

**Abschlußbericht zum Max-Buchner Stipendium**

**Förderzeitraum: 2003-2005**

**Elektrochemische Nanostrukturierung von  
Einkristallelektroden**

**(Kennziffer 2435)**

Prof. Dr. H. Baltruschat, M. Nielinger

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn

Abteilung Elektrochemie

Römerstraße 164

53117 Bonn

## **Zusammenfassung:**

Im Rahmen der Forschungsarbeiten zum Thema „Elektrochemische Prozesse“ wurde ein Verfahren zur elektrochemischen Erzeugung von spitzeninduzierten Nanostrukturen entwickelt. Mit Hilfe der Spitze eines Rastertunnelmikroskops werden lokal Metalle auf Einkristallelektroden abgeschieden. Die Höhe dieser Strukturen beträgt bis zu 2 nm, ihre laterale Ausdehnung erreicht typischerweise 5-10 nm. Die Grundlagen dieses Prozesses konnten auf eine lokale Legierungsbildung zurückgeführt werden.

## **Einleitung:**

Betrachtet man die technologische Entwicklung des vergangenen 20. Jahrhunderts auf dem Gebiet der Elektronik, so ist die extreme Miniaturisierung elektronischer Bauteile überaus beeindruckend. Dieser sich auch heute noch fortsetzende Trend der Miniaturisierung hat die Nanotechnologie zu einer Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts gemacht.

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) und einer Vielzahl weiterer Rastersondenmethoden standen neue „Werkzeuge“ zur Verfügung, die es ermöglichten, nicht nur die Oberfläche eines Substrates atomar zu betrachten, sondern die Oberflächen im Nanometerbereich gezielt zu strukturieren. Ausgewählte Beispiele zur Strukturierung von Metalloberflächen mit Hilfe des STM sind in Referenzen [1-5] zu finden.

Die Erzeugung und Untersuchung solcher Nanostrukturen ist von großem wissenschaftlichen Interesse. Viele physikalische Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit und magnetische Eigenschaften hängen maßgeblich von der Größe, Form oder Struktur einer Oberfläche ab. Außerdem weisen die Nanostrukturen eine unerwartet hohe elektrochemische Stabilität gegenüber anodischer Oxidation auf. Diese wäre von außerordentlichem Nutzen für eine technologische Nutzung der Nanostrukturen, beispielsweise in der heterogenen Katalyse.

In unserer Abteilung wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, mit dem STM unter elektrochemischen Bedingungen, bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck gezielt wenige Nanometer große, metallische Strukturen auf Einkristallelektroden zu erzeugen.<sup>[6-9]</sup> Mit diesem Verfahren wurden auf Gold- und Platineinkristallen metallische Strukturen aus verschiedenen Fremdmetallen reproduzierbar generiert.

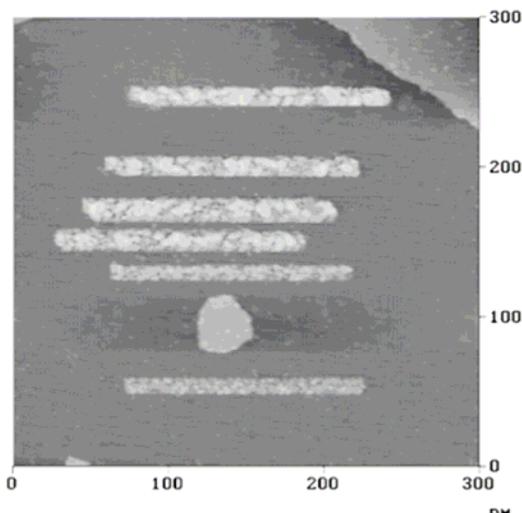
Das Verfahren zur spitzeninduzierten Nanostrukturierung lässt sich in fünf Schritte unterteilen:

- Abscheiden einer Monolage (UPD-Lage) Fremdmetall auf der Substratoberfläche
- Verkleinern des Scanbereichs
- Nanostrukturierung
- Vergrößern des Scanbereichs auf die ursprüngliche Größe
- Untersuchung der erzeugten Nanostrukturen

