

Nanostrukturierung mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie



Nanostrukturierung mittels
Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Physiker Christian Obermair

aus Landau i. d. Pfalz

Tag der mündlichen Prüfung:	15.07.2004
Referent:	Prof. Dr. Thomas Schimmel
Koreferent:	Prof. Dr. Claus Klingshirn

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-463-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-463-8

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Mechanische Nanostrukturierung.....	3
2.1	Einführung und Motivation	3
2.2	Apparativer Aufbau.....	4
2.2.1	Das Rasterkraftmikroskop	4
2.2.1.1	Funktionsweise.....	4
2.2.1.2	Spitze-Probe-Wechselwirkungen	5
2.2.1.3	Betriebsmodi	8
2.2.2	Das Strukturierungs-AFM	9
2.2.2.1	Experimenteller Aufbau und Steuerung	9
2.2.2.2	Cantilever	10
2.3	Strukturierung von isolierenden Festkörperoberflächen.....	11
2.3.1	Glimmer.....	11
2.3.2	DC-Strukturierung von Glimmeroberflächen	12
2.3.3	AC-Strukturierung von Glimmeroberflächen	14
2.3.3.1	Einfluss der Strukturierungsparameter.....	16
2.3.3.2	Zeitliche Stabilität der hergestellten Nanostrukturen	18
2.4	Strukturierung von Metallinselfilmen.....	19
2.4.1	Übertragung des Verfahrens auf metallische Strukturen	19
2.4.2	Präparation der Goldinselfilme.....	19
2.4.3	DC-Strukturierung von Goldinselfilmen	20
2.4.4	AC-Strukturierung von Goldinselfilmen	22
2.4.4.1	Herstellung von Nanodevices.....	22
2.4.4.2	Diffusion und Reintegration.....	23
2.5	Zusammenfassung: mechanische Nanostrukturierung	25
3	Elektrochemische Nanostrukturierung	27
3.1	Einführung und Motivation	27
3.2	Elektrochemische Grundlagen.....	29
3.2.1	Theorie.....	29
3.2.1.1	Begriffsdefinition Elektrochemie	29
3.2.1.2	Elektrochemische Doppelschicht	31
3.2.1.3	Nernstsche Gleichung	33
3.2.1.4	Überpotentialabscheidungen	34
3.2.1.5	Dynamik elektrochemischer Prozesse.....	35
3.2.1.6	Wachstumstypen der Metallabscheidung	46
3.2.2	Elektroden und Potentialkontrolle	49
3.2.2.1	Potentialverläufe an der Elektrode	49
3.2.2.2	Drei-Elektroden-Anordnung und potentiostatische Kontrolle	50
3.2.2.3	Standard- und Referenzelektroden	52
3.2.3	Potentiostat	53
3.2.4	Zyklische Voltammogramme	55
3.2.4.1	Verfahrensweise	55
3.2.4.2	Deckschichtdiagramme	58
3.2.5	Elektrochemische Verfahren zur Nanostrukturierung	60
3.2.5.1	Einleitung	60
3.2.5.2	Elektrochemische Rastersondenverfahren	60
3.2.5.3	Strukturierungsexperimente mit SECM und ECSTM	61
3.2.5.4	Strukturierungsexperimente mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop	62

3.3	Apparativer Aufbau.....	64
3.3.1	Aufbau und Funktionsweise des Elektrochemischen Rasterkraftmikroskops	64
3.3.2	Elektrochemische Zelle und Cantilever.....	65
3.3.2.1	Aufbau der elektrochemischen Zelle.....	65
3.3.2.2	Cantilever und Cantilever-Halter	66
3.3.2.3	Tip-Artefakte in der elektrochemischen Zelle.....	66
3.3.3	Substrat-Präparation	67
3.4	Abscheidungsmodus und Strukturierungsmodell.....	68
3.4.1	Elektrochemisches System zur Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen	68
3.4.1.1	Elektrolyt zur elektrochemischen Kupferabscheidung.....	68
3.4.1.2	Elektroden zur elektrochemischen Kupferabscheidung	68
3.4.1.3	Eigenschaften der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Goldsubstraten ..	68
3.4.2	Elektrochemische Abscheidung von Kupferinselfilmen.....	70
3.4.3	AFM-spitzeninduziertes Abscheiden einzelner Kupferinseln	72
3.4.4	Diskussion des Strukturierungsmechanismus.....	77
3.5	Weitere Untersuchungen zur spitzeninduzierten Abscheidung von Kupfer	80
3.5.1	Sequentielles Schreiben durch Selbstpassivierung	80
3.5.2	Löschen und Reversibilität	83
3.5.3	Selektivität.....	85
3.5.4	Langzeitbeobachtung und Export aus dem Elektrolyten	86
3.6	Abscheidung weiterer Metalle.....	90
3.6.1	Einleitung	90
3.6.2	Abscheidung von Silber.....	90
3.6.2.1	Elektrolyt zur elektrochemischen Silberabscheidung	90
3.6.2.2	Elektroden zur elektrochemischen Silberabscheidung	91
3.6.2.3	Elektrochemische Abscheidung von Silber auf Goldsubstraten.....	91
3.6.2.4	Spitzeninduzierte Abscheidung von Silber	92
3.6.3	Abscheidung von Nickel.....	93
3.6.3.1	Einleitung	93
3.6.3.2	Elektrolyt zur elektrochemischen Nickelabscheidung	93
3.6.3.3	Elektroden zur elektrochemischen Nickelabscheidung.....	94
3.6.3.4	Eigenschaften der elektrochemischen Abscheidung von Nickel.....	94
3.6.3.5	Zyklisches Voltammogramm der Nickelabscheidung auf polykristallinem Gold.....	95
3.6.3.6	Spitzeninduzierte Abscheidung und selektives Auflösen von Nickel	97
3.7	Zusammenfassung: elektrochemische Nanostrukturierung.....	99
4	<i>Elektrochemisch hergestellte atomare Punktkontakte.....</i>	101
4.1	Einführung und Motivation	101
4.2	Erzeugung und theoretische Beschreibung von Punktkontakten.....	102
4.2.1	Theoretische Modelle	102
4.2.1.1	Einleitung	102
4.2.1.2	Klassischer Fall: Maxwell-Leitfähigkeit	103
4.2.1.3	Semiklassische Näherung für ballistische Kontakte: Sharvin-Leitfähigkeit	103
4.2.1.4	Landauer-Büttiker-Formel	104
4.2.1.5	Das Freie-Elektronen-Modell atomarer Kontakte	106
4.2.1.6	Leitwert-Moden in einatomaren Kontakten	112
4.2.2	Methoden zur Erzeugung von Quantenpunktkontakten.....	113
4.2.2.1	Einleitung	113
4.2.2.2	Verfahren zur mechanischen Erzeugung metallischer Punktkontakte	114
4.2.2.3	Elektrochemisch abgeschiedene atomare Kontakte	114
4.3	Apparativer Aufbau/Präparation.....	115
4.3.1	Messaufbau.....	115
4.3.2	Messelektronik und Kontrolle der Potentiale	116
4.3.3	Präparation der Elektroden	118
4.3.4	Isolation der Elektroden und elektrochemische Leckströme	121
4.3.5	Aspekte der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität	122

4.4	Messung quantisierter Leitwerte an elektrochemisch hergestellten Punktkontakten	124
4.4.1	Einleitung	124
4.4.2	Elektrochemisches System zur Silberabscheidung	124
4.4.3	Elektrochemische Abscheidung atomarer Silberkontakte	125
4.4.4	Höhere Leitwertniveaus	127
4.4.5	Langzeitstabilität	128
4.4.6	Reproduzierbare Stufen	129
4.4.7	Zusammenfassung	131
4.5	Statistische Analyse von atomaren Silberkontakten	132
4.5.1	Einleitung	132
4.5.2	Verfahren zur Auswertung von Leitwertniveaus	132
4.5.3	Leitwerte bis $6 G_0$ und elektronische Schaleneffekte	133
4.5.4	Zeitstabilität der Leitwertniveaus	139
4.5.5	Struktureller Schaleneffekt	141
4.5.6	Zusammenfassung	145
4.6	Atomares Schalten	146
4.6.1	Einleitung	146
4.6.2	Spontanes bistabiles Schalten	146
4.6.3	Gezieltes atomares Schalten	148
4.6.3.1	„Trainieren“ von Kontaktkonfigurationen durch Zyklisieren	148
4.6.3.2	Periodisches Schalten	149
4.6.3.3	Gezieltes Ansteuern	152
4.6.4	Zusammenfassung der Experimente zum bistabilen Schalten	154
4.7	Zusammenfassung: elektrochemisch hergestellte atomare Punktkontakte	154
5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	157
Anhang	161
	Cantilever-Datenblätter	161
	Literaturverzeichnis	165
	Danksagung	183

1 Einleitung

Die Nanotechnologie ist ein hochaktuelles Gebiet der Forschung, da durch nanoskalige Komponenten neue Funktionalitäten entstehen, die eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete eröffnen [1]. Will man sich bei Untersuchungen auf diesem Gebiet nicht nur auf in der Natur vorkommende Nanostrukturen beschränken, wie man sie z. B. aus der Biologie (Biologische Selbstorganisation, DNA, Lotus-Effekt [2]) kennt, so braucht man Methoden, um diese Strukturen auf der Nanometerskala gezielt herstellen zu können.

Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von Nanostrukturen durch selbstorganisierte Kristallitanordnungen [3]. Mit Methoden der Selbstorganisation ist es durchaus möglich, sehr viele Strukturen mit Abmessungen im Bereich weniger Nanometer in einem Arbeitsgang zu erzeugen. Jedoch können auf diesem Wege keine individuellen, frei wählbaren Nanostrukturen hergestellt werden.

Einen flexibleren Ansatz bietet die Elektronenstrahlolithographie [4], die es ermöglicht, frei wählbare – in der Regel laterale – Strukturen auf Oberflächen zu erzeugen. Ein großer Vorteil liegt dabei in der Kompatibilität mit sehr gut verstandenen Prozessen der Halbleitertechnologie und der Möglichkeit, Strukturen flexibel mit Abmessungen über mehrere Größenordnungen hinweg zu erzeugen. Bei komplexen Strukturen ist man mittlerweile bei Größen, z. B. bei Metallbahnbreiten, von 20 nm angelangt, bei der Herstellung von Einzelstrukturen (einzelne Leiterbahn oder Metallinsel) bei weniger als 10 nm [5]. Die Elektronenstrahlolithographie ist allerdings ein sehr aufwendiges technisches Verfahren: So muss zunächst eine aus einem Kunststoff bestehende Maske erzeugt werden, die in mehreren Prozessen – Entwickeln der Maske, Übertragen der Strukturen durch Ätzen, Entfernen des Maskenmaterials – auf das eigentliche Material (z. B. Metalle oder Halbleiter) übertragen wird. Anschließend ist, insbesondere bei sehr kleinen Strukturen, noch eine Endkontrolle des Produktionsergebnisses mit dem Rasterelektronenmikroskop notwendig. Andere Verfahren, bei denen mit ein und derselben Apparatur abgebildet und frei wählbare Strukturen hergestellt werden können, wären somit vorteilhaft.

Einen Ansatz dazu liefern Methoden der Strukturierung mit Rastersondenmikroskopen [6-8]. Hierbei wird die Sonde (z. B. eine Tunnelspitze oder die Abtastspitze eines Rasterkraftmikroskops) sowohl als Mittel zur Abbildung als auch als Werkzeug zur Strukturierung benutzt. Im Falle des Rastertunnelmikroskops werden wegen der Empfindlichkeit der Tunnelspitze gegenüber mechanischem Kontakt in der Regel elektrische Felder zur Strukturierung verwendet [9-11]. Beim Rasterkraftmikroskop hingegen, bei dem eine Probenoberfläche mit einer feinen Spitze in mechanischem Kontakt abgetastet wird, können mit dieser Spitze auch gezielt mechanisch normale und laterale Kräfte zur Strukturierung eingesetzt werden. Ein bekanntes Verfahren ist das mechanische Schneiden oder auch „Pflügen“ von Metallfilmen [12-14]. Bei diesem Verfahren werden Oberflächen oder dünne Materialfilme durch den Einsatz von für das Rasterkraftmikroskop vergleichsweise großen Auflagekräften von mehreren zehn Mikroweinstein plastisch deformiert oder zerschnitten. Der Einsatz solcher großen Kräfte hat den Nachteil, dass einerseits die Spitze sehr schnell beschädigt wird, andererseits sich Teile der Oberfläche oder der Materialfilme durch die Bearbeitung vom Substrat lösen und Aufwerfungen an den Rändern der gewünschten Strukturen erzeugen. Dies tritt besonders bei der Formgebung dünner Metallfilme auf, wenn die Kräfte, die zur plastischen Deformation nötig sind, größer sind als die Haftung zwischen Film und Substrat.

In Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb untersucht, inwieweit der Einsatz von Reibungskräften zwischen Spitze und Substrat – die im Falle der Strukturierung von Metallen mehrere Größenordnungen kleiner sind als die Kräfte, die man für eine plastische Deformation des Substrats benötigt – zur Strukturierung eingesetzt werden können. Bei Experimenten auf Glimmoberflächen zeigte sich, dass auf diese Weise gezielt reibungsinduziert chemische Bindungen gebrochen werden können. Durch Modulation der Auflagekraft mit Frequenzen im Bereich mehrerer 10 kHz ließ sich die Strukturierungsgeschwindigkeit dabei um bis zu vier Größenordnungen erhöhen. Wendet man diese Verfahren der reibungsinduzierten und kraftmodulierten Strukturierung auf Metalloberflächen an, so findet man einen anderen, neuartigen Strukturierungsmechanismus, bei dem gezielt Metallatome zur Diffusion angeregt werden.

Da durch den Einsatz von lediglich mechanischen Kräften zwischen Spitze und Probe die ausgelösten Prozesse auf einen kleinen und definierten Wechselwirkungsbereich begrenzt sind, können auf mechanischem Wege Strukturen mit sehr kleinen Abmessungen im Bereich weniger Nanometer hergestellt werden.

Ausgehend von dem Konzept dieser tribochemischen Strukturierung, also der Abtragung von Material durch das reibungsbedingte Brechen chemischer Bindungen, sollte untersucht werden, ob sich mittels reibungsbedingter Aktivierung von Substratoberflächen lokal elektrochemische Reaktionen, wie z. B. die gezielte Abscheidung von Metall, auslösen lassen. Diese Experimente wurden dabei mit einem Rasterkraftmikroskop mit elektrochemischer Zelle unter Kontrolle des elektrochemischen Potentials der Probe durchgeführt. Neben der Übertragbarkeit des Verfahrens auf verschiedene Metallsysteme sollten die Möglichkeiten des gezielten elektrochemischen Abscheidens und anschließenden gezielten Auflörens untersucht werden.

Da diese Methoden der Strukturierung durch die Spitze eines Rasterkraftmikroskops induziert werden, die selbst einen Spitzen-Radius von etwa 20 nm aufweist, sind die so herzustellenden Strukturen auf minimale Größen von einigen Nanometern begrenzt. Für die Untersuchung von noch kleineren Strukturen, z. B. von Atomen und Molekülen, als Funktionselemente eines elektronischen Bauteils, werden Verfahren zur Herstellung solcher kleinerer Strukturen benötigt. Einen interessanten Ansatz bietet ein von Li *et al.* [15, 16] entwickeltes Verfahren zur gezielten elektrochemischen Abscheidung bzw. Auflösung von Metall zwischen zwei kontaktierenden Elektroden. Auf diese Weise gelang es, Kupferpunktkontakte auf atomarer Skala herzustellen. In solchen metallischen Punktkontakten erfolgt der Ladungstransport ballistisch und durch die Einschnürung des Leiters im Kontaktbereich auf die Größenordnung der Fermi-Wellenlänge der Elektronen in dem Metall sind Quanteneffekte wie z. B. eine Quantisierung des Leitwerts zu erwarten [17]. Es sollte gezeigt werden, wie sich das Verfahren der elektrochemischen Abscheidung auf die Konfiguration der atomaren Kontakte, insbesondere im Falle von Silber, auswirkt und inwiefern sich aktiv kontrollierbare Bauelemente auf atomarer Skala mit solchen Punktkontakten erzeugen lassen.

2 Mechanische Nanostrukturierung

2.1 Einführung und Motivation

Die scharfen Spitzen von Rastersondenmikroskopen (vgl. Kap. 2.2.1) eignen sich nicht nur zur Abbildung von Oberflächen mit hohen lateralen Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich, sondern sind auch wirkungsvolle Werkzeuge zur Herstellung von Strukturen auf der Nanometer- und Subnanometerskala [6-8]. So können mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops einzelne Atome oder auf Oberflächen adsorbierte Moleküle gezielt verschoben und angeordnet werden [18-22]. Diese Experimente wurden vornehmlich bei tiefen Temperaturen oder im Ultrahochvakuum durchgeführt. Durch Verwendung einer Spannungspuls-Technik konnte das stabile Schalten zwischen Gitterplätzen auf Wolframdiselenid-Oberflächen [23, 24], auch bei Raumtemperatur und unter Umgebungsbedingungen, demonstriert werden.

Während bei Strukturierungsverfahren mit dem Rastertunnelmikroskop die Strukturierung in der Regel durch elektrostatische Kräfte zwischen Tunnelspitze und Oberfläche bzw. Adsorbaten auf der Oberfläche [18-22], oder durch feldinduzierte Diffusion [9, 10] bewirkt wird, so erfolgt bei Verfahren mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM für *atomic force microscope*) die in diesem Falle mechanische Strukturierung durch normale und laterale Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Auf diese Weise wurden Spitzen von Rasterkraftmikroskopen zum „Kratzen“ (*scratching*) und „Pflügen“ (*ploughing*) von Oberflächen verschiedener Materialien wie Halbleiter [25-27], Metallfilme [12-14, 28-31] sowie Polymere und Schutzlackschichten (*resist layers*) [12, 13, 32-34] verwendet, wobei sowohl statische Methoden mit konstanter Auflagekraft als auch dynamische Methoden mit modulierter Auflagekraft benutzt wurden. Ebenso wurde die spitzeninduzierte Strukturierung von Schutzlackschichten mit einem anschließenden nasschemischen Ätzprozess demonstriert [13, 33, 34], wodurch sich höhere Aspektverhältnisse als beim rein spitzendinduzierten Strukturieren, bei vergleichbar hoher lateraler Auflösung der Strukturen, herstellen ließen. Insbesondere zur Strukturierung von Metallinseln waren dazu in der Regel hohe Auflagekräfte der AFM-Spitze im Bereich mehrerer Mikronewton notwendig. Die Verwendung so großer Auflagekräfte führte dabei regelmäßig zu einer Abnutzung [13, 30] der Spitze des Rasterkraftmikroskops, die dadurch sowohl für die weitere Strukturierung als auch für die Abbildung der erzeugten Strukturen unbrauchbar wurde.

Bei den soeben vorgestellten Verfahren zur mechanischen Strukturierung mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops basiert der Strukturierungsmechanismus in den meisten Fällen auf physikalischen Prozessen wie Verformungen auf mikroskopischer Skala, Zerreißen von Material, Ablösen von Schichten und direktes Verschieben von Teilen der Oberfläche (z. B. von Metallinseln). Mit der AFM-Spitze können aber auch gezielt tribochemische Prozesse ausgelöst werden, d. h. es ist möglich, direkt chemische Prozesse durch lokale Reibungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche zu bewirken [35-43]. Solche Prozesse wurden mit dem Rasterkraftmikroskop auf verschiedenen Materialien wie Glimmer [35-37], Kalzit [38], Dichalkogeniden [39-41] und Kaliumbromidkristallen [42, 43] untersucht. Da die Wechselwirkungszone direkt auf den mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche und damit sehr scharf begrenzt ist, kann die Strukturierung viel präziser erfolgen, als dies z. B. durch elektrische Felder möglich ist.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden deshalb Verfahren zur mechanischen Strukturierung von Festkörper- bzw. Metalloberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop, unter Verwendung konstanter bzw. modulierter Auflagekräfte, untersucht: Bei Glimmeroberflächen steht dabei der Mechanismus des Abriebs auf atomarer Skala zwischen der sich bewegenden Spitze des Rasterkraftmikroskops und der Oberfläche im Vordergrund. Die entsprechenden auf Metalloberflächen übertragenen Verfahren, deuten auf einen anderen, neuartigen Strukturierungsmechanismus hin, bei dem durch mechanische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, gezielt Metallatome zur Diffusion angeregt werden, die sich an den Rändern der erzeugten Strukturen anlagern.

2.2 Apparativer Aufbau

2.2.1 Das Rasterkraftmikroskop

2.2.1.1 Funktionsweise

Mit der Erfindung der Rastersondenmikroskopie (*SPM, scanning probe microscopy*) zu Beginn der 80er Jahre fand eine neue Untersuchungsmethode Einzug in die Oberflächenphysik, die es erlaubt, Oberflächen mit lateralen Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich zu untersuchen. Allen Rastersondenmikroskopen ist dabei gemeinsam, dass eine sehr feine Messsonde zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche (Probe) geführt und Punkt für Punkt die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche aufgezeichnet wird. Der Vorgang des zeilenweisen Abtastens wird üblicherweise *Scan* genannt.

Das erste Mikroskop dieser Art war das Rastertunnelmikroskop (*STM, scanning tunneling microscope*), welches 1982 von Binnig *et al.* [44] entwickelt wurde. Dabei dient eine, im Idealfall atomar feine, leitfähige Spitze als Messsonde, die in einem Abstand von wenigen Ångström über eine leitfähige Oberfläche geführt wird. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Spitze und Probe fließt ein von deren gegenseitigen Abstand exponentiell abhängiger Tunnelstrom. Dieser wird aufgezeichnet und erlaubt neben der Bestimmung der Oberflächentopographie auch Rückschlüsse auf die lokale Zustandsdichte der Elektronen an der Oberfläche der Probe, bei hoher lateraler Auflösung von der Mikrometerskala bis hin zum atomaren Bereich. Die Scan-Bewegung erfolgt dabei durch ein piezokeramisches Stellelement.

Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop können bei dem 1986 durch Binnig *et al.* [45] vorgestellten Rasterkraftmikroskop (*SFM* für *scanning force microscope* oder auch *AFM* für *atomic force microscope*) auch nicht leitende Oberflächen untersucht werden. Beim Rasterkraftmikroskop dient eine wiederum idealerweise atomar feine Spitze (kurz: *AFM-Spitze* oder *AFM-Tip*), die sich am Ende einer Blattfeder, dem so genannten Cantilever, befindet, als Sonde. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche wirkt eine Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche, die zu einer Verbiegung der Blattfeder führt. Diese wird detektiert und enthält unter anderem Informationen über die Oberflächentopographie der Probe.

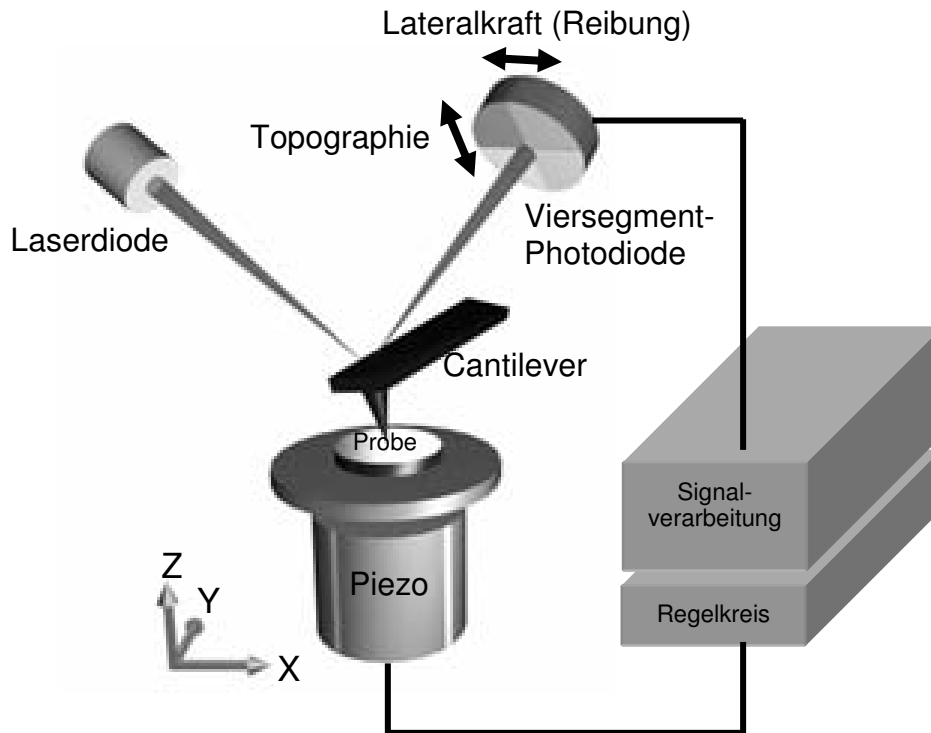


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeigerdetektion nach [48].

Ein weit verbreiteter Detektionsmechanismus der Cantileverauslenkung erfolgt über das Lichtzeigerprinzip [46, 47] (vgl. Abb. 2.1). Dabei wird der Strahl eines Lasers auf die der AFM-Spitze abgewandten Seite des Cantilevers justiert und von dort reflektiert. Eine vertikale Verbiegung des Cantilevers, hervorgerufen durch eine Kraft senkrecht zur Oberfläche (Normalkraft), führt zu einer nunmehr verstärkten Auslenkung des Laserstrahls, welche über einen Detektor (Zwei-Segment-Photodiode) in ein Spannungssignal umgewandelt wird. In einer weiterentwickelten Form des Prinzips [49, 50] lässt sich, mittels einer Vier-Segment-Photodiode, neben der Vertikalbewegung des Cantilevers auch dessen Torsion detektieren und somit die auftretenden lateralen Kräfte zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bestimmen. Abb. 2.1 zeigt schematisch ein solches kombiniertes Normal-/Lateralkraftmikroskop. Da die Lateralkräfte beim Scannen insbesondere aufgrund von Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche auftreten, wird die Lateralkraftmikroskopie (*LFM*, *lateral force microscopy*) auch oft als Reibungsmikroskopie bezeichnet.

2.2.1.2 Spitze-Probe-Wechselwirkungen

Da beim Rasterkraftmikroskop die auf die Spitze und somit auf den Cantilever einwirkende Kraft detektiert wird, soll im Folgenden auf die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche eingegangen werden. Erst ein Verständnis dieser Wechselwirkungen ermöglicht die Interpretation der bei den AFM-Aufnahmen gewonnenen Daten.

Van-der-Waals-Kräfte

Die langreichweitigen van-der-Waals-Kräfte treten zwischen allen Arten von Atomen und Molekülen sowie zwischen makroskopischen Körpern auf. Man kann sie in drei verschiedene Gruppen einteilen: der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund des Orientierungseffekts, der Wechselwirkung zwischen Dipolen und induzierten Dipolen und der Dispersions-Wechselwirkung.

Bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommt es zu einer Ausrichtung permanenter Dipolmomente, was zu einer Energieabsenkung und somit zu einer attraktiven Wechselwirkung führt. Im Feld permanenter Dipole können Dipolmomente auch in unpolaren Molekülen induziert werden. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen den permanenten Dipolen und den induzierten Dipolen. Aufgrund von Fluktuationen der Ladungsverteilung in Atomen findet ein Versatz der positiven Kernladung gegenüber den negativen Ladungen der Elektronenhülle statt, was seinerseits zu einem Dipolmoment führt, welches wiederum Dipolmomente in anderen Atomen induzieren kann. Diese so genannte Dispersionswechselwirkung ist quantenmechanischen Ursprungs und führt zu einer attraktiven Wechselwirkung, auch zwischen unpolaren Atomen oder Molekülen.

Alle drei Wechselwirkungen führen zu einer attraktiven van-der-Waals-Kraft zwischen Atomen, die proportional zu $1/r^7$ ist [51], wobei r den Abstand zwischen den Atomen angibt. Diese van-der-Waals-Kräfte treten effektiv in einem Abstandsbereich zwischen einigen Ångström und einigen hundert Ångström auf. Für größere Abstände werden Retardierungseffekte bedeutsam und die Kraft-Abstands-Abhängigkeit verläuft etwa $\sim 1/r^8$ [52].

Bei der Rasterkraftmikroskopie treten die van-der-Waals-Kräfte in der Regel nicht zwischen zwei Atomen, sondern zwischen der Messspitze und der Probe auf, wobei berücksichtigt werden muss, dass die van-der-Waals-Kräfte im Allgemeinen nicht additiv sind. Nähert man die Sonden-Proben-Anordnung des Rasterkraftmikroskops durch eine Kugel und einen Halbraum an, so ergibt sich (im nichtretardierte Fall) für Abstände kleiner dem Kugelradius eine Abhängigkeit der Kraft vom Abstand d zwischen Kugeloberfläche und Halbraumoberfläche proportional zu $1/d^2$ [53]. Beim Rasterkraftmikroskop liegen die van-der-Waals-Kräfte typischerweise im Bereich von 1-20 nN [54].

Kapillarkräfte

Da jede Probenoberfläche unter Umgebungsbedingungen von einem mehrere Nanometer dicken Adsorbatfilm (in Luft besteht dieser hauptsächlich aus Wasser) bedeckt ist [55], bildet sich beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche ein Flüssigkeitsmeniskus aus, der die Oberflächenspannung und damit die Oberflächenenergie minimiert. Dies führt zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, der so genannten Kapillarkraft. Sie hängt neben dem Abstand von der Spitze zur Probe auch vom Spitzenradius und von der Dicke der Wasserschicht, die durch die Luftfeuchtigkeit bestimmt wird, ab. Die Kapillarkraft unter Umgebungsbedingungen beträgt typischerweise einige 10 nN und kann somit einen erheblichen Teil der Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe ausmachen [56]. Bei den Untersuchungen in Flüssigkeiten, wie sie in Kap. 3 durchgeführt werden, oder im Ultrahochvakuum treten solche Kapillarkräfte nicht auf.

Kurzreichweitige Abstoßungskräfte

Neben den langreichweitigen und attraktiven van-der-Waals- und Kapillarkräften treten beim Rasterkraftmikroskop sehr starke kurzreichweitige repulsive Kräfte auf. Diese beruhen im Wesentlichen auf zwei Effekten: Zum einen verbietet das Pauli-Prinzip, dass sich zwei Elektronen im selben quantenmechanischen Zustand befinden, was beim Annähern zweier Atome oder Moleküle zu starker Abstoßung führt. Außerdem führt ein Überlappen der Elektronenhüllen der Atome dazu, dass die Kernladungen nicht mehr vollständig abgeschirmt werden. Die Coulomb-Abstoßung der Kernladung führt wieder zu einer repulsiven Wechselwirkung.

Die repulsiven Kräfte sind kurzreichweitig und können für Abstände etwa größer 3 \AA vernachlässigt werden. Sie lassen sich durch ein Potenzgesetz der Form $1/r^n$, mit etwa $9 \leq n \leq 16$, oder durch eine Exponentialfunktion beschreiben (r gibt dabei den Abstand zwischen beiden Atomen an) [56].

Reibungskräfte

Bringt man zwei mechanische Körper miteinander in Kontakt und werden sie gegeneinander bewegt, so treten aufgrund von Reibung Kräfte parallel zu den Oberflächen auf. Dies geschieht auch beim Scan der Spitze über die Probenoberfläche, was zu lateralen Kräften führt, die mit dem Lateralkraftmikroskop (vgl. Kap. 2.2.1.1) untersucht werden können.

Sonstige Wechselwirkungen

Bei bestimmten Proben-Spitzen-Kombinationen können zusätzliche Wechselwirkungen auftreten, die das Abbildungsverhalten des Rasterkraftmikroskops beeinflussen, bzw. die beabsichtigt herbeigeführt werden, um bestimmte Materialeigenschaften zu untersuchen:

Nähert man z. B. eine metallische Spitze einer metallischen Oberfläche, so tritt eine kurzreichweitige Wechselwirkung aufgrund metallischer Adhäsion auf. Ebenso können attraktive kurzreichweitige Kräfte durch Chemi- oder Physisorption zwischen Spitze und Probe auftreten.

Verwendet man magnetische Spitzen in Kombination mit magnetischen Proben, so lassen sich langreichweitige Wechselwirkungen der magnetischen Dipolmomente von Spitze und Oberfläche bestimmen. Dies wird bei der Magnetkraftmikroskopie [57] gezielt ausgenutzt.

Bei der Elektrostatischen Kraftmikroskopie [58] treten ebenfalls langreichweitige Kräfte zwischen einer elektrisch geladenen Spitze und Ladungen in der Probenoberfläche durch die Coulomb-Wechselwirkung auf.

Lennard-Jones-Potential

Oftmals werden die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen durch ein vereinfachtes Gesamtpotential beschrieben. Dieses empirische Potential wird Lennard-Jones-Potential genannt und hat die Form:

$$W(r) = 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (2.1)$$

wobei ε und σ experimentell zu bestimmende Konstanten sind [56].

2.2.1.3 Betriebsmodi

Je nach Abstand der Messsonde zur Probenoberfläche – und damit je nach effektiver Wechselwirkung – kann ein Rasterkraftmikroskop in unterschiedlichen Betriebsarten verwendet werden.

Contact-Mode

Befindet sich die Spitze des Cantilevers in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, so bestimmen die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte das Abbildungsverhalten des Rasterkraftmikroskops.

Bei der Aufzeichnung der Daten muss dabei grundsätzlich zwischen geregelter und ungeregelter Messung unterschieden werden: Beim geregelten Verfahren (auch *constant force mode* genannt) tastet die AFM-Spitze die Probenoberfläche mit konstanter Auflagekraft ab. Dabei wird mit Hilfe eines Regelkreises die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten. Der Regelkreis gibt eine Spannung an den Scanner-Piezo aus, der die Position der Probe in z-Richtung (vgl. Abb. 2.1) nachregelt und den Abstand zwischen Probe und Cantilever konstant hält. Als bildgebendes Signal wird gerade diese Regelspannung verwendet, die über die z-Empfindlichkeit des Piezos einer Höheninformation der Proben-topographie entspricht.

Beim ungeregelten Verfahren (auch *constant height mode*) wird die Probe auf konstanter Höhe (durch Anlegen einer konstanten Spannung an den z-Piezo) gehalten. Die Verbiegung des Cantilevers aufgrund der Oberflächentopographie wird im Detektor als Spannungsdifferenzsignal gemessen und zur Bilderzeugung verwendet. Dies ist allerdings nur einfach möglich, solange die Verbiegung in linearem Zusammenhang zum Spannungsdifferenzsignal am Detektor steht, was für kleine Topographieunterschiede gilt. Im Vergleich zum geregelten Modus lassen sich Messungen mit höherer Scanfrequenz durchführen, da kein Regelkreis notwendig ist. Dieser Modus wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendet.

Non-Contact-Mode

In diesem Betriebsmodus befindet sich die AFM-Spitze nicht in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, sondern in einem Abstand von etwa zehn bis hundert Ångström davon. In diesem Bereich bestimmen langreichweitige Wechselwirkungen, insbesondere die van-der-Waals-Wechselwirkung, das Abbildungsverhalten. Beim Non-Contact-Mode wird ein vergleichsweise steifer Cantilever (mit Biegefederkonstanten von etwa 1-10 N/m) nahe seiner Grundeigenfrequenz (etwa 100-400 kHz) mit einer Amplitude von wenigen Nanometern in vertikale Schwingungen versetzt und über die Probenoberfläche geführt. Das harmonische Potential der freien Cantileverschwingung wird dabei durch die langreichweitigen Wechselwirkungen überlagert, was zu einer Verschiebung der ursprünglichen Eigenfrequenz führt. Die sich dadurch verändernde

Schwingungsamplitude kann z. B. mittels Lock-In-Technik detektiert werden und dient als Regelgröße des Regelkreises für den z-Piezo [59].

Intermittent-Contact-Mode

Der Intermittent-Contact-Mode ähnelt dem Non-Contact-Mode insofern, dass ebenfalls ein steifer Cantilever zu vertikalen Schwingungen bei seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Dabei wird der Cantilever so weit an die Probe angenähert, bis er periodisch die Probenoberfläche berührt bzw. unter Umgebungsbedingungen kurzzeitig in den Adsorbatfilm eintaucht [60]. Durch den kurzen Kontakt zwischen AFM-Spitze und Oberfläche lässt sich eine hohe laterale Auflösung erzielen. Gleichzeitig werden aber laterale Kräfte vermieden, sodass der Intermittent-Contact-Mode besonders zur Untersuchung empfindlicher Probenoberflächen geeignet ist. Geregelt wird meist auf eine konstante Schwingungsamplitude, die typischerweise 10-100 nm beträgt. Das Regelsignal, das den z-Piezo steuert, dient zur Ermittlung der Topographie.

Kraftmodulationsmikroskopie

Bei der Kraftmodulationsmikroskopie (auch FMM, *force modulation microscopy*) [61] befindet sich der Cantilever ähnlich dem Contact-Mode in Kontakt mit der Probenoberfläche. Gleichzeitig wird üblicherweise die z-Position der Probe sinusförmig mit Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers (typischerweise einige Kilohertz) moduliert. Die Schwingungsamplitude liegt typischerweise im Bereich einiger Nanometer. Als Regelsignal dient die kleine Amplitude des Normalkraft-Signals, die mit Lock-In-Technik detektiert wird. Sie ist ein Maß für die Kopplung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche [59, 62] und gibt Hinweise auf lokale elastische [63, 64] und tribologische [65] Probeneigenschaften.

2.2.2 Das Strukturierungs-AFM

2.2.2.1 Experimenteller Aufbau und Steuerung

Das in dieser Arbeit zur Durchführung der Experimente zur Nanostrukturierung verwendete Rasterkraftmikroskop, wurde in der Arbeitsgruppe im Rahmen mehrerer Diplomarbeiten [66, 67] entwickelt und aufgebaut. Neben der Messsoftware zur Kontrolle der Scan-Bewegung und Erstellung von AFM-Aufnahmen, programmierte Th. Fiedler eine Steuerungssoftware [67], mit der es möglich ist, die Konturen der gewünschten Strukturen gezielt mit der Spitze des Rasterkraftmikroskopes abzufahren.

Zur Anregung des Cantilevers bei der AC-Strukturierung (vgl. Kap. 2.3.3 und Kap. 2.4.4) wurde der Cantilever auf einem Multilayer-Stapelpiezo der Firma PI Ceramic [68] mit einer Dehnung von 21,9 nm/V montiert. Durch Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung kann der Abstand zwischen Cantilever-Chip und Probe, und damit die Auflagekraft der AFM-Spitze moduliert werden. Die Wechselspannung wird durch einen Frequenzgenerator (HP-33210A, Hewlett Packard) erzeugt, wobei die Ausgabe des Frequenzgenerators über die oben beschriebene Strukturierungssoftware ein- bzw. ausgeschaltet werden kann.

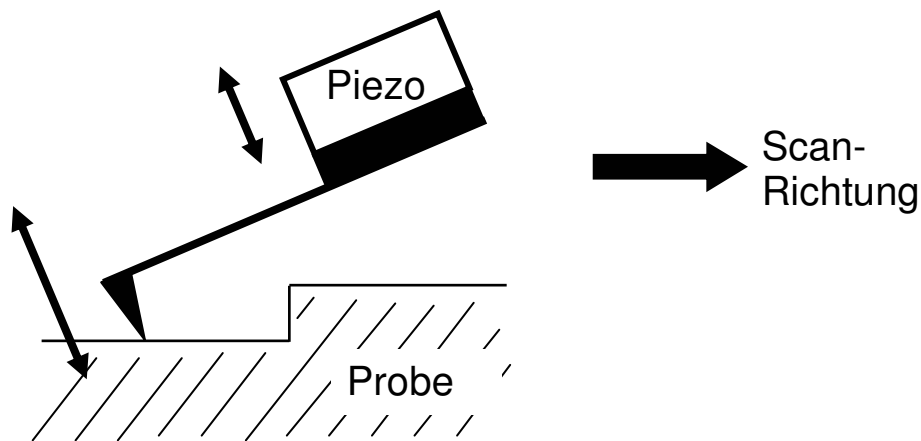


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur AC-Strukturierung: Durch Anlegen einer sinusförmigen Spannung an den Anregungspiezo wird die Auflagekraft des Cantilever periodisch moduliert.

2.2.2.2 Cantilever

Für die Experimente zur mechanischen Nanostrukturierung wurden – sowohl zur Strukturierung als auch zur Abbildung – folgende Cantilever-Typen verwendet:

Dies waren V-förmige Cantilever aus Siliziumnitrit (*Microlever*, Park Scientific Instruments, jetzt Veeco Metrology Group, Santa Barbara) mit einer Federkonstante von 0,5 N/m und einem nominellen Radius des Spitzen-Apex von ≤ 50 nm (*unsharpened*) bzw. von ≤ 20 nm (*sharpened*). Abb. 2.3 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen sharpened-Cantilevers.

Außerdem wurden balkenförmige (NSCS11, Silicon-MDT Ltd., Moscow [69]) und V-förmige Silizium-Cantilever (NSCS12, Silicon-MDT Ltd., Moscow [69]), deren Silizium-Spitzen mit einer etwa 10 nm dicken Schicht aus Siliziumnitrit beschichtet waren, verwendet. Diese Spitzen weisen nominelle Radien des Spitzen-Apex von weniger als 20 nm auf. Die Federkonstanten der verwendeten Cantilever lagen zwischen 0,25 N/m und 3 N/m. Die Datenblätter der Cantilever befinden sich im Anhang.

Sowohl die Erstellung der AFM-Aufnahmen als auch die Strukturierung wurden mit demselben Cantilever durchgeführt, wobei bei den hier verwendeten Verfahren während des Strukturierungsvorgangs kein Verschleiß an den Spitzen beobachtet werden konnte.

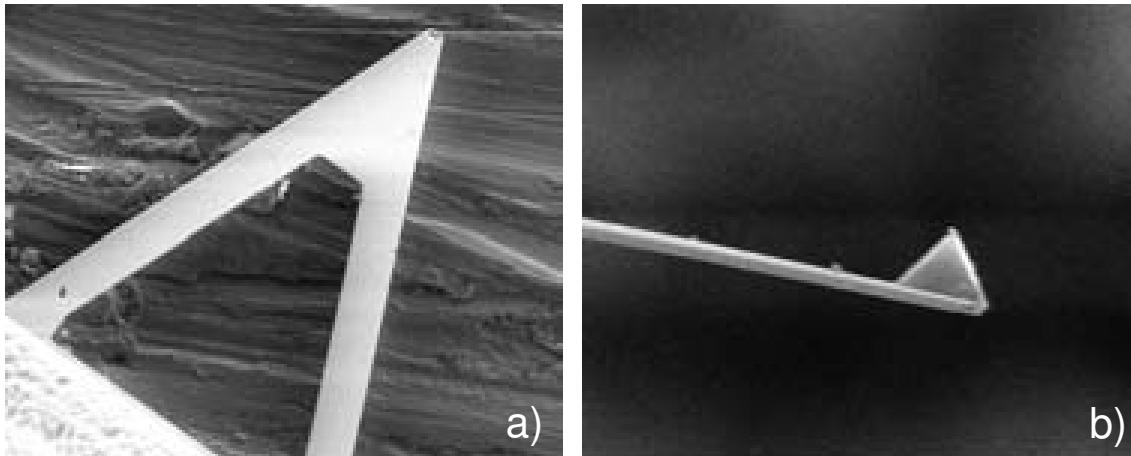


Abb. 2.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines V-förmigen Cantilevers mit Si_3N_4 -Spitze. a) Ansicht des Federbalkens mit der Abtastspitze. b) Seitenansicht der Abtastspitze. Der Radius des Spitzen-Apex beträgt weniger als 20 nm. Länge: 85 μm , Dicke: 0,6 μm , Spitzen-Höhe: 3 μm , Federkonstante: 0,5 N/m.

2.3 Strukturierung von isolierenden Festkörperoberflächen

2.3.1 Glimmer

Für die Experimente zur Strukturierung von Isolatoren wurden frisch gespaltene Glimmeroberflächen (Muskovit) verwendet. Bei Glimmer handelt es sich um eine Schichtverbindung, deren Kristallstruktur schematisch in Abb. 2.4 dargestellt ist. Die Spaltflächen weisen große atomar glatte Bereiche auf und eignen sich deshalb besonders für Strukturierungsexperimente auf der Nanometerskala.

Die einzelnen Spaltflächen des Glimmers sind durch dazwischenliegende Kaliumionen getrennt und bestehen aus zwei hexagonalen Schichten von SiO_4 -Tetraedern. Außerdem sind verschiedene Elemente wie Si, O, Al, K und OH in die Schicht eingebunden, deren Abstände von den Spaltebenen in Abb. 2.4 angegeben sind. Die einzelnen Glimmerschichten im Kristall haben einen gegenseitigen Abstand von 1 nm.

Bei Untersuchungen von Glimmer auf der atomaren Skala durch Drake *et al.* [70] konnten mit dem Rasterkraftmikroskop lediglich die SiO_4 -Tetraeder der Spaltoberfläche abgebildet werden. In der AFM-Aufnahme war lediglich eine hexagonale Gitterstruktur mit einem Gitterabstand von 5,3 Å erkennbar.

Frisch gespaltene Glimmeroberflächen sind weitgehend inert an Luft. Bei Untersuchungen dieser Oberfläche konnten über Wochen hinweg keine Veränderungen der Oberfläche festgestellt werden. Dennoch ließ sich bei AFM-Untersuchungen von Glimmeroberflächen in verschiedenen Flüssigkeiten [71] feststellen, dass unter Wasser Oberflächenreaktionen stattfinden, die durch das Abtasten mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops beschleunigt werden.

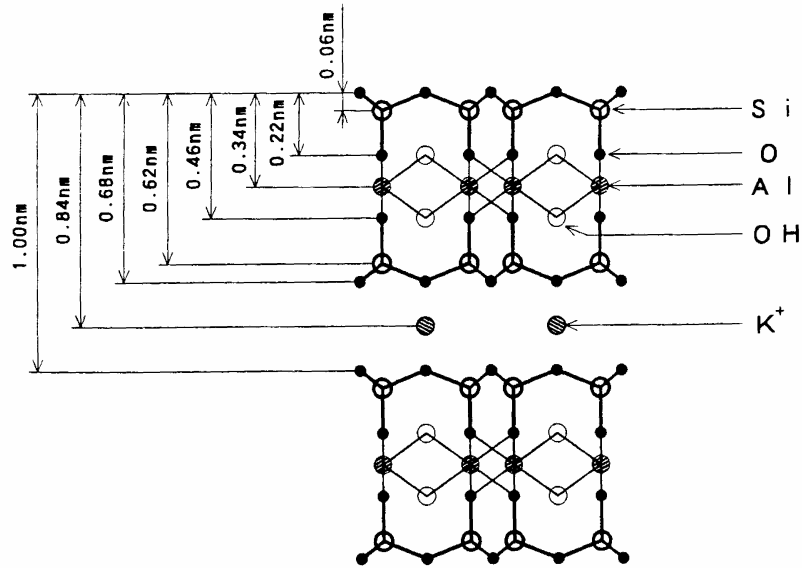


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Glimmer (nach [35]). Für die Experimente zur tribochemischen Strukturierung wurden jeweils frisch gespaltene Oberflächen verwendet.

2.3.2 DC-Strukturierung von Glimmeroberflächen

Das folgende Strukturierungsexperiment wurde von Th. Fiedler im Rahmen seiner Diplomarbeit [67] durchgeführt. Während des Strukturierungsvorgangs wurde der Abstand zwischen Cantilever und Probe konstant gehalten (DC-Strukturierung). Als Probe wurde eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche (Muskovit) verwendet. Das Experiment erfolgte an Luft und bei Raumtemperatur.

Weiterhin wurde ein V-förmiger Cantilever aus Siliziumnitrid (Park Scientific Instruments, *unsharpened*) mit einer Federkonstanten von 0,5 N/m und einem nominellen Radius des Spitzen-Apex kleiner 50 nm verwendet. Sowohl die Strukturierung als auch die darauf folgende Abbildung wurde mit demselben Cantilever durchgeführt.

Zur Strukturierung eines Rechtecks wurde jede Seite nacheinander mit 512 Durchläufen abgefahren. Dieser Vorgang dauerte etwa 200 s. Dabei wurden für die Strukturierung laterale Kräfte von der Größenordnung 10^{-6} N verwendet.

Abb. 2.5 zeigt die AFM-Aufnahme der so erzeugten Nanostruktur in Form eines Rechtecks in der Glimmeroberfläche (Scanfeld 160 nm x 160 nm). Die Linienbreite der Struktur beträgt ca. 3 nm, deren Tiefe ca. 1 nm. Während der erzielbare Vorschub jeweils nur ca. eine Gitterkonstante pro Arbeitszyklus betrug, lag die erzielbare minimale Breite der erzeugten Linien bedingt durch die Spitze-Probe-Kontaktfläche bei etwa 3 nm. Die Tiefe der Strukturen entspricht mit ca. 1 nm etwa der Gitterkonstanten einer Zwischenebene in der Kristallstruktur des Glimmers (vgl. Kap. 2.3.1).

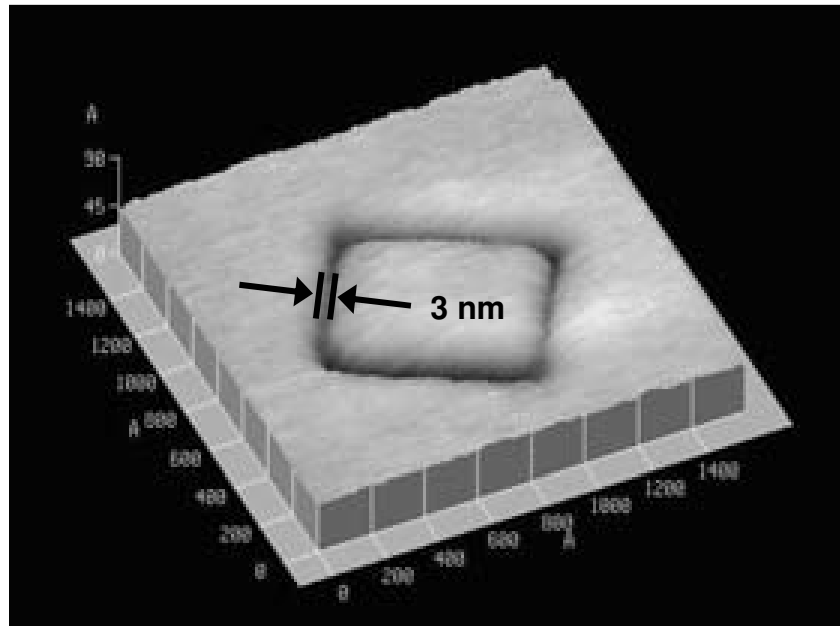


Abb. 2.5: AFM-Aufnahme eines mittels DC-Strukturierung erzeugten Rechtecks auf Glimmer. Die Strukturierung und die darauf folgende Abbildung erfolgten mit derselben AFM-Spitze. Die Breite des Grabens (zwischen den Pfeilen) beträgt ca. 3 nm, dessen Tiefe ca. 1 nm, was etwa einer Lage des Glimmerkristalls entspricht. Scanfeld 160 nm x 160 nm (aus [37]).

Diese Experimente wurden mit verschiedenen Strukturen auf verschiedenen Glimmeroberflächen reproduziert [37, 67]. In keinem der Fälle wurde Abraum des entfernten Materials an den Rändern der Struktur, im Scanbereich oder an einer anderen Stelle der Oberfläche in der Umgebung der Struktur beobachtet, was durch entsprechende Vergrößerungen des Scanbereichs sichergestellt wurde. Obwohl die Glimmeroberfläche während des oftmaligen Abfahrens deutlich abgetragen wurde, konnte keine Abnutzung der AFM-Spitze beobachtet werden, die deren Abbildungseigenschaften veränderte.

Der eigentliche spitzeninduzierte Abtragungsprozess kann in einem einfachen Modell verstanden werden: Bei dem hier gezeigten Verfahren wird mit entsprechend hoher Auflagekraft die zu erzeugende Struktur periodisch abgefahren, wobei die Strukturierung an natürlich vorhandenen oder im Laufe des Scans von der Spitze erzeugten Defekten oder atomaren Stufen beginnt. Die hohen lateralen Kräfte bei der Wechselwirkung der AFM-Spitze mit der Stufe bzw. dem Defekt ("stick-slip-Prozess") führen zur Auftrennung kovalenter bzw. ionischer Bindungen, was in Abb. 2.6 schematisch dargestellt ist.

Eine quantitative Auswertung zeigt, dass pro Scan, d.h. pro Überquerung etwa einer atomaren Stufe mit der AFM-Spitze, typischerweise ein Bereich mit der Dicke einer Gitterkonstante abgetragen wird. Die Abtragung erfolgt gleichmäßig gitterkonstantenweise während des Strukturierungsprozesses, sodass vermutet werden kann, dass das abgetragene Material in Form von niedermolekularen Fragmenten vorliegt.

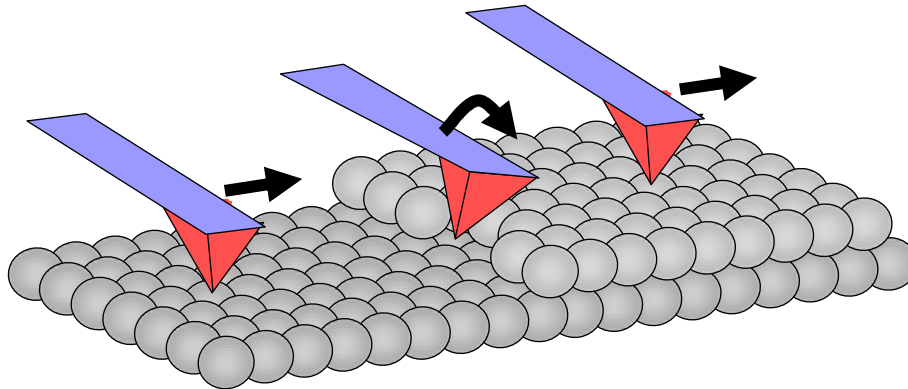


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Strukturierungsvorgangs beim Übergang der AFM-Spitze über eine atomare Stufe. Aufgrund von lateralen Kräften, ausgeübt durch die AFM-Spitze, werden lokal chemische Bindungen gebrochen.

Schätzt man die bei der Überquerung einer atomaren Stufe auftretende Lateralkraft zu etwa 500 nN ab und die Schwellkraft die notwendig ist um eine kovalente Einfachbindung oder ionische Bindungen zu brechen z. B. mit Hilfe eines Morse-Potentials [72] zu etwa 50 nN ab, so können pro Überquerung etwas zehn Bindungen gebrochen werden, was der soeben beschriebenen quantitativen Auswertung entspricht. Auf diese Weise lassen sich pro Monolagen-Stufenüberquerung etwa 50 eV chemischer Energie mechanisch übertragen.

In Experimenten zum Abrieb auf atomarer Skala von Salzkristalloberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) wurde eine Rekristallisation von abgetragenen Material im Umfeld des von der AFM-Spitze abgefahrenen Bereichs beobachtet [42, 43]. Ein solches Verhalten konnte in den hier durchgeführten Experimenten an Glimmer nicht beobachtet werden. Dies lässt sich damit erklären, dass die Experimente hier unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden, was insbesondere zwei Aspekte bedingt: Die auf atomarer Skala erzeugten Abraumprodukte haben Gelegenheit mit externen Reaktionspartnern, wie dem Luftsauerstoff oder mit Wasser aus einem die Oberfläche unter Umgebungsbedingungen bedeckenden Adsorbatfilm [55], zu reagieren. Weiterhin ist es möglich, dass niedermolekulare und ionische Bestandteile des Abraums sich in diesem Wasserfilm lösen oder aus dem Scanbereich diffundieren.

Die Beobachtung, dass trotz Abtragung der Glimmeroberfläche keine Veränderungen der AFM-Spitze aus Siliziumnitrit stattfindet, lässt sich unter der Annahme erklären, dass der Schwellwert der Kraft, die nötig ist um das Siliziumnitrit der Spitze mechanochemisch zu ätzen, größer ist, als der entsprechende Schwellwert der Kraft für die Glimmeroberfläche.

Es zeigt sich somit, dass die Reibungskräfte zwischen AFM-Spitze und einem Substrat dazu geeignet sind, auf mechanischem Wege lokal chemische Bindungen zu brechen und Strukturen auf der Nanometerskala herzustellen.

2.3.3 AC-Strukturierung von Glimmeroberflächen

Eine Weiterentwicklung des soeben beschriebenen Verfahrens der DC-Strukturierung, also des oftmaligen periodischen Abfahrens der Kontur einer Struktur bei konstanter Auflagekraft, stellt die AC-Strukturierung dar. Bei der AC-Strukturierung

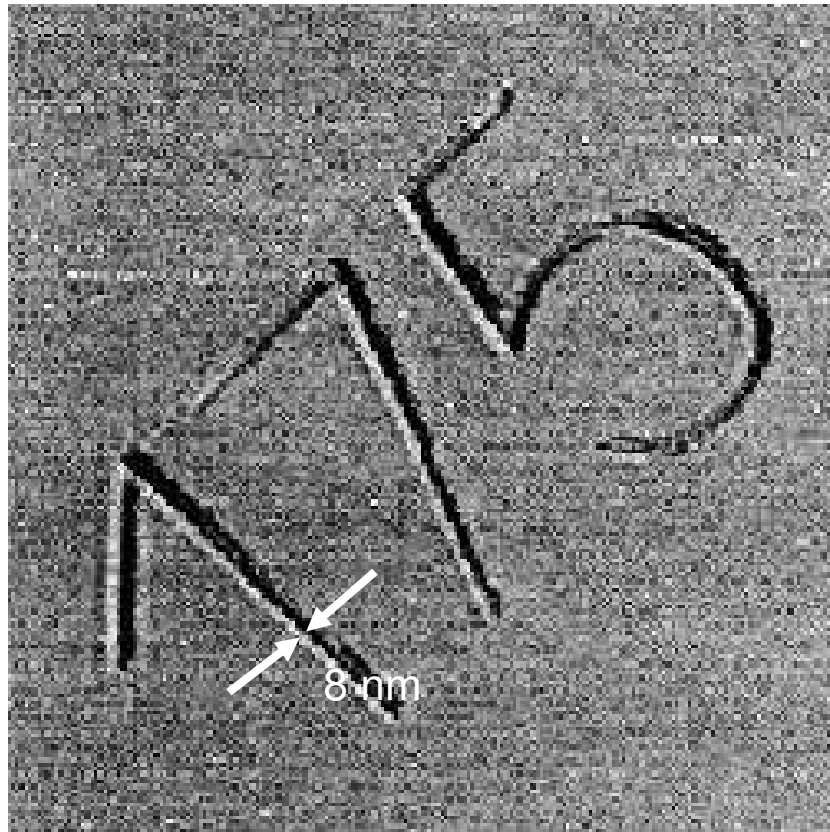


Abb. 2.7: AFM-Aufnahme einer Nanostruktur auf Glimmer, hergestellt mittels AC-Strukturierung. Zur Herstellung der Struktur wurde ein mit Siliziumnitrit beschichteter Cantilever bei einer Anregungsfrequenz von 39,0 kHz verwendet. Scanfeld $2,0\ \mu\text{m} \times 2,0\ \mu\text{m}$.

befindet sich die AFM-Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche, wobei gleichzeitig die Position des Cantilevers in Bezug auf die Probenoberfläche mittels eines Piezoelements sinusförmig moduliert wird (vgl. Abb. 2.2), was zu einer periodischen Modulation der Auflagekraft führt.

Wählt man als Frequenz für die sinusförmige Anregung des Cantilevers eine Resonanzfrequenz von Piezoelement oder Cantilever, so lässt sich die resultierende Resonanzüberhöhung für die Erzielung höherer Amplituden bei gegebener Anregungsamplitude nutzen.

Ähnlich wie bei der DC-Strukturierung wird die zu erzeugende Struktur rechnergesteuert periodisch abgefahren. Dies erfolgt aber mit deutlich geringerer Wiederholungsanzahl von 10 bis 200 Wiederholungen bei der AC-Strukturierung im Vergleich zu 1000 Wiederholungen bei der DC-Strukturierung.

Bei Anregungsfrequenzen im Bereich zwischen 10 kHz und 60 kHz lassen sich somit 10.000 bis 60.000 Strukturierungszyklen pro Sekunde erzielen, was einer Erhöhung der Strukturierungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Verfahren der DC-Strukturierung um etwa vier Größenordnungen entspricht.

Will man unterschiedliche voneinander unabhängige Strukturen erzeugen, so wird die Modulation des Cantilevers zwischen den einzelnen Strukturen rechnergesteuert

ausgeschaltet, die Spitze zu der neuen Stelle auf der Probenoberfläche bewegt und die Modulation wieder eingeschaltet. Auf diese Art und Weise lassen sich komplizierte Nanostrukturen gezielt herstellen, wie im folgenden Experiment gezeigt wird:

In Abb. 2.7 ist die AFM-Aufnahme einer Nanostruktur in Form der Ziffern „1“, „7“ und „5“ dargestellt, die mittels AC-Strukturierung erzeugt wurde. Als Substrat diente eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche, und das Experiment erfolgte unter Umgebungsbedingungen. Zur Strukturierung und zur Erstellung der AFM-Aufnahme wurde ein mit Siliziumnitrit beschichteter Cantilever (NSCS11/#A, Silicon-MDT, vgl. Kap. 2.2.2.2) mit einer Federkonstanten von 3 N/m und einer Auflagekraft von ca. 200 nN verwendet. Zur Herstellung der Nanostruktur wurde der Cantilever durch eine sinusförmige Spannung von 250 mV mit einer Frequenz von 39,0 kHz am Anregungspiezo moduliert. Zunächst wurde die Modulation eingeschaltet und die Kontur der Ziffer „1“ abgefahren. Darauf folgend die Modulation abgeschaltet, die Spitze zu einer neuen Probenstelle weiterbewegt und mit wieder eingeschalteter Modulation die Ziffer „7“ abgefahren. Nachdem in gleicher Weise die Ziffer „5“ abgefahren wurde, wurde die Modulation abgeschaltet und die Spitze zur Position der Ziffer „1“ zurück bewegt. Darauf folgend wurde der soeben beschriebene Strukturierungsvorgang insgesamt 200 mal wiederholt. Die Strukturierungsgeschwindigkeit betrug dabei ca. 0,2 $\mu\text{m/s}$. Die erzeugte Nanostruktur ist in der anschließend erstellten AFM-Aufnahme (Abb. 2.7) zu erkennen. Sie hat eine minimale Linienbreite von lediglich etwa 8 nm.

2.3.3.1 Einfluss der Strukturierungsparameter

Um den Einfluss der Strukturierungsparameter – wie Auflagekraft und Wiederholungsanzahl – zu untersuchen, wurden folgende Experimente durchgeführt: Als Probe dienten wiederum frisch gespaltene Glimmeroberflächen, die unter Umgebungsbedingungen untersucht wurden.

Verwendet wurde ein mit Siliziumnitrit beschichteter Cantilever (NSCS12/Si₃N₄ #E) mit einer nominellen Federkonstante von 0,25 N/m. Die Strukturierung wurde jeweils mit einer sinusförmigen Spannung am Anregungspiezo bei einer Frequenz von 22,1 kHz durchgeführt. Die Strukturierungsgeschwindigkeit betrug ca. 0,7 $\mu\text{m/s}$.

In einem ersten Experiment wurde die Auflagekraft des Cantilevers zwischen 40 nN und 240 nN variiert. Dazu wurden die Konturen von vier Kreisen, angeordnet auf einem quadratischen Raster, jeweils 10 mal abgefahren. Die anschließend erstellte AFM-Aufnahme mit einem Scanfeld von 0,8 μm x 0,8 μm ist in Abb. 2.8 (a) dargestellt. Die Auflagekräfte betragen (in der Abbildung von links nach rechts und von oben nach unten) ca. 40 nN, 80 nN, 130 nN und 240 nN. Die Cantileverachse verlief parallel zur vertikalen Richtung der Abbildung. Zur Strukturierung wurden jeweils Positionen der Kreise, die in einem quadratischen Raster angeordnet waren, angefahren. In der Abbildung erkennt man aber deutlich, dass die Kreise mit zunehmender Auflagekraft zunehmend in vertikaler Richtung nach unten verschoben sind. Dies lässt sich damit erklären, dass zur Erhöhung der Auflagekraft die Probe näher an den Cantilever bewegt wurde, was bei konstanter Cantileverlänge zu einer Ausweichbewegung der Spitze auf der Probe führt. Der Kreis, der mit der geringsten Auflagekraft von ca. 40 nN strukturiert wurde, ist in Abb. 2.8 (a) kaum zu sehen. Seine Strukturtiefe ist kleiner als 0,2 nm, was darauf hindeutet, dass noch keine Strukturierung der Glimmerschicht erfolgte, sondern

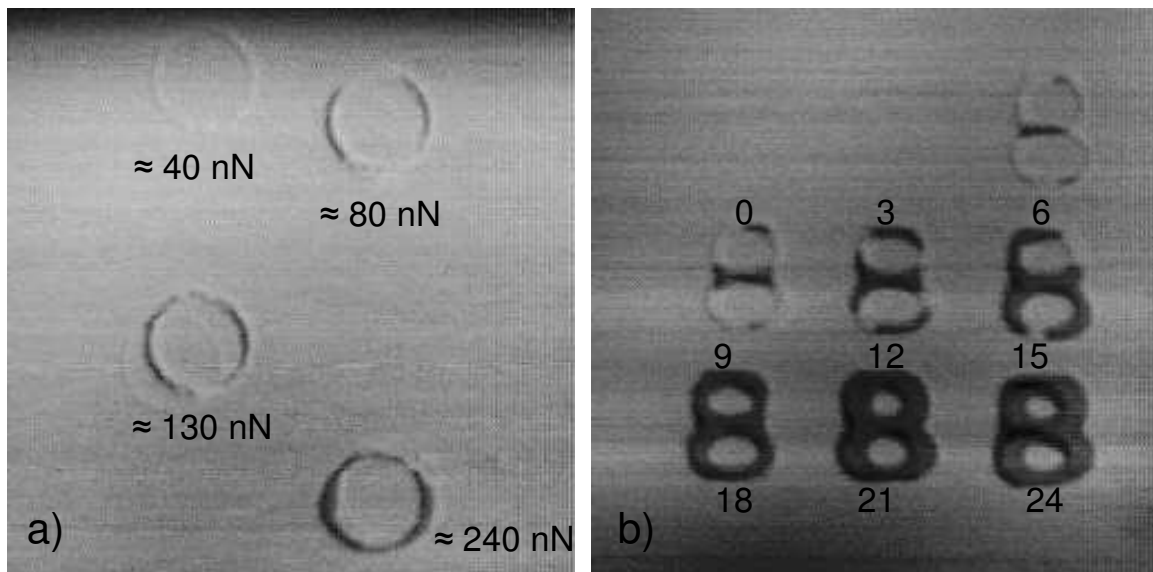


Abb. 2.8: AFM-Aufnahmen von mittels AC-Nanomachining strukturierten Glimmeroberflächen: a) Hierbei wurde dieselbe Struktur in Form eines Kreises jeweils 10 mal mit unterschiedlichen Auflagekräften abgefahren. Auflagekraft (von links nach rechts und von oben nach unten): ca. 40 nN, 80 nN, 130 nN, 240 nN. Scanfeld $0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$. b) Variation der Anzahl der Wiederholungen mit der eine Struktur in Form der Zahl „8“ abgefahren wurde. Anzahl der Wiederholungen (von links nach rechts und von oben nach unten): 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24. Scanfeld $0,6 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$.

eventuell lediglich eine Aufrauung des Substrats. Bei dem Kreis, der mit ca. 80 nN strukturiert wurde, sind lediglich die vertikalen Bereiche, die parallel zur Cantileverachse verliefen, deutlich zu erkennen. Dies lässt sich damit erklären, dass die laterale Federkonstante des Cantilevers in Richtung der Cantileverachse deutlich größer als die Federkonstante der Torsion des Cantilevers ist und somit mehr Bindungen bei einem Strukturierungsvorgang gebrochen werden können. Erst eine Auflagekraft von mehr als 100 nN zeigt eine deutlich erkennbare Strukturierungswirkung mit einer Tiefe von etwa 1 nm in der AFM-Aufnahme, was einer Zwischenlage des Glimmerkristalls entspricht.

In einem zweiten Experiment wurde bei einer Auflagekraft von ca. 200 nN eine Struktur in Form der Zahl „8“ mit unterschiedlichen Wiederholungszahlen abgefahren (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 mal). Abb. 2.8 (b) zeigt die AFM-Aufnahme, die im Anschluss an die Strukturierung erstellt wurde (Scanfeld $0,6 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$). Bei lediglich drei Wiederholungen ist noch keine Struktur erkennbar. Bei sechs Wiederholungen ist die Struktur der „8“ schwach erkennbar. Lediglich der Querbalken in der Mitte der Ziffer „8“ ist mit einer Tiefe von etwa einer Glimmerlage deutlich abgetragen. Dies lässt sich damit erklären, dass die Kontur der Ziffer „8“ in einer Schleife durchgeführt wird und somit der Querbalken in der Mitte bei einem Durchgang doppelt abgefahren wird. Ab etwa 12 Wiederholungen ist die beabsichtigte Struktur der „8“ mit nahezu gleichmäßiger Tiefe deutlich zu erkennen.

Dieses Experiment deutet darauf hin, dass die Strukturierung trotz Modulation des Cantilevers nicht sofort beginnt, sondern es einige Zeit dauert, bis zufällig ein Defekt in der Glimmeroberfläche erzeugt wird und anschließend der Strukturierungsprozess von diesem beginnend fortgeführt wird.

2.3.3.2 Zeitliche Stabilität der hergestellten Nanostrukturen

Um die zeitliche Stabilität der durch die spitzeninduzierte Abtragung mit dem Rasterkraftmikroskop hergestellten Nanostrukturen zu demonstrieren, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Als Probe diente wiederum eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche. Mittels AC-Nanomachining wurde bei einer Frequenz von 38,8 kHz und einer Spannung von 150 mV am Anregungspiezo eine Struktur in Form der Zahl „2000“ hergestellt. Dabei wurde eine Auflagekraft von ca. 200 nN (Cantilever NSCS12/#D, 0,35 N/m) verwendet. Die Kontur der Struktur wurde 100 mal mit einer Geschwindigkeit von $v \approx 3 \mu\text{m/s}$ abgefahren. Das Experiment erfolgte unter Umgebungsbedingungen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 42 %. Die so erzeugte Struktur in Form der Zahl „2000“ hatte eine minimale Linienbreite von etwa 20 nm und eine Tiefe zwischen etwa 2 nm und 5 nm.

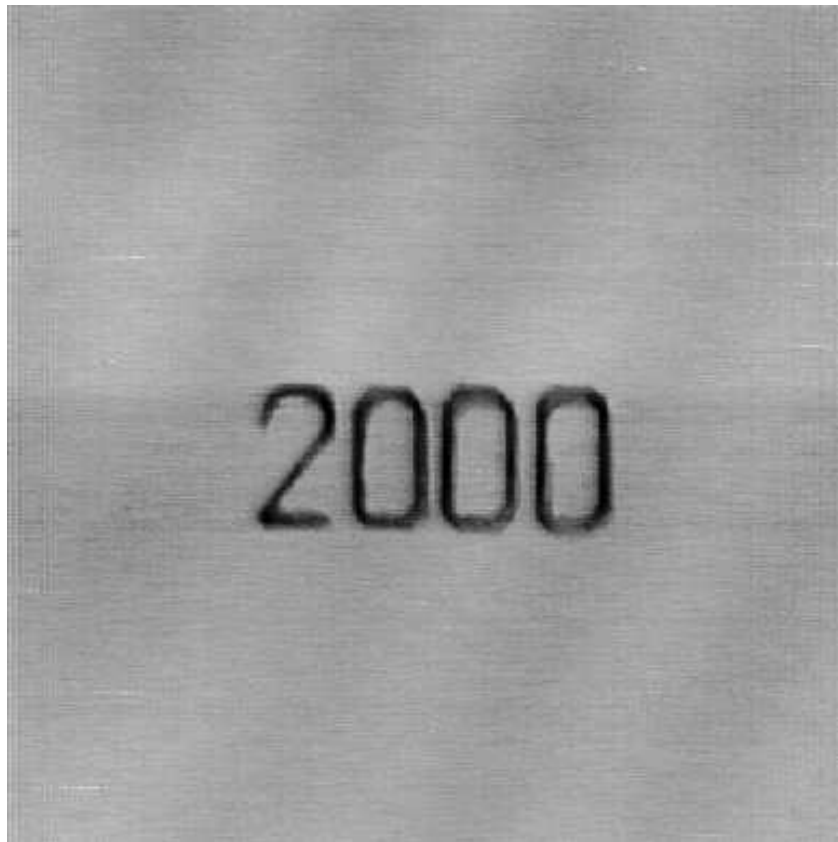


Abb. 2.9: AFM-Aufnahme einer Nanostruktur auf Glimmer, hergestellt mittels AC-Nanomachining. Die AFM-Aufnahme erfolgte 3 Tage nach der Herstellung der Nanostruktur; zwischenzeitlich wurde etwa 75 mal abgetastet. Es sind keinerlei Veränderungen an der Nanostruktur während der Lagerung unter Umgebungsbedingungen oder durch den Abtastprozess mit dem Rasterkraftmikroskop erkennbar. Dies lässt auf deren strukturelle Stabilität schließen. Scanfeld $2,2 \mu\text{m} \times 2,2 \mu\text{m}$.

In den folgenden Tagen wurden mehrere AFM-Aufnahmen der Glimmeroberfläche mit der Struktur erstellt, um etwaige Veränderungen an der Struktur feststellen zu können. Abb. 2.9 zeigt eine AFM-Aufnahme, die nach drei Tagen erstellt wurde. Zwischenzeitlich wurde dieselbe Probenoberfläche etwa 75 mal mit dem Rasterkraftmikroskop abgetastet. Es zeigen sich in Abb. 2.9 keinerlei Veränderungen im Vergleich zu der AFM-Aufnahme direkt nach der Herstellung der Struktur. Dies demonstriert die Stabilität der Struktur

sowohl gegenüber den Umgebungsbedingungen als auch gegenüber dem oftmaligen Abtastprozess bei der Erstellung von AFM-Aufnahmen.

2.4 Strukturierung von Metallinselfilmen

2.4.1 Übertragung des Verfahrens auf metallische Strukturen

Wie bereits in der Einführung zur mechanischen Nanostrukturierung in Kap. 2.1 diskutiert wurde, basieren die lateralkraftinduzierten Methoden zur Modifizierung metallischer Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop im wesentlichen auf zwei physikalischen Prozessen: Dies sind die lateralkraftinduzierte Verschiebung metallischer Inseln auf Oberflächen [8, 30, 67] bzw. das „Nanopflügen“ metallischen Strukturen [12, 14, 67]. Beide Prozesse verlaufen auf Nanometerskala wenig definiert. So sind die Endpositionen der verschobenen Metallinseln in der Regel nicht kontrollierbar [67]. Beim „Pflügen“ oder „Kratzen“ entstehen oftmals Aufwerfungen und erhöhte Ränder an den Seiten der gewünschten Strukturen. Außerdem führen die für dieses Verfahren erforderlichen hohen Kräfte von einigen Mikronewton oft zu einer Ablösung von Teilen der Metallfilme von ihrem Substrat [12, 67].

Es sollte deshalb untersucht werden, inwiefern sich die Verfahren der reibungsinduzierten Strukturierung von Festkörperoberflächen aus Kap. 2.3.2 und Kap. 2.3.3 auf die Strukturierung von Metallinselfilmen übertragen lassen.

2.4.2 Präparation der Goldinselfilme

Für die Experimente zur Strukturierung von Goldinselfilmen wurde Gold in einer Hochvakuumanlage bei Drücken im Bereich von 10^{-6} mbar und einer Rate von etwa 2 \AA/s auf frisch gespaltene Glimmeroberflächen aufgedampft. Während des Aufdampfvorgangs war es möglich, das Glimmersubstrat auf etwa Raumtemperatur zu belassen oder über eine Kupferplatte, die sich durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf einer Temperatur von $\geq 77 \text{ K}$ befand, zu kühlen.

In Abb. 2.10 ist die AFM-Aufnahme eines Goldinselfilmes, aufgedampft auf ein Glimmersubstrat, welches sich während des Aufdampfvorgangs auf etwa Raumtemperatur befand, dargestellt. Die mittlere Dicke des Goldinselfilms wurde mit einer Quarzwaage bestimmt und betrug etwa 10 nm . Eine statistische Auswertung der Inselgrößenverteilung, dargestellt in Abb. 2.10 (b), ergibt einen mittleren Inseldurchmesser des auf das Glimmersubstrat bei Raumtemperatur aufgedampften Goldes von ca. 42 nm .

Führt man eine entsprechende Analyse an einem Goldinselfilm gleicher Dicke durch, der auf ein gekühltes Substrat ($T \geq 77 \text{ K}$) aufgedampft wurde, so stellt man fest, dass dessen mittlerer Inseldurchmesser lediglich etwa 31 nm beträgt. Ein entsprechender Goldinselfilm mit Inselgrößenverteilung ist in Abb. 2.13 (a) und (b) dargestellt.

Dass der mittlere Inseldurchmesser und die Rauigkeit eines Goldinselfilms durch Kühlen des Substrates tendenziell verringert werden, ist in der Literatur bekannt und kann in einem einfachen Modell verstanden werden [73]: Während der Metallabscheidung wird das „verdampfte“ Gold auf der Substratoberfläche adsorbiert [74]. Die adsorbierten

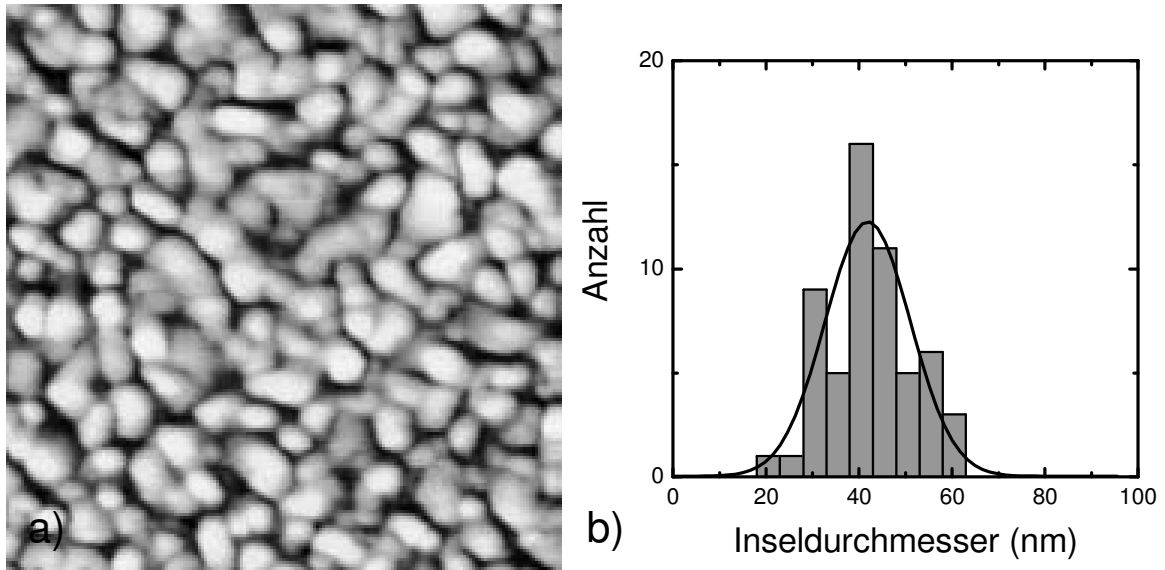


Abb. 2.10: a) AFM-Aufnahmen eines Goldinselfilmes mit einer mittleren Dicke von etwa 10 nm, aufgedampft auf eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche. Die Glimmeroberfläche befand sich während des Aufdampfprozesses auf Raumtemperatur. Scanfrequenz 1 Hz, Scanfeld $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$, z-Skala 9 nm. b) Inselgrößenverteilung der Goldinseln aus (a). Die Goldinseln haben einen mittleren Inseldurchmesser von ca. 42 nm.

Atome können sich nun mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder von der Oberfläche lösen, bevor sie sich an andere Adatome oder Metallinseln anlagern. Die mittlere Verweildauer τ der Adatome auf dem Substrat ist dabei proportional zu $\exp(E_a/k_B T)$, wobei E_a die Adsorptionsenergie und T die Temperatur des Substrats angibt. Alternativ können sich sowohl die adsorbierten Atome als auch Oberflächenatome des Substrats durch Migration von energetisch höher liegenden Positionen zu Gleichgewichtspositionen mit einem Energieminimum bewegen. Der Oberflächendiffusionskoeffizient D ist dabei proportional $\exp(E_d/k_B T)$, wobei E_d die Aktivierungsenergie angibt. Je tiefer die Temperatur des Substrates ist, desto kleiner sind die zu erwartenden Diffusionslängen auf dem Substrat [73, 75]. Dies wirkt sich im hier verwendeten Temperaturbereich dahingehend aus, dass die mittleren Inseldurchmesser bei gekühlten Substraten kleiner sind als bei nicht gekühlten.

2.4.3 DC-Strukturierung von Goldinselfilmen

Für das folgende Experiment zur Strukturierung eines Metallinselfilmes wurde ein Goldinselfilm mit einer mittleren Dicke von etwa 10 nm auf eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche aufgedampft. Das Substrat befand sich während des Aufdampfprozesses etwa auf Raumtemperatur (vgl. Kap. 2.4.2).

Sowohl für die Strukturierung als auch für die darauf folgende Abbildung wurde ein balkenförmiger Cantilever mit Siliziumnitrit-Beschichtung (NSCS12/#E, Silicon-MDT) mit einer Federkonstante von 0,25 N/m und einem nominellen Radius des Spitzen-Apex von ≤ 20 nm verwendet.

