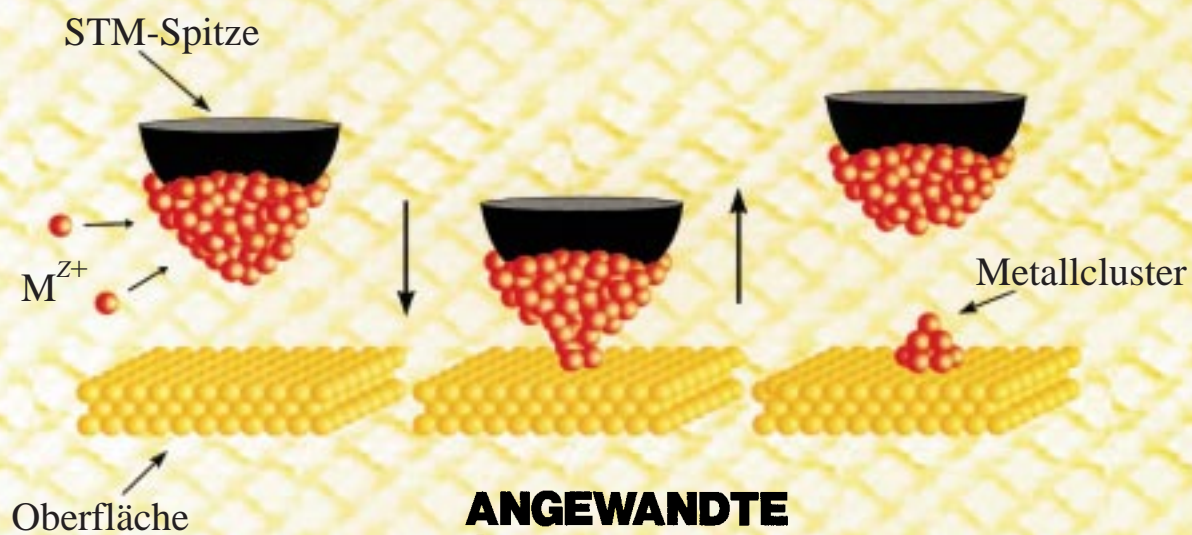
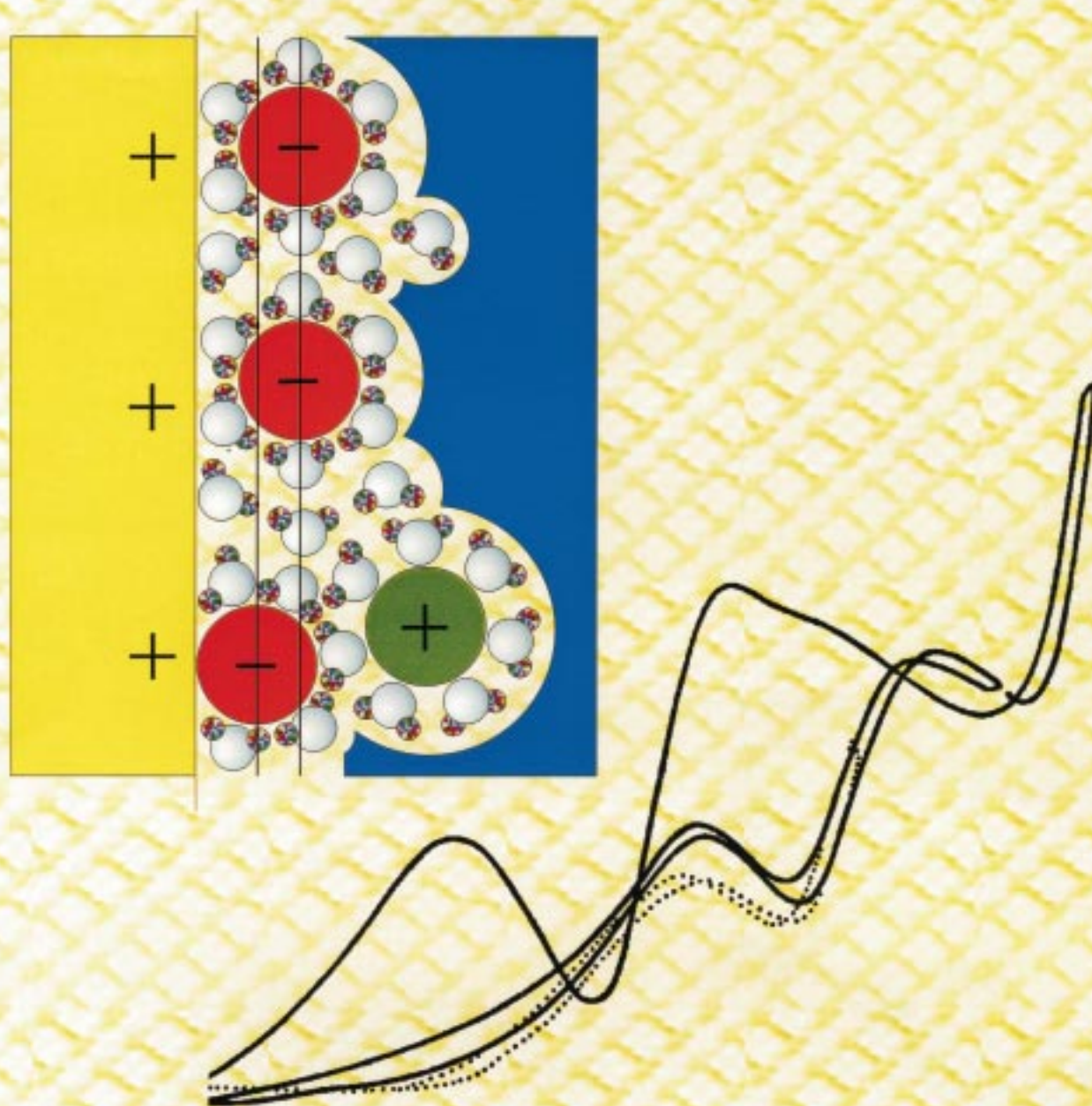


# Elektrochemische Oberflächenphysik



# Elektrochemische Oberflächenphysik\*\*

Dieter M. Kolb\*

Man könnte glauben, dass die Elektrochemie als eine der klassischen Säulen der Physikalischen Chemie in die Jahre gekommen ist, sich hauptsächlich anwendungsnahen Problemen, wie z.B. der Entwicklung von Batterien widmet, aber der Grundlagenforschung – noch dazu der an vorderster Front – wenig dankbaren Stoff liefert. Weit gefehlt! Die Elektrochemie hat in den letzten 30 Jahren eine bemerkenswerte, wenngleich nicht immer angemessen beachtete Wandlung erfahren, die sich nicht zuletzt in den neuen Fragestellungen widerspiegelt, die Elektrochemiker heutzutage bearbeiten. Diese Wandlung hatte ihre Wurzeln in dem Erfolg der klassischen Oberflächenphysik (surface science),

die Anfang der 60er Jahre zeigte, wie man Oberflächen und Oberflächenreaktionen auf atomarem oder molekularem Niveau beschreiben konnte. Dies war aber genau jene Art von Information, die die Elektrochemiker von „ihrer“ Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt eigentlich schon immer haben wollten. So begannen sie, oberflächenphysikalische Methoden und Konzepte in die Elektrochemie zu implementieren und experimentelle Techniken zu entwickeln, die in situ, d.h. in einer elektrochemischen Zelle, anwendbar und dringend benötigte Strukturinformationen zu liefern imstande waren. Es entstand eine elektrochemische Oberflächenphysik. Im Folgenden soll anhand einiger Beispiele

le demonstriert werden, welche Art von Information man heutzutage von der Grenzfläche Metall/Elektrolyt erhalten kann. Diese beziehen sich auf die Struktur reiner und adsorbatbedeckter Elektrodenoberflächen sowie auf die galvanische Metallabscheidung als ein Beispiel einer einfachen, aber wichtigen elektrochemischen Reaktion. In all diesen Fällen wird die Rastertunnelmikroskopie eine entscheidende Rolle spielen und den oberflächenphysikalischen Aspekt dieser Art von Untersuchung verdeutlichen.

**Stichwörter:** Elektrochemie • Oberflächenanalyse • Oberflächenstrukturen • Rastersondenverfahren

## 1. Einleitung

Die Elektrochemie beschäftigt sich im weitesten Sinne mit chemischen Reaktionen, die mit dem Austausch von elektrischer Ladung an einer Elektrode verbunden sind. Hinlänglich bekannt sind die Oxidation/Reduktion von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [Gl. (1)] oder die Kupferabscheidung aus wässriger Lösung [Gl. (2)].



Ersteres ist eine Elektronentransferreaktion, Letzteres eine Ionentransferreaktion. Derartige Reaktionen finden in der Regel an einer Elektrode statt, die ein Elektronenleiter (Metall oder Halbleiter) ist und in Kontakt mit einem Elektrolyten, einem Ionenleiter, steht. Diese Phasengrenze erlaubt aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismen zu beiden Seiten keinen Stromfluss. Erst die elektrochemische Reaktion mit dem Ladungstransfer zwischen Ionen in Lösung und Elektrode wirkt als Schalter zwischen beiden Arten von elektrischer Leitfähigkeit und ermöglicht dadurch einen Stromfluss. Umgekehrt können elektrochemische Reaktionen aufgrund dieses Stromflusses sehr empfindlich nachgewiesen werden. In Abwesenheit einer elektrochemischen Reaktion, d.h. bei Fehlen eines geeigneten Redoxpaares, verhält sich die Phasengrenze wie ein Kondensator, der zwar auf- oder umgeladen werden kann, ansonsten aber keinen Stromdurchgang zulässt. Elektrochemische Reaktionen können durch eine von außen angelegte Spannung in Gang gesetzt werden oder – falls die Reaktionen spontan ablaufen – elektrischen Strom liefern.<sup>[1–3]</sup>

[\*] Prof. Dr. D. M. Kolb  
Abteilung Elektrochemie  
Universität Ulm  
89069 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-5409  
E-mail: dieter.kolb@chemie.uni-ulm.de

[\*\*] Der Text beruht auf der Bonhoeffer-Eucken-Scheibe-Vorlesung der Deutschen Bunsengesellschaft, die der Autor im Wintersemester 1999/2000 in Erlangen, Berlin und Leipzig hielt.

Beim Studium elektrochemischer Prozesse werden gewöhnlich elektrische Ströme und Spannungen gemessen. Beide Größen sind relativ leicht und mit hoher Präzision zu bestimmen, und sie sind ideal geeignet, eine elektrochemische Reaktion zu verfolgen oder sie zu klassifizieren. Aufgrund einer von D. C. Grahame meisterlich entwickelten thermodynamischen Behandlung der Grenzfläche zwischen einer Hg-Elektrode und einem wässrigen Elektrolyten<sup>[4]</sup> konnten Oberflächenenergien und Bedeckungen (für Hg-Elektroden) sehr genau als Funktion der angelegten Spannung bestimmt werden.<sup>[5, 6]</sup> Die Entwicklung instationärer Messmethoden für Strom und Spannung führte zu einer formalen Reaktionskinetik elektrochemischer Prozesse.<sup>[7, 8]</sup> Die klassischen elektrochemischen Methoden ermöglichten die thermodynamische und formal-kinetische Beschreibung von elektrochemischen Reaktionen (allerdings fast ausschließlich an Hg-Elektroden) und waren – und sind immer noch – von unschätzbarem Wert für die Elektrochemie. Die Modelle, die aufgrund derartiger Messungen z. B. von der elektrischen Doppelschicht an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche entwickelt wurden, waren naturgemäß makroskopisch und stark phänomenologisch (Kondensatormodell).<sup>[9]</sup> Aber, sie gaben den Sachverhalt richtig wieder und erfüllten somit ihren Zweck.

Anfang der 60er Jahre begann die Oberflächen- und Vakuumphysik (engl. surface science, was auch die Oberflächenchemie einschließt) ihren Triumphzug, indem sie uns atomare oder molekulare Informationen von festen Oberflächen bescherte. (Voraussetzung dafür war die routinemäßige Anwendung von Ultrahochvakuumbedingungen, was die Herstellung reiner Oberflächen ermöglichte.) Mit einer stetig zunehmenden Zahl von strukturspezifischen und oberflächenempfindlichen Methoden, allen voran die Elektronenbeugung und die Photoelektronenspektroskopie, wurden detaillierte Angaben zu Adsorbatstrukturen, Adsorptionsplätzen und Bindungslängen, Oberflächenbandstrukturen u.v.m. erhalten.<sup>[10, 11]</sup> Natürlich wurden alle diese Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt und waren somit nicht direkt übertragbar auf elektrochemische Systeme. Dennoch sprang ein Funke über. Die Untersuchungen im UHV inspirierten und ermutigten die Elektrochemiker, ähnliche Fragen zu stellen: Nach der mikroskopischen/atomaren Struktur der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche, nach

dem Einfluss der Oberflächenstruktur auf elektrochemische Reaktionen, nach den elektronischen und vibronischen Eigenschaften von Adsorbaten und deren Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, um nur einige zu nennen. Die Beantwortung solcher Fragen machte es erforderlich, in der Elektrochemie neue Wege zu gehen, hinsichtlich der Methoden, der Elektroden und der theoretischen Konzepte.<sup>[12]</sup>

## 2. Die Grundlagen der elektrochemischen Oberflächenphysik

Bei den Bemühungen um ein atomistisches Bild von elektrochemischen Prozessen waren meiner Meinung nach die folgenden vier Punkte von ausschlaggebender Bedeutung:<sup>[13]</sup> 1) neue Methoden; 2) Einkristallelektroden mit wohldefinierten Oberflächenstrukturen; 3) die Verknüpfung der Elektrochemie mit UHV-Methoden (Ex-situ-Ansatz); 4) neue theoretische Modelle.

### 2.1. Neue experimentelle Methoden

Neue experimentelle Methoden waren notwendig, die anders als die klassischen elektrochemischen Methoden imstande waren, Informationen auf atomarer und molekularer Ebene zu liefern, dabei aber in situ anwendbar sind, d. h. für Elektroden in Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten. Wie nur unschwer zu erraten, waren diese zunächst einmal optische Methoden. Die Reflexionsspektroskopie im sichtbaren und nahen UV (also im Transparenzbereich wässriger Lösungen), vor allem aber die Elektreflexion, gehörten zu den ersten *nichtklassischen* Methoden der Elektrochemie, mit denen Fragen nach den optischen und elektronischen Eigenschaften von Adsorbaten und von dünnen Metall- oder Oxidfilmen angegangen wurden.<sup>[14]</sup> Später, als die polykristallinen Proben durch Einkristalle ersetzt worden waren, wurden aus Elektreflexionsmessungen Strukturinformationen gewonnen, z. B. durch die Bestimmung der Rotationsanisotropie bei senkrechtem Einfall von linear polarisiertem Licht für Oberflächen mit zweizähliger Symmetrie (Ag(110)) oder durch die Vermessung optischer Übergänge, bei denen Oberflächenzustände beteiligt waren.<sup>[15]</sup> Dann kam die Ra-



*Dieter M. Kolb, geboren 1942 in Amberg, studierte Physik an der Technischen Universität München und promovierte 1969 bei H. Gerischer. Von 1969 bis 1971 beschäftigte er sich als Postdoktorand an den Bell Laboratories, Murray Hill, mit reflexionsspektroskopischen Untersuchungen von Elektrodenoberflächen. Danach leitete er bis 1990 eine Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, wo er oberflächenphysikalische Methoden auf die Grenzflächenelektrochemie anwandte. 1984 wurde er zum Apl. Professor an der Freien Universität Berlin ernannt, 1990 wurde er Professor und Abteilungsleiter an der Universität Ulm. Seine wichtigsten Forschungsinteressen sind die elektrochemische Oberflächenphysik, insbesondere die Metallabscheidung, die Elektrokatalyse und elektrochemische Nanostrukturierungen. Er erhielt zahlreiche Auszeichnungen, unter anderem von der Deutschen Bunsengesellschaft, der International Society of Electrochemistry und der American Electrochemical Society.*



man-Spektroskopie ins Spiel, oberflächenverstärkt und mit einer Intensität, die Photodetektoren zerstören konnte, und der Zugang zu Informationen über Schwingungszustände war geschafft.<sup>[16]</sup> Schließlich wurde mit der Entwicklung optischer Dünnschichtzellen für Infrarotuntersuchungen in der Elektrochemie ein ganz entscheidender Durchbruch erreicht.<sup>[17]</sup> Das ganze Spektrum – vom IR- bis in den Röntgenbereich – war schließlich für In-situ-Studien zugänglich geworden. Die IR-Spektroskopie verhalf zu wertvollen Informationen über Reaktionszwischenprodukte,<sup>[18]</sup> während die In-situ-Röntgenbeugung und -absorption Strukturinformationen über Elektrodenoberflächen lieferte in für den Elektrochemiker bisher ungewohnter Fülle und Präzision.<sup>[19–22]</sup> Andere nichtklassische In-situ-Techniken kamen bald dazu: Die Quarzmikrowaage, mit der man Massenänderungen auf Elektrodenoberflächen bis in den Submonolagenbereich detektieren konnte,<sup>[23]</sup> nicht-linear-optische Methoden wie die Frequenzverdoppelung an Oberflächen (second harmonic generation, SHG)<sup>[24, 25]</sup> oder die Summenfrequenzspektroskopie (sum-frequency generation, SFG),<sup>[26]</sup> Neutronenstreuung<sup>[27]</sup> und sogar die NMR-Spektroskopie.<sup>[28]</sup> Einen Riesensprung in der Entwicklung der modernen Grenzflächenelektrochemie löste jedoch die Rastertunnelmikroskopie aus, die schon sehr bald nach ihrer Entwicklung für Oberflächenuntersuchungen im UHV<sup>[29, 30]</sup> für elektrochemische Belange eingesetzt wurde.<sup>[31–33]</sup> Diese Methode, mit der man Elektrodenoberflächen in situ, im realen Raum und mit atomarer Auflösung abbilden kann, wird verständlicherweise im Folgenden eine große Rolle spielen.

## 2.2. Einkristalloberflächen

Um Reaktionsmechanismen an Festkörperoberflächen im Detail aufklären zu können, müssen die Untersuchungen an Einkristallelektroden mit wohldefinierten Oberflächenstrukturen durchgeführt werden. Polykristalline Oberflächen, wie man sie in den Anfängen der elektrochemischen Studien verwendete, sind bezüglich ihrer Struktur viel zu kompliziert, um die Messdaten auf atomarem Niveau sicher interpretieren zu können. Allerdings müssen Einkristalloberflächen erst einmal präpariert und strukturell charakterisiert werden, was für den Elektrochemiker zunächst keine einfache Aufgabe ist. Die klassische Art und Weise, Einkristalloberflächen zu präparieren, ist die des Oberflächenphysikers und besteht aus Sputter- und Tempercyclen für eine mechanisch polierte Probe in einer UHV-Kammer. Dementsprechend wurden die ersten systematischen Arbeiten mit Einkristallelektroden von Gruppen durchgeführt, die ihre Proben im UHV präparieren und mittels eines geschlossenen Transfersystems in die elektrochemische Zelle überführen konnten.<sup>[34–37]</sup> Etwa zur gleichen Zeit wurden auch Einkristallelektroden für elektrochemische Experimente verwendet, die zwar mechanisch, chemisch oder elektrochemisch poliert worden waren, aber strukturell nicht charakterisiert werden konnten. Rückblickend wird man sagen müssen, dass die so erhaltenen Ergebnisse zwischen hinreichend gut und völlig ungenügend schwankten.