Nachdem auf der Einkristalloberfläche eine Monolage des Fremdmetalls elektrochemisch abgeschieden wurde, wird eine der beiden Scanrichtungen (X oder Y bzw. Breite oder Länge) des ursprünglich quadratischen Scanbereiches verkleinert. Ist die unter diesen Bedingungen abgerasterte Oberfläche frei von Stufen und sonstigen Oberflächendefekten, so kann mit der eigentlichen Nanostrukturierung begonnen werden. Dazu wird die STM-Spitze extrem dicht an die Oberfläche angenähert. Dies geschieht durch Verkleinerung der Biasspannung und Vergrößerung des Tunnelstroms. Die Biasspannung wird von typischerweise +50 mV auf einen Wert zwischen -20 und +20 mV reduziert und der Tunnelstrom auf bis zu 1000 nA (Maximum des Verstärkers) erhöht. Ist im Höhenbild die Bildung einer Nanostruktur zu erkennen, wird nach einigen Sekunden oder Minuten der Tunnelstrom wieder verkleinert und die Biasspannung erhöht. Ein typischer Wert für den Tunnelstrom ist 1 nA; für die Biasspannung 50 mV. Abschließend wird der Scanbereich wieder vergrößert.

### Durchgeführte Arbeiten:

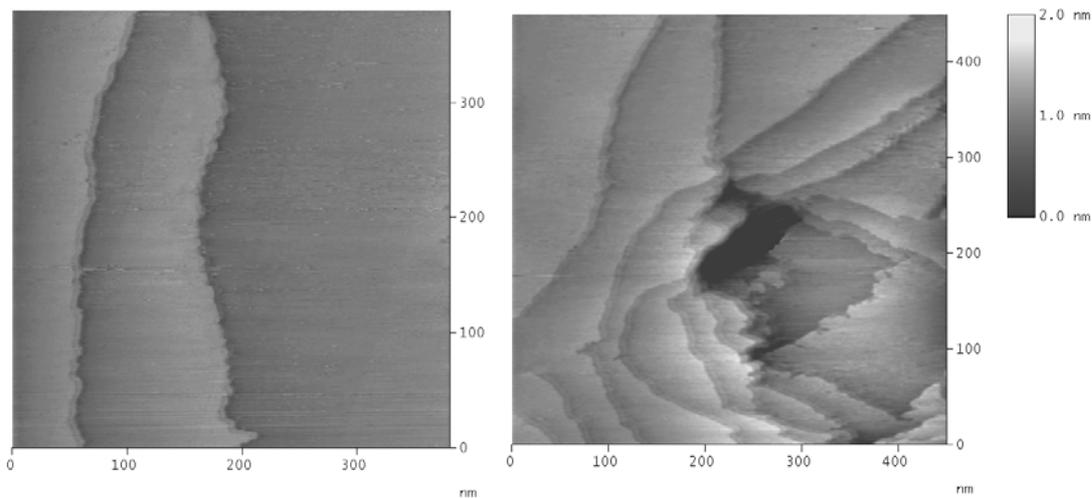
Die nach diesem Verfahren erzeugten Strukturen sind in Abb. 1 gezeigt. Die Höhe der Strukturen beträgt - je nach Scandauer - bis zu 2 nm, ihre laterale Ausdehnung erreicht typischerweise 5-10 nm. Alle in Abb. 1 gezeigten Strukturen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 1,94 Hz erzeugt. Versuche mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten (zwischen 0,9 bis 8,0 Hz.) führten zu gleichen Ergebnissen.



**Abb. 1: Spitzeninduzierte Kupfer Nanostrukturen auf Au(111)**

Strukturierungsbedingungen:  $c_{\text{CuSO}_4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$   
 $E_w$ : 20 mV vs. Cu/Cu<sup>2+</sup>,  $U_{\text{Bias}}$ : 1,2 mV,  $I_{\text{Tip}}$ : 77 nA, Scangeschwindigkeit: 1,94Hz, Gescannte Fläche:  $160 \cdot 10 \text{ nm}^2$   
 Scandauer: (1) = 30 sec (2) = 1 min (3) = 2 min (4) = 3 min (5) = 4 min (6) = 5 min  
 Aufnahmebedingungen:  $E_w = 350 \text{ mV}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 20 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Tip}} = 1 \text{ nA}$

