

Über die ungewöhnlich hohe Stabilität von nanostrukturierten Cu-Clustern**

Dieter M. Kolb,* Gerald E. Engelmann und
Jörg C. Ziegler

Kleine Metallcluster weichen in ihren elektronischen und Struktureigenschaften oft vom entsprechenden Massivmetall ab. Vor allem bei Dimensionen im unteren Nanometerbereich (d.h. einige Zehn bis einige Hundert Atome), in dem die Metallcluster für eine molekulare Beschreibung bereits zu groß sind, die geringe Größe aber nicht mehr vernachlässigt werden kann, wird erwartet, dass Quanteneffekte eine entscheidende Rolle spielen. Während derartige Effekte an dünnen Metallfilmen z.B. auf Halbleiteroberflächen häufig untersucht wurden,^[1] scheint dies für kleine Metallpartikel nicht der Fall zu sein.

Auf Au-Oberflächen können mit der Spitze eines Raster-tunnelmikroskops (STM) kleine Cu-Cluster gebildet werden.^[2-4] Dazu wird zunächst Cu elektrochemisch aus dem Elektrolyten auf der Spitze abgeschieden und dann während einer geeigneten Spitzenannäherung, bei der ein „Jump-to-contact“-Prozess^[5] stattfindet, von der Spitze auf die Probe übertragen. Die entstehende Metallbrücke zwischen Spitze und Probe bricht beim Zurückziehen der Spitze und es bleibt ein Metallcluster auf dem Substrat zurück. Sowohl die Spitzenannäherung als auch die Spaltenposition wird durch einen Mikroprozessor gesteuert. Mit Hilfe der Spitzenannäherung kann die Clusterhöhe zwischen zwei und ungefähr fünf Atomlagen (d.h. 0.4 bis 1.0 nm) variiert werden.^[2, 3] Die scheinbare Breite der Cluster von üblicherweise 3.5 nm (full width at half maximum, FWHM) wird offensichtlich durch die laterale Auflösung des STMs bestimmt, die tatsächliche Breite ist wesentlich kleiner. Unter diesen Bedingungen sollte ein Cluster aus ungefähr 100 Cu-Atomen bestehen. Wie bereits früher berichtet, sind die gebildeten Teilchen überraschend stabil gegenüber anodischer Auflösung.^[3, 4, 6] Dieses ungewöhnliche Verhalten war Gegenstand einer systematischeren Untersuchung, da in der Elektrokatalyse verstärkt nach stabilen Clustern gesucht wird.

Abbildung 1 zeigt das STM-Bild eines Feldes aus 25 spitzeninduzierten Cu-Clustern auf Au(111), das bei $E_{\text{Probe}} = +10 \text{ mV}$ vs. Cu/Cu²⁺ aufgenommen wurde, einem Potential, bei dem die Au-Oberfläche als Folge der Unterpotentialabscheidung (UPD) mit einer Monolage Cu bedeckt ist;^[7] die Cu-Cluster befinden sich also auf dieser Monolage. Die Cluster haben eine durchschnittliche Höhe von 0.6 nm und werden mit einer Breite (FWHM) von 3.2 nm abgebildet.

[*] Prof. Dr. D. M. Kolb, Dipl.-Chem. G. E. Engelmann, Dipl.-Chem. J. C. Ziegler
Abteilung Elektrochemie
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-5025409
E-mail: dieter.kolb@chemie.uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt-Nr. Ko576/10-2) gefördert. G.E.E. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Wir danken Prof. Jacek Lipkowski, Guelph, und Prof. Uwe Kreibig, Aachen, für hilfreiche Diskussionen.

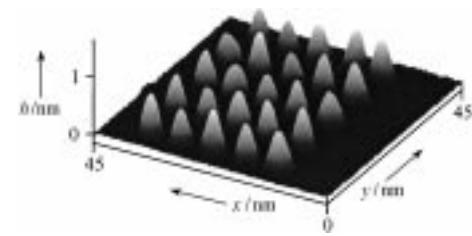


Abbildung 1. In-situ-STM-Bild von 25 spitzeninduzierten Cu-Clustern auf Au(111) in 0.05 M H₂SO₄ + 0.05 mM CuSO₄. $E_{\text{Probe}} = +10 \text{ mV}$, $E_{\text{Spitze}} = -50 \text{ mV}$ vs. Cu/Cu²⁺; $I_{\text{Tunnel}} = 2 \text{ nA}$.

