

Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig

Von Rolf Schumacher *

Neue analytische
Methoden (40)

Als im Altertum König Hieron von Syrakus Archimedes vor die Frage stellte, ob ein für ihn handgearbeitetes Stirnband aus purem Gold gefertigt wurde, befestigte dieser das Stirnband und einen Klumpen aus purem Gold gleicher Masse an den Enden einer Balkenwaage und tauchte beide Gegenstände ins Wasser. Bekanntlich hob sich die Seite des Wägebalkens aus der Flüssigkeit, an der das Stirnband befestigt war. Dies war der Beweis dafür, daß der Goldschmied dem Schmuckstück Silber zugemischt hatte (Prinzip des Archimedes). Das klare und eindeutige Ergebnis des einfachen Experiments verdeutlicht die physikalische Integrität dieses klassischen Meßprinzips, das auf einer Gewichtsänderung beruht. Der Wägetechnik, über die in diesem Artikel berichtet wird, liegt zugrunde, daß die Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes quantitativ mit einer Massenänderung im Nanogrammbereich korreliert werden kann. Dies gilt auch für Quarzresonatoren, deren eine Seite mit einer Flüssigkeit in Kontakt steht. Nehmen wir an, daß die bei der Überprüfung von Hierons Schmuckstück beobachtete Gewichtsänderung etwa einige hundert Gramm betrug, so entspricht diese Gewichtsänderung einer Anzahl von etwa 10^{25} Wassermolekülen. Verwendet man die Quarzmikrowaage zur Untersuchung des Lösungsmitteltransports innerhalb dünner Schichten, so können Wassereinlagerungen bis zu 10^{14} Molekülen verfolgt werden. Bei der Untersuchung von Adsorbatschichten können Veränderungen bis zu 0.02 Monolagen detektiert werden. Beide Resultate belegen überzeugend, daß mit dieser in-situ-Technik Oberflächenprozesse am Übergang fest/flüssig mit mikroskopischer Auflösung verfolgt werden können. Die in-situ-Schwingquarzmethode läßt sich auf viele Fragestellungen aus unterschiedlichen Bereichen der Forschung und Entwicklung erfolgreich anwenden.

1. Einleitung

Zur Untersuchung von Vorgängen im Phasengrenzbereich fest/flüssig haben sich in den letzten Jahren mehrere neue Techniken etabliert, mit denen mikroskopische Oberflächenveränderungen in situ detektiert und verfolgt werden können^[1]. Eine dieser Techniken ist die Schwingquarzmethode, die auch in flüssigen Medien angewendet wird^[2–8]. Die zur Untersuchung mikroskopischer Oberflächenveränderungen erforderliche Nachweisgenauigkeit für Massenänderungen

von einigen Nanogramm ist bei der Quarzmikrowaage in unterschiedlichen Experimenten reproduzierbar nachgewiesen worden^[3–8].

Die Verfolgung eines Oberflächenprozesses anhand einer Gewichtsänderung ist ein klassischer, aber wenig spezifischer Ansatz. Eine Verknüpfung der in-situ-Mikrowägung mit der Registrierung der differentiellen Kapazität und des Ladungsflusses ermöglicht jedoch eine Zuordnung der Meßdaten zu spezifischen Vorgängen im Phasengrenzbereich. Hinzu kommt, daß die drei Messungen zum Teil simultan durchgeführt werden können. Diese entscheidende Erweiterung bestimmt den Charakter und die Einzigartigkeit des Informationsgehaltes, der mit diesem methodischen Ansatz erhalten werden kann.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Schumacher
Schering AG, Forschungsabteilung GT
Müllerstraße 170–178, D-1000 Berlin 65

Die in-situ-Schwingquarzmethode hat seit ihrer Einführung vor etwa fünf Jahren stark an Bedeutung gewonnen und gilt schon heute als akzeptierte Meßtechnik mit hohem Informationsgehalt. In diesem Aufsatz sollen charakteristische Besonderheiten und die breite Anwendungsmöglichkeit dieser Technik in den Vordergrund gestellt werden. Darüber hinaus werden einige Konzepte zur Beschreibung von Frequenzänderungen dargelegt, die aus dem Flüssigkeitskontakt einer Resonatoroberfläche resultieren. Der Aufsatz gibt den gegenwärtigen Stand der Forschungsarbeiten mit der Quarzmikrowaage wieder und reflektiert darüber hinaus eine sich schnell ändernde Situation.

Einige grundlegende physikalische und chemische Gegebenheiten am Kontakt einer Resonatoroberfläche/flüssige Phase sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Ausbreitung

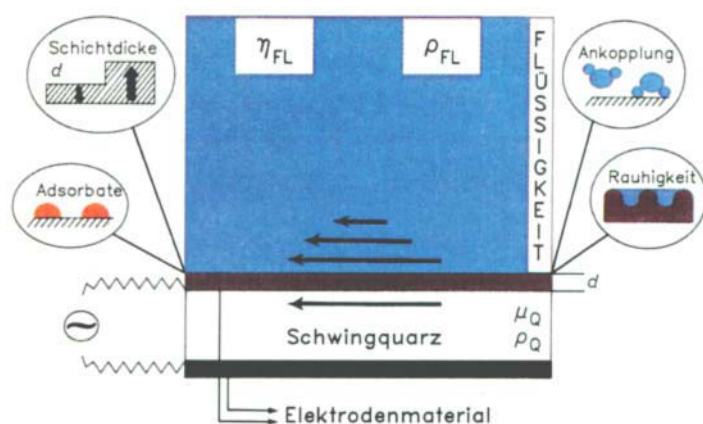


Abb. 1. Schematische Darstellung des Schwingvorgangs im Kontaktbereich Quarzoszillator/viskoses Medium. Pfeilgröße und -richtung beschreiben die im Phasengrenzbereich durch den elektronischen Treiber (\sim) angeregten Scherschwingungen. Einige für den Phasengrenzbereich fest/flüssig typischen Phänomene, die die Resonanzfrequenz der Quarzoszillatoren beeinflussen, sind vergrößert hervorgehoben. Die für die Resonanzlage oszillierender Quarze mit Flüssigkeitskontakt wichtigen Materialeigenschaften wie Viskosität η_{FL} und Dichte ρ_{FL} des viskosen Mediums sowie Schermodul μ_Q und Dichte ρ_Q des Quarzes sind ebenfalls eingezeichnet.

gedämpfter Scheroszillationen^[2] senkrecht zur Resonatoroberfläche ist durch die abnehmende Pfeillänge im Randschichtbereich symbolisiert. Die Eindringtiefe dieser Scheroszillationen in das flüssige Medium hängt außer von den Flüssigkeitseigenschaften Viskosität η_{FL} und Dichte ρ_{FL} auch deutlich vom Ankopplungsgrad der beiden Phasen ab. Die Eindringtiefe repräsentiert die Schichtdicke der durch den Resonator mitbewegten Flüssigkeit; diese Schicht ruft eine charakteristische Frequenzerniedrigung hervor. Weitere für

die Übergangsregion fest/flüssig charakteristische mikroskopische Details sind als stark vergrößerte Oberflächenausschnitte in den eingekreisten Bereichen der Abbildung 1 verdeutlicht. Wichtige Grenzflächenvorgänge und -eigenschaften sind Wachstum^[3, 5-7, 9-10], Abbau^[5, 7-8, 17-19] und Zusammensetzung dünner Schichten^[11-16, 20-21], die Bildung von Monoschichten durch Adsorption^[5, 22-27], Deckschichtbildung^[4, 6, 7, 28-30], Rauigkeitseffekte^[4, 7, 28-30] und vieles mehr. Wie im rechten unteren Ausschnitt illustriert, folgt die in Oberflächentaschen eingelagerte Flüssigkeitsmenge der Scheroszillation der Resonatoroberfläche und wird daher miterfaßt. Aus dieser Information kann auf das Rauigkeitsmuster der Oberfläche rückgeschlossen werden^[4, 30].

Im vorliegenden Artikel werden zunächst einige für den experimentellen Aufbau relevante Details beschrieben und danach Frequenzänderungen behandelt, die auf physikalische Effekte wie Fremdmassenbelegung, Rauigkeits- und Verspannungseffekte etc. zurückgeführt werden können. Abschließend wird der Einfluß chemisch induzierter Oberflächenvorgänge auf die Resonanzfrequenz von Schwingquarzen diskutiert.

2. Experimentelle Grundlagen zur Realisierung stabiler Scherschwingungen von Quarzresonatoren in Lösungen

Abbildung 2 gibt schematisch den experimentellen Aufbau für Untersuchungen mit der in-situ-Schwingquarzmethode unter Potentialkontrolle wieder. Mehrere Arbeitsgruppen entwickelten unabhängig voneinander Lösungsvorschläge zu technischen Details und zur Instrumentation^[5-8, 28]. An dieser Stelle sollen jedoch die Grundlagen dieser Methode zusammengefaßt werden: Zentraler Baustein ist ein scheibenförmiger Quarzresonator, der entsprechend seinem AT-Schnitt (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) im Schermodus arbeitet. Die beiden Oszillatoroberflächen sind zur Ankopplung an den elektronischen Treiber mit leitfähigen dünnen Schichten belegt, deren Dicke d typischerweise ca. 10^3 Å beträgt. Es wurden aber auch Schwingquarze mit Schichten bis zu 10^4 Å eingesetzt. Die Quarzoberfläche wird durch Aufdampfen und/oder durch Kathodenzerstäubung der entsprechenden Metalle beschichtet. Um die Haftfestigkeit der Filme auf der Quarzoberfläche zu erhöhen, wurden Standardtechniken wie Ionenätzung oder das Aufbringen von Zwischenschichten aus Chrom



Rolf Schumacher, Jahrgang 1943, studierte von 1968–1973 Chemie an der Universität Bonn und promovierte dort 1975 mit einer physikalisch-chemischen Arbeit, die er bei R. N. Schindler in der KFA Jülich erstellt hatte. In den Jahren 1978–1979 (Research Fellowship) und 1984–1985 (Visiting Scientist) arbeitete er in den Forschungszentren von General Electric, Schenectady (L. A. Harris, R. N. Wilson) und IBM, San Jose (J. Gordon, K. Kanazawa) in den USA. Nach wissenschaftlicher Tätigkeit in der KFA Jülich sowie den Universitäten Essen und Kiel wechselte er 1987 in die Forschungsabteilung GT der Schering AG, Berlin. 1989 habilitierte er sich für das Fachgebiet Physikalische Chemie in Kiel. Seine Forschungsschwerpunkte sind Reaktionskinetik von Gasphasenprozessen sowie elektrochemische Untersuchungen von Randschichtphänomenen des Phasengrenzbereichs fest/flüssig.

oder Silicium angewendet. Die dem Elektrolyten ausgesetzte Seite des Schwingquarzes ist gleichzeitig Arbeitselektrode bei elektrochemischen Experimenten. Der Potentialgeber der potentiostatischen Kontrolleinheit ermöglicht neben kontinuierlichen auch sprunghafte Potentialänderungen, die für die Aufnahme von Impedanzspektren unter Fourier-Transformation wesentlich sind^[30, 31]. Für Experimente, die unter

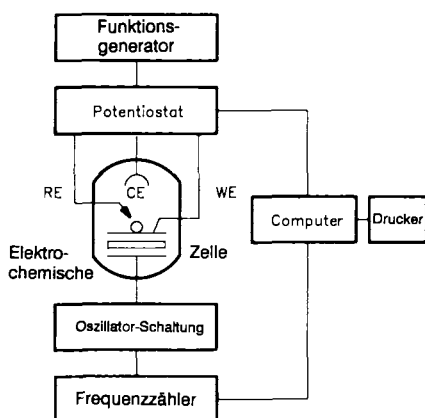


Abb. 2. Blockdiagramm des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung und Registrierung von Scheroszillationen in Lösung eingetauchter Schwingquarze [8]. RE, CE, WE = Referenz-, Gegen- bzw. Arbeitselektrode.

potentiostatischer/galvanostatischer Kontrolle durchgeführt werden, können kommerzielle Geräte verwendet werden, sofern die Arbeitselektrode auf Masse gelegt ist. Diese Variante entspricht der Verschaltung des elektronischen Oszillators, die ebenfalls von einer hochgelegten Arbeitselektrode ausgeht. Diese Verschaltung ermöglicht auch bei Experimenten ohne potentiostatische/galvanostatische Kontrolle eine dynamische Potentialeinstellung der Arbeitselektrode gemäß den Elektrolytbedingungen und gewährleistet die Untersuchung von Vorgängen unter Mischpotentialbedingungen. In einer unlängst beschriebenen Weiterentwicklung der Schwingquarzmethode wird einem potentiostatisch kontrollierten Metallabscheidvorgang eine sinusförmige Strommodulation überlagert, so daß neben der Impedanzanalyse auch die Ableitung einer sogenannten Massen-Spannungsfunktion möglich wird^[32]. Diese resultiert aus der zeitlichen Frequenzänderung, die sich aufgrund des Schichtdickenwachstums ergibt. Aus dieser dynamischen Untersuchungstechnik ergeben sich Informationen über die Natur und die Kinetik von intermediären Vorgängen des elektrochemischen Oberflächenprozesses.