Erfolgreich durchgeführt werden kann dieses Verfahren der Nanostrukturierung nur, wenn das abzuschheidende Metall eine Monolage auf dem Einkristallsubstrat bildet. Versuche, auf der reinen, fremdmetallfreien Goldoberfläche spitzenduziert Nanostrukturen zu erzeugen, führen nicht wie oben beschrieben zu einer Abscheidung von Metall auf der Substratoberfläche, sondern zu einer Furche auf der Goldoberfläche, die im Laufe der Zeit wieder ausheilt. Bei Abwesenheit von Fremdmetallionen (d.h. in reiner Schwefelsäure) werden mit diesem Verfahren nur große Defekte auf der Substratoberfläche erhalten (Tip-crash) (Abb. 2).

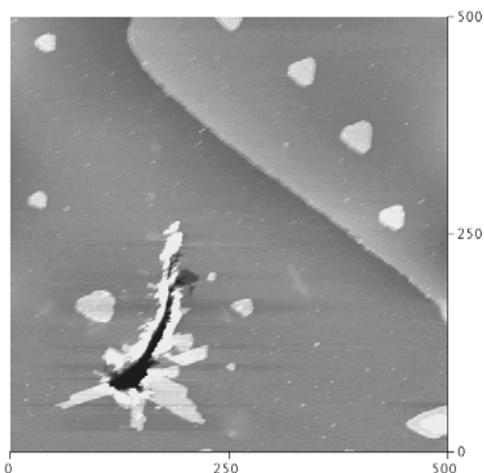


**Abb. 2: Au(111) vor (links) und nach einer „Strukturierung“ (rechts) in 0,05 M Schwefelsäure**

Strukturierungsbedingungen:

$E_W$ : 350 mV vs. Cu/Cu<sup>2+</sup>,  $U_{Bias}$ : 8 mV,  $I_{Tip}$ : 597 nA, Scangeschwindigkeit: 2,1 Hz, Gesamte Fläche:  $160 \cdot 10 \text{ nm}^2$   
 Aufnahmebedingungen:  $E_W = 350 \text{ mV}$ ,  $U_{Bias} = 20 \text{ mV}$ ,  $I_{Tip} = 5 \text{ nA}$

Eine weitere Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß sich auch auf der STM-Spitze eine Monolage des Fremdmetalls abscheidet. Bei den bisher beschriebenen Experimenten wurde eine Platin/Iridium-Spitze verwendet. Wird alternativ eine Wolfram-Spitze benutzt (auf ihr bildet sich keine Kupfer Monolage), verliefen Versuche einer Nanostrukturierung ebenfalls ohne Erfolg (Abb. 3).