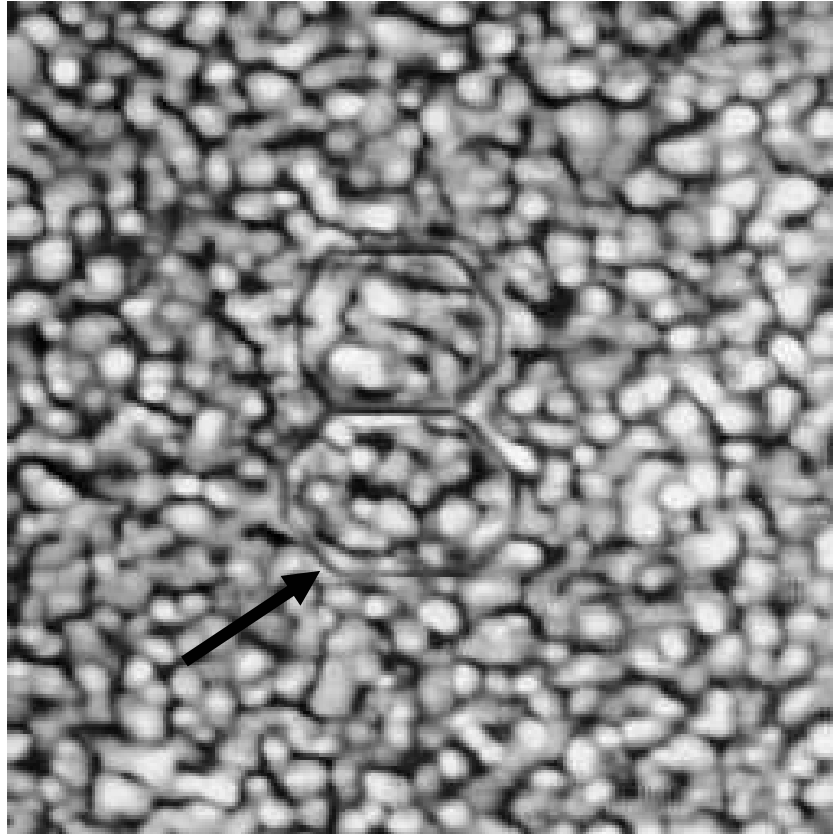


Abb. 2.11: AFM-Aufnahme einer feinen Linie in Form einer nanostrukturierten „8“ auf einem Goldinselfilm (mittlere Dicke ca. 10 nm). Die mittels DC-Strukturierung erzeugte Linie hat eine Breite auf halber Höhe von ca. 9 nm. Die Auflagekraft der Spitze des Rasterkraftmikroskops während der Strukturierung betrug ca. 120 nN. Deutlich erkennbar ist, dass die einzelnen Metallinseln nicht verschoben, sondern ohne Aufwerfungen an den Rändern durchtrennt wurden (s. Pfeil). Scanfeld 1 μm x 1 μm .

Zur Strukturierung wurde die Kontur der Ziffer „8“ mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 $\mu\text{m/s}$ rechnergesteuert 1000 mal abgefahren. Die Auflagekraft bei diesem Experiment zur DC-Strukturierung betrug ca. 120 nN.

Abb. 2.11 zeigt die AFM-Aufnahme der so erzeugten Nanostruktur auf dem Goldinselfilm (Scanfeld 1 μm x 1 μm). Die Linienbreite der Struktur beträgt an der Stelle des Pfeils etwa 9 nm, deren Tiefe etwa 3,5 nm.

Obwohl die Kontur der „8“ während der Strukturierung mit 1000 Wiederholungen abgefahren wurde, ist die resultierende Struktur sehr scharf begrenzt und alle Ecken und Kanten, die durch die Parametrisierung der Kontur durch Linien bedingt sind, werden wiedergeben. Aufgrund der niedrigen Auflagekraft von ca. 120 nN sind keine verschobenen Goldinseln zu beobachten, sondern es werden einzelne Goldinseln auf der Spur der AFM-Spitze zerschnitten (siehe z. B. Pfeil in Abb. 2.11).

2.4.4 AC-Strukturierung von Goldinselfilmen

2.4.4.1 Herstellung von Nanodevices

Um die Effizienz des Strukturierungsvorganges zu erhöhen, wurden in Analogie zur AC-Strukturierung von Glimmeroberflächen (vgl. Kap. 2.3.3) Experimente zur AC-Strukturierung von Goldinselfilmen durchgeführt. Dabei wurde wiederum die Position des Cantilevers in Bezug auf die Probenoberfläche mittels Piezoelement sinusförmig mit Frequenzen im Bereich von 10 – 50 kHz moduliert.

Die Experimente wurden auf einem Goldinselfilm, der auf ein gekühltes Glimmersubstrat ($T \geq 77$ K) aufgedampft wurde (vgl. Kap. 2.4.2) und eine mittlere Dicke von etwa 10 nm hat, durchgeführt. Weiterhin wurde ein mit Siliziumnitrit beschichteter Cantilever (NSCS12/#F) mit einer nominellen Federkonstante von 0,65 N/m bei einer Auflagekraft von ca. 16 nN verwendet. Die Strukturierung wurde jeweils mit einer sinusförmigen Spannung von 3,8 V am Anregungspiezo bei einer Frequenz von 41,1 kHz durchgeführt. Die Strukturierungsgeschwindigkeit betrug ca. 7,5 $\mu\text{m/s}$.

Zur AC-Strukturierung wurde jeweils die sinusförmige Spannung an den Anregungspiezo angelegt und die Kontur der gewünschten Struktur mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops, in diesem Falle mit 100 Wiederholungen, abgefahren. In Abb. 2.12 sind AFM-Aufnahmen zweier auf diesem Wege hergestellter Strukturen in dem Goldinselfilm dargestellt. Abb. 2.12 (a) zeigt eine Elektrodenanordnung (Scanfeld 1,8 $\mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$), (b) eine Aharonov-Bohm-Ring-Struktur (Scanfeld 1,7 $\mu\text{m} \times 1,7 \mu\text{m}$). Die Grabenbreite beträgt jeweils etwa 20 – 30 nm, was etwa dem Spitzenradius des verwendeten Cantilevers entspricht. Die Tiefe der Strukturen beträgt jeweils etwa 10 nm, außerdem ist die Rauigkeit des Substrats in den Gruben deutlich geringer als die des Goldinselfilms im Bereich außerhalb der Strukturen, sodass vermutet werden kann, dass der Goldinselfilm bis auf das Glimmersubstrat hinab durchtrennt wurde.

Auffällig ist in beiden AFM-Aufnahmen, dass sich an den Rändern der strukturierten Gräben Goldinseln angelagert haben. Diese Inseln sind größer als die Inseln des Goldinselfilms. Außerdem ist bei der in den Experimenten zur AC-Strukturierung verwendeten Auflagekraft von ca. 16 nN eine Verschiebung von Goldinseln durch die AFM-Spitze nicht zu erwarten. Eine solche Verschiebung tritt im Allgemeinen erst bei sehr hohen Auflagekräften und bei sehr schwach auf dem Substrat haftenden Metallinseln auf. In den Experimenten zur DC-Nanostrukturierung von Goldinselfilmen (vgl. Kap. 2.4.3) konnte eine solche Verschiebung von Inseln bei einer etwa zehnfach höheren Auflagekraft von ca. 120 nN nicht beobachtet werden.

Wie in Kap. 2.3 diskutiert, konnte bei den Experimenten zur Strukturierung von Glimmeroberflächen eine Anlagerung von abgetragenen Material an den Rändern der hergestellten Strukturen nicht beobachtet werden. Dort gab es in den AFM-Aufnahmen keine Hinweise auf den Verbleib des bei der Strukturierung erzeugten Abraums. Dass sich Goldinselfilme bei der AC-Strukturierung anders verhalten, deutet auf einen anderen Strukturierungsmechanismus bei Goldoberflächen im Vergleich zu Glimmeroberflächen hin, der im folgenden Kapitel eingehender untersucht wird.

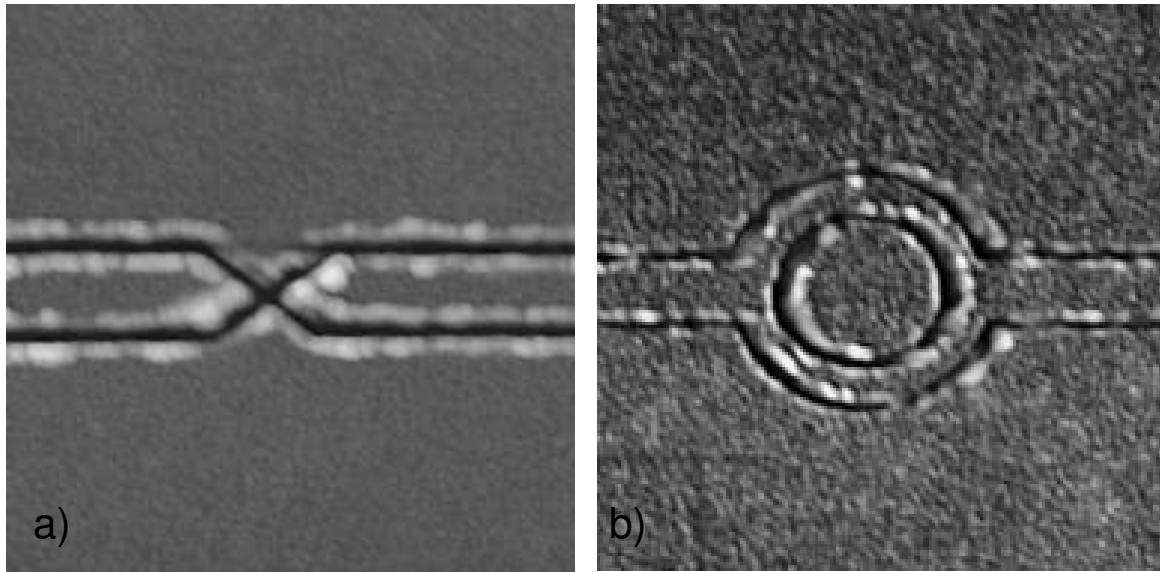


Abb. 2.12: AFM-Aufnahmen von Nanodevices, hergestellt mit dem Rasterkraftmikroskop durch AC-Strukturierung in einen Goldinselfilm. Der Goldinselfilm wurde auf ein gekühltes Glimmersubstrat ($T \geq 77$ K) aufgedampft und hat eine mittlere Dicke von etwa 10 nm. a) Elektrodenanordnung. Linienbreite 10-15 nm, Scanfeld $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$. b) Aharonov-Bohm-Ring-Struktur. Scanfeld $1,7 \mu\text{m} \times 1,7 \mu\text{m}$.

2.4.4.2 Diffusion und Reintegration

In Abb. 2.13 (a) ist die AFM-Aufnahme eines Ausschnitts (Scanfeld $0,7 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$) der im vorherigen Kapitel hergestellten Elektrodenanordnung (vgl. Abb. 2.12 (a)) dargestellt. Die AFM-Aufnahme erfolgte dabei unter einem Scanwinkel von 90° . In dieser Auftragung erkennt man sehr gut den Größenunterschied zwischen den Goldinseln des Goldfilms, der strukturiert wurde, und den Goldinseln, die sich am Rande der strukturierten Gräben angelagert haben.

Zur quantitativen Analyse wurden die Inseldurchmesser beider Arten von Goldinseln ausgemessen und deren Verteilung in Abb. 2.13 (b) dargestellt. Die Goldinseln des Goldinselfilms, der auf ein gekühltes Glimmersubstrat aufgedampft wurde, haben einen mittleren Inseldurchmesser von ca. 31 nm. Dies ist etwa 25 % weniger als der mittlere Inseldurchmesser von Goldinseln, die bei gleicher Filmdicke auf ein Glimmersubstrat bei Raumtemperatur aufgedampft wurden (vgl. Abb. 2.10 in Kap. 2.4.2). Wertet man die Inseldurchmesser der am Rande der strukturierten Gräben angelagerten Goldinseln aus, so ergibt sich ein mittlerer Inseldurchmesser von etwa 57 nm. Dieser ist deutlich größer als die jeweiligen mittleren Inseldurchmesser beider Goldinselfilme.

Dieses Verhalten kann in einem einfachen Modell lokaler atomarer Diffusion verstanden werden: Dabei sollte es möglich sein, dass durch die Wechselwirkung der Spitze des Rasterkraftmikroskops mit dem Goldinselfilm, verstärkt durch die Modulation der Auflagekraft durch die AC-Technik, Gold der Oberfläche zur Diffusion angeregt und damit die Mobilität der Oberflächenatome erhöht wird. Die Diffusionsrate R von Metall auf Metalloberflächen ist im Allgemeinen über das Arrhenius-Gesetz proportional zu $\exp(-E/k_B T)$, wobei E die Aktivierungsenergie und T die Temperatur der Oberflächenatome angibt [10]. Eine Erhöhung der Diffusionsrate R kann einerseits durch

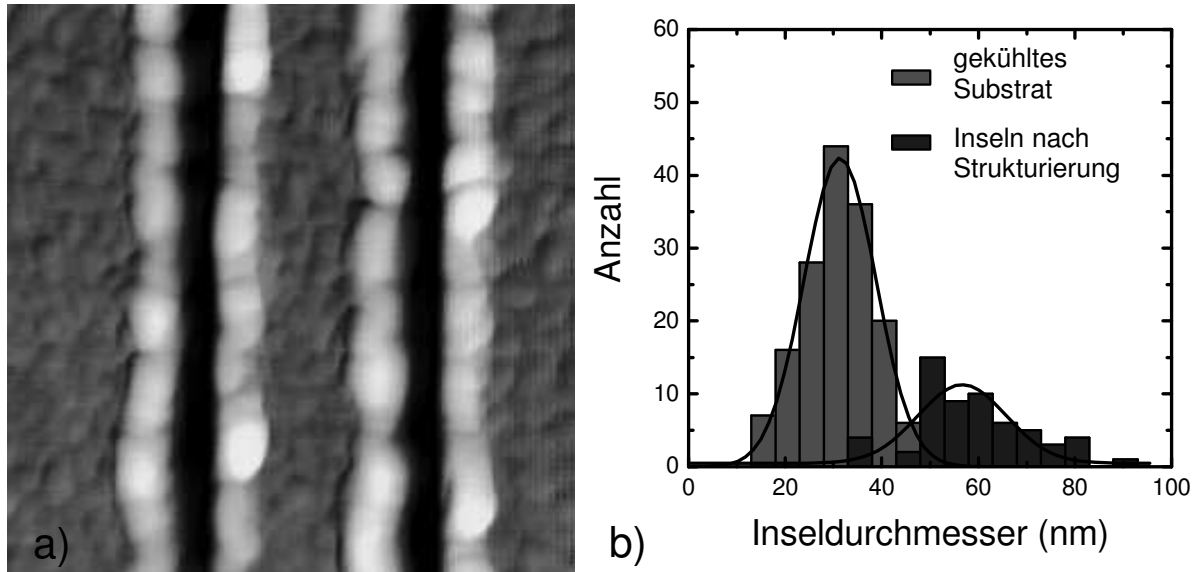


Abb. 2.13: a) AFM-Aufnahme von zwei parallelen Stegen, die mit dem Rasterkraftmikroskop mittels AC-Strukturierung in einen Goldinselfilm strukturiert wurden. Linienbreite 20-30 nm, Tiefe der Gräben etwa 10 nm, Scanfeld $0,7 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$. Der Goldinselfilm mit einer mittleren Dicke von etwa 10 nm wurde auf ein gekühltes Glimmersubstrat ($T \geq 77 \text{ K}$) aufgedampft. In (b) ist die Inselgrößenverteilung der Goldinseln des Substrats sowie die Inselverteilung der nach der Strukturierung am Rand der Gräben befindlichen Inseln dargestellt. Die Goldinseln des Substrats haben einen deutlich niedrigeren mittleren Inselldurchmesser von ca. 31 nm als die durch die Strukturierung erzeugten Inseln mit einem mittleren Inselldurchmesser von ca. 57 nm. Zum Vergleich: ein Goldinselfilm entsprechender Dicke, der auf ein Glimmersubstrat mit Raumtemperatur aufgedampft wurde, hat einen mittleren Inselldurchmesser von ca. 42 nm (siehe Abb. 2.10).

eine Änderung der lokalen Temperatur oder der Aktivierungsenergie bedingt werden. So wäre es einerseits möglich, dass durch den Energieübertrag durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche die lokale Temperatur erhöht bzw. die Aktivierungsenergie aufgebracht wird und eine Migration der Goldatome ausgelöst wird. Diese Goldatome können sich nun im Umfeld wieder als Metallinseln anlagern. Die Inselgrößenverteilung dieser wiederangelagerten Inseln zeigt nun einen vergrößerten mittleren Inselldurchmesser aufgrund einer größeren Diffusionslänge [75] im Vergleich zur Diffusionslänge beim Aufdampfen von Gold auf das gekühlte Substrat (siehe dazu auch Kap. 2.4.2). Die Energien, die notwendig sind um Goldatome der Oberfläche auf andere Positionen zu bewegen, sind dabei um ein Vielfaches geringer als die Energien die zum Brechen chemischer Bindungen notwendig sind (vgl. Kap. 2.3.2): So ist die Bindungsenergie einer kovalenten Einfachbindung in der Größenordnung von etwa 5 eV [72]. Die notwendige Energie ein Goldatom auf einer Gold-Einkristalloberfläche zu bewegen beträgt hingegen bei einer (111)-Oberfläche etwa 0,95 eV [77]. Dies verdeutlicht, warum zur Strukturierung von Metallinselfilmen geringere Auflagekräfte von etwa 20 nN ausreichen um die Oberfläche ausreichend zu strukturieren, bei Glimmer jedoch Kräfte von etwa 100 nN notwendig sind.

2.5 Zusammenfassung: mechanische Nanostrukturierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Strukturierung einer Glimmeroberfläche mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops auf Nanometerskala untersucht. Der Strukturierungsprozess erfolgt über das gezielte reibungsinduzierte Brechen chemischer Bindungen. Nach der Strukturierung ist weder ein Abraum noch eine Rekristallisation von Abraumprodukten mit dem Rasterkraftmikroskop aufzufinden, was auf die Erzeugung niedermolekularer Fragmente während der Strukturierung und somit auf einen Abtragungsprozess auf atomarer Skala hindeutet. Die Strukturierung erfolgte entweder durch oftmaliges Abfahren (in der Größenordnung von 1000 Wiederholungen) der Kontur der herzustellenden Struktur oder, mit deutlich erhöhter Effizienz, durch eine externe Anregung des Cantilevers im Kilohertz-Bereich, was die Strukturierungsgeschwindigkeit um ca. vier Größenordnungen erhöht. In den Experimenten hat sich gezeigt, dass zur Strukturierung von Glimmeroberflächen Auflagekräfte in der Größenordnung von 100 nN notwendig sind. Sowohl zur Strukturierung als auch zur Abbildung konnte dieselbe Spitze des Rasterkraftmikroskops verwendet werden, ohne dass eine Veränderung der Spitze während des Strukturierungsvorgangs festzustellen war. Die hergestellten Strukturen wiesen eine minimale Breite von etwa 8 nm und eine minimale Tiefe von etwa einer Lage der Schichtverbindung Glimmer (≈ 1 nm) auf. Die hergestellten Strukturen waren über mehrere Tage stabil und zeigten auch durch oftmaliges Abtasten mit dem Rasterkraftmikroskop keine Veränderungen. Das gezeigte Verfahren eignet sich somit sehr gut zur Strukturierung von ionisch oder kovalent gebundenen Oberflächen auf der Nanometerskala.

Weiterhin konnte das Verfahren der AC-Strukturierung erfolgreich auf Metalloberflächen übertragen werden. Im Gegensatz zu den Verfahren des lateralkraftinduzierten Verschiebens von Metallinseln oder dem „Nanopflügen“ von Metallfilmen war es mit dem kraftmodulierten AC-Strukturierungsverfahren möglich, gezielt Material von Goldoberflächen abzutragen. Die dazu notwendigen Auflagekräfte waren mit etwa 20 nN im Vergleich zu den zur Strukturierung von Glimmeroberflächen benötigten Auflagekräften gering und reichen in der Regel nicht aus, um Goldfilme zu zerschneiden bzw. Goldinseln zu verschieben. Erste Untersuchungen zum Mechanismus deuten auf einen durch die AFM-Spitze aktivierten Oberflächendiffusionsprozess auf atomarer Skala hin. Das Verfahren eignet sich für die sehr definierte Herstellung von metallischen Nanostrukturen bzw. für die gezielte Weiterbearbeitung von vorgegebenen Strukturen, wobei die Anregung des Cantilevers über einen Anregungspiezo hohe Anregungsfrequenzen und Amplituden und damit eine sehr schnelle Strukturierung erlaubt.

3 Elektrochemische Nanostrukturierung

3.1 Einführung und Motivation

Elektrochemische Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass es möglich ist, chemische Reaktionen an z. B. einer Fest/Flüssig-Phasengrenze durch das Anlegen von elektrischen Potentialen zu steuern (vgl. Kap. 3.2). Weiterhin kann durch Messen der dabei durch das System fließenden elektrischen Ströme auf die Ladungsübergänge an der Phasengrenze geschlossen und die Prozesse im Innern der elektrochemischen Zelle können elektroanalytisch charakterisiert werden.

Eine Vielzahl neuer Möglichkeiten bei der Untersuchung elektrochemischer Systeme entstand durch die Entwicklung rastersondenmikroskopischer Verfahren und deren Kombination mit elektrochemischen Zellen [78]. Mit den neu entwickelten Geräten, wie dem Elektrochemischen Rastertunnelmikroskop, dem Raster-Elektrochemischen Mikroskop und dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop (vgl. Kap. 3.2.5.2) konnte die elektrochemische Phasengrenze zwischen fester und flüssiger oder fester und gasförmiger Phase vor, während und nach elektrochemischen Reaktionen untersucht werden.

Bei Experimenten zur elektrochemischen Abscheidung von z. B. Metallen war es nun möglich, die Oberflächentopographie des abgeschiedenen Metalls zu bestimmen sowie das Wachstum und insbesondere den Beginn des Wachstumsprozesses zu untersuchen. Dabei sind besonders Untersuchungen zur Ausbildung und Struktur von niederdimensionalen Abscheidungen im Unterpotentialbereich zu nennen [79]. Dies alles kann in situ in einem hoch reinen Elektrolyten, dessen Dichte an Fremdatomen ähnlich gering wie in Hochvakuum- oder gar Ultrahochvakuumssystemen ist, erfolgen, ohne dass die feste Elektrode aus der elektrochemischen Zelle herausgenommen werden muss und dabei verschmutzt oder modifiziert wird.

Neben den analytischen Möglichkeiten, die die Elektrochemischen Rastersondenverfahren bei der Untersuchung nanoskaliger Strukturen bieten, ermöglichen sie auch neue präparative Verfahren zur Manipulation von Oberflächen inner- und außerhalb elektrochemischer Umgebungen (siehe z. B. [7, 80, 81]). Dies umfasst besonders die Verwendung von elektrischen Feldern zwischen der Sondenspitze und der festen Phase (also der als Substrat dienenden Elektrode), um Material des Substrats zu entfernen oder Metallionen aus dem Elektrolyten durch Reduktion auf dem Substrat abzuscheiden (vgl. Kap. 3.2.5.3). Auf diese Weise gelang es mehreren Gruppen, metallische Strukturen mit Abmessungen in der Größenordnung von Nanometern abzuscheiden. Problematisch bleibt bei diesen Verfahren, die üblicherweise mit dem Elektrochemischen Rastertunnelmikroskop oder dem Raster-Elektrochemischen Mikroskop durchgeführt wurden, dass auch zur Abbildung der Oberfläche elektrische Felder zwischen Sonde und Substrat angelegt werden müssen. Die elektrischen Felder können durch lokale Potentialänderungen im elektrochemischen System die Oberfläche modifizieren oder Moleküle aus dem Elektrolyten bzw. der Gasphase beeinflussen. Dies lässt sich durch Verwendung eines Elektrochemischen Rasterkraftmikroskops (vgl. Kap. 3.3) vermeiden, bei dem lediglich ein mechanischer Kontakt zwischen Sondenspitze und Substrat besteht und ansonsten die lokalen elektrochemischen Potentiale unverändert bleiben.

Mittels Rasterkraftmikroskopie gab es bisher nur wenige Ansätze zur spitzeninduzierten lokalen elektrochemischen Abscheidung von metallischen Nanostrukturen. So berichteten Koinuma *et al.* [82] sowie LaGraff *et al.* [83, 84] von lediglich erhöhten elektrochemischen Auflöseraten von GaAs-Oberflächen bzw. Kupfer-Einkristalloberflächen sowie einer erhöhten Abscheiderate von Kupfer auf diesen Flächen durch Einwirkung der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (siehe Kap. 3.2.5.4). Beide Experimente bestätigen den Einfluss der AFM-Spitze auf die elektrochemischen Prozesse an der Phasengrenze - der zugrunde liegende Mechanismus ist aber noch nicht vollständig verstanden.

Wie durch die Untersuchungen zur tribochemischen Nanostrukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kap. 2) bereits gezeigt wurde, können durch Ausübung lateraler Kräfte mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops gezielt chemische Bindungen gebrochen und damit chemische Reaktionen bewirkt werden. Ausgehend von diesem Konzept der lokalen mechanischen Aktivierung chemischer Reaktionen mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops und unter Einbeziehung der Experimente zur vermehrten elektrochemischen Abscheidung sollte im Rahmen dieser Arbeit ein technisches Verfahren zur mechanisch induzierten elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Metallinseln mit dem Rasterkraftmikroskop entwickelt und der ihr zugrunde liegende Mechanismus untersucht werden.

Begonnen wurde dabei mit Untersuchungen der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer-Nanostrukturen auf polykristallinen Goldoberflächen, da die Mechanismen der beginnenden und flächigen Kupferabscheidungen auf Goldoberflächen schon seit langem erforscht werden und auch weitgehend verstanden sind [79, 85-89] (vgl. Kap. 3.4.1.3).

Außerdem rücken die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der galvanischen Abscheidung von Kupfer zur Herstellung von elektrisch leitenden Verbindungen in mikroelektronischen Bauelementen dieses Verfahren in den Brennpunkt industriellen Interesses [90-95]: Kupfer bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber mittels PVD-Verfahren (*physical vapour deposition*) aufgebrachtener Aluminium- bzw. Titan/Aluminium/Titan(Ti/Al/Ti)-Schichten. So hat Kupfer einen um bis zu 45 % geringeren Leitungswiderstand als Ti/Al/Ti-Leiterbahnen [90], was zu einer niedrigeren Wärmeentwicklung der mikroelektronischen Bauelemente führt. Dies ermöglicht wiederum verringerte Leiterbahndimensionen (Verringerung der Breite und der dazwischen liegenden Abstände) und damit höheren Packungsdichte, also mehr elektrische Funktionen bei gleicher Chipgröße. Weiterhin verfügen Leiterbahnen aus elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer über eine deutlich höhere Elektromigrationsfestigkeit und somit einer bis zu 100fach höheren Lebensdauer [90, 91] im Vergleich zu Ti/Al/Ti-Leiterbahnen.

Als Substrat bzw. Elektrode zur elektrochemischen Abscheidung wurden polykristalline Goldinselfilme verwendet (vgl. Kap. 3.3.3). Goldelektroden haben den Vorteil, dass sie inert gegenüber einer Vielzahl wässriger Elektrolyte sind und sich bei den zur Metallabscheidung und -auflösung verwendeten Potentialen nicht verändern. Außerdem ist der „Doppelschichtbereich“ (vgl. Kap. 3.2.4.2) von Goldelektroden in wässrigen Lösungen viel ausgedehnter als bei vielen anderen Metallen wie z. B. Platin, sodass an Gold elektrochemische Untersuchungen in einem weiten Potentialbereich ohne störende Deckschichtströme durchgeführt werden können. Die Verwendung polykristalliner

Goldfilme ist, neben ihrer einfacheren Verfügbarkeit im Vergleich zu Gold-Einkristallen, vorteilhaft bei eventuellen späteren Anwendungen in industriellen Fertigungsprozessen.

Vorüberlegungen zum Strukturierungsmechanismus, die vom Modell eines die Oberfläche passivierenden Einflusses der Bestandteile des Elektrolyten ausgehen (vgl. Kap. 3.4.4), führten zur Verwendung eines wässrigen Elektrolyten mit chemisorbierenden Anionen (z. B. Sulfat, Nitrat und Chlorid).

Für die beginnende Kupferabscheidung auf Gold-Einkristalloberflächen ist bekannt, dass aufgrund der großen Metall-Substrat-Gitterfehlpassung (vgl. Kap. 3.4.1.3) die Kupferabscheidungen zunächst im Unterpotentialbereich und darauf folgend nach dem Stranski-Krastanov-Wachstum stattfinden. Unter diesem Aspekt stellte sich die Frage, inwieweit sich ein Verfahren zur lokal induzierten elektrochemischen Abscheidung auf andere Metall-Substrat-Kombinationen übertragen lässt. Von Interesse war dabei die Abscheidung von Silber auf Gold, das nur eine sehr geringe Metall-Substrat-Gitterfehlpassung aufweist (vgl. Kap. 3.6.2.3). Silberoberflächen neigen in Anwesenheit von Sauerstoff zur Oxidation. Es sollte festgestellt werden, ob sich dies auf die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung auswirkt.

Weiterhin wurde die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung von Nickel-nanostrukturen untersucht. Die elektrochemische Abscheidung von Nickelfilmen ist ein wichtiger und technisch weitverbreiteter Prozess zur Oberflächenveredelung und zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten. Diese Schutzwirkung beruht auf der Neigung von Nickel zur Bildung von Oberflächenpassivierungsfilmern aus Nickeloxid bzw. -hydroxid. Für spätere technische Anwendungen ist die katalytische Wirkung von Nickel interessant – so können Nickel-Nanostrukturen z. B. als Ausgangspunkt für die Abscheidung von Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden [92].

Der Abscheidemechanismus bei elektrochemischer Nickelabscheidung ist ebenfalls durch die Bildung von oberflächenpassivierenden Adsorbatfilmen im Elektrolyten dominiert (vgl. Kap. 3.6.3.4), sodass Nickel als Modellsystem für den hier vorgeschlagenen spitzeninduzierten Strukturierungsmechanismus dienen könnte.

3.2 Elektrochemische Grundlagen

3.2.1 Theorie

3.2.1.1 Begriffsdefinition Elektrochemie

Die Elektrochemie befasst sich mit chemischen Reaktionen, die durch Transfer von elektrischen Ladungen zwischen zwei Phasen wie z. B. zwischen einer chemischen Spezies und einer Elektrode, erfolgen. In unserem Fall ist die Elektrode ein Stück Metall, das sich in dem Elektrolyten (einer wässrigen Lösung, die die Reaktionspartner enthält) befindet. Prinzipiell können sowohl Elektronen als auch Ionen die Ladung transferieren, sodass man zwischen Elektronen- und Ionentransfer-Reaktionen unterscheiden kann. Beispiele dafür sind die Auflösung bzw. Abscheidung von metallischem Kupfer oder die Oxidation (Reduktion) von Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen:



Eine einfache experimentelle Anordnung zur Durchführung elektrochemischer Experimente ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

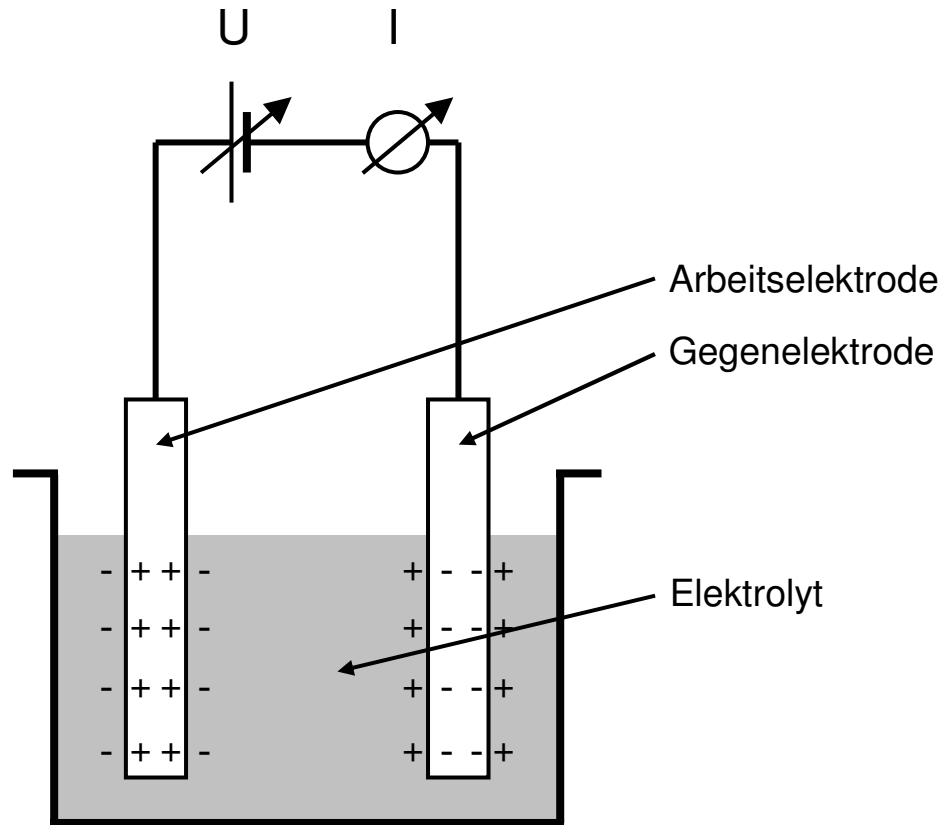


Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer einfachen experimentellen Anordnung zur Durchführung elektrochemischer Experimente. Eine Arbeits- und eine Gegenelektrode sind in ein Gefäß, gefüllt mit einem Elektrolyten, eingetaucht. Mittels äußerer Spannungsquelle, lässt sich das elektrochemische Potential der Arbeitselektrode (in Bezug zur Gegenelektrode) vorgeben und damit die elektrochemischen Prozesse an der Phasengrenzfläche steuern. Gleichzeitig können etwaige Reduktions- oder Oxidationsströme I gemessen werden.

In einer Zwei-Elektroden-Anordnung tauchen eine Arbeits- und eine Gegenelektrode in einen Elektrolyten ein. Mittels einer externen Spannungsquelle wird eine Spannung U zwischen den beiden Elektroden angelegt, die es erlaubt, die elektrochemischen Reaktionen an der Elektroden/Elektrolyt-Phasengrenze zu steuern. Gleichzeitig kann der durch Elektronentransfer über die Phasengrenze bewirkte Reduktions- oder Oxidationsstrom I gemessen werden. Die dabei transportierte Ladung Q lässt sich mit dem Faradayschen Gesetz zu

$$Q = \int I \cdot dt = n \cdot N_i \cdot F \quad (3.3)$$

bestimmen. Dabei ist N_i die Stoffmenge der an einer Elektrode umgesetzten Spezies i in Mol, n die Anzahl pro Reaktion transferierter Elektronen und F die Faradaysche Konstante mit $F = 96485 \text{ C/mol}$.

Aufgrund des Spannungsabfalls innerhalb eines stromdurchflossenen Elektrolyten lässt sich mit einer Zwei-Elektroden-Anordnung das elektrochemische Potential der Arbeitselektrode nur unzureichend genau steuern. Auf die Vorzüge und Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung wird in Kapitel 3.2.2 eingegangen. Es folgt eine mikroskopische Betrachtung des Bereichs um die Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche.

3.2.1.2 Elektrochemische Doppelschicht

Die Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt ist der wichtigste Bereich bei der Betrachtung elektrochemischer Prozesse. An ihr sind die Gradienten der elektrischen und chemischen Potentiale am größten und an ihr finden die eigentlichen Ladungsübergänge statt.

Betrachtet sei im Folgenden eine Elektrode aus Metall, eingetaucht in einen wässrigen Elektrolyten mit positiven und negativen Ladungsträgern (Kationen und Anionen) in einer Anordnung wie z. B. in Abb. 3.1. Durch das elektrochemische Potential der Metallelektrode findet eine Ladungsausgleichsbewegung der Kationen und Anionen des Elektrolyten statt, die erstmals 1874 von H. Helmholtz auf atomarer Basis beschrieben und nachfolgend vielfach verfeinert wurde.

In Abb. 3.2 oben ist die Struktur der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze in wässriger Lösung schematisch dargestellt. Zu erkennen sind teilweise und voll solvatisierte, d. h. teilweise oder voll mit einer Hülle von (polaren) Wassermolekülen umgebene Ionen. Die polaren Wassermoleküle lagern sich ebenfalls direkt an der Elektrodenoberfläche an. Ein Teil der voll solvatisierten Ionen wird aufgrund ihrer Ladung von der Elektrodenoberfläche angezogen und dort rein elektrostatisch gehalten (Physisorption). Man spricht in diesem Falle von nichtspezifisch adsorbierten Ionen. Diese nichtspezifisch adsorbierten Ionen bilden die so genannte äußere Helmholtzschicht, deren Abstand von der Metallelektrode ca. 0,3 nm [120] beträgt, was etwa dem Radius eines solvatisierten Ions entspricht.

Ionen mit schwächer gebundenen Solvathüllen (z. B. Anionen, insbesondere Halogenide, wie Cl^-) können sich von Wassermolekülen abtrennen und eine chemische Bindung mit der Elektrodenoberfläche eingehen (Chemisorption). Man spricht in diesem Falle von spezifisch gebundenen Ionen, die wiederum die innere Helmholtzschicht aufspannen. Da diese Ionen in der Regel die Oberflächenladung der Metallelektroden überkompensieren, führt dies zu einer zusätzlichen Anlagerung von entgegengesetzt geladenen Ionen (in unserem Falle von Kationen). Dies wirkt sich auch auf den Potentialverlauf über die Phasengrenze, der in Abb. 3.2 unten dargestellt ist, aus. Deutlich erkennbar ist das Überschwingen des Potentialverlaufs im Falle des Vorhandenseins von spezifisch adsorbierten Ionen (---) im Vergleich zum Fall mit nichtspezifisch adsorbierten Ionen (—).

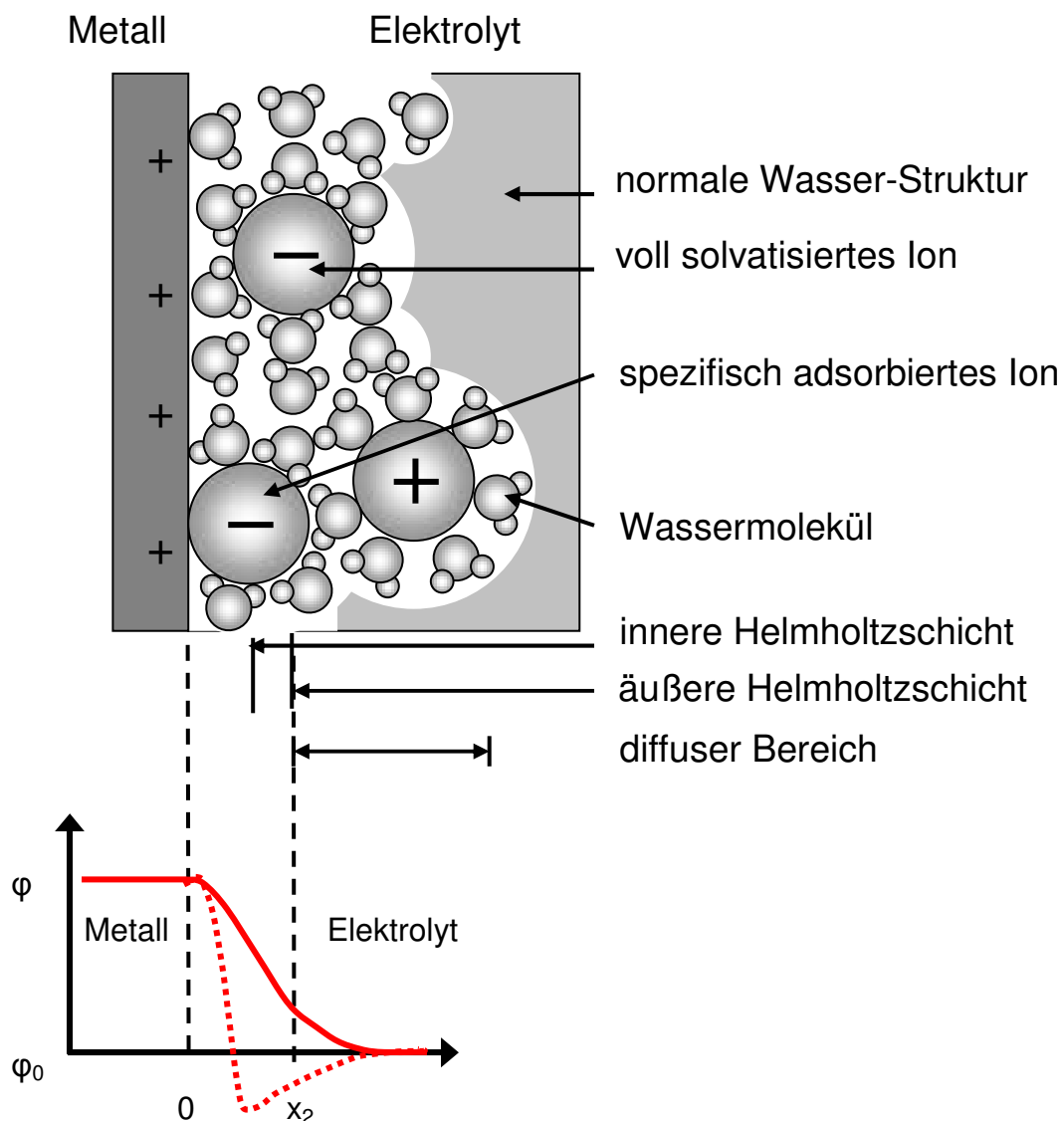


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Struktur (oben) und des dazugehörigen Potentialverlaufs (unten) einer Metall-Elektrolyt-Phasengrenze unter Einbeziehung der inneren und äußeren Helmholtzschicht, sowie eines diffusen Bereichs nach Gouy und Chapman (nach [89]). Oben: Dargestellt ist die Anlagerung der solvatisierten Ionen an die Metallelektrode sowie die Ausbildung einer Doppelschicht mit der Funktion eines Plattenkondensators, im Wesentlichen bestehend aus der Oberflächenüberschussladung der Metallelektrode und den Ionen des Elektrolyten. Unten: Der Potentialverlauf φ über die Phasengrenze unterscheidet sich für spezifisch (- - -) und nichtspezifisch (—) adsorbierte Ionen.

Dieses von Helmholtz entworfene Modell einer starren Doppelschicht umfasst weder diffusive Prozesse noch die Brownsche Molekularbewegung. Um beides zu berücksichtigen, kombinierten Gouy und Chapman im Jahre 1910 die ordnende Wirkung des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden mit der die thermische Verteilung beschreibenden Boltzmannverteilung, mit dem Ergebnis einer langsamen Abnahme des

Potentials innerhalb eines diffusen Bereichs. In der Praxis hat sich dieses Model aber als zu stark vereinfachend erwiesen. Mit einem Modell nach Stern wird durch Verknüpfung eines starren Bereichs, wie es das Helmholtz-Modell vorsieht und eines diffusen Bereichs nach Gouy und Chapman, die elektrochemische Doppelschicht besser beschrieben [121, 122]. Bei verdünnten Lösungen reicht der diffuse Anteil an der Doppelschicht bis weit in das Innere der Lösung. Bei konzentrierten Lösungen ist er geringer, sodass die hohe Zahl der Ladungsträger auch eine hohe Leitfähigkeit der Lösung bewirkt, die den Potentialabfall auf einen Bereich nahe der unmittelbaren Phasengrenze reduziert [122].

Zusammenfassend und um ihre wesentlichen Eigenschaften zu beschreiben, lässt sich eine elektrochemische Doppelschicht als Plattenkondensator, bestehend aus einem ebenen Bereich von Überschussoberflächenladungen an der Metallelektrode und einer Schicht von angelagerten Ionen aus dem Elektrolyten verstehen. Die Gesamtkapazität der Doppelschicht C_{DS} setzt sich dabei aus den Einzelkapazitäten der inneren Helmholtzschicht C_{iHS} , der äußeren Helmholtzschicht C_{aHS} und der Kapazität des diffusen Bereichs C_{diff} zusammen:

$$\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_{iHS}} + \frac{1}{C_{aHS}} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (3.4)$$

Für ein System bestehend aus Metallelektrode und Elektrolyt aus wässriger Lösung ergeben sich Kapazitäten zwischen $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Wie in Abb. 3.2 zu sehen ist, findet der Potentialabfall in der Nähe der Phasengrenze innerhalb eines sehr kleinen Bereichs – die Dicke der Helmholtzschicht liegt im Nanometerbereich – statt. Dies bedeutet, dass sich beispielsweise bei Anlegen einer Spannung von 1 V, in wässrigen Lösungen Oberflächenladungsdichten von $20\text{-}50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (was einer Oberflächenladung von $0,1\text{-}0,2 e$ pro Oberflächenatom entspricht), bzw. sehr hohe Feldstärken von etwa $3 \cdot 10^7 \text{ V}/\text{cm}$ ergeben können [89].

Die Aufladung der Doppelschicht kann dabei durch die Spannung, die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt wird, erhöht, erniedrigt oder sogar in ihrem Vorzeichen geändert werden.

3.2.1.3 Nernstsche Gleichung

Da die Elektronen im Metall e^-_{Metall} Reaktionspartner sind, können die elektrochemischen Reaktionen durch Anlegen eines Potentials an die Metallelektrode gesteuert werden. Ihr Gleichgewichtspotential lässt sich mit Hilfe der Nernstschen Gleichung

$$E_0 = E_{00} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (3.5)$$

berechnen. E_{00} ist dabei das Standardpotential des Me/Me^{z+} -Redox-Paares; $a_{\text{Me}^{z+}}$ die Aktivität der Metallionen in Lösung (für verdünnte Elektrolyten bzw. niedrige Konzentrationen entspricht dies ihrer Konzentration $c_{\text{Me}^{z+}}$); a_{Me} ist die Aktivität des Metalls, betrachtet man das „Elektronengas“ im Innern einer metallenen Elektrode als reine Phase, so gilt $a_{\text{Me}} = 1$; z entspricht der Anzahl der Elektronen pro Ion und F , R , T sind Faraday-Konstante, Universelle Gaskonstante und Temperatur. Für Einelektronenreaktionen bei Raumtemperatur gilt demnach $RT/zF = 59 \text{ mV}$ [122].

Bei elektrochemischer Abscheidung von Metallen, kann man prinzipiell zwischen *Bulk*-Abscheidung (Überpotentialabscheidung, *overpotential deposition* (OPD)) und der Unterpotentialabscheidung (*underpotential deposition* (UPD)) unterscheiden. Für Überpotentialabscheidungen, also für negativere Potentiale E als das Nernstsche Gleichgewichtspotential $E_{0,Me/Me^{z+}}$ des betrachteten Me/Me^{z+} -Redox-Paares, ist die oxidierte Spezies, also die Metallionen, überkonzentriert. Somit findet verstärkt die Reduktion der Metallionen statt und Metall scheidet sich solange ab bis die Konzentration der Metallionen ihrer neuen Gleichgewichtskonzentration gemäß der Nernstschen Gleichung entspricht. Wird durch Verwendung einer Opferelektrode die Konzentration der Metallionen in der Lösung konstant gehalten, so kann durch Konzentrationsveränderungen nicht eine Gleichgewichtsbedingung gemäß der Nernstschen Gleichung erreicht werden und es findet kontinuierlich Reduktion an der betrachteten Elektrode statt. Dies bedeutet folglich eine kontinuierliche Abscheidung von Metall. Der Beginn der Abscheidung kann dabei durch Effekte, wie elektrochemische Überspannungen oder anderen energetischen Barrieren (siehe Kap. 3.2.1.5) kinetisch verzögert und zu niedrigeren Potentialen verschoben sein. Weiterhin gibt es bei der Abscheidung von Metall auf artfremdem Substrat niederdimensionale Metallphasen, die sich bereits bei einem Potential E , welches positiver als das Nernstsche Gleichgewichtspotential $E_{0,Me/Me^{z+}}$ des betrachteten Me/Me^{z+} -Redox-Paares ist, bilden. Man spricht in diesem Falle von einer Unterpotentialabscheidung. Die Gründe hierfür werden in Kap. 3.2.1.6 ausführlich diskutiert. Zusammengefasst ergibt dies:

$$E - E_{0,Me/Me^{z+}} = \begin{cases} > 0 \text{ für } E > E_{0,Me/Me^{z+}} & \text{Unterpotentialbereich} \\ < 0 \text{ für } E < E_{0,Me/Me^{z+}} & \text{Überpotentialbereich} \end{cases} \quad (3.6)$$

Da die Elektrodenpotentiale $E_{Elektrode}$ keiner direkten Messung zugänglich sind, wird in der Regel ein Vergleich mit dem Potential einer Standard-Referenzelektrode (hier der Normal-Wasserstoffelektrode) $E_{Normal-Wasserstoffelektrode}$ durchgeführt (für Details zu den verschiedenen praktisch verwendeten Referenzelektroden (Primäre, Sekundäre und Pseudo-Referenzelektroden) siehe Kap. 3.2.2.3):

$$E_{NHE} = E_{Elektrode} - E_{Normal-Wasserstoffelektrode} \quad (3.7)$$

Die Potentialangabe E_{NHE} bedeutet folglich das Elektrodenpotential der betrachteten Elektrode bezüglich des Potentials einer Normal-Wasserstoffelektrode. Die Normal-Wasserstoffelektrode, mit einem Potential (per Definition) von $E_{Normal-Wasserstoffelektrode} = 0$ [V], dient somit als Bezugspunkt für die Angaben von Standardelektrodenpotentialen.

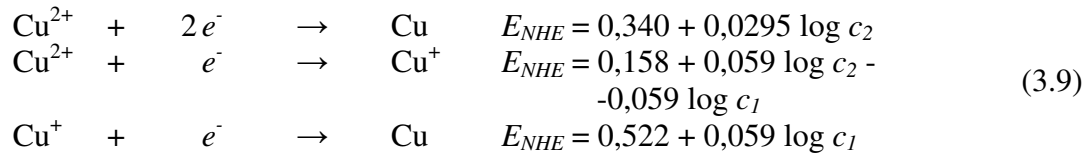
3.2.1.4 Überpotentialabscheidungen

Die Abscheidung von Silber im Überpotentialbereich verläuft gemäß folgender Reaktionsgleichung:



beim Nernstschen Gleichgewichtspotential E_{NHE} , wobei c die Konzentration der Ag^+ -Ionen der Lösung angibt.

Für die Überpotentialabscheidung von Kupfer auf einem Kupfer- oder Goldsubstrat müssen drei Elektrodenreaktionen und ein Gleichgewichtsprozess berücksichtigt werden. Dies sind, mit den zum jeweiligen Prozess gehörigen Nernstschen Gleichungen:



wobei c_1 und c_2 die Konzentrationen der Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen beschreiben.

Da monovalentes Kupfer, in Abwesenheit komplexierender Reagenzien, thermodynamisch nicht stabil ist [88], läuft eine Disproportionsreaktion unter Bildung von Cu^{2+} und Cu ab:



Diese Reaktion läuft spontan von links nach rechts ab, da das dazugehörige Standardpotential positiv ist ($\Delta E_{NHE}^0 = 0,364$ V). Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu

$$[Cu^{2+}]/[Cu^+]^2 = 1,48 \cdot 10^6, \quad (3.11)$$

sodass bei den in den Experimenten hier verwendeten Konzentrationen von Kupfer-Ionen, lediglich ca. 1 % Cu^+ -Ionen im Elektrolyten enthalten sind.

3.2.1.5 Dynamik elektrochemischer Prozesse

a) Teilprozesse elektrochemischer Reaktionen an Phasengrenzen

In der Realität laufen die Prozesse elektrochemischer Reaktionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung nicht sofort bei Erreichen des entsprechenden elektrochemischen Potentials ab, sondern unterliegen verschiedenen Hemmungen, die sowohl das zur Reaktion nötige elektrochemische Potential verschieben als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen.

Um einen Überblick über die verschiedenen Hemmungsmechanismen zu bekommen, ist es notwendig die einzelnen Teilschritte elektrochemischer Reaktionen zu betrachten. Dies ist in Abb. 3.3 am Beispiel der kathodischen Abscheidung von solvatisierten Silberionen aus einer wässrigen Lösung (z. B. aus Silbernitrat-Lösung) auf einer Metallelektrode (z. B. Silber) gemäß der Reaktionsgleichung



schematisch dargestellt.

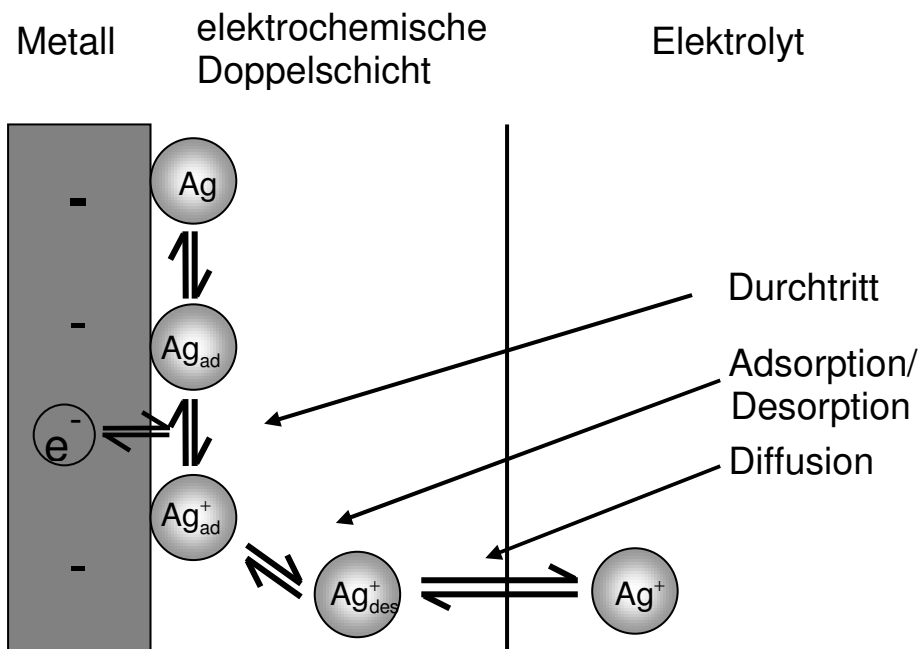


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Teilprozesse einer elektrochemischen Reaktion an einer Metallelektrode/Elektrolyt-Grenzfläche am Beispiel der kathodischen Abscheidung von Silber aus einer wässrigen Lösung.

Die Reaktion läuft innerhalb mehrerer Teilschritte ab [123]:

- Andiffusion der solvatisierten Silberkationen (Ag^+) aus dem Elektrolyten zur elektrochemischen Doppelschicht (und damit in den Nahbereich der Elektrode)
- Teilweiser Verlust der Solvathülle und Adsorption der Silberkationen auf der Oberfläche der Elektrode ($Ag_{des}^+ \rightarrow Ag_{ad}^+$)
- Aufnahme eines Elektrons durch das Silberkation (Ladungsdurchtritt) und Bildung des ladungsneutralen Metallatoms (Ag_{ad})
- Keimbildung am Ort der Adsorption, direkte Einlagerung ins Kristallgitter am Ort der Adsorption oder Oberflächenwanderung des Metallatoms (Ag) zu einer energetisch günstigen Stelle für Anlagerung im Kristallgitter (z. B. Stufe, Fehlstelle etc.)

Jeder dieser Teilprozesse kann in seiner Kinetik gehemmt sein und wirkt sich als Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss $E(I)$ vom Gleichgewichtspotential E_0 aus. Die sich ergebende Abweichung wird als Überspannung (*overpotential*)¹ η bezeichnet:

$$\eta = E(I) - E_0 \quad . \quad (3.13)$$

¹ Der Begriff „Überspannung“ ist zwar nach Definition eine Differenz zwischen zwei Potentialwerten, jedoch beziehen diese Potentialwerte sich auf zwei verschiedene Zustände einer Elektrode (bei Ruhe und bei Stromfluss). Im Englischen wird deshalb für „Überspannung“ der Begriff „overpotential“ verwendet [123].

Diese Gesamthemmung einer elektrochemischen Reaktion setzt sich genauer betrachtet aus den Beiträgen der einzelnen Hemmungen der Teilschritte, die beim Ablauf der Redoxreaktion auftreten können, zusammen. D. h. die Gesamtüberspannung ergibt sich als Funktion mehrerer Teilüberspannungen:

$$\eta = f(\eta_D, \eta_{Konz}, \eta_{Ad}, \eta_{Krist}) \quad . \quad (3.14)$$

η : Gesamtüberspannung

η_D : Durchtrittsüberspannung durch gehemmten Ladungsdurchtritt

η_{Konz} : Konzentrationsüberspannung, die sich gemäß

$$\eta_{Konz} = f(\eta_{Diff}, \eta_R)$$

aus der Diffusionsüberspannung durch gehemmten Stofftransport η_{Diff} und der Reaktionsüberspannung η_R durch vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen zusammensetzt

η_{Ad} : Adsorptionsüberspannung durch Abweichungen im Bedeckungsgrad der Elektrode

η_{Krist} : Kristallisationsüberspannung durch Keimbildung oder Anlagerung im Kristallgitter

Meist dominiert eine dieser Überspannungen den Gesamtablauf der elektrochemischen Reaktion in Abhängigkeit vom elektrochemischen Potential, den Konzentrationen an der Reaktion beteiligter oder nicht beteiligter Ionen, der geometrischen Anordnung der Zelle, der Beschaffenheit der Elektrode, etc. Im Folgenden soll deshalb eine kurze Übersicht über die verschiedenen Überspannungen, den Modellvorstellungen, denen sie unterliegen, sowie ihrer Bedeutung bei der hier untersuchten metallischen Abscheidung aus wässrigen Lösungen wiedergegeben werden.

b) Austauschstromdichte, Durchtrittsüberspannung und Butler-Volmer-Gleichung

Betrachtet man elektrochemische Prozesse an einer Phasengrenze beim Nernstschen Gleichgewichtspotential, so bestehen diese immer aus einem Gleichgewicht an Hin- und Rückreaktionen. Dies bedeutet, dass an einer Stelle der Phasengrenze ein Ion reduziert wird, während an einer anderen Stelle eine Spezies oxidiert wird. Durch diese sogenannten *Austauschströme* erfolgt ein ständiger Stoffaustausch an der Phasengrenze und damit eine hohe Mobilität der Atome auf der Oberfläche der Elektrode. Beim Nernstschen Gleichgewichtspotential heben sich beide Ströme gerade auf, sodass der Nettostofftransport gerade null ist. Dies ändert sich, wenn man das Potential vom Nernstschen Gleichgewichtspotential aus durch Anlegen einer äußeren Spannung verändert. Je nach Richtung der Verschiebung erfolgt eine Erhöhung der Hinreaktion zu Ungunsten der Rückreaktion bzw. umgekehrt, und somit wird ein kathodischer bzw. anodischer Strom messbar.

Um die Rolle der Austauschströme genauer zu verstehen, ist es notwendig, einen wichtigen Prozess bei einer elektrochemischen Reaktion, nämlich den Ladungsdurchtritt an der Elektroden/Elektrolyt-Phasengrenze, genauer zu betrachten, da hier die ionischen Teilchenströme des Elektrolyten mit dem elektrischen Stromfluss in der Elektrode verknüpft werden. Im Folgenden sei deshalb ein System angenommen, bei dem die vor- und nachgelagerten Prozesse schnell ablaufen und lediglich der Ladungsdurchtritt

gehemmt ist. Der Zusammenhang zwischen eingestelltem Potential und dem Stromfluss ergibt sich auf Basis der chemischen Reaktionskinetik [122, 123]:

Die Fähigkeit zum Ladungsdurchtritt und somit zur eigentlichen chemischen Reaktion hängt vom Verhältnis der benötigten freien Aktivierungsenthalpie ΔG_{akt} zur vorhandenen thermischen Energie $R \cdot T$ ab. Die Geschwindigkeitskonstante k (hier am Beispiel der Reduktionsreaktion) wird durch die *Arrhenius-Beziehung*

$$k_{red} = k_{0,red} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{akt}}{R \cdot T}\right\} \quad (3.15)$$

wiedergegeben. Für die Reaktionsgeschwindigkeit v gilt dementsprechend unter Berücksichtigung der Konzentration der oxidierten Spezies c_{ox} folgende Beziehung:

$$v = k_{red} \cdot c_{ox} \quad (3.16)$$

Und somit für den elektrischen Strom bei der Reduktionsreaktion:

$$I_{red} = n \cdot F \cdot v = n \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \quad (3.17)$$

Daraus folgt für die flächenspezifische Stromdichte j ($j = I / A$) unter Berücksichtigung der Aktivierungsenthalpie ΔG_{akt} :

$$j_{red} = -n \cdot F \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{akt}}{R \cdot T}\right\} \quad (3.18)$$

Es hat sich gezeigt, dass die elektrochemischen Reaktionen, d. h. die anodische Teilreaktion (Übertritt des Elektrons zur Elektrode) und die kathodische Teilreaktion (Übertritt des Elektrons von der Elektrode weg) sich in ihren Aktivierungsenthalpien unterscheiden. Dieser Effekt wird durch die Einführung des Durchtrittsfaktors α beschrieben. Die Auswirkung einer Potentialveränderung ΔE auf die Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{akt,E1}$ beträgt somit für die anodische Teilreaktion $\alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta E$ und für die kathodische Reaktion $(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta E$. Die Summe der Durchtrittsfaktoren für Hin- und Rückreaktion ist dabei stets eins, wobei für $\alpha = 0,5$ die Hin- und Rückreaktion symmetrisch ablaufen. Für die entsprechenden Gleichungen, die die Stromdichte für die Durchtrittsreaktion beschreiben, gilt damit:

$$j_{D,red,E2} = -n \cdot F \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{akt,E1} + (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right\} \quad (3.19)$$

Setzt man E_1 willkürlich gleich Null, erhält man, unter Einführung einer neuen Geschwindigkeitskonstante $k'_{0,red}$, für ein Potential E folgende Durchtrittsströmdichten für die kathodische

$$j_{D,red} = -n \cdot F \cdot k'_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left\{-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right\} \quad (3.20)$$

und analog für die anodische

$$j_{D,ox} = -n \cdot F \cdot k'_{o,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp\left\{ + \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \right\} \quad (3.21)$$

Reaktion. Im Gleichgewichtsfall sind beide Beziehungen gleich und es gilt:

$$j_{D,ox} = |j_{D,red}| \quad . \quad (3.22)$$

Die Stromdichten $j_{D,ox} = n \cdot F \cdot k'_{o,red} \cdot c_{ox}$ bzw. $j_{D,red} = n \cdot F \cdot k'_{o,ox} \cdot c_{red}$ bezeichnet man als Austauschstromdichten j_0 , deren Größe ein Maß für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen bzw. für die elektrokatalytische Aktivität des Elektrodenmaterials darstellt.

Berücksichtigt man eine Abweichung um die *Durchtrittsüberspannung* η_D vom Ruhepotential E_0 , so erhält man unter Verwendung der Austauschstromdichte j_0 als im äußeren Stromkreis messbare Stromdichte die folgende Beziehung:

$$j_D = j_{D,ox} - j_{D,red} = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \right] - \exp\left[- \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \right] \right\} \quad . \quad (3.23)$$

Diese so genannte *Butler-Volmer-Gleichung* wird durch die Summe aus kathodischer und anodischer Teildurchtrittsströmdichte gebildet und beschreibt die Gesamtdurchtrittsströmdichte in Abhängigkeit der Durchtrittsüberspannung.

Der formelmäßige Zusammenhang zwischen Überspannung und Durchtrittsströmdichte gemäß der Butler-Volmer-Gleichung ist in Abb. 3.4. für verschiedene Werte der Austauschstromdichte j_0 und des Durchtrittsfaktors α graphisch dargestellt. Eine Vergrößerung des Werts für die Austauschstromdichte ($j_2 > j_1$) führt zu einem steileren Anstieg der Kurve, d. h. die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und somit die Gesamtstromdichte nimmt zu. Für einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$ verläuft die Kurve symmetrisch zum Nullpunkt bei $\eta_D = 0V$; eine Abweichung des Durchtrittsfaktor vom Wert 0,5 bedingt Unterschiede im Ladungsdurchtritt für Hin- und Rückreaktion und führt zu einem asymmetrischen Verlauf.

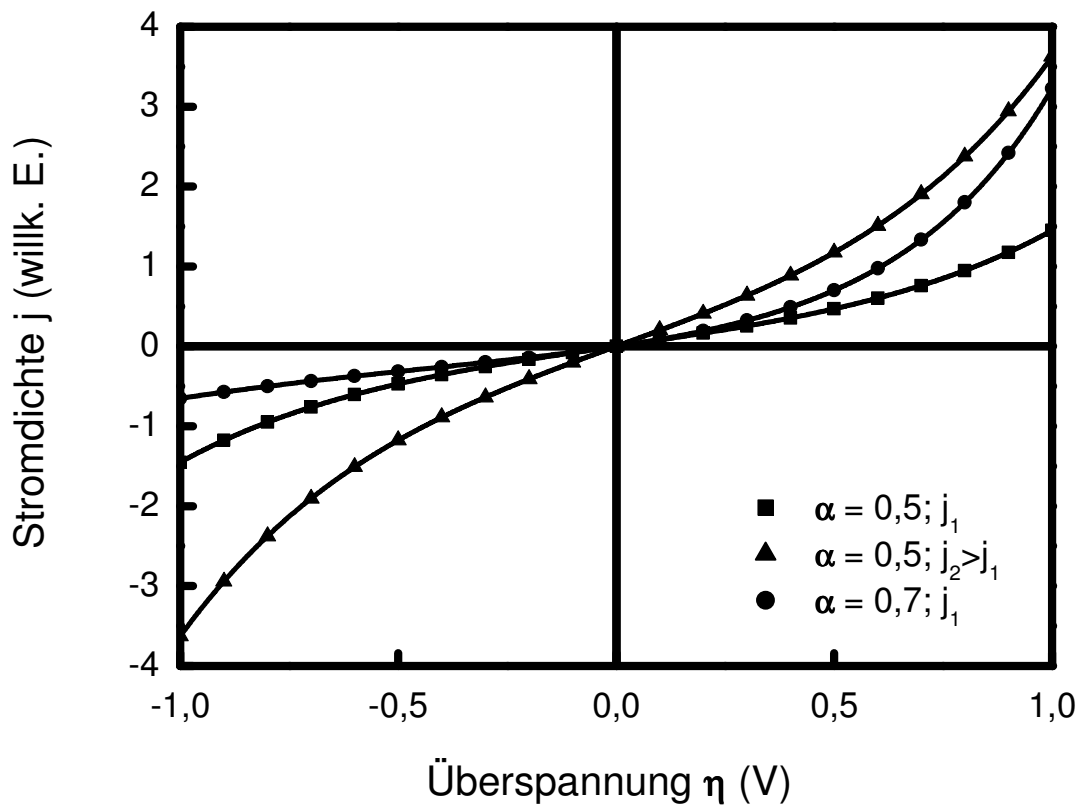


Abb. 3.4: Durchtrittsströmdichte j aufgetragen über der Überspannung η , berechnet nach der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (3.23)) für verschiedene Austauschstromdichten j_i und Durchtrittsfaktoren α . Je größer die Austauschstromdichte ($j_2 > j_1$) desto größer ist die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und somit die Gesamtstromdichte. Der Durchtrittsfaktor α beschreibt die (As-)Symmetrie zwischen Hin- und Rückreaktion. Für $\alpha = 0,5$ verläuft die Reaktion symmetrisch.

Die Butler-Volmer-Gleichung Gl. (3.23), logarithmiert und nach der Durchtrittsüberspannung aufgelöst, ergibt folgende Beziehung für die Durchtrittsüberspannung η_D :

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{j_D}{j_0} \quad . \quad (3.24)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass es für technische, elektrochemische Prozesse vorteilhaft ist, durch eine Elektrode mit großer aktiver Oberfläche die Stromdichte klein zu halten, um Verluste durch eine große Überspannung η_D zu vermeiden.

System	Lösung	Elektrode	j_{00} in $A\ cm^{-2}$	α
Ag/Ag ⁺	1 M HClO ₄	Ag	13,4	0,65
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	1 M HClO ₄	Pt	0,4	0,58
Zn/Zn ²⁺	1 M NaClO ₄	Zn	0,1	0,75
Cd/Cd ²⁺	0,8 M K ₂ SO ₄	Cd	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,55

Tabelle 3.1: Standardaustauschstromdichten j_{00} (d. h. die Angabe ist bezogen auf $c_{ox} = c_{red} = 1\ M$) und Durchtrittsfaktoren α ausgewählter elektrochemischer Systeme mit Einelektronenübergängen (nach [123]).

In Tabelle 3.1 sind die Standardaustauschstromdichten für verschiedene Elektroden und verschiedene elektrochemische Systeme aufgelistet. Auffällig ist die vergleichsweise hohe Standardaustauschstromdichte des Ag/Ag⁺-Prozesses. Wie bereits erwähnt, stellt sich z. B. beim Nernstschen Gleichgewichtspotential ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Reduktions- und Oxidationsreaktion ein. D. h. es erfolgt eine Abscheidung von reduzierten Silber(I)-Ionen an einer Stelle der Phasengrenze, wobei an einer anderen Stelle Silber oxidiert wird und in Lösung geht. Damit kann die hohe Oberflächenmobilität von Silber auf Silberoberflächen [89, 123] erklärt werden. Dies ist zu unterscheiden von einem Diffusionsprozess, bei dem ein Silberatom durch Oxidation in Lösung geht, durch den Elektrolyten diffundiert und dasselbe Silberatom sich an einer anderen Stelle des Substrats, nach erfolgter Reduktion, anlagert. Ein solcher Diffusionsmechanismus ist in seiner Geschwindigkeit langsamer als eine Bewegung unter Ausnutzung des dynamischen Gleichgewichts und von der Entfernung zwischen beiden Reaktionsorten abhängig.

c) Konzentrationsüberspannungen

Ein weiterer wichtiger Aspekt elektrochemischer Prozesse an der Elektroden/Elektrolyten-Phasengrenze ist der An- und Abtransport der jeweiligen Edukte und Produkte. In der Regel ist dieser Transport durch einen diffusiven Stofftransport begrenzt, der zu der Ausbildung eines Konzentrationsprofils vor der Elektrode führt. Dieser gehemmte Stofftransport kann wiederum durch eine Diffusionsüberspannung beschrieben werden. Neben der Diffusion können auch vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen die Konzentration der Edukte/Produkte beeinflussen, was zu einer Reaktionsüberspannung führt. Bei der Abscheidung von Metallen, wie Kupfer oder Silber aus wässrigen Lösungen von Kupfersulfat bzw. Silbernitrat, sind allerdings keine solchen chemischen Vorstufenreaktionen zu erwarten, sodass im Folgenden nur der diffusive Stofftransport betrachtet wird [122, 123].

Für den Fall einer hohen anodischen Überspannung reduziert sich die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (3.23)) zu:

$$j = j_0 \frac{c_{red,s}}{c_{red,0}} \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta\right], \quad (3.25)$$

wobei zugleich noch die Abweichung der Konzentration $c_{red,s}$ an der Elektrodenoberfläche (s für *surface*) von der Konzentration $c_{red,0}$ im Lösungsinnern berücksichtigt wurde. j_0 entspricht wieder der Austauschstromdichte α dem Durchtrittsfaktor, wie im vorherigen Abschnitt definiert. Auflösen von Gl. (3.25) nach η ergibt:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \left\{ \ln \frac{j}{j_0} + \ln \frac{c_{red,0}}{c_{red,s}} \right\} . \quad (3.26)$$

Der erste Term in der Klammer von Gl. (3.26) entspricht dabei der Durchtrittsüberspannung aus Kap. 3.2.1.5, der zweite Teil gibt die Konzentrationsüberspannung

$$\eta_{Konz} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{c_{red,0}}{c_{red,s}} \quad (3.27)$$

wieder, die sich für den Fall $c_{red,s} \neq c_{red,0}$ als zusätzliche additive Überspannung ergibt. Für gleiche Konzentrationen im Elektrolyten und vor der Elektrodenoberfläche verschwindet die Konzentrationsüberspannung.

Gl. (3.27) beschreibt somit den Einfluss der Konzentration $c_{red,s}$ der reduzierten Spezies im Elektrolyten vor der Elektrodenoberfläche. Diese Konzentration kann in Abhängigkeit vom Abstand zur Elektrodenoberfläche folgendermaßen berechnet werden:

Durch Lösen der *Diffusionsgleichung* (2. Ficksches Gesetz)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.28)$$

unter den Randbedingungen einer unendlich ausgedehnten planaren Elektrode

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \geq 0 & c = c_0 \\ t > 0 & x \rightarrow \infty & c = c_0 \\ & x = 0 & c = c_s \end{array}$$

ergibt sich die Konzentration in Abhängigkeit von Zeit und Elektrodenabstand [121]

$$c(x,t) = (c_0 - c_s) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}}\right) + c_s , \quad (3.29)$$

wobei $\operatorname{erf}(z)$ die *Fehlerfunktion* bezeichnet, die wie folgt definiert ist:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy . \quad (3.30)$$

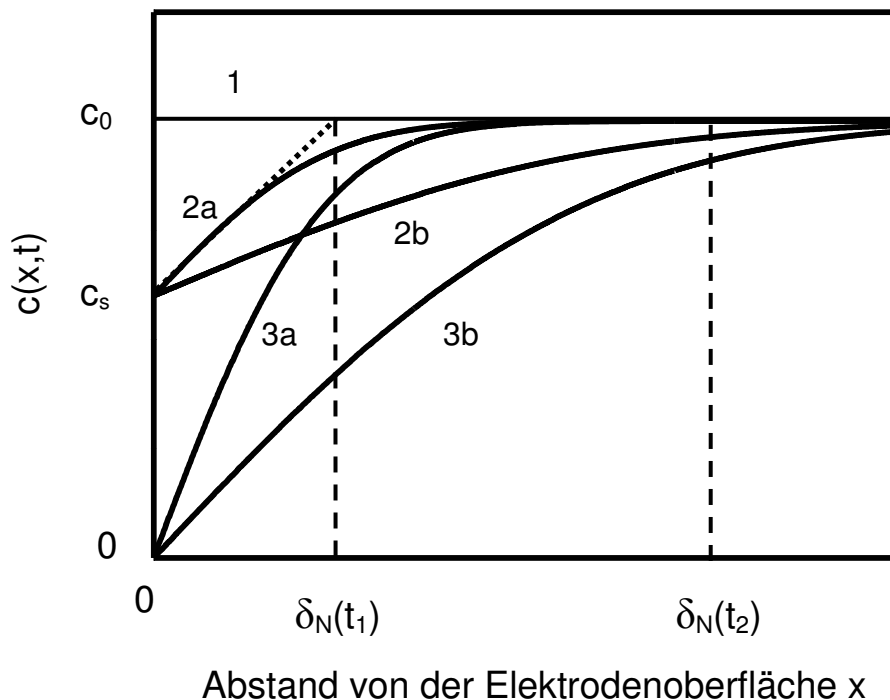


Abb. 3.5: Konzentrationsverteilung über einer unendlich ausgedehnten planaren Elektrode in ruhendem Elektrolyten der Ausgangskonzentration c_0 : Konzentrationsprofil (1) ohne Stromfluss (horizontale Gerade), (2a) zur Zeit t_1 nach Einstellen des Stromes I_1 , (2b) zur Zeit $t_2 > t_1$ nach Einstellen des Stromes I_1 , (3a) zur Zeit t_1 , nach Einstellen des Diffusionsgrenzstromes I_{lim} , (3b) zur Zeit $t_2 > t_1$ nach Einstellen des Diffusionsgrenzstromes I_{lim} . Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N wird definiert durch Annäherung eines linearen Verlaufs an den Anfangsbereich des jeweiligen Konzentrationsprofils (z. B. gepunktete Linie (····)).

Der Verlauf des Konzentrationsprofils aus Gl. (3.29) ist für verschiedene Zeiten t_i in Abhängigkeit vom Abstand von der Elektrodenfläche x in Abb. 3.5 – für diesen Fall in ruhendem Elektrolyten der Ausgangskonzentration c_0 – wiedergegeben. Das Konzentrationsprofil (1) beschreibt den Verlauf ohne Stromfluss, $c(x,t)$ ist für alle Zeiten und Elektrodenabstände konstant gleich c_0 . Nach Einstellen des Stroms I_1 nimmt das Konzentrationsprofil den Verlauf (2a) und (2b) zu den Zeiten t_1 und $t_2 > t_1$ an. Eine Erhöhung des Stromes bis zum Wert des Diffusionsgrenzstromes I_{lim} führt zu Kurve (3), die Konzentration der Ionen im Elektrolyten sinkt an der Elektrodenoberfläche auf null. Den Schnittpunkt der Tangente am Konzentrationsprofil dc/dx am Ort der Elektrode ($x = 0$) bezeichnet man als Nernstsche Diffusionsschichtdicke δ_N .

Die Ausbildung eines Konzentrationsgefälles ist die eigentliche Ursache für den Ionentransport zur Elektrode – da das elektrische Potential hauptsächlich in den Bereichen der elektrochemischen Doppelschicht abfällt und der Potentialabfall im Innern des Elektrolyten vergleichsweise gering ist. Betrachtet man den Fall (1), so ist die Nettoionenstromdichte gleich null und die Oberflächenkonzentration der entsprechenden Ionen gleich der Konzentration im Lösungsinnern. Das Anlegen einer Spannung von außen

führt zu einer Abweichung des Elektrodenpotentials vom Ruhepotential und somit zu einer abweichenden Konzentration in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Dieses Konzentrationsgefälle bewirkt dann einen Ionentransport.

Betrachtet man nun den Fall der kathodischen Abscheidung von Metallen, wie z. B. Silber oder Kupfer, aus einem die entsprechenden Metallionen enthaltenden Elektrolyten, würde eine Erhöhung des Elektrodenpotentials gemäß der Butler-Volmer-Gleichung Gl. (3.23) zu einem Ansteigen der Stromdichte führen. Dieser Anstieg wird aber für größer werdende Stromdichten durch eine Verarmung der Ladungsträger an der Elektrode (vgl. Abb. 3.5) bzw. durch Ausbildung einer Diffusionsüberspannung kompensiert (siehe auch Kap. 3.2.4), sodass für die Beschreibung realer Systeme immer beide Effekte berücksichtigt werden müssen.

d) Adsorptionsüberspannung

Für Elektronenübergangsreaktionen zwischen Elektronenleiter (Elektrode) und den sich in der elektrochemischen Doppelschicht befindenden Ionen des Elektrolyten ist eine geringe Distanz zwischen Elektrode und Teilchen und somit eine Wechselwirkung zwischen beiden notwendig. Die Bindung reicht dabei von nur schwacher Physisorption von nichtspezifisch adsorbierten bis zur starken Chemisorption von spezifisch adsorbierten Ionen (vgl. Kap. 3.2.1.2), die erst durch eine oberflächenchemische Reaktion, die Edukte auf der Elektrodenoberfläche bildet, entstehen.

Findet nun eine Reaktion auf der Oberfläche statt, bewirkt dies eine Verminderung der adsorbierten Edukte, die erst mit einer durch die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante k_{ad} angegebenen Geschwindigkeit nachgeliefert werden. Vollzieht sich dieser Adsorptionsprozess langsamer als die vor- oder nachgeschalteten Prozesse, so führt dies zu einem Abnehmen der Oberflächenkonzentration, oder, z. B. bei Entwicklung von Gasen, zu einer Abnahme des Oberflächenbedeckungsgrads θ und somit zur Ausbildung einer Adsorptionsüberspannung η_{ad} .

Die Stromdichte-Potential-Abhängigkeit der Adsorptionsüberspannung lässt sich, anders als bei der Durchtritts- oder Konzentrationsüberspannung, nicht mit einem einfachen Ausdruck beschreiben oder über größere Bereiche annähern [122, 123]. Es kann aber festgestellt werden, dass die Adsorptionsströme, aufgrund ihrer Ursache in der Elektrode-Adsorbat-Wechselwirkung, im Gegensatz zu z. B. durch diffusionsbedingte Effekte kontrollierte Prozesse, nur wenig von der Durchrührung des Elektrolyten dafür aber vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängen.

Die Anwesenheit von Teilchen einer adsorbierenden, elektrochemisch aber inaktiven Spezies, die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche konkurrierend belegen, kann ebenfalls zur Ausbildung einer Adsorptionsüberspannung führen [123].

e) Kristallisationsüberspannungen

Bei der kathodischen Metallabscheidung ist der Einbau des durch Reduktion erhaltenen neutralen Metallatoms in das Gitter der metallenen Elektrode von besonderer Bedeutung. Es sind kinetische Hemmungen zu überwinden, die durch unterschiedliche Oberflächenenergien zwischen ideal geordneten Kristallen und durch Anlagerung an

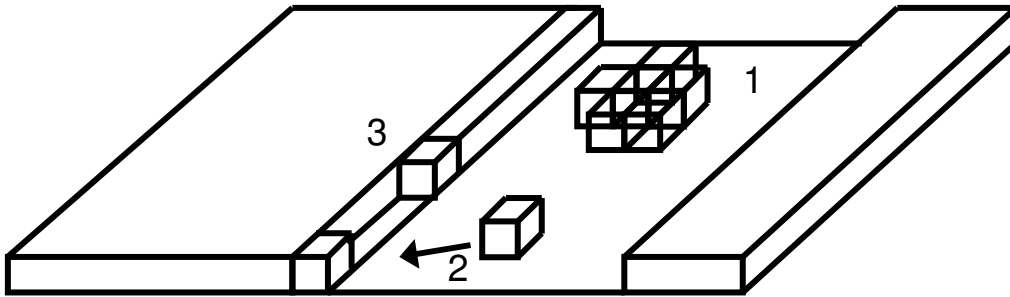


Abb. 3.6: Schematische Darstellung mehrerer Möglichkeiten der Einlagerung von Metallatomen auf einer Einkristalloberfläche: (1) Keimbildung und Anlagerung an diesen Keim, (2) Oberflächendiffusion, (3) Anlagerung an Stufenkanten (nach [123]).

gestörten Kristalloberflächen entstehen. Dabei ist zwischen atomar glatten und fehlerstellenfreien Einkristalloberflächen und polykristallinen Oberflächen mit einer großen Anzahl von Fehlstellen zu unterscheiden.