Zur Nutzung der außergewöhnlichen Massenempfindlichkeit oszillierender Quarze wurden zwei unterschiedliche Konzepte für den Einsatz in Lösungen entwickelt. Das erste Konzept basiert auf der stationären Anordnung^[3-8] des Schwingquarzes im Elektrolyten, während sich eine Weiterentwicklung an der Technik der rotierenden Scheibenelektrode orientiert^[20]. In diesem Fall dient eine um den Flächenmittelpunkt rotierende Schwingquarzscheibe als massenempfindliches Detektorsystem, das in Experimenten mit hochverdünntem Elektrolyten zur Unterdrückung von Polarisierungseffekten eingesetzt werden kann.

Für die Konstruktion der Schwingquarzhalterung mit der Option, daß der Resonator schnell und problemlos ausgetauscht werden kann, gibt es mehrere Randbedingungen. Kritisch sind Verspannungseffekte, die die Resonanzlage der

oszillierenden Quarze beeinflussen. Einerseits dürfen die Quarze zur Vermeidung von Verspannungen nicht zu fest in die Halterung eingespannt werden, andererseits aber muß aus Dichtigkeitsgründen ein bestimmter Druck ausgeübt werden. Vorschläge zur Lösung dieser beiden gegenläufigen Anforderungen wurden auf der Basis eines Sandwich-Modells realisiert^[7, 8]. Einer der historischen Lösungsvorschläge ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Oszillatorelektrotronik ist hier in einem gebogenen Glasrohr untergebracht. Der Schwingquarz ist gegen die untere Glasrohröffnung gepreßt und mit Siliconkleber wasserdicht gehalten^[3, 4].

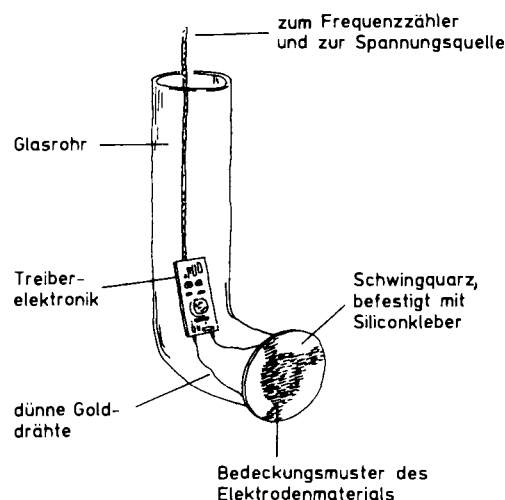


Abb. 3. Historischer Aufbau der in-situ-Quarzmikrowaage für den Betrieb in Flüssigkeiten.

Die elektronischen Treiberschaltungen zur Unterhaltung stabiler Scherbewegungen bei Resonatoren, die mit einer Oberfläche Flüssigkeitskontakt haben, basieren meist auf konventionellen Schaltungsvorschlägen von *Pierce-Miller*, *Colpitz* etc.^[33]. Aber auch Schaltkreise, die mit einem differentiellen Videoverstärker^[3, 4, 8, 28, 29, 34] arbeiten, sind entwickelt und eingesetzt worden. Zur Kompensation der Dämpfungsverluste durch die umgebende viskose Flüssigkeit dient eine positive Rückkopplung, die die Verstärkereigenschaften des Treibers erhöht.

3. Scheroszillationen im Phasenübergangsgebiet fest/flüssig

3.1. Einfluß von Fremdmassen auf die Resonanzfrequenz von Schwingquarzen

Zur Bestimmung von Gewichtsänderungen mit der Schwingquarzmethode wird die Änderung der Resonanzfrequenz Δf durch Fremdmassenbelegung vermessen. Für starre Fremdschichten, wie sie durch Aufdampfen von Metallen unter Ultrahochvakuum (UHV) entstehen, ergibt sich über einen weiten Frequenzbereich eine lineare Änderung der Resonanzfrequenz f_0 mit der Massenänderung Δm [Gl. (a)].

$$\Delta f = -[2f_0^2(A\sqrt{\mu_Q\epsilon_Q})^{-1}\Delta m] \quad (a)$$

Gleichung (a) verknüpft Δm , Δf und f_0 mit den Materialkonstanten des Quarzes ρ_Q und μ_Q (ρ_Q = Dichte Quarz, μ_Q = Schermodul Quarz; A = geometrische Oberfläche). Massenerhöhung führt zu einer Frequenzerniedrigung und umgekehrt. Der Gültigkeitsbereich dieses erstmals von *Sauerbrey*^[35] hergeleiteten Zusammenhangs wurde mehrfach experimentell unter Vakuum und atmosphärischem Druck für Fremdbelegungen bis zu ca. 0.5 % der Schwingquarzmasse verifiziert^[36]. Für einen 5 MHz-Schwingquarz mit einem typischen Gewicht von 100 mg entspricht dies einer Fremdmassenbelegung von ca. 0.5 mg. Liegen die Fremdmassenbelegungen deutlich über diesem Wert, so ergeben sich Abweichungen von der linearen Frequenz-Masse-Beziehung, für die Korrekturen beschrieben wurden^[36]. Diese Korrekturen berücksichtigen die für den Schwingungsvorgang wichtigen Materialeigenschaften der aufgetragenen Filme.

Die lineare Frequenz-Masse-Beziehung läßt sich auch in elektrochemischen Experimenten, d.h. in Lösung an 5 MHz-, 6 MHz- und 10 MHz-Quarzresonatoren verifizieren^[5–9]. Hierzu löst man Kupfer- und Silberfilme unterschiedlicher Dicke potentiostatisch kontrolliert auf. Aus der gleichzeitigen Vermessung von Ladungsfluß Δq und Massenänderung Δm wird mit Hilfe von Gleichung (a) und dem Faraday-Gesetz die integrale Schichtwäageempfindlichkeit $\Delta f(\Delta m)^{-1} A$ berechnet und mit den theoretischen Werten nach *Sauerbrey* verglichen. In Abbildung 4 ist die Schicht-

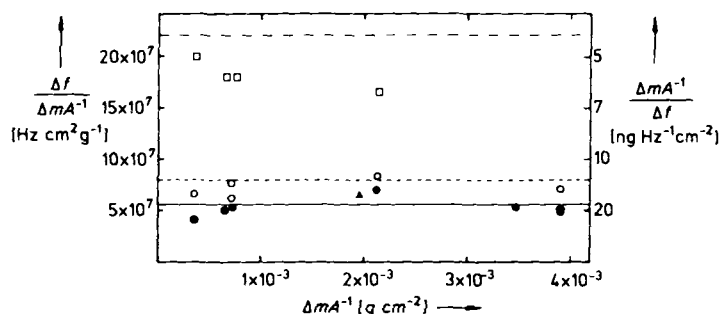


Abb. 4. Masseneempfindlichkeit der Quarzmikrowaage in Flüssigkeiten. Dargestellt sind die integrale Schichtwäageempfindlichkeit $\Delta f(\Delta m A^{-1})^{-1}$ und ihr Reziprokwert als Funktionen der Fremdmassenbelegung $\Delta m A^{-1}$. 5 MHz: (●), Ag (▲); 6 MHz: Cu (○); 10 MHz: Cu (□). Die Meßpunkte wurden experimentell ermittelt, während die nach Gleichung (f) berechneten Werte für 5 MHz: (—), 6 MHz: (----) und 10 MHz-Schwingquarze (---) zum Vergleich als horizontale Linien eingezeichnet sind [8].

wäageempfindlichkeit als Funktion der Massenbelegung $\Delta m A^{-1}$ dargestellt. Die beobachteten Meßpunkte weichen von den theoretisch erwarteten im untersuchten Bereich weniger als 20 % ab, so daß die reziproke Schichtwäageempfindlichkeit für einen 5 MHz-Schwingquarz ca. $18 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ beträgt. Dies entspricht etwa 0.06 Monoschichten Kupfer. Für einen 10 MHz-Schwingquarz beträgt der entsprechende Wert etwa $4.5 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und repräsentiert somit etwa 0.02 Monoschichten Kupfer. Diese Daten decken sich mit Untersuchungen, die unter reduziertem Druck durchgeführt wurden^[36].

3.2. Einfluß des Flüssigkeitskontaktes einer Resonatorfläche auf die Resonanzfrequenz

Zur Beschreibung von Frequenzänderungen, die sich aufgrund des vollständigen Kontaktes einer Oszillatoroberflä-

che mit einer flüssigen Phase ergeben, sind Dichte^[37], Dichte/Leitfähigkeit^[38] und Dichte/Viskosität der Flüssigkeit als essentiell diskutiert worden^[39]. Auch der Einfluß flüssigkeitsähnlicher Schichten^[40–42] auf die Resonanzlage von Schwingquarzen wurde untersucht. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß diese Situation nicht mit dem hier behandelten Fall des vollständigen Kontaktes einer Resonatoroberfläche mit einer Flüssigkeit vergleichbar ist. Gemäß einem Vorschlag von *Kanazawa et al.*^[2] kann jedoch der Schwingquarz als verlustfrei elastischer Festkörper und die Flüssigkeit als viskoses Medium aufgefaßt werden. Die resultierende Frequenzänderung ergibt sich aus der Kopplung des oszillierenden Resonators mit der flüssigen Phase. Die erzeugte stehende Welle im Resonator breitet sich senkrecht zur Oberfläche in das viskose Medium aus. Die Geschwindigkeit v_x beschreibt laut Festlegung des Koordinatensystems^[2] die Bewegung der Flüssigkeit parallel zur Resonatoroberfläche; sie kann mit der Differentialgleichung (b) beschrieben werden, in der ρ_{FL} und η_{FL} die Dichte bzw. die Viskosität der Flüssigkeit bedeuten.

$$\frac{\partial^2 v_x(z, t)}{\partial z^2} = \frac{\rho_{FL}}{\eta_{FL}} \frac{\partial v_x(z, t)}{\partial t} \quad (b)$$

Gleichung (b) ist vom Diffusionstyp und gilt unter der Voraussetzung, daß die erste Flüssigkeitsschicht starr mit der Resonatoroberfläche verbunden ist und daß die Viskosität der Flüssigkeitsrandschicht η_s mit der der Volumenphase η_{FL} identisch ist. Die explizite Lösung dieser Gleichung ist durch Gleichung (c) gegeben, worin z die Koordinate normal zur Oberfläche ist, L die Oszillatordicke, v_0 die Geschwindigkeit der Quarzoberfläche, ω der fundamentale Schwingungsmod und k_{FL} die Ausbreitungskonstante.

$$v_x(z - L, t) = v_0 e^{-k_{FL}(z-L)} e^{j[k_{FL}(z-L) - \omega t]} \quad (c)$$

Die letztgenannte Größe ist durch Gleichung (d) gegeben und beschreibt Scherwellen, die sich normal zur Oberfläche mit extremer Dämpfung ausbreiten. Die zugehörigen nor-

$$k_{FL} = \sqrt{\frac{\omega \rho_{FL}}{2 \eta_{FL}}} \quad (d)$$

mierten Geschwindigkeitsprofile senkrecht zur Quarzoberfläche in Abbildung 5 repräsentieren Momentaufnahmen für drei ausgezeichnete Zeiten innerhalb der Schwingungsperiode^[2].

Der Kehrwert von k_{FL} , die charakteristische Abklinglänge σ der Umhüllenden, verdeutlicht, daß der oszillierende Quarzresonator nur eine dünne Schicht der auf ihm lastenden Flüssigkeitssäule mitbewegt. Somit repräsentiert σ die effektive Dicke der mitbewegten Flüssigkeitsschicht im Phasengrenzgebiet fest/flüssig. Für Wasser beträgt σ ca. 2500 Å. Ebenso wie σ nimmt auch die Masse Δm_s der mitbewegten Flüssigkeitsschicht mit wachsender Viskosität zu [Gl. (e)]. Die Frequenzänderung Δf aufgrund des vollständi-

$$\Delta m_s = A \sqrt{\frac{2 \rho_{FL} \eta_{FL}}{\omega}} \quad (e)$$

gen Kontaktes einer Oszillatoroberfläche mit einer viskosen Phase kann aus Gleichung (b) abgeleitet werden. Mit der

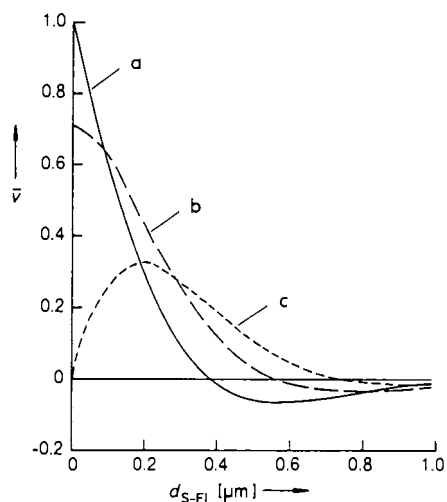


Abb. 5. Verteilungsprofile der normierten transversalen Geschwindigkeiten \bar{v} oberflächennaher Flüssigkeitsschichten d_{s-Fl} während einer Schwingungsperiode. Die Profile in Wasser entsprechen den Zeitpunkten a) einer maximalen Geschwindigkeit der Quarzoberfläche, b) einer mittleren Geschwindigkeit der Quarzoberfläche und c) dem Zeitpunkt, an dem die Quarzoberfläche ruht [2].