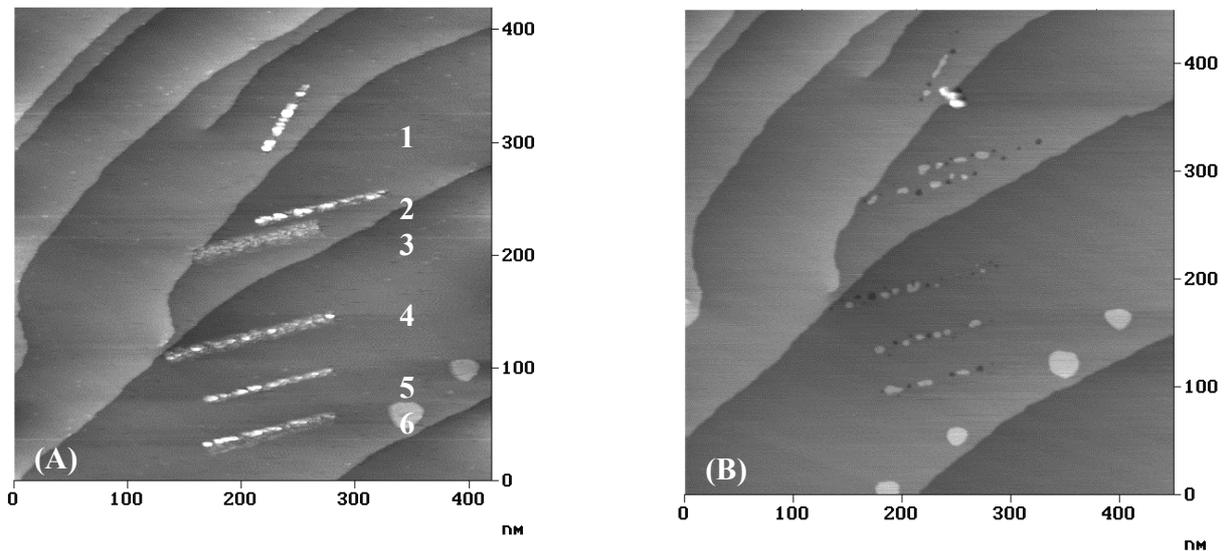


**Abb. 3: Versuch einer spitzenduzierten Nanostrukturierung mit einer W-Spitze Au(111)**

Strukturierungsbedingungen:  $E_W$ : 20 mV vs. Cu/Cu<sup>2+</sup>,  $U_{Bias}$ : 1,4 mV,  
 $I_{Tip}$ : 88 nA, Scangeschwindigkeit: 1,94Hz, Gesamte Fläche:  $160 \cdot 10 \text{ nm}^2$   
 Aufnahmebedingungen:  $E_W = 350 \text{ mV}$ ,  $U_{Bias} = 20 \text{ mV}$ ,  $I_{Tip} = 1 \text{ nA}$

Wie bereits in der Einleitung kurz erwähnt, weisen die Nanostrukturen eine unerwartet hohe elektrochemische Stabilität gegenüber anodischer Oxidation auf. In Abbildung 4 sind sechs Kupferstrukturen auf Au(111) zu erkennen. Die Strukturen sind bis zu einem Potential von ca. 70 mV vs. Cu/Cu<sup>2+</sup> stabil (Betrachtungsdauer: 30 min). Bei Potentialen größer 80 mV beginnt sofort die Auflösung der Strukturen. Die rechte Abbildung zeigt die Au(111)-Oberfläche, nachdem das Potential auf 350 mV vs. Cu/Cu<sup>2+</sup> erhöht wurde. An den Stellen, an denen zuvor die Kupferstrukturen erzeugt wurden, sind Löcher, aber auch kleine Inseln zu erkennen. Diese „Strukturen“ sind auch bei noch höheren Potentialen stabil. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den Inseln um Goldatome handelt, die zuvor an den Stellen saßen, wo nun die Löcher zu erkennen sind.

An diesem Beispiel wird auch deutlich, wie präzise die Nanostrukturen auf den Einkristalloberflächen erzeugt werden können: auf verschiedenen Terrassen, in unterschiedlichen Bereichen einer Terrasse, in unterschiedlichen Winkeln



**Abb. 4: Cu Nanostrukturen auf Au(111) und dieselbe Oberfläche nach Auflösen der Strukturen**

**(A)** Strukturierungsbedingungen:  $c_{\text{CuSO}_4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{W}}: 15 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ ,  $U_{\text{Bias}}: 12 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Tip}}: 640 \text{ nA}$ , Scangeschwindigkeit:  $2,1 \text{ Hz}$

Gesamte Fläche: 1:  $80 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ , 2, 5, 6:  $120 \text{ nm} \times 7,5 \text{ nm}$ ; 3:  $115 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$  4:  $160 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$

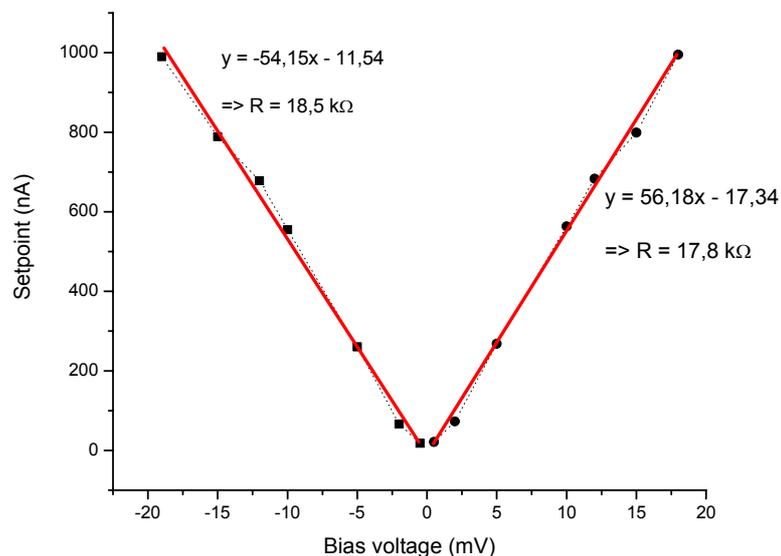
**(B)** Oberfläche nach Auflösen der Strukturen: Zahlreiche Löcher und Inseln werden sichtbar