In Abb. 3.6 sind verschiedene Möglichkeiten für die Anlagerung von Metallatomen bzw. deren Einbau in das Metallgitter einer Einkristalloberfläche dargestellt. Das Metallatom (1) kann nach seiner Adsorption an der Elektrodenoberfläche am Ort der Reduktion einen Kristallisationskeim bilden, aus dem sich eine zwei- oder dreidimensionale Metallinsel entwickelt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich ein Metallatom vom Ort der Reduktion über Oberflächendiffusion (2) zu einer energetisch günstigeren Stelle auf der Oberfläche bewegt. Das können alle strukturellen Oberflächen- oder Volumeninhomogenitäten sein, wie z. B.:

- nulldimensional: Punktimperfectionen (atomare Fehlstellen, chemische Verunreinigungen, einzelne adsorbierte Atome, Durchstoßpunkte von Schraubenversetzungen, etc.)
- eindimensional: Linienimperfectionen (monoatomare Stufen und Kanten)
- zweidimensional: planare Imperfectionen (Oberflächendomänen, Korngrenzen)
- dreidimensional: Kristalldomänen, insbesondere auf der Oberfläche von polykristallinem Material

Im Allgemeinen führt dies dazu, dass sich Metall auf gleichartigen Metalloberflächen bevorzugt an solchen strukturellen Oberflächen- oder Volumeninhomogenitäten abscheidet. Die Auflösung von Metalloberflächen, also die Oxidation von Oberflächenatomen mit anschließender Desorption, beginnt ihrerseits an den Stellen, an denen sie weniger an den restlichen Metallverbund gebunden sind. Dies sind ebenfalls Stufenkanten, Kristallgrenzen und -ecken sowie Oberflächendefekte und Inhomogenitäten [79, 87, 125].

Die Hemmung, die durch langsame Oberflächendiffusion oder gehemmte Keimbildung die Einlagerung in den Kristallverbund beeinträchtigt, führt dementsprechend zu einer Kristallisationsüberspannung η_{Krist} :

$$\eta_{Krist} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{ad,0}}{c_{ad}}, \quad (3.31)$$

die unter anderem von der Konzentration der Metallatome an der Stelle der Reduktion c_{ad} und der Konzentration der diffundierten Metallatome an dem Ort der Einlagerung $c_{ad,0}$ (z. B. an einer Kante) abhängt [123].

Auf polykristallinen Oberflächen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, die naturgemäß eine sehr große Dichte an Korngrenzen, Fehlstellen, Inhomogenitäten, etc. aufweisen, tritt folglich häufig der Fall ein, dass sich ein Metallatom am Ort der Reduktion direkt in den Kristallverbund einlagert oder nur sehr geringe Distanzen durch Diffusion zurückzulegen hat. Die Abscheidung wird wenig gehemmt und dementsprechend ist nur eine geringe Kristallisationsüberspannung bei der Abscheidung auf polykristallinen Oberflächen zu erwarten.

3.2.1.6 Wachstumstypen der Metallabscheidung

Die Keimbildung und das Kristallwachstum in einem elektrochemischen System unter Einfluss eines elektrischen Feldes werden allgemein als Elektrokristallisation bezeichnet. Betrachtet man diese bei der kathodischen Abscheidung von Metallatomen an eine Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche, so können sich insbesondere bei den ersten abgeschiedenen Atomen oder Atomlagen deutliche Unterschiede zwischen der Abscheidung von Metallatomen auf Elektroden gleichen oder artfremden Materials zeigen.

Bei der Abscheidung von Metallionen auf einem Fremdmetall beginnt die Abscheidung oftmals mit der Bildung einer Monolage oder Submonolage des abzuscheidenden Metalls auf dem artfremden Substrat. Die Bildung der Monolage oder Submonolage findet dabei schon im Unterpotentialbereich statt, d. h. das Substratpotential ist positiv gegenüber dem Nernst-Potential der Volumenphase des abzuscheidenden Metalls (vgl. Kap. 3.2.1.3). Diese so genannte *Unterpotentialabscheidung* tritt auf, wenn die Bindungsenergie zwischen adsorbiertem Metallatom und Substrat $\Psi(Me_{ad}-S)$ größer ist als die Bindungsenergie zwischen adsorbiertem Metallatom und gleichartiger Metallunterlage $\Psi(Me_{ad}-Me)$, sodass sich Metallatome zuerst auf dem Substrat abscheiden, bevor das Wachstum der Metall-Volumenphase beginnt [79]. Dies tritt in der Regel auf, wenn das Substratmaterial elektrochemisch edler als das abzuscheidende Metall ist, wie z. B. im Falle der Kupferabscheidung auf Goldoberflächen.

Die allgemeine Beschreibung der Metallabscheidung gliedert sich in drei Fälle:

- die Adsorption von Metallatomen (Me_{ad}) auf artgleichem Metallsubstrat (Me) oder auf artfremdem Substrat (S)
- die Bildung zweidimensionaler oder dreidimensionaler Metallphasen durch Nukleation und Metallinselwachstum
- sowie (dreidimensionales) Kristallwachstum der Metallvolumenphase.

Als zweidimensionale Metallphase seien spezifisch adsorbierte Metallatome, die sich innerhalb der inneren Helmholtzschicht der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche angelagert haben (die zweidimensionale Metallschicht muss dabei nicht notwendigerweise aus nur einer Monolage bestehen), unter dreidimensionaler Metallvolumenphase ein metallischer kristalliner Bereich oder auch kleine metallische Inseln, bezeichnet.

Betrachtet man nun Abscheidungsprozesse von Metall auf einem artfremden Substrat nahe des Nernstschen Gleichgewichtspotentials, so kann man zwischen drei Wachstumsmodi unterscheiden, deren Mechanismen von der Bindungsenergie zwischen adsorbierten Metallatom und Substrat $\Psi(Me_{ad}-S)$ in Bezug zur Bindungsenergie zwischen adsorbiertem Metallatom und gleichartiger Metallunterlage $\Psi(Me_{ad}-Me)$ abhängt. Des Weiteren ist der Mechanismus von der Gitterfehlpassung $f=(d_{0,Me}-d_{0,S})/d_{0,S}$, der Gitterkonstanten des Substrats $d_{0,S}$ und der Gitterkonstanten des Metalls bei dreidimensionaler Metallabscheidung $d_{0,Me}$ abhängig [79]. (Eine Illustration der verschiedenen Wachstumsmodi ist in Abb. 3.7 dargestellt):

- a) *Volmer-Weber-Wachstumsmodus*: Für $\Psi(Me_{ad}-S) < \Psi(Me_{ad}-Me)$ ist die Konzentration der adsorbierten Metallatome nahe des Nernstschen Gleichgewichtspotentials gering und es findet eine dreidimensionale Metallphasenabscheidung direkt auf dem Substrat in Form eines dreidimensionalen Metallinselwachstums statt. Dies erfolgt unabhängig von der Gitterfehlpassung f .

Für den Fall $\Psi(Me_{ad}-S) > \Psi(Me_{ad}-Me)$ kommt es zu einer starken Anziehung zwischen adsorbierten Metallatomen und Substrat. Dies führt schon im Unterpotentialbereich zur Ausbildung einer zweidimensionalen Metallphase auf dem artfremden Substrat, die sich abhängig von der Differenz der Bindungsenergien über mehrere Monolagen von adsorbierten Metallatomen erstrecken kann. Hierbei muss man, in Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung, zwischen zwei Fällen unterscheiden:

- b) *Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus*: Für den Fall einer nur geringen Gitterfehlpassung ($f \approx 0$) zwischen abgeschiedenem Metall und Substrat kommt es wegen der großen Anziehung zwischen Metall- und Substratatom bereits im Unterpotentialbereich zur Bildung einer zweidimensionalen Metallschicht. Epitaktisch an die Orientierung des Substrats angepasst, scheiden sich darauf im Überpotentialbereich dreidimensionale Metallkristallite ab.
- c) *Stranski-Krstanov-Wachstumsmodus*: Für den Fall einer großen Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Metall ($f > 0$ oder $f < 0$) findet ebenfalls im Unterpotentialbereich die Abscheidung einer zweidimensionalen Metallschicht statt. Diese Schicht ist aber in ihrer Kristallstruktur stark verspannt und hat eine andere Gitterkonstante als die dreidimensionale Volumenmetallphase. Es folgt darauf im Überpotentialbereich die Bildung von unverspannten Metallinseln.

Eine detaillierte Darstellung der ersten Stufen der Metallabscheidung in elektrochemischen Systemen und insbesondere der Unterpotentialabscheidung findet sich in Budevski *et al.* [79].

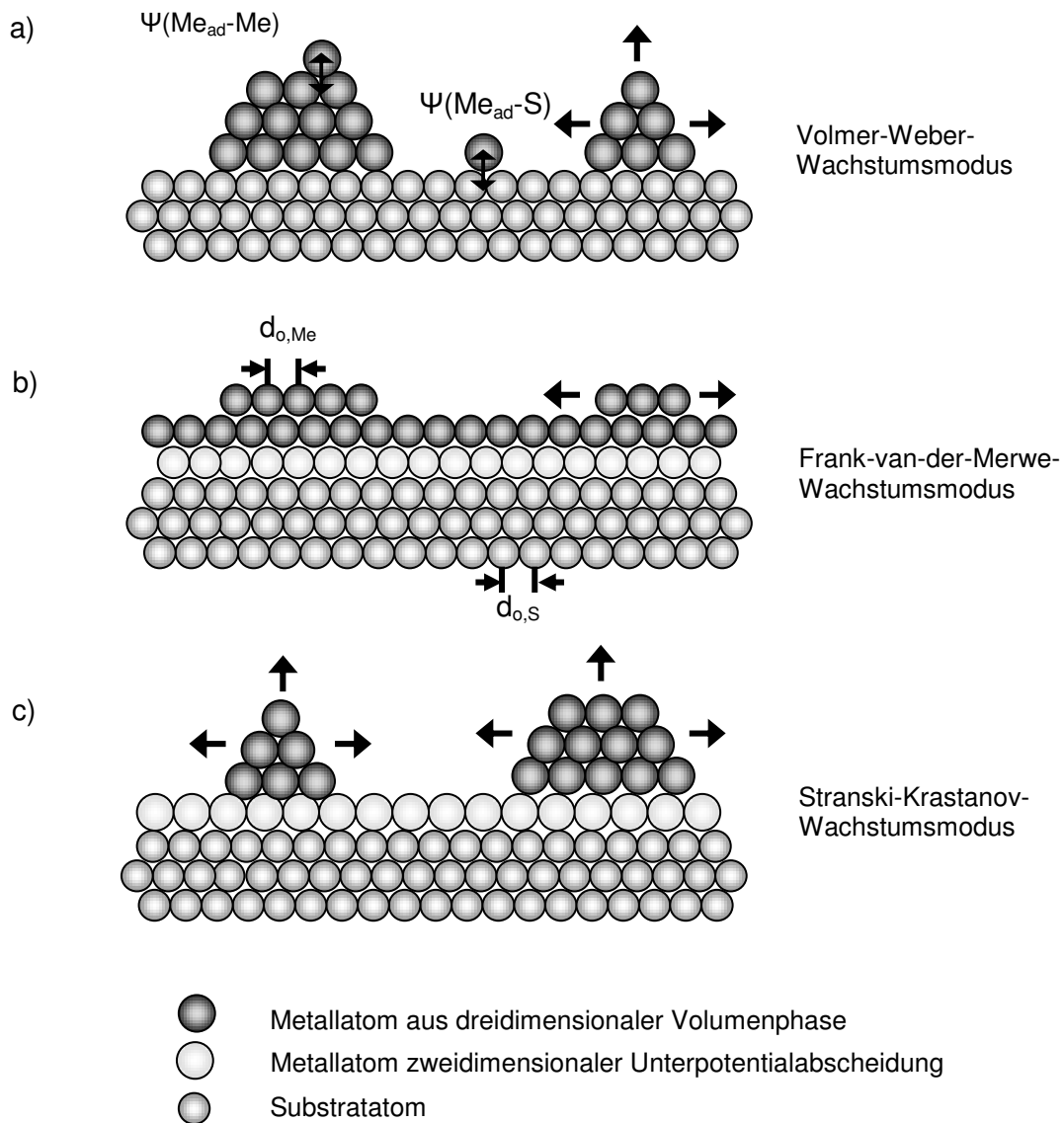


Abb. 3.7: Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmodi bei der Abscheidung von Metallatomen (Me) auf einem artfremden Substrat (S) in Abhängigkeit der Bindungsenergie zwischen adsorbierten Metallatomen und Substrat $\Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{S})$ und der Gitterfehlanpassung, angegeben durch $f = (d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}}$ mit der atomaren Gitterkonstanten der dreidimensionalen Volumenmetallphase $d_{0,\text{Me}}$ bzw. des Substrats $d_{0,\text{S}}$. (a) Der „Volmer-Weber“-Wachstumsmodus mit dreidimensionalem Metallinselnwachstum tritt ein für $\Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{S}) < \Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{Me})$, unabhängig von der Gitterfehlanpassung f . (b) „Frank-van-der-Merwe“-Wachstumsmodus mit Metalllagenwachstum für $\Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{S}) > \Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{Me})$ und $f \approx 0$. (c) „Stranski-Krastanov“-Wachstumsmodus mit dreidimensionalem Metallinselnwachstum auf einer zuvor ausgebildeten zweidimensionalen Schicht aus adsorbierten Metallatomen auf dem Substrat, für $\Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{S}) > \Psi(\text{Me}_{\text{ad}}-\text{Me})$ und $f > 0$ oder $f < 0$ (nach [79]).

Im Allgemeinen sind für eine detaillierte Betrachtung die Tendenzen zur Bildung von Oberflächenlegierungen zwischen Metall und Substratoberfläche [79], sowie die Art der in der elektrochemischen Umgebung anwesenden Anionen zu berücksichtigen [89].

Die bisherige Darstellung der Wachstumsmodi ist allerdings auf ein einkristallines inhomogenitätsfreies Substrat beschränkt. Nicht berücksichtigt wird dabei die bevorzugte Abscheidung und Auflösung an Oberflächeninhomogenitäten, wie in Kap. 3.2.1.5 erläutert und z. B. von Kolb [125] bei der Untersuchung der Anfangsstadien von Massivkupferabscheidungen auf Gold(111)-Oberflächen aus schwefelsaurer Lösung mit dem Rastertunnelmikroskop gezeigt. Dort zeigte sich, dass Kupferinseln sich vorwiegend an monoatomaren Stufen oder anderen Oberflächendefekten des Goldsubstrates abscheiden. Auf den glatten Terrassen des Goldeinkristalls schied sich dagegen, abgesehen von der im Unterpotentialbereich gebildeten Kupfermonolage, kein Kupfer ab.

3.2.2 Elektroden und Potentialkontrolle

3.2.2.1 Potentialverläufe an der Elektrode

Zur Steuerung elektrochemischer Prozesse ist es notwendig, die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{AE}$ zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt zu kontrollieren. Jedoch ist es nicht möglich, diese Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen direkt zu bestimmen. Dies macht die Verwendung einer zweiten Elektrode, der Gegenelektrode, notwendig. Bei ihr ist es ebenfalls nicht möglich, die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{GE}$ zwischen Gegenelektrode und Elektrolyt zu bestimmen. Wählt man aber eine Gegenelektrode mit fester Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{GE}$ zwischen Gegenelektrode und Elektrolyt, so lässt sich, durch Anlegen einer Spannung E_a zwischen Gegen- und Arbeitselektrode die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{AE}$ zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt gemäß

$$\Delta\varphi_{AE} = E_a - \Delta\varphi_{GE} \quad (3.32)$$

steuern. Dies ist in Abb. 3.8 (a) für den Fall einer stromlosen ($I = 0$) elektrochemischen Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung schematisch dargestellt. Die Spannungsabfälle $\Delta\varphi_{AE}$ und $\Delta\varphi_{GE}$ finden lediglich in den Bereichen der elektrochemischen Doppelschichten, also direkt vor der Arbeits- bzw. Gegenelektrode statt (in der Abbildung jeweils von der Elektrode bis zur gestrichelten Linie). Über den Elektrolyten dazwischen findet, sofern kein elektrischer Strom innerhalb der Zelle fließt, kein Spannungsabfall statt.

Betrachtet man hingegen eine stromdurchflossene Zelle, wie in Abb. 3.8 (b) dargestellt, die es erst ermöglicht, elektrochemische Vorgänge zu untersuchen, so erhält man einen deutlich komplizierteren Potentialverlauf. Neben einer (geringen) Änderung der Elektroden-Elektrolyt-Potentialdifferenzen findet man, aufgrund des durch Diffusion begrenzten Ladungstransports der Ionen durch den Elektrolyten, einen vom Strom I abhängenden Spannungsabfall ($U = IR$).

Die Änderung von $\Delta\varphi_{GE}$ nach $\Delta\varphi'_{GE}$ kann durch die Verwendung einer geeigneten Elektrode gering gehalten werden. Die Elektroden-Elektrolyt-Potentialdifferenz darf sich somit nur unwesentlich mit der Stromdichte des Stromflusses durch die Zelle ändern, was durch Verwendung von Elektrodensystemen mit schnellen Redox-Paaren (zur Vermeidung von Polarisierungen der Elektrode) und großen Elektrodenoberflächen begrenzt werden kann (vgl. Kap. 3.2.2.3).

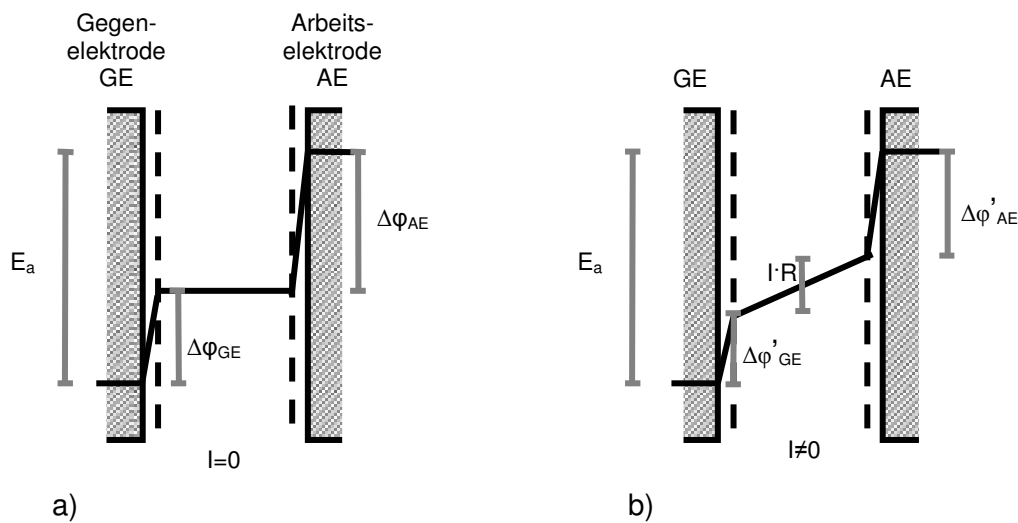


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs einer elektrochemischen Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung, bestehend aus einer Gegenelektrode (GE) und einer Arbeitselektrode (AE) in Elektrolyt für die Ströme (a) $I=0$ und (b) $I\neq 0$. (a) Der Spannungsabfall findet im stromlosen Fall nur in den elektrochemischen Doppelschichten vor den Elektroden statt (jeweils zwischen Elektrode und benachbarter gestrichelter Linie). (b) Bei Stromfluss fällt aufgrund des gehemmten Ladungstransports der Ionen durch die Lösung eine Spannung über den Bereich zwischen den Doppelschichten im Elektrolyten ab.

Der Spannungsabfall $I \cdot R$ über den Elektrolyten lässt sich nur durch eine Korrektur der zwischen den Elektroden angelegten Spannung E_a kompensieren, um die für die Experimente ausschlaggebende Potentialdifferenz $\Delta\phi_{AE}$ bzw. $\Delta'\phi_{AE}$ aufrecht zu erhalten.

3.2.2.2 Drei-Elektroden-Anordnung und potentiostatische Kontrolle

Um eine weit reichende Unabhängigkeit des Arbeitselektrodenpotentials $\Delta\phi_{AE}$ von einem die elektrochemische Zelle durchfließenden Stroms zu erreichen, ist eine Erweiterung der in Kap. 3.2.2.1 vorgestellten Zwei-Elektroden-Anordnung um eine weitere Elektrode, der Referenzelektrode (RE), notwendig (vgl. Abb. 3.9).

Die Referenzelektrode, die möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert wird, bestimmt dabei potentiometrisch (also stromlos) das Potential der Arbeitselektrode $\Delta\phi_{AE}$ bezüglich ihres eigenen Potentials $\Delta\phi_{RE}$. Dieser Wert wird mit der an den Potentiostaten angelegten Spannung E_a (jeweils abzüglich $\Delta\phi_{RE}$) verglichen und bei einer Abweichung zwischen beiden solange korrigiert, bis Übereinstimmung zwischen $\Delta\phi_{AE}$ und E_a (abzüglich $\Delta\phi_{RE}$) herrscht. Ein Gerät, welches den Potentialvergleich und die Anpassung der angelegten Spannung E_a ausführt, wird im allgemeinen Potentiostat genannt.

In Abb. 3.9 ist der vereinfachte Schaltplan eines Potentiostaten, basierend auf einem Operationsverstärker, dargestellt. Die Arbeitselektrode ist mit der Masse der Elektronik,

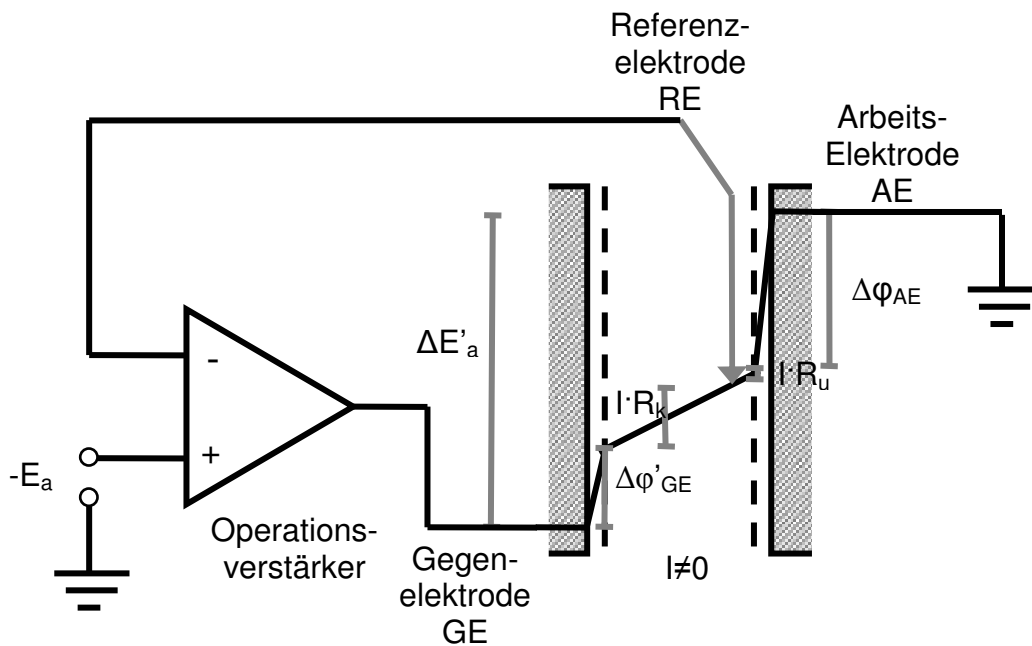


Abb. 3.9: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle in Drei-Elektroden-Anordnung mit Referenz- (RE), Gegen- (GE) und Arbeitselektrode (AE), sowie deren Potentialverlauf und einem vereinfachten Schaltplan zur potentiostatischen Kontrolle mittels Operationsverstärker. Der Spannungsabfall im Innern des Elektrolyten teilt sich aufgrund des verbleibenden Abstands zwischen Referenz- und Arbeitselektrode in einen kompensierten ($I \cdot R_k$) und einen unkompensierten ($I \cdot R_u$) Anteil auf.

die Referenzelektrode mit dem invertierenden Eingang des Operationsverstärkers verbunden. Am nicht invertierenden Eingang des Operationsverstärkers wird die gewünschte Spannung E_a angelegt, die abzüglich $\Delta\phi_{RE}$ die Potentialdifferenz $\Delta\phi_{AE}$ zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt bestimmt. Das Ausgangssignal des Operationsverstärkers wird zur Gegenelektrode weitergeleitet.

Betrachtet man beispielhaft ein elektrochemisches Experiment, in dem eine reaktive Spezies an der Arbeitselektrode umgesetzt wird, so nimmt der Strom durch die elektrochemische Zelle und somit der Spannungsabfall $I \cdot R$ über das Innere des Elektrolyten ab. Dies bedeutet eine Zunahme von $\Delta\phi_{AE}$, die (abzüglich $\Delta\phi_{RE}$) über die Referenzelektrode bestimmt wird. Um eine konstante Potentialdifferenz $\Delta\phi_{AE}$ an der Arbeitselektrode aufrecht zu erhalten, ist eine Erhöhung der Spannung $\Delta E'_a$ zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode notwendig. Dies geschieht durch die negative Rückkopplung des Operationsverstärkers, solange bis $\Delta\phi_{AE}$ wieder den gewünschten Wert angenommen hat. Bei Verwendung einer geeigneten elektronischen Schaltung reagiert ein Potentiostat üblicherweise im Mikrosekundenbereich auf Potentialänderungen.

Da sich zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode experimentell bedingt immer noch etwas Elektrolyt befindet, kann der Spannungsabfall über den Elektrolyten nicht

vollständig korrigiert werden. Er teilt sich vielmehr in einen kompensierbaren Anteil ($I \cdot R_k$) und einen unkompensierbaren ($I \cdot R_u$) Anteil auf. Der unkompensierbare Anteil ist dabei umso kleiner, je näher die Referenzelektrode sich an der Arbeitselektrode befindet. Zur Nomenklatur: Im Rahmen dieser Arbeit werden Spannungen wie in der Elektrochemie allgemein üblich als Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angeben. D. h. eine negative Spannungsangabe kennzeichnet den kathodischen Bereich, bei dem gegebenenfalls Reduktion, also hier Abscheidung von Metallatomen, an der Arbeitselektrode stattfindet.

Weiterhin wird in den Schaltungen, die in dieser Arbeit entwickelt wurden oder Verwendung finden, aus praktischen Erwägungen die Arbeitselektrode mit dem Massepotential verbunden und zum Anlegen einer negativen Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein positives Potential an die Referenzelektrode angelegt. Dieses Vorgehen ist für die jeweils ablaufenden elektrochemischen Prozesse irrelevant, da diese nur von Potentialdifferenzen bestimmt werden (vgl. dazu auch Kissinger [126]).

Die Verwendung einer Referenzelektrode und eines Potentiostaten hat somit den Vorteil, dass durch stromlose Messung mit der Referenzelektrode Abweichungen durch Polarisierungen in einer stromdurchflossenen Elektrode (vgl. Kap. 3.2.2.1) vermieden werden. Weiterhin kann der Spannungsabfall im Elektrolyten durch eine Positionierung der Referenzelektrode nahe der Arbeitselektrode weitgehend kompensiert werden. Aufgrund dieser Vorteile wird bei allen elektrochemischen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit eine Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Gegen-, Referenz- und Arbeitselektrode mit zusätzlicher potentiostatischer Kontrolle verwendet.

3.2.2.3 Standard- und Referenzelektroden

Primäre Referenzelektrode, Normal-Wasserstoffelektrode

Wie in Kap. 3.2.2.2 dargelegt, ist die Wahl der Elektroden, insbesondere der Referenzelektroden, von entscheidender Bedeutung bei der experimentellen Untersuchung elektrochemischer Prozesse, da es, wie in Kap. 3.2.1.3 schon erwähnt, nicht möglich ist, den Nullpunkt des elektrochemischen Potentials absolut zu bestimmen.

Als primäre Referenzelektrode der elektrochemischen Potentialskala wurde (willkürlich) die *Normal-Wasserstoffelektrode* (NHE) gewählt, deren elektrochemisches Standardpotential definitionsgemäß gleich null gesetzt wurde. Die Normal-Wasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech in saurer wässriger Lösung der Protonenaktivität eins, die mit Wasserstoff von 1013,25 mbar Druck umspült wird [122].

Sekundäre Referenzelektroden

Da sich die Normal-Wasserstoffelektrode als Gaselektrode in der experimentellen Anwendung oftmals als unhandlich erwiesen hat, werden meist Metallionen-Elektroden verwendet, deren potentialbestimmende Metallionenaktivität $a_{Me^{z+}}$ der Lösungsphase im Gleichgewicht mit einer festen Phase, z. B. einem schwerlöslichen Salz des Elektrodenmetalls, steht. Diese Art von Elektroden wird oftmals als *sekundäre Referenzelektroden* bezeichnet und weist eine konstante Potentialdifferenz zur Normal-Wasserstoffelektrode auf.

Häufige Verwendung als sekundäre Referenzelektrode findet dabei die Silber/Silberchlorid-Elektrode, bei der sich ein Silberdraht in einer Chloridlösung befindet, die mit Silberchlorid gesättigt ist (z. B. durch einen Bodensatz an Silberchlorid) [122]. Das elektrochemische Potential der Silber/Silberchlorid-Elektrode beträgt in diesem Fall +0,2224 V gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode.

Pseudo-Referenzelektrode

Bei der Normal-Wasserstoffelektrode oder den sekundären Referenzelektroden befinden sich die Metallelektroden in einem Innenelektrolyten, der von der eigentlichen Messlösung getrennt ist und nur durch z. B. eine Glasfritte oder eine Salzbrücke einen Ionenaustausch zwischen beiden Lösungen ermöglicht. So lassen sich an den Referenzelektroden möglichst konstante Verhältnisse und damit konstante Vergleichspotentiale aufrechterhalten. Oftmals, insbesondere bei sehr kleinen elektrochemischen Zellen, wie sie z. B. für rasterkraftmikroskopische in situ-Messungen verwendet werden, lässt sich eine so aufwendige Referenzelektrodenkonstruktion nur schwer in den benötigten Messaufbau integrieren.

In solchen Fällen kann eine so genannte *Pseudo-Referenzelektrode* verwendet werden. Bei Pseudo-Referenzelektroden taucht ein Metalldraht direkt in den Elektrolyten, in dem sich auch die Arbeitselektrode befindet. Bei Untersuchungen der metallischen Abscheidung bietet sich als Elektrodenmaterial das dem Metallsalz im Elektrolyten entsprechende Metall an (zur Kupferabscheidung z. B. Kupferdraht). Obwohl eine solche Elektrode ein konstantes Potential aufweist und somit sehr genaue und reproduzierbare Differenzmessungen ermöglicht, ist ihr Potential im Vergleich zum primären oder sekundären Referenzpotential unbekannt und von der Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyten abhängig.

Bei Verwendung einer Gegenelektrode aus dem abzuscheidenden Material, die sich bei Abscheidung auf der Arbeitselektrode auflöst (Prinzip der Opferelektrode), bleibt sowohl die Konzentration als auch die Zusammensetzung des Elektrolyten konstant und das elektrochemische Potential der Pseudo-Referenzelektrode wird dadurch nicht beeinflusst.

Ein Vorteil der Pseudo-Referenzelektrode ist ihre niedrige Impedanz, die eine schnelle Stromanpassung durch den Potentiostaten ermöglicht und für eine gewisse Unempfindlichkeit gegenüber elektronischem Rauschen sorgt [129]. Bei den Untersuchungen zur elektrochemischen metallischen Abscheidung wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit durchgehend Gegenelektroden und Pseudo-Referenzelektroden aus dem abzuscheidenden Material verwendet und durch die Angabe der Einheit „*Volt vs. Me/Me^{z+}*“ (wobei für *Me* das jeweilige Elektrodenmaterial steht) gekennzeichnet.

3.2.3 Potentiostat

Die potentiostatische Kontrolle des elektrochemischen Potentialunterschieds zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode wurde in Kap. 3.2.2.2 bereits vorgestellt und erläutert. In einer Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrodenanordnung wird dabei das an die Gegenelektrode angelegte Potential in Abhängigkeit des mittels Referenzelektrode bestimmten Potentials über einen Operationsverstärker gesteuert. In Abb. 3.10 links ist dies nochmals unter Verwendung des Operationsverstärkers OPV 1 dargestellt. Grundvoraussetzung für diese Verfahrensweise ist aber, dass sich das Potential der

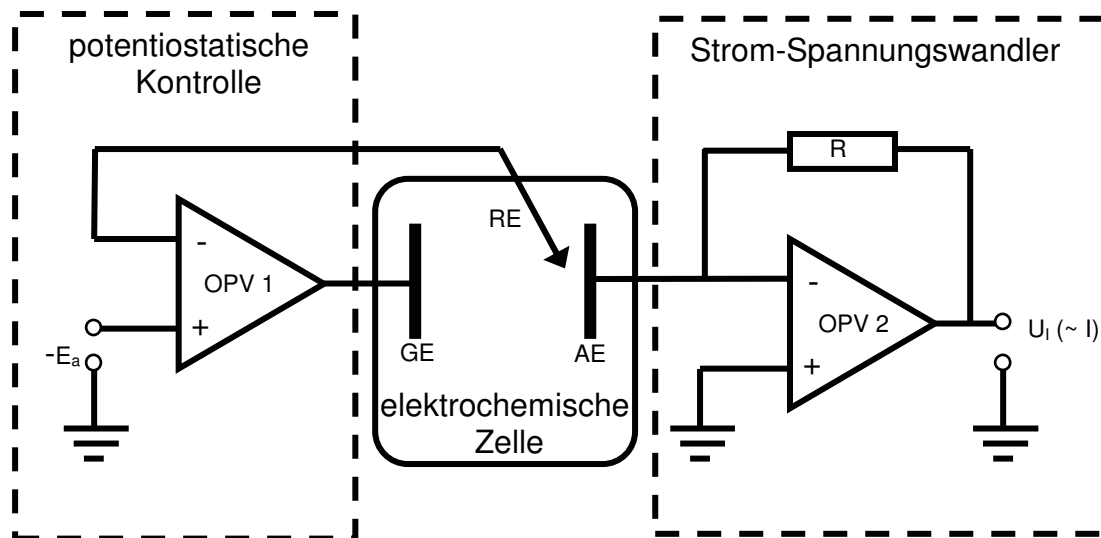


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der elektronischen Beschaltung einer elektrochemischen Zelle (Mitte), bestehend aus potentiostatischer Kontrolleinheit (links) und Strom-Spannungswandler (rechts). Die elektrochemische Zelle enthält eine Drei-Elektroden-Anordnung mit Referenz- (RE), Gegen- (GE) und Arbeitselektrode (AE). Der Potentiostat, gebildet durch den Operationsverstärker OPV 1, gibt das elektrochemische Potential E_a zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt vor. Der Strom-Spannungswandler (OPV 2 und Widerstand R) erzeugt an der Arbeitselektrode eine virtuelle Masse und gibt eine zum durch die Arbeitselektrode fließenden elektrischen Strom proportionale Spannung U_I aus.

Arbeitselektrode auf einem konstanten, definierten Wert (hier: der Systemmasse) befindet.

Neben der Kontrolle des elektrochemischen Potentials zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode ist bei elektrochemischen Experimenten der Abscheid- bzw. Auflösestrom I , also bei der bisher vorgestellten Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrodenanordnung der Strom, der aufgrund elektrochemischer Prozesse über die Arbeitselektrode abfließt, von Interesse. Da gleichzeitig das Potential der Arbeitselektrode konstant gehalten werden muss, findet ein Strom-Spannungswandler (Abb. 3.10 rechts) mit dem Operationsverstärker OPV 2 und dem Übertragungswiderstand (Transimpedanz) R Anwendung [127]. Diese Beschaltung erzeugt eine *virtuelle Masse* am invertierenden Eingang von OPV 2 und somit auch an der Arbeitselektrode. Die Spannung U_I , die der Strom-Spannungswandler ausgibt, ist proportional zum Strom I , der durch die Arbeitselektrode fließt, und zum Übertragungswiderstand R :

$$U_I = -R \cdot I \quad (3.33)$$

Die Gesamtheit aus potentiostatischer Kontrolleinheit und Strom-Spannungswandler in der in Abb. 3.10 schematisch dargestellten Anordnung oder von funktionell

entsprechenden anderen Anordnungen (vgl. Kissinger *et al.* [126]) wird in der Elektrochemie üblicherweise als Potentiostat bezeichnet.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Potentiostat wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und entspricht der schematischen Darstellung in Abb. 3.10 (vgl. [128]). Zum Anlegen des elektrochemischen Potentials E_a und zur Aufnahme der Messdaten für die zum Abscheidestrom proportionale Spannung U_I wurde ein Personalcomputer (PC) mit 12bit-Wandlerkarten verwendet. Mittels zusätzlichem Verstärker (Verstärkungsfaktor $f = 0,1$) vor dem Potentialeingang E_a ist es möglich, Potentiale mit einer Auflösung von 0,5 mV im Bereich -1 V bis $+1\text{ V}$ einzustellen. Für den Übertragungswiderstand R sind über einen Drehschalter mehrere Widerstände (1 k Ω , 10 k Ω , 100 k Ω , 1 M Ω) wählbar, um in Abhängigkeit vom elektrochemischen System und den zu messenden Strömen den Strommessbereich anpassen zu können. Der PC erlaubt außerdem das automatisierte Durchfahren mehrerer Potentialwerte in Folge, bei gleichzeitigem Aufzeichnen des resultierenden Stromes, was bei der Aufnahme zyklischer Voltammogramme (siehe Kap. 3.2.4) Verwendung findet.

3.2.4 Zyklische Voltammogramme

3.2.4.1 Verfahrensweise

Eine elektroanalytische Möglichkeit zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme ist die *zyklische Voltammetrie*, die es ermöglicht, Redox-Paare in einem Elektrolyten bzw. deren Reaktionen an der betrachteten Arbeitselektrode und die ihnen zugehörigen Elektrodenpotentiale zu identifizieren. Dabei wird das elektrochemische Potential an der Arbeitselektrode mit der Zeit dreiecksförmig verändert und der resultierende Strom in einem Strom-Potential-Diagramm dargestellt.

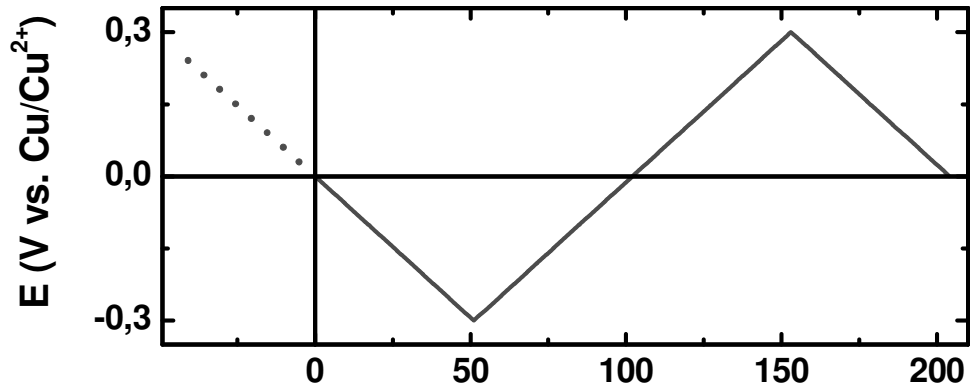
Historisch und eigentlich zutreffender wäre somit, anstelle des Begriffs zyklische Voltammetrie, die Bezeichnung „Dreieckspotentialmethode“. Da aber durch den experimentellen Aufbau eine elektronisch erzeugte dreiecksförmige Spannung in einen Potentiostaten eingespeist wird, findet meist der Begriff Voltammetrie Verwendung [123]. In der Regel wird der dreiecksförmige Potentialverlauf mehrmals durchlaufen (zyklischer Durchlauf) bevor das eigentliche Strom-Potential-Diagramm aufgezeichnet wird, um durch mehrmalige Reduktion bzw. Oxidation adsorbierte Verunreinigungen auf der Elektrode, die die Elektrodenprozesse stören könnten, zu entfernen [122] und um Unabhängigkeit vom Startpotential zu erreichen.

In Abb. 3.11 oben ist ein typischer Verlauf des Elektrodenpotentials in Abhängigkeit von der Zeit bei der Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms dargestellt. Das Potential der Arbeitselektrode wird durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an einen Potentiostaten (vgl. Kap. 3.2.3) zwischen dem kathodischen Grenzpotential $E_k = -0,3\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ und dem anodischen Grenzpotential $E_a = +0,3\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ variiert. Die Potentialänderungsrate $v = dE/dt$ beträgt hier konstant 5,9 mV/s. Wie durch die gepunktete Linie angedeutet, wird das Dreieckspotential zunächst mehrmals durchlaufen (hier zweimal), bevor zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ bei dem Potential $E = 0\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ die Stromaufzeichnung beginnt. Zunächst wird das Potential bis zum kathodischen Grenzpotential erniedrigt, dann bis zum anodischen Grenzpotential erhöht. Darauf erfolgt wiederum eine Erniedrigung des Potentials, bis das Ausgangspotential (hier $E = 0\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$) erreicht wird.

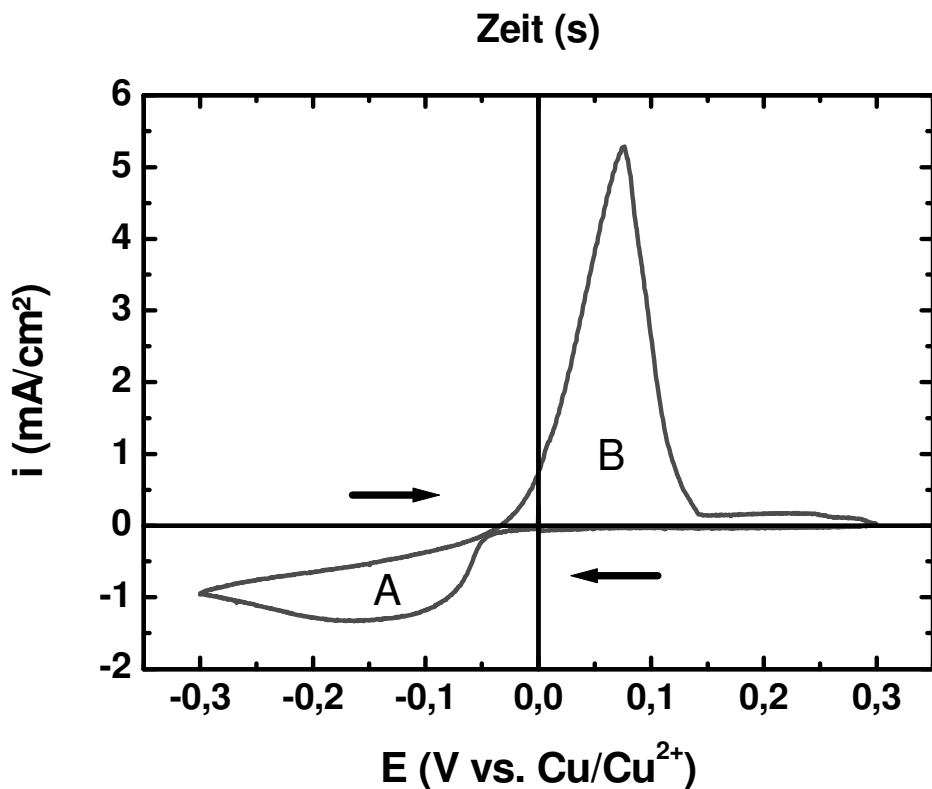
Ein zyklisches Voltammogramm, das den typischen Stromdichte-Potential-Verlauf für Abscheiden und wieder Auflösen von Kupfer aus einem kupferionenhaltigen Elektrolyten auf einer Gold-Elektrode wiedergibt, ist in Abb. 3.11 (b) dargestellt. Der Elektrolyt enthielt 1 mM CuSO₄ + 0,05 M H₂SO₄ in wässriger Lösung. Als Arbeitselektrode diente ein auf einem kreisscheibenförmigen Glasträger aufgedampfter Goldinsselfilm (siehe Kap. 3.2.5) der Fläche $A = 380 \text{ mm}^2$, als Referenzelektrode wurde ein 0,25 mm dicker Kupferdraht verwendet, ebenso als Gegenelektrode, um die Cu²⁺-Konzentration des Elektrolyten konstant zu halten, wenn sich Kupfer auf der Arbeitselektrode abscheidet.

Das Potential der Arbeitselektrode folgt dem im oberen Diagramm von Abb. 3.11 dargestellten Verlauf (die Pfeile verdeutlichen die Durchlaufrichtung). Beginnend bei einem Arbeitselektrodenpotential von $E = 0 \text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ wird das Elektrodenpotential erniedrigt. Ab ca. -0,06 V findet ein starker Anstieg der kathodischen Stromdichte (die positive kathodische Stromdichte ist aus Konventionsgründen in Abb. 3.11 als negative Stromdichte (Bereich A) dargestellt) statt, was der Reduktion einer oxidierten Spezies entspricht. Da der Anstieg der kathodischen Stromdichte in diesem Bereich mit der Abscheidung einer kupferfarbenen Substanz auf dem vorher blanken Goldsubstrat einhergeht, kann dies mit der Reduktion von Kupfer(II+)-Ionen und somit mit der Abscheidung von Kupfer auf der Goldarbeitselektrode assoziiert werden. Dies gilt für den gesamten kathodischen Bereich A. Durch die Reduktion der oxidierten Spezies wird deren Konzentration an der Elektrodenoberfläche zunehmend bis zum Wert null erniedrigt (entsprechend den Konzentrationsprofilen, wie sie in Kap. 3.2.1.5, insbesondere in Abb. 3.5 behandelt wurden), was sich im Diagramm durch das Maximum in der kathodischen Stromdichte bei einem Potential von ca. -0,15 V zeigt. Bei weiterer Potentialerniedrigung bis zum hier angelegten kathodischen Grenzpotential bei -0,3 V schreitet die Verarmung der oxidierten Spezies in der Nähe des Elektrolyten bei gleichzeitiger Zunahme der Menge der reduzierten Spezies (hier Kupfer) auf der Elektrodenoberfläche fort. Die kathodische Stromdichte nimmt weiterhin ab. Dies gilt zunächst auch für den darauf folgenden Anstieg des Elektrodenpotentials, bis es bei einem Potential von ca. -0,04 V zu einem Vorzeichenwechsel in der Stromdichte kommt. Das anliegende Potential ist nun positiv genug, sodass eine Oxidation des zuvor reduzierten und auf der Elektrode angelagerten Kupfers stattfindet (Maxima in der Stromdichte im Bereich B). Das Auflösen des zuvor abgeschiedenen Kupfers findet solange statt, bis alles Kupfer vollständig aufgelöst und die Goldelektrode wieder kupferfrei ist. Dies ist in Abb. 3.11 (b) im Rücklauf vom anodischen Grenzpotential bei +0,3 V zum Ausgangspotential bei 0 V durch eine Stromdichte von etwa 0 mA/cm² ersichtlich.

Die Flächen zwischen den Stromdichte-Potential-Kurven und der horizontalen Achse bei Stromdichte null sind, bei konstanter Potentialänderungsrate v , proportional zur chemisch umgesetzten Stoffmenge. Wenn lediglich die Kupferabscheidung/-auflösung betrachtet wird, entspricht dies für den Fall in Abb. 3.11 (b): im kathodischen Bereich wurde $0,147 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Kupfer auf der Arbeitselektrode abgeschieden, im anodischen Bereich $0,133 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ aufgelöst. D. h. es gingen nur ca. 10 % des abgeschiedenen Kupfers nicht wieder in Lösung bzw. es fanden weitere irreversible Prozesse in geringem Umfang statt. Der Potentialbereich wurde hier aber gerade so gewählt, dass irreversible und z. B. durch Gasentwicklung die Elektrodenoberfläche störende Prozesse (vgl. Kap. 3.2.4.2) vermieden werden und das zyklische Voltammogramm nicht wesentlich beeinflussen. Deutlich anders ist dies bei der Aufnahme zyklischer Voltammogramme in einem



a)



b)

Abb. 3.11: Oben: Verlauf des Elektrodenpotentials in Abhängigkeit von der Zeit bei einem zyklischen Voltammogramm zwischen den Potentialen $-0,3\text{ V}$ und $+0,3\text{ V}$ bei einer Potentialänderungsrate von $dE/dt = 5,9\text{ mV/s}$. Die Potentialangabe erfolgt in Bezug auf eine Kupfer-Pseudo-Referenzelektrode. Die gepunktete Linie deutet an, dass bereits mehrere Potentialzyklen (hier zwei) verstrichen sind, bevor der eigentliche Potentialverlauf aufgezeichnet wird (vgl. Text).

Unten: Typischer Verlauf eines zyklischen Voltammogramms (Stromdichte i , Potential E), im Bereich reversibler Kupferabscheidung/-auflösung auf einer Gold-Arbeitslektrode bei einem Elektrolyten mit $1\text{ mM CuSO}_4 + 0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ in wässriger Lösung. Das Potential der Arbeitslektrode folgt dem im oberen Diagramm dargestellten Verlauf (Die Pfeile verdeutlichen die Durchlaufrichtung.). Um die Cu^{2+} -Konzentration des Elektrolyten konstant zu halten, wurde eine Kupfer-Gegenelektrode verwendet. Im Bereich A findet Abscheidung von Kupfer auf der Arbeitslektrode, im Bereich B dessen Auflösung statt.

größeren Potentialbereich, z. B. im Bereich der Zersetzungspotentiale des Wassers bei wässrigen Elektrolyten, wie sie im Folgenden Abschnitt behandelt werden.

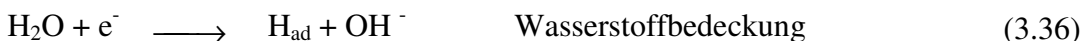
3.2.4.2 Deckschichtdiagramme

Erweitert man bei der Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen in wässrigen Medien den Potentialbereich entsprechend, so kann auch das Lösungsmittel Wasser chemisch verändert werden. Es werden im Zyklovoltammogramm Ströme beobachtbar, die dem Auf- bzw. Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten (so genannten Deckschichten) bzw. der Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff entsprechen.

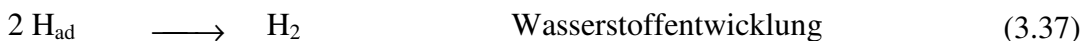
Ein typisches Zyklovoltammogramm einer Goldelektrode in einem weiten Potentialbereich, hier zwischen $-0,8\text{ V}$ und $+1,2\text{ V}$, ist in Abb. 3.12 dargestellt. Alle Potentialangaben erfolgen jeweils vs. Ag/Ag^+ . Als Elektrolyt wurde $1\text{ mM AgNO}_3 + 0,1\text{ M HNO}_3$ in wässriger Lösung verwendet. Das Diagramm lässt sich in drei Bereiche einteilen: Für elektrochemische Potentiale an der Goldelektrode zwischen ca. $-0,3\text{ V}$ und $+0,3\text{ V}$ findet vorwiegend eine Abscheidung (für kleiner werdende Potentiale) von metallischem Silber aus dem Silber(I)-Ionen-haltigen Elektrolyten, bzw. die Auflösung (für größer werdende Potentiale) zuvor abgeschiedenen Silbers statt. Der Verlauf der Stromdichte entspricht dabei den Abscheide- bzw. Auflösestromdichten, wie sie in Kap. 3.2.4.1 am Beispiel von Kupfer diskutiert wurden. Die chemischen Reaktionsgleichungen sind:



Für elektrochemische Potentiale kleiner $-0,3\text{ V}$ findet eine mit negativerem Potential zunehmende Gasentwicklung statt. Durch Vergleich mit der Literatur [122] lässt sich dies zunächst mit einer Bedeckung der Elektrodenoberfläche gemäß

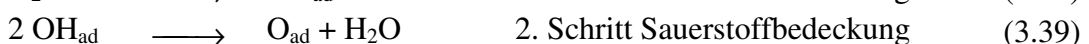


und anschließend mit der Entwicklung von Wasserstoffgas (hier bei ca. $-0,7\text{ V}$ einsetzend) nach



erklären. Der Stromdichteanstieg durch das Einsetzen der Wasserstoffbedeckung ist wegen der gleichzeitig vorhandenen Silber-Abscheidestromdichten nicht identifizierbar. Außerdem ist die Wasserstoffbelegung auf Goldelektroden relativ gering (etwa 2-3 % einer Monolage) und damit geringer als zum Beispiel bei Platinelektroden [122].

Im Bereich der Sauerstoffbedeckung und Sauerstoffentwicklung bei Potentialen über $0,3\text{ V}$ ist dies anders: Es sind zunächst zwischen $0,4\text{ V}$ und $0,8\text{ V}$ Strommaxima aufgrund der mit steigendem Potential zunehmenden Sauerstoffbedeckung zu erkennen:



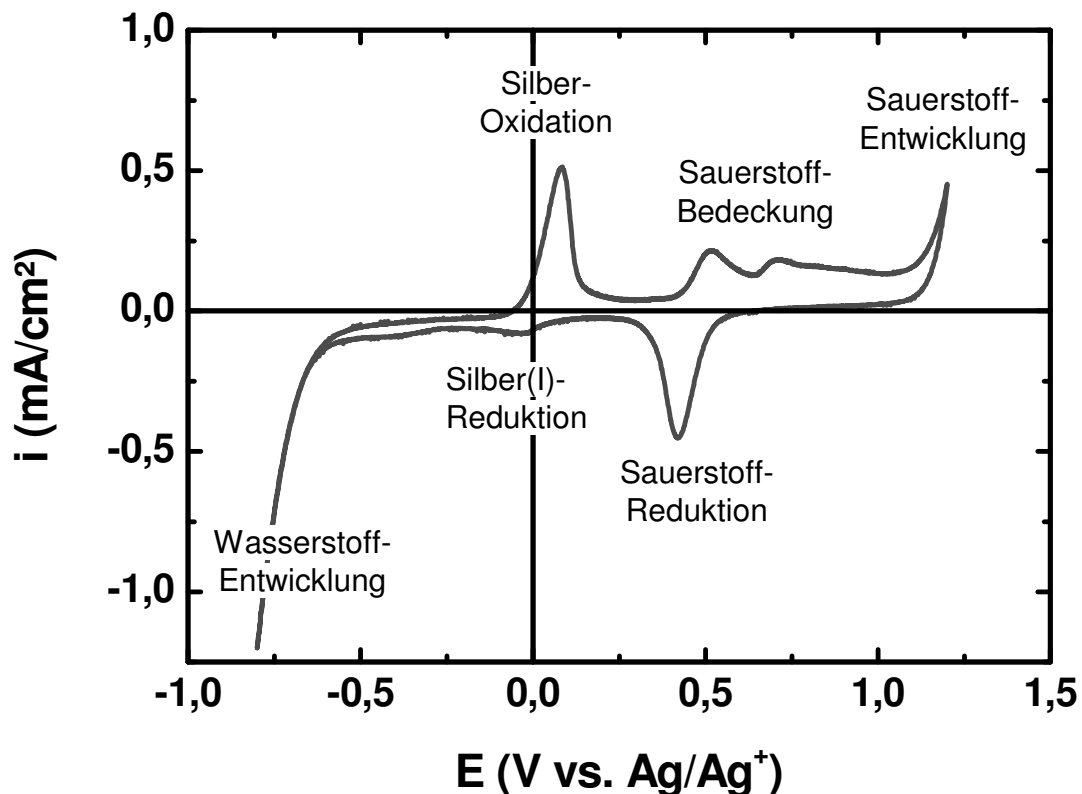


Abb. 3.12: Typischer Verlauf eines zyklischen Voltammogramms im Bereich der Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemiesorption und -Gasentwicklung einer Goldelektrode in einem Elektrolyten mit 1 mM AgNO₃ + 0,1 M HNO₃ in wässriger Lösung. Das Diagramm kann in drei Bereiche unterteilt werden: Für $E < -0,3$ V findet Wasserstoffentwicklung, zwischen $-0,3$ V und $0,3$ V die Abscheidung bzw. Auflösung von Silber und für $E > 0,3$ V Sauerstoffbedeckung und Sauerstoffentwicklung statt. Im Diagramm ist i die Stromdichte. Die elektrochemischen Potentiale E werden gegenüber einer Silber-Pseudo-Referenzelektrode angegeben (Gegenelektrode: Silber, Durchlaufrichtung im Uhrzeigersinn, $dE/dt = 50$ mV/s).

Bei noch größeren Potentialen, ab ca. 0,8 V, ist wiederum eine Gasentwicklung auf der Elektrodenoberfläche erkennbar, die der Entwicklung von Sauerstoff entspricht und im zyklischen Voltammogramm als Stromdichteanstieg zu erkennen ist.



Bei der Flanke negativer werdender Potentiale ist von 0,5 V bis 0,3 V ein weiteres Maxima in der kathodischen Stromdichte erkennbar: Sauerstoff aus der zuvor aufgebauten Deckschicht wird reduziert und die Deckschicht wieder abgebaut.

3.2.5 Elektrochemische Verfahren zur Nanostrukturierung

3.2.5.1 Einleitung

Das galvanische Aufbringen von metallischen Schichten auf leitfähigen Oberflächen wird in weitem Umfang industriell zur großflächigen Veredelung und zum Korrosionsschutz von Oberflächen verwendet [96]. Dabei werden in einem metallionenhaltigen Elektrolyten, durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden, Metallatome auf einer der Elektroden abgeschieden. Diese Abscheidung erfolgt bei homogenen Elektroden gleichmäßig über der Oberfläche verteilt und dient somit vornehmlich dem Abscheiden von Metallinselfilmen.

Will man allerdings bereits während des galvanischen Prozesses dem abgeschiedenen Metall eine bestimmte Struktur geben, so bietet es sich an, Substrate zu verwenden, die schon selbst eine Struktur aufweisen [97-102]. So entwickelte Penner *et al.* [97, 98] ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung metallischer Nanodrähte über die elektrochemische Dekoration von HOPG-Stufenkanten (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*, hochorientierter pyrolythischer Graphit) mit verschiedenen Metallen wie Gold, Kupfer, Nickel und Molybdän. Auf diese Weise lassen sich ganze Netzwerke von 100 bis 1000 parallelen Nanodrähten aus polykristallinem Metall herstellen, die Längen von mehr als 500 μm bei Durchmessern zwischen 60 nm und 750 nm aufweisen. Alternativ finden Verfahren Verwendung, bei denen ein isolierender Oberflächenfilm (hier nativ oxidiertes Silizium auf einem Siliziumsubstrat) mit einem fokussierten Ionenstrahl (*FIB, focused ion beam*) [101] oder einem Rasterkraftmikroskop (unter Aufwendung sehr großer Kräfte $>15 \mu\text{N}$) [102] partiell entfernt wird. In einem zweiten Schritt wird dann, durch elektrochemische Abscheidung, lediglich an den freigelegten leitfähigen Stellen Metall abgeschieden. Auf diese Weise wurden Kupferabscheidungen mit einer Breite von weniger als 200 nm erzeugt und mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet. Entscheidend ist hier aber wiederum, dass Vorstrukturierung und Abscheidung in zwei Prozessschritten aufgeteilt sind.

3.2.5.2 Elektrochemische Rastersondenverfahren

Eine Vielzahl neuer Methoden, die die direkte Herstellung metallischer Nanostrukturen erlaubte [80-84, 109-119], begann mit der Kombination von rastersondenmikroskopischen Verfahren und elektrochemischen Zellen [70, 107, 108]. Neben der in situ-Beobachtung von elektrochemischen Vorgängen und Oberflächen in elektrochemischer Umgebung ist es mit diesen kombinierten Geräten auch möglich, durch die Spitze vermittelt, Abscheidung und Auflösung auf der Substratoberfläche zu kontrollieren. Vornehmlich werden dazu drei experimentelle Anordnungen verwendet:

Im Jahre 1986 wurde von Bard *et al.* [104,105], sowie Engstrom *et al.* [106] ein Raster-Elektrochemisches-Mikroskop (*SECM, scanning electrochemical microscope*) vorgestellt, dessen Sonde aus einer Ultra-Mikro-Elektrode (*UME, ultra micro electrode*) besteht.

Das ebenfalls 1986 von Sonnenfeld und Hansma [107, 108] entwickelte Elektrochemische Rastertunnelmikroskop (*ECSTM, electrochemical scanning tunnelling microscope*) besteht aus einem Rastertunnelmikroskop in einer elektrochemischen Zelle, wobei die Spitze des Mikroskops, um durch den Elektrolyten abfließende Tunnelströme

zu begrenzen, bis auf einen kleinen freibleibenden Spitzenbereich (ca. 5-10 μm vom Spitzenende) isoliert werden muss.

Als drittes Gerät wurde von Drake *et al.* [70] im Jahre 1989 das Elektrochemische Rasterkraftmikroskop (*ECAFM, electrochemical atomic force microscope*) vorgestellt. Dieses eignet sich zur Untersuchung elektrochemischer Vorgänge besonders, da hier, im Gegensatz zum ECSTM und zum SECM, von der Sonde selbst kein elektrisches Feld ausgeht und somit die elektrochemischen Potentiale in der elektrochemischen Zelle nicht gestört werden (vgl. Kap. 3.3.1).

3.2.5.3 Strukturierungsexperimente mit SECM und ECSTM

Alle vorgestellten Geräte haben spezifische Vorteile bezüglich ihrer Möglichkeiten zur Erzeugung von Nanostrukturen. So ist das Raster-Elektrochemische-Mikroskop (SECM) dazu geeignet, auch auf nicht leitenden Substraten Metall abzuscheiden [109] oder sehr hohe, freistehende Kupfersäulen (mit bis zu 2 mm Länge) [110] zu erzeugen. Jedoch sind die so hergestellten Mikrostrukturen durch die Größe der Ultra-Mikro-Elektrode, z. B. einem Platindraht in einer Glaskapillare, in ihren minimalen Abmessungen (hier auf ca. 25 μm) begrenzt.

Das Elektrochemische Rastertunnelmikroskop (ECSTM) erlaubt eine höhere Abbildungsauflösung als z. B. das SECM, eine entsprechende elektrische Isolation der Tunnelspitze vorausgesetzt. Da aber in elektrochemischen Zellen der Spannungsabfall zwischen den Elektroden nicht über den Elektrolyten stattfindet (vgl. Kap. 3.2.2.1), sondern vornehmlich im Bereich der elektrochemischen Doppelschichten vor den Elektroden (hier dem Substrat als Arbeitselektrode und der Tunnelspitze als Gegenelektrode) [111], findet keine scharf begrenzte Abscheidung unter der Tunnelspitze statt. So wird lediglich, z. B. von Naohara *et al.* [112], von sporadischen Abscheidungen im Scanfeld der bewegten Spitze des Elektrochemischen Rastertunnelmikroskops berichtet, deren Ursprung noch nicht klar verstanden ist und mit einer geringfügigen Änderung des lokalen elektrochemischen Potentials oder einem Transfer von auf der Tunnelspitze abgeschiedenem Metall auf das Substrat erklärt wird.

Vom chemisch-physikalischen Mechanismus besser verstanden sind verschiedene Spannungspulstechniken [113-119], mit denen zuverlässig Metallinseln mit dem Elektrochemischen Rastertunnelmikroskop abgeschieden werden können:

So entwickelte Penner *et al.* [113-115] eine Spannungspulstechnik, bei der in einem Elektrochemischen Rastertunnelmikroskop ein hoher Spannungspuls von 6 V für 50 μs zwischen der Tunnelspitze und einem Graphitsubstrat angelegt wird. Innerhalb der ersten 2-5 μs bildet sich in der Graphitoberfläche eine Vertiefung von ca. 7 \AA . Während der folgenden Mikrosekunden scheidet sich ein flacher Silberzylinder mit einer Höhe von 2-5 nm und einem Durchmesser von 20-40 nm ab. Das Silber stammt dabei von einer im Unterpotentialbereich aus dem silberionenhaltigen Elektrolyten auf der Platin-Tunnelspitze abgeschiedenen Monolage von Silber. Diese wird oxidativ von der Tunnelspitze desorbiert und lagert sich an den Nukleationszentren in der zuvor erzeugten Vertiefung der Oberfläche an [115]. Folglich ist die Größe und Menge der Silberabscheidung auf diese geringe Menge begrenzt, die Herstellung ausgedehnter Strukturen ist dementsprechend aufwendig.

Eine andere, ebenfalls mit dem Elektrochemischen Rastertunnelmikroskop durchgeführte, Zwei-Schritt-Technik zur Abscheidung von Kupferinseln (dort als „Cu-Cluster“ bezeichnet) auf Gold- und Silber-Einkristalloberflächen unterschiedlicher kristallographischer Orientierung wurde von Kolb *et al.* [116-118] vorgestellt. In einem ersten Schritt wird dabei durch Anlegen einer Spannung zwischen Tunnelspitze und Substrat aus einem kupferionenhaltigen Elektrolyten metallisches Kupfer auf der Tunnelspitze abgeschieden. Danach wird, von einer Mikroprozessoreinheit kontrolliert, die Tunnelspitze soweit dem Substrat angenähert, bis sie dieses berührt. Bei diesem so genannten „Jump-to-contact“-Prozess bildet sich eine Metallbrücke zwischen Spitze und Probe, die bei darauf folgendem Zurückziehen der Spitze wieder auseinander bricht und dabei eine Metallinsel auf dem Substrat hinterlässt. Diese Kupferinseln wiesen im Experiment Höhen von bis zu 0,6 nm bei Breiten von 3,5 nm (*FWHM, full width at half maximum*) auf. Das Verfahren ist sehr reproduzierbar und es wurden so Felder mit 900 gleichförmigen Inseln erzeugt, die eine ungewöhnlich hohe Stabilität [118] gegenüber elektrochemischen Auflösepotentialen zeigen.

Die nanoskalige elektrochemische Abscheidung von magnetischen Strukturen gelang Hofmann *et al.* [119] durch Verwendung eines Spannungsdoppelpulses zwischen Substrat und Spitze des Elektrochemischen Rastertunnelmikroskops. Die Spitze des Rastertunnelmikroskops wird dabei in ähnlicher Weise verwendet wie die Mikroelektrode eines Raster-Elektrochemischen-Mikroskops. In einem ersten Schritt wird Kobalt aus einem Kobalt(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten auf einer Gold-Tunnelspitze abgeschieden. Durch Anlegen eines geeigneten Auflösepotentialen an der Tunnelspitze wird das zuvor auf der Tunnelspitze abgeschiedene Kobalt komplett aufgelöst. Dadurch wird ein Bereich von mehreren Nanometern um die Tunnelspitze lokal mit Kobalt(II)-Ionen übersättigt, was zu einer lokalen Verschiebung des Co/Co^{2+} -Nernst-Potentials im Bereich zwischen Tunnelspitze und Substratoberfläche führt, sodass sich auf einem kleinen Bereich der Substratoberfläche unter der Tunnelspitze Kobalt abscheidet. Tunnelspitze und Substratoberfläche bleiben dabei voneinander getrennt. Auf diese Weise ließen sich einzelne Kobaltinseln von ca. 100 nm Durchmesser und 20 nm Höhe erzeugen.

3.2.5.4 Strukturierungsexperimente mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop

Das Abscheiden und Auflösen von Metallen mit einem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop ist bisher weit weniger verbreitet, da die Cantilever-Spitze mit der Substratoberfläche zwar physikalisch wechselwirkt, aber aufgrund ihrer Potentialneutralität die elektrochemischen Potentiale in der Zelle nicht verändert. Trotzdem konnten Auswirkungen des Kontakts zwischen Spitze und Substrat auf das Abscheide- bzw. Auflöseverhalten bei elektrochemischen Prozessen beobachtet werden.

So berichten Koinuma *et al.* [82] von AFM-spitzeninduziertem elektrochemischem Auflösen (*etching*) einer p-GaAs(100)-Oberfläche als Arbeitselektrode in verdünnter Schwefelsäure. Dabei wurde bei einem Arbeitselektrodenpotential von -50 mV vs. Ag/AgCl (dies entsprach dem so genannten „Open-circuit“-Potential, d. h. das elektrochemische Potential der Arbeitselektrode war so gewählt, dass weder ein elektrischer Auflösestrom noch ein elektrischer Abscheidestrom messbar war) eine AFM-Spitze bei einer Auflagekraft von 10 nN, während eines Zeitraums von einer Stunde, über einen 100 nm x 100 nm großen Bereich der Galliumarsenidoberfläche bewegt. Auf diese Weise wurde selektiv ein Graben von 28 nm Tiefe in dem mit der Spitze abgefahrenen

Bereich erzeugt. Erfolgte ein solcher Ätzprozess in einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten, so fand im Anschluss bei Gräben mit Flächen größer $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, unabhängig von der Größe des angelegten kathodischen Potentials, Abscheidung von metallischem Kupfer innerhalb des Grabens statt. Bei Gräben mit Flächen kleiner als $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ erfolgte eine unkontrollierte Abscheidung um den modifizierten Bereich herum, wobei die Selektivität der Abscheidung um den Graben von der Größe des Abscheidopotentials abhing.

Eine, durch die Spitze eines Elektrochemischen Rasterkraftmikroskops initiierte, erhöhte elektrochemische Auflösung bzw. Abscheidung konnte ebenfalls von LaGriff *et al.* [83, 84] beobachtet werden. Untersucht wurden hierbei Cu(111)-, Cu(100)- und Cu(110)-Einkristalloberflächen, sowie reine und mit Octadecanthiol bedeckte Au(111)-Einkristalloberflächen. Die Elektrolyten waren dabei Kupfer(II)-Ionen-haltig oder wurden durch anodisches Anlösen der Kupfer-Einkristalle mit Kupfer(II)-Ionen angereichert. Durch linienförmiges Abfahren der Cu(111)-Einkristalloberfläche unter großen Auflagekräften der AFM-Spitze (25-50 nN, abgebildet wurde jeweils bei 5 nN) konnten bei Open-circuit-Potential Gräben mit bis ca. 18 nm Tiefe und 70 nm Breite erzeugt werden.

Ein gegenteiliger Effekt wurde durch das Anlegen eines Abscheidopotentials erzeugt: Durch Abfahren eines Bereichs einer Cu(110)-Einkristalloberfläche bei 25 nN Auflagekraft und einem Abscheidopotential von $-70\ \text{mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ fand im abgefahrenen Bereich eine erhöhte Abscheidung von Kupferinseln, im Vergleich zu einer statistisch verteilten Kupferinselabscheidung im Umfeld, statt. Das Verhältnis zwischen der Anzahl der durch erhöhte Abscheidung abgeschiedenen Kupferinseln zur Anzahl der im Umfeld abgeschiedenen Kupferinseln war bis zum 15fachen erhöht und bei der Cu(110)-Kristallebene sowie bei pH-Werten im Bereich 2-3 am größten. Erklärt wurde dies mit dem Vorhandensein einer Passivierungsschicht aus adsorbiertem Sauerstoff, die durch die Spitze lokal reduziert wird und in diesem Bereich eine verstärkte Adsorption und Abscheidung von Kupfer erlaubt. Die in den Experimenten gefundene Abhängigkeit im erhöhten Abscheidungsverhalten von Kristallorientierung und pH-Wert wird dabei durch unterschiedliche Bindungsstärken der adsorbierten Sauerstoffschicht mit der Oberfläche motiviert.

Anschließend wurde dieses Experiment von LaGriff *et al.* mit einer Gold-Einkristalloberfläche (Au(111)) in einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten durchgeführt. Dabei zeigte sich keine erhöhte Kupferabscheidung im von der AFM-Spitze abgefahrenen Bereich (Abscheidopotential $-50\ \text{mV vs. Cu/Cu}^{2+}$). Lediglich eine statistisch verteilte Kupferinselabscheidung, wie sie bei gleichem Abscheidopotential auch ohne Spitzenaktivierung stattfindet, konnte beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Auflagekraft auf ca. 60 nN beim Abfahren bestimmter Bereiche der Goldoberfläche mit der AFM-Spitze während der Abscheidung führte sogar zu einer Verminderung dieser statistischen Abscheidung. Es konnten so Bereiche von weiterer Kupferinselabscheidung frei gehalten werden.

Lediglich das Aufbringen einer künstlichen Passivierungsschicht, einer Monolage Octadecanthiol, ermöglichte wieder die vermehrte AFM-spitzeninduzierte Kupferabscheidung auf der benannten Goldoberfläche. Jedoch waren dazu nun sehr große Auflagekräfte von ca. 200 nN und große Abscheidopotentiale von $-0,6\ \text{V vs. Cu/Cu}^{2+}$ notwendig. Die Verteilung der vermehrt abgeschiedenen Kupferinseln war bei diesem

Verfahren aber deutlich ungleichmäßiger als bei den Experimenten mit den Kupfersubstraten.

Diese Art der lokal erhöhten elektrochemischen Abscheidung mit dem ECAFM könnte sich als interessante Möglichkeit zur elektrochemischen Nanostrukturierung erweisen, wenn sich die Selektivität der Abscheidung verbessern lässt und die ihr unterliegenden elektrochemischen Mechanismen besser verstanden werden.

3.3 Apparativer Aufbau

3.3.1 Aufbau und Funktionsweise des Elektrochemischen Rasterkraftmikroskops

Für die elektrochemischen Untersuchungen und Strukturierungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurde ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes *Elektrochemisches Rasterkraftmikroskop* verwendet (siehe Abb. 3.13). Dazu wurde ein Rasterkraftmikroskop mit Lichtzeigerdetektion (vgl. Kap. 2.2.1) mit einer elektrochemischen Flüssigkeitszelle und einem computergesteuerten Potentiostaten kombiniert. Die Kontrolle des Potentiostaten erfolgte mit einer Elektrochemie-Steuerungssoftware [128].

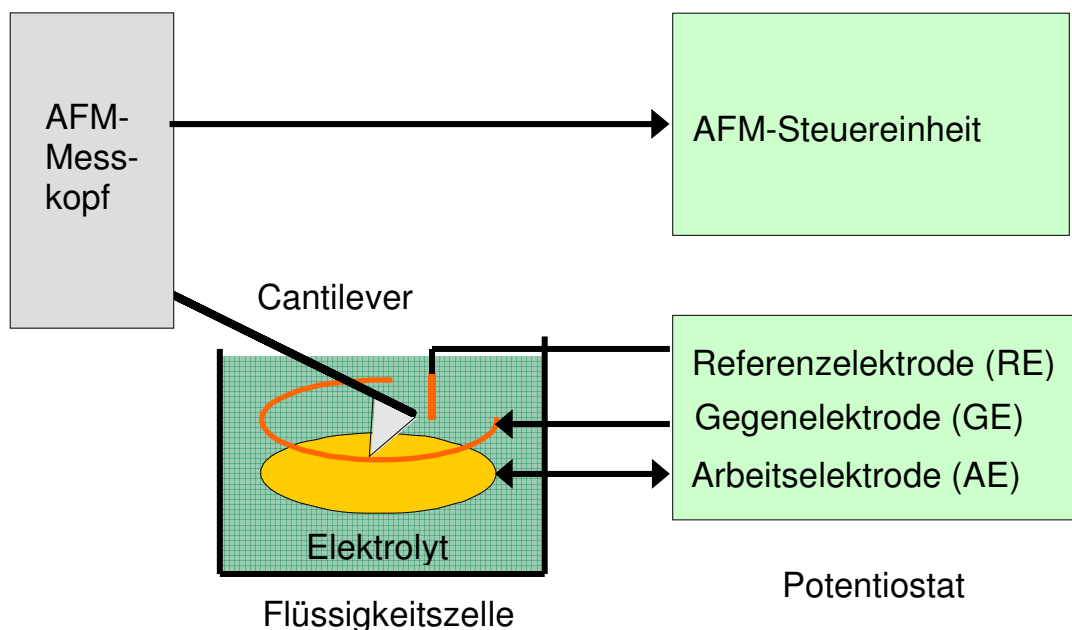


Abb. 3.13: Schematische Darstellung eines elektrochemischen Rasterkraftmikroskops, bestehend aus einem Rasterkraftmikroskop (mit Lichtzeigerdetektion (nicht eingezeichnet)), elektrochemischer Flüssigkeitszelle mit Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode und einem computergesteuerten Potentiostaten zur Kontrolle der Elektrodenpotentiale. Als Arbeitselektrode dient ein aufgedampfter Goldinselfilm. Der Cantilever taucht in den Elektrolyten, ist aber nicht direkt mit einer der Elektroden verbunden.

Der computergesteuerte Potentiostat entspricht dem in Kap. 3.2.3 vorgestellten Potentiostaten. Die Elektrochemie-Steuerungssoftware ermöglicht es, abhängig und

unabhängig von einer durch das Rasterkraftmikroskop gesteuerten Bewegung des Cantilevers relativ zur Arbeitselektrodenoberfläche, verschiedene Potentiale der Arbeitselektrode einzustellen. Weiterhin dient die Software zur Aufnahme und Auswertung zyklischer Voltammogramme (vgl. Kap. 3.2.4).

Wie bei den Experimenten zur tribochemischen Nanostrukturierung in Kap. 2 gilt, wenn nicht anders gekennzeichnet, folgendes: Alle Aufnahmen mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop wurden im unregulierten Contact-Mode aufgenommen. Sowohl Hin- als auch Rücklauf wurden mit derselben Scangeschwindigkeit durchgeführt. Alle Aufnahmen zeigen ungefilterte Daten und wurden in Vorwärtsrichtung, d. h. während die Cantilever-Spitze sich von links nach rechts relativ zur Probe bewegt, aufgenommen. Die AFM-Aufnahmen sind in linearer Helligkeitsskala dargestellt, wobei zunehmende Helligkeit zunehmende Höhe bedeutet.

3.3.2 Elektrochemische Zelle und Cantilever

3.3.2.1 Aufbau der elektrochemischen Zelle

Für die hier gezeigten Experimente wurde eine zweiteilige Flüssigkeitszelle verwendet. Diese besteht aus einem Plexiglastrog, der sich anstelle des üblichen Probenträgers am Piezoscanner des Rasterkraftmikroskops befestigen lässt. Dieser dient zur Aufnahme einer dünnen, scheibenförmigen Probe mit einem maximalen Durchmesser von 22 mm, die als Arbeitselektrode dient. In der Regel besteht diese Probe aus einem auf einem Glasträger aufbrachten (Gold-)Metallselfilm (vgl. Substrat-Präparation in Kap. 3.3.2.2). Diese Arbeitselektrode wird mit einem dünnen Golddraht (Durchmesser: 0,127 mm, 99,99 % Reinheit; Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe), der die Arbeitselektrode kontaktiert und mit dem Potentiostaten verbindet, mittels eines Teflonringes in den Plexiglastrog gepresst. Der vom Teflonring umgebene Bereich bildet den Innenraum der Flüssigkeitszelle, die mit einem Elektrolyten gefüllt wird. Die Verwendung des hydrophoben Teflons verhindert somit, bei wässrigen Elektrolyten, deren Austreten aus der Zelle. Sowohl Plexiglas als auch Teflon sind gegen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten wässrigen und leicht sauren Elektrolyten hinreichend beständig.

Als Gegen- und Referenzelektroden fanden, jeweils dem elektrochemischen System angepasst, Metalldrähte mit ca. 0,25 mm Durchmesser Verwendung. Die Gegenelektrode wurde, um eine möglichst homogene Feldverteilung über dem eigentlichen Arbeitsbereich (ca. 1 mm x 1 mm großer Bereich in der Mitte der Arbeitselektrode) zu erreichen, ringförmig in einen Absatz auf der Innenseite des oben beschriebenen Teflonrings eingepasst. Die Referenzelektrode wird wegen des möglichen Spannungsabfalls im stromdurchflossenen Elektrolyten (vgl. Kap. 3.2.2.2) möglichst nahe, aber ohne direkten Kontakt zur Arbeitselektrode, an einer Stelle in den Elektrolyten eingetaucht.

Alle hier gezeigten Experimente wurden bei Raumtemperatur und unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, d. h. der Elektrolyt war vor und während der Experimente der Raumluft ausgesetzt.

3.3.2.2 Cantilever und Cantilever-Halter

Bei Verwendung eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeigerdetektion in einer Flüssigkeitszelle muss der zur Bestimmung der Cantileververbiegung verwendete Laserstrahl in die Flüssigkeit eindringen und sie nach der Reflexion an der Cantileveroberseite wieder verlassen, um zur Photodiode zu gelangen. Dabei würde ein Lichtstrahl an der sich beim Scannen bewegenden Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche in unkontrollierbarer Weise gebrochen und abgelenkt werden. Dies macht die Verwendung eines besonderen Cantilever-Halters notwendig [66]: Dieser besteht aus Plexiglas (um gegen aggressive Elektrolyte beständig zu sein) und weist über der Klemmvorrichtung für den Cantileverchip einen Trog auf, dessen Boden mit einer dünnen Glasscheibe versehen ist. Das Innere des in die Flüssigkeit eingetauchten Trogs bleibt flüssigkeitsfrei, sodass der Laserstrahl unter festem Winkel über eine plane Glasfläche in die Flüssigkeit eintreten und auch wieder aus ihr austreten kann.