Annahme, daß die Geschwindigkeit der Oszillatoroberfläche mit der der angrenzenden Flüssigkeitsschicht identisch ist, ergibt sich der in Gleichung (f) beschriebene Zusammenhang.

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_{FL} \rho_{FL}}{\pi \mu_Q \rho_Q}} \quad (f)$$

Zur Verifizierung von Gleichung (f) wurden mehrere Systeme untersucht. Die Ergebnisse sind nicht konsistent und werden im folgenden einer kritischen Bewertung unterzogen: Die von Kanazawa et al.^[2] an Glucose-Wasser- und Ethanol-Wasser-Gemischen gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit nach Gleichung (f) berechneten Werten. Abbildung 6 gibt den Frequenzverlauf für Ethanol-Wasser-Mischungen bezogen auf reines Wasser wieder. Eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment wurde auch

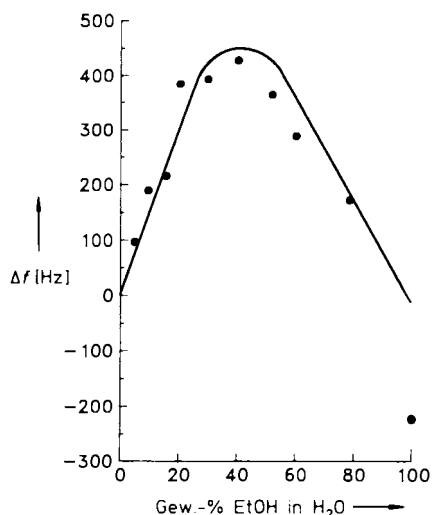


Abb. 6. Einfluß des Wasser-Ethanol-Mischungsverhältnisses auf die Resonanzfrequenz eingetauchter Schwingquarze. Die Meßpunkte entsprechen einer relativen Frequenzverschiebung bezogen auf Wasser; die durchgezogene Linie repräsentiert den nach Gleichung (f) berechneten Verlauf [2].

für eine Saccharose-Wasser-Mischung gefunden^[38]. Auf einige organische Flüssigkeiten ist Gleichung (f) jedoch nicht anwendbar^[43], wie Abbildung 7 zeigt, in der berechnete Daten gegen Meßergebnisse aufgetragen sind. Die Ausgleichsgerade verläuft durch den Koordinatenursprung und weist eine Steigung von etwa 0.45 auf; die berechneten Werte sind also nur etwa halb so groß wie die experimentell ermittelten. Dieses Ergebnis ist mit einer frühen Untersuchung von Haardt^[44] in Einklang: Er erhielt unter Verwendung eines 5 MHz-Schwingquarzes aus den beobachteten Frequenzänderungen Viskositätsdaten, die deutlich höher ausfielen als die berechneten Werte. Die vorgeschlagene Erklärung basiert auf einem Modell, nach dem die Viskosität der Randschicht η_s größer als die der Volumenphase η_{FL} ist. Für den Quotienten η_s/η_{FL} ergibt sich gemäß Haardt ein Wert von 4.2, der gut mit den von Pechel et al. ermittelten Werten übereinstimmt^[45, 46]. In den von diesen Autoren durchgeführten Experimenten wurden dünne Quarzplatten unter dem Einfluß einer vorgegebenen Kraft entlang ihrer zentralen Achse einander angenähert.

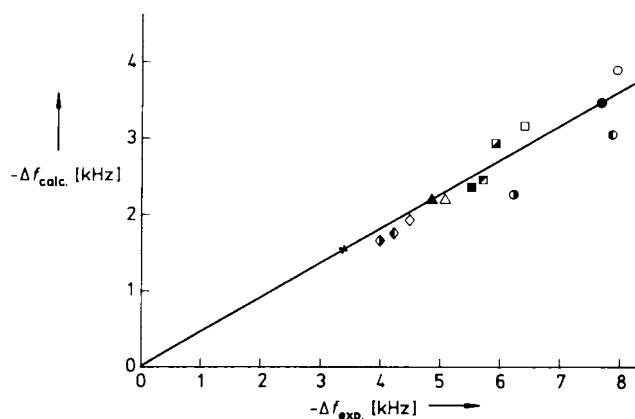


Abb. 7. Auftragung der nach Gleichung (f) berechneten gegen die gemessene Frequenzabnahme, die sich aufgrund des vollständigen Kontaktes einer Resonatoroberfläche mit organischen Flüssigkeiten ergibt. × Hexan, ▣ Cyclohexan, ◆ Acetonitril, ◆ Aceton, □ Ethanol, ▲ Methanol, △ 4-Methyl-2-pentanon, ▨ 2-Butanon, ■ Toluol, ▤ Benzol, ○ Dioxan, ● 1,2-Dichlorethan, ○ Kohlenstoffdisulfid, ● Chloroform.

In einer neueren Arbeit wiesen Pittermann und Weil et al.^[47] ebenfalls auf deutliche Abweichungen zwischen den experimentellen Befunden und den theoretischen Ergebnissen nach Gleichung (f) hin. Sie führten Messungen in unterschiedlich konzentrierten LiCl-Lösungen durch, die den Schluß zulassen, daß diese Abweichungen auf die verwendeten elektronischen Schwingungserreger zurückzuführen sind. Die nach dem Eintauchvorgang an einem 4.9 MHz-Schwingquarz unter Verwendung einer Pierce-Miller-Schaltung gemessenen Werte sind ungefähr dreimal so groß wie die nach Gleichung (f) berechneten Werte. Eine Erniedrigung des experimentellen Wertes um etwa den Faktor 1.5 gegenüber dem Theoriewert ergab sich für einen 9.4 MHz-Quarzresonator mit integrierter Schaltung (IC). Diese Angaben beziehen sich auf den Grundschwingungsmod. Dagegen wurde eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie für einen 5 MHz-Kristall gefunden, der im dritten Oberton arbeitete und nach Pierce-Miller verschaltet war. Schließlich wurde eine gute Übereinstimmung für alle drei

Schaltungstypen gefunden, sofern die Frequenz anhand der realen Impedanzwerte bestimmt wurde. Zur Erklärung dieses Befundes verweisen die Autoren darauf, daß sich möglicherweise unterschiedliche Frequenzen ergeben, je nachdem, ob man die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes aus dem Maximum der realen Impedanz berechnet oder ob man sie mit kommerziellen Meßgeräten direkt ermittelt. Eine Übereinstimmung beider Meßverfahren ergibt sich wahrscheinlich für Erregerschaltkreise, die mit vernachlässigbarer Phasenverschiebung arbeiten, beispielsweise für Oszillatorschaltungen, die auf der Basis von Videoverstärkern arbeiten.

3.3. Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Resonanzfrequenz

Wie von Schumacher et al.^[4, 28–30] gezeigt wurde, tritt eine deutliche Resonanzfrequenzänderung bei Änderung der Oberflächentopographie, z. B. der Oberflächenrauigkeit, auf. Wie in Abbildung 8 schematisch dargestellt, werden

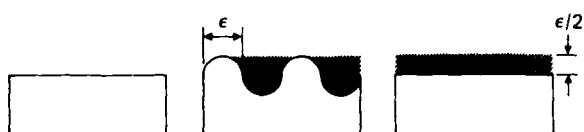


Abb. 8. Schnitt durch das Rauigkeitsmodell mit Wassereinlagerungen; links: glatte Oberfläche, Mitte: aufgeraute Oberfläche, rechts: starrer Flüssigkeitsfilm entsprechend den Einlagerungen in Oberflächenvertiefungen [4].

Flüssigkeitseinschlüsse in Oberflächenhohlräumen von der Scheroszillation mitgezogen und somit miteingefasst. Dies führt zu einer Frequenzänderung, die mit der Masse der eingelagerten Flüssigkeitsmenge korreliert. Diese Flüssigkeitsmenge kann ermittelt und in Relation zur mittleren Hohlraumgröße ϵ gesetzt werden.

Zur Illustration sei die elektrochemische Oxidation/Reduktion von polykristallinen Goldoberflächen in neutraler und alkalischer Umgebung angeführt. Abbildung 9 zeigt das

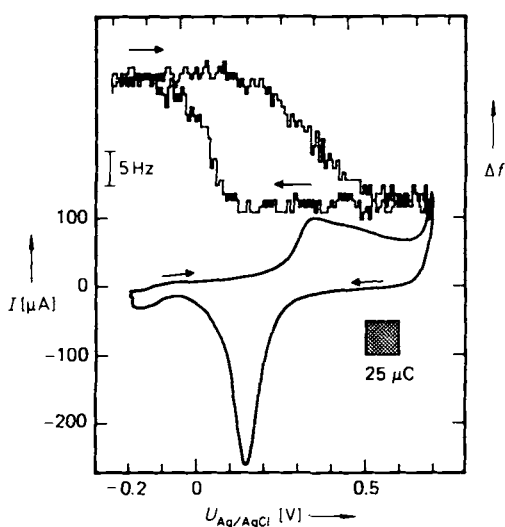


Abb. 9. Potentiodynamische Aufnahmen von Strom- und Frequenzänderungen an frisch präparierten Goldelektroden, die mit einer alkalischen Lösung in Kontakt stehen [4].

Cyclovoltammogramm und die potentiodynamische Aufnahme des Frequenzverlaufes an einer Goldelektrode im alkalischen Medium. Die Übereinstimmung der Einsatzpotentiale für Stromfluß und Frequenzänderung weisen auf die Bildung einer Oxidschicht hin. Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen zeigen deutliche Strukturen im Oberflächenbereich der Elektrode. Die nach dem Reduktionsvorgang zurückerhaltene metallische Oberfläche ist im Rauigkeitsgrad mit einer unbehandelten Oberfläche vergleichbar (Abb. 10 C). Interessant ist, daß die im alkalischen Medium aufgebauten Deckschichten (Abb. 10 B) sichtbar rauher sind als solche, die in neutraler Umgebung entstanden sind (Abb. 10 A).

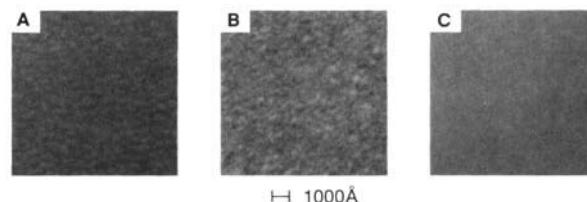


Abb. 10. REM-Aufnahmen an Goldelektroden. A und B: Oberflächenstruktur nach elektrochemischer Oxidation in neutraler bzw. basischer Umgebung; C: Oberflächenstruktur vor und nach dem Oxidations-/Reduktionszyklus [4].

Die Masse Δm_{FL} der in Oberflächentaschen eingelagerten Flüssigkeit kann nun durch Subtraktion der aus dem Ladungsfluß Δq berechneten Massenzunahme von der Gesamtmassezunahme Δm_t bestimmt werden. Δm_t wird durch die Frequenzänderung Δf repräsentiert. Zur Abschätzung des Rauigkeitsgrades wurde nun eine Welligkeit der Oberfläche angenommen, die sich aus einer periodischen Aufeinanderfolge von halbkugelförmigen Erhebungen und Vertiefungen mit dem mittleren Durchmesser ϵ ergibt (siehe Abb. 8).

Gemäß diesem idealisierten Rauigkeitsmuster der Oberfläche hat die in den Oberflächentaschen mitgezogene Flüssigkeitsmenge bei gleichmäßiger, starrer Anordnung auf der Oberfläche eine Schichtdicke von $\epsilon/2$. Durch Modifizierung von Gleichung (a) kann ϵ aus Δm_{FL} und der Flüssigkeitsdichte ρ_{FL} abgeschätzt werden [Gl. (g) und (h)]. Die so be-

$$\Delta f = - [2 f_0^2 (A \sqrt{\mu_Q \rho_Q})^{-1} \Delta m_{FL}] \quad (g)$$

$$\Delta m_{FL} = \rho_{FL} A \epsilon / 2 \quad (h)$$

rechneten Werte betragen für Probe A (Abb. 10 A) ca. 30 und für Probe B (Abb. 10 B) ca. 62 Å. Aus den zugehörigen REM-Aufnahmen lassen sich dagegen ϵ -Werte von 250 ± 100 Å abschätzen. Diese Abweichung überrascht nicht, da nicht zu erwarten ist, daß sich die Flüssigkeitseinschlüsse bei diesen Frequenzen völlig starr verhalten. Zudem muß berücksichtigt werden, daß die Tiefenschärfe von REM-Aufnahmen keine exakte Bestimmung des Tiefenprofils zuläßt und daß das reale Rauigkeitsmuster der Proben A, B in Abbildung 10 nur annähernd durch ein Muster aus Halbkugeln beschrieben werden kann.

