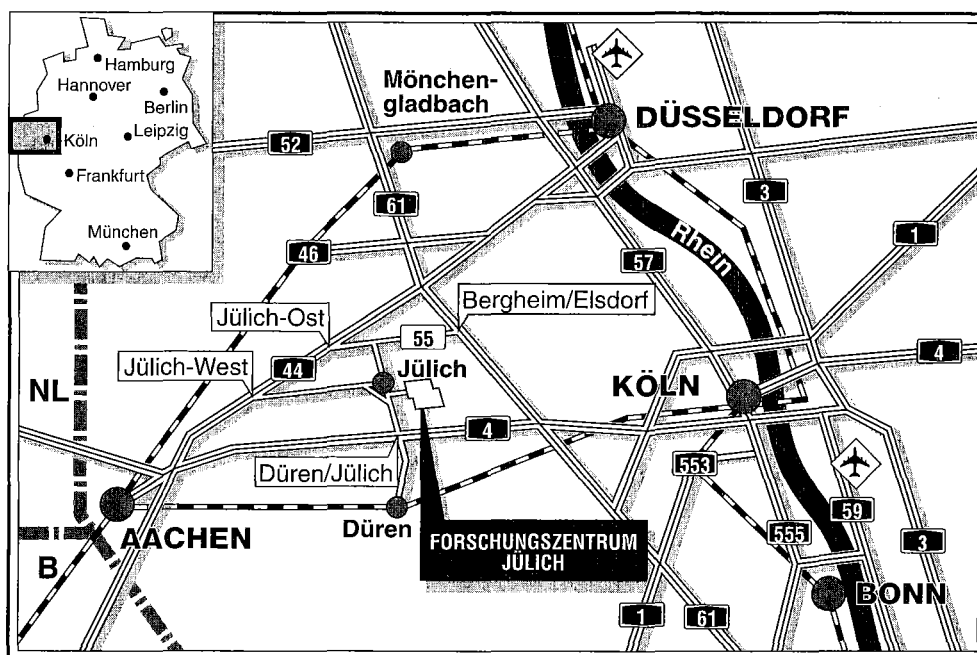


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Oberflächenspannung von Gold-
Einkristallelektroden – Messung mit
einem Rastertunnelmikroskop**

Claudia Bach



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3224

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3224

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Oberflächenspannung von Gold- Einkristallelektroden – Messung mit einem Rastertunnelmikroskop

Claudia Bach

Abstract

Potential Induced Surface Stress of Au Single Crystal Electrodes in HClO_4 - Measurement using a Scanning Tunneling Microscope

The potential dependence of the surface stress of fluid metals has been investigated in electrochemistry for more than 100 years and is described by the thermodynamic theory of electrocapillarity. But there is no agreement on a theory about the electrocapillarity of solid electrodes. From vacuum physics it is known that for solids there is a close relation between the microscopic structure of the surface and its stress. Particularly for the surface reconstruction this relation was the topic of experimental and theoretical investigations.

We developed a new method for the measurement of the potential induced change in surface stress of single crystal electrodes with an electrochemical scanning tunneling microscope. In combination with the high resolution imaging of the microscope it is the first facility for the simultaneous investigation of the electrocapillarity and the microscopic structure of the surface.

In agreement with vacuum observations the investigation of Au(111) and Au(100) surfaces in 0.1 M HClO_4 showed that the reconstruction causes a partial relaxation of the surface stress. The potential induced change in surface stress of the crystals differs strongly from the electrocapillary effect for fluids, where both positive and negative potentials induce compressive stress. In our experiments, increasing the electrode potential led to compressive stress and a decreased potential caused tensile stress. These results agree with the results from surface stress measurements under vacuum conditions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Grundlagen	4
2.1 Rastertunnelmikroskopie	4
2.1.1 Prinzip der Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.2 Das Besocke-Rastertunnelmikroskop	6
2.2 Elektrochemische Grundlagen	8
2.2.1 Elektrochemische Doppelschicht	8
2.2.2 Elektrochemische Zelle	11
2.2.3 Zyklovoltametrie	15
2.3 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	17
2.3.1 Tunnelmikroskopie im Elektrolyten	18
2.3.2 Elektrochemie unter der Tunnelspitze	19
3. Theoretische Grundlagen	22
3.1 Thermodynamik der Oberfläche	22
3.1.1 Surface Tension und spezifische freie Oberflächenenergie	22
3.1.2 Oberflächenspannung	24
3.1.3 Elektrokapillarität	26
3.2 Oberflächenspannung im mikroskopischen Modell	29
4. Versuchsaufbau und experimentelle Verfahren	31
4.1 Rastertunnelmikroskop	31
4.1.1 Konzeption	34
4.1.2 Konstruktion	34
4.2 Präparation der Tunnelspitzen	44
4.2.1 Ätzen der Tunnelspitzen	45
4.2.2 Beschichtung der Tunnelspitzen	45
4.3 Messung der Oberflächenspannung	48
4.3.1 Meßprinzip	48
4.3.2 Elektrochemische Zelle zur Messung von Oberflächenspannungen	48
4.3.3 Meßverfahren	50

4.4 Präparation der Au-Einkristalle	56
4.4.1 Rekonstruktion der Au-Einkristalle	56
4.4.2 Isolierung der Probenunterseite	63
5. Meßergebnisse und Interpretation	64
5.1 Vorversuche	64
5.2 Au(111) in Perchlorsäure	67
5.2.1 Au(111): Oberflächenspannung und RTM-Bilder	67
5.2.2 Au(111): Kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung	77
5.3 Au(100) in Perchlorsäure	85
5.3.1 Au(100): Oberflächenspannung und RTM-Bilder	85
5.3.2 Au(100): Kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung	93
5.4 Vergleich der Oberflächenspannungsmessungen von Au(111) und Au(100)	98
5.5 Zyklovoltamogramme von Au(111) und Au(100) in Perchlorsäure	101
6. Diskussion	103
6.1 Thermodynamik fester Elektroden	103
6.1.1 Vergleich mit der Elektrokapillarität von flüssigem Quecksilber	103
6.1.2 Elektrokapillarität fester Elektroden	107
6.2 Oberflächenspannung und mikroskopische Struktur	116
6.2.1 Theorien zur Rekonstruktion	116
6.2.2 Vergleich mit Messungen im Vakuum	122
6.2.3 Rekonstruktionskinetik im Elektrolyten	126
7. Zusammenfassung und Ausblick	130
Literaturverzeichnis	133

1. Einleitung

Die Elektrokapillarität, die Veränderung der mechanischen Oberflächenspannung einer Metall-Elektrolyt-Grenzfläche in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, ist in der Elektrochemie seit über 100 Jahren bekannt [Lip 73, Lip 74]. Die Untersuchungen dieses Effektes wurden fast ausschließlich an flüssigem Quecksilber durchgeführt. Meist diente dazu die Quecksilber-Tropfelektrode, die lange Zeit wegen ihrer leicht erneuerbaren und defektfreien Oberfläche auch für elektroanalytische Messungen das wichtigste Untersuchungsobjekt der Elektrochemiker war. Diese Experimente führten zu einer Vorstellung von der elektrochemischen Doppelschicht, in der fast nur die Elektrolytseite berücksichtigt wurde, während man die Metallseite vernachlässigte [Kol 94]. So wurde zur Beschreibung der Elektrokapillarität ein thermodynamisches Modell entwickelt, in das der Einfluß der mikroskopischen Struktur der Elektrodenoberfläche nicht eingeht.

Über die Elektrokapillarität fester Elektroden ist dagegen nur wenig bekannt. Die Ergebnisse der wenigen experimentellen Beobachtungen und der Versuche einer thermodynamischen Beschreibung sind weitgehend inkonsistent [Lán 94]. Aber für technische Anwendungen sind feste Elektroden von wesentlich größerer Relevanz als flüssige. Die Prozesse an der Grenzfläche zwischen festem Metall und Elektrolyt spielen z. B. eine wichtige Rolle bei der galvanischen Abscheidung oder bei katalytischen Reaktionen. Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Prozesse erheblich von der mikroskopischen Struktur der Oberfläche beeinflußt werden. So beginnt z. B. die galvanische Abscheidung von Kupfer auf Gold-Einkristallflächen an monoatomaren Stufen [Nic 91, Nic 93].

In der Oberflächenphysik wurden in den letzten Jahren große Fortschritte im Verständnis des Zusammenhangs zwischen der mikroskopischen Oberflächenstruktur und der mechanischen Oberflächenspannung von Metallen erzielt [Boh 93, Iba 94]. Theoretisch [Bor 90, Cam 92, Fio 93] und auch experimentell [Leh 91, Gro 95] wurde eine enge Beziehung zwischen der Rekonstruktion einer Oberfläche und ihrer Oberflächenspannung gefunden. Außerdem wurden Modelle entwickelt, nach denen die elektrische Aufladung der Metalloberfläche die Ursache für die Bildung bzw. Auflösung einer Rekonstruktion sein kann [Fu 89, Kor 93]. Aber sowohl in theoretischen Modellen als auch in Experimenten war immer nur die Metalloberfläche im Vakuum Gegenstand der Untersuchung. Keines der Modelle

berücksichtigt den Einfluß, den der Kontakt der Elektrolyt-Moleküle mit der Metalloberfläche hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem die Änderung der mechanischen Oberflächenspannung von Einkristallelektroden in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung mit einem Elektrochemie-Rastertunnelmikroskop gemessen werden kann. Dadurch bietet dieses Verfahren zum erstenmal die Möglichkeit, experimentell Korrelationen zwischen der mikroskopischen Struktur einer Oberfläche und ihrer Oberflächenspannung im Elektrolyten herzustellen. Bei Messungen auf Au(111)- und Au(100)-Flächen in 0,1 M HClO_4 -Lösung wurde das Elektrodenpotential so variiert, daß die Oberfläche zu Beginn der Messung rekonstruiert war und im Verlauf der Messung die Auflösung der Rekonstruktion beobachtet werden konnte.

Ein Ziel dieser Arbeit war, eine Korrelation zwischen der Oberflächenstruktur einer Einkristallelektrode und ihrer Elektrokapillarität herzustellen. Dafür wurde die Oberflächenstruktur durch die potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion verändert. Die Messungen an Gold-Einkristallelektroden wurden einerseits mit Versuchen an Quecksilbertropfelektroden und andererseits mit Vakuum-Experimenten verglichen. Im ersten Vergleich wurde der Unterschied der Elektrokapillarität zwischen flüssigen und festen Elektroden untersucht. Im zweiten Vergleich wurde die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Oberflächenspannung einer Oberfläche im Vakuum einerseits und einer Oberfläche im Elektrolyten andererseits behandelt. So wurde untersucht, wie sich der Kontakt der Metalloberfläche zu den Molekülen des Elektrolyten auf die Oberflächenspannung auswirkt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im zweiten Kapitel wird die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie vorgestellt. Zuerst wird kurz das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie, insbesondere die Funktionsweise einer von Besocke entwickelten Variante, erläutert. Dann werden die für das Verständnis einer elektrochemischen Zelle notwendigen Grundlagen vermittelt. Die Besonderheiten, die sich aus der Kombination von Rastertunnelmikroskop und elektrochemischer Zelle zum elektrochemischen Rastertunnelmikroskop ergeben, werden dargestellt.

Die theoretischen Grundlagen enthält das dritte Kapitel. Hier wird eine thermodynamische Beschreibung der Oberflächenspannung und der Elektrokapillarität, die für flüssige Elektroden durch die Lippmann-Gleichung beschrieben wird, gegeben. Außerdem wird für fe-

ste Oberflächen der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung und der spezifischen freien Oberflächenenergie aus der Shuttleworth-Gleichung abgeleitet und die Oberflächenspannung über mikroskopische Kräfte definiert.

Das vierte Kapitel beschreibt den verwendeten Versuchsaufbau. Das Konzept und die Konstruktion des für diese Arbeit gebauten elektrochemischen Rastertunnelmikroskops werden erläutert. Außerdem werden die experimentellen Verfahren wie die Präparation der Tunnelspitzen und der Einkristall-Proben vorgestellt. Auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Messung der Änderung der Oberflächenspannung von Einkristall-Elektroden im Elektrolyten und die dadurch ermittelte Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Potential, die in sogenannten Oberflächenspannungskurven dargestellt wird, werden geschildert.

Das fünfte Kapitel enthält die Ergebnisse der Messungen auf Au(111)- und Au(100)-Flächen in 0,1 M HClO_4 , die in zwei unterschiedlichen Meßverfahren gewonnen wurden. Die Oberflächenspannungsänderung wurde bei einer schrittweisen Potentialvariation im Wechsel mit der Aufnahme von RTM-Bildern oder bei einer kontinuierlichen Potentialvariation gemessen. Das erste Verfahren ermöglichte eine Zuordnung von Veränderungen der Struktur der Oberfläche zur Änderung der Oberflächenspannung. Oberflächenspannungskurven von anfänglich rekonstruierten Flächen werden mit Kurven von nicht rekonstruierten Oberflächen verglichen.

Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit im Vergleich mit Experimenten und Modellen anderer Arbeitsgruppen diskutiert. Der erste Teil enthält einen Vergleich der Meßergebnisse mit der Elektrokapillarität flüssiger Elektroden und mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen von festen Elektroden, die von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden. Im zweiten Teil wird die Bedeutung der Messungen dieser Arbeit für den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und mikroskopischer Struktur diskutiert. Dafür werden verschiedene Theorien zur Rekonstruktion und ihr Zusammenhang mit der Oberflächenspannung vorgestellt. Dann werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Messungen im Vakuum verglichen. Außerdem werden verschiedene Möglichkeiten für die Ursache der potentialinduzierten Rekonstruktionsauflösung im Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert.

Das siebte Kapitel gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen kurzen Ausblick auf weitere Möglichkeiten dieser neuen Meßmethode.

2. Experimentelle Grundlagen

Ein elektrochemisches Rastertunnelmikroskop, wie es für diese Arbeit konstruiert wurde, entsteht durch die Kombination eines Rastertunnelmikroskops mit einer elektrochemischen Zelle. Damit ist die in-situ Beobachtung von elektrochemischen Prozessen möglich. Aufnahmen von Veränderungen der Oberfläche, z.B. bei galvanischer Abscheidung oder elektrochemischer Oxidation, können während dieser Prozesse gemacht werden. Im Gegensatz zu vielen anderen Methoden muß die Probe nicht aus der Zelle entfernt und in eine Vakuumkammer transferiert werden. Der elektrochemische Prozeß muß für die Messungen nicht unterbrochen werden.

Einen Überblick über die Ergebnisse, die mit in-situ Tunnelmikroskopie gewonnen wurden, geben die Artikel von Sonnenfeld et al. [Son 90], Cataldi et al. [Cat 90], Siegenthaler und Christoph [Sie 90] und Bard und Fan [Bar 93].

Die beiden Komponenten des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops werden hier nacheinander beschrieben. Anschließend werden die Besonderheiten erläutert, die sich aus ihrer Kombination ergeben.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie, die erst 1981 von G. Binnig und H. Rohrer in den IBM Laboratories entwickelt wurde [Bin 82], hat sich innerhalb weniger Jahre zu einer der wichtigsten Methoden der Oberflächenphysik entwickelt [Han 87]. Wie kaum eine andere Methode bietet sie für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten eine hohe Präzision bei relativ geringem apparativem Aufwand und einfacher Bedienung. Schon 1986 wurden Binnig und Rohrer für ihre Entwicklung mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Eine Rückschau auf die Entwicklung und eine aktuelle Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie und verwandter Methoden, wie der Rasterkraftmikroskopie ist in "Scanning Tunneling Microscopy I und II" [Gün 92] zu finden. Weitere Übersichtsartikel erschienen von Ogletree und Salmeron [Ogl 90], Snyder und White [Sny 92] und Louder und Parkinson [Lou 94].

2.1.1 Prinzip der Rastertunnelmikroskopie

In einem Rastertunnelmikroskop (RTM) wird die metallische Meßspitze in einem Abstand von einigen Å über eine leitende Probe gerastert. Zwischen der Spitze und der Probe liegt die sogenannte Tunnelspannung in der Größenordnung einiger 10 mV an. Obwohl Spitze und Probe durch einen Isolator getrennt sind, fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes typischerweise ein Strom von einigen nA. Als Isolator geeignet sind Vakuum, Luft oder auch Flüssigkeiten. Für diesen sogenannten Tunnelstrom, der exponentiell vom Abstand zwischen den Leitern abhängt, wird ein fester Sollwert vorgegeben. Über einen Regelkreis wird der Abstand zwischen Spitze und Probe so eingestellt, daß der Sollwert eingehalten wird. Der Tunnelabstand wird mit Hilfe einer Piezokeramik variiert, die sich aufgrund des piezoelektrischen Effektes entsprechend einer angelegten Spannung ausdehnt oder zusammenzieht. Die am Piezo anliegende Regelspannung ändert sich also mit der abgerasterten Probenstruktur. Die Tunnelspitze folgt bei konstantem Tunnelstrom den Konturlinien konstanter lokaler Oberflächenzustandsdichte am Fermi-niveau, d.h. bei einer Probe mit homogener Elektronendichte folgt sie der Probentopographie. Die zur Erzeugung der RTM-Bilder genutzte Meßgröße ist die Regelspannung des Piezos.

Die Raster-Bewegung wird ebenfalls mit Piezokeramiken realisiert, die sich durch Anlegen von geeigneten Spannungen auch seitlich verbiegen. Den Raster-Spannungen, die einer seitlichen Auslenkung der Piezos und damit einer bestimmten Position der Spitze auf der Probe entsprechen, wird die an dieser Stelle gemessene Regelspannung zugeordnet. Die RTM-Aufnahme entsteht, indem die Regelspannung in Grauwerte umgerechnet wird und diese mit Hilfe der Werte für die Raster-Spannungen zu einem Bild zusammengesetzt werden.

Wegen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes findet der Tunnelprozeß nur zwischen dem äußersten Ende der Spitze und einem sehr kleinen, dem Spitzenende gegenüberliegenden Probenbereich mit signifikanter Stromdichte statt. Der Tunnelstrom reagiert extrem empfindlich auf Abstandsänderungen zwischen Spitze und Probe. Eine Abstandsänderung von 1 Å bewirkt typischerweise eine Stromänderung um eine Zehnerpotenz. So gewährleistet die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes sowohl eine gute laterale als auch eine gute vertikale Auflösung. Da außerdem die Abhängigkeit der Auslenkung der Piezos von der angelegten Spannung weitgehend reproduzierbar ist, kann auf vielen Oberflächen eine atomare Auflösung erreicht werden. Der limitierende Faktor für das Auflösungsvermögen des RTM's ist daher oft die Geometrie der Tunnelspitze [Mic 91].

Die Regelspannung kann direkt in Grauwerte umgewandelt werden, so daß das Bild nach Höhen eingefärbt wird (hoch: hell, tief: dunkel). Eine andere Möglichkeit ist, die Regelspannung erst durch einen Hochpaßfilter zu leiten. Hier werden langsame Änderungen in der Regelspannung herausgefiltert. Dieser Übertragungsmodus ist vor allem für geneigte Proben von Vorteil. Bei direkter Übertragung würde die gesamte Grauwertskala für die Darstellung der Neigung benötigt. Höhenänderungen, die klein im Vergleich zum gesamten Höhenunterschied sind, würden nur als kleine Grauwertänderungen oder gar nicht abgebildet. Der Hochpaßfilter filtert die langsame Änderung, also hier die Probenneigung, heraus. So können kleine aber schnelle Änderungen, wie z.B. monoatomare Stufen, besser aufgelöst werden. Der Hochpaßfilter differenziert sozusagen das Bild, d.h. es wird entsprechend der Steigung der Regelspannungskurve eingefärbt. Eine große positive Steigung wird weiß, eine große negative Steigung, also ein Abfall, schwarz dargestellt. Die dazwischen liegenden Steigungen werden je nach ihrer Richtung hell- oder dunkelgrau abgebildet. Wenn die Bilder mit einer Rasterbewegung von links nach rechts aufgenommen werden, entsteht der Eindruck einer von links beleuchteten Topographie.

Außer in dem oben beschriebenen sogenannten Konstant-Strom-Modus (engl. constant current mode), bei dem ein Sollwert für den Tunnelstrom vorgegeben wird, kann das Rastertunnelmikroskop auch im Konstant-Höhen-Modus (engl. constant height mode) betrieben werden. Dazu wird der Regelkreis ausgeschaltet. Die Spitze rastert in konstanter Höhe über die Probe, und der Tunnelstrom wird gemessen. Dieser Modus ist nur für Proben geeignet, deren größter Höhenunterschied kleiner als der Tunnelabstand ist. Er bietet die Möglichkeit, die Rastergeschwindigkeit stark zu erhöhen.

2.1.2 Das Besocke-Rastertunnelmikroskop

Für diese Arbeit wurde der Grundtyp des Besocke-RTM's [Bes 87, Mic 88] modifiziert. Dieses Mikroskop besteht aus zwei Teilen. In der Grundplatte des Unterteils sind vier Piezo-Röhrchen eingelassen, von denen drei die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks bilden, während das vierte in der Mitte des Dreiecks steht. Auf den oberen Enden der äußeren Piezos kleben Kugeln. Im inneren Piezo klebt eine Keramik, in der eine Kanüle für die Tunnelspitze steckt. Das Oberteil des RTM's wird aus einem runden Probenhalter und drei Rampen gebildet, die kreisförmig um ihn angeordnet sind, wobei jede ein Kreisbogenstück von 120° überspannt (Abb. 2.1).

Für die Messungen wird der Probenhalter so auf die Piezos abgesetzt, daß die Rampen mit ihrem höheren Ende auf jeweils einer Kugel der äußeren Piezos aufliegen. Die Probe hängt dann in geringem Abstand über der Tunnelspitze. Für die Grobannäherung der Spitze an die Probe werden die äußeren Piezos so angesteuert, daß sie sich tangential zum Rampen-

kreis seitlich verbiegen. Diese Bewegung wird in einer Richtung langsam ausgeführt, so daß der Probenhalter wegen der Reibung mitgenommen wird, und in der anderen Richtung so schnell, daß der Probenhalter den Haftkontakt zu den Kugeln verliert und stehenbleibt. Dazu wird eine Sägezahnspannung an die Piezos angelegt. Auf diese Weise wird unter Ausnutzung des Reibungs-Trägheitsmechanismus der Probenteller auf den Piezos gedreht. Wegen der Rampen am Rand des Tellers bewegt sich bei dieser Drehung die Spitze schraubenförmig auf die Probe zu [Mic 88, Fro 89]. Ist der Tunnelabstand erreicht, fließt also der vorgegebene Tunnelstrom, wird die Annäherung von der Elektronik unterbrochen.

Die Feinannäherung wird mit einer Off-Set-Spannung, die an den mittleren Piezo angelegt wird, durchgeführt. Die Rasterbewegung wird durch seitliche Verbiegung der äußeren Piezos, der sogenannten Raster-Piezos, erreicht. Der mittlere Piezo mit der Tunnelspitze führt die vertikalen Regelbewegungen aus. Da die vertikale Richtung meist als z-Richtung bezeichnet wird, nennt man ihn auch z-Piezo.

Soll eine Messung an einer weiter entfernten Stelle der Probe vorgenommen werden, kann die Meßspitze durch den oben beschriebenen Reibungs-Trägheitsmechanismus dorthin bewegt werden. Dafür werden die abwechselnd schnellen und langsamen Bewegungen der Raster-Piezos nicht tangential, sondern parallel zueinander ausgeführt.

Die mechanische Tunneleinheit des Besocke-RTM's ist sehr kompakt und dadurch unempfindlich gegen Schwingungen. Wegen ihrer trigonalen Symmetrie besitzt sie eine gute Stabilität gegen thermische Drift.

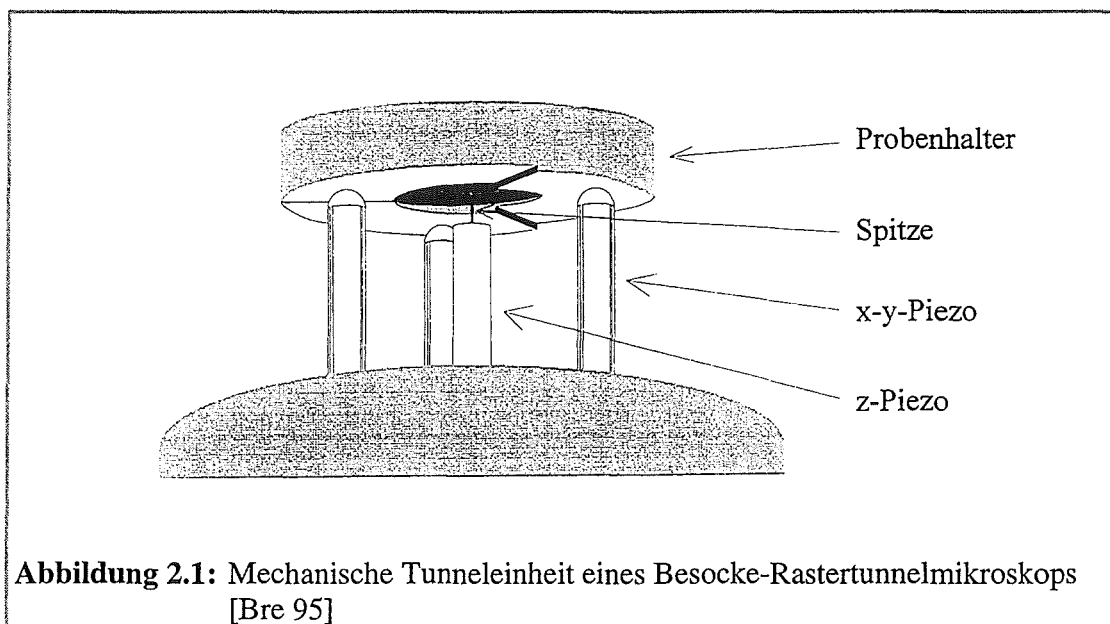


Abbildung 2.1: Mechanische Tunneleinheit eines Besocke-Rastertunnelmikroskops
[Bre 95]

2.2 Elektrochemische Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Funktionsweise einer elektrochemischen Zelle werden hier einige grundlegende Begriffe und Instrumente der Elektrochemie erläutert. Es werden z.B. die elektrochemische Doppelschicht, verschiedene Arten von Elektroden und die klassische Drei-Elektrodenanordnung vorgestellt. Außerdem wird die Zyklovoltammetrie als Methode zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme eingeführt.

2.2.1 Elektrochemische Doppelschicht

Ein Elektrolyt enthält im festen, flüssigen oder gelösten Zustand bewegliche Ionen. Im folgenden werden wässrige Elektrolytlösungen betrachtet. Eine Elektrolytlösung hat eine elektrische Leitfähigkeit, die auf einer Ionenwanderung beruht. Daher ist ein Elektrolyt ein sogenannter Ionenleiter.

Das Eintauchen eines Festkörpers in den Elektrolyten führt im allgemeinen zur Ausbildung einer Raumladung im Elektrolyt [Boc 70]. Dadurch baut sich, ohne daß von außen eine elektrische Spannung angelegt wird, ein Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyten und dem Festkörper auf. Dieser Prozeß wird im folgenden beschrieben.

Ist der Elektrolyt im Gleichgewichtszustand, hat ein Ion (oder Molekül) in seinem Inneren eine im Mittel isotrope Umgebung. Das bedeutet, im zeitlichen Mittel wirken aus jeder Richtung die gleichen Kräfte auf das Ion. Die positiven und negativen elektrischen Ladungen sind gleich verteilt, so daß im Mittel für die Raumladungsdichte gilt: $\rho = 0$.

Wird ein Festkörper in der Nähe des Ions in den Elektrolyten eingebracht, unterscheidet sich die Umgebung des Ions in der Richtung des Festkörpers von seiner Umgebung in den anderen Richtungen. Anisotrope Kräfte wirken auf das Ion. Der Gleichgewichtszustand ist gestört, und damit ist auch die Gleichverteilung der elektrischen Ladungen nicht mehr gewährleistet. Vor dem Festkörper kommt es zur Ausbildung einer Raumladung $\rho \neq 0$.

Die entstandene Raumladung verursacht ein elektrisches Feld, welches auch auf den Festkörper wirkt. Insbesondere reagieren auf dieses Feld die geladenen Bestandteile des Festkörpers. Ist der Festkörper ein metallischer Leiter, bewegen sich die Elektronen im Metall dem Feld entsprechend von der Grenzschicht weg oder auf sie zu. Damit verarmt die Elektrodenoberfläche an Elektronen, oder es entsteht ein Überschuß von Elektronen auf der Oberfläche. So induziert die Raumladung im Elektrolyten eine Oberflächenladung auf der Elektrode. Diese Ladung ist genauso groß wie die Aufladung des Elektrolyten, nur mit

entgegengesetztem Vorzeichen. Das aus der aufgeladenen Schicht im Elektrolyten und der entgegengesetzt geladenen Elektrodenoberfläche bestehende System wird elektrochemische Doppelschicht genannt.

Weitere Ursachen, die eine Aufladung der beiden Phasen bewirken können, sind z.B. der Ablauf von Reaktionen an der Grenzschicht, die mit einem Transfer von Ladungsträgern durch die Grenzschicht verbunden sind, oder eine von außen angelegte elektrische Spannung. Diese Beispiele werden später ausführlicher behandelt.

Theoretisch werden zwei Typen von Elektroden unterschieden:

1. Eine ideale nichtpolarisierbare Elektrode ist durch einen ungehemmten Ionen- oder Elektronenaustausch zwischen den beiden Phasen gekennzeichnet.
2. Die ideale polarisierbare Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß kein Übergang geladener Teilchen zwischen den beiden Phasen stattfinden kann [Kor 72].

Reale Elektroden weichen mehr oder weniger von diesen Definitionen ab. Sie werden daher meist als nahezu oder praktisch nichtpolarisierbar beziehungsweise polarisierbar bezeichnet, je nachdem welche Definition ihr Verhalten am besten beschreibt. Insbesondere ist zu berücksichtigen, daß die Zuordnung zu einem Elektrodentyp nur innerhalb eines bestimmten Potentialbereiches gilt. Das Verhalten der Elektrode kann sich durch eine angelegte elektrische Spannung stark verändern.

Beispiele für praktisch nichtpolarisierbare Elektroden werden in Abschnitt 2.2.2 dargestellt.

Typische polarisierbare Elektroden sind zum Beispiel Gold oder Quecksilber in Perchlorsäure. (Auch flüssige Metalle können als Elektroden dienen.) Der Potentialbereich, in dem diese Elektroden polarisierbar sind, wird auf der kathodischen Seite durch die Wasserstoffentwicklung und auf der anodischen Seite durch die Oxidation begrenzt. Treten diese Prozesse auf, kommt es zu einem Elektronentransfer durch die Grenzschicht, so daß die Elektroden nicht mehr polarisierbar sind.

Die elektrochemische Doppelschicht wird mit unterschiedlichen Modellen beschrieben. Im einfachsten Modell nach Helmholtz, der starren Doppelschicht, ordnen sich alle von der Elektrode angezogenen Ionen in der Lösung in einem möglichst kurzen Abstand vor der Elektrodenoberfläche an. Da die Ionen von Solvathüllen umgeben sind, die aus Wassermolekülen bestehen, entspricht dann der Abstand zwischen dem Ladungsschwerpunkt der Ionen und der Elektrodenoberfläche dem Radius der Solvathüllen. Die Ebene durch die Ladungsschwerpunkte dieser Ionen wird als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet.

Die starre Doppelschicht einer polarisierbaren Elektrode ist vergleichbar mit einem Plattenkondensator, dessen Plattenabstand der Radius der Solvathüllen ist. Zwischen der Elek-

trode und der äußeren Helmholtz-Fläche wird der Potentialübergang als linear angenommen. Eine ideal polarisierbare Elektrode verhält sich wie ein elektrischer Kondensator ohne Leckstrom. Bei einer Potentialänderung fließt nur ein Umladestrom. Je mehr die Elektrode in ihrem Verhalten von dem einer ideal polarisierbaren Elektrode abweicht, um so schlechter wird sie durch dieses Kondensator-Modell beschrieben.

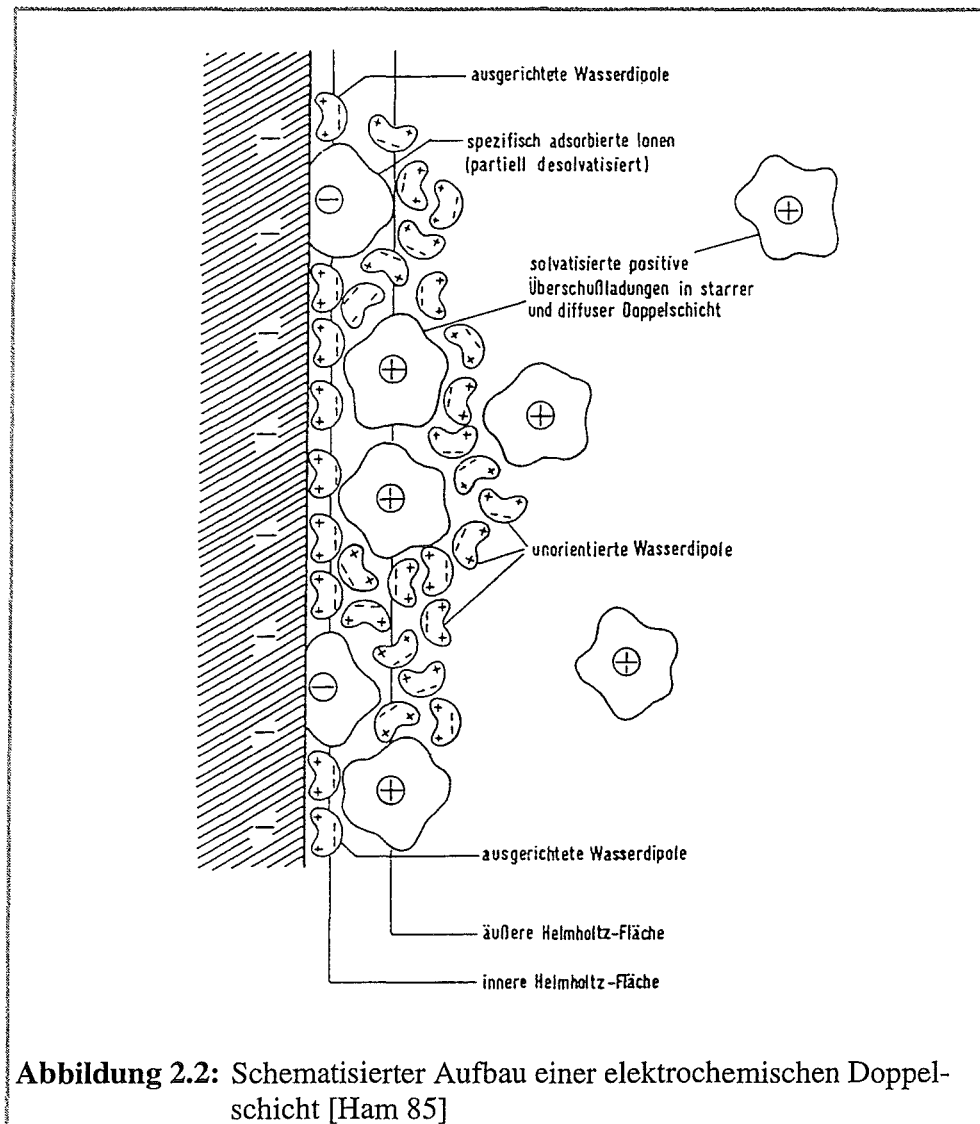
Analog zum Kondensator wird die Doppelschichtkapazität pro Fläche C definiert als

$$C = \sigma / (\phi - \phi_0)$$

Dabei ist σ die Oberflächenladungsdichte der Elektrode, ϕ ihr elektrisches Potential und ϕ_0 das Elektrodenpotential, das angelegt werden muß, damit sich die Doppelschicht nicht auflädt. Wie oben beschrieben, befindet sich im allgemeinen eine Raumladungszone vor der Elektrode. Das kann durch Anlegen eines geeigneten Potentials vermieden werden. Das Potential, bei dem die Aufladung der Doppelschicht gleich Null ist, wird Nulladungspotential genannt (engl. potential of zero charge, pzc). Das Nulladungspotential flüssiger Elektroden kann durch Elektrokapillarmessungen bestimmt werden (Abschnitt 3.1.3).

In einem differenzierteren Modell der Doppelschicht wird berücksichtigt, daß die thermische Bewegung der Ionen in der Lösung die starre Struktur der Doppelschicht auflöst. Die ionische Raumladung nimmt mit zunehmendem Abstand von der Elektrode exponentiell ab. Dies ist das Modell der sogenannten diffusen Doppelschicht nach Gouy-Chapman. Im Modell nach Stern, welches die Grenzschicht am besten beschreibt, werden die beiden vorhergehenden Grenzschicht-Modelle miteinander verbunden. In diesem Modell überlagert sich die diffuse Doppelschicht der starren Doppelschicht (Abb. 2.2). Als Dicke der diffusen Schicht wird die Entfernung zur äußeren Helmholtz-Fläche bezeichnet, bei der die Potentialdifferenz zur Helmholtz-Fläche auf $1/e$ der Differenz zwischen Helmholtz-Fläche und Lösungsinnenen abgesunken ist. In verdünnten elektrolytischen Lösungen kann die Ausdehnung der diffusen Schicht mehrere 10 nm betragen. Jedoch schon bei Lösungen der Konzentration 1 mol/l ragt die diffuse Schicht nicht mehr über die starre Schicht hinaus.

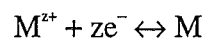
Auf der Elektrode können Lösungsdipole und von ihrer Solvathülle teilweise befreite Ionen durch Coulombsche Wechselwirkung oder Chemisorption adsorbieren (Abb. 2.2). Die Adsorption von partiell desolvatisierten Ionen wird spezifische Adsorption genannt. Insbesondere können Anionen durch Chemisorption auch auf einer negativ aufgeladenen Elektrode spezifisch adsorbieren. Kationen sind meist so stark solvatisiert, daß sie nicht spezifisch adsorbieren. Die Ebene durch die Ladungsschwerpunkte der adsorbierten Ladungsdipole und Ionen wird als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet.



2.2.2 Elektrochemische Zelle

Referenzelektrode

Wird ein Metall in eine Elektrolytlösung getaucht, die Ionen des Metalls enthält, läuft an dieser sogenannten Metallionenelektrode folgende Reaktion ab:



z ist die Wertigkeit des Metalls.

Ionen aus dem Metall gehen in Lösung, oder Ionen aus der Lösung werden auf dem Metall abgeschieden. Eine Metallionenelektrode ist also nichtpolarisierbar. Da die chemischen

Potentiale der Metallionen im Elektrolyten und im Metall anfangs im allgemeinen unterschiedlich sind, überwiegt die Reaktion in eine der beiden Richtungen. Dadurch wird das Metall elektrisch aufgeladen. Es entsteht eine positive oder negative Oberflächenladung, von der entgegengesetzt geladene Ionen in der Lösung angezogen werden. Im Elektrolyten entsteht vor der Elektrode eine Zone erhöhter Ladungsdichte. Auf diese Weise wird die elektrochemische Doppelschicht ausgebildet. Das Potentialgefälle zwischen Elektrode und Elektrolyt hemmt die Reaktion, die zur Aufladung des Metalls geführt hat, denn die Ionen müssen diesen Potentialunterschied überwinden. Im elektrochemischen Gleichgewicht, wenn der Unterschied der elektrochemischen Potentiale in Metall und Lösung durch die elektrische Potentialdifferenz zwischen ihnen ausgeglichen wird, läuft die Reaktion in beide Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Die im Gleichgewicht bestehende Potentialdifferenz $\Delta\phi_0$ wird als Gleichgewichts-Galvani-Spannung bezeichnet.

$$\Delta\phi_0 = \phi(L) - \phi(M)$$

$\phi(L)$ und $\phi(M)$ sind die elektrischen Potentiale im Inneren der Lösung bzw. des Metalls.

Die Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten, in dem sie sich befindet, die Galvani-Spannung, kann nicht direkt gemessen werden. Zur Messung muß eine zweite Elektrode in die Elektrolytlösung getaucht werden. Auch an ihr bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Verbindet man beide Elektroden über ein Voltmeter zur stromlosen Spannungsmessung, mißt man

$$\begin{aligned}\Delta\phi_0(I) - \Delta\phi_0(II) &= \phi(L) - \phi(EI) - (\phi(L) - \phi(EII)) \\ &= \phi(EII) - \phi(EI)\end{aligned}$$

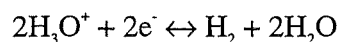
$\Delta\phi_0(I)$ und $\Delta\phi_0(II)$ sind die Galvani-Spannungen der ersten bzw. zweiten Elektrode. $\phi(EI)$ und $\phi(EII)$ sind die elektrischen Potentiale im Inneren der ersten bzw. zweiten Elektrode.

Die Messung liefert also nur die Differenz zwischen den Potentialen im Inneren der Elektroden. Daher kann das Potential einer Elektrode nur sinnvoll angegeben werden, wenn man es in Relation zu einer bekannten Bezugs- oder Referenzelektrode setzt.

Als Referenz sind Elektroden gut geeignet, die ihr Gleichgewichtspotential schnell, reproduzierbar und zeitkonstant einstellen, also Elektroden, die dem Ideal der nichtpolarisierba-

ren Elektrode möglichst gut entsprechen. Beispiele sind die Normal-Wasserstoffelektrode und die gesättigte Kalomelektrode.

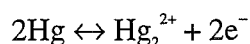
Die Normal-Wasserstoffelektrode (engl. normal hydrogen electrode, NHE) besteht aus einem platinieren Platinblech, das in saurer wäßriger Lösung der Protonenaktivität 1 mit Wasserstoff von 1013,25 mbar gespült wird. (Die Aktivität ist gleich der molaren Konzentration korrigiert um den sogenannten Aktivitätskoeffizienten, der Ion-Ion-Wechselwirkungen berücksichtigt, welche die Reaktivität des Ions relativ zu seiner Reaktivität in einer unendlich verdünnten Lösung herabsetzen.) Die Elektrodenreaktion der Normal-Wasserstoffelektrode ist folgende [Ham 85].



Da hier ungeladene Gasmoleküle am Ladungsaustausch teilnehmen, ist dies eine Gaselektrode. Diese Elektrode definiert den Nullpunkt der elektrochemischen Potentialskala. In der sogenannten Spannungsreihe werden die Elektroden entsprechend ihrem relativ zur NHE gemessenen Potential hintereinander angeordnet [Ham 85].

Weitere Elektroden, die für die spezielle Anwendung als Bezugselektrode entwickelt wurden, sind die Elektroden zweiter Art, wie z.B. die gesättigte Kalomelektrode (engl. saturated calomel electrode, SCE). Dies sind Metallionenelektroden, denen ein schwerlösliches Salz des Metalls zugegeben wird. Die Metallionenaktivität in der Lösung ist im Gleichgewicht mit der im Salz. Daher wird die Metallionenaktivität bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes. Da das Löslichkeitsprodukt konstant ist, kann durch Zugabe eines leichtlöslichen Salzes des gleichen Anions, die Metallionenaktivität eingestellt werden.

Die gesättigte Kalomelektrode besteht aus einem mit einem Platindraht kontaktierten Quecksilbersee in einer gesättigten KCl-Lösung, auf dem eine Paste aus schwerlöslichem Kalomel (Hg_2Cl_2) schwimmt. Die Elektrodenreaktion ist



Aus praktischen Gründen haben sich für Experimente bei konstanter Temperatur vor allem Mehrphasensysteme wie die beiden hier vorgestellten Beispiele als Referenzelektroden bewährt.

Gegenelektrode

Befindet sich das aus den beiden Elektroden und dem Elektrolyten bestehende System im Gleichgewicht laufen die Reaktionen an den Grenzflächen der Elektroden zum Elektrolyten in beide Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Damit eine meßbare elektrochemische Reaktion auf einer der Elektroden stattfindet, muß eine Abweichung des Systems aus dem Gleichgewicht erzwungen werden. Dies kann durch einen zwischen den beiden Elektroden fließenden Strom erreicht werden. Zu diesem Zweck wird in den äußeren Leiter, der die beiden Elektroden verbindet, eine Stromquelle eingebaut. Die Elektrode, auf der die zu beobachtende Reaktion abläuft, wird als Arbeitselektrode bezeichnet. Durch den Stromfluß kann sich das Potential der Referenzelektrode verändern. Es ist dann nicht mehr als Bezugspotential geeignet. Die Referenzelektrode muß daher möglichst gut dem Ideal der nichtpolarisierbaren Elektrode entsprechen. Da bei steigender Stromdichte auf der Elektrode die Abweichung von diesem Ideal im allgemeinen größer wird, sollte nur ein möglichst kleiner Strom über die Referenzelektrode fließen.

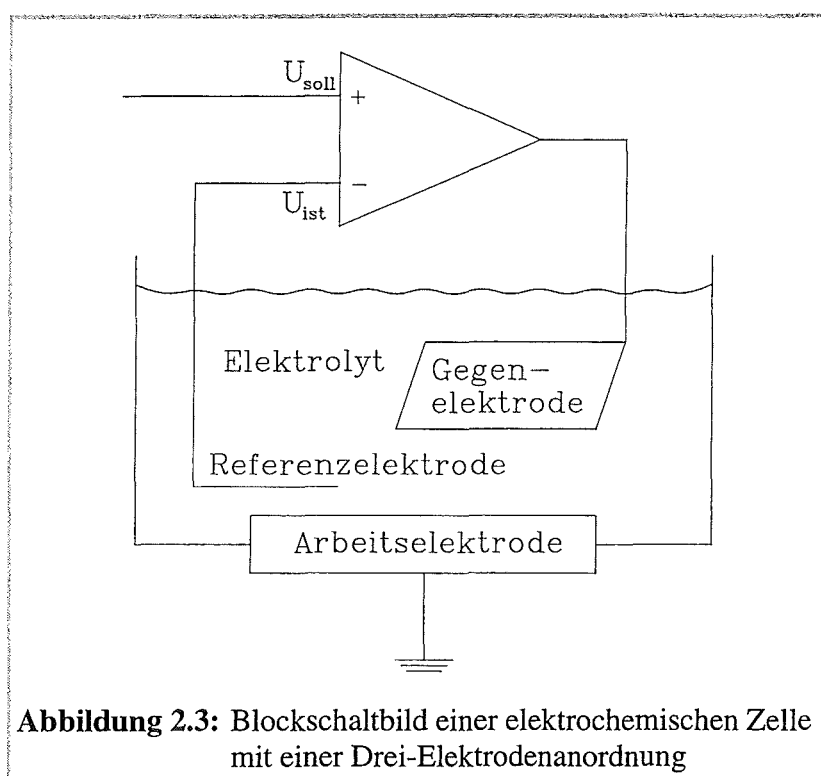
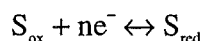


Abbildung 2.3: Blockschaltbild einer elektrochemischen Zelle mit einer Drei-Elektrodenanordnung

Aus diesem Grund wird meist eine dritte Elektrode eingesetzt. Über diese sogenannte Gegenelektrode fließt der für die elektrochemische Reaktion notwendige Strom. So kann mit der Referenzelektrode stromlos die Potentialdifferenz zur Arbeitselektrode gemessen wer-

den. Dies ist die in elektrochemischen Zellen üblicherweise verwendete Drei-Elektrodenanordnung (Abb. 2.3), in der das Potential der Arbeitselektrode relativ zur Referenzelektrode gemessen und über die Gegenelektrode eingestellt wird.

Als Gegenelektrode werden oft Redoxelektroden eingesetzt, da sie sich auch bei großer Stromdichte nicht verändern. Sie bestehen aus einem vom Lösungsmittel nicht angreifbaren Material, z.B. Platin, und dienen nur als Elektronendonator oder -akzeptor. Dafür müssen in der Lösung Substanzen S enthalten sein, die durch Elektronenabgabe oder -aufnahme ineinander übergehen können (Redoxpaar). Die Elektrodenreaktion sieht im einfachsten Fall wie folgt aus:



S_{ox} ist der oxidierte und S_{red} der reduzierte Zustand.

Potentiostat

Um das Potential einer Arbeitselektrode mit Hilfe der anderen beiden Elektroden zu regulieren, wird meist ein Potentiostat benutzt. Dies ist eine Schaltung, die über einen Regelkreis das Potential der Gegenelektrode so einstellt, daß das relativ zur Referenzelektrode gemessene Potential der Arbeitselektrode einen vorgegebenen Sollwert einhält. Außerdem ermöglicht sie eine stromlose Messung der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode.

2.2.3 Zyklovoltametrie

Die Zyklovoltametrie ist eine Standardmethode der Elektrochemie, die auch im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, um das aus Elektrolyt und Probe bestehende System elektrochemisch zu charakterisieren.

Das Potential der Arbeitselektrode wird mit konstanter Geschwindigkeit bis zu einem Umkehrpunkt und dann wieder zurück mit einem dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlauf zyklisch variiert. Diese Methode wird daher auch Dreieckspannungsmethode [Ham 81] genannt. Während der Änderung des Potentials wird der über die Arbeitselektrode fließende Strom in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessen. So entsteht ein zyklisches Voltammogramm (engl. cyclic voltammogram, CV), kurz Zyklovoltammogramm genannt. Bei genügend kleiner Potentialvorschubgeschwindigkeit kann man von quasistationären Zuständen an der Oberfläche ausgehen.

Der gemessene Strom kann unterschiedlichen Ursprungs sein. Er kann durch die Umladung der Doppelschicht verursacht werden, durch Adsorption und Desorption von Molekülen aus dem Elektrolyten oder durch Redoxreaktionen an der Elektrodenoberfläche. Zur Interpretation eines Zyklovoltamogramms sind daher die Ergebnisse anderer Meßmethoden wie z.B. mikroskopischer Untersuchungen, infrarotspektroskopischer Messungen oder Röntgenstrukturanalysen heranzuziehen. Auch der Vergleich mit zyklischen Voltamogrammen an strukturell ähnlichen Systemen kann als Interpretationshilfe dienen. Auf diese Weise kann eine Korrelation der gemessenen Ströme mit den an der Elektrode ablaufenden Prozessen gefunden werden.

Für die Wahl der Umkehrpunkte des Zyklovoltamogramms ist der Potentialbereich, in dem die zu beobachtenden elektrochemischen Prozesse ablaufen, entscheidend. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Au-Einkristalle in Perchlorsäure im Stabilitätsbereich des Elektrolyten untersucht. Dieser Potentialbereich wird in kathodischer Richtung durch die Wasserstoffentwicklung und in anodischer Richtung durch die Sauerstoffentwicklung begrenzt. Beobachtet wurden der Umladestrom der Doppelschicht und die Stromspitzen der Oxidbildung und -reduktion.

Bei Messungen auf Einkristallen muß oft der Stabilitätsbereich der Probe berücksichtigt werden. Anders als bei den hier verwendeten Goldsubstraten wird die Oberfläche eines Platin-Einkristalls durch zyklische Voltamogramme bis in den Oxidbereich zerstört. Die Mobilität der Platin-Oberflächenatome ist bei Zimmertemperatur nicht groß genug, um die durch Bildung und Auflösung des Oxids entstehenden Defekte auszuheilen. Bei einer Potentialänderung mit zu großer Geschwindigkeit reicht auch die Mobilität der Gold-Oberflächenatome nicht aus, um eine Zerstörung der Einkristall-Oberfläche zu verhindern.

Ein Zyklovoltamogramm enthält nicht nur Informationen über die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche, sondern auch über die Oberflächenstruktur. Die Methode ist genügend empfindlich, um unterschiedliche Einkristallflächen desselben Materials unterscheiden zu können. Auch eine strukturelle Veränderung der Oberfläche wie die Auflösung einer Rekonstruktion [Kol 85] kann mit dieser Methode registriert werden.

Die Zyklovoltametrie ist als Ergänzung zum RTM gut geeignet, da mit ihr auch Vorgänge beobachtet werden können, die mit keiner topographischen Veränderung der Oberfläche verbunden sind.

2.3 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie in einer elektrochemischen Zelle bietet vielfältige neue Anwendungsmöglichkeiten. Mit diesen Anwendungen treten aber auch neue Probleme und Fragen auf. Der Einfluß des Elektrolyten auf den Tunnelprozeß wird noch diskutiert (Abschnitt 2.3.1). Ein Einfluß der Tunnelspitze auf die Elektrochemie unter der Spitze wurde bereits experimentell bestätigt und auch gezielt zur Nanostrukturierung der Oberfläche genutzt (Abschnitt 2.3.2).

In einer elektrochemischen Zelle mit der typischen Drei-Elektrodenanordnung wirkt die Tunnelspitze als vierte Elektrode: Ihre Oberfläche kann durch elektrochemische Prozesse wie z.B. Oxidation oder Metallabscheidung verändert werden. Außerdem kann sie die elektrochemischen Prozesse auf der Oberfläche der Arbeitselektrode beeinflussen. Bei der Einstellung der Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe muß also berücksichtigt werden, daß damit auch das Potential der Spitze als vierte Elektrode in der Zelle festgelegt wird.

Die Potentialdifferenzen zwischen den drei Elektroden Spitze, Probe und Referenzelektrode sind entscheidend für die Abläufe in der Zelle (Das Potential der Gegenelektrode wird hier nicht berücksichtigt, da sie nur dazu dient, die Potentialdifferenz zwischen Probe und Bezugselektrode einzustellen.). Von den drei Potentialdifferenzen können immer nur zwei vorgegeben werden; die dritte ergibt sich zwangsläufig aus diesen beiden. Die Potentialdifferenz zwischen Probe und Referenzelektrode wird immer vorgegeben, da durch sie die zu beobachtenden elektrochemischen Prozesse auf der Probenoberfläche gesteuert werden. Für die Kontrolle des Spitzenpotentials gibt es zwei Möglichkeiten.