Für die Experimente zur elektrochemischen Nanostrukturierung wurden meist Silizium-Kontakt-Cantilever (Typ CSC12/TiO-Au, Silicon-MDT Ltd., Moscow [69]) mit nominellen Federkonstanten zwischen 0,04 N/m und 1,5 N/m verwendet, die allseitig mit einem ca. 20 nm dicken Titanoxidfilm beschichtet waren. Zur besseren Reflexion des Laserstrahls zur Lichtzeigerdetektion ist die Cantilever-Rückseite zusätzlich mit Gold beschichtet (ebenfalls ca. 20 nm). Alternativ dazu fanden Silizium-Kontakt-Cantilever (Typ CSC12/W2C, Silicon-MDT Ltd., Moscow [69]) gleicher Federkonstanten, die mit Wolframcarbid beschichtet wurden, Verwendung. Beide Cantilever-Arten verfügen durch die Beschichtungen mit Titanoxid oder Wolframcarbid über eine, im Vergleich zur geringen intrinsischen Leitfähigkeit des Silizium-Innenkörpers, erhöhte Leitfähigkeit der Oberfläche. Der Einsatz dieser leitfähig beschichteten Cantilever-Typen erwies sich im elektrochemischen Abscheideexperiment als vorteilhaft, da bei diesen Cantilevern die in Kap. 3.3.2.3 dargestellte Neigung zur unerwünschten Abscheidung von Metallkristalliten auf dem Cantilever reduziert ist.

3.3.2.3 Tip-Artefakte in der elektrochemischen Zelle

Neben der Abscheidung von Metall auf dem Substrat kommt es gelegentlich auch zu Abscheidungen auf dem Cantilever. Durch diese unkontrollierten Abscheidungen auf dem Cantilever treten zwei Probleme beim Abbildungsprozess mit dem Rasterkraftmikroskop auf: Die aufgeraute Metallschicht auf der Rückseite der Blattfeder des Cantilevers streut das Licht des Laserstrahls, der zur Detektion der Cantileverauslenkung verwendet wird. Dadurch wird die Lichtintensität, die auf die Viersegment-Photodiode trifft, stark reduziert und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert. Des Weiteren vergrößert sich der Spitzenradius der Cantilever-Spitze, da nun nicht mehr mit der Siliziumspitze die Probenoberfläche abgetastet wird, sondern mit dem auf der Cantilever-Spitze abgeschiedenen vordersten Kristalliten. Dieser hat in der Regel einen deutlich größeren Apex-Radius und die erhaltenen AFM-Aufnahmen sind aufgrund der Spitzen-Probe-Faltung mit Abbildungsartefakten versehen.

Experimentell fanden sich bei Verwendung von Cantilevern mit leitfähiger Oberfläche (vgl. Kap. 3.3.2.2) tendenziell weniger unkontrollierte Abscheidungen auf dem Cantilever als bei Verwendung von auf der Spitzenseite unbeschichteten Cantilevern, die aufgrund ihres Halbleitermaterials nur eine geringe intrinsische Leitfähigkeit haben. Außerdem erlauben leitfähige Oberflächen der Cantilever, dass die metallischen Abscheidungen

wieder aufgelöst werden, indem man in der elektrochemischen Zelle ein Auflösepotential an den Cantilever anlegt.

3.3.3 Substrat-Präparation

Als Arbeitselektroden für die elektrochemischen Nanostrukturierungsexperimente wurden ca. 100 nm dicke Goldinselfilme verwendet. Diese wurden durch Aufdampfen auf dünne scheibenförmige Glaträger (Durchmesser 22 mm) im Hochvakuum erzeugt. Das Glassubstrat hatte während des Aufdampfvorgangs Raumtemperatur oder wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Vor dem Aufdampfen wurde das Glassubstrat zunächst mit Aceton und darauf folgend mit Ethanol jeweils im Ultraschallbad gereinigt.

Goldschichten, die mittels Aufdampfen oder Sputtern (Kathodenzerstäubung) auf Glas- oder nativ oxidierten Siliziumsubstraten aufgebracht wurden, neigen dazu, sich in wässrigen Lösungen vom Substrat abzulösen. Deshalb ist der Einsatz einer die Haftung zwischen Gold und Substrat erhöhenden Zwischenschicht notwendig. Besonders geeignet sind dabei dünne Chrom- oder Titanschichten. Als Haftvermittler wurde hier zunächst ein 5 nm bis 10 nm dicker Chrom-Film (aus Chrom-Schrot, 99,98 % Alfa Aesar, Karlsruhe) aufgedampft, darauf folgend dann der eigentliche Goldfilm. Dabei war es wichtig, eine mindestens 100 nm dicke Goldschicht aufzubringen, da nur dann eine Kontamination der Oberfläche mit Chrom und somit eine Störung der Oberflächenchemie vermieden werden kann, wie Goss *et al.* [132] mit Hilfe von zykl voltammetrischen Untersuchungen zeigten.

3.4 Abscheidungsmodus und Strukturierungsmodell

3.4.1 Elektrochemisches System zur Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen

3.4.1.1 Elektrolyt zur elektrochemischen Kupferabscheidung

Die für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen verwendeten Elektrolyten bestanden aus wässrigen Lösungen von Kupfersulfat (CuSO_4 , p.a., Merck, Darmstadt) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , suprapure, Merck, Darmstadt) mit den in Tabelle 3.2 angegebenen Konzentrationen. Als Lösungsmittel wurde zweifach destilliertes Wasser, bzw. Ampuwa („Wasser für Injektionszwecke“, Fresenius Kabi GmbH, Bad Homburg), spezielles von organischen Verunreinigungen gereinigtes Wasser, verwendet.

Chemischer Name	Summenformel	Konzentration	
		A	B
Schwefelsäure	H_2SO_4	50 mM	100 mM
Kupfersulfat	CuSO_4	1 mM	1 mM

Tabelle 3.2: Übersicht über die Zusammensetzung der für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen verwendeten Elektrolyten (A und B) jeweils in wässriger Lösung.

3.4.1.2 Elektroden zur elektrochemischen Kupferabscheidung

Als Referenz- und Gegenelektrode wurden jeweils Kupferdrähte mit einem Durchmesser von 0,25 mm oder 0,5 mm (99,9985 %, Alfa Aesar, Karlsruhe) verwendet. Als Arbeitselektrode dienten (polykristalline) Goldinselfilme auf Glasträgern, deren Präparation in Kap. 3.3.3 beschrieben wurde. Tabelle 3.3 fasst dies noch einmal zusammen.

3.4.1.3 Eigenschaften der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Goldsubstraten

Ein typisches zyklisches Voltammogramm zur Charakterisierung der reversiblen Kupferabscheidung/-auflösung auf einer Gold-Arbeitselektrode wurde in Abb. 3.11 von Kap. 3.2.4.1 bereits dargestellt und die verschiedenen Abscheide- und Auflösebereiche erläutert.

Elektrode	Abkürzung	Material	
Referenzelektrode	RE	Kupfer	Draht, Ø 0,25 mm und 0,5 mm
Gegenelektrode	GE	Kupfer	Draht, Ø 0,25 mm und 0,5 mm
Elektrochemische Potentialangaben: vs. Cu/Cu ²⁺			
Arbeitselektrode	AE	Goldinselfilm (polykristallin)	vgl. Substrat- Präparation (Kap. 3.3.3)

Tabelle 3.3: Übersicht über das Elektrodensystem, das bei den Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen verwendet wurde.

Wie in Kap. 3.2.1.4 diskutiert, verläuft die elektrochemische Abscheidung von Kupfer aus den hier verwendeten Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Details siehe Tabelle 3.2) im Überpotentialbereich, zwischen -10 mV vs. Cu/Cu²⁺ und über -300 mV vs. Cu/Cu²⁺, in der Regel gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Metallisches Kupfer weist eine Gitterkonstante von $d_{0,Cu} = 0,2556$ nm, Gold eine von $d_{0,Au} = 0,2884$ nm auf. Die Abscheidung von Kupfer auf einer Goldoberfläche ist somit durch eine starke Metall-Substrat-Wechselwirkung bei einer großen Kupfer-Gold-Gitterfehlانpassung (von $f = -0,114$ für die (111)-Goldeinkristalloberfläche) geprägt [79]. Schon bei einem hohen Gold-Elektrodenpotential im Unterpotentialbereich, ab ca. +80 mV vs. Cu/Cu²⁺, findet die Bildung einer kompletten Monolage von adsorbierten Cu-Atomen statt. Diese Monolage ist nahezu pseudomorph, d. h. sie hat annähernd dieselben Gitterparameter wie die darunter befindliche Goldschicht. Dies führt bei Kupfer auf Gold zu einer um ca. 13 % verspannten Kupferschicht [133, 134]. Bei der Überpotentialabscheidung findet ein Wachstum der dreidimensionalen Volumenmetallphase gemäß dem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (vgl. Kap. 3.2.1.6) statt. Die Abscheidung der Kupfer-Volumen-Phase beginnt dabei bevorzugt bei Defekten in der Oberfläche (die sich auch in der im Unterpotentialbereich abgeschiedenen Monolage fortsetzen), da hier die Kristallisationsüberspannung lokal erniedrigt ist. Die Keimbildung und das Wachstum auf atomar flachen Bereichen benötigt dagegen längere Nukleationszeiten bzw. größere Abscheidepotentiale [124]. Der für diese Art der Abscheidung typische Metallinsselfilm bildet sich dann aufgrund des weiteren Wachstums von vorhandenen Metallinseln, bei gleichzeitiger Bildung neuer Nukleationskeime [87, 89, 133].

Die genaue Morphologie und Textur von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten hängt im wesentlichen von der Stromdichte des Abscheidestromes, der Temperatur und der Zusammensetzung des Elektrolyten ab [85, 86]. Röntgenstrukturuntersuchungen an dünnen (Schichtdicke $< 1 \mu\text{m}$) elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten zeigen aber, dass Kupferfilme hauptsächlich aus zwei Texturkomponenten bestehen: Dies sind (111)-Ebenen sowie in geringerem Umfang (200)-Texturen, wobei besonders die bevorzugte (111)-Orientierung der Kupferkristallite für die hohe Elektromigrationsfestigkeit von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten verantwortlich gemacht wird [91, 93].

3.4.2 Elektrochemische Abscheidung von Kupferinselfilmen

Das Wachstum von Kupferinselfilmen bei elektrochemischer Abscheidung auf einer Goldoberfläche aus einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Elektrolyt A, vgl. Tabelle 3.2) wurde in situ in einer elektrochemischen Zelle mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop (ECAFM) untersucht. Alle Potentialangaben erfolgen vs. Cu/Cu^{2+} (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3).

Abb. 3.14 zeigt AFM-Aufnahmen desselben, $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ großen, Scanbereichs, vor (a) und nach erfolgter elektrochemischer Abscheidung für drei verschiedene Abscheidedauern ((b)-(d)). Nahe der Bildmitte befindet sich ein punktförmiger Defekt (Pfeil) auf der Goldoberfläche, der der Orientierung dient. Um sicherzustellen, dass die elektrochemische Abscheidung nicht durch den AFM-Abbildungsprozess verändert wurde, befand sich die AFM-Spitze während des Abscheidvorgangs in Ruhe relativ zur Probenoberfläche.

Der Goldinselfilm wurde in der elektrochemischen Zelle als Arbeitselektrode verwendet. Während aller AFM-Aufnahmen und während der Zeiten, an denen weder Abscheidenech noch Auflösepotentiale anlagen, wurde an der Arbeitselektrode ein Haltepotential (auch „Open-circuit“-Potential genannt) angelegt, d. h. das Potential der Arbeitselektrode wurde so gewählt, dass weder ein elektrischer Auflösestrom noch ein elektrischer Abscheidestrom messbar war. Durch Anlegen des Haltepotentials wird sichergestellt, dass möglichst wenige elektrochemische Prozesse, wie Abscheidung oder Auflösung der Strukturen, stattfinden. Praktisch wurde das Haltepotential durch Aufnahme und Auswertung eines zyklischen Voltammogramms vor Beginn der AFM-Aufnahme bestimmt. Dies ist nicht immer einfach möglich, da zyklische Voltammogramme in der Regel eine kleine Hysterese in der Stromdichte-Potential-Kennlinie zwischen Bereichen mit kleiner werdenden und größer werdenden Potentialen zeigen. In diesem Experiment wurde das Haltepotential zu 0 V abgeschätzt, in anderen Experimenten ist es aber nicht immer identisch gleich 0 V .

Abb. 3.14 (a) zeigt die in situ AFM-Aufnahme eines gemäß Kap. 3.3.3 präparierten Goldinselfilms. Die typischen Inselgrößen des Films liegen dabei zwischen 20 nm und 50 nm . Nach der AFM-Aufnahme wurde der AFM-Abbildungsprozess gestoppt und das Potential der Arbeitselektrode (relativ zur Kupfer-Referenzelektrode) vom Haltepotential 0 V für eine Dauer von 8 Sekunden auf ein Potential von $-0,3 \text{ V}$ verändert. Das Potential

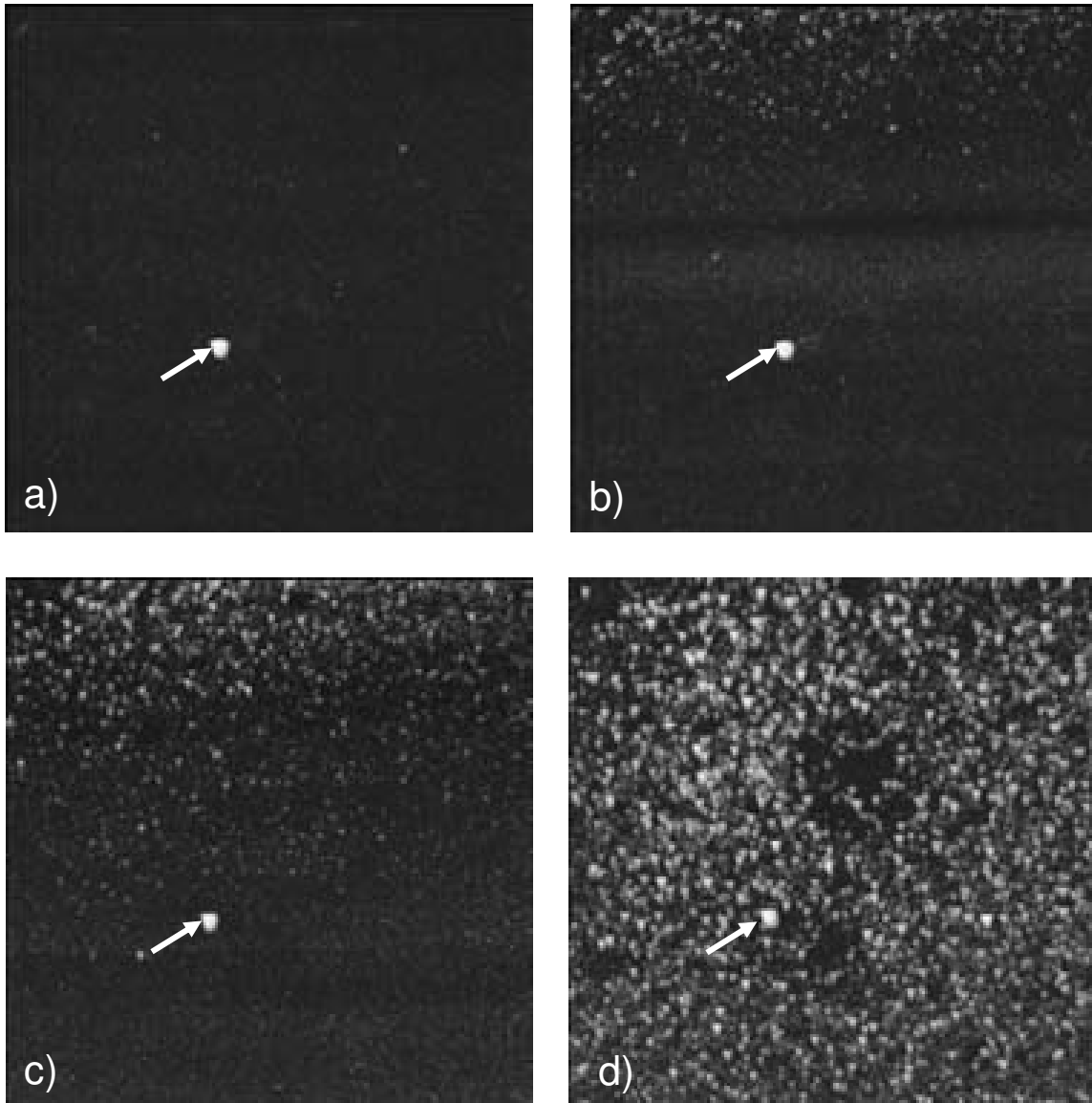


Abb. 3.14: *In situ* AFM-Aufnahme einer Goldoberfläche (Goldinselfilm) (a) und derselben Goldoberfläche mit elektrochemisch aus einer CuSO_4 -Lösung abgeschiedenen Kupferinseln (b)-(d). Die Abscheidung erfolgte 8 s (b), 10 s (c) bzw. 15 s (d) lang, bei einem Abscheidopotential von $-0,3\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ und somit in dem Potentialbereich, in dem eine dreidimensionale Volumenabscheidung stattfindet. Zwischen den verschiedenen Abscheideexperimenten (b)-(d) wurden durch Anlegen eines Auflösepentials von $+0,3\text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ für 20 Sekunden lang alle Kupferinseln wieder aufgelöst. Als Orientierung dient der punktförmige Defekt im Bild nahe der Bildmitte (s. Pfeil). Scanfeld: $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$.

von $-0,3\text{ V}$ entspricht einem für das dreidimensionale Metallinselwachstum von Kupfer typischen Wert, wie Anhand des zyklischen Voltammogramms für dieses System (vgl. Kap. 3.4.1.3) überprüft werden kann. Danach wurde das Arbeitelektrodenpotential auf das Haltepotential zurückgesetzt.

Die darauf folgende AFM-Aufnahme, in Abb. 3.14 (b) dargestellt, zeigt im Vergleich zur ursprünglichen Goldoberfläche (Abb. 3.14 (a)) kleine inselförmige Erhebungen mit typischen Durchmessern zwischen 30 nm und 80 nm im oberen Bereich der Abbildung,

die zu einer teilweisen Bedeckung der Goldoberfläche führen. Da das untersuchte elektrochemische System bis auf Kupfer(II)-Ionen keine weiteren, bei einem elektrochemischen Potential von $-0,3$ V elektrochemisch aktiven Substanzen enthält, lässt sich schließen, dass es sich bei den inselförmigen Abscheidungen um Kupferinseln handelt. Die Tatsache, dass die Metallinselabscheidung nicht homogen über der untersuchten Fläche stattfindet, sondern vermehrt im oberen Bereich der Abbildung, kann durch einen geringen Konzentrations- oder elektrischen Feldgradienten erklärt werden. Durch Anlegen eines Potentials von $+0,3$ V über eine Dauer von 20 Sekunden konnten alle zuvor auf dem Goldsubstrat abgeschiedenen Kupferinseln wieder aufgelöst werden.

Nach der Auflösung wurde wieder ein Abscheidopotential von $-0,3$ V angelegt, dieses Mal über eine Abscheidedauer von 10 Sekunden, danach wurde das Arbeitselektrodenpotential wieder auf das Haltepotential zurückgesetzt. Die danach erfolgte AFM-Aufnahme ist in Abb. 3.14 (c) dargestellt und zeigt eine deutlich höhere Dichte an Kupferinseln auf der Substratoberfläche. Etwa ein Drittel des Scanbereichs ist fast vollständig mit Kupfer bedeckt.

Nach erfolgter kompletter Auflösung (wiederum $+0,3$ mV über 20 s) allen abgeschiedenen Kupfers wurde ein drittes Abscheideexperiment durchgeführt. Nach Abscheidung bei $-0,3$ V über 20 Sekunden Dauer, konnte mit der AFM-Aufnahme (Abb. 3.14 (d)) eine nahezu vollständige Bedeckung der Goldoberfläche mit Kupferinseln festgestellt werden. Die Kupferinseln wiesen dabei typische Durchmesser von 40 nm bis 200 nm auf. Auch diese Abscheidung war vollkommen reversibel.

Die hier dargestellten Experimente erlauben die Untersuchung der Nukleation von Kupferinseln und deren Wachstum auf einem polykristallinen Goldinselfilm. Die Untersuchungen wurden in situ in einer elektrochemischen Zelle mit einem Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Sowohl die Inselgrößen als auch die Oberflächenrauigkeit des abgeschiedenen Kupferinselfilms waren dabei deutlich höher als die des Goldsubstrats.

3.4.3 AFM-spitzeninduziertes Abscheiden einzelner Kupferinseln

Variiert man das Abscheidopotential bei den in Kap. 3.4.2 beschriebenen Experimenten zur Abscheidung von Kupferinselfilmen, so findet man Metallabscheidung im Überpotentialbereich unterhalb etwa -100 mV (vgl. zyklisches Voltammogramm des Systems, Kap. 3.4.1.3, Abb. 3.11 (b)). Im Überpotentialbereich zwischen -80 mV und -30 mV findet in der Regel keine Kupferinselabscheidung statt, solange sich die Spitze des Rasterkraftmikroskops in Ruhe relativ zur Probenoberfläche befindet. Tastet man hingegen mit der AFM-Spitze bei einer Auflagekraft von etwa 10 nN die Substratoberfläche ab, so findet im abgefahrenen Bereich Kupferabscheidung statt. Durch die Wahl eines entsprechend kleinen Scanbereichs bei der Abscheidung im Überpotentialbereich zwischen -80 mV und -30 mV lassen sich somit einzelne Kupferinseln selektiv an vorbestimmten Positionen auf der Probenoberfläche abscheiden.

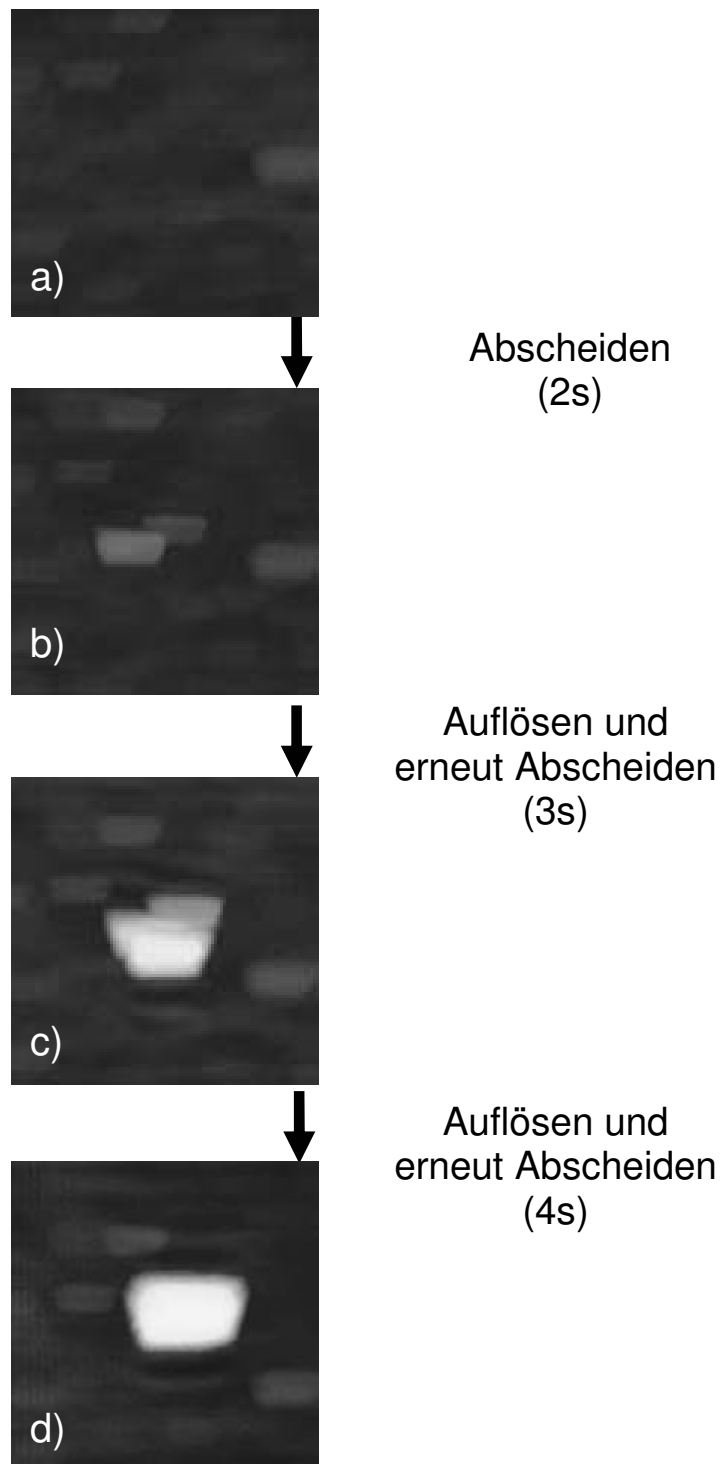


Abb. 3.15: *In situ* AFM-Aufnahmen der spitzeninduzierten Abscheidung von Kupferinseln auf einem Goldsubstrat. Die AFM-Aufnahmen (a)-(d) zeigen dieselbe Probenstelle auf der Goldoberfläche (a) vor der Abscheidung, (b) nach der spitzeninduzierten Abscheidung der Kupferinsel (Abscheidedauer: 2 s), (c) nach Auflösen allen Kupfers und erneutem Abscheiden einer Kupferinsel (Abscheidedauer: 3 s), (d) nach Auflösen allen Kupfers und erneutem Abscheiden einer Kupferinsel (Abscheidedauer: 4 s). Abscheidepotential: $-60\text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, Scanfeld: $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$.

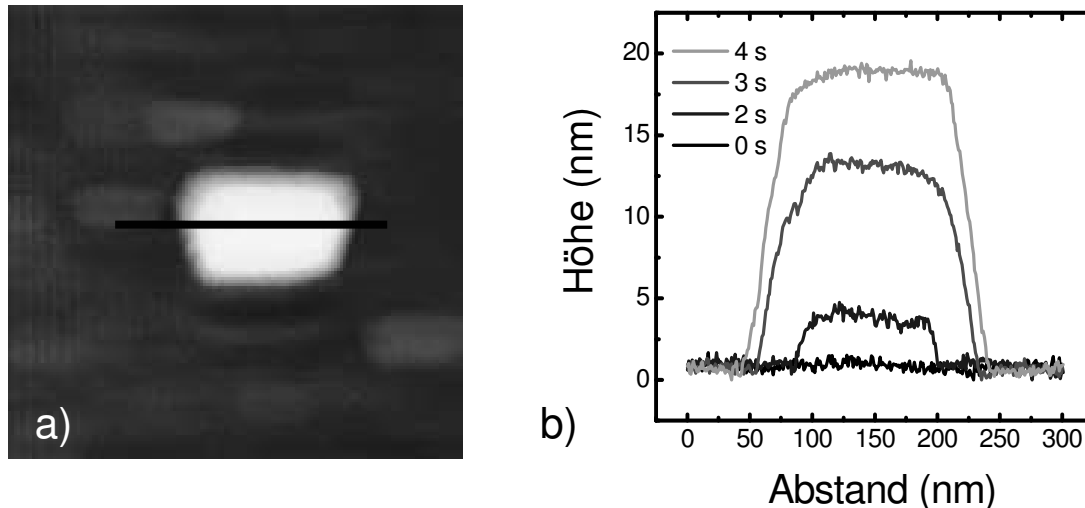


Abb. 3.16: (a) *In situ* AFM-Aufnahmen der spitzeninduziert abgeschiedenen Kupferinsel aus Abb. 3.15 (d) zusammen mit den entsprechenden Höhenprofilen der Kupferinseln aus den Abb. 3.15 (a)-(d) als Funktion der Abscheidedauer. Scanfeld in (a): 500 nm x 500 nm.

Abb. 3.15 zeigt die Ergebnisse eines solchen Abscheideexperimentes: Die Abbildungen (a)-(d) zeigen die AFM-Topographie eines 500 nm x 500 nm großen Bereichs einer Goldoberfläche in einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Elektrolyt A, vgl. Tabelle 3.2). Alle Potentialangaben erfolgen vs. Cu/Cu^{2+} (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3).

Abb. 3.15 (a) zeigt die ursprüngliche Goldoberfläche vor der Abscheidung. Nach der Aufnahme wurde das Scanfeld auf eine Größe von 24 nm x 30 nm reduziert und mit der Spitze eine Spur in Form der Zahl „8“ im angegebenen Scanbereich abgefahren (50 mal in einem Zeitraum von 2 Sekunden). Zeitgleich wurde das Arbeitselektrodenpotential vom Haltepotential 0 V (vgl. Kap. 3.4.2) auf ein Abscheidepotential von -60 mV gesetzt. Nach dem 50fachen Abfahren der Spur wurde das Arbeitselektrodenpotential wieder auf 0 V zurückgesetzt, als Scanbereich wieder die Ursprungsgröße von 500 nm x 500 nm gewählt und die in Abb. 3.15 (b) dargestellte AFM-Aufnahme erstellt. Die Abbildung zeigt zwei zusammenhängende Kupferinseln, die sich in dem Bereich abgeschieden haben, der durch die AFM-Spitze aktiviert wurde.

Die Abscheidung war reversibel und wurde mit einem Auflösepotential von +300 mV, angelegt an die Arbeitselektrode, wieder aufgelöst. Darauf folgend wurde ein Experiment in gleicher Art und Weise wie gerade beschrieben durchgeführt, bei dem lediglich die Abscheidedauer auf 3 Sekunden verlängert wurde. Das Ergebnis waren drei zusammenhängende Inseln, die sich im von der AFM-Spitze abgetasteten Bereich abgeschieden haben und in Abb. 3.15 (c) dargestellt sind. Nach erneutem Löschen wurde ein drittes Experiment mit einer Abscheidedauer von 4 Sekunden durchgeführt (Abb. 3.15 (d)).

Die Abb. 3.15 (a)-(d) sind mit selber Höhenskala dargestellt, sodass die Zunahme in Größe und Höhe der abgeschiedenen Kupferinseln mit zunehmender Abscheidedauer erkennbar wird. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.16 die Höhenprofile der

Kupferinseln aus Abb. 3.15 (a)-(d) zusammen dargestellt. Während bei einer Abscheidedauer von 2 Sekunden die Höhe der Kupferinsel lediglich 3,5 nm beträgt, erreicht sie nach einer Abscheidedauer von 4 Sekunden etwa 18 nm. D. h. die aktivierte Insel wächst schnell weiter, sobald ihre Nukleation erst einmal stattgefunden hat.

Die AFM-Aufnahme einer komplexeren AFM-spitzeninduziert abgeschiedenen Struktur mit der Kontur der Zahl „8“ ist in Abb. 3.17 dargestellt. Das elektrochemische System (Elektrolyt und Elektrodensystem) entspricht dem des gerade diskutierten Experiments zu Abb. 3.15. In Abb. 3.17 (a) ist die AFM-Topographie-Aufnahme, in (c) und (d) sind AFM-Lateralkraft-Aufnahmen (Scanfeld, jeweils $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) abgebildet. Die Struktur der „8“ wurde durch 50faches Abfahren der Kontur bei einem Abscheidopotential von -50 mV abgeschieden. Die „8“ wird dabei in einer Schleife abgefahren, d. h. der Bereich des Mittelbalkens der Zahl „8“ wird bei einem Umlauf doppelt abgetastet. In (b) ist die Inselgrößenverteilung der auf dem Goldsubstrat abgeschiedenen Kupferinseln, aus denen die Struktur „8“ besteht, aufgetragen. Die Kupferinseln weisen einen mittleren Inseldurchmesser von etwa 40 nm auf. Wie insbesondere die Lateralkraftaufnahmen zeigen, sind die abgeschiedenen Kupferinseln größer als die Metallinseln des Goldsubstrats. Die AFM-Topographie-Aufnahme (z-Skala: 137 nm) in Abb. 3.17 (a) zeigt eine gleichmäßige Höhenverteilung der Kupferinseln, was an deren ähnlichen Helligkeits-Farbwerten zu erkennen ist.

Aus diesem Experiment ergeben sich für den Mechanismus der spitzeninduzierten Abscheidung folgende wichtige Schlussfolgerungen: Obwohl die Kupferinselstruktur in der Mitte der Kontur der „8“ doppelt abgefahren wird, erfolgte Abscheidung und Wachstum der Kupferinseln unabhängig davon. Auch eine Strukturierungsabhängigkeit von der Bewegungsrichtung relativ zur Cantileverachse, wie sie bei der tribochemischen Nanostrukturierung auftritt (vgl. Kap. 2), ist nicht zu beobachten. Dies legt den Schluss nahe, dass die mechanische Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat für die Bildung von Nukleationskeimen sorgt, sie für das weitere Wachstum der sich daraus entwickelnden Metallinseln aber von untergeordneter Bedeutung ist.

Im Rahmen weiterer systematischer Untersuchungen konnte von uns gezeigt werden [130, 131], dass die spitzeninduzierte Abscheidung von Kupferinseln auf Goldsubstraten beim hier verwendeten Elektrolyten, bei einer Auflagekraft von 10 nN bis 25 nN einsetzt. Die gleichmäßige Strukturierung von Linien zusammenhängender Metallinseln und die Nukleationsdichte der Metallinseln hängt, nachdem diese Mindestauflagekraft aufgewendet wird, nur wenig von der Wiederholungsrate, mit der die Kontur einer Struktur abgefahren wird, und der Geschwindigkeit der Spitze relativ zum Substrat ab. Wichtig bei der Wahl des geeigneten Abscheidopotentials ist, dass das Potential nicht zu negativ sein darf, um ein nicht-selektives Metallinselfilmwachstum, wie es in Kap. 3.4.2 gezeigt wurde, zu verhindern.

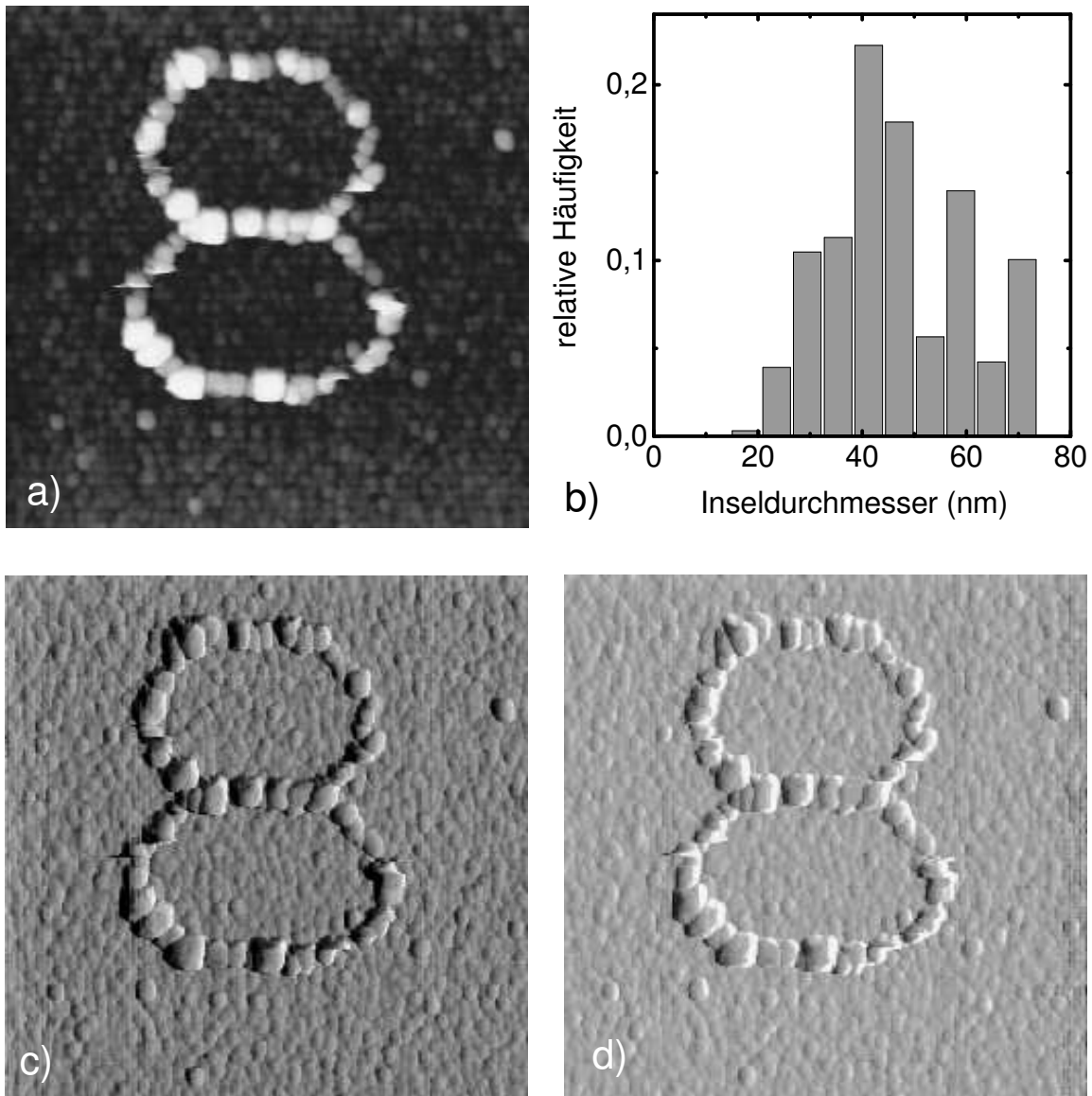


Abb. 3.17: *In situ* AFM-Aufnahme einer elektrochemisch aus einer CuSO_4 -Lösung abgeschiedenen Kupferstruktur („8“) auf einem Goldsubstrat, sowie dazugehöriger Inselgrößenverteilung: (a) AFM-Topographie-Aufnahme (z -Skala: 137 nm), (b) Inselgrößenverteilung der abgeschiedenen Kupferinseln aus (a), (c)+(d) AFM-Lateralkraft-Aufnahmen in Hin- und Rücklauf. Die Abscheidung erfolgte bei einem Abscheidepotential von $-50 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ während 50fachen Abfahrens der Form mit einer Geschwindigkeit von $6,0 \mu\text{m/s}$. Scanfeld in (a),(c),(d): $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Die spitzeninduziert abgeschiedenen Strukturen wurden jeweils mit derselben Auflagekraft der AFM-Spitze abgebildet, mit der auch während der elektrochemischen Abscheidung die Oberfläche aktiviert wurde. Dabei war in der Regel in den durchgeführten Experimenten kein Abtragen oder Verschieben der zuvor abgeschiedenen Metallinseln zu beobachten. Nach der direkten elektrochemischen Abscheidung auf dem metallischen Substrat verfügt die abgeschiedene Metallstruktur über eine hohe Haftfähigkeit auf dem Untergrund.

3.4.4 Diskussion des Strukturierungsmechanismus

Die bisher vorgestellten Experimente zeigen, dass es möglich ist, mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops gezielt die elektrochemische Abscheidung von Kupferinseln zu bewirken. Dazu wurde die Spur der abzuschheidenden Struktur mit der AFM-Spitze bei einer Mindestauflagekraft von ca. 10 nN abgetastet. Gleichzeitig wurde ein Abscheidopotential im Bereich zwischen etwa -60 mV und -30 mV jeweils vs. Cu/Cu²⁺ angelegt. Bei diesem Wert des Überpotentials fand noch keine Kupferinselnukleation und Kupferabscheidung ohne Spitzenaktivierung statt. Die Höhe und laterale Größe der abgeschiedenen Metallinseln war, nach Aufwendung einer Mindestauflagekraft der AFM-Spitze, neben dem Wert des Abscheidopotentials im Wesentlichen von der Abscheidedauer (also dem Zeitraum, über den das Abscheidopotential an die Arbeitselektrode angelegt wurde) abhängig.

Es zeigten sich keine Unterschiede im lokal-selektiven Abscheideverhalten zwischen AFM-Spitzen, die nur über eine geringe intrinsische Leitfähigkeit des Silizium- bzw. Siliziumnitrit-Cantilevermaterials verfügten und leitfähigen Spitzen, die mit einer leitfähigen Schicht, z. B. aus Gold oder Titanoxid, überzogen waren. Während der Abscheidung wurde kein explizites Potential an die Spitze des Rasterkraftmikroskops angelegt, d. h. die Spitze nahm lediglich ein mittleres Potential des Elektrolyten, eventuell beeinflusst durch den geringen leitenden Kontakt zwischen Spitze und Arbeitselektrode, an. Des Weiteren genügte der Kontakt zwischen AFM-Spitze und Substrat in Ruhe nicht, um lokale Abscheidungen zu bewirken. Dies legt nahe, dass der spitzeninduzierte Abscheidprozess nicht durch das Potential der AFM-Spitze bzw. durch eine Potentialveränderung des Elektrolyten in der Umgebung der AFM-Spitze ausgelöst wird. Vielmehr ist der Abtastprozess, also der mechanische Kontakt zwischen Spitze und Substratoberfläche bei gleichzeitiger Bewegung der Spitze relativ zur Oberfläche, für die spitzeninduzierte Abscheidung ausschlaggebend.

Durch das Abtasten der Substratoberfläche mit der AFM-Spitze wird mechanisch die elektrochemische Abscheidung aktiviert bzw. Nukleationszentren auf der Oberfläche erzeugt, an denen lokal die elektrochemische Metallabscheidung stattfindet. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Annahme einer Passivierungsschicht auf der Goldoberfläche.

Diese Passivierungsschicht bedeckt die Goldoberfläche und kann zu einer Adsorptionsüberspannung führen, die eine Metallinselabscheidung im Überpotentialbereich zwischen -60 mV und 0 mV verhindert. Durch die mechanische Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche kann diese Passivierungsschicht lokal entfernt oder reduziert werden, was eine Hemmung der Metallabscheidung verringert und somit spitzeninduzierte Abscheidung ermöglicht. Dieser Mechanismus ist in Abb. 3.18 illustriert.

Das Anlegen eines Potentials kleiner -100 mV führt dagegen zur Kompensation der Adsorptionsüberspannung und weiterer möglicher Überspannungen (die Rolle der Kristallisationsüberspannung wird im Folgenden noch diskutiert) und somit zu zunächst statistisch verteiltem Metallinselwachstum bis hin zur flächigen Bedeckung der Substratoberfläche mit Metallinseln (zur Ausbildung eines Metallinselfilmes vgl. Kap. 3.4.2).

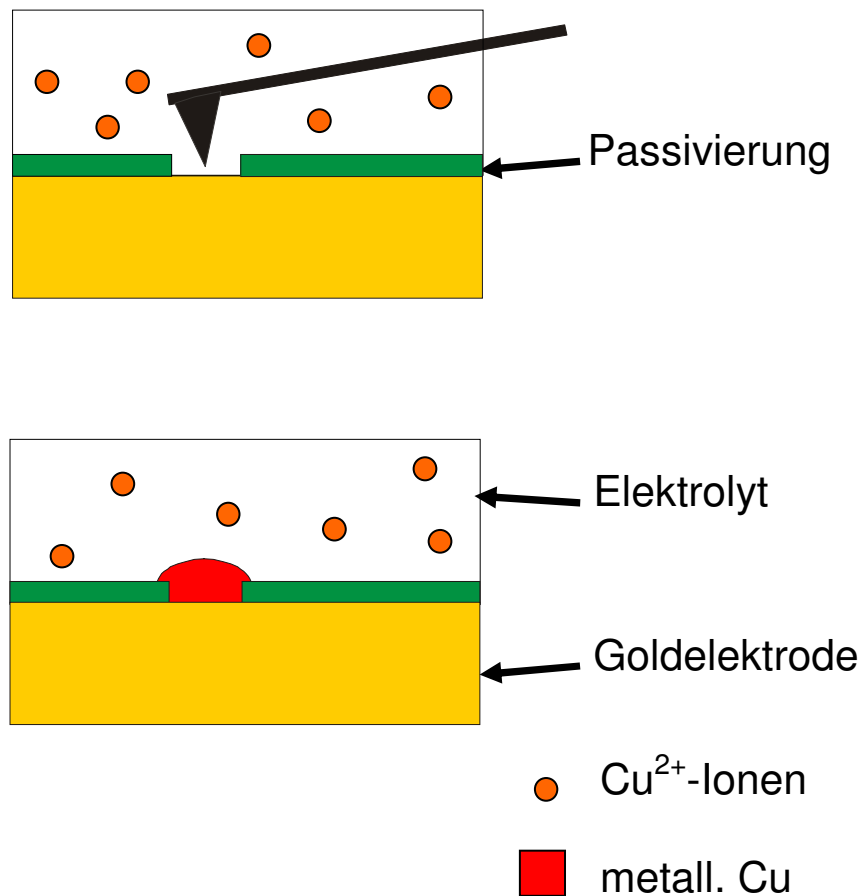


Abb. 3.18: Schematische Darstellung einer Goldelektrode mit Passivierungsschicht in einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten. Die Goldelektrode befindet sich auf einem für die spitzeninduzierte Abscheidung geeigneten Potential (siehe Text). Die Passivierungsschicht kann mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops lokal entfernt oder reduziert werden (oben). Auf diese Weise findet eine Kupferabscheidung bevorzugt an den Goldelektrodenbereichen, die von der Spitze abgetastet werden, statt (unten).

Die Annahme eines Strukturierungsmechanismus mit einer Passivierungsschicht, die durch das Abtasten mit einer AFM-Spitze entfernt oder reduziert wird, deckt sich auch mit den Beobachtungen aus Kap. 2, dass Reibungskräfte zwischen AFM-Spitze und Substrat dazu geeignet sind, auf mechanischem Wege lokal chemische Bindungen zu brechen.

Die Ursache eines solchen Passivierungsfilmes ist immer noch Gegenstand aktueller Diskussion: So vermuteten LaGraff *et al.* [83, 84] bei ihren Experimenten zur vermehrten elektrochemischen Abscheidung auf Kupfer-Einkristalloberflächen (siehe Kap. 3.2.5.4) die Existenz von Oxid- oder Hydroxidschichten auf den Kupferoberflächen. Dabei wurden lediglich Untersuchungen zu Passivierungsschichten auf Kupferkristallen [135-138] berücksichtigt, da auf unbehandelten (d. h. auf nicht mit Thiolen beschichteten) Gold-Einkristallen keine vermehrte elektrochemische Abscheidung festgestellt werden konnte. In weiteren Untersuchungen derselben Arbeitsgruppe [139] wird für pH-Werte

> 3,5 von der Existenz eines dünnen Films gebundenen Sauerstoffes auf der Kupferunterlage berichtet. Für pH-Werte < 3,5 (also dem Bereich, ab dem das Pourbaix-Diagramm des Systems Kupfer/Wasser keine Kupferoxid-Phase mehr vorsieht) wird lediglich das Vorhandensein einer Monolage Sauerstoff auf der Kupferoberfläche, in Anlehnung an die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf artfremdem Substrat, vorhergesagt. Der eigentliche Nachweis von spezifisch adsorbiertem Sauerstoff auf der Kupferoberfläche wird nicht erbracht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung wurden auf polykristallinen Goldoberflächen durchgeführt und nur in zweiter Linie, durch z. B. weiteres Abscheiden auf zuvor abgeschiedenen Kupferstrukturen, auf Kupferflächen. – Die schon im Unterpotentialbereich gebildeten, wenige Monolagen dicken, Kupferschichten auf dem Goldsubstrat entsprechen nicht den chemischen oder physikalischen Eigenschaften einer Kupferelektrode, da die im Unterpotential abgeschiedenen Kupferatome ladungsneutral sind [140]. – Des Weiteren liegt es nahe, auch die weiteren im Elektrolyten befindlichen Anionen zu berücksichtigen.

Spezifisch adsorbierte Halogenide oder Anionen mit mehreren Sauerstoffatomen (so genannte „Oxo-Anionen“) waren Gegenstand vieler Untersuchungen [140-151]. Insbesondere in Strukturuntersuchungen von Edelmetall-Einkristalloberflächen in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten wurden Hinweise auf Sulfat (SO_4^{2-})- oder Hydrogensulfat (HSO_4^-)-Adsorptionsschichten gefunden [140, 146-151]. Man beachte dabei, dass das Gleichgewicht der Reaktion $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longleftrightarrow \text{HSO}_4^-$ in sauren wässrigen Lösungen zur rechten Seite hin verschoben ist, was bei spezifisch adsorbierten Ionen aber nicht mehr gültig sein muss [145]. Eine wichtige Rolle in der Stabilisierung dieser Schichten spielen dabei koadsorbierte Wassermoleküle [146, 147] oder Hydronium (H_3O^+)-Ionen [148, 149]: Diese sollen im Falle koadsorbiertener Wassermoleküle die Sulfatschicht durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Sulfat-Ionen stabilisieren bzw. im Fall der Hydronium-Ionen die Coulomb-Abstoßung zwischen benachbarten Sulfat-Ionen vermindern. Ähnliche Effekte werden neben Sulfat- und Hydrogensulfat-Ionen auch für andere Oxo-Anionen (z. B. Nitrat) erwartet, da sich auch hier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome bilden können.

Weitere Hinweise auf Sulfat-Anionen-Schichten fanden Wandelt *et al.* [152-156] bei der Untersuchung der Adsorption von spezifisch adsorbierten Anionen, insbesondere Sulfat- und Chloridionen, auf Kupfer(111)-Oberflächen mittels Elektrochemischem Rastertunnelmikroskop. Auch dort fanden sich Hinweise auf Sulfatanion-Schichten auf den Kupfer-Einkristallen zu Beginn des kathodischen Bereichs, nachdem diese im anodischen adsorbiert wurden [152, 153].

Das System der Kupferabscheidung aus einem Elektrolyten mit $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (aq) auf Gold(111)- [140, 150] und Platin(111)-Einkristalloberflächen [151] wurde ebenfalls untersucht: Mittels in situ-Röntgenbeugung der Einkristalloberflächen im Elektrolyten konnten spezifisch adsorbierte Sulfat- oder Hydrogensulfat-Ionen auf den im Unterpotentialbereich abgeschiedenen Kupferschichten nachgewiesen werden. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass diese (Hydrogen-)Sulfat-Anionen auch noch mit zunehmender Verschiebung des Elektrodenpotentials in den unteren Überpotentialbereich und im Bereich beginnender Kupferabscheidung auf der Kupferoberfläche verbleiben

[140, 151]. Der endgültige Nachweis ist in allen Fällen schwierig, da mit zunehmendem kathodischen Potential die Anionen immer schwächer gebunden werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Oxid- oder Hydroxidschichten als Ursache einer möglichen Passivierungsschicht, insbesondere auf Goldoberflächen, diese nur unzureichend erklären können und der Anwesenheit von Sulfat- oder Hydrogensulfat-Ionen, bzw. in einer allgemeineren Betrachtung anderen Oxo-Anionen eine verstärkte Bedeutung beizumessen ist.

Ein anderer Erklärungsansatz, der zu diskutieren ist, ist die mögliche Erzeugung von Defekten in der Goldoberfläche durch die von der AFM-Spitze ausgeübten Kräfte. Wie in Kap. 3.2.1.5 erläutert, findet bei der elektrochemischen Metallabscheidung die Anlagerung von Metall zunächst an strukturellen Defekten der Oberfläche und Inhomogenitäten, wie Stufenkanten, Versetzungen, Kristallgrenzen und -ecken statt [79, 87, 125]. An diesen Stellen ist die Einlagerung in den Kristallverbund energetisch besonders begünstigt und die Kristallisationsüberspannung entsprechend gering.

Von der AFM-Spitze während des Abtastvorgangs erzeugte Defekte in der Goldoberfläche könnten somit als Nukleationskeime für die Metallabscheidung dienen. Ein solcher Mechanismus, d. h. ohne die Annahme einer weiteren energetischen Hemmung der Abscheidung, z. B. durch eine Passivierungsschicht, kann die hohe Selektivität des spitzeninduzierten Abscheidungsprozesses allerdings nur schwer erklären. Insbesondere, wenn man berücksichtigt, dass als Substrat für die Abscheideexperimente nicht Einkristalloberflächen, sondern durch thermisches Aufdampfen erzeugte polykristalline Goldfilme verwendet wurden. Diese wurden nicht getempert und wiesen, auch ohne mit der AFM-Spitze in Kontakt gewesen zu sein, eine hohe Dichte an Defekten auf. Ein Experiment, das die besonders hohe Selektivität der lokal induzierten Abscheidung demonstriert, ist in Kap. 3.5.3 dargestellt.

Des Weiteren konnten in keinem der durchgeführten spitzeninduzierten Abscheidungsexperimente, nach anschließendem Auflösen der zuvor abgeschiedenen Strukturen, Defekte auf der Substratoberfläche festgestellt werden – weder in den AFM-Aufnahmen noch bei darauf folgenden Abscheidungsexperimenten an gleicher Probenstelle (vgl. auch Kap. 3.5.2).

3.5 Weitere Untersuchungen zur spitzeninduzierten Abscheidung von Kupfer

3.5.1 Sequentielles Schreiben durch Selbstpassivierung

In Kap. 3.4.3 wurden ein Verfahren vorgestellt, das es erlaubt, einzelne Kupferinseln oder zusammenhängende Strukturen aus Kupferinseln, lokal durch die Spitze eines Rasterkraftmikroskops induziert, elektrochemisch abzuscheiden. Dabei wurde, während ein Abscheidepotential an die Arbeitselektrode angelegt wurde, die Spur der abzuschneidenden Struktur mit der AFM-Spitze abgetastet. Scheidet man allerdings direkt zwei unzusammenhängende Strukturen hintereinander ab, so wächst die zuerst abgeschiedene Struktur, wegen des bei der Abscheidung der zweiten Struktur angelegten Abscheidepotentials, auch ohne weiteres Abfahren der ersten Struktur für eine unkontrollierbare Zeitdauer weiter. Durch diesen „Nachentwicklungsprozess“ ergeben sich deutliche Höhenunterschiede zwischen den Strukturen. Dies ist insbesondere der

Fall, wenn mehrere Strukturen im Nanometerbereich, bei denen jede einzelne nur über jeweils kurze Zeitdauern abgeschieden wird, aufeinander folgen. Um komplexere Nanostrukturen herzustellen, ist es aber nötig, kontrolliert verschiedene unzusammenhängende Strukturen abzuscheiden.

Dies sollte möglich sein, wenn man Folgendes berücksichtigt: Die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung konnte in einem Modell verstanden werden, bei dem die Substratoberfläche in der elektrochemischen Umgebung passiviert ist, sodass bei geringer Überspannung ein nicht-selektives Metallinselnwachstum verhindert wird. Die AFM-Spitze kann durch Ausübung mechanischer Kräfte die Oberfläche des Substrats lokal aktivieren, was die selektive Abscheidung von Metallinseln im von der Spitze abgefahrenen Bereich ermöglicht.

Wie in Kap. 3.4.4 dargelegt wurde, treten sowohl bei Gold- als auch bei Kupferoberflächen in Elektrolyten passivierende Adsorbatfilme auf. Abhängig von der Zeitdauer, die die Neuausbildung dieser Passivierung benötigt, sollte es nun möglich sein, eine Metallinselstruktur durch Aktivierung der Oberfläche abzuscheiden, dann während einer Pause ohne Abscheidung zu warten bis die abgeschiedene Struktur passiviert wurde (hier als „Selbstpassivierung“ bezeichnet) und dann eine weitere Metallstruktur abzuscheiden, ohne dass die zuvor abgeschiedene weiter wächst.

Um diese zur Klärung des Passivierungsmechanismus wichtige Schlussfolgerung zu überprüfen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Es wurde eine Kupferinselstruktur mit Form der drei unzusammenhängenden Buchstaben „I“, „N“ und „T“ spitzeninduziert elektrochemisch aus einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Elektrolyt A, vgl. Tabelle 3.2) auf einer Goldoberfläche abgeschieden. Die Abtastung mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops erfolgte bei einer Auflagekraft von ca. 25 nN (Cantilever CSCS12/W2C, #F). Alle Potentialangaben erfolgen vs. Cu/Cu^{2+} (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3).

Zur Abscheidung wurde zunächst ein Abscheidopotential von -85 mV an der Goldelektrode angelegt und die Spur des Buchstaben „I“ 50 mal mit der AFM-Spitze bei einer Geschwindigkeit von 8 $\mu\text{m}/\text{s}$ abgetastet. Danach wurde ein Haltepotential von -35 mV angelegt und eine Zeitdauer von ca. 10 s gewartet. Anschließend wurden in gleicher Weise mit der Abscheidung der Buchstaben „N“ und „T“ verfahren, jeweils mit einer Pause von ca. 10 s unter Anlegen des Haltepotentials.

Abb. 3.19 unten zeigt die Bildausschnitte (1.-3.) des Computer-Programms, mit denen die Spurteile („I“, „N“, „T“) vorgegeben werden, deren Form folgend die AFM-Spitze die Oberfläche während der Abscheidung abtastet. In Abb. 3.19 oben ist die in situ AFM-Aufnahme des 1,8 μm x 1,8 μm großen Bereiches der Goldoberfläche, auf der die Abscheidung erfolgte, dargestellt. Man erkennt die drei unzusammenhängenden, unabhängig voneinander abgeschiedenen Kupferstrukturen in Form der Buchstaben „I“, „N“ und „T“.

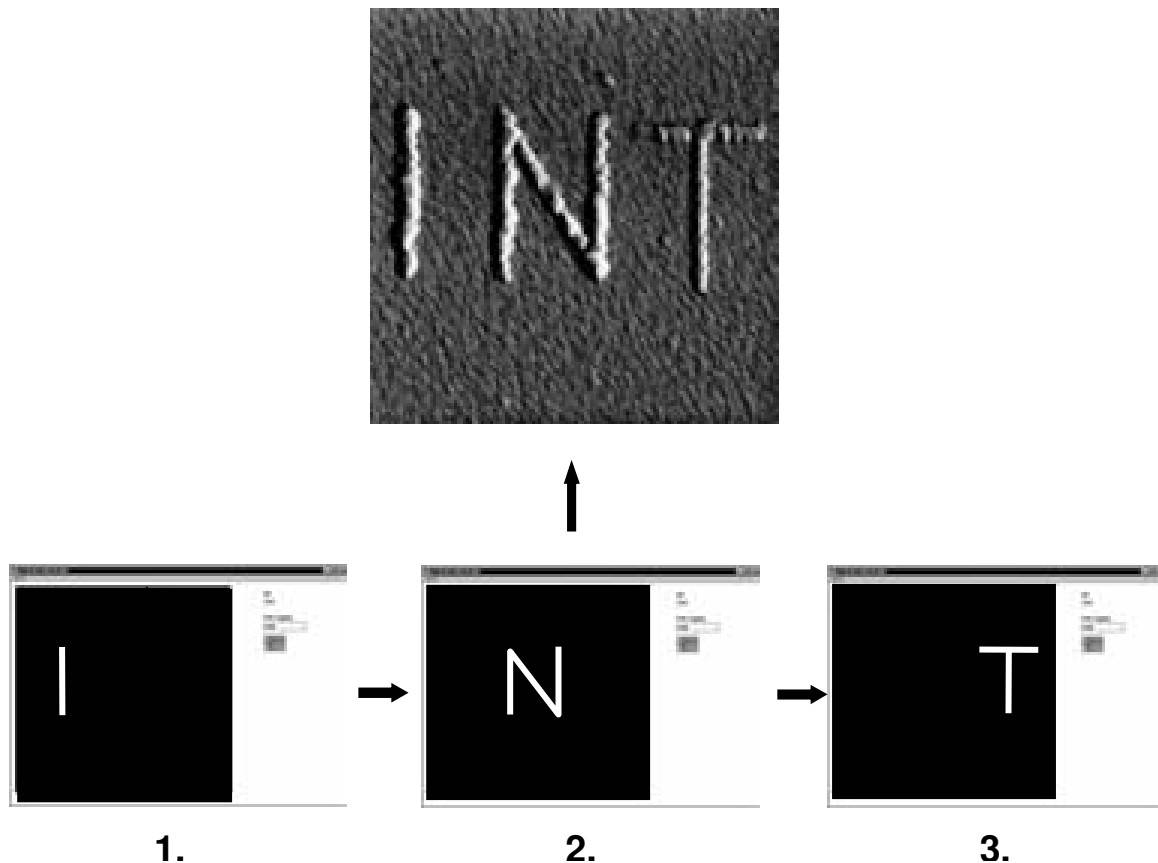


Abb. 3.19: *Sequentielles Schreiben von Kupferstrukturen durch Ausnutzen des Selbstpassivierungseffektes: Oben: AFM-Aufnahme mehrerer unzusammenhängender Kupferstrukturen („INT“), die aus einer CuSO_4 -Lösung, AFM-spitzeninduziert, auf einer Goldoberfläche abgeschieden wurden. Scanfeld $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$. Unten: Bildausschnitte (1.-3.) des Programms, mit dem die Konturteile („I“, „N“, „T“) vorgegeben werden, denen folgend die AFM-Spitze die Oberfläche während der Abscheidung abtastet. Die einzelnen Teile werden nacheinander durch Anlegen eines Abscheidopotentials von $-85 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ in der angegebenen Reihenfolge (1.-3.) abgeschieden. Zwischen dem Abfahren der einzelnen Elemente wurde ein Haltepotential von $-35 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ für eine Zeit von ca. 10 s angelegt, um eine Selbstpassivierung der abgeschiedenen Struktur zu ermöglichen.*

Das Experiment folgt dem oben beschriebenen Modell. Durch Einlegen einer kleinen Pause (im hier beschriebenen Experiment 10 s) unter Anlegen eines Haltepotentials wurde die zuvor abgeschiedene Kupferinselstruktur passiviert. Ein weiteres Anlegen eines Abscheidopotentials führt danach nicht zum Weiterwachsen dieser Struktur. Das Abscheiden weiterer Strukturen ist möglich, ohne dass die zuvor abgeschiedenen Metallstrukturen sich verändern. Die Abscheidung einer weiteren Kupferinselstruktur mit fünf Strukturierungsvorgängen, bei der die einzelnen Elemente gleichmäßig und unabhängig voneinander abgeschieden wurden, findet sich in Kap. 3.5.3, Abb. 3.21. Die Pausendauer von 10 Sekunden ergibt sich als Erfahrungswert aus einer Vielzahl von Experimenten der spitzeninduzierten Kupferinselabscheidung auf Goldsubstraten beim Elektrolyten in der oben angegebenen Konzentration. Sie ist aber im Einzelfall dem jeweiligen elektrochemischen System anzupassen.

Das oben beschriebene Experiment zur Untersuchung des Selbstpassivierungseffektes stützt somit das Modell eines spitzeninduzierten Abscheidemechanismus, welches die Bildung einer Passivierungsschicht aus in der Lösung befindlichen Ionen (Sauerstoff, Hydroxylionen, Sulfationen etc.) einbezieht. Durch die AFM-Spitze aktivierte Bereiche der Oberfläche bzw. neu abgeschiedene Strukturen werden innerhalb eines kurzen Zeitraumes wieder passiv gegenüber elektrochemischer Abscheidung bei niedrigem Überpotential. Auf diese Weise gelang es mit der verwendeten Methode erstmals, unabhängige Strukturen nebeneinander abzuscheiden, ohne dass die zuvor abgeschiedenen Strukturen sich veränderten bzw. weiter wuchsen.

3.5.2 Löschen und Reversibilität

Um weitere Einsicht in den Mechanismus der spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung zu erlangen, sollte die Lösbarkeit der abgeschiedenen Strukturen und die Reversibilität des Abscheideprozesses eingehender untersucht werden. Dies dient auch dazu auszuschließen, dass durch die AFM-Spitze Defekte in der Substratoberfläche erzeugt werden. Deshalb sollte eine Kupferstruktur spitzeninduziert elektrochemisch abgeschieden werden, diese durch Anlegen eines Auflösepentials gelöscht und anschließend eine neue, anders geformte Kupferstruktur an derselben Probenstelle abgeschieden werden.

Abb. 3.20 zeigt die Ergebnisse eines solchen Abscheideexperiments: Die Abbildungen (a)-(c) zeigen die AFM-Topographie ein und desselben $1,6 \mu\text{m} \times 1,6 \mu\text{m}$ großen Bereichs einer Goldoberfläche in einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Elektrolyt A, vgl. Tabelle 3.2). Alle Potentialangaben erfolgen vs. Cu/Cu^{2+} (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3). Um sicherzustellen, dass immer derselbe Probenbereich abgetastet wurde, dient ein punktförmiger Defekt im Goldsubstrat als Orientierung (im Bild links oben (s. Pfeil)). Dieser ließ sich auch bei hohem Unterpotential von $+1 \text{ V}$ nicht auflösen, sodass gewährleistet war, dass er bei den Potentialen der Kupferabscheideexperimente nicht verändert wurde.

Zunächst wurde bei einem Abscheidepotential von -60 mV , über einen Zeitraum von 5 Sekunden, 13-mal die Goldoberfläche mit der AFM-Spitze (Cantilever: CSCS11-TiO, #A) einer Kontur mit der Form der Ziffer „6“ folgend abgefahren. Die Geschwindigkeit der AFM-Spitze relativ zur Probe betrug dabei ca. $8 \mu\text{m/s}$, die Auflagekraft der AFM-Spitze ca. 10 nN . Danach wurde ein Haltepotential von -30 mV an die Arbeitselektrode angelegt und eine AFM-Aufnahme erstellt (Abb. 3.20 (a)). Auf diese Weise wurde eine Struktur, bestehend aus weitgehend zusammenhängenden Kupferinseln, in Form einer „6“ abgeschieden. Die Abscheidung war sehr selektiv, d. h. außer den in Form einer „6“ angeordneten Inseln sind keine weiteren Kupferabscheidungen im abgebildeten Bereich erkennbar.

Abb. 3.20 (b) zeigt die AFM-Aufnahme derselben Probestelle, nachdem durch Anlegen eines Löschpotentials von $+0,2 \text{ V}$ über eine Dauer von 180 Sekunden die zuvor abgeschiedenen Kupferinseln wieder aufgelöst wurden. Die AFM-Spitze blieb während der Zeitdauer des Löschens in Ruhe relativ zur Probenoberfläche. In Abb. 3.20 (b) sind keinerlei durch Spitzenaktivierung verursachte Defekte auf der Probenoberfläche zu erkennen.

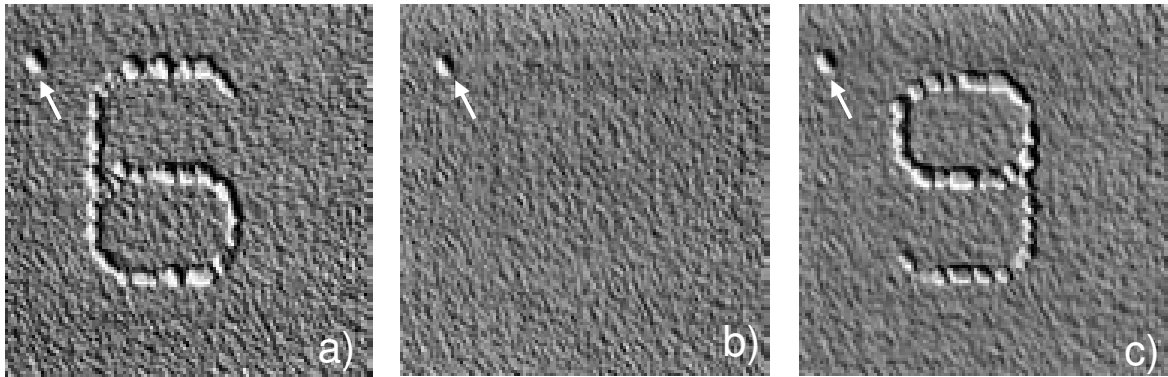


Abb. 3.20 a-c: *In situ* AFM-Aufnahmen zur Demonstration der Reversibilität der spitzeninduzierten elektrochemischen Strukturierung (Substrat: Gold, Elektrolyt: $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (aq)). Zunächst wurde eine Struktur in Form der Zahl „6“ abgeschieden (a), diese wieder aufgelöst (b) und an der ursprünglichen Stelle eine „9“ abgeschieden (c). Als Orientierung dient der punktförmige Defekt im Bild links oben (s. Pfeil). Abscheidepotential: $-60 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, Abscheidedauer: 5 s; Löschpotential: $+0,2 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, Löschdauer: 180 s. Typische Höhe der abgeschiedenen Strukturen: ca. 15 nm. Scanfeld: $1,6 \mu\text{m} \times 1,6 \mu\text{m}$.

Das Experiment fortführend wurde nun in gleicher Vorgehensweise, mit der die Kupferstruktur in Form einer „6“ erzeugt wurde, eine Struktur in Form der Ziffer „9“ an derselben Probenstelle abgefahren (Abscheidepotential: -60 mV , Abscheidedauer: 5 s, 13faches Abfahren der Kontur). Die darauf erfolgte AFM-Aufnahme ist in Abb. 3.20 (c) abgebildet. An der Probenstelle, an der zuvor Kupferinseln in Form einer „6“ abgeschieden wurden, befanden sich nun Kupferinseln, die in Form einer „9“ angeordnet waren. Die Abscheidung erfolgte wiederum sehr selektiv, d. h. außerhalb des Bereichs, der mit der AFM-Spitze während des Abscheidenvorgangs abgetastet wurde, fand keine Kupferabscheidung statt.

Weder in Abb. 3.20 (b) noch in Abb. 3.20 (c) sind Hinweise auf das vorhergehende Abscheideexperiment zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass durch die AFM-spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung im Bereich der hier verwendeten Auflagekräfte der AFM-Spitze (ca. 10 nN) keine Modifikation des Goldsubstrats, abgesehen von der Aktivierung der elektrochemischen Kupferabscheidung, stattfindet. In keinem der durchgeführten elektrochemischen Abscheideexperimente zeigten sich jemals auf die Spitzenaktivierung zurückführbare Defekte. Dies ermöglicht einerseits die Durchführung mehrerer elektrochemischer Abscheideexperimente an ein und derselben Stelle, da nach erfolgter Auflösung („Löschung“) der abgeschiedenen Strukturen keine in weiteren Experimenten feststellbaren Änderungen der Probenoberfläche stattfanden. Andererseits bedeutet es, dass im verwendeten System der Abscheidung von Kupfer auf Goldoberflächen der spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidungsprozess vollkommen reversibel ist.

Des Weiteren ist dieses Verhalten ein Hinweis darauf, dass der Strukturierungsmechanismus nicht durch die Erzeugung von Defekten in der Substratoberfläche, d. h. durch ein lokales Herabsetzen der Kristallisationsüberspannung, erfolgt, wie es für andere Verfahren der elektrochemischen Abscheidung berichtet wird (siehe Kap. 3.2.5). Zusätzlich wird dies durch die Überlegung gestützt, dass der als Substrat verwendete Goldinselfilm schon intrinsisch eine Vielzahl von Defekten an seiner

Oberfläche aufweist und eine Kristallisationsüberspannung deshalb als gering zu erwarten ist [87].

Dass keinerlei Hinweise auf die wieder aufgelöste Struktur zurückbleiben, ist außerdem ein Beleg dafür, dass keine tiefergehende Legierungsbildung zwischen abgeschiedenem Kupfer und Goldsubstrat stattfindet: Diese sollte zumindest eine Aufräumung des Substrates nach dem Löschen hinterlassen [157], was bisher nicht beobachtet wurde.

Die gezeigten Experimente zur Löschbarkeit und Reversibilität sind somit erklärbar in dem vorgeschlagenen Modell eines Strukturierungsmechanismus, der von einem zusätzlichen, die Adsorptionsüberspannung erhöhenden Passivierungsfilm ausgeht und die AFM-Spitze das Substrat in der Weise aktiviert, dass der Passivierungsfilm unter der Spitze verringert wird, was eine kinetische Hemmung der Abscheidung lokal vermindert und eine selektive elektrochemische Metallabscheidung möglich macht.

3.5.3 Selektivität

Eine Voraussetzung für die zuverlässige Herstellung von metallischen Nanostrukturen durch AFM-spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung ist eine hinreichende Selektivität des Verfahrens, d. h. dass sich möglichst wenige Metallinseln außerhalb des von der AFM-Spitze aktivierten Bereichs abscheiden.

In Abb. 3.21 ist das Ergebnis eines Experiments abgebildet, bei dem, nach der im Kap. 3.5.1 dargestellten Weise, mehrere Kupferinselstrukturen in Form des Schriftzugs „nano“ und eines Ringes auf einer Goldoberfläche abgeschieden wurden. Dazu wurde jedes Element („n“, „a“, „n“, „o“ und der Ring) durch jeweils 40faches Abfahren der Form bei einem Abscheidepotential von $-60\text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3) und einer Geschwindigkeit der AFM-Spitze relativ zur Probe von $8\text{ }\mu\text{m/s}$ aus einer CuSO_4 -Lösung (Elektrolyt A, vgl. Tabelle 3.2) abgeschieden. Zwischen der Abscheidung der einzelnen Elemente wurde jeweils während einer Pause von 10 Sekunden ein Haltepotential von -35 mV an die Goldelektrode angelegt, das Haltepotential wurde ebenso während der AFM-Aufnahmen angelegt.

Abb. 3.21 (a) zeigt die AFM-Aufnahme eines $2,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$ großen Bereiches der Goldoberfläche nach erfolgter Abscheidung. Alle Buchstaben sowie der Ring haben ungefähr die gleiche Höhe und ähnliche Inselgrößen. Anschließend wurde der Scanbereich auf $6\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ vergrößert und mit dem Rasterkraftmikroskop abgetastet (Abb. 3.21 (b)). In beiden AFM-Aufnahmen sind keine Kupferinseln an Stellen abgeschieden, die nicht durch die AFM-Spitze aktiviert wurden. Insbesondere Abb. 3.21 (b) verdeutlicht die große Selektivität der spitzeninduzierten Metallabscheidung.

Zur quantitativen Bestimmung der Selektivität des spitzeninduzierten Abscheideprozesses wurden 43 AFM-Aufnahmen mit einem Scanbereich von $2,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$, auf denen mittels Spitzenaktivierung eine Kupferinselstruktur abgeschieden wurde (Abscheidepotential: -50 mV , Abscheidedauer: 6 s), ausgewertet [131]. Dabei wurden alle Kupferinseln erfasst, die sich ohne kontrollierte Spitzenaktivierung auf dem Substrat abgeschieden hatten. Die statistische Auswertung dieser Aufnahmen ergab eine mittlere Flächendichte von unkontrolliert abgeschiedenen Kupferinseln von $0,79\text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$ bei einer Standardabweichung von $0,45\text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$, was wiederum die hohe Selektivität des spitzeninduzierten Abscheideprozesses bestätigt.

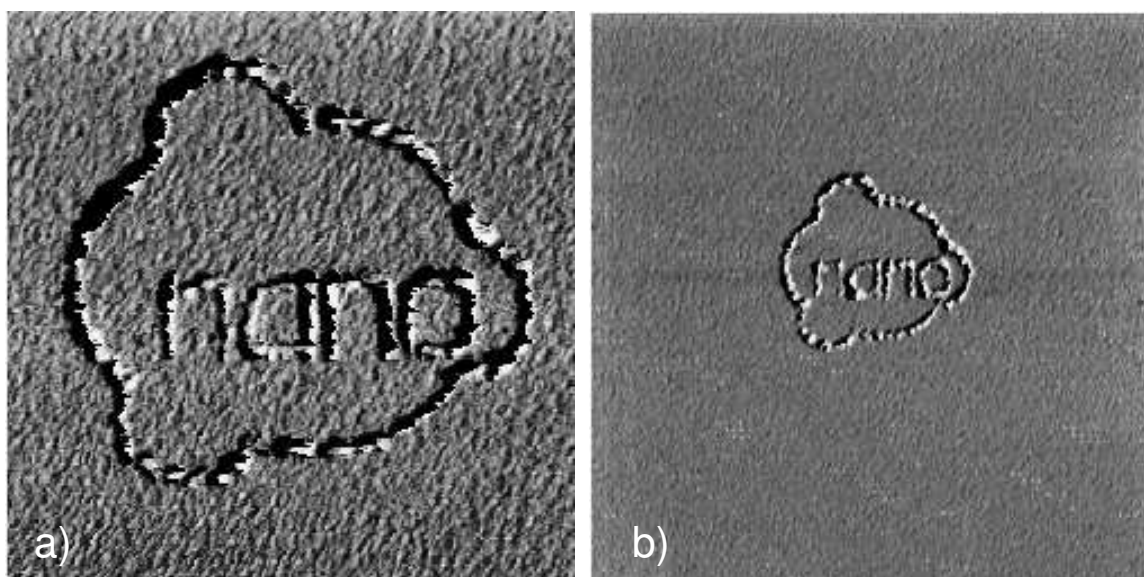


Abb. 3.21: *In situ* AFM-Aufnahmen zur Demonstration der Selektivität der spitzeninduzierten elektrochemischen Kupferabscheidung („nano“+Ring) aus einer CuSO_4 -Lösung auf einem Goldsubstrat. (a) mittels sequentiellen Schreibens erzeugte Kupferinselstruktur (Abscheidepotential: $-60 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$). Während einer Pause von 10 s zwischen den einzelnen Elementen der Struktur wurde ein Haltepotential von $-35 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ angelegt. (b) AFM-Aufnahme derselben Kupferstruktur bei größerem Scanbereich. Scanfeld: (a) $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$, (b) $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$.

3.5.4 Langzeitbeobachtung und Export aus dem Elektrolyten

Entscheidend für die technische Verwendbarkeit elektrochemisch abgeschiedener Nanostrukturen ist deren zeitliche Stabilität, d. h. die Nanostrukturen dürfen sich im Laufe der Zeit selbst und durch Einflüsse aus der Umgebung möglichst wenig verändern. Dies gilt sowohl für den Verbleib der abgeschiedenen Strukturen im Elektrolyten als auch nach deren Export aus dem Elektrolyten heraus und bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen (insbesondere in normaler Raumluft und Luftfeuchtigkeit).

Um den Einfluss des Verbleibs von elektrochemisch abgeschiedenen Kupfernanostrukturen in einem Elektrolyten aus CuSO_4 und H_2SO_4 in wässriger Lösung (Elektrolyt B, vgl. Tabelle 3.2) zu untersuchen, wurde eine Kupferstruktur in Form einer „Blume“ spitzeninduziert (Cantilever CSC12/W2C #E) auf einem Goldinselfilm als Arbeitselektrode abgeschieden (Abscheidepotential $-40 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3, 40faches Abfahren der Form mit einer Geschwindigkeit von $3,8 \mu\text{m/s}$). Danach wurde ein Haltepotential von $-20 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ angelegt und die in Abb. 3.22 (a) dargestellte LFM-Aufnahme (Scanbereich: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) aufgenommen. Man erkennt eine Struktur aus Kupferinseln mit einer typischen Linienbreite von ca. 55 nm in Form einer „Blume“. Etwa alle 30 min wurde eine weitere LFM-Aufnahme erstellt, um Veränderungen der Struktur feststellen zu können. Das Arbeitselektrodenpotential wurde weiterhin bei einem Wert von $-20 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ konstant gehalten. Da aufgrund der Konstruktion der elektrochemischen Flüssigkeitszelle ständig etwas Wasser aus dem Elektrolyten verdunstet, wurde von Zeit

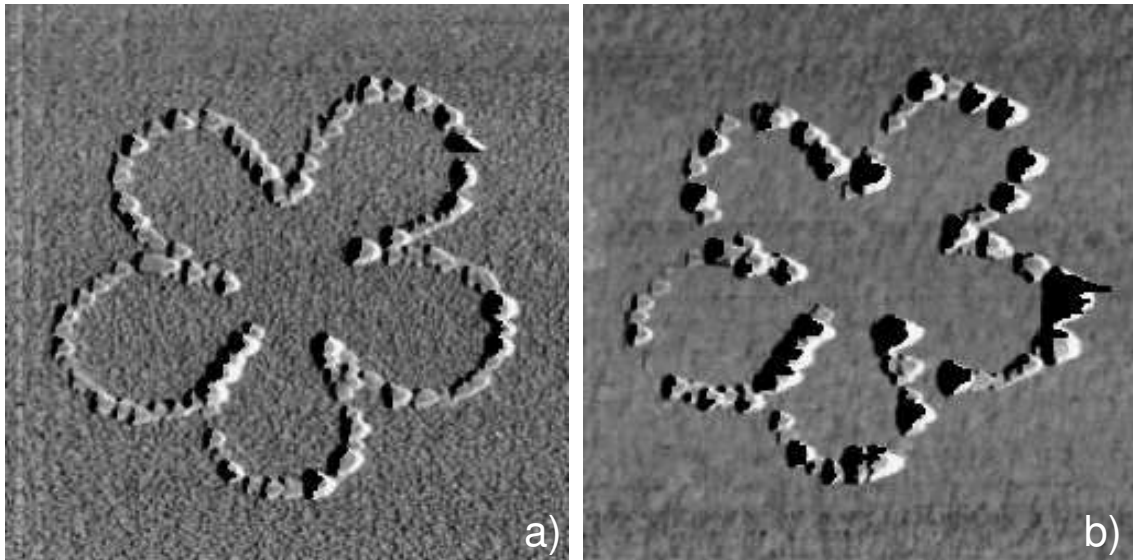


Abb. 3.22: *In situ LFM-Aufnahme einer AFM-spitzeninduziert elektrochemisch aus einer CuSO_4 -Lösung abgeschiedenen Kupferstruktur („Blume“) auf einem Goldsubstrat, (a) kurz nach der Strukturierung, (b) nach 5-stündigem Verbleib im Elektrolyten. Während der Wartezeit wurde das elektrochemische Potential der Goldelektrode auf $-20\text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ konstant gehalten. Man erkennt in (b) immer noch die Kontur der Struktur, jedoch ist die Abbildung der einzelnen Kupferinseln artefaktiert, was durch Abscheidung von Kupfer auf der AFM-Spitze erklärt (vgl. Kap. 3.3.2.3) werden kann. Scanfeld: $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$. Mittlere Linienbreite der Kupferstruktur in (a): 55 nm .*

zu Zeit bidestilliertes Wasser in die Zelle nachgefüllt. Abb. 3.22 (b) zeigt die LFM-Aufnahme derselben Probenstelle mit der Kupferinselstruktur 5 Stunden nach der Abscheidung.