Zu einem Durchbruch der Einkristall-Elektrochemie kam es, als Clavilier et al. zeigten, wie man mit Hilfe eines

einfachen Bunsenbrenners qualitativ hochwertige Pt-Einkristalloberflächen erhalten konnte.<sup>[38, 39]</sup> Damit waren Experimente mit wohldefinierten Einkristallelektroden nicht mehr beschränkt auf eine handvoll Gruppen, die Zugang zu der teuren und aufwändigen UHV-Technik hatten. „Flammentempn“ hieß die Zauberformel, die nach Platin auch auf Gold und sogar Silber<sup>[40]</sup> anwendbar war. Die Methode bestand darin, den Einkristall mit seiner mechanisch polierten, kristallographisch orientierten Fläche in der Flamme eines Bunsenbrenners für etliche Sekunden oder Minuten (je nach Qualität des Ausgangszustandes, z.B. nach mechanischer Politur oder nach mehrfachem Tempn) zu erhitzen, um ihn dann rasch in ultrasauberes Wasser (Milli-Q-Wasser) zu tauchen und mit einem Wassertropfen auf der Oberfläche in die elektrochemische Zelle zu überführen. Letzteres war absolut notwendig, um die Einkristalloberfläche vor Verunreinigung aus der Luft zu schützen. Später wurde das Verfahren dahingehend abgeändert, dass der heiße Kristall nicht mehr direkt in Wasser abgeschreckt wurde, da der Temperaturschock sowohl die Oberflächenstruktur als auch die Einkristallinität des Volumens zerstörte.<sup>[41]</sup> Man ging dazu über, die Kristalle nach dem Flammentempn entweder an Luft (im Falle von Gold), in einer Inertgasatmosphäre (N<sub>2</sub>, Ar für Silber) oder in einer reduzierenden Atmosphäre (H<sub>2</sub>, CO für Platin) bis auf Raumtemperatur abzukühlen. Mit diesem Verfahren erhielt man große, atomar glatte Terrassen.<sup>[42, 43]</sup> Im Falle der drei niedrig indizierten Flächen von Gold führte Flammentempn mit anschließender langsamer Abkühlung an Luft oder im Stickstoffstrom zu rekonstruierten Oberflächen, wie man sie aus UHV-Untersuchungen nach entsprechendem Sputtern und Tempn kennt.<sup>[44, 45]</sup> Das heißt, die einfache Methode des Flammentempns liefert für Gold Einkristalloberflächen, die hinsichtlich Reinheit und kristalliner Ordnung den im UHV präparierten Oberflächen durchaus ähneln. Zwei weitere Befunde halfen, den Zugang zu Einkristallen (zunächst bei Gold) für Elektrochemiker zu erleichtern: 1) Dünne Goldfilme (ca. 200 nm dick), auf Spezialglas aufgedampft, können flammengetempert werden, und man erhält eine relativ gute (111)-Oberfläche. Solche Proben sind vergleichsweise billig und leicht erhältlich und können im Unterschied zu den massiven Au(111)-Kristallen nach Gebrauch einfach weggeworfen werden. 2) Neben dem thermischen Tempn in der Flamme kann man sich den Effekt des elektrochemischen Tempns zunutze machen, um die Einkristallinität von Goldoberflächen, die unter Vorgängen wie z.B. der Legierungsbildung und -auflösung gelitten haben, wieder herzustellen.<sup>[46]</sup> Dieses bereits bei Raumtemperatur durchaus effektive Ausheilen von Oberflächendefekten beruht auf einer anioneninduzierten Erhöhung der Mobilität von Goldatomen an der Oberfläche und funktioniert besonders gut mit spezifisch adsorbierenden Anionen wie z.B. Chlorid bei Potentialen, die deutlich positiver sind als das Nullladungspotential.<sup>[47, 48]</sup>

## 2.3. Der Ex-situ-Ansatz

Historisch gesehen war die Einbeziehung der klassischen UHV-Methoden in das Instrumentarium des Elektrochemi-

kers extrem wichtig für das Zustandekommen einer elektrochemischen Oberflächenphysik. Da es in den 70er Jahren keine wirklich strukturrempfindlichen Methoden für den In-situ-Gebrauch gab, mussten die Elektrochemiker zu bewährten UHV-Methoden wie der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) greifen, um die Qualität von UHV-präparierten Einkristalloberflächen vor und nach elektrochemischen Experimenten zu prüfen.<sup>[49]</sup> Derartige UHV-Untersuchungen wurden dann auf stark gebundene Adsorbate ausgedehnt, wie z. B. Iodid,<sup>[50]</sup> metallische Monolagen<sup>[51]</sup> oder dünne Oxidschichten.<sup>[52]</sup> Systeme also, von denen man annehmen durfte, dass sie den Transfer ins UHV, wenn schon nicht völlig unbeschadet, so doch mit nur geringfügigen Änderungen überstehen würden. Es war sicherlich das Verdienst von W. N. Hansen, gezeigt zu haben, dass man Elektroden sogar mit intakter Doppelschicht aus der elektrochemischen Zelle herausziehen konnte (siehe Abschnitt 3).<sup>[53]</sup> Die sich anschließenden Studien an „herausgezogenen“ Elektroden (emersed electrodes) und in etwas geringerem Maße Doppelschichtsimulationsexperimente (der Versuch, die elektrische Doppelschicht unter UHV-Bedingungen aus deren Bestandteilen aufzubauen, z. B. durch Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}^+$ <sup>[54]</sup>) erbrachten eine Fülle von neuen Informationen über reine und adsorbatbedeckte Elektroden. Beredte Beispiele dafür sind die Untersuchung der Rekonstruktion von Goldoberflächen<sup>[55]</sup> oder die Bildung geordneter Ad-Schichten bei der Abscheidung metallischer Monolagen im Unterpotentialbereich.<sup>[37, 56]</sup>

## 2.4. Moderne theoretische Konzepte und Methoden

Dieser vierte Punkt, die Anwendung theoretischer Konzepte und Methoden aus der Festkörperphysik oder der statistischen Mechanik, hat entscheidend zur Entwicklung einer modernen Grenzflächenelektrochemie beigetragen. Dies war besonders wichtig für ein besseres Verständnis der elektrischen Doppelschicht, oder allgemeiner formuliert, der Struktur einer wässrigen Lösung nahe einer geladenen Wand. Ein gutes Beispiel ist das „Jellium“-Modell für die Beschreibung einer Metalloberfläche, mit dem die Elektrochemiker den Einfluss der Metallseite auf die Doppelschichtkapazität erklären konnten.<sup>[57, 58]</sup> Ein derartiger Einfluss wurde durch Messungen mit unterschiedlichen Metallelektroden nachgewiesen, konnte aber durch die früheren Doppelschichtmodelle nicht hinreichend erklärt werden, da letztere nur die Lösungsmittelseite der Doppelschicht berücksichtigen, also nur Beiträge von Ionen und Wasserdipolen. Ähnlich wichtige Erkenntnisse lieferten Computersimulationen von der elektrischen Doppelschicht, die neue Informationen über die räumliche Verteilung von Ionen und Wasser nahe der Elektrodenoberfläche erbrachten. Ein Beispiel zu diesem Thema soll in Abschnitt 3.1 gebracht werden.

Im Folgenden soll anhand ausgewählter Beispiele aus dem Bereich der elektrochemischen Oberflächenphysik gezeigt werden, welche Arten von Fragestellungen derzeit in vielen elektrochemischen Laboratorien, so z. B. in der Abteilung Elektrochemie der Universität Ulm, bearbeitet werden.

## 3. Die elektrische Doppelschicht

### 3.1. Doppelschichtmodelle

Die elektrische Doppelschicht ist von zentraler Bedeutung in der Elektrochemie. Es ist der Ort, an dem die elektrochemischen Reaktionen in Form von Elektronen- oder Ionentransfer stattfinden, und es ist ein Bereich, in dem sich die chemischen und elektrischen Potentiale von denen in den angrenzenden Phasen, Elektrode und Elektrolyt, unterscheiden. Seit Generationen von Elektrochemiestudenten wurde die elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt als Plattenkondensator mit molekularem Plattenabstand beschrieben (Abbildung 1): Die eine Platte ist die Metalloberfläche mit ihrer Überschussladung, die andere wird durch die solvatisierten Ionen gebildet, die sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes der Metalloberfläche so nahe wie möglich nähern.<sup>[9]</sup> Experimentelle Werte für die Doppel-

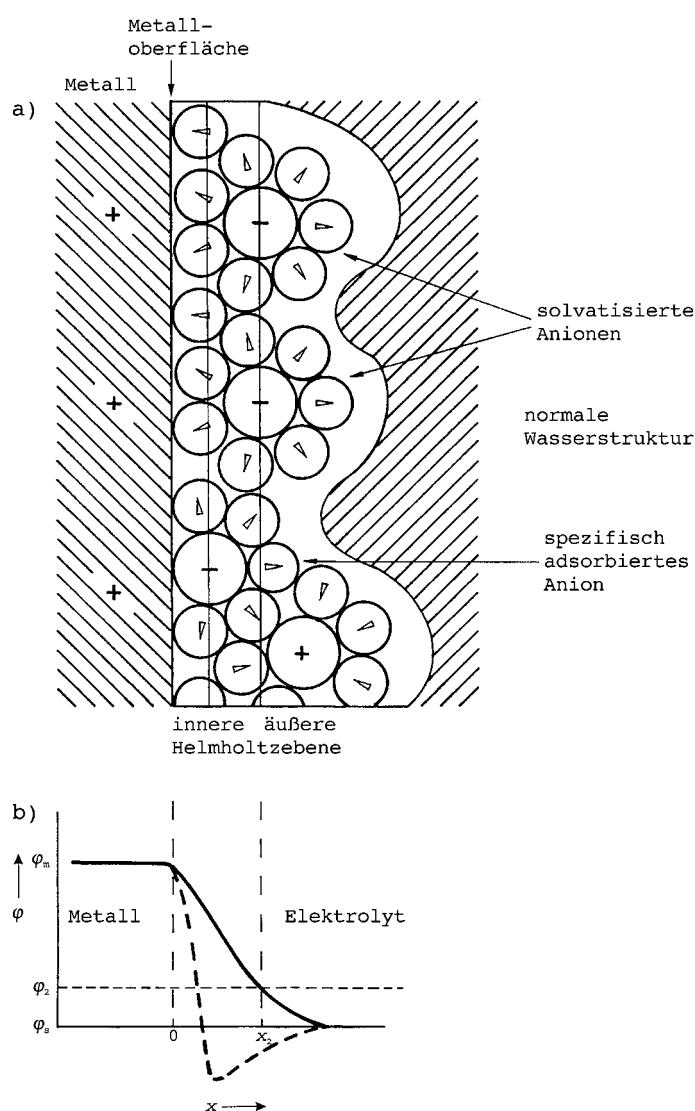


Abbildung 1. a) Modell der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche. b) Angenommener Potentialverlauf in der elektrochemischen Doppelschicht bei rein elektrostatischer Wechselwirkung zwischen solvatisierten Ionen und Metalloberfläche (—) und für den Fall von spezifisch adsorbierenden Anionen (---).

schichtkapazität von beispielsweise Silbereinkristallelektroden in 0.1M Lösungen bewegen sich zwischen 20 und  $50 \mu\text{F cm}^{-2}$ , mit einem ausgeprägten Maximum nahe dem Nullladungspotential. Nehmen wir einen „Plattenabstand“ von etwa 0.3 nm an, dem Radius eines solvatisierten Ions, so erhalten wir mittels der klassischen Kondensatorgleichung eine relative Dielektrizitätskonstante von 5–10 für das Wasser in der Doppelschicht, d.h. für Wassermoleküle in einem starken elektrischen Feld. Die solvatisierten Ionen, die die äußere Helmholtz-Ebene bilden (outer Helmholtz plane, OHP; siehe Abbildung 1) und die durch rein elektrostatische Kräfte an der Oberfläche gehalten werden, bezeichnet man als „nichtspezifisch adsorbiert“. Solche Ionen sind meist Kationen, oder Anionen mit ähnlich stark gebundener Solvathülle, wie z.B. Fluorid. Die meisten Anionen aber haben eine vergleichsweise schwach gebundene Solvathülle, die ihnen zumindest teilweise verlustig geht, wenn sie in die Doppelschicht eindringen, um eine chemische Bindung mit der Elektrode einzugehen. Diese Ionen sind „spezifisch adsorbiert“ und ihre Mittelpunkte spannen die innere Helmholtz-Ebene auf (inner Helmholtz plane, IHP; siehe Abbildung 1). Da die chemische Bindung zwischen spezifisch adsorbierten Anionen und Elektrodenoberfläche elektrolytseitig mehr Ladung an die Oberfläche bringt als aus rein elektrostatischen Gründen notwendig wäre, muss noch Gegenladung zur Kompensation in die Doppelschicht gebracht werden. Daraus resultiert ein Potentialabfall nahe der Oberfläche, der im Falle der spezifischen Adsorption steiler ist als bei nichtspezifischer (rein elektrostatischer) Adsorption, und es kommt zu einem „Überschwingen“ des Potentials bevor der Wert für die Elektrolytlösung erreicht wird. Dagegen wird bei nichtspezifischer Adsorption ein linearer Potentialabfall über die Doppelschicht angenommen, in Analogie zum Plattenkondensator.

Dieses denkbar einfache Doppelschichtmodell arbeitet erstaunlich gut, d.h., es erklärt die meisten der experimentellen Beobachtungen. Dennoch würde man gerne ein etwas detaillierteres und realistischeres Bild von der Doppelschicht haben, das unter anderem die Diskretheit der Ladung berücksichtigt. In dieser Hinsicht wurden große Fortschritte während der letzten zwei Jahrzehnte erzielt, hauptsächlich mit Hilfe von Computersimulationen.<sup>[59, 60]</sup> Ein Beispiel ist in Abbildung 2 wiedergegeben, das die Dichten der Kationen und Anionen als Funktion des Abstandes  $z$  von einer geladenen Metalloberfläche in 2.2M NaCl für zwei Oberflächenladungen zeigt.<sup>[61]</sup> Man erkennt deutlich ein „Oszillieren“ der Dichte für  $z < 1$  nm für beide Ionenarten, ähnlich wie es für Wasser anhand seiner Sauerstoffdichte gefunden wurde. In beiden Fällen spiegelt die Dichteveriation den Schichtungseffekt wider, der bei einer Flüssigkeit nahe einer Wand auftritt.<sup>[62]</sup> Man erkennt in Abbildung 2 auch sehr schön die stärkere Annäherung des Anions aufgrund der spezifischen Adsorption. Die sehr ausgeprägten ersten Dichtemaxima für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  repräsentieren Ebenen, die mit der in Abbildung 1 definierten äußeren und inneren Helmholtz-Ebene des klassischen Doppelschichtmodells direkt korrespondieren.

Zu den wichtigsten offenen Fragen hinsichtlich der Doppelschichtmodelle gehört die nach der elektrischen Feldstärke in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche. Ein Elektroden-

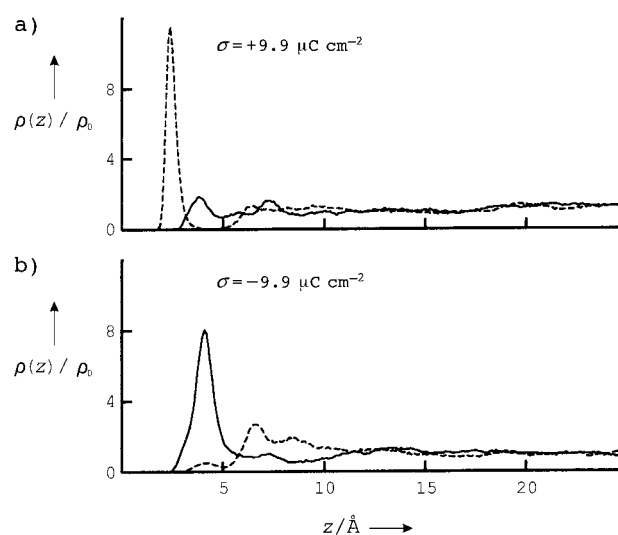


Abbildung 2. Normierte Ionendichten  $\rho(z)/\rho_0$  von  $\text{Na}^+$  (—) und  $\text{Cl}^-$  (---) nahe einer positiv (a) und einer negativ (b) geladenen Wand ( $z = 0$ ) in 2.2M NaCl. Die entsprechenden Oberflächenladungen betragen  $+9.9$  bzw.  $-9.9 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Aus Lit. [61].

potential von 1 V positiv oder negativ vom Nullladungspotential sollte gemäß dem Plattenkondensatormodell zu einer Potentialdifferenz von 1 V über 0.3 nm führen, was einer extrem hohen Feldstärke von etwa  $3 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$  entspricht. Für derart hohe Werte sollte man interessante und experimentell leicht zugängliche Beobachtungen, z.B. bezüglich Elektrochromie, machen können. Das Gegenteil scheint der Fall zu sein. Elektroreflexionsuntersuchungen von an Goldelektroden adsorbierten Farbstoffmolekülen ergaben Werte für die elektrische Feldstärke, die etwa zwei Größenordnungen unter der oben geschätzten Zahl von einigen  $10^7 \text{ V cm}^{-1}$  lagen.<sup>[63]</sup> Eine Ursache für diese Diskrepanz mag in der extrem kurzen Strecke liegen, innerhalb der das hohe elektrische Feld existiert. Die üblichen Farbstoffmoleküle, die im Sichtbaren absorbieren und deshalb leicht mittels optischen In-situ-Methoden zu untersuchen wären, sind viel zu groß, um in der Doppelschicht untergebracht werden zu können. Hingegen haben kleine Moleküle wie CO ihre Absorptionsbande im UV-Bereich und sind deshalb in situ nur schwer zu studieren. Es gibt jedoch experimentelle Hinweise aus sehr unterschiedlichen Richtungen, die auf hohe elektrische Felder nahe der Metalloberfläche schließen lassen. Diese stammen zum einen von spektroskopischen Untersuchungen an Oberflächenzuständen, und zum anderen von Ex-situ-ESCA-Messungen (ESCA = electron spectroscopy for chemical analysis).

### 3.2. Spektroskopie von Oberflächenzuständen

Bei Gold- und Silbereinkristalloberflächen in Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten findet man genau die gleichen elektronischen Oberflächenzustände wie im UHV.<sup>[64–66]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche die energetische Lage der Oberflächenzustände bezüglich der von Volumenzuständen (und somit auch bezüglich des Fermi-Niveaus im Metall) mit dem Elektro-

denpotential verschoben werden kann. Oberflächenzustände ragen bereits zu einem erheblichen Prozentsatz in die elektrische Doppelschicht hinein. (Definiert man die Metalloberfläche als die Ebene, die durch die Rümpfe der Oberflächenatome aufgespannt wird, so liegt der Schwerpunkt der Oberflächenzustände bereits etwa 0.1 nm außerhalb des Metalls.) Demzufolge spüren die Oberflächenzustände bereits den Potentialabfall in der Doppelschicht,<sup>[67]</sup> und die Energie der Oberflächenzustände wird somit eine Funktion des Elektrodenpotentials werden. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass Oberflächen- und Volumenzustände die Wirkung elektrischer Potentiale aus unterschiedlichen Bereichen der Doppelschicht erfahren und sich daher ihre Energien mit dem Elektrodenpotential in unterschiedlicher Weise ändern werden. Dies sei an folgendem Beispiel verdeutlicht. Ändern wir das Elektrodenpotential um 1 V in positiver (negativer) Richtung, so werden die Volumenzustände des Metalls (inklusive des Fermi-Niveaus) um genau 1 eV zu höheren (niedrigeren) Elektronenbindungsenergien verschoben; die Oberflächenzustände werden in ihrer Energie dagegen nur um einen Bruchteil von 1 eV verschoben, da sie nur noch einem Teil des gesamten Potentialabfalls über die Doppelschicht spüren. Erfolgt der gesamte Potentialabfall beispielsweise über 0.3 nm (siehe Abbildung 1) und sind die Oberflächenzustände etwa 0.1 nm außerhalb der Metalloberfläche lokalisiert, so würde die potentialinduzierte Energieverschiebung nur 2/3 der Verschiebung der Volumenzustände betragen. (Wir erinnern uns, dass der Bezugspunkt für das Potential üblicherweise das der Lösung ist und nicht das im Metall.) Betrachtet man nun optische Übergänge zwischen besetzten Volumenzuständen und leeren Oberflächenzuständen, wie man sie für alle drei niedrig indizierten Flächen von Gold und Silber auch tatsächlich beobachten kann, sollte deren Anregungsenergie  $\hbar\omega$  sich mit dem Elektrodenpotential  $E$  ändern gemäß  $\delta\hbar\omega/\delta E \approx 0.3 \text{ eV V}^{-1}$ , vorausgesetzt unsere Annahme eines linearen Potentialabfalls über 0.3 nm ist einigermaßen korrekt. Abbildung 3 zeigt ein experimen-

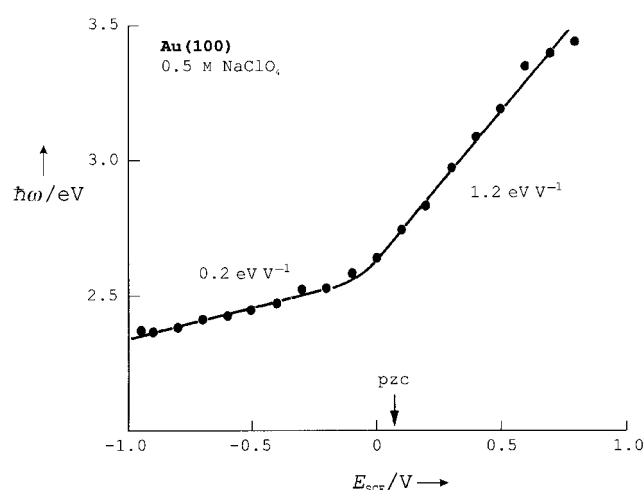


Abbildung 3. Anregungsenergie  $\hbar\omega$  für den optischen Übergang von Volumenzuständen in den leeren Oberflächenzustand B von Au(100) in 0.5 M NaClO<sub>4</sub> als Funktion des Elektrodenpotentials  $E_{\text{SCE}}$ . Das Nullladungspotential (potential of zero charge, pzc) ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Aus Lit. [66].

telles Ergebnis für Au(100) in 0.5 M NaClO<sub>4</sub>, in diesem Diagramm ist die Photonenenergie für den optischen Übergang von Volumenzuständen in den leeren Oberflächenzustand B am  $\bar{X}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone als Funktion des Elektrodenpotentials dargestellt.<sup>[66]</sup> Für Potentiale negativer als das Nullladungspotential, wo solvatisierte (d. h. *nichtspezifisch* adsorbierte) Kationen die Doppelschicht bilden, findet man eine Verschiebung von  $0.2 \text{ eV V}^{-1}$ , was recht gut mit dem Plattenkondensatormodell und einem linearen Potentialabfall übereinstimmen würde. Bei Potentialen positiver als das Nullladungspotential, wo *spezifisch* adsorbierte Anionen eine innere Helmholtz-Ebene aufbauen, beobachtet man jedoch eine erstaunlich große Verschiebung der Oberflächenzustände von  $1.2 \text{ eV V}^{-1}$ . Ein derartig großer Wert lässt auf einen hohen Potentialgradienten nahe der Metalloberfläche schließen, nicht zuletzt als Folge der diskreten Natur der ionischen Doppelschichtladung.