Wird das Potential der Spitze wie bei der Rastertunnelmikroskopie unter Vakuum oder atmosphärischen Bedingungen relativ zur Probe eingestellt, wird also die Tunnelspannung vorgegeben, so ergibt sich die Potentialdifferenz der Spitze zur Referenzelektrode aus der Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode. Das bedeutet, daß bei Änderungen des Probenpotentials auch die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Referenzelektrode verändert wird. Dabei ist zu beachten, daß das Potential der Spitze relativ zur Referenzelektrode nicht in einen Bereich gerät, in dem an der Spitze elektrochemische Prozesse ablaufen, die sie verändern und deren Ströme sich dem Tunnelstrom überlagern.

Die zweite Möglichkeit ist, die Spannung zwischen Spitze und Referenzelektrode fest einzustellen. Damit ist eine Änderung des Probenpotentials immer mit einer Änderung der Tunnelspannung verbunden. Hier ist darauf zu achten, daß die Potentialdifferenz zwischen

Spitze und Arbeitselektrode als Tunnelspannung geeignet ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß Variationen der Tunnelspannung die Abbildung der Oberfläche verändern können.

Die Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten hängt von der Art der jeweiligen Anwendung ab. Die Realisierung beider Methoden wird durch einen sogenannten Bipotentiostat ermöglicht, der aus einem Potentiostat mit einer geeigneten Ergänzungsschaltung besteht.

2.3.1 Tunnelmikroskopie im Elektrolyten

Ein grundlegendes Problem bei der Messung eines Tunnelstromes im Elektrolyten sind die sogenannten Faradayschen Ströme, die über die Tunnelspitze fließen. Schon wenn die Spitze nur 1 mm tief in die elektrolytische Lösung eintaucht, übersteigen sie den Tunnelstrom um Größenordnungen. Diese Ströme können z.B. durch Reduktion von Sauerstoff, falls der Elektrolyt nicht ausreichend entlüftet wurde, durch spezifische Adsorption aus dem Elektrolyten oder durch Elektrolyse von kleinsten Verunreinigungsmengen verursacht werden. Da es in einer RTM-Messung nicht möglich ist, die Faradayschen Ströme vom Tunnelstrom zu unterscheiden, müssen die Faradayschen Ströme reduziert werden.

Zu diesem Zweck wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden entwickelt, um die Spitze isolierend zu beschichten, wobei das letzte Ende der Spitze für den Tunnelstrom frei bleibt (Abschnitt 4.2.2). Auf diese Weise wird die Oberfläche der Spitze, die mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt, so stark reduziert, daß die darüber fließenden Faradayschen Ströme wesentlich kleiner sind als der Tunnelstrom.

Einige Effekte, die den Tunnelprozeß selbst beeinflussen können, indem sie z.B. die Höhe der Tunnelbarriere oder die elektronische Zustandsdichte der Spitzen- und der Probenoberfläche verändern, werden zur Zeit fast ausschließlich theoretisch diskutiert.

Das durch ihr Potential verursachte elektrische Feld der Elektroden verändert die Elektronendichte an ihrer Oberfläche. Dadurch verändert sich das durch die Elektronen bedingte Oberflächendipolmoment. Auch geladene Adsorbate tragen zum Oberflächendipolmoment bei [Sch 90-1]. Da dieses einen bedeutenden Beitrag zur Austrittsarbeit leistet, die wiederum die Höhe der Tunnelbarriere bestimmt, wird durch beide Effekte die Tunnelwahrscheinlichkeit beeinflusst. Adsorbate können außerdem die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus und damit auch die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöhen [Sch 90-1].

Die Moleküle, die sich im Tunnelspalt befinden, können durch ihre elektronische Polarisierbarkeit und ihre elektronische Zustandsdichte die Potentialbarriere und damit den

Transmissionsfaktor verändern. Liegen ihre Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus können die Elektronen sogar über die Zwischenniveaus dieser Moleküle tunneln [Hal 85, Gla 88, Xu 90]. Dadurch kann der Transmissionsfaktor erheblich vergrößert werden.

Die Diffusion von Molekülen durch den Tunnelspalt führt zu zeitlichen Fluktuationen der Tunnelwahrscheinlichkeit, welche ein Rauschen im Tunnelstrom verursachen, das sich dem Hintergrundrauschen des RTM's überlagert [Sum 93, Sum 94, Kor 94]. Dieses Rauschen kann nur dann vom Hintergrund unterschieden werden, wenn seine Korrelationszeit, eine charakteristische Zeitkonstante, die umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten ist, mindestens so groß ist wie die typischen Zeitkonstanten der Meßelektronik. Für die Bewegung von Elektrolytmolekülen ist die Korrelationszeit wesentlich kleiner. Aber das durch diffundierende Oberflächenatome verursachte Rauschen könnte theoretischen Überlegungen zufolge vom Hintergrundrauschen unterschieden werden.

Außerdem beeinflusst die Doppelschicht vor der Spitze und vor der Probe die Potentialbarriere. Aus Berechnungen, für die der Elektrolyt nach dem Debye-Hückel-Ansatz modelliert wurde und Spitze und Probe im sogenannten Jellium-Modell dargestellt wurden, ergibt sich eine gegenüber dem Vakuum deutlich verringerte Tunnelbarriere [Hen 90].

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß bei RTM-Messungen im Elektrolyten mit einer geeignet beschichteten Tunnelspitze die weiteren Auswirkungen des Elektrolyten auf die Abbildung der Probenoberfläche meistens vernachlässigt werden können. Nur bei wenigen Anwendungen, insbesondere dann wenn Höhen der Probentopographie aus den RTM-Bildern ermittelt werden, sind diese Einflüsse zu berücksichtigen.

2.3.2 Elektrochemie unter der Tunnelspitze

Die elektrochemischen Prozesse unter der Tunnelspitze werden von der Spitze als vierter Elektrode beeinflusst. Außerdem verändert sie durch ihre Position in sehr kleinem Abstand über der Probenoberfläche die effektive Elektrolytdicke erheblich.

Wie jede Elektrode ist auch die Tunnelspitze im Elektrolyten von einer Doppelschicht umgeben. Da sich die Spitze während der RTM-Messungen sehr nahe an der Probenoberfläche befindet, kann es zu einer Überlappung ihrer Doppelschicht mit der Doppelschicht der Probe kommen. Dann wird die Potentialverteilung vor der Probe durch das Spitzenpotential beeinflusst [Hen 92].

Die Auswirkung der Spitze auf die Elektrolytgeometrie, die einen starken Einfluß auf die elektrochemischen Abläufe hat, ist auch für Spitzen beträchtlich, die mit einem sehr kleinen Krümmungsradius enden. Hat die Spitze z.B. einen Krümmungsradius in der Größenordnung von 1 μm , bedeutet das für eine abgebildete Fläche, deren Seitenlänge einige 100

nm beträgt, daß der größte Abstand zwischen der Spitze und dieser Fläche in der Größenordnung von 10 nm liegt. Damit verändert sich die dreidimensionale Diffusionsgeometrie im Elektrolyten ohne Spitze zu einer zweidimensionalen Geometrie im Elektrolyten unter der Spitze. Diese veränderten Verhältnisse sind vor allem für Prozesse, die mit einem Materialtransport verbunden sind, von entscheidender Bedeutung. Wird z.B. ein Metall aus dem Elektrolyten abgeschieden, kommt es wegen des verringerten Stofftransportes unter der Spitze zu einer Verarmung an Metallionen. Schon bei wesentlich kleineren Stromdichten als auf der freien Fläche kommt es hier zu einer Hemmung der Abscheidung durch Diffusion. Numerische Berechnungen der Strom- und Potentialverteilung in der Nähe der Spitze bei Metallabscheidung bestätigten dies [Sti 93]. Auch Auflösungsprozesse werden unter der Tunnelspitze durch den gehemmten Abtransport der Ionen relativ zur freien Fläche verlangsamt. Außerdem wird auch die Stromdichteverteilung durch die Tunnelspitze verändert, wodurch der Abscheidungsprozeß stark beeinflusst werden kann.

Ein weiterer Effekt, der die Elektrochemie selbst nicht beeinflußt, aber die Abbildung der Elektrodenoberfläche, insbesondere bei Abscheidungsprozessen, erschwert ist die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Aus RTM-Messungen an Luft und im Vakuum ist eine hauptsächlich auf van der Waals- und Coulomb-Kräften beruhende Wechselwirkung bekannt, die auch zur Positionierung einzelner Atome [Eig 90] oder Moleküle [Zep 92] genutzt wurde. Befindet sich eine Flüssigkeit im Tunnelspalt, so kommt es zusätzlich zu einer Kraftübertragung durch die Flüssigkeit. Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop in Flüssigkeit zeigten, daß die Annäherung der Spitze an die Probe Kraftoszillationen bewirkt, die mit der Verdrängung einzelner Flüssigkeitsschichten erklärt wurden [O'Sh 92]. Durch die Rasterbewegung der Spitze, die eine Scherung der Flüssigkeit verursacht, kommt es zu einer weiteren Kraftübertragung auf die Probenoberfläche. Bei der Abbildung von schwach adsorbierten Strukturen wie z.B. Metall-Clustern auf Graphit [Rob 90, Sch 91, Bre 94] führen diese Wechselwirkungen zu Problemen, denn die Cluster werden von der Spitze verschoben.

Die Auswirkungen des Spitzenpotentials und vor allem der Spitzengeometrie auf die Elektrochemie unter der Spitze müssen bei der Interpretation von in-situ RTM-Messungen unbedingt berücksichtigt werden. Die Tunnelparameter sollten so gewählt werden, daß der Einfluß der Spitze möglichst klein bleibt. Das bedeutet insbesondere für Abscheidungsprozesse, daß mit kleinem Tunnelstrom gemessen werden sollte, denn nur so kann die Tunnelspannung, also die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe, möglichst klein und gleichzeitig der Tunnelabstand möglichst groß gehalten werden.

Die Tunnelspitze kann auch gezielt zu einer Nanostrukturierung der Oberfläche eingesetzt werden, die über das bloße Verschieben von Molekülen hinausgeht. Die Probenoberfläche kann durch Anlegen entsprechender Spannungspulse zwischen Probe und Spitze sowohl durch Löcher als auch durch angelagerte Cluster modifiziert werden. Dabei ist es möglich, Löcher und Cluster von reproduzierbarer Größe gezielt anzuordnen. Der Mechanismus für die Erzeugung von Löchern in Graphit ist noch umstritten. Sicher ist nur, daß der Wasserpartialdruck und die Pulsamplitude eine entscheidende Rolle spielen [Pet 88, Alb 89, Pen 91, Mor 92]. Metallcluster können auf zwei verschiedene Weisen deponiert werden. Entweder wird Spitzenmaterial auf die Probenoberfläche übertragen [Mam 91, Mam 94, Hsi 94] oder Metallionen werden aus dem Elektrolyten erst auf die Spitze und von dort auf die Probe abgeschieden [Li 92, Ull 93]. Darüber hinaus wurden noch weitere Verfahren zur Nanostrukturierung der Probenoberfläche mit Hilfe der Tunnelspitze entwickelt [Wie 94].

3. Theoretische Grundlagen

Die Thermodynamik stellt einen Zusammenhang zwischen den notwendigen Größen zur makroskopischen Zustandsbeschreibung der Oberfläche her. Diese Beschreibung ist gut geeignet für die Untersuchung von Effekten, bei denen die mikroskopische Struktur der Oberfläche keine Rolle spielt, wie z.B. der Elektrokapillarität des Quecksilbers. Kommen aber atomare Oberflächeneffekte wie z.B. die Rekonstruktion bestimmter Einkristallflächen ins Spiel, ist zu ihrem Verständnis ein mikroskopisches Modell notwendig. Auch die Ursache der Oberflächenspannung von Kristallen ist nur durch die Betrachtung der atomaren Struktur des Materials zu verstehen.

3.1 Thermodynamik der Oberfläche

Die Nomenklatur der Größen zur thermodynamischen Beschreibung von Oberflächen ist in der Literatur nicht einheitlich. Oft werden die spezifische freie Oberflächenenergie (engl. specific surface free energy) und die Surface Tension, die nur für einkomponentige Systeme identisch sind, nicht unterschieden. In dieser Arbeit wird die englische Bezeichnung „Surface Tension“ verwendet, um eine Verwechslung mit der Oberflächenspannung (engl. surface stress) zu vermeiden. Da in der Elektrochemie viele Messungen zur Oberflächenspannung an flüssigen Quecksilberelektroden durchgeführt wurden, wird die Surface Tension oft mit der Oberflächenspannung gleichgesetzt. Für feste Elektroden müssen diese Größen unterschieden werden. Außerdem werden insbesondere in älteren Arbeiten die hier genannten drei Begriffe oft vertauscht. Diese Arbeit folgt der Nomenklatur von Mullins [Mul 63].

3.1.1 Surface Tension und spezifische freie Oberflächenenergie

Für eine anschauliche Definition der Surface Tension wird hier ein spezieller einfacher Fall betrachtet [Mul 63]. Ein n -komponentiges System bestehend aus einem großen Block eines homogenen Materials ist von einer flüssigen Phase in einem Behälter konstanten Volumens umgeben und steht in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T und mit n chemischen Reservoirs. Jedes Reservoir dient dazu, das System mit entsprechenden Mole-

külen zu versorgen oder diese aufzunehmen, um die chemischen Potentiale $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ konstant zu halten.

Mit einem idealen mechanischen Instrument wird der Block reversibel entlang einer planen Fläche geteilt, ohne den Zustand im Inneren des Materials zu ändern. Die gegenüberliegenden durch die Teilung entstandenen Flächen seien equivalent. Ist das Material ein Kristall, so bedeutet dies, daß er eine zentralsymmetrische Struktur hat. Bei konstanten Werten T und $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ für die Reservoirs muß das mechanische Instrument die Arbeit dW leisten, um eine neue Oberfläche der Größe dA zu erzeugen.

Die Surface Tension dieser Oberfläche ist definiert als

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.1)$$

Da die Moleküle der i -ten Komponente bevorzugt von der Oberfläche angezogen (bzw. abgestoßen) werden, hat die Erzeugung einer neuen Oberfläche den Fluß von dN_i Molekülen aus (bzw. in) das i -te Reservoir zur Folge.

Der Oberflächenüberschuß der i -ten Molekülsorte ist definiert als

$$\Gamma_i = \frac{dN_i}{dA} \quad (2.2)$$

Der Beitrag eines einzelnen Moleküls der i -ten Sorte zur freien Energie des Systems ist entsprechend seiner Definition das chemische Potential μ_i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j, A} \quad (2.3)$$

Die Änderung der freien Energie des Systems dF besteht damit aus zwei Termen: der vom idealen Instrument geleisteten Arbeit zu Erzeugung der Oberfläche und den Beiträgen der einzelnen Moleküle:

$$dF = \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i dA \quad (2.4)$$

Die spezifische freie Oberflächenenergie $f_s = dF/dA$ ergibt sich zu

$$f_s = \gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i \quad (2.5)$$

Diese Gleichung zeigt, daß im allgemeinen die spezifische freie Oberflächenenergie nicht gleich der Surface Tension ist. Nur in einem einkomponentigen System, in dem per Definition für den Molekülüberschuß der Oberfläche $\Gamma_1 = 0$ gilt, besteht kein Unterschied zwischen f_s und γ .

Für die Behandlung eines komplizierteren Systems wie z.B. einer gekrümmten Oberfläche oder eines Kristalls ohne Zentralsymmetrie, in dem die durch eine Teilung entstehenden Oberflächen nicht equivalent wären, wird das Prinzip der teilenden Oberfläche (engl. dividing surface) angewendet [Her 52, Gib 28]. Das Problem besteht darin, die Oberflächeneigenschaften unabhängig von einem Teilungsprozess zu definieren. In dieser Methode wird ein Referenzsystem verwendet, in dem die physikalische Oberfläche zwischen den Phasen ersetzt wird durch eine hypothetische Oberfläche, die beide Phasen trennt. Die Volumenphasen ändern ihre physikalischen Eigenschaften bis zu dieser hypothetischen Oberfläche nicht. Die Werte der physikalischen Größen, die mit einem Oberflächenelement dA verbunden sind, werden definiert als Differenz zwischen dem Wert, den die Größe im Referenzsystem annehmen würde, und dem Wert, den sie im physikalischen System hat. Wird die teilende Oberfläche geeignet plaziert, führt diese Vorgehensweise zu thermodynamischen Formeln, die mit den hier für einfache Systeme hergeleiteten Formeln konsistent sind. Mit den Konventionen für die Wahl der teilenden Oberfläche beschäftigten sich Gibbs [Gib 28] und Tolman [Tol 48].

3.1.2 Oberflächenspannung

In einem einfachen System mit planen Oberflächen und Zentralsymmetrie sind die Komponenten der Oberflächenspannung, die ein Tensor 2. Stufe ist, wie folgt definiert [Mul

63]. W_0 ist die Arbeit, die geleistet wird, um einen Würfel, dessen Kanten mit Einheitslänge parallel zu einem kartesischen Koordinatensystem liegen, reversibel in x-Richtung um dx zu strecken. Wird der Würfel erst geteilt, ist W_1 die Arbeit, die nötig ist, um die beiden Hälften des Würfels um dx zu strecken. Damit wird die xx -Komponente des Oberflächenspannungstensors definiert als

$$\tau_{xx} = \frac{W_1 - W_0}{2\varepsilon_{xx}} \quad (2.6)$$

wobei hier für die Dehnung ε_{xx} in x-Richtung hier $\varepsilon_{xx} = dx$ gilt.

Die anderen drei Komponenten werden analog definiert. Dabei wird für die Nicht-Diagonal-Elemente $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ eine Scherung anstelle der Dehnung ausgeführt.

Es gibt zwei Wege, um vom nicht gedehnten Würfel zu den zwei gedehnten Hälften zu gelangen. Einmal wird der Würfel erst geteilt und dann gedehnt. Die zweite Möglichkeit ist, den Würfel erst zu teilen und dann zu dehnen. Setzt man die auf diesen Wegen geleisteten Arbeiten gleich, erhält man den allgemeinen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Surface Tension, die sogenannte Shuttleworth-Gleichung [Mul 63]

$$\tau_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \quad (2.7)$$

(In der Originalarbeit von Shuttleworth [Shu 50] wird die Oberflächenspannung als Surface Tension und diese als freie Oberflächenenergie (engl. surface Helmholtz free energy) bezeichnet.)

Auch die Oberflächendehnung ε_{ij} ist ein Tensor 2. Stufe, während die Surface Tension γ ein Skalar ist. δ_{ij} ist das Kronecker-Symbol ($\delta_{ij} = 1$ für $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$).

Während die Surface Tension die Arbeit ist, die notwendig ist, um eine Einheitsfläche der Oberfläche zu erzeugen, ist die Oberflächenspannung multipliziert mit einer infinitesimalen Dehnung die Arbeit, die geleistet wird um eine Einheitsfläche der Oberfläche zu deformieren. Nur wenn die Surface Tension von Deformationen nicht beeinflusst wird, also $\partial \gamma / \partial \varepsilon_{ij} = 0$, ist sie der Oberflächenspannung gleich. $\tau_{ij} = \gamma \delta_{ij}$ gilt z.B. für Flüssigkeiten, bei denen die Mobilität der Atome hoch ist und keine langreichweitigen Korrelationen der atomaren Positionen bestehen. Daher treten keine Scherspannungen auf. Bei einer Ausdehnung der flüssigen Oberfläche wandern Atome aus dem Inneren der Flüssigkeit zur Oberfläche, so daß die Atomdichte und die Umgebung der Atome nach der Ausdehnung die

gleichen sind wie davor. Da γ immer positiv ist, stehen flüssige Oberflächen stets unter Zugspannung, d.h. kleine Flüssigkeitstropfen ziehen sich zusammen und haben eine erhöhte atomare Dichte.

Die Atome in einem Kristall sind nicht so beweglich. Durch eine Deformation entstandene Änderungen in der atomaren Konfiguration können beibehalten werden und damit gilt $\partial\gamma/\partial\epsilon_{ij} \neq 0$. Oberflächenspannung und Surface Tension müssen unterschieden werden. Die Oberflächenspannung muß nicht positiv sein, sondern kann auch negative Werte annehmen oder verschwinden.

Allgemein gilt, daß die Oberflächenspannung und die Surface Tension dann nicht gleich sind, wenn der Zustand der Oberfläche durch die Deformation entscheidend verändert wird. Dies ist vor allem vom Verhältnis der Dauer des Deformationsprozesses zur temperaturabhängigen Relaxationszeit abhängig, welche die Oberfläche benötigt, um durch Atomwanderung ihren Ausgangszustand wieder zu erreichen. Für einen perfekten Einkristall, der nur Punktdefekte hat, sollte die Relaxationszeit nach Hering [Her 52] unendlich groß sein, denn die langreichweitige atomare Ordnung verhindert die Entspannung der Dehnung durch Atomwanderung. Doch in einem realen Kristall ermöglichen Korngrenzen, welche die langreichweitige Ordnung unterbrechen, eine Wanderung der Atome. Die Relaxationszeit ist damit endlich.

Die übliche Vorzeichenregelung für Oberflächenspannungen ordnet einer Zugspannung (engl. tensile stress) einen positiven Wert von τ_{ij} zu, während ein negativer Wert von τ_{ij} eine Druckspannung (engl. compressive stress) beschreibt [Nee 87]. Anschaulich bedeutet diese Konvention, daß die Zugspannung eine Kontraktion der Oberfläche energetisch begünstigt. Bei Druckspannung dagegen verringert sich die Oberflächenenergie durch eine Ausdehnung der Oberfläche.

3.1.3 Elektrokapillarität

In dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen System gilt für die Änderung der freien spezifischen Oberflächenenergie [Mul 63]

$$df_s = -s_s dT + \sum_{i=1}^n \mu_i d\Gamma_i \quad (2.8)$$

Dabei ist die spezifische Oberflächenentropie s_s analog zu f_s definiert als $s_s = dS/dA$ mit S als der Entropie des Systems.

Kombiniert mit dem durch Variation in T , μ_i und Γ_i gebildeten Differential von Gleichung (2.5) ergibt sich

$$d\gamma = -s_s dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (2.9)$$

Für konstante Temperaturen wird daraus die Gibbsche Adsorptionsisotherme [Gib 28, Ada 30, Her 52]

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} = -\Gamma_i \quad (2.10)$$

Wendet man diese auf eine praktisch nichtpolarisierbare Referenzelektrode und eine praktisch vollständig polarisierbare Arbeitselektrode (Abschnitt 2.2.1) an, erhält man die Elektrokapillartätsgleichung des Systems [Gra 47, Bar 80, Kor 72]. Bei konstanten chemischen Potentialen vereinfacht sich die Elektrokapillartätsgleichung zur Lippmann-Gleichung [Lip 75, Lip 83].

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right)_{\mu_i} = -\sigma \quad (2.11)$$

Dabei ist σ die Dichte der elektrischen Ladung auf der Oberfläche der Arbeitselektrode und ϕ ihr elektrisches Potential relativ zur Referenzelektrode.

In dieser Gleichung wird die durch eine Variation des Potentials verursachte Änderung der in der Oberflächenladung enthaltenen elektrischen Energie gleichgesetzt mit der Veränderung der in der Oberflächenspannung enthaltenen mechanischen Energie [Ham 85].

Aus dieser Beziehung zwischen der Steigung der sogenannten Elektrokapillarkurve und der Oberflächenladungsdichte folgt, daß im Maximum der Kurve die Aufladung der Elektrode gleich Null ist. Man nennt diesen für die Elektrochemie sehr wichtigen Punkt das

Nullladungspotential (Abschnitt 2.2.1). Bei kleineren Potentialen hat die Elektrode eine negative Überschußladung. Bei größeren Potentialen ist die Oberflächenladung positiv.

Durch Integration der Lippmann-Gleichung erhält man die Gleichung einer Parabel

$$\gamma_0 - \gamma = -\frac{C}{2}(\phi - \phi_0)^2 \quad (2.12)$$

wenn $\gamma(\phi_0) = \gamma_0$

C ist die Doppelschichtkapazität (Abschnitt 2.2.1).

Da in vielen Systemen die Doppelschichtkapazität C nicht konstant ist, ist oft die Differentiation der Lippmann-Gleichung sinnvoll. Sie ergibt

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \phi^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} = C_d \quad (2.13)$$

C_d ist die differentielle Doppelschichtkapazität.

Die beiden Gleichungen für die Doppelschichtkapazität und die differentielle Doppelschichtkapazität wurden in Messungen an Quecksilber-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten bestätigt [Gra 47, Bar 80]. Dafür wurde in Messungen an Quecksilber-Tropfelektroden aus der Änderung der Tropfzeit des Quecksilbers die Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie ermittelt. Tritt keine spezifische Adsorption auf hat die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers die Form einer Parabel. Die spezifische Adsorption von Anionen führt zu einer Abflachung des positiven Astes der Parabel. Die Kompensation der durch die adsorbierten Ionen verursachten Überschußladung erfordert eine zusätzliche Aufladung der Elektrode, die sich auf die Oberflächenspannung auswirkt. Da Kationen stärker solvatisiert sind als Anionen, adsorbieren sie in der Regel nicht spezifisch. Im negativen Potentialbereich hat die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers fast immer eine exakt parabolische Form. Die symmetrische Form der Elektrokapillarkurve bedeutet, daß die spezifische freie Oberflächenenergie der Quecksilberelektrode unabhängig davon ist, ob sie positiv oder negativ aufgeladen wird: Sowohl bei einer positiven wie auch bei einer negativen Aufladung dehnt sich die Oberfläche aus.

3.2 Oberflächenspannung im mikroskopischen Modell

Wie schon in Abschnitt 3.1.2 angedeutet, steht die Oberflächenspannung eines Materials in engem Zusammenhang mit seiner atomaren Struktur. Um die Ursache der Oberflächenspannung zu untersuchen, ist es also notwendig, ein mikroskopisches Modell zu betrachten.

In diesem Modell wird die Oberflächenspannung von Metallen über mikroskopische Kräfte definiert [Iba 94]. Dafür wird das Hellmann-Feynman-Theorem ausgenutzt, nach dem alle auf die Atomkerne wirkenden Kräfte durch die Coulomb-Kräfte der elektronischen Ladungsdichte und der Kernladungen hervorgerufen werden.

In einem Gedankenexperiment wird eine Oberfläche eines metallischen Festkörpers betrachtet, die senkrecht von einer Ebene durchschnitten wird. Auf einer Seite dieser Ebene werden alle Atome und elektronischen Ladungen entfernt. Die auf der anderen Seite der Ebene verbleibenden Atome würden nun ihre Position verändern, da die von ihrer Seite der Ebene auf sie wirkenden Kräfte nicht mehr durch die Coulomb-Kräfte der jetzt entfernten Atome ausgeglichen werden. Damit die Atome ihre Positionen beibehalten, muß für jedes Atom eine Kraft $\mathbf{f}^{(i)}$ eingesetzt werden, die es auf seiner Position hält. Wird das gleiche Gedankenexperiment nicht an der Oberfläche, sondern im Inneren eines Festkörpers ausgeführt, werden die Kräfte $\mathbf{f}_b^{(i)}$ eingeführt, um die Coulomb-Kräfte der fehlenden Atome zu ersetzen. Die Oberflächenspannung ist nun definiert als die Differenz pro Länge L der die Systeme schneidenden Ebene zwischen der Summe aller im System mit einer Oberfläche eingesetzten Kräfte und der Summe aller Kräfte, die im System ohne Oberfläche eingeführt wurden.

$$\tau = \frac{1}{L} \sum_i (\mathbf{f}^{(i)} - \mathbf{f}_b^{(i)}) \quad (2.14)$$

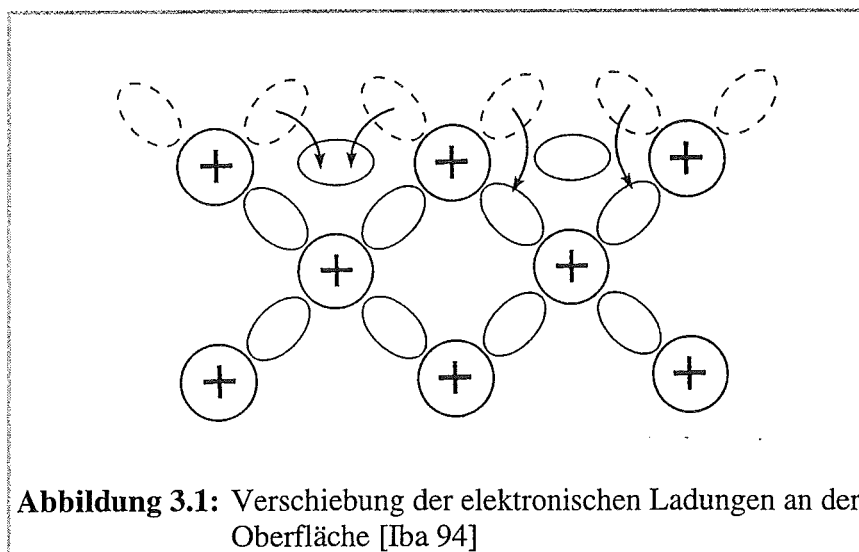
Die Komponenten des Vektors τ werden in die Komponenten eines Tensors 2. Stufe τ_{ij} verwandelt, indem die Orientierung der die Systeme schneidenden Ebene berücksichtigt wird. Um mit der Spannungsdefinition in der Elastizitätstheorie übereinzustimmen, wird

eine senkrecht auf die Ebene wirkende Kraft als positiv bezeichnet, wenn sie auf die Seite zeigt, auf der die Atome entfernt wurden.

Um zu verstehen, was diese Definition für die Oberflächenspannung eines Festkörpers bedeutet, wird eine Oberfläche betrachtet, die dadurch erzeugt wurde, daß nach einem Schnitt durch den Festkörper alle Atome und elektronischen Ladungen auf der einen Seite des Schnittes entfernt wurden. Da die Coulombkräfte der Atomrümpfe auf der einen Seite jetzt fehlen, fließen elektronische Ladungen von der Oberfläche in den Raum zwischen den Oberflächenatomen und der nächsttieferen Atomlage (Abb. 3.1). Die Oberflächenatome reagieren auf die von der elektronischen Ladung ausgehenden Kraft: Der Abstand zwischen der Oberflächenlage und der zweiten Atomlage kontrahiert, wie es auch für viele Metalloberflächen experimentell gefunden wurde.

Außerdem wird durch die veränderte Verteilung der elektronischen Ladung die Ladungsdichte zwischen den Oberflächenatomen größer. Aus der Definition der Oberflächenspannung (Gleichung 2.14) folgt damit, daß die Oberfläche unter Zugspannung steht. Die Oberflächenspannung ist also positiv. Für die Shuttleworth-Gleichung (Gleichung 2.7) bedeutet dies, daß ihr zweiter Term entweder positiv oder negativ, aber dann absolut kleiner als die Surface Tension sein muß. Bis jetzt zeigten alle theoretischen Berechnungen, daß auch der zweite Term immer positiv ist [Nee 87, God 87, Fio 93]. Payne et al. [Pay 89] erhielten mit der Pseudopotential-Methode für die Au(111)-Fläche die Werte $\gamma = 1,25 \text{ N/m}$, $\tau = 2,77 \text{ N/m}$ und $d\gamma/de = 1,54 \text{ N/m}$. Bortolani et al. [Bor 90] ermittelten mit dem sogenannten Glue-Modell ebenfalls für die Au(111)-Fläche $\gamma = 1,55 \text{ N/m}$ und $\tau = 3,79 \text{ N/m}$.

Diese Überlegungen gelten nur, wenn die Oberfläche nicht rekonstruiert. Der Zusammenhang zwischen Rekonstruktion und Oberflächenspannung wird in Abschnitt 6.2.1 diskutiert.



4. Versuchsaufbau und experimentelle Verfahren

4.1 Rastertunnelmikroskop

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rastertunnelmikroskop vom Typ Besocke (Abschnitt 2.1.2) für Messungen in einer elektrochemischen Zelle konzipiert, konstruiert und aufgebaut. Die Anordnung der elektrochemischen Zelle, des z-Piezos, des Laufringes und der Raster-Piezos sind den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu entnehmen. Es entstand ein Mikroskop mit drei in die Grundplatte eingelassenen Raster-Piezos, auf die der Laufring mit dem z-Piezo in seiner Mitte abgesetzt wird. Die Tunnelspitze zeigt also nach unten und kann so in die elektrochemische Zelle eintauchen, die zwischen den drei Raster-Piezos auf der Grundplatte festgeschraubt wird. Die Zelle in der Form eines Dreiecks mit abgerundeten Ecken, in denen die Schrauben sitzen, ist nach unten mit einem O-Ring, den sie auf die Probe drückt, abgedichtet. Die Zelle dient somit auch als Probenhalter. Die Probe bildet den Boden der Zelle.

Der Absetzmanipulator für den z-Piezo besteht aus einer an einem Kreutztisch befestigten Aluminiumröhre. Die Funktion des Absetzmanipulators demonstriert Abbildung 4.3. Im unteren Ende der Röhre sitzt ein trichterförmiger Anker, an dem der Laufring mit dem z-Piezo hängt. Der Boden der Röhre und der Anker passen so zueinander, daß der Laufring von den Raster-Piezos abgehoben werden kann, indem die Röhre mit Hilfe des Kreutztisches nach oben gezogen wird (Abb. 4.1). Dabei wird der z-Piezo automatisch unter der Röhre zentriert. Bewegt man die Röhre wieder nach unten, wird der Laufring auf die Raster-Piezos abgesetzt. Weder der Laufring noch der an ihm befestigte Anker haben dann noch mechanischen Kontakt zur Röhre. Der Kreutztisch ermöglicht durch die zweite Mikrometerschraube auch eine horizontale Bewegung des z-Piezos, d.h. der Laufring kann in verschiedenen Ausgangspositionen auf den Raster-Piezos abgesetzt werden.

Der Kreutztisch ist so an einem auf die Grundplatte geschraubten Ständer aufgehängt, daß er um 180° nach oben geklappt werden kann. Abbildung 4.4 zeigt die Meßposition und die durch den Umklappmechanismus ermöglichte Wartungsposition des RTM's. Mit dem Kreutztisch wird auch die Aluminiumröhre samt Laufring und z-Piezo gedreht, so daß die Tunnelspitze nach oben zeigt. Zu diesem Zweck wird der Anker, dessen Rand sonst nur

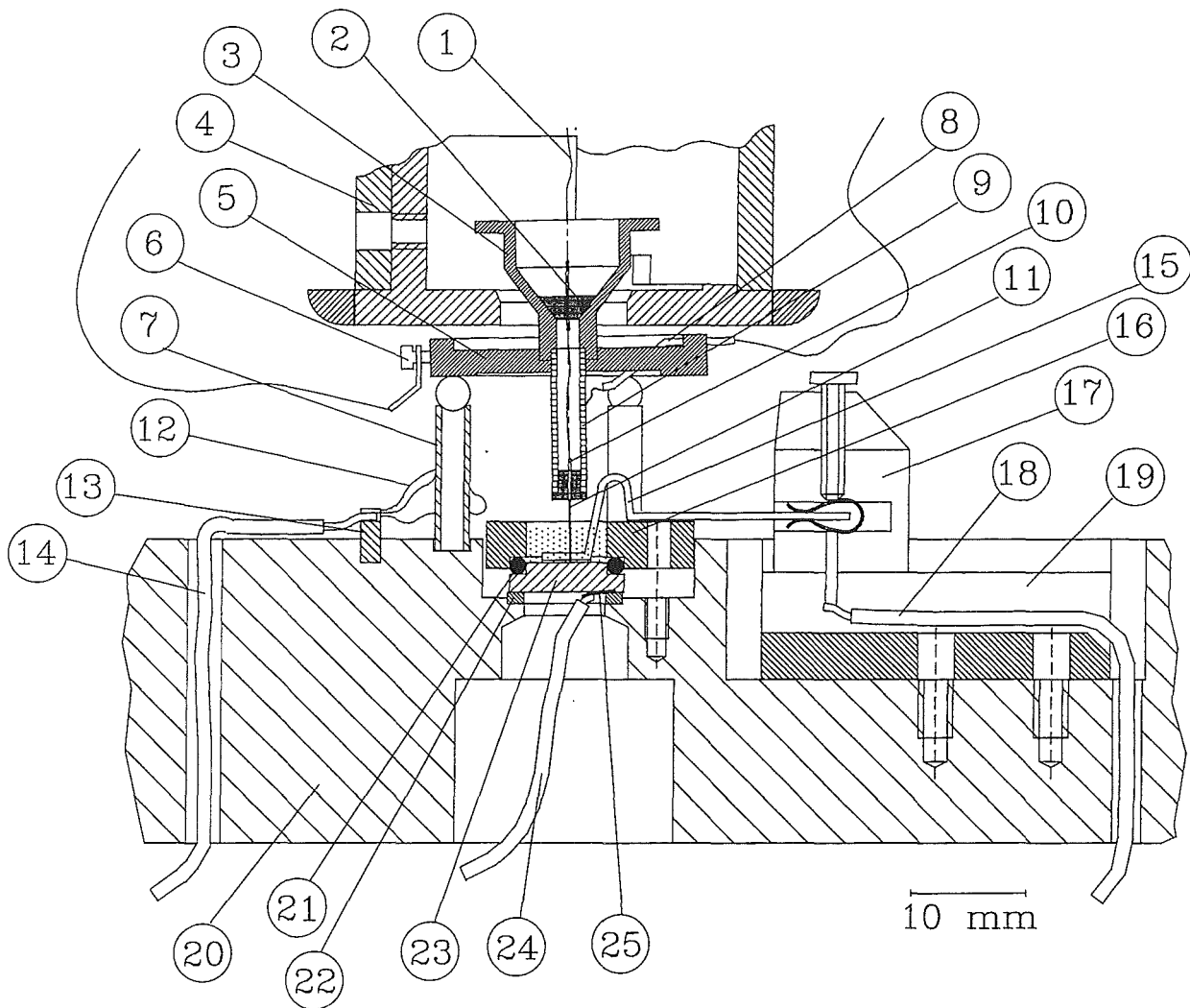


Abbildung 4.1 Rastertunnelmikroskop: Piezos und elektrochemische Zelle (Schnitt)

- | | |
|--------------------------|---|
| 1 Tunneldraht | 14 Kontaktierung, Scan-Piezo |
| 2 Zugentlastung | 15 Referenz- bzw. Gegenelektrode |
| 3 Anker | 16 elektrochemische Zelle |
| 4 Aluminiumröhre | 17 Schraubklemme |
| 5 Laufring | 18 Kontaktierung, Referenz- bzw. Gegenelektrode |
| 6 Erdung, z-Piezo | 19 Kunststoffschiene |
| 7 Scan-Piezo | 20 Grundplatte |
| 8 Kontaktierung, z-Piezo | 21 O-Ring |
| 9 z-Piezo | 22 Kunststoffring |
| 10 Kanüle | 23 Probe |
| 11 Tunnelspitze | 24 Erdung, Probe |
| 12 60 μ m Drähte | 25 Stahlblech |
| 13 Lötstützpunkt | |

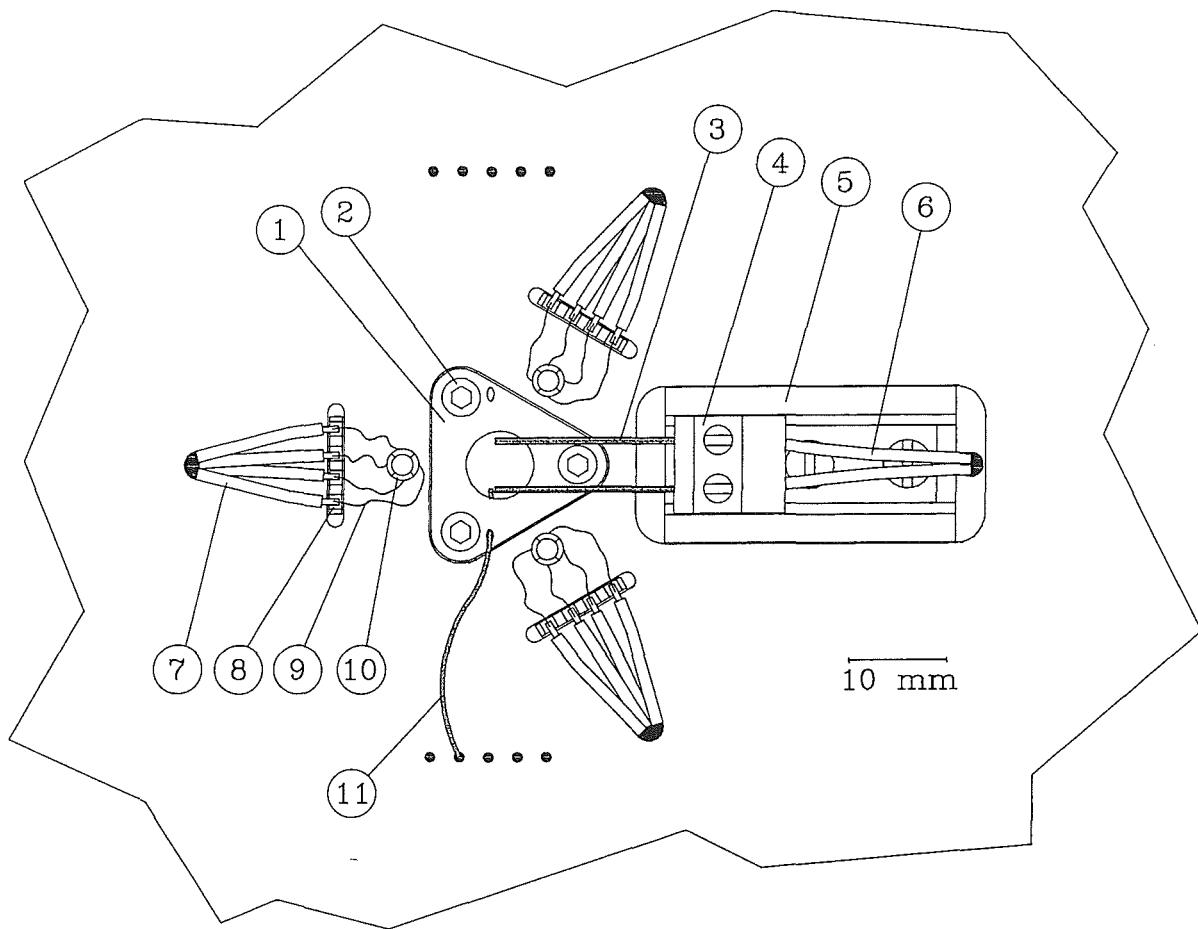


Abbildung 4.2 Rastertunnelmikroskop: Scan-Piezos und elektrochemische Zelle (Ausschnitt der Grundplatte, Aufsicht)

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1 elektrochemische Zelle | 7 Kontaktierung, Scan-Piezo |
| 2 Innensechskantschraube | 8 Lötstützpunkt |
| 3 Referenz- bzw. Gegenelektrode | 9 60 µm Drähte |
| 4 Schraubklemme | 10 Scan-Piezo |
| 5 Kunststoffschiene | 11 Teflonschlauch |
| 6 Kontaktierung, Referenz- bzw. Gegenelektrode | |

lose auf dem Boden der Röhre liegt, durch eine Sperre gegen diesen Boden gedrückt. Die Positionen der geöffneten und der geschlossenen Sperre sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Durch die Sperre ist der Laufring und damit auch der z-Piezo während des Umklappvorganges sicher fixiert. Die Sperre besteht aus einem Aluminiumstab, an dessen Ende ein Kunststoffstopper auf den Rand des Ankers gedrückt wird. An seinem oberen Ende wird der Stab mit einer Kunststoffschraube im Deckel der Aluminiumröhre in der gewünschten Stellung fixiert. Das Umklappen des Absetzmanipulators vereinfacht alle Arbeiten an z-Piezo, Raster-Piezoes, Probe und Zelle.

Die übliche Raster- und Regelelektronik wird durch einen einfachen Potentiostaten mit externer Energieversorgung ergänzt. Potentialrampen für die Zyklovoltametrie werden mit Hilfe eines unter Labview geschriebenen Windows-Programmes durchfahren. Mit diesem Programm werden die Zyklovoltamogramme auch aufgenommen.

Weitere für dieses Mikroskop wichtige Details werden im folgenden erläutert.

3.1.1 Konzeption

An das Mikroskop wurden folgende drei Anforderungen gestellt:

1. Stabilität

Das Gerät soll unempfindlich gegen alle störenden äußeren Einflüsse sein.

2. Flexibilität

Alle für elektrochemische Untersuchungen erforderlichen Maßnahmen sollen bei Messungen mit diesem Gerät durchgeführt werden können.

3. Bedienungskomfort

Das Gerät soll möglichst einfach zu handhaben sein, um Bedienungsfehler zu vermeiden.

3.1.2 Konstruktion

Diese Vorgaben wurden im Einzelnen wie folgt realisiert.

1. Stabilität

- gegen thermische Drift:

Die typische trigonale Symmetrie der Besocke-Mikroskope wurde für alle an der Messung beteiligten Komponenten (Piezos, Laufring, Zelle, Probenhalterung) weitestgehend beibehalten.

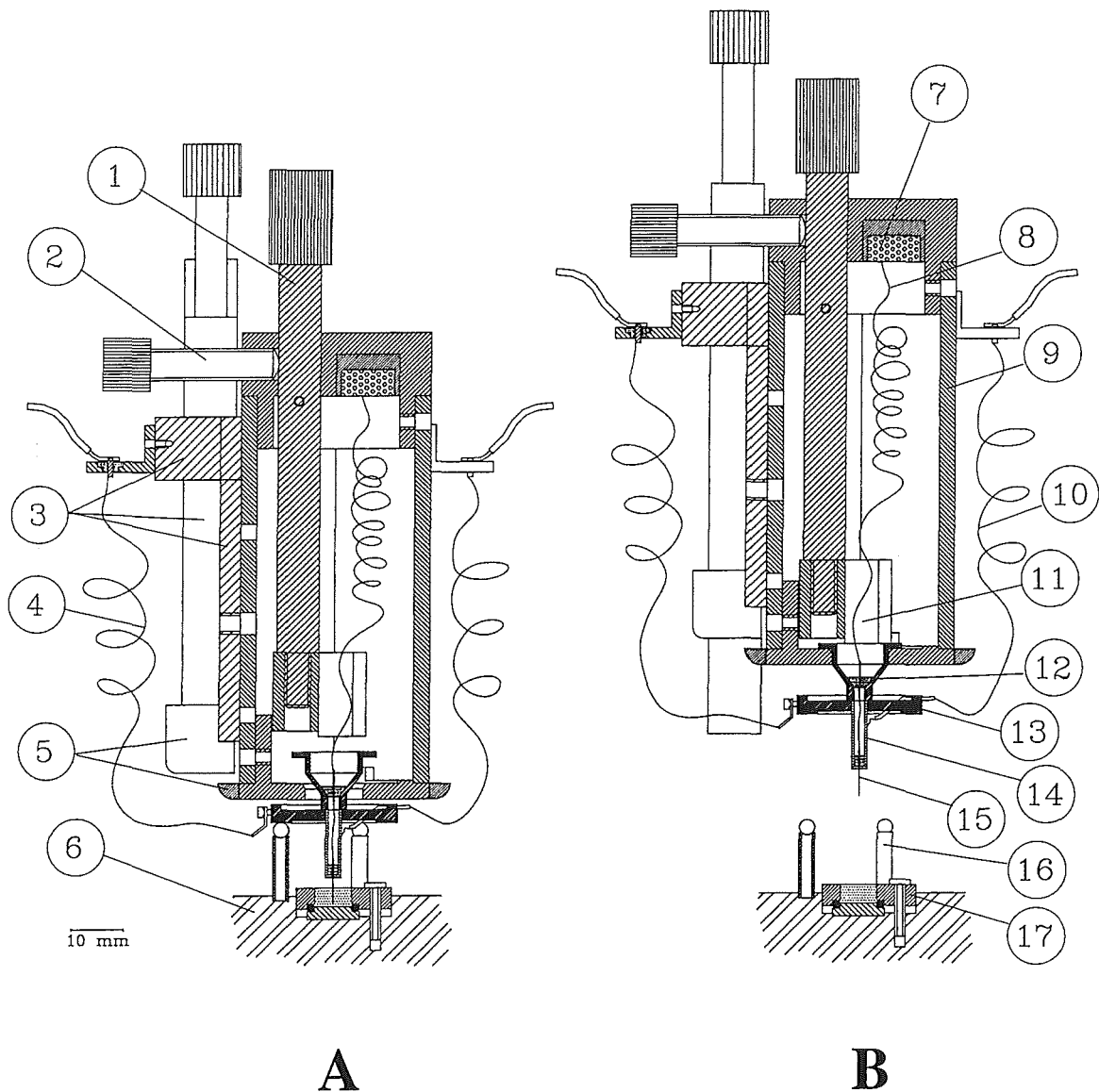


Abbildung 4.3 Rastertunnelmikroskop: Absetzmanipulator (Schnitt)
 A: Meßposition (Lauftring auf Scan-Piezos abgesetzt, Sperre offen)
 B: Ruheposition (Laufring hochgezogen, Sperre geschlossen)

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1 Sperre | 10 Kontaktierung, z-Piezo |
| 2 Arretierungsschraube | 11 Kunststoffstopper |
| 3 Kreuztisch | 12 Anker |
| 4 Erdung, z-Piezo | 13 Lauftring |
| 5 Kunststoffschoner | 14 z-Piezo |
| 6 Grundplatte | 15 Tunnelspitze |
| 7 Operationsverstärker | 16 Scan-Piezo |
| 8 Tunneldraht | 17 elektrochemische Zelle |
| 9 Aluminiumröhre | |

- gegen elektromagnetische Störungen:

Der den Tunnelstrom führende Draht (Tunneldraht) ist in seinem gesamten Verlauf elektromagnetisch abgeschirmt. Er verläuft innerhalb des z-Piezos und dann innerhalb der geerdeten Aluminiumröhre. An deren Ende wird der Tunnelstrom bereits durch einen Operationsverstärker verstärkt und erst dann in einem BNC-Kabel zum eigentlichen Vorverstärker weitergeleitet. Die Drähte für Erdung und Regelspannung des z-Piezos verlaufen außerhalb der Röhre, damit keine Wechselwirkungen mit dem Tunnelstrom auftreten können (Abb. 4.3).

Die Tunnelspitze ist durch einen geerdeten "Kragen" am unteren Ende des z-Piezos gegen die Regelspannung abgeschirmt, die an dem äußeren Belag des Piezos anliegt. Dafür wird ein schmaler Rand vom äußeren Belag des Piezos getrennt und durch Aufdampfen von Gold mit dem geerdeten, inneren Belag verbunden.

- gegen mechanische Störungen:

Der Aufbau der an der Messung beteiligten Komponenten wurde - entsprechend dem Prinzip Besockes - möglichst einfach (wenig Teile) und kompakt ($\varnothing$ des Laufrings: 24 mm, $\varnothing$ des Kreises, auf dem die Raster-Piezos stehen: 20 mm) gehalten. Während der Messung besteht keine Verbindung der Meßkomponenten zum aufwendigen Manipulator außer durch die sehr schwere gemeinsame Grundplatte und die drei Drähte, die zum z-Piezo und zur Tunnelspitze führen. Diese polyimid-beschichteten Kupferdrähte sind besonders dünn ($\varnothing$ 60 μ m) und lang (ca. 17 cm) und außerdem zu Wendeln gedreht, um Rückstellkräfte zu vermeiden.

Zur Minimierung der mechanischen Störungen ist es wichtig, daß der Laufring, in dessen Mitte der z-Piezo befestigt ist, während der Messung nur auf den Raster-Piezos aufliegt und ansonsten möglichst berührungsfrei ist. Dies ist hier gegeben, da der abgesetzte Laufring nur noch über die schon erwähnten drei Drähte mechanischen Kontakt zur Manipulator-Röhre hat.

Da die drei Raster-Piezos in der Grundplatte sitzen, müssen die insgesamt zwölf Drähte zu ihrer Kontaktierung nicht auch noch von oben an die Piezos geführt werden. Statt dessen werden je Piezo vier Kabel (Teil eines Flachbandkabels) von unten durch die Grundplatte geführt. Jedes einzelne Kabel geht auf einem Lötstützpunkt in einen polyimid-beschichteten, 60 μ m dicken Draht über, der auf jeweils einen äußeren Belag des Piezos gelötet wird. (Als Lötstützpunkt dient ein in die Grundplatte eingelassenes Stück einer durchkontaktierten Leiterplatte, das entlang der Mittellinie seiner vier Löcher aufgesägt wurde.) Durch die dünnen, durchhängenden Drähte wird die Bewegung der Piezos nicht behindert (Abb. 4.1 und Abb. 4.2).