$E_{\text{W}}: 355 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 20 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{Tip}} = 1 \text{ nA}$

#### Mechanismus der spitzeninduzierten Nanostrukturierung:

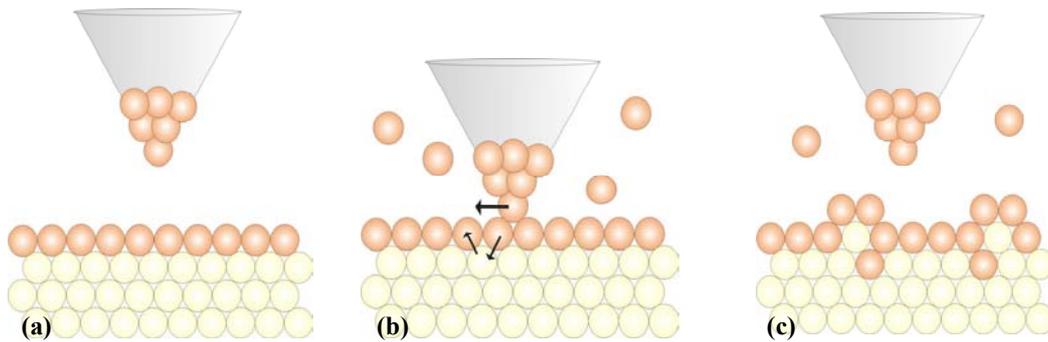
Wir vermuten, daß durch das extreme Annähern der Spitze an die Metalloberfläche eine Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Metalloberfläche entsteht, die eine Legierungsbildung zwischen der UPD-Schicht und dem Substrat zur Folge hat (vgl. elektrochemische Stabilität der

Strukturen und Inseln bzw. Löcher in Oberfläche nach Auflösung der Strukturen (Abb. 4)). Um einen näheren Einblick in den Mechanismus der spitzeninduzierten Nanostrukturierung zu erhalten, wurde die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Biasspannung bei der Bildung der Nanostrukturen untersucht. Dazu wurde eine positive oder negative Biasspannung vorgegeben und der Tunnelstrom schrittweise bis zum Beginn der Strukturbildung erhöht. Durch Auftragung des Tunnelstroms gegen die Biasspannung erhält man aus der Steigung des Graphen den minimal für eine Nanostrukturierung notwendigen Leitwert  $G$ . Die Messungen zeigen, daß dieser Leitwert nicht gegen unendlich bzw. der Widerstand nicht gegen Null geht. Einen Widerstand von Null würde man klassisch erwarten, wenn ein leitender Kontakt zwischen der Spitze und der Substratoberfläche gebildet würde, d.h. die Spitze die Substratoberfläche berührt. Der aus dem Leitwert resultierende Widerstand liegt vielmehr in einer Größenordnung, wie er sich quantenmechanisch für Punktkontakte ergibt (Abb. 5).



**Abb. 5** Abhängigkeit des für eine Nanostrukturierung notwendigen Tunnelstroms von der Biasspannung. Unterhalb der roten Linie erfolgt keine Nanostrukturierung. Oberhalb der Linie würde die Substratoberfläche zerstört (Tip-crash).

Aufgrund dieser Ergebnisse vermuten wir, daß sich bei der spitzeninduzierten Nanostrukturierung nur ein atomarer Kontakt zwischen der STM-Spitze und der mit einer Monolage Fremdmetall bedeckten Metalloberfläche ausbildet. Dieser „Nanodraht“ besteht aus einem Atom, das sich zwischen der mit UPD bedeckten Substratoberfläche und der STM-Spitze befindet. In der Abb. 6 ist der mögliche Ablauf der spitzeninduzierten Nanostrukturierung skizziert.