### 3.3. Ex-situ-ESCA-Messungen

Weitere Informationen über den Potentialgradienten nahe der Metalloberfläche erhält man auch von Messungen der elektrochemischen Verschiebung der Elektronenbindungsenergien in ESCA-Spektren.<sup>[68]</sup> Dazu muss selbstverständlich die Metallelektrode mit ihrer Doppelschicht aus dem Elektrolyten herausgezogen und in eine UHV-Kammer überführt werden. Das Herausziehen von Elektroden aus der elektrochemischen Zelle (electrode emersion) mit dem damit unweigerlich verbundenen Verlust an Potentialkontrolle und der Elektrolytphase wurde von vielen Elektrochemikern mit großer Skepsis hinsichtlich der Vergleichbarkeit mit In-situ-Bedingungen betrachtet. Dennoch wurde in einer Reihe sehr systematischer Studien gezeigt, dass zumindest für gewisse Systeme (zu denen auch und vor allem Goldelektroden zählen) die Elektrode samt ihrer Doppelschicht aus einem Elektrolyten herausgezogen werden kann. Wir werden gleich noch einmal auf diesen Punkt zu sprechen kommen. Wir wenden nun die für Oberflächenzustände gebrachten Argumente auf Adsorbate an: Ein Atom, Ion oder Molekül wird ein elektrostatisches Potential spüren, das stark ortsabhängig ist und sich von dem in der Elektrode unterscheidet. In der Photoelektronenspektroskopie werden alle Elektronenbindungsenergien, einschließlich der für das Adsorbat, relativ zum Fermi-Niveau des Substrates gemessen.<sup>[69]</sup> Somit werden die elektronischen Zustände des Adsorbates sich mit dem Elektrodenpotential verschieben (elektrochemische Verschiebung) und wir können mit Hilfe unseres einfachen Doppelschichtmodells (Abbildung 1) folgende zwei Grenzfälle unterscheiden: a) keine elektrochemische Verschiebung, wenn das Adsorbat elektronisch stark an das Substrat gekoppelt ist, und b) eine elektrochemische Verschiebung von  $1 \text{ eV V}^{-1}$ , wenn das Adsorbat sich an der äußeren Helmholtz-Ebene befindet, seine elektronischen Niveaus also das elektrische Potential der Lösung spüren. Bei mehreren Untersuchungen wurden elektrochemische Verschiebungen von  $1 \text{ eV V}^{-1}$  oder mehr beobachtet, auch für stark gebundene Adsorbate;<sup>[70-73]</sup> dies lässt wiederum darauf schließen, dass der Potentialgradient nahe der Metalloberfläche größer ist als

man aufgrund des Kondensatormodells erwarten würde. Ein sehr bemerkenswerter Befund ist in Abbildung 4 wiedergegeben, die die elektrochemische Verschiebungen für Sulfat und Wasser auf Au(111) zeigt.<sup>[74]</sup> Zu unserer großen Über-

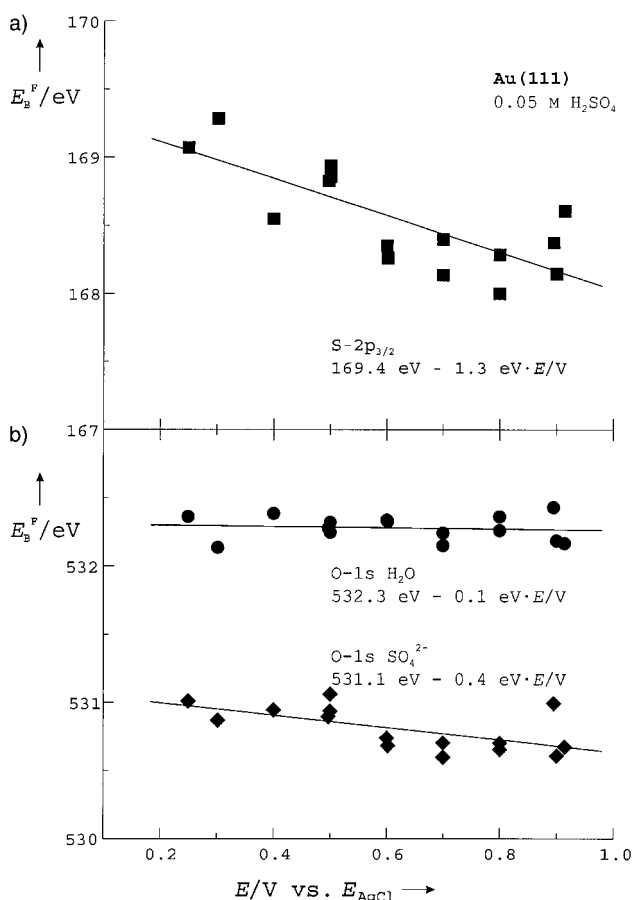


Abbildung 4. Abhängigkeit der Elektronenbindungsenergien  $E_B^F$  vom Herausziehpotential  $E$  („elektrochemische“ Verschiebung). Au(111) in 0.05 M  $H_2SO_4$ . a) S- $2p_{3/2}$ -Niveau des Sulfats; b) O-1s-Niveau von Sulfat (♦) und von  $H_2O$  (●). Aus Lit. [74].

raschung fanden wir zwei deutlich unterschiedliche Verschiebungen für ein und dasselbe Molekül, nämlich Sulfat: Für das S- $2p_{3/2}$ -Niveau wurde eine elektrochemische Verschiebung von  $1.3 \text{ eV V}^{-1}$  gemessen, für das O-1s-Niveau des Sulfatsauerstoffs hingegen nur  $0.4 \text{ eV V}^{-1}$ . Allem Anschein nach sind die unterschiedlichen Atome im Sulfat unterschiedlichen elektrostatischen Potentiale ausgesetzt, d.h., mit kleinen adsorbierten Molekülen könnte man unter günstigen Umständen die räumliche Verteilung des elektrischen Potentials in der Doppelschicht ausloten. Unter der Annahme, dass Sulfat mit drei Sauerstoffatomen auf Au(111) adsorbiert, erwarten wir eine größere elektrochemischen Verschiebung für das etwas entferntere S-Atom als für die nahe der Metalloberfläche befindlichen drei Sauerstoffatome, was in der Tat beobachtet wurde. (Natürlich sollte das vierte Sauerstoffatom die größte Verschiebung aufweisen, da es am weitesten von der Oberfläche entfernt ist; wir dürfen jedoch annehmen, dass sein Beitrag zum ESCA-Signal von dem der drei äquivalenten Sauerstoffe überdeckt wird.) Derart einfache geometrische Überlegungen mögen zu naiv sein und der komplexen

mikroskopischen Struktur der elektrischen Doppelschicht nicht gerecht werden. Was bleibt, ist eine interessante experimentelle Beobachtung, die weitere systematische Untersuchungen zur elektrochemischen Verschiebung in ESCA-Spektren wünschenswert erscheinen lassen. Ähnlich wichtig wären theoretische Arbeiten zu diesem Thema. In Abbildung 4 ist auch die verschwindend kleine elektrochemische Verschiebung des O-1s-Signals vom Wasser bemerkenswert. Die Zuordnung des Sauerstoffsignals zu Sulfat oder Wasser kann zweifelsfrei anhand der *chemischen* Verschiebung des O-1s-Niveaus getroffen werden. Der Befund impliziert, dass dieses Wassermolekül an die Metalloberfläche gebunden ist.

Wie eingangs bereits erwähnt, sind Ex-situ-Experimente für den Elektrochemiker nur dann reizvoll, wenn die Elektrode mit ihrer elektrischen Doppelschicht aus dem Elektrolyten entfernt werden kann. Diesbezüglich sind Austritts-arbeitsmessungen an herausgezogenen Elektroden von entscheidender Bedeutung, da sie Auskunft zu geben vermögen über den Potentialabfall in der Doppelschicht nach dem Herausziehen. Wir erinnern uns, dass Austrittsarbeit und Elektrodenpotential ein und dieselbe Größe wiedergeben: das elektrochemische Potential der Elektronen im Metall. Demzufolge erwartet man eine 1:1-Korrelation zwischen der Austrittsarbeit der herausgezogenen Elektrode und dem Potential, das während des Herausziehens gerade anliegt (Herausziehpotential), wenn der Potentialabfall über der Doppelschicht während und nach dem Entfernen der Elektrode aus der elektrochemischen Zelle erhalten bleibt. Für Goldelektroden wurden solche 1:1-Korrelationen vielfach beobachtet.<sup>[75, 76]</sup> Gleichmaßen wichtig und interessant sind Abweichungen vom idealen 1:1-Verhalten, die Aufschluss darüber geben, wie und warum eine Doppelschicht nach dem Herausziehen der Elektrode kollabiert.<sup>[68, 77]</sup> In Abbildung 5 ist das Resultat einer neueren Untersuchung an Au(111) in 0.05 M  $H_2SO_4$  dargestellt, das wiederum den linearen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  und dem Heraus-

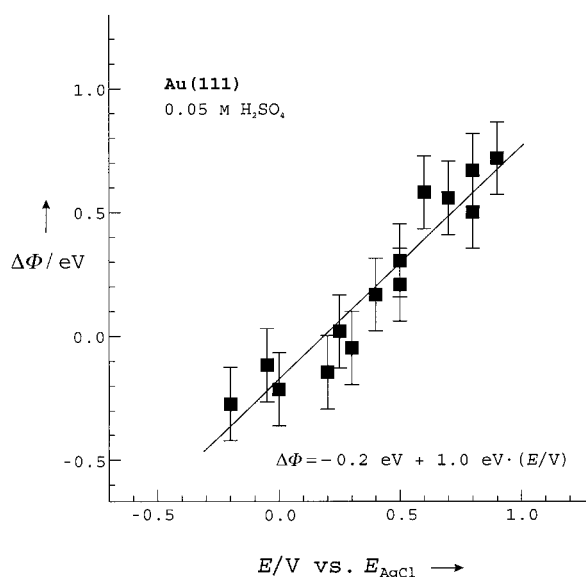


Abbildung 5. Austrittsarbeitsänderung,  $\Delta\Phi$ , bei einer herausgezogenen Au(111)-Elektrode als Funktion des Herausziehpotentials  $E$ .  $\Delta\Phi=0$  bezieht sich auf die Austrittsarbeit einer im UHV präparierten, reinen Au(111)- ( $22 \times \sqrt{3}$ )-Oberfläche. Aus Lit. [74].



ziehpotential mit der Steigung 1 zeigt.<sup>[74]</sup> Die Austrittsarbeit wurde in diesem Fall über die Energieschwelle für die Sekundärelektronenemission aus den ESCA-Spektren bestimmt; als Bezugspunkt für  $\Delta\Phi$  diente die reine, rekonstruierte Au(111)-Oberfläche nach Sputtern und Tempern in der UHV-Kammer, bevor sie in die elektrochemische Zelle überführt wurde. Mit dem Literaturwert von  $\Phi = 5.3$  eV für reines, rekonstruiertes Au(111),<sup>[78]</sup> kann man die  $\Delta\Phi$ -Werte in Abbildung 5 in absolute  $\Phi$ -Werte umrechnen, womit dann die Bestimmung des absoluten Elektrodenpotentials ermöglicht wird. Letzteres ist normalerweise das Potential der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen auf das Vakuumniveau oder, in andern Worten, die Austrittsarbeit der NHE. Mit  $E_{\text{NHE}} = -0.2$  V vs. Ag/AgCl errechnet sich aus Abbildung 5 ein Wert von 4.8–4.9 eV für das NHE-Potential. Diese Zahl mag etwas hoch erscheinen, fällt aber noch in den Bereich 4.7–4.8 eV, der durch ähnliche Ex-situ-Methoden<sup>[76, 79]</sup> und optische In-situ-Spektroskopie<sup>[80]</sup> bestimmt wurde. Somit steht der aus Abbildung 5 ermittelte Wert wieder in deutlichem Widerspruch zu dem von der IUPAC empfohlenen Wert von 4.44 eV,<sup>[81]</sup> sodass die Frage nach dem absoluten Elektrodenpotential immer noch nicht abschließend beantwortet werden kann.

#### 4. Oberflächenrekonstruktion

Um ein atomistisches Bild von Oberflächenprozessen wie z. B. Adsorption oder Filmbildung entwerfen zu können, wird man Einkristalle als Elektrodenmaterial verwenden müssen, da man nur dann davon ausgehen kann, die genaue Oberflächenstruktur zu kennen. Das setzt natürlich voraus, dass die Atome an der Oberfläche die gleichen Gitterplätze einnehmen wie im Kristallinneren, sodass die Oberflächenstruktur direkt aus der Volumenstruktur, die man sehr genau kennt, abgeleitet werden kann. Auch wenn die meisten Metalloberflächen diese Voraussetzung erfüllen, so gibt es doch wichtige Ausnahmen. Die Gründe für Letzteres liegen in der sehr ungleichmäßigen Umgebung der Oberflächenatome, deren Nachbaratome auf einer Seite fehlen. Dieses Ungleichgewicht der Kräfte kann zu einer Umordnung der Oberflächenatome führen. Üblicherweise tendieren Oberflächenatome zu einer dichtest-gepackten Struktur, da an der Oberfläche eine erhöhte Elektronendichte zwischen den Atomen herrscht, die zu einer verstärkten Anziehung führt.<sup>[82]</sup> Derartige Änderungen der Gitterpositionen an Oberflächen, die oftmals mit dem Brechen lokaler Bindungen und mit Symmetrieänderungen an Oberflächen verbunden sind, nennt man Oberflächenrekonstruktion.<sup>[83, 84]</sup> Wohlbekannte und häufig untersuchte Beispiele sind die drei niedrig indizierten Goldoberflächen, die allesamt rekonstruieren, um ihre Oberflächenenergie abzusenken. Vor allem die Au(100)-Oberfläche zeigt eine bemerkenswerte Strukturänderung bei der Rekonstruktion: Die Oberflächenatome bilden eine hexagonal dichtest-gepackte Struktur (hex-Struktur), wenn die Probe im UHV getempert wird.<sup>[85]</sup> Dies gilt aber in der Regel nur für die reine, adsorbatfreie Oberfläche. Nur für sie ist die rekonstruierte Oberfläche energetisch günstiger als die nichtrekonstruierte, die  $(1 \times 1)$ -Oberfläche. Die energetische

Situation kehrt sich jedoch bei adsorbatbedeckten Oberflächen um, da die Adsorption auf der weniger dicht gepackten, nichtrekonstruierten Oberfläche in der Regel vorteilhafter ist.<sup>[86]</sup> Aufgrund einer Aktivierungsbarriere für die Rekonstruktion geht eine nichtrekonstruierte Oberfläche nach Entfernen des Adsorbates nicht spontan in die rekonstruierte über. Sie bleibt bei Raumtemperatur in ihrem metastabilen  $(1 \times 1)$ -Zustand, und erst ein Tempern der Probe bringt die rekonstruierte Oberfläche zurück.

Für Goldeinkristallelektroden im Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten wurden nun genau die gleichen Rekonstruktionsphänomene beobachtet wie für Proben im UHV.<sup>[87, 88]</sup> So sind flammengetemperte Goldoberflächen in absolut der gleichen Weise rekonstruiert wie im UHV, denn sie weisen die folgenden Strukturen auf: Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$ , Au(100)-(hex) sowie Au(110)- $(1 \times 2)$  und  $-(1 \times 3)$ . Überdies bleibt die Rekonstruktion erhalten, wenn die Goldproben in den Elektrolyten gebracht werden, wobei man verständlicherweise einige Sicherheitsvorkehrungen treffen muss: Da die spezifische Adsorption von Anionen die Rekonstruktion aufhebt, ist es z. B. sehr wichtig, die rekonstruierte Elektrode unter Potentialkontrolle, und das bei Potentialen deutlich negativer als das Nullladungspotential, mit dem Elektrolyten in Kontakt zu bringen.<sup>[44, 45]</sup>

In Abbildung 6 ist das rastertunnelmikroskopische (STM-) Bild einer durch Flammentempen frisch präparierten rekonstruierten Au(100)-Oberfläche in 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $E_{\text{SCE}} = -0.2$  V ( $E_{\text{SCE}} = \text{Potential}$  gegenüber gesättigter Kalomelektrode (SCE)) gezeigt. Die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome ist deutlich zu erkennen, ebenso die Rekonstruktionsreihen (sie verlaufen senkrecht in Abbildung 6), die die Welligkeit der hex-Oberfläche widerspiegeln. Letztere rührt von dem Umstand, dass die Oberflächenatome in der hex-Struktur nicht mehr deckungsgleich sind mit der Struktur der darunter liegenden, zweiten Schicht. Die Rekonstruktionsreihen haben bei Au(100) einen Abstand von 1.45 nm und eine Höhe von etwa 0.05 nm. Diese Reihen sind ein relativ leicht zu detektierendes Erkennungsmerkmal der rekonstruierten (100)-Oberfläche in all jenen Fällen, in denen eine atomare Auflösung mit dem STM, aus welchen Gründen auch immer, nicht erreicht werden kann und deshalb die hexagonale Anordnung der Atome nicht direkt zu sehen ist. Gut präparierte rekonstruierte Au(100)-Oberflächen weisen große hex-Domänen auf, wobei die Rekonstruktionsreihen meist parallel zu den monoatomar hohen Stufen verlaufen. Sehr oft ist auf einer Terrasse nur eine einzige hex-Domäne zu sehen.<sup>[88, 89]</sup>

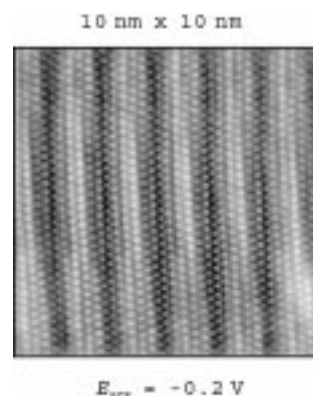


Abbildung 6. STM-Bild einer rekonstruierten Au(100)-Elektrode in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome zeigt. Die Oberfläche wurde in der Flamme getempert. Aus Lit. [88].