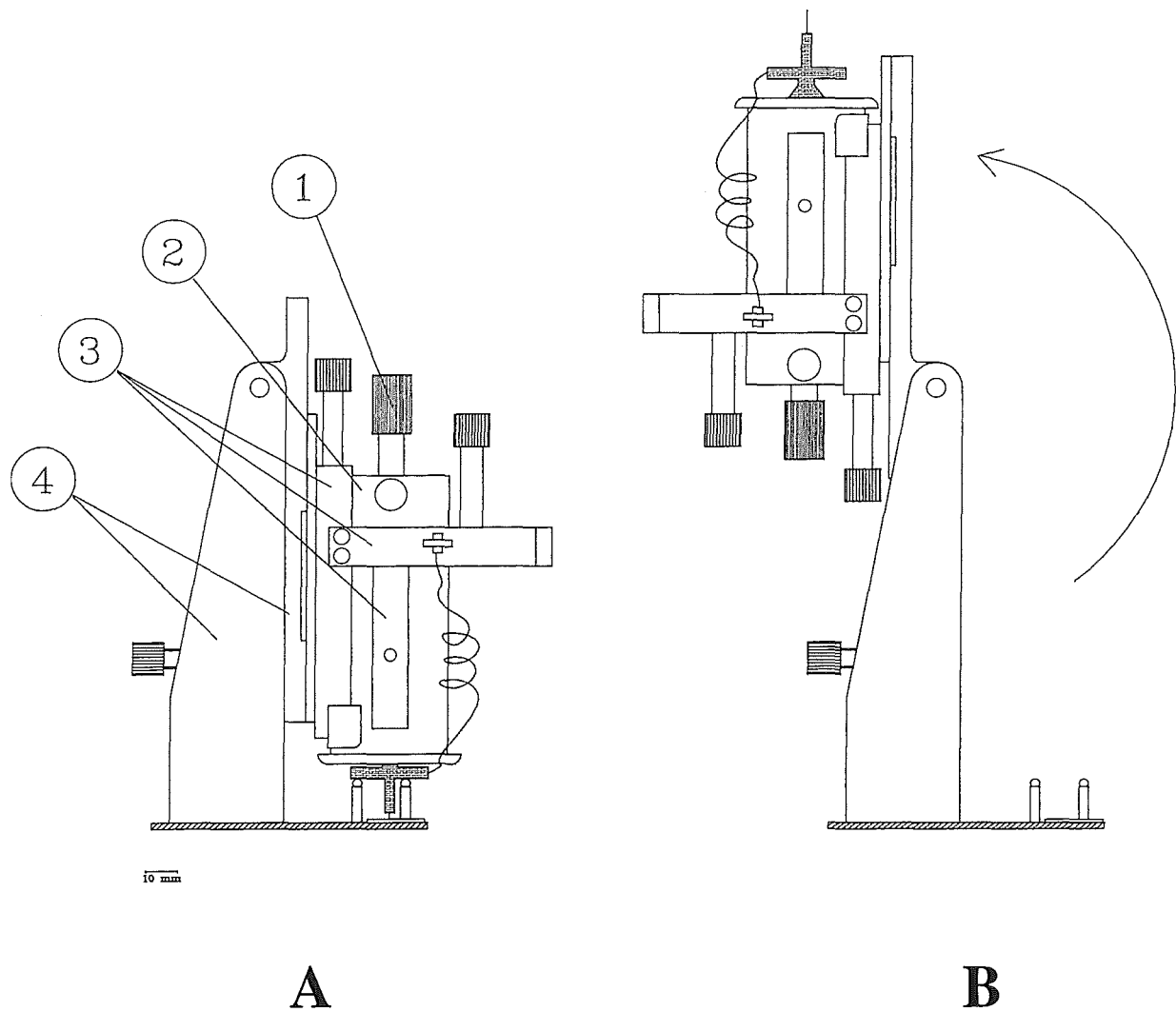


Abbildung 4.4 Rastertunnelmikroskop: Umklappmechanismus (Seitenansicht)
A: Meßposition, B: Wartungsposition

- | | |
|------------------|----------------------|
| 1 Sperre | 3 Kreuztisch |
| 2 Aluminiumröhre | 4 Umklappmechanismus |

Die Tunnelspitze wird zusätzlich durch eine in die Piezo-Halterung eingeklebte keramische Zugentlastung, die den Tunneldraht kurz hinter dem z-Piezo fixiert, gegen mechanische Störungen über den Tunneldraht geschützt (Abb. 4.1).

Außerdem muß das Mikroskop so aufgestellt werden, daß Gebäudeschwingungen wie z.B. Trittschall sich nicht störend auf die Messung auswirken. Um das zu erreichen, steht die ca. 10 kg schwere Edelstahl-Grundplatte des Gerätes mit drei Füßen aus Gummi (Schwingmetall® [1]) auf einer ca. 20 kg schweren Messingplatte. Diese Platte liegt oben auf in einem mit ca. 160 kg Sand gefüllten Kasten aus 2 cm dicken MDF-Platten (Mittel-Dichte-Faserplatten). Die Messingplatte liegt nur durch eine PVC-Folie getrennt direkt auf dem Sand auf. Der Kasten steht auf einem 8 cm dicken Styroporblock (Abb. 4.5). Die Verwendung von weichen Materialien (Gummi, Sand und Styropor) und Komponenten mit großer Masse (mit Sand gefüllter Kasten, Messingplatte und Grundplatte) verleiht dem System eine sehr niedrige mechanische Resonanzfrequenz, so daß Gebäudeschwingungen, die typischerweise höhere Frequenzen haben, nur stark gedämpft eingekoppelt werden. Durch die Kombination einer niedrigen Resonanzfrequenz und einer hohen Güte des Oszillators (das oben beschriebene System: Laufring, Piezos und Probe) wird die Schwingungsübertragung effektiv unterdrückt.

Die Qualität der mechanischen Dämpfung zeigte sich darin, daß auch bei Messungen an nur 160 µm dicken Proben, die nur einseitig befestigt waren (Abschnitte 5.2 und 5.3), keine Störungen durch Trittschall beobachtet wurden.

- gegen akustische Störungen:

Der Kasten aus MDF-Platten kann mit einem Deckel aus dem gleichen Material geschlossen werden. Der Kasten und sein Deckel sind mit einem speziellen pyramidenförmig strukturierten Schaumstoff zur Schalldämmung ausgekleidet. Im Kasten geht diese Verkleidung bis zu seiner Sandfüllung. Der Deckel ist vollständig ausgekleidet. Bei geschlossenem Deckel ist das Mikroskop also von unten durch den Sand und von den Seiten und von oben durch den Schaumstoff vor akustischen Störungen geschützt (Abb. 4.5). Die dicken MDF-Platten, besonders stark verdichtete, schwere Sperrholzplatten, sind außerdem wegen ihrer großen Masse und ihrer im Gegensatz zu Massivholz ungeordneten Struktur ein weiterer Schallschutz.

2. Flexibilität

Für die Messungen in dieser Arbeit wurden nicht alle der im folgenden dargestellten Möglichkeiten genutzt. Die Elektrolytzuleitung und das Herausziehen der Tunnelspitze aus der elektrochemischen Zelle unter Inertgas waren nicht notwendig. Messungen auf Einkristal-

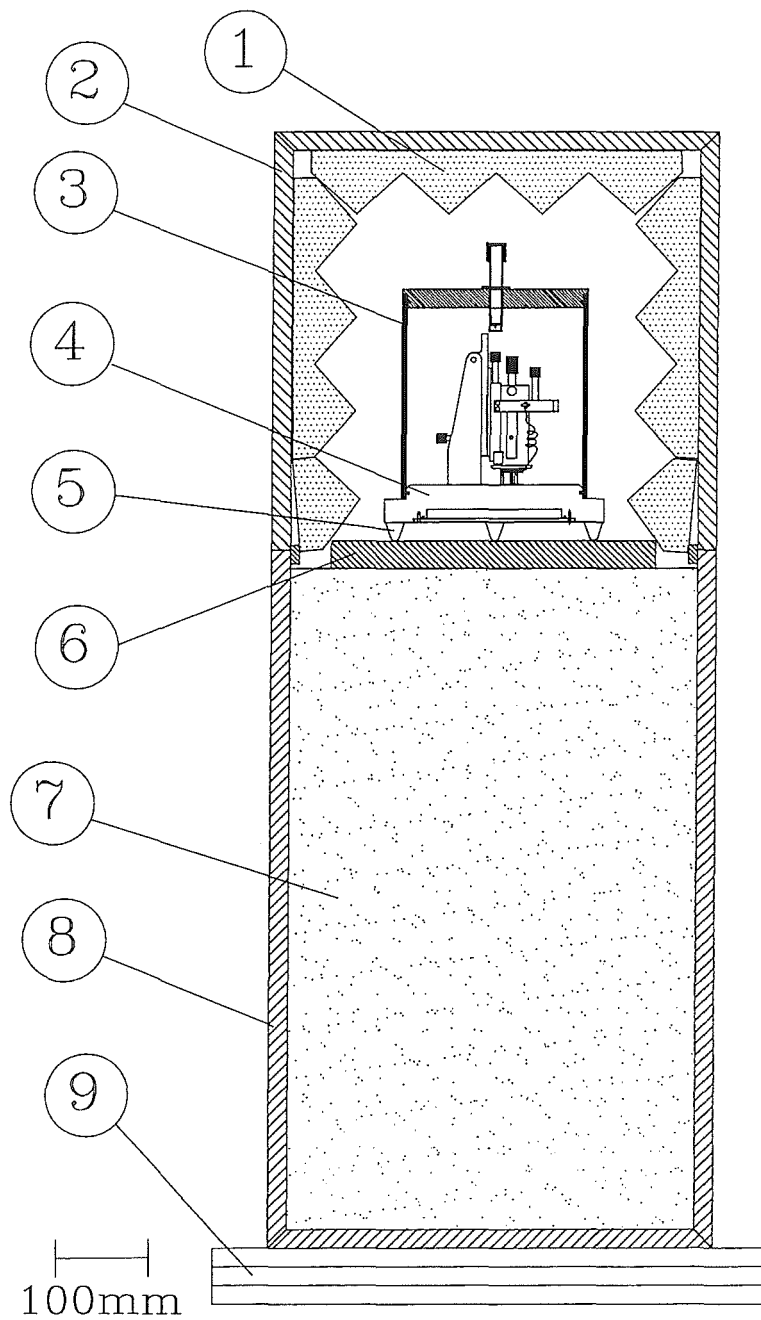


Abbildung 4.5 Rastertunnelmikroskop: mechanische und akustische Dämmung

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1 Schaumstoff | 6 Messingplatte |
| 2 MDF-Kasten, Oberteil | 7 Sand |
| 3 Rezipient | 8 MDF-Kasten, Unterteil |
| 4 Grundplatte | 9 Styroporplatten |
| 5 Gummifuß | |

len wurden nur in einer speziellen später beschriebenen Zelle (Abschnitt 4.3.2) durchgeführt.

Potentialkontrolle

Die Kontrolle des Probenpotentials wird durch eine klassische Drei-Elektroden-Anordnung (Abschnitt 2.2.2) gewährleistet. Die Probe als Arbeitselektrode liegt auf einem Kunststoffring und ist so gegen die geerdete Grundplatte isoliert. Sie wird im Potentiostaten virtuell geerdet, wodurch die Messung des Probenstroms möglich ist. Als Gegen- und Referenzelektroden dienen zwei Drähte. Sie werden in einer neben der Zelle befestigten Schraubklemme eingeklemmt, die sie mit den Kabeln zum Potentiostaten verbindet (Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Die Drähte werden so gebogen, daß sie in einem kleinen Bogen von oben in die Zelle tauchen. (Laufen die Drähte flach über den Zellenrand und tauchen dann in die Zelle ein, tritt durch Kapillarwirkung Elektrolyt aus.) Drähte aus beliebigem Material passend zur Elektrolyt-Proben-Kombination können als Elektroden eingesetzt werden.

Material der elektrochemischen Zelle

Da für elektrochemische Messungen die Sauberkeit eine zentrale Rolle spielt, bestehen sowohl die Zelle als auch ihr O-Ring aus Materialien, deren Chemikalienbeständigkeit und thermische Stabilität der von Teflon® gleichkommt. Beide Teile können z.B. in heißer konzentrierter Schwefelsäure oder in Caroscher Säure (Abschnitt 4.3.3) gereinigt werden. Die Zelle wurde aus einem Fluorkunststoff (PCTFE, Kel-F® [2]) gefertigt, der härter als Teflon® ist. Das Material des O-Rings ist ein Synthesekautschuk, ein Perfluorelastomer (Kalrez® [3]).

Messen auf Einkristallen

Bei Messungen auf Einkristallen ist der Kristall mit besonderer Sorgfalt zu fixieren, damit die einkristalline Struktur der Oberfläche, die untersucht werden soll, nicht durch die Fixierung zerstört wird. Daher sollte die Probe eine Hutform haben, so daß der O-Ring, der die Zelle nach unten verschließt, auf der "Hutkrempe" aufliegt (Abb. 4.1) und keinen Druck auf die Meßoberfläche ausübt. Die Zelle ist für eine Probe mit einer Gesamtdicke von ca. 2,5 mm und mit einem Rand von ca. 1,5 mm ausgelegt. Zur weiteren Schonung der Probe kann der Kunststoffring, auf dem die Probe aufliegt, durch einen zweiten Kalrez®-O-Ring ersetzt werden.

Messen unter Inertgas

Die elektrochemischen Prozesse an der Probenoberfläche können durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Probe stark beeinflußt werden. Um diese Adsorption möglichst ge-

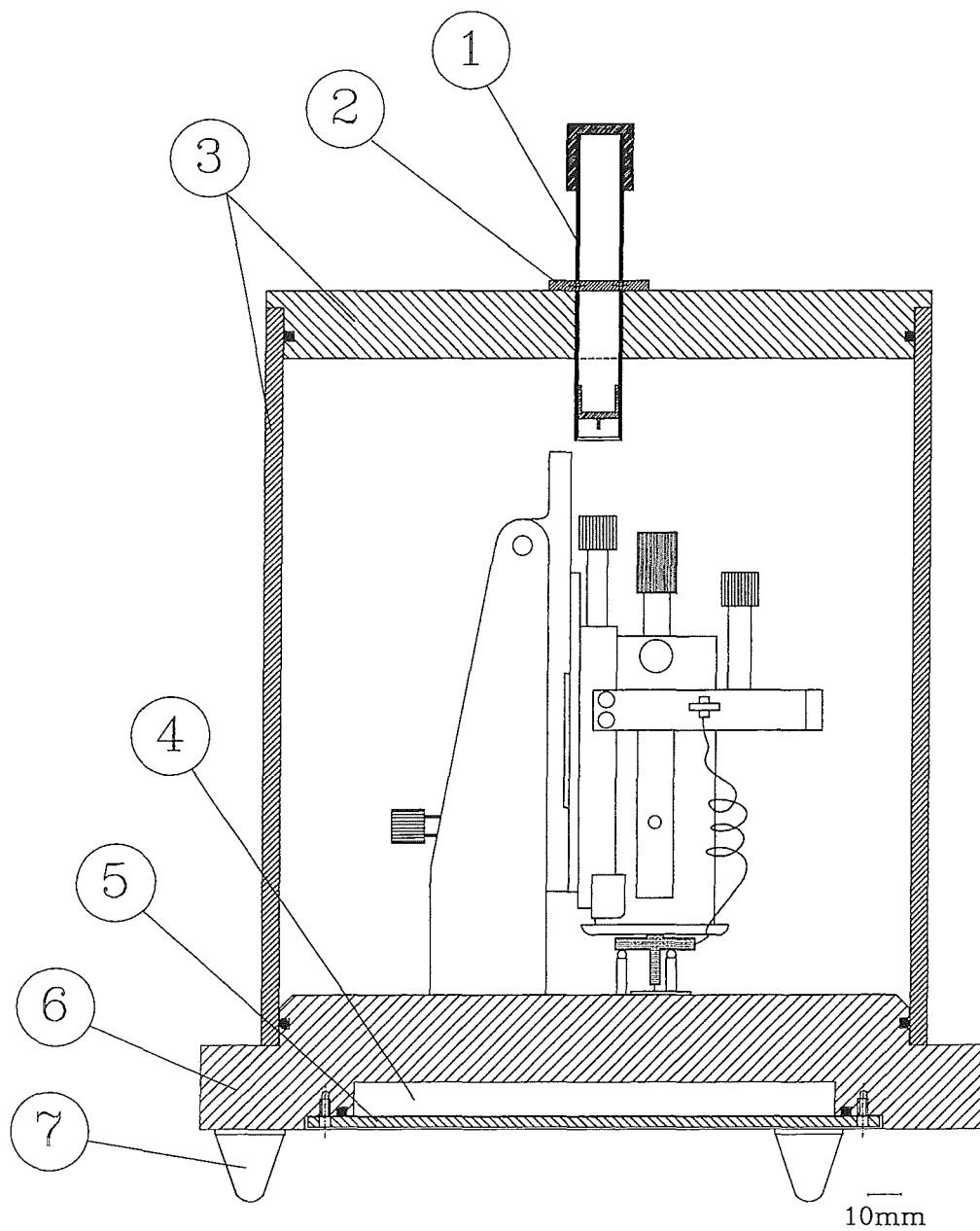


Abbildung 4.6 Rastertunnelmikroskop im Rezipienten

- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1 Aluminiumstopfen | 5 Verschußplatte |
| 2 Arretierungsstift | 6 Grundplatte |
| 3 Plexiglasrezipient | 7 Gummifuß |
| 4 Hohlraum für Kabel etc. | |

ring zu halten und damit eine Beeinträchtigung der Ergebnisse zu vermeiden, werden Messungen in der Elektrochemie oft unter Inertgas durchgeführt.

Das Mikroskop steht daher in einem Rezipienten, der mit Inertgas geflutet werden kann. Der Rezipient aus Plexiglas ist auf der Grundplatte aufgesetzt und mit einer Gummidichtung abgedichtet. Der Hohlraum unter der Grundplatte, in dem die Kabel verlaufen bevor sie durch Bohrungen nach oben zum Mikroskop geführt werden, wird von unten durch eine verschraubte Stahlplatte mit einer Gummidichtung verschlossen (Abb. 4.6). Der seitliche Kanal, der als Durchführung für die Kabel in den Hohlraum dient, wird mit einem leicht verformbaren, plastischen Abdichtungsband (Prestik® [4]) abgedichtet.

Das als Inertgas verwendete Argon fließt durch eine seitliche Zuleitung in den Hohlraum unter der Grundplatte und strömt dann durch mehrere Bohrungen in der Grundplatte nach oben in den Rezipienten ein. Im Deckel des Rezipienten befindet sich eine durch einen beweglichen Aluminiumstopfen nur unvollständig abgedichtete Bohrung, durch die das Argon abgeleitet wird. Im Rezipienten kann so ein kleiner Überdruck erzeugt werden. Der nur lose in der Öffnung hängende Aluminiumstopfen dient dabei als Sicherheitsventil.)

Herausziehen der Tunnelspitze aus der Zelle unter Inertgas

Der bewegliche Aluminiumstopfen im Deckel des Rezipienten hat an seinem unteren Ende eine Klinge, ähnlich der eines Schraubendrehers. Senkt man den Stopfen tiefer in den Rezipienten, greift diese Klinge in eine Nut im Bedienungsknopf des Kreutztisches. Damit kann der Absetzmanipulator in vertikaler Richtung bewegt werden, ohne den Rezipienten zu öffnen (Abb. 4.6). Die Tunnelspitze kann also unter Inertgas aus der Zelle herausgezogen werden. Dies ist sinnvoll, wenn für die Probenpräparation oder -charakterisierung in der Zelle ein Elektrolyt verwendet wird oder ein Potentialzyklus durchfahren wird, der die Tunnelspitze oder ihre Beschichtung beschädigen könnte.

Elektrolytzuleitung

Der Elektrolyt in der Zelle kann bei geschlossenem Rezipienten mit Hilfe von zwei Teflonschläuchen (Innendurchmesser: 1 mm) zugeführt oder auch gewechselt werden. Die Schläuche verlaufen wie die Kabel durch den seitlichen Kabelkanal in den Hohlraum unter der Grundplatte und von dort durch Bohrungen zur Zelle. Durch zwei Bohrungen in den Zellwänden können sie bis zum Boden der Zelle geführt werden.

Ausbaumöglichkeit

Die Größe des Kabelkanals, der nur mit Prestik abgedichtet ist, und die Anzahl der Bohrungen in der Grundplatte ermöglichen es, problemlos weitere Kabel oder andere Zuleitungen zum Mikroskop zu verlegen. Insbesondere kann durch eine Bohrung unter dem Pro-

benplatz die Probe vom Hohlraum in der Grundplatte aus kontaktiert werden. Eine Erweiterung der Funktionen des Gerätes z.B. um eine Temperaturkontrolle ist somit möglich.

3. Bedienungskomfort

Absetzmanipulator

Der schon beschriebene Absetzmanipulator, der im wesentlichen aus einem Mikroskop-Kreuztisch und einer daran befestigten Aluminiumröhre besteht, ermöglicht ein einfaches und sicheres Absetzen des Laufrings auf die Raster-Piezos.

Umklappvorrichtung

Wird die Umklappvorrichtung betätigt, zeigt die Tunnelspitze weit entfernt von den Raster-Piezos nach oben. Die Spitze kann so bequem gewechselt werden. Außerdem wird der Zugriff auf die Zelle und die Raster-Piezos nicht mehr durch den Laufring und den z-Piezo behindert. Dadurch können alle Arbeiten in diesem Bereich, wie z.B. das Wechseln der Probe, der Elektroden und des Elektrolyten (wenn es mit einer Pipette und nicht mit den dafür vorgesehenen Schläuchen geschieht) bequem und daher ohne große Gefahr für die Piezos durchgeführt werden.

Wartung

Das Mikroskop ist so konzipiert, daß möglichst wenige Schäden durch Bedienungsfehler und Verschleiß entstehen sollten. Die verschleißanfälligsten Komponenten dieses RTM's sind die dünnen Drähte zur Kontaktierung der Piezos. Schäden in ihrer Isolierung können zu Kurzschlüssen oder zum Kabelbruch führen. Aus diesem Grund wurde hier eine Konstellation gewählt, bei der nur drei lange, dünne Drähte zur Kontaktierung des z-Piezos und der Tunnelspitze erforderlich sind. Während die drei Raster-Piezos mit zwölf sehr kurzen dünnen Drähten kontaktiert werden. Die drei langen Drähte sind so angebracht, daß sie einander nicht berühren können. Außerdem wurden an den Metallkanten in Berührungsnähe dieser Drähte (unteres Ende der Aluminiumröhre und des Kreuztisches) abgerundete Kunststoffschoner angebracht (Abb. 4.2).

Für Wartungsarbeiten oder auch für Umbauarbeiten sind alle im Gerät verlegten Leitungen leicht zugänglich. Die vordere Hälfte der Aluminiumröhre ist mit nur einer Schraube befestigt und kann so schnell geöffnet werden, um am Tunneldraht oder am Operationsverstärker zu arbeiten. Der Hohlraum unter der Grundplatte, in dem alle Leitungen verlaufen, kann aufgeschraubt werden, nachdem das RTM umgedreht und auf den Deckel des Rezipienten abgestellt worden ist.

4.2 Präparation der Tunnelspitzen

Für die Qualität der Abbildung mit dem RTM ist die Form der Tunnelspitze von entscheidender Bedeutung [Mic 91]. Daher wird seit Beginn der Tunnelmikroskopie der Optimierung der Spitzengeometrie besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Viele unterschiedliche Verfahren zur Spitzenpräparation wurden entwickelt.

Die Vielfalt reicht von einfachen mechanischen Verfahren, bei denen z.B. mit feinem Schmirgelpapier eine Spitze so präpariert wird, daß damit die glatte Oberfläche von HOPG (hoch orientierter pyrolytischer Graphit) atomar aufgelöst werden kann, bis zu technisch aufwendigen Verfahren, z.B. dem Zerstäuben der Spitze durch Ionenbeschuß [Mic 91] mit denen Spitzen genau definierter Geometrie hergestellt werden, die auch hohe, steile Strukturen noch gut auflösen.

Bei Messungen im Elektrolyten ist die Beschichtung der Spitze zur Reduzierung der Faradayschen Ströme (Abschnitt 2.3.1) von ähnlich großer Bedeutung wie die Spitzenform. Damit die Spitzenbeschichtung die Faradayschen Ströme möglichst stark reduziert, ohne dabei den Tunnelstrom zu beeinträchtigen, muß die Schicht eine möglichst kleine Fläche am äußersten Ende der Spitze aussparen. Außerdem muß das Beschichtungsmaterial elektrisch isolierend und chemisch inert sein.

Auch dafür wurden bereits verschiedene Verfahren unter Verwendung unterschiedlicher Materialien entwickelt [Bac 93, Bac 94]. Es gibt sowohl einfache Verfahren, bei denen die Spitze nur in Nagellack getaucht wird [Gre 89, Vit 91], als auch aufwendigere Methoden, die entweder handwerkliches Geschick und Übung erfordern, wie die Beschichtung mit Apiezon-Wachs [Wie 88, Nag 89], oder spezielle Apparaturen, wie zum Einschmelzen der Spitze in Glas [Son 86, Ha 87, Ha 88, Lin 86] oder zum Besputtern der Spitze mit SiO_2 [Sch 88].

Die für Vakuum-RTM's meist verwendeten Wolfram-Spitzen sind für Messungen an Luft und in Flüssigkeiten nur bedingt geeignet, da sich schnell eine Oxidschicht auf der Spitze ausbildet, welche die Qualität der Messung beeinträchtigen kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden daher Pt/Ir-Spitzen benutzt.

Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Präparation und Beschichtung der Spitzen erläutert.

4.2.1 Ätzen der Tunnelspitzen

Die Spitzen werden aus 0,25 mm dickem Pt/Ir-Draht (Pt 80/Ir 20 oder Pt 90/Ir 10) elektrochemisch geätzt. Als Ätzlösung dient eine alkalische Zyanidlösung (6 M KCN, 2 M NaOH bzw. 6 M NaCN, 2 M KOH).

Gemeinsam mit einer als Gegenelektrode wirkenden Pt-Schlinge wird der Pt/Ir-Draht in die Ätzlösung getaucht. Dabei wird der Bereich des Pt/Ir-Drahtes, welcher der Ätzlösung ausgesetzt wird, auf ca. 1 mm begrenzt, indem zwei dünne Teflonschläuche über den Draht gezogen werden. Das untere Schlauchstück hat die für die Tunnelspitze gewünschte Länge und das obere Stück reicht vom Ätzbereich bis über die Lösung hinaus. Eine periodische Rechteckspannung mit einer Amplitude von 7 V und einer Frequenz von 1 kHz wird zwischen Gegenelektrode und Pt/Ir-Draht angelegt. In dem Moment, in dem der Draht in dem Spalt zwischen den beiden Teflonschläuchen durchgeätzt ist und das untere Ende herabfällt, wird die Spannung ausgeschaltet. Dadurch ist es möglich, beide durch das Ätzen entstandenen Drahtenden als Spitzen zu verwenden. (Die untere Spitze wird durch den Fall nicht beschädigt, da sie durch den Teflonschlauch geschützt ist.) Danach werden die Spitzen aus den Teflonschläuchen gezogen. Das obere Ende wird in der notwendigen Länge vom Draht abgetrennt. Beide Spitzen werden gründlich mit Wasser abgespült.

4.2.2. Beschichtung der Tunnelspitzen

Beschichtungsverfahren

Die Methode zur Beschichtung der Tunnelspitzen mit einem anodischen Tauchlack (Glassophor® [5]) besteht aus zwei Schritten [Bac 93, Bac 94]. Im ersten wird die Spitze in den elektrophoretischen Lack getaucht, so daß sie sich in der Mitte einer als Gegenelektrode dienenden Pt-Wendel (Durchmesser: ca. 8 mm) befindet. Dann wird der Lack mit einem Strom von 100 μ A für eine Dauer von 25 s elektrophoretisch auf der Spitze abgeschieden. Im zweiten Schritt werden die beschichteten Spitzen bei ca. 180° C für ca. eine halbe Stunde ausgeheizt.

Ein anodischer, elektrophoretischer Lack besteht typischerweise aus einer Polyacrylcarboxylsäure, die durch eine hinzugefügte Base teilweise neutralisiert und dadurch solvatisiert ist [Ple 90]. Beim Anlegen einer hohen Spannung wird der Lack in seiner nicht löslichen sauren Form auf der Anode, welche hier die Spitze ist, abgeschieden. Das nachfolgende Erhitzen bewirkt eine weitere Polymerisation und Aushärtung des Lackes, der dabei eine gute chemische und mechanische Beständigkeit erhält. Während dieses Prozesses

schrumpft der Lackfilm, wodurch er von der Spitze durchstoßen wird und sich von ihrem äußersten Ende zurückzieht.

Charakterisierung der beschichteten Spitzen

Um zu überprüfen in wie weit die neu entwickelte Methode der Tauchlackbeschichtung den Anforderungen an die Isolierung einer Tunnelspitze für die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie entspricht, wurden die beschichteten Spitzen mit zwei unterschiedlichen Verfahren untersucht: Die Größe der vom Lack nicht bedeckten Fläche wurde mit zyklischer Voltammetrie abgeschätzt. Mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde diese Fläche lokalisiert.

Zyklische Voltammetrie

Die zyklischen Voltamogramme wurden in einer Hexacyanoferratlösung (0.2 M KCl + 10,5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) aufgenommen. Die Spitzen zeigten eine für Ultramikroelektroden typische quasistationäre Strom-Spannungsabhängigkeit mit einem Sättigungsstrom für die Reduktion von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Aus diesem Strom läßt sich unter Annahme einer hemisphärischen Diffusionsgeometrie die freie Fläche ermitteln mit [Pen 88]:

$$I_d = 2\pi n_{\text{Redox}} F D c_{\text{redox}} r \quad (3.1)$$

I_d : Diffusionsgrenzstrom

n_{Redox} : Wertigkeit der Redoxreaktion (hier 1)

F : Faraday-Konstante

D : Diffusionskonstante ($D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Den 91])

c_{Redox} : Konzentration der redoxaktiven Spezies

r : Radius der Mikroelektrode

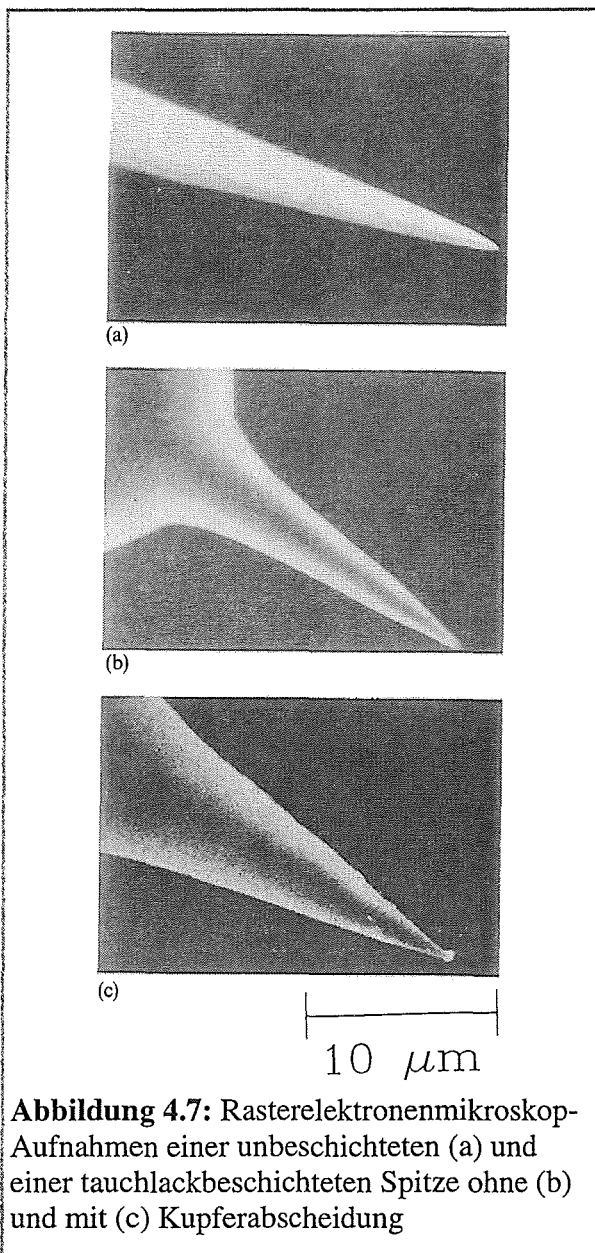
Der Radius für die der Spitze entsprechende Mikroelektrode ergab sich typischerweise zu 0,5 μm . Dies entspricht einer freien Fläche auf der Spitze von 1,6 μm^2 .

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß die sehr gleichmäßige und glatte Lackbeschichtung im Mittel eine Dicke von nur 6 μm hatte. Zum Ende der Spitze hin nimmt die Schichtdicke allmählich ab. Die Grenze zwischen dem beschichteten und dem unbeschichteten Teil der Spitze ist daher nicht zu erkennen. Aus diesem Grund wurden beschichtete Spitzen in eine Kupfersulfatlösung getaucht und eine Spannung zur Kupferabscheidung angelegt. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop ergaben, daß das

Kupfer nur als kleine Kugel am äußersten Ende einer Spitze abgeschieden wurde (Abb. 4.7).

Die Methode der anodischen Lackbeschichtung wurde auch für kommerziell erhältliche Tunnelspitzen getestet. Für die geätzten Pt/Ir-Spitzen (Controlled Geometry Tips [6]) entsprachen die Ergebnisse den oben erläuterten. Die mechanisch geschnittenen Pt/Ir-Spitzen (Nanotips [7]) hatten, wie unter dem Rasterelektronenmikroskop zu erkennen war, eine sehr ungleichmäßige, rauhe Form. Dennoch wurden sie mit einer glatten Lackschicht überzogen. Die Kupferabscheidung zeigte, daß bei diesen Spitzen nicht nur das äußerste Ende, sondern auch die scharfen Grate, die sich zum Ende der Spitze hinzogen unbeschichtet waren. Nichtsdestoweniger waren auch mit diesen Spitzen RTM-Messungen im Elektrolyten möglich. So gelang z.B. die atomare Auflösung der Kupferunterpotentialabscheidung auf Au(111) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-5} \text{ M CuSO}_4$.



Für Wolfram-Spitzen ist dieses Verfahren der Lackbeschichtung nicht geeignet, da sie beim Anlegen des hohen positiven Potentials so stark oxidieren, daß RTM-Messungen mit diesen Spitzen nicht mehr möglich sind.

Die Charakterisierung der beschichteten Spitzen ergab, daß die Beschichtung mit anodischem Tauchlack auf geätzten und geschnittenen Pt/Ir-Spitzen zuverlässig einen dünnen, gleichmäßigen Film produziert, der am äußersten Ende der Spitze eine sehr kleine Fläche frei läßt. Die Beschichtung ist chemisch inert, elektrisch isolierend und mechanisch stabil. Keine andere Beschichtungsmethode liefert mit so wenig technischem Aufwand und so geringen Anforderungen an das handwerkliche Geschick des Experimentators so gute Ergebnisse.

4.3 Messung der Oberflächenspannung

4.3.1 Meßprinzip

In den Vorversuchen wurde eine Au-Folie mit einem O-Ring als Boden der Standardzelle dieses RTM's rundherum eingespannt und die Höhenänderung in der Mitte der Folie in Abhängigkeit vom Probenpotential mit dem RTM aufgenommen (Abschnitt 5.1). Die Versuche zeigten, daß bei diesem Aufbau die Auswertung der Messung problematisch ist. Für die Messung der Oberflächenspannung wurde daher ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt:

Dünne, rechteckige Proben werden in der Zelle einseitig eingespannt und auf ihrer Unterseite isolierend beschichtet. Damit ist die Geometrie eines Biegebalkens gegeben. Eine Änderung des Probenpotentials kann sich nur auf die Oberflächenspannung auf der Oberseite der Probe auswirken, da die Unterseite keinen Kontakt zum Elektrolyten hat. Die Oberflächenspannung der Probenunterseite bleibt konstant. Für diesen Aufbau kann die Änderung der Oberflächenspannung auf der Oberseite der Probe mit Stoneys Formel aus der Änderung des Krümmungsradius der Probe berechnet werden (Abschnitt 4.3.3). Dadurch ermöglicht dieser Aufbau eine quantitative Auswertung der Messung.

Außerdem können wie im Standardaufbau die mikroskopischen Veränderungen auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Potential mit dem RTM beobachtet werden.

4.3.2 Elektrochemische Zelle zur Messung von Oberflächenspannungen

Um das im vorigen Abschnitt dargestellte Meßprinzip zu realisieren, wurde eine geeignete elektrochemische Zelle konstruiert (Abb. 4.8). Diese Zelle gewährleistet im oben beschriebenen Versuchsaufbau wohl definierte Einspannbedingungen für die Probe.

Die Zelle hat äußerlich die gleiche Form wie die Standardzelle: ein Dreieck, in dessen abgerundeten Ecken die Schrauben sitzen. Sie hat in ihrer Innenwand eine Nut, in welche die Probe gelegt wird. Mit einem Teflonblock, der auf dem Zellenrand festgeschraubt wird, wird das Substrat auf dem Grund der Nut festgeklemmt. Um eine definierte mechanische Einspannbedingung zu gewährleisten, passen Nut und Teflonblock so zueinander, daß die Probe plan zwischen ihnen liegt. Die Einspannkante ist sowohl am Teflonblock wie auch an der Zelle gerade. Die beiden Kanten liegen exakt übereinander.

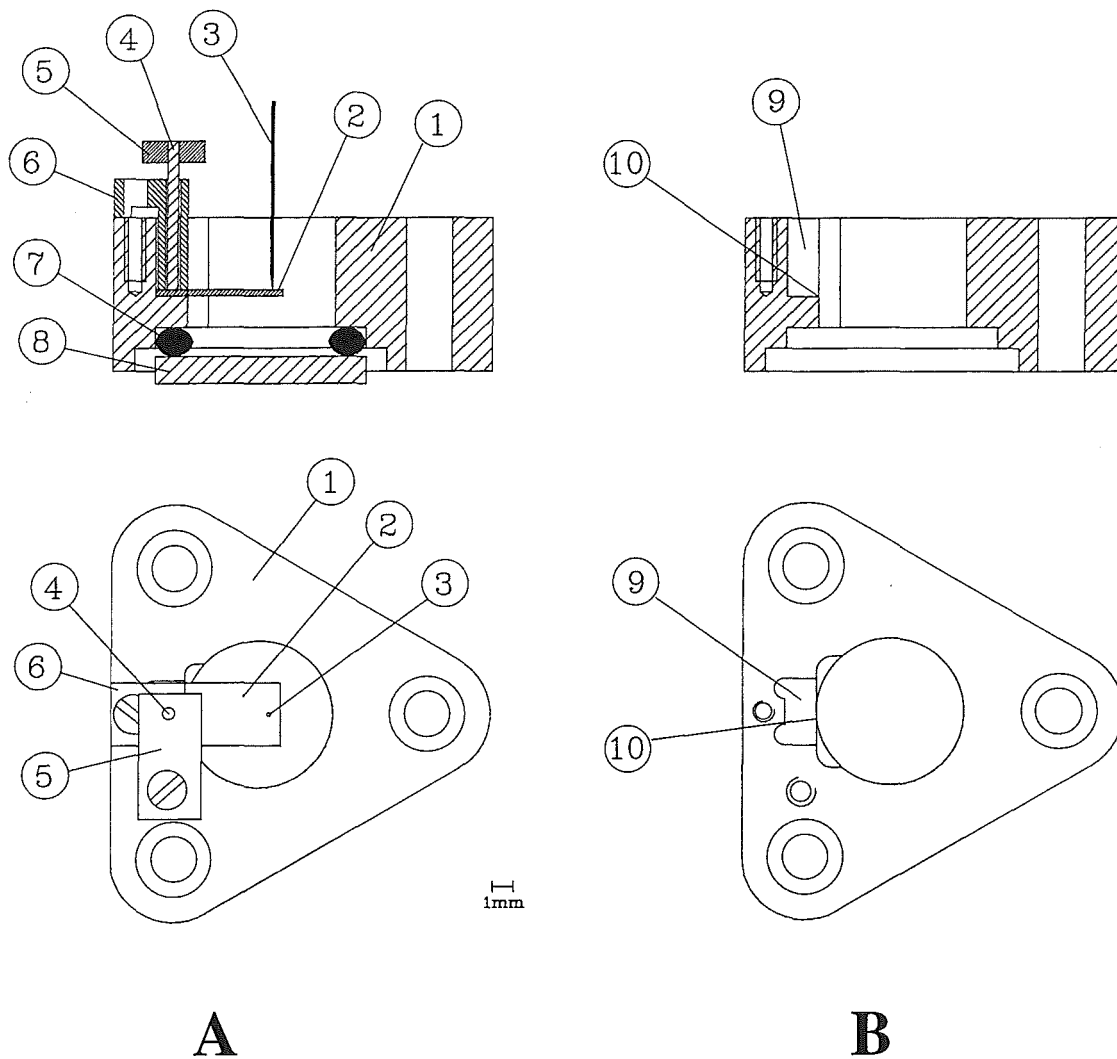


Abbildung 4.8 Rastertunnelmikroskop: elektrochemische Zelle für Messungen der Oberflächenspannung (Schnitt und Aufsicht)

A: mit eingebauter Probe

B: ohne Probe

- | | |
|-----------------------------|------------------|
| 1 elektrochemische Zelle | 6 Teflonblock |
| 2 Probe | 7 O-Ring |
| 3 Position der Tunnelspitze | 8 Zellenboden |
| 4 Golddraht | 9 Nut |
| 5 Kupferblech | 10 Einspannkante |

Die Probe wird mit einem Golddraht kontaktiert, der durch eine Bohrung im Teflonblock auf die Probenoberfläche geführt wird. Durch die Kontaktierung am eingespannten Teil der Probe wird der frei hängende Teil mechanisch nur minimal beeinflusst. Der Golddraht ist bis auf sein plangeschliffenes unteres Ende, mit anodischem Tauchlack beschichtet. Falls er während der Messung mit dem Elektrolyten in Berührung kommt, bietet er diesem kaum elektrochemisch aktive Fläche. An seinem oberen Ende ist der Golddraht in ein Kupferblech gelötet, welches mit einer Schraube auf dem Zellenrand fixiert wird. Ein Keramikröhrchen um diese Schraube hält den Abstand zwischen Kupferblech und Zelle konstant, so daß damit der Anpressdruck des Goldkontaktes auf der Probe kontrolliert wird.

Auch diese Zelle ist wie die Standardzelle unten offen. Da sie nicht mit der Probe abgeschlossen wird, hat sie einen Zellenboden aus Kel-F[®], der sie mit einem O-Ring verschließt. Die Öffnung nach unten ist für den Einbau der sehr empfindlichen Substrate notwendig. Dafür wird eine Einbauhilfe von unten in die Zelle eingeführt. Während der Fixierung des Teflonblockes liegt das bei der Messung freie Ende der Probe auf der mit Samt überzogenen Einbauhilfe. Die Seite des Substrats, auf der die RTM-Messungen durchgeführt werden, wird während des Einbaus nicht berührt.

4.3.3 Messung

Die Zelle, der Zellenboden, der O-Ring und der Teflonblock lagen vor jeder Messung mehrere Stunden in Caroscher Säure (Trivialname für Peroxomonoschwefelsäure, H_2SO_5) und wurden dann in hochreinem Wasser ausgekocht, wobei das Wasser mehrmals gewechselt wurde. Die Säure wurde für jeden Reinigungsvorgang durch Mischen von konzentriertem Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) frisch hergestellt. Das Wasser mit einem spezifischen Widerstand von $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ und mit einem TOC-Wert (engl. total organic concentration) kleiner als 10 ppb wurde einer Reinstwasseranlage (Milli-Q-Plus[®] [8]) entnommen.

Alle elektrochemischen Messungen wurden unter Argon als Inertgas durchgeführt. Zuerst wurde der Aluminiumstopfen aus dem Rezipienten gezogen und der Rezipient (Volumen ca. 6 l) für 1/2 h mit einem Durchfluß von 1 l/min geflutet. Vor den Messungen wurde der Aluminiumstopfen wieder eingesetzt und der Durchfluß auf 0,1 l/min reduziert. Die am Ende jeder Messung aufgenommenen Zyklovoltamogramme zeigten, daß während der Messung kein oder nur sehr wenig Sauerstoff im Elektrolyten war (Abb. 5.16).

Für alle Messungen wurde 0,1 M Perchlorsäure (HClO_4) als Elektrolyt verwendet, die vor dem Schließen des Rezipienten mit einer Pipette in die Zelle gegeben wurde. Die Perchlor-

säurelösung wurde durch Verdünnung von 70%-iger Perchlorsäure (Suprapur® [9]) mit hochreinem Wasser (s.o.) hergestellt.

Als Gegenelektrode diente ein Golddraht und als Referenzelektrode ein oxidiertes Golddraht. Die Referenzelektrode wurde vor jeder Messung in Perchlorsäurelösung neu oxidiert. In dieser Arbeit werden alle Potentiale gegen die saturierte Kalomel-Elektrode (SCE, Abschnitt 2.2.2) angegeben, um den Vergleich mit anderen Arbeiten zu erleichtern.

Alle RTM-Bilder wurden im Konstant-Strom-Modus und über einen Hochpaßfilter (Abschnitt 2.1.1) aufgenommen. Da die Proben immer leicht geneigt waren, wäre es sonst nicht möglich gewesen, atomare Stufen und die Rekonstruktion aufzulösen.

Um die Änderung der Oberflächenspannung während der Variation des elektrischen Potentials der Probe zu ermitteln, wurde die Regelspannung des z-Piezos aufgenommen. Dabei änderte die Spitze ihre horizontale Position zum Substrat nicht, d.h. es wurden keine Raster-Bewegungen durchgeführt. Aus der Regelspannung wurde mit Hilfe des Ausdehnungs-Koeffizienten des Piezos ($28,6 \text{ \AA/V}$), der aus seinen Maßen und seinen Materialkonstanten ermittelt wurde, seine Längenänderung berechnet. Diese entsprach bei konstantem Tunnelstrom und -spannung der Höhenänderung der Probe, die dadurch entstand, daß sich das Substrat nach oben oder nach unten bog. Bei allen Messungen betrug der Tunnelstrom $I_T = 20 \text{ nA}$ und die Tunnelspannung $U_T = 0,1 \text{ V}$. Das Potential der Spitze wurde immer relativ zur Probe eingestellt und nicht, wie bei vielen anderen in-situ RTM-Messungen, relativ zur Referenzelektrode. Dies hätte bei einer Änderung des Probenpotentials zu einer Variation der Tunnelspannung geführt.

Aus der Höhenänderung wurde über den Krümmungsradius des Substrats durch Anwendung von Stoneys Formel (Gleichung 3.3) die Änderung der Oberflächenspannung ermittelt.

Entsprechend der Versuchsgeometrie ergibt sich der Krümmungsradius R der Probe zu:

$$R = \frac{l^2}{2h} \quad (3.2)$$

Dabei ist l der Abstand zwischen Spitzenposition und Biegekante, und h ist der Abstand des Substrats zur Horizontalen an der Spitzenposition.

Nach Stoney [Sto 09] besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Krümmungsradius R und der Änderung der Oberflächenspannung $\Delta\tau$ relativ zur nicht gekrümmten Probe:

$$\Delta\tau = \frac{d^2}{6R} \cdot \frac{Y}{(1-\nu)} \quad (3.3)$$

d ist die Probendicke, Y der Elastizitätsmodul und ν die Poisson'sche Zahl.

Da in diesen Versuchen nur eine Seite des Substrats in Kontakt mit dem Elektrolyten stand, hatten Ober- und Unterseite des Substrats eine unterschiedliche Oberflächenspannung. Die Probe war also schon zu Beginn der Messungen gekrümmt. Für die Differenz in der Oberflächenspannung gilt damit $\Delta\tau = \tau(R_2) - \tau(R_1)$, wobei R_1 der Krümmungsradius des Substrats vor der Änderung des elektrischen Potentials ist und R_2 der Radius danach. Mit den Gleichungen 3.2 und 3.3 ergibt sich daraus:

$$\Delta\tau = \frac{d^2}{3l^2} \cdot \frac{Y}{(1-\nu)} \cdot \Delta h \quad (3.4)$$

Hier ist $\Delta h = h_2 - h_1$ die im Experiment bestimmte Höhenänderung an der Meßposition.

Wird $\Delta h > 0$ gemessen, biegt die Probe sich also nach oben, bedeutet dies eine Kontraktion der Probenoberfläche. Die Verkleinerung der Oberfläche kann auf eine Zugspannung zurückgeführt werden. Für die Oberflächenspannung gilt damit $\Delta\tau > 0$. Analog folgt für $\Delta h < 0$, daß das Substrat sich wegen einer Ausdehnung der Oberfläche nach unten biegt und somit eine Druckspannung vorliegt, also $\Delta\tau < 0$ (Abschnitt 3.1.2).

Nach Brantley [Bra 73] können die elastischen Konstanten $Y/(1-\nu)$ der Einkristallflächen aus den elastischen Materialkonstanten (engl. elastic compliances) von Gold berechnet werden:

$$\text{Für die (111)-Fläche gilt: } \left(\frac{Y}{1-\nu} \right)_{(100)} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}} \quad (3.5)$$

$$\text{und für die (100)-Fläche: } \left(\frac{Y}{1-\nu} \right)_{(111)} = \frac{6}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}}$$

Mit folgenden Werten für die elastischen Materialkonstanten [Shu 88]:

	S_{11}	S_{12}	S_{44}
(in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$)	2,33	-1.065	6.38

ergibt sich die elastische Konstante $Y/(1-\nu)$ für die Au(100)-Fläche zu $7,90 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ und für die Au(111)-Fläche zu $8,36 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$.

Für die Messung der Oberflächenspannung wurde die Spitze so justiert, daß ihr Abstand zur Biegekante $l = 4 \text{ mm}$ betrug.

Die verwendeten Proben unterschieden sich in ihrer Dicke ($160 \mu\text{m} \leq d \leq 320 \mu\text{m}$). Der Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Substrate mit gleichen Einkristall-Flächen bestätigte den nach Stoneys Formel zu erwartenden Zusammenhang $\Delta h \propto 1/d^2$ bei konstantem $\Delta\tau$ (also hier bei gleichem Elektrodenpotential ϕ , da $\Delta\tau = \Delta\tau(\phi)$). Die experimentelle Bestätigung dieser Relation beweist, daß der hier gemessene Effekt ausschließlich auf der Durchbiegung des Substrats durch die Änderung der Oberflächenspannung beruhte. Andere Oberflächeneffekte wie z.B. die Änderung der Austrittsarbeit des Substrats in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Potential wirkten sich nicht auf die Messung aus.

Eine Änderung der Oberflächenspannung um $0,1 \text{ N/m}$ bewirkt eine Höhenänderung der Probe an der Meßposition zwischen $6 \text{ \AA}$ und $20 \text{ \AA}$, je nach Probendicke. Die Oberflächenausdehnung oder -kontraktion, die diese Höhenänderung verursacht, ist keine Ausdehnung oder Kontraktion im makroskopischen Sinne. Bei einer Probendicke von $320 \mu\text{m}$ und einer Höhenänderung von $10 \text{ \AA}$ dehnt sich die 4 mm lange Probenoberfläche nur um $0,8 \text{ \AA}$ aus bzw. kontrahiert.

Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt:

1. Meßverfahren: Oberflächenspannungsmessung und Aufnahme von RTM-Bildern

Zuerst wurde bei konstantem Probenpotential ein RTM-Bild an der Meßposition aufgenommen. Dann wurde das Probenpotential mit dem Potentiostaten manuell verändert. Während dieser Änderung wurden sowohl die Regelspannung des z-Piezoelements als auch das Probenpotential mit einem x-t-Schreiber aufgezeichnet. Nun wurde bei dem neuen Potentialwert ein weiteres RTM-Bild aufgenommen. Anschließend folgte ein weiterer Potentialschritt mit Messung der Regelspannung. So wurden abwechselnd RTM-Aufnahmen und die Messung der Änderung der Oberflächenspannung durchgeführt. Die Meßreihen began-

nen bei einem Probenpotential von -140 mV vs. SCE , bei dem die Rekonstruktion erhalten blieb. In Schritten mit einer Weite zwischen 50 und 200 mV wurde das Potential bis zu einem Endwert von ca. 1000 mV vs. SCE variiert.

Aus den Aufzeichnungen des Schreibers wurde die Höhenänderung der Probe, die durch den Potentialschritt hervorgerufen wurde, ermittelt und dann wie oben beschrieben in die Änderung der Oberflächenspannung umgerechnet. Für die graphische Darstellung wurden die Werte sukzessive aufaddiert und als Oberflächenspannungskurve gegen das entsprechende Potential aufgetragen.

Bei der Auswertung der Schreiberkurven wurde stets ein nahezu konstanter Signalanstieg abgezogen (Abb. 4.9). Diese potentialunabhängige, aber zeitabhängige Längenänderung des Piezos hatte in jeder Meßreihe einen anderen positiven oder negativen Wert. Mögliche Gründe hierfür sind z.B. eine thermische Drift der Spitze über die nicht exakt horizontale Probenoberfläche oder eine thermisch bedingte Bewegung der sehr dünnen, nur einseitig gehaltenen Probe.

Die korrekte Umrechnung des Schreibersignals in eine Höhenänderung des Substrats konnte im Experiment selbst überprüft und bestätigt werden, da die Spitze während der Messungen mehrmals über monoatomare Stufen driftete. Mit Hilfe der bekannten Stufenhöhe wurde der Schreiber geeicht.

Diese Meßmethode ermöglicht es, mikroskopische Veränderungen der Probenoberfläche Änderungen der Oberflächenspannung zuzuordnen.

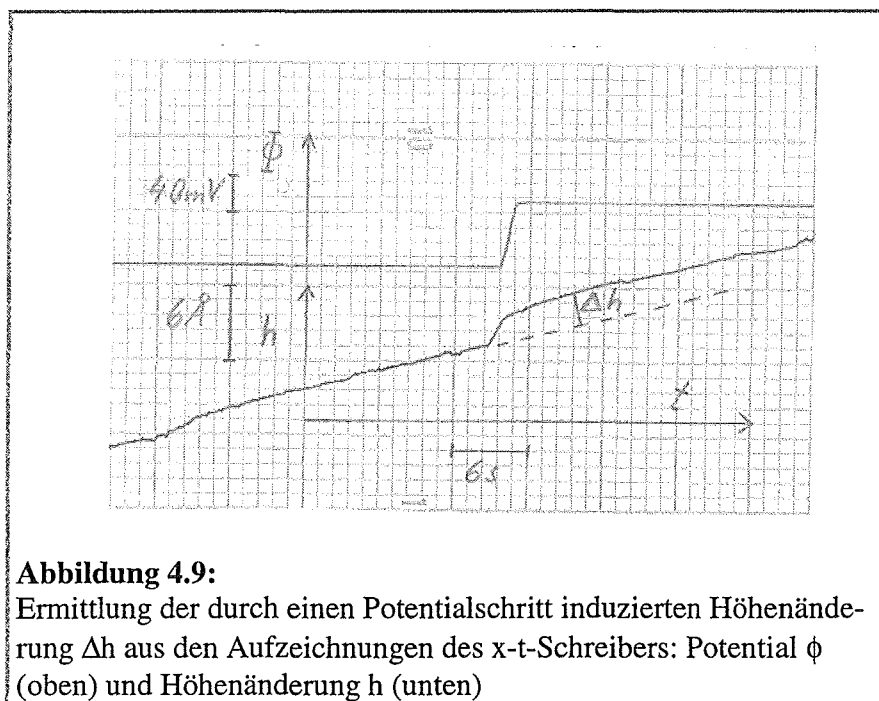


Abbildung 4.9:

Ermittlung der durch einen Potentialschritt induzierten Höhenänderung Δh aus den Aufzeichnungen des x-t-Schreibers: Potential ϕ (oben) und Höhenänderung h (unten)

2. Meßverfahren: Kontinuierliche Oberflächenspannungsmessung

Bei diesen Messungen wurde das Probenpotential kontinuierlich geändert. Dafür wurde der Potentiostat mit einem unter Labview geschriebenen Windows-Programm angesteuert. Mit diesem Programm wurde auch ein Graph der Regelspannung des z-Piezos gegen das Probenpotential kontinuierlich aufgezeichnet.

