abscheidung von Cobalt ein starker Hang zur Bildung einer

Oberflächenlegierung mit dem Goldsubstrat festzustellen. Dies manifestiert sich in einer deutlichen Veränderung der Goldoberfläche nach dem Auflösen von abgeschiedenem Cobalt, wie sie in Abbildung 5.12 zu sehen ist. Abbildung 5.12a zeigt das Goldsubstrat bei einem Potential von 0.5 V unmittelbar nach dem Auflösen der in Abbildung 5.6d gezeigten Cobaltinseln. Vergleicht man die beiden Bilder, fällt als erstes auf, daß die oberste Goldschicht eine große Zahl von „Löchern“ aufweist, deren Durchmesser zwischen 1.5 und 3.5 nm variiert. Ihre Tiefe beträgt $(2.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$, das entspricht einer Goldmonoschicht.

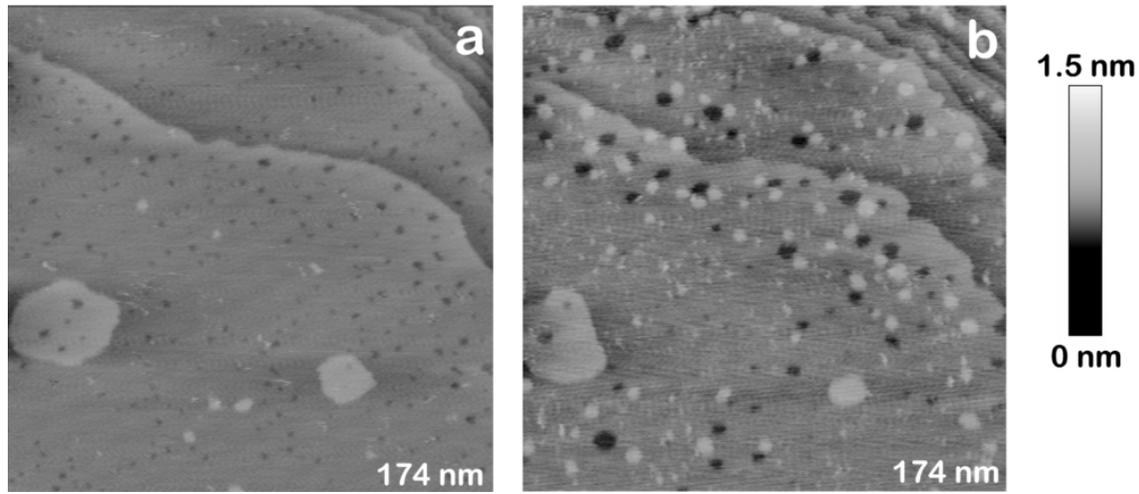


Abbildung 5.12: Goldoberfläche bei $E: 0.5 \text{ V}$, $E_{tip}: 0.2 \text{ V}$, $I_{tun}: 3 \text{ nA}$; (a) nach dem Auflösen zuvor abgeschiedener Cobaltinseln; (b) nach dem Auflösen eines Cobalt-Aluminium-Legierungsfilms

Es ist ein bekanntes und in den letzten Jahren intensiv untersuchtes Phänomen, daß es zwischen einem metallischen Substrat und einem davon verschiedenen Admetall zur Bildung einer Oberflächenlegierung kommen kann, auch wenn ihr Volumenphasendiagramm bei Zimmertemperatur eine Mischungslücke aufweist [Bardi 1994]. Die Ursache hierfür ist in den besonderen Eigenschaften zu suchen, die die Substratoberfläche im Vergleich zur Volumenphase besitzt. Eine wichtige Rolle spielen dabei zum Beispiel die Spannungseffekte in der obersten Monoschicht [Tersoff 1995] oder das Verhältnis der Oberflächenspannungen von Admetall und Substrat [Röder 1993]. Für die Bildung einer Oberflächenlegierung sind unterschiedliche Mechanismen denkbar. Häufig wird beobachtet, daß sie an den Stufenkanten des Substrats beginnt.

Dabei findet ein horizontaler Platzwechsel zwischen an den Stufen abgeschiedenen Fremdatomen und Goldatomen der oberen Terrasse statt [Budevski 1996]. Daneben kann aber auch auf den Terrassenflächen ein Austausch zwischen Substrat- und Fremdatomen erfolgen [Padovani 1999]. Beide Mechanismen scheinen bei der Oberflächenlegierungsbildung zwischen Cobalt und Gold, wie sie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnte, eine Rolle zu spielen: Zum einen bleiben nach der Cobaltoxidation in der obersten Substratschicht Löcher zurück, die auf die Inkorporation von Cobaltclustern in die Goldoberfläche hindeuten. Zusätzlich sind auch vereinzelte Inseln zu finden, die eine Höhe von ~ 2.2 Å aufweisen. Es handelt sich dabei um Goldinseln, die von den bei der Legierungsbildung verdrängten Substratatomten gebildet wurden (vgl. Abbildung 6.1). Zum anderen beobachtet man gleichzeitig eine leichte Deformierung der Substratstufenkanten. Eine ausführlichere Diskussion der Legierungsbildung zwischen abgeschiedenem Cobalt und dem darunterliegenden Goldsubstrat erfolgt in Kapitel 6.1.

Abbildung 5.12b zeigt die Goldoberfläche unmittelbar nach der Auflösung einer bei -0.3 V abgeschiedenen Phase. Obwohl die nach der Auflösung zurückbleibenden Defekte weiterhin auf die erste Substratmonoschicht beschränkt bleiben, weist das Substrat erheblich größere Löcher und wesentlich mehr Goldinseln auf. Auch der Verlauf der Terrassenstufen ist erheblich stärker verändert als in Abbildung 5.12a. Dies kann auf die unterschiedliche Beschaffenheit der zuvor abgeschiedenen und wieder aufgelösten Phasen zurückgeführt werden. Das Substrat in Abbildung 5.12a war bei einem Potential von -0.15 V noch nicht von einer kompletten Cobalt-Monoschicht sondern nur von einzelnen Inseln bedeckt, während sich bei -0.3 V bereits ein kompakter Film gebildet hatte. Darüber hinaus setzt bei diesem Potential bereits die gleichzeitige Abscheidung von Aluminium ein, das sich an der Oberflächenlegierungsbildung beteiligen kann. Dies ist umso wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, daß es bei der Abscheidung von reinem Aluminium aus der hier verwendeten Salzsäure auf Au(111) bereits im Unterpotentialbereich eine starke Tendenz zur Bildung einer Oberflächenlegierung gibt [Zell 1999].

5.5 Die gleichzeitige Abscheidung von Co und Al bei $E < -0.25$ V

Wie dem Zyklovoltammogramm (Abbildung 5.1) zu entnehmen ist, setzt bei Potentialen unterhalb von -0.25 V die Aluminium-Codeposition ein. Dies macht sich auch im STM-Bild deutlich bemerkbar. Abbildung 5.13 ist die Fortsetzung der Serie

von Abbildung 5.11. Während der Aufnahme des Bildes von unten nach oben wurde etwa in der Bildmitte das Potential von -0.25 auf -0.3 V abgesenkt. Ebenso wie in diesem Abschnitt des Zyklovoltammogramms der Reduktionsstrom signifikant ansteigt, erfolgt ein abrupter Übergang von immer noch relativ kleinen Cobaltclustern mit einem Durchmesser von ~ 6 nm zur Bildung massiver Körner von etwa 14 nm Höhe und einer Ausdehnung von bis zu 30 nm.

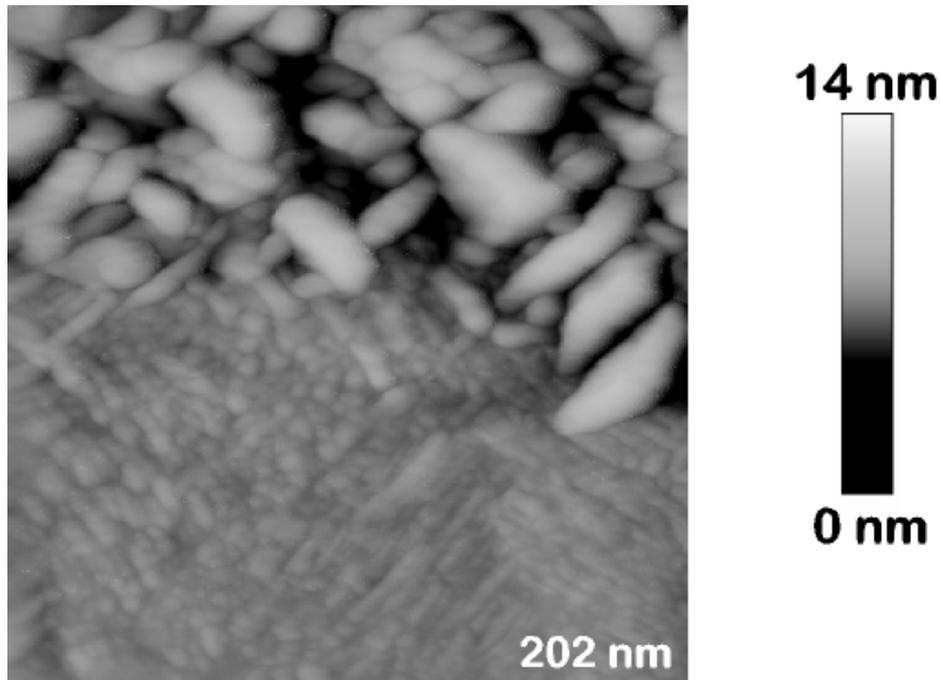


Abbildung 5.13: Wachstum der Cobalt-Aluminium-Legierung beim Umschalten des Potentials von -0.25 V auf -0.3 V, E_{tip} : -0.2 V, I_{tun} : 3 nA; das STM-Bild wurde von unten nach oben aufgenommen, beim Erreichen der Bildmitte wurde das Potential abgesenkt

Auch bei der Co- und $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ -Abscheidung aus der hier untersuchten Schmelze auf Au(111) wurden STS-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.14 zeigt zwei exemplarische I-U-Kurven bei unterschiedlichen Potentialen und damit bei unterschiedlicher Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung. Die Stellen, an denen jeweils Tunnelspektren gemessen wurden, sind wieder durch ein Kreuz markiert. In Abbildung 5.14a ist die Elektrodenoberfläche mit zugehöriger I-U-Kurve bei einem Potential von -0.43 V zu sehen. In diesem Potentialbereich findet bereits die

gleichzeitige Abscheidung von Cobalt und Aluminium statt, allerdings noch oberhalb des Aluminium-Gleichgewichtspotentials. Die Oberflächenbeschaffenheit ist ähnlich wie in Abbildung 5.13 beim Einsetzen der Legierungsabscheidung, man findet relativ große Cluster. Abbildung 5.14b zeigt dagegen bei -0.7 V ein ganz anderes Bild. In diesem Bereich liegt formal das Gleichgewichtspotential von Aluminium. Ähnlich wie bei der Abscheidung von $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ ist die Bildung von deutlich kleineren Clustern auf der bis dahin gebildeten $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ -Phase zu beobachten. Auch der Verlauf der I-U-Kurven ähnelt dem bei der Ni und $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Abscheidung: Der Tunnelstrom hängt deutlich nichtlinear von der angelegten Tunnelspannung ab, außerdem ändert sich die Krümmung der Meßkurven in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der abgeschiedenen Cobalt-Aluminium-Legierung signifikant. Paßt man Gleichung (2.8), wie in Kapitel 4.5 beschrieben, den gemessenen Tunnelspektren an, erhält man für die I-U-Kurve in Abbildung 5.14a eine effektive Tunnelbarriere von 0.7 eV und 0.4 eV für Abbildung 5.14b.

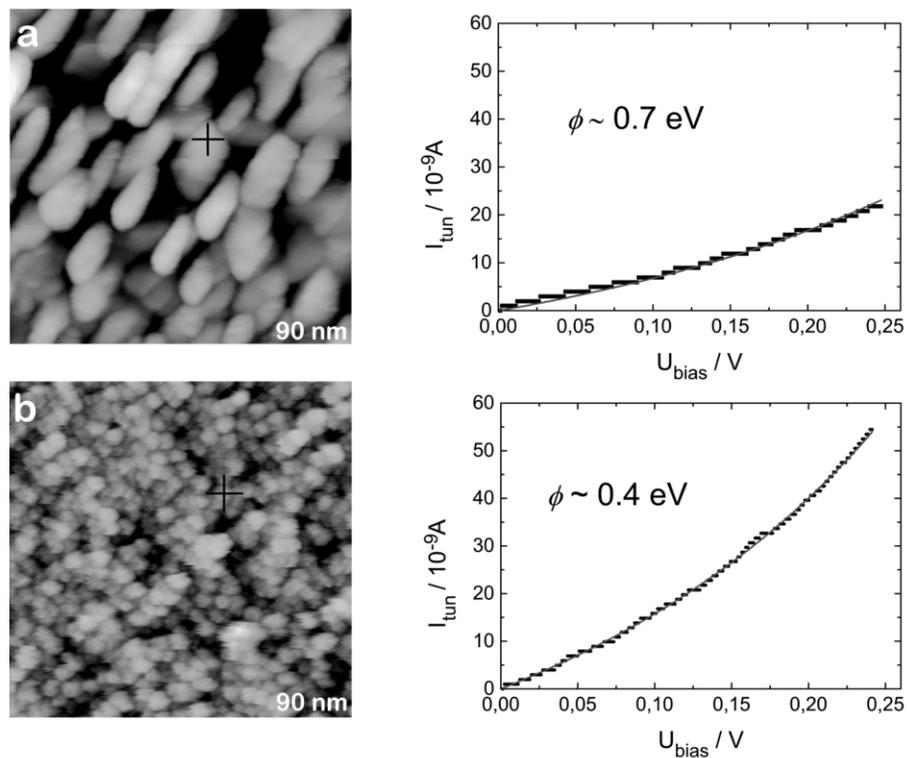


Abbildung 5.14: Experimentell ermittelte I-U-Kurven (Punkte) und Fitkurven (durchgezogene Linien) bei -0.43 (a) und -0.7 V (b)

Es wurden mehrere Meßreihen von potentialabhängigen Tunnelspektren an unterschiedlichen Proben durchgeführt. Sie sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler repräsentieren die Streuung der aus mehreren I-U-Kurven bestimmten effektiven Tunnelbarrieren.

E/V	ϕ_{MX}/eV Meßreihe 1	ϕ_{MX}/eV Meßreihe 2	ϕ_{MX}/eV Meßreihe 3	ϕ_{MX}/eV Meßreihe 4	ϕ_{MX}/eV Meßreihe 5	ϕ_{vac}/eV [CRC]
0.6	-	-	0.92 ± 0.12	1.02 ± 0.12	1.01 ± 0.02	5.1 (Au)
0.5	0.91 ± 0.06	-	-	-	-	
0	0.96 ± 0.25	1.23 ± 0.19	0.95 ± 0.12	0.96 ± 0.09	-	
-0.1	0.90 ± 0.16	0.91 ± 0.21	0.98 ± 0.11	0.99 ± 0.05	0.99 ± 0.09	5.0 (Co)
-0.2	-	-	0.98 ± 0.11	0.88 ± 0.17	0.97 ± 0.12	
-0.3	-	-	-	0.79 ± 0.15	0.76 ± 0.14	
-0.4	-	-	0.71 ± 0.11	0.68 ± 0.07	0.75 ± 0.13	
-0.45	-	-	0.60 ± 0.18	-	-	
-0.6	-	0.62 ± 0.14	0.42 ± 0.05	-	0.42 ± 0.19	
-0.7	-	-	-	0.41 ± 0.11	-	4.28 (Al)

Tabelle 5.1: Effektive Tunnelbarrieren ϕ an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bei verschiedenen Abscheidopotentialen E ; zum Vergleich sind die Vakuum-Austrittsarbeiten angegeben [CRC 1991]

Strenggenommen lassen sich diese Meßreihen untereinander nur qualitativ vergleichen, da jedesmal eine andere STM-Spitze verwendet wurde und schon geringfügige Änderungen in der Probe, zum Beispiel eine etwas unterschiedliche Konzentration an Verunreinigungen in der Schmelze oder eine leicht variierende Oberflächentopographie des Substrats Auswirkungen auf die I-U-Kurven haben sollte. Es ist daher bemerkenswert, daß trotzdem innerhalb der Fehlerschranken vergleichbare Werte für ϕ_{MX} in allen fünf Meßreihen gefunden werden.

6 Diskussion

6.1 Unterpotentialabscheidung und Oberflächenlegierung

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen auf Fremdsubstraten werden häufig bereits im Unterpotentialbereich, das heißt bei Potentialen oberhalb des Nernstpotentials, verschiedene Prozesse beobachtet. Dazu gehören zum Beispiel die Adsorption einer zweidimensionalen Metallphase oder die Bildung einer Oberflächenlegierung. Diese Phänomene werden durch die Wechselwirkungen zwischen dem abzuschcheidenden Metall und dem Substrat hervorgerufen und sind häufig der einleitende Schritt der Elektrokristallisation [Budevski 1996].

Entsprechende Prozesse treten auch bei der elektrochemischen Nickel- und Cobaltabscheidung auf Au(111) aus einer $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschmelze auf. In Kapitel 4 wurde berichtet, daß im System $\text{Ni}^{2+}/\text{Au}(111)$ die Unterpotentialabscheidung einer Metallmonoschicht stattfindet. Die Bildung einer Oberflächenlegierung wird in diesem System nicht beobachtet. Die Cobaltabscheidung beginnt ebenfalls schon oberhalb des Nernstpotentials, die dabei entstehenden Cobaltatome bilden jedoch im Unterschied zur Nickelabscheidung keine geschlossene Monoschicht. Stattdessen entsteht eine

Cobalt/Gold-Oberflächenlegierung, die auf die oberste Substratschicht beschränkt bleibt (vgl. Kapitel 5.4).

Diese Ergebnisse sind zunächst überraschend: Man erwartet weder eine Unterpotentialabscheidung von Nickel auf Au(111) noch die Bildung einer Oberflächenlegierung zwischen Cobalt und Gold, die in ihren Volumenphasen nicht mischbar sind. Darüber hinaus stellt sich die Frage, warum beide Systeme ein so unterschiedliches Verhalten zeigen, da Nickel und Cobalt nahezu gleiche Abstände nächster Nachbarn im Metallgitter besitzen und sich chemisch sehr ähnlich sind. Im folgenden werden zunächst die gängigen Konzepte zur Unterpotentialabscheidung von Metalladsorbatschichten auf Fremdsubstraten und zur Bildung von Oberflächenlegierungen dargestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden jeweils im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Nickel- und Cobaltabscheidung im UHV und im wässrigen Medium diskutiert.