Um eine Cu-Volumenabscheidung auf dem Au-Substrat zu verhindern, wurde das Elektrodenpotential in der Regel auf +10 mV vs. Cu/Cu²⁺ eingestellt, d.h. auf positivere Potentiale als das Nernst-Potential, so dass die Cu-Volumenabscheidung aus der Lösung thermodynamisch unmöglich ist. Andererseits ist Cu-Massivmetall bei Potentialen, die positiver als das Nernst-Potential sind, nicht stabil und Cu-Cluster sollten sich bei +10 mV sofort auflösen. Spitzeninduzierte Cu-Cluster sind jedoch bei +10 mV über einen erstaunlich langen Zeitraum stabil, wie in Abbildung 2 gezeigt wird. Dort ist

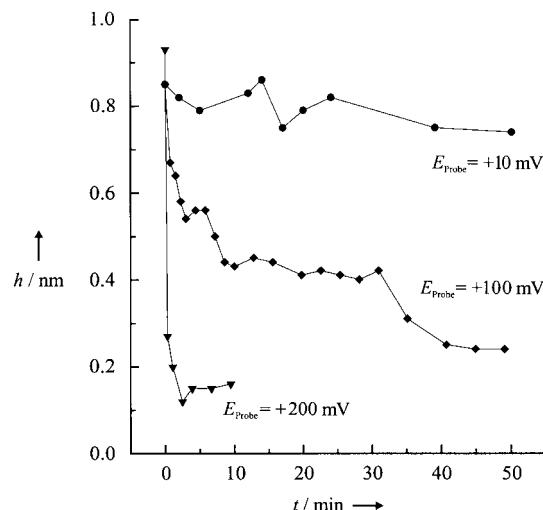


Abbildung 2. Höhe h von drei spitzeninduzierten Cu-Clustern auf Au(111) in 0.05 M H₂SO₄ + 0.1 mM CuSO₄ als Funktion der Zeit bei drei Probenpotentialen.

die Höhe von spitzeninduzierten Cu-Clustern auf Au(111) gegen die Zeit bei drei Elektrodenpotentialen aufgetragen. Bei +10 mV vs. Cu/Cu²⁺ bleibt der Cluster mehr als 50 min stabil, wogegen er bei +200 mV vs. Cu/Cu²⁺ schnell verschwindet (bis auf eine zweite Lage auf der Cu-UPD-Schicht). Bei +100 mV vs. Cu/Cu²⁺ löst sich der Cluster lagenweise auf, wobei der verbleibende Rest mit jeder aufgelösten Schicht immer stabiler wird.

Um den Einfluss der Clustergröße auf die Stabilität nachzuweisen, wurden beträchtlich größere Cu-Cluster durch elektrochemische Cu-Abscheidung aus der Lösung gebildet. Solche Cluster wurden entweder durch Abscheidung von Cu an Oberflächendefekten, wie z.B. monoatomar hohen Stufen,^[7] erhalten oder ein spitzeninduzierter Cu-Cluster wurde als Nucleationszentrum benutzt,^[4] an dem dann Cu aus der

Lösung abgeschieden wurde, bis die gewünschte Clustergröße erreicht war. Die Stabilität eines 2.4 nm hohen, durch Abseidung aus der Lösung gebildeten Cu-Clusters gegenüber anodischer Auflösung bei +10 mV vs. Cu/Cu²⁺ ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Rasterzeile über den Cluster ist als

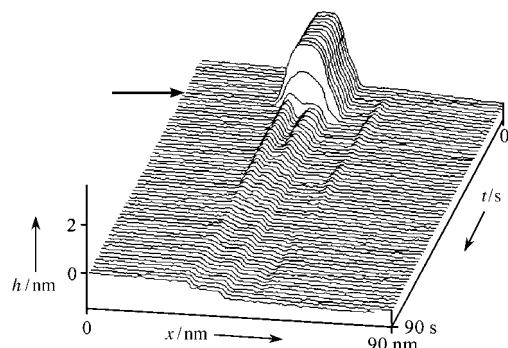


Abbildung 3. x - t -Scan über einen elektrochemisch abgeschiedenen Cu-Kristalliten auf Au(111). Bei $t = 15$ s wurde das Probenpotential von -310 mV auf $+10$ mV vs. Cu/Cu²⁺ erhöht (Pfeil). Elektrolyt: 0.05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2$ mM CuSO₄.

