

## 3 Experimentelle Umgebung

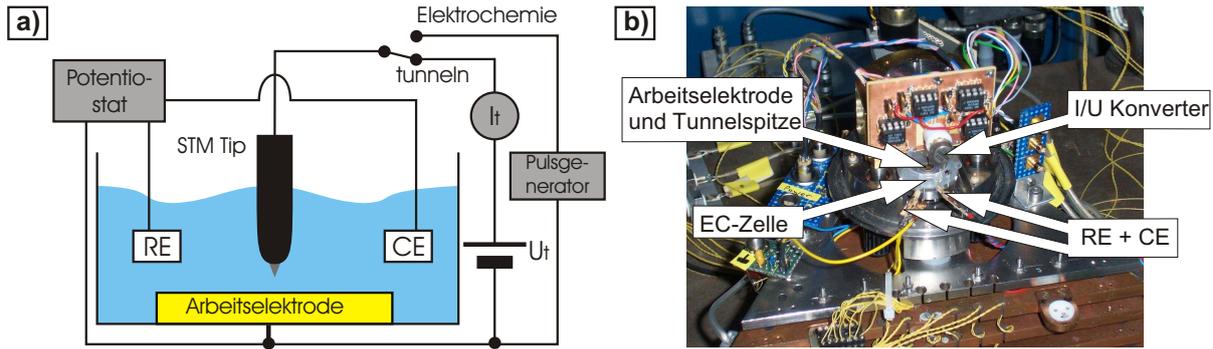
Im vorangegangenen Kapitel in Abschnitt 2.1.4 wurden die Bedingungen, um einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung experimentell beobachten zu können, formuliert und in Abschnitt 2.2.2 festgestellt, dass es mit der Elektrochemie möglich sein sollte, diese zu erfüllen.

In diesem Kapitel werden die technischen Aspekte von der Probenvorbereitung bis zum Erhalt der erforderlichen Daten besprochen, um aus der prinzipiellen Möglichkeit ein durchführbares Experiment zu machen. Das Herzstück ist dabei zweifellos das elektrochemische Rastertunnelmikroskop (EC-STM), welches im Abschnitt 3.1 besprochen wird. Dieser Abschnitt beinhaltet zusätzlich Informationen zum elektrochemischen Equipment sowie zur Kalibrierung des Mikroskops. In einem weiteren Abschnitt (3.2) wird auf die statistische Auswertung und Bearbeitung der STM-Bilder eingegangen. Da der Programmierung geeigneter Algorithmen im Rahmen dieser Arbeit viel Zeit gewidmet wurde, soll auf diese Punkte etwas ausführlicher eingegangen werden. Die drei letzten Abschnitte beschäftigen sich mit der Herstellung von Tunnelspitzen und Proben für das Mikroskop (Abschnitt 3.3 und 3.4) sowie einigen Bemerkungen zum sauberen Arbeiten (Abschnitt 3.5).

### 3.1 Das Elektrochemie-Rastertunnelmikroskop

Vor der Entwicklung des EC-STM und der *in situ*-Röntgenbeugung Mitte der achtziger Jahre konnten Elektrochemiker nur indirekt Informationen über die atomare Struktur der Elektrode bekommen. Dies war ein klarer Nachteil gegenüber den Ultrahochvakuum-Methoden, die detaillierte Informationen über die Morphologie und chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe liefern. Da dabei meist Elektronenstrahlen zur Detektierung eingesetzt wurden, sind diese Methoden jedoch nicht auf die Elektrochemie übertragbar.

Die Wende leiteten Binnig und Rohrer 1982 mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops [29] ein. Vier Jahre später gelang es Sonnenfeld und Hansma das STM in einem Elektrolyten zu benutzen, um eine Graphitoberfläche *in situ* abzubilden [30]. Die Elektrochemie-Rastertunnelmikroskopie entwickelte sich rasch zu einer wichtigen Standardmethode der Elektrochemie. Über die beschriebenen Anwendungen geben zahlreiche



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung a) und Foto b) des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten EC-STM. Das Potential von Probe und Spitze wird über einen Bi-Potentiostaten kontrolliert. Die Tunnelspitze kann sowohl zur Abbildung der Oberfläche als auch als lokale Gegenelektrode genutzt werden. Der I/U-Konverter ist direkt über der STM-Spitze angebracht, um Störungen zu vermeiden und kurze Spannungsänderungen an der STM-Spitze zu ermöglichen.

Übersichtsartikel Auskunft - zum Beispiel: [31], [32].

Das in dieser Arbeit benutzte EC-STM ist eine Eigenentwicklung des Fritz-Haber-Institutes. Der Aufbau ist in der Doktorarbeit von A. Bittner [33] beschrieben und in [34] veröffentlicht. Dennoch soll an dieser Stelle auf einen kurzen Überblick nicht verzichtet werden.