• **Unterpotentialabscheidung**

Die Unterpotentialabscheidung („underpotential deposition“, UPD) von Metallen wird dadurch verursacht, daß die Bindungsenergie von Metallatomen auf einem Fremdsubstrat stärker ist als auf einem Substrat desselben Metalls [Budevski 1996]. Die im Unterpotentialbereich gebildeten zweidimensionalen Metallphasen sind nicht notwendigerweise reine Monoschichten. Die Dicke einer UPD-Schicht ist eine Funktion der Bindungsenergie zwischen Metall und Substrat, der lateralen Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Metallatomen und der Unterpotentialverschiebung ΔE . Gerischer, Kolb und Przasnyski korrelierten ΔE mit der Differenz der Vakuum-Elektronenaustrittsarbeiten der Volumenphasen von Metall und Substrat [Gerischer 1974], [Kolb 1974]. Die von ihnen gefundene Beziehung

$$e\Delta E = 0.5 (\phi_S - \phi_{Me}) \quad (6.1)$$

gilt als allgemeine Faustregel zur Bestimmung der Unterpotentialverschiebung und hat sich für viele Systeme als korrekt erwiesen [Kolb 1978]. Abweichungen von Gleichung (6.1) ergeben sich jedoch, wenn durch Überlappung von d-Orbitalen eine starke kovalente Bindung ausgebildet wird: beispielsweise wurden für Elemente der 6. Periode wesentlich höhere, mit der Anzahl der ungepaarten d-Elektronen korrelierende, Adsorptionsenergien gefunden als nach der Kolb-Gerischer-Regel erwartet [Plummer 1968]. Auch für einkristalline Oberflächen ist Gleichung (6.1) nicht mehr streng gültig

[Schultze 1977]. Trotz aller Einschränkungen wird diese Beziehung häufig zur Abschätzung der Unterpotentialverschiebung verwendet. Für die Abscheidung von Nickel auf Gold erwartet man demnach mit einer Elektronenaustrittsarbeit von 5.15 eV für Nickel und 5.1 eV für Gold [CRC 1991] keine UPD, unabhängig vom verwendeten Elektrolyten und von der Struktur der Oberfläche.

In einer Reihe von Experimenten hat sich jedoch gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Elektrolyten und dem Auftreten einer Unterpotentialabscheidung existiert [Bubendorff 1997]. Aus halogenid- und sulfathaltiger Lösung [Bubendorff 1997] sowie in einem wäßrigen Watts-Elektrolyten [Möller 1997] (eine mit HCl und H_3BO_3 angesäuerte Lösung von NiSO_4) wird Nickel auf Gold erwartungsgemäß ausschließlich im Überspannungsbereich abgeschieden. Dagegen wurde sowohl in thiocyanathaltiger [Tadjeddine 1993] als auch in sulfamathaltiger (H_2NSO_3^-) Lösung [Bubendorff 1997] die Adsorption einer Nickelmonoschicht im Unterpotentialbereich gefunden. Bubendorff und Mitarbeiter schlossen aus *in situ* STM-Experimenten, daß die Sulfamatationen an der Goldoberfläche spezifisch adsorbiert werden. Nickelionen aus der Lösung werden von dieser Anionenschicht komplexiert und auf diese Weise bei höheren Potentialen abgeschieden [Bubendorff 1997]. Auch im Fall der Cobaltabscheidung wurde ein solcher Einfluß durch die in der Lösung anwesenden Anionen beobachtet: In Lösungen, die Chlorid- [Cagnon 2000] oder Sulfatanionen [Hofman 1998], [Schindler 2000] enthalten, tritt keine Unterpotentialabscheidung auf. Dagegen induziert eine Adsorbatschicht von Thiocyanationen an der Oberfläche ähnlich wie im Fall von Nickel die Cobaltabscheidung im Unterpotentialbereich [Cagnon 2000].

Neben dem Elektrolyten hat auch die Struktur des Goldsubstrats einen Einfluß auf das Abscheidepotential. Au(111) weist im wäßrigen Elektrolyten unterhalb von 0.3 V vs. Ag/AgCl, die typische „Fischgräten“-Rekonstruktion auf [Kolb 1995]. Damit läßt sich die elektrochemische Nickelabscheidung, die im Potentialbereich von $E < -0.6$ V vs. Ag/AgCl stattfindet [Möller 1996a], nicht auf einer relaxierten hexagonalen Goldoberfläche beobachten. Die Rekonstruktion eines Au(100)-Substrats kann jedoch durch Erhöhung des Potentials über einen kritischen Wert aufgehoben werden. Im Gegensatz zur Au(111)-Oberfläche ist die erneute Bildung der Rekonstruktion beim Absenken des Potentials kinetisch gehemmt, so daß es möglich ist, die Nickelabscheidung auch auf einer unrekonstruierten Oberfläche zu untersuchen [Möller 1999]. Auf dem relaxierten (1×1)-Gitter sind die Nickelatome fester gebunden als auf den rekonstruierten Au(100)- oder Au(111)-Oberflächen. Dies äußert sich in einer

erheblich geringeren Überspannung für die Nickelabscheidung auf Au(100)-(1×1) [Möller 1999].

In Salzschnmelzenelektrolyten ist gegenüber dem wäßrigen Medium eine Änderung der Elektronenaustrittsarbeiten und der Adsorptionseenthalpie an der Elektrodenoberfläche zu erwarten. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die Nickelionen in der Volumenphase anders komplexiert sind als im Wasser [Laher 1982], [Hussey 1994], [Dent 1990]. Dies führt zu einem Nukleationsverhalten, das von dem in wäßriger Lösung abweicht. Bereits in einer früheren Arbeit zur Nickelabscheidung auf einer polykristallinen Goldelektrode aus einer $\text{AlCl}_3/1$ -Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid Salzschnmelze wurde das Auftreten einer Unterpotentialabscheidung berichtet [Pitner 1994]. Die dabei geflossene Ladungsmenge und die Struktur der adsorbierten Schicht wurden in der entsprechenden Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurde eine Adsorption von Nickel oberhalb des Nernstpotentials beobachtet (vgl. Kapitel 4.2). Bei 0.1 V vs. Ni/Ni(II) bildet sich eine Monoschicht, die ein Moiré-Muster mit einem Abstand nächster Nachbarn von $(23 \pm 1) \text{ \AA}$ und einer Modulationsamplitude von 0.5 bis 0.6 \AA aufweist (Abbildung 4.2). Diese Abstände stimmen genau mit denen überein, die für die erste geschlossene Nickelmonoschicht auf Au(111) im wäßrigen Medium berichtet werden [Möller 1997]. Die zugehörige geflossene Ladung beträgt $530 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was der Bildung von 0.9 Ni-Monolagen entspricht. Wie man dem entsprechenden Zyklovoltammogramm (Abbildung 4.1) entnehmen kann, lösen sich die im Unterpotentialbereich gebildete Monoschicht (Peak C) und die bei Überspannungen zwischen 0 und -0.2 V abgeschiedene Nickel-Volumenphase (Prozeß D) beim gleichen Potential von 0.35 V (Peak C') auf. All dies sind starke Hinweise darauf, daß es sich bei der beobachteten UPD-Schicht nicht etwa um spezifisch adsorbierte Anionen, sondern tatsächlich um eine geschlossene, oberhalb des Nernst-Potentials abgeschiedene Nickelschicht handelt. Welcher Mechanismus diesem Prozeß zugrunde liegt und welche Rolle dabei die Anionen in der Salzschnmelze spielen, kann mit der in dieser Arbeit erreichten Auflösung der STM-Bilder nicht entschieden werden.

- **Oberflächenlegierung**

Im Gegensatz zu den STM-Experimenten zur Nickelabscheidung wurde bei der Cobaltabscheidung aus der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze auf Au(111) keine Monoschichtbildung im Unterpotentialbereich beobachtet. Das Redoxpaar C/C' im Zyklovoltammogramm (Abbildung 5.1), das oberhalb des Gleichgewichtspotentials von Co/Co(II) auftritt, wurde in Kapitel 5.1 der Bildung einer Oberflächenlegierung

zugeordnet. Diese Interpretation stützt sich zunächst auf die STM-Bilder, die nach dem Auflösen einer zuvor abgeschiedenen Cobaltphase die Bildung von Löchern in der obersten Substratschicht zeigen. Zusätzliche Informationen erhält man aus den elektrochemischen Messungen: Der Desorptionsprozeß C' findet bei deutlich höherem Potential statt als die Auflösung von auf den Terrassen abgeschiedenen Cobaltclustern (vgl. Abbildung 5.3). Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Auftreten einer Oberflächenlegierung, da Metallatome, die in eine solche Legierung eingebettet sind, sich entsprechend bei höheren Potentialen auflösen als solche, die sich auf den Substratterrassen befinden [Bort 1982]. Während die bei einer Unterpotentialabscheidung ohne Legierungsbildung geflossene Ladung unabhängig von der Polarisationszeit ist, erwartet man beim Auftreten einer Oberflächenlegierung einen Anstieg des entsprechenden Ladungsumsatzes mit der Polarisationszeit [Bort 1983]. Dies trifft auf den Auflöseprozeß C' zu, wie die anodischen Desorptionsspektren in Abbildung 5.2 zeigen. STM- und elektrochemische Messungen weisen somit übereinstimmend auf die Bildung einer Cobalt-Gold-Oberflächenlegierung hin.

Im Fall einer Mischbarkeit von Substrat und Admetall erfolgt die Diffusion abgeschiedener Fremdatome bis in tiefere Substratschichten hinein und führt zur Bildung einer dreidimensionalen Legierungsphase, wie beispielsweise bei der Abscheidung von Cd auf Silber [Schwitzgebel 1975]. Für große Zeiten läßt sich aus der Lösung eines Festkörperdiffusionsansatzes die Zeitabhängigkeit der umgesetzten Ladung bestimmen. Diese ist proportional zur Quadratwurzel der Polarisationszeit [Budevski 1996]. Cobalt ist jedoch, ebenso wie alle anderen 3d-Metalle, bei Zimmertemperatur nicht mit Gold mischbar. Die Legierungsbildung bleibt daher auf die oberste Substratschicht beschränkt. Ein Diffusionsmodell kann in diesem Fall nicht angewendet werden, stattdessen könnte ein Ansatz, der auf dem Platztausch zwischen Metallatomen und Atomen der oberen Substratschichten beruht, eine realistischere Beschreibung liefern. Bisher gibt es jedoch weder allgemeingültige Modelle für einen solchen Mechanismus noch systematische experimentelle Untersuchungen zweidimensionaler Oberflächenlegierungen in elektrochemischen Systemen [Budevski 1996].

Dagegen existieren eine Reihe von Arbeiten zur Legierungsbildung an der Grenzfläche zwischen zwei in ihren Volumenphasen nicht mischbaren Metallen im Ultrahochvakuum. Häufig wird das Wachstum eines Metallfilms auf einem Fremdsubstrat im Zusammenhang mit Grenzflächen- und Oberflächenenergien diskutiert. Wird ein Metall M auf einem Substrat S abgeschieden, wird das Wachstums- und Legierungsverhalten des Systems nach der Beziehung

$$\Delta\gamma = \gamma_M + \gamma_{M/S} - \gamma_S \quad (6.2)$$

durch die entsprechenden Oberflächenspannungen γ_S und γ_M sowie durch die Grenzflächenspannung $\gamma_{M/S}$ bestimmt [Röder 1993]. Ist $\Delta\gamma = 0$ tritt ein schichtweises Wachstum auf, für $\Delta\gamma > 0$ findet dagegen ein Wachstum dreidimensionaler Cluster statt. Bei einer negativen Grenzflächenspannung $\gamma_{M/S}$ kann das System seine freie Grenzflächenenergie durch die Vergrößerung der Admetall/Substrat-Grenzfläche absenken. Dies erfolgt durch die Einbettung des Admetalls in die oberste Substratschicht, also durch die Bildung einer Oberflächenlegierung [Röder 1993]. Obwohl die Anwendung dieses makroskopischen Konzepts auf atomarer Skala problematisch ist, lassen sich mit diesem Ansatz in vielen Fällen Wachstumsmorphologien und Legierungsbildung korrekt vorhersagen [Tersoff 1995].

Bei einer Betrachtung der Oberflächenlegierungsbildung auf atomarer Ebene kommt der durch einen kristallographischen Misfit zwischen Adatomen und Substrat induzierten mechanischen Spannungsenergie eine wichtige Bedeutung zu [Tersoff 1995]. Durch Platztausch zwischen abgeschiedenen Metallatomen und Atomen des Substrats kann es zur Absenkung dieser Verspannungsenergie an der Grenzfläche kommen. Ein durch einen solchen Platztausch in die oberste Substratschicht gelangtes Metallatom hat dort eine geringere Spannungsenergie als in der Substratvolumenphase, da die mechanische Spannung durch die Anwesenheit einer Oberfläche partiell aufgehoben wird. Dies führt dazu, daß sich unter Vernachlässigung anderer möglicher Effekte, wie zum Beispiel der Bildung einer stöchiometrischen Verbindung, eine ausschließlich auf die oberste Substratschicht beschränkte Legierung bildet [Tersoff 1995]. Der kristallographische Misfit von Cobalt und Gold beträgt, ebenso wie der von Nickel und Gold, 14 % und ist damit groß genug, um nach dieser Überlegung eine starke Tendenz zum Platztausch zwischen Adatomen und Substrat zu erwarten [Nielsen 1993].

Ab initio Rechnungen zum Verhalten von Übergangsmetallatomen auf einer Au(100)-Oberfläche ergaben, daß für alle Elemente der 3d-Reihe der Platztausch mit Goldatomen der obersten Schicht zu einem Energiegewinn führt (Abbildung 6.1a). Tritt zusätzlich eine Relaxierung der Oberfläche ein, zum Beispiel durch Aufhebung einer Oberflächenrekonstruktion, wird der Energiegewinn noch verstärkt [Stepanyuk 2000]. In Abbildung 6.1b sind die Wechselwirkungsenergien zwischen 3d-Metallatomen auf der Goldoberfläche und innerhalb der ersten Substratschicht, also innerhalb der Oberflächenlegierung, dargestellt [Stepanyuk 2000]. Innerhalb der zweidimensionalen Legierungsschicht zeigen nur Cobalt und Eisen eine anziehende Wechselwirkung, diese

ist jedoch nicht wesentlich von Null verschieden. Eine abstoßende Wechselwirkung führt zur Bildung einer festen Lösung, eine anziehende dagegen zur Segregation innerhalb der Oberflächenlegierungsschicht. In diesem Fall bilden sich also in das Goldsubstrat eingebettete Inseln des entsprechenden 3d-Metalls.

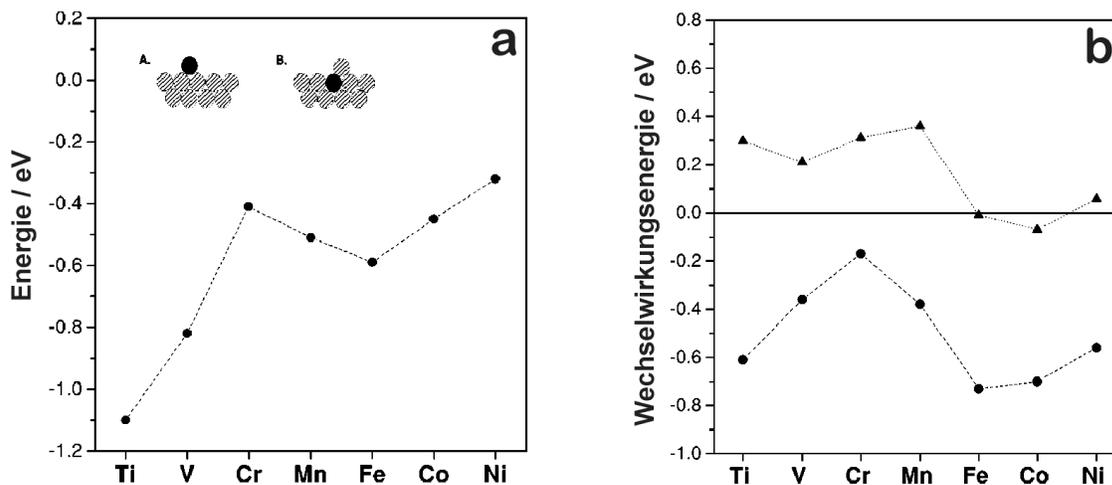


Abbildung 6.1: (a) Energiegewinn beim Austausch eines Adatoms gegen ein Substratatom, es ist jeweils die Energiedifferenz zwischen Situation A und B aufgetragen; (b) Wechselwirkungsenergien zwischen nächsten Nachbarn auf der Au(100)-Oberfläche (Punkte) und innerhalb der zweidimensionalen Legierungsschicht (Dreiecke); aus [Stepanyuk 2000]

Das hier beschriebene Verhalten zeigt sich auch bei der Cobaltabscheidung aus der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschmelze auf Au(111). Im Potentialbereich zwischen 0 und -0.17 V findet das Cobaltwachstum sowohl an den Substratstufen als auch in Form monoatomar hoher Inseln mit einem mittleren Durchmesser von 2 nm statt. Abbildung 6.2a zeigt ein entsprechendes Bild der Elektrodenoberfläche bei einem Potential von -0.15 V. Ein Querschnitt durch einige ausgewählte Inseln zeigt, daß nicht alle die gleiche Höhe von $\sim 1.9 \text{ \AA}$ haben, sondern daß einzelne etwa 2.2 \AA hoch sind. Offensichtlich bestehen sie aus Goldatomen, die beim Eindringen von Cobalt in die oberste Substratschicht an die Oberfläche gedrückt werden und sich dort zu Inseln zusammenlagern. Wird das abgeschiedene Cobalt aufgelöst, bleiben, wie schon in Kapitel 5.4 beschrieben, Löcher mit einer einheitlichen Tiefe von $(2.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$ im Substrat zurück (Abbildung 6.2b). Dies entspricht genau der obersten Substratschicht. Man kann ebenfalls erkennen, daß die etwas höheren Goldinseln aus Abbildung 6.2 auch nach der Cobaltauflösung noch

vorhanden sind. Aufgrund der Oberflächendiffusion der Goldatome kommt es jedoch bald zum Ausheilen der Defekte, so daß sowohl die Löcher in der obersten Substratschicht als auch die Inseln nach einigen Minuten verschwinden.