Wie bereits dargelegt, hängt das Rauigkeitsmuster der Oxidschicht von den Erzeugungsbedingungen ab. Dieser Befund spiegelt sich auch in Abschätzungen nach den Gleichungen (g) und (h) wider. Gemäß den hiernach berechneten

Δm_{FL} -Werten ist der Rauheitsgrad der in alkalischem Medium gebildeten Deckschicht mehr als doppelt so hoch wie der einer Deckschicht, die im Neutralen erzeugt wurde: Δm_{FL} betrug für Probe A 140 und für Probe B 310 ng. Aufgrund dieses Ergebnisses läßt sich abschätzen, daß bis zu 80% der beobachteten Frequenzverschiebungen auf Rauigkeitseffekte zurückgeführt werden können. Andererseits belegen diese Abschätzungen aber auch die Leistungsfähigkeit der Schwingquarzmethode bei Untersuchungen topographischer Details realer Oberflächen.

3.4. Einfluß der Oberflächenverspannung auf die Resonanzfrequenz

Taucht man eine Fläche eines Schwingquarzes in eine Flüssigkeit, während die gegenüberliegende Resonatorseite an der Luft bleibt, so entstehen interne Spannungen aufgrund des sich aufbauenden hydrostatischen Druckes. Die Größe des hydrostatischen Druckes hängt von der Eintauchtiefe des Resonators in die flüssige Phase ab. Nach Heusler et al.^[48] bewirken die Spannungen eine Änderung der Resonanzfrequenz, welche zusätzlich vom Bedeckungsgrad der Oberfläche mit einer Festkörperschicht abhängt. Dieser Effekt ist nicht mit der Resonanzfrequenzänderung zu verwechseln, die sich ergibt, wenn beide Resonatorflächen dem flüssigen Medium ausgesetzt werden. Derartige Frequenzänderungen sind bei weitem ausgeprägter, treten bei viel höheren Drücken auf und sind linear mit dem hydrostatischen Druck verknüpft^[44].

Der von Heusler et al. beschriebene Effekt ist als Frequenz-Druck-Diagramm in Abbildung 11 dargestellt. Die

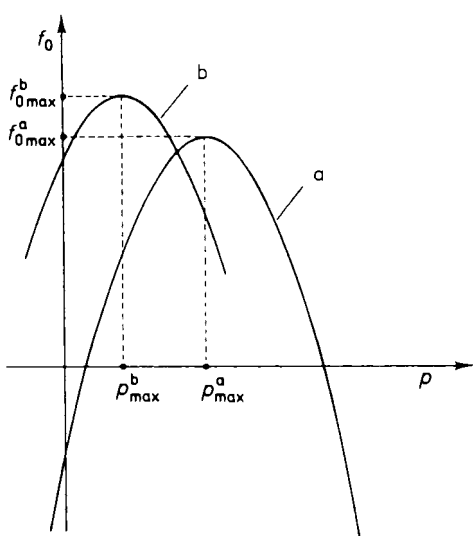


Abb. 11. Parabolische Abhängigkeit der Resonanzfrequenz f_0 vom Druck p . Dieser Druck baut sich zwischen den Oberflächen der Schwingplatten auf, die einerseits mit der Lösung in Kontakt und andererseits unter atmosphärischer Kontrolle stehen (Fremdmassenbelegung a > Fremdmassenbelegung b) [48].

Kurvenzüge a und b entsprechen unterschiedlichen Massenbelegungen. Im Widerspruch zum Postulat von EerNisse^[49], wonach ein linearer Zusammenhang zwischen Frequenz und Druck besteht, sind diese Kurvenzüge parabolisch und genügen der Beziehung (i).

$$f_0 - f_{0\max} = A(p - p_{\max})^2 \quad (i)$$

Die absoluten Werte $|f_{0\max}^a - f_{0\max}^b|$ und $|p_{\max}^b - p_{\max}^a|$ sind ein Maß für den Zuwachs der Masse und der Oberflächenverspannung Δm bzw. $\Delta \gamma$. Zur quantitativen Bestimmung von $\Delta \gamma$ wird die Druckdifferenz Δp_{\max} an den Stellen $f_{0\max}^b$ und $f_{0\max}^a$ gemessen. Die quantitative Bestimmung von $\Delta \gamma$ basiert auf dem Zusammenhang zwischen Frequenz und Druck [Gl. (i)]. Mit Hilfe der Gleichung (j) erhält man $\Delta \gamma$ für die Oberfläche, die der Spannungsänderung ausgesetzt ist. Mit ν ist die Poissonsche Zahl gekennzeichnet; R und r_e beschreiben den Gesamtradius bzw. den effektiven Radius der Elektrodenoberfläche.

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta p_{\max}} = \frac{R^3}{4 r_e d} [(7 + \nu)(1 - \nu)]^{1/2} \quad (j)$$

Erste in-situ-Untersuchungen zur Ermittlung von $\Delta \gamma$ wurden an Goldelektroden mit einer Monoschicht Blei durchgeführt^[48]. Mit einer speziellen Apparatur wurde die Druckdifferenz Δp_{\max} durch Kompensation des sich aufbauenden hydrostatischen Druckes experimentell bestimmt. Der daraus berechnete $\Delta \gamma$ -Wert von $3 (\pm 2) \text{ N m}^{-1}$ bestätigt, daß mit dieser Methode Änderungen der Oberflächenspannung in situ ermittelt werden können. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse muß allerdings noch verbessert werden. Die wichtige Frage, ob der hydrostatische Druck die Meßergebnisse nach der Schwingquarzmethode verfälscht, kann eindeutig verneint werden, da der Schwingquarz typischerweise dicht unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird, so daß Druckeffekte auf die Resonanzfrequenz als vernachlässigbar klein anzusehen sind.

4. Einsatz der Schwingquarzmethode zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen an der Kontaktstelle fest/flüssig

4.1. Abscheidung und Auflösung von dünnen Festkörperschichten

4.1.1. Metallische Schichten

Die Quarzmikrowaage wurde bislang am häufigsten zum in-situ-Studium der Auflösung und Abscheidung metallischer Schichten verwendet. Bei einigen Systemen ist die in Frequenzeinheiten ausgedrückte galvanostatisch kontrollierte Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit unabhängig von der Zeit^[7, 9]. Durch Verknüpfung der Sauerbrey-Beziehung [Gl. (a)] mit dem Faraday-Gesetz konnte auch gezeigt werden, daß die Stromausbeute ξ unter den experimentellen Bedingungen, die zur Kalibrierung von Frequenz und Masse angewendet werden (siehe Abb. 4) ungefähr 1 beträgt. Dagegen nimmt ξ bei Variation der Stromdichte ab, was in einigen Fällen konkurrierenden Nebenreaktionen mit zusätzlichem Ladungsverbrauch zugeschrieben werden konnte^[9].

Potentiostatisch kontrollierte Auflösungsexperimente wurden an Nickel^[7] und Nickel-Phosphor-Schichten^[18] auf

polykristallinen Goldunterlagen durchgeführt. Die anodische Auflösung von elektrochemisch abgeschiedenen Nickel-filmen als Funktion des angelegten Potentials ist in Abbildung 12 dargestellt. Bei etwa -250 und -120 mV bestehen zwei deutlich ausgeprägte Strommaxima (Referenzpoten-

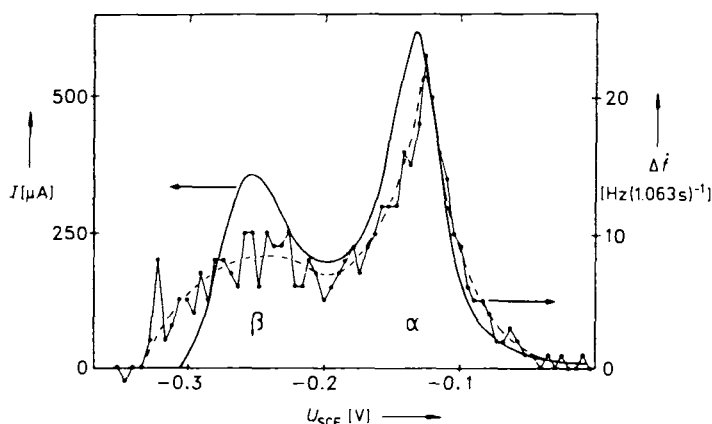
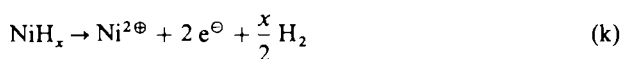
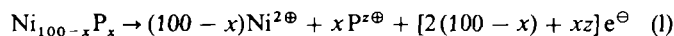


Abb. 12. Anodische Auflösung eines Nickelfilms. Die Darstellung zeigt den Verlauf des Stromes I und der Frequenzänderung mit der Zeit Δf als Funktion des angelegten Potentials U [7].

tial: gesättigte Kalomelektrode SCE). Die Abbildung verdeutlicht, daß eine Korrelation zwischen dem Anodenstrom und der zeitlichen Massenänderung (die proportional zu Δf ist) besteht. Dies entspricht den akzeptierten Vorstellungen über elektrochemisch kontrollierte Auflösungsvorgänge. Das Auftreten von zwei Maxima korreliert mit der Behauptung *Fleischmanns et al.*^[50], daß elektrochemisch abgeschiedene Nickelfilme aus zwei NiH_x -Phasen α und β bestehen, die in unterschiedlichen Potentialbereichen anodisch gemäß Gleichung (k) aufgelöst werden. Auch bei Nickel-Phosphor-



Filmen wurden zwei deutlich voneinander separierte anodische Prozesse identifiziert. Um einen Luftkontakt der galvanisch abgeschiedenen Ni-P-Filme (Zusammensetzung $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$; $8 \leq x \leq 30$) zu vermeiden, wurde eine Apparatur entwickelt, die einen schnellen Elektrolytaustausch ermöglicht. Aus den hiermit gemessenen Daten erhält man mit Gleichung (l) die Größe x . Legt man $z = 5$ zugrunde, so



kann aus dem Masse-Ladung-Verhältnis geschlossen werden, daß zwei Ni-P-Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit dem Ni-P-Phasendiagramm und den Elektronenbeugungsexperimenten am Ni-P-System. Der Phosphorgehalt der elektrochemisch edleren Phase ist höher als der der elektrochemisch unedleren Phase. Die unedlere Phase entspricht kubisch-flächenzentriertem Nickel, die edlere Phase einem Nickel-Phosphor-Glas.

Untersuchungen der Korrosion^[17] und der außenstromlosen Abscheidung von Kupfer^[3] mit der in-situ-Schwingquarzmethode lieferten ebenfalls interessante Informationen. Diese Untersuchungen wurden ohne potentiostati-

sche/galvanostatische Kontrolle durchgeführt, so daß sich das Potential an der Arbeitselektrode gemäß den Elektrolysebedingungen einstellen konnte. In beiden Fällen wurde die Massenänderung als Funktion der Zeit verfolgt. Die Daten wurden nach formalen kinetischen Gesetzmäßigkeiten analysiert. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von Oberflächenreaktionen im Bereich von Submonoschichten für die Auflösung und Abscheidung von Kupferfilmen.

Abbildung 13 zeigt, daß die Frequenz von Resonatoren mit Kupferfilmen^[17] in einem schwefelsauren, mit unter-

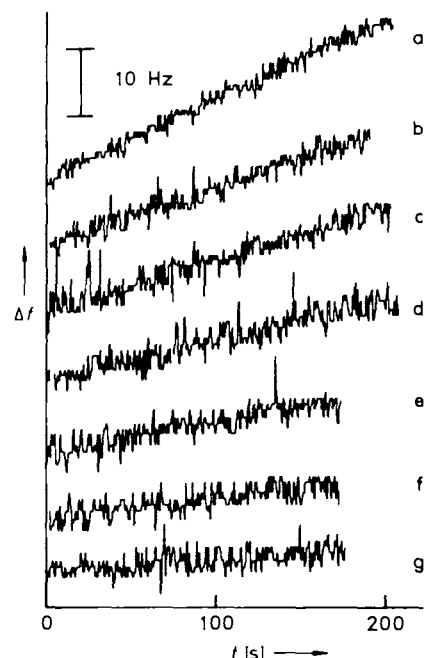
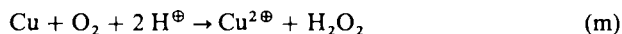


Abb. 13. Kinetische Untersuchung der Kupferrauflösung in sauren Medien. Die Geraden a–g geben die Auflösung von Kupferfilmen in sauren Elektrolyten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten $[\mu\text{g cm}^{-3}]$ wieder. a: 1.6; b: 6.5; c: 5.5; d: 4.3; e: 3.2; f: 2.2; g: 1.6 [17].

schiedlichen Sauerstoffmengen angereicherten Elektrolyten mit der Zeit zunimmt, und zwar bedingt durch Korrosion. Die Auswertung der Meßdaten legt nahe, daß hier Oberflächenreaktionen mit Cu^{\oplus} , O_2 , H^{\oplus} unter Bildung von HO_2^{\ominus} und $\text{Cu}^{2\oplus}$ als Teilschritte bei der Auflösung von Kupfer wichtig sind [Gl. (m)]. Die Beobachtung, daß die H_2O_2 -Kon-



zentration im Elektrolyten unter diesen Bedingungen den Millimolbereich nicht übersteigt, legt eine simultan ablaufende Zersetzung von gelöstem H_2O_2 nahe, die entweder homogen durch Kupfer-Ionen der Lösung oder heterogen an der Kupferoberfläche katalysiert wird^[51].