Da sich die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von rekonstruierten und nichtrekonstruierten Au(100)-Oberflächen deutlich voneinander unterscheiden, konnte die Existenz einer Au(100)-hex-Oberfläche in einer elektrochemischen Umgebung bereits lange vor Einführung der In-situ-Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden.<sup>[44, 90]</sup> Abbildung 7 zeigt Elektreflexions(ER)-Spektren von rekon-

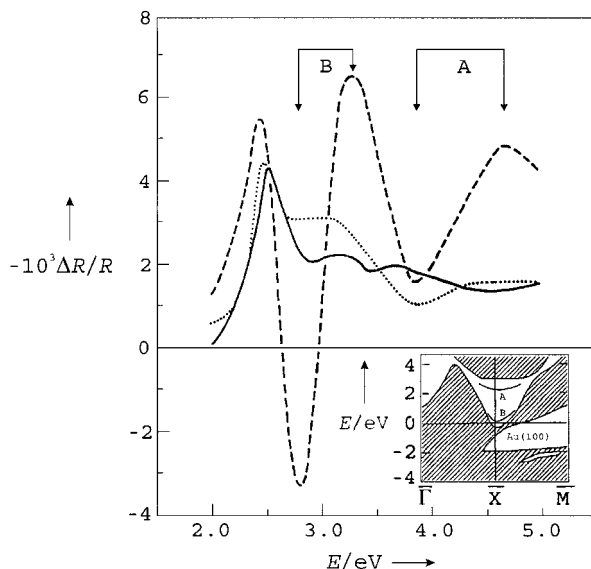


Abbildung 7. Elektronenreflexionsspektren von Au(100)-(hex) (—), Au(100)-(1 × 1) (---) und Au(111) (•••) in 0,01M HClO<sub>4</sub> bei senkrechtem Einfall. Einschub: Oberflächenbandstruktur von Au(100)-(1 × 1) mit den Oberflächenzuständen A und B. Aus Lit. [15, 44].

struiertem und nichtrekonstruiertem Au(100) in 0.01M HClO<sub>4</sub>, zusammen mit Au(111) zum Vergleich. Zur Erinnerung: In der ER-Spektroskopie misst man die durch eine Potentialänderung verursachte normierte Reflexionsänderung  $\Delta R/R$  (Modulationsspektroskopie). Während die ER Spektren von Au(100)-(hex) und Au(111) sehr ähnlich sind, was man aufgrund der fast identischen Oberflächenstruktur ohnehin erwarten würde, unterscheiden sich beide drastisch vom Spektrum der nichtrekonstruierten Au(100)-(1 × 1)-Oberfläche. Die ausgeprägten ableitungsartigen Strukturen im Spektrum von Au(100)-(1 × 1), die in Abbildung 7 mit A und B gekennzeichnet sind, rühren von optischen Übergängen in die leeren Oberflächenzustände A und B her, die am  $\bar{X}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone zu finden sind (siehe Einschub in Abbildung 7). Die völlige Abwesenheit der durch Oberflächenzustände verursachten Strukturen A und B im Spektrum von Au(100)-(hex) führt für bestimmte Wellenlängenbereiche zu deutlichen Unterschieden im optischen Verhalten der beiden Au(100)-Oberflächen, was in der Vergangenheit für kinetische Studien der Strukturveränderung (hex) → (1 × 1) herangezogen wurde.<sup>[90]</sup> Auch die elektrochemischen Eigenschaften der hex- und der (1 × 1)-Oberfläche unterscheiden sich deutlich, was im Wesentlichen auf einen Unterschied im Nullladungspotential von etwa 220 mV zurückzuführen ist. Das ist in Abbildung 8 demonstriert. Wir erinnern uns, dass in verdünnten Lösungen – wie hier in 0.01M HClO<sub>4</sub> – die Doppelschichtkapazität ein ausgeprägtes *Mini-*

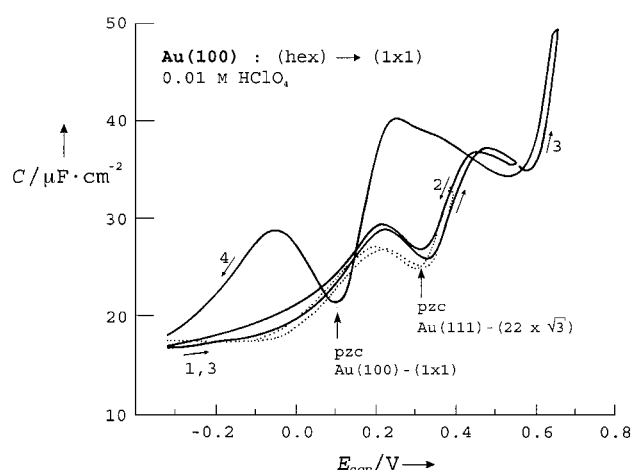


Abbildung 8. Doppelschichtkapazität  $C$  von Au(100)-(hex) in 0.01M  $\text{HClO}_4$  als Funktion des Elektrodenpotentials  $E_{\text{SCE}}$  mit dem (hex)  $\rightarrow$   $(1 \times 1)$ -Übergang. Die Zahlen zeigen die Reihenfolge der Potentialdurchläufe an. Die Doppelschichtkapazität von Au(111)-(22  $\times$   $\sqrt{3}$ ) ist zum Vergleich ebenfalls gezeigt (••••). Aus Lit. [44, 90].

*rum* am Nullladungspotential aufweist, das vom Beitrag der diffusen Schicht herrührt.<sup>[1–3]</sup> Beginnt man die Kapazitätsmessung mit einer flammengetemperten, d. h. rekonstruierten Au(100)-Elektrode so findet man für die Oberfläche ein Nullladungspotential von etwa +0.30 V vs. SCE, was sehr nahe am Nullladungspotential von Au(111) ist. Das ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass beide Oberflächen eine hexagonal dichtest-gepackte Struktur aufweisen.

Systematische Untersuchungen haben ergeben, dass die spezifische Adsorption von Anionen die Rekonstruktion aufhebt und die Goldoberfläche geht in die  $(1 \times 1)$ -Struktur über. Das Potential, bei dem dieser Strukturübergang stattfindet, hängt stark von der Art des Anions ab und verschiebt sich in negativer Richtung mit zunehmender Adsorptionsstärke.<sup>[45]</sup> Das bedeutet, der Stabilitätsbereich der rekonstruierten Oberfläche wird mit zunehmender Bindungsstärke des Anions kleiner. In  $0.01\text{M HClO}_4$  findet der  $(\text{hex}) \rightarrow (1 \times 1)$ -Übergang bei etwa  $+0.6\text{ V vs. SCE}$  statt. Überschreitet der Potentialvorschub unter den in Abbildung 8 gewählten Bedingungen den Wert von  $+0.6\text{ V}$  (Durchlauf Nr. 3), so wird die Rekonstruktion aufgehoben, und es resultiert die Kapazitätskurve für nichtrekonstruiertes  $\text{Au}(100)$ , mit dem wohlbekannten Nullladungspotential von  $+0.08\text{ V vs. SCE}$  (Durchlauf Nr. 4 in Abbildung 8). Die Verschiebung des Nullladungspotentials um  $220\text{ mV}$  beim  $(\text{hex}) \rightarrow (1 \times 1)$ -Übergang spiegelt die Änderung der Austrittsarbeit um  $0.22\text{ eV}$  zu niedrigeren Werten wider. Diese plötzliche Verschiebung des Nullladungspotentials während der Rekonstruktionsaufhebung erfordert eine zusätzliche Aufladung der Doppelschicht, um den von außen angelegten Potentialwert aufrechtzuerhalten. Dementsprechend beobachtet man in Cyclovoltammogrammen am Übergangspotential ein ausgeprägtes Strommaximum, wie es in Abbildung 9 für  $\text{Au}(100)$  in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$  schön zu sehen ist. In diesem Fall wird die Rekonstruktion schon bei  $+0.36\text{ V}$  aufgehoben (der exakte Wert hängt etwas von der Vorschubgeschwindigkeit ab). Dieses Strommaximum hat sich als bequemer, da experimentell leicht zugänglicher Indikator für die Rekonstruktion erwiesen: Das

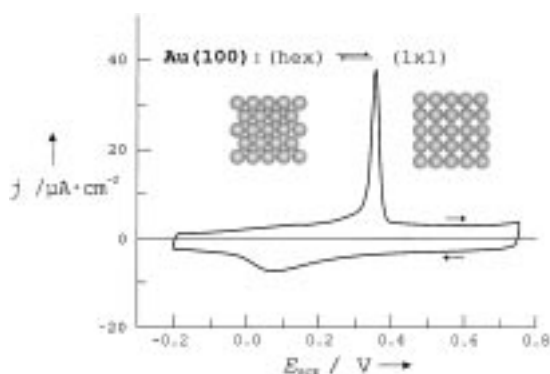


Abbildung 9. Cyclische Strom-Spannungs-Kurve von Au(100) in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit einer frisch präparierten, rekonstruierten Oberfläche bei  $-0.2\text{ V}$  beginnt. Potentialvorschub:  $50\text{ mVs}^{-1}$ . Die Aufhebung der Rekonstruktion während des positiven Potentialdurchlaufes zeigt sich in einem Strompeak bei  $+0.35\text{ V}$ . Der weitere Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve bis zum Ausgangspunkt bei  $-0.2\text{ V}$  entspricht dem einer nichtrekonstruierten Au(100)-Elektrode. Aus Lit. [88].

Peakpotential ist ein Maß für den Stabilitätsbereich der hex-Oberfläche, die Ladung unter dem Strompeak gibt an, wieviel von der gesamten Oberfläche rekonstruiert war.<sup>[91]</sup>

Im Folgenden soll auf eine sehr bemerkenswerte Beobachtung eingegangen werden, die in dieser Form nur in einer elektrochemischen Zelle gemacht werden kann, aber nicht im UHV. Legt man ein Potential, das hinreichend negativ gegenüber dem Nullladungspotential ist, an eine nichtrekonstruierte Au(100)-Oberfläche an, so wird die hex-Struktur innerhalb weniger Minuten wieder zurückgebildet.<sup>[92]</sup> Diese *potentialinduzierte* Rekonstruktion wurde für alle drei niedrig indizierten Goldoberflächen festgestellt. Unter UHV-Bedingungen sind reine, nichtrekonstruierte Goldoberflächen bei Raumtemperatur in einem metastabilen Zustand aufgrund der Aktivierungsbarriere für die Rekonstruktion, deren Überwindung höhere Temperaturen erfordert. Ein negatives Elektrodenpotential wird die Au(100)-Oberfläche nicht nur von den Anionen befreien, die die Rekonstruktion aufgehoben hatten, es erniedrigt offensichtlich auch die Aktivierungsbarriere in solchem Maße, dass die Rekonstruktion – je nach Potentialbedingungen – in Sekunden- oder Minutenschnelle wieder gebildet werden kann. Dieses Phänomen hat weitreichende Konsequenzen für elektrochemische Untersuchungen an Goldeinkristallelektroden: Die Oberflächenstruktur der Elektrode wird eine Funktion des Potentials! Nur für Potentiale, die hinreichend positiv gegenüber dem Nullladungspotential sind, werden Rekonstruktionsphänomene keine Rolle spielen, und die Oberflächenstruktur wird mit jener übereinstimmen, die man aus der Volumenstruktur ableiten kann. Bei negativen Potentialen dagegen wird die potentialinduzierte Rekonstruktion stattfinden, die z.B. eine Au(100)-Oberfläche in eine Au(111)-ähnliche transformiert. Aus dem Cyclovoltammogramm in Abbildung 9 können wir schließen, dass die Aufhebung der Rekonstruktion sehr viel schneller verläuft als der  $(1 \times 1) \rightarrow (\text{hex})$ -Übergang bei negativen Potentialen. Somit verkörpert der Potentialvorschub in negativer Richtung, von  $+0.75$  nach  $-0.2\text{ V}$  in Abbildung 9, im Wesentlichen die Doppelschichtkapazität der nichtrekonstruierten Au(100)-Elektrode. Es sei hier ergänzend erwähnt,

dass der entsprechende  $(1 \times 1) \rightarrow (22 \times \sqrt{3})$ -Übergang bei Au(111) sehr viel schneller vonstatten geht und die potentialinduzierte Rekonstruktion innerhalb weniger Sekunden vollzogen ist. Dies macht es sehr schwierig, wenngleich nicht unmöglich, Experimente an eine unrekonstruierte Au(111)-Oberfläche bei Potentialen negativer als das Nullladungspotential durchzuführen. Da jedoch beide Strukturumwandlungen, die potentialinduzierte Rekonstruktion und ihre anioneninduzierte Aufhebung, Oberflächendefekte als Nucleationszentren benötigen, um starten zu können, kann man vor allem den Prozess der potentialinduzierten Rekonstruktion merklich zurückdrängen, indem man mit möglichst defektfreien Oberflächen arbeitet. Diesbezüglich hat sich das elektrochemische Tempern als sehr wichtig erwiesen, um nichtrekonstruierte Oberflächen gegen eine unerwünschte potentialinduzierte Rekonstruktion zu schützen.<sup>[89, 93a]</sup>

Schließlich noch einige Bemerkungen zur Topographie der nichtrekonstruierten Au(100)-Oberfläche. Da die hex-Struktur eine etwa 25 % höhere Packungsdichte hat als die  $(1 \times 1)$ -Struktur, werden die überschüssigen Goldatome während des  $(\text{hex}) \rightarrow (1 \times 1)$ -Übergangs an die Oberfläche befördert, wo sie koaleszieren und monoatomar hohe Inseln bilden. Solch eine Oberfläche, die zu etwa einem Viertel mit Inseln bedeckt ist, zeigt Abbildung 10. Diese Goldinseln unterliegen kurz

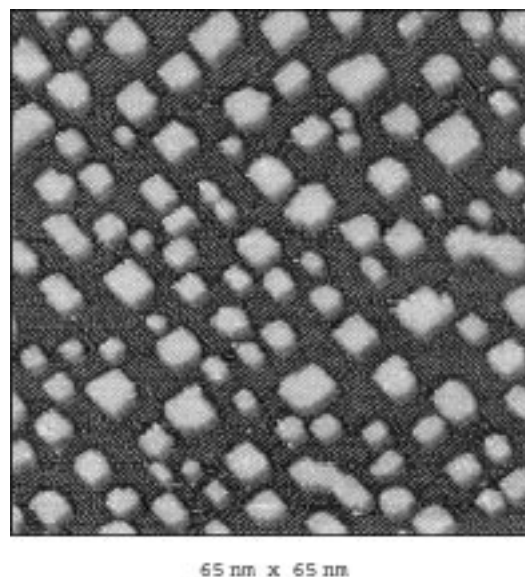


Abbildung 10. STM-Aufnahme einer nichtrekonstruierten Au(100)-Oberfläche in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $+0.35\text{ V}$  vs. SCE unmittelbar nach Aufhebung der Rekonstruktion. Die Oberfläche ist übersät mit monoatomar hohen Goldinseln. Die feine Linienstruktur rührt von einer geordneten Sulfatschicht her. Aus Lit. [93b].

nach ihrer Entstehung einer ausgeprägten Ostwald-Reifung, deren Geschwindigkeit signifikant vom Elektrodenpotential abhängt (elektrochemisches Tempern) und entscheidend dazu beiträgt, dass die Qualität der Oberfläche durch Bildung einiger großer Inseln sich mit der Zeit deutlich verbessert. Trotzdem sollte man immer daran denken, dass die Rekonstruktionsaufhebung unweigerlich zu einer defektreichen Oberfläche führt, da die Ränder der sich bildenden monoatomar hohen Goldinseln Oberflächendefekte darstellen.

## 5. Adsorbate

Da bei vielen elektrochemischen Reaktionen ein Adsorptionsschritt für einen der beteiligten Partner stattfindet, ist das Studium von Adsorbaten und Adsorptionsschichten von besonderem Interesse für eine mechanistische Interpretation. Da aber die adsorbierte Spezies bereits bei Raumtemperatur oft eine hohe Oberflächenmobilität aufweist, kann sie mit dem STM nicht ohne Weiteres detektiert werden. Um einzelne Atome, Ionen oder Moleküle per STM sichtbar machen zu können, müssen sie deshalb erst immobilisiert werden. Dies geschieht normalerweise entweder, indem die adsorbierten Teilchen in eine dichtest-gepackte Monolage gezwängt werden und dadurch ihre Beweglichkeit einbüßen, oder aber durch eine geordnete Adsorption, wo langreichweitige Kräfte zwischen den Teilchen diese an einem festen Platz halten. Geordnete Adsorptionsschichten sind mittlerweile ein beliebtes Betätigungsfeld für STM-Studien geworden, da man hier zum einen dringend benötigte Strukturinformation bequem erhalten, zum anderen aber der Faszination des „Sehens“ einzelner Atome oder Moleküle frönen kann.<sup>[94]</sup>

Die Bildung geordneter Adsorptionsschichten, d.h. von Adsorbaten, die auf der Oberfläche regelmäßig angeordnet sind, ist in cyclischen Voltammogrammen oft durch das Auftreten sehr scharfer Strommaxima (Spikes) begleitet; d.h., die geordnete Schicht wird innerhalb eines sehr schmalen Potentialbereichs gebildet, was für einen Phasenübergang 1. Ordnung spricht. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 11 wiedergegeben, in der das cyclische Voltammogramm für

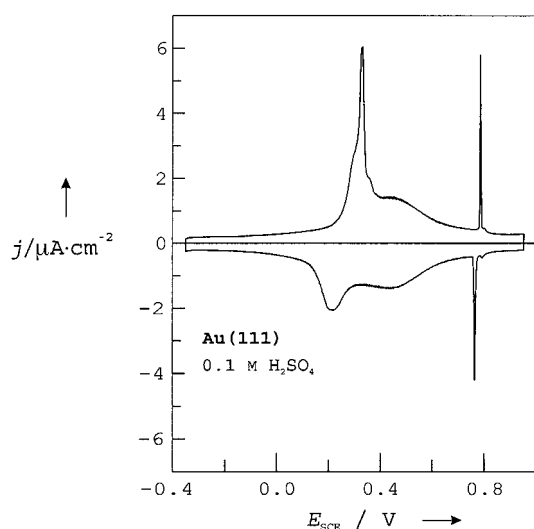


Abbildung 11. Cyclisches Voltammogramm von Au(111) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das mit einer frisch präparierten, rekonstruierten Oberfläche bei –0.35 V beginnt. Potentialvorschub: 10 mV s<sup>–1</sup>.

Au(111) in schwefelsaurer Lösung zu sehen ist. Neben dem ausgeprägten Strommaximum bei –0.3 V vs. SCE für den Potentialdurchlauf in positiver Richtung, das durch die Aufhebung der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verursacht wird, sticht bei etwa +0.73 V vs. SCE ein Paar extrem scharfer Strom-Spikes ins Auge, das einem Phasenübergang in der Anionenschicht (Sulfat oder Bisulfat) zugeschrieben wurde.<sup>[95]</sup> Dieser

Phasenübergang konnte in der Tat mittels strukturempfindlicher Methoden wie der In-situ-Röntgenbeugung bei streifendem Einfall<sup>[96]</sup> und vor allem natürlich mit dem STM nachgewiesen werden. Abbildung 12 zeigt ein STM-Bild von

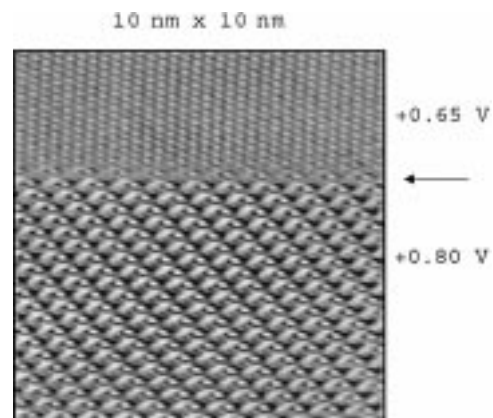


Abbildung 12. STM-Aufnahme einer Au(111)-Elektrode in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der obere Teil zeigt in atomarer Auflösung die Au(111)-Oberfläche bei +0.65 V vs. SCE, der untere die geordnete Adsorptionsschicht aus Sulfat, die durch einen Potentialsprung nach +0.80 V vs. SCE gebildet wurde.