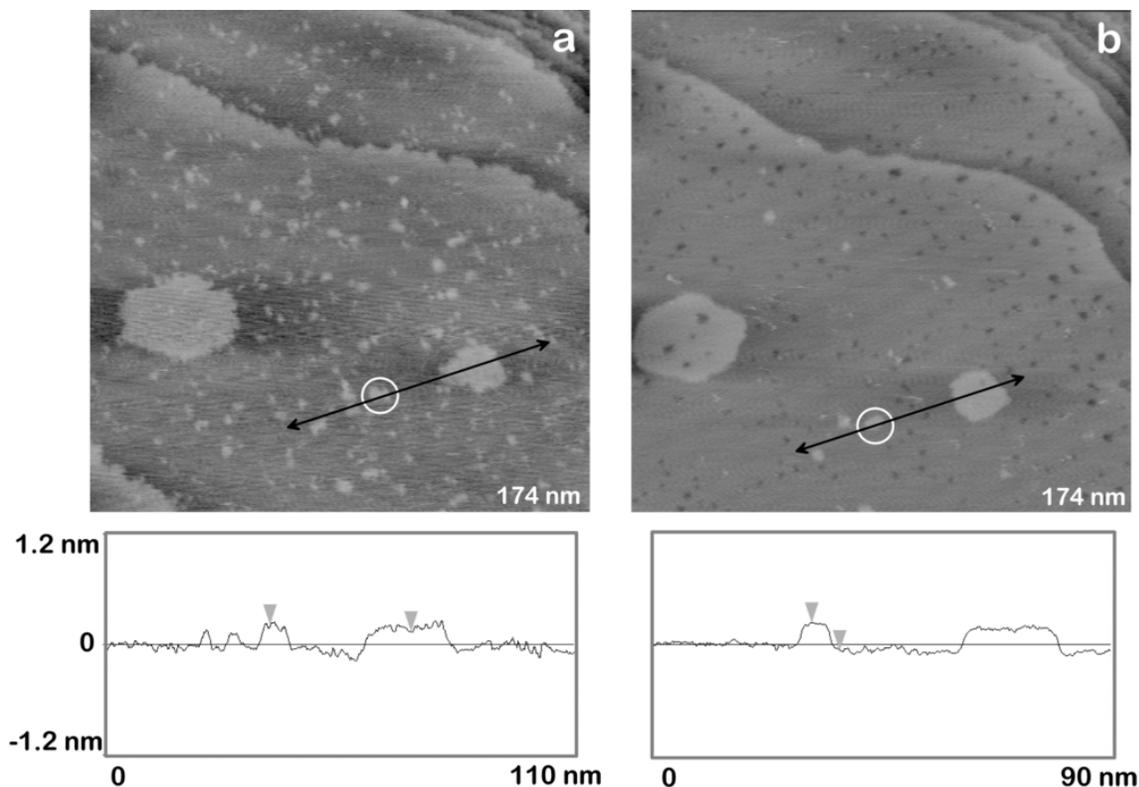


Abbildung 6.2: Bildung einer Oberflächenlegierung zwischen abgeschiedenem Cobalt und dem darunterliegenden Au(111)-Substrat; (a) die markierte Insel weist die gleiche Höhe auf wie die größere Goldinsel, beide sind deutlich höher als die beiden zweidimensionalen Cobaltcluster links davon; $E: -0.15 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: 0 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$; (b) nach der Cobaltauflösung bleibt die markierte Goldinsel zurück; $E: 0.5 \text{ V}$, $E_{\text{tip}}: 0.2 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß bei der Oberflächenlegierungsbildung zwischen Cobalt und Gold ein einfacher Platztauschmechanismus auf den atomar glatten Terrassen des Substrats stattfindet. Das Auftreten relativ großer Löcher mit Durchmessern bis zu 3.5 nm ist ein Hinweis darauf, daß die Cobaltatome innerhalb der Legierungsschicht Inseln bilden, und somit dem in Abbildung 6.1b dargestellten Trend folgen [Stepanyuk 2000]. Diese Beobachtung ist auch in Übereinstimmung mit Ergebnissen von STM-Studien zur Cobaltabscheidung auf Au(111) im UHV. Sie zeigen

die Bildung einer selbstorganisierten Anordnung zwei Atomlagen hoher Cobaltcluster, die ausschließlich an den Defekten der Rekonstruktion wachsen [Padovani 1998]. Bei Erhöhung der Temperatur auf 450 K lassen sich die Cobaltcluster als Ganzes in die Goldoberfläche „versenken“. Ab 600 K lösen sich die in die Goldmatrix eingebetteten Cluster auf und bilden in den obersten Substratschichten eine feste Lösung [Padovani 1999]. Die Legierungsbildung zwischen Cobalt und Gold bei der elektrochemischen Abscheidung aus einem wäßrigen Elektrolyten ist bisher nicht systematisch untersucht worden. Es wird jedoch ebenfalls über die Entstehung von Löchern beim Auflösen eines zuvor abgeschiedenen Cobaltfilms berichtet [Kleinert 2001].

Im Gegensatz zu den Experimenten zur Cobaltabscheidung wurden bei der Nickelabscheidung im Rahmen dieser Arbeit keine Anzeichen für die Bildung einer Oberflächenlegierung gefunden: Im Zyklovoltammogramm tritt kein zusätzlicher Auflöseseak oberhalb der Nickelvolumenphasen- und Unterpotentialschichtauflösung auf. Bei der Abscheidung der ersten Monoschicht bildet sich ein Moiré-Muster aus (Abbildung 4.2). Dieses ist sehr regelmäßig und arm an Defekten, was gegen einen Platztauschmechanismus auf den Terrassenflächen des Goldsubstrats spricht. Werden mehrere Nickelschichten im Überspannungsbereich abgeschieden und wieder aufgelöst, findet man die Struktur des Goldsubstrats unverändert vor. Damit geben die STM-Experimente keinen Hinweis auf die Bildung einer Oberflächenlegierung zwischen Nickel und Gold.

Dieses Ergebnis ist im Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen, die auf Modellen für die Grenzfläche Substrat/Vakuum basieren. In elektrochemischen Systemen kann das Verhalten jedoch stark von diesen Voraussagen abweichen, wie der Vergleich zwischen Experimenten zur Nickelabscheidung im UHV und in elektrochemischen Systemen zeigt [Cullen 1999], [Magnussen 1999]. Während im Vakuum die Legierungsbildung an der Grenzfläche zwischen einem epitaktisch abgeschiedenen Nickelfilm und dem Goldsubstrat tatsächlich durch Platztausch auf den atomar flachen Substratterassen stattfindet [Möller 1999], [Cullen 1999], [Deutsch 1995], ist dieser Prozeß an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt kinetisch gehemmt [Möller 1999]. Die treibende Kraft für die Legierungsbildung zwischen elektrochemisch abgeschiedenem Nickel und der Goldunterlage ist in diesem Fall die Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche [Möller 1999]. Auf einem unrekonstruierten (1×1)-Substrat tritt dagegen keine Legierungsbildung auf [Möller 1999], [Magnussen 1999].

Dieses unterschiedliche Verhalten wird plausibel, wenn man in Betracht zieht, daß sich beim Übergang vom Vakuum zum Elektrolyten auch die Grenzflächenenergien von Admetall und Substrat ändern. Die Bildung von Oberflächenlegierungen beruht ebenso

wie das Keimbildungs- und Wachstumsverhalten auf dem Wechselspiel zwischen mehreren Energiebeiträgen, wie den Grenzflächenspannungen und der mechanischen Spannungsenergie an der Grenzfläche. Dabei können offensichtlich bereits kleine Energieänderungen das Verhalten des Systems erheblich beeinflussen. Die bisher existierenden Modelle können die komplizierte Situation an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt jedoch nur unzureichend beschreiben. Insbesondere das unterschiedliche Verhalten bei der Abscheidung von Cobalt und Nickel auf Au(111) im Unterpotentialbereich ist mit ihnen nicht ohne weiteres interpretierbar.

6.2 Zwei- und dreidimensionales Wachstum

Sowohl bei der Nickel- als auch bei der Cobaltabscheidung aus der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschmelze auf Au(111) findet zunächst bei geringer Überspannung ein zweidimensionales Inselwachstum statt. Erst bei höheren Überspannungen wird ein Übergang zu dreidimensionalem Wachstum und die Bildung mehrerer Monolagen hoher Cluster beobachtet. Im folgenden wird das Keimbildungs- und Wachstumsverhalten beider Systeme im Zusammenhang mit Modellen aus der Literatur diskutiert.

- **Das System $\text{Ni}^{2+}/\text{Au}(111)$**

Der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Nickelwachstum erfolgt bei Potentialen unterhalb von -0.05 V. Eine interessante Beobachtung ist, daß im Bereich zwischen -0.05 und -0.2 V die Bildung dreidimensionaler Nickelcluster nahezu ausschließlich entlang der Stufen des Goldsubstrats stattfindet (vgl. Abbildung 4.5). Dies führt zum Wachstum mehrerer Monoschichten hoher Nickel-„Säulen“ mit relativ einheitlichem Durchmesser. In Abbildung 6.4 ist noch einmal dargestellt, wie sich bei einem angelegten Potential von -0.2 V ihre mittlere Höhe über einen Zeitraum von 16 Minuten verändert (vgl. Abbildung 4.6). Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit STM-Studien zur Nickelabscheidung aus wäßriger Lösung auf Au(111) [Möller 1996] und auf Ag(111) [Morin 1999b]. Morin und Mitarbeiter fanden außerdem Hinweise darauf, daß der Formfaktor, also das Verhältnis aus Durchmesser und Höhe der Nickelcluster $\langle d \rangle / \langle h \rangle$ mit zunehmender Überspannung abnimmt. Auch in anderen Systemen wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Beispielsweise tritt bei der Abscheidung von Kupfer auf Au(111) im Überspannungsbereich sowohl in wäßriger Lösung [Batina 1992a] als auch in einer $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze [Endres 2000] eine Dekoration der Substratstufen durch dreidimensionale Kupfercluster auf. Ein

solches Nukleationsverhalten lässt sich weder mit klassischen elektrochemischen Methoden messen, noch ist es durch klassische Keimbildungstheorien erklärbar. Techniken wie die zyklische Voltammetrie oder die Chronoamperometrie liefern ausschließlich eine integrale Information über die gesamte Elektrodenoberfläche. Mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops erhält man jedoch lokale Informationen über Keimbildung und Wachstum, die es ermöglichen, neue kinetische Nukleationsmodelle aufzustellen und zu testen. Im folgenden wird ein solches einfaches Modell von Morin und Mitarbeitern zum Wachstum dreidimensionaler Cluster an der Admetall/Substrat-Grenze dargestellt. Die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit werden mit den Vorhersagen des Modells verglichen [Morin 1999b].

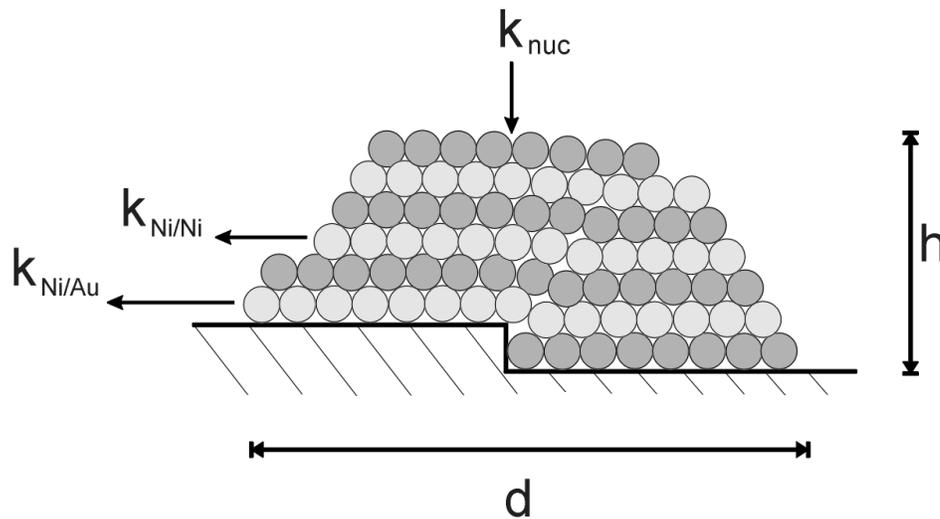


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Strukturdefekts an der Admetall/Substrat-Grenze, der als Nukleationszentrum für dreidimensionales Clusterwachstum wirkt

Der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum lässt sich phänomenologisch durch das potentialabhängige Wechselspiel einer vertikalen Komponente (Geschwindigkeitskoeffizient k_{nuc}) der Wachstumsgeschwindigkeit und zwei lateralen Komponenten ($k_{\text{Ni/Ni}}$) für das Nickelwachstum auf einer Nickelunterlage und ($k_{\text{Ni/Au}}$) für das Wachstum auf der Substratunterlage beschreiben (vgl. Abbildung 6.3). Ein zweidimensionales Wachstum tritt auf, wenn k_{nuc} im Vergleich zu $k_{\text{Ni/X}}$ (mit $X = \text{Ni}, \text{Au}$) vernachlässigbar klein ist. Dies ist im Fall der Nickelabscheidung offenbar im Unterpotentialbereich und bei kleinen Überspannungen der Fall. Damit es zu einem Übergang vom Schichtwachstum zu einem dreidimensionalen Clusterwachstum kommt,

muß k_{nuc} mit zunehmender Überspannung erheblich stärker zunehmen als $k_{\text{Ni}/X}$ und ab einem bestimmten Potential gleich groß oder sogar größer werden. Wenn das laterale Wachstum relativ zum Höhenwachstum mit steigender Überspannung immer langsamer wird, erwartet man im Rahmen dieser Überlegungen auch eine Abnahme des Formfaktors [Morin 1999b].

Aus den STM-Messungen in wäßriger Lösung [Morin 1999b], [Möller 1997] aber auch in der $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Schmelze im Rahmen dieser Arbeit geht hervor, daß die Nukleation höherer Nickelschichten nahezu ausschließlich an der Admetall/Substrat-Grenzlinie auftritt. An dieser Stelle entsteht aufgrund der Differenz zwischen der Höhe einer Goldstufe von 2.3 \AA und der der ersten Nickelschicht von 1.9 \AA ein Strukturdefekt, der offenbar als bevorzugtes Nukleationszentrum dient (vgl. Abbildung 6.3). Die darauf gebildete zweite Schicht weist durch den darunterliegenden Defekt ebenfalls eine Verzerrung auf, so daß für die Bildung der nächsten und einiger weiterer Schichten ähnliche Nukleationszentren existieren. Mit zunehmender Höhe nimmt die Verspannung aufgrund der Gitterrelaxation kontinuierlich ab. Damit sinkt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit der Bildung weiterer Nickelschichten auf den dreidimensionalen Clustern.

Morin und Mitarbeiter schlugen ein einfaches eindimensionales Modell zur Beschreibung dieses Wachstumsverhaltens vor [Morin 1999b]: Dabei wird vorausgesetzt, daß die (schichtabhängige) Keimbildungswahrscheinlichkeit proportional zur vertikalen Wachstumsgeschwindigkeit $d\langle h \rangle/dt$ ist. Weiter wird angenommen, daß die Spannungsenergie, die durch die Strukturverzerrung an der Admetall/Substrat-Grenze entsteht, additiv zur Keimbildungsenergie beiträgt [Ratsch 1997] und sich umgekehrt proportional zur Höhe, also zum Abstand vom Strukturdefekt, verhält [Chaikin 1995]. Damit ergibt sich für $d\langle h \rangle/dt$ die Beziehung [Morin 1999b]:

$$\frac{d\langle h \rangle}{dt} = K \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{\text{sp}}}{kT}\right) = K \cdot \exp\left(\frac{\zeta}{\langle h \rangle}\right), \quad (6.3)$$

wobei ε_{sp} die Spannungsenergie pro Defekt bezeichnet und $\langle h \rangle$ die Anzahl der Nickelschichten angibt. Solange $\zeta kT \cdot h^{-1} \ll 1$ gilt, kann Gleichung (6.3) in eine Reihe entwickelt werden, so daß sich folgender Ausdruck für die zeitliche Entwicklung von $\langle h \rangle$ ergibt:

$$t(\langle h \rangle) = K^{-1} \int_{h_0}^{\langle h \rangle} \left(1 - \frac{\zeta}{\langle h \rangle}\right) dh = K^{-1} \langle h \rangle \left(1 - \frac{\zeta \cdot \ln \langle h \rangle}{\langle h \rangle} + \frac{C}{K^{-1} \langle h \rangle}\right). \quad (6.4)$$

Danach ist im Rahmen dieses einfachen Modells ein lineares Wachstum von $\langle h \rangle$ mit t für größere $\langle h \rangle$ ($\langle h \rangle > 3$) zu erwarten. Für $\zeta_{skT} \cdot h^{-1}$ ergibt sich ein Wert von $(53 \pm 38) \text{ meV} \cdot \text{h}^{-1}$ (vgl. Abbildung 6.4). Wird Gleichung (6.4) an die entsprechenden Meßdaten zur Nickelabscheidung auf Silber aus wäßriger Lösung bei einer Überspannung von $\eta = 0.19 \text{ V}$ [Morin 1999b] angepaßt, erhält man eine spannungsinduzierte Keimbildungsenergie von $\zeta_{wkT} \cdot h^{-1} = (44 \pm 5) \text{ meV} \cdot \text{h}^{-1}$.