Das Probenpotential wurde meist mit einer Geschwindigkeit von 40 mV/s zwischen -140 mV und ca. 1000 mV variiert. Danach wurde das Potential mit der gleichen Geschwindigkeit wieder auf seinen Ausgangswert zurückgestellt. Die Änderung der Oberflächenspannung wurde in beiden Richtungen der Potentialvariation gemessen. Auf diese Weise wurden nacheinander mehrere Meßzyklen aufgenommen. Die Messung wurde nur am Anfangs- und am Endpunkt des Potentialbereiches kurz unterbrochen, um die Daten abzuspeichern. Bei einigen Messungen wurden während dieser Unterbrechungen auch RTM-Bilder aufgenommen.

Für die Auswertung wurde die konstante, potentialunabhängige Längenänderung des Piezos, die vor und nach der Messung bestimmt wurde, abgezogen und die Regelspannung dann in die mechanische Oberflächenspannung umgerechnet. Auf diese Weise konnten kontinuierliche Oberflächenspannungskurven aufgezeichnet werden.

Nach jeder Meßreihe wurden Zyklovoltamogramme (Abschnitt 2.2.3) von der Probe in der RTM-Zelle unter Inertgas aufgenommen. Auch für diese Messungen wurde der Potentiostat mit dem Labview-Programm angesteuert. Das Voltamogramm wurde ebenfalls mit dem Programm aufgezeichnet. Die Zyklovoltamogramme zeigten den für die jeweilige Goldeinkristall-Oberfläche typischen Verlauf (Abb. 5.16).

4.4 Präparation der Au-Einkristalle

Die Geometrie der Proben wurde den Anforderungen dieser Messungen angepaßt. Die ca. 250 μm dicken Substrate haben eine rechteckige Form mit einer Länge von 6 mm und einer Breite von 3 mm.

Die Rohlinge für die Proben wurden durch Funkenerosion aus einem Goldeinkristall herausgeschnitten. Nach Orientierung mit einem Röntgendiffraktometer wurden die ca. 1 mm dicken Rohlinge, bis auf eine Dicke von ca. 250 μm geschliffen und anschließend poliert.

4.4.1 Rekonstruktion der Au-Einkristalle

Die niedrig indizierten Au-Flächen bilden bei geeigneter Präparation eine Rekonstruktionsstruktur aus. Dieses Phänomen wurde auf der (100)-, der (111)- und auch der (110)-Fläche in vielen Experimenten mit unterschiedlichen Methoden sowohl im Vakuum als auch im Elektrolyten beobachtet [Kol 93 und darin angegebene Referenzen].

Obwohl die Au(111)-(1 $\times$ 1)-Fläche bereits dichtgepackt ist, sind die Oberflächenatome in ihrer (1 $\times$ 23)-Rekonstruktion lateral in der [110]-Richtung um ca. 4% komprimiert [Kol 93]. Dadurch ist in dieser Richtung nur jedes 23. Oberflächenatom auf einer Position, auf der es auch ohne Rekonstruktion liegen würde (Abb. 4.10). Die Komprimierung führt zu einer Auffaltung der obersten Atomlage, die eine Korrugation verursacht.

Wie ihr LEED-Beugungsbild (engl. low energy electron diffraction) zeigt, ist die Rekonstruktion der Au(100)-Fläche eine (5 $\times$ 20)-Rekonstruktion. RTM-Aufnahmen zeigen eine hexagonal dicht gepackte Struktur [Gao 91]. Da sie auf einer (100)-Fläche liegt unterschei-

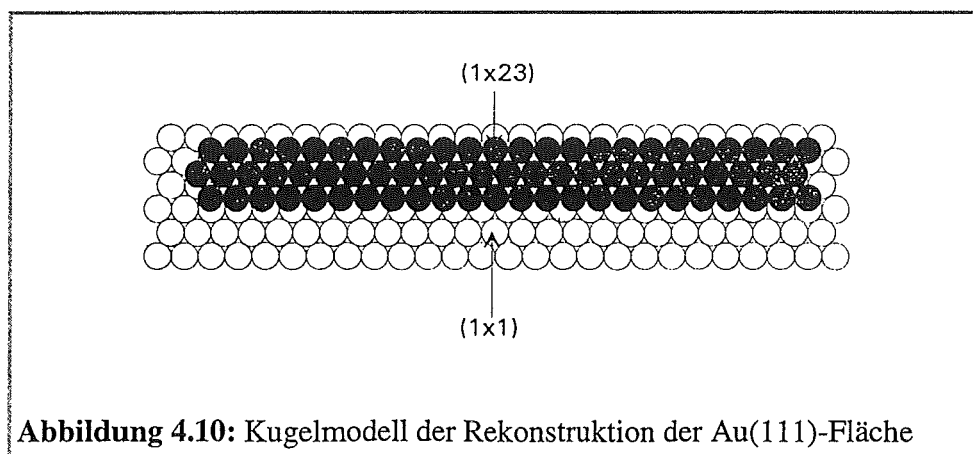


Abbildung 4.10: Kugelmodell der Rekonstruktion der Au(111)-Fläche

det sie sich von einer echten (111)-Fläche durch eine leichte Welligkeit (Abb. 4.11). Diese wird durch die Gitterfehlpassung zwischen oberster und zweiter Atomlage verursacht. Sie läßt die Au(100)-(5×20)-Fläche in RTM-Bildern gestreift erscheinen. Die rekonstruierte Oberfläche enthält ca. 20% mehr Atome als die Au(100)-(1×1)-Fläche.

Die Rekonstruktionsstrukturen stellen für diese Flächen den energetisch günstigsten Zustand dar (Abschnitt 6.2.1). Doch sie treten nur auf, wenn die folgenden zwei Bedingungen erfüllt sind. Die Oberfläche muß sauber sein, da die Rekonstruktion durch Adsorption von Fremdteilchen empfindlich beeinflußt wird. Außerdem muß der Probe Energie zugeführt werden, um die Aktivierungsbarriere für den Rekonstruktionsprozeß zu überwinden. Diese Energie kann beträchtliche Werte annehmen, da die Rekonstruktion nicht nur eine Verschiebung der Atome innerhalb der Einheitszelle bedeutet, sondern meist mit dem Aufbrechen von Bindungen und dem Transport von Atomen verbunden ist. Daher kommt es nicht zu einer spontanen Rekonstruktion bei Raumtemperatur, obwohl die rekonstruierte Oberfläche thermodynamisch stabiler ist als die nicht rekonstruierte.

Steht eine Vakuumapparatur mit den notwendigen Geräten zur Verfügung, kann eine rekonstruierte Au-Probe durch Ionenätzen und Ausheizen präpariert werden. Da in vielen Elektrochemielaboratorien diese Möglichkeit nicht besteht, hat sich hier eine einfachere und doch zuverlässige Methode etabliert. Beim Flammentempnern nach Clavilier [Cla 80, Ham 87] wird das Substrat in eine Bunsenbrennerflamme gehalten, bis sie anfängt zu glühen und anschließend mit hochreinem Wasser wieder abgekühlt. Auch mit diesem Verfahren können rekonstruierte Au-Flächen präpariert werden [Kol 86].

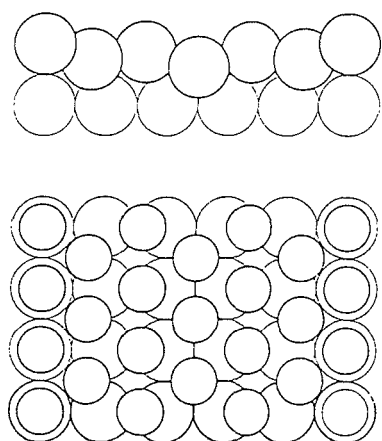
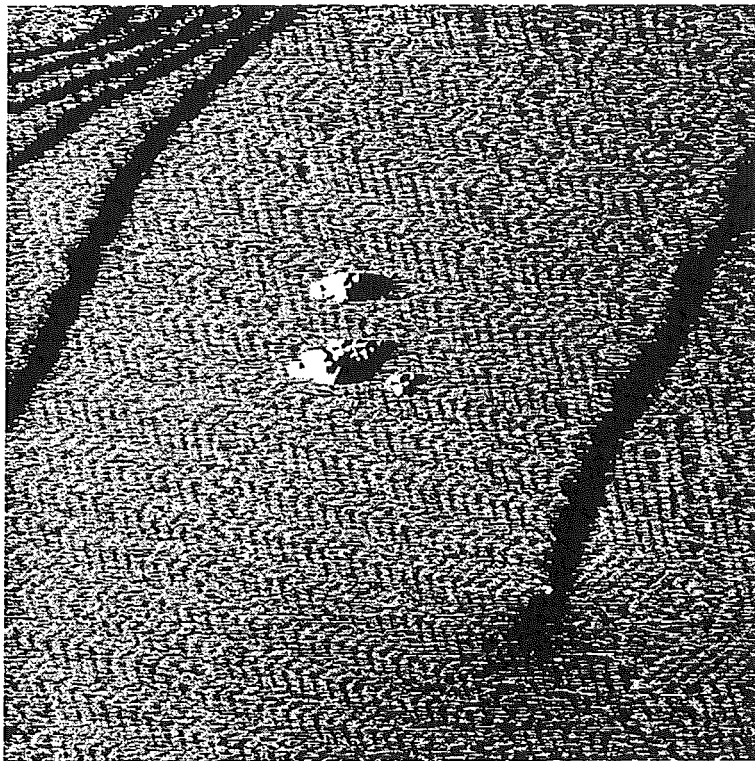
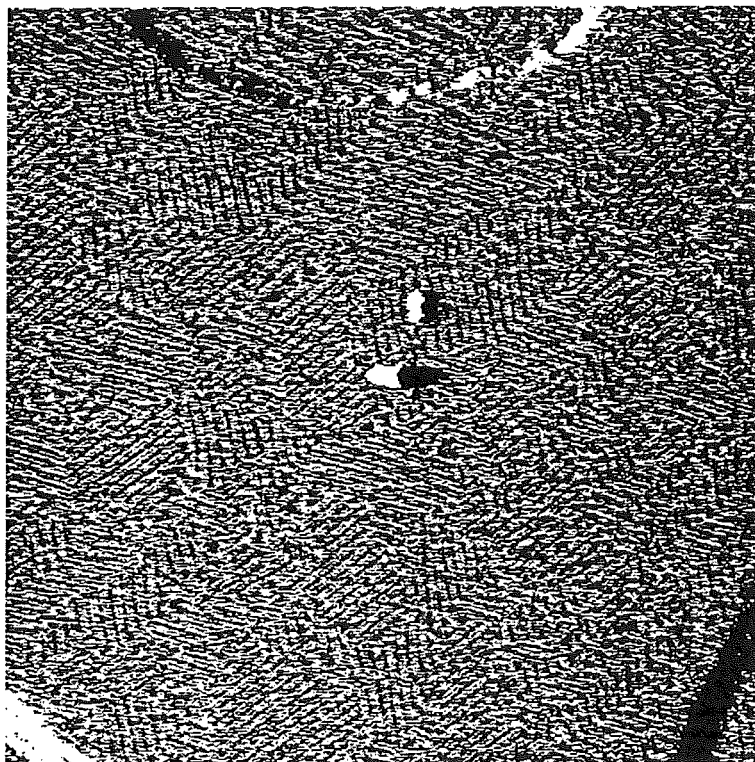


Abbildung 4.11: Kugelmodell der Rekonstruktion der Au(100)-Fläche, Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten, kleinere Kreise stellen Atome der obersten Lage dar)

Da die hier verwendeten Goldeinkristalle sehr dünn waren, bestand die Gefahr, daß sie beim Flammentempnern zu schmelzen beginnen und dadurch ihre Einkristallstruktur verlieren. Aus diesem Grund wurden die Substrate in einem Quarzglasröhrenofen präpariert. Vor jeder Messung wurden sie für ca. 2 h bei 800° C unter Sauerstoffatmosphäre und danach für ca. 1 h ebenfalls bei 800° C unter Argonatmosphäre ausgeheizt. Dann kühlten sie unter Argonatmosphäre langsam auf Raumtemperatur ab.



a gleichmäßige Rekonstruktion
Rasterweite: 4000 Å



b unregelmäßige Rekonstruktion
Rasterweite: 4000 Å

Abbildung 4.12: Au(111), vollständige Rekonstruktion
auf großen, glatten Terrassen

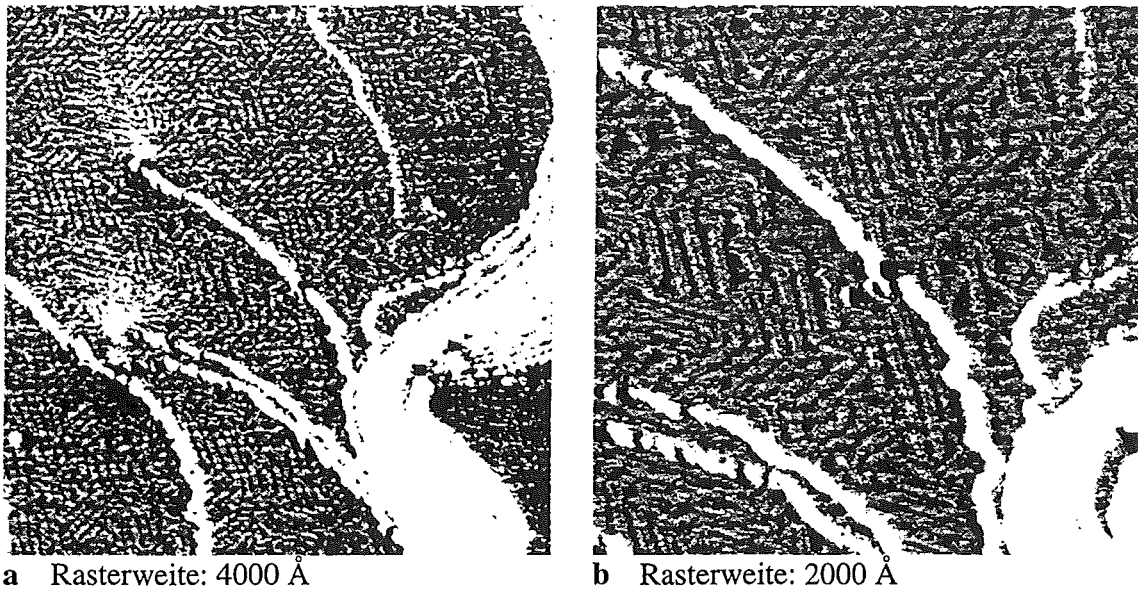


Abbildung 4.13: Au(111), vollständige Rekonstruktion auf Terrassen mit Versetzungen

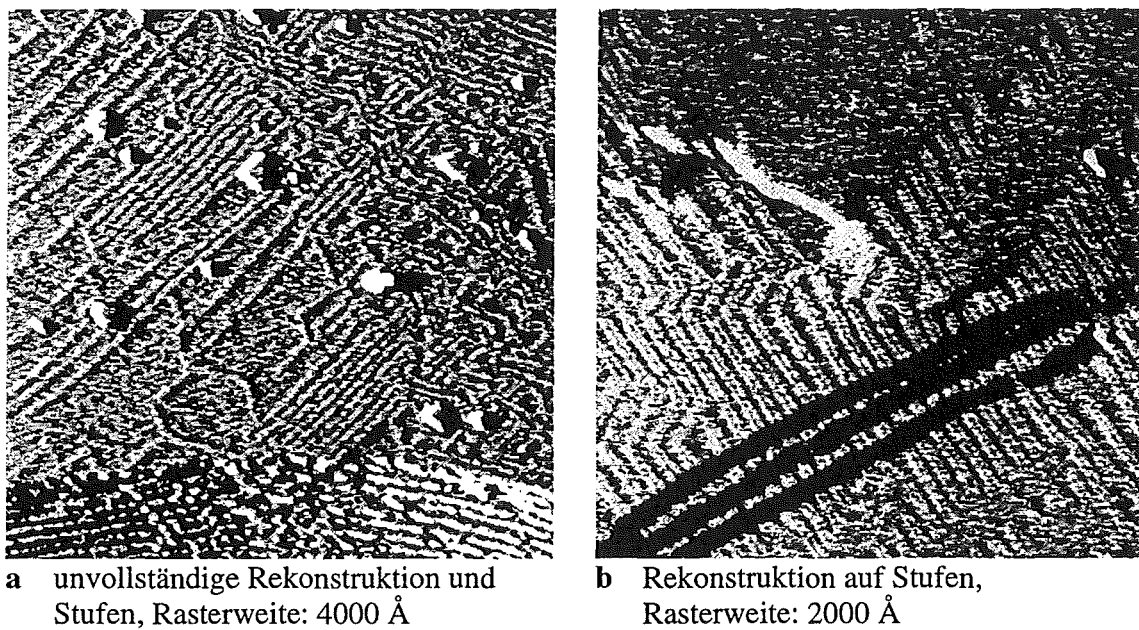
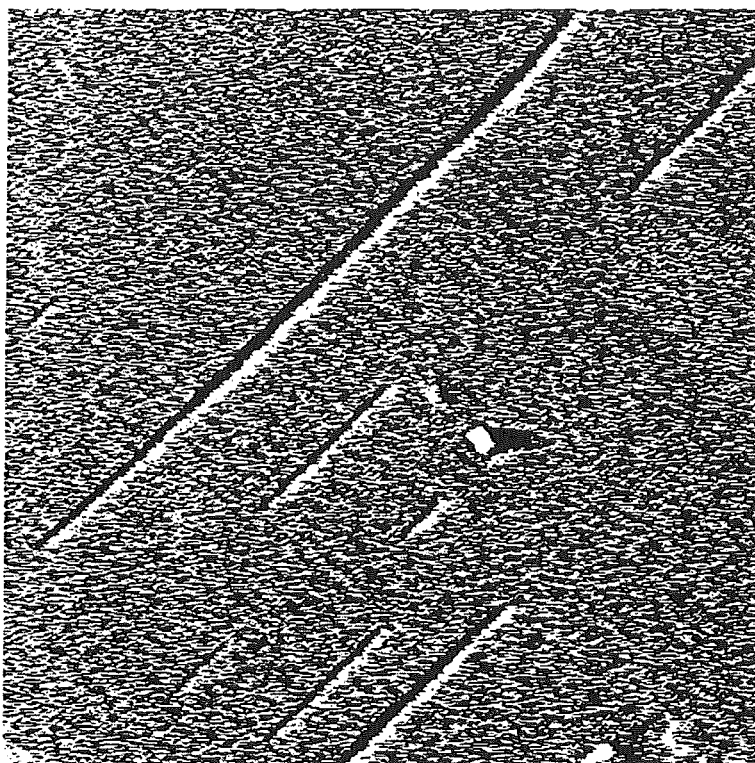
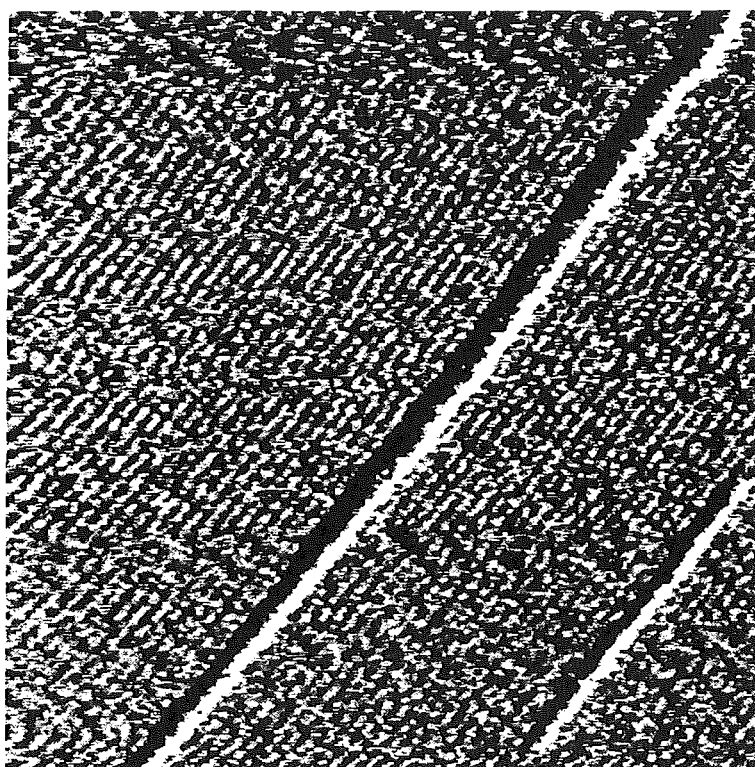


Abbildung 4.14: Au(111), unvollständige Rekonstruktion

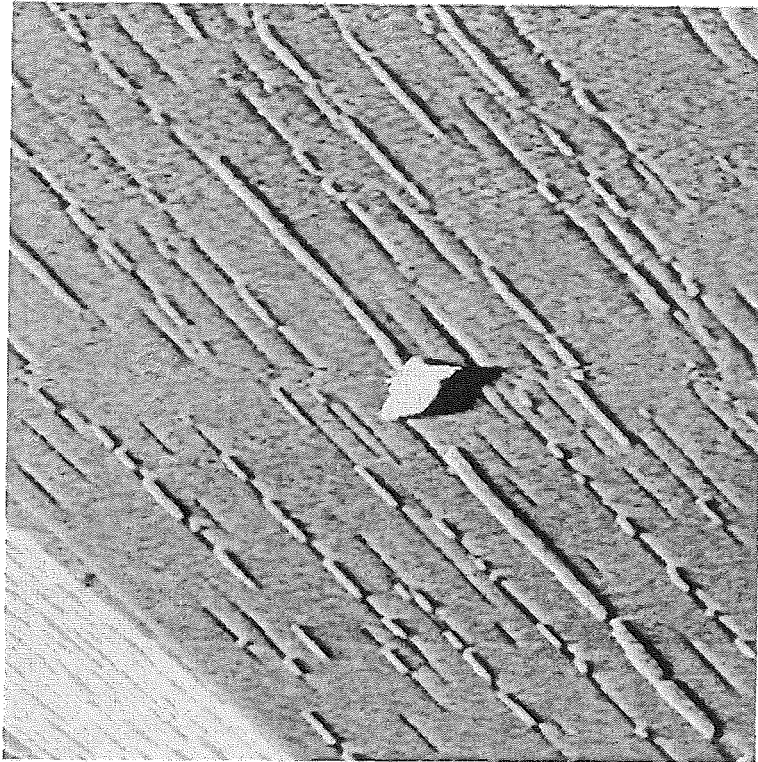


Rasterweite: 2000 Å

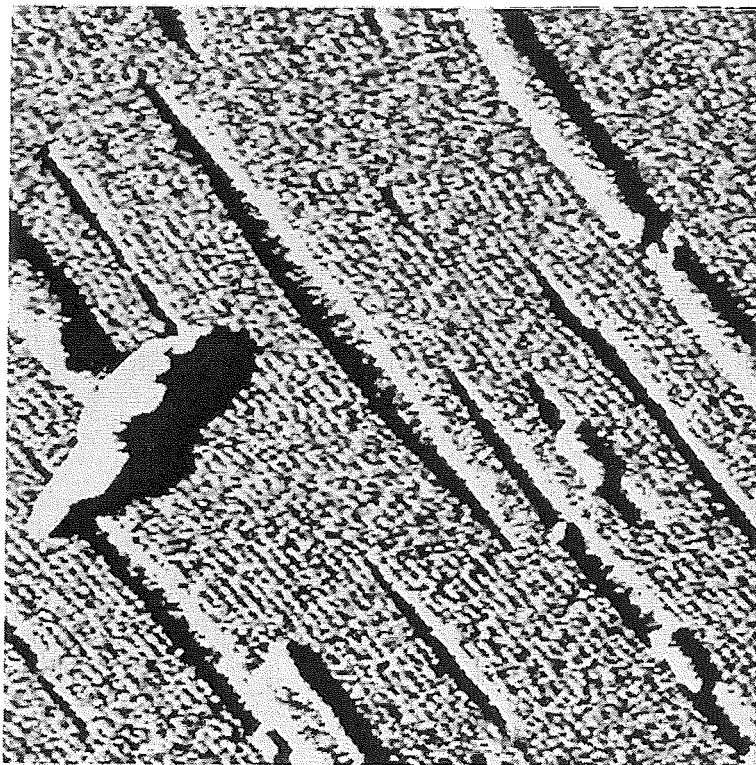


Rasterweite: 1000 Å

Abbildung 4.15: Au(100), Rekonstruktion mit einigen Gräben



Rasterweite: 4000 Å



Rasterweite: 1000 Å

Abbildung 4.16: Au(100), Rekonstruktion mit vielen Gräben und Inseln

Eine statistische Auswertung von RTM-Bildern, die nach der Präparation im Elektrolyten bei einem Probenpotential von -140 mV vs. SCE aufgenommen wurden, ergab, daß sowohl auf der Au(111)- als auch auf der Au(100)-Probe mehr als die Hälfte der Oberfläche rekonstruiert war.

Auf der Au(111)-Fläche war ein Anteil von 70% rekonstruiert. Unterschieden wurden Regionen, die vollständig rekonstruiert waren, und solche mit unvollständiger Rekonstruktion. 40% der Gesamtfläche waren vollständig rekonstruiert. In diesen Gebieten lagen die Rekonstruktionsstreifen in gleichmäßigen Mustern oder in ungleichmäßiger Anordnung dicht beieinander (Abb. 4.12). Nicht nur große, glatte Terrassen, sondern auch Regionen mit Versetzungen und Stufen rekonstruierten vollständig (Abb. 4.13). In unvollständig rekonstruierten Gebieten, die 30% der Gesamtfläche ausmachten, verliefen die Streifen der Rekonstruktion in größeren Abständen von bis zu $500 \text{ \AA}$ voneinander (Abb. 4.14 a, linke Seite). Die doppelreihigen Streifen bildeten entsprechend der Symmetrie der (111)-Fläche Winkel von 60° oder 120° . Die Angaben für den Anteil der rekonstruierten Fläche an der Gesamtfläche sind Mindestwerte, denn die Auflösung auf stark strukturierten Flächen z.B. Regionen mit vielen kurzen Stufen war meist nicht gut genug, um zu erkennen, ob sie rekonstruiert waren oder nicht (Abb. 4.14 a, unten). Bilder mit kleinerer Rasterweite zeigten, daß oft auch kurze Stufen rekonstruiert waren (Abb. 4.14 b). In der Statistik konnte nur die Rekonstruktion auf glatten Flächen berücksichtigt werden.

Die Au(100)-Fläche war zu 55% rekonstruiert. Auch dies ist aus den oben genannten Gründen ein Mindestwert. Die schmalen Streifen ihrer Rekonstruktion verlaufen in einer Domäne immer parallel zueinander. Die Streifen in verschiedenen Domänen können gemäß der 90° -Symmetrie der Fläche parallel oder senkrecht zueinander verlaufen. Zwischen den Streifen liegen oft lange, schmale Gräben (Abb. 4.15) und auch ebenso lange, schmale Inseln (Abb. 4.16).

Damit sich die Rekonstruktion auf dem frisch präparierten Substrat nicht bei Zugabe des Elektrolyten auflöst, ist es notwendig, die Potentiale in der elektrochemischen Zelle schon zu kontrollieren, bevor die Probe benetzt wird. Da in dieser speziellen Zelle für Oberflächenspannungsmessungen das Substrat nicht den Boden der Zelle bildet, ist es möglich, die Drähte der Referenz- und Gegenelektrode so tief in die Zelle einzutauchen, daß sie unterhalb der Probe enden. Der Elektrolyt wurde langsam und vorsichtig mit einer Pipette hinzugegeben, so daß erst die beiden Elektrodendrähte und dann die Probe benetzt wurden. Bei einem Potential von -140 mV vs. SCE blieb mit dieser Methode die Rekonstruktion auf beiden Au-Flächen beim Zufügen des Elektrolyten erhalten, wie die RTM-Bilder zeigten.

4.4.2 Isolierung der Probenunterseite

Wesentlich für die Messung der Änderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Potential ist die Isolierung der Unterseite des Substrats. Wären beide Seiten der Probe in Kontakt mit dem Elektrolyten, wäre ihre Oberflächenspannung gleich groß und würde sich auch in gleicher Weise mit dem elektrischen Potential ändern. Da kein Beschichtungsmaterial gefunden werden konnte, das sich beim Ausheizen nicht von der Goldsubstrat löste, wurde Nagellack verwendet, der vor dem Ausheizen der Probe wieder entfernt wurde. Nach dem Einbau der Probe in die Zelle wurde auf der Unterseite der Probe mit einem feinen Pinsel eine höchstens 10 µm dicke Schicht Nagellack (Wet 'n' Wild® [10]) aufgetragen.

Nachdem der Nagellack ca. 1 1/2 h getrocknet war, wurde die Zelle mitsamt der Probe in das RTM eingebaut und der Elektrolyt zugegeben.

Um zu testen, ob die Beschichtung mit Nagellack die mechanischen Eigenschaften des Substrats beeinflusst, wurde eine Messung mit einer doppelt lackierten Probe durchgeführt. Dafür wurde die Unterseite des Substrats nach dem Einbau in die Zelle lackiert und nach dem Trocknen dieser ersten Lackschicht überlackiert. Nach dem Trocknen der zweiten Schicht wurde die Zelle wie üblich in das RTM eingebaut, der Elektrolyt zugegeben und die Änderung der Oberflächenspannung gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung unterschieden sich nicht von denen mit einfach lackierten Proben.

Nach der Messung wurde die Zelle mit der noch eingebauten Probe für ca. 1/4 h in Aceton gelegt und danach mit Ethanol gespült. Nachdem so der Nagellack entfernt worden war wurde das Substrat aus der Zelle ausgebaut. Nun konnte für die nächste Messung die Zelle gereinigt (Abschnitt 4.3.3) und das Substrat wieder ausgeheizt (s.o.) werden.

5. Meßergebnisse und Interpretation

5.1 Vorversuche

Für die ersten Versuche zur Messung der Oberflächenspannung einer Festkörperelektrode mit dem RTM, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, wurde eine 25 µm dicke, polykristalline Goldfolie als Probe verwendet. Die Folie wurde mit Leitsilber auf eine aus Stahl geklebt, die den gleichen Durchmesser wie der O-Ring der RTM-Zelle hatte. Mit der Goldfolie nach oben wurde die Probe in die Standard-RTM-Zelle eingebaut, so daß die Folie den Boden der Zelle bildete und die Unterlegscheibe keinen Kontakt zum Elektrolyten hatte. Dort wo der O-Ring auf die Folie gepresst wurde, wurde sie von der Unterlegscheibe unterstützt. Durch den Druck des O-Rings auf den Rand des Substrats wölbte sich die Folie leicht nach oben oder nach unten.

Als Elektrolyt wurde 0,1 M H_2SO_4 in die Zelle gefüllt. Das Probenpotential wurde ausgehend von einem Anfangswert von 560 mV vs. SCE mit Hilfe des Labview-Programms mit einer Geschwindigkeit von 40 mV/s zu Endwerten zwischen -140 mV und 1160 mV variiert und dann wieder auf 560 mV zurückgestellt. Mit der in der Mitte des Substrats justierten Spitze wurde ohne Rasterbewegungen die Höhenänderung der Probe aufgenommen. Die Regelspannung des z-Piezos und das Probenpotential wurden mit dem x-t-Schreiber aufgezeichnet und, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, in eine Höhenänderung des Substrats umgerechnet. Nur wurden bei diesen Messungen die Werte für die Längenänderung des Piezos nicht sukzessive aufaddiert, sondern direkt dem Probenpotential zugeordnet. Die von 560 mV ausgehenden Potentialschritte wurden mehrmals zum gleichen Endwert ausgeführt, und die Höhenänderung der Probe wurde für den Hin- und den Rückweg gemessen. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte dieser Messungen.

Die Auswertung der Meßreihen zeigte, daß mit der Variation des Probenpotentials eine reproduzierbare Höhenänderung von bis zu 5 nm in der Mitte des Substrats auftrat. Dabei war das Verhalten der Proben abhängig von ihrer Anfangswölbung. Die Durchbiegung einer nach oben gewölbten Probe änderte sich in gleicher Weise wie die einer nach unten gewölbten Probe, aber in entgegengesetzter Richtung. Die Meßreihen decken sich, wenn die Werte einer Reihe mit -1 multipliziert werden (Abb. 5.1).

Probe 1 war nach unten gewölbt und bog sich bei positivem Potential weiter nach unten. Die nach oben gewölbte Probe 2 bog sich dagegen bei gleicher Potentialänderung nach

oben. Beide Substrate vergrößerten so ihre dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche, d.h. in beiden Proben trat bei positiver elektrischer Aufladung eine Druckspannung auf.

Die Abhängigkeit der Richtung der Längenänderung des Piezos von der Anfangswölbung der Probe bestätigt, daß eine infolge der Veränderung der Oberflächenspannung bedingte Durchbiegung des Substrats gemessen wurde und nicht ein anderer elektrochemischer Oberflächeneffekt.

Diese Vorversuche zeigten, daß bei dieser Probengeometrie für die Auswertung der Messungen eine genaue Kenntnis des Anfangszustandes der Probe notwendig ist.

Die Verwendung einer ebenen Probe ist jedoch problematisch, wie durch folgende Überlegung deutlich wird: Man betrachte eine ideal plane Probe, die wie beschrieben rundherum fest eingespannt ist. Dieses Substrat hat bei Zugspannung keine Möglichkeit, seine Oberfläche zu verkleinern. Tritt eine Druckspannung auf kann sie sich, um ihre Oberfläche zu vergrößern, nach oben oder nach unten biegen. Das tatsächliche Verhalten einer realen, nahezu planen Probe hängt in dieser Situation von kleinen Unregelmäßigkeiten ihrer Form oder ihres Materials ab.

Haiss und Sass haben versucht, die Änderung der Oberflächenspannung von auf Glas oder Glimmer aufgedampften Goldschichten in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 in Abhängigkeit vom Potential mit dem RTM zu messen [Hai 95]. Dabei wurde die plane Probe mit einer Schraubzwinge gegen die runde Öffnung der Zelle gepresst. Die durch Sulfatadsorption und Kupferabscheidung verursachte Höhenänderung in der Mitte des Substrats betrug bis zu 4 nm. Die von Haiss und Sass für eine plane Probe vorgeschlagene Interpretation beschreibt tatsächlich das Verhalten einer nach oben gewölbten Probe. Druckspannung sollte eine Durchbiegung der Probe nach oben hervorrufen. Eine quantitative Auswertung dieser Messungen, also eine Umrechnung der Höhenänderung in eine Änderung der Oberflächenspannung, liegt aber noch nicht vor.

Die quantitative Auswertung von Messungen auf einer rundherum fest eingespannten Probe ist mathematisch aufwendig und nur mit numerischen Methoden zu lösen wie z.B. im Modell von Voorthuyzen und Bergveld [Voo 84] für runde Membranen in Drucksensoren.

Dagegen ist die mathematische Behandlung einer nahezu frei gelagerten runden Probe wesentlich einfacher. Da der Rand des Substrats nicht festgehalten wird, kann sich ihre Oberfläche bei Zugspannung zusammenziehen, wodurch sich das Substrat nach unten biegt, da sich die Oberfläche auf der anderen Seite der Probe nicht verändert. Jaeckel et al. [Jae 94] haben die Änderung der Oberflächenspannung einer auf ein Quarz-Substrat aufgesputterten Goldschicht in verschiedenen Elektrolyten mit einer interferometrischen Methode gemessen. Dafür wurde das Substrat mit einem weichen Silikongummi in den ringförmigen Probenhalter geklebt. Diese Fixierung übte nur vernachlässigbar kleine Kräfte auf die Probe

aus, da das Elastizitätsmodul des Silikons um einige Größenordnungen größer als das des Quarzes ist. Das Verhalten des Substrats war dem idealen Fall der freien Scheibe sehr ähnlich. Das Substrat wurde unter dem Einfluß der Oberflächenspannung wie eine Luftblase verformt und bildete eine nahezu ideale Kugeloberfläche. In diesem System besteht ein einfacher mathematischer Zusammenhang zwischen der Durchbiegung der Probe und der Änderung der Oberflächenspannung [Heu 92, Jae 94].

Aus den Vorversuchen wurden folgende Konsequenzen gezogen:

- Mit der Rastertunnelmikroskopie ist eine in-situ Messung von Änderungen der Oberflächenspannung fester Elektroden möglich.
- Die Auswertung von Oberflächenspannungsmessungen auf einer rundherum eingespannten Probe ist problematisch. Daher wurde eine Zelle, in der die Probengeometrie einem Biegebalken entspricht, entworfen (Abschnitt 4.3.2).

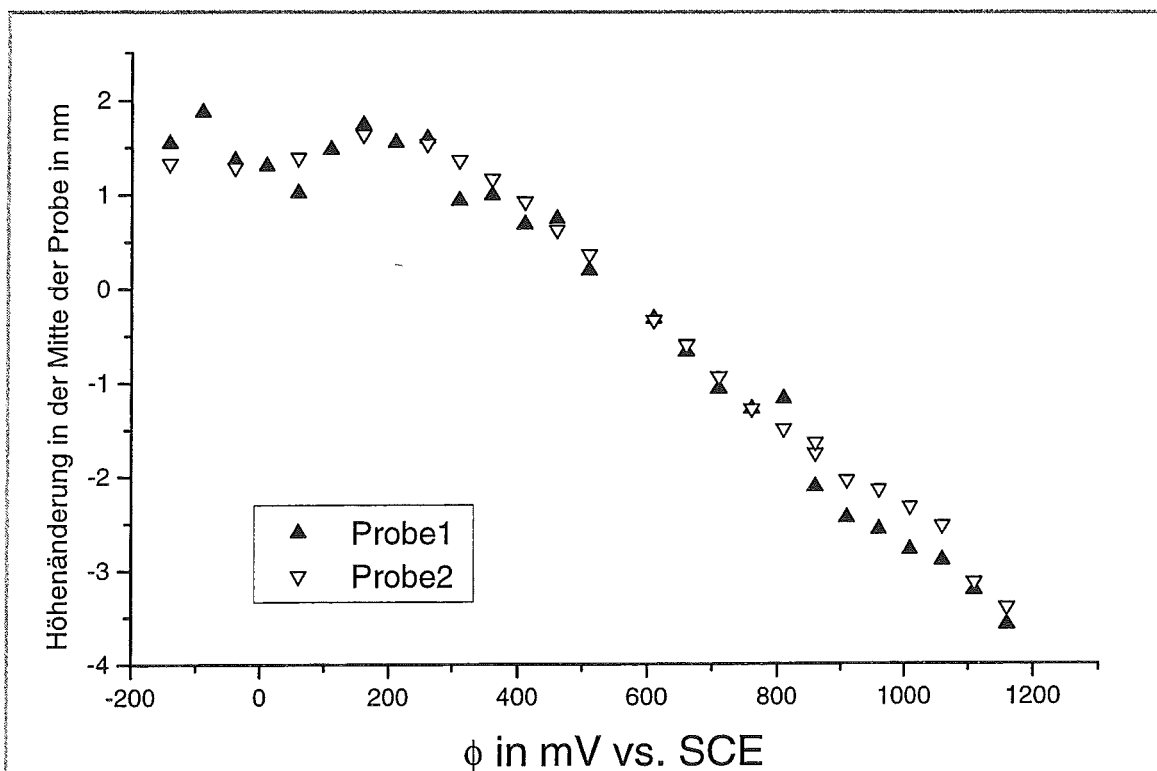


Abbildung 5.1: Potentialabhängigkeit der Höhenänderung in der Mitte von rundum eingespannten Goldfolien in 0,1 M H_2SO_4 , Probe 1 war nach unten und Probe 2 nach oben gewölbt. Die Meßwerte von Probe 2 wurden mit -1 multipliziert.

5.2 Au(111) in Perchlorsäure

5.2.1 Au(111): Oberflächenspannung und RTM-Bilder

Um die Korrelation zwischen der Oberflächenstruktur der Probe und ihrer Oberflächenspannung zu untersuchen, wurde das elektrische Potential ϕ des Au(111)-Substrates in Schritten mit einer Weite von 50 mV bis 200 mV verändert und dabei die Änderung der Oberflächenspannung gemessen. Zwischen den Schritten wurde mit dem Rastertunnelmikroskop die Oberflächenstruktur abgebildet (Abschnitt 4.3.3, 1. Meßverfahren).

Die Messungen begannen bei einem Potential von -140 mV vs. SCE. Die Zelle wurde so mit dem Elektrolyten ($0,1$ M HClO_4) gefüllt, daß bereits eine Potentialkontrolle bestand, als die Probe benetzt wurde. Auf diese Weise blieb die Rekonstruktion auf der frisch präparierten Probe erhalten.

Abbildung 5.2 zeigt RTM-Aufnahmen aus einer Reihe, die mit Potentialschritten von ca. 100 mV durchlaufen wurde. Die Rasterweite (RW) betrug 2000 Å. Bei -130 mV vs. SCE (Abb. 5.2 a) war die abgebildete, von Stufen durchzogene Region vollständig rekonstruiert. Nach fünf Schritten, für die 18 min benötigt wurden, bis zu einem Potential von 370 mV (Abb. 5.2 b) hatte sich die Rekonstruktion nicht verändert. Beim nächsten Potentialschritt zu 460 mV (Abb. 5.2 c) begann sie, sich aufzulösen. Die ersten Rekonstruktionsstreifen verschwanden. Von den drei parallelen Streifen am rechten Rand der mittleren Terasse fehlte der linke und auch der Streifen links über ihm. Die Positionen der Streifen wurden in den Bildern 5.2 b und c mit weißen Pfeilen markiert. Beim Potential von 580 mV (Abb. 5.2 d) war der größte Teil der Rekonstruktion bereits aufgelöst, und eine Inselbildung setzte ein. Dieser Prozeß setzte sich bei 660 mV (Abb. 5.2 e) fort, wobei jeder verschwundene Streifen eine Inselkette hinterließ. Nur noch wenige Rekonstruktionsreihen waren übrig. Schließlich, bei 760 mV und nach 13 min seit Beginn der Auflösung der Rekonstruktion, war sie vollständig verschwunden und die Fläche mit Inseln übersät.

Vergleicht man den Verlauf der Rekonstruktionsauflösung mit der Änderung der Oberflächenspannung, die während dieses Prozesses gemessen wurde (Abb. 5.5, 1. Messung, Δ), ergeben sich folgende Zusammenhänge. In dem Potentialabschnitt zwischen -140 mV und 370 mV, in dem sich die Rekonstruktion nicht verändert hatte, fiel die Oberflächenspannung leicht ab. Ab 460 mV, wo die Auflösung der Rekonstruktion begann, wird die negative Steigung der Oberflächenspannungskurve wesentlich steiler. In diesem Potentialabschnitt mit dem starken Abfall der Oberflächenspannung setzte bei 580 mV die Inselbil-



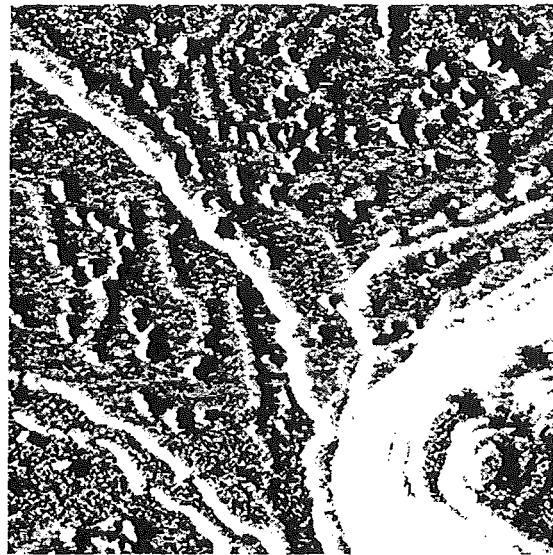
a $\phi = -130$ mV vs. SCE, $t = 0$, $RW \approx 2000$ Å



b $\phi = 370$ mV, $t = 18$ min



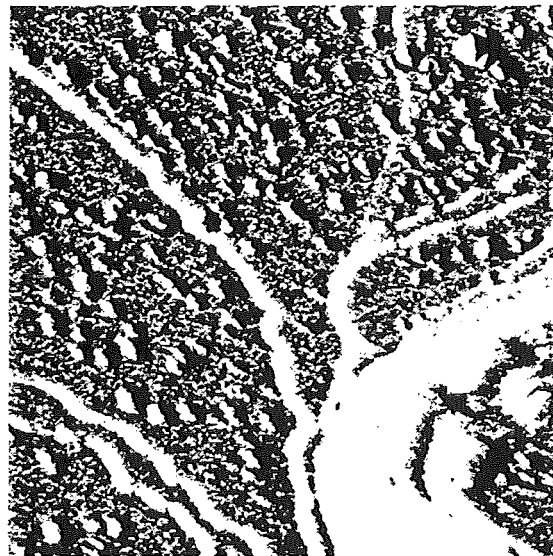
c $\phi = 460$ mV, $t = 21$ min



d $\phi = 580$ mV, $t = 25$ min



e $\phi = 660$ mV, $t = 28$ min



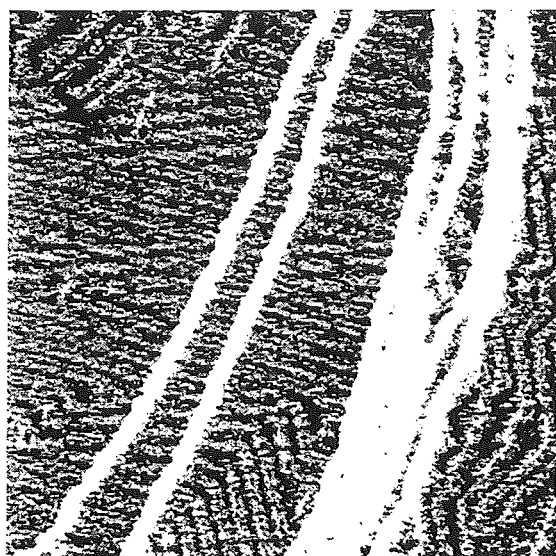
f $\phi = 760$ mV, $t = 31$ min

Abbildung 5.2: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(111) in 0,1 M HClO_4

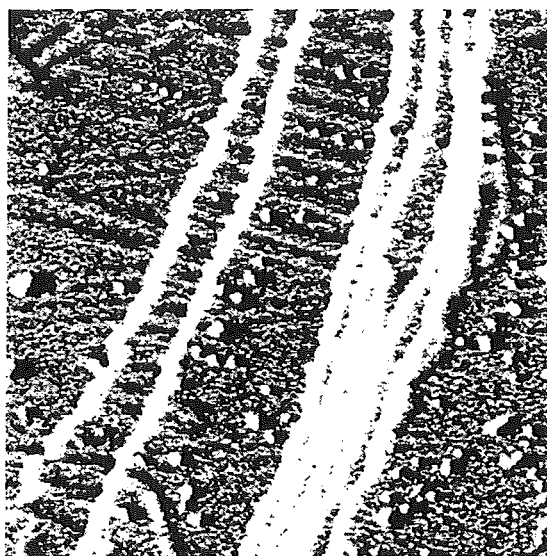
derung ein. Bei 760 mV, als die Rekonstruktion vollständig verschwunden war, wird die Kurve wieder flacher.

Auch die Bilder in Abbildung 5.3 stammen aus einer Reihe mit Potentialschritten von 100 mV. Die Messung wurde auf einem Gebiet mit parallelen Stufen und einer sehr gleichmäßigen, vollständigen Rekonstruktion durchgeführt. Wiederum hatte sich im Potentialbereich zwischen -140 mV und 460 mV (Abb. 5.3 a) innerhalb von 24 min die Oberflächenstruktur nicht geändert. Die Oberflächenspannungskurve verläuft in diesem Bereich flach abfallend (Abb. 5.5, 2. Messung, $\odot$). Bei 560 mV (Abb. 5.3 b) setzte die Auflösung der Rekonstruktion gleichzeitig mit der Inselbildung ein. Die Kurve fällt im Abschnitt zwischen 460 mV und 660 mV steil ab. Ab 660 mV ist die Steigung wieder flacher. Bei diesem Potential (Abb. 5.3 c) war die Rekonstruktion noch nicht vollständig aufgelöst. Der Rest eines Rekonstruktionsstreifens verlief im oberen Teil der linken Stufe und setzte sich auf der nächsten Stufe fort (schwarzer Pfeil in Abb. 5.3 c). Erst bei 760 mV (Abb. 5.3 d), nach 11 min seit Beginn der Rekonstruktionsauflösung, war der Streifen verschwunden, und an seiner Stelle verlief eine Inselkette (schwarzer Pfeil in Abb. 5.3 d).

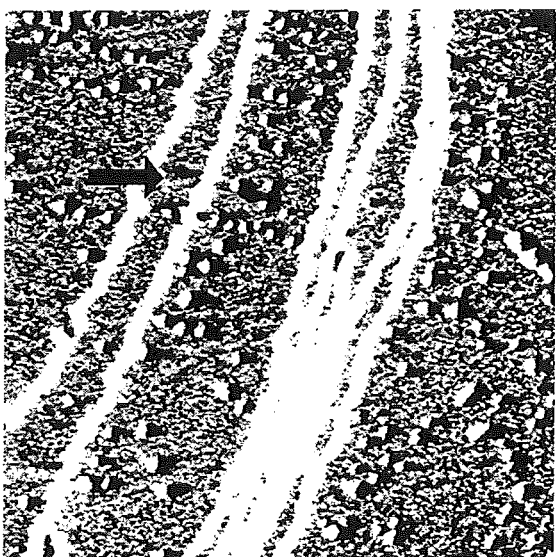
Um die Auflösung der Rekonstruktion und die Inselbildung besser der Änderung der Oberflächenspannung zuordnen zu können, wurden Messungen mit Schritten von 50 mV in dem Potentialbereich durchgeführt, in dem die Veränderung der Oberflächenstruktur stattfand. In dem Abschnitt, in dem keine Änderung auftrat, hatten die Potentialschritte eine Weite von 200 mV. Abbildung 5.4 zeigt eine Messung auf einer größtenteils rekonstruierten Region mit einigen Stufen und einem eventuell durch die Tunnelspitze verursachten Defekt (Abb. 5.4 a). Nachdem sich im Potentialbereich von -140 mV bis 290 mV (5.4 a-c) die Oberflächenstruktur nicht sichtbar veränderte, begann bei 410 mV die Auflösung der Rekonstruktion (Abb. 5.4 d). Einer von den zwei parallelen Streifen am unteren Rand des Bildes, rechts von dem Defekt verschwand. Auch der Streifen in der rechten unteren Ecke der Aufnahme löste sich auf (weiße Pfeile in Abb. 5.4 c und d). In der Oberflächenspannungskurve (Abb. 5.5, 3. Messung, $\square$) beginnt bei diesem Potential der steile Abfall. Die Auflösung der Rekonstruktion setzte sich bei 465 mV (Abb. 5.4 e) weiter fort. Doch erst bei 510 mV (Abb. 5.4 f) kam es zu einer ersten Inselbildung. In dem Potentialschritt zu 570 mV lösten sich aber auch noch Streifen auf, ohne daß an ihrer Stelle Inseln erschienen. So verschwand ein Streifen am oberen Rand des Bildes, links und ein weiterer am rechten Bildrand, oben (weiße Pfeile in Abb. 5.4 f und g). Ab 620 mV (Abb. 5.4 h) hinterließ jeder Streifen, der verschwand, eine Inselkette (Abb. 5.4 i). Bei diesem Potential wird der Abfall der Oberflächenspannungskurve wieder flacher. Erst nach zwei weiteren Schritten, bei 770 mV (Abb. 5.4 j) und 24 min nach dem Beginn der Auflösung der Rekonstruktion, war die Rekonstruktion vollständig verschwunden.