Au(111) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während dessen Aufnahme das Potential von +0.65 nach +0.80 V vs. SCE sprunghaft verändert wurde (siehe Pfeil in Abbildung 12). Bei +0.65 V vs. SCE ist das adsorbierte Sulfat (oder Bisulfat, so genau wollen wir uns hier nicht festlegen) offensichtlich mobil und kann deshalb mit dem STM nicht abgebildet werden. Stattdessen sieht man sehr deutlich die Goldatome der Substratoberfläche, was im Übrigen eine interne Kalibrierung für Abstände und die kristallographische Orientierung ermöglicht (wegen Scanner- Ungenauigkeiten und allgegenwärtiger Driftprobleme sind derartige Kalibrierungsmöglichkeiten für präzise Strukturinformationen höchst willkommen). Mit dem Potentialsprung nach +0.80 V vs. SCE wird sofort eine geordnete Sulfatschicht gebildet, deren Struktur in der LEED-Terminologie mit  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  bezeichnet wird. Obwohl Details des STM-Bildes etwas von der Tunnelspannung abhängen, beobachtet man immer zwei Reflexe, einen intensiven und einen etwas schwächeren pro Einheitszelle, wobei jeder Reflextyp einer Bedeckung von 0.2 Monolagen (ML) entspricht. Da aber die Bedeckung von Sulfat aus chronocoulometrischen Messungen zu 0.2 ML bestimmt wurde,<sup>[97]</sup> musste geschlossen werden, dass Haupt- und Nebenmaxima zu zwei chemischen Spezies gehören. Die gegenwärtig allgemein akzeptierte Interpretation ist, dass die Hauptreflexe dem Sulfat (oder Bisulfat) entsprechen, während die schwächeren Nebenmaxima coadsorbierten Hydroniumionen zugesprochen werden. Im STM-Bild von Abbildung 12 sind die Haupt- (Sulfat-) Reflexe recht breit und von etwas länglicher Form, während die Nebenmaxima als kleine runde Punkte zu sehen sind, die sich bemerkenswerterweise genau auf den Positionen der Goldatome befinden. Dies würde bedeuten, dass die coadsorbierten Hydroniumionen On-top-Positionen bei Au(111) einnehmen, immer vorausgesetzt, die Zuordnung der Nebenmaxima ist korrekt. Es sollte hier erwähnt werden, dass aufgrund von thermischer

Drift und Ungenauigkeiten in der Scanner-Kalibrierung ein interner Standard für Abstände auf der Oberfläche fast unabdingbar ist für eine sichere Bestimmung von Adsorbatstrukturen aus STM-Bildern. Diesbezüglich ist die atomar aufgelöste, reine Metalloberfläche der beste interne Standard, wie man in Abbildung 12 leicht sehen kann.

Ein weiteres Beispiel einer geordneten Adsorptionsschicht aus spezifisch adsorbierten Anionen ist in Abbildung 13 gezeigt, das so ganz nebenbei auch die Ästhetik von STM-Bildern demonstriert. Es zeigt eine Schicht von Tetrachloro-

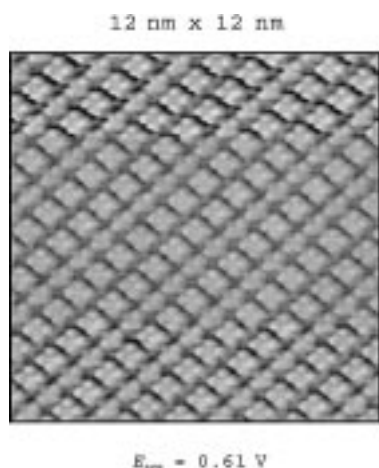


Abbildung 13. Hochoaufgelöste STM-Aufnahme einer geordneten Adsorptionsschicht aus  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  auf Au(110) in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Aus Lit. [98].

palladat-Ionen auf Au(110) bei +0.61 V vs. SCE.<sup>[98]</sup> Neben dem Auftreten von Reihen aus adsorbiertem  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , was aufgrund der zweifachen Symmetrie der Unterlage nicht unplausibel erscheint, ist besonders bemerkenswert, dass die flachliegenden Anionen als kleine „Windrädchen“ abgebildet werden: ein zentraler Reflex umgeben von vier Reflexen in quadratischer Anordnung. Bedenkt man, dass  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  eine quadratisch-planare Struktur aufweist, so liegt die Vermutung nahe, dass die Feinstruktur im Bild eines einzelnen Anions die atomaren Bausteine darstellt, das Pd-Atom in der Mitte und die vier umgebenen Chlorliganden. Höchstaufgelöste STM-Bilder wie das in Abbildung 13 lassen hoffen, dass man mit dem STM zukünftig einzelne Bauteile komplexer Moleküle – funktionelle Gruppen oder sogar Atome – abbilden kann.<sup>[99, 100]</sup> Diese Perspektive erscheint vor allem für biologische Moleküle besonders reizvoll.

Eine zweite Kategorie geordneter Adsorptionsschichten, die bisher intensiv mittels STM untersucht worden ist, sind selbstorganisierte Monolagen (self-assembled monolayers, SAMs) aus organischen Molekülen.<sup>[101]</sup> Diese werden aus Molekülen mit einer funktionellen Gruppe gebildet, die stark mit dem Substrat wechselwirkt. Ein klassisches Beispiel sind Alkanthiole auf Gold, vor allem auf Au(111), wo die starke Wechselwirkung zwischen Au und S bei bloßem Eintauchen eines Goldsubstrates in eine Thiollösung zu einer stabilen und geordneten Adsicht führt. Werden darüber hinaus noch funktionelle Gruppen am anderen Ende der Thiole angebracht, so kann man damit Elektrodenoberflächen gezielt

chemisch modifizieren, was eine Reihe von interessanten Anwendungsmöglichkeiten eröffnet, z. B. auf dem Gebiet der Sensorik oder der molekularen Elektronik. Auch bei diesen Systemen hat die Rastertunnelmikroskopie ganz entscheidend zum Verständnis beigetragen, indem sie detaillierte Strukturinformation lieferte.

Obwohl bisher die meisten STM-Studien von Alkanthiol-SAMs im UHV oder an Luft durchgeführt wurden, nimmt die Zahl der Untersuchungen an SAM-bedeckten Goldoberflächen in einer elektrochemischen Umgebung stetig zu.<sup>[102]</sup> Auch wenn die Struktur der SAMs an Luft, im UHV oder in elektrochemischer Umgebung in vielen Fällen die gleiche ist, so gibt es doch eine Reihe von interessanten Möglichkeiten für den Elektrochemiker, die ex situ nicht ohne weiteres realisierbar sind. Von besonderem Interesse sind potentialinduzierte Veränderungen in der Struktur oder im chemischen Zustand von SAMs, vor allem wenn diese Änderungen reversibel sind. Als Beispiel sei ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang in Ethanthiol-SAMs auf Au(111) in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genannt (Abbildung 14), der überraschend reversibel ist.<sup>[103]</sup> Bei  $E > 0$  V vs. SCE liegt eine geordnete Ethanthiolschicht mit zwei deutlich verschiedenen Überstrukturen vor (eine Nadelstreifenstruktur ( $p \times \sqrt{3}$ ) und eine dichtgepackte ( $4 \times 3$ )-Struktur; siehe schattierte Darstellung im rechten oberen Viertel von Abbildung 14a), während für  $E < -0.1$  V vs. SCE ein Unordnungszustand gefunden wird (Abbildung 14c). Der ungeordnete Zustand, der in STM-Abbildungen nicht molekular aufgelöst werden kann, scheint weniger dicht gepackt zu sein als der geordnete, da kleine

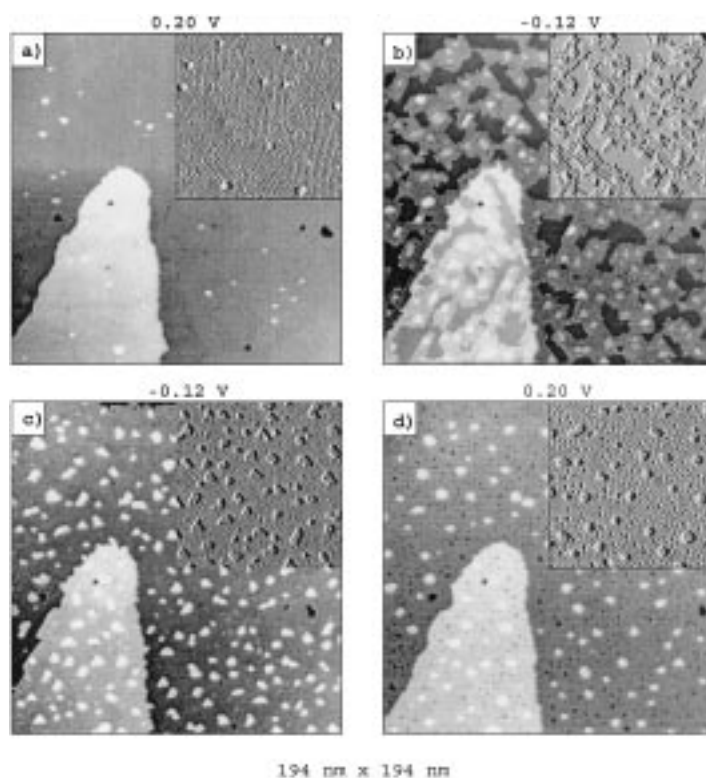


Abbildung 14. STM-Aufnahmen einer Au(111)-Elektrode in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit einer Monolage Ethanthiol bedeckt ist. Die Bildsequenz zeigt den reversiblen Übergang zwischen einer geordneten Struktur bei +0.20 V und einer ungeordneten bei -0.12 V. Die obere rechte Ecke der Bilder ist jeweils schattiert worden, um den Kontrast zu erhöhen. Aus Lit. [103].



monomolekular hohe Inseln ( $0.3 \pm 0.05$  nm) auftreten, die vermutlich aus dem Oberflächenüberschuss gebildet werden. Springt man mit dem Potential zurück nach  $+0.20$  V vs. SCE (Abbildung 14b), so wird die geordnete Struktur zurückgebildet (sowohl die  $(p \times \sqrt{3})$ - als auch die  $(4 \times 3)$ -Struktur), allerdings in kleineren Domänen und weniger perfekt geordnet. Die Zahl der Inseln nimmt ab, und kleine Löcher entstehen in der Oberfläche, was darauf hindeutet, dass das zusätzliche Ethanthiol, das für die Bildung der dichter gepackten geordneten Struktur benötigt wird, nur teilweise wieder von den Inseln kommt. So nimmt die Unordnung mit jeder Strukturumwandlung zu, ganz analog dem Fall der Rekonstruktion und Rekonstruktionsaufhebung bei Goldoberflächen.

Während des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs kann eine interessante Beobachtung gemacht werden, die in Abbildung 14b gezeigt ist: Es wird eine Streifenstruktur als intermediärer Zustand gebildet, der nur für wenige Minuten existiert und bei vollständiger Ausbildung des ungeordneten Zustandes verschwunden ist. Die Streifen haben einen Abstand von 1.7 nm und sind entlang der drei kristallographischen Hauptachsen des Goldsubstrates ausgerichtet. Bei einem Potentialsprung von  $+0.20$  nach  $-0.12$  V vs. SCE wandeln sich zunächst die  $(p \times \sqrt{3})$ -Domänen in die Streifenstruktur um, erst dann folgt die  $(4 \times 3)$ -Struktur, die offensichtlich etwas stabiler ist.

Überraschenderweise sind die Sperreigenschaften des Ethanthiols im ungeordneten Zustand (z. B. bezüglich Metallabscheidung) immer noch hoch, was darauf schließen lässt, dass die SAM auch in diesem Zustand dicht gepackt ist. Die Reversibilität des Strukturübergangs in dieser SAM deutet auf eine unerwartet hohe Oberflächenmobilität dieser stark gebundenen Moleküle hin. Es sei hier kurz erwähnt, dass allgemein angenommen wird, dass das STM die Schwefelatome des Thiols und nicht die Alkanketten oder funktionalisierte Endgruppen abbildet.

Eine weitere interessante Eigenart von SAM-modifizierten Elektroden hängt mit potentialinduzierten chemischen Veränderungen der adsorbierten Moleküle zusammen. Die oxidative und reduktive Desorption oder Zerstörung der SAMs wurde bisher – absichtlich oder unabsichtlich – häufig untersucht. Studien von potentialinduzierten Veränderungen im chemischen Zustand einer ansonsten intakten SAM sind dagegen eher selten. Ein derartiges Beispiel ist *p*-Nitrothiophenol, das bei entsprechend negativen Potentialen teilweise zu *p*-Hydroxyaminothiophenol (Ar-NHOH) reduziert werden kann. Letzteres zeigt ein Redoxverhalten aufgrund einer reversiblen Umwandlung zwischen Ar-NHOH und Ar-NO, während die Ausgangssubstanz, *p*-Nitrothiophenol, dies nicht tut.<sup>[104]</sup> Erste erfolgreiche Versuche einer spitzeninduzierten (und somit lateral begrenzten) Reduktion von *p*-Nitrothiophenol in einem elektrochemischen Rastermikroskop (scanning electrochemical microscope, SECM) wurden von Reda beschrieben,<sup>[105]</sup> der damit die Idee eines Speichers mit extrem hoher Dichte, basierend auf dem Schalten des Oxidationszustandes einzelner Moleküle, verfolgt.

Eine dritte Klasse von geordneten Adsorptionsschichten, die bisher intensiv mit dem STM untersucht wurden, sind durch Unterpotentialabscheidung (underpotential deposition,

upd) hergestellte Metalladsorbate. Unterpotentialabscheidung bezeichnet die Bildung einer Metallmonolage (in seltenen Fällen von zwei Monolagen) auf einer artfremden Unterlage bei Potentialen, die positiver als das entsprechende Nernst-Potential sind.<sup>[106, 107]</sup> Eine derartige, scheinbare Verletzung der Nernst-Gleichung tritt auf, wenn die Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Atom und Unterlage stärker ist als die zwischen den adsorbierten Atomen (z. B. Cu auf Au, im Vergleich zu Cu auf Cu). Eine formal thermodynamische Erklärung der Unterpotentialabscheidung würde mit einer Aktivität  $a_{\text{Metall}} < 1$  zurechtkommen.

Die Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) zählte zu den ersten Systemen, für die eine geordnete Adsorption mit strukturempfindlichen Methoden wie Ex-situ-Elektronenbeugung<sup>[108]</sup> und In-situ-STM-Untersuchungen<sup>[109]</sup> zweifelsfrei nachgewiesen wurde. In schwefelsaurer Lösung (aber auch nur dort!) bildet sich eine komplette Monolage Cu auf Au(111) im Unterpotentialbereich in folgenden drei Schritten: ungeordnete Adsorption bei kleinen Bedeckungen, dann Bildung einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (Honigwabenstruktur mit maximaler Bedeckung  $\theta_{\text{max}} = 2/3$ ) und schließlich Bildung einer  $(1 \times 1)$ -Cu-Monolage, d. h., die Cu-Adatome nehmen die Oberflächen-Gitterplätze von Gold ein (pseudomorphes Wachstum). Da die Gitterkonstante von Gold um etwa 12 % größer ist als die von Kupfer, ist die pseudomorphe Cu-Monolage unter Zugspannung. Interessanterweise spielen die Anionen des Leitsalzelektrolyten eine strukturbestimmende Rolle bei der Cu-Unterpotentialabscheidung auf Au(111).<sup>[107, 110]</sup> So findet man die oben erwähnte Honigwabenstruktur bei mittlerer Bedeckung, die für ein Metalladsorbat eher ungewöhnlich ist, nur in sulfathaltigen Lösungen, wo sich die coadsorbierten Sulfationen in den Cu-Sechsecken einnisten und dabei diese Struktur stabilisieren.<sup>[111, 112]</sup> Für die Cu-Unterpotentialabscheidung in perchlorat- oder chloridhaltigen Elektrolyten wurden völlig andere Überstrukturen für die Adsorptionsschichten erhalten.<sup>[110]</sup>

In Abbildung 15 ist das hochaufgelöste STM-Bild einer Ag-Submonolage auf Au(111) gezeigt, die im Unterpotentialbereich abgeschieden wurde. Die Silber-Unterpotentialabscheidung auf Au(111) beginnt mit der sukzessiven Bildung von

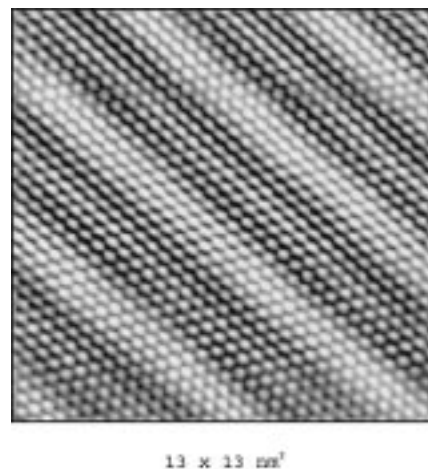


Abbildung 15. STM-Aufnahme einer geordneten Silberadsorptionsschicht (Bedeckungsgrad  $\theta_{\text{Ag}} = 0.37$ ) auf Au(111) in  $0.05$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1$  mM  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bei  $+0.4$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Aus Lit. [113].

drei hexagonalen Adschichtstrukturen: einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer maximalen Bedeckung von 0.33 ML, einem Streifenmuster aus verzerrten Sechsecken, wie es in Abbildung 15 dargestellt ist, mit einer Grenzbedeckung von 0.37 ML und schließlich einer  $(3 \times 3)$ -Struktur mit 0.44 ML maximaler Bedeckung.<sup>[113]</sup> Die verzerrt-hexagonale Struktur in Abbildung 15 erhält man aus der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur durch eine uniaxiale Kompression der Letzteren um 10%. Die daraus resultierende Gitterfehlانpassung bezüglich der Goldunterlage führt zu einer Höhenmodulation in der Adsorptionsschicht, die sich durch Helligkeitsstreifen im STM-Bild zu erkennen gibt. Die komplette Ag-Monolage hat eine  $(1 \times 1)$ -Struktur und ist frei von jeglicher Verspannung, da Ag und Au praktisch identische Gitterkonstanten aufweisen. Dies mag auch der Grund dafür sein, warum im System Ag/Au(111) sogar eine zweite Silbermonolage im Unterpotentialbereich gebildet wird, wenngleich dies schon sehr nahe am Nernst-Potential geschieht.<sup>[113]</sup>

## 6. Die Anfangsstadien der Metallabscheidung

Die elektrolytische Metallabscheidung ist immer noch ein Prozess von eminenter praktischer Bedeutung. Neben den eher klassischen Anwendungsbereichen wie Korrosionsschutz oder Oberflächenveredelung (Verchromen, Vergolden) hat die Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen erneute Bedeutung erlangt in verschiedenen Teilbereichen der Elektronikindustrie. Beispiele dafür sind die Leiterplattenherstellung, GMR-Bauelemente (giant-magnetic-resistance devices) und Metall-Halbleiter-Kontakte (Schottky-Barrieren und Ohmsche Kontakte). Während für die Grundlagenforschung die Anfangsstadien der Metallabscheidung auf artfremden Unterlagen immer schon ein lohnendes Objekt waren, z.B. beim Studium der Elektrokristallisation,<sup>[114]</sup> gewinnt dieser Themenbereich auch für die industrielle Forschung immer mehr an Bedeutung, zumal im Zuge der Miniaturisierung und für eine zukünftige Nanoelektronik immer kleinere Produkte gefragt sind. Das bedeutet, dass die Anfangsstadien der Metallabscheidung bald schon dem Endprodukt entsprechen.