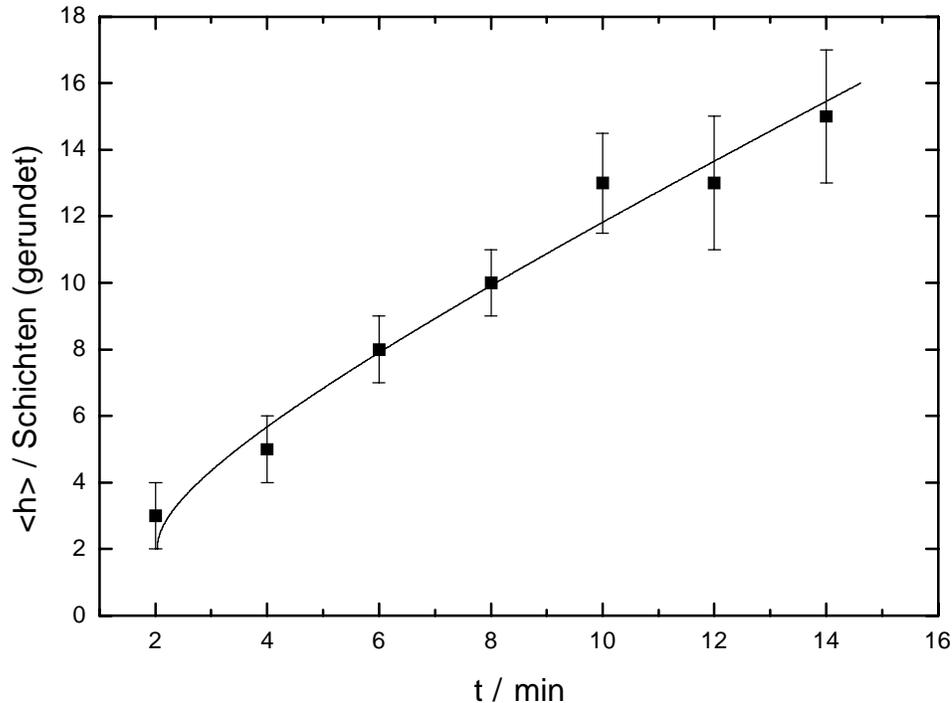


Abbildung 6.4: Die mittlere Höhe $\langle h \rangle$ dreidimensionaler Nickelcluster an der Admetall/Substrat-Grenzfläche als Funktion der Zeit. Eine Anpassung von Gleichung (6.4) an die experimentellen Daten ergibt eine zusätzliche spannungsinduzierte Keimbildungsenergie von $(53 \pm 38) \text{ meV}$

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muß beachtet werden, daß mit dem eben beschriebenen Modell einige starke Vereinfachungen vorgenommen werden. In die kinetische Betrachtung des Nickelclusterwachstums geht nur eine vertikale Komponente der Keimbildungsgeschwindigkeit ein. Keimbildung und Wachstum erfolgen jedoch auch lateral, so daß die vertikale Wachstumsgeschwindigkeit nicht notwendigerweise proportional zur Keimbildungsgeschwindigkeit sein muß. Darüber hinaus muß kritisch

angemerkt werden, daß die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion mit Abbruch nach dem linearen Glied ebenfalls zu einem Fehler führt, da der Exponent mit den angegebenen Werten für die Spannungsenergie von der Größenordnung eins ist. Für $\langle h \rangle \rightarrow 0$ divergiert der Ausdruck (6.4), so daß erst der lineare Bereich der Kurve (also für Höhen von mehr als drei Atomlagen) den Verlauf der Meßwerte korrekt beschreibt.

Trotz all dieser Einschränkungen gibt Gleichung (6.4) den Verlauf der Meßkurve qualitativ sehr gut wieder. Darüber hinaus läßt sich eine große Ähnlichkeit des Wachstumsverhaltens im wäßrigen und im Salzschnmelzenelektrolyten feststellen. Das dreidimensionale Nickelwachstum entlang der Stufenkanten ist demnach offenbar nicht oder nur schwach vom Lösungsmittel abhängig.

- **Das System $\text{Co}^{2+}/\text{Au}(111)$**

Bei der Cobaltabscheidung im Potentialbereich zwischen 0 und -0.17 V aus $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ auf $\text{Au}(111)$ wird die Bildung monoatomar hoher Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 2-3 nm beobachtet, die offenbar zufällig über die Oberfläche verteilt sind. Erst bei Potentialen unterhalb von -0.17 V findet der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum statt. Auch über längere Zeitspannen oder beim Anlegen tieferer Potentiale wachsen die Cluster nicht zu einer geschlossenen Monoschicht zusammen. Stattdessen erhöht sich die Clusterdichte auf der Goldoberfläche, bis ein verhältnismäßig rauher Film von der Dicke mehrerer Monoschichten entsteht (vgl. Abbildung 5.10).

Bei der Cobaltabscheidung aus wäßrigen Elektrolyten auf $\text{Au}(111)$ hängt das Nukleations- und Wachstumsverhalten stark von der Art der jeweils in der Lösung vorhandenen Anionen ab [Cagnon 2000], [Kleinert 2001]. In allen Fällen hat sich jedoch gezeigt, daß zunächst eine kinetische Überspannung von etwa 0.05 V überwunden werden muß. In chlorid- und sulfathaltigen Lösungen beginnt das Cobaltwachstum mit der Bildung monoatomar hoher Inseln an den Defekten der $\text{Au}(111)$ -Rekonstruktion und an den Substratstufen. Hat die Keimbildung jedoch einmal eingesetzt, erfolgt sofort ein sehr schnelles Wachstum. Dies führt zur spontanen Bildung einer zwei Monolagen hohen Cobaltschicht, auf der bei tieferen Potentialen weitere Schichten aufwachsen. Entsprechend sind in chlorid- und sulfathaltigen Lösungen abgeschiedene Filme sehr glatt [Cagnon 2000], [Kleinert 2001]. In Elektrolyten mit SCN^- als Anion wird dagegen, ähnlich wie bei der Abscheidung aus einer Salzschnmelze, kein schichtweises Wachstum, sondern die Bildung einzelner

dreidimensionaler Cluster beobachtet, die agglomerieren und einen etwas rauheren Cobaltfilm ergeben [Cagnon 2000].

Beim Vergleich zwischen dem Keimbildungsverhalten im Salzschmelzenelektrolyten und in wäßrigen Lösungen darf der Einfluß der Wasserstoffentwicklung, die sich bei der Cobaltabscheidung offenbar stärker auswirkt als bei der Nickelabscheidung, nicht vernachlässigt werden [Kleinert 2001]. Zum einen erschwert sie die Aufnahme von STM-Bildern, zum anderen können Gasblasen, die die Bezugs Elektrode erreichen, zu einer Verschiebung des Referenzpotentials führen [Kleinert 2001]. Eine weitere Schwierigkeit bei den STM-Experimenten im wäßrigen Elektrolyten ist das sehr schnelle Wachstum, das die Beobachtung der ersten Keimbildungsschritte unmöglich macht [Kleinert 2001]. Im Gegensatz dazu lassen sich bei Experimenten in der Salzschmelze nahezu beliebig langsame Keimbildungsgeschwindigkeiten einstellen, und so Bildung und Wachstum weniger Nanometer großer zweidimensionaler Cluster auf einer Zeitskala von Minuten bis zu Stunden beobachten (vgl. Abbildung 5.7).

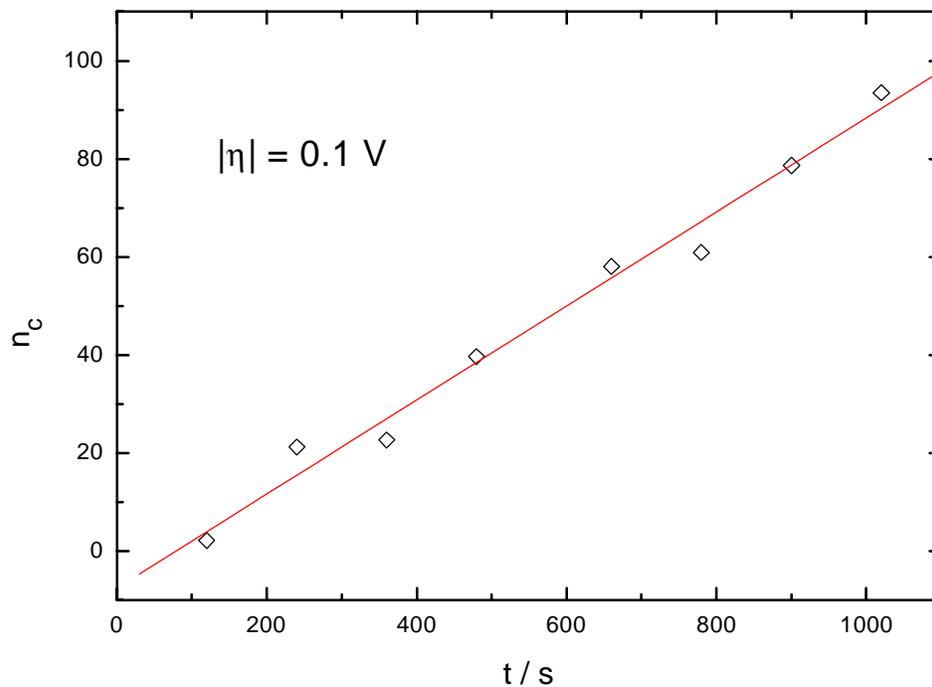


Abbildung 6.5: Clusterzahl n_c als Funktion der Zeit (vgl. Abbildung 5.8); $J = 0.1$

Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Anzahl monoatomar hoher Cobaltinseln linear von der Polarisationszeit abhängt (vgl. Abbildung 5.8). Diese Beobachtung ist konsistent mit dem klassischen Keimbildungsmodell für kleine Cluster, wie im folgenden gezeigt wird [Budevski 1996]. Im Fall diffusionskontrollierter Metallabscheidung wird häufig beobachtet, daß sich für hinlänglich große Zeiten, also für Zeiten, die größer sind als eine Induktionszeit von der Größenordnung einiger Millisekunden [Toshev 1968], eine stationäre Keimbildungsgeschwindigkeit J einstellt. Dies führt zu einem linearen Zusammenhang der Anzahl der Keime n_c und der Zeit [Budevski 1996]. In Abbildung 6.5 ist eine der $n_c(t)$ -Kurven (für $|\eta| = 0.1$ V) aus Abbildung 5.8 noch einmal exemplarisch zusammen mit einer Regressionsgeraden dargestellt. Aus den Steigungen der $n_c(t)$ -Geraden bei verschiedenen Überspannungen $|\eta|$ ergeben sich die folgenden Keimbildungsgeschwindigkeiten $J(|\eta|)$:

$ \eta / \text{V}$	0.05	0.05	0.1	0.1	0.15
J / s^{-1}	0.04	0.03	0.1	0.14	0.37

Tabelle 6.1: Aus den Steigungen der $n_c(t)$ -Geraden (vgl. Abbildung 5.8) bei verschiedenen Überspannungen bestimmte Keimbildungsgeschwindigkeiten

Dabei wurde die Meßreihe, die bei -0.15/-0.2 V Überspannung aufgenommen wurde, nicht berücksichtigt, weil es aufgrund der hohen Clusterdichte und des bei diesen Potentialen einsetzenden dreidimensionalen Wachstums zu einer erheblichen systematischen Abweichung kommt.

Aus einem atomistischen Ansatz zur Bestimmung der Keimbildungsgeschwindigkeit ergibt sich der Ausdruck [Budevski 1996]

$$J = k^* \Gamma Z_0 w_{\text{att},N_{\text{crit}}} \exp\left\{-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right\}. \quad (6.5)$$

Hier steht ΔG_{crit} für die kritische Keimbildungsenthalpie. Die Konstante k^* enthält das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen von Clusteratomen an Kink- und an anderen Positionen des Metallclusters, Γ ist der von der Clustergeometrie abhängige Zeldovich-Faktor, Z_0 ist die Anzahl aller möglichen Nukleationszentren pro Flächeneinheit und $w_{\text{att},N}$ die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Atom an den kritischen Keim anlagert.

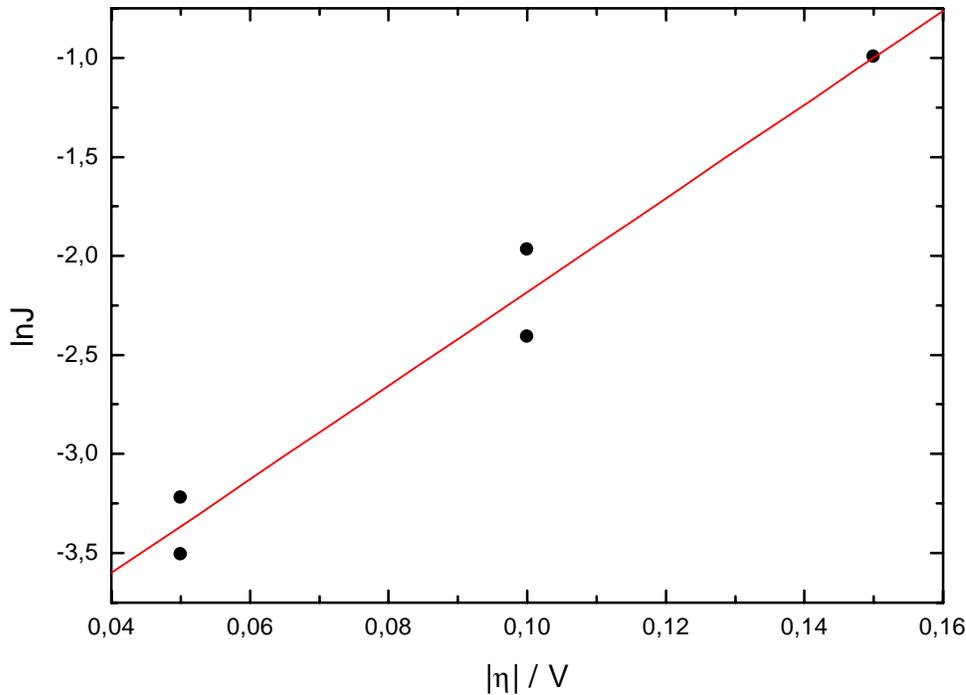


Abbildung 6.6: Logarithmische Auftragung der Keimbildungsgeschwindigkeit J gegen die Überspannung $|\eta|$; aus der Geradensteigung läßt sich die Größe des kritischen Keims bestimmen

Letztere hängt von der Überspannung ab, was sich im wesentlichen aus dem Abscheidemechanismus ergibt: Im Fall durchtrittskontrollierter Abscheidung der Cobaltatome aus der Lösung auf den kritischen Keim ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit proportional zur kathodischen Komponente der Austauschstromdichte, also zu $\exp\{(1-\alpha)zF|\eta|/RT\}$. Bilden sich dagegen zunächst Adatome, die mittels Oberflächendiffusion zu bestehenden Keimen gelangen und angelagert werden, ist $w_{att,N}$ proportional zur Oberflächenkonzentration und damit zu $\exp\{zF|\eta|/RT\}$ [Milchev 1980]. Für kleine Cluster kann man die Vorfaktoren k^* , Γ und Z_0 in Gleichung (6.5) als konstant annehmen [Budevski 1996]. Die Abhängigkeit von $w_{att,N}$ von der Überspannung kann jedoch nicht vernachlässigt werden, so daß ein zusätzlicher Exponentialterm hinzugefügt werden muß und sich der Ausdruck

$$J = A(Z_0, N_{crit}) \exp\left\{\frac{\beta^* nF|\eta|}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{N_{crit} nF|\eta|}{RT}\right\} \quad (6.6)$$

ergibt. Der Faktor β^* hängt vom Mechanismus ab, mit dem ein zusätzliches Atom an den kritischen Keim angelagert wird: Im Fall der direkten Abscheidung auf den kritischen Keim hat β^* einen Wert von $(1-\alpha) \approx 0.5$, im Fall der Anlagerung eines Adatoms ist sein Wert dagegen eins. Somit ist $\ln J$ eine lineare Funktion von $|\eta|$, aus deren Steigung sich die Größe des kritischen Keims N_{crit} ergibt. Durch den unbekanntem Faktor β^* ergibt sich bei der Bestimmung eine Unsicherheit von ± 0.5 Atomen [Budevski 1996]. Abbildung 6.6 zeigt eine logarithmische Auftragung der Keimbildungsgeschwindigkeiten aus Tabelle 6.1 gegen die Überspannung $|\eta|$. Aus der Geradensteigung ergibt sich ein Wert von 1 ± 0.5 Atomen für die Größe des kritischen Keims. Dies ist ein typischer Wert für die elektrochemische Metallabscheidung im relevanten Potentialbereich auf einem einkristallinen metallischen Substrat [Chierchie 1989].

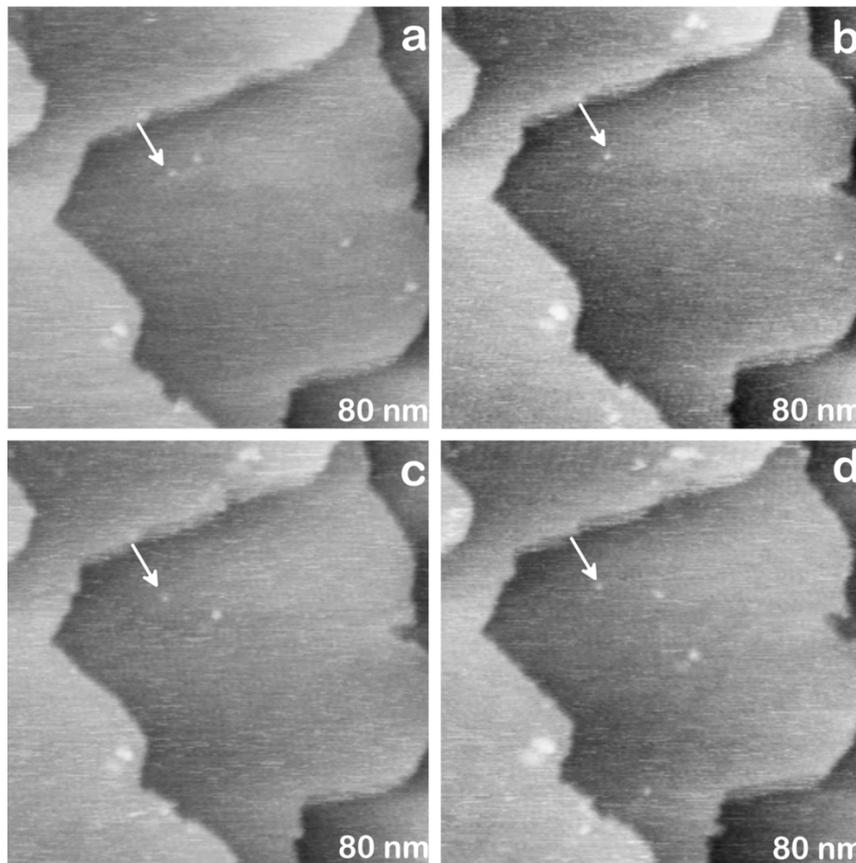


Abbildung 6.7: Entstehen und Verschwinden von Cobaltclustern bei $E: -0.05 \text{ V}$; $E_{\text{tip}}: 0.05 \text{ V}$, $I_{\text{tun}}: 3 \text{ nA}$