Wie von *Schumacher et al.*^[3] mit der Schwingquarzmethode gezeigt wurde, verläuft die außenstromlose Kupferabscheidung mit Formaldehyd als reduzierendem Agens unter Beteiligung von adsorbierten Methandiol-Anionen (MDA). Die beobachtete Linearität zwischen Δf und der Formaldehydkonzentration im Elektrolyten ist konsistent mit einer formalen Reaktionsordnung von eins. Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß der Bedeckungsgrad der Kupferoberfläche mit MDA unter steady-state-Bedingungen proportional der

Formaldehydkonzentration ist, und reflektiert somit ein allgemeines Prinzip, nach dem im Bereich sehr niedriger Bedeckungsgrade die Adsorptionsisotherme praktisch linear von der Adsorbenskonzentration abhängt. Bei der außenstromlosen Kupferabscheidung wurde der Bedeckungsgrad mit MDA unter steady-state-Bedingungen aus Messungen mit der Schwingquarzmethode zu 0.07 abgeschätzt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Kupferabscheidung wurde durch Experimente mit deuteriertem Formaldehyd der Bindungsbruch der Kohlenstoff-Wasserstoff-Verknüpfung adsorbierter MDA-Spezies identifiziert^[3].

Weiterführende Untersuchungen unter schnellem Elektrolytaustausch wurden von Weil et al.^[10] durchgeführt. Sie untersuchten mit dieser Technik transiente Stromverläufe, die sich nach dem Entfernen von Kupfer-Ionen oder Formaldehyd aus dem Elektrolyten ergaben. Die erhaltenen Strom-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 14 wiedergege-

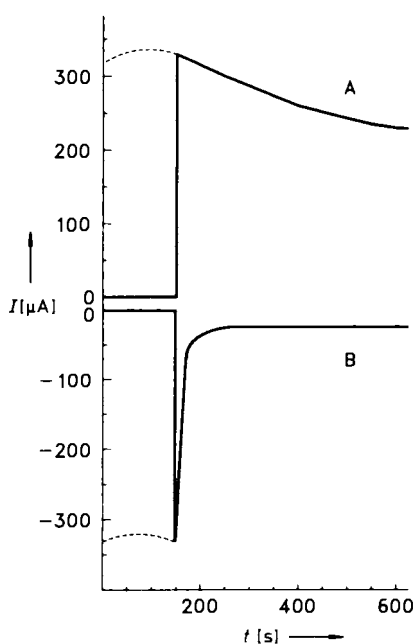


Abb. 14. Experimente mit schnellem Elektrolytaustausch zur Beschreibung der außenstromlosen Kupferabscheidung. Die beobachteten Stromtransienten entstehen nach der Herausnahme von Cu^{2+} -Ionen (A) oder Formaldehyd (B) aus einem kompletten Elektrolyten. Die gestrichelten Linien in A und B kennzeichnen den Stromverlauf, der aus der Frequenzänderung vor dem Elektrolytaustausch berechnet wurde [10].

ben. Die gestrichelt gezeichneten Linien entsprechen dem Stromfluß, der sich aus der Abscheidengeschwindigkeit für Kupfer nach dem Faraday-Gesetz ergibt. Die Abscheidengeschwindigkeit wurde vor dem Austauschexperiment mit der Schwingquarzmethode aufgenommen. Der Befund, daß das Reduktionsmittel seine zur Verfügung stehenden Elektronen nur zum Teil für die Kupferreduktion bereitstellt, legt nahe, daß die Formaldehydoxidation durch die gleichzeitige Reduktion der Kupfer-Ionen beschleunigt wird. Die Vermutung, daß katalytisch wirkende Zentren an der Elektrodenoberfläche gebildet werden, fand jüngst Bestätigung durch Untersuchungen einer anderen Forschungsgruppe^[52]. Diese Gruppe arbeitete ebenfalls mit der in-situ-Schwingquarzmethode, wählte jedoch einen anderen experimentellen Weg. Die Vorstellungen beider Forschungs-

gruppen stehen jedoch im deutlichen Widerspruch zu den Betrachtungen zur Mischpotentialtheorie von Wagner und Traud^[53], welche davon ausgehen, daß gleichzeitig ablaufende oxidative und reduktive Elektrodenvorgänge unabhängig voneinander auftreten.

4.1.2. Viskoelastische Schichten

Von Crane und Fisher^[41] wurden darauf hingewiesen, daß Schichten mit viskoelastischen Eigenschaften wie Polymer-schichten oder aus langkettigen Substanzen aufgebaute Mehrschichtsysteme bei der Untersuchung mit der Schwingquarzmethode gesondert betrachtet werden müssen. Eine umfassende theoretische Behandlung viskoelastischer Filme, die Scheroszillationen ausgesetzt sind, ist bisher nicht bekannt. Kanazawa et al.^[19] sind jedoch der Ansicht, daß dünne Filme mit viskoelastischen Eigenschaften als starr angesehen werden können, wenn für ihre Schichtdicke $d \ll k^{-1}$ gilt. Die Konstante k beschreibt die durch die Schicht fortschreitende viskoelastische Welle.

Für auf Schwingquarze aufgebraute Resistfilme vom Typ AZ 4620 trifft diese Ansicht zu. Die nach der Beschichtung registrierten Frequenzänderungen stimmen gut mit den nach der Sauerbrey-Beziehung berechneten Werten überein^[19]. Eine gute Übereinstimmung wurde auch an langkettigen Mehrschichtsystemen ermittelt, die mit der Langmuir-Blodgett-Technik präpariert wurden. Nach Bruckenstein et al.^[54] besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem registrierten Massenzuwachs und der Anzahl der aufgebrauchten Schichten. Buttry et al.^[11] konnten zeigen, daß auch Polymerfilme, die durch Elektropolymerisation von Anilin auf metallisierten Schwingquarzoberflächen gebildet werden, bis zu einer Schichtdicke von etwa 300 nm als starr zu betrachten sind. Dieses Ergebnis bildet die Basis für umfassende Untersuchungen zum Wachstum von Polymerfilmen mit der Schwingquarzmethode. Im folgenden werden einige Beispiele diskutiert.

Das Wachstum von Polymerfilmen auf metallischen Substratunterlagen wurde sowohl bei konstantem Potential als auch potentiodynamisch verfolgt und anhand der registrierten Frequenzänderungen Δf und dem simultan dazu registrierten Ladungsfluß Δq berechnet. Die aus potentiodynamischen Untersuchungen der Bildung von dünnen Polymerschichten wie Polypyrrol PP^[55], Diheptylviologenbromid DHV^[56], Polyvinylferrocen PVF^[12], Polyanilin PA^[11, 16] und Polydithiophen PT^[15] gefundene Linearität zwischen Δf und Δq belegt, daß für die Bildung dieser Polymerschichten der Massentransport nicht geschwindigkeitsbestimmend ist^[55]. Wie für eine PP-Elektrode nachgewiesen wurde^[55], verhält sich die Polymerschicht wie eine dynamisch wachsende Elektrode. Dies setzt jedoch voraus, daß der polymere Elektrodenfilm im oxidierten Zustand verbleibt, so daß weitere Monomere direkt oxidiert und dem Kettenende hinzugefügt werden. Bei der Polymerisation von 2,6-Dimethylanilin sind Δq und Δf unabhängig voneinander^[16]. Dieser Befund wird auf Nebenreaktionen wie die Herausdiffusion oligomerer Verbindungen zurückgeführt. Nur in der Anfangsphase wächst die Schichtdicke linear mit dem Logarithmus der Zeit; dies ist vergleichbar mit dem Wachstumsgesetz für oxidische Deckschichten und Inhibitorfilme^[57]. Der Massenzuwachs für die Elektropolymerisation von PA bei festgehaltenem Potential ist im Zeitfenster

unterhalb 1000 s vernachlässigbar klein. In dieser Induktionsperiode erfolgen Adsorption und Oligomerisation. Jenseits dieses Zeitfensters bewirkt die autokatalytische Polymerisation ein schnelles Schichtdickenwachstum^[16].

Ein Beispiel für einen photochemisch induzierten Schichtdickenabbau^[19] ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Diese

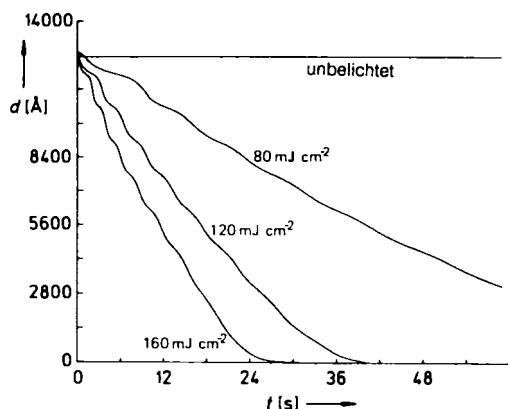


Abb. 15. Photochemische Auflösung eines Microposit-1470-Resistfilms in Gegenwart des Microposit-Entwicklers. Die Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichtes betrug 436 nm [19].

Darstellung belegt zum einen die technische Verwendbarkeit der Schwingquarzmethode als Ratenmonitor (z. B. in der Mikrolithographie), zum anderen verdeutlicht sie ein interessantes physikalisches Detail dünner lichtabsorbierender Filme. Untersucht wurde die photochemisch induzierte Auflösung eines Microposit-1470-Resistfilms, der im Kontakt mit einem wässrigen Microposit-Entwickler war und mit Licht der Wellenlänge 436 nm bestrahlt wurde. Die Bestrahlungsintensität wurde zwischen 80 und 160 mJ cm^{-2} variiert. Es ergab sich, daß die photochemische Abbaugeschwindigkeit von der Bestrahlungsintensität abhängt. Beim unbelichteten Film ist keine Gewichtsänderung nachweisbar. Die charakteristische Modulation der Abbaugeschwindigkeit wird durch das Interferenzmuster dünner lichtabsorbierender Schichten reflektiert, das zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung herangezogen wird. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Daten aus in-situ-Messungen mit der Quarzmikrowaage^[58].

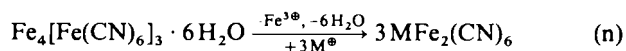
4.2. Verteilung von Ionen und Solvensmolekülen in dünnen Schichten

Der Kontakt einer festen mit einer flüssigen Phase führt in vielen Fällen zu einem Materiefluß in beide Richtungen. Dieser Prozeß, der diffusionskontrolliert abläuft, führt zur Veränderung der Materialeigenschaften der involvierten Phasen. Für dünne Festkörperschichten konnte gezeigt werden, daß der intrinsische Transport von Ionen und Solvensmolekülen von ihrem Redoxzustand abhängt. Die Beobachtung der Migrationsvorgänge mit der Schwingquarzmethode führte zu detaillierten Informationen über die Fremdmassenverteilung in den Grenzschichten. Untersucht wurden neben anorganischen Schichten aus Mangandioxid, Wolframtrioxid und Berliner Blau auch Polymerfilme wie Polypyrrol PP^[59], Polyanilin PA^[11, 14], Polythiophen PT^[15], Polyvi-

nylferrocen PVF^[12], Polycarbonat PC^[60] und Polyvinylchlorid PVC^[60].

Die Untersuchungen an Mangandioxid wurden von Heuser et al.^[20] mit rotierenden Schwingquarzen vorgenommen. Auf diese Weise konnte unter Gleichgewichtsbedingungen die Wanderung von Sauerstoff-Ionen und Mangan-Ionen getrennt untersucht werden. Es ergab sich, daß die Mangan-Ionen ohne Wasserhülle, Sauerstoff-Ionen jedoch zusammen mit einer Solvenshülle transportiert werden. Daraus läßt sich folgern, daß der Austauschstrom für Mangan-Ionen sehr viel höher ist als für die korrespondierenden Sauerstoff-Ionen. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß sich unabhängig von der Ionenwanderung Wasser in der Manganoxidschicht einlagert. Eine Wassereinlagerung in Wolframtrioxidschichten konnte ebenfalls durch in-situ-Mikrowägung nachgewiesen werden. Diese Wassereinlagerung bewirkt, wie anhand von Elektrochromieeffekten nachgewiesen werden konnte, eine Materialalterung^[61].

Massenänderungen, die an dünnen Schichten aus Berliner Blau während der Reduktion und Reoxidation beobachtet wurden, konnten mit der Masse dem Elektrolyten zugesetzter Kationen korreliert werden. Nach Melroy et al.^[121] werden Alkalimetall-Kationen vom Berliner-Blau-Film während der Reduktion aufgenommen, die während der Oxidation aus dem Beschichtungsmaterial in den Elektrolyten zurückdiffundieren. Bei der Verwendung großer Kationen werden Protonen an den Elektrolyten abgegeben. Diese Beobachtungen legen eine Gitterrekonstruktion nach dem ersten Reduktionsvorgang nahe, die durch Gleichung (n) ausgedrückt werden kann. Diese Gleichung zeigt, daß die Mas-



senänderung der Berliner-Blau-Schicht mit der Masse der Kationen M^+ im Elektrolyten korreliert.