Durch Vergleich von Abb. 3.22 (a) und (b) (Scanbereich: jeweils $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) lässt sich feststellen, dass die Gesamtstruktur der „Blume“ selbst nach 5 Stunden noch deutlich zu erkennen ist, sich jedoch einige Kupferinseln aufgelöst haben. Weiterhin erscheinen einige Kupferinseln in Abb. 3.22 (b) in ihren lateralen Abmessungen vergrößert. Über die Höhe der abgeschiedenen Struktur lässt sich keine Aussage machen, da nur die LFM-Aufnahmen ausgewertet werden konnten, die über den Effekt der Kantenverstärkung zwar die lateralen Abmessungen wiedergeben, aber keine Höheninformation enthalten. Außerdem ist die Inselstruktur des Goldsubstrats in der nach 5 Stunden im Elektrolyten erstellten Aufnahme weniger ausgeprägt als in Abb. 3.22 (a). Dies deutet darauf hin, dass das Größerwerden einiger Kupferinseln in ihren lateralen Abmessungen aus einem Abbildungsartefakt herrührt, der durch eine unkontrollierte Abscheidung von Kupfer auf der AFM-Spitze (vgl. Kap. 3.3.2.3) und somit einer Vergrößerung ihres Apexradius beruht. Eine mögliche Ursache für die Auflösung einzelner Kupferinseln liegt in den Schwankungen der Zusammensetzung des Elektrolyten durch die teilweise Verdunstung des Lösungsmittels und somit Änderungen im Nernst-Potential der Kupferoxidation und -reduktion begründet.

Abhilfe könnte die Verwendung einer hermetisch abgeschlossenen elektrochemischen Zelle bringen, bei der die Verdunstung des Elektrolyten begrenzt ist und somit die Konzentration des Elektrolyten besser kontrolliert werden kann. Es konnte aber

zumindest gezeigt werden, dass eine Aufbewahrung von elektrochemisch abgeschiedenen Strukturen im Elektrolyten bis zu 5 Stunden prinzipiell möglich ist.

Um das Verhalten elektrochemisch abgeschiedener Nanostrukturen nach deren Entfernen aus dem Elektrolyten und nach Lagerung unter Umgebungsbedingungen zu untersuchen, wurde ein Experiment durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abb. 3.23 dargestellt sind: Zunächst wurde eine Kupferinselstruktur in Form eines Quadrats mit einer quadratischen Aussparung in der Mitte durch AFM-spitzeninduziertes elektrochemisches Abscheiden auf einem Goldsubstrat erzeugt. Die Spitzenaktivierung erfolgte durch 45faches Abfahren einer Kontur in Form einer quadratischen Spirale mit maximaler Kantenlänge von 6 μm . Die Aussparung hatte eine Kantenlänge von 2 μm , die AFM-Spitzen-Geschwindigkeit betrug etwa 50 $\mu\text{m/s}$ bei einer Auflagekraft von ca. 10 nN (Cantilever: CSC12/TiO-Au, #F). Abgeschieden wurde aus einem Kupfer(II)-Ionen-haltigen Elektrolyten (Elektrolyt B, vgl. Tabelle 3.2) durch Anlegen eines Abscheidopotentials von -70 mV vs. Cu/Cu²⁺ (Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.3) auf einem Goldinselfilm. Danach wurde ein Haltepotential von -20 mV vs. Cu/Cu²⁺ an die Goldelektrode angelegt.

Nach dem Abscheidvorgang wurde die AFM-Spitze aus der elektrochemischen Zelle genommen und der Elektrolyt durch Abgießen schnellstmöglich entfernt. Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode blieben bei angelegtem Haltepotential angeschlossen, um so lange wie möglich definierte elektrochemische Bedingungen aufrecht zu erhalten. Anschließend wurde das Goldsubstrat samt Kupferstruktur mit bidestilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Abb. 3.23 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der auf diesem Wege hergestellten Kupferstrukturen. Die Aufnahmen (a)-(c) wurden wenige Tage nach der Abscheidung aufgenommen. Abb. 3.23 (a) zeigt die Aufnahme eines 32 μm x 32 μm Bereichs der Probe. Ungefähr in der Bildmitte ist ein Quadrat mit einer quadratischen Aussparung in der Form, wie sie zuvor während der elektrochemischen Abscheidung mit der AFM-Spitze abgetastet wurde, zu erkennen (weiße Inseln). Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei den „weißen Inseln“ um inselförmige Kupferabscheidungen – bzw. durch den Kontakt mit Luftsauerstoff um oxidierte Kupferabscheidungen – handelt. Zusätzlich sind weitere punktförmige weiße Bereiche und einige dunklere unregelmäßig geformte Stellen erkennbar. Aufgrund des ähnlichen Aussehens in der Abbildung, wie die „weißen Inseln“, ist zu vermuten, dass es sich bei den punktförmigen weißen Bereichen ebenfalls um Kupfer(oxid) – in diesem Fall um unkontrolliert abgeschiedene Kupferinseln – handelt. Dies konnte durch eine EDX-Analyse (*energy dispersive x-ray analysis*) bestätigt werden. Eine EDX-Analyse der dunkleren unregelmäßig geformten Stellen ließ aber keine eindeutige Aussage über deren Bestandteile zu. Neben Spuren des Substrats (Gold), des Glasträgers (Silizium) sowie Sauerstoff konnten keine Elemente eindeutig identifiziert werden.

Die Abb. 3.23 (b) und (c) zeigen Aufnahmen derselben Struktur bei kleineren Scanbereichen. Deutlich zu erkennen sind inselförmige Abscheidungen unterschiedlicher Größe.

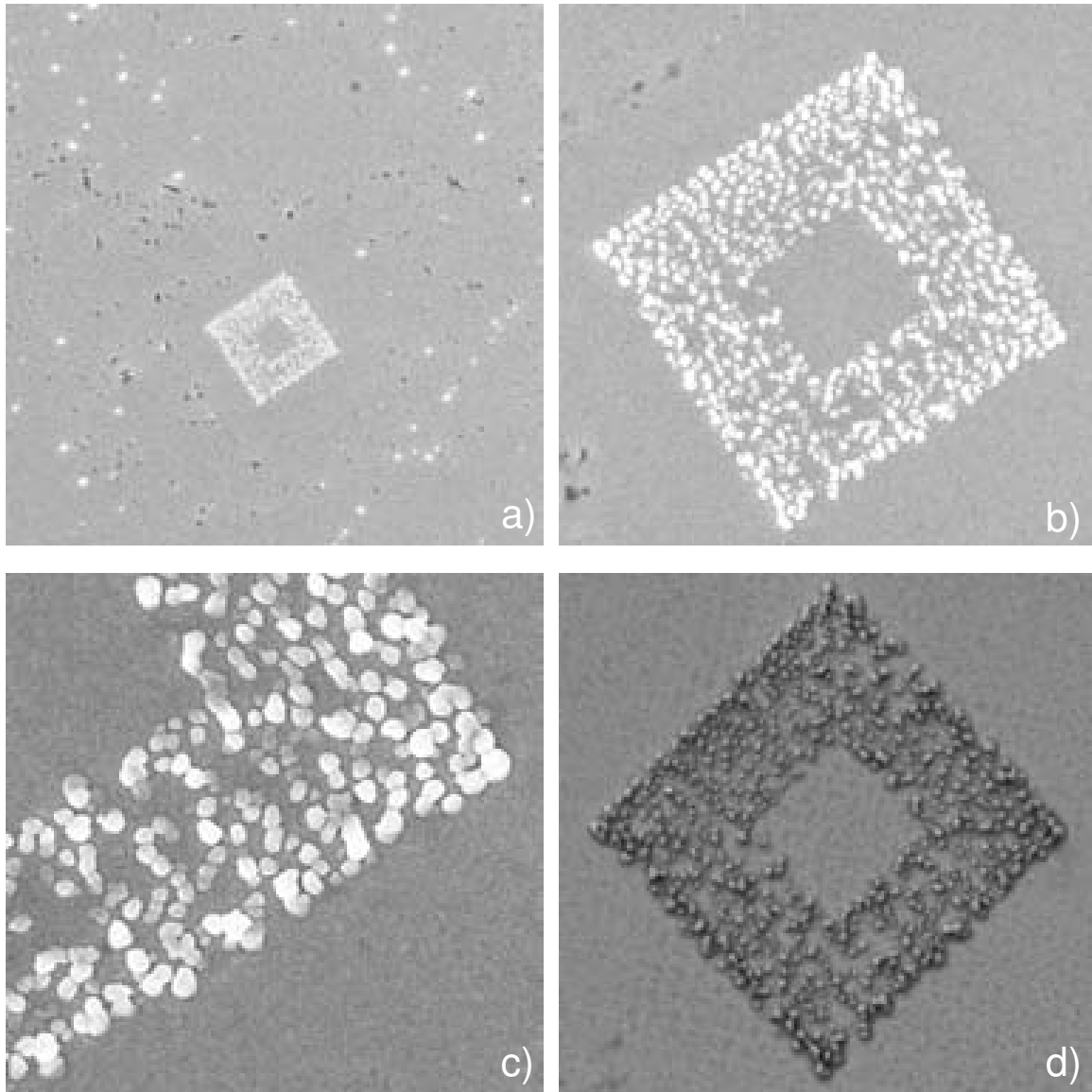


Abb. 3.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Demonstration der *ex situ* Stabilität von AFM-spitzeninduziert elektrochemisch abgeschiedenen Kupferstrukturen auf einem Goldsubstrat. Abb. (a)-(c) wurden jeweils wenige Tage nach der Herstellung aufgenommen, (d) ca. 1½ Jahre danach. Scanfeld: (a) 32 μm x 32 μm , (b) 9 μm x 9 μm , (c) 4 μm x 4 μm , (d) 9 μm x 9 μm . Der unterschiedliche Bildkontrast in den Abbildungen zwischen (a)-(c) und (d) ist auf verschiedene Abbildungsparameter des Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen.

Der abgeschiedenen Kupferinselfilm wurde dabei nicht geschlossen, d. h. nicht komplett mit Kupferinseln bedeckt, da die strukturierte Fläche sehr groß gewählt wurde, um sie nach dem Export leichter auf der Probenoberfläche aufzufinden. Die Metallinseldichte entsprach in diesem Experiment 21,4 Inseln/ μm^2 . Die Herstellung flächiger Metallinselfilme ist aber lediglich von der Wahl der verwendeten Abscheideparameter abhängig und stellt kein prinzipielles Problem dar (siehe z. B. die flächig abgeschiedene Nickelstruktur in Abb. 3.27 (a)). Dabei sind insbesondere die Anzahl der Wiederholungen, mit der die AFM-Spitze in der vorgesehenen Form die Oberfläche abtastet und die Geschwindigkeit, mit der die AFM-Spitze über die Oberfläche bewegt

wird, von Bedeutung, um genügend Nukleationskeime zu erzeugen, sodass die sich daraus entwickelnden Metallinseln die abzuscheidende Fläche ausreichend bedecken können.

In Abb. 3.23 (d) ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme derselben Probenstelle von Abb. 3.23 (b), bei gleichem Scanbereich ($9\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$) dargestellt; aufgenommen ca. 1½ Jahre nach der elektrochemischen Abscheidung der Kupferstruktur. Der unterschiedliche Bildkontrast in den Abbildungen zwischen (a)-(c) und (d) ist auf verschiedene Abbildungsparameter des Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen. Man erkennt keinerlei Veränderungen zwischen den Abbildungen (b) und (d), obwohl die Probe 1½ Jahre unter Umgebungsbedingungen, d. h. bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit, gelagert wurde. Die elektrochemisch hergestellte Kupfernanostruktur erweist sich nach der Herausnahme aus dem Elektrolyten als äußerst stabil gegenüber längerer Lagerung.

Abgesehen von der in Abb. 3.23 dargestellten Kupferstruktur, befanden sich auf dem Goldsubstrat zwei weitere Kupferabscheidungen in Form eines Quadrats mit quadratischer Aussparung in der Mitte (hier nicht abgebildet). Dies lässt sich damit erklären, dass bei dem verwendeten Cantilever-Chip jeweils gleichzeitig drei Cantilever (hier Nummer #D, #E und #F) parallel angeordnet sind und parallel das Substrat abtasten, aber die Auslenkung per Laserstrahldetektion von nur einem der drei Cantilever gemessen wird. Im oben geschilderten Experiment war dies Cantilever #F, derjenige der drei Cantilever mit geringster Länge. Dies bedeutet, dass bei der Verwendung des Cantilevers #F die beiden längeren Cantilever #D und #E, parallel zu #F, das Substrat abtasten und bei ausreichend großen individuellen Auflagekräften ebenfalls Kupferabscheidung induzieren können. Dies eröffnet die Möglichkeit, zeitgleich mehrere metallische Nanostrukturen mit gleichen Formen abzuscheiden (was in ähnlichem Zusammenhang als „Multiarray“-Schreiben oder „Millipede“-Prinzip bezeichnet wird [158]).

3.6 Abscheidung weiterer Metalle

3.6.1 Einleitung

Um die Übertragbarkeit der spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung auf andere Materialsysteme zu überprüfen, wurden ebenfalls Untersuchungen zur Silberabscheidung auf Gold bzw. zur Nickelabscheidung auf Gold durchgeführt. Insbesondere für Nickel ist bekannt, dass das Metall in elektrochemischer Umgebung dazu neigt eine kompakte Passivierungsschicht auszubilden.

3.6.2 Abscheidung von Silber

3.6.2.1 Elektrolyt zur elektrochemischen Silberabscheidung

Der für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Silber auf Goldoberflächen verwendete Elektrolyt bestand aus einer wässrigen Lösung von Silbernitrat (AgNO_3 , p.a., Merck, Darmstadt) und Salpetersäure (HNO_3 , suprapure, Merck, Darmstadt) mit den in Tabelle 3.4 angegebenen Konzentrationen. Als Lösungsmittel wurde zweifach destilliertes Wasser verwendet.

Chemischer Name	Summenformel	Konzentration
Salpetersäure	HNO ₃	40 mM
Silbernitrat	AgNO ₃	0,82 mM

Tabelle 3.4: Übersicht über die Zusammensetzung des für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Silber auf Goldoberflächen verwendeten Elektrolyten in wässriger Lösung.

3.6.2.2 Elektroden zur elektrochemischen Silberabscheidung

Als Referenz- und Gegenelektrode wurden jeweils Silberdrähte (Durchmesser: 0,25 mm; 99,9985 %, Alfa Aesar, Karlsruhe), als Arbeitselektrode wurden (polykristalline) Goldinsselfilme auf Glasträgern, wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, verwendet

Elektrode	Abkürzung	Material	
Referenzelektrode	RE	Silber	Draht, Ø 0,25 mm
Gegenelektrode	GE	Silber	Draht, Ø 0,25 mm
Elektrochemische Potentialangaben: vs. Ag/Ag ⁺			
Arbeitselektrode	AE	Goldinsselfilm (polykristallin)	vgl. Substrat- Präparation (Kap. 3.3.3)

Tabelle 3.5: Übersicht über das Elektrodensystem, das bei den Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von Silber auf Goldoberflächen verwendet wurde.

3.6.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Silber auf Goldsubstraten

Das System der Abscheidung von Silber auf einem Goldsubstrat ist ein typisches Beispiel für ein System mit starker Metall-Substrat-Wechselwirkung bei einer vernachlässigbar kleinen Gitterfehlpassung ($d_{0,Ag} = 0,2989$ nm, $d_{0,Au} = 0,2884$ nm) [79]. Schon im Unterpotentialbereich findet Abscheidung von (Sub-)Monolagen statt, deren Rekonstruktion von den anwesenden Anionen abhängig ist [159, 160].

Für den Überpotentialbereich wurde die Reaktionsgleichung für die Silberabscheidung aus dem hier verwendeten silberionenhaltigen Elektrolyten (Tabelle 3.4) bereits in Kap. 3.2.1.4 diskutiert. Sie lautet:



Ein typisches zyklisches Voltammogramm zur Charakterisierung der reversiblen Silberabscheidung/-auflösung auf einer Gold-Arbeitselektrode wurde im Zusammenhang

mit den Deckschichtdiagrammen auf Gold anhand Abb. 3.12 (Kap. 3.2.4.2) ausführlich erläutert. Der Bereich der Silberionen-Reduktion beginnt schon bei einem leicht positiven Elektrodenpotential von ca. +1 mV vs. Ag/Ag⁺. Dieser Wert wird bei den im Folgenden dargestellten Strukturierungsexperimenten als Abscheidpotential verwendet. Für negativere Potentiale findet vermehrt Silberinselwachstum statt. Im Silber-Auflösebereich erreicht das System bei etwa +80 mV vs. Ag/Ag⁺ seine maximale Auflösestromdichte.

3.6.2.4 Spitzeninduzierte Abscheidung von Silber

Im Folgenden soll die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung von Silberstrukturen auf einer Goldoberfläche untersucht werden.



Abb. 3.24: *In situ AFM-Aufnahme einer spitzeninduziert elektrochemisch aus einer AgNO₃-Lösung abgeschiedenen Silberstruktur („9“) auf einem Goldinselfilm. Die Abscheidung erfolgte durch 50faches Abfahren der Form bei einem Abscheidpotential von +1 mV vs. Ag/Ag⁺. Während der AFM-Aufnahme wurde ein Haltepotential von +8 mV vs. Ag/Ag⁺ angelegt. Die typische Linienbreite der Silberstruktur beträgt weniger als 10 nm, ihre typische Höhe 11 nm. Scanfeld: 3,2 µm x 3,2 µm.*

In Abb. 3.24 ist die AFM-Aufnahme eines 3,2 µm x 3,2 µm großen Bereiches einer Goldoberfläche, auf der spitzeninduziert eine Silberstruktur in Form der Zahl „9“ elektrochemisch aus einem silberionenhaltigen Elektrolyten (Konzentration: vgl. Tabelle 3.2) abgeschieden wurde. Die Silberstruktur wurde durch 50faches Abfahren der Kontur der Form „9“ mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops bei einer Auflagekraft von ca. 10 nN und einer Geschwindigkeit der Spitze relativ zur Probenoberfläche von 14 µm/s erzeugt (Cantilever CSC12/TiO-Au, #F). Dabei wurde ein Abscheidpotential von +1 mV vs. Ag/Ag⁺ (Elektrodensystem: siehe Tabelle 3.5) an die Goldelektrode angelegt. Danach und während der AFM-Aufnahme lag ein Haltepotential von +8 mV vs. Ag/Ag⁺ an der Goldelektrode an.

In der Abbildung ist eine Struktur aus einer Aneinanderreihung von einzelnen Inseln erkennbar. Die gemessene Breite in Abb. 3.24 beträgt etwa 32 nm. Berücksichtigt man

eine Spitze-Proben-Faltung mit einem durch Abscheidung von Silber auf der Cantileverspitze vergrößerten Spitzenradius (vgl. Kap. 3.3.2.3), so ergibt sich eine typische Breite von weniger als 10 nm [130]. Die typische Höhe der Struktur beträgt etwa 11 nm. Die kleinen Silberinseln heben sich nur wenig von der Rauigkeit des Goldinselfilmes, der als Arbeitselektrode diente, ab.

Das Experiment demonstriert, dass der spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidemechanismus auch auf das System der Abscheidung von Silber auf Gold übertragbar ist. Dabei sind ähnliche experimentelle Parameter (Auflagekraft, Wiederholungsrate, etc.) wie im Falle der spitzeninduzierten Kupferabscheidung (Kap. 3.4) verwendet worden. Lediglich die notwendigen Abscheide- und Haltepotential sind anzupassen. Auch die Ergebnisse dieses Experiments lassen sich im Rahmen eines Strukturierungsmodells, bei dem eine die Oberfläche passivierende Schicht durch die Spitze entfernt oder reduziert wird, und dadurch eine lokale Abscheidung bei kleineren Überpotentialen als zum flächigen Inselwachstum notwendig ist, ermöglicht. Als Passivierungsschicht kommen hier ebenfalls auf der Goldoberfläche adsorbierte Anionen (hier Nitrat-Anionen) in Betracht (vgl. Kap. 3.4.4).

3.6.3 Abscheidung von Nickel

3.6.3.1 Einleitung

Die elektrochemische Abscheidung von Nickelfilmen ist ein vielfach untersuchter und technisch zur Oberflächenveredelung weit verbreiteter Prozess. Die Nukleation und Elektrokristallisation von Nickel in elektrochemischer Umgebung (d. h. innerhalb eines Elektrolyten) wird dabei durch Koadsorbate auf den Nickelabscheidungen, die die Nickeloberflächen passivieren (vgl. Kap. 3.6.3.4) bestimmt. Somit sollte die elektrochemische Nickelabscheidung ein Modellsystem für den vorgestellten AFM-spitzeninduzierten Strukturierungsmechanismus sein.

3.6.3.2 Elektrolyt zur elektrochemischen Nickelabscheidung

Der für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Nickel auf Goldoberflächen verwendete Elektrolyt bestand aus einer wässrigen Lösung von Nickelsulfat (NiSO_4 , p.a., Merck, Darmstadt), Nickelchlorid (NiCl_2 , p.a., Merck, Darmstadt) und Borsäure (H_3BO_3 , suprapure, Merck, Darmstadt) in den in Tabelle 3.6 angegebenen Konzentrationen. Als Lösungsmittel wurde zweifach destilliertes Wasser verwendet.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten folgt den in der Literatur [161] als „Watts“-Elektrolyt bezeichneten Angaben. Der Zusatz von Borsäure dient als pH-Wert-Puffer insbesondere im Bereich nahe der Substratoberfläche und soll Ausfällungen von Nickelhydroxid verhindern [162].

Chemischer Name	Summenformel	Konzentration
Nickelsulfat	NiSO ₄	85 mM
Nickelchlorid	NiCl ₂	15 mM
Borsäure	H ₃ BO ₃	58 mM

Tabelle 3.6: Übersicht über die Zusammensetzung des für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Nickel auf Goldoberflächen verwendeten Elektrolyten in wässriger Lösung.

3.6.3.3 Elektroden zur elektrochemischen Nickelabscheidung

Als Referenzelektrode wurde ein Nickeldraht (Durchmesser: 0,3 mm, 99,9 %), als Gegenelektrode ein Platindraht (Durchmesser: 0,5 mm (99,99 %, Alfa Aesar, Karlsruhe)) verwendet. Als Arbeitselektrode wurden (polykristalline) Goldinselfilme auf Glasträgern verwendet, wie in Kap. 3.3.3 beschrieben.

Elektrode	Abkürzung	Material	
Referenzelektrode	RE	Nickel	Draht, Ø 0,5 mm
Gegenelektrode	GE	Platin	Draht, Ø 0,3 mm
Elektrochemische Potentialangaben: vs. Ni/Ni ²⁺			
Arbeitselektrode	AE	Goldinselfilm (polykristallin)	vgl. Substrat- Präparation (Kap. 3.3.3)

Tabelle 3.7: Übersicht über das Elektrodensystem, das bei den Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von Nickel auf Goldoberflächen verwendet wurde.

3.6.3.4 Eigenschaften der elektrochemischen Abscheidung von Nickel

Die elektrochemische Abscheidung von Nickel unterscheidet sich deutlich von den Abscheideprozessen der chemisch edleren Elemente Kupfer und Silber. Sie ist geprägt durch die Ausbildung von Adsorbatschichten auf abgeschiedenem Nickel, die eine weitere Anlagerung *auf* dem bereits abgeschiedenen Nickel hemmen und zu einer, im Vergleich zu den Überspannungen bei Kupfer und Silber, großen Überspannung führen.

Die Bindungsenergie zwischen Nickelatomen untereinander ist im Vergleich zur Bindungsenergie der Nickel-Gold-Bindung deutlich erhöht [163]. Bei der Abscheidung von Nickel auf einer Goldoberfläche wäre somit nach der Nukleation von Nickel auf dem Gold ein Nickelinselwachstum gemäß einem Volmer-Weber-Wachstum zu erwarten, d. h. die weitere Anlagerung von Nickel sollte *auf* vorhandenen Nickelstrukturen stattfinden.

In situ-Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop in elektrochemischer Umgebung stellten allerdings lagenweises Wachstum von einzelnen Nickelbereichen fest [164, 165, 166]. Dies wird erklärt durch die Anwesenheit von Anionen bzw. koadsorbierten Spezies, welche sich speziell an dem bereits abgeschiedenen Nickel anlagern und die Kristallisation weiterer Nickelatomen *auf* der Nickelstruktur hemmen. Geht man davon aus, dass diese Adsorbate sich nicht auf der Goldoberfläche bilden und sich einzelne Nickelatome auf einer Gold-Terrasse aus energetischen Gründen nur schwer anlagern, so wird die Kristallisation an den Kanten der Nickelabscheidungen auf der Goldoberfläche bevorzugt [164]. Dies führt zu einem lagenweisen Wachstum, zumindest bis zur nächsten Stufe auf der Goldoberfläche.

Welche Anionen oder Koadsorbatel sich bevorzugt an Nickel anlagern, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So wird von Hydroxid-Ionen (OH^-) und Wasser, sowie von Ni^+ -Ionen und deren Komplexen [167, 168, 169] berichtet. Weiterhin wird die Rolle koadsorbierten Wasserstoffes [164, 170] diskutiert, von dem bekannt ist, dass er insbesondere an Nickel stark chemisorbiert [171]. Die Anionen möglicher Elektrolyte (Sulfat-, Nitrat-, Borat-, Chlorid-Anionen) scheinen einen nur geringen Einfluss auf das Abscheideverhalten von Nickel zu haben [164].

Aus diesem Adsorbat-beeinflussten bzw. -gehemmten Abscheideverhalten resultiert eine große Überspannung bei der Abscheidung von Nickel auf Goldoberflächen, die z. B. in zyklischen Voltammogrammen festgestellt werden kann und in Kap. 3.6.3.5 diskutiert wird.

Die anodische Auflösung eines zuvor abgeschiedenen Nickelfilms auf einem Goldsubstrat ist ebenfalls durch den Adsorbatfilm beeinflusst. So ist das Potential, welches zur Auflösung angelegt werden muss, deutlich zu positiveren Werten hin verschoben. Die Auflösung findet nicht lagenweise statt, sondern es bilden sich, sobald eine Auflösung an einer Stelle begonnen hat, an dieser Stelle Ätzgruben bis hinab zum Goldsubstrat [164]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass, sobald die die Auflösung hemmende Adsorbat-Passivierungsschicht entfernt oder lokal beschädigt ist, dort (unter der Annahme, dass eine schnelle Repassivierung ausgeschlossen werden kann) die Auflösungsrate erhöht ist.

3.6.3.5 Zyklisches Voltammogramm der Nickelabscheidung auf polykristallinem Gold

Vor den Strukturierungsexperimenten mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop wurden zyklische Voltammogramme der elektrochemischen Abscheidung von Nickel auf dem polykristallinen Goldsubstrat erstellt. Der typische Verlauf eines solchen zyklischen Voltammogramms in einem Watt'schen Elektrolyten (vgl. Tabelle 3.6) ist in Abb. 3.25 dargestellt. Die Messung erfolgte in der elektrochemischen Zelle, in derselben Anordnung, mit der später die Strukturierungsexperimente durchgeführt wurden, d. h. insbesondere mit einer Pseudo-Referenzelektrode aus Nickel (vgl. Tabelle 3.7). Die Verwendung einer Nickel-Elektrode als Referenzelektrode ist dahingehend problematisch, da die im vorherigen Abschnitt erwähnten Adsorbate sich auch auf der Referenzelektrode ausbilden können. Das gezeigte Zyklovoltammogramm genügt aber, um die hier relevanten Potentiale für die spitzeninduzierte Abscheidung, das Halten der Struktur und deren Löschen abzuschätzen.

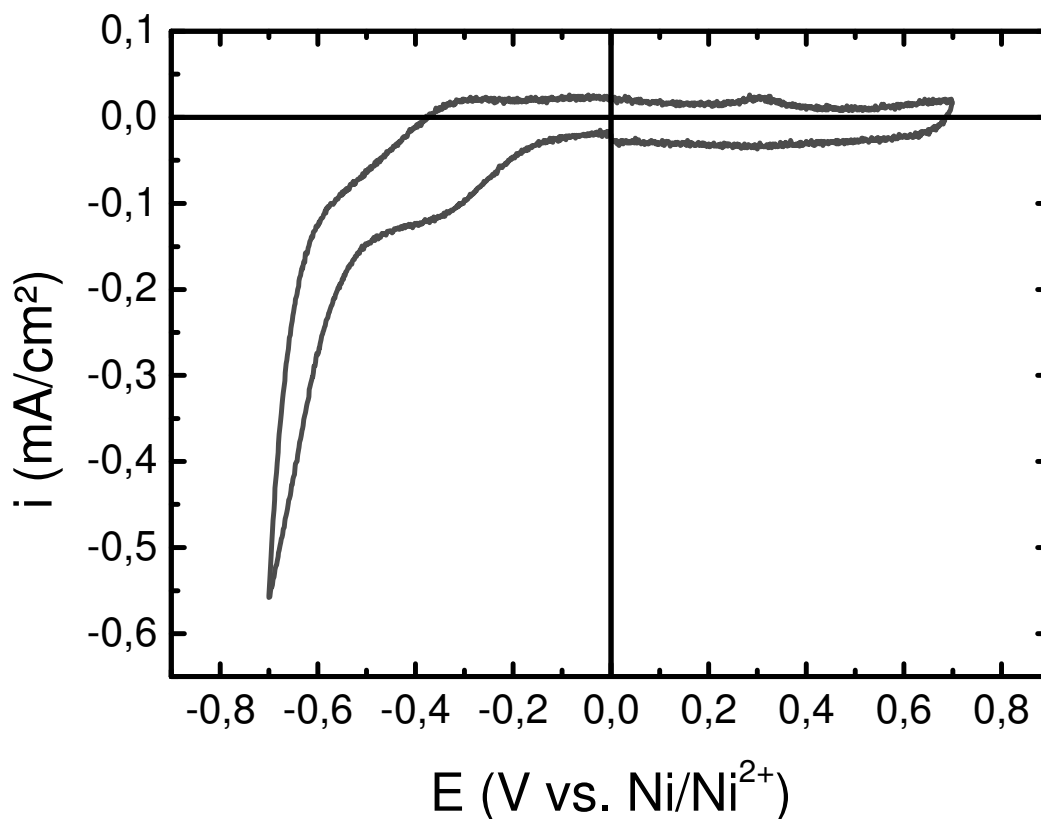


Abb. 3.25: Typischer Verlauf eines zyklischen Voltammogramms einer polykristallinen Goldelektrode in einem Elektrolyten mit 85 mM NiSO₄ + 15 mM NiCl₂ + 58 mM H₃BO₃ in wässriger Lösung in der hier verwendeten Anordnung. Im Diagramm ist i die Stromdichte, das elektrochemische Potential wird gegenüber einer Nickel-Pseudo-Referenzelektrode angegeben. (Gegenelektrode: Platin, Durchlaufrichtung im Uhrzeigersinn, $dE/dt = 50 \text{ mV/s}$)

Das zyklische Voltammogramm wurde von einem Potential der Goldarbeitslektrode von 0 V in negative Richtung bis zum unteren Umkehrpotential bei -0,7 V, darauf folgend in positiver Richtung bis zum oberen Umkehrpotential bei +0,7 V und anschließend in wiederum negativer Richtung bis zum Potential 0 V durchfahren.

Der kathodische Bereich ist durch eine große negative Stromdichte im Bereich des unteren Umkehrpotentials bei -0,7 V dominiert. In diesem Potentialbereich ist sowohl eine Gasentwicklung als auch die Abscheidung eines Nickel-Metallselfilms zu beobachten. Durch die große Überspannung bei der Abscheidung von Nickel auf Gold (siehe Kap. 3.6.3.4) findet eine konkurrierende Entwicklung von Wasserstoff (wie in insbesondere in wässrigen Lösungen zu erwarten ist (vgl. Kap. 3.2.4.2)) bei nur geringfügig negativeren Potentialen als dem Potential der Nickelabscheidung statt. In dem in Abb. 3.25 abgebildeten zyklischen Voltammogramm sind beide Stadien nicht zu unterscheiden.

Des Weiteren ist eine Schulter in der negativen Stromdichte bei Potentialen zwischen -0,2 V und -0,45 V reproduzierbar festzustellen. Durch in situ-Aufnahmen mit dem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop konnten aber keine Nickelabscheidungen auf

dem Goldsubstrat in diesem Potentialbereich festgestellt werden. Möglicherweise sind Bedeckungsreaktionen von Adsorbaten die Ursache für den Anstieg der Stromdichte.

Im Auflösebereich (Stromdichte $i > 0$) ist der Stromdichte-Potentialverlauf weniger ausgeprägt, als im Abscheidereich. Lediglich bei einem Potential von +0,2 V bis +0,4 V ist ein leicht ausgeprägtes Maximum zu erkennen. Mittels in situ AFM-Aufnahmen konnte die anodische Auflösung von zuvor abgeschiedenem Nickel in diesem Potentialbereich nachgewiesen werden. Der anodische Auflösebereich ist im Vergleich zur Abscheidung von Kupfer oder Silber auf Goldelektroden deutlich zu positiveren Werten verschoben, da die in Kap. 3.6.3.4 diskutierten Adsorbatschichten [164, 172] die Nickeloberfläche stabilisieren.

3.6.3.6 Spitzeninduzierte Abscheidung und selektives Auflösen von Nickel

Um die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung von Nickel zu demonstrieren, wurde eine Struktur bei einem Abscheidpotential von -0,65 V (Elektrolyt: vgl. Tabelle 3.6, Elektrodensystem: vgl. Tabelle 3.7, alle Potentialangaben entsprechend vs. Ni/Ni²⁺) 1500fach abgefahren (Auflagekraft ca. 10 nm, Cantilever: CSC12/TiO-Au #E). Anschließend wurde die Probenoberfläche bei einem Haltepotential von -0,2 V in situ mit dem AFM abgetastet. Das Ergebnis ist in Abb. 3.26 dargestellt. Die abgeschiedene Nickelstruktur weist eine Linienbreite zwischen 147 nm (rechte vertikale Linie) und 295 nm (schräge Linie, links oben) auf. Durch Anlegen eines Löschpotentials von +0,4 V konnten alle zuvor abgeschiedenen Nickelabscheidungen wieder aufgelöst werden.

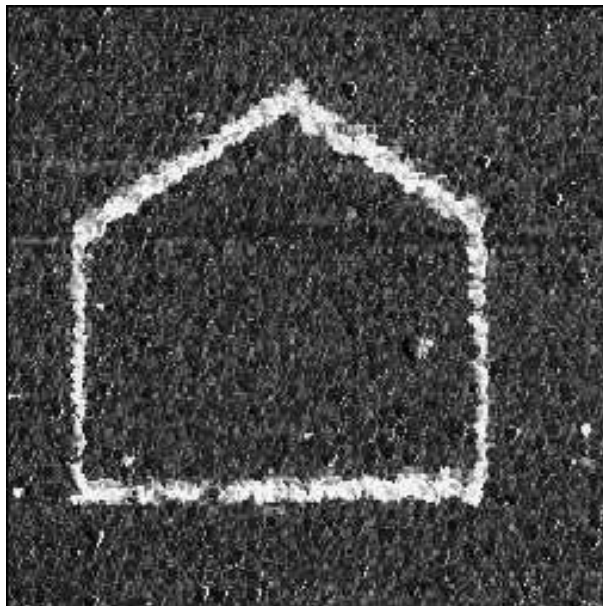


Abb. 3.26: In situ AFM-Aufnahme einer elektrochemisch abgeschiedenen Nickelstruktur auf einem polykristallinen Goldfilm (Elektrolyt: 85 mM NiSO₄ + 15 mM NiCl₂ + 58 mM H₃BO₃ (aq)). Die Struktur wurde durch 1500faches Abfahren der Kontur, bei einem Abscheidpotential von -0,65 V vs. Ni/Ni²⁺ abgeschieden. Haltepotential -0,2 V vs. Ni/Ni²⁺. Linienbreite der Nickelstruktur: zwischen 147 nm und 295 nm. Scanfeld 7 μm x 7 μm.

In Abb. 3.27 (a) ist das Ergebnis eines weiteren Experiments zur spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung dargestellt. Dafür wurde ein flächiger Bereich in Form eines Rechtecks durch Abfahren von 45 dicht nebeneinander liegenden, parallelen horizontalen Linien [173] abgetastet (Abscheidepotential $-0,6\text{ V}$, 250 Wiederholungen). Das verwendete elektrochemische System und der Cantilever entsprechen denjenigen im Experiment zuvor. Zur Aufnahme von Abb. 3.27 (a) wurde ein Potential von $-0,2\text{ V}$ angelegt.

Anschließend wurde ein Bereich in Form einer Kreisscheibe, durch Abfahren einer Kreisspirale, 1000fach abgetastet. Das Potential der Arbeitselektrode verblieb dabei auf $-0,2\text{ V}$. Danach wurde eine AFM-Aufnahme erstellt, die in Abb. 3.27 dargestellt ist. Man erkennt, dass im mit der Spitze abgefahrenen Bereich der zuvor abgeschiedenen Nickelstruktur (Rechteck), eine Fläche in Form eines Kreisringes wieder aufgelöst wurde. Bemerkenswert ist, dass während des Auflösens dasselbe Potential anlag, das auch während der AFM-Aufnahmen angelegt wurde und bei der eigentlich die Nickelstruktur stabil sein sollte (Haltepotential).

Führt man entsprechende Experimente bei Kupfer durch, so ist dieser Effekt des selektiven Löschens durch die Spitze beim Haltepotential nicht zu beobachten. Legt man dort ein geringes „Auflösepotential“ an, so findet in der Regel ein Auflösen der gesamten zuvor abgeschiedenen Struktur statt und nicht nur im mit der Spitze abgefahrenen Bereich.

Erklärt werden kann dieses besondere Verhalten von Nickeloberflächen, wenn man berücksichtigt, dass diese in dem hier verwendeten Elektrolyten, mit einer Passivierungsschicht bedeckt sind. Diese Passivierungsschicht aus Anionen oder Koadsorbaten wurde in Kap. 3.6.3.4 und in Zusammenhang mit Untersuchungen zur zyklischen Voltammetrie bereits ausführlich diskutiert. Damit lässt sich einerseits der großen Potentialbereich zwischen kathodischer Abscheidung und anodischer Auflösung im Zyklovoltammogramm erklären, andererseits schützt die Passivierungsschicht die Nickeloberflächen und verhindert deren elektrochemische Auflösung bei dem hier angelegten Potential von $-0,2\text{ V}$. Durch einfaches Abtasten mit dem AFM (bei den hier verwendeten Auflagekräften), kann diese Passivierungsschicht vermutlich nicht entfernt oder hinreichend geschwächt werden. Die Experimente deuten aber darauf hin, dass durch wiederholtes Abfahren (hier 250fach) ein Auflösungsprozess beginnt. Wie in Kap. 3.6.3.4 dargelegt, findet bei der anodischen Oxidation von Nickelfilmen in der Regel die Auflösung nicht lagenweise, sondern ähnlich einem „Lochfrass“-Mechanismus durch Bildung von Ätzgruben bis hinab zum Substrat statt [164]. Dies entspricht der Beobachtung aus Abb. 3.27 (b), bei der keine Nickelinseln im bei der Auflösung abgefahrenen Bereich mehr zu erkennen sind.

Es ist somit möglich, spitzeninduziert Nickelnanostrukturen elektrochemisch abzuscheiden und wieder selektiv aufzulösen. Die dabei zugrundeliegenden Mechanismen, können unter Einbeziehung einer die Nickeloberflächen passivierenden Schicht verstanden werden. Die Möglichkeit zur wahlfreien Abscheidung, bzw. Auflösung durch das hier vorgestellte Verfahren eröffnet neue Perspektiven zur elektrochemischen Nanostrukturierung.

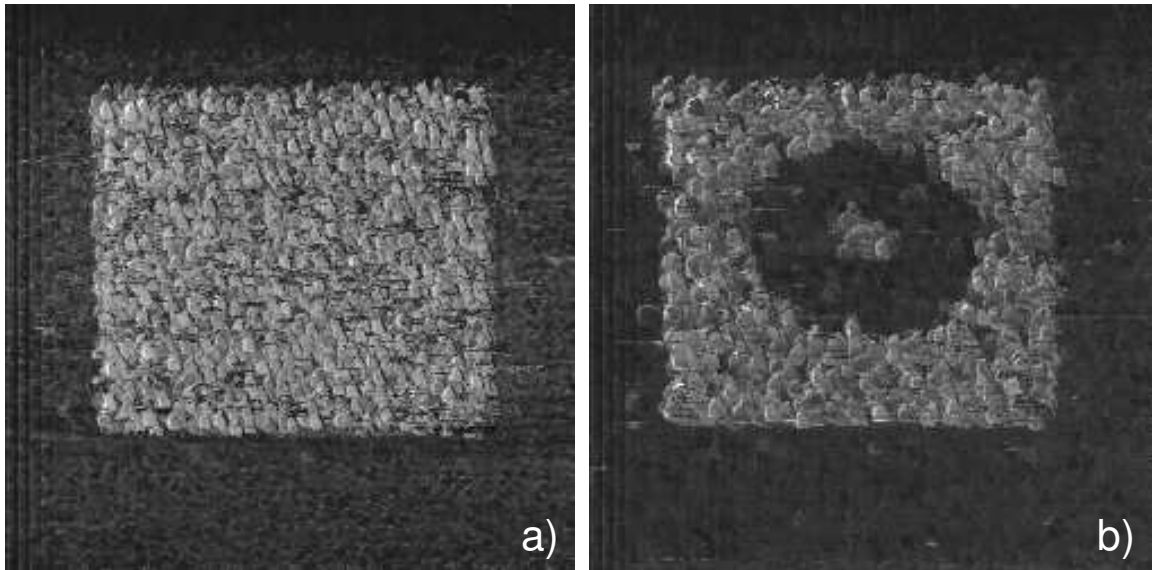


Abb. 3.27: *In situ* AFM-Aufnahmen zweier nacheinander, durch wiederholtes Abfahren mit der AFM-Spitze, erzeugter Nickelstrukturen (Substrat: Gold, Elektrolyt: $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})$). Zunächst wurde durch 250faches Abfahren bei einem Abscheidopotential von $-0,6 \text{ V vs. Ni/Ni}^{2+}$ eine flächige Nickelstruktur in Form eines Rechtecks abgeschieden (a). Danach wurde durch Abfahren einer kreisförmigen Spirale (1000 Wiederholungen) selektiv ein Ring aus der flächigen Struktur aufgelöst (b). Während des Auflörens und während der AFM-Aufnahmen wurde ein Potential von $-0,2 \text{ V vs. Ni/Ni}^{2+}$ an die Goldelektrode angelegt. Scanfeld jeweils $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$.

3.7 Zusammenfassung: elektrochemische Nanostrukturierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Metallinseln mit einem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop vorgestellt und der zugrunde liegende Mechanismus untersucht.

Das spitzeninduzierte elektrochemische Abscheiden von Metallinseln erfolgte bei geringen kathodischen Potentialen (Abscheidopotentiale), bei denen noch kein flächiges Metallinselwachstum stattfindet. Das jeweilige Abscheidopotential ist vom Materialsystem abhängig und muss individuell bestimmt werden. Als Substrat wurden Goldinselfilme untersucht. Abgeschieden wurden Kupfer-, Silber- und Nickel-Nanostrukturen, wobei trotz der unterschiedlichen Abscheideeigenschaften der Metalle keine prinzipiellen Unterschiede im spitzeninduzierten Abscheideprozess gefunden werden konnten.

Des Weiteren war eine Mindestauflagekraft der Spitze des Rasterkraftmikroskops von 10 nN notwendig um eine lokale Abscheidung durch die Spitze zu bewirken. Die Höhe und die lateralen Abmessungen der abgeschiedenen Metallinseln waren, nach Aufwendung der Mindestauflagekraft, neben dem Wert des Abscheidopotentials im Wesentlichen von der Abscheidedauer abhängig.

Die spitzeninduzierte Abscheidung erfolgt sehr selektiv und reproduzierbar. So beträgt die Dichte an nicht-spitzeninduziert abgeschiedenen Kupferinseln weniger als eine Insel

pro μm^2 . Zuvor abgeschiedene Metallstrukturen sind durch Anlegen eines anodischen Potentials (Auflösepotential) lösbar, wobei keine erkennbaren Defekte auf der Substratoberfläche verbleiben und erneute Abscheidungen vollkommen unabhängig von zuvor durchgeführten Experimenten verlaufen.

Die elektrochemisch direkt auf dem metallischen Substrat aufgewachsenen Metallinseln zeigen eine hohe Haftfähigkeit auf dem Untergrund. Verschiebungen oder Ablösungen durch den mechanischen Abtastprozess des Rasterkraftmikroskops konnten in der Regel nicht beobachtet werden.

Durch Anhalten der Spitzenbewegung und Anlegen eines Haltepotentials für eine gewisse Zeitdauer (in der Größenordnung von zehn Sekunden) findet eine „Selbstpassivierung“ zuvor abgeschiedener Metallinselstrukturen statt. Auf diese Weise lassen sich sequentiell unabhängige Strukturen mit definierten Eigenschaften wie Strukturhöhe und -breite aufeinanderfolgend erzeugen. Ebenso ist es möglich, mit mehreren Rasterkraftmikroskop-Spitzen nebeneinander gleichzeitig Metallstrukturen abzuscheiden, was die Eignung des vorgestellten Verfahrens für eine Parallelisierung des Prozesses demonstriert.

Alle diese Beobachtungen können in einem Modell erklärt werden, bei dem eine Passivierungsschicht die Oberfläche des Goldsubstrats bzw. der abgeschiedenen Strukturen bedeckt und bei dem zur Strukturierung verwendeten Abscheidepotential eine ungerichtete Metallinselabscheidung hemmt. Wird diese Passivierungsschicht durch die Spitze des Rasterkraftmikroskops entfernt oder reduziert, ist es möglich, dass nun spitzeninduziert Metall abgeschieden wird. Als mögliche Ursache für diese Passivierungsschicht wurden Adsorbatschichten aus Anionen (z. B. Sulfat, Nitrat) oder anderen Koadsorbaten, wie z. B. Wasser oder Hydronium-Ionen, diskutiert.

Im Falle der elektrochemisch abgeschiedenen Nickelstrukturen war es auch möglich, Teile davon selektiv spitzeninduziert aufzulösen. Das hier demonstrierte Verfahren ist somit nicht nur zur Abscheidung von metallischen Nanostrukturen, sondern auch zur gezielten Auflösung von Metall auf der Nanometerskala geeignet.

4 Elektrochemisch hergestellte atomare Punktkontakte

4.1 Einführung und Motivation

Die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente zeigt, dass deren Eigenschaften mit zunehmender Verkleinerung immer mehr von den Festkörpereigenschaften der verwendeten Materialien abweicht [174, 175]. Elektrische Kontakte, bestehend aus einzelnen Atomen oder Molekülen, rückten somit in den Fokus zahlreicher Untersuchungen [15, 16, 176-188]. Dabei sind insbesondere die Herstellung und Untersuchung metallischer Punktkontakte auf atomarer Skala von Interesse [15, 16, 179-188]. Ein solcher metallischer Kontakt ist der elementarste Bestandteil eines elektronischen Bauteils auf atomarer Skala. Er besteht aus nur wenigen Atomen (von typischerweise 1 bis 1000) und verbindet damit zwei makroskopische Elektroden leitend.

Die Abmessungen eines solchen Kontaktes liegen in der Größenordnung der Fermi-Wellenlänge der Elektronen in dem Metall, sodass eine quantenmechanische Betrachtung des elektronischen Transportes notwendig ist. Der Leitwert eines solchen Systems wird durch die Transmission von elektromagnetischen Wellen bestimmt und ist aufgrund der Quantisierung der Energieniveaus ebenfalls quantisiert. Die dabei auftretenden Energieskalen sind so groß (in der Größenordnung von ~ 1 eV [189]), dass die Quanteneffekte selbst bei Raumtemperatur beobachtbar sind. Für Freie-Elektronen-Metalle wird ein Leitwert von ganzzahligen Vielfachen des universellen Leitwertquantums $G_0 = 2e^2/h$ vorhergesagt [190, 191] und bei monovalenten Metallen bestätigt [182]. Bei der Untersuchung von einatomaren Kontakten von nicht monovalenten Metallen [183, 192] hat sich aber gezeigt, dass die Struktur der Valenzorbitale einen entscheidenden Einfluss auf den Leitwert des Kontaktes hat.

Die Erzeugung solcher metallischer Kontakte auf atomarer Skala stellt neue Herausforderungen an die experimentelle Technik. Bisher wurden dazu hauptsächlich zwei Ansätze verwendet: die mechanisch kontrollierte Deformation dünner, metallischer Verbindungen [179-183] und Methoden der elektrochemischen Abscheidung bzw. Auflösung [15, 16, 184-188].

Bei den mechanischen Verfahren werden z. B. mittels eines Rastertunnelmikroskops [179, 180] oder einer mechanisch kontrollierbaren Bruchkontaktanordnung [181-183] zwei makroskopische Elektroden in Kontakt gebracht und wieder voneinander entfernt. Unter Ausnutzung der plastischen Eigenschaften der untersuchten Metalle werden diese mechanisch deformiert und durch Auseinanderziehen in einem Kontaktbereich zunehmend verdünnt, bis sich eine Verbindung auf atomarer Skala einstellt. Beiden Techniken ist gemeinsam, dass ein komplizierter experimenteller Aufbau notwendig ist, um die mechanische Deformation mit hoher Genauigkeit durchführen zu können. Die mechanischen Deformationen und Verspannungen im Kontakt können, wie theoretische Untersuchungen zeigten [191, 193, 194], ihrerseits wiederum Einfluss auf den Transport durch die Nanostruktur haben.

Ein alternatives Verfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist die elektrochemische Abscheidung bzw. Auflösung von Metall zwischen zwei ortsfesten Elektroden [15, 16, 184-188]. Diese sind lediglich durch eine Lücke in der Größenordnung einiger 100 nm voneinander getrennt. Durch elektrochemisches Abscheiden bzw. Auflösen von Metall kann diese Lücke geschlossen bzw. wieder

geöffnet werden, wobei sich kurz nach Schließen bzw. kurz vor Öffnen der Verbindung ein atomarer Kontakt ausbilden kann. Durch die elektrochemische Erzeugung sind diese Nanostrukturen sehr wenig verspannt und arm an Defekte im Kontaktbereich. Sie sollten somit ideal zur Untersuchung der grundlegenden Transporteigenschaften solcher Kontakte geeignet sein.

Im Folgenden werden Untersuchungen an elektrochemisch abgeschiedenen Silberkontakten gezeigt. Bisher gelang es mit mechanischen Verfahren nicht, stabile Silberkontakte mit höheren Leitwerten herzustellen. Die elektrochemische Methode sollte allerdings in der Lage sein, stabile und verspannungsfreie Kontakte mit größeren Durchmessern herzustellen. Insbesondere die hohe Austauschstromdichte des Silbers an der elektrochemischen Phasengrenze sorgt für eine hohe Mobilität der Silberatome in der Kontaktregion und damit zu einer schnellen Neuordnung und einem raschen Ausheilen von Defekten im Nanodraht.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Quantenpunktkontakte stellen im Wesentlichen Widerstände auf molekularer oder atomarer Skala dar. Ein bisher ungelöstes Problem der molekularen oder atomaren Elektronik ist die Herstellung eines *aktiv kontrollierbaren elektronischen Bauelements* wie z. B. eines Transistors oder eines Relais auf atomarer Skala, welches durch eine dritte, unabhängige Steuerelektrode kontrolliert und geschaltet werden kann. Elektrochemisch erzeugte metallische Kontakte könnten als ein solches Bauelement dienen, da der atomare Kontakt direkt durch eine externe elektrochemische Elektrode kontrolliert wird.

4.2 Erzeugung und theoretische Beschreibung von Punktkontakten

4.2.1 Theoretische Modelle

4.2.1.1 Einleitung

Die Leitfähigkeit eines makroskopischen Körpers kann über das ohmsche Gesetz angegeben werden und ist, bei gegebener spezifischer Leitfähigkeit des Materials, proportional zu seiner Querschnittsfläche und umgekehrt-proportional zu seiner Länge. Betrachtet man dagegen die Leitfähigkeit eines Kontakts mit atomaren Dimensionen, so genügt die lokale Beschreibung durch das ohmsche Gesetz nicht mehr, sondern die Quantennatur des elektronischen Transportprozesses muss berücksichtigt werden. Ein solcher Kontakt hat einen endlichen Widerstand, obwohl innerhalb der Kontaktregion der elektronische Transport verlustfrei stattfindet. Mit Hilfe der makroskopischen Messgrößen Strom und Spannungsunterschied lässt sich der nunmehr nichtlokale Leitwert angeben. Im Folgenden werden verschiedene Modelle zur Berechnung der Leitfähigkeit bzw. des Leitwerts für unterschiedliche Regime des elektronischen Transports vorgestellt. Dazu ist es zunächst wichtig, die verschiedenen charakteristischen Längenskalen der Transportprozesse zu betrachten:

Eine wichtige Längenskala ist die mittlere freie elastische Weglänge l , die den mittleren Abstand zwischen zwei elastischen Stößen mit statischen Verunreinigungen angibt. Der Bereich $l \ll L$ wird *diffusiver* Bereich genannt: Die Elektronen bewegen sich auf einem zufälligen Weg durch eine Region der Länge L und stoßen nach einer Weglänge l elastisch mit einer Störstelle. Gilt dagegen $l > L$, so bewegen sich die Elektronen

ballistisch, d. h. ohne zu stoßen durch den Bereich. Dabei wird jeweils angenommen, dass die Fermi-Wellenlänge λ_F der Elektronen im Material viel kleiner als die Abmessungen der Probe ist. Bei atomaren Kontakten mit Kontaktdurchmessern W von typischerweise wenigen Nanometern ist dies nicht mehr der Fall. Die Fermi-Wellenlänge und die Kontaktdurchmesser liegen in der gleichen Größenordnung. Der elektronische Transport kann nur noch unter Berücksichtigung der Quantenmechanik berechnet werden.

Die folgende Einführung in die theoretische Beschreibung der Transporteigenschaften von (normalleitenden) metallischen Punktkontakten folgt im Wesentlichen Agraït *et al.* [189], die einen umfassenden Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet geben.

4.2.1.2 Klassischer Fall: Maxwell-Leitfähigkeit

Klassisch betrachtet ist der elektrische Strom, der durch eine Probe fließt, an die eine Spannung angelegt wurde, abhängig von der spezifischen Leitfähigkeit des Materials σ und der Geometrie der Probe. An jedem Punkt der Probe ist die Stromdichte \mathbf{j} proportional zum lokalen elektrischen Feld \mathbf{E} und es gilt das ohmsche Gesetz in seiner mikroskopischen Form

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad . \quad (4.1)$$

Das elektrische Feld erfüllt dabei die Poisson-Gleichung unter den Randbedingungen, dass die zur Oberfläche des Leiters orthogonale Komponente der Stromdichte null ist. Unter Berücksichtigung des ohmschen Gesetzes lässt sich somit die Leitfähigkeit zweier metallischer Bereiche, die durch eine dünne nicht leitende Platte getrennt und nur durch eine kreisförmige Öffnung mit Radius R leitend verbunden sind, berechnen zu [189, 195]:

$$G_M = 2R\sigma \quad . \quad (4.2)$$

Diese Leitfähigkeit wird *Maxwell-Leitfähigkeit* genannt und hängt nur von der spezifischen Leitfähigkeit der Probe σ und – über deren Radius R – von der Kontaktfläche zwischen den beiden Zuleitungen ab.

4.2.1.3 Semiklassische Näherung für ballistische Kontakte: Sharvin-Leitfähigkeit

Sind die Abmessungen eines Kontaktbereichs zwischen zwei elektrischen Leitern kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen l in diesem Material, so finden keine Stöße im Kontaktbereich statt und die Elektronen bewegen sich ballistisch durch die Einschnürung. Die semiklassische Stromdichte lässt sich dann schreiben als:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{2e}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

wobei $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die semiklassische Verteilungsfunktion ist, die die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes \mathbf{k} an der Position \mathbf{r} wiedergibt und $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ der Gruppengeschwindigkeit der

Elektronen entspricht. Als Nettostromdichte ergibt sich für den Fall, dass eine Spannung V zwischen beide Zuleitungen des Kontaktes angelegt wird:

$$j = e \langle v_z \rangle N^{(3d)}(\epsilon_F) \frac{eV}{2} , \quad (4.4)$$

wobei $N^{(3d)}(\epsilon_F) = m^* k_F / \pi^2 \hbar^2$ die Zustandsdichte an der Fermi-Kante, mit dem Fermi-Wellenvektor k_F sowie der effektiven Elektronenmasse m^* und $\langle v_z \rangle = \hbar k_F / 2m^*$ die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in positive z -Richtung wiedergeben. Daraus folgt durch Integration über den Kontaktbereich die Leitfähigkeit

$$G_S = \frac{2e^2}{h} \left(\frac{k_F R}{2} \right)^2 . \quad (4.5)$$

h ist die Plancksche Konstante, k_F der Fermi-Wellenvektor und R der Kontaktradius. Das Ergebnis von Gleichung (4.5) wird allgemein als *Sharvin-Leitfähigkeit* [196] bezeichnet und wurde in Analogie zur Strömung eines verdünnten Gases durch ein kleines Loch entwickelt. Die Leitfähigkeit ist dabei proportional zur Kontaktfläche (ausgedrückt durch das Quadrat des Kontaktradius R).

4.2.1.4 Landauer-Büttiker-Formel

Betrachtet man eine Nanostruktur mit Abmessungen, die kleiner sind als die Fermi-Wellenlänge λ_F der Elektronen im Material, so genügt eine semiklassische Beschreibung nicht mehr und die quantenmechanische Natur des Transportprozesses muss berücksichtigt werden.

In einem einfachen Fall soll zunächst der in Abb. 4.1 (a) dargestellte eindimensionale elektronische Leiter mit einer Breite $W \leq \lambda_F$ untersucht werden. In dem Leiter soll die Streuung der Elektronen vernachlässigt werden. Der Leiter ist rechts und links mit Elektronenreservoirs verbunden, in denen die Elektronen hingegen effektiv streuen können, sodass die Reservoirs sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und es möglich ist ihre elektrochemischen Potentiale μ_L und μ_R anzugeben. Die beiden Potentiale unterscheiden sich – bei gleichem Kontaktmaterial – entsprechend der angelegten Spannung V um $eV = (\mu_L - \mu_R)$.

Im eindimensionalen Leiter können sich die Elektronen frei in x -Richtung bewegen, in y -Richtung sind sie dagegen in ihrer Bewegung durch einen Potentialtopf der Breite W eingeschränkt. Diese Einschränkung der transversalen Bewegung führt zu einer Quantisierung der transversalen Energie E_ν . Die Energieeigenwerte in Abhängigkeit des Wellenvektors in x -Richtung k lauten somit:

$$E(\nu, k) = E_\nu + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} , \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.6)$$

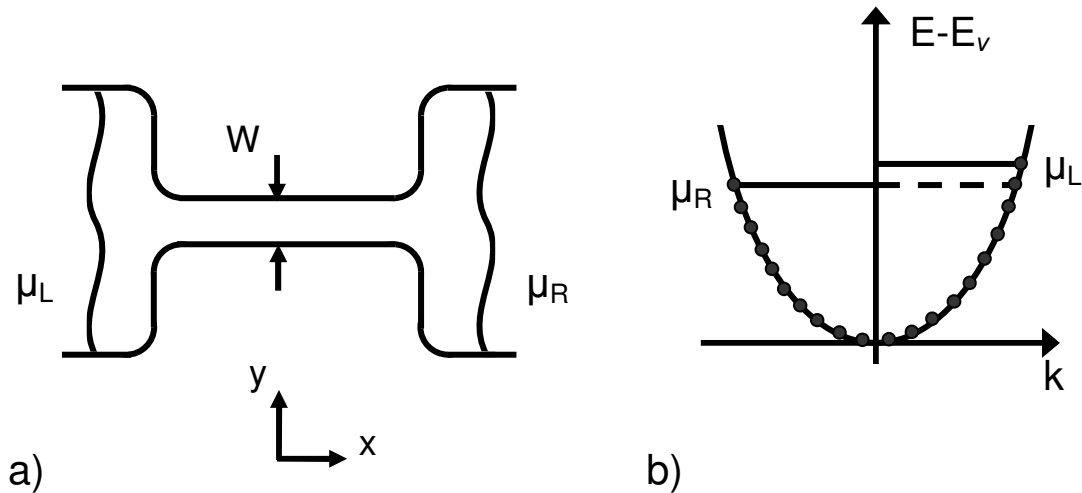


Abb. 4.1: Schematische Darstellung eines eindimensionalen Quantendrahtes in Kontakt mit zwei Elektronenreservoirien links und rechts (a). Im Draht können sich die Elektronen in x -Richtung frei bewegen, während sie in ihrer Bewegung in y -Richtung (Drahtbreite) eingeschränkt sind. Die Begrenzung in y -Richtung führt zu einer Quantisierung der transversalen Energie und zur Ausbildung von Teilbändern. In (b) ist die Besetzung der k -Werte eines dieser Teilbänder im Falle eines Potentialunterschieds ($\mu_L - \mu_R$) zwischen den Elektronenreservoirien skizziert.

Der Quantendraht kann als Wellenleiter für Elektronen verstanden werden, wobei die transversale Einschränkung verschiedene Moden, auch Teilbänder genannt, erzeugt. Die Anzahl N dieser Teilbänder wird durch die Anzahl der möglichen v mit $E_v < E_F$ angegeben, wobei E_F die Fermi-Energie wiedergibt. Die Energie des höchsten besetzten Teilbands wird als *Cut-Off-Energie* bezeichnet.

Im Folgenden soll nun der Beitrag des elektrischen Stromes, der von nur einem Teilband herrührt untersucht werden. In Abb. 4.1 (b) ist dazu die Besetzung der k -Werte eines Teilbands im Falle eines Potentialunterschieds von $(\mu_L - \mu_R) = eV$ zwischen beiden Elektronenreservoirien dargestellt. Die Elektronen sollen dabei den Leiter ohne Streuung passieren und auf der anderen Seite ohne Reflektion vom jeweiligen Reservoir aufgenommen werden. Der elektrische Strom berechnet sich in diesem Fall zu:

$$I = \frac{2e}{2\pi} \int_0^{\infty} f(E - \mu_L) (1 - f(E - \mu_R)) v(k) dk \quad . \quad (4.7)$$

Der Faktor 2 im Zähler des Vorfaktors in diesem Ausdruck stammt von der Spinartung, $f(\varepsilon)$ kennzeichnet jeweils die Fermi-Dirac-Verteilung. Für den Fall kleiner Temperaturen $k_B T \ll E_F$ reduziert sich Gl. (4.7) auf:

$$I = \frac{e}{\pi} \int_{k_L}^{k_R} v(k) dk \quad , \quad \text{wobei} \quad \frac{\hbar^2 k_{L/R}^2}{2m^*} := \mu_{L/R} - E_v \quad . \quad (4.8)$$

Mit $v = \hbar k / m^*$ und $dE = \frac{\hbar^2 k}{m^*} dk$ folgt daraus:

$$I = \frac{2e}{2\pi \hbar} \int_{\mu_R}^{\mu_L} dE = \frac{2e}{h} (\mu_L - \mu_R) = \frac{2e}{h} \cdot eV \quad (4.9)$$

bzw. mit $G = I/V$:

$$G = \frac{2e^2}{h} = G_0 \approx \frac{1}{12.9k\Omega} \quad (4.10)$$

Der Beitrag zum elektrischen Leitwert ist für jedes Teilband gleich $G_0 = 2e^2/h$. Für N besetzte Teilbänder ergibt sich für den Fall, dass keine Mischung von Moden vorkommt und keine Reflexionen von Elektronen an den Übergängen zwischen eindimensionalem Leiter und Reservoir auftreten, folgende Beziehung für den Leitwert:

$$G = \frac{2e^2}{h} N \quad (4.11)$$

Gleichung (4.11) ist ein Spezialfall der so genannten Landauer-Büttiker-Gleichung für die Vernachlässigung elastischer Streuung im Quantendraht. Berücksichtigt man eine elastische Streuung besteht die Möglichkeit, dass Elektronen von einem Teilband in ein anderes gestreut werden. So ergibt sich die *Landauer-Büttiker-Gleichung*

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n, \quad \text{mit } T_n = \sum_{m=1}^N |t_{nm}|^2 \quad (4.12)$$

wobei T_n die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein in Mode n einfallendes Elektron transmittiert wird. t_{nm} ist dementsprechend der Transmissionskoeffizient des Übergangs von Mode n in Mode m . Die Temperatur sei dabei wiederum $k_B T \ll E_F$. Für den Fall perfekter Transmission – also ohne Mischung der Moden – ist $T_n = 1$ und Gl.(4.12) reduziert sich auf Gl.(4.11).

4.2.1.5 Das Freie-Elektronen-Modell atomarer Kontakte

Das Freie-Elektronen-Modell hat sich als gute Näherung bei der Berechnung verschiedener Eigenschaften von Metallen erwiesen, insbesondere bei einfachen, monovalenten Metallen wie den Alkalimetallen, deren Fermi-Oberfläche annähernd kugelförmig ist [197]. In einem Freien-Elektronen-Modell für atomare Kontakte bewegen sich die Elektronen ungehindert durch ein einschnürendes Potential mit Abmessungen in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen, welches durch ausgedehnte Zuleitungen mit Festkörpereigenschaften kontaktiert wird. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird vernachlässigt, sodass die Elektronen als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Der Effekt der positiven Ionen wird lediglich als homogene Hintergrundladung berücksichtigt, die das einschnürende Potential vorgibt. Nachteil dieser Betrachtungsweise ist, dass die atomaren Eigenschaften des Metalls, insbesondere die Konfiguration der Elektronen die am Ladungstransport teilnehmen, nicht

berücksichtigt werden. Dies wiederum ist besonders bei Atomen mit mehreren Valenzelektronen von Bedeutung (vgl. Kap. 4.2.1.6).

Da theoretische Untersuchungen darauf hindeuten, dass Silber sich hinsichtlich seiner elektronischen Transporteigenschaften als Freies-Elektronen-Metall verhält [198-200] und in dieser Arbeit gezeigt wird, dass sich viele Effekte der Leitwertquantisierung im Rahmen eines Freien-Elektronen-Modells erklären lassen, wird im Folgenden ausführlich auf dieses Modell eingegangen.

a) Zylinderförmige Einschnürung

Als einfaches Modell sei ein dreidimensionales freies Elektronengas (die Elektronen bewegen sich frei und unabhängig voneinander) in Form eines gleichmäßigen Zylinders mit Radius R und Länge L betrachtet, das zwei „unendlich ausgedehnte“ Reservoirs mit Festkörpereigenschaften verbindet [201, 202, 189].

Die Wellenfunktion Ψ eines Elektrons muss der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

mit der Randbedingung $\Psi[r=R]=0$ genügen. In Zylinderkoordinaten und unter Berücksichtigung der Randbedingung ist die Schrödinger-Gleichung (4.13) separierbar und ihre Eigenzustände werden gegeben durch:

$$\Psi_{mn}(r, \phi, z) = J_m\left(\frac{\gamma_{mn}r}{R}\right) e^{im\phi} e^{ikz}, \quad (4.14)$$

wobei die z -Koordinate entlang der Zylinderachse gewählt wurde. m und n geben die Quantenzahlen wieder. γ_{mn} ist die n -te Nullstelle der Bessel-Funktion m -ter Ordnung J_m [203] mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ sowie $n = 1, 2, 3, \dots$ (vgl. Abb. 4.2 oben).

Die Energien der Eigenzustände ergeben sich dabei zu

$$E_{mn}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E_{mn}^c, \quad (4.15)$$

mit

$$E_{mn}^c = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\gamma_{mn}^2}{R^2}. \quad (4.16)$$

Durch Gleichung (4.15) lässt sich das Energiespektrum der durch eine zylinderförmige Einschnürung mit Radius R propagierenden Moden durch eine entsprechende Anzahl parabolischer eindimensionaler Subbänder beschreiben. Die Breite der Energieaufspaltung der Subbänder nimmt dabei mit abnehmendem Zylinderradius zu.

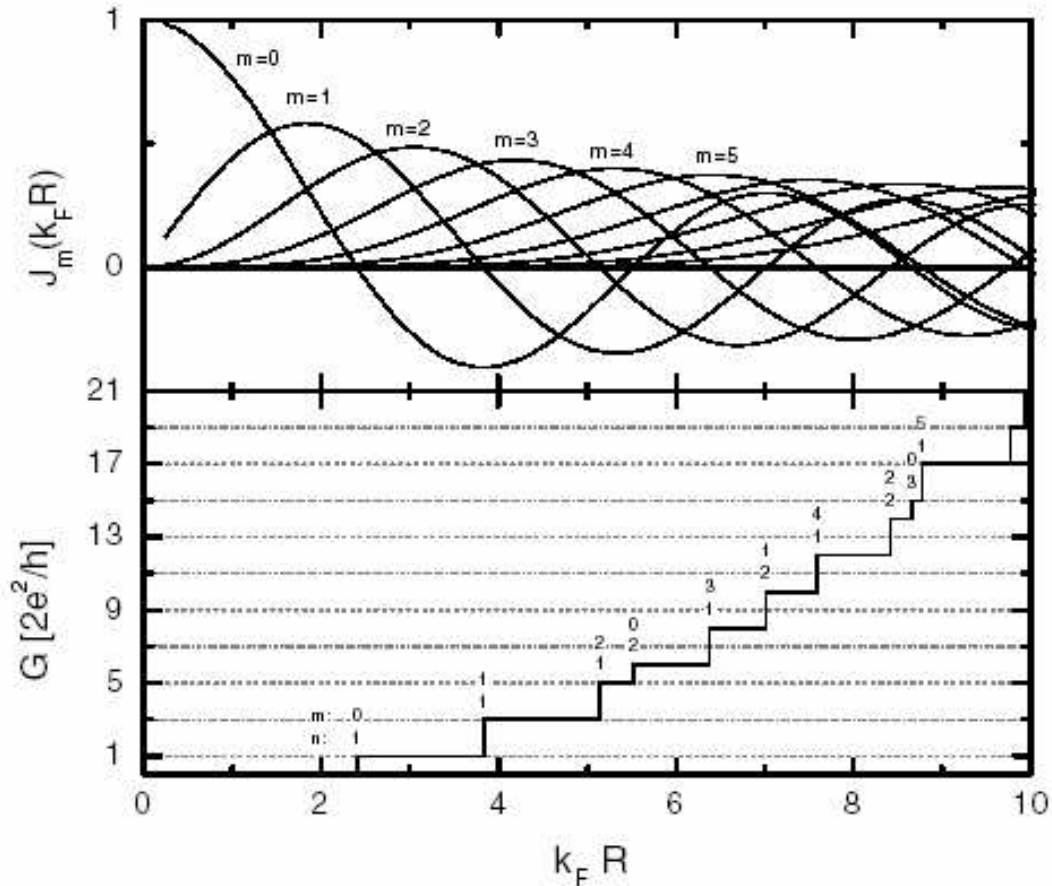


Abb. 4.2: Die Bessel-Funktionen $J_m(k_F R)$ mit $m = 0, 1, 2, \dots, 5$ (oben) und der Leitwert G in Einheiten von $G_0 = 2e^2/h$ (unten) einer zylinderförmigen Einschnürung, aufgetragen über dem Radius R der Einschnürung (multipliziert mit k_F). Die Nullstellen der Bessel-Funktion stimmen mit den Radien überein, bei denen Stufen im Leitwert auftreten. Für $m = 0$ ändert sich der Leitwert mit jeder neuen Nullstelle um $1 G_0$. Aufgrund der Entartung der Bessel-Funktion für m und $-m$ ($J_{-m}(r) = (-1)^m J_m(r)$) kommen für jede neue Nullstelle mit $m \neq 0$ zwei neue Moden hinzu und der Leitwert erhöht sich um $2 G_0$ (aus [202]).

Da die Einschnürung auf beiden Seiten durch Reservoirs mit Festkörpereigenschaften kontaktiert wird, ist die größtmögliche Energie der Eigenzustände durch die Fermi-Energie E_F in den Reservoirs begrenzt. Dies bedeutet, dass die Anzahl N der Subbänder bei gegebenem Radius R der Einschnürung bestimmt wird durch die Anzahl aller Kombinationen von m und n , für die die Bedingung $E_{mn}^c < E_F$ erfüllt ist.

Der Leitwert einer solchen Einschnürung lässt sich im Falle voneinander unabhängiger Subbänder und unter Vernachlässigung von Streuung (insbesondere in den Übergängen zu den Reservoirs) durch die Landauer-Formel (vgl. Gl. (4.12)) in der Form $G = 2e^2/h N$ beschreiben. Dabei gibt N die Anzahl der Subbänder, die obige Energiebedingung erfüllen, an.

Betrachtet man den Leitwert als Funktion des Radius der Einschnürung, so wird dieser für jede Nullstelle der Bessel-Funktion J_0 durch Öffnen eines neuen Subbandes um

$1 G_0 = 2e^2/h$ erhöht. Berücksichtigt man, dass die Bessel-Funktionen $J_{m \neq 0}$ in ihren Indizes m und $-m$ entartet sind ($J_{-m}(r) = (-1)^m J_m(r)$), so öffnen sich mit jeder Nullstelle gleichzeitig zwei neue Subbänder und der Leitwert G erhöht sich in Stufen von $2 G_0$ [201, 202]. Dieses Verhalten wird in Abb. 4.2 dargestellt.

Im Falle einer geringen Spannung V zwischen den Reservoirs und hinreichend tiefer Temperaturen T (d. h. eV und $k_B T$ sind kleiner als die Aufspaltung der Subbänder [189]) nimmt der Leitwert in Abhängigkeit vom Radius R der Einschnürung stufenförmig die quantisierten Werten $G/G_0 = 1, 3, 5, 6, \dots$ ein. Auffällig ist dabei, dass das Niveau bei $5 G_0$ nur für einen geringeren Radienbereich eingenommen wird, als z. B. die Niveaus bei $1 G_0$ und $3 G_0$.

Da die Leitwertsprünge um $2 G_0$ für bestimmte m eine direkte Folge der zylinderförmigen Geometrie der Einschnürung sind, die zu einer Entartung der Wellenfunktion für bestimmte Moden führt, wird diese Entartung aufgehoben, sofern nicht exakt zylindersymmetrische Kontakte betrachtet werden [204].

b) Axialsymmetrische, adiabatische Einschnürung

Möchte man ein realistischeres Modell eines atomaren Kontaktes konstruieren, so sollten die Zuleitungen der Einschnürung mit einbezogen werden. In Abb. 4.3 (oben) ist das Profil einer Einschnürung $R(z)$ eines langen, achsensymmetrischen Drahtes, der in z -Richtung verläuft und sich um die schmalste Stelle der Einschnürung z_0 verjüngt, dargestellt. Der Draht wird mittels eines Freie-Elektronen-Modells beschrieben. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit den Randbedingungen $\Psi[r = R(z)] = 0$ sind wiederum in eine laterale und eine longitudinale Bewegung der Elektronen separierbar [189, 204, 205]:

$$\Psi(r, \phi, z) = \sum_{mn} \chi_{mn}(z) u_{mn}^z(r, \phi) \quad , \quad (4.17)$$

wobei $u_{mn}^z(r, \phi)$ eine Lösung der radialen Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) u_{mn}^z(r, \phi) = E_{mn}^c(z) u_{mn}^z(r, \phi) \quad (4.18)$$

mit der Randbedingung $u_{mn}^z[r = R(z)] = 0$ ist und folgende Form besitzt:

$$u_{mn}^z(r, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi R(z) J_{m+1}(\gamma_{mn})}} J_m(\gamma_{mn} r / R(z)) e^{im\phi} \quad , \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \dots \quad (4.19)$$

Substituiert man diese Lösung in die Schrödinger-Gleichung und integriert man über r und ϕ bei gegebenen z , ergibt sich folgendes Gleichungssystem [189]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dz^2} + E_{mn}^c(z) \right) \chi_{mn}(z) + \sum_{pq} F_{mn pq} \chi_{pq}(z) = E \chi_{mn}(z) \quad , \quad (4.20)$$

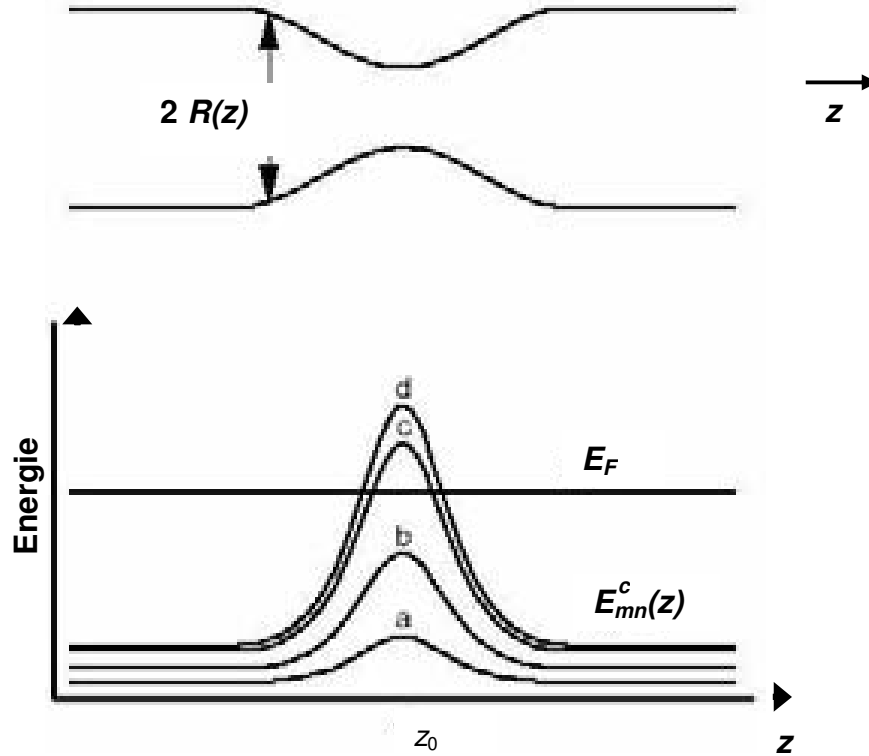


Abb. 4.3: *Quantisierung in einer adiabatischen Einschnürung.* In einer Einschnürung mit sehr langsam variierendem Potentialverlauf (oben) bewegen sich die Elektronen in z -Richtung entlang eines effektiven Potentials $E_{mn}^c(z)$. Die Kurven a-d entsprechen den Potentialverläufen von $E_{mn}^c(z)$ für (m,n) gleich $(0,2)$, $(2,1)$, $(1,1)$ und $(0,1)$. Nur die Moden, die an der schmalsten Stelle der Einschnürung (z_0) eine Energie kleiner der Fermi-Energie E_F aufweisen, tragen zum Leitwert bei (aus [189]).

mit

$$E_{mn}^c(z) = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\gamma_{mn}}{R(z)} \right)^2. \quad (4.21)$$

Der Operator F_{mnpq} , der seinerseits von dR/dz und d^2R/d^2z abhängt, führt zu einer Kopplung der verschiedenen Lösungen $\chi_{mn}(z)$. Ist die Änderung von $R(z)$ in Abhängigkeit von z genügend klein, kann diese Kopplung der verschiedenen Moden vernachlässigt werden. Hierfür wird in der Literatur [191] folgendes Kriterium angegeben: $dR/dz \ll 1/N_a(z)$, wobei $N_a(z)$ die Anzahl der Moden, die die Potential-Barriere überwinden können, kennzeichnet. Diese sogenannte *adiabatische* Näherung, reduziert Gl. (4.20) auf eine eindimensionale Schrödinger-Gleichung für jedes Paar (m,n) mit einer effektiven Potential-Barriere $E_{mn}^c(z)$, wie sie in Abb. 4.3 (unten) dargestellt ist. Jede Lösung deren maximale Potential-Barriere $E_{mn}^c(z)$ kleiner als die Fermi-Energie E_F ist, trägt mit einer Mode perfekter Transmission (Kurven (a) und (b) in Abb. 4.3 (unten)) zum Ladungstransport durch die Einschnürung bei. Liegt $E_{mn}^c(z)$ über E_F so wird die Mode

reflektiert (Kurven (c) und (d) in Abb. 4.3 (unten)). Liegt $E_{mn}^c(z)$ gerade im Bereich der Fermi-Energie E_F so können Elektronen in diesen Moden durch Tunneln teilweise transmittiert bzw. durch Streuung an der Potentialbarriere teilweise reflektiert werden [189]: Der Leitwert in Abhängigkeit vom Kontaktradius an der schmalsten Stelle der Einschnürung, wird in diesen Fällen und unter der Bedingung einer zylinderförmigen Einschnürung immer noch eine Stufensignatur zeigen. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese Stufen abgerundet werden. Nur für sich langsam verändernde (adiabatische) Potentialverläufe ist zu erwarten, dass diese Abrundung vernachlässigbar ist.

c) Nichtadiabatische Einschnürung

Den Übergang von einem adiabatischen Kontakt zu einem nichtadiabatischen zeigen Berechnungen von Torres *et al.* [190], deren Ergebnis in Abb. 4.4 dargestellt ist. Dort ist der Leitwert G einer hyperbolischen Einschnürung eines dreidimensionalen Elektronengases in Abhängigkeit der Querschnittsfläche an der schmalsten Stelle der Einschnürung und des Öffnungswinkels ν_0 aufgetragen. Für kleine Öffnungswinkel ν_0 ähnelt die Einschnürung einem Zylinder, wie er eingangs des Kapitels diskutiert wurde. Deutlich erkennbar ist in Abb. 4.4 (rechts) die bereits diskutierte Stufenfolge des Leitwerts von $G/G_0 = 1, 3, 5, 6, \dots$. Ähnlich wie in Abb. 4.2 (unten) wird auch hier das Niveau bei $5 G_0$ nur für einen kleineren Querschnittsflächenbereich eingenommen, als z. B. für die Niveaus bei $1 G_0, 3 G_0$ oder $6 G_0$. Betrachtet man den Übergang zu größeren Öffnungswinkeln, so ist das Niveau bei $5 G_0$ dasjenige, welches durch Abrundung zuerst nicht mehr zu unterscheiden ist. Für noch größere Öffnungswinkel ν_0 bis hin zu 90° , was dem Fall zweier Elektroden die lediglich durch eine kreisförmige Öffnung verbunden ansonsten aber durch eine unendlich dünne Barriere getrennt sind entspricht, verschwindet die Quantisierung des Leitwerts vollständig. Dies ist eine Folge von Tunneln und Streuung über die Barriere, wobei der Effekt an Bedeutung zunimmt, je mehr die Adiabaticität abnimmt [189, 190].