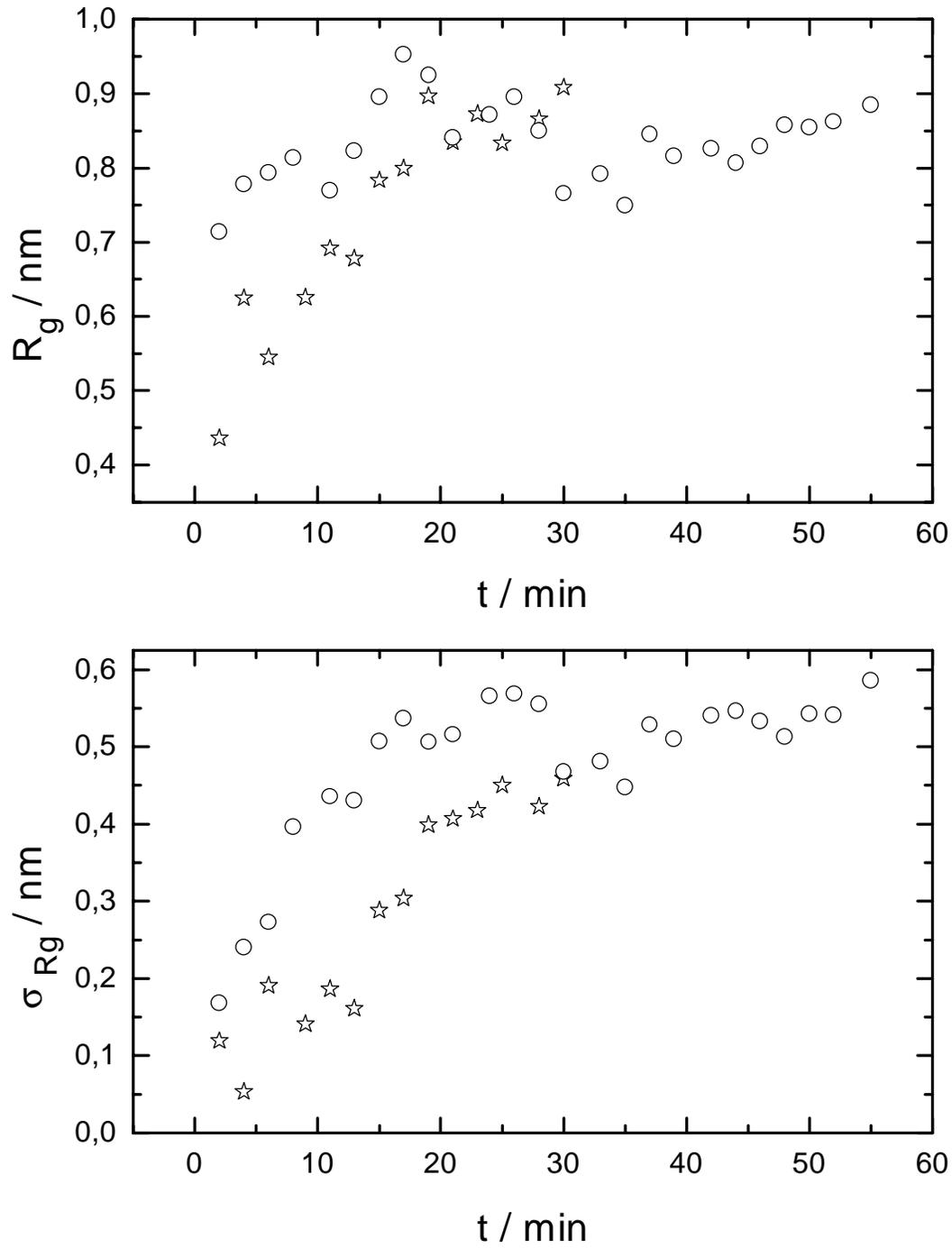


Abbildung 6.8: Mittlerer Gyrationradius R_g und Standardabweichung des Gyrationradius σ_{R_g} als Funktion der Zeit bei einer Überspannung von $|\eta| = 0.05$ V

Nach diesem Ergebnis sollten alle abgeschiedenen Cluster, die mehr als zwei Cobaltatome enthalten, auf der Elektrodenoberfläche stabil bleiben und weiterwachsen. Die STM-Bilder in Abbildung 6.7, zwischen denen jeweils ein Abstand von wenigen Minuten liegt, zeigen jedoch, daß aufgrund der Oberflächendiffusion einzelne Cluster wieder verschwinden können. Der mit einem Pfeil markierte Cluster hat einen Durchmesser von ~ 1.3 nm und bleibt die ganze Zeit über stabil, dagegen ist sein „Nachbar“ von Abbildung 6.7a auf Abbildung 6.7b verschwunden, ebenso wie einige andere Cluster auf derselben Terrasse. In den Abbildungen 6.7c und d kommen wieder weitere Keime hinzu. Zusätzlich ist eine Veränderung im Verlauf der Substratstufen zu erkennen, die darauf zurückzuführen ist, daß sich Cobaltatome an den Stufen abscheiden. Anhand der STM-Bilder läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob Cluster, die sich auflösen, als Ganzes an die Substratstufen angelagert werden, oder ob sie wieder zu einzelnen Adatomen zerfallen.

Die Größenverteilung der zweidimensionalen Cobaltcluster wird zunächst im Laufe der Zeit immer breiter (vgl. Abbildung 5.7). Dies ist in erster Linie eine Konsequenz aus der Tatsache, daß ihre Anzahl mit der Zeit anwächst und früher entstandene Cobaltinseln im Mittel größer sind als später hinzugekommene. Ein zusätzlicher Beitrag zur Verbreiterung der Größenverteilung ergibt sich aus der Überlappung der Diffusionszonen um die einzelnen Keime [Penner 2001]. Bei unregelmäßiger Anordnung der Cluster überlappen ihre jeweiligen Diffusionszonen unterschiedlich stark, was zu einer Vielzahl verschiedener Wachstumsgeschwindigkeiten und damit zu einer breiten Größenverteilung führt. Im Fall einer regelmäßigen Anordnung der Cluster mit einem festen Abstand nächster Nachbarn, würde sich dagegen eine annähernd monodisperse Größenverteilung ergeben [Fransaer 1999].

Bei Polarisationszeiten von mehr als 20 Minuten beobachtet man, daß sowohl der mittlere Gyrationradius R_g (vgl. Kapitel 5.2) als auch seine Standardabweichung σ_{R_g} einen annähernd konstanten Wert annehmen (Abbildung 6.8). Dies erklärt sich durch einen Übergang von kinetischer zu thermodynamischer Kontrolle des Clusterwachstums [Meixner 2001]. Bei kleinen Zeiten bestimmen Keimbildung und Wachstum die Größenverteilung. Die Adatomkonzentration ist dann hoch und der mittlere Clusterdurchmesser klein. Während der Wachstumsphase steigt der mittlere Durchmesser mit der Zeit an. Sobald sich jedoch ein Gleichgewicht eingestellt hat, weisen die Inseln eine annähernd konstante mittlere Größe auf. Bei einer Temperatur von $T = 0$ K liefert die Minimierung der Energie pro Clusteratom einen scharfen Wert N_0 für die günstigste Clustergröße [Meixner 2001]. Bei höheren Temperaturen muß jedoch ein zusätzlicher Beitrag durch die Entropie berücksichtigt werden. Damit ergibt

sich eine Verbreiterung der Größenverteilung um ein Maximum $N < N_0$. Für tiefe Temperaturen ist dieses Maximum sehr ausgeprägt, so daß man relativ große Inseln mit nahezu einheitlichem Durchmesser und nur vereinzelte Adatome oder kleine Inseln findet. Mit steigender Temperatur wird das Maximum breiter und verschiebt sich zu kleineren Clustergrößen. Ab einer bestimmten kritischen Temperatur bildet sich aufgrund des Entropiebeitrags ein zweites Maximum bei kleinen Clustergrößen aus und die Anzahl einzelner Adatome nimmt zu [Shchukin 2001]. Dieses zweite Maximum bei kleinen Clustern ist bei Zimmertemperatur der dominierende Anteil der Größenverteilung, was gut mit den Histogrammen in Abbildung 5.7 übereinstimmt.

6.3 Legierungsabscheidung und effektive Tunnelbarriere

In diesem Abschnitt wird die Abscheidung der Ni_xAl_{1-x} - und der Co_xAl_{1-x} -Legierungen im Zusammenhang mit einem allgemeinen Modell der Legierungsabscheidung betrachtet. Dabei soll auch der Frage nachgegangen werden, ob die Messung effektiver Tunnelbarrieren als analytische *in situ* Methode für solche Systeme dienen kann. Darüber hinaus wird der Zusammenhang zwischen den ersten Schritten der Elektrokristallisation und Strukturen mesoskopischer Legierungsfilm diskutiert.

Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Aluminium beginnt bei Potentialen unterhalb von -0.2 V vs. Ni/Ni(II), während die von Cobalt und Aluminium bei -0.25 V vs. Co/Co(II) einsetzt. Damit gehören beide Systeme zu einer Klasse von Legierungen, bei deren elektrochemischer Abscheidung die unedlere Komponente bereits deutlich oberhalb ihres Nernstpotentials reduziert wird. In diesem Fall handelt es sich dabei um das Aluminium, dessen Gleichgewichtspotential bei -0.5 V vs. Ni/Ni(II) bzw. -0.6 V vs. Co/Co(II) liegt [Pitner 1996], [Mitchell 1996]. Ein solches Verhalten beobachtet man auch bei der Elektrokristallisation vieler weiterer Metall-Aluminium-Legierungen aus Chloroaluminatschmelzen, wie zum Beispiel Cr-Al [Moffat 1994a], Ag-Al [Zhu 2001], Cu-Al [Tierney 1998], Mn-Al [Moffat 1993] und Ti-Al [Janowski 1992].

Die notwendige Bedingung für die Bildung einer binären Legierung A_xB_{1-x} ist

$$E_A + \eta_A = E_B + \eta_B \quad (6.7)$$

oder

$$E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A^+}}{a_A} \right) + \eta_A = E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{B^+}}{a_B} \right) + \eta_B, \quad (6.8)$$

wobei E_i das thermodynamische Gleichgewichtspotential bezeichnet, das durch die Nernstsche Gleichung vorgegeben wird. Die Größe η_i gibt die kinetische Überspannung des Elements i an [Despić 1995]. Durch den Einfluß der Kinetik ergeben sich mehrere mechanistische Grenzfälle, die von Brenner zusammengefaßt wurden [Brenner 1963]. Dazu gehören die Gleichgewichtslegierungsabscheidung, die auftritt, wenn beide Metalle beim gleichen reversiblen Potential abgeschieden werden, die durchtrittskontrollierte („irreguläre“) sowie die diffusionskontrollierte („reguläre“) Legierungsabscheidung, bei der für beide Komponenten die Durchtrittsreaktion bzw. der Transport zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Schließlich unterscheidet Brenner noch einen Fall der sogenannten „anormalen“ Codeposition, bei der die unedlere Komponente bei höheren Potentialen abgeschieden wird als die edlere. Dies kann zum Beispiel auftreten, wenn die Abscheidung der edleren Spezies in einem bestimmten Potentialbereich kinetisch gehemmt ist [Brenner 1963].

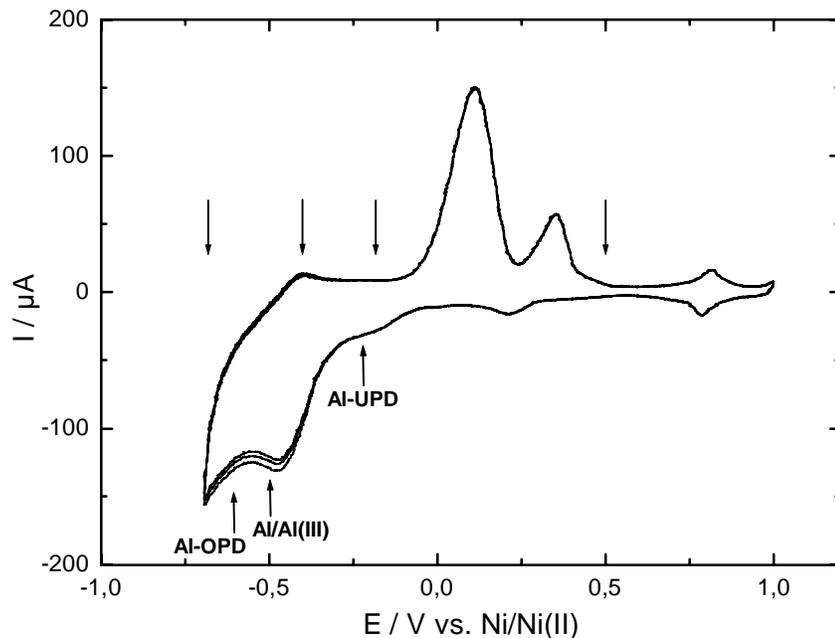


Abbildung 6.9: : Zyklovoltammogramm zur Ni- und Ni_xAl_{1-x} -Abscheidung, von oben kommende Pfeile markieren Potentiale, bei denen I-U-Kurven gemessen wurden

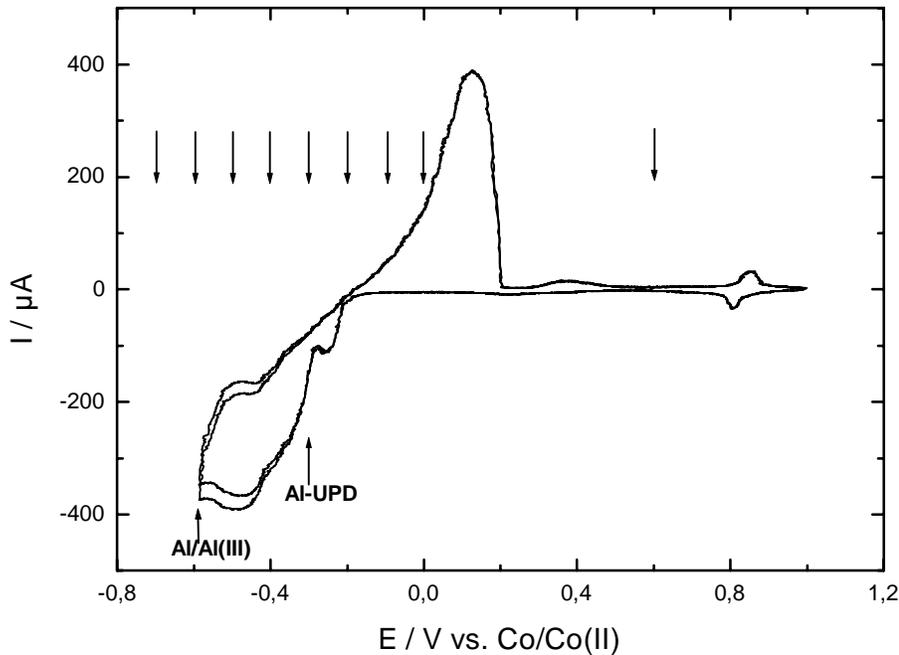


Abbildung 6.10: Zyklovoltammogramm zur Co- und Co_xAl_{1-x} -Abscheidung, von oben kommende Pfeile markieren Potentiale, bei denen I-U-Kurven gemessen wurden

Abbildung 6.9 und 6.10 zeigen Zyklovoltammogramme der Ni_xAl_{1-x} - und Co_xAl_{1-x} -Legierungsabscheidung aus der $AlCl_3/BMIC$ -Schmelze. Zusätzlich ist jeweils das $Al/Al(III)$ -Gleichgewichtspotential sowie das Einsetzen der Aluminium-Unterpotentialabscheidung auf einem Nickel- [Pitner 1996] bzw. Cobaltsubstrat [Carlin 1996] mit Pfeilen markiert. Aus beiden Diagrammen ist zu entnehmen, daß die Aluminium-Codeposition bei Potentialen beginnt, die deutlich oberhalb des Aluminium-Gleichgewichtspotentials liegen. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der Abscheidung von Metall-Aluminium-Legierungen aus $AlCl_3/EMIC$ - bzw. $AlCl_3/NaCl$ -Schmelzen gemacht [Moffat 1994b], [Pitner 1996], [Carlin 1996], [Zhu 2001].

Erfolgt die Bildung einer intermetallischen Verbindung, macht sich dies in Gleichung (6.8) durch die Änderung der Aktivitäten a_i der Legierungskomponenten gemäß

$$a_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_m^i}{RT}\right) \quad (6.9)$$

bemerkbar, mit ΔG_m^i als partieller molarer freier Enthalpie der Komponente i [Atkins 1990]. Dies führt zu einer positiven Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der jeweiligen Legierungskomponenten gegenüber dem der reinen Metalle [Moffat 1994b]. Die partielle molare freie Enthalpie von Aluminium in einer Übergangsmetall-Aluminium-Legierung ist mit der Legierungszusammensetzung nach der Beziehung

$$\Delta G_m^{\text{Al}} = \Delta G^{\text{int}} + (1 - x_{\text{Al}}) \left(\frac{\partial G^{\text{int}}}{\partial x_{\text{Al}}} \right) \quad (6.10)$$

verknüpft, wobei x_{Al} den Molenbruch des Aluminiums und ΔG^{int} die freie Enthalpie der Legierungsbildung bezeichnet, die sich aus experimentell ermittelten Phasendiagrammen bestimmen lässt [Kaufmann 1977], [Kaufmann 1978]. Auf diese Weise ist es möglich, bei einer gegebenen Zusammensetzung von beispielsweise $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ oder $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$, die Aktivitäten der jeweiligen Legierungskomponenten zu berechnen. Über die Nernstsche Gleichung (vgl. Gleichung (6.8)) lässt sich die jeweilige Zusammensetzung mit einem bestimmten Abscheidepotential verknüpfen [Moffat 1994b]. Moffat analysierte den Aluminiumgehalt von $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierungen, die bei verschiedenen Potentialen aus einer Lewis-sauren $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze abgeschieden wurden, auf der Grundlage chronoamperometrischer Daten [Moffat 1994b]. Der Vergleich mit den nach dem beschriebenen Modell berechneten Legierungszusammensetzungen ergab eine sehr gute Übereinstimmung [Moffat 1994b].

Informationen über die Zusammensetzung abgeschiedener mesoskopischer Legierungsfilme kann man spektroskopisch, zum Beispiel mit Mikrosondenanalyse („energy dispersive spectroscopy“, EDS) oder Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), aber auch mit Hilfe elektrochemischer Techniken wie Cottrell-Analysen [Carlin 1998] oder anodischen Desorptionsspektren („anodic linear sweep voltammetry“, ALSV) [Pitner 1996] erhalten. All diese Methoden lassen sich jedoch nicht *in situ* mit STM-Messungen verknüpfen. Die *ex situ* Analyse sehr dünner Legierungsfilme ist dagegen problematisch, da in der Elektrolytlösung anwesende Ionen des edleren Metalls ohne Potentialkontrolle im Legierungsfilm enthaltenes Aluminium oxidieren. Bereits beim Entnehmen und Reinigen der Arbeitselektrode können auf diese Weise bei wenigen Atomlagen dünnen Schichten erhebliche Konzentrationsänderungen auftreten [Pitner 1996]. Insbesondere ist die Möglichkeit einer Analyse *in situ* aber interessant, um während der STM-Messung die Variation der Legierungszusammensetzung und damit verbundene Strukturänderungen miteinander korrelieren zu können.