Zur anschaulichen Beschreibung des Migrationsvorgangs von Ionen und Solvensmolekülen in Polymerschichten eignet sich die PA-Elektrode. Die Diffusion von Protonen aus der Elektrode und die Inkorporation von Anionen während der Oxidation finden nur in schwach sauren Medien statt; wahrscheinlich liegt also der Aminstickstoff im reduzierten Film teilweise protoniert vor^[11, 14]. Im Gegensatz dazu wird in stark sauren Medien ein Massenaustausch beobachtet, der die elektrochemischen Eigenschaften der PA-Schicht beeinflusst. In Abbildung 16 sind Frequenz und Ladungsfluß als

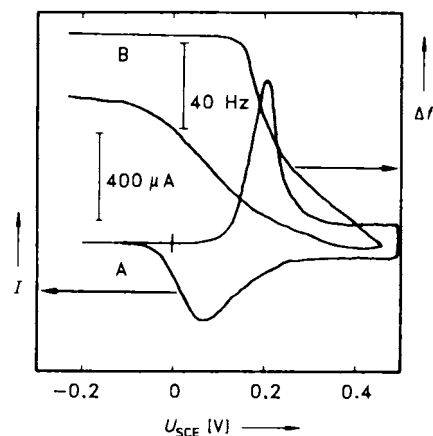


Abb. 16. Potentiodynamische Aufnahmen des Stroms (A) und der Frequenz (B) an einer dünnen PA-Elektrode in 10 M Schwefelsäure [11].

Funktionen des Potentials dargestellt. Die registrierte Frequenzänderung übersteigt bei weitem diejenige unter steady-state-Bedingungen. Die langsame Rückführung der Frequenz nach dem Cyclus auf den Anfangswert korrespondiert mit einer Gewichtsänderung von ca. 500 ng, die auf die dehydratisierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure zurückgeführt wird. Diese Erklärung ist in Einklang mit dem Befund, daß hier im Vergleich zum steady-state-Versuch die anodische Stromwelle um 110 mV in Richtung positiver Potentiale verschoben ist. Dieser Effekt wird auf die Anwesenheit einer geringen Anzahl von Solvensmolekülen im Filmmaterial zurückgeführt^[11].

Von Ward^[13] wurden bimolekulare Reaktionen von PVF-Filmen mit Elektrolytzusätzen untersucht. Die Massenänderungen, die während der Oxidation des Filmmaterials mit I_2/I_3^\ominus auftreten, werden der Bildung von PVF- I_3 zugeordnet. Die Massenabnahme bei Reduktion mit $[Fe(CN_6)]^{4\ominus}$ und $[Ru(NH_3)_6]^{2\oplus}$ wird der Herausdiffusion der entsprechenden Gegenionen zugeschrieben.

Die Technik der in-situ-Mikrogravimetrie wurde auch auf die biologisch relevante Fragestellung der Anlagerung von Immunoglobulin IgG und anti-IgG an Silberoberflächen in phosphatgepufferten Lösungen angewendet^[62]. Die Untersuchungsergebnisse sind in Einklang mit den von Steengard et al.^[63] entwickelten Modellvorstellungen zu diesem System. Kombinierte mikrogravimetrische und coulometrische Experimente zeigten, daß die IgG/anti-IgG-Komplexe bei einem IgG/anti-IgG-Verhältnis von 27/1 von der löslichen in die unlösliche Form übergehen. Letztere Modifikation reichert sich an der Silberoberfläche an.

Die Isotherme der Adsorption von Rinderserumalbumin an Polysulfonoberflächen beschreiben Laatikainen et al.^[64]. Durch Mikrowägung im Vakuum und in Lösungen unter Gleichgewichtsbedingungen konnte von diesen Autoren gezeigt werden, daß sich durch simultane Adsorption hydratisierte Proteinschichten bilden, die der hydrophilen Polysulfonoberfläche anhaften.

4.3. Untersuchungen anionischer und kationischer Adsorbatschichten auf Metalloberflächen

Heterogene Oberflächenreaktionen werden häufig durch Adsorbatschichten stark beeinflusst. Bei den klassischen elektrochemischen Oxidationen von Formaldehyd und Methanol verlaufen diese Reaktionen unter Katalyse von im Unterpotentialbereich abgeschiedenen (UPD) Adsorbatschichten besonders rasch. Die UPD-Monoschichten bilden sich durch Abscheidung der entsprechenden Ionen, die dem Elektrolyten in geringen Mengen zugesetzt wurden^[65–67].

Bildung und Abbau von Monoschichten auf Festkörperoberflächen, die mit einer Elektrolytlösung in Kontakt stehen, werden durch die Oberflächenkonzentration Γ_{ad} beschrieben. Findet gleichzeitig ein Ladungstransfer statt, so ändert sich die Oberflächenladung q_m entsprechend. Beide Größen sind mit der Schwingquarzmethode direkt, d. h. in situ und simultan, meßbar und können zur Berechnung thermodynamischer Größen der Monoschichten herangezogen werden^[68–72]. Die elektrochemische Sorptionswertigkeit γ adsorbierter Spezies ist bei konstantem Potential U_{ad} definiert und wird durch Gleichung (o) beschrieben. (F: Faraday-Konstante). Auf die Bedeutung dieser thermodynami-

schen Größe für das Oberflächendipolmoment μ_{ad} adsorbierter Spezies wurde von Schmickler^[73] hingewiesen. Be-

$$\left(\frac{\partial q_m}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{U_{ad}} = -\gamma F \quad (o)$$

rechnungen belegen, daß μ_{ad} -Werte viel kleiner sind als die entsprechenden Werte in der Volumenphase; die Ladung q_m der adsorbierten Spezies wird offenbar durch Flüssigkeitsmoleküle und OberflächenElektronen des metallischen Substrates abgeschirmt^[73].

In Tabelle 1 sind die nach der Schwingquarzmethode ermittelten γ -Werte zusammengefaßt. Die Untersuchungen

Tabelle 1. Elektrochemische Sorptionswertigkeiten $-\gamma$, die mit der in-situ-Schwingquarzmethode durch simultane Registrierung von Ladung und Masse ermittelt wurden (polykristalline Goldelektrode).

– γ : Anionen: Cl^\ominus 0.06 [24], Br^\ominus 0.34 [24], 0.39 [23], I^\ominus 1.01 ± 0.05 [23], $SO_4^{2\ominus}$ 0.5 [24]
Kationen: $Cu^{2\oplus}$ 1.4 [22], $Pd^{2\oplus}$ 1.8 [25], $Cd^{2\oplus}$ 1.6–2.0 [22], $Pb^{2\oplus}$ 2.08 ± 0.1 [26], 2.0 [22], $Bi^{3\oplus}$ 2.7 [22]

wurden an polykristallinen Goldelektroden ausgeführt. Ferner wurden die Adsorptionen von Blei und Silber auf Goldoberflächen in Acetonitril und von Quecksilber auf Gold in schwefelsaurem Medium untersucht. Die Meßergebnisse wurden jedoch nicht zur Ermittlung thermodynamischer Daten herangezogen^[5, 27].

Zur Einordnung und zum Vergleich dieser Befunde wird auf eine umfangreiche Sammlung thermodynamischer Daten von Adsorbatschichten verwiesen, die von Schultze et al.^[74] zusammengestellt und bewertet wurden. Diese Daten wurden mit unterschiedlichen Techniken und in unterschiedlichen Medien erhalten.

Beispiele für die Adsorption/Desorption von ionischen Spezies auf/von Metalloberflächen sind Sulfat- und Palladiumadsorbatbildung und -abbau auf polykristallinen Goldoberflächen^[24, 25]. Diese Vorgänge wurden potentiodynamisch mit der Schwingquarzmethode verfolgt (Abb. 17, 18).

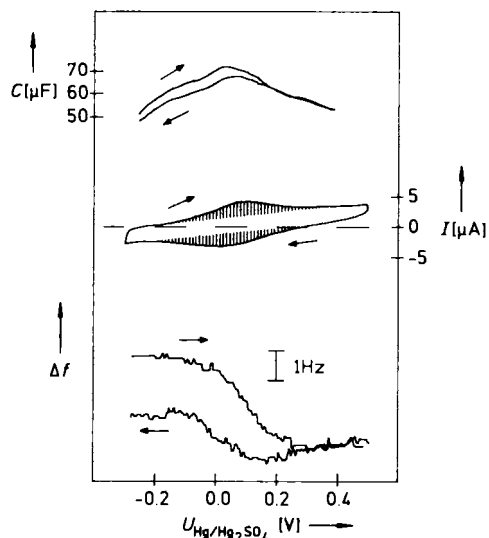


Abb. 17. Bildung/Abbau einer Sulfatadsorbatschicht auf einer polykristallinen Goldoberfläche: Potentiodynamische Registrierung von Kapazitäts-, Strom- und Frequenzverlauf [24].

Während des Adsorptions-/Desorptionsvorganges der Sulfat-Ionen auf/von der Goldoberfläche ändern sich die differentielle Kapazität und die Resonanzfrequenz innerhalb gleicher Potentialbereiche (Abb. 17). Interessant ist die durch den Frequenzverlauf dargelegte deutliche Irreversibilität dieser Vorgänge. Wie anhand der schraffiert gekennzeichneten Fläche im Cyclovoltammogramm von Abbildung 17 veranschaulicht, sind die am Adsorptions-/Desorptionsvorgang beteiligten Ladungsmengen vergleichbar, während Kapazität und Frequenz deutliche Unterschiede zwischen Hin- und Rücklauf aufweisen. Die Frequenzänderung während des Adsorptionsvorganges korrespondiert mit einer Gewichtsänderung von ca. 13 ng und ist etwa doppelt so groß wie die beim Desorptionsvorgang. Dieser Befund könnte darauf hinweisen, daß etwa die Hälfte der adsorbierten Sulfat-Ionen nach ihrer Reduktion auf der Oberfläche verbleiben. Diese Erklärung setzt aber eine starke Wechselwirkung zwischen Anion und Substrat voraus.

Eine starke Anion-Substrat-Wechselwirkung könnte auch die Diagramme von Abbildung 18 erklären, die auf eine

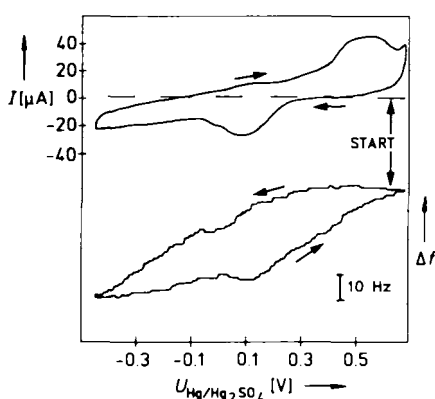


Abb. 18. Bildung/Abbau einer Palladiumadsorbatschicht auf einer polykristallinen Goldoberfläche: Potentiodynamische Registrierung des Strom- und Frequenzverlaufes in schwefelsaurer Umgebung mit 10^{-4} M Palladiumzusatz [25].

Wechselwirkung von Sulfat- und Palladium-Ionen auf der Oberfläche hinweisen. Anhand der potentiodynamischen Strom- und Frequenzmessungen läßt sich verfolgen, daß die Einsatzpotentiale für die Auflösung der im Unterpotentialbereich auf der Goldelektrode gebildeten Palladiumschicht und der Bildung einer Sulfatadsorbatschicht praktisch übereinstimmen. Umgekehrt erfolgen Palladiumadsorption und Sulfatdesorption unter vergleichbaren Potentialbedingungen. Alle diese Vorgänge treten, wie den Abbildungen 17, 18 zu entnehmen ist, im Potentialbereich um 0,1 V auf.

Eine starke Anion-Substrat-Wechselwirkung wurde in einer in-situ-EXAFS-Studie für das System Kupfer-Sulfat ermittelt [75, 76]. Der gefundene Cu-O-Abstand von 2,08 Å verweist auf Sulfat-Ionen, die direkt mit der Kupferoberfläche im Kontakt stehen.

4.4. Elektrochemische Passivierung von Metalloberflächen

Oberflächenprozesse, die zur Bildung/zum Abbau von oxidischen Deckschichten führen, können cyclovoltam-

metrisch charakterisiert werden [77, 78]. Oxidation-/Reduktionsvorgänge, die im Potentialbereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auftreten, erscheinen als ausgeprägte anodische/kathodische Stromwellen. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß die Meßgröße Strom dq/dt als unspezifische Observable keine Unterscheidung ermöglicht zwischen Oberflächenprozessen, die zur Bildung/Reduktion von Metalloxidschichten führen, und solchen, die lediglich zu Veränderungen des Phasenübergangsbereiches fest/flüssig beitragen. Eine Unterscheidungsmöglichkeit bietet jedoch die simultane Registrierung von Ladung und Masse, mit der die Diffusion sauerstoffhaltiger Spezies in die Festkörperoberfläche hinein oder aus ihr heraus sichtbar gemacht werden kann, die bei der Bildung/Reduktion oxidischer Deckschichten auftritt. Aus der Übereinstimmung der Einsatzpotentiale für Stromfluß und Massenänderung, wie sie an Goldelektroden in alkalischer Umgebung beobachtet wird (siehe Abb. 9), kann auf die Bildung/den Abbau einer Deckschicht geschlossen werden. Im Gegensatz dazu treten an Goldelektroden, die mit einem schwach sauren Elektrolyten in Kontakt gebracht werden, zwar typische anodische (kathodische) Stromwellen auf, diese führen jedoch nicht zu einer Frequenzänderung im gleichen Potentialbereich [8]. Es laufen also anodische/kathodische Oberflächenprozesse ab, aber es bildet sich im Potentialbereich zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung keine oxidische Deckschicht, da anderenfalls eine parallel dazu auftretende Gewichtsänderung angezeigt werden müßte. Wahrscheinlich führen die registrierten anodischen Ströme zur Bildung adsorbierter OH-Gruppen, die während des Potentialrücklaufs zu Wasser reduziert werden. Die bei der Abgabe und Wiederaufnahme von Wasserstoffatomen erwartete Gewichtsänderung ist wahrscheinlich zu klein, um eine nennenswerte Frequenzänderung zu bewirken. Einer Abschätzung zufolge entspricht die Gewichtszunahme durch Bildung einer Monoschicht Wasserstoff bei einem 5 MHz-Oszillator einer Frequenzverschiebung von <1 Hz. Die hier beschriebenen Ergebnisse für Goldelektroden sind im Einklang mit denen von spektroskopischen Untersuchungen und Untersuchungen mit der Kelvinsonde [79, 80].