Funktion der Zeit aufgetragen (x - t -Scan). Der tafelbergähnliche Cluster wurde bei -310 mV vs. Cu/Cu²⁺ abgeschieden und seine Höhe blieb während der ersten 15 s konstant. Dann wurde bei $t = 15$ s das Potential auf $+10$ mV erhöht (siehe Pfeil in Abbildung 3), und der Cluster verschwand fast augenblicklich, wie es für Cu-Massivmetall zu erwarten ist. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass große Cu-Cluster, die elektrochemisch auf einem spitzeninduzierten Cluster abgeschieden wurden, bei $+10$ mV vs. Cu/Cu²⁺ sofort aufgelöst wurden, und nur ein in Form und Höhe dem spitzeninduzierten Cluster fast identischer Rest der anodischen Auflösung widerstand.

Um das Auflösungspotential der kleinen, spitzeninduzierten Cu-Cluster zu bestimmen, wurde deren Höhe als Funktion des Potentials bestimmt. Dabei wurden zwei etwas unterschiedliche Arten von Experimenten durchgeführt, um Artefakte ausschließen zu können. Im ersten Experiment wurden einzelne, spitzeninduzierte Cu-Cluster in einem x - t -Scan beobachtet, während das Elektrodenpotential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit erhöht wurde. Abbildung 4 zeigt solch einen x - t -Scan über einen spitzeninduzierten Cu-Cluster. Ab $t = 7$ s wurde das Potential von $+10$ mV nach $+250$ mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von

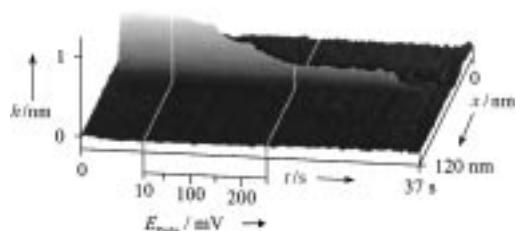


Abbildung 4. x - t -Scan über einen spitzeninduzierten Cu-Cluster auf Au(111). Während der Aufnahme des Clusters wurde das Probenpotential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s⁻¹ von $+10$ mV auf $+250$ mV vs. Cu/Cu²⁺ erhöht. Elektrolyt: 0.05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM CuSO₄.

20 mV s⁻¹ geändert. In diesem Zeitintervall entspricht die Zeitachse also auch einer Potentialachse. Es wird deutlich, dass sich der Cluster ungefähr ab $E_{\text{Probe}} = +40$ mV vs. Cu/Cu²⁺ auflöst. Weitere Stufen in der Clusterhöhe kann man bei etwa $+80$ mV und $+170$ mV erkennen. Ein kleiner Rest, der die Höhe einer Monolage aufweist, bleibt bei einem Potential von $+250$ mV vs. Cu/Cu²⁺ weitere 12 s stabil, bevor der Cluster vollkommen verschwindet. Da bei einem einzelnen Cluster die Höheninformation während eines x - t -Scans durch thermische Drift verfälscht werden kann, wurde noch eine zweite Art von Experimenten durchgeführt: Es wurde ein Feld aus 27×10 Cu-Cluster gebildet und bei $+10$ mV vs. Cu/Cu²⁺ aufgenommen. Dann wurde das ganze Bild erneut betrachtet, während das Potential von $+10$ mV auf $+250$ mV erhöht wurde. Das zweite Bild zeigte eine Abnahme der Clusterhöhen mit zunehmend positivem Potential (Abbildung 5). Bis zu

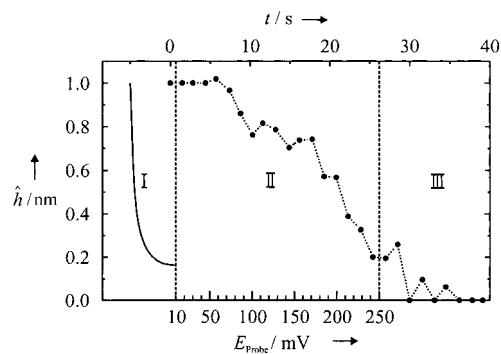


Abbildung 5. Normierte Höhe \hat{h} von spitzeninduzierten Cu-Clustern als Funktion der Zeit (die Cluster wurden auf ihre Anfangshöhe normiert). Elektrolyt: 0.05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM CuSO₄. Bereich I: $E_{\text{Probe}} = +10$ mV vs. Cu/Cu²⁺; Bereich II: E_{Probe} wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s⁻¹ von $+10$ mV auf $+250$ mV vs. Cu/Cu²⁺ erhöht; Bereich III: $E_{\text{Probe}} = +250$ mV vs. Cu/Cu²⁺. Im Bereich I wurde zum Vergleich auch das Resultat aus Abbildung 3 für die Auflösung eines elektrochemisch abgeschiedenen Cu-Kristalliten bei $E_{\text{Probe}} = +10$ mV vs. Cu/Cu²⁺ gezeigt.