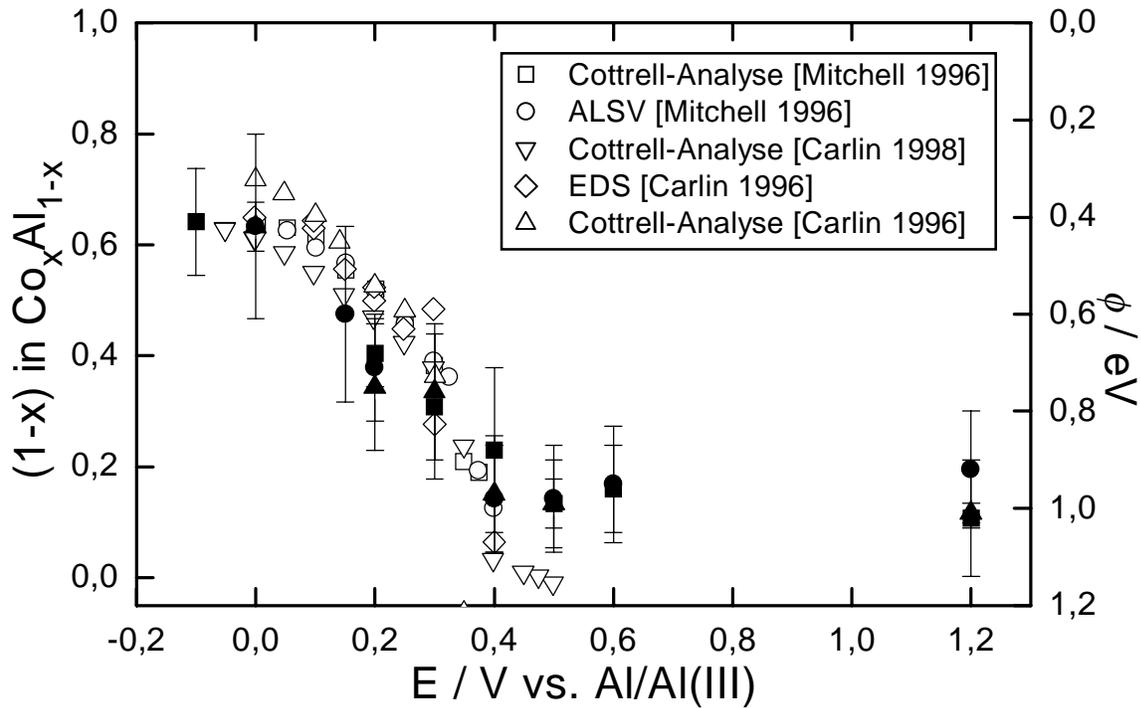
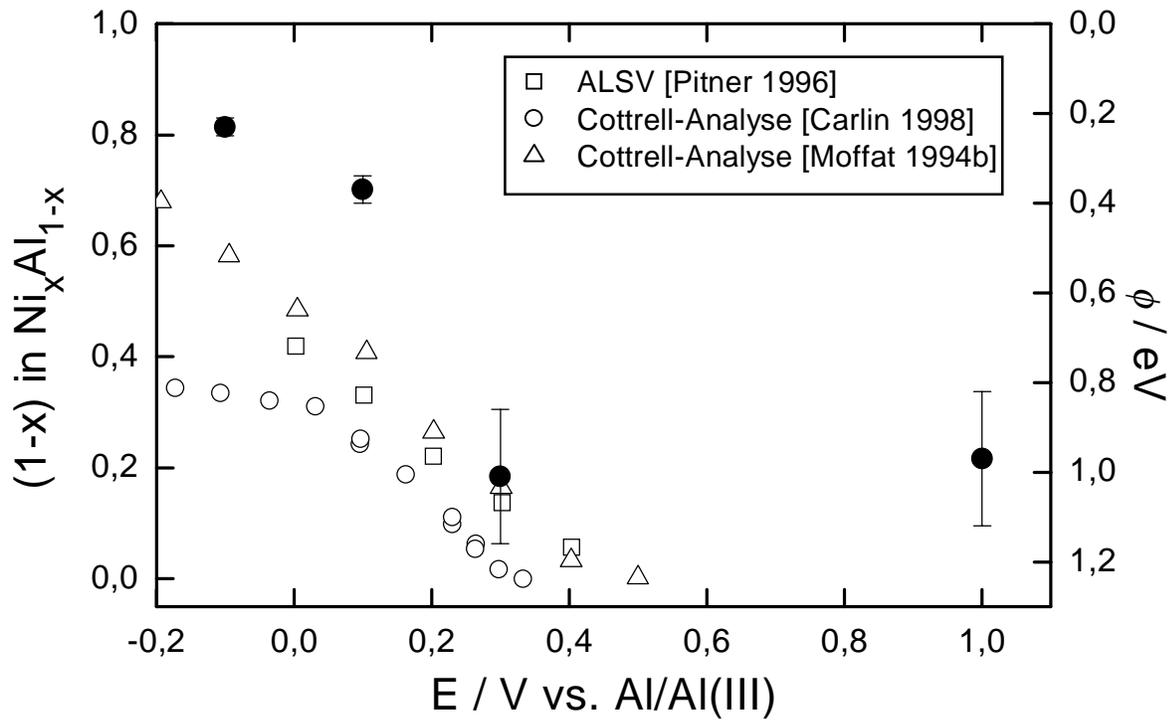


Abbildung 6.11: (vorhergehende Seite) Vergleich der mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden bestimmten Ni_xAl_{1-x} - und Co_xAl_{1-x} -Legierungszusammensetzungen (offene Symbole) mit den in dieser Arbeit bestimmten effektiven Barrierenhöhen (ausgefüllte Symbole); im unteren Diagramm sind die STS-Meßreihen 3 (●), 4 (■) und 5 (▲) aus Tabelle 5.1 dargestellt

In dieser Arbeit wurde erstmals versucht, mit Hilfe von STS-Messungen effektive Barrierenhöhen zu bestimmen (vgl. Kapitel 4 und 5). In Abbildung 6.11 sind die gemessenen Tunnelbarrieren der abgeschiedenen Ni_xAl_{1-x} und Co_xAl_{1-x} -Legierungen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential dargestellt. Zum Vergleich wurden zusätzlich die nach den oben beschriebenen Methoden ermittelten Zusammensetzungen eingetragen. Die Potential-Skala ist in beiden Abbildungen gegen eine Aluminium-Referenzelektrode angegeben. Zur besseren Orientierung wurden außerdem in Abbildung 6.9 und 6.10 alle Potentiale, bei denen Tunnelspektren gemessen wurden, mit Pfeilen markiert.

Wie bereits in Kapitel 2.2 dargestellt wurde, ist die Tunnelspektroskopie in Elektrolyten ungeeignet, um absolute Barrierenhöhen zu bestimmen. Bereits geringe Veränderungen der Tunnelparameter oder unterschiedliche Geometrien der jeweils verwendeten STM-Spitzen können die Messung erheblich beeinflussen (vgl. Kapitel 2.1) und führen häufig zu stark unterschiedlichen Ergebnissen. Für die in Abbildung 6.11 dargestellten Messungen wurden dagegen identische Tunnelparameter gewählt. Obwohl die absoluten Barrierenhöhen um mehrere Elektronenvolt von den Vakuum-Austrittsarbeiten abweichen, gibt ihre relative Änderung in sehr guter Übereinstimmung den Verlauf der Aluminiumkonzentration in der abgeschiedenen Legierung wieder.

Strukturuntersuchungen mesoskopisch dicker Legierungsschichten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie („scanning electron microscopy“, SEM) und Röntgendiffraktometrie („X-ray diffraction“, XRD) [Pitner 1996], [Mitchell 1996] haben gezeigt, daß Struktur und Eigenschaften von bei verschiedenen Potentialen abgeschiedenen – und damit unterschiedlich zusammengesetzten – Legierungen stark variieren. Dieses Verhalten zeigt sich schon während der ersten Stadien der Elektrokristallisation. Im folgenden werden der besseren Übersichtlichkeit wegen alle Potentiale auf das Al/Al(III)-Gleichgewichtspotential bezogen angegeben.

Ein $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Film, der bei 0.3 V vs. Al/Al(III) abgeschieden wurde, zeigt im SEM-Bild eine Struktur aus 10-30 μm großen Körnern, die offenbar wiederum aus kleineren Einheiten bestehen, so daß ein „blumenkohlartiges“ Aussehen entsteht [Pitner 1996]. Das XRD-Spektrum weist auf eine kubisch flächenzentrierte Struktur hin, deren Gitterkonstante etwas größer ist als die von reinem Nickel. Dies wird auf die Anwesenheit kleiner Mengen Aluminium zurückgeführt. Aus der Analyse der Linienbreiten wurde eine Korngröße von 10 nm ermittelt [Pitner 1996]. Bei den STM-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wird im Potentialbereich zwischen 0.25 V und 0 V das Wachstum von Clustern auf der gesamten Elektrodenoberfläche beobachtet. Ein typisches Bild vom Wachstum der $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierungsphase ist in Kapitel 4.4, Abbildung 4.7a-c bei einem Potential von 0.1 V vs. Al/Al(III) dargestellt. Es bilden sich Cluster mit einer Höhe von zunächst 2-3 nm und einem mittleren Durchmesser von 10 nm. In Abbildung 4.7c ist zu sehen, daß diese kleinen Körner sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern. Dies spiegelt die „Blumenkohlstruktur“ des mesoskopischen Films bereits wieder.

Bei einem Legierungsfilm, der bei 0 V abgeschieden wurde, weist das XRD-Spektrum die charakteristische Form für ein metallisches Glas auf, der abgeschiedene Film ist also amorph [Pitner 1996]. Zusätzlich findet man bei diesem Potential einen beträchtlichen Anteil von Elektrolyt-Einschlüssen im abgeschiedenen Material. Auch dies ist in guter Übereinstimmung mit den STM-Untersuchungen (Abbildung 4.7d): je größer der Aluminiumgehalt einer $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierung ist, umso kleiner wird auch der mittlere Durchmesser der neu entstehenden Cluster. Ganz ähnliche Beobachtungen macht man bei der Abscheidung von $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ -Legierungen. XRD- und SEM-Messungen zeigen, daß hier ebenfalls mit steigendem Aluminiumgehalt die Korngröße in den abgeschiedenen Legierungsfilmen abnimmt [Mitchell 1996], was sich auch bei den STM-Experimenten auf der Nanometerskala in dieser Arbeit gezeigt hat (vgl. Kapitel 5, Abbildung 5.14).

Durch das schnelle Wachstum sehr kleiner Aluminium-Struktureinheiten kann es leicht zur Bildung von Elektrolyt-Einschlüssen im mesoskopischen Legierungsfilm kommen. Ebenso ist es vorstellbar, daß sich auf der Zeitskala der elektrochemischen Abscheidung keine geordneten Kristallstrukturen bilden können. Aussagen über die Kristallstrukturen der Cluster selbst können mit dem STM jedoch nicht getroffen werden. Eine Verbesserung der Filmstruktur, insbesondere die Vermeidung von Einschlüssen des Elektrolyten ließe sich möglicherweise durch den Zusatz von Glanzbildnern erreichen. Entsprechende Experimente wurden bereits bei der Abscheidung von reinem Aluminium aus der $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ Schmelze unter Zusatz von Benzol gemacht [Liao

1997], aber noch nicht systematisch weitergeführt. Auch hier können *in situ* STM-Experimente von großem Nutzen sein.

6.4 Vergleich der Ni- und Co-Elektrokristallisation

Die Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von Nickel und Cobalt aus einer $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ -Salzschmelze auf $\text{Au}(111)$ haben gezeigt, daß das Elektrokristallisationsverhalten der reinen Metalle im Bereich der 2D Phasenbildung deutliche Unterschiede aufweist. Dagegen beobachtet man bei der Abscheidung von $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ und $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ eine große Ähnlichkeit beider Systeme (vgl. Tabelle 6.2). Die Unterschiede bei den ersten Schritten der Keimbildung von Nickel und Cobalt sind auf den ersten Blick ein unerwartetes Ergebnis, da Nickel und Cobalt sich in der Regel chemisch sehr ähnlich verhalten und in vielen Eigenschaften der Volumenphasen nur geringfügig unterscheiden. Insbesondere sind die jeweiligen Atomradien mit 1.15 \AA für Nickel und 1.16 \AA für Cobalt nahezu identisch. Damit beträgt der kristallographische Misfit, der einen Einfluß auf das Wachstumsverhalten der ersten Metallschichten ausübt [Budevski 1996], [Tersoff 1995], gegenüber dem Goldsubstrat in beiden Fällen 14 %. Man erwartet deshalb bei den ersten Elektrokristallisationsschritten ein ähnliches Verhalten für Cobalt und Nickel.

Einen wichtigen Einfluß auf das Nickelwachstum hat offenbar die Bildung einer Monoschicht im Unterpotentialbereich. An den Stufenkanten des Substrats entsteht aufgrund der Höhendifferenz zwischen einer Gold- und einer Nickelatomlage ein Strukturdefekt, der als bevorzugtes Nukleationszentrum für die Bildung dreidimensionaler Cluster dient. Eine solche geschlossene Monoschicht bildet sich bei der Abscheidung von Cobalt aus $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ auf $\text{Au}(111)$ nicht. Stattdessen entstehen einzelne zweidimensionale Cluster mit einem relativ einheitlichen Durchmesser von 2 bis 3 nm, die über die ganze Oberfläche verteilt sind und einem klassischen Keimbildungsmodell folgen (vgl. Kapitel 6.2). Somit ist an der Admetall/Substrat-Grenze kein Strukturdefekt vorhanden, der als exklusives Nukleationszentrum für höhere Schichten dienen könnte. Der Übergang vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum erfolgt auf der ganzen Elektrodenoberfläche und führt zur Bildung relativ rauher Cobaltfilme, die sich aus einzelnen Clustern zusammensetzen.

Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liegt nicht auf der Hand. Beim Vergleich der Nickel- und Cobaltabscheidung in verschiedenen Elektrolyten hat sich gezeigt, daß offensichtlich bereits geringe Energiebeiträge das Keimbildungs- und

Wachstumsverhalten stark beeinflussen können. Dies führt beispielsweise dazu, daß in einigen Elektrolyten UPD auftritt, in anderen jedoch nicht. Auch die Oberflächenlegierungsbildung und die Struktur abgeschiedener Nickel- und Cobaltfilme wird durch den Elektrolyten sowie die Struktur des Substrats beeinflußt (vgl. Kapitel 6.1 und 6.2). Es kann deshalb nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Unterschiede bei der Elektrokristallisation von Nickel und Cobalt eine einfache Ursache, wie zum Beispiel unterschiedliche Unter- bzw. Übersättigung der Metallionen oder die Verwendung unterschiedlich stark verunreinigter Schmelzen, haben. Unter der Voraussetzung, daß die experimentellen Bedingungen bei der Untersuchung der Nickel- und Cobaltabscheidung vergleichbar waren, sind im wesentlichen drei Einflüsse zu berücksichtigen, die für das unterschiedliche Keimbildungs- und Wachstumsverhalten verantwortlich sein können: die Komplexchemie der Nickel- und Cobaltkationen in der Salzschmelze und deren Einfluß auf das Gleichgewichtspotential und die Durchtrittsreaktion, das Verhältnis der jeweiligen Grenzflächenspannungen und, für das Wachstum dickerer Filme, die jeweiligen Kristallstrukturen der Metalle.

Die Koordination anorganischer Ionen in Lewis-sauren Chloroaluminatschmelzen ist bisher, im Gegensatz zu der in Lewis-basischen Schmelzen, nicht sehr gut aufgeklärt. Es lassen sich jedoch aus Voltammetriedaten und EXAFS-Studien Rückschlüsse auf die Spezies ziehen, die in diesen Schmelzen vorliegen [Hussey 1994]. Danach sind sowohl Nickel- als auch Cobaltionen von einer ersten Schale mit sechs Chloridzentren und einer zweiten Schale mit 3 Aluminiumzentren umgeben, was einem Komplex der Form $[M(\text{AlCl}_4)_3]^-$ zugeordnet werden kann [Dent 1990]. Auf der Grundlage elektrochemischer Messungen läßt sich aussagen, daß zweiwertige Übergangsmetallkationen in Lewis-sauren Chloroaluminatschmelzen erheblich schwächer koordiniert sind als in Lewis-basischen. Über Komplexbildungskonstanten und Geschwindigkeiten der Durchtrittsreaktion ist jedoch nichts bekannt. Somit ist ein quantitativer Vergleich, und damit der Rückschluß auf die Abscheidungskinetik von Nickel und Cobalt, nicht möglich.

Für die Frage, ob Schichtwachstum oder die Bildung einzelner Cluster erfolgt, ist der Beitrag der freien Grenzflächenenergie zur kritischen Keimbildungsenergie entscheidend. Generell stellt sich ein Minimum der freien Grenzflächenenergie ein, wobei die Summe über alle Beiträge der verschiedenen Kristallorientierungen zu bilden ist:

$$\sum_i \gamma_j(\text{hkl}) \Delta A_i = \min. \quad (6.11)$$

Im Fall epitaktischen Wachstums bei der Abscheidung aus der Gasphase wird das Wachstumsverhalten häufig auf der Grundlage einer phänomenologischen Beschreibung mit Hilfe der beteiligten Grenzflächenenergien diskutiert (vgl. auch Kapitel 6.1). Für die Nukleation eines Metalls M auf einem Substrat S in Koexistenz mit der Dampfphase V gilt die Youngsche Gleichung:

$$\Delta\gamma = \gamma_{M/S} + \gamma_{M/V} - \gamma_{S/V} , \quad (6.12)$$

wobei γ_{ij} die jeweiligen Grenzflächenspannungen bezeichnet. Ist $\Delta\gamma = 0$ liegt vollständige Benetzung vor und es findet ein schichtweises Wachstum statt, für $\Delta\gamma > 0$ tritt dagegen Clusterwachstum auf [Adamson 1990]. Für die hier interessierenden Grenzflächenspannungen der festen Metalle gegen die Dampfphase $\gamma_{M/V}$ und $\gamma_{S/V}$ liegen folgende Literaturwerte vor: $\gamma_{Ni/V} = 1850 \text{ mJm}^{-2}$ [Blakely 1967], $\gamma_{Co/V} = 2709 \text{ mJm}^{-2}$ [Mezey 1982] und $\gamma_{Au/V} = 1500 \text{ mJm}^{-2}$ [Heyraud 1980]. Diese Zahlenwerte sind mit einem relativ hohen Fehler behaftet, da die experimentelle Bestimmung von Oberflächenspannungen fester Metalle sehr problematisch ist. Dennoch kann davon ausgegangen werden, daß der Wert für Cobalt deutlich höher ist als derjenige für Nickel. Experimentell bestimmte oder berechnete Werte für die Grenzflächenenergien $\gamma_{M/S}$ der Substrat/Metall-Grenzfläche sind nicht bekannt, so daß hier nur auf eine grobe Abschätzung zurückgegriffen werden kann. In der Regel skalieren die Grenzflächenenergien γ_{ij} mit der Umwandlungsenthalpie zwischen den angrenzenden Phasen i und j [Adamson 1990]. In erster Näherung kann man also davon ausgehen, daß $|\gamma_{M/S}| \ll \gamma_{M/V}$ und $\gamma_{S/V}$ ist. Damit ergibt sich für das Wachstum von Cobalt auf Gold eine teilweise Benetzung ($\Delta\gamma_{Co} > 0$), also die Bildung einzelner Cluster. Für die Nickelabscheidung kann dagegen nur schwer eine Aussage getroffen werden, da sich $\gamma_{Ni/V}$ und $\gamma_{Au/V}$ nur wenig unterscheiden und mit einem hohen Fehler behaftet sind.