Es ist seit langem bekannt, dass die Metallabscheidung bevorzugt an Oberflächendefekten beginnt, die als Nucleationszentren für die neue Phase wirken. Deshalb ist für ein detailliertes Studium des Nucleations- und des Wachstumsverhaltens von grundlegender Bedeutung, Elektrodenoberflächen im realen Raum abbilden zu können. Diesbezüglich ist das STM bestens geeignet, die Anfangsstadien der Metallabscheidung auf atomarem Niveau zu verfolgen. In Abbildung 16 sind zwei STM-Bilder gezeigt, die Ausschnitte einer Au(111)-Elektrode in schwefelsaurer Lösung vor und während der Massivkupferabscheidung darstellen. Wie man in Abbildung 16b deutlich erkennen kann, beginnt das Kupferwachstum unter diesen Bedingungen praktisch ausschließlich an den monoatomar hohen Stufen der Goldunterlage, und die entstehenden Cu-Cluster dekorieren regelrecht die Oberflächendefekte des Substrats. So können erhebliche Mengen an Cu an den Stufen deponiert werden, während die glatten Terrassen im Wesentlichen immer noch Cu-frei sind (außer natürlich der Cu-Monolage, die im Unterpotentialbereich

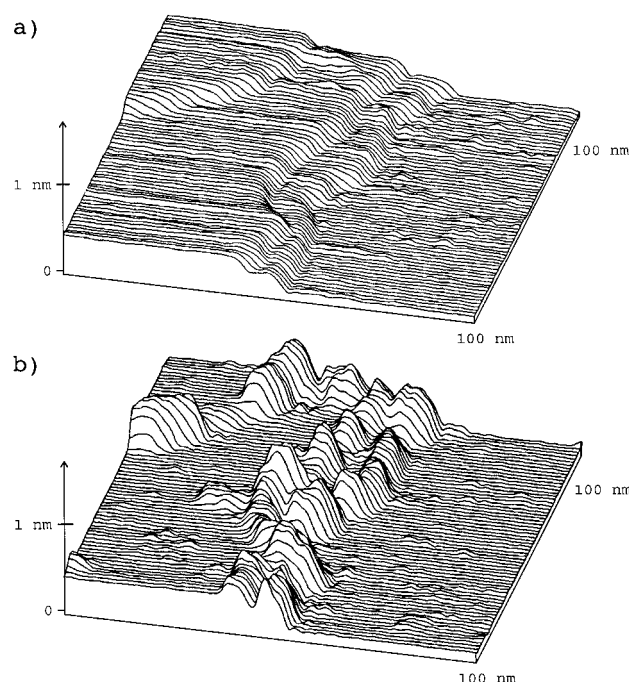


Abbildung 16. STM-Aufnahme von Au(111) in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$  mM  $\text{CuSO}_4$  vor (a) und während (b) der Cu-Abscheidung, die nahezu ausschließlich an den Stufen erfolgt.

bereits gebildet wurde und die die Substratoberfläche gleichmäßig bedeckt). Dieses für Massivmetallabscheidung typische Nucleations- und Wachstumsverhalten führt unweigerlich zu ungleichmäßig dicken, rauen Überzügen, die in der Galvanikindustrie in der Regel unerwünscht sind. Natürlich gibt es einen Ausweg aus diesem Dilemma: Zusätze von bestimmten organischen Verbindungen zu den Galvanikbädern, sog. Glanzbildner (im angelsächsischen etwas präziser „levellers“ oder „brighteners“ genannt) können entweder das Keimbildungsverhalten oder das Wachstum des Metalls derart beeinflussen, dass glatte Filme aufwachsen.<sup>[115]</sup> Obwohl durchaus Vorstellungen über die Wirkungsweise von Glanzbildnern existieren, so ist doch der genaue Mechanismus immer noch weitgehend unbekannt. Der nicht wegzuleugnende Erfolg der Galvanikindustrie beruht wohl auf einer glücklichen Mischung aus Ausprobieren und chemischer Intuition. Die Wirkungsweise von Glanzbildnern ist ein wichtiges Betätigungsfeld für die Rastertunnelmikroskopie, von der man sich ein besseres und grundlegendes Verständnis erhoffen darf.<sup>[116, 117]</sup>

Wie bereits verschiedentlich erwähnt, beginnt bei Cu auf Au(111) die Massivkupferabscheidung nicht auf der nackten Au(111)-Oberfläche, sondern auf einer Cu-Monolage, die im Unterpotentialbereich gebildet wurde und eine pseudomorphe Struktur aufweist. Wegen des beachtlichen Unterschieds in den Gitterkonstanten von Cu und Au, der etwa 12% beträgt, ist die erste Cu-Monolage stark verzerrt, und so ist es nicht verwunderlich, dass die weitere Abscheidung nicht in Form eines Lagenwachstums stattfindet, sondern in Clustern, die dann vermutlich die Cu-eigenen Gitterkonstanten aufweisen. Dieses Stranski-Krastanov-Wachstum ist für Metallsysteme mit deutlicher Gitterfehlانpassung typisch: dreidimensionales Wachstum auf einer pseudomorphen upd-

Schicht. Lagenweises Wachstum kann man erwarten bei Systemen mit perfekter Gitteranpassung, wie z. B. bei Silber und Gold. In der Tat wurde für Ag auf Au(111) lagenweises Wachstum beobachtet, und das Ergebnis sind Ag-Filme mit großen, atomar glatten Terrassen, die sogar Rauigkeiten des Goldsubstrates ausgleichen und z. B. stark gestufte Bereiche der Unterlage eibnen.<sup>[113]</sup>

Ein interessanter, wenngleich im ersten Moment etwas rätselhafter Befund wurde bei der Cu-Abscheidung auf Au(100) gemacht, die wiederum mit der Bildung einer Monolage im Unterpotentialbereich beginnt.<sup>[118]</sup> Das Überraschende ist, dass in diesem Falle insgesamt zehn Lagen Kupfer pseudomorph aufwachsen, d. h. mit der Gitterkonstanten von Gold. Eine ähnliche Beobachtung liegt für Cu auf Ag(100) vor, wo genau acht pseudomorphe Lagen aufwachsen, bevor ein plötzlicher Strukturübergang einsetzt.<sup>[119]</sup> Die ungewöhnlich hohe Zahl an pseudomorphen Cu-Lagen auf Au(100) und Ag(100) – die Gitterfehlpassung beträgt in beiden Fällen immerhin 12% – wurde damit erklärt, dass Kupfer in kubisch-raumzentrierter (bcc) Form aufwächst statt in der üblichen flächenzentrierten (fcc). Obwohl fcc-Cu die thermodynamisch stabilste Form ist, so beträgt der theoretisch bestimmte Energieunterschied zwischen fcc- und bcc-Cu lediglich 20–40 meV.<sup>[120, 121]</sup> Da aber bcc-Cu(100) praktisch perfekt auf das Au(100)-Substrat passt, ist es offensichtlich diese ideale Gitteranpassung, die das anfängliche Wachstum von bcc-Cu auf Au(100) begünstigt. Diese Schlüsse aus STM-Untersuchungen wurden durch Ergebnisse einer In-situ-Oberflächenröntgenbeugungs(SXS)-Studie bestätigt.<sup>[122]</sup> In Abbildung 17 ist der Reflexionsgrad von reinem und von Cu-bedecktem Au(100) als Funktion der Komponente des gestreuten Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche gezeigt. Der Quasi-Bragg-Reflex bei  $L=2.8$  rührt von bcc-Cu her.

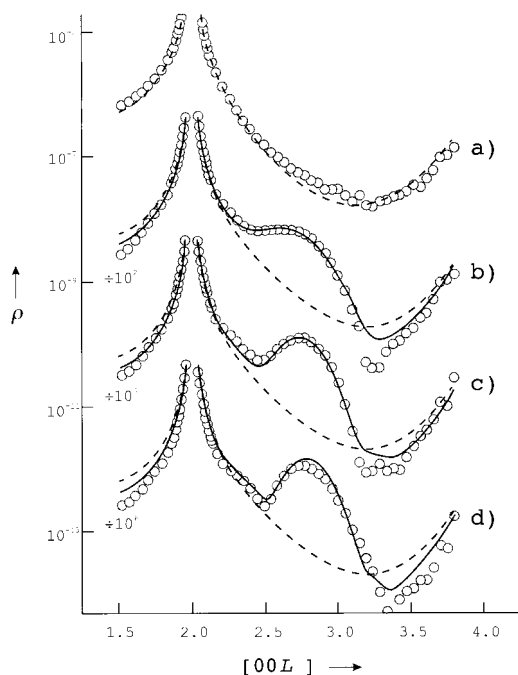


Abbildung 17. Reflexionsgrad  $\rho$  einer reinen (a) und einer mit 4.2 (b), 6.7 (c) und 7.9 Monolagen (d) Cu bedeckten Au(100)-Elektrode in 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$  als Funktion des Streuvektors  $[00L]$ . Der Quasi-Bragg-Reflex bei  $L=2.8$  rührt von bcc-Cu her. Aus Lit. [122].

Eine detaillierte Analyse der Reflexionskurven ergab genaue Werte für die Schichtabstände im Kupferfilm und für die Au-Cu-Grenzfläche: Der mittlere Cu-Cu-Schichtabstand im Film betrug  $0.144 \pm 0.002 \text{ nm}$ , in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert für bcc-Cu und mit der aus STM-Messungen bestimmten Stufenhöhe für den Kupferfilm von  $0.15 \pm 0.01 \text{ nm}$ . Als mittlerer Wert für den Au-Cu-Abstand wurden  $0.174 \pm 0.010 \text{ nm}$  gefunden, was praktisch dem Mittelwert aus den Schichtabständen in fcc-Au und in bcc-Cu entspricht.<sup>[122]</sup>

Mit der Abscheidung der 11. Kupferlage auf Au(100) (der 9. Cu-Lage auf Ag(100)<sup>[119]</sup>) ändert sich die Gestalt der Oberfläche schlagartig: Die Oberfläche erscheint jetzt gestreift, mit einem Streifenabstand von  $6.2 \pm 0.2 \text{ nm}$  für die 11. Lage, von  $6.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  für die 12. Lage und leicht zunehmenden Abständen für jede weitere Cu-Lage. Abbildung 18 vermittelt

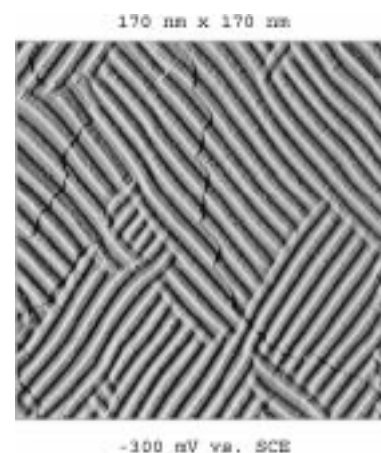


Abbildung 18. Schattierte STM-Aufnahme einer Au(100)-Elektrode in 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ , die mit 13–15 Monolagen Kupfer bedeckt ist. Die Kupferschicht zeigt die charakteristische Streifenstruktur. Aus Lit. [118].

einen Eindruck von dieser Streifenstruktur: Sie zeigt die STM-Aufnahme einer Au(100)-Elektrode, die mit 13–15 Lagen Kupfer bedeckt ist. Die Struktur der gewellten Kupferschicht ist relativ schwierig zu bestimmen. Hochauflösende STM-Bilder lassen eine Verringerung des Abstandes zwischen nächsten Cu-Nachbarn von 0.29 nm in der pseudomorphen Schicht auf 0.26 nm in den Maxima der Streifenstruktur erkennen.<sup>[118, 119]</sup> In-situ-SXS-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Streifenstruktur aus alternierenden orthorhombischen und kubischen Bereichen besteht.<sup>[123]</sup>

STM-Messungen hatten ergeben, dass nach anodischer Auflösung der 11. und höheren Cu-Lagen auf Au(100) die gleiche glatte, pseudomorphe Oberfläche wieder zum Vorschein kam, die zuvor während der Abscheidung der ersten 10 Lagen beobachtet wurde. Somit stellt sich die interessante Frage, was mit den 10 pseudomorphen Lagen passiert, wenn die Abscheidung weitergeht und mit der 11. Lage die Streifenstruktur erscheint: Behalten die ersten 10 Lagen ihre bcc-Struktur, und die Streifenstruktur wächst einfach darauf, oder wandelt sich das gesamte bcc-Cu in die Streifenstruktur um, sobald die 11. Lage abgeschieden ist? Diese Frage konnte mittels SXS-Untersuchungen beantwortet werden, und das

Ergebnis war durchaus eine Überraschung. Mit Abscheidung der 11. Lage Kupfer auf Au(100) geht der gesamte Cu-Film (also alle 11 Lagen) in die Streifenstruktur über; bei Auflösung der 11. Schicht (bzw. aller Schichten  $n > 10$ ) kehren die 10 Lagen in ihre pseudomorphe Struktur zurück.<sup>[123]</sup> Die hohe Reversibilität dieser Strukturumwandlung zeigt, dass der Film aus bcc-Cu auf Au(100) stabil ist, und nicht nur metastabil. Auch die Tatsache, dass die Strukturumwandlung exakt mit der 11. Lage einhergeht (bei Abscheidung, wie auch bei Auflösung), macht das System Cu/Au(100) zu einem interessanten Beispiel der elektrochemischen Oberflächenphysik. Es ist nicht verwunderlich, dass genau dieselben Phänomene für Cu auf Ag(100) beobachtet wurden, zumindest bei STM-Untersuchungen (entsprechende SXS-Messungen stehen noch aus). Ag und Au haben praktisch identische Gitterkonstanten, sodass die oben angeführten energetischen Überlegungen auch für bcc-Cu(100) auf fcc-Ag(100) gelten. Tatsächlich wurde das Aufwachsen von bcc-Cu zuerst bei Aufdampfexperimenten im UHV mit Ag(100) als Substrat entdeckt.<sup>[124]</sup> Wie im Falle von Au(100) beginnt die Kupferabscheidung auf Ag(100) mit der Bildung von bcc-Cu, bis plötzlich der Übergang in die Streifenstruktur stattfindet. Das Bemerkenswerte dabei ist, dass die Umwandlung genau mit der 9. Lage erfolgt. Ebenso kommt die bcc-Schicht wieder zum Vorschein, wenn die 9. Lage Cu anodisch aufgelöst wird. Es bleibt die interessante Frage, welche physikalischen Eigenschaften des Substrats verantwortlich sind für den markanten Unterschied in der kritischen Filmdicke von bcc-Cu (8 Lagen bei Ag(100) und 10 Lagen bei Au(100)).

Ein weiteres Beispiel für Massivmetallabscheidung ist in Abbildung 19 dargestellt.<sup>[125]</sup> Sie zeigt die Anfangsstadien der Palladiumabscheidung auf Au(111) und veranschaulicht noch einmal die wichtige Rolle von Oberflächendefekten (z. B. von monoatomar hohen Stufen) als Nucleationszentren. Die Folge von STM-Bildern beginnt mit der Pd-freien Au(111)-Oberfläche bei +0.55 V vs. SCE (Abbildung 19a). Man erkennt eine monoatomar hohe Stufe und mehrere monoatomar hohe Goldinseln, die noch von der Aufhebung der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion herrühren. Springt man mit dem Elektrodenpotential nach +0.48 V vs. SCE, d. h. in den upd-Bereich von Pd, so beginnt, wie deutlich zu sehen ist, die Abscheidung an der Stufe und den Inselrändern (Abbildung 19b). Interessanterweise ist ein (wenn auch schwacher) chemischer Kontrast im Bild zu erkennen, der die Pd-Schicht höher als das Gold erscheinen lässt, obwohl aufgrund geometrischer Überlegungen das Umgekehrte der Fall sein sollte. So erscheinen z. B. die Goldinseln, die in Abbildung 19b immer noch frei von Pd sind, dunkler als das sie umgebende Pd, das an den Inselrändern nucleierte. Dieser Kontrasteffekt ist sehr wahrscheinlich durch Anionenadsorption verursacht, die für die beiden Metalle mit Sicherheit unterschiedlich sein wird. Die Pd-Abscheidung verläuft strikt zweidimensional und die Goldterrassen werden schließlich mit einer Pd-Monolage zugedeckt, die an Stufen nucleierte und auf die untere Terrasse hinauswuchs. Übrig bleiben die unbedeckten Goldinseln, denen es offensichtlich an Nucleationszentren mangelt. Hier ist ein etwas negativeres Elektrodenpotential (höhere Überspannung) vonnöten, um das Pd auf die Inseln zu zwingen. Das resultierende STM-Bild

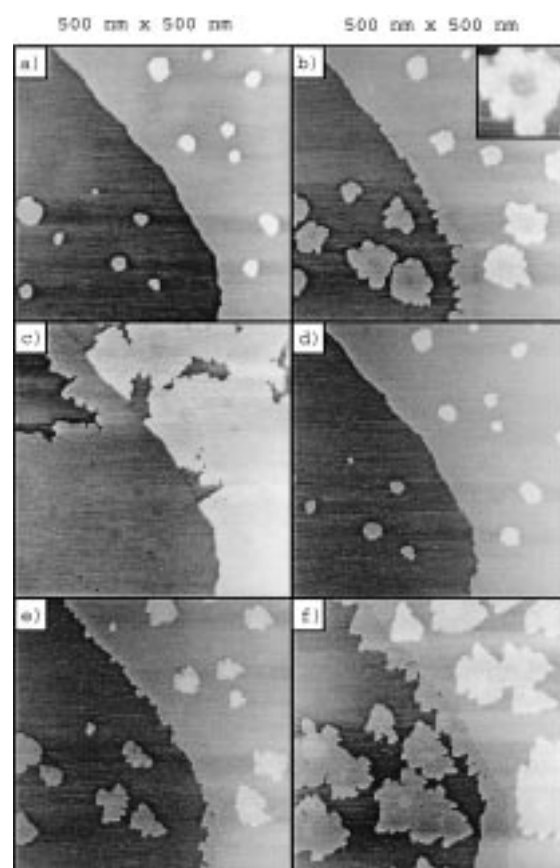


Abbildung 19. Abfolge von sechs STM-Aufnahmen ( $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ), die die Anfangsstadien der Pd-Abscheidung auf Au(111) aus  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{PdCl}_4$  zeigt. Abscheidungspotentiale vs. SCE: a) +0.55 V (reine Goldoberfläche; keine Pd-Abscheidung), b, c) +0.48 V, d) +0.46 V, e, f) +0.41 V. Im Einschub im Bild b) rechts oben wurde der Höhenkontrast verstärkt, um den chemischen Unterschied zwischen Goldinsel (in der Mitte) und umgebendem Palladium besser sehen zu können. Aus Lit. [125].

(Abbildung 19d) ist jetzt praktisch identisch mit dem der reinen Goldoberfläche (Abbildung 19a). Nun wiederholt sich das Gleiche bei der Bildung der zweiten Monolage Pd, allerdings bei etwas negativeren Potentialen: Nucleation an der monoatomar hohen Stufe und an den Inselrändern (Abbildung 19e und f). Allerdings beginnt jetzt die dritte Pd-Lage bereits zu wachsen, bevor die zweite vollständig ausgebildet ist, und das Wachstum der vierten setzt bald nach dem Beginn der dritten Schicht ein. Als Folge rauht die Pd-Oberfläche langsam auf, die Zahl der Oberflächendefekte nimmt stetig zu, obwohl die STM-Aufnahmen eindeutig zeigen, dass die Terrassenplätze den Stufenplätzen zahlenmäßig noch weit überlegen sind. Das spiegelt sich auch in den Cyclovoltammogrammen von Adsorptionsprozessen, wie z. B. der Cu-Unterpotentialabscheidung auf solchen Pd-Filmen wider, die denen für Pd(111)-Einkristallelektroden sehr ähnlich sind. Im Übrigen konnte gezeigt werden, dass dünne Pd-Schichten auf allen drei niedrig indizierten Flächen von Gold (aber auch von Platin) die kristallographische Orientierung der Unterlage annehmen (eventuell sind sie sogar pseudomorph). Dies bedeutet, dass derartige Filme ein bequemer Ersatz für massive Pd-Einkristallelektroden sind, deren Präparation nicht immer einfach ist.<sup>[126]</sup> Dünne Pd-

Filme haben den unbestreitbaren Vorteil, dass sie nur wenig Wasserstoff absorbieren,<sup>[127]</sup> ein Prozess, der bei massiven Pd-Kristallen aufgrund seiner Dominanz sehr störend wirken kann. So kann an dünnen Pd-Filmen die Wasserstoffadsorption sehr gut untersucht werden, die bei massiven Pd-Einkristallelektroden von der Wasserstoffabsorption in der Regel völlig überdeckt wird. Die oben gezeigten Beispiele zeigen, dass das STM gerade für die Metallabscheidung, und hier vor allem für die Anfangsstadien dieser Reaktion, ein ungeheuer nützliches Instrument ist. Die Fähigkeiten dieser Methode, Oberflächen *in situ*, im realen Raum und im Nanometermaßstab, wenn nicht sogar mit atomarer Auflösung abzubilden, hat zu Strukturinformationen geführt, die in dieser Qualität bisher in der Elektrochemie unbekannt waren. Es liegt auf der Hand, dass das STM nicht nur unser Verständnis von den Vorgängen bei der Metallabscheidung auf atomarem Niveau signifikant vertiefen wird, es wird – wie der nachfolgende Abschnitt zeigen soll – auch helfen, komplexe Oberflächenstrukturen maßzuschneidern, wie man sie vielleicht einmal in einer zukünftigen Nanotechnologie gebrauchen wird.