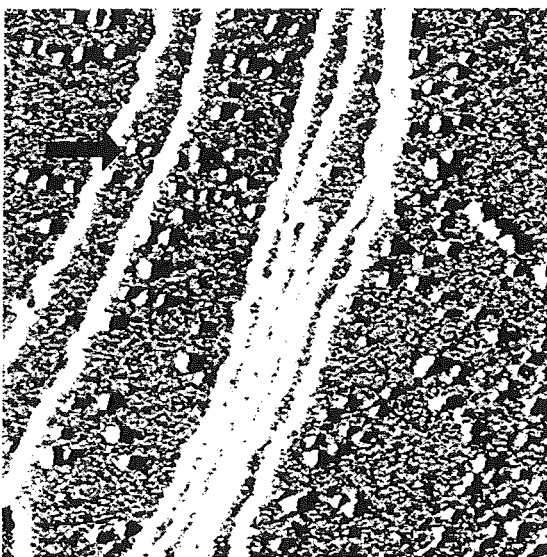
a $\phi = 460$ mV vs. SCE, $t = 21$ min,
 $\phi(t = 0) = -140$ mV, $RW = 2000$ Å



b $\phi = 560$ mV, $t = 25$ min



c $\phi = 660$ mV, $t = 28$ min



d $\phi = 760$ mV, $t = 32$ min

Abbildung 5.3: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(111) in 0,1 M HClO_4

Nach der Auswertung weiterer Meßreihen mit RTM-Bildern läßt sich zusammenfassend Folgendes sagen: Die Oberflächenspannungskurve der Au(111)-Substrate in 0,1 M HClO₄ besteht typischerweise aus drei Bereichen mit unterschiedlicher Steigung. Im ersten Abschnitt fällt die Kurve flach ab mit einer Steigung von

$$m_1 = (-0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV.}$$

In diesem Potentialbereich findet keine sichtbare Veränderung der Oberflächenstruktur statt. Im zweiten Abschnitt, ab einem Potential von

$$\phi_1 = (400 \pm 70) \text{ mV,}$$

fällt die Kurve steil ab mit einer Steigung von

$$m_2 = (-3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV.}$$

Das Potential, bei dem diese Steigungsänderung einsetzt, deckt sich gut mit dem Potential, das aus den RTM-Aufnahmen für den Beginn der Rekonstruktionsauflösung zu

$$\phi_1' = (450 \pm 50) \text{ mV}$$

ermittelt wurde. Die Rekonstruktionsstreifen lösen sich zunächst ohne Inselbildung auf. Zu einer Bildung von Inseln kommt es erst bei einem Potential von

$$\phi_{\text{Insel}} = (560 \pm 40) \text{ mV.}$$

Das Einsetzen dieses Effektes ist mit keiner Änderung der Steigung in der Oberflächenspannungskurve verbunden. Im dritten Abschnitt, ab einem Potential von

$$\phi_2 = (670 \pm 50) \text{ mV,}$$

wird die Steigung der Kurve wieder flacher. Sie beträgt jetzt

$$m_3 = (-1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV.}$$

Bei diesem Potential ist die Rekonstruktion noch nicht vollständig verschwunden. Doch die RTM-Bilder zeigen, daß ab einem Potential von

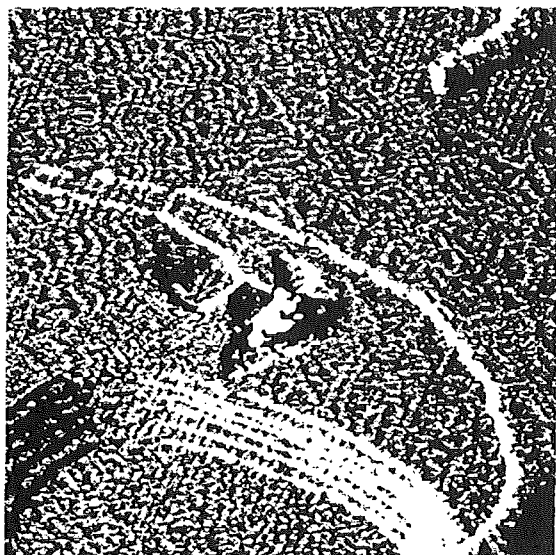
$$\phi_2' = (620 \pm 40) \text{ mV}$$

jeder aufgelöste Rekonstruktionsstreifen eine Inselkette hinterläßt. Bei einem Potential von

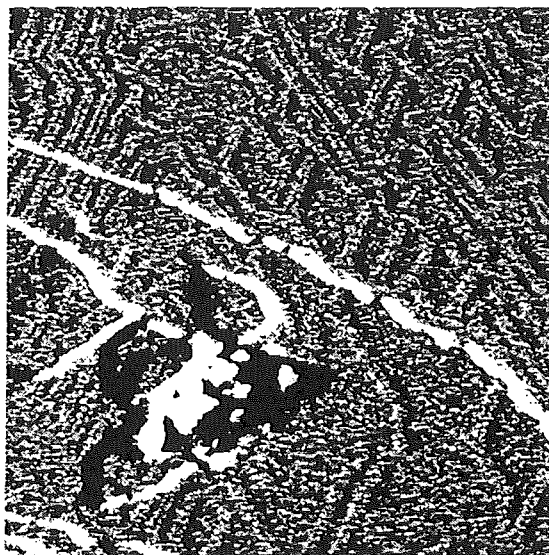
$$\phi_{(1 \times 1)} = (720 \pm 60) \text{ mV}$$

ist keine sichtbare Rekonstruktion mehr vorhanden.

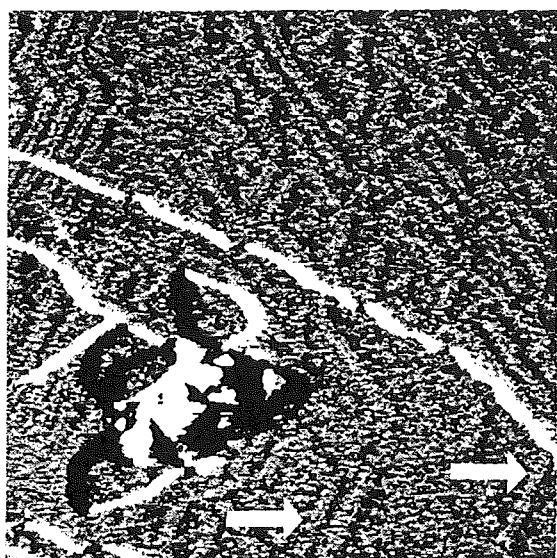
Die Genauigkeit für die Bestimmung der oben genannten Potentiale ist durch die Schrittweite der Meßreihen begrenzt. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Oberfläche mit dem RTM abgebildet wird. Es ist also möglich, daß die



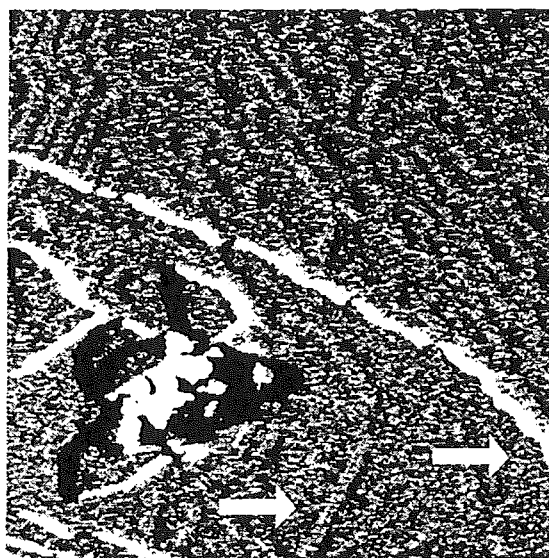
a $\phi = -140$ mV vs. SCE, $t = 0$, $RW = 4000$ Å



b $\phi = 80$ mV, $t = 3$ min, $RW = 2000$ Å



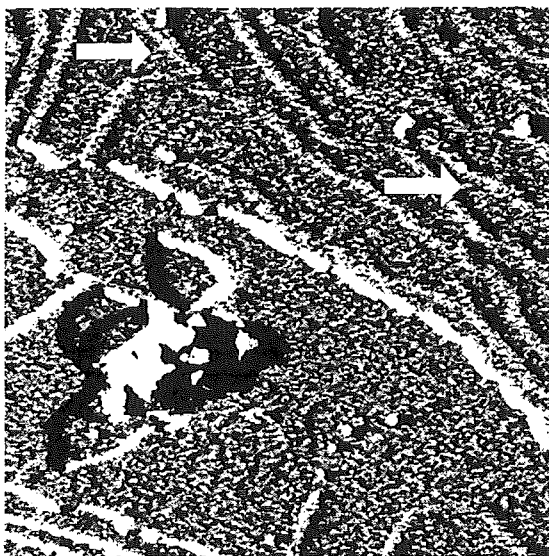
c $\phi = 290$ mV, $t = 8$ min



d $\phi = 410$ mV, $t = 12$ min



e $\phi = 465$ mV, $t = 15$ min



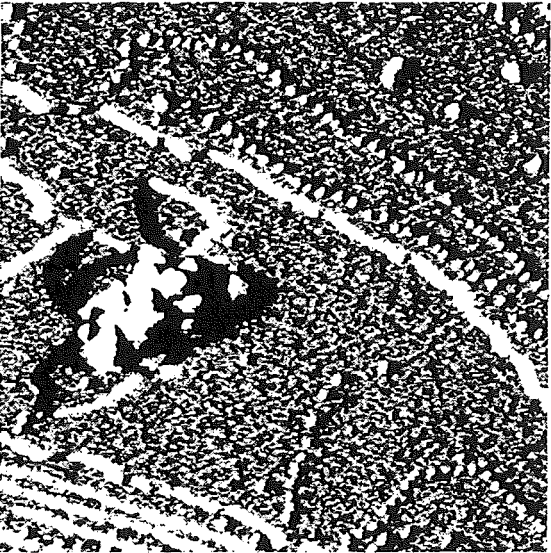
f $\phi = 510$ mV, $t = 18$ min



g $\phi = 570 \text{ mV}$, $t = 22 \text{ min}$



h $\phi = 620 \text{ mV}$, $t = 25 \text{ min}$



i $\phi = 685 \text{ mV}$, $t = 29 \text{ min}$



j $\phi = 770 \text{ mV}$, $t = 32 \text{ min}$

Abbildung 5.4: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(111) in 0,1 M HClO_4

Auflösung der Rekonstruktion auf Teilen der Oberfläche schon eingesetzt hat, im abgebildeten Bereich jedoch noch nicht zu beobachten war. Auch umgekehrt könnte ein Prozeß, der auf dem Substrat noch stattfindet, im abgebildeten Bereich schon nicht mehr stattfinden. Damit gibt der aus den RTM-Aufnahmen ermittelte Wert für ϕ_1' nur eine obere Grenze an für das Potential, bei dem die Rekonstruktionsauflösung beginnt. Dagegen ist ϕ_2' eine untere Grenze für das Potential, ab dem sich die Rekonstruktionsstreifen nur noch durch Inselbildung auflösen. Auf der Probe können noch Streifen verschwinden, ohne eine Inselkette zu hinterlassen, während dies in dem abgebildeten Ausschnitt schon nicht mehr beobachtet wird. Unter Berücksichtigung dieser die Genauigkeit limitierenden Faktoren stimmen die aus den Oberflächenspannungskurven ermittelten Werte für ϕ_1 und ϕ_2 mit den aus den RTM-Aufnahmen gewonnenen Werten ϕ_1' und ϕ_2' überein.

Das bedeutet, gleichzeitig mit einer steileren Steigung der Oberflächenspannungskurve setzt die Auflösung der Rekonstruktion ein. Außerdem wird die Kurve wieder flacher, sobald sich die Rekonstruktion nur noch durch Inselbildung auflöst. Der Beginn der Inselbildung und das Ende der Rekonstruktionsauflösung wirken sich nicht auf die Steigung der Oberflächenspannungskurve aus.

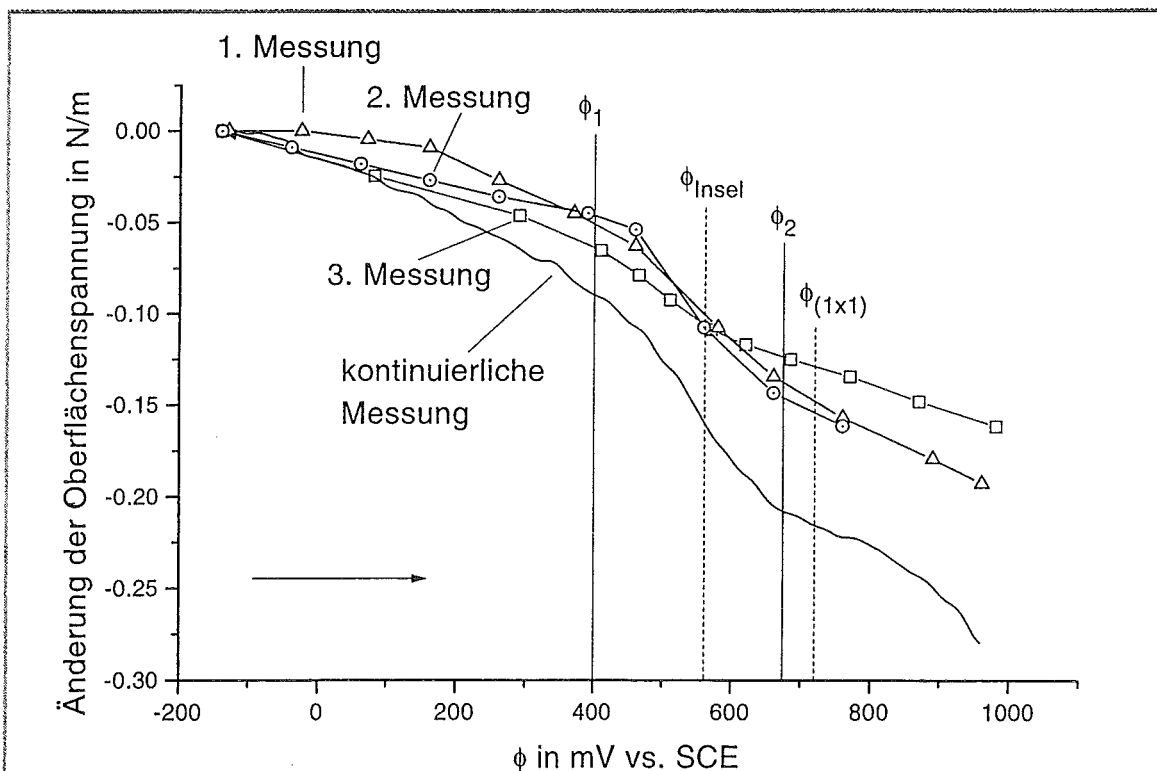


Abbildung 5.5: Oberflächenspannungskurven von Au(111) in 0,1 M HClO₄

RTM-Bilder zu 1. - 3. Messung in Abb. 5.2. - 5.4

(ϕ_1 und ϕ_2 wurden aus den Kurven, ϕ_{Insel} und $\phi_{(1 \times 1)}$ aus den RTM-Bildern ermittelt.)

Das aus den RTM-Bildern bestimmte Potential ϕ_1' , bei dem die Auflösung der Rekonstruktion beginnt, deckt sich unter Berücksichtigung seiner Fehlergrenzen gut mit den Werten, die von anderen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden. Zei et al. [Zei 89] entnahmen eine Au(111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen aus 0,01 M HClO_4 , überführten sie ins Vakuum und untersuchten sie mit LEED und RHEED (engl. reflection high energy electron diffraction). Bis zu einem Entnahmepotential von 400 mV konnten sie die Rekonstruktion beobachten. Den gleichen Wert ermittelten Friedrich et al. [Fri 89] aus SHG-Messungen (engl. second harmonic generation). Sie fanden außerdem, daß die Rekonstruktion bei 700 mV vollständig aufgelöst war. Auch dieser Wert stimmt mit dem hier ermittelten Wert $\phi_{(1 \times 1)}$ überein.

In den während der Messung der Oberflächenspannung aufgenommenen RTM-Bilderreihen konnten zwei unterschiedliche Mechanismen zur Auflösung der Rekonstruktion beobachtet werden. Nur in einem Mechanismus ist die Rekonstruktionsauflösung mit der Bildung von Inseln verknüpft, während sich im anderen Mechanismus das Streifenmuster der Rekonstruktion auflöst, ohne daß Inseln entstehen. Dieser Mechanismus tritt zu Beginn der Auflösung auf. Die ersten Rekonstruktionsstreifen verschwinden ohne eine Inselbildung. Danach entstehen die ersten Inseln. Für eine kurze Zeit, d.h. in einem kleinen Potentialbereich, laufen beide Mechanismen gleichzeitig ab. Schließlich hinterläßt jeder aufgelöste Rekonstruktionsstreifen eine Inselkette. Bis zur vollständigen Aufhebung der Rekonstruktion läuft nur noch der mit einer Inselbildung verknüpfte Auflösungsmechanismus ab.

Da die rekonstruierte Oberfläche relativ zur nicht rekonstruierten komprimiert ist (Abschnitt 4.4.1), entsteht beim Übergang von der rekonstruierten zur nicht rekonstruierten Fläche immer ein Überschuß an Atomen. Diese Atome treten während des Überganges aus der Oberfläche aus. Sie können dann über die Oberfläche diffundieren und sich an Stufen, Inseln oder anderen bestehenden Oberflächendefekten anlagern. Da in der Rekonstruktion nur 4% mehr Atome eingebaut sind als in der (1×1) -Fläche, führt die Anlagerung der Überschußatome zu einer Veränderung der Stufen und Inseln, die in RTM-Bildern kaum zu bestimmen ist. Dies ist eine Erklärung für den Mechanismus der Rekonstruktionsauflösung ohne Inselbildung.

Löst sich die Rekonstruktion schnell auf, treten viele Atome gleichzeitig aus der Oberfläche aus. Wegen der erhöhten Atomdichte auf der Oberfläche ist es jetzt wahrscheinlicher, daß ein Atom erreicht auf weitere Atome trifft und mit diesen eine Insel bildet, bevor es eine Stufe. Bei einer schnellen Auflösung der Rekonstruktion kommt es also zur Inselbildung.

Diese Interpretation ist konsistent mit den Beobachtungen von Tao und Lindsay [Tao 92]. Sie variierten das Potential einer Au(111)-Probe (flammengetemperte Goldschicht auf Glimmer) in 0,01 M HClO_4 mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mV/s von 290 mV bis zu 590 mV vs. SCE. Während der Potentialänderung wurden RTM-Bilder aufgenommen. Bei 440 mV begann eine Auflösung der Rekonstruktion, ohne daß Inseln entstanden. Dieser Prozeß setzte sich fort, bis nach 10 min bei 590 mV 85% der Rekonstruktion ohne Inselbildung verschwunden waren. Wurde dagegen das Potential mit 25 mV/s von 190 mV auf 590 mV verändert, kam es zu einer Rekonstruktionsauflösung mit Inselbildung. Nur bei der schnellen Potentialänderung, die mit einer schnellen Auflösung der Rekonstruktion verbunden ist, entstanden Inseln. Wurde ein Potentialsprung durchgeführt, bedeckten die Inseln 5-6% der Fläche. Bei dieser sehr schnellen Potentialänderung bildeten also alle Überschußatome Inseln.

Außerdem stellten Tao und Lindsay fest, daß bei einem konstanten Potential von 460 mV die Rekonstruktion wesentlich langsamer verschwand als bei 560 mV. Die Rekonstruktionsauflösung läuft also um so schneller ab, je größer das Potential ist.

Für die hier durchgeführten Messungen ergibt sich daraus folgende Interpretationsmöglichkeit. Die Auflösung der Rekonstruktion beginnt bei ϕ_1' langsam, also ohne Inselbildung, und wird erst bei ϕ_{Insel} so schnell, daß Inseln entstehen. Wird der Auflösungsprozeß noch schneller, können bei ϕ_2' kaum noch Atome von der Position, an der sie aus der Fläche ausgetreten sind, wegdiffundieren. Jeder Rekonstruktionsstreifen hinterläßt dann eine Inselkette.

Damit wird die Wahrscheinlichkeit einer Inselbildung nicht nur durch die Geschwindigkeit der Rekonstruktionsauflösung bestimmt, sondern auch durch die Dichte der möglichen Anlagerungspositionen für die Überschußatome. Nur in wenigen Meßreihen konnte der Effekt der Auflösung der Rekonstruktion ohne Inselbildung nicht beobachtet werden. Der Effekt kann im Zeitraum zwischen den RTM-Aufnahmen aufgetreten sein. Es ist aber auch möglich, daß dieser Effekt im Bereich des RTM-Bildes nicht auftrat. In diesen Meßreihen wurden immer Regionen mit wenigen, glatten Stufen ohne Inseln und Defekte und mit vollständiger, gleichmäßiger Rekonstruktion abgebildet (Abb. 5.3). Möglicherweise bestanden hier für die Überschußatome so wenige Gelegenheiten, sich anzulagern, daß ein Atom meist auf weitere Atome traf, bevor es bis zu einer Stufe diffundieren konnte.

Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, unterscheidet sich die Oberflächenspannungskurve der dritten Meßreihe ($\square$) leicht von den Kurven der beiden ersten Reihen. Sie verläuft im ersten Abschnitt steiler und im zweiten und dritten Abschnitt flacher als diese. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich darin begründet, daß in der dritten Meßreihe im ersten Abschnitt weniger und in den beiden nächsten Abschnitten mehr RTM-Bilder aufgenommen wurden

als in den anderen Reihen. Dieser Zusammenhang zwischen der Steigung der Kurve und der Anzahl der Bilder einer Meßreihe bestätigte sich auch in den weiteren Messungen. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Änderung der Oberflächenspannung nicht gleichzeitig mit der Änderung des Potentials abgeschlossen war. Dann würde sich die Oberflächenspannung während der Aufnahme eines RTM-Bildes noch weiter verändern. Da während der RTM-Messungen die Variation der Oberflächenspannung nicht aufgenommen wurde, würde dieser Anteil der Änderung der Oberflächenspannung verloren gehen. Werden dann die zwischen den RTM-Messungen aufgenommenen Änderungen der Oberflächenspannung sukzessive aufaddiert und die so erhaltenen Werte gegen das elektrische Potential aufgetragen, hat die Kurve eine kleinere Steigung als eine Oberflächenspannungskurve, deren Messung nicht für die Aufnahme von RTM-Bildern unterbrochen wurde.

Außerdem ist eine Abhängigkeit der Änderung der Oberflächenspannung von der Geschwindigkeit der Potentialvariation wahrscheinlich. Auch Láng und Heusler [Lán 95] und Jaeckel et al. [Jae 94] (Abschnitt 6.1.2) stellten in ihren Messungen der Oberflächenenergie einer Goldoberfläche bei Adsorptionsexperimenten in 0,1 M K₂SO₄ bzw. bei der Abscheidung von Blei und Thallium aus wässriger Lösung eine Zeitabhängigkeit fest.

5.2.2 Au(111): Kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung

Um eine Oberflächenspannungskurve zu erhalten, deren Verlauf nicht von Unterbrechungen beeinflusst wird, wurden kontinuierliche Messungen der Variation der Oberflächenspannung bei einer Änderung des elektrischen Potentials der Probe von 40 mV/s ohne Aufnahme von RTM-Bildern durchgeführt (Abschnitt 4.3.3, 2. Meßverfahren).

Der Vergleich einer kontinuierlichen Messung mit den Meßreihen, die für RTM-Bilder unterbrochen wurden, zeigt, daß die Oberflächenspannungskurve, die kontinuierlich aufgenommen wurde, insgesamt steiler abfällt als die Kurven der unterbrochenen Messungen (Abb. 5.5). Dies ist konsistent mit der Beobachtung, daß die Kurve um so steiler ist, je weniger Bilder aufgenommen wurden und je schneller der Potentialbereich durchfahren wurde. Während die Meßreihen, in denen RTM-Bilder aufgenommen wurden, ca. 1/2 h dauerten, wurde in den kontinuierlichen Messungen der Potentialbereich in ca. 1/2 min durchfahren.

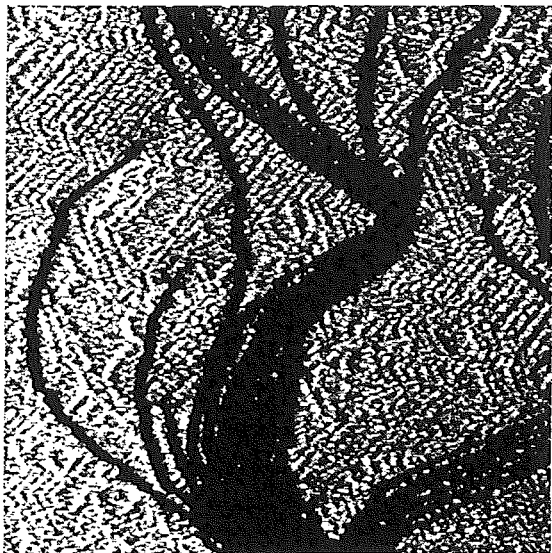
Trotz dieses Unterschiedes sind auch in der kontinuierlich aufgenommenen Kurve drei Abschnitte mit deutlich verschiedenen Steigungen zu erkennen. Analog zu den Meßreihen mit Bildern beginnt die Kurve mit einem flachen Abfall ($m_1 = -1,7 \cdot 10^{-4}$ (N/m)/mV). Dann fällt sie steil ab ($m_2 = -5,6 \cdot 10^{-4}$ (N/m)/mV) und schließlich wird sie wieder flacher

($m_3 = -1,7 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}$). Auch die Potentialwerte, bei denen sich die Steigung ändert, decken sich gut mit den aus den Oberflächenspannungskurven der Bilderreihen ermittelten Werten. Für diese kontinuierliche Messung gilt $\phi_1 = 430 \text{ mV}$ und $\phi_2 = 640 \text{ mV}$. Diese gute Übereinstimmung rechtfertigt die Annahme, daß auch bei einer kontinuierlichen Potentialvariation bei diesen Potentialen die Prozesse auf der Oberfläche ablaufen, die ihnen anhand der Bilderreihen zugeordnet wurden.

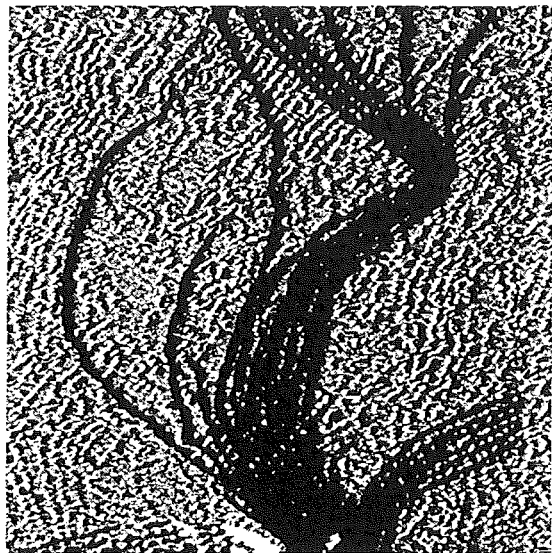
Bei einem Potential von 900 mV ändert sich die Steigung der kontinuierlichen Kurve noch einmal. Sie wird wieder steiler mit einer Steigung von $m_4 = -6,3 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}$. Dieser Effekt wurde bei keiner der unterbrochenen Meßreihen beobachtet. Auch dies kann ein Hinweis darauf sein, daß auf der Elektrodenoberfläche Prozesse ablaufen, die von der Geschwindigkeit der Potentialänderung abhängig sind. Am Ende der wesentlich schnelleren kontinuierlichen Messung könnte somit ein neuer Prozeß auftreten, der in den langsameren unterbrochenen Meßreihen nicht beobachtet wurde.

Abbildung 5.6 zeigt die Substratoberfläche vor und nach Potentialvariationen zwischen -140 mV und 760 mV . Das Potential wurde mit 40 mV/s variiert. Die Potentialänderung zwischen den Bildern dauerte damit nur $22,5 \text{ s}$. Der Zeitabstand zwischen den gezeigten Aufnahmen beträgt einige Minuten, da mehrere Bilder bei einem Potential aufgenommen wurden. Der Endwert des durchfahrenen Potentialbereiches war um 200 mV kleiner als in den in Abbildung 5.5 gezeigten Oberflächenspannungskurven. Dieser Endwert wurde gewählt, weil die Abbildungsqualität des Rastertunnelmikroskops bei Potentialen über 760 mV stark nachläßt. Die Störungen werden wahrscheinlich durch Faradaysche Ströme verursacht, die über die Tunnelspitze fließen. Der Vergleich der Oberfläche bei -140 mV vor der ersten Potentialänderung (Abb. 5.6 a) mit der Oberfläche nach der Änderung bei 760 mV (Abb. 5.6 b) zeigt, daß sich während der Potentialvariation die Rekonstruktion vollständig aufgelöst hat und Inseln entstanden sind. Dabei sind die meisten Rekonstruktionsstreifen durch Inselketten ersetzt worden.

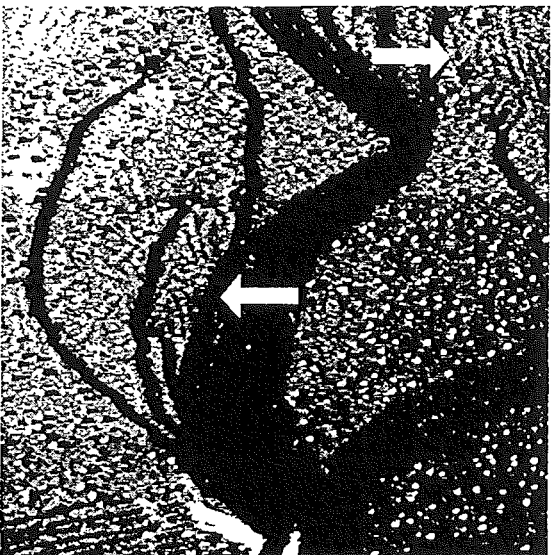
Mit der gleichen Geschwindigkeit wurde das Potential auf den Anfangswert zurückgefahren. Dabei kehrte die Rekonstruktion nur teilweise wieder (weiße Pfeile in Abb. 5.6 c), und aus den Ketten kleiner Inseln wurden wenige, große Inseln. Die Zeit, welche die Oberfläche zur Rekonstruktion benötigt, ist wesentlich länger als die Dauer der Potentialänderung und der anschließenden Aufnahme der Bilder. Wurde das Potential wieder zu 760 mV variiert, bildeten sich in den vorher rekonstruierten Gebieten wiederum Inselketten an Stelle der Rekonstruktionsstreifen (Abb. 5.6 d). Bei einer erneuten Potentialänderung zu -140 mV traten nur noch an einer Stelle wenige Rekonstruktionsstreifen auf (weißer Pfeil



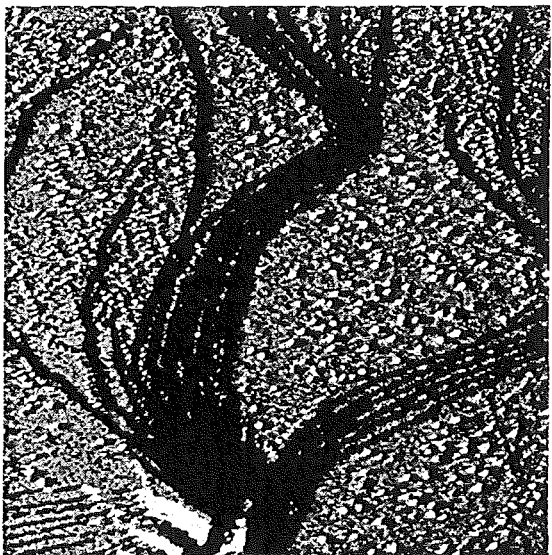
a $\phi = -140$ mV vs. SCE, $t = 0$, $RW = 4000$ Å



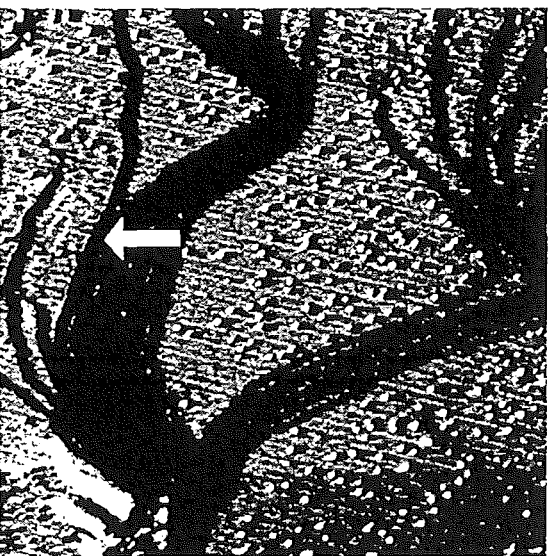
b $\phi = 760$ mV, $t = 15$ min



c $\phi = -140$ mV, $t = 28$ min



d $\phi = 760$ mV, $t = 37$ min



e $\phi = -140$ mV, $t = 45$ min

Abbildung 5.6: Au(111) an den Anfangs- und Endpunkten von Potentialzyklen zwischen -140 und 760 mV vs. SCE, Auflösung und partielle Neubildung der Rekonstruktion

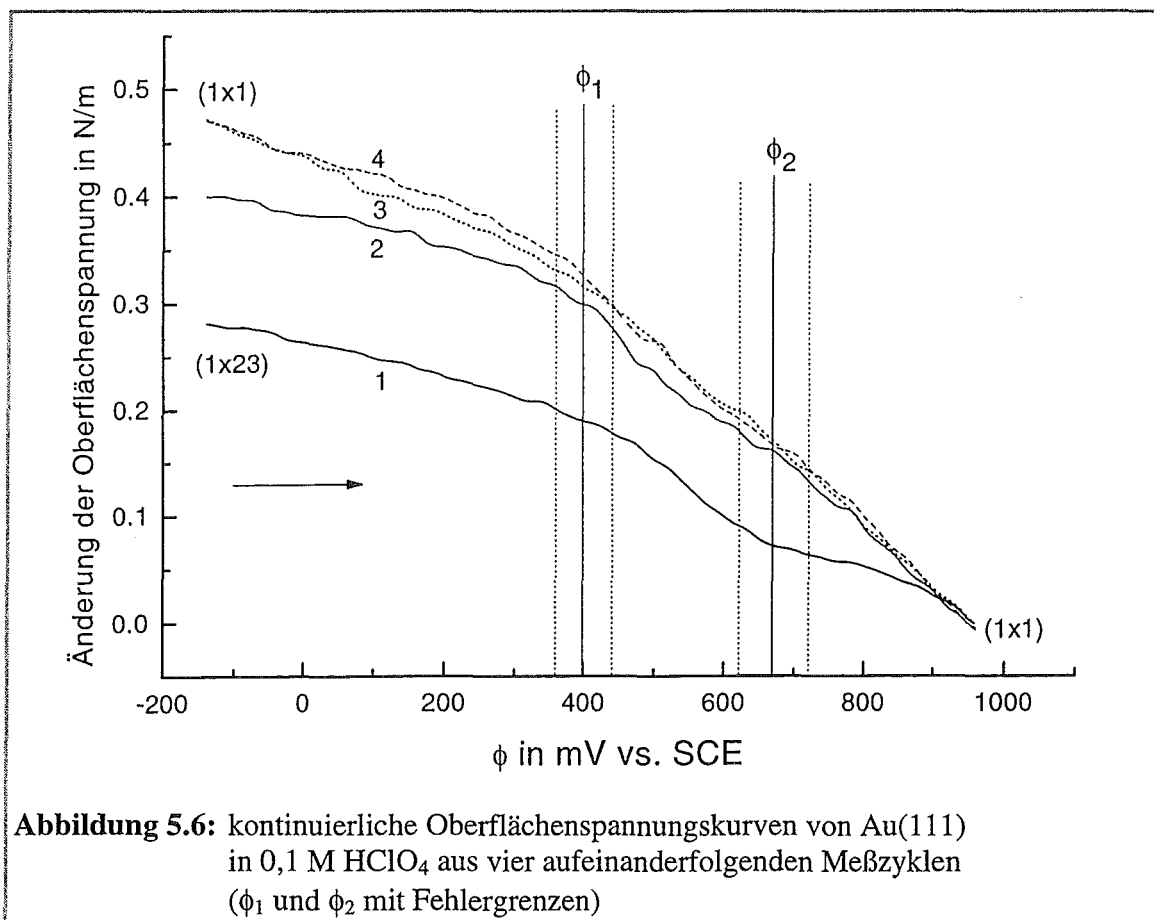
in Abb. 5.6 e). Die restlichen Inselketten schlossen sich wieder zu großen Inseln zusammen. Diese Bilderreihe zeigt, daß bei einer schnellen Potentialvariation mit 40 mV/s bis zu einem Endwert von 760 mV und nur kurzen Pausen von einigen Minuten an den Umkehrpunkten die Rekonstruktion der Au(111)-Fläche schon nach zwei Zyklen nur auf einem sehr kleinen Teil der Fläche wiederkehrt.

Auch im Anschluß an die kontinuierliche Messung, deren Oberflächenspannungskurve in Abbildung 5.5. eingezeichnet ist, wurde das Potential mit 40 mV/s auf den Ausgangswert zurückgestellt und der Potentialbereich von -140 mV bis 960 mV mit der gleichen Geschwindigkeit ein zweitesmal durchfahren. Dabei wurde eine zweite Oberflächenspannungskurve aufgenommen. Auf die gleiche Weise wurden noch eine dritte und vierte Kurve aufgenommen. In Abbildung 5.7 wurden diese Kurven auf ihren Endwert normiert, d.h. für alle Messungen wurde $\Delta\tau(\phi = 960 \text{ mV}) = 0$ gesetzt. Im Gegensatz dazu wurden die in Abbildung 5.5 gezeigten Kurven, die aus dem ersten Zyklus verschiedener Messungen stammen, auf ihren Anfangswert normiert. Für die Kurven aus aufeinander folgenden Zyklen einer Messung ist eine solche Normierung nicht sinnvoll. Wie aus der Bilderfolge in Abbildung 5.6 zu ersehen, ist der Anfangszustand der Substratoberfläche bei nacheinander durchfahrenen Zyklen unterschiedlich. Die Rekonstruktion kehrt nach dem ersten Zyklus nur noch teilweise wieder und wird nach jedem weiteren Zyklus schwächer. Dagegen ist die Oberfläche am Umkehrpunkt der Zyklen, der für die Bilderreihe bei 760 mV und für die Oberflächenspannungskurven bei 960 mV lag, immer unrekonstruiert. Daher ist eine Normierung auf den Endwert, bei dem die Oberfläche immer im gleichen Zustand ist, sinnvoll.

In Abbildung 5.7 ist zu sehen, daß sich die Oberflächenspannungskurve aus dem ersten Zyklus, in dem sich eine vollständige Rekonstruktion auflöst, wesentlich von den in den darauffolgenden Zyklen aufgenommenen Kurven unterscheidet. Beim Startpotential von -140 mV beträgt die Differenz zwischen der ersten und zweiten Kurve 0,12 N/m und zwischen der ersten und dritten Kurve 0,19 N/m. Die vierte Kurve unterscheidet sich kaum von der dritten. Zu Beginn des zweiten Zyklus ist die Oberfläche noch teilweise rekonstruiert. Dagegen ist die Oberfläche zu Beginn des dritten Zyklus kaum noch oder gar nicht mehr rekonstruiert (Abb. 5.6). Die Differenz zu der Oberflächenspannung der vollständig rekonstruierten Oberfläche am Anfang des ersten Zyklus ist daher für den zweiten Zyklus kleiner als für den dritten. Da schon im dritten Zyklus keine Rekonstruktion mehr vorhanden ist, ändert sich der Verlauf der Oberflächenspannungskurve im vierten und auch in den weiteren Zyklen nicht mehr.

Im ersten Potentialabschnitt verlaufen die vier Kurven nahezu parallel. Bei ϕ_1 , dem Potential, bei dem im ersten Zyklus die Auflösung der Rekonstruktion beginnt (Abb. 5.2, 5.3 und 5.4), werden alle vier Kurven steiler. Doch während die erste Kurve bei ϕ_2 ein zweitesmal ihre Steigung ändert und wieder flacher wird, behalten die dritte und vierte Kurve ihre steile Steigung bei. Erst bei 900 mV wird die erste Kurve wieder steiler und ist nun wieder parallel zu den anderen Kurven. Im Potentialbereich zwischen $\phi_2 = 670$ mV und 900 mV besteht also der entscheidende Unterschied im Verlauf der ersten und vierten Kurve. Die erste Kurve verläuft in diesem Bereich, in dem die Auflösung der Rekonstruktion immer mit einer Inselbildung verbunden ist und die Rekonstruktion schließlich bei $\phi_{(1\times1)} = 720$ mV vollständig aufgelöst ist, wesentlich flacher als die vierte, deren Steigung ab ϕ_1 konstant bleibt.

Der flachere Verlauf der ersten Kurve ergibt sich zwangsläufig daraus, daß bei -140 mV die Oberflächenspannung der rekonstruierten Fläche kleiner ist als die der (1×1) -Fläche, während bei 960 mV der Zustand der Oberfläche und damit auch ihre Oberflächenspannung in beiden Kurven gleich sind. Wie der Unterschied im Verlauf der Kurven mit den mikroskopischen Prozessen auf der Substratoberfläche zusammenhängt, ist noch unklar.



Die Zugspannung, unter der die nicht rekonstruierte Au(111)-Fläche steht [Pay 89], wird durch die Rekonstruktion teilweise abgebaut. Dies zeigt sich darin, daß bei gleichem Potential die Oberflächenspannung der rekonstruierten Probenoberfläche kleiner ist als für die (1×1)-Fläche. Damit stimmen die Messungen in ihrer Tendenz mit den Rechnungen von Bortolani et al. [Bor 90] überein, die aus dem sogenannten Glue-Modell (Abschnitt 6.2.1) den Unterschied der Oberflächenspannung einer rekonstruierten Au(111)-Fläche zu der einer unrekonstruierten Fläche zu $\tau_{(1\times 1)} - \tau_{(1\times 23)} = 1,82 \text{ N/m}$ ermittelten.

Die aus dem Modell gewonnene Differenz ist um eine Zehnerpotenz größer als der in diesem Experiment ermittelte Wert. Diese erhebliche Abweichung kann allein durch die Tatsache, daß die Probenoberfläche nicht vollständig, sondern nur zu 70%, rekonstruiert war, nicht erklärt werden. Der experimentelle Wert müßte dann ca. 70% des theoretischen betragen. Hier muß berücksichtigt werden, daß die Rechnungen für eine Oberfläche im Vakuum durchgeführt wurden. Der Kontakt der Oberfläche zum Elektrolyten in diesem Experiment könnte einen großen Unterschied verursachen.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Messungen ist, daß nicht nur die erste, sondern auch die folgenden Kurven bei ϕ_1 abknicken. Das bedeutet, daß diese Steigungsänderung nicht durch die Auflösung der Rekonstruktion, die nur während der Messung der ersten Kurve abläuft, verursacht werden kann. Stattdessen muß ein anderer Prozeß bei ϕ_1 beginnen, der die Oberflächenspannung sowohl auf der rekonstruierten als auch auf der nicht rekonstruierten Fläche verringert. Die Rekonstruktionsauflösung wird entweder durch den gleichen Prozeß bewirkt oder durch die starke Änderung der Oberflächenspannung.

Kolb [Kol 93] und auch Pettinger et al. [Pet 95] nehmen an, daß die Rekonstruktion durch spezifische Adsorption aufgelöst wird. Dies ist ein Prozeß, der sowohl eine starke Veränderung der mikroskopischen Struktur der Oberfläche als auch eine Veränderung der Oberflächenspannung verursachen könnte.

Der unterschiedliche Verlauf der Oberflächenspannungskurven wurde auch in Messungen gefunden, in denen nach der ersten Potentialvariation von -140 mV zu 960 mV das Potential mit einem Sprung auf den Anfangswert zurückgestellt wurde. Unter diesen Bedingungen war schon zu Beginn des zweiten Zyklus die Oberfläche nicht mehr rekonstruiert. Die zweite Oberflächenspannungskurve einer solchen Messung verlief so wie die vierte Kurve in Abbildung 5.7.

Auch die Oberflächenspannungskurven, die aufgenommen wurden während das Potential auf den Ausgangswert zurückgestellt wurde, sind untersucht worden. Bei einem Vergleich

mit den in der Gegenrichtung gemessenen Kurven stellt man fest, daß bei einer Potentialänderung zwischen -140 mV und 960 mV nach dem zweiten Zyklus die Oberflächenspannungskurven in beiden Richtungen nahezu deckungsgleich sind (Abb. 5.8 a). In Meßzyklen, bei denen das Potential nur bis zu 760 mV (wie in Abb. 5.6) variiert wurde, trat dagegen ein erheblicher Hysterese-Effekt auf (Abb. 5.8 b). Wurde das Potential im Anschluß an eine Messung mit einer Potentialänderung bis 960 mV nur bis zu 760 mV variiert, war nur ein sehr kleiner Hysterese-Effekt zu beobachten (Abb. 5.8 c). Der Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Oberflächenspannungskurve für eine Potentialvariation in kathodischer Richtung mit dem Wert des Umkehrpotentials ist noch nicht geklärt. Wahrscheinlich wird die Probenoberfläche bei einem Potential von 960 mV irreversibel verändert. Nach dieser Änderung haben alle Oberflächenspannungskurven den gleichen Verlauf. Wird die Potentialvariation vorher beendet, die Oberfläche also nicht irreversibel verändert, unterscheidet sich die in kathodischer Richtung aufgenommene Kurve von der anodischen Kurve.

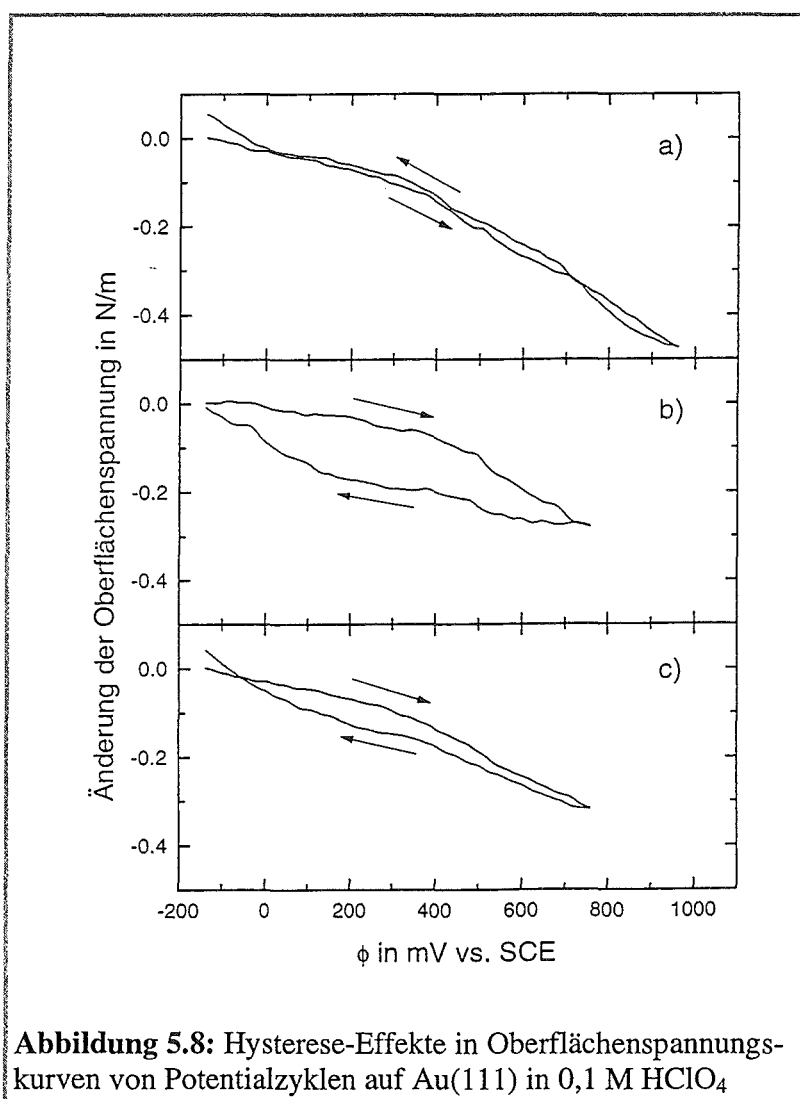


Abbildung 5.8: Hysterese-Effekte in Oberflächenspannungskurven von Potentialzyklen auf Au(111) in 0,1 M HClO₄

Nach Vitus und Davenport [Vit 94] bildet sich ab ca. 900 mV eine Hydroxidschicht auf der Au-Oberfläche. Dies führt aber zu keiner mit dem RTM zu beobachtenden strukturellen Veränderung der Fläche. Im Potentialbereich der Hydroxidschicht kann die (1×1)-Fläche noch atomar aufgelöst werden. Erst wenn das Potential größer als 1000 mV ist, verändert sich die Struktur der Oberfläche. Bevor sich bei 1150 mV eine Monolage Goldoxid ausbildet, kommt es zu einer Aufrauhung. Da die Bildung der Hydroxidschicht nicht mit einer Strukturänderung verbunden ist und die Aufrauhung erst bei größeren Potentialen stattfindet, ist unklar, ob einer dieser Effekte die Hysterese aufheben kann. Zei et al. [Zei 89] stellten fest, daß die Bildung und anschließende Reduktion von Oxid auf der Oberfläche die Wiederherstellung der Rekonstruktion hemmen. Sie vermuteten, daß die durch einen solchen Zyklus verursachte Aufrauhung der Fläche die Ausbildung einer für die Rekonstruktion notwendigen langreichweitigen Ordnung verhindert.

Hystereseeffekte wurden auch in Experimenten anderer Arbeitsgruppen zur Bestimmung der Oberflächenenergie in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential beobachtet. So hat z.B. auch die Arbeitsgruppe von Heusler bei Potentialzyklen auf einer Goldoberfläche in 2 mM KF [Jae 94] und in 0,1 M K₂SO₄ [Lán 95] eine Hysterese der Oberflächenenergie gemessen.

5.3 Au(100) in Perchlorsäure

5.3.1 Au(100): Oberflächenspannung und RTM-Bilder

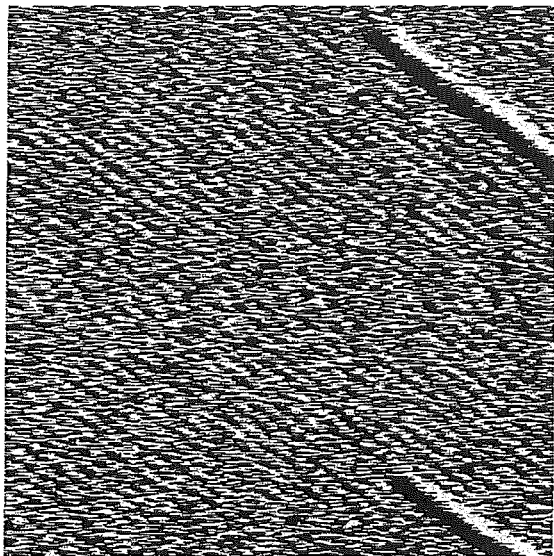
Auch auf der Au(100)-Fläche wurden zunächst mit der Aufnahme von RTM-Bildern kombinierte Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt (Abschnitt 4.3.3, 1. Meßverfahren).

In Abbildung 5.9 sind Bilder einer Meßreihe auf der Au(100)-Fläche zu sehen, in welcher der Potentialbereich von -140 bis 960 mV mit 100 mV Schritten durchlaufen wurde. Bei einer Rasterweite von 500 Å sind die einzelnen Streifen des Rekonstruktionsmusters deutlich zu erkennen. Bis zu einem Potential von 470 mV (Abb. 5.9 a) änderte sich die Oberflächenstruktur nicht. Bei 580 mV (Abb. 5.9 b) hatte sich die Rekonstruktion bereits auf einem großen Teil der abgebildeten Fläche aufgelöst, und Inseln waren entstanden. Einen Schritt weiter, bei 680 mV (Abb. 5.9 c), war nur noch ein schmaler rekonstruierter Streifen erhalten. 5 min nach Beginn der Rekonstruktionsauflösung war die Rekonstruktion bei 800 mV (Abb. 5.9 d) bereits vollständig aufgelöst.

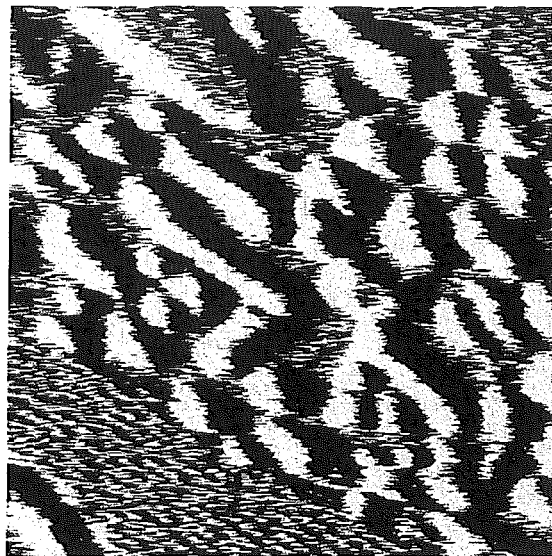
Der Vergleich mit der gleichzeitig aufgenommenen Oberflächenspannungskurve (Abb. 5.12, 1. Messung, Δ) zeigt, daß ähnlich wie in den Kurven der Au(111)-Fläche, auf einen flachen Abschnitt ein steiler Abfall folgt, und daß die mit einer Inselbildung verbundene Rekonstruktionsauflösung ungefähr in der Mitte dieses zweiten Abschnitts einsetzt. Die Kurve ändert ihre Steigung bei 780 mV ein zweitesmal und wird wieder flacher. Dies ist das Potential, bei dem die Rekonstruktion vollständig verschwunden war. Eine Auflösung der Rekonstruktion ohne Inselbildung war in diesem Rasterbereich nicht zu beobachten.

In Bildern mit einer größeren Rasterweite von 1000 Å (Abb. 5.10) ist ebenfalls zu sehen, daß bis 390 mV (Abb. 5.10 a) keine Änderung der Substratoberfläche auftrat. Bei 510 mV (Abb. 5.10 b) begann die Auflösung der Rekonstruktion. Die ersten Inseln entstanden in den Gräben. In der zugehörigen Oberflächenspannungskurve (Abb. 5.12, 2. Messung, $\odot$) liegt dieses Potential im steil abfallenden Bereich. Die aus den Gräben entstandenen unrekonstruierten Streifen mit Inseln werden bei 595 mV (Abb. 5.10, c) breiter, bis schließlich bei 710 mV (Abb. 5.10 d) keine Rekonstruktion mehr im Bild zu sehen ist. Vom Beginn bis zur vollständigen Rekonstruktionsauflösung vergingen 7 min.