Zu dieser Betrachtung muß kritisch angemerkt werden, daß die Anwendung des makroskopischen Konzepts der Grenzflächenspannungen auf der atomaren Skala problematisch ist, und lediglich einen Trend voraussagen kann. Im Fall mikroskopischer Filmdicken kann die freie Grenzflächenexzessenergie erheblich geringer werden als im makroskopischen Fall, was zu einem unterschiedlichen Benetzungsverhalten führt [Dietrich 1988], [Staroske 2001].

Beim Versuch, die vorausgegangenen Überlegungen auf die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Nickel- und Cobaltabscheidung aus einem Salzschnmelzenelektrolyten zu übertragen, kommen weitere Fragestellungen hinzu, wie zum Beispiel der Einfluß der Elektrokapillarität und der elektrochemischen Doppelschicht auf die Grenzflächenenergien $\gamma_{M/EI}$ und $\gamma_{S/EI}$ der Metall bzw. Substrat/Elektrolyt-

Grenzfläche. Beide sind für ionische Flüssigkeiten bis heute weitgehend unverstanden [Freyland 2001]. Eine der Debye-Hückel-Theorie für konzentrierte wäßrige Elektrolyte entsprechende Beschreibung für den Grenzfall des reinen ionischen Elektrolyten existiert nicht. Es soll im folgenden jedoch trotzdem versucht werden, eine qualitative Aussage zum Benetzungsverhalten auf der Grundlage von Gleichung (6.12) zu treffen: Die STS-Untersuchungen an der Grenzfläche Metall/Salzschnmelzenelektrolyt haben gezeigt, daß die entsprechenden effektiven Tunnelbarrieren gegenüber den Vakuumwerten um etwa 4 eV abgesenkt werden. Für ein und denselben Elektrolyten und bei denselben Tunnelparametern ist diese Reduktion jedoch innerhalb der Fehlerschranken für Nickel, Cobalt und Au(111) gleich groß (vgl. Tabelle 4.1 und 5.1). Unter der Voraussetzung, daß die Grenzflächenenergien $\gamma_{M/EI}$ und $\gamma_{S/EI}$ in gleicher Weise um einen konstanten Betrag abgesenkt ist, sollte die oben dargestellte Betrachtung für $\Delta\gamma$ an der Grenzfläche Metall/Dampfphase auch auf die Grenzfläche Metall/Elektrolyt übertragbar sein, so daß auch für die elektrochemische Abscheidung von Cobalt aus der $AlCl_3/BMIC$ -Schmelze ein Clusterwachstum vorausgesagt werden kann.

Ein letzter Punkt betrifft die unterschiedlichen Kristallstrukturen von Nickel und Cobalt bei Zimmertemperatur. Während Cobalt in der hexagonal dichtesten Kugelpackung auftritt, weist Nickel, ebenso wie Gold, eine kubisch dichteste Packung auf [Kittel 1988]. Auch bei der elektrochemischen Metallabscheidung aus einer $AlCl_3/EMIC$ -Salzschnmelze kristallisieren Nickel und Cobalt in diesen Strukturen, wie XRD-Messungen mesoskopisch dicker Filme ergaben [Pitner 1996], [Mitchell 1996]. Beim Wachstum weniger Atomlagen auf einem Goldsubstrat kann die Bildung unterschiedlicher Kristallgitter ebenfalls das Wachstumsverhalten beeinflussen [Kleinert 2001]. Dies ist konsistent mit der Betrachtung der Grenzflächenenergien von Cobalt und Nickel, da unterschiedliche Kristallstrukturen auch zu verschiedenen $\sum_i \gamma_j(hkl)\Delta A_i$ führen sollten. Auf die Entstehung einer Monoschicht sollte die Kristallstruktur der Volumenphase jedoch keinen Einfluß haben, hier spielt der kristallographische Misfit eine dominierende Rolle.

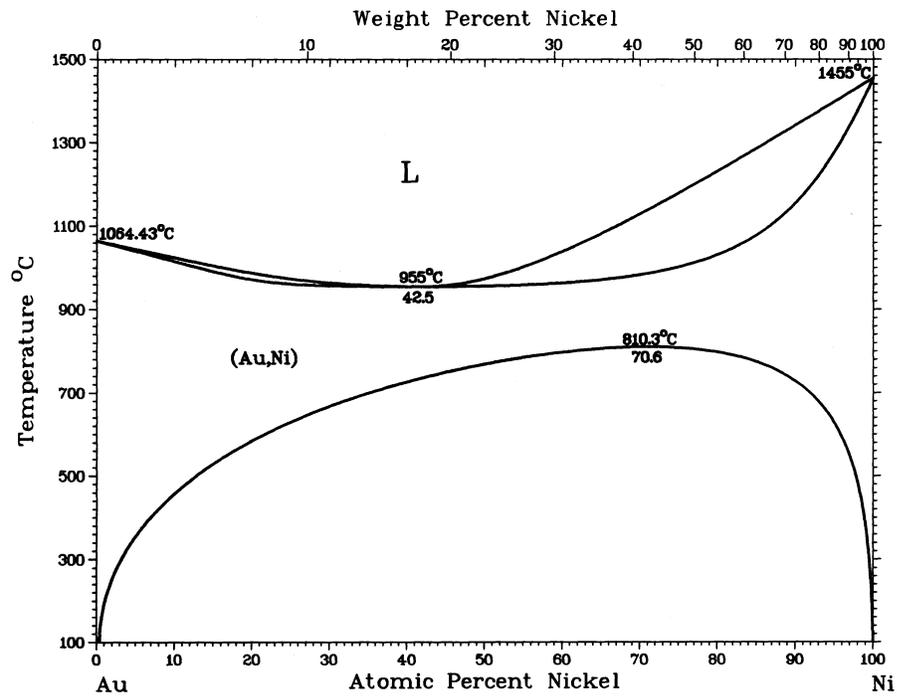
Im Gegensatz zu den ersten Elektrokristallisationsschritten zeigt die Volumenphasenabscheidung von Ni_xAl_{1-x} und Co_xAl_{1-x} eine große Ähnlichkeit beider Systeme. In beiden Fällen werden die entsprechenden Legierungen bereits oberhalb des Al/Al(III)-Gleichgewichtspotentials gebildet. Die Struktur des Legierungsfilms hängt stark vom jeweiligen Aluminiumgehalt ab, wobei mit höherem Aluminiumanteil die mittlere Korngröße abnimmt. Auch die effektive Tunnelbarriere nimmt in beiden Systemen mit zunehmendem Aluminiumgehalt ab. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

	Ni ²⁺ /Au(111)	Co ²⁺ /Au(111)
UPD	Bildung einer Monoschicht	Keine Monoschicht
Oberflächenlegierung	Ni-Au-Legierung wird nicht beobachtet	Bildung einer Co-Au-Legierung
2D-Wachstum	Schicht für Schicht	Bildung zweidimensionaler Cluster mit homogenem Durchmesser (2-3 nm)
Übergang zum 3D-Wachstum	Ausschließlich an den Substratstufen, Wachstum durch Spannungsenergie bestimmt	Auf der ganzen Oberfläche, Wachstum folgt klassischem Keimbildungsmodell (kritischer Keim: 1 ± 0.5)
Legierungsabscheidung mit Aluminium	Bei Potentialen oberhalb des Al/Al(III)-Gleichgewichtspotentials	Bei Potentialen oberhalb des Al/Al(III)-Gleichgewichtspotentials
Struktur des Legierungsfilms	Abhängig vom Potential, je höher der Al-Anteil, desto geringer die Korngröße	Abhängig vom Potential, je höher der Al-Anteil, desto geringer die Korngröße
Effektive Tunnelbarriere	Nimmt mit steigendem Al-Gehalt ab (von 1 eV auf 0.2 eV)	Nimmt mit steigendem Al-Gehalt ab (von 1 eV auf 0.4 eV)

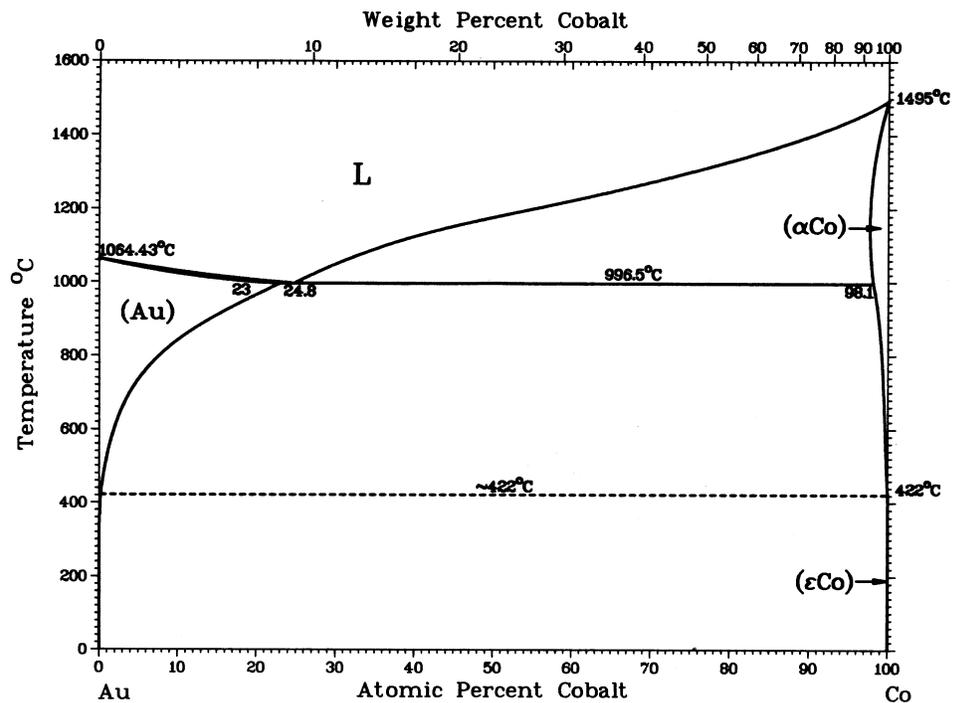
Tabelle 6.2: Vergleich zwischen der Nickel- bzw. Nickel-Aluminium-Abscheidung und der Cobalt- bzw. Cobalt-Aluminium-Abscheidung aus einer Lewis-sauren AlCl₃/BMIC-Salzschnmelze

Phasendiagramme

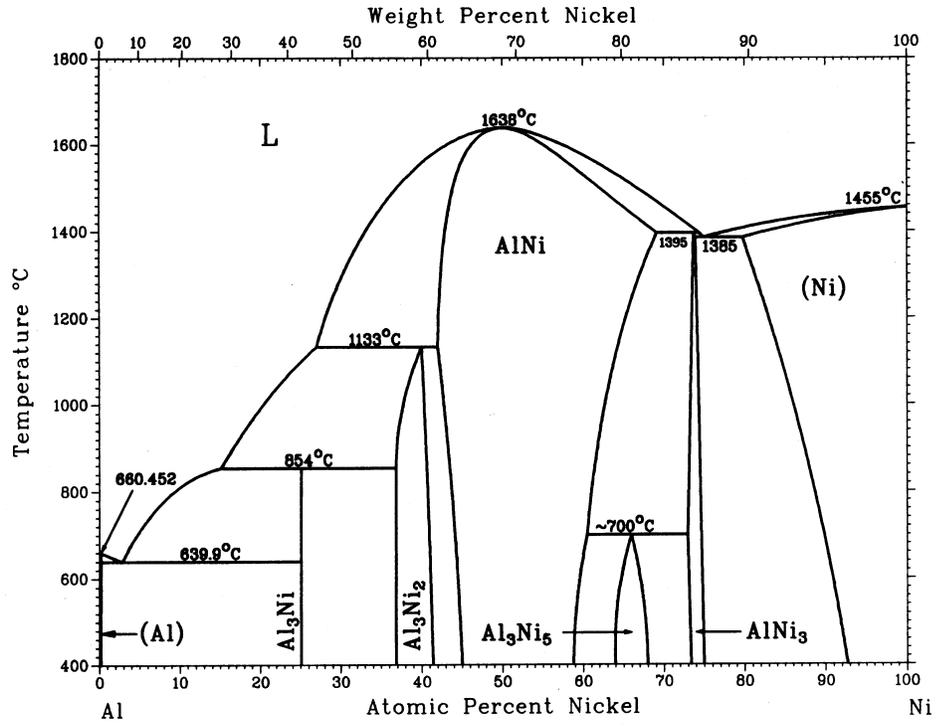
Au-Ni



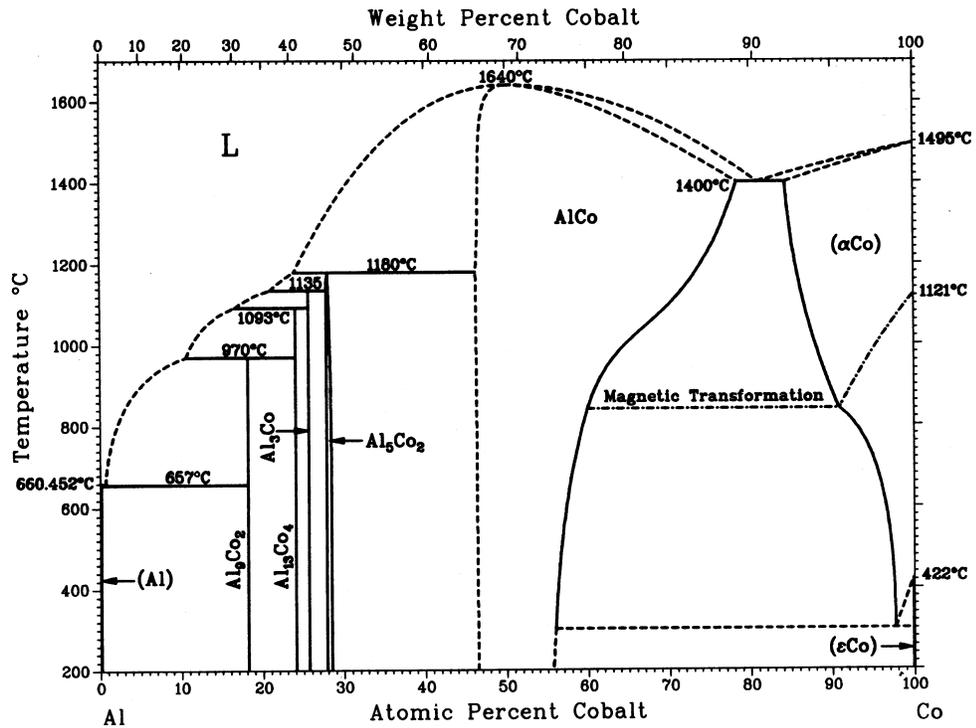
Au-Co



Ni-Al



Co-Al



aus : [Massalski 1990]

Herstellerverzeichnis

<Advent>	Advent Research Materials Ltd., Eynsham, Oxford, England
<Alfa>	Alfa Johnson Matthey Company, Karlsruhe
<Bank>	Bank Elektronik, Göttingen
<BASF>	BASF, Ludwigshafen
<Berliner Glas KG>	Berliner Glas KG, Berlin
<Braun>	M. Braun GmbH, Garching
<Corning>	Corning, Schroeder Spezialglasstechnik GmbH, Ellerau
<DI>	Digital Instruments, Mannheim
<Franck-Magnete>	Franck-Magnete, Düsseldorf
<IDE>	Integrated Dynamics Engineering, Frankfurt
<Merck>	Merck, Darmstadt
<MI>	Molecular Imaging, Witec GmbH, Ulm
<New Focus>	New Focus Inc., St. Clara, Californien, USA
<Oriental Motors>	Oriental-Motors (Europa), Düsseldorf
<Schott>	Schott, Mainz

Literaturverzeichnis

- [Adamson 1990] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1990
- [Atkins 1990] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1990
- [Avrami 1940] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940)
- [Azaroff 1968] L.V. Azaroff, *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York (1968)
- [Bach 1993] C.E. Bach, R.J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, A. Schulte, J.O. Besenhard, P.D. Jannakoudakis, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1281 (1993)
- [Bard 2001] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2001
- [Bardeen 1961] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)
- [Bardi 1994] U. Bardi, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 939 (1994)
- [Batina 1992a] N. Batina, D.M. Kolb, R.J. Nichols, *Langmuir* **8**, 2572 (1992)
- [Batina 1992b] N. Batina, T. Will, D.M. Kolb, *Faraday Discuss.* **94**, 93 (1992)
- [Binnig 1982] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [Binnig 1983] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983)
- [Blakely 1967] J.M. Blakely, P.S. Maiya, in: *Surfaces and Interfaces*, ed. J.J. Burke et al., Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1967
- [Bort 1982] H. Bort, *Elektrolytische Abscheidung von Kadmium und Blei an Silbereinkristalloberflächen im Unter- und Überspannungsbereich*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1982
- [Bort 1983] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, *Electrochim. Acta* **28**, 993 (1983)

- [Brenner 1963] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys, Vol. 1*, Academic Press, Inc., New York (1963)
- [Bubendorff 1997] J.L. Bubendorff, L. Cagnon, V. Costa-Kieling, J.P. Bucher, P. Allongue, *Surf. Sci.* **384**, L836 (1997)
- [Budevski 1996] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth, An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, Weinheim, 1996
- [Cagnon 2000] L. Cagnon, A. Gundel, T. Devolder, A. Morrone, C. Chappert, J.E. Schmidt, P. Allongue, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 22 (2000)
- [Carlin 1994] R.T. Carlin, J.S. Wilkes in: *Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress*, ed. G. Mamantov, A.I. Popov, VCH, Weinheim, 1994
- [Carlin 1996] R.T. Carlin, P.C. Trulove, H.C. De Long, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2747 (1996)
- [Carlin 1998] R.T. Carlin, H.C. De Long, J. Fuller, P.C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1598 (1998)
- [Cavalleri 1999] O. Cavalleri, A.M. Bittner, H. Kind, K. Kern, T. Greber, *Z. Phys. Chem.* **208**, 107 (1999)
- [Chaikin 1995] P.M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995
- [Chierchie 1989] T. Chierchie, *J. Electroanal. Chem.* **269**, 205 (1989)
- [Christensen 1997] A. Christensen, V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **56**, 5822 (1997)
- [Chryssoulakis 1987] Y. Chryssoulakis, J.-C. Poignet, G. Manoli, *J. Appl. Electrochem.* **17**, 857 (1987)
- [CRC 1991] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, 1991
- [Cullen 1999] W.G. Cullen, P.N. First, *Surf. Sci.* **420**, 53 (1999)
- [Dent 1990] A.J. Dent, K.R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 315 (1990)