## 7. Nanostrukturierung von Elektrodenoberflächen

Der anhaltende Trend in der Mikroelektronik hin zu weiterer Miniaturisierung hat dem STM eine zweite Karriere beschert: Es ist nicht nur ein großartiges Instrument, um Oberflächen mit atomarer Auflösung abzubilden, es kann auch dazu verwendet werden, einzelne Atome oder Moleküle auf Oberflächen nach Belieben und mit atomarer Präzision zu positionieren. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei geringem Abstand (in der Größenordnung eines Atomdurchmessers oder darunter), die für Oberflächenabbildungen immer ein Problem ist, da sie zu Artefakten Anlass geben kann, wird erfolgreich dazu benutzt, mit der Spitze einzelne Atome oder Moleküle auf Oberflächen zu verschieben. Eindrucksvolle Beispiele dieser Art von Nanostrukturierung wurden von verschiedenen Gruppen publiziert,<sup>[128–131]</sup> wobei in allen Fällen UHV-Bedingungen und oft auch tiefe Temperaturen angewandt wurden. Wohl das berühmteste Beispiel ist Eiglers „Quantenpferch“ (quantum corral),<sup>[132]</sup> der aus 48 Eisenatomen auf Cu(111) besteht, die mit einer STM-Spitze zu einem Kreis arrangiert wurden. In diesem Kreis konnten stehende Wellen von Elektronen in Oberflächenzuständen des Cu(111) beobachtet und somit quantenmechanische Effekte direkt sichtbar gemacht werden.

Die Nanostrukturierung von Elektrodenoberflächen begann sehr bald nach den eindrucksvollen Demonstrationen im UHV, auch wenn die spitzeninduzierten Strukturen aus Teilchen bestehen mussten, die deutlich größer waren als einzelne Atome, um in einer elektrochemischen Umgebung und bei Raumtemperatur zu überleben. Die ersten Versuche einer elektrochemischen Nanostrukturierung beruh-

ten auf spitzeninduzierten Oberflächendefekten, die entweder durch mechanischen Kontakt mit der Spitze (tip crashes) oder durch eine Art Sputterprozess (ausgelöst durch hohe Spannungspulse zwischen Spitze und Probe) erzeugt wurden und die dann als Nucleationszentren für eine Metallabscheidung wirkten.<sup>[133, 134]</sup> Jüngeren Datums sind Versuche, Metallcluster auf Metall- oder Halbleiteroberflächen mittels eines Zweistufenprozesses zu positionieren, der zunächst die Metallabscheidung aus der Lösung an der Spitze vorsieht, gefolgt von einer schlagartigen anodischen Auflösung von der Spitze und der Wiederabscheidung auf der Probe innerhalb eines engen Gebietes direkt unterhalb der Spitze.<sup>[135, 136]</sup>

Im Folgenden wollen wir auf zwei Arten der Nanostrukturierung von Elektrodenoberflächen eingehen, die in unserer Gruppe entwickelt wurden und die zum einen die räumlich begrenzte spitzeninduzierte Auflösung der Probe und zum anderen die spitzeninduzierte Metallabscheidung beinhalten. Zwei Arten der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, die zu einer Nanostrukturierung von Oberflächen führen können, sind in Abbildung 20 skizziert. Zunächst zum ersten Fall: Unter normalen Abbildungsbedingungen, etwa für

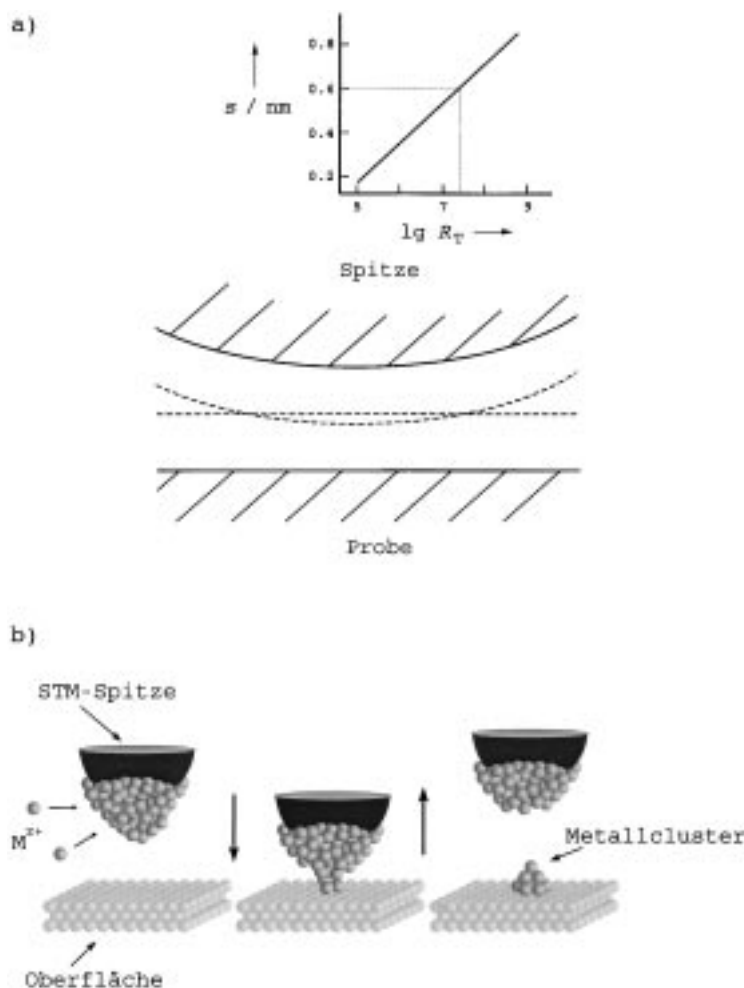


Abbildung 20. a) Schematische Darstellung von Probe und Spitze mit überlappenden elektrischen Doppelschichten. Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Tunnelabstandes  $s$  vom Logarithmus des Tunnelwiderstands  $R_T$  für eine Tunnelbarriere von 1.5 eV. Aus Lit. [138]. b) Schematische Darstellung des Überspringens von Material (jump-to-contact) zwischen einer Cu-bedeckten STM-Spitze und einer Goldprobe. Aus Lit. [139].



$I_T = 2 \text{ nA}$  und  $U_T = 50 \text{ mV}$ , kann der Abstand  $s$  zwischen Spitze und Probe mit Gleichung (3) zu  $0.6 \text{ nm}$  berechnet werden.

$$I_T = R_0^{-1} U_T \exp(-A \sqrt{\phi_T s}) \quad (3)$$

Hierin ist  $\phi_T$  die Tunnelbarriere,  $A = 2\sqrt{2m_e}/\hbar$  beträgt  $10.25 \text{ eV}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$  und  $R_0$ , der Widerstand am Punktkontakt,  $12.90 \text{ k}\Omega$ . Typische Werte für  $\phi_T$  schwanken zwischen  $1.0$  und  $2.0 \text{ eV}$ ,<sup>[137]</sup> sodass wir für die Berechnung von  $s$  den Wert  $\phi_T = 1.5 \text{ eV}$  gewählt haben. Bedenkt man, dass die elektrische Doppelschicht bei Metallelektroden eine Ausdehnung von etwa  $0.3 \text{ nm}$  hat,<sup>[1, 2]</sup> so beginnen sich die Doppelschichten von Spitze und Probe bei  $s = 0.6 \text{ nm}$  zu durchdringen (Abbildung 20a) und das Idealbild einer nicht wechselwirkenden Spitze ist unter diesen Zuständen nicht mehr zutreffend. So wird z.B. der Kontakt mit der Referenzelektrode im abgebildeten Bereich direkt unter der Spitze verloren gehen, da hier die Elektrolytlösung, die das Referenzpotential aufweist, verdrängt worden ist. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung<sup>[138]</sup> wurde gezeigt, dass eine räumlich begrenzte Auflösung einer Kupferoberfläche direkt unterhalb der Spitze erzielt werden kann, indem man ein Potential an die Spitze legt, das positiver als das  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ -Gleichgewichtspotential ist, und das, obwohl das Potential der Kupferprobe noch negativer als das Nernst-Potential für  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  war. Das bedeutet, dass Cu unter einer STM-Spitze – aber nur dort – anodisch oxidiert werden kann, obwohl bei diesem Probenpotential ein derartiger Prozess nicht ablaufen sollte (und außerhalb des Spitzenbereichs auch nicht beobachtet wird). Dieser Effekt ist in Abbildung 21 dargestellt, wo das „Boh-

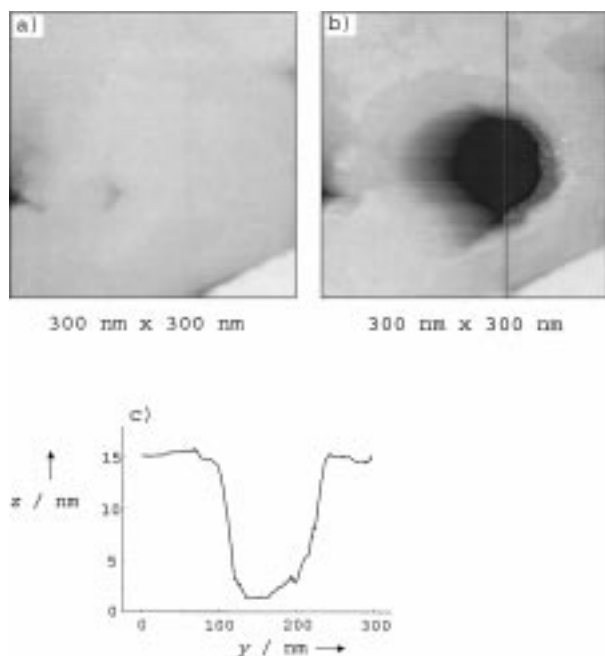


Abbildung 21. a) STM-Aufnahme von einer Cu(111)-Oberfläche in  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiger Lösung bei  $-50 \text{ mV}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .  $E_{\text{Spitze}} = 0 \text{ V}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .  $I_T = 2 \text{ nA}$ . b) Gleiche Stelle, nachdem die STM-Spitze bei fester Position 3 min mit  $E_{\text{Spitze}} = +20 \text{ mV}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  und  $E_{\text{Probe}} = -50 \text{ mV}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gehalten worden war. c) Querschnitt entlang der vertikalen Linie in b). Aus Lit. [138].

ren“ eines Loches in eine Cu(111)-Oberfläche mit Hilfe der STM-Spitze gezeigt ist. Nachdem zunächst die glatte Cu(111)-Oberfläche bei einem Spitzenpotential von  $0 \text{ V}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  abgebildet wurde (Abbildung 21 a) wurde die Spitze etwa in der Mitte des abgebildeten Bereichs angehalten und 3 Minuten ein Potential von  $+20 \text{ mV}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  angelegt. Obwohl das Potential der Probe während des ganzen Vorgangs bei  $-50 \text{ mV}$  vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gehalten wurde, konnte mit  $I_T = 2 \text{ nA}$  ein  $14 \text{ nm}$  tiefes und etwas  $100 \text{ nm}$  weites Loch erzeugt werden (Abbildung 21 b). Systematische Untersuchungen ergaben, dass die spitzeninduzierte Kupferauflösung sehr empfindlich vom Spitzenpotential (relativ zum Nernst-Potential) abhängt. Daraus wurde geschlossen, dass unter diesen Bedingungen die Cu-Auflösung durch direktes Tunneln vom Redoxsystem (d.h. von Cu) in leere Zustände der Spitze erfolgte.<sup>[138]</sup> In dieser Studie wurde auch gezeigt, dass zwischen dem ungestörten Abbilden von Oberflächen und der spitzeninduzierten Oberflächenveränderung während des Abbildens ein fließender Übergang herrscht. Je nach Wahl von Spitzen- und Probenpotential befindet man sich in einem Bereich, in dem a) die Cu-Abscheidung durch die Anwesenheit der Spitze beschleunigt wird, b) die Oberfläche ohne störenden Spitzeneinfluss abgebildet werden kann oder c) eine spitzeninduzierte Cu-Auflösung stattfindet.

Die meisten der bisher veröffentlichten Arbeiten über die Nanostrukturierung von Oberflächen handeln von der Abscheidung kleiner Metallcluster an frei wählbaren Positionen. Das Prinzip der von uns entwickelten Methode, die die rasche und fortwährende Erzeugung von Metallclustern ohne Zerstörung der Unterlage ermöglicht, ist das folgende:<sup>[139, 140]</sup> Zuerst muss das Metall – hier z.B. Kupfer – aus der Lösung auf der STM-Spitze abgeschieden werden, was einfach durch ein entsprechend negatives Spitzenpotential bewerkstelligt werden kann. Danach wird die mit Cu beladene Spitze für eine kurze Zeit der Probe angenähert, währenddessen ein Überspringen von (Kupfer-) Material (jump-to-contact) stattfindet (Abbildung 20b). Dieses Überspringen erfolgt bei geringem Abstand zwischen Spitze und Probe (typischerweise  $0.3 \text{ nm}$  oder weniger) und erfordert eine starke Wechselwirkung zwischen dem Kupfer an der Spitze und dem Substrat. Der dabei entstehende Hals reißt beim Zurückziehen der Spitze, und es bleibt ein kleiner Cu-Cluster auf der Substratoberfläche zurück. Wie bereits verschiedentlich gezeigt, wurde diese spitzeninduzierte Clustererzeugung mit Hilfe eines Mikroprozessors vollautomatisiert. Dabei wurde nicht nur die zur Clustererzeugung notwendige Spitzenannäherung von außen gesteuert, sondern auch die  $x$ - und  $y$ -Positionen der Spitze, was die Erzeugung (das „Schreiben“) komplexer Strukturen auf der Oberfläche ermöglichte.<sup>[139]</sup> Abbildung 22 zeigt ein Feld von  $2500$  Cu-Clustern, alle etwa  $0.6 \text{ nm}$  hoch, auf einer Au(111)-Elektrode, das innerhalb weniger Minuten erstellt wurde. Die Cluster wurden mit  $2 \text{ ms}$  langen Spannungspulsen auf den  $z$ -Piezokristall mit einer Wiederholungsrate von  $120 \text{ Hz}$  erzeugt. Die Cluster sind bemerkenswert einheitlich bezüglich ihrer Größe, und die erzeugten Clusterzüge überwinden monoatomar hohe Stufen ohne merkliche Schwierigkeiten, was darauf hinweist, dass diese Methode der Nanostrukturierung auch auf leicht raue Oberflächen anwendbar ist. Ebenso bemerkenswert erscheint die Tatsache,

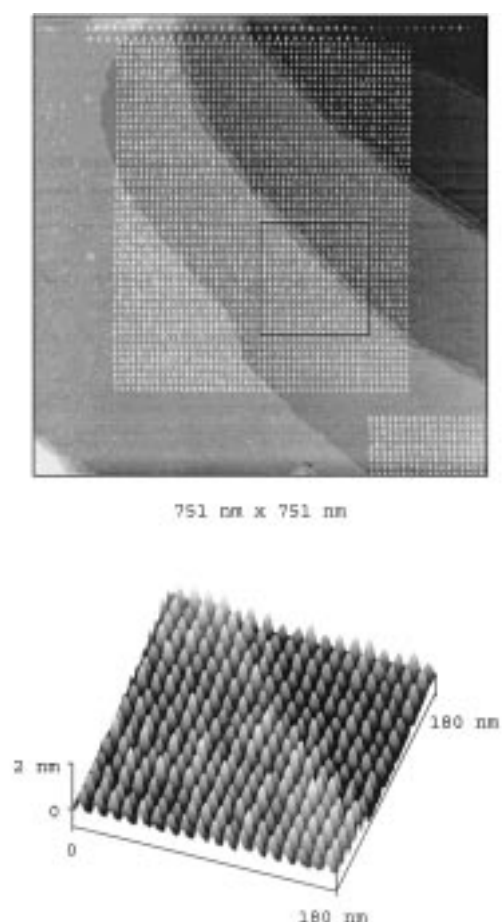


Abbildung 22. Oben: Feld aus 2500 Cu-Clustern auf einer Au(111)-Elektrode in 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ , die durch 2500 Spannungspulse auf den z-Piezokristall erzeugt wurden. Die Cluster sind etwa 0,7 nm hoch.  $E_{\text{Probe}} = +10 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$ . Man erkennt darüber hinaus noch zwei weitere Felder aus spitzeninduzierten Cu-Clustern. Unten: Der  $180 \times 180 \text{ nm}^2$  große Ausschnitt soll die Gleichmäßigkeit der Cluster hinsichtlich ihrer Größe demonstrieren.

dass selbst bei der raschen Erzeugung einer großen Anzahl von Cu-Clustern keine Anzeichen einer Verarmung von Cu auf der Spitze auftraten (die größten Felder bestanden aus 10000 Cu-Clustern<sup>[141]</sup>). Offensichtlich ist das „Auffüllen“ der Spitze während der Clustererzeugung durch die fortwährende Abscheidung von Cu aus der Lösung auf die Spitze schnell genug und – ebenfalls sehr wichtig – sorgt für eine gleichbleibend hohe Abbildungsqualität der Spitze. Auf diese Weise ist „Schreiben“ und „Lesen“ mit ein und derselben Spitze möglich.