einem Potential von $+50$ bis $+60$ mV findet man eine konstante Clusterhöhe, danach beginnt die Auflösung. Es zeigt sich also, dass Cu-Cluster mit einer Höhe von drei bis vier Monolagen bis zu einem Elektrodenpotential von ungefähr $+50$ mV vs. Cu/Cu²⁺ stabil sind, kleinere Cluster sogar bis zu ungefähr $+180$ mV, und dass die Auflösung in diskreten Stufen erfolgt. Abbildung 5 zeigt zum Vergleich auch die Stabilität eines großen Cu-Clusters, der vermutlich bereits die Eigenschaften von Volumenmetall aufweist. Er ist im Potentialbereich, in dem die kleinen Cluster untersucht wurden, praktisch nicht existent.

Wir kommen nun zu der Frage, wie man die ungewöhnlich hohe Stabilität der kleinen Cu-Cluster auf Au(111) erklären kann. In vielen In-situ-STM-Untersuchungen hat die Nähe der Spitze einen spürbaren Einfluss auf elektrochemische Reaktionen.^[8] Deshalb wurde früher angenommen, dass die hohe Stabilität dem Einfluss der Spitze zuzuschreiben ist.^[2] Stabilitätsuntersuchungen, bei denen die Spitze während der meisten Zeit ungefähr 3 μm zurückgezogen war und nur alle paar Minuten kurzzeitig angenähert wurde, um die Clusterhöhen zu bestimmen, ergaben jedoch die gleichen Ergebnisse wie mit ständig angenäherter Spitze.

Spätere Erklärungen basierten auf kinetischen oder thermodynamischen Argumenten. Durch die Annahme, dass die kleinen Metalcluster mehr oder weniger perfekte Einkristalle sind, wurde wegen fehlender Defekte ein hohes Überpotential für die Auflösung postuliert.^[3] Lorenz et al.^[9] haben den Ausdruck der „nulldimensionalen Phase“ für die kleinen Cluster geprägt. Die Stabilität eines Metalls nimmt bekanntermaßen in der Reihenfolge drei-, zwei- und eindimensional, also Volumenmetall, UPD-Monolage und Metallatome an Stufen, zu. Entsprechend wurde einer „nulldimensionalen Phase“ ein viel positiveres Nernst-Potential zugeschrieben. Keine der Erklärungen war befriedigend.

Das Konzept einer Metallelektrode im Gleichgewicht mit seinen Ionen in Lösung, welches der Nernst-Gleichung zugrunde liegt, beruht auf dem Vorhandensein von elektronischen Zuständen am Fermi-Niveau. Diese sind in gewöhnlichen Metallen zahlreich verfügbar, wohingegen bei Halbleiterelektroden Metallabscheidung und -auflösung nicht mehr durch die Nernst-Gleichung des Metalls, sondern durch die Verfügbarkeit von elektronischen Zuständen in der Elektrode bestimmt werden. Wenn die Dimensionen des Metalls auf das „Teilchen-im-Kasten“-Problem verringert werden, d.h. im Nanometer-Bereich liegen, werden die elektronischen Zustände in ihrer Energieverteilung diskret. In einer sehr einfachen Näherung kann die Energielücke ΔE zwischen den Energiezuständen in einem kleinen Metallpartikel durch die Formel $\Delta E = E/N$ abgeschätzt werden, wobei E die Breite des Energiebandes in einem Metall und N die Zahl der Atome im Cluster ist.^[10] Mit $E = 10 \text{ eV}$ ^[11] und $N = 100$ erhält man eine Energieaufspaltung in der Größenordnung von 0.1 eV . Dies ist mit Sicherheit eine sehr grobe Näherung, zeigt aber, dass Überpotentiale (in diesem Fall ist das Überpotential thermodynamisch bedingt) von 50 oder 180 mV , wie sie in den Experimenten beobachtet wurden, durch Quanteneffekte zustande kommen können. Wenn das Redoxpotential, d.h. das Fermi-Niveau des Redoxsystems, in einer Energielücke des Metalclusters liegt, beginnt die Auflösung erst, nachdem die Energiezustände des Clusters durch eine Änderung des Elektrodenpotentials verschoben wurden, so dass sie mit dem Redoxpotential übereinstimmen. Deshalb schlagen wir vor, dass der Stabilitätsbereich der spitzeninduzierten Cu-Cluster bis mindestens $+50 \text{ mV}$ vs. Cu/Cu^{2+} die Folge eines Quanteneffektes ist. Ein Problem bei dieser Interpretation ist allerdings die Tatsache, dass sich die Cu-Cluster auf einem Metall und nicht auf einem Isolator befinden, was die Frage nach der Begrenzung senkrecht zur Oberfläche aufwirft. Der Kontakt zwischen Cu-Cluster und $\text{Au}(111)$ -Substrat stellt jedoch eine Diskontinuität sowohl in struktureller als auch in elektronischer Hinsicht dar, so dass dies die notwendige Barriere für die Elektronen im Cluster sein könnte.