Eine weitere Ursache für die Unterdrückung von Leitwertquantisierung kann in einer aufgerauten Berandung des einschnürenden Potentials liegen. Dies wurde von Bratkovsky *et al.* [204] am Beispiel achsensymmetrischer Kontakte und von Brandbyge *et al.* [191] für mehrere andere Kontaktgeometrien berechnet. Beide fanden, dass die Leitwerte mit zunehmender Aufrauung der Begrenzungsfläche tendenziell zu niedrigeren Leitwerten hin verschoben sind und sich für starke Korrugationen Resonanzen ausbilden können. Störstellen im Inneren einer Einschnürung führen dagegen zu Verrundungen einzelner Leitwertstufen, bzw. zum Schließen einzelner Moden [191]. Die Stufenform der Leitwerte in Abhängigkeit vom Kontaktdurchmesser bleibt aber in der Regel deutlich erkennbar.

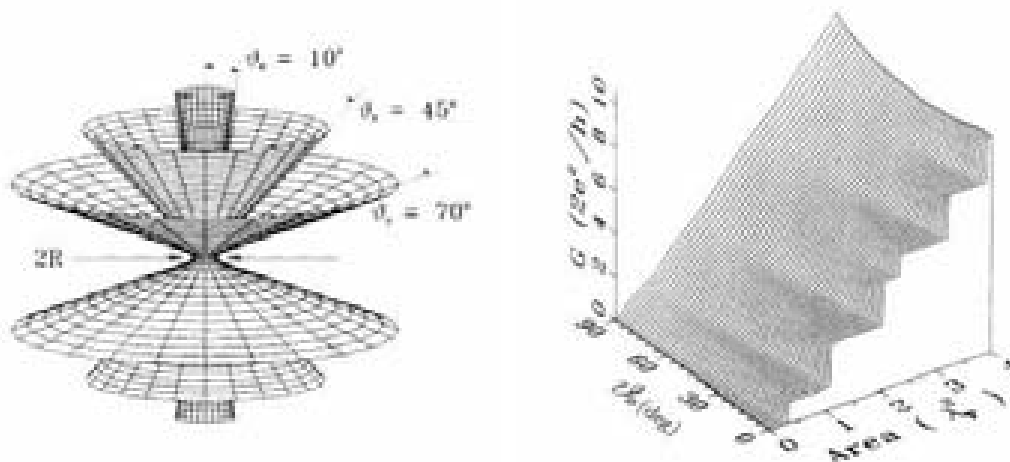


Abb. 4.4: Links: Schematische Darstellung einer äußeren Begrenzung einer Einschnürung mit variabler Querschnittsfläche (Area), die zwei Reservoirs miteinander verbindet. Die hyperbolische Einschnürung wird dabei durch zwei Parameter vorgegeben: dem Radius R an der schmalsten Stelle der Einschnürung, sowie dem asymptotischen Öffnungswinkel v_0 , mit seinen Grenzfällen von 0° für einen zylinderförmigen Draht, bzw. 90° für eine kreisförmige Öffnung. Rechts: Leitwert G der Einschnürung als Funktion der Querschnittsfläche (Area) an der schmalsten Stelle der Einschnürung und dem Öffnungswinkel v_0 (aus [190]).

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich nun wie folgt zusammenfassen: Es ist möglich im Rahmen eines Freie-Elektronen-Modells die Quantisierung des Leitwerts einer zylinderförmigen Einschnürung mit Hilfe der Landauer-Formel zu verstehen. Dabei genügt es nicht nur ballistische Transporteigenschaften vorrauszusetzen (d. h. die Länge und der Durchmesser der Einschnürung müssen kleiner als die mittlere freie elektronische Weglänge sein), sondern der Potentialverlauf der Einschnürung muss adiabatisch, d. h. sich hinreichend langsam ändernd, sein. Die sich für achsensymmetrische Einschnürungen ergebende Entartung der Moden und die damit einhergehende Signatur quantisierter Leitwerte mit $G/G_0 = 1, 3, 5, 6, \dots$ konnte von Krans *et al.* [182] an mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten aus Natrium gezeigt werden, wobei Natrium als idealer Vertreter eines monovalenten Freie-Elektronen-Metalls betrachtet werden kann [197, 206].

4.2.1.6 Leitwert-Moden in einatomaren Kontakten

Das soeben vorgestellte Freie-Elektronen-Modell hat sich als zuverlässiger Erklärungsansatz bei der Beschreibung von Quantenpunktkontakten aus den Alkalimetallen oder auch Gold erwiesen. Für Metalle mit mehr als einem Valenzelektron ist diese Beschreibung allerdings nicht mehr ausreichend. So fanden Scheer *et al.* [183, 207] bei der Untersuchung supraleitender einatomarer Kontakte aus Aluminium, dass drei Kanäle zum Leitwert beitragen und dies, obwohl das erste Leitwertplateau von Aluminiumkontakten in der Regel einen Leitwert kleiner $1 G_0$ aufweist.

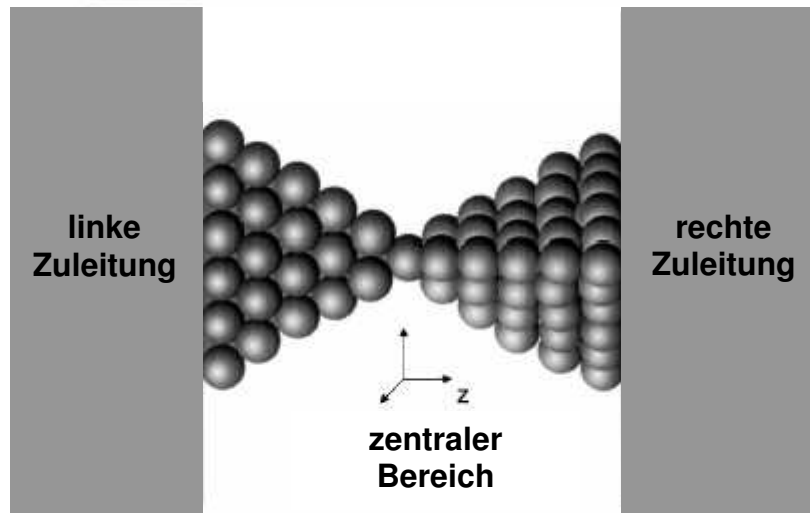


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der idealisierten Geometrie eines „einatomaren“ Punktkontaktes (nach [192]).

Eine erfolgreiche Beschreibung dieser Beobachtung gelang Cuevas *et al.* [192] im Rahmen eines Tight-Binding-Modells unter Berücksichtigung der elektronischen Struktur der Atome: Dazu untersuchte er die in Abb. 4.5 dargestellte idealisierte Geometrie eines atomaren Kontaktes, bestehend aus einem zentralen Bereich und zwei dreieckigen Pyramiden die sich ein gemeinsames Atom teilen und dieses mit den Zuleitungen verbinden. Für diese Anordnung konnten die Transmissionseigenwerte für verschiedene Transportkanäle berechnet werden, wobei die Anzahl der Transportkanäle der Anzahl der Valenzorbitale des einzelnen Atomes entspricht. Das zentrale Atome ist die schmalste Stelle dieser Anordnung und bestimmt mit seinen Eigenschaften den Gesamtleitwert. Auf diese Weise wurden für das *sp*-Metall Aluminium insgesamt vier Transportkanäle gefunden, wobei aber nur drei nennenswert zum Leitwert beitragen.

Im Rahmen dieses Modells konnte auch der Einfluss elastischer Deformationen auf Quantenpunktkontakte verstanden werden [193]. So zeigen sich beim mechanischen Auseinanderziehen von Quantenpunktkontakten verschiedene Steigungen des letzten Plateaus: Für Edelmetalle, wie z. B. Gold verläuft das letzte Niveau nahezu konstant, für Aluminium ist die Steigung positiv, für Blei negativ. Auch dies kann aus der Bandstruktur der Valenzorbitale gefolgert werden.

4.2.2 Methoden zur Erzeugung von Quantenpunktkontakten

4.2.2.1 Einleitung

Für den Fall, dass die Abmessungen einer leitenden Verbindung in der Größenordnung der Fermi-Wellenlänge der Elektronen im Material ist, ist der Leitwert einer solchen Anordnung durch die Transmission einer elektromagnetischen Welle durch diesen Kontakt bestimmt. Für den Fall eines Freie-Elektronen-Gases trägt jede Mode (bzw. jedes Teilband) mit einem Beitrag von $G_0 = 2e^2/h$ zum Leitwert bei. Dies konnte erstmals von van Wees *et al.* [208] und Wharam *et al.* [209] durch Untersuchungen des Leitwerts eines zweidimensionalen Elektronengases in einer Halbleiter-Heterostruktur bestätigt werden. Der hochreine Halbleiter wurde bei einer Temperatur von ca. 0,6 K untersucht und die Elektronen darin hatten dabei eine Fermi-Wellenlänge λ_F von etwa 400 Å. Die

entsprechende Einschnürung wurde durch Anlegen einer Spannung an zwei Gate-Elektroden, die sich auf der Halbleiter-Heterostruktur befanden, erzeugt.

Bei der Untersuchung von Quantenpunktkontakten aus Metallen ist eine solche Einschnürung nicht so leicht herzustellen, da die Fermi-Wellenlänge der Elektronen in Metallen in der Größenordnung der Atomdurchmesser liegen: Betrachtet man beispielsweise Silber, so besteht die schmalste Einschnürung, die ein Kontakt aufweisen kann, aus einem einzelnen Silberatom mit einem Durchmesser von etwa $4,1 \text{ \AA}$ [210]. Die Elektronen im Silber (als monovalentes Metall) haben unter der Annahme „freier“ Elektronen-Eigenschaften [198-200] eine Fermi-Wellenlänge von $\lambda_F \approx 5,3 \text{ \AA}$. Damit eine elektromagnetische Welle durch diese Einschnürung propagieren kann, muss der Wellenleiter mindestens eine Breite von $\lambda_F/2 \approx 2,65 \text{ \AA}$ aufweisen, was durch ein Silberatom mit einem Durchmesser von $4,1 \text{ \AA}$ sichergestellt ist.

Um solche Kontakte mit einem Durchmesser von nur wenigen Atomen herzustellen, werden im Wesentlichen zwei Verfahren verwendet, die im Folgenden kurz dargestellt werden.

4.2.2.2 Verfahren zur mechanischen Erzeugung metallischer Punktkontakte

Ein häufig verwendetes Verfahren zur mechanischen Erzeugung metallischer Kontakte auf atomarer Skala basiert auf dem Rastertunnelmikroskop (*STM, scanning tunneling microscope*). Dabei wird die metallische Spitze eines Rastertunnelmikroskops (z. B. aus Gold) mit einer Oberfläche desselben Materials in Berührung gebracht und danach zurückgezogen [180, 189]. Kurz bevor der Kontakt zwischen Spitze und Substrat unterbrochen wird, bildet sich eine Einschnürung auf atomarer Skala, die oftmals einen quantisierten Leitwert aufweist. Auf diese Weise konnte z. B. mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop die Struktur der sich ausbildenden atomaren Drähte untersucht werden [211, 212].

Eine andere Methode zur mechanischen Erzeugung atomarer Kontakte erfolgt mit mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten (*MCB, mechanically controlled break junctions*). Mit dieser Methode wird eine freitragende metallische Brücke geöffnet und geschlossen. Auch dies führt zu mechanischen Deformationen der metallischen Verbindung und dadurch zur Ausbildung eines Kontakts auf atomarer Skala, dessen Leitwert in Abhängigkeit vom Abstand häufig stufenweise verläuft [181-183].

Beiden Methoden ist gemeinsam, dass zur Kontrolle der mechanischen Deformation die letztendlich zur Ausbildung des atomaren Kontaktes führt, eine externe Anordnung notwendig ist. Diese muss mechanisch sehr stabil und auf der Skala von Atomdurchmessern präzise steuerbar sein.

Ein umfassender Überblick über den aktuellen Stand der theoretischen Beschreibung sowie der experimentellen Untersuchung von mechanisch erzeugten atomaren Punktkontakten und deren Quanteneigenschaften findet sich in Agraït *et al.* [189].

4.2.2.3 Elektrochemisch abgeschiedene atomare Kontakte

Ein alternatives Verfahren zur Erzeugung von metallischen Kontakten auf atomarer Skala ist deren elektrochemische Abscheidung bzw. Auflösung. Auf diese Weise gelang es Li *et*

al. [15] erstmals durch elektrochemisches Abscheiden von Kupfer zwischen Spitze und Substrat eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops atomare Kontakte herzustellen und deren quantisierten Leitwert zu messen. Ähnliches gelang durch elektrochemisches Auflösen dünner Drähte [16] oder durch elektrochemische Abscheidung von Metall in die Lücke zwischen zwei Elektroden [16, 184-188]. Die elektrochemische Abscheidung bzw. Auflösung ist dabei über eine externe Elektrode steuerbar, mit der letztendlich der Leitwert des atomaren Kontakts kontrolliert werden kann.

Ein wesentlicher Vorteil der elektrochemischen Verfahren liegt in der Vermeidung mechanischer Deformationen. Solche mechanischen Deformationen können zu Abweichungen in der Periodizität der Atome des Nanokontaktes im Vergleich zu der des Festkörpers und damit zu Verspannungen und Defekten innerhalb des Kontaktes führen. Wie theoretische Untersuchungen zeigen [191, 193], bewirkt beides eine Abweichung des Leitwerts vom idealen Wert. Elektrochemisch hergestellte atomare Kontakte sind somit sehr gut zur Untersuchung der prinzipiellen Eigenschaften ungestörter Kontakte geeignet.

4.3 Apparativer Aufbau/Präparation

4.3.1 Messaufbau

Der für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung atomarer metallischer Kontakte verwendete Messaufbau ist in Abb. 4.6 schematisch dargestellt. Er besteht aus einer elektrochemischen Zelle, gefüllt mit einem metallionenhaltigen Elektrolyten, und potentiostatisch kontrollierten Elektroden. Als Arbeitselektroden dienen zwei auf einem Glassubstrat fixierte Goldelektroden, die mit einem Abstand in der Größenordnung von 100 nm elektrisch voneinander isoliert sind (zur Präparation siehe Kap. 4.3.3). Beide Goldelektroden sind bis auf einen mikroskopischen Bereich um die Kontaktregion mit einem Polymer-Lack gegen den Elektrolyten isoliert.

Durch Anlegen eines elektrochemischen Potentialunterschieds zwischen den Arbeitselektroden und einer (Pseudo-)Referenzelektrode werden Metallinseln (hier im Beispiel Silberinseln) auf dem freiliegenden Bereich der Goldelektroden abgeschieden. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit zwischen beiden Arbeitselektroden erfasst (siehe Kap. 4.3.2). Dies erfolgt solange, bis sich zwei auf verschiedenen Goldelektroden aufgewachsene Metallinseln berühren und die Lücke zwischen den beiden Goldelektroden elektrisch leitend schließen.

Wie im Folgenden dargestellt wird, findet der elektrische Kontakt in diesem Stadium der Abscheidung lediglich durch einige wenige Metallatome statt und die gemessene Leitfähigkeit verläuft stufenweise in Abhängigkeit von der Abscheidezeit. Durch elektrochemisches Auflösen und erneutes Abscheiden können verschiedene atomare Kontaktkonfiguration mit unterschiedlichen Leitwerten hergestellt werden.

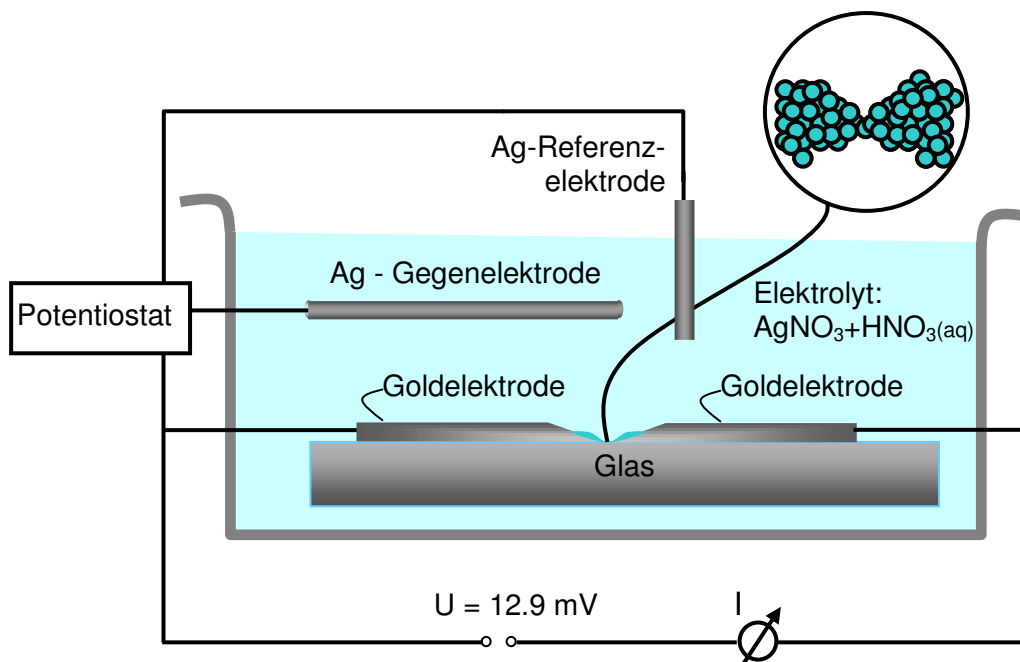


Abb. 4.6. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung elektrochemisch hergestellter atomarer Kontakte, hier am Beispiel von Silber. Das Silber wird durch Anlegen eines elektrochemischen Abscheidopotentials über den Potentiostaten in die nanoskalige Lücke zwischen den Goldelektroden abgeschieden, während gleichzeitig die Leitfähigkeit zwischen den Goldelektroden mit einer Messspannung von typischerweise 12,9 mV gemessen wird. Durch Auflösen und erneutes Abscheiden können verschiedene atomare Silberkontakte mit unterschiedlichen Leitwerten hergestellt werden.

4.3.2 Messelektronik und Kontrolle der Potentiale

Zur Steuerung der elektrochemischen Potentiale der Referenzelektrode, der Gegenelektrode und der beiden Arbeitselektroden ist es notwendig, den Potentiostaten aus Kap. 3.2.3 zu einem Bipotentiostaten zu erweitern [213]. Dieser erlaubt es, vier Elektroden zu kontrollieren und gleichzeitig die Leitfähigkeit zwischen den beiden Arbeitselektroden zu messen, ohne dass deren elektrochemische Potentiale sich stromabhängig ändern.

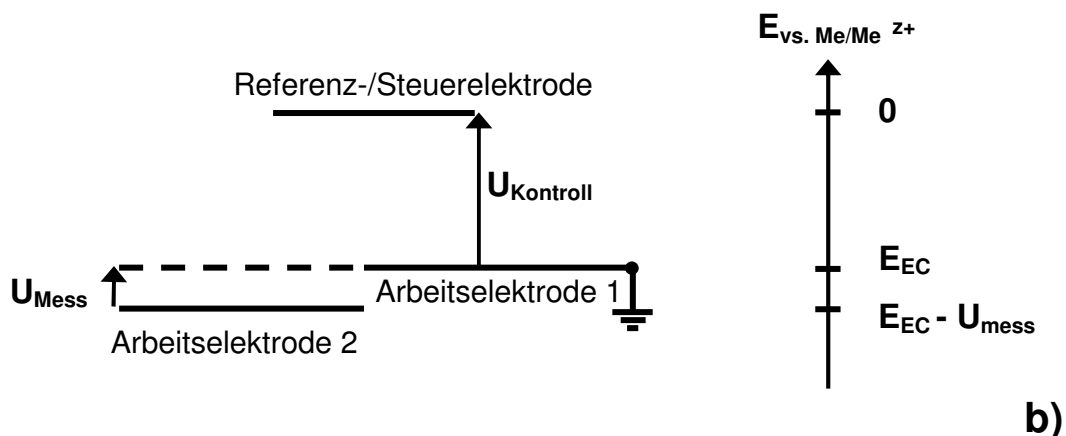
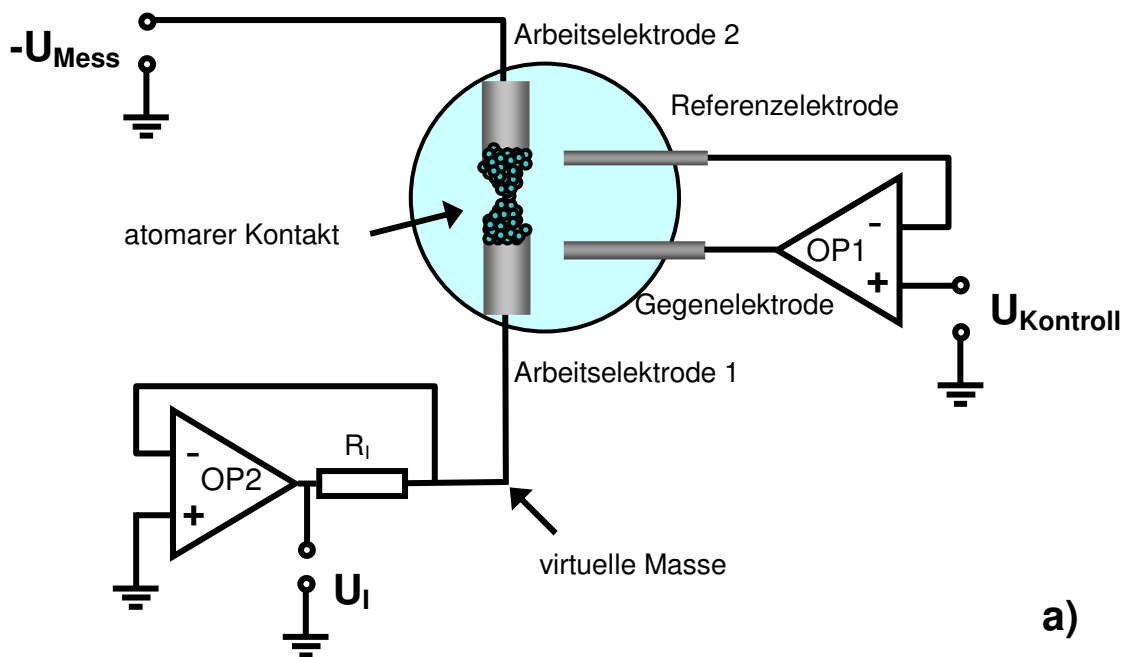


Abb. 4.7: a) Vereinfachte schematische Darstellung der Messelektronik: Die Messspannung U_{Mess} , sowie die Kontrollspannung (zur Steuerung der elektrochemischen Prozesse) $U_{Kontroll}$ werden vorgegeben. Über einen Transimpedanzwandler kann der Strom I durch den Kontakt über die zu ihm proportionale Spannung U_I zu $I = U_I/R$ bestimmt werden, wobei die Arbeits Elektrode 1 auf einem virtuellen Massepotential verbleibt.

b) Schematische Darstellung der Potentiale von Referenzelektrode und den zwei Arbeits Elektroden, zwischen denen der atomare Kontakt abgeschieden wird. Während die Potentialdifferenz zwischen Arbeits Elektrode 2 und Arbeits Elektrode 1, U_{Mess} , konstant gehalten wird und zur Bestimmung des Leitwerts zwischen den Arbeits Elektroden dient, wird mittels $U_{Kontroll}$ die elektrochemische Abscheidung und Auflösung des atomaren Kontaktes gesteuert. Zum Vergleich gibt die Skala $E_{vs. Me/Me^{z+}}$ die elektrochemischen Potentiale der Arbeits Elektroden in Bezug auf die Referenzelektrode an.

Eine vereinfachte schematische Darstellung der dazu notwendigen elektronischen Schaltung ist in Abb. 4.7 a) dargestellt. Nach dem in Kap. 3.2.2.2 beschriebenen Prinzip der potentiostatischen Kontrolle kann das Potential der (Pseudo-)Referenzelektrode durch Anlegen einer Spannung ($U_{Kontroll}$) über den Operationsverstärker OP1 vorgegeben werden. Durch den Transimpedanzwandler OP2 wird der Strom, der über die Arbeitselektrode 1 abfließt, gemessen. Gleichzeitig befindet sich die Arbeitselektrode 1 konstant auf einem „virtuellen“ Massepotential. Durch Anlegen der Messspannung für die Leitfähigkeitsmessung U_{Mess} wird eine konstante Potentialdifferenz zwischen den beiden Arbeitselektroden aufrechterhalten.

Das elektrochemische System wird somit über den Parameter Kontrollspannung $U_{Kontroll}$ gesteuert, wobei die Arbeitselektroden auf festen Potentialen verbleiben. Dies ist eine andere Konvention, als diejenige, die in der Elektrochemie üblich ist und auch in Kap. 3 eingeführt wurde: Dort wird das elektrochemischen Potential der einen (!) Arbeitselektrode angegeben und das elektrochemischen Potential der Referenzelektrode dient als Bezugspunkt. So entspricht ein Abscheide- bzw. Auflösepotential $E_{EC\text{vs } Me/Me^{z+}}$ der Arbeitselektrode aus Kap. 3 einer Kontrollspannung von

$$U_{Kontroll} = - E_{EC\text{vs } Me/Me^{z+}} \quad (4.22)$$

Eine solche Benennung ist in diesem Falle sinnvoll, um bei variierender Messspannung U_{Mess} , z. B. bei der Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien der Kontakte, Klarheit über die verschiedenen Potentiale der Elektroden zu erhalten. Es ergibt sich der in Abb. 4.7 unten, dargestellte Zusammenhang: Die Arbeitselektrode 1 befindet sich auf dem Masse-Potential der Messelektronik, die Messspannung U_{Mess} sowie die Kontrollspannung $U_{Kontroll}$ geben die entsprechenden Potentialdifferenzen zwischen zweiter Arbeitselektrode 2 und zwischen Referenz- (oder nunmehr besser zwischen Steuerelektrode) und Arbeitselektrode 1 an. Es sei noch einmal betont, dass die Wahl des Bezugspunktes keinen Einfluss auf die elektrochemischen Prozesse im Inneren der Zelle hat.

4.3.3 Präparation der Elektroden

Die ersten Experimente zur elektrochemischen Erzeugung atomarer Kontakte wurden durch Abscheiden von Metall aus einem Elektrolyten in die Lücke zwischen Spitze und Substrat eines Rastertunnelmikroskops durchgeführt [15]. Diese Anordnung ist aufgrund der Größe der freitragenden Teile sehr instabil und benötigt eine komplizierte Steuerung, um den Abstand zwischen Spitze und Substrat konstant zu halten (vgl. Kap. 4.3.5).

Daraufhin entwickelten Li *et al.* [16] ein Verfahren, bei dem ein dünner Kupferdraht mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m} - 25\ \mu\text{m}$ bis auf einen Bereich von $\leq 1\ \mu\text{m}$ mit einem Epoxyd-Harz isoliert wurde. Der so präparierte Draht wurde einer Elektrolytlösung ausgesetzt und durch Steuern des elektrochemischen Potentials an der nicht isolierten Stelle aufgelöst. Kurz bevor der Draht komplett durchtrennt wurde, bildete sich ein atomarer Kontakt, an dem eine Quantisierung des Leitwerts gemessen werden konnte. Die Drahtenden rechts und links des Kontaktes dienten somit zugleich als Zuleitungen. Durch Kontrolle des elektrochemischen Potentials konnte der Kontakt aufgelöst bzw. erneut Metall in der Lücke abgeschieden werden.

Dieses Verfahren konnte in Vorversuchen [213] reproduziert werden, jedoch traten bei dieser Methode mehrere prinzipielle Probleme wegen der Verwendung eines Drahtes als Elektrode auf: So war es schwierig, die Fläche des nicht isolierten Bereichs klein genug zu halten, um damit den elektrochemischen Leckstrom durch die Eigenleitung des Elektrolyten zu begrenzen. Es zeigte sich, dass trotz Isolationsschicht der Draht mit der Zeit zunehmend von Elektrolyt unterspült und somit ein immer größerer Bereich des Drahtes aufgelöst wurde. Dies führte dazu, dass es nach vier bis fünf Auflöse-/Abscheidungszyklen nicht mehr möglich war, den Kontakt stabil zu schließen [213]. Des Weiteren entsteht bei dieser Methode der atomare Kontakt nicht direkt auf einem Substrat, sondern durch die Auflösung um den Draht herum freitragend, was seinerseits wieder zu einer gewissen Instabilität führt.

In der Literatur wird weiterhin die Verwendung von elektronenstrahlolithographisch hergestellten Elektroden diskutiert [16, 184, 185]: Dabei befinden sich die Zuleitungen flach auf einem Substrat. Wird nun Metall elektrochemisch abgeschieden, so wachsen die Metallinseln, die die Lücke zwischen den Zuleitungen schließen entlang des Substrats. Der atomare Kontakt wird somit in seiner Umgebung durch das Substrat unterstützt. Die Verwendung einer festen Elektrodenanordnung, die mit Techniken der Mikrostrukturierung hergestellt werden kann, ist eine wichtige Voraussetzung für einen späteren Einsatz der so hergestellten Kontakte als nanoelektronische Bauteile im technischen Umfang.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Herstellung von Zuleitungselektroden auf einem ebenen Substrat entwickelt und verwendet, die technologisch einfacher zu handhaben sind als die elektronenstrahlolithographischen Prozessschritte. Als Elektrodenmaterial wird hier standardmäßig Gold verwendet, da sich Gold bei den zur Abscheidung und Auflösung der verwendeten Metalle notwendigen elektrochemischen Potentiale inert verhält.

a) Durch mechanisches Bearbeiten

Das einfachste Verfahren zur Herstellung von Zuleitungselektroden erfolgt durch mechanisches Bearbeiten: Zunächst wird auf einem Glas- oder Siliziumsubstrat durch Abdeckung der nicht zu beschichtenden Bereiche mit einer Klebefolie die Form der Zuleitungen vorgegeben. Darauf wird flächig ein bis zu 100 nm dicker Goldfilm abgeschieden. Dies geschieht entweder durch Bedampfen in einer Hochvakuumanlage oder durch Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern). Nach Entfernen der Klebefolie verbleiben die Goldzuleitungen auf dem Substrat.

Die eigentliche Lücke zwischen den beiden Elektroden, in der später der atomare Kontakt abgeschieden werden soll, wird nun mechanisch durch Zerschneiden des Goldfilms mittels eines spitzen Drahtes, einer Glasfaser oder eines Skalpell erzeugt [214, 215]. Auf diesem Wege lassen sich Lücken zwischen den Goldelektroden erzeugen, deren Breite weniger als 25 μm beträgt. Die vollständige Trennung wird durch eine Messung des Widerstandes zwischen beiden Zuleitungen überprüft. Bei einem Widerstand $> 2 \text{ M}\Omega$ sind die Elektroden so ausreichend voneinander getrennt, dass der daraus resultierende Fehlerstrom bei den Punktkontaktexperimenten vernachlässigbar ist.

Anschließend werden die gesamten Elektroden bis auf einen kleinen Bereich um die Lücke mit einem Polymerlack elektrisch und chemisch isoliert.

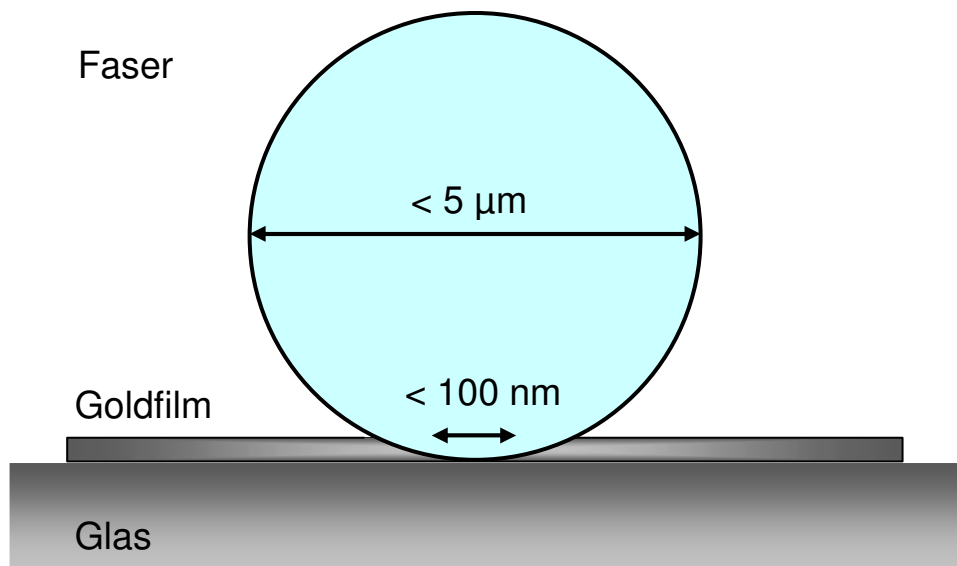


Abb. 4.8. Schematische Darstellung des Präparationsaufbaus zur „Schattenbeschichtung“. Im Bereich, in dem die Goldelektroden getrennt bleiben sollen, wird das Substrat während des Beschichtungsprozesses durch eine Faser abgeschattet. Auf diese Weise lassen sich Lücken mit weniger als 100 nm Breite erzeugen.

Hauptproblem des Verfahrens ist, dass die Lücke zwischen den Elektroden im Vergleich zu den anderen Verfahren mit $25 \mu\text{m}$ vergleichsweise groß ist. Da diese Lücke zunächst einmal durch die weitgehend ungerichtete Abscheidung von Metallinseln geschlossen werden muss, bevor sich ein atomarer Kontakt ausbilden kann, sind sehr lange Abscheidezeiten notwendig bis ein elektrischer Kontaktschluss erfolgt. Des Weiteren treten in wässrigen Elektrolyten häufig Haftprobleme der Goldschicht auf dem Substrat auf. Der Elektrolyt neigt dazu, eine Wasserschicht zwischen dem Gold, das sehr hydrophob ist, und dem Substrat (Glas oder nativ-oxidiertes Silizium), welches tendenziell hydrophil ist, auszubilden, worauf sich die Goldschicht vom Substrat löst [216]. Der Einsatz einer Haftvermittlerschicht (z. B. Chrom) ist nicht anzuraten, da sich Chrom bei den elektrochemischen Potentialen, die zur Abscheidung und Auflösung der verwendeten Metalle notwendig sind, ebenfalls löst und damit sowohl den Elektrolyten verunreinigt als auch seine haftvermittelnde Funktion verliert.

b) Durch „Schattenbeschichtung“

Um das Problem einer zu großen Lücke zwischen den beiden Zuleitungselektroden zu vermeiden, wurde in der Arbeitsgruppe ein Verfahren der Schattenbeschichtung entwickelt, mit dem es möglich ist, Goldelektroden mit einem Abstand in der Größenordnung von 100 nm herzustellen [213]. Dazu werden, ähnlich wie im vorherigen Abschnitt vorgestellt, die nicht zu beschichtenden Bereiche auf dem Substrat mit Klebefolie abgedeckt. Zusätzlich wird an der Stelle, an der später eine Lücke beide Metallelektroden voneinander trennen soll, eine Faser flach auf dem Substrat aufliegend befestigt (siehe Abb. 4.8.). Geeignet dafür sind Glas- oder Kohlenstofffasern mit einem Faserdurchmesser von etwa $5 \mu\text{m}$ oder weniger. Durch die Faser wird während der Beschichtung das Substrat abgeschattet und es bildet sich ein verjüngendes Goldprofil

unter der Faser. Als Beschichtungsverfahren ist hier die Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) besonders vorteilhaft, da aufgrund der hohen Mobilität der sich abscheidenden Goldatome das Profil unter der Faser großteilig ausgefüllt wird. Nach der Beschichtung mit einem wiederum bis zu etwa 100 nm dicken Goldfilm werden sowohl die Klebestreifen, als auch die Faser entfernt, und es verbleiben Zuleitungen, die bis auf eine Lücke von typischerweise etwa 100 nm voneinander getrennt sind. Der eigentlich getrennte Bereich ist nicht genau zu bestimmen, da durch das abnehmende Dickenprofil der Goldfilm kontinuierlich in einen nicht geschlossenen Goldinselfilm übergeht.

Das abnehmende Dickenprofil der Goldschicht führt zu einer hohen Widerstandsfähigkeit gegen die ablösende Wirkung des wässrigen Elektrolyten. Anders als im Fall des mechanischen Zerschneidens des Goldfilms entstehen keine scharfen Kanten und Teilablösungen des Films an den Rändern an denen der Elektrolyt bevorzugt eindringen kann. Außerdem unterstützt ein solches abnehmendes Dickenprofil das Wachstum der elektrochemisch abgeschiedenen Silberinseln auf dem Substrat und wirkt so stabilisierend auf die Kontakte.

Als letzter Schritt werden auch hier die gesamten Elektroden bis auf einen kleinen Bereich um die Lücke, die beide Elektroden voneinander trennt, mit einem Polymerlack isoliert.

4.3.4 Isolation der Elektroden und elektrochemische Leckströme

Diese sowohl elektrische als auch chemische Isolation ist von entscheidender Bedeutung für die Messung der quantisierten Leitwerte, da durch eine Minimierung der dem Elektrolyten ausgesetzten Elektrodenflächen die elektrochemischen Leckströme minimiert werden. Diese entstehen einerseits durch die Eigenleitung des Elektrolyten zwischen den Zuleitungselektroden, sowie andererseits durch elektrochemische Abscheide- und Auflöseströme bei der Abscheidung und Auflösung des Metalls auf den Elektroden. Beide verfälschen den Messstrom I zur Leitwertbestimmung und sind ungefähr proportional zur freiliegenden Fläche. Schätzt man diese zu typischerweise $3000 \mu\text{m}^2$ ab, ergibt sich bei einer Abscheidestromdichte von typischerweise $5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ein durch die elektrochemischen Prozesse bedingter Fehlerstrom von 15 nA. Bei der hier verwendeten Messspannung von 12,9 mV fließt durch einen atomaren Kontakt mit einem Leitwert von $1 G_0$ ein Strom von $1 \mu\text{A}$. D. h. dass bei der Leitwertmessung von $1 G_0$ der durch elektrochemische Prozesse bei einer freiliegenden Elektrodenfläche von $3000 \mu\text{m}^2$ fließende Fehlerstrom die Leitwertmessung um etwa $0,015 G_0$ verfälscht. Da der Fehlerstrom parallel zum Messstrom fließt, ist er bei der Messung höherer Leitwerte dementsprechend weniger relevant. Es ist somit darauf zu achten, dass die freiliegenden Bereiche der Elektroden möglichst klein sind.

Der effektive Zuleitungswiderstand kann durch sehr langes Abscheiden von Metall - und somit ein sicheres und niederohmiges Schließen der Lücke zwischen den Elektroden - abgeschätzt werden und beträgt typischerweise weniger als 20Ω . Dies entspricht einer Abweichung im Leitwert von $0,0016 G_0$ für das erste Niveau und kann deshalb vernachlässigt werden.

4.3.5 Aspekte der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität

Die elektronischen Transporteigenschaften von Quantenpunktkontakten werden stark von mechanischen Deformationen beeinflusst, die einerseits zu einer Neuordnung der atomaren Konfiguration oder über mechanische Verspannungen zu einer Veränderung der orbitalen Struktur der Atome und damit zu Abweichungen im Leitwert (siehe z. B. Cuevas *et al.* [193]) führen können. Deshalb ist es notwendig, den Abstand der zwei Elektroden zwischen denen sich ein Kontakt auf atomarer Skala ausbildet, innerhalb eines Toleranzbereichs von etwa 0,1 nm konstant zu halten. Dies stellt hohe Anforderungen an die Messanordnung bezüglich ihrer mechanischen und thermischen Stabilität.

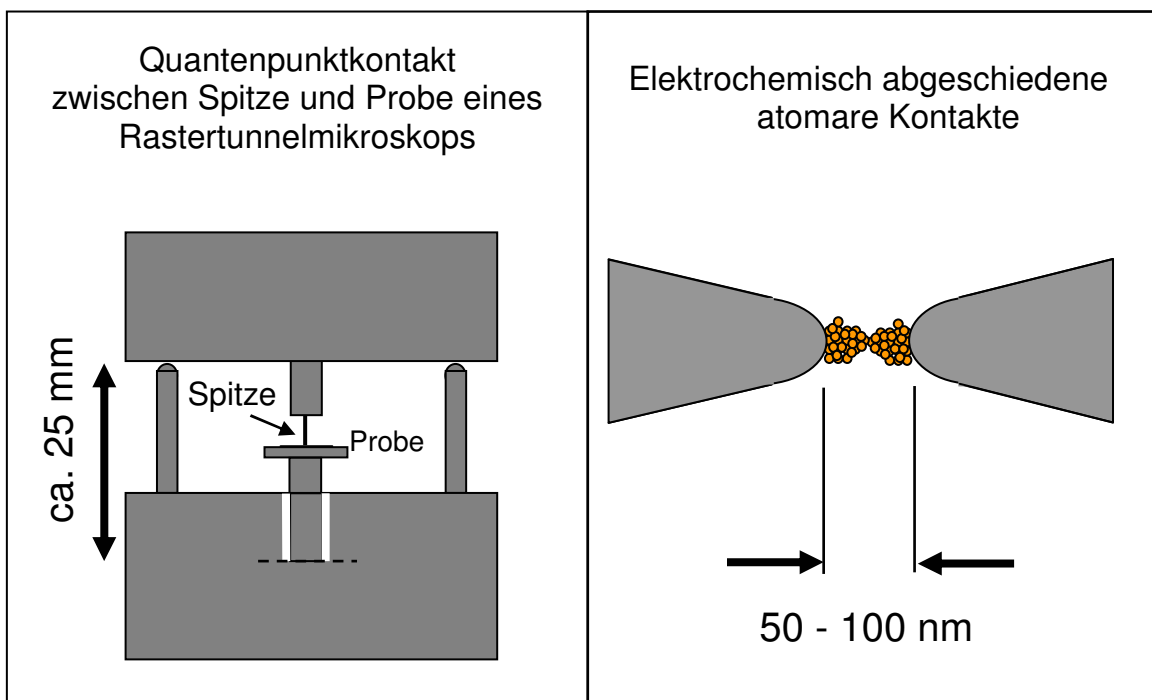


Abb. 4.9. Vergleich der Größenverhältnisse einer mechanisch freistehenden Anordnung zwischen Spitze und Probe bei einem Rastertunnelmikroskop (links) und einer Elektrodenanordnung, wie sie zur Herstellung elektrochemisch abgeschiedener atomarer Kontakte verwendet wird (rechts). Die kleinen Abmessungen bei der Elektrodenanordnung – der letztlich freitragende Kontaktbereich hat eine Breite von 50 - 100 nm – führen zu einer um einen Faktor von mehr als 10^5 erhöhten Stabilität gegenüber thermischer Ausdehnung und mechanischen Schwingungen.

Das soeben vorgestellte Konzept zur elektrochemischen Abscheidung atomarer metallischer Kontakte zwischen zwei nanoskaligen voneinander getrennten Goldelektroden, die fest mit einem Substrat verbunden sind, hat im Vergleich mit „mechanischen“ Methoden, wie z. B. der Erzeugung von Quantenpunktkontakten mit dem Rastertunnelmikroskop oder durch mechanisch kontrollierbare Bruchkontakten, zahlreiche Vorteile hinsichtlich der Stabilität der Kontakte:

Im Falle elektrochemisch hergestellter Kontakte ist die Größe des freitragenden Bereichs der metallischen Brücke in der Größenordnung von 100 nm, da die als Zuleitung

dienenden Goldelektroden fest mit dem Substrat verbunden sind. Betrachtet man die Auswirkungen thermischer Ausdehnung oder mechanischer Vibrationen zwischen den Zuleitungen, so wirken sich diese nur auf den freitragenden Bereich der Metallbrücke aus. Dies unterscheidet sich deutlich von den mechanisch erzeugten Quantenpunktkontakten. Deren mechanische Abstandsregelung zwischen den Zuleitungen erfordert weitere mechanische Komponenten: Dies sind im Falle des Rastertunnelmikroskops der Piezoscanner und die Tunnelspitze bzw. bei den mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten die entsprechende Biegeeinrichtung. Im Falle des Rastertunnelmikroskops liegt der freitragende Bereich folglich in der Größenordnung von 25 nm, während bei der elektrochemischen Anordnung, wie eingangs erwähnt, die freitragende Brücke Abmessungen in der Größenordnung 100 nm hat (siehe Abb. 4.9). Vergleicht man beides, so ist in der elektrochemischen Anordnung die thermische und mechanische Stabilität um einen Faktor von typischerweise 250 000 (!) erhöht.

Zur Verdeutlichung der Auswirkungen dieses Faktors wird im Folgenden der Einfluss von Schwankungen der Temperatur abgeschätzt. Verwendet man zur Präparation der Goldelektroden für die elektrochemisch hergestellten Kontakte ein Glas-Substrat, so ist bei einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $\alpha_{\text{lin}} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (für Standardglas bei Raumtemperatur [217]) und einem freitragenden Bereich von 100 nm ein Temperaturunterschied von ca. 250 K notwendig, um einen Toleranzbereich von 0,1 nm zu überschreiten. Betrachtet man hingegen den freitragenden Bereich der Zuleitungen eines Quantenpunktkontaktes bei einem Rastertunnelmikroskop ($\approx 25 \text{ nm}$), so führt bei einer Apparatur aus Aluminium ($\alpha_{\text{lin}} \approx 22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur [218]) schon eine Temperaturschwankung von ca. 1,8 mK über den Toleranzbereich hinaus.

Des Weiteren werden bei elektrochemisch erzeugten Kontakten weder externe Regelkreise noch andere mechanische Teile zur Stabilisierung des Abstand zwischen den kontaktierenden Elektroden benötigt. Das komplette Bauelement (und nicht nur der Kontakt selbst, wie beim Rastertunnelmikroskop) hat eine Gesamtgröße auf der Nanometerskala und erfüllt somit die Grundvoraussetzungen für eine spätere Anwendung in miniaturisierten Schaltungen.

Ein zusätzlicher Vorteil des elektrochemischen Verfahrens im Vergleich zur mechanischen Formung der Kontakte ist, dass Defekte in der atomaren Struktur der Kontakte in elektrochemischer Umgebung nahe dem Nernstschen Gleichgewichtspotential aufgrund elektrochemischer Austauschströme sehr schnell ausheilen können: Austauschströme bewirken, dass selbst bei geringem Nettostrom durch die Zelle, lokal an der Phasengrenzfläche zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem metallionenhaltigen Elektrolyten, Metallatome in Lösung gehen, während an anderer Stelle wiederum Metallatome abgeschieden werden (vgl. Kap. 3.2.1.5). Dies führt zu einer hohen effektiven Oberflächenmobilität der Metallatome und somit zu einer sehr schnellen Ausbildung von stabilen und defektfreien Kontaktkonfigurationen auf atomarer Skala. Unter den Metallen, die elektrochemisch aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden können, weist insbesondere Silber eine vergleichsweise hohe Austauschstromdichte auf [122].

4.4 Messung quantisierter Leitwerte an elektrochemisch hergestellten Punktkontakten

4.4.1 Einleitung

Während elektrochemisch abgeschiedene atomare Kupferkontakte bereits ausführlich untersucht wurden [15, 16, 185], ist vergleichsweise wenig über Quantenpunktkontakte aus Silber bekannt. In lediglich einer Veröffentlichung [186] der hier zugänglichen Literatur wurde durch elektrochemisches Abscheiden von Silber in eine zuvor geätzte Lücke zwischen zwei Golddrähten von einem Leitwertplateau nahe $1 G_0$ berichtet – von höheren ganzzahligen Werten von G_0 , wie sie im Rahmen eines Freie-Elektronen-Modells (vgl. Kap. 4.2.1.5) oder anderen theoretischen Untersuchungen [199] berechnet wurden, wurde bisher nicht berichtet. Ähnliches gilt für zahlreiche Untersuchungen an mechanisch erzeugten Silberkontakten, worauf im Zusammenhang mit einer statistischen Auswertung in Kap. 4.5 genauer eingegangen wird.

Dabei ist Silber, wegen seiner besonders hohen Austauschstromdichte (vgl. Kap. 4.3.5), von besonderem Interesse bei der elektrochemischen Erzeugung von spannungsfreien und idealen atomaren Kontakten. Die großen Austauschströme sollten für eine schnelle strukturelle Anordnung und ein rasches Ausheilen von atomaren Defekten in der Kontaktregion sorgen und damit stabile Kontakte erzeugen, die den idealen Kontakten, welche in theoretischen Modellen zur Leitwertberechnung verwendet werden, entsprechen.

4.4.2 Elektrochemisches System zur Silberabscheidung

Für die elektrochemische Abscheidung von atomaren Kontakten aus Silber wurde als Elektrolyt eine wässrige Silber-Nitratlösung (0,1 mM AgNO_3 + 0,1 M HNO_3 , gelöst in bidestilliertem Wasser) verwendet (vgl. Tabelle 4.1). Als (Pseudo-)Referenz- und Gegenelektrode werden jeweils Silberdrähte mit 0,25 mm Durchmesser (Reinheit 99,9985 %) verwendet (vgl. Tabelle 4.2).

Chemischer Name	Summenformel	Konzentration
Salpetersäure	HNO_3	100 mM
Silbernitrat	AgNO_3	0,1 mM

Tabelle 4.1: Übersicht über die Zusammensetzung des für die Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von atomaren Silberkontakten zwischen Goldelektroden verwendeten Elektrolyten in wässriger Lösung.

Elektrode	Abkürzung	Material	
Referenzelektrode	RE	Silber	Draht, Ø 0,25 mm
Gegenelektrode	GE	Silber	Draht, Ø 0,25 mm
Arbeitselektroden	AE 1 & AE 2	Goldinselfilm (polykristallin)	vgl. Präparation der Elektroden (Kap. 4.3.3)

Tabelle 4.2: Übersicht über das Elektrodensystem, das bei den Untersuchungen zu elektrochemischen Abscheidung von atomaren Silberkontakten zwischen Goldelektroden verwendet wurde.

Die Prozesse der Silberabscheidung wurden schon in Kap. 3.2.4.2 sowie Kap. 3.6.2.3 ausführlich diskutiert.

4.4.3 Elektrochemische Abscheidung atomarer Silberkontakte

Zur Abscheidung von Silber wird an die (Pseudo-)Referenzelektrode eine positive Kontrollspannung zwischen 2 mV und 40 mV angelegt. Dies entspricht einem Abscheidepotential zwischen -2 mV und -40 mV (jeweils vs. Ag/Ag⁺) an einer der beiden Arbeitselektroden (hier Goldelektrode (1)). Die zweite Arbeitselektrode, Goldelektrode (2), befindet sich konstant auf einem im Vergleich zur Goldelektrode (1) um U_{mess} erniedrigten Potential.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde in der Regel eine Messspannung von -12,9 mV verwendet. Dies bedeutet, dass sich die Goldelektrode (2) auf einem um 12,9 mV niedrigeren Abscheidepotential als die Goldelektrode (1) befand: Da die Goldelektrode (2) ein negativeres Abscheidepotential als die Elektrode (1) aufweist, scheidet sich auf ihr auch tendenziell mehr Silber ab.

Zur Erzeugung atomarer Kontakte wird nun durch Anlegen einer positiven Kontrollspannung - was dem Anlegen eines Abscheidepotentials an den Arbeitselektroden entspricht (vgl. Kap. 4.3.2) - solange Silber auf beiden Elektroden abgeschieden, bis sich zwei Silberinseln berühren und diese Inseln die Goldelektroden leitend verbinden. Dies wird durch eine kontinuierliche Messung des Leitwerts zwischen den beiden Goldelektroden während der Abscheidung überprüft. Mit einem von uns entwickelten Computerprogramm [214, 215] ist es nun möglich, die Abscheidung bei einem vorgegebenen Leitwert zu stoppen bzw. den Kontakt durch Anlegen einer negativen Kontrollspannung - was dem Anlegen eines Auflösepotentials an den Goldelektroden entspricht - wieder aufzulösen.

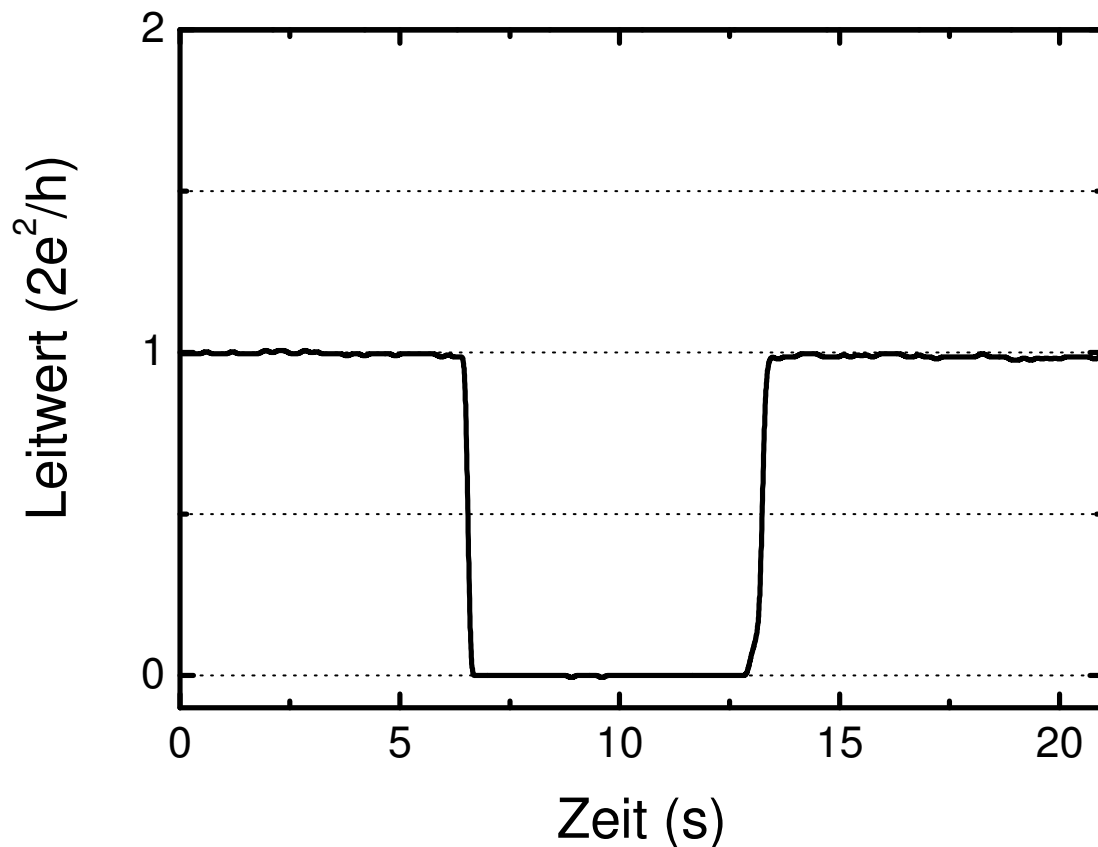


Abb. 4.10: Quantisierter Leitwert eines elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberkontaktes bei Raumtemperatur. Der Leitwert beträgt ca. $1 G_0 = 2e^2/h$ ($\approx 1/12,9 \text{ k}\Omega$). Durch Änderung der elektrochemischen Potentiale der Arbeitselektroden wurde der Kontakt aufgelöst und anschließend wieder geschlossen.

In Abb. 4.10 ist ein Beispiel der Messung des quantisierten Leitwerts an einem elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberpunktkontakt dargestellt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. In der Abbildung ist der Leitwert als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Leitwert des atomaren Silberkontaktes betrug ca. $1 G_0$. Nachdem der Silberkontakt abgeschieden wurde, wurde die Kontrollspannung auf einen Wert von -29 mV erniedrigt. (Zur Verdeutlichung: Dies entspricht einem elektrochemischen Auflösepotential von $+29 \text{ mV}$ vs. Ag/Ag^+ der Goldelektrode (1) bzw. von $(+29 \text{ mV} - 12,9 \text{ mV}) = 16,1 \text{ mV}$ vs. Ag/Ag^+ der Goldelektrode (2)). Als Folge des Auflösen des Kontaktes springt der Leitwert auf null.

Nach Erhöhen der Kontrollspannung auf $+2 \text{ mV}$ schied sich erneut Silber auf den Arbeitselektroden ab. Dies erfolgte solange, bis sich ein neuer Kontakt gebildet hatte und damit der Leitwert wieder auf einen Wert von $1 G_0$ anstieg. Anschließend wurde die Abscheidung gestoppt. Die Abweichung des gemessenen Leitwerts von dem exakten Wert von $G_0 = 2e^2/h$ betrug in diesem Fall weniger als 1% .

Wie eine statistische Analyse vieler Leitwertmessungen an atomaren Silberkontakten zeigen wird (vgl. Kap. 4.5), liegt der kleinste gemessene Leitwert, der eine statistisch signifikante erhöhte Häufigkeit aufweist bei $1 G_0$. Wie es für monovalente Freielektronen-Metalle zu erwarten ist und auch theoretische Untersuchungen zeigen [198, 199], hat ein atomarer Silberkontakt mit einem Kontaktdurchmesser von einem Atom einen Leitwert von $1 G_0$. Bereits für einen Nanodraht mit einem Durchmesser von drei Atomen wird ein Leitwert von $3 G_0$ erwartet. Es liegt somit der Schluss nahe, dass es sich bei der in Abb. 4.10 untersuchten Anordnung um einen Kontakt mit einem Durchmesser von ein bis maximal zwei Atomen handelt, was mit Untersuchungen an mechanisch hergestellten Silberkontakten mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie [212] in Einklang ist.

4.4.4 Höhere Leitwertniveaus

Wie bereits angedeutet, lassen sich durch elektrochemisches Abscheiden und Auflösen atomare Silberkontakte mit einem Leitwert von höherzahligen Vielfachen von G_0 erzeugen. Ein Beispiel hierfür ist in einem Leitwert-Zeit-Diagramm in Abb. 4.11 dargestellt. Das elektrochemische System und die zuleitenden Elektroden wurden, wie im Kapitel zuvor dargelegt, präpariert.

In Abb. 4.11 beginnt der Leitwert bei $8 G_0$. Durch langsames elektrochemisches Auflösen bei einer konstanten Kontrollspannung von -13 mV springt der Leitwert zunächst auf $4 G_0$. Anschließend ändert sich der Leitwert stufenförmig von $4 G_0$ auf $1 G_0$ bevor sich der Kontakt vollständig auflöst und der Leitwert auf null sinkt. Während der Leitwert von $8 G_0$ auf $4 G_0$ springt, zeigt er eine Instabilität und öffnet sich sogar kurzzeitig. Dies deutet auf eine atomare Neuordnung im unmittelbaren Kontaktbereich hin, bevor ein neuer und stabiler Kontakt gefunden wurde. Bevor der Leitwert auf $1 G_0$ sank, verblieb er für 36 Minuten auf dem Niveau von ungefähr $4 G_0$. Der Leitwert zeigte im Rahmen der hier dargestellten Messparameter nur stufenförmige Sprünge zwischen horizontalen Niveaus und damit keine Neigung der Plateaus. Eine genaue Analyse der abfallenden Flanke eines solchen Sprungs mit höherer Zeitauflösung folgt in Kap. 4.6.3.2.

In vorherigen Untersuchungen mit mechanisch erzeugten Silberkontakten [212, 219, 220] konnten lediglich niedrigere Leitwerte mit maximal $3 G_0$ reproduzierbar beobachtet werden. Dies ließ sich z. B. durch Berechnungen von Brandbyge *et al.* [191] erklären, der einen Zusammenhang zwischen Defekten in der unmittelbaren Kontaktregion und Abweichungen des Leitwerts von ganzzahligen Vielfachen von G_0 nachwies. Ein langsames elektrochemisches Auflösen sollte allerdings im Gegensatz zur mechanischen Deformation ein Ausheilen von Defekten ermöglichen und für eine ungestörte Anordnung der Atome im Kontakt sorgen.

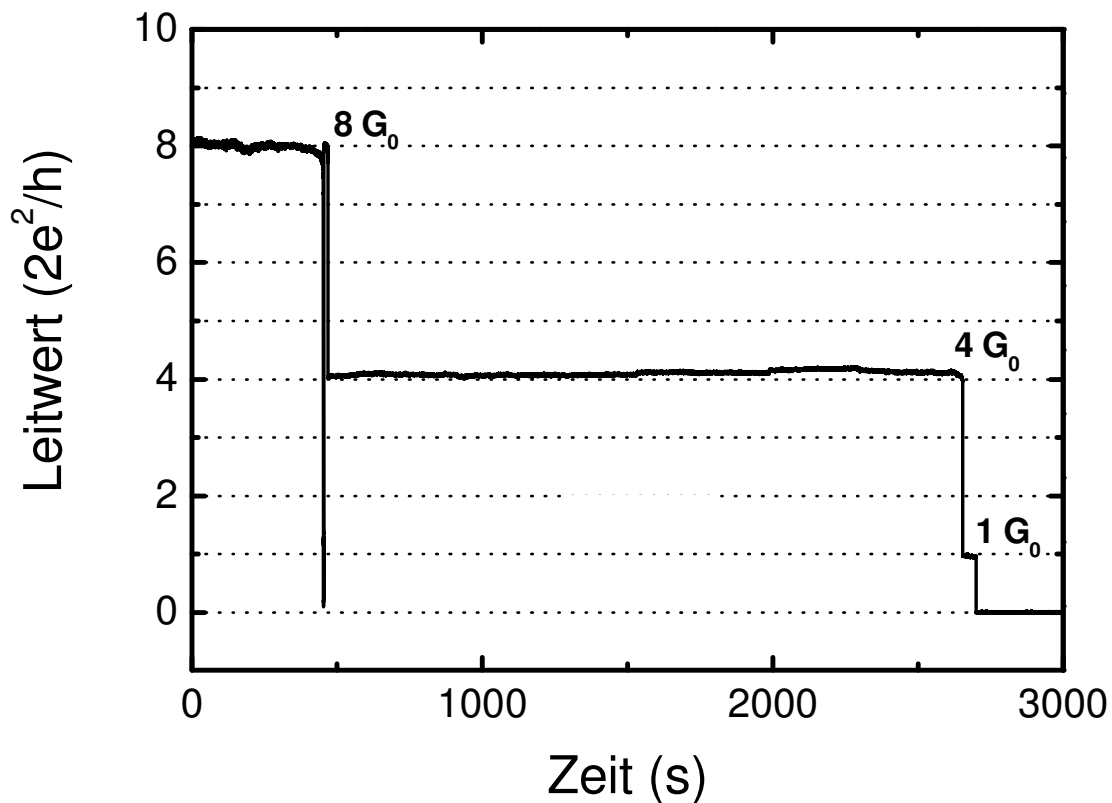


Abb. 4.11: Leitwert-Quantisierung bei höheren Vielfachen von G_0 an elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberkontakten. Dargestellt ist der Leitwert in Abhängigkeit von der Zeit. Während eines langsamen elektrochemischen Auflösens des Kontaktes springt der Leitwert von anfangs $8 G_0$ auf etwa $4 G_0$, anschließend von etwa $4 G_0$ über $1 G_0$ auf null.

4.4.5 Langzeitstabilität

Die zeitliche Stabilität eines anderen elektrochemisch abgeschiedenen Silberkontaktes wird in Abb. 4.12 demonstriert. Die experimentelle Anordnung entspricht derjenigen in den vorhergehenden Experimenten. Nach anfänglichen Schwankungen im Leitwert während der ersten 200 s bildete sich ein stabiles Leitwertniveau von $5 G_0$. Der Leitwert des Kontaktes blieb über eine Stunde stabil auf diesem Wert. In diesem Falle wurde die Kontrollspannung durch einen Regelkreis aktiv geregelt [215], sodass keine weitere, den Leitwert verändernde, Silberabscheidung oder -auflösung am Kontakt stattfand.

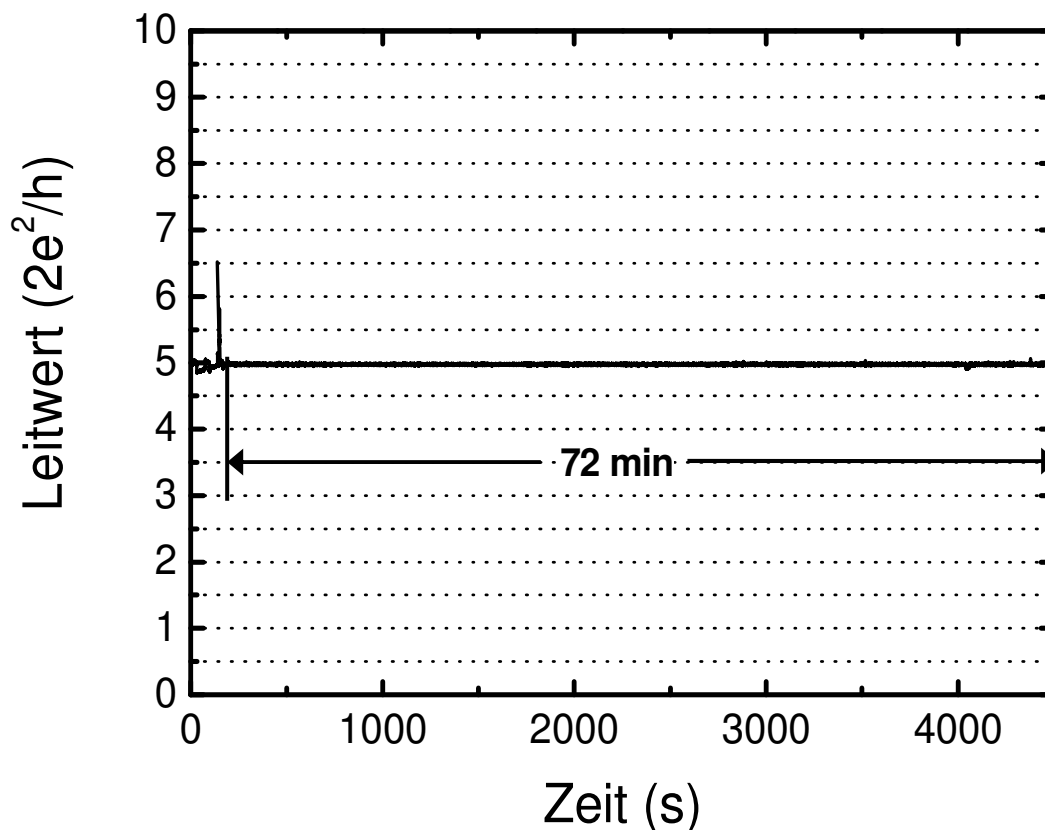


Abb. 4.12: Zeitliche Stabilität eines atomaren Silberkontaktes mit einem Leitwert von $5 G_0$. Nach anfänglichen Fluktuationen des Leitwertes (siehe Zeiten bis ca. 200s) wurde ein Kontakt mit einem Leitwert von $5 G_0$ gebildet, der für mehr als eine Stunde stabil war.

Die in Abb. 4.12 dargestellte Messung unterstützt die Vermutung, dass sich bei den elektrochemisch abgeschiedenen Silberkontakten, eine stabile Kontaktkonfiguration erst nach einigen Umordnungen der beteiligten Atome bildet. Diese Umordnungen sind an den anfänglichen Schwankungen im Leitwert zu erkennen. Während stabile Kontaktkonfigurationen häufig eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen von G_0 zeigen, ist diese bei den instabilen Übergangsniveaus nicht zu finden. Eine ausführliche Analyse dieses Verhaltens folgt in Kap. 4.5.4.

4.4.6 Reproduzierbare Stufen

Ein Besonderheit, die oftmals bei elektrochemisch erzeugten atomaren Silberkontaktes nach mehrmaligem Öffnen und Schließen des Kontaktes zu beobachten ist, sind reproduzierbare Stufen im Leitwert. In Abb. 4.13 ist ein Beispiel für einen solchen Kontakt dargestellt. Der abgebildete Zeitbereich folgte auf mehrere Abscheide- und Auflöseexperimente. Das verwendete elektrochemische Systeme entspricht dem in Kap. 4.4.2 beschriebenen.

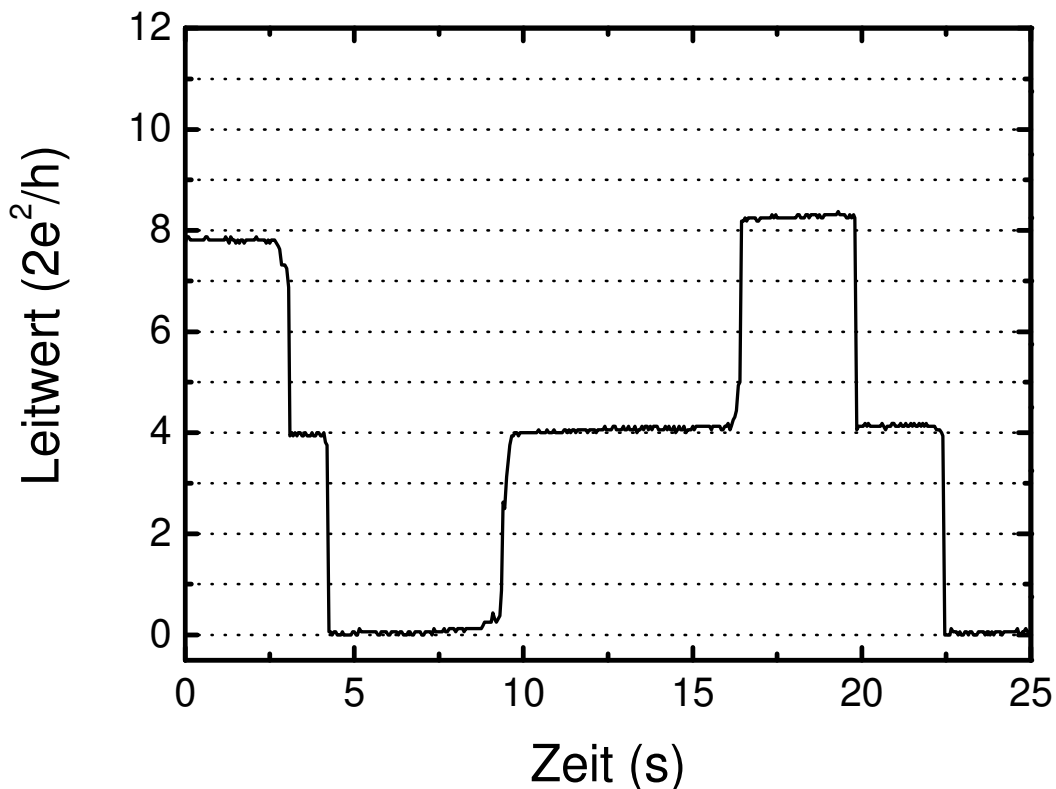


Abb. 4.13: Reproduzierbare Stufen im quantisierten Leitwert an elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberkontakten. Zunächst wurde der Kontakt aufgelöst (0 s bis ca. 5 s), wobei sein Leitwert von ca. $8 G_0$ über $4 G_0$ auf null sprang. Danach wurde erneut ein Kontakt abgeschieden (etwa 12 s lang) und wieder aufgelöst. Dabei wurden wieder die Leitwerte $4 G_0$ und $8 G_0$ eingenommen. Der Leitwert verläuft dabei reproduzierbar in Stufen, die auf eine besondere lokale Kontaktkonfiguration schließen lassen.

Der Leitwert des atomaren Silberkontaktes aus Abb. 4.13 beginnt bei ca. $8 G_0$. Durch Anlegen eines elektrochemischen Auflösepotentials wird der Kontakt während etwa 5 s langsam aufgelöst und nimmt dabei eine Zwischenstufe im Leitwert von $4 G_0$ an, bis er sich schließlich ganz öffnet. Darauf folgend wird wieder Silber abgeschieden und der Leitwert springt in Stufen über $4 G_0$ auf etwa $8 G_0$. Im Folgenden Auflöseprozess wird wiederum dieselbe Stufenfolge wie beim ersten Auflösen beobachtet.

Das angegebene Verhalten deutet daraufhin, dass durch mehrmaliges Abscheiden und Auflösen der Kontakt „trainiert“ wird und sich eine besondere lokale Kontaktkonfiguration bildet, die ein reproduzierbares Einnehmen verschiedener Leitwerte möglich macht. Systematisch wird dieses Verhalten in Kap. 4.6.3.1 bei der Herstellung atomarer Schalter ausgenutzt werden.

4.4.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemisch abgeschiedene atomare Silberkontakte systematisch untersucht. Dazu wurde eine neue Präparationstechnik mittels Schattenbeschichtung zur Herstellung der kontaktierenden Elektroden verwendet. Aufgrund der geringen Größe der freitragenden Silberstrukturen (etwa 100 nm) ließen sich atomare Punktkontakte mit großer thermischer und mechanischer Stabilität abscheiden.

Die durchgeführten Messungen des Leitwerts zeigten reproduzierbar Leitwerte zwischen $1 G_0$ und dessen ganzzahligen Vielfachen bis hin zu höheren Werten (hier bis zu $8 G_0$ gezeigt) bei Raumtemperatur. Oftmals ging stabilen Leitwertniveaus eine Phase mit kurzen Schwankungen oder Fluktuationen im Leitwert voraus. Diese deuten auf atomare Neuarrangements im Kontaktbereich hin, die solange erfolgen, bis eine lokale energetisch günstige Kontaktkonfiguration gefunden wurde. Das gehäufte Auftreten von ganzzahligen Vielfachen von G_0 deutet auf verspannungs- und defektarme Kontaktbereiche hin, deren Bildung auf die hohe Mobilität der Silberatome in der elektrochemischen Lösung und somit auf ein schnelles Ausheilen von Defekten in elektrochemischer Umgebung zurückgeführt werden kann.

4.5 Statistische Analyse von atomaren Silberkontakten

4.5.1 Einleitung

Wie bereits in Kap. 4.4 erwähnt, verläuft der Leitwert während des elektrochemischen Abscheidens oder AuflöSENS des Kontaktes mehrmals stufenförmig, aber oftmals auch unregelmäßig und mit leicht unterschiedlichen Niveauabständen.

Um Besonderheiten in den Leitwertverläufen zu erkennen, ist es deshalb notwendig viele Abscheide- und Auflösezyklen unterschiedlicher Kontakte aufzuzeichnen und die Leitwerte statistisch hinsichtlich ihrer Häufigkeit auszuwerten. Ein Maximum in einem solchen Leitwert-Histogramm deutet auf in irgendeiner Form bevorzugte Leitwerte hin. Ursache dafür kann einerseits eine Quantisierung des Leitwerts (vgl. Kap. 4.2.1.5 und 4.2.1.6) sein, aber auch (insbesondere für größere Leitwerte) energetisch besonders bevorzugte Konfigurationen der Atome [202, 221, 222]. Die Auftragung in Form eines Histogramms dient nun dazu, zufällige, nichtreproduzierbare und instabile Kontaktkonfigurationen von bevorzugten Kontakten zu trennen und deren Kontaktdurchmesser abzuschätzen.

An statistischen Untersuchungen von Leitwerten größer $1 G_0$ an atomaren Kontakten aus Silber wurde bisher in der Literatur wenig berichtet: So fanden Enomoto *et al.* [219] bei der Raumtemperaturuntersuchung des in Kontaktbringens zweier Silberdrähte lediglich ein deutliches Maximum in der Leitwertstatistik bei $1 G_0$, und ein sehr schwaches Maximum bei $3 G_0$. Hansen *et al.* [223] fanden wiederum bei Raumtemperatur beim „Prellen“ von Relais mit Silberkontaktelektroden ebenfalls nur ein deutliches Maximum bei $1 G_0$, ein vergleichsweise niedriges Maximum bei $2 G_0$ und eine schwach ausgeprägte Schulter bei ca. $2,5 G_0$. Lediglich Yanson *et al.* [202] berichten von Maxima bei $1 G_0$, $2 G_0$, $3 G_0$ und $4 G_0$, durch Untersuchungen von Silber mittels mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten, durchgeführt bei einer Temperatur von 4,2 K. Das Maximum beim Leitwert $4 G_0$ ist dabei um einen Faktor von ca. 40 schwächer als das Maximum bei $1 G_0$. Ebenfalls mittels Bruchkontakten, aber bei Raumtemperatur im Ultrahochvakuum, fanden Rodrigues *et al.* [212] Maxima in der Leitwertstatistik bei $1 G_0$ sowie $2,5 G_0$ und ein dazu vergleichsweise niedriges Maximum bei $4 G_0$. Eine Erklärung, warum keine höheren Niveaus gefunden wurden, wie dies z. B. bei den Alkalimetallen [202, 222], Gold [224] oder Aluminium [225] der Fall war, konnte bisher noch nicht gegeben werden.

Statistische Untersuchungen an elektrochemisch hergestellten atomaren Silberkontakten, lagen in der dieser Arbeit zugänglichen Literatur nicht vor.

4.5.2 Verfahren zur Auswertung von Leitwertniveaus

Die statistische Auswertung der Messungen des Leitwerts erfolgte mit Hilfe eines selbstentwickelten Computerprogramms nach folgendem Algorithmus: Es wird jeweils überprüft, ob die Differenz zweier aufeinander folgend gemessener Leitwerte innerhalb eines Leitwert-Toleranzbereiches liegen. Ist dies der Fall, wird rechnerisch der Mittelwert der Leitwerte gebildet und dieser mit den nächstfolgenden gemessenen Leitwert verglichen. Liegt dieser wiederum innerhalb der gewählten Toleranz zum berechneten Mittelwert der zuvor betrachteten Leitwerte, wird rechnerisch der Mittelwert der nunmehr drei gemessenen Leitwerte gebildet und wiederum mit dem nächsten gemessenen

Leitwert verglichen. Dies erfolgt solange, bis der nächstfolgende gemessene Leitwert um mehr als den Leitwert-Toleranzbereich von dem zuvor berechneten Mittelwert der Leitwerte abweicht. Ein Leitwertniveau wird jedoch erst als solches in der statistischen Auswertung berücksichtigt, wenn auf die soeben beschriebene Weise mindestens vier Messpunkte innerhalb des Leitwert-Toleranzbereiches liegen. Da bei den in dieser Auswertung berücksichtigten Messungen die Leitwertbestimmung in einem festen Abstand von 50 ms erfolgte, ergibt sich eine Mindestniveaudauer der in der Statistik berücksichtigten Leitwertniveaus von 200 ms.

Die Funktionstüchtigkeit des Algorithmus wurde an mehreren Stellen durch Vergleich der gemessenen Leitwert-Zeitabhängigkeit mit der computerausgewerteten Leitwertniveau-Niveaudauerabhängigkeit überprüft. Auf diese Weise und durch Abschätzung aus dem Messrauschen wurde auch der Leitwert-Toleranzbereich zu $\pm 0,05 G_0$ bestimmt.

4.5.3 Leitwerte bis $6 G_0$ und elektronische Schaleneffekte

Im Folgenden werden bei Raumtemperatur elektrochemisch abgeschiedene atomare Punktkontakte an Silber untersucht. Präparation und Herstellung wurden bereits in Kap. 4.3 vorgestellt und Einzelmessungen in Kap. 4.4 gezeigt.

Die Auswertungen umfassen Messungen an ca. 30 jeweils einzeln präparierten Elektrodenanordnungen. An jeder Elektrodenanordnung wurden nach Schließen des Kontaktes und ersten Messzyklen, durch langandauerndes Auflösen und erneutes Abscheiden mehrere Kontaktkonfigurationen erreicht und deren Leitwert gemessen [214]. Es konnten im Rahmen einer statistischen Auswertung, nach dem in Kap. 4.5.2 dargestellte Verfahren, bei einem Leitwert-Toleranzbereich von $\pm 0,05 G_0$ insgesamt 21385 Leitwertniveaus zwischen $0,05 G_0$ und $7,05 G_0$, bei einer Niveaudauer von mindestens 200 ms, gefunden werden. Das entsprechende Leitwert-Histogramm ist in Abb. 4.14 dargestellt. Messungen, bei denen gezielt versucht wurde, ein Leitwertniveau möglichst lange Zeit stabil zu halten, wurden für diese Auswertung nicht berücksichtigt, um das Ergebnis nicht zu verfälschen.