Abbildung 19 zeigt ein interessantes Untersuchungsergebnis zum Thema Passivierung von Metalloberflächen: den

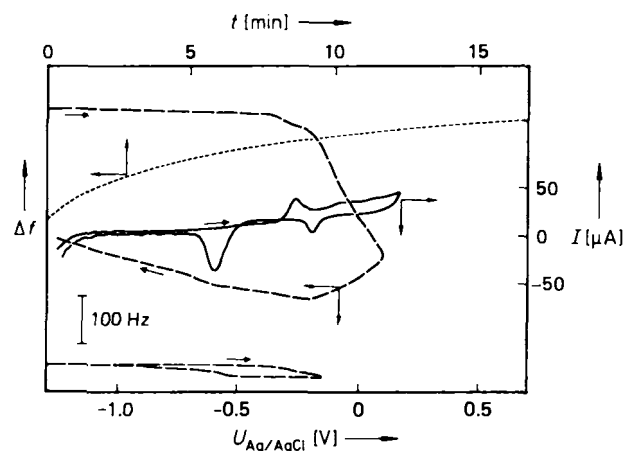


Abb. 19. Potentiodynamische Aufnahme von Strom- und Frequenzverlauf für eine polykristalline Kupferelektrode im Potentialbereich der Oxidation/Reduktion. Die Rückführung der Frequenz nach dem Zyklus auf den Ausgangswert als Funktion der Zeit ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet [28, 29].

Verlauf des Ladungsflusses und der Frequenz an einer Kupferelektrode unter Potentialvariation in alkalischer Umgebung^[28, 29]. Dargestellt sind sowohl die potentiodynamische Verfolgung der Passivierung/Depassivierung als auch die zeitliche Änderung der Frequenz nach Durchlaufen des Potentialcyclus. Typisch für die Oxidation/Reduktion von Kupfer in alkalischer Umgebung ist das Auftreten von zwei anodischen und zwei kathodischen Stromwellen. Parallel dazu setzen entsprechende Frequenzänderungen ein, die auf die Bildung von Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-oxid und auf deren Reduktion während des Potentialrücklaufes hinweisen. Im unteren Bildteil ist der Frequenzverlauf dargestellt, der sich ergibt, wenn das Potential lediglich bis zur Bildung des Kupfer(I)-oxides erhöht wird. Dieser Verlauf ist reversibel und steht damit im deutlichen Gegensatz zu dem beim Durchlaufen beider Oxidationsstufen des Kupfers. Die drastisch irreversibel verringerte Frequenz bei der Kupfer(II)-oxidbildung erhöht sich jedoch nach dem Reduktionsvorgang langsam und erreicht ihren Ausgangswert nach ca. 20 min wieder. Die gute Übereinstimmung dieses Frequenzverlaufes mit dem Parabelgesetz von *Tammann*^[81] unterstützt die Vorstellung einer diffusionskontrollierten Festkörperreaktion unter Bildung/Abbau der oxidischen Deckschicht. Das Gesetz von *Tammann* verknüpft Massentransport mit Diffusionsvorgängen im Deckschichtbereich. Vergleicht man die Gewichtszunahmen Δm_f (abgeleitet aus der Frequenzerniedrigung) und Δm_q (abgeleitet aus dem Ladungsfluß), die sich während der Deckschichtbildung ergeben, so gilt $\Delta m_f \gg \Delta m_q$. Dieses Ergebnis legt nahe, daß Wassermoleküle in die oxidische Deckschicht eingebaut werden, welche nach Beendigung der Reduktion die Elektrode nur langsam wieder verlassen. Wahrscheinlich ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Wiederherstellung der Ausgangssituation. Ein ähnliches Ergebnis wird auch an Silberelektroden erhalten, jedoch ist die Oberflächenrauigkeit, die sich nach dem Oxidations-/Reduktionscyclus ergibt, für dieses Material deutlich stärker ausgeprägt^[28, 29].

Die elektrochemische Passivierung von Titan^[30] und Aluminium^[34] wurde ebenfalls mit der Schwingquarzmethode

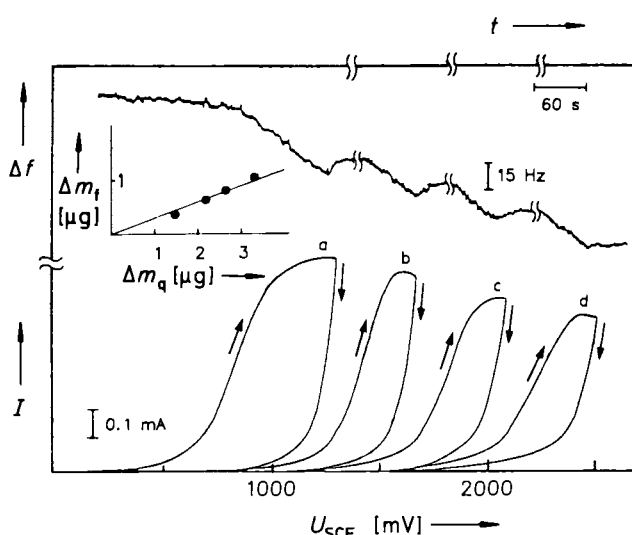


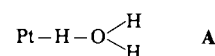
Abb. 20. Elektrochemische Passivierung einer Titanelektrode. Die Stromwellen a–d verdeutlichen das konsequente Wachstum der Oxidschicht, welches zu den im oberen Bildteil gezeigten Frequenzstufen führt. Im Bildeinschub ist Δm_f (berechnet aus der Frequenzänderung) gegen Δm_q (berechnet aus dem Ladungsfluß) aufgetragen [30].

verfolgt. Die Untersuchungsergebnisse für Titanelektroden sind in Abbildung 20 dargestellt. Der Massenvergleich Δm_q , Δm_f ergibt anders als bei Gold-, Kupfer- und Silberelektroden^[4, 28, 29] $\Delta m_q \gg \Delta m_f$. Der Gewichtsvergleich zeigt, daß nur ca. 30 % der Gesamtladungsmenge zur Passivierung der Oberfläche aufgewendet wird, während die verbleibende Ladungsmenge wahrscheinlich zur Bildung von Sauerstoff führt, der in den Elektrolyten diffundiert. Diese Abschätzung vernachlässigt Wassereinschlüsse in Oberflächentaschen (vgl. Abschnitt 3.3), obwohl gemäß dem Impedanzmuster eine gewisse Rauigkeit besteht: Die Halbkreise der Darstellung Z_r gegen Z_i (realer bzw. imaginärer Anteil der Impedanz) sind im Uhrzeigersinn verdreht und verkleinern sich im Umfang mit zunehmender Dicke der Passivschicht. Dieses Meßergebnis konnte an einem fraktal strukturierten Oberflächenmodell nachvollzogen werden^[30].

4.5. Oberflächenzentren und ihr Einfluß auf den Ankopplungsgrad Elektrode/Elektrolyt

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Beobachtungen ist die starre Verknüpfung der oszillierenden Quarzoberfläche mit der benachbarten Flüssigkeitsschicht, die gewährleistet, daß die Dicke der durch die Quarzschwingung vor der Elektrode mitbewegten Flüssigkeitsschicht konstant bleibt. In diesem Fall können die beobachteten Frequenzänderungen Massenänderungen der Elektrode zugeschrieben werden. Die Dicke der mitbewegten Flüssigkeitsschicht ändert sich, wenn zwischen der ersten Flüssigkeitsschicht und der oszillierenden Quarzoberfläche keine starre Verknüpfung existiert. Die daraus resultierenden Frequenzänderungen sind drastisch und überlagern oft die elektrochemisch induzierten Massen- und damit Frequenzänderungen der Elektrode.

Als Modellsystem^[8], mit dem der Einfluß von effektiven Oberflächenzentren auf den Ankopplungsgrad zwischen oszillierender Resonatoroberfläche und benachbarter Flüssigkeitsschicht verdeutlicht werden kann, dient die Platinelektrode in Kontakt mit Schwefelsäure. Strom- und Frequenzverlauf unter potentiodynamischen Bedingungen sind in Abbildung 21 dargestellt. Interessant ist der Bereich der Adsorption/Desorption von Wasserstoffatomen bzw. Protonen bei Potentialen unterhalb von 0.5 V. In diesem Potentialbereich wird eine drastische Frequenzverschiebung von ca. 120 Hz beobachtet, die einer Massenänderung von ca. 2.5 μg entspricht. Diese Massenänderung ist bei weitem zu hoch, um durch die hier stattfindende Adsorption/Desorption von Wasserstoff erklärt zu werden. Wie bereits erläutert, beträgt die Frequenzänderung für die Bildung oder die Auflösung einer Monoschicht Wasserstoff bei Verwendung von 5 MHz-Schwingquarzen weniger als 1 Hz. Zur Erklärung der hohen Frequenzänderung an der Platinelektrode wird auf eine Arbeit von *Benzinger et al.*^[82] verwiesen. Diese Autoren untersuchten aufgetauchte Platinelektroden durch Oberflächen-IR-Spektroskopie und schlossen aus ihren Meßergebnissen in Übereinstimmung mit *Bewick et al.*^[83] auf die Bildung von chemisorbierten Oberflächenzentren A. Diese



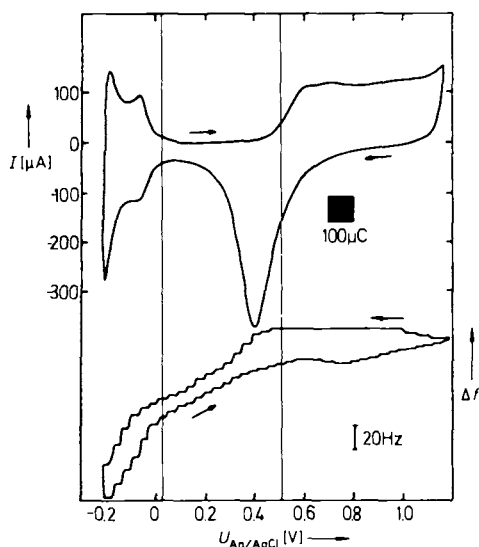


Abb. 21. Potentiodynamische Aufnahme von Strom- und Frequenzverlauf an einer polykristallinen Platinelektrode in schwefelsaurer Umgebung [8].

bilden sich im Bereich der Wasserstoffadsorption/-desorption unter Beteiligung von Wassermolekülen. In Übereinstimmung hiermit ist die Oberfläche in diesem Potentialbereich hydrophil. Andererseits wird für den Doppelschichtbereich ein hydrophober Oberflächencharakter beobachtet; analog hierzu ergaben IR-Untersuchungen für den Doppelschichtbereich eine unstrukturierte Oberfläche. Dieser potentialkontrollierte hydrophil-hydrophobe Übergang verursacht wahrscheinlich eine Änderung im Ankopplungsgrad zwischen Elektrode und Elektrolyt. Diese beeinflusst die charakteristische Abklinglänge k_{FL} der viskosen Scherwellen, die sich senkrecht zur Resonatoroberfläche im Elektrolyten ausbreiten. Damit verbunden ist eine Änderung der Dicke der mitbewegten Flüssigkeitsschicht vor der Elektrode. Die daraus resultierende Massenänderung Δm ist deutlich größer als Massenänderungen aufgrund der potentiostatisch kontrollierten Oberflächenchemie.