Experimentelles

Sowohl für die Bildung als auch für die Abbildung der Cu-Cluster wurde ein PicoSPM-Gerät (Molecular Imaging Corp., Tempe, Arizona) verwendet. Als Elektrolyt diente 0.05 M H_2SO_4 mit Cu^{2+} -Konzentrationen zwischen 0.05 und 1 mM . Der Elektrolyt wurde aus H_2SO_4 (Merck, Suprapur), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, puriss. p.a.) und aus Milli-Q-Wasser hergestellt. Mit einem Bipotentiotstaten wurden Proben- und Spitzene-

tential unabhängig voneinander kontrolliert. Als Referenzelektrode kam entweder ein Cu- oder ein Pt-Draht zum Einsatz, die Gegenelektrode war stets ein Pt-Draht. Die STM-Spitze wurde durch Ätzen eines Pt/Ir(80/20)-Drahts in einer Elektrolytlamelle hergestellt. Alle Potentiale werden gegen Cu/Cu^{2+} in der entsprechenden Lösung angegeben. Weitere experimentelle Details findet man in Lit. [2, 3, 12].

Eingegangen am 27. September 1999 [Z 14069]

- [1] „Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications“: J. L. Merz, P. M. Petroff, *NATO ASI Ser. Ser. E* **1996**, 239, 179–190.
- [2] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, 275, 1097.
- [3] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2751.
- [4] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Solid State Ionics*, im Druck.
- [5] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, 248, 454.
- [6] R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1414.
- [7] N. Batina, T. Will, D. M. Kolb, *Faraday Discuss.* **1992**, 94, 93.
- [8] U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb, T. Will, *J. Power Sources* **1993**, 43–44, 169.
- [9] R. T. Pötzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 141.
- [10] R. Sexl, *Acta Phys. Austr.* **1960**, 13, 476.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6ed., Wiley, New York, 1986.
- [12] G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1998**, 401, L420.

1,2,4,6-Cycloheptatetraen: Raumtemperaturstabilisierung in einem Hemicarceranden**

Ralf Warmuth* und Melissa A. Marvel

Professor Donald J. Cram zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Phenylcarbenumlagerung ist eine wichtige und faszinierende Carbenumlagerung. Trotz intensiver experimenteller und theoretischer Studien sind weder der genaue Mechanismus noch die Energetik der postulierten Teilschritte bekannt.^[1, 2] Den spektroskopischen Nachweis für 1,2,4,6-Cycloheptatetraen **1** erbrachten erstmals Chapman und Mitarbeiter, die dieses hochgespannte Allen bei 15 K in Argon photochemisch erzeugten.^[3] Wegen der raschen Dimerisierung bei höheren Temperaturen, konnte das Gleichgewicht

[*] Dr. R. Warmuth, M. A. Marvel
Department of Chemistry
Kansas State University
111 Willard Hall
Manhattan, KS 66506-3701 (USA)
Fax: (+1) 785-532-6666
E-mail: warmuth@ksu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, von der Kansas State University und vom KSU Center for Basic Cancer Research (Stipendium für M.A.M.) unterstützt.