Die Maxima im Leitwert-Histogramm aus Abb. 4.14 können zu $0,94 G_0 \pm 0,22 G_0$, $2,09 G_0 \pm 0,27 G_0$, $3,00 G_0 \pm 0,24 G_0$, $5,02 G_0 \pm 0,78 G_0$ sowie $5,93 G_0 \pm 0,13 G_0$ bestimmt werden. Dabei wurde jeweils eine Gauß-Kurve an jedes Maximum angepasst. Hinsichtlich der Anzahl an eingenommenen Leitwerten heben sich die Maxima mit Leitwerten nahe $1 G_0$, $3 G_0$ und $6 G_0$ deutlicher vom Untergrund ab, als die anderen Maxima. Das Maximum nahe $5 G_0$ ist in der Höhe am schwächsten ausgeprägt und deutlich verbreitert, was sich in der vergleichsweise hohen Halbwertsbreite von $0,78 G_0$ äußert. Bei der statistischen Auswertung sind zusätzlich Maxima bei höheren Werten als $6 G_0$ zu erkennen, von denen in Abb. 4.14 lediglich eines, nämlich bei $6,7 G_0$ dargestellt ist. Weiterhin gibt es vereinzelt sehr schmale Maxima, deren Breite lediglich aus einem Segment von $0,1 G_0$, was der Einteilung der horizontalen Achse des Histogramms entspricht, besteht. Diese liegen z. B. bei $3,8 G_0$, $4,1 G_0$ oder auch $4,5 G_0$.

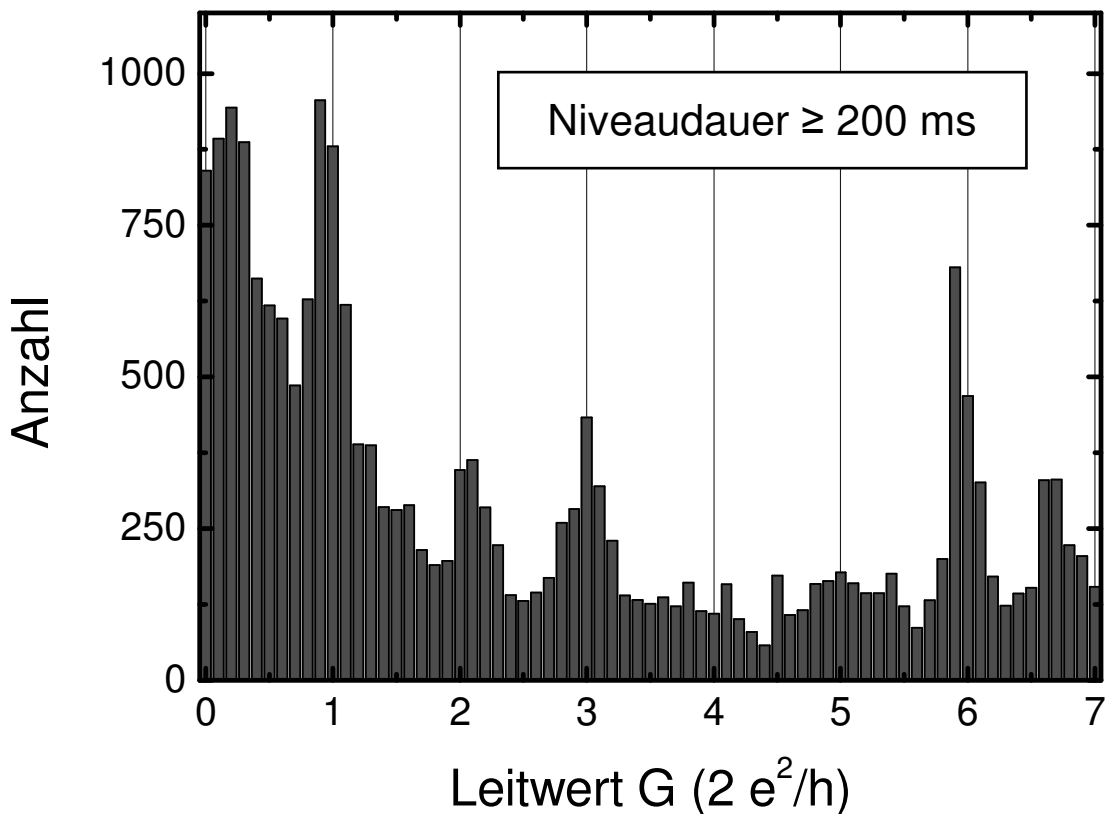


Abb. 4.14: Leitwert-Histogramm von elektrochemisch hergestellten atomaren Punktkontakten aus Silber, gemessen bei Raumtemperatur. Aufgetragen sind 21385 Leitwertniveaus mit einer Niveaudauer von jeweils mindestens 200 ms. Das Histogramm zeigt ausgeprägte Maxima bei bestimmten ganzzahligen vielfachen Leitwerten von G_0 bei ca. $1 G_0$, $2 G_0$, $3 G_0$, $6 G_0$ sowie ein schwächer ausgeprägtes, vergleichsweise breites Maximum bei ca. $5 G_0$. Weiterhin ist ein Maximum bei ca. $6,7 G_0$ zu beobachten.

In Abb. 4.15 wurden lediglich diejenigen Leitwertniveaus aufgetragen, deren Niveaudauer mindestens 1 s betrug. Dies sind, bei gleichem Leitwertbereich, insgesamt 4897 Niveaus von ursprünglich 21385 Niveaus aus Abb. 4.14. Vergleicht man Abb. 4.15 mit Abb. 4.14, so findet man ebenfalls ausgeprägte Maxima nahe $1 G_0$, $3 G_0$ und $6 G_0$, ein Maximum bei $6,7 G_0$ und wenige schmalbandige Maxima bei z. B. $4,1 G_0$ oder auch $4,5 G_0$. Das Maximum nahe $5 G_0$ ist wiederum in der Höhe am schwächsten ausgeprägt und deutlich verbreitert. Ein Maximum bei $2 G_0$ ist nicht mehr erkennbar. Durch einen direkten Vergleich der Abhängigkeiten der Höhen der Maxima von der Niveaudauer lässt sich schließen, dass das ursprüngliche Maximum bei ca. $2 G_0$ überwiegend aus Leitwertniveaus mit einer Niveaudauer von weniger als einer Sekunde besteht.

Dieses besondere Verhalten des Maximums in der Häufigkeitsstatistik bei einem Leitwert von etwa $2 G_0$ wird in Kap. 4.5.4 näher untersucht und deutet auf eine geringere Stabilität von Kontakten mit einem Leitwert von $2 G_0$ hin.

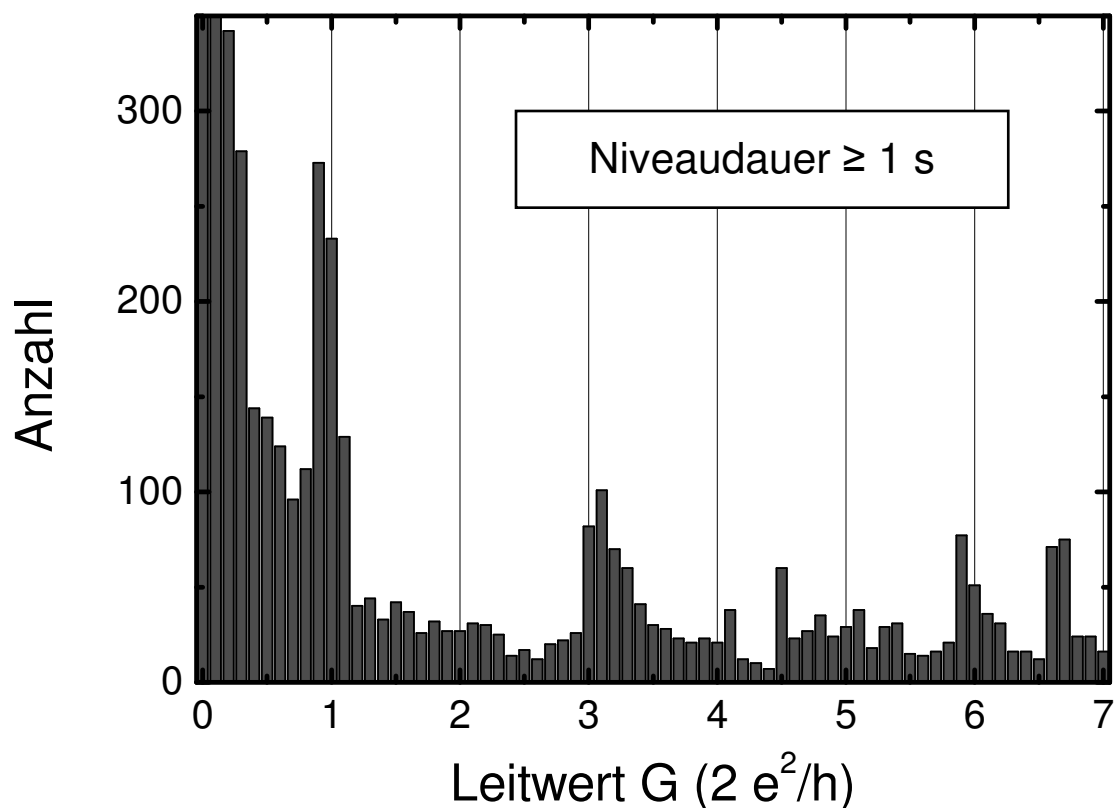


Abb. 4.15: Leitwert-Histogramm von elektrochemisch hergestellten atomaren Punktkontakten aus Silber entsprechend dem Histogramm aus Abb. 4.14. Jedoch sind lediglich 4897 Leitwertniveaus mit einer Niveaudauer von jeweils mindestens 1 s aufgetragen. Das Histogramm zeigt nur noch ausgeprägte Maxima bei ca. $1 G_0$, $3 G_0$, ($5 G_0$), $6 G_0$ und $6,7 G_0$. Das Maximum bei ca. $2 G_0$ ist nicht mehr zu beobachten.

Das Auftreten der sehr schmalbandigen Maxima, bei z. B. $4,1 G_0$ oder $4,5 G_0$, könnte in Einzelkontakten begründet sein, die aus unbekanntem Gründen lange Zeit stabil waren und in Kombination mit einem bestimmten Messrauschen zu einer Fehlauswertung durch den angewendeten Auswertalgorithmus führen.

Wie in Kap. 4.4.3 schon dargelegt, ist bei monoatomaren Silberkontakten ein Leitwert von ca. $1 G_0$ zu erwarten. Dies belegen sowohl Untersuchungen von Rodrigues *et al.* [212] mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit vergleichenden Messungen des quantisierten Leitwerts sowie theoretische Untersuchungen von Mozos *et al.* [199], die mittels Methoden der Dichtefunktionaltheorie einen Leitwert von $0,99 G_0$ für einen monoatomaren Nanodraht aus Silber vorhersagen. Dass sich Silber somit wie ein einfaches monovalentes Metall verhält, wird vornehmlich durch die $4d$ -Elektronen des Silbers, die sich im Silber-Atom wie Elektronen der inneren Schalen verhalten [200], begründet. In Bandstrukturrechnungen [199, 200] konnte gezeigt werden, dass die d -Bänder energetisch tiefer liegen als die s -Bänder im Bereich des Fermi-Niveaus und deshalb nur wenig Einfluss auf deren elektronisches Transportverhalten haben. Silber unterscheidet sich elektronisch im Wesentlichen durch seine $4d$ -Elektronen von Gold mit dessen $5d$ -Elektronen. Somit lässt sich vermuten, dass Silber sich beim Ladungstransport, ähnlich wie Gold und die

Alkalimetalle, als monovalentes Metall verhält und bei einem einatomaren Kontakt einen Leitwert von ca. $1 G_0$ unter Verwendung genau eines Transmissionskanals (vgl. Kap. 4.2.1.6) aufweist [183, 192, 224]. Für einen Silber-Nanodraht dessen Querschnitt aus drei Atomen besteht, wurde außerdem ein Leitwert von $3 G_0$ berechnet [200]. Wobei der Leitwert (für kleine Leitwerte) im Allgemeinen nicht durch die Anzahl der Atome im Querschnitt bestimmt wird, sondern durch die Anzahl der Moden, die sich bei gegebener Querschnittsfläche ausbilden können [226].

Das Auftreten einer charakteristischen Häufung bei quantisierten Leitwerten mit $G/G_0 = 1, 3, (5), 6$ und die Tatsache, dass die Leitwertniveaus bei $2 G_0$ (zeitlich) instabiler und bei $4 G_0$ statistisch weniger häufig sind, lässt sich in einem Modell nahezu zylindersymmetrischer Kontakte aus einem freien-Elektronenmetall, dessen Einschnürung sich nur (adiabatisch) langsam verjüngt, verstehen. Wie in Kap. 4.2.1.5 dargelegt wurde, vergrößert sich der Leitwert eines sich nur langsam verjüngenden, zylindersymmetrischen Kontaktes unter der Annahme freier Elektronen mit zunehmendem Kontaktradius stufenförmig von null auf $1 G_0$, sobald die erste Transmissionsmode besetzt wird. Wird der Kontaktradius weiter vergrößert, ändert sich der Leitwert um eine Stufe von $2 G_0$ auf den Wert $3 G_0$, da für zylindersymmetrische Kontakte die zweite und dritte Mode entartet sind. Diese Moden lassen sich durch die Bessel-Funktionen J_m darstellen: Die erste mit $m = 0$ ist nicht entartet, jedoch die zweite und dritte mit $m = \pm 1$, ebenso für $m = \pm 2$. Die nächste besetzte Mode wird durch die zweite Nullstelle der Bessel-Funktion, wiederum mit $m = 0$ charakterisiert und ist deshalb nicht entartet. Mit zunehmendem Kontaktradius ergeben sich also Leitwertsprünge um $1 G_0, 2 G_0, 2 G_0, 1 G_0$ und somit in der Häufigkeitsstatistik Maxima bei $G/G_0 = 1, 3, 5, 6$ [189-191, 227].

Ist aufgrund der atomaren Konfiguration der Kontaktdurchmesser nicht kreisförmig, kann die Entartung aufgehoben und es können auch andere Leitwerte gemessen werden. Dieses Verhalten, sowie der Einfluss von Störstellen in und an der Einschnürung wurden von Brandbyge *et al.* [191] beispielhaft an Gold eingehend theoretisch untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass die Stufenstruktur im Leitwert bei Veränderung der Form der Kontaktfläche im Wesentlichen erhalten bleibt und meist nur eine leichte Verschiebung der Leitwertniveaus bzw. eine Verrundung oder Abflachung des Übergangs zwischen zwei Leitwertniveaus festzustellen ist. Selbst die Berücksichtigung rauher Umrundungen der Einschnürung zerstört in der Regel nicht die Quantisierung des Leitwerts [204, 191, 205]. In einer Häufigkeitsstatistik äußert sich dies in einer Verbreiterung der Maxima oder einer Erhöhung des Untergrunds, also der Zwischenwerte im Histogramm.

Theoretische Untersuchungen deuten darauf hin, dass in Nanodrähten eingebundenes Silber, sich hinsichtlich seiner elektronischen Transporteigenschaften annähernd als freie-Elektronen-Metall [198-200] verhält. Ebenso wurde gezeigt, dass die Elektronen im Innern mehratomiger Ketten aus Silber delokalisiert und die Elektronendichte sehr homogen verteilt ist [228]. Dies lässt die elektronische Struktur einzelner Atome in den Hintergrund treten und sorgt für eine geringe Korrugation der Elektronendichte über den Kontakt und insbesondere für eine Glättung des Kontaktrandes.

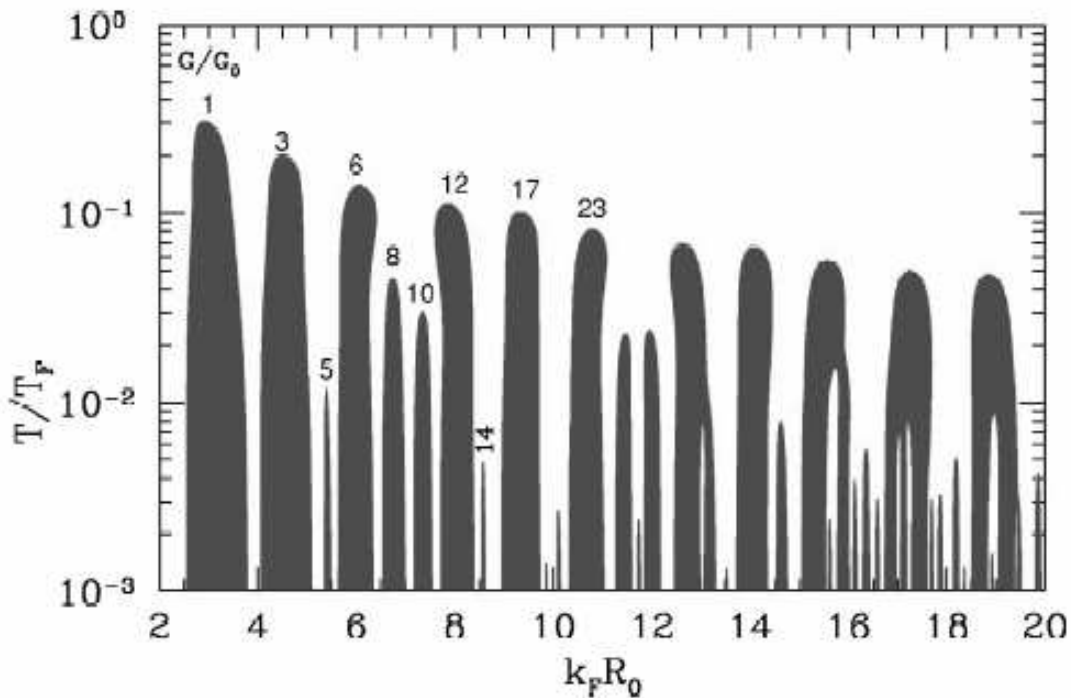


Abb. 4.16: Stabilitätsdiagramm zylindersymmetrischer metallischer Nanodrähte: Die Schattierung kennzeichnet die stabilen Bereiche in Abhängigkeit von Kontaktradius R_0 (multipliziert mit dem Fermi-Wellenvektor k_F) und Temperatur (dividiert durch die Fermi-Temperatur T_F) und wurde mit einem Modell metallischer Nanokohäsion unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung und der Ausbildung elektronischer Moden, berechnet. Die niedrigsten quantisierten Leitwerte stabiler Kontaktkonfigurationen sind angegeben, darunter die aus dem Freie-Elektronen-Modell bekannte Signatur $1 G_0$, $3 G_0$, $5 G_0$ und $6 G_0$. Nanodrähte mit einem Leitwert von $5 G_0$ sind nur für deutliche kleinere Temperaturen stabil als die benachbarten Werte (aus [231]).

Beim elektrochemischen Abscheiden bzw. Auflösen der Kontakte ist zu erwarten, dass sich aufgrund ihrer atomaren Unterstruktur auch eine Vielzahl von nichtsymmetrischen Querschnitten bilden können. Dies führt zu Abweichungen in der charakteristischen Signatur, die sich durch die Entartung der Moden aufgrund der Zylindersymmetrie der Kontakte ergeben würden. Wie der Vergleich zwischen Abb. 4.14 und Abb. 4.15 zeigt, ist das Maximum bei einem Leitwert von ca. $2 G_0$ nur für kürzere Niveaudauern stabil (siehe auch Kap. 4.5.4). Für den Leitwert $2 G_0$ muss die Entartung der zweiten und dritten Mode aufgehoben sein. Dies ist am einfachsten mit einem nicht zylindersymmetrischen Kontakt zu erklären, der sich zwangsläufig ergibt, wenn man annimmt, dass der Kontakt in seinem Querschnitt aus nur zwei Atomen besteht.

Auch das schwach ausgeprägte Maximum in der Häufigkeitsstatistik beim Leitwert $5 G_0$ kann im Rahmen des Freie-Elektronen-Modell verstanden werden: So ist bei den vorgestellten Berechnungen (vgl. z. B. Abb. 4.2 unten) der Kontaktdurchmesserbereich bzw. der Kontaktflächenbereich, für den ein Leitwertniveau von $5 G_0$ eingenommen wird, kleiner als bei den benachbarten Leitwertniveaus, wie $1 G_0$, $3 G_0$ oder $6 G_0$. Außerdem ist bei elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Kontakten nicht immer von einer drahtförmigen Konfiguration auszugehen. Berücksichtigt man dies durch eine

hyperbolische Geometrie des einschnürenden Potentials, wie in Abb. 4.4 dargestellt, so ist ein Leitwertplateau bei $5 G_0$ schon für vergleichsweise kleine Öffnungswinkel ν_0 und damit für schon vergleichsweise kleine Abweichungen von der Zylinderform des Kontaktes nicht mehr zu erkennen.

In einem Modell der metallischen Kohäsion in Nanodrähten von Stafford *et al.* [229-231] ist das Leitwertniveau bei $5 G_0$ ebenfalls instabiler als dessen Nachbarleitwertniveaus. In diesem Modell wird, unter der Annahme freier Elektronen und zylindersymmetrischer Kontakte, der Energiegewinn, der durch die Ausbildung elektronischer Transportkanäle, der so genannten Schalen, entsteht, berücksichtigt. Die elektronischen Schalen verhalten sich wie delokalisierte chemische Bindungen und stabilisieren den Nanodraht für bestimmte Leitwerte. Damit lassen sich z. B. die Experimente von Rubio *et al.* [232] simulieren, die die notwendigen Kräfte zum Auseinanderziehen eines metallischen Kontaktes gemessen haben: Sowohl das theoretische Modell als auch das Experiment zeigen Maxima in der Kraft, die notwendig ist um einen metallischen Nanodraht auseinander zu ziehen, an den Stellen, an denen sich der Leitwert ändert.

Aus dem Modell der metallischen Kohäsion ergibt sich ein Stabilitätsdiagramm, welches in Abb. 4.16 wiedergeben ist. Dort wird zwischen Bereichen die stabil bzw. instabil gegenüber kleinen Störungen der Kontaktkonfiguration sind, unterschieden. Die Leitwertniveaus in den als stabil gekennzeichneten Regionen sind in der Regel bis zu einer Temperatur von ca. $10^{-1} T_F$, wobei T_F die Fermi-Temperatur wiedergibt, stabil. Eine Ausnahme bildet der Bereich des Leitwertniveaus bei $5 G_0$: dieses ist nur bis ca. $10^{-2} T_F$ stabil, was bei einer Fermi-Temperatur von $T_F \approx 6,38 \cdot 10^4$ K für Silber [197] einer Temperatur von etwa 600 K entspricht, ein Wert, der in der Größenordnung der in diesem Experiment herrschenden Raumtemperatur liegt. Dies könnte ebenfalls eine Erklärung für das breite und nur schwach ausgeprägte Maximum in der Häufigkeitsverteilung der Leitwerte bei $5 G_0$ sein.

Fasst man die Ergebnisse dieses Kapitel zusammen, so lässt sich feststellen, dass im Rahmen dieser Arbeit erstmals statistische Untersuchungen an elektrochemisch hergestellten atomaren Silberpunktkontakten durchgeführt wurden. Das entsprechende Leitwert-Histogramm zeigt die für zylindersymmetrische Kontakte in einem Freien-Elektronen-Modell typische Struktur für stabile quantisierte Leitwerte bei $G/G_0 = 1, 3, (5), 6$. Dies konnte an Silber trotz entsprechender Experimente [219, 223] bisher nicht beobachtet werden. Da diese Untersuchungen mit mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten bzw. anderen nicht-elektrochemischen Methoden erfolgten, ist zu vermuten, dass die elektrochemische Umgebung einen besonderen Einfluss auf die Ausbildung der atomaren Kontakte aus Silber hat. Ein mögliche Erklärung für die Bildung der den idealisierten Konfigurationen entsprechenden Kontakte könnte in der hohen Austauschstromdichte des Silbers in der elektrochemischen Umgebung begründet sein. Eine hohe Austauschstromdichte bedeutet, dass selbst bei geringem Nettostrom durch die elektrochemische Zelle, an der Phasengrenzfläche zwischen abgeschiedenem Silber und dem silberionenhaltigen Elektrolyten, lokal ständig Silber in Lösung geht, während sich wiederum Silber an anderer Stelle abscheidet. Dies führt zu einer besonders hohen Mobilität der Silberatome, was wiederum darauf hindeutet, dass die Silberatome des Kontaktes sehr leicht und sehr schnell energetisch günstige Positionen einnehmen können.

Das Auftreten nichtgeradzahlicher Vielfachen von G_0 bei höheren Leitwerten als $6 G_0$, wie z. B. dem Leitwertniveaus von $6,7 G_0$ aus Abb. 4.14 oder Abb. 4.15, deutet auf eine nicht mehr mit einem Freie-Elektronen-Modell zylinderförmiger Kontakte beschreibbare atomaren Kontaktkonfiguration hin und wird in Kap. 4.5.5 eingehender untersucht.

4.5.4 Zeitstabilität der Leitwertniveaus

In Abb. 4.14 bzw. Abb. 4.15 wurden jeweils die Leitwert-Histogramme für eine Mindestniveaudauer von 200 ms bzw. 1 s dargestellt. Vergleicht man beide Diagramme, so stellt man insbesondere fest, dass sich das Maximum um einen Leitwert von ca. $2 G_0$ in der Abbildung mit einer Mindestniveaudauer von 200 ms deutlich vom Untergrund abhebt, es im Histogramm der Mindestniveaudauer von 1 s aber nicht mehr zu erkennen ist. Bei den anderen Maxima, wie z. B. bei $3 G_0$ bzw. $6 G_0$ ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Diese Maxima heben sich auch in Abb. 4.15 deutlich vom Untergrund ab.

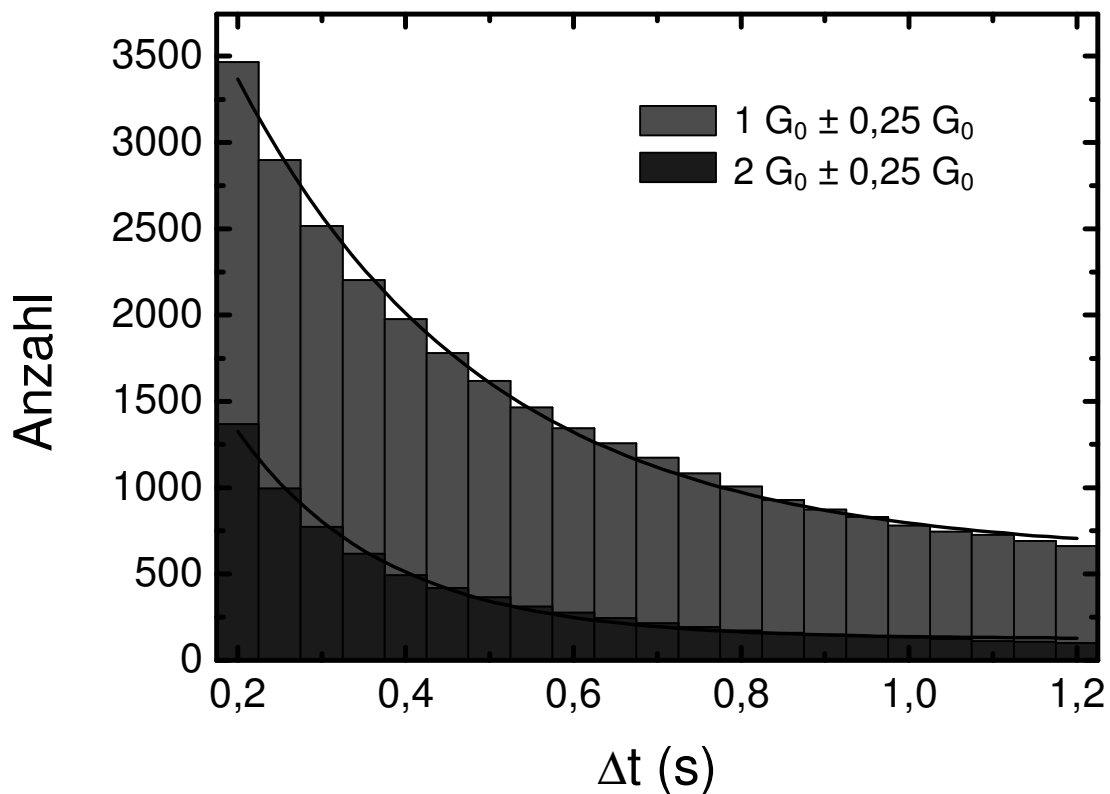


Abb. 4.17: Anzahl der Leitwerte in Abhängigkeit ihrer Mindestniveaudauer Δt gemessen an elektrochemisch hergestellten atomaren Kontakten aus Silber: Aufgetragen ist jeweils die Anzahl der in einem Bereich von $\pm 0,25 G_0$ um die Maxima im Leitwert-Histogramm bei $1 G_0$ und $2 G_0$ aus Abb. 4.14 befindlichen Leitwertniveaus in Abhängigkeit ihrer Mindestniveaulänge. Durch Anpassung jeweils einer abfallenden Exponentialfunktion (durchgezogene Linien) im Zeitbereich von 0,2 s bis 1,2 s kann die mittlere Lebensdauer des Maximums bei $1 G_0$ zu $\tau_1 \approx 0,29$ s bzw. bei $2 G_0$ zu $\tau_2 \approx 0,18$ s abgeschätzt werden. Weitere mittlere Lebensdauern siehe Tabelle 4.3.

Trägt man nun die Anzahl der Niveaus innerhalb eines Leitwertbereichs in Abhängigkeit von ihrer Mindestniveaudauer auf, so lässt sich durch Anpassen einer abfallenden Exponentialfunktion, eine mittlere Lebensdauer τ für die Leitwerte innerhalb des Bereichs bestimmen. Dies ist in Abb. 4.17 für die zwei Maxima im Leitwert-Histogramm bei $1 G_0 \pm 0,25 G_0$ bzw. $2 G_0 \pm 0,25 G_0$ dargestellt. Es ergibt sich für die Leitwerte um $1 G_0$ eine mittlere Lebensdauer von $\tau_1 \approx 0,29$ s bzw. um $2 G_0$ eine von $\tau_2 \approx 0,18$ s. Die berechneten mittleren Lebensdauern geben die in Kap. 4.5.3 beschriebenen Beobachtung wieder, dass die Leitwertniveaus um $2 G_0$ eine ca. 40 % geringere mittlere Lebensdauer haben als diejenigen um $1 G_0$.

Durch Anpassen einer abfallenden Exponentialfunktion lassen sich ebenfalls die mittleren Lebensdauern von Kontakten anderer Leitwertbereiche bestimmen. Eine Auswahl ist in Tabelle 4.3 wiedergegeben: Für die Leitwertniveaus um $1 G_0$ ist die mittlere Lebensdauer mit $\tau \approx 0,29$ s am größten, gefolgt von dem Niveau um $3 G_0$ von $\tau \approx 0,26$ s und demjenigen um $6 G_0$ mit $\tau \approx 0,24$ s. Für den Bereich des Untergrundes im Leitwert-Histogramm um $1,5 G_0$ sowie den Bereich um $4 G_0$, für den ebenfalls kein Maximum in den Histogrammen beobachtet wurde, konnten lediglich niedrigere mittlere Lebensdauern bestimmt werden. Die kleinste mittlere Lebensdauer der hier untersuchten Bereiche ist bei den Leitwertniveaus um $2 G_0$ zu finden. Für das nur wenig ausgeprägte Maximum um $5 G_0$ war keine Exponentialfunktion sinnvoll anzupassen.

Bereich des Leitwerts	mittlere Lebensdauer τ
$1 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,29$ s
$2 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,18$ s
$3 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,26$ s
$4 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,19$ s
$5 G_0 \pm 0,25 G_0$	----*
$6 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,24$ s
$1,5 G_0 \pm 0,25 G_0$	$\approx 0,21$ s

Tabelle 4.3: Übersicht über die mittlere Lebensdauer von Kontakten verschiedener Leitwertbereiche. Die Berechnung der mittleren Lebensdauer erfolgte durch Anpassung einer abfallenden Exponentialfunktion im Bereich Δt von 0,2 s bis 1,2 s (*Für den Bereich um $5 G_0$ war keine Exponentialfunktion sinnvoll anpassbar).

Betrachtet man die mittlere Lebensdauer eines Leitwertniveaus als qualitatives Kriterium für die Stabilität des Kontaktes, so lässt sich auch hier das Modell von Stafford *et al.* [229-231] bestätigen, wobei elektronische Leitwertkanäle ähnlich wie delokalisierte chemische Bindungen einen Nanodraht stabilisieren. Kontakte mit Leitwerten um $1 G_0$, $3 G_0$ und $6 G_0$ haben eine höhere mittlere Lebensdauer, als z. B. die Kontakte mit Leitwerten um $1,5 G_0$.

Durch Vergleich mit dem Freie-Elektronen-Modell für Kontakte mit zylindersymmetrischen Potentialeinschnürungen, konnte bereits geschlossen werden (Kap. 4.5.3), dass es sich bei den Kontakten mit einem Leitwert von etwa $2 G_0$ vermutlich um

nichtsymmetrische Kontaktkonfigurationen handelt. Auch diese (nichtsymmetrische) Kontaktkonfigurationen zeigen eine niedrigere Stabilität, als diejenigen mit Leitwerten um $1 G_0$, $3 G_0$ und $6 G_0$.

4.5.5 Struktureller Schaleneffekt

Wie in Kap. 4.5.3 bereits angedeutet, treten bei der statistischen Analyse der Leitwerte der elektrochemisch hergestellten atomaren Kontakte aus Silber für Leitwerte $> 6 G_0$ auch Maxima bei nicht-ganzzahligen Vielfachen von G_0 im Leitwert auf. Ein entsprechendes Histogramm mit Leitwerten bis zu dem in der verwendeten Versuchsanordnung maximal erfassbaren Leitwert von $19,9 G_0$ ist in Abb. 4.18 dargestellt. Die Analyse ergab 36608 Leitwertniveaus mit einer Mindestniveaudauer von 200 ms. Die Anzahl der ausgewerteten Leitwertniveaus ist in diesem Diagramm über der Quadratwurzel des Leitwerts G (in Einheiten von $G_0 = 2e^2/h$) aufgetragen. Die Quadratwurzel des Leitwerts ist entsprechend der Gleichung für die Sharvin-Leitfähigkeit, Gl. (4.5), ungefähr proportional zum Kontaktdurchmesser R .

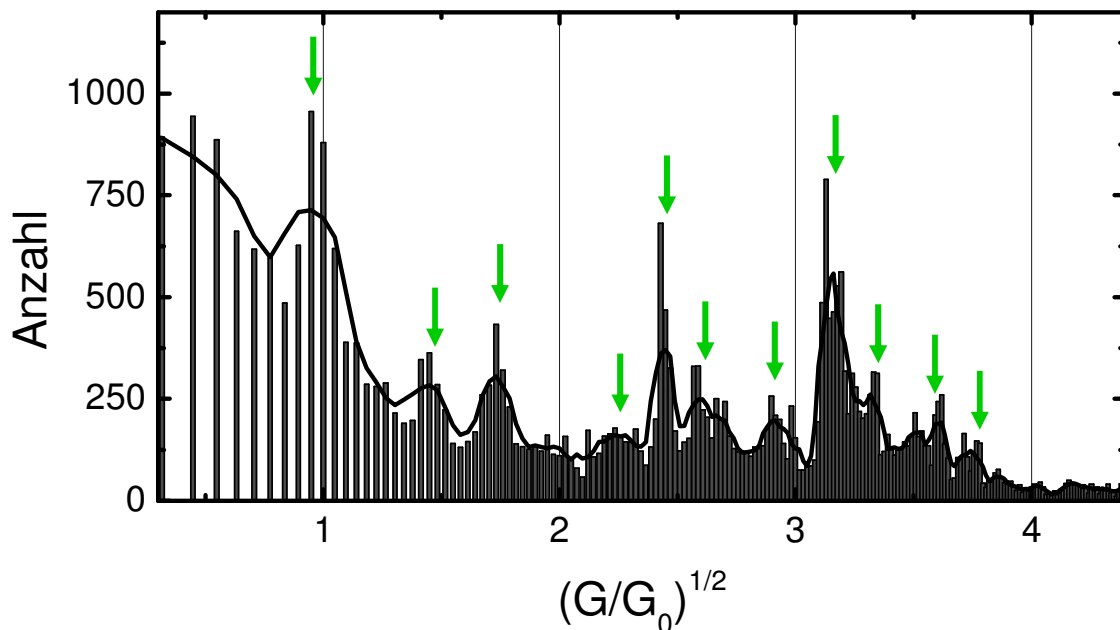


Abb. 4.18: Leitwert-Histogramm von elektrochemisch hergestellten atomaren Punktkontakten an Silber, gemessen bei Raumtemperatur. Aufgetragen sind 36608 Leitwertniveaus mit einer Niveaudauer von jeweils mindestens 200 ms im Bereich von $0,1 G_0$ bis $19,9 G_0$. Das Histogramm ist über der Quadratwurzel des Leitwerts G in Einheiten von $G_0 = 2e^2/h$ aufgetragen. Die Quadratwurzel des Leitwerts ist gemäß der Sharvin-Gleichung, Gl. (4.5), ungefähr proportional zum Kontaktdurchmesser R . Die durchgezogene Linie wurde durch eine Mittelung über jeweils fünf benachbarte Datenpunkte errechnet. Man erkennt in den Positionen der Maxima (markiert durch Pfeile) zwei periodische Bereiche: Der erste Bereich mit $(G/G_0)^{1/2} \leq 2,23$ entspricht der Abfolge der Maxima, wie sie in Kap. 4.5.3 (Abb. 4.14) diskutiert wurden. Für den Bereich mit $(G/G_0)^{1/2} > 2,23$ findet man einen kürzeren Abstand zwischen den Maxima.

Man erkennt in Abb. 4.18 etwa 11 Häufigkeitsmaxima, gekennzeichnet durch Pfeile. Die Positionen der Maxima entsprechen den Maxima der Fünf-Punkte-Mittelung. Lediglich das Doppelmaximum bei $3,52 (G_0)^{1/2}$ bzw. $3,62 (G_0)^{1/2}$ wurde durch seinen Mittelwert ersetzt. Auffällig ist, dass der Abstand zwischen den unteren vier Maxima tendenziell größer ist als derjenige zwischen den Folgenden. Deutlicher wird dies, wenn man die Positionen dieser Maxima (bei $(G_{max}/G_0)^{1/2}$) über deren fortlaufenden Index m aufträgt. Dieses Diagramm ist in Abb. 4.19 dargestellt.

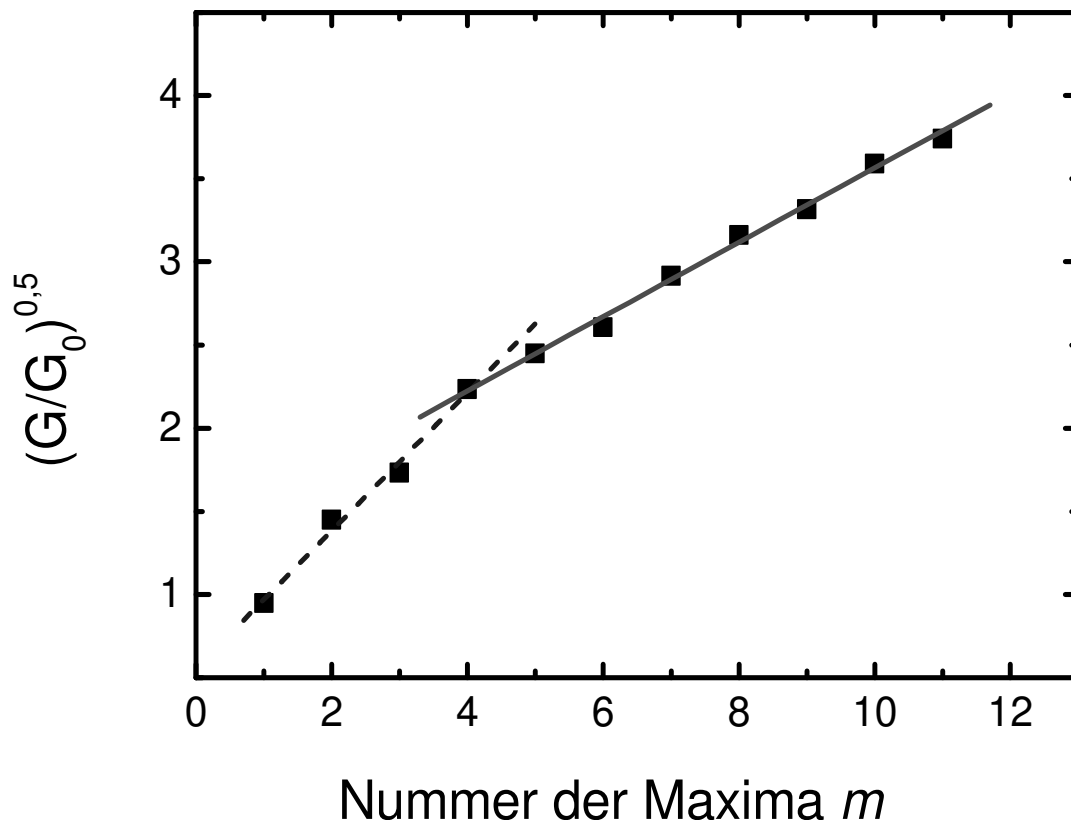


Abb. 4.19: $(G/G_0)^{1/2}$ der Maxima aus Abb. 4.18 aufgetragen über deren fortlaufend nummerierten Index. Man erkennt zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung: Bis zum vierten Maximum beträgt die Steigung $\alpha_1 \approx 0,41$ (gestrichelte Linie), vom vierten bis zum elften Maximum $\alpha_2 \approx 0,22$ (durchgezogene Linie). Die unterschiedlichen Steigungen lassen sich durch unterschiedliche Mechanismen bei der Bildung des Kontaktes erklären.

Man erkennt in Abb. 4.19 deutlich zwei unterschiedliche Steigungen im Verlauf der Positionen der Maxima bei $(G/G_0)^{1/2}$ aufgetragen über der Nummer des Maximums: für $(G/G_0)^{1/2} \leq 2,23$ beträgt die Steigung $\alpha_1 = 0,41 \pm 0,03$ und für $(G/G_0)^{1/2} > 2,23$ beträgt sie $\alpha_2 = 0,22 \pm 0,03$. Die Abfolge der Maxima im unteren Bereich entspricht dabei der Abfolge von Leitwerten, wie sie für die Bildung elektronischer Schalen in Kap. 4.5.3 diskutiert wurde.

Die unterschiedlichen Steigungen deuten auf einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Mechanismen in der Bildung stabiler Konfigurations hin. Ein solcher Übergang konnte bereits bei der Untersuchung metallischer Cluster, die durch

Expansion eines atomaren Gasstromes in ein Vakuum hergestellt wurden, beobachtet werden. Dort findet ein Übergang von einer Serie „magischer“ Atomanzahlen im Cluster, die sich auf das Auffüllen elektronischer Schalen zurückführen lassen zu einer zweiten Serie „magischer“ Zahlen, die abgeschlossenen geometrischen Schalen entsprechen, statt [233-238]. Der erste Effekt entspricht der Quantisierung von Energieniveaus in Systemen mit symmetrischen Begrenzungen. Er wird mit zunehmender Clustergröße zunehmend schwächer. Größere Cluster weisen eine kompliziertere kristalline Form auf, wobei die Oberflächenenergie des Clusters minimal wird, wenn der Cluster durch eine geschlossene Lage von Atomen bedeckt wird. Daraus resultiert die zweite Serie an besonders bevorzugten Atomanzahlen im Cluster.

Betrachtet man nun nicht einzelne Cluster sondern den Querschnitt von atomaren Kontakten aus Freie-Elektronen-Metallen, so ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten: Wie bereits erwähnt, führt die Ausbildung elektronischer Schalen zu einer Absenkung der Freien Energie [239, 240] bzw. zur Ausbildung einer delokalisierten chemischen Bindung [229-231], die bestimmte Kontaktkonfigurationen mit quantisierten Leitwerten bevorzugt auftreten lässt. Für größere Kontaktradien R gewinnt die Konfigurationsenergie durch Bildung einer atomaren Schalenstruktur immer mehr an Bedeutung [224]. Während die Amplitude der Oszillationen in der elektronischen freien Energie mit $1/R$ abnimmt [240], nehmen die Veränderungen in der Oberflächenenergie proportional mit R zu. Für große Radien ist demnach zu erwarten, dass die geometrischen Schaleneffekte die elektronischen dominieren.

Mit einem ähnlichen Modell gelang es, den Übergang zwischen elektronischen und geometrischen Schalen in Nanodrähten aus Alkalimetallen [202, 222] oder auch Gold [224] zu erklären.

Da Silber für Kontakte mit geringen Durchmessern eine Quantisierung des Leitwerts aufweist, die sich im Rahmen eines Freie-Elektronen-Modells erklären lässt (vgl. Kap. 4.5.3), ist zu erwarten, dass für größere Kontaktdurchmesser auch hier ein Übergang zu einem durch die Bildung von geometrischen Schalen und somit durch Minimierung der Oberflächenenergie dominierten Bildungsmechanismus von atomaren Kontakten stattfindet. Dies wirkt sich z. B. in einen unterschiedlichen Abstand der Maxima in Abb. 4.18 bzw. in unterschiedlichen Steigungen der Geraden in der Auftragung von Abb. 4.19 aus.

Für den unteren Bereich entspricht die Abfolge der Maxima den in Kap. 4.5.3 diskutierten Werten. Die Maxima bei höheren Leitwerten entsprechen Kontakten mit größeren Kontaktdurchmessern. Dabei ist zu erwarten, dass die Kristallstruktur eines Nanodrahtes mit größer werdenden Kontaktdurchmessern, sich immer mehr der Festkörperstruktur des Metall annähert, im Falle von Silber, einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) Kristallstruktur. Dies wird zusätzlich durch Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie durch Rodrigues *et al.* [212] gestützt, die selbst bei Untersuchungen von Nanodrähten mit einem Kontaktdurchmesser von weniger als 5 Silberatomen bereits eine kubisch-flächenzentrierte Struktur rekonstruieren konnten. Auch theoretische Untersuchungen bestätigen die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur [198, 241] und favorisieren sie z. B. gegenüber einer pentagonalen Struktur für alle betrachteten Querschnitte von 10 bis 500 Atomen [241].

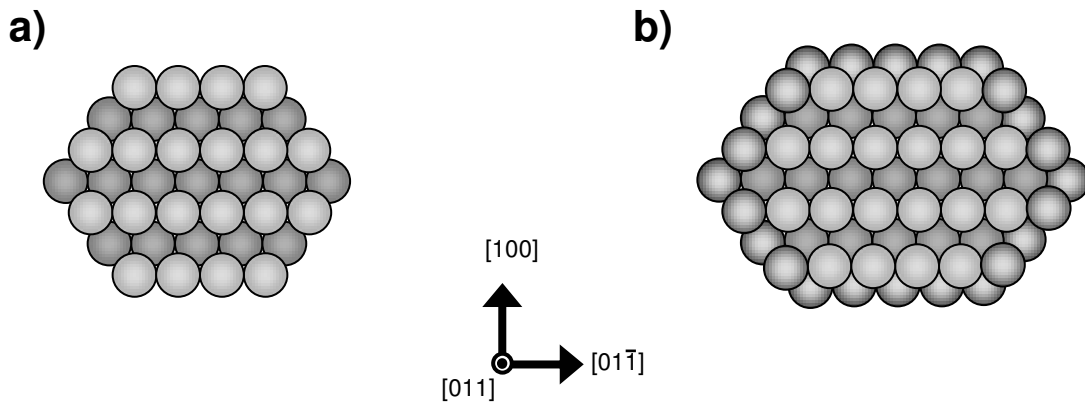


Abb. 4.20: Schematische Darstellung zweier verschiedener Querschnitte eines kubisch-flächenzentrierten Nanodrahtes mit hexagonaler Querschnittsgeometrie: In (b) ist im Vergleich zu (a) eine weitere „Schale“ mit Atomen gefüllt. Der Draht verläuft entlang der $[011]$ -Richtung und weist sechs Facetten, jeweils senkrecht zu den $[100]$ -, $[\bar{1}11]$ -, $[\bar{1}\bar{1}1]$ -, $[\bar{1}00]$ -, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ - und $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtungen auf.

In Abb. 4.20 sind zwei verschiedene Querschnitte eines kubisch-flächenzentrierten Nanodrahtes mit hexagonaler Querschnittsgeometrie dargestellt. In Abb. 4.20 (b) ist im Vergleich zu (a) eine weitere „Schale“ mit Atomen gefüllt. Diese Gitterstruktur wurde von Yanson *et al.* [222] für Alkalimetalle diskutiert und durch Rodrigues *et al.* [212] mit dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop an Silber-Nanodrähten beobachtet. Der Nanodraht verläuft entlang einer Achse in $[011]$ -Richtung und besitzt sechs Facetten, senkrecht zu den $[100]$ -, $[\bar{1}11]$ -, $[\bar{1}\bar{1}1]$ -, $[\bar{1}00]$ -, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ - und $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtungen. Ordnet man jeder geschlossenen atomaren Schalenkonfiguration bzw. deren Querschnittsfläche, wie sie in Abb. 4.20 angedeutet sind, einen Leitwert gemäß der Sharvin-Gleichung (4.5) zu, ergibt sich eine Steigung von $(G/G_0)^{1/2}$ mit dem Index des Maximums m von

$$\alpha = \frac{d\sqrt{G/G_0}}{dm} = \frac{3^{1/2}}{\pi^{1/2} 2^{3/4}} k_F a_0 \quad , \quad (4.23)$$

wobei a_0 die Gitterkonstante des kubischen Gitters und k_F den Betrag des Fermi-Wellenvektors angibt. In einem Metall mit kubisch-flächenzentriertem Gitter unter der Annahme freier Elektronen gilt [242] außerdem:

$$k_F a_0 = (12 \pi^2)^{1/3} \quad , \quad (4.24)$$

sodass sich die Steigung α aus Gl. (4.23) zu

$$\alpha = \frac{3^{3/6} \pi^{1/6}}{2^{13/12}} \approx 1,427 \quad (4.25)$$

berechnen lässt. Dieser Wert entspricht dem Zuwachs von $(G/G_0)^{1/2}$ pro neu hinzugekommener voller atomarer Schale und ist um ein Vielfaches größer als die Steigung, die aus Abb. 4.19 zu $\alpha_2 \approx 0,22$ bestimmt wurde. Berücksichtigt man hingegen, dass stabile Konfigurationen nicht nur durch Hinzukommen einer vollen atomaren Schale erreicht werden können, sondern schon dadurch, dass eine einzelne der (in diesem Falle sechs) Facetten aufgefüllt wird, so ist der berechnete Wert für α durch 6 zu teilen. Somit ergibt sich eine Steigung von $\alpha_{1/6} \approx 0,238$. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der experimentell bestimmten Steigung von $\alpha_2 = 0,22 \pm 0,03$ überein.

Alternativ wäre auch eine oktagonale Struktur, wie sie Gülseren *et al.* [243, 244] vorgeschlagen haben, möglich. Die oktagonale Anordnung wird durch verschiedene Anteile (β_{ijk}), die gewissen Flächenanteilen bezüglich der $\langle ijk \rangle$ -Facetten entsprechen ($\beta_{111} = 0,55$, $\beta_{100} = 0,25$, $\beta_{110} = 0,20$), gekennzeichnet. Für diese Anordnung wurde die Steigung zu $\alpha \approx 1,882$ und unter Berücksichtigung von acht Facetten zu $\alpha_{1/8} \approx 0,23$ berechnet [245], was im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls mit der aus Abb. 4.19 bestimmten Steigung übereinstimmt. Jedoch konnte die oktagonale Kristallstruktur bisher im realen Nanodraht nicht beobachtet werden [212].

Denkbar wären weiterhin helikale oder chirale Strukturen, wie sie bei Gold [246] beobachtet wurden. Dem spricht entgegen, dass Berechnungen von Tosatti *et al.* [247] ergaben, das Silber aufgrund einer nur sehr geringen Kopplung zwischen der äußeren *s*- und *d*-Schale in Nanodrähten nur in geringem Masse zu Oberflächenrekonstruktionen und somit nicht zu chiraler Strukturbildung neigt. Außerdem konnten auch diese bisher nicht beobachtet werden [212].

4.5.6 Zusammenfassung

Durch eine statistische Auswertung der Messungen des Leitwerts elektrochemisch erzeugter atomarer Kontakte aus Silber bei Raumtemperatur konnten erstmalig atomare Kontakte aus Silber mit höheren Leitwerten systematisch untersucht werden. Die Häufungen im Leitwert-Histogramm entsprechen besonders stabilen Konfigurationen. Für niedrige Leitwerte ist die auftretende Signatur der Maxima bei den ganzzahligen Leitwerten $G/G_0 = 1, 3, (5), 6$ in einem Modell zylindersymmetrischer Kontaktumrandungen erklärbar.

Betrachtet man höhere Leitwerte und somit auch größere Kontaktdurchmesser, so findet ein Übergang von einer durch die elektronische Struktur bestimmten Signatur im Leitwert zu einer durch die kristalline Struktur des Nanokontaktes bestimmten Signatur statt. Dieser neue Bildungsmechanismus des Kontaktes kann durch die Ausbildung geschlossener geometrischer Schalen erklärt werden und erlaubt auch Maxima im Leitwert-Histogramm bei nicht-ganzzahligen Vielfachen von G_0 . Die experimentellen Daten legen eine hexagonale Kristallstruktur im Kontakt nahe, was sich in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen [212] und theoretischen Untersuchungen [198, 241] befindet.

4.6 Atomares Schalten

4.6.1 Einleitung

Ein elektrischer Schalter, der bei Raumtemperatur einzig und allein durch Bewegung von einigen wenigen Atomen oder sogar von einem einzigen Atom einen elektrischen Strom ein- und ausschaltet, kann als elementarstes Bauelement einer nanoelektronischen Schaltung betrachtet werden. Bisherige Ansätze dazu beruhen auf metallischen Quantenpunktkontakten, die über mechanische Verfahren, z. B. mit dem Rastertunnelmikroskop oder mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten, erzeugt wurden [179-182, 248]. Dabei war es immer notwendig, mindestens eine der makroskopischen Elektroden, die als Zuleitungen des atomaren Kontakts dienten, zu bewegen, um den Schaltprozess auszulösen. Elektrochemisch hergestellte atomare Kontakte werden dagegen durch eine externe elektrochemische Kontrollspannung und somit durch eine dritte unabhängige Steuer- oder Gate-Elektrode ähnlich einem Transistor oder einem Relais aktiv kontrolliert. Eine solche Anordnung stellt somit einen Schalter dar, dessen einzige beweglichen Teile aus den Atomen des Kontaktes bestehen.

4.6.2 Spontanes bistabiles Schalten

Ausgangspunkt eines funktionierenden Schalters auf atomarer Skala, sind (bi-)stabile Zustände - in unserem Falle diskrete Leitwerte - zwischen denen umgeschaltet werden kann. Vorteilhaft sind solche Zustände, die zwischen einem „aus“-Wert (mit einem offenen Kontakt und einem Leitwert von $0 G_0$) und einem stabilen „ein“-Wert mit endlichem Leitwert schalten.

Dass sich elektrochemisch abgeschiedene metallische Kontakte für eine solches Funktion eignen, hat sich bereits in Kap. 4.4.6 anhand reproduzierbarer Leitwertstufen in Abscheide- und Auflösezyklen angedeutet. Weiterhin waren in einigen der von uns durchgeführten Experimente mit atomaren Kontakten [214] spontane bistabile Schaltvorgänge zu beobachten.

Ein Beispiel einer Leitwertmessung an einem bistabil-schaltenden elektrochemisch hergestellten atomaren Silberkontakt ist in Abb. 4.21 dargestellt. Verwendet wurde dabei das in Kap. 4.4.2 beschriebene elektrochemische System.

Wie in Abb. 4.21 dargestellt, wurde durch Anlegen einer Kontrollspannung von +9 mV ein atomarer Silberkontakt mit einem Leitwert von $2 G_0$ abgeschieden. Dieses Leitwertniveau blieb aber nicht zeitlich konstant sondern schaltete im Folgenden mehrmals mit einer Periodendauer von etwa 0,8 s zwischen $2 G_0$ und null hin und her, obwohl die Kontrollspannung konstant auf dem Abscheidepotential blieb. Zum Zeitpunkt $t \approx 7,4$ s (siehe Pfeile in Abb. 4.21) wurde die Kontrollspannung auf +15 mV erhöht, was eine erhöhte Abscheiderate bewirken sollte. Der Leitwert des Kontaktes oszillierte daraufhin etwas langsamer mit einer Periodendauer von ca. 1,2 s bis der Kontakt zum Zeitpunkt $t \approx 10$ s einen Wert von etwa $2 G_0$ stabil einnahm.

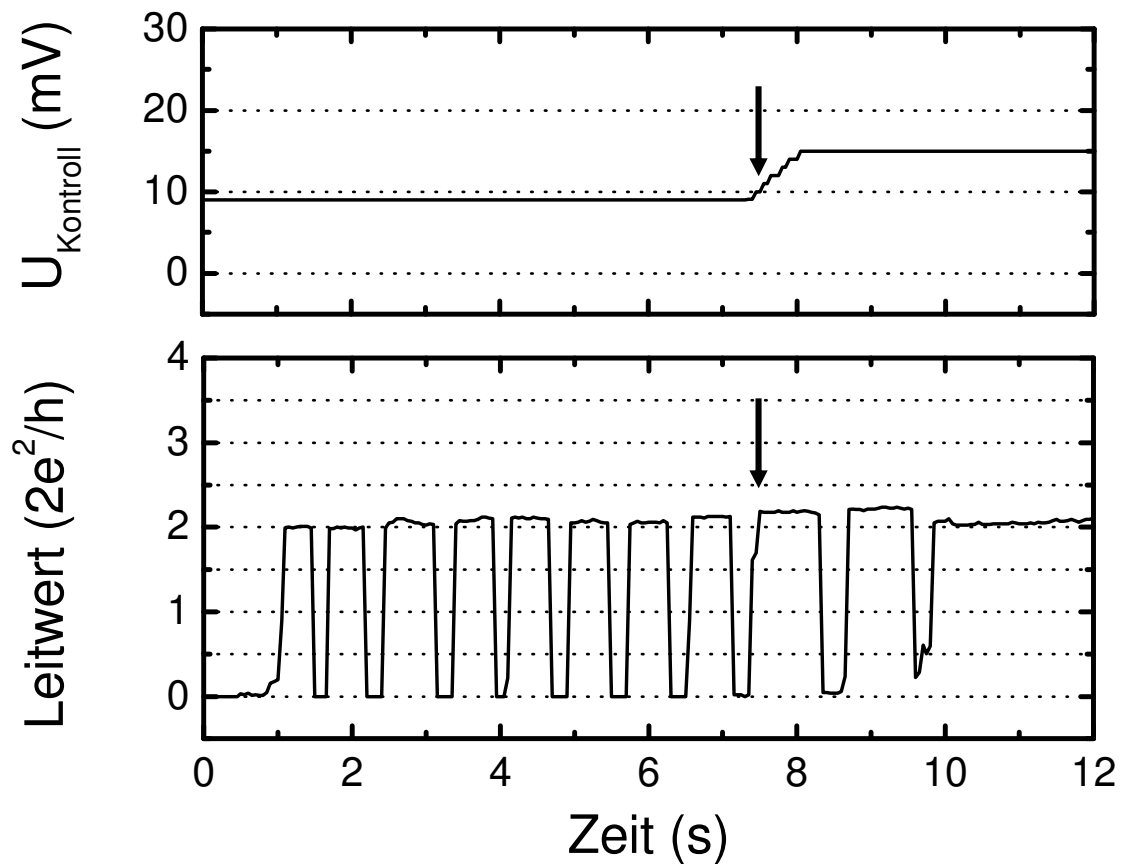


Abb. 4.21: Spontanes bistabiles Schalten des Leitwertes eines Silberkontaktes zwischen null und ca. $2 G_0$. Durch langsames Abscheiden mit einer geringen Kontrollspannung wird ein Silberkontakt abgeschieden und der Leitwert erhöht sich auf $2 G_0$. Dort bleibt er aber nicht stabil, sondern schaltet zwischen $2 G_0$ und null mit einer mittleren Periodendauer von ca. 0,8 s. Nach 7,4 s wurde die Kontrollspannung erhöht (siehe schwarze Pfeile). Der Leitwert des Kontaktes oszilliert daraufhin mit einer etwas längeren Periodendauer (ca. 1,2 s) und bleibt dann bei etwa $2 G_0$ stabil.

Das soeben beschriebene Experiment deutet darauf hin, dass sich während der Abscheidung des atomaren Silberkontakts zufällig eine bistabile Atomkonfiguration ausgebildet hat. Diese wechselt ihren Zustand zwischen offenem und geschlossenem Kontakt.

Das hier beobachtete Schalten von ganzzahligen Leitwerten bzw. von null zu ganzzahligen Leitwerten unterscheidet sich qualitativ von Zwei-Zustands-Fluktuationen, so genannten „two level fluctuations“, wie sie u. a. in mesoskopischen Systemen [252] und auch in Quantenpunktkontakten [253] beobachtet wurden. Hierbei werden ebenfalls zwei lokale Energieminima durch Umkonfiguration eingenommen. Das Umschalten erfolgt dabei in der Regel durch Tunnelprozesse zwischen zwei Zuständen und ist nichtperiodisch. Außerdem sind die dabei gemessenen Leitwerte in der Regel nichtganzzahlig, mit Bruchteilen von G_0 .

Ein atomarer Kontakt, der bistabil zwischen zwei Leitwerten schaltet, sollte sich als atomarer Schalter eignen, falls es möglich ist, die bistabilen Zustände gezielt herzustellen und durch das elektrochemische Potential zu kontrollieren. Die Herstellung eines solchen Schalters wird im folgenden Kapitel demonstriert.

4.6.3 Gezieltes atomares Schalten

4.6.3.1 „Trainieren“ von Kontaktkonfigurationen durch Zyklisieren

Zur Erzeugung bistabiler Kontakte wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem durch mehrmaliges zyklisches elektrochemisches Abscheiden und Auflösen ein atomarer Kontakt „trainiert“ wurde, d. h. es wurden solange verschiedene Kontaktkonfigurationen erzeugt, bis sich eine bistabile Konfiguration einstellte. Dazu wurde ein Computerprogramm [215] entwickelt, mit dem die entsprechenden Parameter vorgewählt werden können und der zyklische Prozess automatisch durchlaufen wird.

Im Folgenden wird ein Beispiel der Erzeugung eines Schalters zwischen null und $1 G_0$ beschrieben. Zunächst wurde ein atomarer Kontakt abgeschieden. Sobald der Leitwert eine obere Schwelle (hier $0,94 G_0$) nahe dem gewünschten Leitwert für den „ein“-Zustand ($1 G_0$) erreicht hatte, wurde die Abscheidung gestoppt und der folgende computergesteuerte Zyklus gestartet: Durch Anlegen einer auflösenden Kontrollspannung wurde der Kontakt aufgelöst bis der Leitwert unter eine untere Schranke (hier $0,05 G_0$) fiel. Anschließend wurde erneut eine abscheidende Kontrollspannung angelegt, bis der Leitwert den oberen Schwellwert überschritten hat. Danach wurde ein neuer Auflöse-/Abschleide-Zyklus gestartet, usw.

Während der ersten Auflöse-/Abschleide-Zyklen eines sich neu formenden Kontaktes treten oftmals Schwankungen des Leitwerts zwischen den verschiedenen Durchgängen auf. In der Regel findet im Laufe der Zeit spontan ein Übergang von unregelmäßigen Schwankungen des Leitwerts zu einem kontrollierten durch die Kontrollspannung gesteuerten Schalten zwischen zwei Niveaus (hier zwischen null und $1 G_0$) statt.

Ein solches Verhalten kann in einem einfachen Modell verstanden werden: Die Umlagerungen und Neuordnung der Atome in einem atomaren Kontakt werden durch dessen Gesamtenergie im Konfigurationsraum bestimmt. Diese Energie der Kontaktkonfiguration ist dabei sowohl von der Anzahl N der Atome in der Kontaktregion sowie von der Position (x_i) jedes der N Atome abhängig. Die aktuelle Kontaktkonfiguration im Gleichgewicht entspricht einem lokalen Energieminimum. Nach Anlegen eines elektrochemischen Abscheide- oder Auflösepotentials ordnen sich die verbliebenen Atome so um, dass die aktuelle Konfiguration der Atome wiederum einem lokalen Energieminimum entspricht. Ausgelöst werden kann diese Neuordnung durch zwei Prozesse: Dies könnte z. B. über eine Umlagerung der elektrochemischen Doppelschicht bei Anlegen eines neuen Abscheide- oder Auflösepotentials bewirkt werden, von der bekannt ist, dass sie zu einer Verspannung der Oberfläche führt [254, 255]. Ebenso könnte dies durch Anlagern von Atomen in der Umgebung des Kontaktes bzw. durch Entfernen von Atomen aus der Kontaktumgebung erfolgen. Kehrt man den Prozess darauf folgend um, indem man nun elektrochemisch auflöst bzw. abscheidet, so kann sich der Kontakt auf zwei Arten neu anordnen: Gibt es ein neues lokales Minimum der Energie des Gesamtsystems in der Nähe, so kann die entsprechende atomare Konfiguration eingenommen werden. Ist allerdings die vorhergehende

Konfiguration energetisch besonders günstig gewesen, sollte diese wiederum eingenommen werden. Im ersten Falle zeigt der Leitwert unregelmäßige Schwankungen aufgrund der ständigen Neuordnung der Atome des Kontaktes. In letzteren Falle wird zwischen zwei benachbarten lokalen Energieminima hin und her geschaltet. Auf dem Weg, auf dem eine solche bistabile Konfiguration der Atome erreicht wird, werden viele andere lokale Energieminima als Zwischenzustand eingenommen. Das gezielte „Trainieren“ der Atomkonfigurationen durch zyklisches Abscheiden von Atomen in bzw. Auflösen aus dem Kontaktbereich, unterstützt das Auffinden einer bistabilen Konfigurationen. In der Literatur wird ein solches Verhalten bei der Berechnung [239, 240] von durch mechanische Deformation hergestellten Quantenpunktkontakten auch als *self-selective magic wire configuration* beschrieben.

Es ist somit anzunehmen, dass sich durch elektrochemisches Auflösen und Abscheiden energetisch bevorzugte bistabile atomare Konfigurationen einstellen und diese wiederum gerade besonderen quantisierten Leitwerten (hier $1 G_0$) entsprechen. Die unterschiedliche Stabilität verschiedener Kontaktkonfigurationen und die erhöhte Stabilität solcher Kontakte mit besonderen quantisierten Leitwerten wurde bereits in Kap. 4.5 diskutiert.

4.6.3.2 Periodisches Schalten

In Abb. 4.22 ist ein Beispiel für eine Abfolge von fünf Schaltvorgängen eines atomaren Schalters, der durch das gerade beschriebene Verfahren erzeugt wurde, dargestellt. Der atomare Silberkontakt schaltet zwischen einem „aus“-Zustand mit Leitwert null und einen „ein“-Zustand mit Leitwert $1 G_0$, gesteuert durch Anlegen einer externen elektrochemischen Kontrollspannung. Diese Kontrollspannung ist in Abhängigkeit von der Zeit in Abb. 4.22 (a) dargestellt, während Abb. 4.22 (b) den gleichzeitig gemessenen Leitwert wiedergibt. Jede Änderung in der Kontrollspannung wird gefolgt von einem Schalten des Leitwerts des atomaren Silberkontaktes.

Die einzelnen Schaltprozesse selbst erfolgen sehr reproduzierbar: Im Falle des in Abb. 4.22 dargestellten Schalters konnten mehr als 1000 durch die Kontrollspannung gesteuerte Schaltvorgänge zwischen den Leitwerten null und $1 G_0$ beobachtet werden. Weiterhin konnten solche Schalter mit mehreren verschiedenen Kontakten reproduziert werden. Wertet man die 1000 Schaltvorgänge aus, ergibt sich eine Wiederholungsgenauigkeit von 0,8 % (Standardabweichung) zwischen den Leitwerten, die bei den einzelnen Schaltvorgängen erreicht werden. Das Rauschen des quantisierten „ein“-Zustandes beträgt weniger als 0,4 %. Weiterhin konnte die Abweichung des mittleren gemessenen Leitwertes vom theoretisch vorhergesagten Wert von $1 G_0$ zu lediglich 1,0 % bestimmt werden. Das Verhältnis der Leitwerte zwischen „ein“- und „aus“-Zustand wird dadurch begrenzt, dass der Leitwert des „aus“-Zustandes aufgrund elektrochemischer Leckströme nicht genau null beträgt. Abhängig von der individuellen Konfiguration des Kontaktes ergeben sich typischerweise Verhältnisse zwischen 1000 und mehr als 3000. Der eigentliche Schaltvorgang im Leitwert folgt nicht sofort der angelegten Kontrollspannung, sondern es verstreicht eine gewisse Zeitdauer zwischen Änderung der Kontrollspannung und der Auswirkung auf den Kontakt. Diese charakteristische Zeitdauer hängt von der Kontaktgeometrie und der Ionen-Konzentration des Elektrolyten ab und beträgt im hier verwendeten Aufbau einige Sekunden. Solche Zeitskalen werden häufig bei der Bildung elektrochemischer Diffusionsschichten durch Änderung der elektrochemischen Potential beobachtet [249].

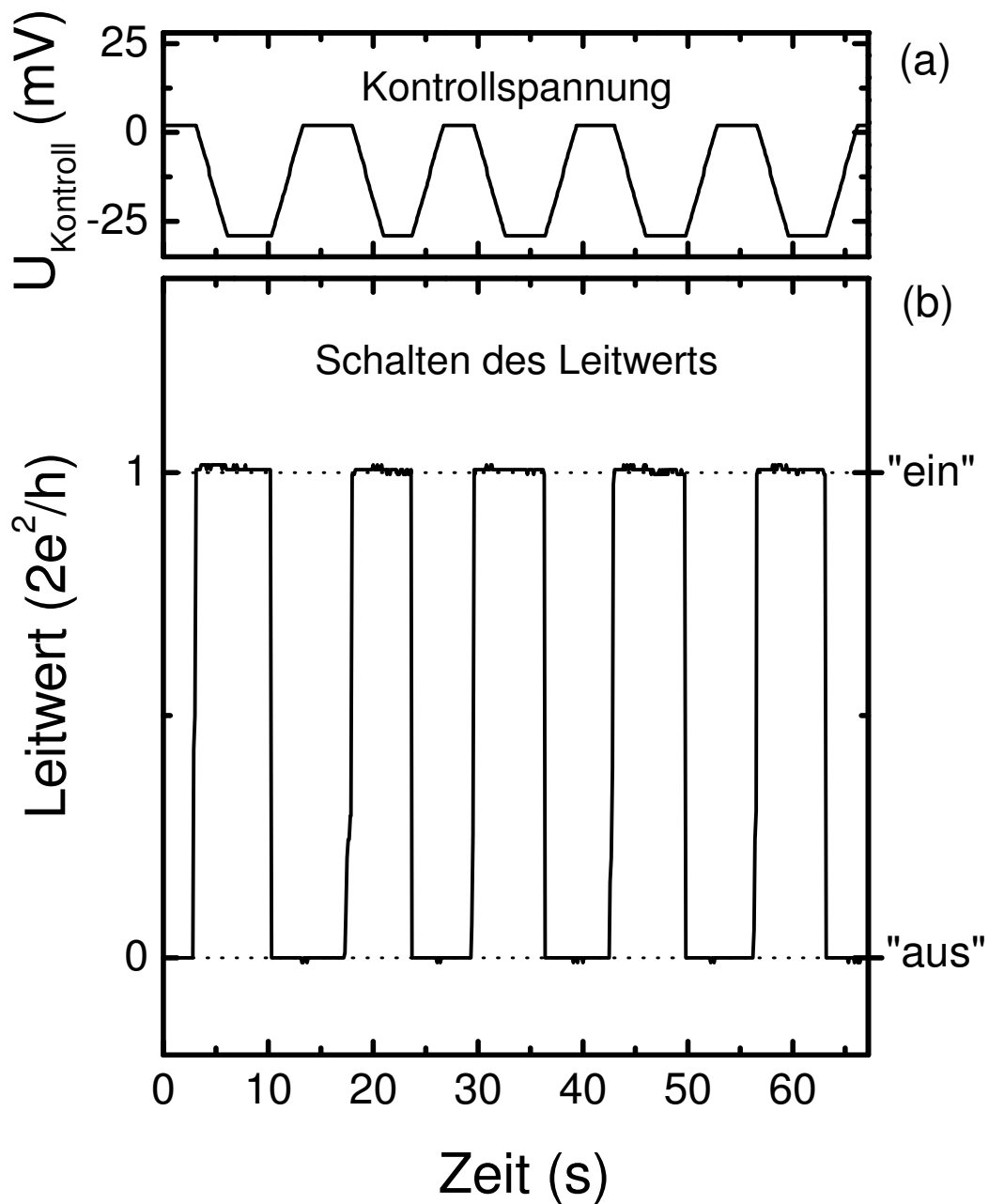


Abb. 4.22: Schalten des Leitwerts, gesteuert durch eine Kontrollspannung U_{Kontroll} : Durch Variation der Kontrollspannung (a) wird der Leitwert des atomaren Silberkontakts (b) zwischen einem nicht leitenden „aus“-Zustand und einem „ein“-Zustand mit einem quantisierten Leitwert von $1 G_0$ geschaltet. Die Kurven stellen die ungefilterte Messdaten dar und zeigen einen scharfen Übergang zwischen den zwei Zuständen. Das Experiment demonstriert einen atomaren Schalter, der extern durch eine Kontrollspannung gesteuert wird.

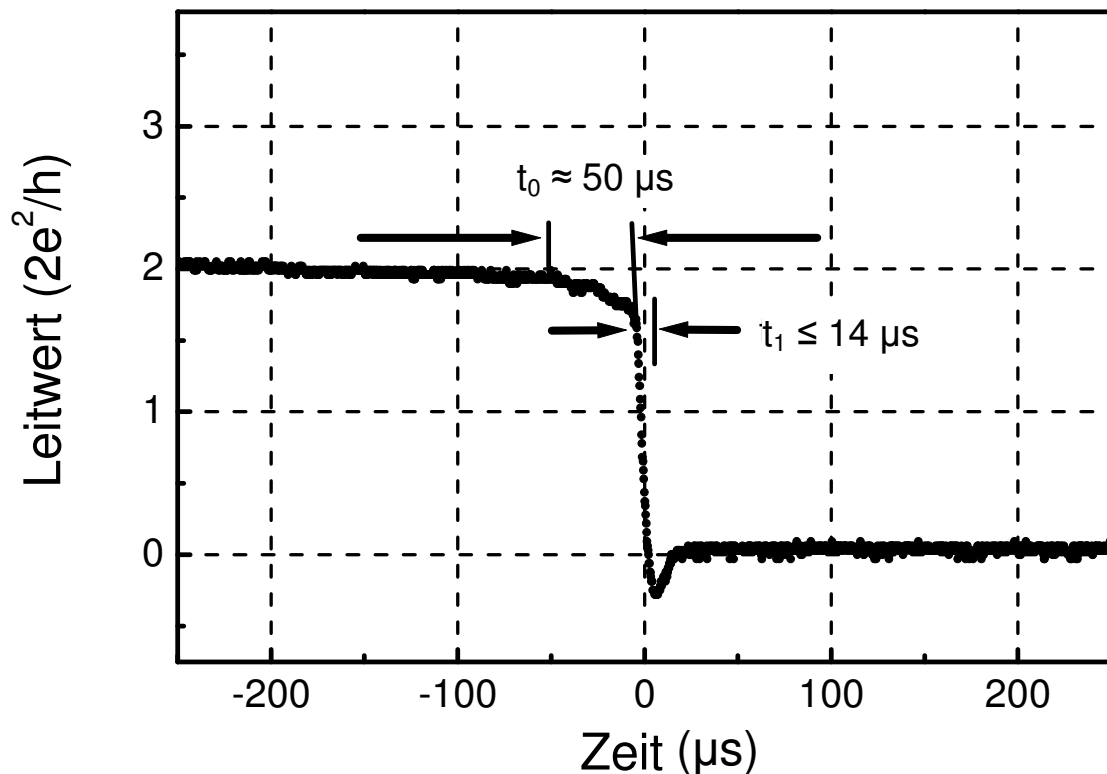


Abb. 4.23: Zeitabhängigkeit des Schaltprozesses: Dargestellt ist die abfallende Flanke des Leitwerts in Abhängigkeit von der Zeit bei Auflösen eines atomaren Silberkontaktes. Der Ausschnitt ist Teil einer längeren Abfolge von periodischen Schaltvorgängen zwischen den Leitwerten null und $2 G_0$. Der Schaltvorgang beginnt mit einer etwa $50 \mu s$ dauernden Vorphase, worauf der eigentliche Schaltvorgang innerhalb eines Zeitraums von weniger als $14 \mu s$ folgt.

Die eigentliche Schaltzeit des Übergangs ist allerdings wesentlich kürzer, wie Abb. 4.23 zeigt: Dort ist die abfallende Flanke eines Schaltvorganges aus einer reproduzierbaren Abfolge von Übergängen zwischen den Leitwerten null und $2 G_0$ mit einer Zeitauflösung im μs -Bereich dargestellt. Zunächst verläuft der Leitwert nahezu konstant bei etwa $2 G_0$. Der eigentliche Schaltvorgang beginnt mit einer etwa $50 \mu s$ andauernden Vorphase (t_0 in Abb. 4.23), in der der Leitwert langsam auf etwa $1,7 G_0$ fällt, bevor der eigentliche Schaltvorgang (t_1) stattfindet.

Wie theoretische Untersuchungen zeigen [193], führen Verformungen des atomaren Gitters zu Änderungen des Leitwerts und somit zu Abweichungen von den ganzzahligen Vielfachen von G_0 . Daraus lässt sich folgern, dass in dem in Abb. 4.23 dargestellten Schaltvorgang lediglich innerhalb der letzten $50 \mu s$ vor dem eigentlichen Schaltereignis Verformungen im Kontakt stattfinden, die den Leitwert beeinflussen. Dies ist im Falle mechanisch hergestellter Punktkontakte deutlich anders [183], da hier ein langsames Abnehmen oder Ansteigen des Leitwerts vor dem eigentlichen Schalten beobachtet werden kann.

Für die Dauer des eigentlichen Schaltvorganges (t_1 in Abb. 4.23) kann aufgrund einer zu geringen Zeitauflösung der Messelektronik lediglich eine obere Grenze von $14 \mu s$

angegeben werden. In weiteren Experimenten mit verbesserter Elektronik konnten bereits Schaltprozesse mit Zeitdauern von $\leq 3 \mu\text{s}$ beobachtet werden [250]. Auch diese gemessene Zeitdauer ist noch durch eine zu geringe experimentelle Zeitauflösung begrenzt. Die eigentliche Schaltgeschwindigkeit sollte viel höher liegen, da – im Gegensatz zu anderen Verfahren – hier die einzigen beweglichen Teile des Schalters einzelne Atome sind und somit die physikalischen Grenzen der Schaltfrequenzen im Tera-Hertz-Bereich [251] liegen.

4.6.3.3 Gezieltes Ansteuern

Mit der in Kap. 4.6.3.1 vorgestellten Methode des „Trainierens“ einer atomaren Schaltkonfiguration lassen sich nicht nur Schalter mit Leitwerten zwischen null und $1 G_0$ herstellen, sondern es ist auch möglich, Schaltvorgänge zwischen null und anderen frei wählbaren ganzzahligen Vielfachen von G_0 zu erzeugen. Ein Ausschnitt eines so erzeugten Kontaktes, der zwischen null und $2 G_0$ schaltete, wurde bereits in Abb. 4.23 dargestellt.

Ein weiteres Beispiel ist in Abb. 4.24. dargestellt: Entscheidend ist dabei die Wahl des oberen Schwellenleitwertes beim zyklischen elektrochemischen Abscheiden und Auflösen des Kontaktes. Will man z. B. einen Schalter zwischen null und $3 G_0$ erzeugen, so wählt man einen oberen Schwellwert von fast $3 G_0$. Als Folge des Trainingsprozesses bildet sich ein Kontakt, dessen Leitwert durch eine äußere Kontrollspannung zwischen null und $3 G_0$ schaltbar ist (siehe Abb. 4.24). Die Signalform mit der die Kontrollspannung in Abhängigkeit von der Zeit angelegt wird (hier dreiecksförmig) hat keinen Einfluss auf den Schaltvorgang des Leitwertes, der digital zwischen zwei Werten verläuft.

Abb. 4.24 demonstriert weiterhin die Möglichkeit, den periodischen Schaltprozess zu unterbrechen und ein bestimmtes Leitwertniveau konstant bei zu behalten. Dazu wird eine Halte-Kontrollspannung (hier -14 mV) angelegt, die so gewählt wurde, dass sich am Kontakt ein lokales elektrochemisches Gleichgewichtspotential einstellte. Diese bewirkte, dass lokal keine weitere elektrochemische Abscheidung von Atomen oder Auflösung des atomaren Kontaktes stattfand und somit der Leitwert als Funktion der Zeit konstant blieb. In Abb. 4.24 ist dieses Verhalten sowohl für den „aus“-Zustand (linker Pfeil) als auch für den „ein“-Zustand (rechter Pfeil) zu erkennen. Der atomare Schalter kann somit, gesteuert durch die Kontrollspannung, in drei verschiedenen Modi betrieben werden: Einschalten des Stromes, Ausschalten und Halten des zuletzt eingenommenen Zustandes. Ein solcher Schalter bildet somit die Basis für logische Schaltelemente auf atomarer Skala.