Um die Potentiale, bei denen die Rekonstruktionsauflösung beginnt beziehungsweise endet, genauer bestimmen zu können, wurde eine Bilderreihe mit einer Rasterweite von 2000 Å aufgenommen (Abb. 5.11). Bei einer Rasterweite von 1000 Å (Abb. 5.11 a) ist das Streifenmuster der Rekonstruktion noch zu erkennen. Während der Variation des Potenti-



a $\phi = 470 \text{ mV vs. SCE}$, $t = 27 \text{ min}$,
 $\phi(t = 0) = -140 \text{ mV}$



b $\phi = 580 \text{ mV}$, $t = 30 \text{ min}$

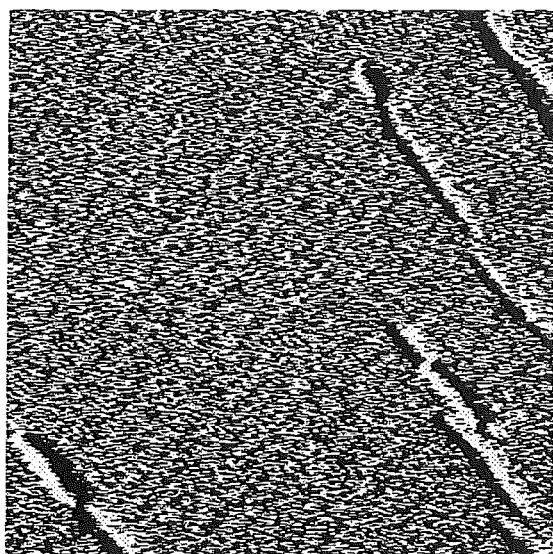


c $\phi = 680 \text{ mV}$, $t = 33 \text{ min}$,

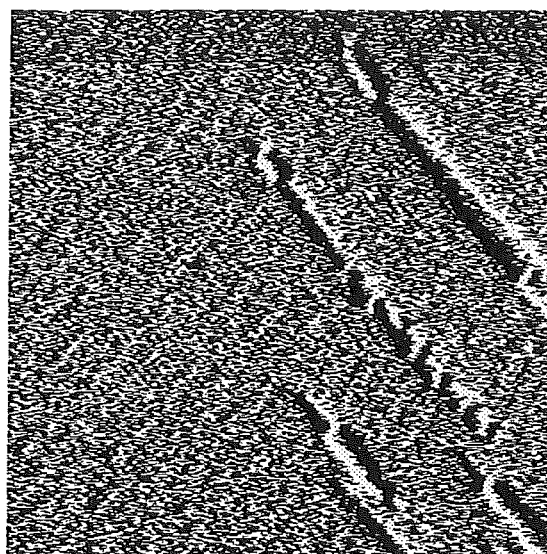


d $\phi = 800 \text{ mV}$, $t = 35 \text{ min}$

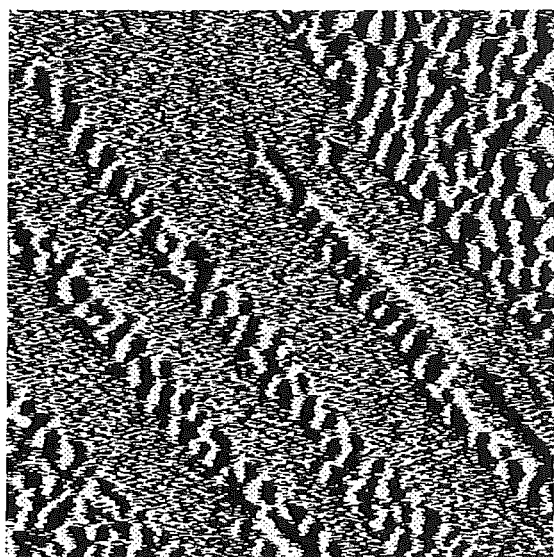
Abbildung 5.9: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(100) in 0,1 M HClO_4 , Rasterweite 500 Å



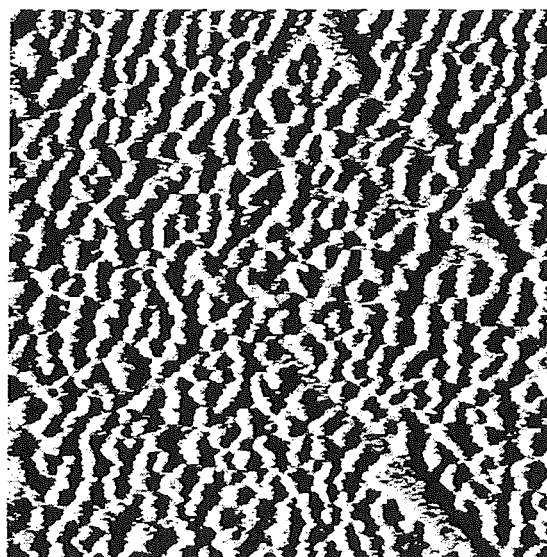
a $\phi = 390$ mV vs. SCE, $t = 37$ min,
 $\phi(t = 0) = -140$ mV



b $\phi = 510$ mV, $t = 41$ min



c $\phi = 595$ mV, $t = 44$ min,



d $\phi = 710$ mV, $t = 48$ min

Abbildung 5.10: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(100) in 0,1 M HClO_4 , Rasterweite = 1000 Å

als von -140 mV (Abb. 5.11 b) bis zu 195 mV (Abb. 5.11 e) war die Rekonstruktion stabil. Dies entspricht dem flach abfallenden Bereich in der Oberflächenspannungskurve (Abb. 5.12, 3. Messung, $\square$). Bei einem weiteren Potentialschritt zu 285 mV (Abb. 5.11 f) werden zwei schmale Ausläufer der Rekonstruktion in der Bildmitte und am unteren Rand des Bildes kürzer. Sie wurden in Abbildung 5.11 e und f mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Bei 285 mV setzt also eine Auflösung der Rekonstruktion ohne Inselbildung ein, und bei diesem Potential beginnt auch der steile Abfall der Oberflächenspannungskurve. Erst bei einem Potentialschritt zu 390 mV (Abb. 5.11 g) entstehen dort, wo sich die Ausläufer der Rekonstruktion auflösen, Inseln. Dieses Potential liegt bereits im steilen Bereich der Kurve. Bei 510 mV ist nur noch ein schmaler rekonstruierter Streifen in der linken oberen Ecke des Bildes zu sehen (schwarzer Pfeil in Abb. 5.11 h). In den vorher rekonstruierten Bereichen sind Inseln entstanden. Nach 9 min seit Beginn der Rekonstruktionsauflösung und 6 min nach der ersten Inselbildung ist die Rekonstruktion bei 620 mV (Abb. 5.11 i) vollständig verschwunden.

Die Oberflächenspannungskurven der Au(100)-Fläche in $0,1$ M Perchlorsäure im Potentialbereich von -140 mV bis 960 mV lassen sich, ebenso wie die der Au(111)-Fläche, in drei Abschnitte mit unterschiedlichen Steigungen unterteilen. Auch diese Kurven beginnen flach abfallend mit einer Steigung von

$$m_1 = (-1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}$$

und werden dann bei einem Potential von

$$\phi_1 = (260 \pm 90) \text{ mV}$$

steiler. Im zweiten Abschnitt beträgt die Steigung

$$m_2 = (-4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}.$$

Die Kurven enden mit einem flachen Abschnitt der Steigung

$$m_3 = (-1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV},$$

der bei einem Potential von

$$\phi_2 = (790 \pm 10) \text{ mV}$$

beginnt.

Die Zuordnung der Prozesse auf der Substrat-Oberfläche zu bestimmten Potentialen und damit zu Punkten auf der Oberflächenspannungskurve ist für die (100)-Fläche nicht so eindeutig wie für die (111)-Fläche. Der Mechanismus der Rekonstruktionsauflösung ohne Inselbildung konnte nur mit einer großen Rasterweite in den schmalen Ausläufern der Rekonstruktion beobachtet werden (Abb. 5.11). Wie bei der (111)-Fläche setzte dieser Prozeß

auch auf der (100)-Fläche bei ϕ_1 , dem Potential, bei dem der steile Abfall der Kurve beginnt, ein.

Das Potential, bei dem die ersten Inseln entstanden, wurde aus den RTM-Bildern zu

$$\phi_{\text{Insel}} = (490 \pm 80) \text{ mV}$$

bestimmt. Wie auch in den Messungen auf der (111)-Fläche liegt es zwischen ϕ_1 und ϕ_2 . Ein Potentialwert, ab dem die Rekonstruktionsauflösung ausschließlich durch Inselbildung erfolgt, wurde aus den Bildern nicht bestimmt, da nur in den Ausläufern der rekonstruierten Bereiche eine Auflösung ohne Inselbildung beobachtet werden konnte. Die Auflösung der Rekonstruktion war im Bereich der RTM-Bilder beendet bei

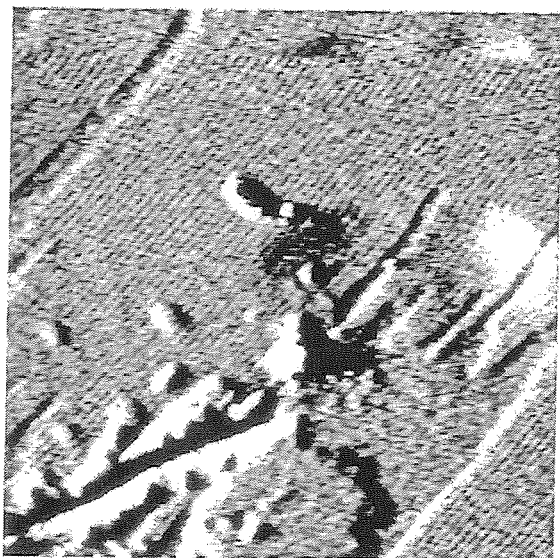
$$\phi_{(1 \times 1)} = (680 \pm 90) \text{ mV}.$$

Damit ist $\phi_{(1 \times 1)}$ kleiner als ϕ_2 . Das bedeutet, die Rekonstruktion war im Bereich der RTM-Bilder schon vollständig aufgelöst, bevor der flache dritte Abschnitt der Oberflächenspannungskurve beginnt. Dies stimmt nicht mit den Beobachtungen auf Au(111) überein, in denen die Rekonstruktionsauflösung bei einem Potential im dritten Abschnitt der Kurve beendet war.

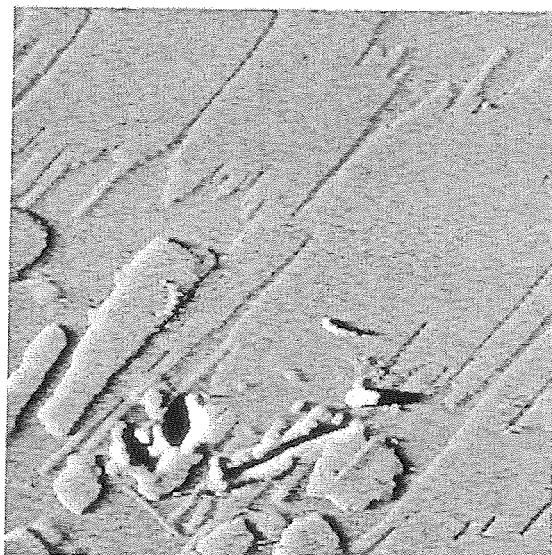
Für das Potential, bei dem die Auflösung der Rekonstruktion beginnt, werden in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben. Gao et al. [Gao 91, Gao 92] begannen ihre Untersuchungen auf einer unrekonstruierten Au(100)-Fläche in 0,1 M HClO₄. Sie beobachteten mit einem Elektrochemie-Rastertunnelmikroskop, wie sich die Rekonstruktion entsprechend der schrittweisen Variation des Potentials ausbildete und dann wieder verschwand. Dabei ermittelten sie für den Beginn der Auflösung der Rekonstruktion ein Potential von 200 mV.

Von Gao et al. [Gao 93] wurden weitere Messungen durchgeführt, in denen das Potential einer durch Flammentempn präparierten Probe kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s während der Aufnahme der RTM-Aufnahmen geändert wurde. Auf Proben, die an Luft oder unter Argon abkühlten und nach dieser Präparation rekonstruiert waren, war diese Rekonstruktion bis zu einem Potential von 600 mV stabil. Auf Proben, die sehr schnell unter Wasser abkühlten und danach nicht rekonstruiert waren, wurde die Rekonstruktion elektrochemisch induziert. Auf diesen Proben setzte die Rekonstruktionsauflösung bei einem etwas kleineren Potential ein.

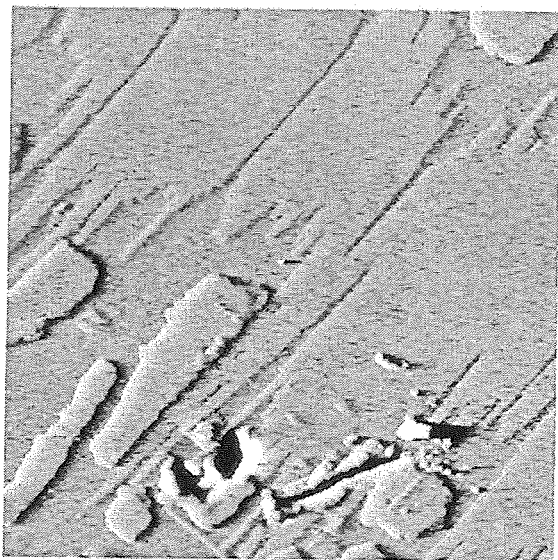
Ocko et al. [Ock 90] untersuchten die Auflösung einer durch Ionenätzen unter 800° C präparierten Rekonstruktion auf einer Au(100)-Fläche in 0,01 M HClO₄. Mit Röntgenbeugung ermittelten sie bei einer Potentialvariation mit einer Geschwindigkeit von 0,004 mV/s ein



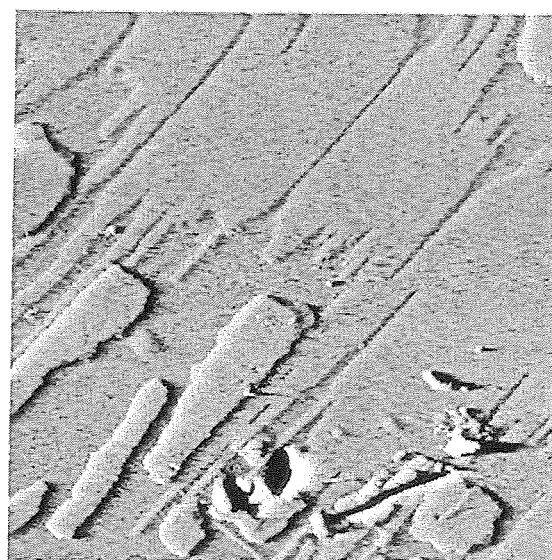
a $\phi = -140$ mV vs. SCE, RW = 1000 Å



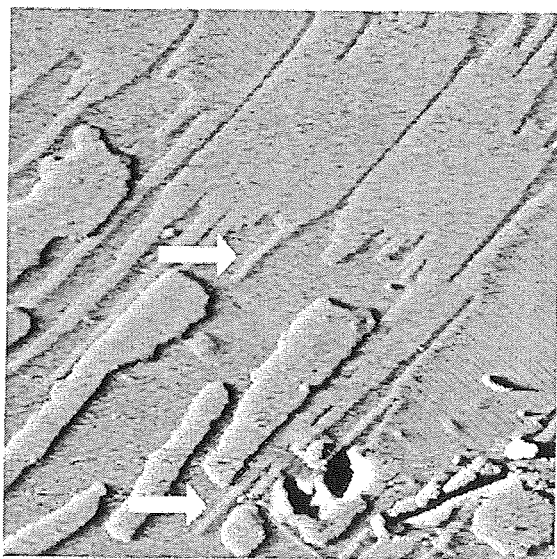
b $\phi = -140$ mV, $t = 0$, RW = 2000 Å



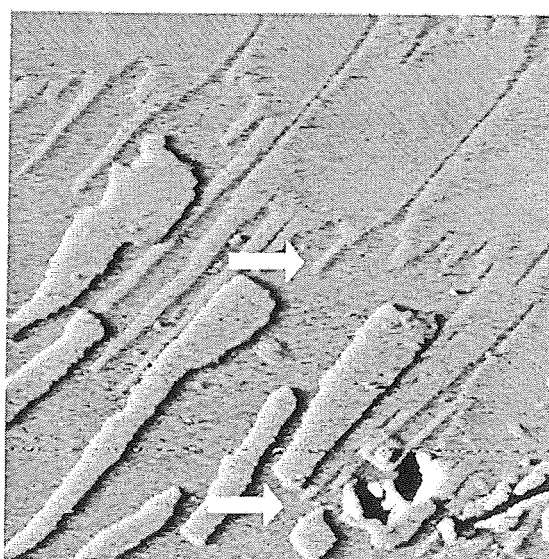
c $\phi = -20$ mV, $t = 3$ min



d $\phi = 100$ mV, $t = 6$ min



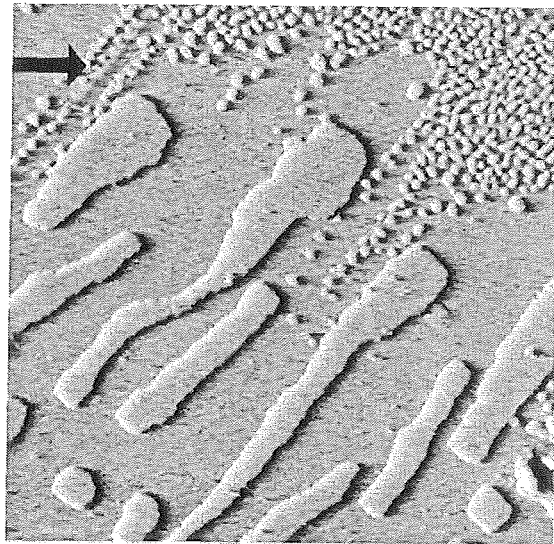
e $\phi = 195$ mV, $t = 9$ min



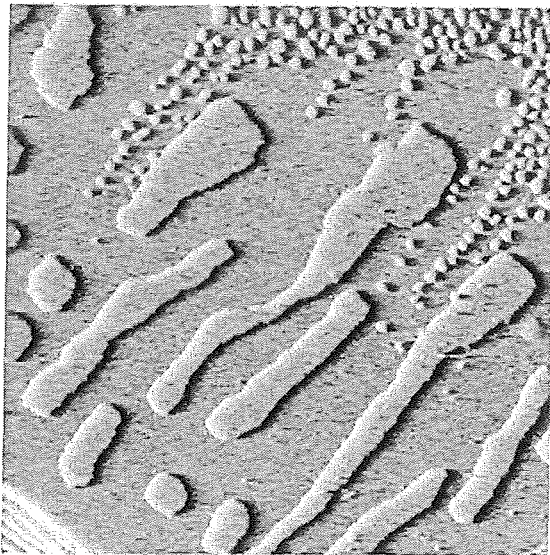
f $\phi = 285$ mV, $t = 12$ min



g $\phi = 390 \text{ mV}$, $t = 15 \text{ min}$



h $\phi = 510 \text{ mV}$, $t = 18 \text{ min}$



i $\phi = 620 \text{ mV}$, $t = 21 \text{ min}$

Abbildung 5.11: potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auf Au(100) in 0,1 M HClO₄

Potential von 200 mV für den Beginn der Rekonstruktionsauflösung. Wurde das Potential mit 0,1 mV/s geändert, war die Rekonstruktion bis zu 500 mV stabil.

Tidswell et al. [Tid 93] bestimmten mit Röntgenstreuung an der fest-flüssig Grenzfläche das Potential für die Rekonstruktionsauflösung der Au(100)-Fläche in 0,1 M Perchlorsäure zu 300 mV. Auch diese Messung begann auf einer (1×1)-Fläche. Durch Potentialänderung entstand eine Rekonstruktion, deren Auflösung beobachtet wurde. Eine vollständige Auflösung wurde bei 550 mV festgestellt.

Kolb [Kol 93] hingegen gibt an, daß die thermisch induzierte Rekonstruktion in 0,1 M HClO₄ bis zu einem Potential von 550 mV stabil ist. Dieser Wert wurde aus LEED- und RHEED-Messungen gewonnen, für welche die Probe bei unterschiedlichen Potentialen aus dem Elektrolyten entnommen und ins Vakuum überführt wurde. Auch elektrochemische Methoden bestätigten diesen Wert [Kol 85]: In Zyklovoltamogrammen mit 50 mV/s kennzeichnete eine Stromspitze den Übergang von der rekonstruierten zur unrekonstruierten Fläche. Das Nullladungspotential der (1×1)-Fläche unterscheidet sich um 220 mV von dem der rekonstruierten Fläche. Die Aufhebung der Rekonstruktion verursacht daher eine plötzliche Änderung des Nullladungspotentials, die eine zusätzliche Aufladung der Doppelschicht bewirkt. Die Stromspitze entspricht dem dafür erforderlichen Aufladestrom. Die

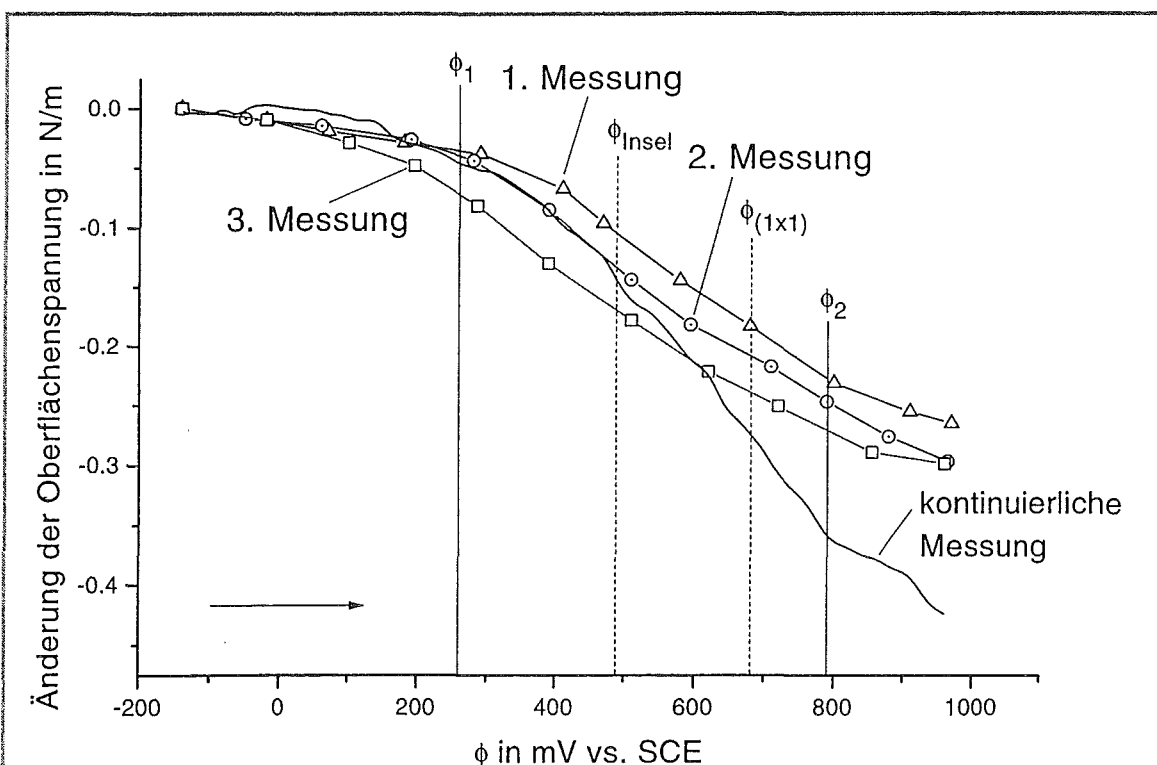


Abbildung 5.12: Oberflächenspannungskurven von Au(100) in 0,1 M HClO₄
RTM-Bilder zu 1. - 3. Messung in Abb. 5.9 - 5.11

(ϕ_1 und ϕ_2 wurden aus den Kurven, ϕ_{Insel} und $\phi_{(1 \times 1)}$ aus den RTM-Bildern ermittelt.)

Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität hat ein Minimum beim Nullladungspotential. Sie änderte ihren Verlauf, sobald das Potential für den Übergang von der rekonstruierten zur unrekonstruierten Oberfläche in anodischer Richtung überschritten wurde. Eine Bestätigung der Ergebnisse von Kolb et al. lieferten Ross und D'Agostino [Ros 92], die ebenfalls ex-situ LEED- und Doppelschichtkapazitäts-Messungen durchführten.

Mit mehreren Untersuchungsmethoden wurden also auf Proben, die in verschiedener Weise präpariert wurden, unterschiedliche Ergebnisse gewonnen. Diese Beispiele zeigen, daß der Stabilitätsbereich der Rekonstruktion durch die Probenpräparation beeinflusst wird. Insbesondere unterscheiden sich elektrochemisch und thermisch induzierte Rekonstruktion in ihrer Potentialabhängigkeit voneinander [Gao 93]. Außerdem wirkt sich auch die Geschwindigkeit der Potentialvariation auf den Beginn der Rekonstruktionsauflösung aus [Ock 90].

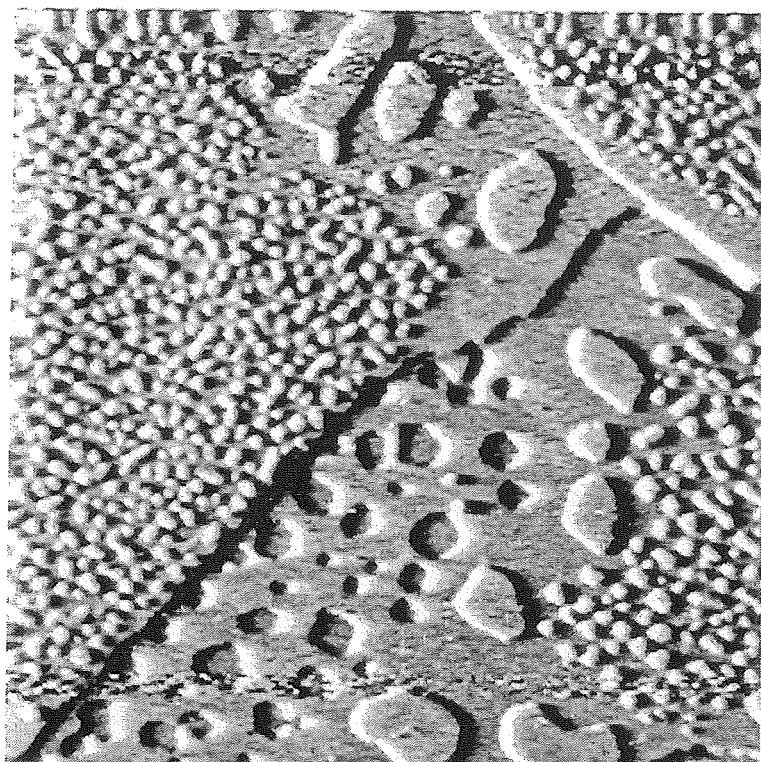
Aus den hier aufgenommenen RTM-Bildern wurde ein Potentialwert ermittelt, bei dem eine Auflösung schmaler Ausläufer der Rekonstruktion ohne Inselbildung stattfand (Abb. 5.11). Er liegt im Bereich der Werte, die für die Auflösung einer elektrochemisch induzierten Rekonstruktion von Gao et al. und Tidswell et al. bestimmt wurden. Mit diesen Werten stimmt auch ϕ_1 , das Potential, bei dem die erste Steigungsänderung in der Oberflächenspannungskurve auftritt, gut überein. Der von Kolb mit elektrochemischen und ex-situ Messungen für den Beginn der Rekonstruktionsauflösung ermittelte Potentialwert entspricht dem Wert für ϕ_{Insel} , bei dem es durch die Auflösung der Rekonstruktion zur ersten Inselbildung kommt.

5.3.2 Au(100): Kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung

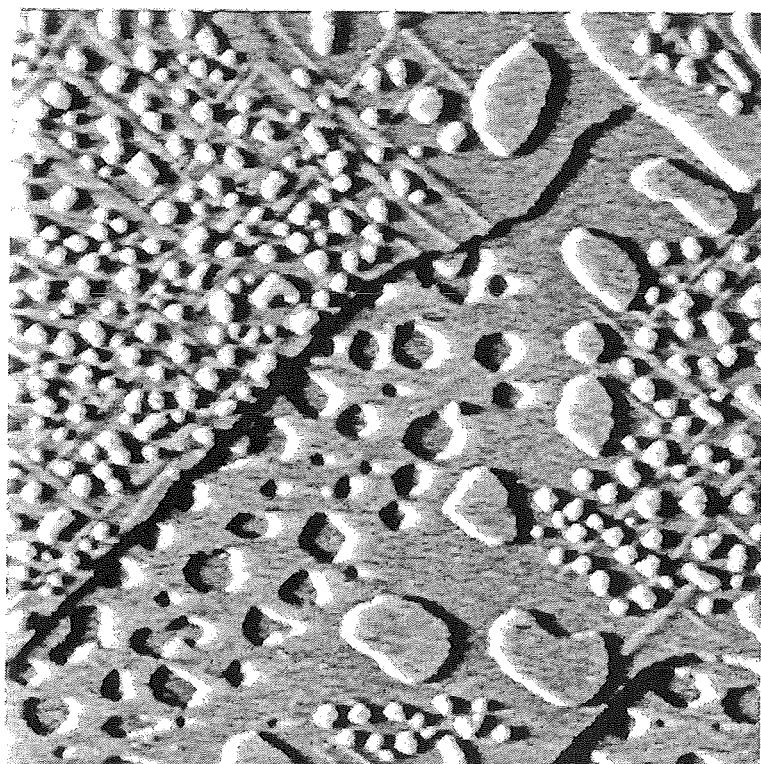
Mit dem gleichen Verfahren (Abschnitt 4.3.3, 2. Meßverfahren) wie auf der Au(111)-Fläche wurden auch auf der Au(100)-Fläche kontinuierliche Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Der Vergleich mit den durch die Aufnahme von RTM-Bildern unterbrochenen Messungen (Abb. 5.12) zeigt, daß auch hier die kontinuierlich aufgenommene Kurve wesentlich steiler ist. Die Steigungen sind im einzelnen:

$$m_1 = -0,7 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}, m_2 = -6,7 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV} \text{ und } m_3 = -2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}.$$

Die Potentiale, an denen sich die Steigung der Kurve ändert, stimmen gut mit den aus den Bilderreihen ermittelten Werten überein. Aus dieser Kurve wurden sie zu $\phi_1 = 310 \text{ mV}$ und $\phi_2 = 830 \text{ mV}$ bestimmt. Kurz vor ihrem Ende bei einem Potential von 900 mV fällt die Kurve nochmal mit einer Steigung von $m_4 = -6,3 \cdot 10^{-4} \text{ (N/m)/mV}$ steil ab. Mögliche Gründe für diese Unterschiede zwischen den unterbrochenen und den kontinuierlichen Messungen wurden bereits für die (111)-Fläche diskutiert (Abschnitt 5.2.2).



a $\phi = -140 \text{ mV}$ (nach einem Zyklus bis $\phi = 905 \text{ mV}$)

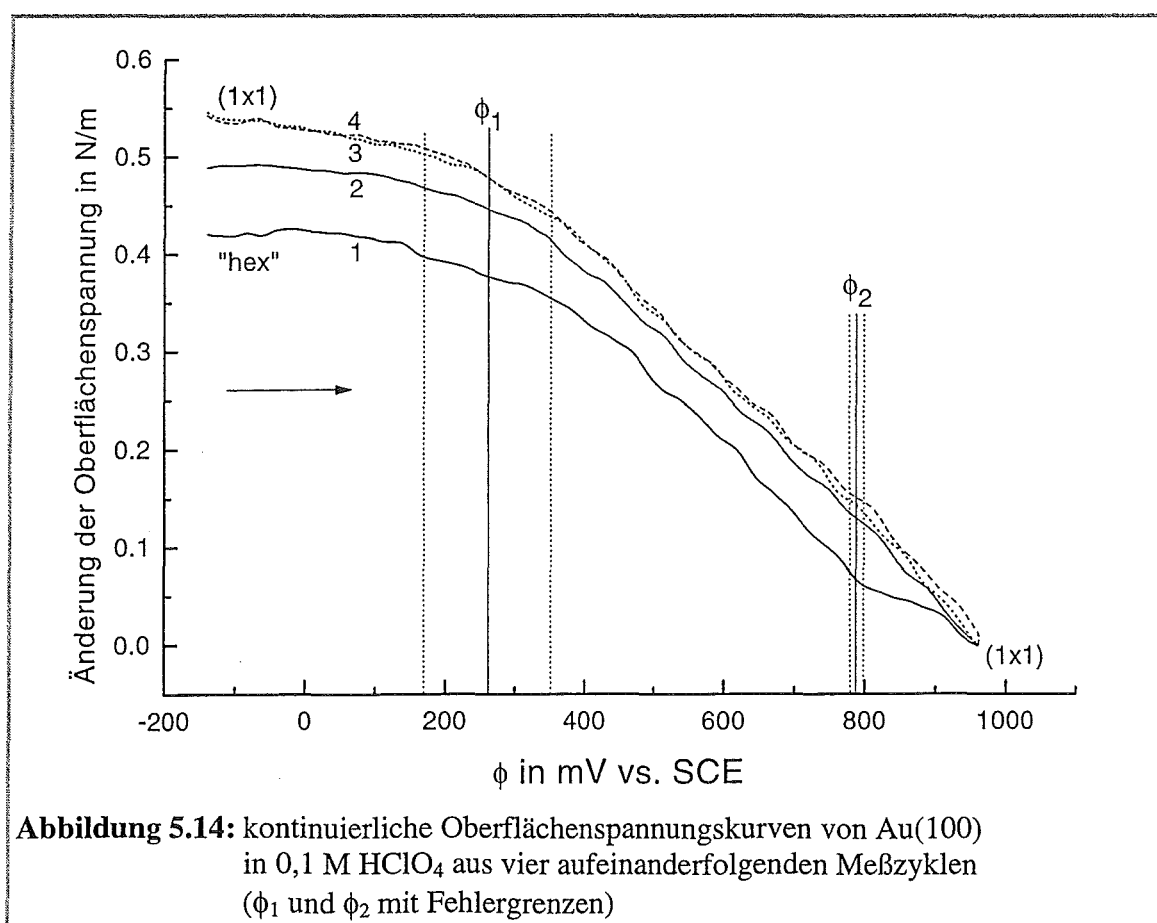


b nach 17 min bei $\phi = -240 \text{ mV}$

Abbildung 5.13: Au(100) in 0,1 M HClO_4 nach einem Potentialzyklus bis 905 mV, partielle Neubildung der Rekonstruktion, Rasterweite: 2000 Å

Abbildung 5.13 zeigt die Au(100)-Oberfläche bei einem Potential von -140 mV beziehungsweise -240 mV, nachdem ein Zyklus mit einem Umkehrpotential von 905 mV durchfahren wurde. Direkt nach Beendigung des Zyklus bei -140 mV (Abb. 5.13 a) war noch keine neue Rekonstruktion entstanden, und in den Bereichen, die vor der Potentialvariation rekonstruiert waren, blieben viele kleine Inseln erhalten. Das Potential wurde zu -240 mV erniedrigt, um die Entstehung der Rekonstruktion zu beschleunigen. Nach 17 min bei -240 mV (Abb. 5.13, b) war die Oberfläche nur zu einem geringen Teil wieder rekonstruiert. Ein Netz von schmalen, rekonstruierten Streifen, die rechtwinklig aufeinander trafen, lag zwischen den durch die Auflösung der Rekonstruktion entstandenen Inseln. Die kleinen Inseln hatten sich teilweise aufgelöst oder zu größeren Inseln zusammengeschlossen. Die Wiederherstellung der Rekonstruktion auf der Au(100)-Fläche nach einem Potentialzyklus bis 905 mV war also auch nach einigen Minuten bei -240 mV noch sehr unvollständig.

Die im ersten Potentialzyklus bei einer Potentialvariation von -140 mV bis 960 mV aufgenommene Oberflächenspannungskurve wird zusammen mit den in den drei darauffolgen-



den Zyklen gemessenen Kurven in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Kurven wurden auf ihren Endwert normiert. Wie auch bei der (111)-Fläche ist der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Kurve kleiner als zwischen der ersten Kurve und der dritten. Beim Startpotential beträgt die Differenz zwischen der ersten und zweiten Kurve 0,07 N/m und zwischen der ersten und dritten Kurve 0,12 N/m. Der Verlauf der dritten und vierten Kurve ist nahezu deckungsgleich. Die Zeit, welche die (100)-Fläche zur Wiederherstellung der Rekonstruktion benötigt (Abb. 5.13), ist erheblich länger als die Dauer der Potentialvariation von 960 mV bis -140 mV mit einer Geschwindigkeit von 40 mV/s. Daher ist auch hier die Annahme berechtigt, daß die Oberfläche zu Beginn des zweiten Zyklus nur zu einem geringen Teil und zu Beginn des dritten Zyklus gar nicht mehr rekonstruiert war. Damit entspricht die Differenz zwischen der ersten und der dritten Kurve beim Startpotential dem Unterschied in der Oberflächenspannung zwischen rekonstruierter und nicht rekonstruierter Fläche.

Berechnungen von Fiorentini et al. [Fio 93] unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory, DFT) zeigen, daß die unrekonstruierte Au(100)-Fläche unter Zugspannung steht (Abschnitt 6.2.1). Wenn die Fläche durch eine Rekonstruktion ihre Atomdichte erhöht, gewinnt sie Energie. Dieser Energiegewinn ist größer als der Energieverlust, den die Gitterfehlpassung zwischen den Oberflächenatomen und den Atomen der zweiten Lage verursacht. Wie schon bei der Au(111)-Fläche zeigt sich auch in Abbildung 5.14 der teilweise Abbau der Zugspannung der Au(100)-(1×1)-Fläche durch die Rekonstruktion darin, daß bei gleichem Potential die Oberflächenspannung der rekonstruierten Oberfläche kleiner ist als die der unrekonstruierten Fläche.

Die erste und dritte Oberflächenspannungskurve von Au(100) verlaufen im ersten Abschnitt parallel und werden beide bei ϕ_1 steiler. Bei ϕ_2 , wo die erste Kurve wieder flacher wird, behält die dritte ihre steile Steigung bei. Bei einem Potential von 900 mV wird die erste Kurve wieder steiler und verläuft wieder parallel zur dritten. Analog zur (111)-Fläche zeigt sich der wesentliche Unterschied zwischen der ersten und dritten Kurve bei Potentialen oberhalb von ϕ_2 .

Wiederum kann die Steigungsänderung bei ϕ_1 sowohl in der ersten als auch in den folgenden Kurven dadurch erklärt werden, daß hier ein Prozeß einsetzt, der eine starke Änderung in der Oberflächenspannung sowohl auf der rekonstruierten als auch auf der unrekonstruierten Fläche bewirkt. Außerdem verursacht dieser Prozeß wahrscheinlich auch die Auflösung der Rekonstruktion. Bei diesem Prozeß könnte es sich um eine spezifische Adsorption handeln. Sie würde beide Effekte auslösen.

Tatsächlich schlagen Kolb [Kol 93, Kol 85] und auch Tidswell et al. [Tid 93] eine Adsorption von Anionen als Auslöser für die Rekonstruktionsauflösung vor. Während Kolb

eine Adsorption von OH^- - und ClO_4^- -Anionen annimmt, diskutieren Tidswell et al. die Möglichkeit der Verunreinigung des Elektrolyten durch Cl^- -Anionen (Abschnitt 6.2.3). Die spezifische Adsorption ist jedoch als Ursache für die Rekonstruktionsaufhebung umstritten. Weitere Erklärungen für die potentialinduzierte Auflösung der Rekonstruktion werden in Abschnitt 6.2.3 diskutiert.

5.4 Vergleich der Oberflächenspannungsmessungen von Au(111) und Au(100)

Die Au(111)- und die Au(100)-Fläche haben viele Gemeinsamkeiten im Verlauf ihrer Oberflächenspannungskurven und in der Korrelation dieser Kurven mit den strukturellen Veränderungen auf der Oberfläche. Auf diese Analogien wurde bereits in den vorhergehenden Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 hingewiesen. Bei beiden Flächen können im Potentialbereich zwischen -140 mV und 960 mV die Oberflächenspannungskurven, die zusammen mit RTM-Bildern aufgenommen wurden, in drei Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung eingeteilt werden. Dabei ist im ersten Abschnitt die Steigung flach, im zweiten steil und im dritten wieder flach.

Dem Potential ϕ_1 , bei dem die Steigung der Kurve steiler wird, konnte auf beiden Flächen anhand der RTM-Bilder der Beginn der Rekonstruktionsauflösung ohne Inselbildung zugeordnet werden. Für die (100)-Fläche ist ϕ_1 kleiner als für die (111)-Fläche. Das Potential ϕ_{Insel} , bei dem die ersten Inseln entstehen, ist für die beiden Flächen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen gleich groß. Es liegt jeweils in dem Potentialabschnitt, in dem die Kurve steil abfällt, also zwischen ϕ_1 und ϕ_2 . Beim Potential ϕ_2 , bei dem sich die Steigung zum zweitenmal ändert und wieder flacher wird, war auf der Au(111)-Fläche der Prozeß der Aufhebung der Rekonstruktion ohne Inselbildung beendet. Von diesem Potential an hinterließ jeder verschwundene Rekonstruktionsstreifen eine Inselkette. Auf der (100)-Fläche konnte dem Potential der zweiten Steigungsänderung ϕ_2 kein bestimmter Prozeß auf der Oberfläche zugeordnet werden. Eine Auflösung der Rekonstruktion ohne Inselbildung konnte nur beobachtet werden bevor die ersten Inseln entstanden und nicht gleichzeitig mit der Inselbildung. Das Potential $\phi_{(1 \times 1)}$, bei dem die Rekonstruktion vollständig aufgelöst war, ist auf beiden Flächen ungefähr gleich groß. Da ϕ_2 für die (100)-Fläche größer ist als für die (111)-Fläche, liegt ϕ_{Insel} hier noch im steilen Abschnitt der Kurve, während es bei der (111)-Fläche im flachen dritten Abschnitt liegt.

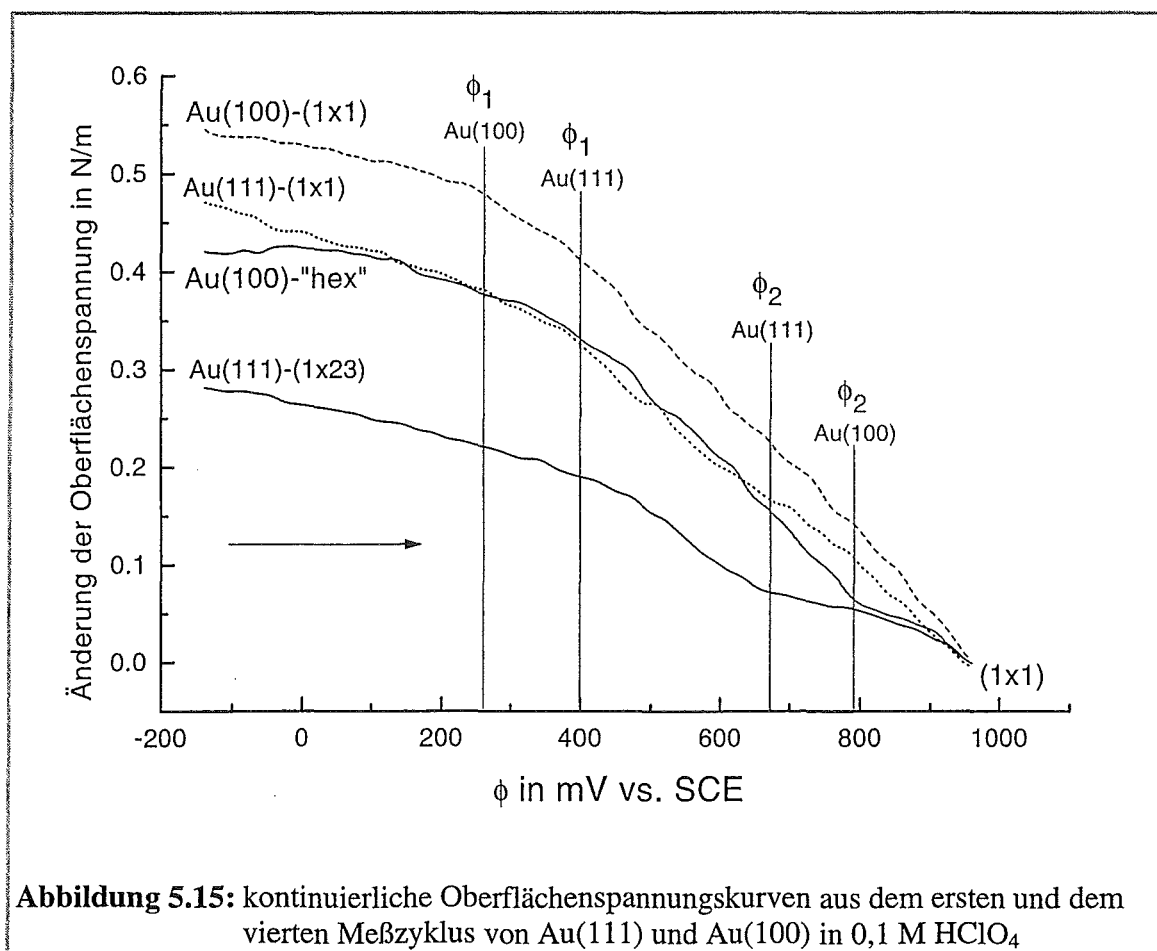
Auf beiden Flächen waren die kontinuierlich, also ohne Unterbrechungen für die Aufnahme von RTM-Bildern, gemessenen Oberflächenspannungskurven wesentlich steiler als die Kurven der unterbrochenen Messungen. Außerdem änderten die kontinuierlichen Kurven ihre Steigung ein drittesmal gegen Ende der Messung und wurden hier wieder steiler.

Für einen detaillierten Vergleich der Oberflächenspannungskurven der Au(111)- und der Au(100)-Fläche sind jeweils die erste und die vierte Kurve von kontinuierlichen Messungen auf den beiden Flächen gemeinsam in Abbildung 5.15 dargestellt. Wieder wurde eine Normierung auf den Endwert vorgenommen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Au(111)- und die Au(100)-Fläche bei diesem Potential zwar beide unrekonstruiert sind, aber nicht die gleiche Oberflächenspannung haben. Verglichen werden kann nur die potentialabhängige Änderung der Oberflächenspannung.

Die während der ersten Potentialänderung aufgenommene Kurve der Au(100)-Fläche ist insgesamt wesentlich steiler als die der Au(111)-Fläche. Trotzdem unterscheiden sich die auf den beiden Flächen für die vier einzelnen Abschnitte ermittelten Steigungen nur wenig. Der entscheidende Unterschied liegt darin, daß der steile zweite Abschnitt in der Messung auf der (100)-Fläche bei einem kleineren Potential beginnt und bei einem größeren endet als auf der (111)-Fläche. Dadurch ist der flache dritte Abschnitt in der Au(100)-Kurve erheblich kürzer als in der Au(111)-Kurve, denn der vierte Abschnitt beginnt in beiden Kurven beim gleichen Potential.

Der Unterschied in der Oberflächenspannung zwischen der rekonstruierten und der nicht



rekonstruierten Oberfläche beim Potential von -140 mV ist für die Au(111)-Fläche um $0,7$ N/m größer als für die Au(100)-Fläche. Dies ist ein erstaunliches Ergebnis angesichts der Tatsache, daß die Änderung der Atomdichte bei der Rekonstruktion der Au(111)-Fläche wesentlich kleiner ist als für die Au(100)-Fläche. Während die (1×23) -Struktur der Au(111)-Fläche nur 5% mehr Atome enthält als die unrekonstruierte Fläche, ist die Atomdichte der rekonstruierten Au(100)-Fläche um 20% größer als die ihrer (1×1) -Struktur. Die daraus resultierende Erwartung, daß die Rekonstruktion der (100)-Fläche mehr Oberflächenspannung abbaut als die der (111)-Fläche wurde hier nicht bestätigt.

Auffallend ist der sehr ähnliche Verlauf der ersten Kurve der Au(100)-Fläche und der vierten Kurve der Au(111)-Fläche. Tatsächlich hat die rekonstruierte Au(100)-Fläche ebenso wie die Au(111)- (1×1) -Fläche eine hexagonal dichtgepackte Struktur. Dies führt dazu, daß ihre Elektreflektions-Spektren und auch ihre Doppelschichtkapazität sehr ähnlich sind [Kol 85]. Im Vergleich ihrer Oberflächenspannungskurven ist aber zu berücksichtigen, daß die Rekonstruktion der (100)-Fläche bei 300 mV beginnt, sich aufzulösen. Mit steigendem Potential unterscheidet sich die Struktur dieser Fläche immer mehr von der (111)-Fläche. In den Kurven tritt eine Abweichung erst bei einem Potential von 630 mV auf. Bei diesem Potential ist die Rekonstruktion schon fast vollständig aufgehoben. Ein Zusammenhang zwischen der gleichen Struktur der Flächen und dem ähnlichen Verlauf ihrer Oberflächenspannungskurven ist also fraglich.

5.5 Zyklovoltamogramme von Au(111) und Au(100) in Perchlorsäure

Nach jeder Messung wurden von der Probe noch unter Inertgas Zyklovoltamogramme (Abschnitt 2.2.3) in der elektrochemischen Zelle des Rastertunnelmikroskops aufgenommen. Damit wurde der Zustand des elektrochemischen Systems am Ende der Oberflächenspannungsmessung charakterisiert. Der Potentialbereich zwischen -540 mV und 1760 mV wurde mit einer Geschwindigkeit von 40 mV/s durchfahren. Die Messungen wurden also in kathodischer Richtung von der Wasserstoffentwicklung und in anodischer Richtung von der Sauerstoffentwicklung begrenzt.

Die Zyklovoltamogramme (Abb. 5.16) zeigen einen für die jeweilige Goldeinkristallfläche typischen Verlauf. Die beiden Orientierungen sind deutlich zu unterscheiden. Die durch die Oxidation verursachte Stromspitze der Au(111)-Fläche liegt wesentlich näher an der Sauerstoffentwicklung als bei der Au(100)-Fläche.

Ähnlich wie in den Messungen von Vitus und Davenport [Vit 94] auf Au(111) in $0,1$ M HClO_4 in einer RTM-Zelle ist auch in diesen Zyklovoltamogrammen nur eine der beiden Oxidations-Stromspitzen dieser Flächen deutlich zu erkennen. Vitus und Davenport führten die Unterdrückung der zweiten Stromspitze auf Verunreinigungen im Elektrolyten zurück. Cahan et al. [Cah 91] zeigten, daß bereits kleinste Mengen von Chlorid oder Sulfat diesen Effekt bewirken können und daß kommerziell erhältliche Perchlorsäure solche Verunreinigungen enthalten kann.

In den Zyklovoltamogrammen beider Flächen wurde die kleinere der beiden Oxidations-Stromspitzen unterdrückt. In zyklischen Voltamogrammen der Au(111)-Fläche liegt die kleinere Spitze vor der größeren [Kol 86, Vit 94]. In dieser Messung ist sie nur als flache Schulter vor der großen Spitze zu erkennen. Bei der Au(100)-Fläche liegt die kleinere Spitze zwischen der großen Spitze und der Sauerstoffentwicklung [Faw 94, Kol 86]. In dieser Messung ist nur schwach eine Struktur zu erkennen, die in die Spitze der Sauerstoffentwicklung übergeht.

Die zyklische Voltametrie zeigte, daß das elektrochemische Verhalten der untersuchten Systeme der typischen Elektrochemie einer Au(111)- beziehungsweise Au(100)-Fläche in Perchlorsäure entsprach. Die Probe und der Elektrolyt waren am Ende der Messungen, die im allgemeinen wesentlich länger als 1 h dauerten, noch sehr sauber und frei von Sauerstoff. Verunreinigungen in sehr kleinen Mengen konnten aber nicht ausgeschlossen werden.

In beiden Messungen ist der Abstand zwischen der Oxidations- und der Reduktions-Stromspitze größer als normalerweise beobachtet wird [Kol 86, Faw 94, Vit 94]. Diese Abweichung wird durch die spezielle Geometrie der hier verwendeten RTM-Zelle verursacht. Die Referenzelektrode ist soweit von der Oberfläche der Arbeitselektrode entfernt, daß sich dadurch die Regulierung des Probenpotentials verzögert.