**Abb. 6 Schematische Darstellung der spitzeninduzierten Nanostrukturierung**

- (a) UPD Cu bedeckte Au(111)-Oberfläche und UPD-Cu bedeckte STM-Spitze
- (b) Angenäherte STM-Spitze; Ausbildung eines atomaren Kontaktes
- (c) Spitzeninduzierte Nanostrukturierung

Das Verfahren der spitzeninduzierten Nanostrukturierung kann auch für andere Systeme erfolgreich verwendet werden. Eine Zusammenfassung der verschiedenen untersuchten Systeme mit den experimentellen Bedingungen ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1: Spitzeninduzierte Nanostrukturierung auf unterschiedlichen Substratoberflächen mit verschiedenen Fremdmetallen in Abhängigkeit von deren Bedeckungsgrad.**

| System / Bedeckung                                 | Au(111)/Cu   | Au(111)/Cu+Cl <sup>-</sup>   | Au(111)/Pd+Cl <sup>-</sup>   | Pt(111) bzw. Pt(100)/Cu  | Pt(111)/As   |
|--|--|--|--|--|--|
| $\Theta = 1$                                       | Nanostrukturierung möglich;<br>Nach Auflösen der Strukturen Löcher in der Substratoberfläche | Nanostrukturierung möglich;<br>Nach Auflösen der Strukturen Löcher in der Substratoberfläche                   | Nanostrukturierung möglich;<br>Nach Auflösen der Strukturen Löcher in der Substratoberfläche | Nanostrukturierung möglich;<br>Vollständige Auflösung wurde nicht beobachtet | Nanostrukturierung möglich;<br>Vollständige Auflösung wurde nicht beobachtet |
| $\Theta < 1$                                       | $\Theta_{Cu} = 2/3$ : keine Strukturierung möglich   | Abscheidungen möglich;<br>nach Auflösung Löcher in der Substratoberfläche, die im Laufe der Zeit verschwinden. |  |  |  |
| $E > E_{UPD}$                                      | $\Theta < 0.1$ : Furche auf der Oberfläche, die mit der Zeit verschwindet                    |  |  | $\Theta_{Cu} \sim 0$<br>keine Nanostrukturierung                             | Keine Bildung von Nanostrukturen möglich                                     |
| Au(111)<br>Reine<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Großes Loch und zahlreiche neue Terrassen beobachtet   |  |  |  |  |

Obwohl in den hier gezeigten Abbildungen nur streifenförmige Strukturen gezeigt wurden, sollte es prinzipiell möglich sein, mit Hilfe geeigneter Steuersoftware komplizierte Strukturen zu erzeugen. Ebenso kann über weitere Kombinationen von Metallsubstrat und abgedecktem Metall sowie dem Übergang zu Halbleitermaterialien nachgedacht werden.

### **Literatur:**

- [1] W. Li, G. S. Hsiao, D. Harris, R. M. Nyffenegger, J. A. Virtanen, R. M. Penner, *J.Phys Chem.* **1996**, *100*, 20103.
- [2] R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, *Chem.Phys.Lett.* **1993**, *209*, 239.
- [3] R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **1995**, *99*, 1414.
- [4] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, *275*, 1097.
- [5] W. Schindler, D. Hofmann, J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7007.
- [6] P. Berenz, X. Xiao, H. Baltruschat, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3673.
- [7] M. Nielinger, H. Baltruschat, *Chemphyschem* **2003**, *4*, 1022.
- [8] X. Y. Xiao, M. Nielinger, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3093.
- [9] M. Nielinger, P. Berenz, X. Xiao, H. Baltruschat, *Surf. Sci.* **2005**, *597*, 1.

### **Aus dem Projekt hervorgegangene Publikation:**

„Conditions for the formation of nanostructures on electrode surfaces during atomic scale scratching“

M. Nielinger, P. Berenz, X. Xiao, H. Baltruschat, *Surf. Sci.* **2005**, *597*, 1