- [Despić 1995] A.R. Despić, V.D. Jović in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 27, ed. R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1995
- [Deutsch 1995] T. Deutsch, P. Bayle, F. Lançon, J. Thibault, J. Phys. Cond. Mat. **7**, 6407 (1995)
- [Dietrich 1988] S. Dietrich in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb, J. Lebowitz, Academic Press, London, 1988
- [Drakova 2001] D. Drakova, Rep. Prog. Phys. **64**, 205 (2001)
- [Endres 1997] F. Endres, W. Freyland, B. Gilbert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, 1075 (1997)
- [Endres 1998] F. Endres, W. Freyland, J. Phys. Chem. B **102**, 10229 (1998)
- [Endres 2000] F. Endres, A. Schweizer, Phys. Chem. Chem. Phys **2**, 5455 (2000)
- [Endres 2002] F. Endres, Chem. Phys. Chem. **3**, 144 (2002)
- [Fransaer 1999] J.L. Fransaer, R.M. Penner, J. Phys. Chem. B **103**, 7643 (1999)
- [Franzen 1996] G. Franzen, *Etude des propriétés des chloroaluminates fondus à température ambiante: structure du solvant, dosage des impuretés, comportement des ions oxydes*, Dissertation, Université de Liège, 1996
- [Freyland 2001] W. Freyland, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on „Molten Salts: From Fundamentals to Applications“*, Kas, Turkey, 4.-14. May 2001, ed. M. Gaune-Escard, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2001
- [Gale 1979] R.J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung, Inorg. Chem. **18**, 2723 (1979)
- [Gerischer 1974] H. Gerischer, D.M. Kolb, M. Przasnyski, Surf. Sci. **43**, 662 (1974)
- [Griffiths 1995] D.J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1995
- [Hahn 1998] J.R. Hahn, Y.A. Hong, H. Kang, Appl. Phys. A **66**, 467 (1998)
- [Halbritter 1995] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta **40**, 1385 (1995)
- [Halbritter 1998] J. Halbritter, Appl. Phys. A **66**, 181 (1998)

- [Hamers 1993] R.J. Hamers in: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, ed. D. A. Bonnell, VCH, Weinheim, 1993
- [Heerman 1994] L. Heerman, W. D'Olieslager in: *Proceedings of the 9th International Symposium on Molten Salts*, ed. C.L. Hussey, Pennington, New Jersey, 1994
- [Heyraud 1980] J.C. Heyraud, J.J. Métois, *Acta Metall.* **28**, 1789 (1980)
- [Hofmann 1998] D. Hofmann, W. Schindler, J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 22 (1998)
- [Holbrey 1999] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2133 (1999)
- [Holleman 1985] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985
- [Hussey 1994] C.L. Hussey in: *Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress*, ed: G. Mamantov, A.I. Popov, VCH, Weinheim, 1994
- [Janowski 1992] G.M. Janowski, G.R. Stafford, *Met. Trans.* **23A**, 2715 (1992)
- [Kaufman 1977] L. Kaufman, *CALPHAD* **1**, 1 (1977)
- [Kaufman 1978] L. Kaufman, H. Nesor, *CALPHAD* **2**, 325 (1978)
- [Kittel 1988] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1988
- [Klein 1997] M. Klein, G. Schwitzgebel, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3099 (1997)
- [Kleinert 2001] M. Kleinert, H.-F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D.M. Kolb, *Electrochimica Acta* **46**, 3129 (2001)
- [Kolb 1974] D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 25 (1974)
- [Kolb 1978] D.M. Kolb in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol.11*, ed. H. Gerischer, C.W. Tobias, Wiley, New York, 1978
- [Kolb 1995] D.M. Kolb, A.S. Dakkouri, N. Batina in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on „Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface“*, Sophia Antipolis, Frankreich, 10.-20. Juli

- 1993, ed. A.A. Gewirth and H. Siegenthaler, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1995
- [Kolb 1998] Schaltplan zur Verfügung gestellt von D.M. Kolb
- [Koslowski 2001] Programme zur Verfügung gestellt von Th. Koslowski
- [Laher 1982] T.M. Laher, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21**, 4079 (1982)
- [Lee 2001] J.-J. Lee, Y. Mo, D.A. Scherson, B. Miller, K.A. Wheeler, J. Electrochem. Soc. **148**, C799 (2001)
- [Liao 1997] Q. Liao, W.R. Pitner, G. Stewart, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J. Electrochem. Soc. **144**, 936 (1997)
- [Lindsay 1994] J. Pan, T.W. Jing, S.M. Lindsay, *J. Phys. Chem.* **98**, 4205 (1994)
- [Lindsay 1995] S.M. Lindsay, T.W. Jing, J. Pan, D. Lampner, A. Vaught, J.P. Lewis and O.F. Sankey in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on „Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface“*, Sophia Antipolis, Frankreich, 10.-20. Juli 1993, ed. A.A. Gewirth and H. Siegenthaler, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1995
- [Liu 1986] H.Y. Liu, F.-R. Fun, C.W. Lin, A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 3838 (1986)
- [Magnussen 1999] O.M. Magnussen, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 257 (1999)
- [Massalski 1990] *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990
- [Meixner 2001] M. Meixner, E. Schöll, V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236101 (2001)
- [Mezey 1982] L.Z. Mezey, J. Giber, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1569 (1982)
- [Milchev 1980] A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 323 (1980)
- [Mitchell 1996] J.A. Mitchell, W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J. Electrochem. Soc. **143**, 3448 (1996)
- [Mitchell 1998] J.A. Mitchell, W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J. Electrochem. Soc., **145**, 3110 (1998)
- [Moffat 1993] T.P. Moffat, G.R. Stafford, D.E. Hall, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2779 (1993)

- [Moffat 1994a] T.P. Moffat, J. Electrochem. Soc. **141**, L115 (1994)
- [Moffat 1994b] T.P. Moffat, J. Electrochem. Soc. **141**, 3059 (1994)
- [Moffat 1999] T.P. Moffat, J. Electroanal. Chem. **21**, 211 (1999)
- [Möller 1996a] F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. **77**, 3165 (1996)
- [Möller 1996b] F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. **77**, 5249 (1996)
- [Möller 1996c] F.A. Möller, *Untersuchungen zur Bildung und Oxidation von ultradünnen Nickel-Filmen auf Goldelektroden und zur Kupferkorrosion: Eine in situ Studie*, Dissertation, Universität Ulm, 1996
- [Möller 1997] F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. B **56**, 12506 (1997)
- [Möller 1999] F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Z. Phys. Chem. **208**, 57 (1999)
- [Morin 1999a] S. Morin, A. Lachenwitzer, F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, J. Electrochem. Soc. **146**, 1013 (1999)
- [Morin 1999b] S. Morin, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. **83**, 5066 (1999)
- [Nielsen 1993] L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **71**, 754 (1993)
- [Obretenov 1992] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Mueller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, Faraday Discuss. **94**, 107 (1992)
- [Ogaki 1994] K. Ogaki, K. Itaya, Electrochimica Acta **40**, 1249 (1994)
- [Padovani 1998] S. Padovani, P. Molinàs-Mata, F. Scheurer, J.P. Bucher, Appl. Phys. A **66**, 1199 (1998)
- [Padovani 1999] S. Padovani, F. Scheurer, J.P. Bucher, Europhys. Lett. **45**, 327 (1999)
- [Pan 1994] J. Pan, T.W. Jing, S.M. Lindsay, J. Chem. Phys. **98**, 4205 (1994)

- [Pecina 1995] O. Pecina, W. Schmickler, K.Y. Chan, D.J. Henderson, J. Electroanal. Chem. **396**, 303 (1995)
- [Penner 2001] R.M. Penner, J. Phys. Chem. B **105**, 8672 (2001)
- [Pitner 1994] W.R. Pitner, C.L. Hussey in: *Molten Salts*, ed. C.L. Hussey, D.S. Newman, G. Mamantov, Y.Ito, PV 94-13, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1994)
- [Pitner 1996] W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J. Electrochem. Soc. **143**, 130 (1996)
- [Plummer 1968] E.W. Plummer, T.N. Rhodin, J. Chem. Phys. **49**, 3479 (1968)
- [Pötzschke 1999] R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, W. Wiesbeck, J. Electrochem. Soc. **146**, 141 (1999)
- [Ratsch 1997] C. Ratsch, A.P. Seitsonen, M. Scheffler, Phys. Rev. B **55**, 6750 (1997)
- [Robinson 1979] J. Robinson, R.A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. **101**, 323 (1979)
- [Röder 1993] H. Röder, R. Schuster, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev. Lett. **71**, 2086 (1993)
- [Sass 1991] J.K. Sass, J.K. Gimzewski, J. Electroanal. Chem. **308**, 333 (1991)
- [Scharifker 1983] B.R. Scharifker, G.J. Hills, Electrochim. Acta **28**, 879 (1983)
- [Schindler 2000] W. Schindler, D. Hofmann, J. Kirschner, J. Appl. Phys. **87**, 7007 (2000)
- [Schmickler 1990] W. Schmickler, D. Henderson, J. Electroanal. Chem. **290**, 283 (1990)
- [Schmickler 1995] W. Schmickler in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on „Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface“*, Sophia Antipolis, Frankreich, 10.-20. Juli 1993, ed. A.A. Gewirth and H. Siegenthaler, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1995,
- [Schmickler 1995] W. Schmickler, Surf. Sci. **335**, 416 (1995)
- [Schultze 1977] J.W. Schultze, D. Dickertmann, General Discussion, Faraday Symposia of the Chem. Soc. **12**, 172 (1977)
- [Schwitzgebel 1975] G. Schwitzgebel, Z. Phys. Chem. NF **95**, 15 (1975)

- [Seddon 1999] K.R. Seddon in: *The International G. Papatheodorou Symposium, Proceedings*, ed. S. Boghosian, V. Dracopoulos, C.G. Kontoyannis, G.A. Voyiatzis, Patras, 1999
- [Shchukin 2001] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, I.P. Soshnikov, B.V. Volovik, V.M. Ustinov, D. Litvinov, D. Gerthsen, *Phys. Stat. Sol. B* **224**, 503 (2001)
- [Shkurankov 2002] A. Shkurankov, F. Endres, W. Freyland, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, **102** (2002)
- [Sonnenfeld 1986] R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, *Science* **232**, R211 (1986)
- [Southampton 1990] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, 1990
- [Stafford 1989] G.R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 635 (1989)
- [Staroske 2001] S. Staroske, W. Freyland, D. Nattland, *J. Chem. Phys.* **115**, 7669 (2001)
- [Stepanyuk 2000] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, *Phys. Rev. B* **62**, 7542 (2000)
- [Tadjeddine 1993] A. Tadjeddine, A. Lahrichi, G. Tourillon, *J. Electroanal. Chem.* **360**, 261 (1993)
- [Tao 1992] N.J. Tao, S.M. Lindsay, *Surf. Sci.* **274**, L546 (1992)
- [Tersoff 1983] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983)
- [Tersoff 1985] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985)
- [Tersoff 1993] J. Tersoff in: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, ed. D. A. Bonnell, VCH, Weinheim, 1993
- [Tersoff 1995] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 434 (1995)
- [Tierney 1998] B.J. Tierney, W.R. Pitner, J.A. Mitchell, C.L. Hussey, G.R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3110 (1998)
- [Toshev 1969] S. Toshev, I. Markov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 184 (1969)
- [Trulove 1992] P.C. Trulove, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **31**, 3980 (1992)
- [Ullmann 1993] R. Ullmann, T. Will, D.M. Kolb, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 238 (1993)

- [Vaught 1995] A. Vaught, T.W. Jing, S.M. Lindsay, Chem. Phys. Lett. **236**, 306 (1995)
- [Venables 2000] J.A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [Vinzelberg 1997] Programm zur Verfügung gestellt von S. Vinzelberg
- [Wang 1992] J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, Phys. Rev. B **46**, 10321 (1992)
- [Welton 1999] T. Welton, Chem. Rev. (Washington D.C.) **99**, 2071 (1999)
- [Wiechers 1988] J. Wiechers, T. Twomey, D.M. Kolb, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem. **248**, 451 (1988)
- [Wiesendanger 1993] R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, ed., *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag, New York, 1993
- [Wilkes 1982] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Inorg. Chem. **21**, 1263 (1982)
- [Will 1995] T. Will, M. Dietterle, D.M. Kolb, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on „Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface“*, Sophia Antipolis, Frankreich, 10.-20. Juli 1993, ed. A.A. Gewirth and H. Siegenthaler, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1995
- [Xu 1992] X-H. Xu, C.L. Hussey, J. Electrochem. Soc. **139**, 1295 (1992)
- [Zawodzinski 1990] T.A. Zawodzinski, R.A. Osteryoung, Inorg. Chem. **29**, 2842 (1990)
- [Zell 1998] C.A. Zell, *STM-Untersuchungen zur elektrochemischen Metallabscheidung von Silber und Aluminium aus einer AlCl₃/1-Methyl-3-butylimidazolchlorid-Raumtemperatursalzschnmelze*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1998
- [Zell 1999] C.A. Zell, F. Endres, W. Freyland, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 697 (1999)
- [Zhu 2001] Q. Zhu, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J. Electrochem. Soc. **148**, C88 (2001)
- [Zoval 1998] J.V. Zoval, J.Lee, S. Gorer, R.M. Penner, J. Phys. Chem. B **102**, 1166 (1998)

Lebenslauf

Zur Person

Name: Christine Adelheid Zell
 Geburtsdatum: 11.04.1974
 Geburtsort: Trier

Schule

1980-1984 Carl-Benz-Grundschule, Marxzell
 1984-1993 Eichendorff-Gymnasium, Ettlingen
 Mai 1993 Abitur

Hochschule

Okt. 1993-Juli 1998 Chemiestudium an der Universität Karlsruhe
 Okt. 1995 Diplomvorprüfung
 Feb. 1998-Aug. 1998 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. W. Freyland), Universität Karlsruhe, zum Thema: *STM-Untersuchungen zur elektrochemischen Metallabscheidung von Silber und Aluminium aus einer AlCl₃/1-Methyl-3-butylimidazolchlorid-Raumtemperatursalzschnmelze*
 07.08.1998 Diplom
 Seit Sept. 1998 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. W. Freyland am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe zum Thema: *Elektrokristallisation von Ni, Ni_xAl_{1-x}, Co und Co_xAl_{1-x} aus Salzschnmelzen: in situ STM- und STS-Untersuchungen verbunden mit einer Tätigkeit als wissenschaftliche Angestellte*
 26.04.2002 Promotion

Publikationen

- C.A. Zell, W. Freyland, *Electrocrystallization of Co and Co_xAl_{1-x} Alloys from a Chloroaluminate Molten Salt: An in situ STM and STS Study*, in Vorbereitung
- W. Freyland, C.A. Zell, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Nanoscale Electrodeposition of Metals and Semiconductors*, *Electrochimica Acta*, zur Veröffentlichung eingereicht
- C.A. Zell, W. Freyland, *STM study of 2D and 3D Phase Formation of Ni and Ni-Al-Alloys during Electrodeposition from a Chloroaluminate Molten Salt*, *Proceedings – Electrochemical Society, Molten Salts*, im Druck
- C.A. Zell, W. Freyland, *In situ STM and STS Study of Ni_xAl_{1-x} Alloy formation on Au(111) by Electrodeposition from a Molten Salt Electrolyte*, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 293 (2001)
- C.A. Zell, W. Freyland, F. Endres, *In situ STM Study of Nickel Electrodeposition on Au(111) from the Room Temperature Molten Salt $AlCl_3/BMIC$* , *Progress in Molten Salt Chemistry*, Vol. **1**, Elsevier, Amsterdam (2000)
- C.A. Zell, F. Endres, W. Freyland, *Electrochemical in situ STM Study of Phase Formation during Ag and Al Electrodeposition on Au(111) from a Room Temperature Molten Salt*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 697 (1999)
- C.A. Zell, F. Endres, W. Freyland, *EC-STM Study of Electrodeposition of Metals from a Molten Salt*, *Proceedings of the International Terje Østvold Symposium*, ed. H.A. Øye, O. Wærnes, Røros, Norway (1998)
- D. Nattland, H. Chadli, C.A. Zell, S.C. Mueller, B.v. Blanckenhagen, W. Freyland, *Interfacial Properties of Liquid Alloys. An Experimental Study on Ga-Bi and Ga-Ge*, *Ber. Bunsen-Ges.* **102**, 1151 (1998)

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit auf vielerlei Weise beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. W. Freyland für viele anregende Diskussionen und die wohlwollende Förderung.

Priv.-Doz. Dr. M. Olzmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus möchte ich all denjenigen danken, die durch wertvolle Diskussionen und Erfahrungsaustausch meine Arbeit vorangebracht und neue Ideen angeregt haben. Hier sind vor allem Priv.-Doz. Dr. Frank Endres, Dipl. Chem. Andrei Chkourankov, Priv.-Doz. Dr. Detlef Nattland und Dipl. Chem. Jana Dogel zu nennen.

Jens Dubielzig danke ich für die vielfältige Unterstützung bei meiner experimentellen Arbeit, insbesondere für unzählige Spitzen-Spitzen. Gudrun Ritter möchte ich ebenfalls für ihre Hilfe und viele gute Ratschläge und Ideen danken.

Mein herzlicher Dank gilt darüber hinaus der feinmechanischen Werkstatt, besonders Herrn W. Baltz, Herrn D. Waltz und Herrn H. Ernesti für viele gute Ratschläge bei der Konstruktion und für die hervorragende Anfertigung aller Apparaturteile. Herrn K. Jacob und Herrn C. Heck danke ich für die Elektronik-Arbeiten und insbesondere für die immer sehr kompetente Hilfe bei elektronischen Problemen. Einen besonderen Dank auch Herrn G. Rotter für alle Glas- und Quarzarbeiten und natürlich auch für das eine oder andere nette „Schwätzle“ unter uns Kellerbewohnern. Herrn J. Szepessy danke ich für die Hilfe in Soft- und Hardwarefragen.

Ganz herzlichen Dank auch an Prof. Dr. Th. Koslowski für die Überlassung und ständige Verbesserung der Auswertprogramme, für die Hilfe beim Ausdrucken und für alles andere.