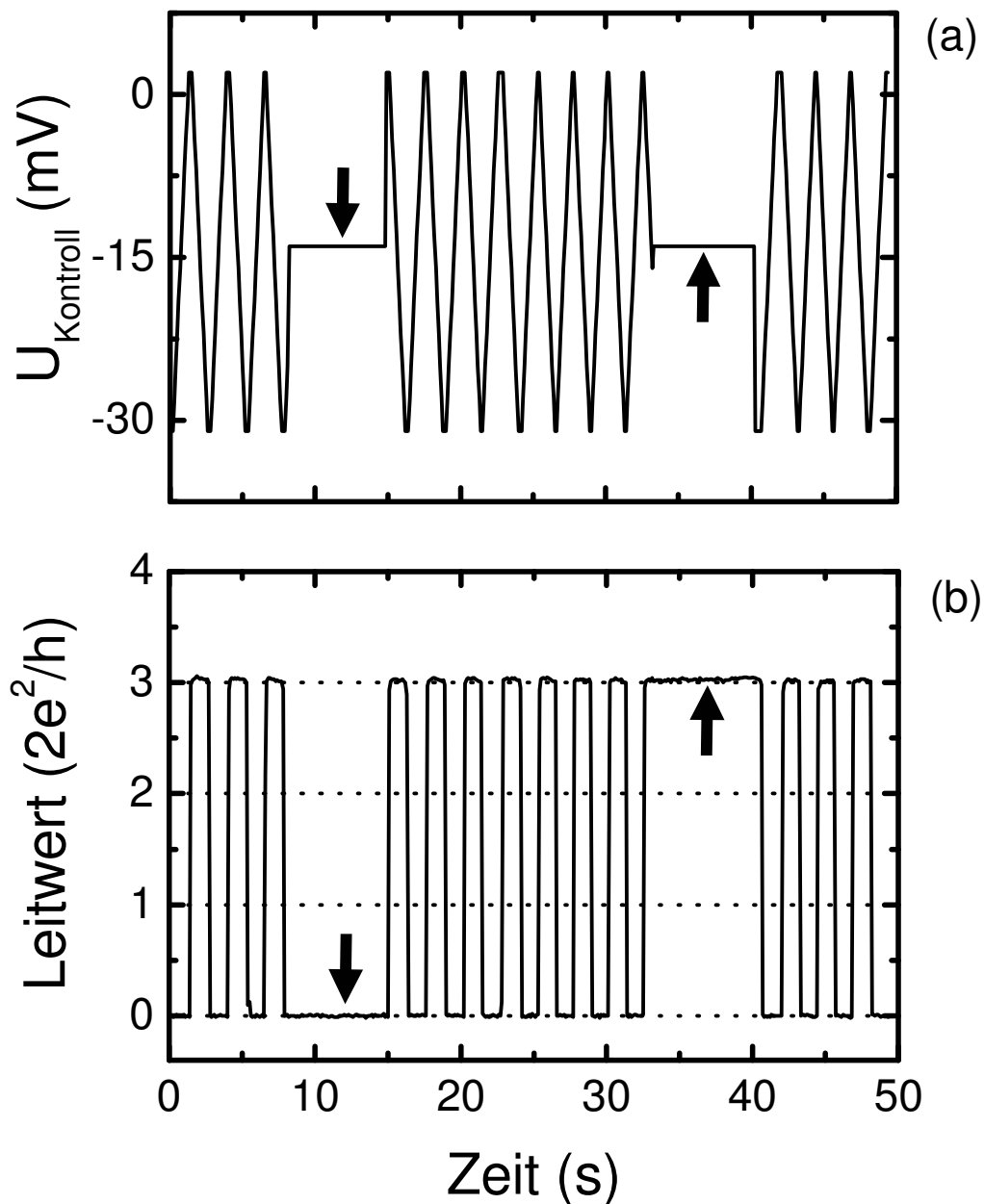


Abb. 4.24: Demonstration des Schaltens des Leitwerts zwischen null und einem vorgewählten höheren Leitwert von $3 G_0$. Der Leitwert des atomaren Schalters (b) wird direkt durch die Kontrollspannung U_{Kontroll} (a), angelegt zwischen der elektrochemischen Steuerelektrode und den Gold-Arbeits Elektroden, gesteuert. Wird die Kontrollspannung auf ein „Halte-Niveau“ gelegt (Pfeile), verbleibt der atomare Schalter stabil auf seinem Leitwert-Niveau.

4.6.4 Zusammenfassung der Experimente zum bistabilen Schalten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, das es erlaubt, durch zyklisches elektrochemisches Abscheiden und Auflösen zwischen zwei Schwellenwertwerten, einen bistabilen atomaren Schalter herzustellen. Diese stellen die ersten atomaren Schalter dar, die durch eine externe Steuerelektrode kontrolliert werden und bei denen die einzigen sich bewegenden Elemente einzelne Atome sind.

Die meisten Kontakte, die durch zyklisches elektrochemisches Abscheiden und Auflösen hergestellt wurden, zeigen zu Beginn Schwankungen im Leitwert und ein nicht reproduzierbares Verhalten. Nach einigen Zyklen treten aber in der Regel stabile und reproduzierbare Schaltvorgänge zwischen ganzzahligen Vielfachen von G_0 auf. Dies deutet darauf hin, dass sich durch wiederholtes Abscheiden und Auflösen eine bistabile atomare Kontaktkonfiguration ausbildet. Der Schaltprozess selbst kann durch reversible Änderungen dieser Kontaktkonfiguration erklärt werden. Mögliche Ursachen dafür könnten in einer Umladung der elektrochemischen Doppelschicht und dadurch ausgelösten Verspannungen der Oberfläche [254, 255] liegen. Alternativ wäre es möglich, dass durch ein elektrochemisches Auflösen bzw. Abscheiden von Atomen aus der unmittelbaren Kontaktregion eine bistabile Neuordnung der Kontaktatome erfolgt.

Die Tatsache, dass die bistabilen atomaren Kontaktkonfigurationen in der Regel zu ganzzahligen Leitwert-Niveaus führen, lässt sich damit erklären, dass diese tendenziell stabiler sind als diejenigen mit nicht-ganzzahligen Leitwerten. Dies wurde bereits im Rahmen der statistischen Analyse in Kap. 4.5 beobachtet, bei der festgestellt wurde, dass die quantisierten Leitwerte mit ganzzahligen Vielfachen von G_0 eine erhöhte Stabilität aufweisen.

4.7 Zusammenfassung: elektrochemisch hergestellte atomare Punktkontakte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals systematische Untersuchungen an elektrochemisch hergestellten atomaren Punktkontakten aus Silber durchgeführt.

Dazu wurde eine neuentwickelte Präparationstechnik zur Herstellung der zuleitenden Elektroden verwendet: Über einen Schattenbeschichtungsprozess konnten zuleitende Elektroden erzeugt werden, die voneinander lediglich einen Abstand in der Größenordnung von ca. 100 nm hatten. Die dazwischen elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberkontakte sind aufgrund ihres sehr kleinen freitragenden Bereichs sowohl thermisch als auch mechanisch sehr stabil.

Die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen des Leitwerts zeigten reproduzierbare Stufen bei $1 G_0$ und dessen ganzzahligen Vielfachen bis hin zu höheren Werten. Die der Bildung stabiler Niveaus vorangehenden Schwankungen im Leitwert lassen sich durch atomare Neuordnungen im Kontaktbereich erklären, die solange erfolgen, bis eine lokale energetisch bevorzugte Konfiguration erreicht wird. Neben langzeitstabilen Leitwertniveaus (hier bis über eine Stunde gezeigt) fanden sich auch Kontakte mit reproduzierbaren Stufen im Leitwert bei wiederholtem Abscheiden und Auflösen.

Bei der statistischen Analyse der Leitwertmessungen an vielen elektrochemisch erzeugten atomaren Kontakten aus Silber fanden sich statistisch signifikant gehäuft auftretende Leitwerte im Leitwert-Histogramm, die besonders stabilen Kontaktkonfigurationen entsprechen: Für niedrige Leitwerte zeigten sich Maxima bei ganzzahligen Leitwerten von $G/G_0 = 1, 3, (5), 6$, was sich in Übereinstimmung mit den für zylindersymmetrische Kontaktumrandungen durch Ausbildung elektronischer Schalen berechneten Leitwerten befindet. Kontakte, denen diese Leitwerte zuzuordnen sind, sind auch zeitlich stabiler als z. B. diejenigen mit Leitwertniveaus nahe $2 G_0$ oder Zwischenwerten.

Bei der Untersuchung höherer Leitwertniveaus und somit bei größeren Kontaktradien lässt sich ein Übergang von einer durch die elektronische Schalenstruktur bestimmten Signatur der Maxima im Leitwert-Histogramm zu einer durch die kristalline Struktur des Nanokontaktes bestimmten Signatur beobachten, der auf einen neuen Bildungsmechanismus der Kontakte hindeutet. Im Rahmen eines Modells, bei dem die Ausbildung geometrischer Schalen durch geschlossene Atomlagen angenommen wird, deuten die Messdaten auf eine hexagonale Kristallstruktur im Kontakt hin.

Die Ausbildung von Kontaktkonfigurationen mit höheren stabilen Leitwertniveaus konnte bisher an mechanisch erzeugten Punktkontakten aus Silber nicht beobachtet werden. Dass elektrochemisch abgeschiedene Silberkontakte dieses der Theorie entsprechende Verhalten dennoch zeigen, lässt sich mit der hohen Mobilität der Silberatome an der Grenzfläche zwischen metallischer Phase und der elektrochemischen Lösung aufgrund der besonders hohen Austauschstromdichte von Silber erklären. Dies ermöglicht die schnelle Einnahme energetisch günstiger „idealer“ Kontaktkonfigurationen und das Ausheilen von Defekten.

Weiterhin wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem atomare Schalter hergestellt werden können. Diese atomaren Schalter erlauben es, einen elektrischen Strom durch die kontrollierte und reproduzierbare Neuordnung von Silberatomen zu schalten. Der Schalter funktioniert bei Raumtemperatur und schaltet den Leitwert reversibel zwischen „offenem Kontakt“ und einem vorwählbaren Leitwertniveau, kontrolliert durch eine elektrochemische Steuerelektrode.

Dies stellt die erste Demonstration eines atomaren Schalters dar, der durch eine externe Steuerelektrode kontrolliert wird und bei dem die einzigen sich bewegenden Teile einzelne Atome sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untergliedert sich in drei Schwerpunkte: Zunächst wurde ein Verfahren zur tribochemischen Strukturierung von Metalloberflächen durch die Spitze eines Rasterkraftmikroskops entwickelt. Anschließend wurde dieses Verfahren in eine elektrochemische Umgebung übertragen und die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Metallinseln untersucht. Weiterhin wurden atomare Kontakte aus Silber mittels elektrochemischer Abscheidung in eine etwa 100 nm große Lücke zwischen zwei zuleitenden Elektroden abgeschieden. Die untersuchten Verfahren erlauben es, metallische Strukturen mit Dimensionen auf der Mikrometerskala bis hinab zur atomaren Skala zu erzeugen. So ließen sich erstmals atomare Schalter herstellen, die durch eine externe Steuerelektrode kontrolliert werden und bei denen die einzigen sich bewegenden Teile einzelne Atome sind.

Um ein tiefergehendes Verständnis für die Prozesse der tribochemischen Strukturierung, also dem gezielten reibungsinduzierten Brechen chemischer Bindungen durch die Spitze eines Rasterkraftmikroskops, zu erlangen, wurden zunächst Glimmeroberflächen untersucht. Es ließen sich Strukturen in einer Glimmeroberfläche mit einer minimalen Breite von etwa 8 nm und einer minimalen Tiefe von etwa 1 nm, was einer Lage des Schichtmaterials Glimmer entspricht, erzeugen. Nach der Strukturierung konnten weder Abraum noch eine Rekristallisation von Abraumprodukten mit dem Rasterkraftmikroskop beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass durch die Strukturierung nur niedermolekulare Fragmente erzeugt wurden und der Abtragungsprozess auf atomarer Skala stattfindet. Die Strukturierung konnte entweder durch oftmaliges Abfahren der Kontur einer herzustellenden Struktur durchgeführt werden oder mit einer deutlich höheren Effizienz durch eine externe Anregung des Cantilevers mit Frequenzen im Kilohertz-Bereich: Durch dieses AC-Strukturierungsverfahren ließ sich die Strukturierungsgeschwindigkeit um etwa vier Größenordnungen erhöhen. Dabei waren Auflagekräfte in der Größenordnung von 100 nN notwendig. Sowohl für die Strukturierung als auch für die anschließende Abbildung konnte dieselbe Spitze des Rasterkraftmikroskops verwendet werden, ohne dass eine Veränderung oder ein Verschleiß der Spitze durch die Strukturierung festzustellen war. Die auf der Glimmeroberfläche erzeugten Strukturen waren über mehrere Tage stabil und es zeigten sich durch oftmaliges Abtasten mit dem Rasterkraftmikroskop keine Veränderungen. Das Verfahren der tribochemischen Strukturierung eignet sich sehr gut zur Bearbeitung von ionisch oder kovalent gebundenen Oberflächen auf der Nanometerskala.

Das Verfahren der AC-Strukturierung mit externer Anregung des Cantilevers wurde erfolgreich auf Metalloberflächen übertragen. Im Gegensatz zu den Verfahren des lateralkraftinduzierten Verschiebens von Metallinseln oder des „Nanopflügens“ von Metallfilmen ließ sich mit Hilfe des AC-Verfahrens Material von Goldoberflächen gezielt und kontrolliert abtragen, wobei sich das entfernte Material in Form von Metallinseln an den Rändern der Struktur anlagerte. Die dabei verwendeten Auflagekräfte von etwa 20 nN reichen in der Regel nicht aus, um Goldoberflächen zu zerschneiden bzw. Goldinseln zu verschieben, sodass die durchgeführten Untersuchungen auf einen anderen, neuartigen Strukturierungsmechanismus hindeuten, bei dem ein Oberflächendiffusionsprozess durch die Spitze des Rasterkraftmikroskops aktiviert wird. Dieses Verfahren eignet sich für die definierte Herstellung metallischer Nanostrukturen bzw. für die gezielte Weiterbearbeitung vorgegebener Strukturen, wobei durch die Anregung des Cantilevers wiederum nur kurze Strukturierungszeiten benötigt werden.

Ausgehend von dem Konzept der reibungsinduzierten Strukturierung wurde im zweiten Teil dieser Arbeit ein Verfahren zur spitzeninduzierten elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Metallinseln mit einem Elektrochemischen Rasterkraftmikroskop vorgestellt und der diesem Verfahren zugrunde liegende Mechanismus untersucht.

Die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung der Metallinseln erfolgte bei kathodischen Potentialen (Abscheidepotentiale), bei denen noch kein flächiges Metallinselwachstum beobachtet werden konnte. Da das jeweilige Abscheidepotential vom Materialsystem abhängig ist, muss es jeweils individuell bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kupfer-, Silber- und Nickel-Nanostrukturen auf Goldinselfilmen abgeschieden, wobei trotz der unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften der Metalle keine prinzipiellen Unterschiede im spitzeninduzierten Abscheideverhalten auftraten. Es zeigte sich, dass zur lokalen spitzeninduzierten Abscheidung eine Mindestauflagekraft von etwa 10 nN erforderlich war. Die Höhe und die lateralen Abmessungen der abgeschiedenen Metallinseln hängen, nach Aufwendung der Mindestauflagekraft, im Wesentlichen von der Abscheidedauer ab.

Die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung erfolgt sehr selektiv und reproduzierbar. Weiterhin lassen sich zuvor abgeschiedene Metallinseln durch Anlegen eines anodischen Potentials (Auflösepotential) auflösen, ohne dass mit dem Rasterkraftmikroskop erkennbare Defekte auf der Substratoberfläche verbleiben. Eine erneute Abscheidung von Strukturen verläuft vollkommen unabhängig von zuvor durchgeführten Experimenten.

Mehrere unabhängige Strukturen nebeneinander, mit definierten Strukturhöhen und -breiten, ließen sich durch Anhalten der Spitzenbewegung und Anlegen eines Haltepotentials für eine Zeitdauer von etwa zehn Sekunden zwischen den einzelnen Strukturteilen erzeugen. Während dieser Zeit findet ein „Selbstpassivierungsprozess“ der zuvor abgeschiedenen Metallinselstrukturen statt, der ein weiteres Wachstum bei anschließendem Anlegen eines Abscheidepotentials verhindert.

Die soeben geschilderten Beobachtungen lassen sich in einem Modell erklären, bei dem eine Passivierungsschicht die Oberfläche des Goldsubstrats bzw. der zuvor abgeschiedenen Metallinselstrukturen bedeckt. Diese Passivierungsschicht verhindert eine ungerichtete Metallabscheidung bei dem verwendeten Abscheidepotential. Wird diese Schicht aber durch die Spitze des Rasterkraftmikroskops lokal entfernt oder reduziert, so ist eine kontrollierte spitzeninduzierte Metallabscheidung möglich. Als mögliche Ursache für die Passivierungsschicht wurden Adsorbatschichten aus Anionen, wie Sulfat oder Nitrat, oder andere Koadsorbate, wie Wasser oder Hydronium-Ionen, diskutiert.

Am Beispiel von elektrochemisch abgeschiedenen Nickelstrukturen konnte ebenso das gezielte spitzeninduzierte elektrochemische Auflösen von Teilen einer Metallstruktur nachgewiesen werden. Das hier vorgestellte Verfahren zur spitzeninduzierten Abscheidung eignet sich somit auch zur gezielten Auflösung von Metall auf der Nanometerskala.

Zur Erzeugung noch kleinerer metallischer Strukturen auf der atomaren Skala wurden Silberkontakte elektrochemisch zwischen zwei zuleitenden Elektroden abgeschieden.

Eine neuentwickelte Präparationstechnik erlaubt es durch einen Schattenbeschichtungsprozess, zuleitende Elektroden zu erzeugen, die nur noch durch einen Abstand in der Größenordnung von etwa 100 nm voneinander getrennt sind. Die dazwischen elektrochemisch abgeschiedenen Silberkontakte sind nur noch über einen sehr kleinen Bereich hinweg freitragend und deshalb sowohl thermisch als auch mechanisch sehr stabil.

An Silberpunktkontakten durchgeführte Messungen des Leitwerts zeigten gehäuft auftretende Stufen bei $1 G_0$ und dessen ganzzahligen Vielfachen bei Raumtemperatur. Bevor sich ein stabiles Leitwertniveau bildete, wurden oftmals Schwankungen im Leitwert beobachtet. Dies lässt sich durch atomare Neuarrangements im Kontaktbereich erklären, die solange erfolgen, bis eine lokale energetisch bevorzugte Konfiguration der Silberatome im Kontakt oder in dessen unmittelbarer Umgebung erreicht wird.

Im Rahmen einer statistischen Analyse von Leitwertmessungen an vielen elektrochemisch abgeschiedenen atomaren Silberkontakten wurden mehrere statistisch signifikant gehäuft auftretende Leitwerte gefunden. Diese entsprechen besonders stabilen Kontaktkonfigurationen. Dabei ist zwischen zwei unterschiedlichen Leitwertbereichen zu unterscheiden, in denen sich die Kontaktkonfigurationen durch verschiedene Mechanismen ausbilden: Für niedrige Leitwerte zeigten sich Maxima im Leitwert-Histogramm bei ganzzahligen Leitwerten von $G/G_0 = 1, 3, (5), 6$. Diese Werte entsprechen denjenigen Leitwerten, die für Leiter mit zylindersymmetrischen Umrundungen für die Ausbildung elektronischer Schalen berechnet wurden. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass Kontaktkonfigurationen, deren Leitwerte denjenigen Leitwerten aus dem elektronischen Schalenmodell zugeordnet werden konnten, zeitlich stabiler waren als Kontakte mit anderen Leitwerten.

Im Bereich höherer Leitwertniveaus – und damit bei Kontakten mit größeren Radien – wurde ein Übergang von einer durch die elektronischen Schalen bestimmten Signatur von gehäuft auftretenden Leitwerten zu einer durch die kristalline Struktur der Silberkontakte bestimmten Signatur beobachtet. Der zugrunde liegende Bildungsmechanismus lässt sich im Rahmen eines Modells verstehen, bei dem die Bildung geometrischer Schalen durch Schließen von Atomlagen an der Außenfläche des Kontaktes angenommen wird. Die Messdaten deuten dabei auf eine hexagonale Kristallstruktur im Silberkontakt hin. Im Rahmen dieses Modells lassen sich auch die gehäuft auftretenden Leitwertniveaus mit Leitwerten von nicht-ganzzahligen Vielfachen des Leitwertquantums G_0 erklären.

Solche höheren gehäuft auftretenden Leitwertniveaus konnten bisher an mechanisch erzeugten Punktkontakten aus Silber nicht beobachtet werden. Dass sich bei dem Verfahren der elektrochemischen Abscheidung von Silberkontakten diese Leitwertniveaus dennoch beobachten lassen, kann durch die hohe Mobilität der Silberatome an der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze erklärt werden. Diese hohe Mobilität ermöglicht die Ausbildung von energetisch günstigen Kontaktkonfigurationen bzw. ein schnelles Ausheilen von Defekten.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist, atomare Schalter aus Silberpunktkontakten zu erzeugen. Bei den atomaren Schaltern wird ein elektrischer Strom durch die kontrollierte und reproduzierbare Neuarrangements von Silberatomen zwischen „offenem Kontakt“ und einem vorwählbaren Leitwertniveau

umgeschaltet. Der Schaltvorgang erfolgt bei Raumtemperatur und wird dabei durch eine externe elektrochemische Kontrollelektrode gesteuert.


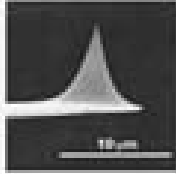
Ein solcher atomarer Schalter ist somit das erste elektronische Bauelement, das durch eine externe Steuerelektrode kontrolliert den Leitwert eines Kontaktes umschaltet, wobei die einzigen sich bewegenden Teile einzelne Atome sind. Aufgrund seiner geringen Abmessungen und seiner hohen potentiellen Schaltgeschwindigkeit kann ein solcher Schalter als Prototyp für zukünftige quantenelektronische Nanobaulemente betrachtet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verfahren eröffnen eine Vielzahl neuer Möglichkeiten zur Herstellung von Nanostrukturen und der direkten Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften. So sind sowohl die mechanische Strukturierung von Metallinseln als auch die spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung und Auflösung dazu geeignet, laterale metallische Strukturen im Nanometerbereich herzustellen. Zu diesen Strukturen zählen auch Elektrodenanordnungen mit Elektrodenabständen in der Größenordnung von 10 nm, in die anschließend metallische Punktkontakte abgeschieden werden können. Solche Punktkontakte sollten einerseits eine erhöhte Stabilität aufweisen, andererseits wegen ihrer geringeren Oberfläche schnellere Änderungen des elektrochemischen Potentials und damit kürzere Schaltzeiten zwischen atomaren Konfigurationen der Punktkontakte ermöglichen.

Anhang

Cantilever-Datenblätter

CONTACT Ultrasharp silicon cantilevers C0C511/S0304 Data sheet


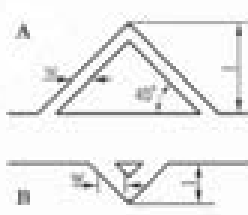



▲ SEM images of processed CONTACT Ultrasharp silicon cantilever tip.

Tip characteristic:


- radius of curvature less than 20 nm;
- tip height is 10±3 µm;
- full tip cone angle less than 30°;
- tip and lever side of chip are highly doped with B (specific resistance of this layer is about 0.002 Ω-cm);
- tip and lever side of chip are coated with Si₃N₄;
- the thickness of Si₃N₄ film is 10 nm;
- reflective side of lever is coated with Al.

▼ Ultrasharp silicon cantilevers chip includes 2 springs. Thickness of the chip is 0.45 mm.


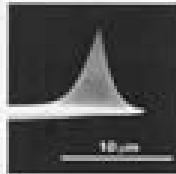
Cantilevers type	A			B		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilevers length, L, µm		200			90	
Cantilevers width, w, µm		40			60	
Cantilevers thickness, µm	0.9	1.0	1.1	0.9	1.0	1.1
Resonant frequency, kHz	16	20	24	140	180	220
Force constant, N/m	0.25	0.35	0.50	4.5	6.0	8.0

This package contains 15 chips of CONTACT Ultrasharp silicon cantilevers C0C511/S0304.



Silicon-MDT Ltd., Zelenograd Research Institute of Physical Problems, 103480, Moscow, Russia.
tel: +7 (095) 535-6286 fax: +7 (095) 535-6410
email: usharp@ntmdt.sgrad.ru
http://www.ntmdt.ru

NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilevers N0C511/S0304 Data sheet

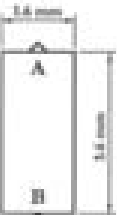
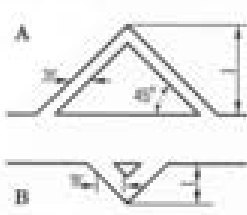



▲ SEM images of processed NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilever tip.

Tip characteristic:


- radius of curvature less than 20 nm;
- tip height is 10±3 µm;
- full tip cone angle less than 30°;
- tip and lever side of chip are highly doped with B (specific resistance of this layer is about 0.002 Ω-cm);
- tip and lever side of chip are coated with Si₃N₄;
- the thickness of Si₃N₄ film is 10 nm;
- reflective side of lever is coated with Al.

▼ Ultrasharp silicon cantilevers chip of SC11 series includes 2 springs. Thickness of the chip is 0.45 mm.

Cantilevers type	A			B		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilevers length, L, µm		200			90	
Cantilevers width, w, µm		40			60	
Cantilevers thickness, µm	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1
Resonant frequency, kHz	32	40	48	300	360	420
Force constant, N/m	2.5	3.0	3.5	41	48	55

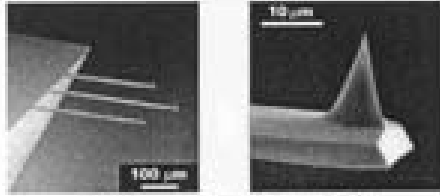
This package contains 15 chips of NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilevers N0C511/S0304.



Silicon-MDT Ltd., Zelenograd Research Institute of Physical Problems, 103480, Moscow, Russia.
tel: +7 (095) 535-6286 fax: +7 (095) 535-6410
email: usharp@ntmdt.sgrad.ru
http://www.ntmdt.ru

ULTRASHARP

CONTACT silicon cantilevers CSC12/G3N4/50 Data Sheet

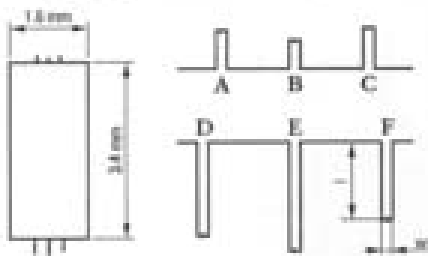


a. SEM images of uncoated silicon cantilever.

Tip characteristics:

- radius of curvature less than 20 nm;
- tip height 15 - 20 µm;
- full tip cone angle less than 20°;
- tip side of chip is coated with Si3N4;
- thickness of Si3N4 film 10 nm;
- the reflective side is coated with Al.

† Silicon cantilever chip of the SC12 series includes 6 straight springs. The thickness of the chip is 0.4 mm.



SPECIFICATIONS

Cantilever type	A			B		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilever length, L ₂₅ , µm		110			90	
Cantilever width, w ₂₅ , µm		35			35	
Cantilever thickness, µm	0.7	1.0	1.3	0.7	1.0	1.3
Resonant frequency, kHz	65	105	150	95	155	250
Force constant, N/m	0.25	0.95	2.5	0.45	1.75	5.0

SPECIFICATIONS

Cantilever type	C			D		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilever length, L ₂₅ , µm		130			500	
Cantilever width, w ₂₅ , µm		35			35	
Cantilever thickness, µm	0.7	1.0	1.3	0.7	1.0	1.3
Resonant frequency, kHz	50	75	105	9.5	14	19
Force constant, N/m	0.15	0.60	1.5	0.01	0.05	0.1

SPECIFICATIONS

Cantilever type	E			F		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilever length, L ₂₅ , µm		500			250	
Cantilever width, w ₂₅ , µm		35			35	
Cantilever thickness, µm	0.7	1.0	1.3	0.7	1.0	1.3
Resonant frequency, kHz	7.0	10	14	14	20	28
Force constant, N/m	0.01	0.05	0.08	0.02	0.08	0.20

This package contains 50 chips of CONTACT silicon cantilevers CSC12/G3N4/50



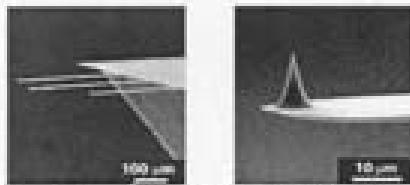
For more information on the product visit

www.spntips.com

ULTRASHARP Cantilevers and ULTRASHARP Calibration Springs for Scanning Probe Microscopes are produced by Silicon-MET in cooperation with MikroMasch.

MikroMasch, Narva mnt. 13, 10151 Tallinn, Estonia
tel: +372 614 3117 e-mail: spntips@mikromasch.com
fax: +372 614 3118 <http://www.mikromasch.com>

NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilevers NSCS12/NS3N4 Data Sheet

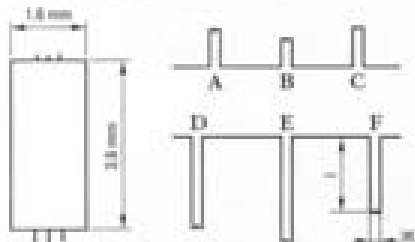


▲ SEM images of uncoated NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilever tip (SC12 series).

Tip characteristics:

- radius of curvature less than 30 nm;
- tip height is 10±3 µm;
- full tip cone angle less than 20°;
- tip and lever side of chip are highly doped with B (specific resistance of this layer is about 0.002 Ω-cm);
- tip and lever side of chip are coated with Si₃N₄;
- the thickness of Si₃N₄ film is 10 nm;
- reflective side of lever is coated with Al.

▼ Ultrasharp silicon cantilevers chip of SC12 series includes 6 straight springs. Thickness of the chip is 0.43 mm.



SPECIFICATIONS

Cantilevers type	A			B		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilevers length, L, µm		110			90	
Cantilevers width, w, µm		35			35	
Cantilevers thickness, µm	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1
Resonant frequency, kHz	140	180	220	200	320	380
Force constant, N/m	5	6	7	12	14	16

SPECIFICATIONS

Cantilevers type	C			D		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilevers length, L, µm		130			300	
Cantilevers width, w, µm		35			35	
Cantilevers thickness, µm	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1
Resonant frequency, kHz	120	150	180	25	30	35
Force constant, N/m	6.0	4.5	5.5	0.20	0.35	0.45

SPECIFICATIONS

Cantilevers type	E			F		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilevers length, L, µm		350			250	
Cantilevers width, w, µm		35			35	
Cantilevers thickness, µm	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1
Resonant frequency, kHz	16	20	24	32	40	48
Force constant, N/m	0.20	0.25	0.30	0.55	0.65	0.75

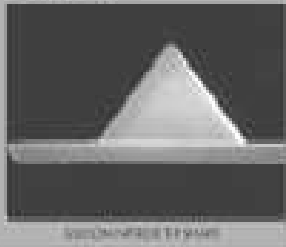
This package contains 3 chips of NONCONTACT Ultrasharp silicon cantilevers NSCS12/NS3N4



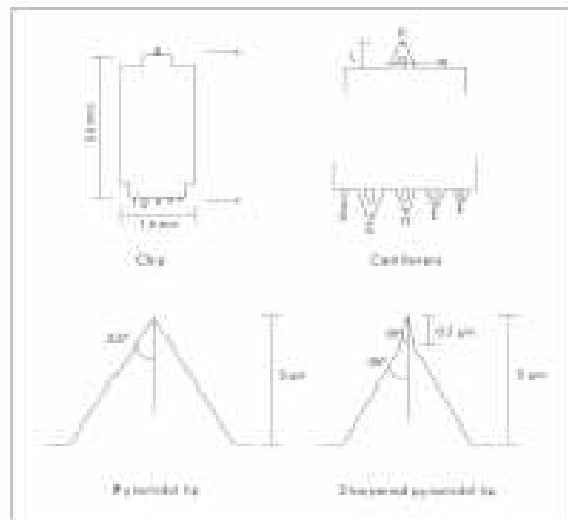
Silicon-MDT Ltd., Joliotepol Research Institute of Physical Problems, 102480, Moscow, Russia.
 tel: +7 (095) 520-6288, fax: +7 (095) 520-6418
 e-mail: usharp@ntmdt.sgsnet.ru
 http://www.ntmdt.ru

FEATURES:

- Compatible with all major AFM heads.
- Typical radius of curvature:
 Unsharpened tip: ~20 nm
 Sharpened tip: ~50 nm
- Available with gold coating for high reflectivity.
- Excellent contrast for easy sample approach.
- The widest range of spring constants commercially available on a single chip.



Microlevers from Veeco are ideal for all contact imaging modes, force modulation microscopy and liquid operation. The range in force constants enable users to image soft samples in contact as well as high load force vs. distance spectroscopy.



Typical Mechanical Characteristics

Cantilever type	A - triangular	B - rectangular	C - triangular	D - triangular	E - triangular	F - triangular
<i>Standard mode of operation</i>	<i>Cantilever</i>					
Cantilever length	180 μm	200 μm	320 μm	220 μm	140 μm	85 μm
Cantilever width	18 μm	20 μm	22 μm	22 μm	18 μm	18 μm
Cantilever thickness	0.6 μm	0.6 μm	0.6 μm	0.6 μm	0.6 μm	0.6 μm
Force Constant	0.05 N/m	0.02 N/m	0.01 N/m	0.03 N/m	0.10 N/m	0.50 N/m
Resonant Frequency	22 kHz	15 kHz	7 kHz	15 kHz	38 kHz	120 kHz

Literaturverzeichnis

- [1] A. Correia: *Selected papers from TNT 2003, Trends in Nanotechnology International Conference: (Salamanca, Spain, 15 - 19 September 2003)* / guest eds.: A. Correia - Bristol : Institute of Physics Publ., 115-327, 2004.
- [2] W. Barthlott, C. Neinhuis: „Lotus-Effekt und Autolack: Die Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen“. *Biologie in unserer Zeit* **28**, 314-321 (1998).
- [3] Ch. Teichert: „Nanostrukturierung: Selbstorganisation in der Nanowelt“. *Phys. Unserer Zeit* **6**, 279-286 (2003).
- [4] P. Rai-Choudhury: *Handbook of Microlithography, Micromachining & Microfabrication. Volume 1: Microlithography* / P. Rai-Choudhury (Ed.). - Bellingham, Washington: SPIE Optical Engineering Pr.; London: Institution of Electrical Engineers, 1997.
- [5] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois: „Electron Beam Lithography: Resolution Limits and Applications“. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 111-117 (2000).
- [6] U. Staufer: „Surface Modification with a Scanning Proximity Probe Microscope“. In *Scanning Tunneling Microscopy II* / Wiesendanger R, Güntherrodt H-J (eds.) – Berlin: Springer, 273-302, 1992.
- [7] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner: „Nanometer-Scale Surface Modification Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991“. *Chem. Rev.* **97**, 1195-1230 (1997).
- [8] R. W. Carpick, M. Salmeron: „Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy“. *Chem. Rev.* **97**, 1163-1194 (1997).
- [9] A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. I. Safarov: „Direct Patterning of Nanostructures by Field-Induced Deposition From a Scanning Tunneling Microscope Tip“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(6), 2337-2345 (2002).
- [10] J. Kim, H. Uchida, K. Yoshida, H. Kim, K. Nishimura, M. Inoue: „Local Atomic Diffusion on Au(111) Surface Induced by Au Tip“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3616-3618 (2003).
- [11] K.-H. Park, J. Kim, J. S. Ha, K.-B. Song: „Field Emission Induced Fabrication of Nanostructures on Au Thin Films Using a Noncontact Mode Atomic Force Microscope“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**(4), 1357-1360 (2003).
- [12] C. Hahn, T. Matsuyama, U. Merkt, R. Wiesendanger: „Nanofabrication of Weak Links Based on Scanning Force Methods“. *Appl. Phys. A* **62**, 289-292 (1996).
- [13] M. Wendel, S. Kühn, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, M. Holland: „Nanolithography with an Atomic Force Microscope for Integrated Fabrication of Quantum Electronic Devices“. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1775-1777 (1994).
- [14] B. Irmer, R. H. Blick, F. Simmel, W. Gödel, H. Lorenz, J. P. Kotthaus: „Josephson Junctions Defined by a Nanoplough“. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2051-2053 (1998).

- [15] C. Z. Li, N. J. Tao: „Quantum Transport in Metallic Nanowires Fabricated by Electrochemical Deposition/Dissolution“. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894-896 (1998).
- [16] C. Z. Li, A. Bogozi, W. Huang, N. J. Tao: „Fabrication of Stable Metallic Nanowires with Quantized Conductance“. *Nanotechnology* **10**, 221-223 (1999).
- [17] H. v. Houten, C. Beenakker: „Quantum Point Contacts“. *Phys. Today* **July**, 22-27 (1996).
- [18] D. M. Eigler, E. K. Schweizer: „Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope“. *Nature* **344**, 524-526 (1990).
- [19] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler: „Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface“. *Science* **262**, 218-220 (1993).
- [20] J. K. Gimzewski, C. Joachim: „Nanoscale Science of Single Molecules using Local Probes“. *Science* **283**, 1683-1688 (1999).
- [21] G. Meyer, S. Zöphel, K. H. Rieder: „Controlled Manipulation of Ethen Molecules and Lead Atoms on Cu(211) with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope“. *Appl. Phys. A* **63**, 557-564 (1996).
- [22] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler: „Molecule Cascades“. *Science* **298**, 1381-1387 (2002).
- [23] H. Fuchs, Th. Schimmel: „Atomic Sites of a Bare Surface Modified with the Tunneling Microscope“. *Adv. Mater.* **3**, 112-113 (1991).
- [24] Th. Schimmel, H. Fuchs, S. Akari, K. Dransfeld: „Nanometer-Size Surface Modifications with Preserved Atomic Order Generated by Voltage Pulsing“. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1039-1045 (1991).
- [25] H. W. Schumacher, U. F. Keyser, U. Zeitler, R. J. Haug, K. Eberl: „Nanomachining of Mesoscopic Electronic Devices using an Atomic Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1107-1109 (1999).
- [26] R. Magno, B. R. Benett: „Nanostructure Patterns Written in III-V Semiconductors by an Atomic Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1855-1857 (1997).
- [27] J. Cortes Rosa, M. Wendel, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, M. Thomas, H. Kroemer: „Direct Patterning of Surface Quantum Wells with an Atomic Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2684-2686 (1998).
- [28] T. Sumomogi, T. Endo, K. Kuwahara, R. Kaneko, T. Miyamoto: „Micromachining of Metal Surfaces by Scanning Probe Microscope“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**(3), 1876-1880 (1994).
- [29] T. Sumomogi, T. Endo, K. Kuwahara, R. Kaneko: „Nanoscale Layer Removal of Metal Surfaces by Scanning Probe Microscope Scratching“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(3), 1257-1260 (1995).
- [30] H. Göbel, P. von Blankenhagen: „Atomic Force Microscope as a Tool for Metal Surface Modifications“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(3), 1247-1251 (1995).
- [31] B. Irmer, F. Simmel, R. H. Blick, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, M. Bichler, W. Wegscheider: „Nano-Ploughed Josephson Junctions as On-Chip Radiation Sources“. *Superlattices and Microstructures* **25**(5/6), 785-795 (1999).

- [32] X. Jin, W. N. Unertl: „Submicrometer Modification of Polymer Surfaces with a Surface Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 657-659 (1992).
- [33] B. Klehn, U. J. Kunze: „Nanolithography with an Atomic Force Microscope by Means of Vector-Scan Controlled Dynamic Plowing“. *Appl. Phys.* **85**(7), 3897-3903 (1999).
- [34] U. J. Kunze: „Nanoscale Devices Fabricated by Dynamic Ploughing with an Atomic Force Microscope“. *Superlattices and Microstructures* **31**(1), 3-17 (2002).
- [35] S. Miyake: „Atomic-Scale Wear Properties of Muscovite Mica Evaluated by Scanning Probe Microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 980-982 (1994).
- [36] V. Popp, R. Kladny, Th. Schimmel, J. Küppers: „Structuring of Mica Surfaces with a Vibrating AFM Tip“. *Surface Science* **401**, 105-111 (1998).
- [37] M. Müller, Th. Fiedler, R. Gröger, Th. Koch, St. Walheim, Ch. Obermair, Th. Schimmel: „Controlled Structuring of Mica Surfaces with the Tip of an AFM by Mechanically Induced Local Etching“. *Surf. Interface Anal.* **36**, 189-192 (2004).
- [38] M. Muller, Th. Fiedler, Th. Schimmel: „Nanostructuring of Calcite Surfaces by Tribomechanical Etching with the Tip of an Atomic Force Microscope“. In *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro/Nanoscales*, Bhushan B (ed.). Kluwer Academic Publishers: the Netherlands, 486-494 (2001).
- [39] Y. Kim, H. Jin-Lin, Ch. M. Lieber: „Characterization of Nanometer Scale Wear and Oxidation of Transition Metal Dichalcogenide Lubricants by Atomic Force Microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **59**: 3404-3406 (1991).
- [40] Ch. M. Lieber, Y. Kim: „Nanomachining and Manipulation with the Atomic Force Microscope“. *Adv. Mat.* **5**(5), 392-394 (1993).
- [41] R. Kemnitzer, Th. Koch, J. Küppers, M. Lux-Steiner, Th. Schimmel: „Atomic-Scale Processes of Tribomechanical Etching Studied by Atomic Force Microscopy on the Layered Material NbSe₂“. In *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro/Nanoscales*, Bhushan B (ed.). Kluwer Academic Publishers: the Netherlands, 495-502 (2001).
- [42] A. Socoliuc, E. Gnecco, R. Bennewitz, E. Meyer: „Ripple Formation Induced in Localized Abrasion“. *Phys. Rev. B* **68**, 115416 (2003).
- [43] E. Gnecco, R. Bennewitz, E. Meyer: „Abrasive Wear on the Atomic-Scale“. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 215501 (2002).
- [44] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
- [45] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber: „Atomic Force Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
- [46] G. Meyer, N. M. Amer: „Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **53**(12), 1045-1047 (1988).
- [47] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire, J. Gurley: „An Atomic-Resolution Atomic-Force Microscope Implemented Using an Optical Lever“. *J. Appl. Phys.* **65**, 164-167 (1989).

- [48] P. Schunk: *Untersuchung von Oberflächen und Oberflächenprozessen mit dem Rasterkraftmikroskop*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 1998.
- [49] O. Marti, J. Colchero, J. Mlynek: „Combined Scanning Force and Friction Microscopy of Mica“. *Nanotechnology* **1**, 141-144 (1991).
- [50] G. Meyer, N. M. Amer: „Simultaneous Measurement of Lateral and Normal Forces with an Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **57** (20), 2089-2091 (1991).
- [51] J. Israelachvili: *Intermolecular & Surface Forces*. – 2. Auflage – London: Academic Press, 1992.
- [52] Ch. Bruder: „Die Kräfte aus dem Nichts“. *Phys. in unserer Zeit* **28** (4), 149-154 (1997).
- [53] P. Johansson, P. Apell: „Geometry Effects on the van der Waals Force in Atomic Force Microscopy“. *Phys. Rev. B* **56** (7), 4159-4165 (1997).
- [54] S. P. Jarvis, H. Tokumoto: „Measurement and Interpretation of Forces in the Atomic Force Microscope“. *Probe Microscopy* **1**, 65-79 (1997).
- [55] M. Scherge, X. Li, J. A. Schaefer: „The Effect of Water on Friction of MEMS“. *Tribology Letters* **6**, 215-220 (1999).
- [56] E. Meyer: „Scanning Force Microscopy (SFM)“. In *Scanning Tunneling Microscopy II* / Wiesendanger R, Güntherrodt H-J (eds.) - Springer: Berlin, 99-149, 1992.
- [57] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe: „Magnetic Imaging by „Force Microscopy“ with 1000 Å Resolution“. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987)
- [58] Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe: „High-Resolution Capacitance Measurement and Potentiometry by Force Microscopy“. *Appl. Phys. Lett* **52**, 1103- (1988).
- [59] U. Rabe, K. Janser, W. Arnold: „Vibrations of Free and Surface-Coupled Atomic Force Microscope Cantilevers“. *Rev. Sci. Instrum.* **67**(9), 3281-3293 (1996).
- [60] M. Luna, J. Colchero, A. M. Baró: „Intermittent Contact Scanning Force Microscopy: The Role of the Liquid Necks“. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3461-3463 (1998).
- [61] P. Maivald, H. J. Butts, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, P. K. Hansma: „Using Force Modulation to Image Surface Elasticities with the Atomic Force Microscope“. *Nanotechnology* **2**, 103-106 (1991).
- [62] S. Hirsekorn, U. Rabe, W. Arnold: „Theoretical Description of the Transfer of Vibrations from a Sample to the Cantilever of an Atomic Force Microscope“. *Nanotechnology* **8**, 57-66 (1997).
- [63] M. Radmacher, R. W. Tillmann, M. Fritz, H. E. Gaub: „From Molecules to Cells: Imaging of Soft Samples with the Atomic Force Microscope“. *Science* **257**, 1900-1905 (1992).

- [64] D. Krüger, B. Anczykowski, H. Fuchs: „Physical Properties of Dynamic Force Microscopies in Contact and Noncontact Operation“. *Ann. Physik* **6**, 341-363 (1997).
- [65] P. E. Mazeran, J.-L. Loubet: „Force Modulation with a Scanning Force Microscope: an Analysis“. *Tribology Letters* **3**, 125-132 (1997).
- [66] D. Merz: *Untersuchung zum Abbildungsverhalten beim Rasterkraftmikroskop auf atomarer Skala*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 1998.
- [67] Th. Fiedler: *Nanostrukturierung mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 1998.
- [68] PI Ceramic GmbH, D-07589 Lederhose.
- [69] Silicon-MDT Ltd., POB 50, 103305, Moscow, Russia, dt. Vertrieb: Anfatec, Inh.: A. Müller, Schimdt-Str. 63, D-08606 Oelsnitz (V).
- [70] B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D.S. Cannell, H. G. Hansma, P. K. Hansma: „Imaging Crystals, Polymers, and Processes in Water with the Atomic Force Microscope“. *Science* **243**, 1586-1589 (1989).
- [71] R. Resch, G. Friedbacher und M. Grasserbauer: „Investigation of Surface Changes on Mica Induced by Atomic Force Microscopy Imaging under Liquids“. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **358**, 352-355 (1997).
- [72] H. Haken: *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen.* / H. Haken, H. C. Wolf. - 3., überarb. und erw. Aufl.. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1998.
- [73] L. He: „Microstructure and Surface Morphology of Cryogenic Processed Thin Metal Films Studied by Atomic Force Microscope“. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**(3), 951-953 (1997).
- [74] Y. L. Lee, J. R. Maa: „Nucleation and Growth of Condensate Clusters on Solid Surfaces“. *J. Mater. Sci.* **26**, 6068-6072 (1991).
- [75] Z. H. Liu, N. M. D. Brown, A. McKinley: „Evaluation of the Growth Behaviour of Gold Film Surfaces Evaporation-Deposited on Mica Under Different Conditions“. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 59-71 (1997).
- [76] J. Takano, M. Doyama, Y. Kogure: „Motion and Conversion Energies of Adatom and Adatom Clusters on Gold (001) Surface“. *Thin Solid Films* **424**, 45-49 (2003).
- [77] J. Takano, O. Takai, Y. Kogure, M. Doyama: „Simulation of Atomic-Scale Surface Migration in Homoepitaxial Growth Using Embedded-Atom Method Potentials for Gold“. *Thin Solid Films* **318**, 52-56 (1998).
- [78] A. A. Gewirth, B. K. Niece: „Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy“. *Chem. Rev.* **97**, 1129-1162 (1997).
- [79] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz: *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition.* - Weinheim: VCH 1996

- [80] W. J. Lorenz, W. Plieth (Hrsg.): *Electrochemical Nanotechnology: In-situ Local Probe Techniques at Electrochemical Interfaces*. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [81] J. W. Schultze, A. Bressel: „Principles of Electrochemical Micro- and Nano-System Technologies“. *Electrochim. Acta* **47**, 3-21 (2001).
- [82] M. Koinuma, K. Uosaki: „AFM Tip Induced Selective Electrochemical Etching of and Metal Deposition on p-GaAs(100) Surface“. *Surface Science* **375-358**, 565-570 (1996).
- [83] J. R. LaGraff, A. A. Gerwirth: „Enhanced Electrochemical Deposition with an Atomic Force Microscope“. *J. Phys. Chem.* **98**, 11246-11250 (1994).
- [84] J. R. LaGraff, A. A. Gerwirth: „Nanometer-Scale Mechanism for the Constructive Modification of Cu Singel Crystals and Alkanethiol Passivated Au(111) with the Atomic Force Microscope“. *J. Phys. Chem.* **99**, 10009-10018 (1995).
- [85] S. C. Barnes, G. G. Storey, H. J. Pick: „The Structure of Electrodeposited Copper – III: The Effect of Current Density and Temperature on Growth Habit“. *Electrochim. Acta* **2**, 195-206 (1960).
- [86] H. Seiter, H. Fischer, L. Albert: „Elektrochemisch-morphologische Studien zur Erforschung des Mechanismus der Elektrokristallisation, fern vom Anfangszustand“. *Electrochim. Acta* **2**, 97-120 (1960).
- [87] M. Hölzle, V. Zwing, D. M. Kolb: „The Influence of Steps on the Deposition of Cu onto Au(111)“. *Electrochimica Acta* **40**, 1237-1247 (1995).
- [88] E. Gileadi, V. Tsionsky: „Studies of Electroplating Using an EQCM, I. Copper and Silver on Gold“. *J. Electrochem. Soc.* **147** (2), 567-574 (2000).
- [89] D. M. Kolb: „An atomistic view of electrochemistry“. *Surface Science* **500**, 722-740 (2002).
- [90] P. C. Andricacos: „Copper On-Chip Interconnections: A Breakthrough in Electrodeposition to Make Better Chips“. *The Electrochemical Society: Interface* **8**(1), 32-37 (Spring 1999).
- [91] R. Rosenberg, D. C. Edelstein, C.-K. Hu, K. P. Rodbell: „Copper Metallization for High Performance Silicon Technology“. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 229-262 (2000).
- [92] H. Kind, J.-M. Bonard, Ch. Emmenegger, L.-O. Nilsson, K. Hernadi, E. Maillard-Schaller, L. Schlapbach, L. Forro, K. Kern: „Patterned Films of Nanotubes Using Microcontact Printing of Catalysts“. *Adv. Mater.* **11**(15), 1285-1289 (1999),
- [93] A. Thies, Th. Dretschkow: „Kupferabscheidung auf Wafer: Galvanotechnik für die Halbleiterelektronik“. *MO Metalloberfläche: Beschichtung von Kunststoff und Metall*, Carl Hanser Verlag, München, **54** (5), 11-15 (2000).
- [94] R.L. Jackson, E. Broadbent, T. Cacouris, A. Harrus, M. Bilberger, E. Patton, T. Walsh: „Processing and Integration of Copper Interconnects“. *Solid State Technology*, 49-59 (March 1998).

- [95] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni: „Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections“. *IBM J. Res. Develop.* **42**, 567-573 (1998).
- [96] H.A. Jehn, M. E. Baumgärtner, U. Heuberger, O. Igel, U. Manz, D. Ott, G. Strube, A. Zielonka: *Galvanische Schichten: Abscheidung, Eigenschaften, Anwendungen, Anlagentechnik, Qualitätssicherung, Messmethoden, Umweltaspekte*/W. J. Bartz (Hrsg.). 2. Neubearb. und erw. Aufl. – Renningen-Malmsheim: expert-Verl., 1999.
- [97] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R. M. Penner: „Noble and Coinage Metal Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration“. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11406-11411 (2002).
- [98] E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, B. J. Murray, K. Inazu, J. C. Hemminger, R. M. Penner: „Metal Nanowire Arrays by Electrodeposition“. *Chemphyschem* **4**, 131-138 (2003).
- [99] C.B. Ross, L. Sun, R.M. Crooks: „Scanning Probe Lithography. 1. Scanning Tunneling Microscope Induced Lithography of Self-Assembled n-Alkanethiol Monolayer Resists“. *Langmuir* **9**, 632-636 (1993).
- [100] J.K. Schoer, C.B. Ross and R.M. Crooks: „Scanning Probe Lithography. 2. Selective Chemical Vapor Deposition of Copper into Scanning Tunneling Microscope-Defined Patterns“. *Langmuir* **10**, 615-618 (1994).
- [101] P. Schmuki, L. E. Erickson, G. Champion: „Selective Electrodeposition of Micropatterns on Predefined Surface Defects on p-Si(100)“. *J. Electrochem. Soc.* **148**, C177-C182 (2001).
- [102] L. Santinacci, T. Djenizian, P. Schmucki: „Nanoscale Patterning of Si(100) Surfaces by Scratching Through the Native Oxide Layer Using Atomic Force Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1882-1884 (2001).
- [103] A. A. Gewirth, H. Siegenthaler (Hrsg.): *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface*. - Dordrecht: Kluwer, 1995.
- [104] H. Y. Liu, F.-R. F. Fan, C. W. Lin, A. J. Bard: „Scanning Electrochemical and Tunneling Ultramicroelectrode Microscope for High-Resolution Examination of Electrode Surfaces in Solution“. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3838-3839 (1986).
- [105] J. Kwak, A. J. Bard: „Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode“. *Anal. Chem.* **61**, 1221-1227 (1989).
- [106] R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman: „Measurements within the Diffusion Layer Using a Microelectrode Probe“. *Anal. Chem.* **58**, 844-848. (1986).
- [107] R. Sonnenfeld, P. K. Hansma: „Atomic Resolution Microscopy in Water“. *Science* **232**, 211-213 (1986).
- [108] H. Siegenthaler: „STM in Electrochemistry“. [Book Chapter, pp.7-49] In *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques*. / R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Hrsg.). 2. Aufl. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.

- [109] C. Heß, K. Borgwarth, C. Ricken, D. G. Ebling, J. Heinze: „Scanning Electrochemical Microscopy: Study of Silver Deposition on Non-Conducting Substrates“. *Electrochim. Acta* **42**, 3065-3073 (1997).
- [110] E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges, D. J. Thomson: „Localized Electrochemical Deposition of Copper Microstructures“. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 586-591 (2000).
- [111] G. Ertl: „Pattern Formation at Electrode Surfaces“. *Electrochim. Acta* **43**: 2743-2750 (1998).
- [112] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki: „Tip-Induced Nanoscale Electrochemical Deposition of Palladium and Platinum on an Au(111) Electrode Surface“. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, S457-S461 (1998).
- [113] W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner: „Nanometer-Scale Electrochemical Deposition of Silver on Graphite Using a Scanning Tunneling Microscope“. *Appl. Phys. Lett.* **60**(10), 1181-1183 (1992).
- [114] W. Li, T. Duong, J. A. Virtanen, R. M. Penner: „Electrochemical Deposition of Metal Nano-Disk Structures Using the Scanning Tunneling Microscope“. in [103], pp. 183-192.
- [115] W. Li, G.S. Hsiao, D. Harris, R. M. Nyffenegger, J. A. Virtanen, R. M. Penner: „Mechanistic Study of Silver Nanoparticle Deposition Directed with the Tip of a Scanning Tunneling Microscope“. *J. Phys. Chem.* **100**, 20103-20113 (1996).
- [116] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will: „Nanofabrication of Small Copper Clusters on Gold(111) Electrodes by a Scanning Tunneling Microscope“. *Science* **275**, 1097-1099 (1997).
- [117] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler: „Electrochemical Nanostructuring“. *Electrochimica Acta* **43**, 2751-2760 (1998).
- [118] D.M. Kolb, G.E. Engelmann und J.C. Ziegler: „Über die ungewöhnlich hohe Stabilität von nanostrukturierten Cu-Clustern“. *Angew. Chem.* **112**, 1166-1168 (2000).
- [119] D. Hofmann, W. Schindler and J. Kirschner: „Electrodeposition of Nanoscale Magnetic Structures“. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3279-3281 (1998).
- [120] H. Gerischer, D. M. Kolb, J. K. Saas: „The study of solid surfaces by electrochemical methods“. *Adv. Phys.* **27**, 437-498 (1978).
- [121] W. Schmickler: *Grundlagen der Elektrochemie*. – Braunschweig;Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1996.
- [122] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*. 3., völlig überarb. und erw. Aufl. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [123] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*. – Stuttgart; Leipzig: Teubner, 1998.
- [124] G. Staikov, W. J. Lorenz: „Electrochemical 3D Metal Phase Formation on UPD Modified Foreign Substrates“. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **208**, 17-42 (1999).
- [125] D. M. Kolb: „Elektrochemische Oberflächenphysik“. *Angew. Chem.* **113**, 1198-1220 (2001).

- [126] P. T. Kissinger, W. R. Heineman (Eds.) „Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry“. 2nd ed., rev. and expanded. - New York: Marcel Dekker, 1996.
- [127] U. Tietze, Ch. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik*. 11. neubearb. Aufl. – Berlin: Springer-Verlag 1999.
- [128] Ch. Klinke: *Rasterkraftmikroskopie an der Phasengrenze Fest/Flüssig*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 1999.
- [129] A. W. Bott: „Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry“. *Current Separations* **14**:2, 64-68 (1995).
- [130] M. Kress: *Elektrochemische Nanostukturierung mit der AFM-Spitze*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2001.
- [131] A. Wagner: *Nanostukturierung mittels AFM-induzierter elektrochemischer Abscheidung*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2000.
- [132] Ch. A. Goss, D. H. Charych, M. Majda: „Application of (3-Mercatopropyl)trimethoxysilane as a Molecular Adhesive in the Fabrication of Vapor-Deposited Gold Electrodes on Glass Substrates“. *Anal. Chem.* **63**, 85-88 (1991).
- [133] D. M. Kolb, M. A. Schneeweiss: „Scanning Tunneling Microscopy for metal deposition studies“. *The Electrochemical Society – Interface*, Spring (1999).
- [134] X. H. Xia, L. Nagle, R. Schuster, O. M. Magnussen, R. J. Behm: „The Kinetics of Phase Transitions in Underpotentially Deposited Cu Adlayers on Au(111)“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4387-4392 (2000).
- [135] J. R. Vilche, K. Jüttner: „Anion Effects on the Underpotential Deposition of Lead on Cu(111)“. *Electrochim. Acta* **32**, 1567-1572 (1987).
- [136] R. A. Bradley, K. A. Friedrich, E. K. L. Wong, G. L. Richmond: “A Comparative Second Harmonic Study of Cu(111) in UHV and in Solution“. *J. Electroanal. Chem.* **309**, 319-324 (1991).
- [137] B. J. Cruickshank, D. D. Sneddon, A. A. Gewirth: „In Situ Observation of Oxygen Adsorption on a Cu(100) Substrate Using Atomic Force Microscopy“. *Surface Science Letters* **281**, L308-L314 (1993).
- [138] J. R. LaGraff, A. A. Gewirth: „In-Situ Observation of Oxygen Adlayer Formation on Cu(110) Electrode Surfaces“. *Surface Science* **326**, L461-L466 (1995).
- [139] Y. S. Chu, I. K. Robinson, A. A. Gewirth: „Comparison of Aqueous and Native Oxide Formation on Cu(111)“. *J. Chem. Phys.* **110**, 5952-5959 (1999):
- [140] M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda: „Surface X-Ray Diffraction Study of Cu UPD on Au(111) Electrode in 0.5 M H₂SO₄ Solution: The Coadsorption Structure of UPD Copper, Hydration Water Molecule and Bisulfate Anion on Au(111)“. *Surface Science* **514** 227-233 (2002).

- [141] A. Cuesta, D. M. Kolb: „The Structure of Bromide and Chloride Adlayers on Au(100) Electrodes: an In Situ STM Study“. *Surface Science* **465**, 310-316 (2000).
- [142] N. J. Tao, S. M. Lindsay: „In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Iodine and Bromine Adsorption on Au(111) under Potential Control“. *J. Phys. Chem.* **96**, 5213-5217 (1992).
- [143] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota: „The Role of Ion Adsorption in Surface Oxide Formation and Reduction at Noble Metals: General Features of the Surface Process“. *J. Electroanal. Chem.* **100**, 417-446 (1979).
- [144] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway: „Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au: Part II. A Chemical and Structural Basis of Oxidation of the (111) Plane“. *J. Electroanal. Chem.* **228**, 429-453 (1987).
- [145] Z. Shi, J. Lipkowski: „Investigations of SO_4^{2-} Adsorption at the Au(111) Electrode by Chronocoulometry and Radiochemistry“. *J. Electroanal. Chem.* **366**, 317-326 (1994).
- [146] L.-J. Wan, S.-L. Yau, K. Itaya: „Atomic Structure of Adsorbed Sulfate on Rh(111) in Sulfuric Acid Solution“. *J. Phys. Chem.* **99**, 9507-9513 (1995).
- [147] K. Ataka, M. Osawa: „In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions“. *Langmuir* **14**, 951-959 (1998).
- [148] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver: „The Adsorption of Sulfate on Gold(111) in Acidic Aqueous Media: Adlayer Structural Inferences from Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy“. *J. Electroanal. Chem.* **375**, 357-366 (1994).
- [149] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb: „The Adsorption of Sulfate and Phosphate on Au(111) and Au(100) Electrodes: an In Situ STM Study“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5684-5690 (2000).
- [150] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. Yee, L. B. Sorensen: „Electrochemical Deposition of Copper on a Gold Electrode in Sulfuric Acid: Resolution of the Interfacial Structure“. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4472-4475 (1995).
- [151] C. A. Lucas, N. M. Markovic, P. N. Ross: „Electrochemical Deposition of Copper onto Pt(111) in the Presence of (Bi)Sulfate Anions“. *Phys. Rev. B* **56**(7), 3651-3654 (1997).
- [152] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt: „In-Situ STM Investigation of Adsorbate Structures on Cu(111) in Sulfuric Acid Electrolyte“. *Surf. Sci.* **416**, 121-140 (1998).
- [153] A. Spaenig, P. Broekmann, K. Wandelt : „Structure of Electrochemically Deposited Sulfide Layers on Cu(100)“. *Z. Phys. Chem.* **217**, 459-477 (2003).
- [154] P. Broekmann, M. Wilms, M. Kruff, C. Stuhlmann, K. Wandelt: „In-Situ STM Investigation of Specific Anion Adsorption on Cu(111)“. *J. Electroanal. Chem.* **467**, 307-324 (1999).

- [155] M. Wilms, P. Broekmann, M. Kruft, Z. Park, C. Stuhlmann, K. Wandelt: „STM Investigation of Specific Anion Adsorption on Cu(111) in Sulfuric Acid Electrolyte“. *Surf. Sci.* **402-404**, 83-86 (1998).
- [156] M. Lennartz, P. Broekmann, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt: „Sulfate Adsorption on Cu(111) Studied by In-Situ IRRAS and STM: Revealing the Adsorption Site and Desorption Behavior“. *Surf. Sci.* **442**, 215-222 (1998).
- [157] D. M. Kolb, private Mitteilung, Karlsruhe, 2003.
- [158] P. Vettiger, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, B. Gotsmann, W. Häberle, M. A. Lantz, H. E. Rothuizen, R. Stutz, G. K. Binnig: „The “Millipede”—Nanotechnology Entering Data Storage“. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **1**, 39-55 (March 2002).
- [159] C.-H. Chen, S. M. Vesecky, A. A. Gewirth: „In Situ Atomic Force Microscopy of Underpotential Deposition of Ag on Au(111)“. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 451-458 (1992).
- [160] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb: „An *In Situ* Scanning Tunneling Microscopy Study of Ag Electrodeposition on Au(111)“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4847-4854 (1999).
- [161] C. R. Gomes, V. C. Kieling: „Effect of Solution Composition in Nickel Electrodeposition on Silicon Surfaces“. *Metal Finishing* **January**, 49-51 (1998).
- [162] J. Ji., W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, E. Peters: „Surface pH Measurements During Nickel Electrodeposition“. *J. Appl. Electrochem.* **25(7)**, 642-650 (1995).
- [163] L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov: „Initial growth of Au on Ni(110): Surface alloying of immiscible metals“. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 754-757 (1993).
- [164] F. A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen, R. J. Behm: „In Situ STM Study of the Electrodeposition and Anodic Dissolution of Ultrathin Epitaxial Ni Films on Au(111)“. *Phys. Rev. B* **56**, 12506-12518 (1997).
- [165] F. A. Möller, O. M. Magnussen, R. J. Behm: „Two-Dimensional Needle Growth of Electrodeposited Ni on Reconstructed Au(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3165-3168 (1996).
- [166] F. A. Möller, O. M. Magnussen, R. J. Behm: „Overpotential-Controlled Nucleation of Ni Island Arrays on Reconstructed Au(111) Electrode Surfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5249-5252 (1996).
- [167] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, in *Electrochemical Materials Science*, edited by J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, and R. E. White (Plenum, New York, 1981), Vol. 4, p. 151.
- [168] E. Chassaing, M. Jusselin, R. Wiart: „The Kinetics of Nickel Electrodeposition: Inhibition by Adsorbed Hydrogen and Anions“. *J. Electroanal. Chem.* **157**, 75-88 (1983).
- [169] A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann: „Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths“. *Electrochim. Acta* **29**, 557-566 (1984).

- [170] W. G. Proud, C. Müller: „The Electrodeposition of Nickel on Vitreous Carbon: Impedance Studies“. *Electrochim. Acta* **38**, 405-413 (1993).
- [171] K. Christmann: „Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces“. *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1-163 (1988).
- [172] M. Fleischmann, A. Saraby-Reintjes: „The Simultaneous Deposition of Nickel and Hydrogen on Vitreous Carbon“. *Electrochim. Acta* **29**, 69-75 (1984)..
- [173] I. Mack: *Elektrochemische Nanostukturierung von Nickel und Kupfer: Induziertes Abscheiden und Auflösen mit der AFM-Spitze*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2002.
- [174] Th. Heinzel: *Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures*. - Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [175] J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly, W. Wenzel, G. Schön: „Theoretical Description of the Electrical Conduction in Atomic and Molecular Junctions“. *Nanotechnology* **14**, R29-R38 (2003).
- [176] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram: „Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices“. *Nature* **408**, 541-548 (2000).
- [177] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker: „Individual Single-Wall Nanotubes as Quantum Wires“. *Nature* **386**, 474-476 (1997).
- [178] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour: „Large on-off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device“. *Science* **286**, 1550-1552 (1999).
- [179] N. Agraït, J. G. Rodrigo, S. Vieira: „Conductance Steps and Quantization in Atomic-Size Contacts“. *Phys. Rev. B* **47**, 12345-12348 (1993).
- [180] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Báro, N. Garcíá, Vu Thien Binh: „Quantum Contact in Gold Nanostructures by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852-1855 (1993).
- [181] J. M. Krans, C. J. Müller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper, J. van Ruitenbeek: „One-Atom Point Contacts“. *Phys. Rev. B* **48**, 14721-14724 (1993).
- [182] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, L. J. de Jongh: „The Signature of Conductance Quantization in Metallic Point Contacts“. *Nature* **375**, 767-769 (1995).
- [183] E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, J. van Ruitenbeek, C. Urbina: „The Signature of Chemical Valence in the Electrical Conduction Through a Single-Atom Contact“. *Nature* **394**, 154-157 (1998).
- [184] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, D. B. Robinson: „Controlled Fabrication of Metallic Electrodes with Atomic Separation“. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2084-2086 (1999).
- [185] C. Z. Li, H. X. He, N. J. Tao: „Quantized Tunneling Current in the Metallic Nanogaps Formed by Electrodeposition and Etching“. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3995-3997 (2000).

- [186] J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi, Y. Nakato: „Metal-Dependent Conductance Quantization of Nanocontacts in Solution“. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 123-125 (2002).
- [187] F. Elhoussine, S. Mátéfi-Tempfli, A. Encinas, L. Piroux: „Conductance Quantization in Magnetic Nanowires Electrodeposited in Nanopores“. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1681-1683 (2002).
- [188] Ch. Obermair, R. Kniese, F.-Q. Xie, Th. Schimmel: „Quantized Conductance in Atomic-Scale Point Contacts Formed by Local Electrochemical Deposition of Silver“. In: A. S. Alexandrov, J. Demsar, I. K. Yanson (eds.) *Molecular Nanowires and other Quantum Objects*, NATO Science Series: II, Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 233-242 (2004).
- [189] N. Agraït, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek: „Quantum Properties of Atomic-Sized Conductors“. *Physics Report* **377**, 81-279 (2003).
- [190] J. A. Torres, J. I. Pascual, J. J. Sáenz: „Theory of Conduction Through Narrow Constrictions in a Three-Dimensional Electron Gas“. *Phys. Rev. B* **49**, 16581-16584 (1994).
- [191] M. Brandbyge, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov: „Scattering and Conductance Quantization in Three-Dimensional Metal Nanocontacts“. *Phys. Rev. B* **55**, 2637-2650 (1997).
- [192] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero: „Microscopic Origin of Conducting Channels in Metallica Atomic-Size Contacts“. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066-1069 (1998).
- [193] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, C. Untiedt, N. Agraït: „Evolution of Conducting Channels in Metallic Atomic Contacts under Elastic Deformation“. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2990-2993 (1998).
- [194] J. C. Cuevas: *Electronic Transport in Normal and Superconducting Nanocontacts*. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid, Diss., 1999.
- [195] J. C. Maxwell: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Vol 1., Dover Publ., inc. New York, 1954.
- [196] Yu. V. Sharvin: „A Possible Method for Studying Fermi Surfaces“. *Sov. Phys.-JETP* **21**, 655–656 (1965). [(*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **48**, 984–985 (1965))].
- [197] N. W. Ashcroft: *Solid State Physics*. / N. D. Mermin - College Edition – W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- [198] Y. J. Lee, M. Brandbyge, M. J. Puska, J. Taylor, K. Stokbro, R. M. Nieminen: „Electron Transport Through Monovalent Atomic Wires“. *Phys. Rev. B* **69**, 125409 (2004).
- [199] J. L. Mozos, P. Ordejón, M. Brandbyge, J. Taylor, K. Stokbro: „Simulations of Quantum Transport in Nanoscale Systems: Application to Atomic Gold and Silver Wires“. *Nanotechnology* **13**, 346–351 (2002).
- [200] J. Zhao, C. Buia, J. Han, J. P. Lu: „Quantum Transport Properties of Ultrathin Silver Nanowires“. *Nanotechnology* **14**, 501-504 (2003).

- [201] E. N. Bogachek, A. N. Zagoskin, I. O. Kulik: „Conductance Jumps and Magnetic Flux Quantization in Ballistic Point Contacts“. *Fiz. Nizk. Temp.* **16**, 1404-1411 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**(11), 796-800 (1990)].
- [202] A. I. Yanson: *Atomic Chains and Electronic Shells: Quantum Mechanism for the Formation of Nanowires*. Leiden, Universität Leiden, Diss., 2001.
- [203] P. M. Morse, H. Feshbach: *Methods of Theoretical Physics*. – McGraw-Hill, New York, 1953.
- [204] A. M. Bratkovsky, S. N. Rashkeev: „Electronic Transport in Nanoscale Contacts with Rough Boundaries“. *Phys. Rev. B* **53**, 13074-13085 (1996).
- [205] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher: „Quantized Conductance in Atom-Sized Wires Between Two Metals“. *Phys. Rev. B* **52**, 8499-8514 (1995).
- [206] A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen: „Density Functional Simulation of a Breaking Nanowire“. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1538-1541 (1999).
- [207] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, M. H. Devoret: „Conduction Channel Transmission of Atomic-Size Aluminum Contacts“. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535-3538 (1997).
- [208] B. J. van Wees, H. H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Mares, C. T. Foxon: „Quantized Conductance of Point Contacts in a Two-Dimensional Electron Gas“. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848-850 (1988).
- [209] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie, G. A. C. Jones: „One-Dimensional Transport and the Quantization of the Ballistic Resistance“. *J. Phys. C* **21**, L209-L214 (1988).
- [210] J. d’Ans: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker / D’Ans; Lax. Bd.3. Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale / hrsg. von R. Blachnik. – 4., neuberab. und rev. Aufl. – Berlin; Heidelberg: Springer.– 1998.*
- [211] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi: „Quantized Conductance through Individual Rows of Suspended Gold Atoms“. *Nature* **395**, 780-783 (1998).
- [212] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, D. Ugarte: „Quantum Conductance in Silver Nanowires: Correlation between Atomic Structure and Transport Properties“. *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- [213] R. Kniese: *Leitwertquantisierung bei Raumtemperatur an elektrochemisch hergestellten metallischen Punktkontakten*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2000.
- [214] H. Kuhn: *Atomare Punktkontakte elektrochemisch hergestellt*. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2001.
- [215] L. Nittler: *Aktive Leitwertstabilisierung und atomare Schaltprozesse bei elektrochemisch hergestellten Punktkontakten*, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, 2003.

- [216] M. Hegner, P. Wagner, G. Semenza: „Ultralarge Atomically Flat Template-Stripped Au Surfaces for Scanning Probe Microscopy“. *Surface Science* **291**, 39-46 (1993).
- [217] H. Landolt: *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band IV.4a Wärmetechnik*, / Hrsg. H. Hausen u. a., 6. Auflage – Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1967.
- [218] H. Landolt: *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band II.1 Mechanisch-thermische Zustandsgrößen*. / Hrsg. K. Schäfer u. a., 6. Auflage – Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1971.
- [219] A. Enomoto, S. Kurokawa, A. Sakai: „Quantized Conductance in Au-Pd and Au-Ag Alloy Nanocontacts“. *Phys. Rev. B* **65**, 125410 (2002).
- [220] N. García, J. L. Costa-Krämer, A. Gil, M. I. Marqués, A. Correia: „Conductance Quantization in Metallic Nanowires“. in L. L. Sohn *et al.* (eds.), *Mesoscopic Electron Transport* (pp.581-616, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1997).
- [221] A. I. Yanson, I. K. Yanson, J. M. van Ruitenbeek: „Observation of Shell Structure in Sodium Nanowires“. *Nature* **400**, 144-146 (1999).
- [222] A. I. Yanson, I. K. Yanson, J. M. van Ruitenbeek: „Crossover from Electronic to Atomic Shell Structure in Alkali Metal Nanowires“. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216805 (2001)
- [223] K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher: „Quantized Conductance in Relays“. *Phys. Rev. B* **56**, 2208-2220 (1997).
- [224] A. I. Mares, A. F. Otte, R. H. M. Smit, J. M. van Ruitenbeek: „Observation of Electronic and Atomic Shell Effects in Gold Nanowires“. cond-mat/0401330 v1 19 Jan2004
- [225] E. Medina, M. Díaz, N. León, C. Guerrero, A. Hasmy, P. A. Serena, J. L. Costa-Krämer: „Ionic Shell and Subshell Structures in Aluminum and Gold Nanocontacts“. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 26802 (2003).
- [226] J. A. Torres, J. J. Sáenz: „Conductance and Mechanical Properties of Atomic-Size Metallic Contacts: A Simple Model“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2245-2248 (1996).
- [227] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, T. N. Todorov: „Conditions for Conductance Quantization in Realistic Models of Atomic-Scale Metallic Contacts“. *Phys. Rev. B* **52**, 5036-5050 (1995).
- [228] M. Springborg, P. Sarkar: „Structural and Electronic Properties of Thin Chains of Ag“. *Phys. Rev. B* **68**, 045430 (2003).
- [229] C. A. Stafford, D. Baeriswyl, J. Bürki: „Jellium Model of Metallic Nanocoherence“. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863-2866 (1997).
- [230] C. A. Stafford: „Metal Nanowires: Quantum Transport, Cohesion, and Stability“. *phys. stat. sol.* **203** (2), 481-489 (2002).

- [231] C.-H. Zhang, F. Kassubek, C. A. Stafford: „Surface Fluctuations and the Stability of Metal Nanowires“. *Phys. Rev. B* **68**, 165414 (2003).
- [232] G. Rubio, N. Agraït, S. Vieira, „Atomic-Sized Metallic Contacts: Mechanical Properties and Electronic Transport“ *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302-2305 (1996).
- [233] W. A. de Heer: „The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models“. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611-676 (1993).
- [234] M. Brack: „The Physics of Simple Metal Clusters: Self-Consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches“. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677-732 (1996).
- [235] T. P. Martin: „Shells of Atoms“. *Phys. Rep.* **273**, 199-241 (1996).
- [236] V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Koutecky: „Effective Core Potential-Configuration Interaction Study of Electronic Structure and Geometry of Small Neutral and Cationic Ag_n Clusters: Predictions and Interpretation of Measured Properties“. *J. Chem. Phys.* **98**, 7981-7994 (1993).
- [237] M. Schmidt, Ph. Cahuzac, C. Bréchnignac: „The Stability of Free and Oxidized Silver Clusters“. *J. Chem. Phys.* **118**, 10956-10962 (2003).
- [238] R. Fournier: „Theoretical Study of the Structure of Silver Clusters“. *J. Chem. Phys.* **115**, 2165-2177 (2001).
- [239] C. Yannouleas, U. Landman: „On Mesoscopic Forces and Quantized Conductance in Model Metallic Nanowires“. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5780-5783 (1997).
- [240] C. Yannouleas, E. N. Bogachek, U. Landman: „Energetics, Forces and Quantized Conductance in Jellium-modeled Metallic Nanowires“. *Phys. Rev. B* **57**, 4872-4882 (1998).
- [241] G. E. Tommei, F. Baletto, R. Ferrando, R. Spadacini, A. Danani: „Energetics of fcc and Decahedral Nanowires of Ag, Cu, Ni and C₆₀: A Quenched Molecular Dynamics Study“. *Phys. Rev. B* **69**, 115426 (2004).
- [242] K. Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik*. 3., durchges. Aufl./bearb. v. P. Herzog. - Stuttgart: Teubner, 1993.
- [243] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti: „Premelting of Thin Wires“. *Phys. Rev. B* **51**, 7377-7380 (1995).
- [244] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti: „Nanocrystalline Structures of Ultrathin Unsupported Nanowires“. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775-3778 (1998).
- [245] M. Díaz, J. L. Costa-Krämer, E. Medina, A. Hasmy, P. A. Serena: „Evidence of Shell Structures in Au Nanowires at Room Temperature“. *Nanotechnology* **14**, 113-116 (2003).
- [246] Y. Kondo, K. Takayanagi: „Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires“. *Science* **289**, 606-608 (2000).
- [247] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, F. D. Di Tolla: „String Tension and Stability of Magic Tip-Suspended Nanowires“. *Science* **291**, 288-290 (2001).
- [248] D. P. E. Smith: „Quantum Point Contact Switches“. *Science* **269**, 371-373 (1995).

- [249] E. H. Lyons, in *Modern Electroplating* Chap. 1. pp 1-45 / F. A. Lowenheim (Ed.). - 3. Auflage – New York: Wiley & Sons, 1974
- [250] F.-Q. Xie, private Mitteilung, 2004.
- [251] R. N. Barnett, U. Landman: „Cluster-Derived Structures and Conductance Fluctuations in Nanowires“. *Nature* **387**, 788-791 (1997).
- [252] P. A. Holweg, J. Caro, A. H. Verbruggen, S. Radelaar: „Ballistic Electron Transport and Two-Level Resistance Fluctuations in Noble-Metal Nanobridges“. *Phys. Rev. B* **45**, 9311-9319 (1992).
- [253] H. E. van den Brom, A. I. Yanson, J. M. van Ruitenbeek: „Characterization of Individual Conductance Steps in Metallic Quantum Point Contacts“. *Physica B* **252**, 69-75 (1998).
- [254] C. E. Bach, M. Giesen, H. Ibach, T. L. Einstein: „Stress Relief in Reconstruction“. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4225-4228 (1997).
- [255] C. Friesen, N. Dimitrov, R. C. Cammarata, K. Sieradzki: „Surface Stress and Electrocapillarity of Solid Electrodes“. *Langmuir* **17**, 807-815 (2001).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Allen voran Herrn Prof. Dr. Th. Schimmel, für die interessante Aufgabenstellung, die ausgezeichnete Betreuung und die angenehme Atmosphäre. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. C. Klingshirn für sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. F. Endres danke ich für zahlreiche Gespräche zu den Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung, Dr. J.-C. Cuevas für den regen Austausch auf dem Gebiet metallischer Quantenpunktkontakte.

Bei der Durchführung der Experimente standen mir folgende Diplomanden zur Seite: Ch. Klinke, A. Wagner, M. Kress und I. Mack bei der elektrochemischen Nanostrukturierung sowie R. Kniese, H. Kuhn und L. Nittler bei den Experimenten zu den atomaren Punktkontakten. Besonders danken möchte ich auch Dr. F.-Q. Xie für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der atomaren Punktkontakte.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schimmel am Institut für Angewandte Physik, einschließlich den Kollegen am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe, für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Betriebsklima. Besonderer Dank gilt dabei Dr. A. Pfrang sowie Dr. H. Gliemann für zahlreiche Diskussionen zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Feinmechanischen Werkstatt, dort insbesondere bei A. Deck für sein Engagement und sein Interesse an unseren Experimenten, der Elektronikwerkstatt, insbesondere bei H. Hoffmann, nicht nur für vielfache Hilfe bei Problemen zur Messelektronik, sondern auch für den unermüdlichen Einsatz bei der Aufrechterhaltung des Computernetzwerks sowie dem Sekretariat und allen Angehörigen des Instituts, die auf Ihre Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr. A. Pfrang, Dr. H. Gliemann, A. Berlinger und B. Bruhn.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und Brüdern, die mich in all den Jahren unterstützt und motiviert haben.