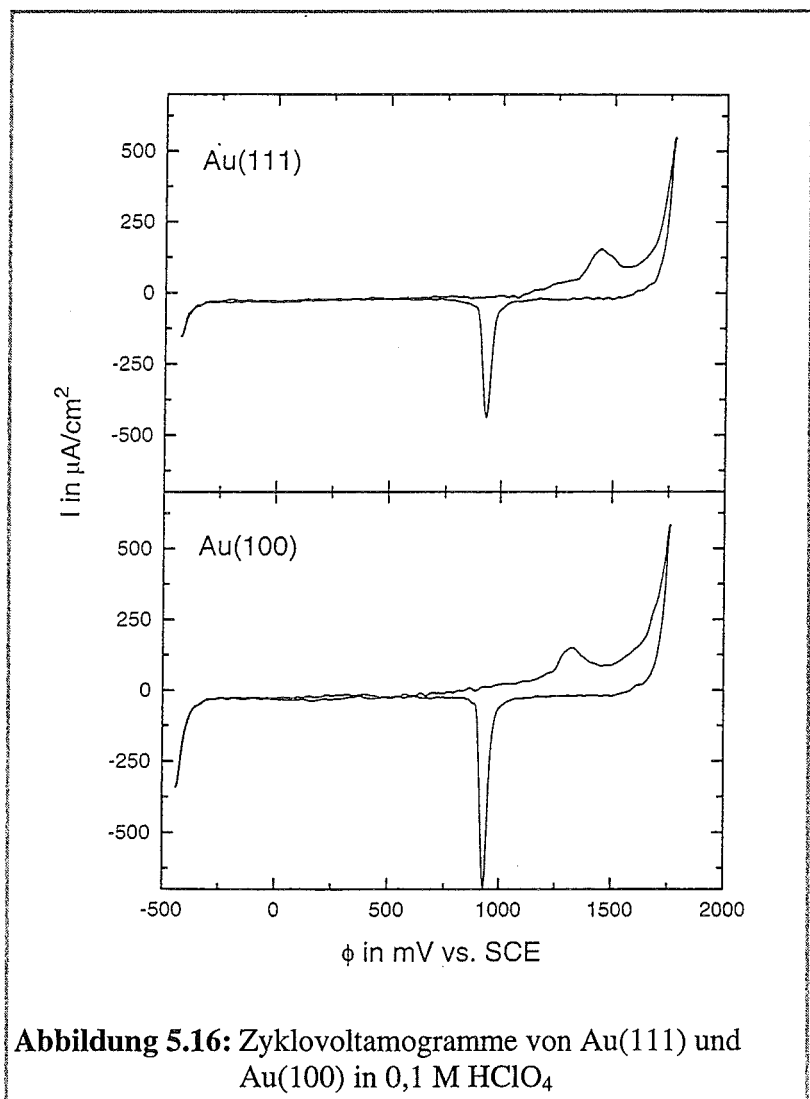


Abbildung 5.16: Zyklovoltamogramme von Au(111) und Au(100) in 0,1 M HClO_4

6. Diskussion

6.1 Elektrokapillarität

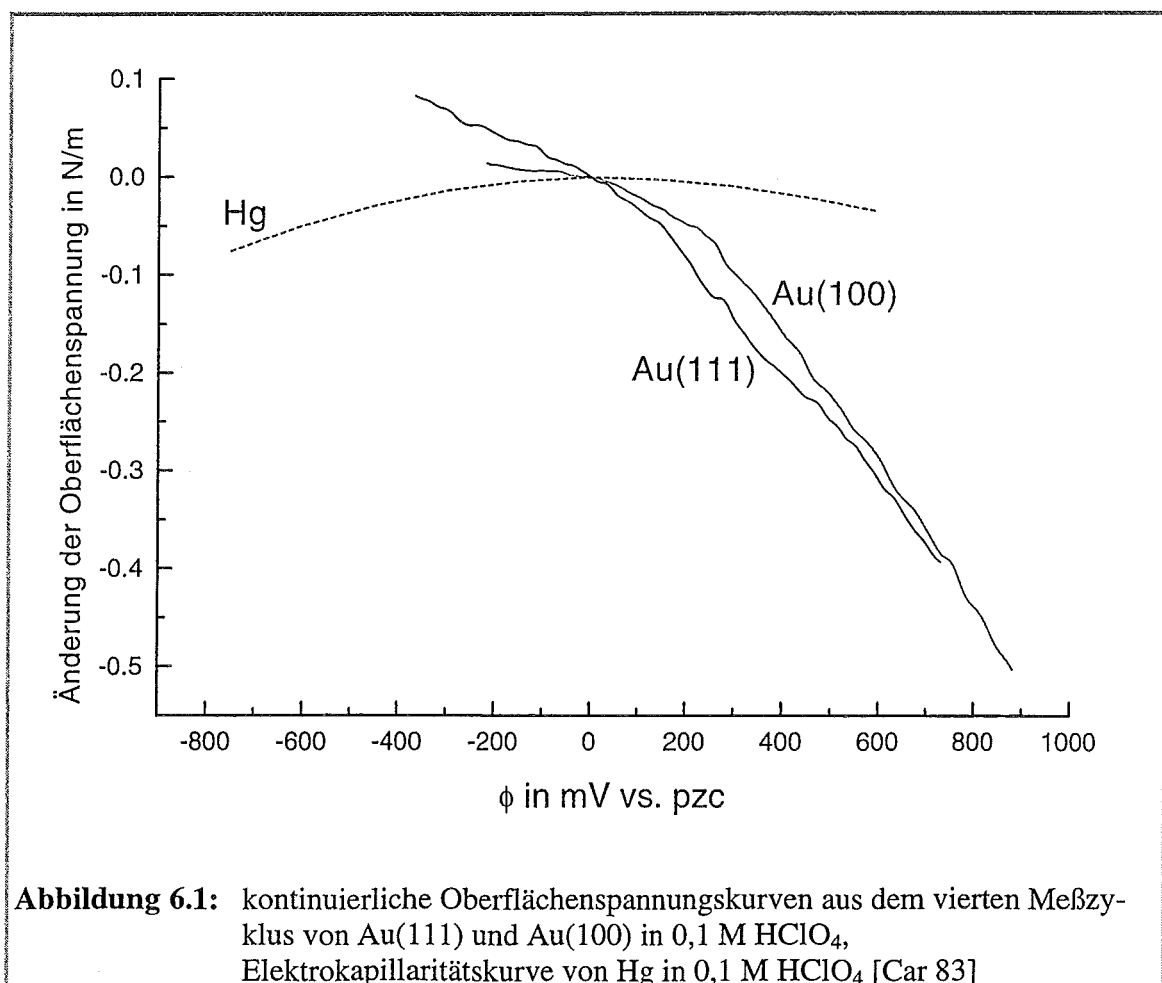
6.1.1 Vergleich mit der Elektrokapillarität von flüssigem Quecksilber

Der Name “Elektrokapillarität“ für alle Veränderungen der Oberflächenspannung einer Metall-Elektrolyt-Grenzfläche in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ist eine historisch bedingte, irreführende Bezeichnung. Er wurde abgeleitet von den ersten experimentellen Untersuchungen dieses Effektes durch G. Lippmann. Er entwickelte ein sogenanntes Kapillar-Elektrometer, mit dem die Oberflächenspannung von Quecksilber als Funktion des Elektrodenpotentials in einem Kapillar-Röhrchen gemessen wurde [Lip 73, Lip 74]. Lippmann, der als erster eine Beziehung zwischen Oberflächenphänomenen und elektrischen Phänomenen feststellte und die nach ihm benannte Gleichung (Gl. 2.11) herleitete, wurde 1908 für seine Arbeit auf diesem Gebiet mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

In späteren Arbeiten wurden die Messungen der Elektrokapillarität meist an einer Quecksilber-Tropfelektrode (engl. dropping mercury electrode, DME) durchgeführt [Gra 47, Bar 80]. Sie wurde von J. Heyrovsky, der 1959 den Nobelpreis erhielt, eingeführt [Hey 22] und wegen ihrer leicht erneuerbaren und defektfreien Oberfläche auch für elektroanalytische Messungen, die sogenannte Polarographie [Hey 41, Sta 50, Ham 81], verwendet. Bei der Quecksilber-Tropfelektrode ist das Gewicht, das der Tropfen erreicht, bevor er herabfällt, abhängig von der Oberflächenspannung. Fließt das Quecksilber mit einer konstanten Geschwindigkeit in den Tropfen, ist seine Lebensdauer proportional zu seiner Oberflächenspannung.

Die Änderung der Oberflächenspannung der flüssigen Quecksilber-Elektrode in Abhängigkeit vom Potential läßt sich durch das thermodynamische Modell der Elektrokapillarität gut beschreiben (Abschnitt 3.1.3). Um die Elektrokapillarität der Gold-Einkristalle in Perchlorsäure zu untersuchen, werden ihre Oberflächenspannungskurven mit einer von Carlá und Aloisi [Car 83] an einer Quecksilber-Tropfelektrode in 0,1 M HClO_4 aufgenommenen Elektrokapillaritätskurve verglichen. Zu diesem Zweck wurde die Elektrokapillaritätskurve von Quecksilber zusammen mit den Oberflächenspannungskurven, die jeweils im vierten Zyklus einer Messung an einer Au(111)- und einer Au(100)-Fläche aufgenommen wurden, in Abbildung 6.1 dargestellt. Um den Vergleich zu vereinfachen, wurden

alle drei Kurven gegen das Nullladungspotential der jeweiligen Oberfläche aufgetragen und auf ihre Oberflächenspannung am Nullladungspotential normiert. Die Normierung wurde durchgeführt, obwohl die drei Oberflächen unterschiedliche Oberflächenspannungen am Nullladungspotential haben. Doch da keine absoluten Werte gemessen wurden, werden nur die potentialabhängigen Änderungen verglichen. Rekonstruktionseffekte sind bei Messungen im vierten Zyklus nicht mehr zu berücksichtigen. Während die Elektrokapillaritätskurve des Quecksilbers eine um ihr Maximum am Nullladungspotential nahezu symmetrische Parabel darstellt, fallen die Kurven der beiden Goldeinkristall-Flächen nur bei positiver Aufladung ab und steigen bei negativer Aufladung an. Bei positiver Aufladung ist der Abfall der Messungen an Gold wesentlich steiler als an Quecksilber. Eine negative Aufladung bewirkt einen leichten Anstieg der an Au-Einkristallen aufgenommenen Meßkurven. Das bedeutet, daß sich die Goldoberfläche im Gegensatz zur Quecksilberoberfläche, die sich bei jeder Aufladung ausdehnt, bei einer negativen Aufladung zusammenzieht. Schon die Bildung der Rekonstruktionsstruktur auf den Goldeinkristallen bei negativer Aufladung zeigt, daß diese Aufladung eine Zugspannung verursacht, denn nur für eine Oberfläche unter Zugspannung ist die Erhöhung ihrer Atomdichte durch die Rekonstruktion energetisch günstig.



Der Grund für den gravierenden Unterschied in der Elektrokapillarität der untersuchten Elektroden kann entweder in unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente Gold und Quecksilber oder im unterschiedlichen Verhalten der festen und flüssigen Phase liegen. Da Quecksilber als einziges Metall, das bei Zimmertemperatur flüssig ist, eine Sonderstellung unter den Metallen einnimmt, liegt die Vermutung nahe, daß die parabelförmige Elektrokapillaritätskurve eine spezifische Eigenschaft von Quecksilber ist. Doch auch Messungen an flüssigem Gallium in unterschiedlichen Lösungen mit einem Kapillar-Elektrometer [Mor 66] und mit einer Gallium-Tropfelektrode [Fru 65, Mor 69] lieferten eine parabelförmige Elektrokapillaritätskurve. Damit wurde auch für flüssiges Gallium die Lippmann-Gleichung (Gl. 2.11) bestätigt. Wäre eine Eigenschaft der Elemente der Grund für die unterschiedlichen Elektrokapillaritätskurven, müßte diese Eigenschaft eine Gemeinsamkeit zwischen Quecksilber und Gallium sein, in der sie sich aber von Gold unterscheiden. Dies kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich. Im folgenden wird daher die Auswirkung des Unterschiedes zwischen fester und flüssiger Phase auf die Elektrokapillarität diskutiert.

Für Flüssigkeiten gilt, daß die Oberflächenspannung gleich der Surface Tension der Fläche ist. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Oberflächenspannung eines Festkörpers von der Surface Tension seiner Oberfläche gemäß der Shuttleworth-Gleichung (Gl. 2.7). Die Lippmann-Gleichung, aus welcher der parabelförmige Verlauf der Elektrokapillaritätskurve folgt, bezieht sich aber auf die Surface Tension und nicht auf die hier gemessene Oberflächenspannung.

Die Surface Tension flüssiger Elektroden kann mit Hilfe der Lippmann-Gleichung durch Integration aus der Oberflächenladungsdichte ermittelt werden. Für einen Vergleich mit der Oberflächenspannungskurve der Au(100)-Elektrode wurde die Surface Tension der Au(100)-Fläche in 0,1 M HClO_4 aus Ladungswerten, die in der Arbeitsgruppe von Kolb [Kol 95] gemessen wurden, gemäß der Lippmann-Gleichung berechnet. Zusammen mit der hier gemessenen Oberflächenspannungskurve von Au(100) in 0,1 M HClO_4 und der Elektrokapillaritätskurve von Quecksilber ist die so ermittelte Surface Tension der Au(100)-Fläche in Abbildung 6.2 dargestellt. Auch hier wurden die Kurven gegen das Nullladungspotential der jeweiligen Fläche aufgetragen und auf ihren Wert beim Nullladungspotential normiert, um ihre potentialabhängige Änderung zu vergleichen. Die Kurve der Surface Tension der Au(100)-Fläche hat einen sehr ähnlichen parabelförmigen Verlauf wie die Elektrokapillaritätskurve von Quecksilber. Somit unterscheidet sich die aus der Lippmann-Gleichung ermittelte potentialabhängige Änderung der Surface Tension der Au(100)-Fläche stark von der hier gemessenen potentialabhängigen Änderung ihrer Oberflächenspannung. Für diesen Unterschied kann es zwei verschiedene Gründe geben:

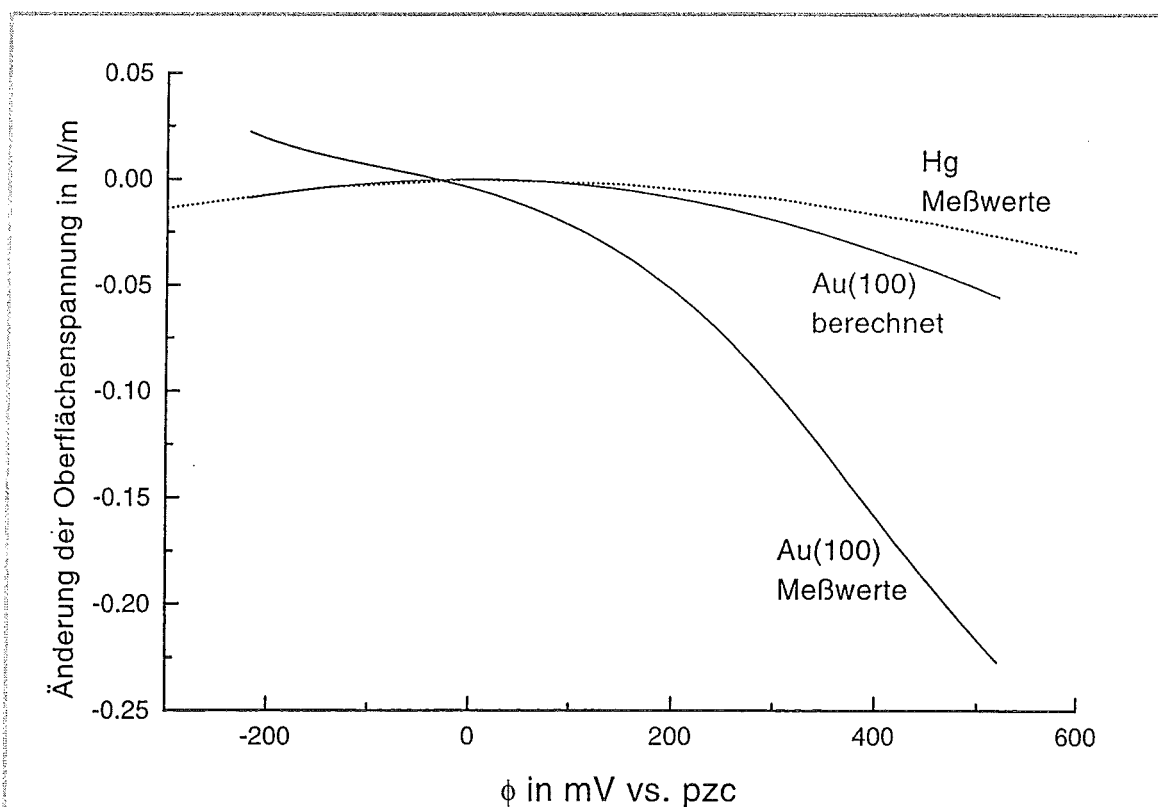


Abbildung 6.2: kontinuierliche Oberflächenspannungskurve aus dem vierten Meßzyklus von Au(100) in 0,1 M HClO₄, Surface Tension einer Au(100)-Fläche in 0,1 M HClO₄ (berechnet aus der Lippmann-Gleichung), Elektrokapillaritätskurve von Hg in 0,1 M HClO₄ [Car 83]

1. Die Lippmann-Gleichung gilt nicht für die Surface Tension der Oberfläche einer festen Elektrode, sondern nur für flüssige Elektroden. Das würde bedeuten, daß für feste Elektroden $d\gamma \neq -\sigma d\phi$ gilt.

2. Die Differenz zwischen der potentialabhängigen Änderung der Oberflächenspannung und der potentialabhängigen Änderung der Surface Tension einer Festkörperoberfläche ist so groß, daß die Lippmann-Gleichung nicht für die hier gemessene Oberflächenspannung gilt, sondern nur für die Surface Tension. Dann würde also aus $\Delta\gamma \neq \Delta\tau$ folgen $d\tau \neq -\sigma d\phi$.

Aus der Shuttleworth-Gleichung ist zu ersehen, daß $\Delta\gamma = \Delta\tau$ nur dann erfüllt sein kann, wenn $\partial\gamma/\partial\epsilon$ konstant ist. Dies ist für eine rein elastische Dehnung, bei der sich die Anzahl der Atome in einer Fläche nicht ändert, sondern nur ihr Abstand zueinander, vorstellbar (Ein Sonderfall sind flüssige Elektroden, in deren Oberfläche sich die Anzahl der Atome ändert, ihr Abstand aber konstant bleibt, so daß $\partial\gamma/\partial\epsilon = 0$ gilt.). Ist aber die Dehnung mit der Bildung oder Auflösung einer Rekonstruktion verbunden, so ist diese Bedingung nicht

mehr erfüllt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme bedeutet dies, daß die Lippmann-Gleichung schon wegen $\Delta\gamma \neq \Delta\tau$ nicht auf die hier gemessene Oberflächenspannung angewendet werden kann.

6.1.2 Elektrokapillarität fester Elektroden

In den letzten 30 Jahren wurden vielfältige experimentelle und theoretische Anstrengungen unternommen, um eine thermodynamische Beschreibung der Fest-Flüssig-Grenzfläche zu entwickeln. Einen Überblick über die Arbeiten vor 1978 gibt der Artikel von Linford [Lin 78-1]. Sowohl die Meßergebnisse als auch die in diesem Zusammenhang entwickelten Theorien sind weitgehend inkonsistent. In diesem Abschnitt werden einige der wichtigsten Messungen und Theorien dargestellt und im Zusammenhang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit diskutiert.

In einer Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zur Beschreibung der Festkörperoberfläche im Elektrolyten [Tra 86] wird vorgeschlagen, die für eine Flächenänderung benötigte Energie γ_s , die als allgemeiner Oberflächenparameter (engl. generalized surface parameter) bezeichnet wird, in eine für die plastische und eine für die elastische Verformung erforderliche Komponente zu unterteilen. Die reversible Arbeit zur Erzeugung einer Fläche durch Aufspaltung des Festkörpers, die der Surface Tension γ entspricht, wird hier Oberflächenarbeit (engl. superficial work) γ_π genannt. Die Oberflächenspannung τ ist die Arbeit zur Erzeugung einer Fläche durch eine Dehnung unter Gleichgewichtsbedingungen. Da die Aufspaltung einer plastischen und die Dehnung einer elastischen Verformung entspricht, soll folgende Definition gelten:

$$\gamma_s = \gamma_\pi \frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon} + \tau \frac{d\varepsilon_e}{d\varepsilon} \quad (6.1)$$

Dabei sind ε_p und ε_e der plastische und der elastische Beitrag zur Gesamtverformung ε .

Ausgehend von dieser Definition leiten Mohilner und Beck [Moh 79] eine von der Lippmann-Gleichung abweichende Änderung der Surface Tension in Abhängigkeit vom Potential her.

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{T,P,\mu} = - \left(\sigma + (\gamma - \tau) \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial \phi}\right)_{T,P,\mu} \right) \quad (6.2)$$

Der Unterschied zur Lippmann-Gleichung liegt hier in der Änderung der elastischen Oberflächendehnung mit dem Potential, der sogenannten Elektrostriktion. Da dies nur ein Effekt zweiter Ordnung ist, sind sowohl Couchman und Davidson [Cou 77] als auch Lipkowski und Stolberg [Lip 92] der Meinung, daß dieser Term zu vernachlässigen sei.

Láng und Heusler [Lán 94] kritisieren jedoch, daß die Aufteilung der Oberflächenenergie γ_s in einen plastischen und einen elastischen Beitrag nicht sinnvoll ist, da γ und τ keine voneinander unabhängigen thermodynamischen Zustandsvariablen sind. Auch die weitere auf dieser Definition aufbauende Herleitung von Gleichung 6.2 wird von ihnen bemängelt.

Lin und Beck [Lin 76, Lin 78] führten Messungen der Oberflächenspannung von Gold in verschiedenen Elektrolyten mit einem sogenannten Extensometer [Bec 69] durch. In diesem Instrument dient ein mit einer Feder vorgespanntes Metallband als Arbeitselektrode. Aus der durch kapazitive Messungen bestimmten, potentialabhängigen Längenänderung des Bandes wird die Änderung seiner Oberflächenspannung ermittelt. Für diesen Aufbau soll $\Delta\gamma = \Delta\tau$ gelten [Lin 76]. Mit dieser Methode ermittelte Werte für das Nullladungspotential von Gold in verschiedenen Elektrolyten stimmten nur für eine einzige elektrolytische Lösung mit den durch eine andere Methode bestimmten Werten überein. Diese Differenz könnte durch ein von der Lippmann-Gleichung abweichendes Verhalten der Gold-Elektrode verursacht werden. In wässrigen Lösungen von K_2SO_4 [Lin 76], KI, KBr und KCl [Lin 78] wurden parabelförmige Oberflächenspannungskurven aufgenommen. In 0,1 M K_2SO_4 stimmte die mit Hilfe der Lippmann-Gleichung aus der gemessenen Oberflächenspannung bestimmte Ladungsdichte mit den aus dem Stromintegral gewonnenen Ladungswerten überein. Das bedeutet, daß die Lippmann-Gleichung für die in diesem System gemessene Oberflächenspannung gilt. Unter der Voraussetzung, daß in diesem System $\Delta\gamma = \Delta\tau$ gilt, bestätigt dies die Folgerung aus Gleichung 6.2, daß die Abweichung von der Lippman-Gleichung im Verhalten fester Elektroden zu vernachlässigen ist.

Die Messungen von Fredlein und Bockris [Fre 74] dagegen bestätigen die in der vorliegenden Arbeit gefundene Abweichung der Oberflächenspannung von Gold in Perchlorsäure von der aus der Lippmann-Gleichung berechneten Surface Tension. Ihnen dienten mit Gold beschichtete Glas-Substrate als Proben. Die Durchbiegung der einseitig eingespannten Proben in Abhängigkeit vom Potential wurde mit Hilfe eines von der Probe reflektierten

Laserstrahls, dessen Ablenkung mit Photodioden gemessen wurde, ermittelt. Die Änderung der Oberflächenspannung wurde aus Stoneys-Formel berechnet. Die Oberflächenspannungskurven aus diesen Messungen (Abb. 6.3) haben einen sehr ähnlichen Verlauf wie die hier durchgeführten Messungen. Auch die Größenordnung der Änderung der Oberflächenspannung stimmt mit den hier ermittelten Werten überein.

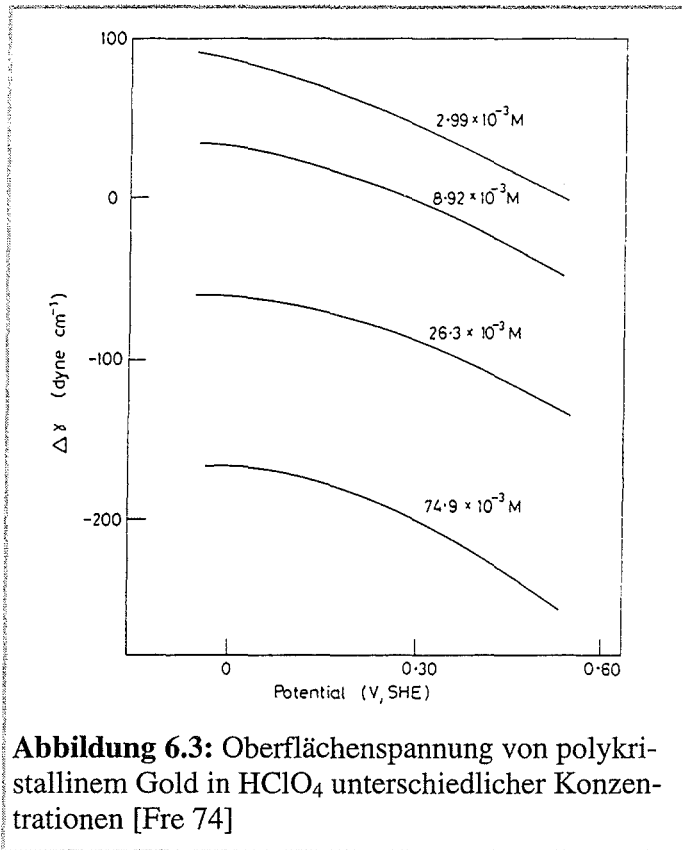


Abbildung 6.3: Oberflächenspannung von polykristallinem Gold in HClO₄ unterschiedlicher Konzentrationen [Fre 74]

Die folgende Herleitung geht im Gegensatz zu Gleichung 6.2 davon aus, daß die Lippmann-Gleichung auch für die Surface Tension von Festkörper-Elektroden gilt, und daß der Unterschied in der Elektrokapillarität von festen und flüssigen Elektroden im Unterschied zwischen der Oberflächenspannung und der Surface Tension einer Festkörper-Elektrode begründet ist. Differenziert man die Shuttleworth-Gleichung nach dem elektrischen Potential und ersetzt $\partial\gamma/\partial\phi$ entsprechend der Lippmann-Gleichung durch $-\sigma$, so erhält man:

$$\frac{\partial\tau_{ij}}{\partial\phi} = -\sigma\delta_{ij} - \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}} \quad (6.3)$$

Setzt man in diese Gleichung für die Oberflächenladungsdichte $\sigma = Q/A$ ein und führt die Differentiation aus, so erhält man mit $(\partial A/\partial \epsilon_{ij})/A = \delta_{ij}$

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \phi} = -\frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (6.4)$$

Das bedeutet, die Änderung der Oberflächenspannung einer festen Elektrode mit dem Potential entspricht ihrer Ladungsänderung pro Fläche mit der Deformation. Im Gegensatz dazu ist, gemäß der Lippmann-Gleichung, die Änderung der Surface Tension der Oberfläche mit dem Potential gleich ihrer Ladung pro Fläche.

Gleichung 6.3 wurde bereits von Gokhshtein [Gok 69-1] auf einem anderen Weg abgeleitet und experimentell bestätigt. Gokhshtein nennt τ zwar die Surface Tension, aber aus der Definition, die er dafür angibt, ist zu schließen, daß er die Oberflächenspannung meint (Da der Originalartikel aus dem Russischen übersetzt wurde, kann es sich um einen Übersetzungsfehler handeln.).

Gokhshtein erhält aus einer thermodynamischen Herleitung:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial Q}\right)_A = \left(\frac{\partial \phi}{\partial A}\right)_Q \quad (6.5)$$

und

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \phi}\right)_A = -\left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)_\phi \quad (6.6)$$

Da für die Änderung der Ladung Q und des Potentials ϕ einer ideal polarisierbaren Elektrode $\Delta Q = C \Delta \phi$ gilt, sind die Gleichungen 6.5 und 6.6 äquivalent. Wegen $A \partial \epsilon = \partial A$ ist außerdem Gleichung 6.6 äquivalent zu Gleichung 6.4. Mit der Oberflächenladungsdichte $\sigma = Q/A$ und der Dehnung ϵ , für die $1 + \epsilon = A/A_0$ gilt, ergibt sich außerdem

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)_{\phi} = \sigma + (1 + \varepsilon) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\phi} \quad (6.7)$$

Gleichung 6.3 folgt aus der Kombination der Gleichungen 6.6 und 6.7 für $\varepsilon = 0$.

In seinen Experimenten wendete Gokhshtein zwei unterschiedliche Meßmethoden an. Bei der ersten Methode [Gok 69-1] diente ihm ein eingespannter Metallfolienstreifen als Arbeitselektrode. Der konstanten Zugspannung wurde eine periodische mechanische Spannung überlagert. Unter Bedingungen, bei denen die Ladung Q konstant war, wurde die Änderung des Elektrodenpotentials $\Delta\phi$ als Funktion des Mittelwertes des Elektrodenpotentials ϕ_m gemessen.

Für die zweite Meßmethode [Gok 70-1, Gok 66] wurde eine periodische elektrische Spannung an der Probe angelegt. Der Versuchsaufbau gewährleistete, daß nur eine Seite der Probe dem elektrischen Stromfluß ausgesetzt war. Bei Proben unterschiedlicher Geometrie wurde dies auf verschiedene Weise realisiert. So wurde z.B. eine L-förmige Probe so über dem Elektrolyten positioniert, daß nur die Unterseite ihres unteren Schenkels über einen Meniskus Kontakt zur Lösung hatte. Die periodische Änderung der angelegten elektrischen Spannung bewirkte eine periodische Änderung der mechanischen Oberflächenspannung $\Delta\tau$ auf der Arbeitselektrode. Diese wurde mit einem Piezoelement, das fest mit der Elektrode verbunden war, als Funktion von ϕ_m aufgenommen.

Messungen an einer Platinelektrode in Schwefelsäure zeigten, daß der Verlauf von Kurven, die mit den beiden verschiedenen Methoden aufgenommenen wurden, gleich ist [Gok 69-1, Gok 69-2]. Da in Messungen mit der ersten Methode die Änderung der elektrischen Spannung $\Delta\phi$ durch eine kleine Änderung der Dehnung $\Delta\varepsilon$ verursacht wird und bei der zweiten Meßmethode eine kleine Veränderung der Oberflächenladung $\Delta\sigma$ die Änderung der mechanischen Oberflächenspannung $\Delta\tau$ bewirkt, folgt aus dem Vergleich der Meßergebnisse:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_A = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon}\right)_Q \quad (6.8)$$

Für $\varepsilon = 0$ ist Gleichung 6.8 äquivalent zu Gleichung 6.5 und damit auch zu Gleichung 6.6. Da Gokhshtein Gleichung 6.3 aus Gleichung 6.6 hergeleitet hat, liefert der Vergleich von Messungen mit beiden Methoden am gleichen System auch eine experimentelle Bestäti-

gung von Gleichung 6.3, die in der vorliegenden Arbeit aus einer Kombination der Shuttleworth- und der Lippmann-Gleichung abgeleitet wurde.

Gokhshtein ist der Meinung, daß für die Surface Tension einer Festkörper-Oberfläche die Lippmann-Gleichung gilt, während gleichzeitig für ihre Oberflächenspannung Gleichung 6.3 gilt [Gok 71]. Dies ist möglich, da im allgemeinen für eine feste Elektrode die Surface Tension und die Oberflächenspannung nicht gleich sind. Die Änderung der Oberflächenspannung mit dem Potential unterscheidet sich demnach von der Änderung der Surface Tension um einen Term, der den Einfluß der Deformation auf die Oberflächenladungsdichte σ berücksichtigt.

Nach Gokhshtein [Gok 70-2] verschwindet dieser Term für eine Grenzschicht, an der die Ionen nur elektrostatisch adsorbiert sind, sich also im diffusen Teil der Doppelschicht aufhalten. Da eine Deformation $\Delta\epsilon$ der Metalloberfläche sich nicht auf die Aufladung der diffusen Doppelschicht auswirkt, verändert sie in diesem Fall auch nicht die Oberflächenladungsdichte σ der Elektrode. Anders verhält sich eine Platin-Elektrode in wässriger Lösung. In dieser Grenzschicht spielt die Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff eine wichtige Rolle. Die Moleküle sind an bestimmten Positionen auf der Oberfläche adsorbiert, die sich bei einer Deformation mit der Oberfläche bewegen. Dadurch wird die Oberflächenladungsdichte von der Deformation beeinflusst, der zweite Term in Gleichung 6.3 verschwindet nicht, und damit entspricht in diesem System das Verhalten der Oberflächenspannung nicht der Lippmann-Gleichung.

Láng und Heusler [Lán 95] führten Messungen an einer auf eine Quarzmikrowaage aufgesputterten Goldschicht in 0,1 M K_2SO_4 durch. Der Quarzeinkristall wurde mit besonders weichem Silikon in den runden Probenhalter eingeklebt, so daß die Befestigung keine Kraft auf die Probe ausübte (Abschnitt 5.1). Für diesen Aufbau leiteten Heusler und Pietrucha [Heu 92], ausgehend von Berechnungen von Janda und Stefan [Jan 84], unter Berücksichtigung der Eigenschaften eines dünnen Einkristalls eine Gleichung her, mit der die spezifische Energie der Oberfläche aus der Höhenänderung in der Mitte des Quarzeinkristalls berechnet werden kann. Die Deformation des Substrats wurde mit einem Kösters-Laserinterferometer [Jae 94] als Funktion des elektrischen Potentials aufgenommen. Gleichzeitig wurde mit der Quarzmikrowaage die durch die Adsorption verursachte Änderung der Masse auf der Oberfläche bestimmt. Messungen, in denen Potentialpulse an die Probe angelegt wurden (Abb. 6.4), zeigten, daß die Massenänderung nahezu gleichzeitig mit der Potentialänderung beendet war. Der Adsorptionsprozeß war also sehr schnell abgeschlossen. Dagegen dauerte die Änderung der spezifischen Energie der Oberfläche auch nach der Potentialänderung noch an. Erst nach einigen Minuten erreichte die spezifische

Energie einen konstanten Wert. Bei der Bestimmung der Masse und der spezifischen Energie der Oberfläche in Potentialzyklen wurde in den Messungen mit der Quarzmikrowaage eine wesentlich kleinere Hysterese beobachtet als in den Messungen mit dem Interferometer. Auch dies spricht dafür, daß die spezifischen Energie der Oberfläche mehr Zeit benötigt, um ihren Endwert zu erreichen, als die Masse auf der Oberfläche.

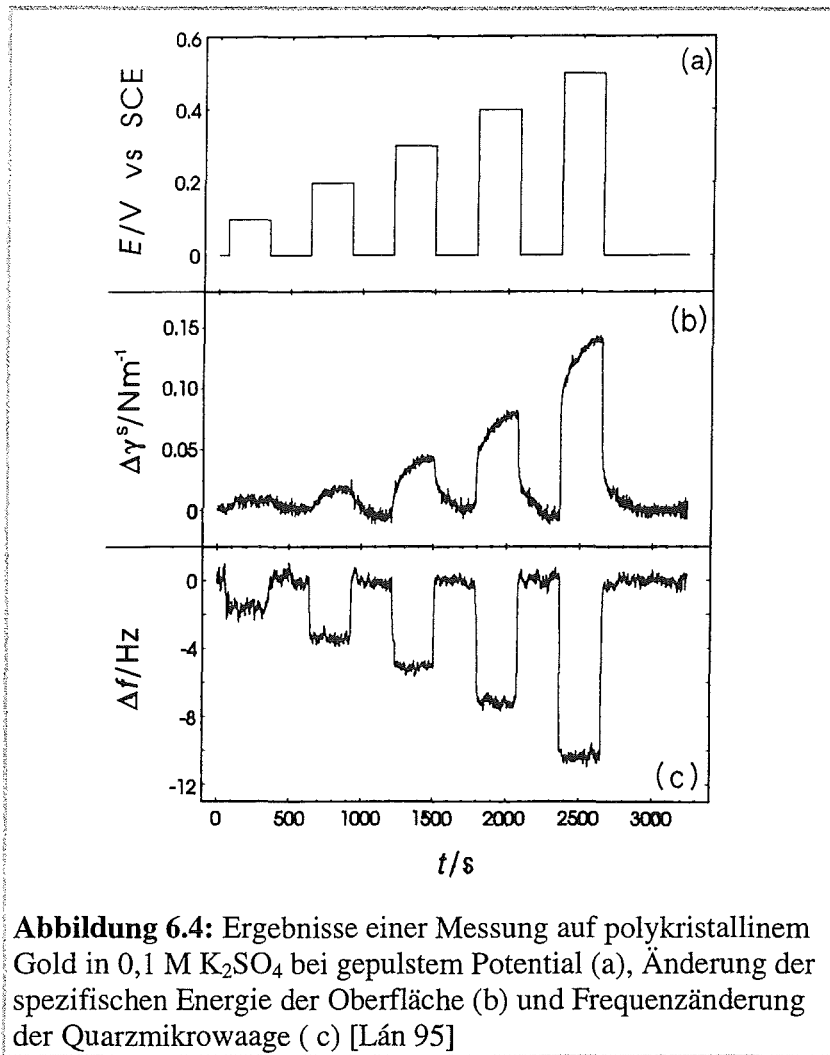


Abbildung 6.4: Ergebnisse einer Messung auf polykristallinem Gold in 0,1 M K_2SO_4 bei gepulstem Potential (a), Änderung der spezifischen Energie der Oberfläche (b) und Frequenzänderung der Quarzmikrowaage (c) [Lán 95]

Eine von Láng und Heusler [Lán 94] entwickelte Theorie erklärt diese Zeitabhängigkeit der spezifischen Energie der Oberfläche folgendermaßen: Nach der Veränderung des angelegten Potentials dauert es einige Zeit, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Oberfläche und dem Inneren der festen Metallelektrode eingestellt hat. Das bedeutet, daß kurz nach der Potentialänderung die chemischen Potentiale der Metallionen im Inneren der Elektrode und an ihrer Oberfläche nicht gleich sind. Mit dieser Annahme wurde für die spezifische Energie der Oberfläche

$$-\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = \sigma + \Gamma_{M^+} \frac{\partial \mu_M^S}{\partial \phi} \quad (6.9)$$

hergeleitet. Dabei ist μ_M^S das chemische Potential der Metallionen an der Elektrodenoberfläche und Γ_{M^+} ist der relative Überschuß der Metallionen an der Oberfläche (Der Oberflächenüberschuß ist relativ zu einem hypothetischen Referenzsystem, in dem die Volumphasen ihre physikalischen Eigenschaften bis zur trennenden Oberfläche nicht ändern, definiert (Abschnitt 3.1.1)). Der zweite Term, der Gleichung 6.9 von der Lippmann-Gleichung unterscheidet, berücksichtigt eine zusätzliche Oberflächenladung, die mit der Abweichung vom Gleichgewicht zwischen der Grenzschicht und dem Inneren des Metalls verbunden ist. Dieser Beitrag nimmt mit der Zeit ab und ist verschwunden, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Da die zusätzliche Oberflächenladung vom Elektrodenpotential abhängt, liefert sie auch einen zusätzlichen Beitrag zur Doppelschichtkapazität. Somit gibt diese Theorie auch eine Erklärung für einen frequenzabhängigen Anteil der Doppelschichtkapazität, der in Impedanzmessungen an diesem System gefunden wurde [Lán 95].

In den Messungen der vorliegenden Arbeit befand sich die Oberfläche der Gold-Einkristalle offensichtlich nicht im Gleichgewicht mit dem Inneren der Kristalle. In Potentialzyklen, die mit einer rekonstruierten Oberfläche begannen und in denen die Rekonstruktion dann durch eine geeignete Potentialvariation aufgelöst wurde, bildete sich die Rekonstruktion bei der Rückkehr zum Startpotential nur unvollständig wieder aus (Abb. 5.6, Abb. 5.13). In diesen Zyklen war die Potentialvariation also wesentlich schneller als die Einstellung des Gleichgewichts auf der Probenoberfläche.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse der Experimente, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen ist zu berücksichtigen, daß nur in dieser Arbeit auf Einkristall-Elektroden gemessen wurde. Außerdem verwendeten die verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Meßmethoden. Es ist nicht sicher, ob die Meßergebnisse von der gewählten Meßmethode vollkommen unabhängig sind. Auch in der Frage der Gültigkeit der Lippmann-Gleichung für die Meßergebnisse ist der Versuchsaufbau entscheidend. So soll für das Extensometer von Lin und Beck [Lin 76, Lin 78] $\Delta\gamma = \Delta\tau$ und für den Quarzeinkristall in den Experimenten von Láng und Heusler [Lán 95, Heu 92] $\Delta\gamma \propto \Delta\tau$ gelten, da es sich um eine dünne, isotrope Schicht handelte. Damit ermöglichen diese Methoden eine Messung von $\Delta\gamma$ und somit eine direkte Überprüfung der Lippmann-Gleichung für die Surface Tension fester Elektroden. Sie kommen dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während Láng und Heusler eine Abweichung von

der Lippmann-Gleichung feststellen, entnehmen Lin und Beck ihren Meßergebnissen, daß die Lippmann-Gleichung für die Surface Tension und damit auch für die Oberflächenspannung fester Elektroden gilt. Damit bestätigen Lin und Beck die von Mohilner und Beck [Moh 79] hergeleitete Gleichung 6.2, nach der die Abweichung der Surface Tension fester Elektroden von der Lippmann-Gleichung nur ein Term zweiter Ordnung und daher zu vernachlässigen ist.

Nur die Meßergebnisse von Fredlein und Bockris [Fre 74] stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen gut überein. Sie arbeiteten mit einem Versuchsaufbau, der dem hier verwendeten Aufbau sehr ähnlich ist: eine einseitig eingespannte Probe, einer Biegebalken-Geometrie entsprechend, mit isolierter Rückseite. Für beide Experimente wurde die Oberflächenspannung aus Stoneys Formel berechnet.

Gokhshtein [Gok 71] ist der Meinung, daß die Lippmann-Gleichung auch für die Surface Tension fester Elektroden gilt, während die Oberflächenspannung um einen durch die Deformation bedingten Ladungsterm von der Lippmann-Gleichung abweicht. Aber nach Láng und Heusler [Lán 94] unterscheidet sich auch die Surface Tension fester Elektroden um einen zeitabhängigen Term von der Lippmann-Gleichung. Sie begründen diese Abweichung damit, daß die Metalloberfläche nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Inneren des Metalls ist.

Der erhebliche Unterschied zwischen der hier gemessenen Änderung der Oberflächenspannung und der aus der Lippmann-Gleichung ermittelten Surface Tension der Oberfläche könnte sowohl durch den von Gokhshtein als auch durch den von Láng und Heusler vorgeschlagenen Effekt bewirkt werden. Auch eine Kombination der beiden ist denkbar. Insbesondere ist eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Metalls in den hier durchgeführten Experimenten offensichtlich, da die Rekonstruktion in den Potentialzyklen nur teilweise oder gar nicht wiederhergestellt wird. Sie sollte also nach Láng und Heusler bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Doch letztlich ist die thermodynamische Beschreibung eines Systems, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sehr problematisch. Wesentlich sinnvoller für ein solches System ist die Beschreibung durch ein mikroskopisches Modell.

6.2 Oberflächenspannung und mikroskopische Struktur

6.2.1 Theorien zur Rekonstruktion

Die Entwicklung theoretischer Modelle zur mikroskopischen Beschreibung der Struktur und Dynamik von Metalloberflächen machte in den letzten Jahren große Fortschritte. So konnten sowohl Gitterrelaxationen und Oberflächenrekonstruktionen als auch Oberflächenphononen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten berechnet werden. Einen Überblick über die Methoden und Ergebnisse gibt der Artikel von Bohnen und Ho [Boh 93]. Die verwendeten Methoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. empirische Modelle, in die experimentell ermittelte Werte eingehen wie z.B. das Jellium-Modell, das Glue-Modell und das Embedded-Atom-Modell (EAM)
2. Ab-initio Berechnungen, in denen Gesamtenergien direkt z.B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden.

Da sie nicht von empirischen Werten abhängig sind, liefern ab-initio Berechnungen ein exakteres, detaillierteres Bild der Oberfläche als die Modelle der 1. Gruppe. Ihre Anwendung ist aber mit einem wesentlich größeren Rechenaufwand verbunden. Trotzdem wurden sie vor allem für die Bestimmung struktureller Eigenschaften im Inneren der Metalle, aber auch für die Berechnung von Oberflächeneigenschaften erfolgreich eingesetzt. Insbesondere für Oberflächen mit großen Einheitszellen wie die rekonstruierten Au(100)- und Au(111)-Fläche ist die Anwendung von ab-initio Methoden weiterhin problematisch. Diese Oberflächen werden daher mit Methoden behandelt, die aus der Kombination eines empirischen Modells mit ab-initio Berechnungen bestehen. Das Modell beschreibt die Oberfläche, und die erforderlichen Parameter werden aus ab-initio Berechnungen bestimmt. Im folgenden werden unterschiedliche Modelle und Berechnungen vorgestellt, welche die Rekonstruktion von Au(100) und Au(111) beschreiben und insbesondere auf den Zusammenhang zwischen Rekonstruktion und Oberflächenenergie bzw. -spannung eingehen.

Sowohl mit ab-initio Berechnungen, denen die Dichtefunktionaltheorie zugrunde liegt [Pay 89, Nee 89, Fio 93], als auch mit dem Embedded-Atom-Modell (EAM) [Gum 91] und dem Glue-Modell [Bor 90] wurden große negative Zugspannungen für die nichtrekonstruierten Au(100)- und Au(111)-Fläche berechnet. Das bedeutet, daß für diese Oberflächen eine höhere Atomdichte energetisch günstiger ist. Da die rekonstruierten Oberflächen eine höhere Atomdichte als die (1×1)-Flächen haben, kann die Zugspannung durch eine Rekon-

struktion abgebaut werden. Aber die von den tiefer gelegenen Atomen ausgehenden Kräfte wirken der Kontraktion der Oberfläche entgegen. Daher tritt die Rekonstruktion nur dann auf, wenn der Energiegewinn durch die Rekonstruktion größer ist als der Energieverlust, der durch die Gitterfehlpassung zwischen der ersten und zweiten Atomlage verursacht wird. Der Energieunterschied zwischen der rekonstruierten und der nicht rekonstruierten Oberfläche wurde aus dem Tight-Binding-Modell für die (100)-Fläche von Platin [Tom 85], aus dem Glue-Modell für die Au(111)-Fläche [Bor 90] und mit einer ab-initio Berechnung für die (100)-Oberflächen von Gold und Silber bestimmt [Tak 89, Tak 91]. Die Ergebnisse zeigen, daß die Rekonstruktion für Platin- und Goldoberflächen energetisch günstiger ist als die (1×1)-Struktur. Die Silber-Oberfläche dagegen rekonstruiert nicht, obwohl sie auch unter Zugspannung steht, da ihr Energiegewinn durch die Rekonstruktion kleiner ist als der Energieverlust, der durch die Gitterfehlpassung der Oberflächenatome zum Substrat verursacht wird.

Rekonstruktions-Kriterium

Cammarata [Cam 92] entwickelte aus einem Kontinuum-Modell ein Kriterium, mit dem entschieden werden kann, auf welcher Oberfläche eine Rekonstruktion auftritt. Er berücksichtigte dabei die folgenden drei Faktoren, welche die Stabilität der Oberfläche beeinflussen. Sie wurden von Needs und Mitarbeitern formuliert [Man 90, Nee 91]:

1. Eine interatomare Wechselwirkung, die dazu führt, daß sich die Bindungslänge in der Oberfläche von der Bindungslänge im Inneren des Metalls unterscheidet;
2. Eine Wechselwirkung, welche die Störung der Bindungen zwischen der obersten und der zweiten Atomlage erklärt;
3. Eine Energieänderung, die durch das Hinzufügen von Atomen aus unteren Lagen zur Oberfläche zur Erhöhung der Atomdichte verursacht wird.

Cammarata definierte den dimensionslosen Parameter $\beta = (\tau - \gamma)/(\mu b)$. Dabei sind τ und γ die Oberflächenspannung der unrekonstruierten Oberfläche bzw. die Surface Tension der unrekonstruierten Oberfläche, μ das Schermodul und b die Länge des Burgers-Vektors ($b = a/\sqrt{2}$, mit der Gitterkonstante a). Die effektive treibende Kraft der Rekonstruktion $\tau - \gamma$ entspricht wegen der Shuttleworth-Gleichung der Änderung der Oberflächenenergie mit der Dehnung $\partial\gamma/\partial\epsilon$. Dagegen ist die der Rekonstruktion entgegenwirkende Kraft μb die Energie zur Erzeugung einer inkohärenten Grenzschicht. Überschreitet β für eine Oberfläche den kritischen Wert 0,1, sagt dieses Kriterium die Rekonstruktion der Oberfläche voraus.

Für Al, Ir, Pt, Au, Ni, Cu und Ag stimmen die Aussagen des Kriteriums mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die Berechnungen wurden mit Werten für τ und γ sowohl aus ab-initio Berechnungen als auch aus EAM-Rechnungen durchgeführt. Für die aus EAM-Werten ermittelten Parameter mußte aber der kritische Wert um die Hälfte herabgesetzt werden, da hier auch die Werte für τ und γ nur halb so groß waren wie die aus ab-initio Berechnungen gewonnenen Werte. Nur für Pb wurde eine bis jetzt noch nicht beobachtete Rekonstruktion vorausgesagt.

Glue-Modell

Ercolessi et al. entwickelten das sogenannte Glue-Modell [Erc 86, Erc 87], ein phänomenologisches Modell, in dem die interatomaren Kräfte mit einem Zwei-Körper-Term und einem Viel-Körper-Term, dem sogenannten Glue-Term ausgedrückt werden. Bortolani et al. [Bor 90] berechneten aus diesem Modell die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie der unrekonstruierten und der rekonstruierten Au(111)-Fläche:

Fläche	γ /(N/m)	τ /(N/m)
(1×1)	1,55	3,79
(1×23)	1,41	1,97
Differenz	0,14	1,82

In der vorliegenden Arbeit wurde für den Unterschied der Oberflächenspannung der (1×1)-Fläche zur (1×23)-Fläche von Au(111) in 0,1 M HClO₄ ein Wert von $\Delta\tau_{\text{HClO}_4} = 0,19$ N/m gemessen. Dieser Wert unterscheidet sich um eine Zehnerpotenz von dem theoretisch ermittelten Wert. Wie schon in Abschnitt 5.2.2 besprochen, ist bei einem Vergleich des theoretischen mit dem experimentellen Wert zu berücksichtigen, daß sich die Theorie auf eine Oberfläche im Vakuum bezieht, während das Experiment im Elektrolyten durchgeführt wurde. Der Kontakt der Oberfläche mit den Molekülen des Elektrolyten könnte die Oberflächenspannung so stark beeinflussen, daß der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung der rekonstruierten und der unrekonstruierten Fläche relativ zu ihrer Differenz im Vakuum wesentlich verringert wird.

Die Werte von Bortolani et al. zeigen außerdem, daß sich die Oberflächenenergie beim Übergang von der (1×1)- zur (1×23)-Fläche nicht so stark ändert wie die Oberflächenspannung. Dieser erhebliche Unterschied der Änderung der Oberflächenspannung zur Änderung der Oberflächenenergie mit der Auflösung oder Bildung einer Rekonstruktion bestätigt, daß, wie schon in Abschnitt 6.1.1 festgestellt, die Lippmann-Gleichung beim Auftreten einer potentialabhängigen Rekonstruktion nicht für die Oberflächenspannung gelten kann, da dann $\Delta\gamma \neq \Delta\tau$ gilt.

ab-initio Berechnungen

Fiorentini et al. [Fio 93] berechneten mit der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtefunktion Näherung die Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung für die (100)-Flächen von 4d und 5d fcc Übergangs- und Edelmetallen. Außerdem bestimmten sie mit einer Mulliken-Analyse den Unterschied der elektronischen Ladung in den sp- und d-Orbitalen der unrekonstruierten Oberfläche zu den Ladungen in den entsprechenden Orbitalen im Inneren des Metalls. Bei der Bildung einer Oberfläche fließen Elektronen von der Oberfläche in das Innere des Metalls. Aus ihren Berechnungen schließen Fiorentini et al., daß an der Oberfläche vor allem die d-Orbitale Elektronen verlieren. Aus dem Vergleich der berechneten Werte ergab sich, daß die Oberflächenspannung um so stärker ist, je größer die Verarmung der d-Orbitale an der Oberfläche ist. Fiorentini et al. erklärten daher die Verarmung anti-bindender d-Orbitale zur Ursache für die Zugspannung in den Oberflächen dieser Metalle. Ihre Oberflächenspannung wird durch das Gleichgewicht zwischen bindenden sp-Orbitalen und den anti-bindenden d-Orbitalen bestimmt. Da fast ausschließlich in den d-Orbitalen die Ladung verringert wird, kommt es zu einer Zugspannung. Die wesentlich größere Zugspannung in den 5d-Metallen wird durch relativistische Effekte verursacht, die zu einer stärkeren sp-d-Mischung führen. Dadurch werden die d-Orbitale stärker entleert als bei den 4d-Metallen, die wegen ihrer relativ kleinen Oberflächenspannung nicht rekonstruieren. Obwohl Fiorentini et al. die Berechnungen auch für die Au(100)-Fläche durchführen, erklären sie nicht, wie es möglich sein kann, daß die d-Orbitale von Gold, die weit unter dem Fermi-Niveau liegen [Hei 79], Elektronen abgeben.

Ho und Bohnen [Ho 87] bestimmten ebenfalls aus Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie die Oberflächenenergie der Au(110)-(1×1)-Fläche und ihrer (1×2)-Rekonstruktion. Da die Einheitszelle der rekonstruierten Au(100)-Fläche zu groß für eine solche Rechnung ist, kombinierten Takeuchi et al. [Tak 89, Tak 91] diese Methode mit einem zweidimensionalen Frenkel-Kontorowa-Modell und berechneten damit die Rekonstruktions-Struktur der Au(100)-Fläche. Außerdem ermittelten sie die Oberflächenenergie einer Gold- und einer Silberoberfläche in Abhängigkeit von ihrer Symmetrie und ihrer Kontraktion (Abb. 6.5). Die Rechnungen bestätigten, daß für die Au(100)-Fläche eine hexagonale Rekonstruktion mit einer Oberflächenkontraktion von 20% energetisch günstig ist. Für die Ag(100)-Fläche dagegen ist eine Rekonstruktion energetisch nicht günstig. Auf dieser Fläche wurde auch noch nie eine Rekonstruktion beobachtet. Das unterschiedliche Verhalten von Gold und Silber, das mit dieser Methode auch für die (110)-Flächen gefunden wurde [Ho 87, Boh 93], führten auch Takeuchi et al. [Tak 89, Tak 91] auf die relativistischen Effekte in den 5d-Metallen zurück. Sie sind ebenfalls der Meinung, daß dies den

prinzipiellen Unterschied zwischen den (100)-Oberflächen der 5d-Metalle Au, Ir und Pt, die rekonstruieren, und den (100)-Oberflächen der entsprechenden 4d-Metalle Ag, Rh und Pd, die nicht rekonstruieren, erklärt.