Eine bisher unverstandene Eigenschaft dieser kleinen, spitzeninduzierten Metallcluster, die schätzungsweise etwa 100 Atome enthalten, ist ihre erstaunlich hohe Stabilität hinsichtlich anodischer Auflösung. Systematische Untersuchungen an Cu-Clustern auf Au(111) haben ergeben, dass diese bei +10 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  wenigstens eine Stunde stabil sind; man muss schon sehr viel höhere Überspannungen anlegen, etwa 100 mV oder noch mehr, um die Cluster vollständig aufzulösen.<sup>[142]</sup> Dieses Verhalten ist in Abbildung 23a dargestellt, die die Höhe von spitzeninduzierten Clustern als Funktion der Zeit für verschiedene Potentiale zeigt. Bei der Kurve für +100 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  ist die

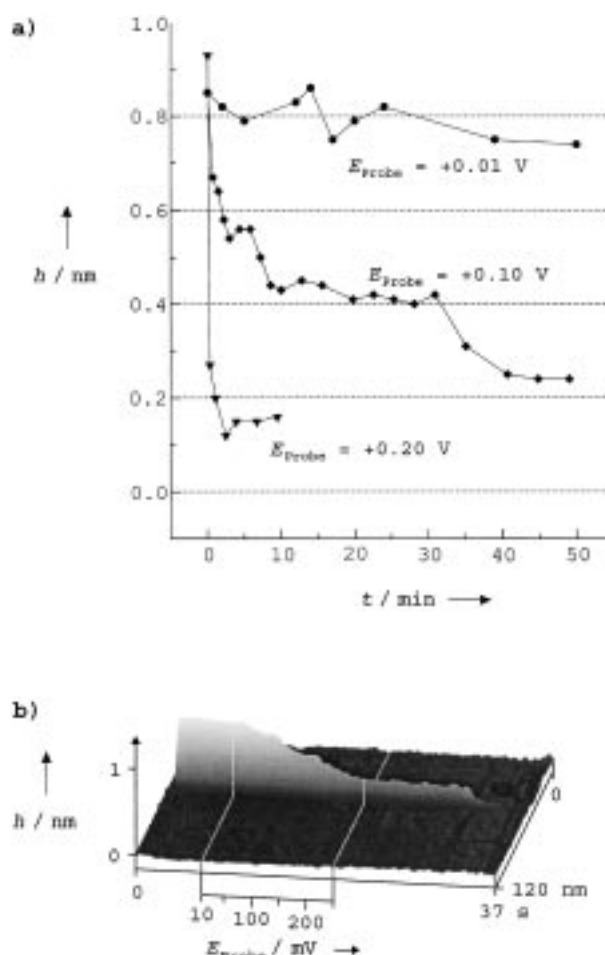


Abbildung 23. a) Höhe  $h$  von drei spitzeninduzierten Cu-Clustern auf Au(111) in 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mM CuSO}_4$  als Funktion der Zeit  $t$  für drei Probenpotentiale vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$ . Aus Lit. [143]. b) Höhe  $h$  eines spitzeninduzierten Cu-Clusters auf Au(111) als Funktion des Probenpotentials  $E_{\text{Probe}}$ . Aus Lit. [143].

lagenweise Auflösung des Clusters besonders gut zu sehen. In Abbildung 23b ist die Höhe eines Clusters als Funktion des Elektrodenpotentials gezeigt. Letzteres wurde von +10 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  (Bildung des Clusters) auf bis zu +250 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  (kein Cluster mehr vorhanden) erhöht.<sup>[143]</sup> Interessanterweise scheint es bestimmte Potentialwerte zu geben, bei denen sich der Cluster schrittweise auflöst. Dies deutet auf einen möglichen Quantisierungseffekt hin: 1 nm hohe Cu-Cluster sind bis 50–60 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  stabil und 0,6 nm hohe sogar bis etwa +180 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$ . Im Vergleich dazu lösen sich elektrochemisch gewachsene, 2,5 nm hohe Cu-Cluster schon bei +10 mV vs.  $\text{Cu/Cu}^{2+}$  innerhalb weniger Sekunden auf, was darauf schließen lässt, dass diese Cluster bereits Volumeneigenschaften von Kupfer aufweisen. Es bedarf jedoch noch weiterer Messungen, bevor man mit Sicherheit von einem Quantisierungseffekt bei den spitzeninduzierten Metallclustern sprechen kann.

## 8. Wertung und Ausblick

Die elektrochemische Oberflächenphysik ist Bestandteil der physikalischen Elektrochemie. Sie entstand aus dem

Bedürfnis nach einer atomistischen Beschreibung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und einer mechanistischen Deutung elektrochemischer Vorgänge. Dabei wurden wesentliche Fortschritte innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte erzielt, die zum größten Teil in der Übernahme von experimentellen Methoden und theoretischen Modellen der Oberflächenphysik begründet liegen. Die Verwendung von Einkristallelektroden, von nichtelektrochemischen Messmethoden, wie z. B. der In-situ-Röntgenbeugung und der Rastertunnelmikroskopie, oder von moleküldynamischen Rechnungen mag dafür als Beispiel dienen. Da vor allem Strukturinformationen gebraucht wurden, um unser Ziel zu erreichen, hat das Rastertunnelmikroskop eine herausgehobene Bedeutung unter den vielen Methoden erlangt, die mittlerweile dem Elektrochemiker zur Verfügung stehen. Es liegt wohl in der Natur der Sache (und auch in der des Rastertunnelmikroskops), dass bis jetzt das Hauptinteresse den Oberflächenstrukturen (also etwas Statischem) galt und weniger den Oberflächenveränderungen und Reaktionen, was ja das eigentliche Ziel in der Elektrochemie sein sollte. Dennoch muss man die grundlegende Bedeutung der Strukturuntersuchungen hoch anerkennen. Die Informationen über Oberflächenrekonstruktion, Adsorbatstrukturen sowie die Anfangsstadien der Metallabscheidung, die mit dem STM erhalten wurden und die hier vorgestellt werden sollten, sind in der Tat erstaunlich. Dieser Fortschritt war vor 20 Jahren nicht vorhersehbar.

Natürlich gibt es immer noch zahlreiche offene Fragen, die einer Klärung bedürfen. Erstaunlicherweise ist eines der ältesten Probleme in der Elektrochemie, die Struktur der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche, immer noch weitgehend ungeklärt, trotz zahlreicher experimenteller Ansätze. Es ist vor allem die Elektrolytseite, die sich hartnäckig einer experimentellen Charakterisierung widersetzt, obwohl sie mittlerweile durch die Theorie recht gut beschrieben werden kann. Vor allem die Eigenschaften des Doppelschichtwassers sind schwer zugänglich, da sie durch jene der angrenzenden Lösung überdeckt werden. Man hat viel aus UHV-Experimenten über die Metall-Wasser-Wechselwirkung lernen können<sup>[144]</sup> und über die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen für die Struktur adsorbierter Wasserschichten. Es gibt interessante experimentelle Hinweise auf hohe lokale Feldstärken innerhalb der elektrischen Doppelschicht, z. B. durch Spektroskopie an elektronischen Oberflächenzuständen, aber die Informationen sind noch bruchstückhaft und müssen erst noch zu einem Ganzen zusammengeführt werden. Aber dieser Prozess kommt leider nur sehr langsam voran. Deutlich mehr Kenntnisse haben wir heutzutage von der Metallseite der Doppelschicht, vor allem bezüglich ihrer Struktur. Dies verdanken wir hauptsächlich dem STM, das unser Wissen in dieser Hinsicht enorm bereichert hat. Letztendlich muss aber das Ziel in der Elektrochemie, wie bereits gesagt, ein detailliertes Verständnis von Reaktionen sein, d. h. von elektrisch gesteuerten Veränderungen oder Umsetzungen an Elektrodenoberflächen. Nach all den Jahren der Untersuchungen von Oberflächenstrukturen mit atomarer Auflösung wird sich der Interessenschwerpunkt langsam, aber sicher auf Fragen der Oberflächendynamik und der Kinetik verlagern. Dies wird auch eine neue und wichtige Aufgabe für die Rastersonden-

mikroskopie sein: Geräte müssen entwickelt werden, die zeitliche Veränderungen im Millisekundenbereich oder darunter bei gleichbleibend hoher, wenn möglich atomarer räumlicher Auflösung registrieren können. Andere Methoden, vor allem spektroskopische, werden sicherlich wieder an Bedeutung gewinnen, da viele von ihnen Änderungen, z. B. durch Reaktionszwischenprodukte, auf wesentlich kürzeren Zeitskalen verfolgen können.

Ein Wesenszug der Elektrochemie war stets ihre starke und fruchtbare Verbindung zur anwendungsnahen Forschung. Batterien und Brennstoffzellen sind klassische Beispiele dafür. Auch hier kann die elektrochemische Oberflächenphysik wichtiges leisten. Für ein besseres Verständnis der Elektrokatalyse, z. B. im Bereich der Brennstoffzellen, ist das Studium von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen von zentraler Bedeutung, wofür wiederum Einkristallelektroden mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen oder mit chemisch modifizierten Oberflächen benötigt werden. Ionenleitende Festkörper spielen eine entscheidende Rolle bei elektrochemischen Sensoren oder bei Hochtemperaturbrennstoffzellen. Die elektrolytische Metallabscheidung, vor allem die von Kupfer, ist wieder ein hochaktuelles Thema geworden bei der Herstellung von Leiterplatten in der Mikroelektronik oder auch bei der Erzeugung von Schichtstrukturen für GMR-Bauteile (giant magnetic resistance devices). Andererseits hat gerade die Untersuchung der Metallabscheidung, vor allem ihrer Anfangsstadien, eine lange Tradition in der Grundlagenelektrochemie, z. B. beim Studium von Elektrokristallisationserscheinungen oder von Ionentransferreaktionen.

Mit der Einbindung moderner oberflächenphysikalischer Methoden in die Elektrochemie und mit zunehmender Bedeutung der Fest/flüssig-Grenzflächen in vielen Bereichen der Wissenschaft (bei eher abnehmendem Interesse an Oberflächen im UHV), hat die elektrochemische Oberflächenphysik im speziellen, aber auch die Elektrochemie ganz allgemein in den unterschiedlichsten Bereichen von Chemie und Physik Partner gefunden. Sie hat ihre Stellung als interdisziplinäre Wissenschaft mit starken Verbindungen zur Oberflächenphysik, zur organischen Synthese, zur Biochemie, zu den Materialwissenschaften, zur Mikro- und Nanotechnologie oder zur Sensorik ausbauen können. Dies ist zweifellos eine der Stärken der Elektrochemie, die ihr auch zukünftig eine wichtige Rolle in diesen Gebieten sichert. Die starke Interdisziplinarität mag auch eine Gefahr in sich bergen: die des Verlustes der eigenen Identität, wenn die jeweils anderen Gebiete sich der Elektrochemie, dann aber eher randständig, annehmen. Es wird Aufgabe und Herausforderung für Elektrochemiker sein, auch zukünftig die zentrale Rolle in einer vielschichtigen Elektrochemie selbst zu spielen. Ich bin sicher, dass die moderne Elektrochemie ihren Platz behaupten kann.

Eingegangen am 25. April 2000 [A 408]

- [1] H. Gerischer in *Solid State Electrochemistry* (Hrsg.: P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester), CRC, Boca Raton, **1997**, S. 9.
- [2] H. Gerischer, D. M. Kolb, J. K. Sass, *Adv. Phys.* **1978**, 27, 437.
- [3] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [4] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, 41, 441.

- [5] R. Parsons, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1961**, 1, 1.
- [6] D. M. Mohilner in *Electroanal. Chem.*, Vol. 1 (Hrsg.: A. J. Bard), M. Dekker, New York, **1966**, S. 241.
- [7] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 604.
- [8] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, **1961**.
- [9] J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *Proc. R. Soc. London A* **1963**, 274, 55.
- [10] „Surface Science: The First Thirty Years“: *Surf. Sci.* **1994**, 299/300.
- [11] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [12] Siehe auch, Snowmass Conference 1979 on „Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface“: *Surf. Sci.* **1980**, 101.
- [13] D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1421.
- [14] J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.* **1970**, 4, 99.
- [15] Siehe auch: D. M. Kolb in *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice* (Hrsg.: R. J. Gale), Plenum, New York, **1988**, S. 87.
- [16] D. L. Jeanmaire, R. P. VanDuyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
- [17] A. Bewick, K. Kunimatsu, *Surf. Sci.* **1980**, 101, 131.
- [18] T. Iwasita, F. C. Nart, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **1995**, 4, 123.
- [19] L. Blum, H. D. Abruña, J. White, J. G. Gordon, G. L. Borges, M. G. Samant, O. R. Melroy, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 6732.
- [20] O. R. Melroy, M. F. Toney, G. L. Borges, M. G. Samant, J. B. Kortright, P. N. Ross, L. Blum, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 258, 403.
- [21] M. F. Toney, O. R. Melroy in *Electrochemical Interfaces* (Hrsg.: H. Abruña), VCH, Weinheim, **1991**, S. 55.
- [22] J. X. Wang, R. R. Adzic, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 120.
- [23] R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 329.
- [24] V. L. Shannon, D. A. Koos, G. L. Richmond, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1440.
- [25] G. L. Richmond, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **1992**, 2, 141.
- [26] A. Tadjeddine, A. LeRille in *Interfacial Electrochemistry* (Hrsg.: A. Wieckowski), Dekker, New York, **1999**, S. 317.
- [27] P. M. Saville, M. Gonsalves, A. R. Hillman, R. Cubitt, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1.
- [28] Y. Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Anal. Chem. A* **1998**, 70, 518A.
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **1982**, 55, 726.
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, 59, 615.
- [31] R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, *Science* **1986**, 232, 211.
- [32] P. Lustenberger, H. Rohrer, R. Christoph, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 243, 225.
- [33] J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 248, 451.
- [34] A. T. Hubbard, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1973**, 3, 201.
- [35] W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. L. Hagans, E. Yeager, *J. Vac. Sci. Technol.* **1977**, 14, 365.
- [36] F. T. Wagner, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 141.
- [37] Y. Nakai, M. S. Zei, D. M. Kolb, G. Lehmpfuhl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 340.
- [38] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 205; J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 211.
- [39] J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.* **1991**, 88, 1291.
- [40] A. Hamelin, L. Doubova, D. Wagner, H. Schirmer, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 220, 155.
- [41] Y. Uchida, G. Lehmpfuhl, *Surf. Sci.* **1991**, 243, 193.
- [42] N. Batina, A. S. Dakkouri, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 370, 87.
- [43] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 73.
- [44] D. M. Kolb, J. Schneider, *Electrochim. Acta* **1986**, 31, 929.
- [45] D. M. Kolb in *Structure of Electrified Interfaces* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), VCH, New York, **1993**, S. 65.
- [46] J. L. Stickney, I. Villegas, C. B. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6473.
- [47] L. B. Goetting, B. M. Huang, T. E. Lister, J. L. Stickney, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 143.
- [48] M. H. Hölzle, T. Wandlowski, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 394, 271.
- [49] E. Yeager, A. Homa, B. D. Cahan, D. Scherson, *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, 20, 628.
- [50] A. T. Hubbard, J. L. Stickney, S. D. Rosasco, M. P. Soriaga, D. Song, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 165.
- [51] J. S. Hammond, N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 80, 123.
- [52] G. C. Allen, P. M. Tucker, A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 50, 335.
- [53] W. N. Hansen, C. L. Wang, T. W. Humpherys, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 90, 137; W. N. Hansen, C. L. Wang, T. W. Humpherys, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 93, 87.
- [54] J. K. Sass, K. Kretschmar, *Vacuum* **1981**, 31, 483.
- [55] M. S. Zei, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1989**, 221, 23.
- [56] T. Solomun, B. C. Schardt, S. D. Rosasco, A. Wieckowski, J. L. Stickney, A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 176, 309.
- [57] J. P. Badiali, M. R. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 130, 31; J. P. Badiali, M. R. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 143, 73.
- [58] W. Schmickler, D. Henderson, *Progr. Surf. Sci.* **1986**, 22, 323.
- [59] E. Spohr, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **1999**, 6, 1.
- [60] I. Benjamin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1449.
- [61] E. Spohr, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 450, 327.
- [62] K. Heinzinger in *Structure of Electrified Interfaces* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), VCH, New York, **1993**, S. 246.
- [63] P. H. Schmidt, W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 201, 163.
- [64] D. M. Kolb, W. Boeck, K. M. Ho, S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1921.
- [65] W. Boeck, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1982**, 118, 613.
- [66] D. M. Kolb, C. Franke, *Appl. Phys. A* **1989**, 49, 379.
- [67] K. M. Ho, C. L. Fu, S. H. Liu, D. M. Kolb, G. Piazza, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 235.
- [68] D. M. Kolb, *Z. Phys. Chem.* **1987**, 154, 179.
- [69] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [70] A. T. D'Agostino, W. N. Hansen, *Surf. Sci.* **1986**, 165, 268.
- [71] A. T. D'Agostino, W. N. Hansen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, 46, 155.
- [72] D. M. Kolb, R. Michaelis, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 284, 507.
- [73] U. W. Hamm, V. Lazarescu, D. M. Kolb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 3785.
- [74] D. Kramer, Dissertation, Universität Ulm, **2000**.
- [75] D. L. Rath, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1981**, 109, 641.
- [76] R. Kötz, H. Neff, K. Müller, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 215, 331.
- [77] W. N. Hansen, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 100, 493.
- [78] G. V. Hansson, S. A. Flodström, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 1572.
- [79] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4413.
- [80] J. Schneider, C. Franke, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1988**, 198, 277.
- [81] S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 955.
- [82] V. Heine, L. D. Marks, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1986**, 38, 229; V. Heine, L. D. Marks, *Surf. Sci.* **1986**, 165, 65.
- [83] K. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 184.
- [84] G. A. Somorjai, M. A. Van Hove, *Prog. Surf. Sci.* **1989**, 30, 201.
- [85] M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1981**, 103, 189; M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1981**, 103, 218.
- [86] G. Ertl, *Surf. Sci.* **1985**, 152/153, 328.
- [87] D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **1996**, 51, 109.
- [88] A. S. Dakkouri, D. M. Kolb in *Interfacial Electrochemistry* (Hrsg.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, New York, **1999**, S. 151.
- [89] A. S. Dakkouri, *Solid State Ionics* **1997**, 94, 99.
- [90] D. M. Kolb, J. Schneider, *Surf. Sci.* **1985**, 162, 764.
- [91] U. W. Hamm, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 332, 339.
- [92] J. Schneider, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1988**, 193, 579.
- [93] a) H. Striegler, P. Skoluda, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 471, 9; b) M. Kleinert, A. Cuesta, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1999**, 430, L521.
- [94] K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, 58, 121.
- [95] D. A. Scherson, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 176, 353.
- [96] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, R. R. Adzic, J. X. Wang, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 5510.
- [97] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 366, 317.

- [98] M. Kleinert, L. A. Kibler, D. M. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [99] M. Kunitake, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1995**, *11*, 2337.
- [100] L.-J. Wan, Y. Hara, H. Noda, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5943.
- [101] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [102] J.-B. D. Green, C. A. McDermott, M. T. McDermott, M. D. Porter in *Imaging of Surfaces and Interfaces* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 249.
- [103] H. Hagenström, M. A. Schneeweiß, D. M. Kolb, *Langmuir* **1999**, *15*, 2435.
- [104] H. Tsutsumi, S. Furumoto, M. Morita, Y. Matsuda, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *171*, 505.
- [105] T. Reda, Dissertation, Technische Universität München, **1999**.
- [106] D. M. Kolb, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1978**, *11*, 125.
- [107] D. M. Kolb, *Schering Lect. Publ.*, Vol. 2, Schering Research Foundation, Berlin, **1991**, S. 1.
- [108] H. O. Beckmann, H. Gerischer, D. M. Kolb, G. Lehmppuhl, *Symp. Faraday Soc.* **1977**, *12*, 51.
- [109] O. M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 969.
- [110] M. S. Zei, G. Qiao, G. Lehmppuhl, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 349.
- [111] D. A. Huckaby, L. Blum, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *315*, 255.
- [112] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. Yee, L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4472.
- [113] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiß, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4847.
- [114] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [115] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer, Berlin, **1954**.
- [116] R. J. Nichols, C. E. Bach, H. Meyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1012.
- [117] M. A. Schneeweiß, H. Hagenström, M. J. Esplandiu, D. M. Kolb, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 537.
- [118] R. Randler, M. Dietterle, D. M. Kolb, *Z. Phys. Chem.* **1999**, *208*, 43.
- [119] M. Dietterle, T. Will, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1998**, *396*, 189.
- [120] J. R. Chelikowsky, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 7966.
- [121] T. Kraft, P. M. Marcus, M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 5886.
- [122] R. J. Randler, D. M. Kolb, B. M. Ocko, I. K. Robinson, *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 187.
- [123] B. M. Ocko, I. K. Robinson, M. Weinert, R. J. Randler, D. M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 780.
- [124] W. F. Egelhoff, I. Jacob, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 921.
- [125] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1999**, *443*, 19.
- [126] M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11375.
- [127] M. Baldauf, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2145.
- [128] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524.
- [129] Ph. Avouris, I.-W. Lyo, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *60/61*, 426.
- [130] G. Meyer, S. Zöphel, K. H. Rieder, *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 557.
- [131] M. T. Cuberes, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Surf. Sci.* **1997**, *371*, L231.
- [132] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1992**, *262*, 218.
- [133] W. Li, J. A. Virtanen, R. M. Penner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6529.
- [134] W. Li, G. S. Hsiao, D. Harris, R. M. Nyffenegger, J. A. Virtanen, R. M. Penner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20103.
- [135] W. Schindler, D. Hofmann, J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7007.
- [136] R. T. Pötzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 141.
- [137] G. E. Engelmann, Dissertation, Universität Ulm, **1997**.
- [138] Z.-X. Xie, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *481*, 177.
- [139] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, *275*, 1097.
- [140] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2751.
- [141] G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1998**, *401*, L420.
- [142] R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1414.
- [143] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1123.
- [144] P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211.