Vergleichbare Ergebnisse lieferten Titanoxidelektroden^[30], welche mit einem basischen Elektrolyten in Kontakt standen. Auch für dieses Elektrodenmaterial treten starke Frequenzänderungen im Potentialbereich der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung auf (Abb. 22). In Analogie zum Platinsystem werden diese Effekte der Spezies B zugeordnet, deren Existenz an der Oberfläche die Ankopplung zwischen Elektrode und Elektrolyt zu bewirken scheint. Die-

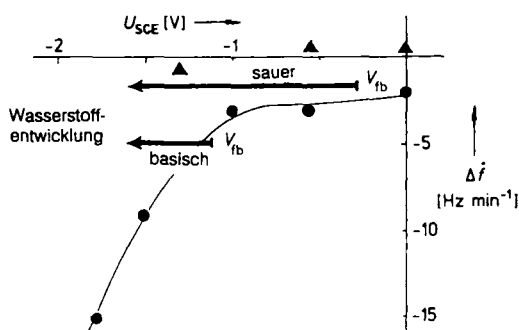


Abb. 22. Frequenzänderung mit der Zeit Δf an passivierten Titanelektroden als Funktion des Potentials U . Die Meßpunkte wurden in saurer (\blacktriangle) und in alkalischer (\bullet) Umgebung aufgenommen. Der Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung für Titanoxidelektroden ist durch Pfeile gekennzeichnet [30].

se Zentren bilden sich an der Oberfläche aus TiO^\ominus , Protonen und Wassermolekülen. Die Protonen werden entweder durch eine Festkörperreaktion von Wasserstoffatomen und der Titanoxidelektrode gebildet, oder sie entstammen dem Elektrolyten. Ersterer Bildungsmechanismus basiert auf der Diffusion von Wasserstoffatomen in das oxidische Material^[84–86], die bei n-Typ-Halbleitern unterhalb des Flachbandpotentials V_{fb} einsetzt. V_{fb} variiert mit dem pH-Wert (Abb. 22). In die Elektrode eingebrachte Wasserstoffatome geben spontan ihr Elektron an das Leitungsband des Halbleiters ab und bilden somit im Oberflächenbereich Protonen H^\oplus , die entweder mit den TiO^\ominus -Zentren an der Oberfläche reversibel zu TiOH reagieren oder in die Festkörperphase diffundieren, deren Leitfähigkeit sich dadurch erhöht. Die neu gebildeten TiOH -Zentren^[87] verknüpfen sich mit Wassermolekülen, wie dies für die Platinelektrode im Wasserstoffbereich beobachtet wurde. Die Oberflächendichte der Spezies B hängt von der Anzahl der TiO^\ominus -Zentren und von der H^\oplus -Konzentration ab. Die Dichte von H^\oplus im Oberflächenbereich korreliert mit der potentialkontrollierten Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome. Da die Protonendichte nur in basischer Elektrolytumgebung niedrig ist, ergibt sich konsequenterweise eine Änderung des Ankopplungsgrades nur hier. Diese wurde durch eine starke Änderung des Quotienten Δf experimentell nachgewiesen. Aufgrund des hohen Protonengehaltes wird in sauren Lösungen nur eine unbedeutende Frequenzverschiebung erwartet, denn in diesem Fall werden die TiO^\ominus -Oberflächenzentren vorwiegend durch die Elektrolytprotonen protoniert. Damit ist die TiOH -Bildung im Säuren unabhängig von der H^\oplus -Bildung, die in diesem Medium unterhalb des Flachbandpotentials von 0.5 V einsetzt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Stabile Scheroszillationen werden an einem Quarzresonator auch dann beobachtet, wenn eine seiner Flächen mit einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Somit können Vorgänge, die im Phasengrenzbereich fest/flüssig auftreten, mit mikroskopischer Auflösung verfolgt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten der Schwingquarzmethode sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die erhaltenen Informationen sind in ihrer Art einzigartig und gewähren tiefe Einblicke in die komplizierten Vorgänge des Phasengrenzbereichs fest/flüssig. Frequenzänderungen, die unter reduziertem Druck mit der Schwingquarzmethode

Tabelle 2. In-situ-Anwendungen der Schwingquarzmethode im Phasengrenzbereich fest/flüssig.

Anwendung	Information
Ratenmonitor	– Abscheidung [3, 10–12, 15–16, 55–56] – Auflösung [14, 19]
Wägung der Oberfläche	– Adsorbatbildung [22–26, 64] – Massentransport durch dünne Filme [11–15, 20, 59–61] – Passivierung [4, 29–30] – Rauigkeit [4, 29]
Oberflächenverspannung	– Adsorbatbildung [48]
Ankopplung	– Physikalisch-chemische Natur der Oberfläche [8, 30]

erhalten werden, sind leichter zu deuten als die unter Flüssigkeitskontakt registrierten Frequenzänderungen. Es hat sich gezeigt, daß nicht in allen Fällen aus der registrierten Frequenzänderung auf Massenänderungen der Elektrode rückgeschlossen werden kann. Einige Meßergebnisse belegen, daß spezielle Oberflächenzentren den Ankopplungsgrad der oszillierenden Oberfläche an den Elektrolyten und damit die Dicke der von ihr mitbewegten Flüssigkeitsschicht bestimmen. Auf der anderen Seite haben auch Oberflächenrauigkeit und Oberflächenverspannung einen Einfluß auf die Frequenzlage der Schwingquarze. Diese Effekte können in besonderen Fällen bis zu 80% der gesamten Frequenzänderung ausmachen.

Wie bereits in der Einführung dargelegt, kann eine Gewichtsänderung allein, auch wenn sie mit Nanogramm-Auflösung registriert wird, grundsätzlich nicht einem definiert ablaufenden Oberflächenvorgang zugeordnet werden. Dieser methodische Nachteil wird bei der Quarzmikrowaage durch die Möglichkeit, gleichzeitig auch Ladungsfluß und differentielle Kapazität zu messen, entscheidend gemindert. Die Anwendung weiterer in-situ-oberflächensensitiver Techniken, die zugleich mit der Mikrogravimetrie angewendet werden können, liegt daher nahe. Zu nennen sind die Oberflächen-IR-Spektroskopie, der Oberflächen-Ramaneffekt, EXAFS etc. Besonders interessant könnte die Kombination aus Mikrogravimetrie und Rastertunnelmikroskopie sein.

Mein Dank gilt Frau G. Cordes und HGS für die Unterstützung bei der Entwicklung und Ausführung der graphischen Arbeiten.

Eingegangen am 2. Juni 1989 [A 754]

- [1] D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1175; H. Gerischer, *ibid.* 92 (1988) 1436.
- [2] K. Kanazawa, J. Gordon, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1771; *Anal. Chim. Acta* 175 (1985) 99.
- [3] R. Schumacher, J. Pesek, O. Melroy, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4338.
- [4] R. Schumacher, G. Borges, K. Kanazawa, *Surf. Sci.* 163 (1985) L621.
- [5] S. Bruckenstein, S. Swathirajan, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 851.
- [6] S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1295; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 188 (1985) 138.
- [7] M. Benje, M. Eiermann, U. Pittermann, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 435.
- [8] W. Stöckel, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 345.
- [9] U. Pittermann, *Z. Naturforsch. A42* (1987) 1366.
- [10] H. Wiese, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 619.
- [11] D. Orata, D. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3574.
- [12] P. Varineau, D. Buttry, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1292.
- [13] M. Ward, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2049.
- [14] B. Schreck, J. Heitbaum, *DEHEMA Monogr.* 112 (1988) 49.
- [15] B. Krische, W. Stöckel, R. N. Schindler, 39. Bunsenkolloquium: Anwendung von Quarzoszillatoren in der Elektrochemie, Clausthal-Zellerfeld 1988.
- [16] A. Hochfeld, R. Kessel, J. W. Schultze, A. Thyssen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1406.
- [17] R. Schumacher, A. Müller, W. Stöckel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 219 (1987) 311.
- [18] M. Benje, U. Hofmann, U. Pittermann, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1257.
- [19] W. Hinsberg, C. Willson, K. Kanazawa, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1448; *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (Adv. Resist Technol. Processing II)* 539 (1985) 6.
- [20] A. Grzegorzewski, K. Heusler, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 228 (1987) 455.
- [21] B. Feldman, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 234 (1987) 213.
- [22] M. Deakin, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 239 (1987) 321.
- [23] M. Deakin, T. Li, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 243 (1988) 343.
- [24] W. Stöckel, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 600.
- [25] W. Stöckel, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 606.
- [26] O. Melroy, K. Kanazawa, J. Gordon, D. Buttry, *Langmuir* 2 (1986) 697.
- [27] M. Shay, S. Bruckenstein, *Langmuir* 5 (1989) 280.
- [28] R. Schumacher, *DEHEMA Monogr.* 102 (1986) 107.
- [29] R. Schumacher, J. Gordon, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 216 (1987) 127.
- [30] A. Müller, M. Wicker, R. Schumacher, R. N. Schindler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1395.
- [31] J. Uhlken, R. Waser, H. Wiese, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 730.
- [32] S. Bourkane, C. Gabrielli, M. Keddam, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 256 (1988) 471.
- [33] Fachverband Bauelemente der Elektronik im ZVEI-Zentralverband der Elektronischen Industrie (Hrsg.): *Schwingquarze, ein unverzichtbares Bauelement in der Elektronik*, Tagungsdokumentation Quarz Symposium '85, VISTAS Verlag, Berlin 1985.
- [34] M. R. Deakin, O. Melroy, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 349.
- [35] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- [36] C. Lu (Hrsg.): *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [37] P. L. Konash, G. J. Bastiaans, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1929.
- [38] T. Nomura, A. Minemura, *Nippon Kagaku Kaishi* 1980, 1261.
- [39] Yao Shouzhou, Zhou Tiean, *Human Daxue Xuebao* 15 (1988) 1.
- [40] A. P. M. Glassford, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1836.
- [41] R. A. Crane, G. Fischer, *J. Phys. D* 12 (1979) 2019.
- [42] V. Mecea, R. V. Bucur, *Thin Solid Films* 60 (1979) 73.
- [43] T. Nomura, M. Okuhara, *Anal. Chim. Acta* 142 (1982) 281.
- [44] H. Haardt, *Dissertation*, Universität Kiel 1971.
- [45] K. H. Adlfinger, G. Pechel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 347.
- [46] G. Pechel, K. H. Adlfinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 351.
- [47] R. Beck, U. Pittermann, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1363.
- [48] K. E. Heusler, A. Grzegorzewski, L. Jäckel, J. Pietrucha, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1218.
- [49] E. P. EerNisse in C. Lu, A. Czanderna (Hrsg.): *Methods and Phenomena*, Vol. 7, Elsevier Sequoia, Lausanne 1984.
- [50] M. Fleischmann, A. Saraby-Reintjes, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 69.
- [51] T. Anderson, M. Ghandehari, H. Eyring, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1580.
- [52] B. J. Feldmann, O. Melroy, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 640.
- [53] C. Wagner, W. Traud, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 44 (1938) 391.
- [54] R. R. McCaffrey, S. Bruckenstein, P. N. Prasad, *Langmuir* 2 (1986) 228.
- [55] C. K. Baker, J. R. Reynolds, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 28 (1987) 284.
- [56] G. S. Ostrom, D. A. Buttry, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 256 (1988) 411.
- [57] J. W. Schultze, R. Rolle, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 8 (1987) 335.
- [58] M. Nakao, R. Schumacher, R. N. Schindler, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2308.
- [59] J. H. Kaufman, K. Kanazawa, B. Street, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2461.
- [60] B. Schreck, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1986.
- [61] H. Masuda, H. Tanaka, N. Baba, *Hyomen Kagaku* 9 (1988) 388.
- [62] E. S. Grabbe, R. Buck, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 223 (1987) 67.
- [63] J. Steengard, A. S. Johansen, C. Jacobsen, *Immunology* 38 (1979) 697; J. Steengard, J. R. Frich, *ibid.* 26 (1979) 279.
- [64] M. Laatikainen, M. Lindström, *J. Colloid Interface Sci.* 125 (1988) 610.
- [65] W. Vielstich, *DEHEMA Monogr.* 102 (1986) 329.
- [66] E. Schwarzer, W. Vielstich, *Chem. Ing. Tech.* 45 (1973) 201.
- [67] R. R. Adzic, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 13 (1984) 159.
- [68] K. J. Vetter, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 920.
- [69] K. J. Vetter, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 927.
- [70] J. W. Schultze, K. J. Vetter, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 44 (1973) 63.
- [71] K. J. Vetter, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 53 (1974) 67.
- [72] H. D. Sedlmaier, W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 180 (1984) 219.
- [73] W. Schmickler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1203.
- [74] J. W. Schultze, F. D. Koppitz, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 327.
- [75] L. Blum, H. D. Abruna, J. White, J. Gordon, G. Borges, M. G. Samant, O. Melroy, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6732.
- [76] O. Melroy, M. G. Samant, G. Borges, J. Gordon, L. Blum, J. White, M. J. Albarelli, M. McMillan, H. Abruna, *Langmuir* 4 (1988) 728.
- [77] F. G. Will, C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 258.
- [78] F. G. Will, C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 270.
- [79] M. Peuckert, F. P. Coenen, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* 141 (1984) 515.
- [80] G. W. Piller, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 545.
- [81] G. Wedler: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim 1985, S. 804.
- [82] J. Benziger, F. Pascal, S. Bernasek, M. Soriaga, T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 198 (1986) 65.
- [83] A. Bewick, J. Russel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 132 (1982) 329.
- [84] L. A. Harris, R. Schumacher, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1186.
- [85] R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 642.
- [86] E. Serwicka, R. N. Schindler, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 192.
- [87] G. W. Simons, B. C. Beard, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1143.