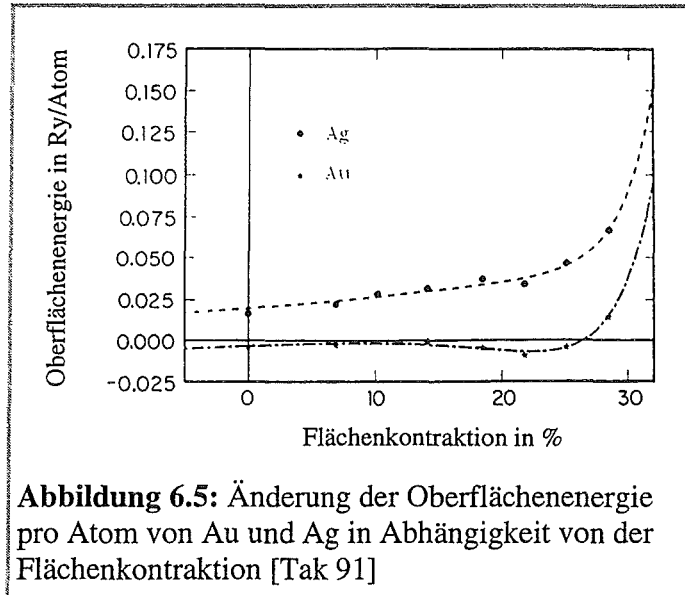


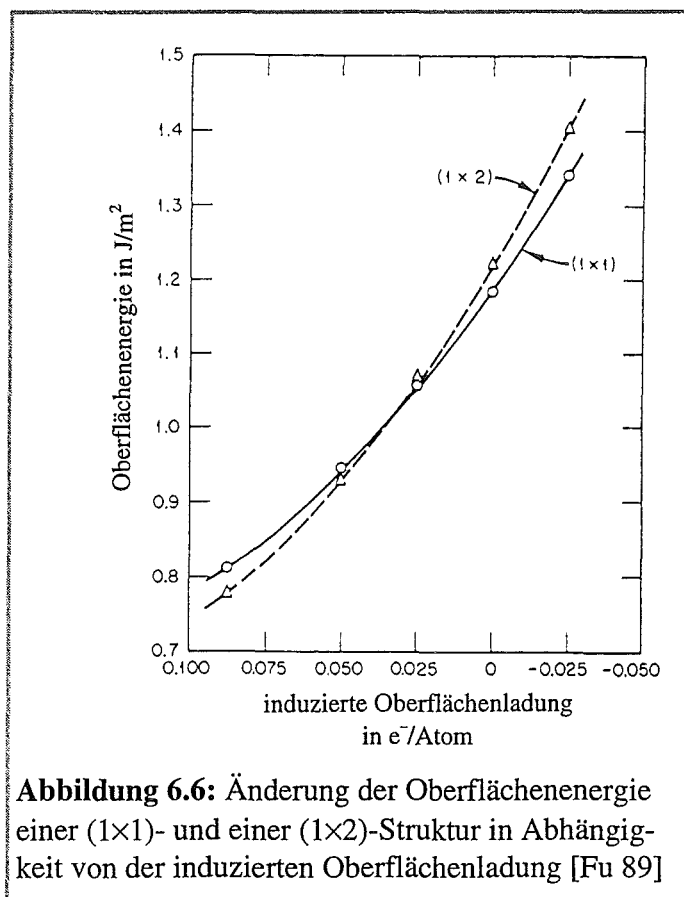
Abbildung 6.5: Änderung der Oberflächenenergie pro Atom von Au und Ag in Abhängigkeit von der Flächenkontraktion [Tak 91]

Ladungs induzierte Rekonstruktion

Die durch die Adsorption von Kalium induzierte (1×2)-Rekonstruktion der Au(110)-Fläche wurde ebenfalls mit der oben eingeführten Dichtefunktionaltheorie untersucht [Fu 89]. Als Ursache für die Rekonstruktion wurde die Erhöhung der Elektronenkonzentration an der Oberfläche durch eine Elektronenabgabe von den adsorbierten Alkali-Metall-Atomen an die Oberfläche ermittelt (Abb. 6.6). Eine solche Erhöhung der Elektronendichte kann auch auf einer Elektrodenoberfläche im Elektrolyten durch die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht erreicht werden. Wenn dagegen Elektronen von der Oberfläche entfernt werden, stabilisiert dies eher die (1×1)-Struktur. Dieser schon früher vermutete Zusammenhang [Hei 86] zwischen Elektronendichte und Rekonstruktion bedeutet für die hier durchgeführten Messungen, daß die Aufhebung der Rekonstruktion auch auf der Au(111)- und der Au(100)-Fläche allein durch die Aufladung der Doppelschicht verursacht werden könnte.

Auch Kornyshev und Vilfan [Kor 93] sind der Meinung, daß die Ladung der Elektrode ein wichtiger, vielleicht sogar der wichtigste Faktor für die elektrochemisch induzierte Rekonstruktion ist. Sie wandten das Ising-Modell und das sogenannte Stufen-Anregungs-Modell, eine Variante des Fest-auf-Fest-Modells (engl. solid-on-solid model, SOS), mit einer phänomenologischen Parametrisierung auf die (110)-Flächen von Edelmetallen in einem elektrischen Feld an. Sie berechneten Phasendiagramme für die rekonstruierte und

die unrekonstruierte Phase in der Temperatur-Oberflächenladungsdichte-Ebene. Diese Diagramme zeigten in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, daß die Auflösung einer Rekonstruktion, die im Vakuum bei Raumtemperatur stabil ist, im Elektrolyten durch die Aufladung der Oberfläche schon bei Raumtemperatur ermöglicht wird. Nach Kornyshev und Vilfan ist unbedingt zu berücksichtigen, daß der Elektrolyt nicht nur ein Mittel ist, um die Elektrodenoberfläche aufzuladen. Vielmehr kann sein Kontakt zur Oberfläche im allgemeinen starke Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche haben [Kor 89]. Da der Elektrolyt bis jetzt nur in sehr groben Näherungen [Kor 89] in Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie eingeht, bleibt dies weiterhin ein schwieriges Problem für die Entwicklung mikroskopischer Modelle der elektrochemischen Grenzschicht [Tos 91].



Die obigen Betrachtungen zeigen, daß die Oberflächenspannung stark von der elektronischen Struktur der Oberfläche abhängt, während andererseits die Oberflächenspannung ein bestimmender Faktor für die atomare Struktur der Oberfläche ist. So kann z.B. eine starke Zugspannung eine Rekonstruktion verursachen, durch welche die Spannung teilweise abgebaut wird. Da eine Aufladung die elektronische Struktur der Oberfläche verändert, wirkt sie sich auch auf ihre Oberflächenspannung und damit ebenfalls auf die atomare Struktur

der Oberfläche aus. Im Elektrolyten ist nicht nur die elektrische Aufladung der Oberfläche zu berücksichtigen, sondern zusätzlich auch der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Oberflächenatomen und Elektrolytmolekülen.

6.2.2 Vergleich mit Messungen im Vakuum

Auch im Vakuum wurden unterschiedliche Experimente durchgeführt, in denen der Einfluß von Adsorption und Rekonstruktion auf die Oberflächenspannung von Metallen untersucht wurde. Die adsorbat-induzierte Änderung der Oberflächenspannung wurde über die Krümmung der Probe, die entweder aus der Ablenkung eines reflektierten Lasers [Mar 90, Sch 90-2] oder kapazitiv [San 91, San 92] bestimmt wurde, ermittelt. Die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy, EELS) bietet ebenfalls eine Möglichkeit, Informationen über die Oberflächenspannung einer Probe zu erhalten [Che 90, Leh 91], da zwischen den Frequenzen der Oberflächenphononen und der Oberflächenspannung eine enge Beziehung besteht.

EELS-Messungen auf der metastabilen Ir(100)-(1×1)-Fläche und der stabilen Ir(100)-(5×1)-Fläche zeigten große Unterschiede in den gitterdynamischen Eigenschaften der beiden Flächen [Che 90, Leh 91]. In gitterdynamischen Modellrechnungen konnten diese Unterschiede auf eine starke Zugspannung der unrekonstruierten Fläche zurückgeführt werden. Wahrscheinlich ist also auch für die Rekonstruktion der Ir(100)-Fläche die Oberflächenspannung die treibende Kraft.

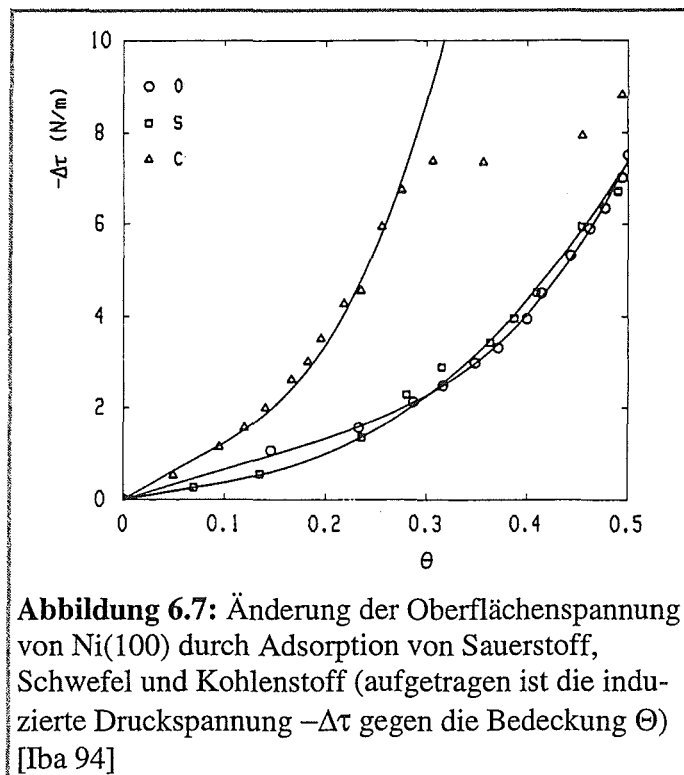
In der Arbeitsgruppe von Ibach wurde die Adsorption von Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff auf Ni(100)- [San 92] und Ni(111)-Flächen [Gro 95] untersucht. In diesen Experimenten wurde der einseitig eingespannte, dünne Einkristall so begast, daß die Adsorption nur auf einer Seite der Probe stattfand. So wurde eine Biegebalken-Geometrie, ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit, realisiert. Aus der kapazitiv bestimmten Krümmung des Einkristalls wurde mit Stoneys-Formel die Änderung der Oberflächenspannung bestimmt.

Bei der Interpretation müssen im wesentlichen zwei unterschiedliche Auswirkungen des Adsorbats auf die Oberflächenspannung berücksichtigt werden. Jedes einzelne Adsorbatatom bewirkt durch einen Elektronentransfer aus der Oberfläche oder in die Oberfläche eine lokale Veränderung der Ladungsdichte. Die durch diesen Effekt bedingte Änderung der Oberflächenspannung hängt linear von der Bedeckung Θ ab. Außerdem kommt es bei einer großen Bedeckung zu einem Überlapp anti-bindender Orbitale der Adsorbatatome, der eine Druckspannung verursacht. Diese Spannungsänderung ist exponentiell vom Abstand der Adsorbatatome abhängig. Die schon bei kleineren Bedeckungen auftretende Coulomb-Abstoßung zwischen den Adsorbatatomen ist dagegen zu vernachlässigen. Damit

läßt sich die Abhängigkeit der Oberflächenspannungsänderung von der Bedeckung mathematisch mit den drei Parametern a , b und c wie folgt beschreiben:

$$\Delta\tau = a\Theta + be^{-c/\sqrt{\Theta}} \quad (6.10)$$

Für die Messungen auf den Ni-Flächen ließen sich Abweichungen von Gleichung 6.10 durch Rekonstruktionseffekte erklären. So wird z. B. die Steigung der Meßkurve für die Kohlenstoffadsorption auf Ni(100) (Abb. 6.7) bei einer Bedeckung, bei der in LEED-Messungen der Beginn einer Rekonstruktion beobachtet wurde, abrupt flacher. Damit bestätigen auch diese Messungen, daß eine Rekonstruktion die Oberflächenspannung abbaut. Das bedeutet, daß auch hier die Oberflächenspannung die treibende Kraft für die Bildung der Rekonstruktionsstruktur ist.



Bei kleinen Bedeckungen, bei denen der Ladungstransfer-Mechanismus der dominierende Effekt ist, wird eine Druckspannung induziert (in Abbildung 6.7 ist die Druckspannung aufgetragen, also $-\Delta\tau$). Da die verwendeten Adsorbate elektronegativer sind, zieht bei ihrer Chemisorption die starke Adatom-Nickel-Bindung elektronische Ladung aus der Ni-Ni-

Bindung der Oberfläche ab. Dadurch wird die Zugspannung der sauberen Oberfläche verringert oder sogar in eine Druckspannung verwandelt.

In weiteren Experimenten wurde die Änderung der Oberflächenspannung bei der Adsorption von Cäsium auf einer Ni(111)-Fläche untersucht [Gro 96]. Auch in diesem System wird die Bedeckungsabhängigkeit der induzierten Oberflächenspannung bei geringer Bedeckung vor allem durch den Ladungstransfer-Mechanismus bestimmt. Doch im Unterschied zu den oben genannten Adsorbaten wird durch die Chemisorption der Cs-Atome der Ni-Oberfläche elektronische Ladung hinzugefügt. Diese Erhöhung der Elektronendichte in der Oberfläche bewirkt eine Zugspannung. Im Bereich kleiner Bedeckung nimmt also die Oberflächenspannung der Ni(111)-Fläche linear mit der Bedeckung zu (Abbildung 6.8).

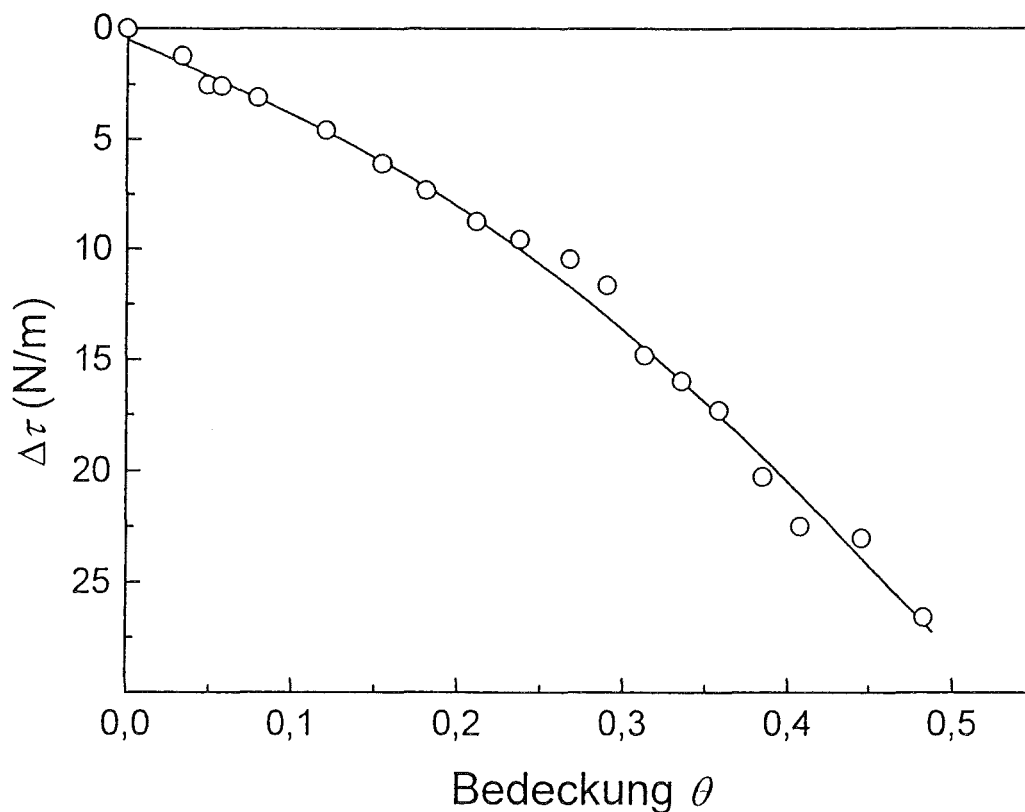


Abbildung 6.8: Änderung der Oberflächenspannung von Ni(111) durch die Adsorption von Cäsium bei Raumtemperatur [Gro 96]

Die Ergebnisse der Messungen unter Ultrahochvakuumbedingungen können also so zusammengefaßt werden, daß eine Erniedrigung der Elektronendichte in der Oberfläche durch elektronegative Adsorbate eine Druckspannung induziert, während eine Erhöhung der Elektronendichte durch Adsorption von Alkali-Metallen eine Zugspannung bewirkt. In dieser Hinsicht stimmen die Ergebnisse mit den Messungen der vorliegenden Arbeit über-

ein. Für beide Au-Flächen wurde bei negativer Aufladung (in Abbildung 6.1 auf der linken Seite vom Nullladungspotential) eine induzierte Zugspannung beobachtet. Wurden die Elektroden dagegen positiv aufgeladen, induzierte dies eine Druckspannung.

6.2.3 Rekonstruktionskinetik im Elektrolyten

Wie schon in Abschnitt 5.3.2 angesprochen, werden unterschiedliche Effekte als Auslöser für die potentialinduzierte Rekonstruktionsauflösung vorgeschlagen. Kolb [Kol 85, Kol 93] vertritt die Meinung, daß die Rekonstruktionsauflösung durch eine spezifische Adsorption von OH^- - und ClO_4^- -Anionen bewirkt wird. In seiner Arbeitsgruppe wurde eine Abhängigkeit des Potentials, bis zu dem die Rekonstruktion stabil ist, vom pH-Wert und von der Anionen-Konzentration beobachtet. Diese Ergebnisse unterstützen seine Annahme. Er geht davon aus, daß bei einer spezifischen Adsorption die Rekonstruktion aufgehoben wird, weil eine Adsorption auf der offeneren Struktur der unrekonstruierten Fläche energetisch günstiger ist als auf der dichtgepackten rekonstruierten Oberfläche [Kol 93].

Eine ähnliche Theorie schlagen Tomanek und Bennemann [Tom 85] für die adsorbat-induzierte Rekonstruktion von Metallen vor. Ihr Modell berücksichtigt keine Einzelheiten der elektronischen Struktur, sondern betrachtet nur die größere Atomdichte in der obersten Lage als Grund für die Rekonstruktion.

Tidswell et al. [Tid 93], in deren Messungen mit Röntgenstreuung die Rekonstruktion bei wesentlich kleineren Potentialen als bei Kolb verschwand, bezweifeln, daß beim Potential der Rekonstruktionsauflösung bereits eine spezifische Adsorption von OH^- - oder ClO_4^- -Anionen auftritt. Stattdessen ziehen sie eine mögliche Verunreinigung des Elektrolyten durch Cl^- -Anionen in Betracht. Es ist bekannt, daß kommerziell verfügbare Perchlorsäure Chloridanionen enthalten kann [Cah 91]. Außerdem könnte in ihren Messungen die Röntgenstrahlung zu einer Zerlegung der Perchlormoleküle geführt haben, bei der Chloridionen entstanden. Diese Anionen adsorbieren bereits bei kleineren Potentialen, und schon eine geringe Bedeckung der Probenoberfläche mit Chloridionen könnte die Rekonstruktionsauflösung verursachen. Wenn die Verunreinigung aus der kommerziell erhältlichen Perchlorsäure stammt, würde der Grad der Verunreinigung mit der Anionen-Konzentration ansteigen. Dann würde auch das Potential einer Cl^- -induzierten Rekonstruktionsauflösung von der Anionen-Konzentration abhängen, wie in den Experimenten von Kolb beobachtet. Die wesentlich schnellere Aufhebung der Rekonstruktion bei Potentialen um 700 mV könnte auch nach Tidswell et al. durch die Adsorption von Perchlorat- oder Hydroxylionen verursacht werden.

Da für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen Verunreinigungen in sehr kleinen Mengen nicht auszuschließen sind (Abschnitt 5.5), könnte auch hier die Aufhebung der Rekonstruktion bei ϕ_1 durch eine spezifische Adsorption von Cl^- -Anionen ausgelöst werden. Der langsame Prozeß der Rekonstruktionsauflösung ohne Inselbildung könnte aufgrund ihrer sehr geringen Konzentration von den Chloridionen ausgelöst werden. Der schnellere Prozeß der Auflösung mit Inselbildung bei ϕ_{Insel} könnte dann durch die wesentlich stärker konzentrierten ClO_4^- -Anionen verursacht werden.

Ross und D'Agostino [Ros 92] berechneten aus der Lippmann-Gleichung Elektrokapillarkurven für die rekonstruierte und die unrekonstruierte Au(100)-Fläche. Als Energiedifferenz am Nullladungspotential nahmen sie den von Tomanek und Bennemann [Tom 85] berechneten Wert an. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption von z. B. Cl^- -Anionen die Oberflächenenergie der (1×1)-Fläche stärker verringert als die der rekonstruierten Fläche, kann der Schnittpunkt der beiden Elektrokapillarkurven beim Potential der Rekonstruktionsauflösung liegen. Somit wäre der Grund für die Rekonstruktionsauflösung, wie auch von Kolb vorgeschlagen, die energetisch günstigere Adsorption auf der (1×1)-Fläche. Aber eine Verringerung der Oberflächenenergie durch eine Adsorption wurde bis jetzt nur für stark adsorbierende Anionen beobachtet und nicht für HClO_4 . Ohne diesen Effekt schneiden sich die Elektrokapillarkurven nicht. Daher schlagen Ross und D'Agostino für die Rekonstruktionsauflösung in HClO_4 -Lösungen einen anderen Mechanismus vor. Das von Fu und Ho [Fu 89] für die Au(110)-Fläche entwickelte Modell der ladungsinduzierten Rekonstruktionsauflösung (Abschnitt 6.2.1) könnte auch die potentialabhängige Aufhebung der Rekonstruktion der Au(100)-Fläche in HClO_4 beschreiben.

Gao et al. [Gao 93] sind der Meinung, daß die Rekonstruktion der Au(100)-Fläche nicht durch eine Adsorption verursacht werden kann, da ein diffusions kontrollierter Adsorptionsprozeß wesentlich langsamer ist als die Aufhebung der Rekonstruktion. Sie nehmen für die Differenz zwischen den Oberflächenenergien der rekonstruierten und der unrekonstruierten Au(100)-Flächen einen wesentlich kleineren Wert als Tomanek und Bennemann [Tom 85] an. Damit schneiden sich die Elektrokapillarkurven der beiden Fläche auch ohne den Einfluß einer spezifischen Adsorption beim Potential der Rekonstruktionsauflösung. Sie begründen die Abweichung der Energiedifferenz im Elektrolyten von dem theoretisch für die Metall-Vakuum-Grenzfläche ermittelten Wert mit einer stabilisierenden Wirkung der Doppelschicht, welche die Oberflächenenergie herabsetzt. Verringert sie wegen der stärkeren Wechselwirkung die Oberflächenenergie der (1×1)-Fläche stärker als die der rekonstruierten Fläche, wird dadurch die Energiedifferenz kleiner als im Vakuum.

Die auf Elektrokapillaritätskurven beruhenden Überlegungen können nur eine grobe Annäherung geben, denn wie in Abschnitt 6.1.2 diskutiert, ist die Gültigkeit der Lippmann-Gleichung für feste Elektroden umstritten. Insbesondere befindet sich das System bei einer schnellen Potentialvariation nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und erfüllt damit nicht mehr die Bedingungen für die Lippmann-Gleichung.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse bieten sich im wesentlichen zwei Interpretationsmöglichkeiten :

1. Wenn in HClO_4 -Lösungen im relevanten Potentialbereich keine spezifische Adsorption auftritt, könnte die Rekonstruktionsauflösung, wie im Modell von Fu und Ho [Fu 89] und auch von Kornyshev und Vilfan [Kor 93] beschrieben, durch die Aufladung der Oberfläche, also durch die Veränderung ihrer Elektronendichte, verursacht werden. Doch es ist unwahrscheinlich, daß die Änderung der Elektronendichte auch die Steigungsänderung der Oberflächenspannungskurven bei ϕ_1 bewirkt, insbesondere da die Ladungskurve von Kolb [Kol 95] keine Steigungsänderung bei diesem Potential aufweist. Damit bleibt bei einer ladungsinduzierten Rekonstruktionsauflösung die Ursache für die Steigungsänderung in den Oberflächenspannungskurven unklar.

2. Die Rekonstruktionsauflösung könnte durch die Adsorption entweder von OH^- und ClO_4^- [Kol 85] oder von Verunreinigungen wie z. B. Cl^- [Tid 93] bewirkt werden. Die spezifische Adsorption von Anionen würde auch auf einer nicht rekonstruierten Oberfläche eine Steigungsänderung in der Oberflächenspannungskurve verursachen.

Da nur die adsorptionsinduzierte Auflösung der Rekonstruktion auch eine Erklärung für die Steigungsänderung der Oberflächenspannungskurven von unrekonstruierten Flächen gibt, ist dieser Mechanismus wesentlich wahrscheinlicher als eine allein durch die Aufladung der Oberfläche verursachte Rekonstruktionsauflösung. Die adsorptionsinduzierte Rekonstruktionsauflösung könnte wiederum durch drei unterschiedlichen Mechanismen verursacht werden:

1. Die Adsorption ist auf der unrekonstruierten Oberfläche energetisch günstiger [Kol 93], weil die (1×1) -Fläche eine offenere Struktur als die rekonstruierte Fläche hat.

2. Die durch die Adsorption bedingte Veränderung der Elektronendichte in der Metalloberfläche hebt die Rekonstruktion auf [Fu 89].

3. Die Änderung der Oberflächenspannung durch den Überlapp der Wellenfunktionen der Adsorbatmoleküle, wie sie in den Messungen unter Vakuumbedingungen beobachtet wurde [Iba 94], ist auch im Elektrolyten so groß, daß die Rekonstruktion sich auflöst.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rastertunnelmikroskop (RTM) für elektrochemische Anwendungen konzipiert und konstruiert. Für dieses RTM wurde ein Verfahren zur Messung der Änderung der Oberflächenspannung von Einkristallelektroden im Elektrolyten in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Potential entwickelt. Dabei gewährleistet die Probenhalterung eine Biegebalken-Geometrie, für welche die Änderung der Oberflächenspannung mit Stoneys Formel aus dem Krümmungsradius ermittelt werden kann. Mit diesem Meßverfahren ist es möglich, die Messungen der Oberflächenspannungsänderung durch die Aufnahme von RTM-Bildern zu ergänzen. Es ist das erste experimentelle Verfahren mit dem direkte Korrelationen zwischen der Oberflächenspannung und der Oberflächenstruktur einer Elektrode hergestellt wurden.

Die Messungen wurden auf Au(111)- und Au(100)-Flächen, die so in einem Ofen präpariert wurden, daß mehr als 50% der Flächen rekonstruiert waren, in 0,1 M HClO₄-Lösung durchgeführt. Die sogenannten Oberflächenspannungskurven beider Flächen, in denen die Abhängigkeit der Oberflächenspannungsänderung vom Potential dargestellt wurde, konnten in drei Bereiche unterschiedlicher Steigung eingeteilt werden. Im ersten Potentialabschnitt der Messungen, die bei -140 mV begannen, fiel die Kurve nur leicht ab. In diesem Potentialbereich war die Rekonstruktion stabil. Beim Potential ϕ_1 ($\phi_{1-(111)} = (400 \pm 70)$ mV, $\phi_{1-(100)} = (260 \pm 90)$ mV vs. SCE) begann die Auflösung der Rekonstruktion und die Steigung der Oberflächenspannungskurven wurde steiler. Auf beiden Flächen wurde bei ϕ_1 eine Rekonstruktionsauflösung ohne Inselbildung beobachtet. Eine zweite Steigungsänderung fand bei ϕ_2 ($\phi_{2-(111)} = (670 \pm 50)$ mV, $\phi_{2-(100)} = (790 \pm 10)$ mV vs. SCE) statt. Hier wurden die Kurven wieder flacher. Auf der Au(111)-Fläche war bei ϕ_2 die Auflösung der Rekonstruktion ohne Inselbildung beendet. Ab ϕ_2 hinterließ hier jeder aufgelöste Rekonstruktionsstreifen eine Inselkette. Das Einsetzen der Inselbildung zwischen ϕ_1 und ϕ_2 war nicht mit einer Steigungsänderung verbunden. Auf der Au(111)-Fläche war die Rekonstruktion erst bei einem Potential größer als ϕ_2 vollständig aufgelöst, auf der Au(100)-Fläche dagegen schon bei einem Potential kleiner als ϕ_2 . Beim Potential der vollständigen Auflösung der Rekonstruktion fand keine Steigungsänderung statt.

Die Steigung von Oberflächenspannungskurven, deren Messung nicht für die Aufnahme von RTM-Bildern unterbrochen wurde, war in jedem einzelnen Abschnitt wesentlich steiler als in schrittweise aufgenommenen Kurven. Außerdem trat eine dritte Steigungsänderung, bei der die Kurven wieder steiler wurden, bei ca 900 mV vs. SCE auf.

Oberflächenspannungskurven von nicht rekonstruierten Oberflächen bestanden nur aus zwei Abschnitten unterschiedlicher Steigung. Bis zum Potential ϕ_1 fielen die Kurven flach ab und wurden dann steiler. Damit waren sie insgesamt wesentlich steiler als Meßkurven von anfänglich rekonstruierten Oberflächen. Da bei ϕ_1 eine Steigungsänderung auf der rekonstruierten und auf der unrekonstruierten Oberfläche eintrat, konnte diese Änderung nicht durch die Auflösung der Rekonstruktion bewirkt werden. Stattdessen setzte hier wahrscheinlich ein Prozeß ein, der entweder die Oberflächenspannung änderte und die Rekonstruktion auflöste oder die Oberflächenspannung so änderte, daß sich dadurch die Rekonstruktion auflöste.

Da die Oberfläche bei einem Potential von 960 mV immer eine unrekonstruierte Struktur hatte, wurden Oberflächenspannungskurven von anfänglich rekonstruierten und unrekonstruierten Flächen auf ihren Wert bei diesem Potential normiert. Der Vergleich der Werte für die Oberflächenspannung beim Anfangspotential von -140 mV zeigte, daß durch die Rekonstruktion die Zugspannung, unter der eine (1×1)-Fläche steht, teilweise abgebaut wurde. Der Unterschied der Oberflächenspannung zwischen der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberfläche ergab sich zu $\Delta\tau_{(100)} = 0,12 \text{ N/m}$ und $\Delta\tau_{(111)} = 0,16 \text{ N/m}$.

Die aus der Oberflächenladungsdichte mit Hilfe der Lippmann-Gleichung errechnete Surface Tension einer Au(100)-Fläche ist der Elektrokapillaritätskurve von flüssigem Quecksilber, eine um ihr Maximum am Nullladungspotential symmetrische Parabel, ähnlich. Der Vergleich mit den hier gemessenen Oberflächenspannungskurven zeigte, daß die Lippmann-Gleichung nicht für die Oberflächenspannung der Au-Einkristalle gilt.

Die Ursache für den Unterschied zwischen der errechneten Surface Tension und der gemessenen Oberflächenspannung könnte der Einfluß der Deformation auf die Oberflächenladungsdichte [Gok 71] oder die Abweichung des Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht [Lán 94] sein. Das hier untersuchte System war offensichtlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, denn die Rekonstruktion wurde nicht vollständig wiederhergestellt. Die Potentialvariation war also schneller als die Rekonstruktionsbildung. Auch die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannungskurven weist darauf hin, daß das System während der Messungen nicht in einem Gleichgewichtszustand war. Damit ist eine thermodynamische Beschreibung des Systems problematisch.

Der Vergleich mit Messungen adsorbatinduzierter Änderungen der Oberflächenspannung unter Vakuumbedingungen [San 92, Gro 95] zeigte, daß auch im Vakuum eine erhöhte Elektronendichte eine Zugspannung induziert, während eine Reduzierung der Elektronendichte eine Druckspannung verursacht. Der Unterschied zwischen der für das Vakuum berechneten Differenz der Oberflächenspannung einer rekonstruierten und einer nicht re-

konstruierten Au(111)-Fläche [Bor 90] und dem hier im Elektrolyten gemessenen Wert (s.o.) beträgt eine Zehnerpotenz. Der Vergleich zeigt, daß der Kontakt der Oberfläche zu den Molekülen des Elektrolyten die Oberflächenspannung wesentlich beeinflusst.

Nach diesen Betrachtungen kann man zusammenfassend folgendes sagen:

Eine feste Metalloberfläche im Elektrolyten verhält sich weder wie eine feste Metalloberfläche unter Vakuumbedingungen noch wie eine flüssige Metalloberfläche im Elektrolyten. Die Tendenz der Änderung der Oberflächenspannung einer festen Metalloberfläche im Elektrolyten bei einer Aufladung stimmt zwar mit Messungen und theoretischen Berechnungen für feste Metalloberflächen im Vakuum überein, aber es besteht ein großer quantitativer Unterschied. Nur ein Modell, das nicht nur die Aufladung der Elektrode, sondern auch die Wechselwirkung ihrer Oberflächenatome mit den Molekülen des Elektrolyten berücksichtigt, kann eine geeignete Beschreibung dieses Systems liefern.

Als Ursache für die potentialinduzierte Rekonstruktionsauflösung im Elektrolyten werden von verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Doch nur eine spezifische Adsorption [Kol 93, Tid 93] würde einerseits die Rekonstruktion aufheben und andererseits sowohl auf der rekonstruierten als auch auf der unrekonstruierten Fläche eine Steigungsänderung der Oberflächenspannungskurve verursachen.

Die Kombination der Messung der Oberflächenspannungsänderung mit der Aufnahme von RTM-Bildern bietet noch viele Möglichkeiten, für die Entwicklung eines mikroskopischen Modells der Oberflächenspannung fester Elektroden im Elektrolyten nützliche Informationen zu erhalten. In zukünftigen Messungen sollte besondere Aufmerksamkeit auf die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannungskurven und auf ihre Beeinflussung durch spezifische Adsorption gerichtet werden. Die Zeitabhängigkeit kann in Messungen mit Potentialvariationen unterschiedlicher Geschwindigkeit untersucht werden. Der Einfluß von Adsorbaten kann durch die Variation der Anionen-Konzentration und auch in Versuchen mit unterschiedlichen Anionen, insbesondere mit stark adsorbierenden Anionen wie z. B. Cl^- , beobachtet werden.

Außerdem wäre es interessant die Änderung der Oberflächenspannung bei einer Potentialvariation von 960 mV bis -140 mV, bei der die Rekonstruktion teilweise wieder hergestellt wird, genauer zu analysieren. Auch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen, für die das RTM um eine Temperaturkontrolle erweitert werden müßte, könnten aufschlußreiche neue Ergebnisse liefern.

Literaturverzeichnis

- 1 Schwingmetall[®], Anschläge der Firma ContiTech
 - 2 Kel-F[®], Fluorkunststoff (PCTFE) der Firma Du Pont
 - 3 Kalrez[®], Perfluorelastomer der Firma Du Pont
 - 4 Prestik[®], leicht verformbares, plastisches Abdichtungsband der Bostik GmbH
 - 5 Glassophor[®] ZQ 84-3225, anodischer Tauchlack der Firma BASF
 - 6 Controlled Geometry Tips, geätzte Pt/Ir-Spitzen der Firma Material Analytical Services
 - 7 Nanotips, geschnittene Pt/Ir-Spitzen der Firma Digital Instruments
 - 8 Milli-Q-Plus[®] Reinstwasseranlage, der eine Umkehr-Osmose-Anlage (Milli-RO-10[®]) vorgeschaltet ist, der Firma Millipore
 - 9 Suprapur[®], Qualität der Firma Merck
 - 10 Wet 'n' Wild[®] farbloser Nagellack der Firma Pavion
- Ada 30 N. K. Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford Press, Oxford, 1930)
- Alb 89 T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. D. Lang, C. F. Quate, D. P. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1727
- Bac 93 C. E. Bach, R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, A. Schulte, J. O. Besenhard, P. D. Jannakadoukis, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1281
- Bac 94 C. E. Bach, R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, J. O. Besenhard, *Surface and Coatings Technology* 67 (1994) 139
- Bar 80 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980) p. 488 ff.
- Bar 93 A. J. Bard, F.-R. F. Fan in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* ed. D. A. Bonnel (VCH Publishers, New York, 1993) p. 287
- Bec 69 T. R. Beck, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 466
- Bes 87 K. Besocke, *Surf. Sci.* 181 (1987) 145
- Bin 82 G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57

- Boc 70 J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2* (Plenum Press, New York, 1970) p. 623 ff.
- Boh 93 K. P. Bohnen, K. M. Ho, *Surf. Sci. Reports* 19 (1993) 99
- Bor 90 V. Bortolani, F. Ercolessi, E. Tosatti, A. Franchini, G. Santoro, *Europhys. Lett.* 12 (1990) 149
- Bra 73 W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.* 44 (1), (1973) 534
- Bre 94 N. Breuer, U. Stimming, R. Vogel, *Surface and Coatings Technology* 67 (1994) 145
- Bre 95 N. Breuer, Dissertation (Rheinische Friedrich Wilhelms Universität, Bonn, 1995)
- Cah 91 B. D. Cahan, H. M. Villullas, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 306 (1991) 213
- Cam 92 R. C. Cammarata, *Surf. Sci.* 279 (1992) 341
- Car 83 M. Carlá, G. Aloisi, *J. Electrochem. Soc.* 130(3), (1983) 636
- Cat 90 T. R. J. Cataldi, I. G. Blackham, G. A. D. Briggs, J. B. Pethica, H. A. O. Hill, *J. Electroanal. Chem.* 290 (1990) 1
- Che 90 J. G. Chen, S. Lehwald, G. Kisters, H. Ibach, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55 (1990) 405
- Cla 80 J. Clavilier, R. Fauré, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 205;
J Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 211
- Cou 77 P. R. Couchman, C. R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 407
- Den 91 G. Denault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 308 (1991) 27
- Eig 90 D. M. Eigler, K. M. Schweizer, *Nature* 344 (1990) 524
- Erc 86 F. Ercolessi, E. Tosatti, M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 719
- Erc 87 F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo, M. Parinello, E. Tosatti, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 636
- Faw 94 W. R. Fawcett, M. Fedurco, Z. Kováčová, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L30
- Fio 93 V. Fiorentini, M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1051
- Fre 74 R. A. Fredlein, J. O'M. Bockris, *Surf. Sci.* 46 (1974) 641

- Fri 89 A. Friedrich, B. Pettinger, D. M. Kolb, G. Lüpke, R. Steinhoff, G. Marowsky, Chem. Phys. Lett. 163 (1989) 123
- Fro 89 J. Frohn, J.F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1200
- Fru 65 A. Frumkin, N. Polianovskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya, Electrochim. Acta 10 (1965) 793
- Fu 89 C. L. Fu, K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1617
- Gao 91 X. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 618
- Gao 92 X. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver, Phys. Rev. B 46 (1992) 7096
- Gao 93 X. Gao, G. J. Edens, A. Hamelin, M. J. Weaver, Surf. Sci. 296 (1993) 333
- Gib 28 J. W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Collected Works Vol. 1 (Longmans, Green & Co., New York, 1928) p.219
- Gla 88 L. I. Glazman, R. I. Shekhter, Solid State Commun. 66 (1988) 65
- Gok 66 A. Ya. Gokhshtein, Elektrokhimiya 2 (1966) 1204
- Gok 69-1 A. Ya. Gokhshtein, Dokl. Acad. Nauk. SSSR 187 (1969) 492
- Gok 69-2 A. Ya. Gokhshtein, Elektrokhimiya 5 (1969) 593
- Gok 70-1 A. Ya. Gokhshtein, Elektrochim. Acta 15 (1970) 219
- Gok 70-2 A. Ya. Gokhshtein, Elektrokhimiya 6, 7 (1970) 946
- Gok 71 A. Ya. Gokhshtein, Elektrokhimiya 6, 1 (1971) 1
- Gra 47 D. C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441
- Gre 89 M. P. Green, K. J. Hanson, D. A. Scherson, X. Xing, M. Richter, P. N. Ross, R. Carr, I. Lindau, J. Chem. Phys. 93 (1989) 2181
- Gro 95 A. Grossmann, W. Erley, H. Ibach, Surf. Sci. 337 (1995) 183
- Gro 96 A. Grossmann, persönliche Mitteilung
- Gum 91 P. Gumbsch, M. S. Daw, Phys. Rev. B 44 (1991) 3934
- Gün 92 H. J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I, Scanning Tunneling Microscopy II* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992)
- Hai 95 W. Haiss, J. K. Sass, J. Electroanal. Chem. 386 (1995) 267
- Hal 85 J. Halbritter, Surf. Sci. 159 (1985) 509

- Ham 81 C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1981) p. 142 ff, p. 155 ff.
- Ham 85 C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie I*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985) p. 161 ff.
- Ham 87 A. Hamelin, L. Doubova, D. Wagner, H. Schirmer, J. Electroanal. Chem. 220 (1987) 155
- Han 87 P. K. Hansma, J. Tersoff, J. Appl. Phys. 61 (1987) R1
- Hei 79 P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, H. Neddermeyer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1757
- Hei 86 V. Heine, L. D. Marks, Surf.Sci. 165 (1986) 65
- Hen 90 W. Schmickler, D. Henderson, J. Electroanal. Chem. 290 (1990) 283
- Hen 92 D. Henderson, K.-Y. Chan, J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 395
- Her 52 C. Herring, in *Structure and Properties of Solid Surfaces* eds. R. Gomer, C. S. Smith, (University of Chicago Press, Chicago, 1952)
- Heu 92 K. E. Heusler, J. Pietrucha, J. Electroanal. Chem. 329 (1992) 339
- Hey 22 J. Heyrovsky, Chem. Listy 16 (1922) 246
- Hey 41 J. Heyrovsky, *Polarographie* (Springer Verlag, Wien, 1941)
- Ho 87 K.-M. Ho, K. P. Bohnen, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1833
- Hsi 94 G. S. Hsiao, R. M. Penner, J. Kingsley, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1350
- Iba 94 H. Ibach, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), (1994) 2240
- Ita 87 K. Itaya, S. Sugawara, Chem. Lett. (1987) 1927
- Ita 88 K. Itaya, E. Tomita, Surf. Sci. 201 (1988) L507
- Jan 84 M. Janda, O. Stefan, Thin Solid Films 112 (1984) 127
- Jae 94 L. Jaeckel, G. Láng, K. E. Heusler, Electrochim. Acta 39, 8/9 (1994) 1031
- Kol 85 D. M. Kolb, J. Schneider, Surf. Sci. 162 (1985) 764
- Kol 86 D. M. Kolb, J. Schneider, Electrochim. Acta 31 (1986) 929

- Kol 93 D. M. Kolb in *Structure of Electrified Interfaces* eds. J. Lipkowski, P. N. Ross (VCH, New York, 1993) p. 65
- Kol 94 D. M. Kolb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98 (1994) 1421
- Kol 95 persönliche Mitteilung
- Kor 72 G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie* (Verlag Chemie, Weinheim, 1972) p. 394
- Kor 89 A. A. Kornyshev, Electrochim. Acta 34 (1989) 1829
- Kor 93 A. A. Kornyshev, I. Vilfan, Phys. Rev. B 47 (1993) 10775
- Kor 94 A. A. Kornyshev, J. Electroanal. Chem. 376 (1994) 9
- Lán 94 G. Láng, K. E. Heusler, J. Electroanal. Chem. 377 (1994) 1
- Lán 95 G. Láng, K. E. Heusler, J. Electroanal. Chem. 391 (1995) 169
- Leh 91 S. Lehwald, J. G. Chen, G. Kisters, E. Preuss, H. Ibach, Phys. Rev. B 43 (1991) 3920
- Li 92 W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1181;
W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6529
- Lin 76 K. F. Lin, T. R. Beck, J. Electrochem. Soc. 123, 8 (1976) 1145
- Lin 78-1 R. G. Linford, Chem. Rev. 78 (1978) 81
- Lin 78-2 K. F. Lin, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1077
- Lip 73 G. Lippmann, Compt. Rend. 76 (1873) 1407,
G. Lippmann, Pogg. Ann. 149 (1873) 561
- Lip 74 G. Lippmann, J. Phys. 3 (1874) 41
- Lip 75 Lippmann, Ann. Chim. Phys. 5 (1875) 494
- Lip 83 Lippmann, J. Phys. Radium 2 (1883) 116
- Lip 92 J. Lipkowski, L. Stolberg in *Adsorption of Molecules on Metal Electrodes* eds. J. Lipkowski, P. N. Ross (Verlag Chemie, New York, 1992), p. 176 ff.
- Liu 86 H. Liu, F.-R. Fan, C. W. Lin, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3838
- Lou 94 D. R. Louder, B. A. Parkinson, Anal. Chem. 66 (1994) 84
- Mam 91 H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guenther, D. Rugar, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 1398

- Mam 94 H. J. Mamin, H. Birk, P. Wimmer, D. Rugar, J. Appl. Phys. 75 (1994) 161
- Man 90 R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 2361
- Mar 90 R. E. Martinez, W. A. Augustyniak, J.A. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1035
- Mic 88 T. Michely, K. Besocke, M. Teske, Journal of Microscopy 152 (1988) 77
- Mic 91 T. Michely, Dissertation (Rheinische Friedrich Wilhelms Universität, Bonn, 1991) p. 45 ff.
- Moh 79 D. M. Mohilner, T. R. Beck, J. Phys. Chem. 83, 9 (1979) 1160
- Mor 66 A. M. Morozov, N. B. Grigor'ev, I. A. Bagotskaya, Elektrokhimiya 2 (1966) 1131
- Mor 69 A. M. Morozov, I. A. Bagotskaya, E. A. Preis, Elektrokhimiya 5 (1969) 33
- Mor 92 P. Moriarty, G. Hughes, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2338
- Mul 63 W. W. Mullins in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics* (Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1963), p. 17 ff.
- Nag 89 L. A. Nagahara, T. Thundat, S. M. Lindsay, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 3128
- Nee 87-1 R. J. Needs, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 53
- Nee 87-2 R. J. Needs, M. J. Godfrey, Phys. Scr. T 19 (1987) 319
- Nee 89 R. J. Needs, M. Mansfield, J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 7555
- Nee 91 R. J. Needs, M. J. Godfrey, M. Mansfield, Surf. Sci. 242 (1991) 215
- Nic 91 R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, J. Electroanal. Chem. 313 (1991) 109
- Nic 93 R. J. Nichols, C. E. Bach, H. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) 1012
- Ock 90 B. M. Ocko, J. Wang, A. Davenport, H. Isaacs, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1466
- Ogl 90 F. Ogletree, M. Salmeron, Progress in Solid State Chemistry 20 (1990) 235
- O'Sh 92 S. J. O'Shea, M. E. Welland, T. Rayment, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2356
- Pay 89 M. C. Payne, N. Roberts, R. J. Needs, M. Needels, J. D. Joannopoulos, Surf. Sci. 211/212 (1989) 1
- Pen 88 R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis, Anal. Chem. 61 (1988) 1630

- Pen 91 R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1389
- Pet 88 J. B. Pethica, Nature 331 (1988) 301
- Pet 95 B. Pettinger, J. Lipkowski, S. Mirwald, Electrochim. Acta 40 (1995) 133
- Ple 90 D. Pletcher, F. C. Walsh *Industrial Electrochemistry* (Chapman and Hall, London, New York, 1990)
- Rob 90 R. S. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 511
- Ros 92 P. N. Ross, A.T. D'Agostino, Electrochim. Acta 37 (1992) 615
- San 91 D. Sander, H. Ibach, Phys. Rev. B 43 (1991) 4263
- San 92 D. Sander, U. Linke, H. Ibach, Surf. Sci. 272 (1992) 318
- Sch 88 J. Schneir, P. K. Hansma, V. Elings, J. Gurley, K. Wickramasinghe, R. Sonnenfeld, Proc.-Soc. Photo-Opt. Instrum. Engl. 897 (1988) 16
- Sch 90 W. Schmickler, J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 283
- Sch 91-1 B. Schleicher, T. Jung, H. Hug, H. Burtscher, Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters 19 (1991) 327
- Sch 90-2 A. J. Schell-Sorokin, R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1039
- Shu 50 R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc. A63, (1950) 444
- Shu 88 L. A. Shuvalov *Modern Crystallography, IV Physical Properties of Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988) p.67
- Sie 90 H. Siegenthaler, R. Christoph in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* eds. R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Kluwer Academic Press, Dordrecht, Boston, London, 1990) p. 315
- Sny 92 S. R. Snyder, H. S. White, Anal. Chem. 66 (1992) 116
- Son 86 R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, Science 232 (1986) 211;
R. Sonnenfeld, B. C. Schardt, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1172
- Son 90 R. Sonnenfeld, J. Schneir, P. K. Hansma, in *Modern Aspects of Electrochemistry* eds. R. E. White, J. O. Bockris, B. E. Conway (Plenum Press, New York, 1990) p. 1
- Sta 50 M. v. Stackelberg, *Polarographische Arbeitsmethoden* (Berlin, 1950)
- Sti 93 U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb, T. Will, J. Power Sources 43 (1993) 169

- Sto 09 G. G. Stoney, Proc. R. Soc. London Ser. A 82, (1909) 172
- Sum 93 M. Sumetskii, A. A. Kornyshev, Phys. Rev. B 48 (1993) 17493
- Sum 94 M. Sumetskii, A. A. Kornyshev, U. Stimming, Surf. Sci. 307-309 (1994) 23
- Tak 89 N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1273
- Tak 91 N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, Phys. Rev. B 43 (1991) 14363
- Tao 92 N. J. Tao, S. M. Lindsay, Surf. Sci. Lett. 274 (1992) L546
- Tid 93 I. M. Tidswell, N. M. Markovic, C. A. Lucas, P. N. Ross, Phys. Rev. B, 47 (1993) 16542
- Tol 48 R. C. Tolman, J. Chem. Phys. 16 (1948) 758
- Tom 85 D. Tomanek, K. H. Bennemann, Surf. Sci. 163 (1985) 503
- Tos 91 M. P. Tosi, A. A. Kornyshev, *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry* (World Scientific, Singapore, 1991)
- Tra 86 S. Trasatti, R. Parsons, Pure & Appl. Chem. 58 (1986) 437
- Ull 93 R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 238
- Vit 91 C. M. Vitus, S.-C. Chang, B. C. Schardt, M. J. Weaver, J. Phys. Chem. 95 (1991) 7559
- Vit 94 C. M. Vitus, A. J. Davenport, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1291
- Voo 84 J. A. Voorthuyzen, P. Bergveld, Sensors and Actuators 6 (1984) 201
- Wie 88 J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb, R. J. Behm, J. Electroanal. Chem. 248 (1988) 451
- Wie 94 R. Wiesendanger, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 515
- Xu 90 Y. Xu, A. Matsuda, M. R. Beasley, Phys. Rev. Lett. 42 (1990) 1492
- Zei 89 M. S. Zei, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, Surf. Sci. 221 (1989) 23
- Zep 92 P. Zeppenfeld, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Ultramicroscopy, 42-44 (1992) 128

Herzlichen Dank

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen, die mich fachlich und menschlich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. Ibach für eine Doktorarbeit mit einer sehr interessanten Aufgabenstellung in einem Institut mit hervorragender Infrastruktur. Besonders freute mich das Vertrauen, das er in mich setzte und das mir eine sehr selbstständige Arbeit ermöglichte.

Mein ganz besonderer Dank gilt den "guten Geistern", die die Infrastruktur des Institutes für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik bilden, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und die sie mir auch durch ihr freundliches Wesen erleichterten. Stellvertretend für alle seien hier einige genannt:

Herr Dipl. Ing. Werner Hürttlen, der mich mit unerschütterlichem Optimismus und nie versiegender Geduld in allen Fragen der Elektronik und Software unterstützte;

Herr Udo Linke, der mir die dünnsten Einkristalle zauberte, die ich je gesehen habe, und mich auch in technischen Fragen beriet;

Frau Birgit Schuhmacher, die mir vor jeder Messung die Proben ausheizte, ohne dabei jemals eine zu verbiegen (im Gegensatz zu mir selbst);

Herr Ziemons, der immer wußte, wo ich Informationen und Material erhalten konnte und mir auch manchesmal tatkräftig zur Seite stand;

Herr Strobl, in dessen Werkstatt alle feinmechanischen Teile meines RTM's schnell und präzise gefertigt wurden.

Für die kritische Begutachtung meiner Konstruktionspläne und ihre guten Ratschläge bedanke ich mich bei Herrn Dr. Thomas Michely und Herrn K. Besocke.

In allen Fragen der Elektrochemie und auch bei der Präparation der Tunnelspitzen haben mich meine Freunde aus dem Institut für Energieverfahrenstechnik, Herr Dr. Norbert Breuer und Herr Dr. Roland Vogel unterstützt und sich damit ein großes Dankeschön verdient.

Dafür, daß sie diese Arbeit Korrektur gelesen haben, bedanke ich mich bei Herrn Dr. W. Daum, Herrn Dr. Roland Vogel und Herrn Alexander Grossmann.

Herrn Prof. Dr. U. Stimming danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Dirk Rohde bedanke ich mich nicht nur dafür, daß er mir während dieser Zeit als mein Freund zur Seite stand, sondern auch für seine fachliche Unterstützung als mein privater Ingenieur, insbesondere bei der Konstruktion meines RTM's.

Jül-3224

Mai 1996

ISSN 0944-2952