### 3.1.1 Schematischer Aufbau

Ein Schema des hier verwendeten EC-STM, zusammen mit einem Foto, ist in Abb. 3.1 dargestellt. Das Potential der Arbeitselektrode und der Tunnelspitze wird über einen Potentiostaten eingestellt (siehe auch Grundlagen Elektrochemie 2.2.3). Das Potential der Tunnelspitze wird dabei an das Potential der Referenzelektrode gekoppelt (siehe auch Abb. 4.7). So wird verhindert, dass bei Veränderung des Potentials an der Arbeitselektrode elektrochemische Reaktionen an der Tunnelspitze stattfinden.

Die wesentliche Besonderheit dieses EC-STM ist, dass die Tunnelspitze als lokale Gegenelektrode verwendet werden kann. Hierzu wird der I/U-Konverter - siehe Abb. 3.1(b), der den Tunnelstrom misst, erweitert. Zwischen Tunnelspitze und Strommesseingang des Operationsverstärkers wird ein elektronischer Schalter platziert. Dieser ermöglicht das Umschalten vom bildgebenden Tunnelbetrieb in den Elektrochemiemodus. Damit kann die Tunnelspitze mit einem externen Pulsgenerator verbunden und eine Spannung zwischen Elektrode und STM-Spitze angelegt werden.

Zur mechanischen Schwingungsdämpfung hängt das STM an vier Gummiseilen und steht auf sechs, durch Vitonringe gedämpften Kupferplatten - im unteren Teil des Fotos zu erkennen. Die Probe liegt auf einem Edelstahl-Probenteller. Dieser ist so konstruiert,

dass die Probe über den I/U-Konverter geerdet wird. Damit hat die Probe in diesen Experimenten ein festes Potential gegenüber Erde.

### 3.1.2 Modifizierung des EC-STM für die Durchführung „schneller Elektrochemie“

Wie in der Einleitung 2.2.2 erläutert, erfordert die schnelle Durchführung elektrochemischer Reaktionen kleine Abstände zwischen den Elektroden. Diese mechanische Anforderung ist mit diesem EC-STM erfüllt. Die Tunnelspitze befindet sich im bildgebenden Modus nur  $\sim 1 \text{ nm}$  [35] von der Oberfläche entfernt.

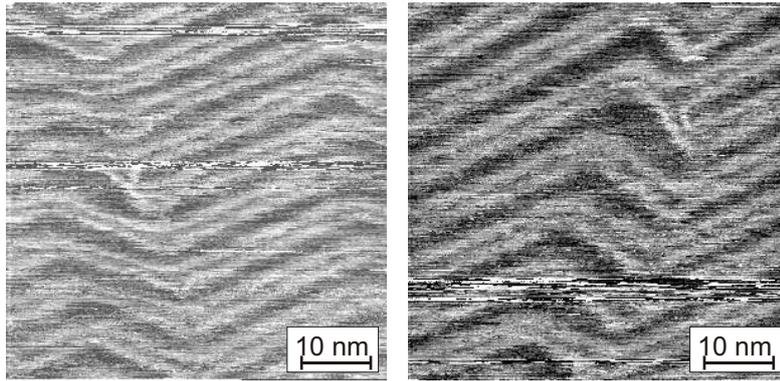
Welche Anforderungen stellt die „Schnelle Elektrochemie“ an die Elektronik? „Schnelle Elektrochemie“ bedeutet in dieser Arbeit, eine Reaktion innerhalb weniger  $ns$  zu starten und nach Bedarf auch nach einigen  $ns$  zu beenden (also einen kontrollierten Spannungspuls zwischen Probe und STM-Spitze anzulegen). Um möglichst kurze Pulse mit steilen Flanken zu ermöglichen, wurde der I/U-Konverter mit Umschalter und Impedanzanpassung direkt über der STM-Spitze angeordnet und damit die Drahtlänge zwischen beiden auf  $\approx 1 \text{ cm}$  verkürzt.

Die lokale Oxidation von Gold und die Abscheidung kleiner Kupfercluster auf Gold wurden auf diese Art und Weise mit diesem EC-STM realisiert [36].

### 3.1.3 Kalibrierung des EC-STMs anhand der Rekonstruktion der Gold(111) Oberfläche

Um die STM-Bilder zu quantifizieren, ist eine Kalibrierung der Achsen des STM-Bildes nötig. Nach sorgfältiger Präparation einer Au(111)-Oberfläche zeigen die STM-Bilder die Rekonstruktion der Oberfläche - Abb. 3.2. Barth et al. haben diese Rekonstruktion im Ultrahochvakuum mit dem STM untersucht und mit Daten aus Beugungsexperimenten verglichen [37]. Sie bestimmten den Abstand dieser Rekonstruktionstrukturen zu  $6.3 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich für Abb. 3.2 ein Bildausschnitt von  $55 \pm 3 \text{ nm} \times 55 \pm 3 \text{ nm}$ . Der Fehler wurde aus dem Vergleich mehrerer STM-Bilder mit deutlich aufgelösten Rekonstruktionen berechnet.

Zur Kalibrierung wurden zwei aufeinander folgende STM-Bilder verwendet, um die Y-Drift zu kompensieren. Weiterhin wurde die Kalibrierung immer wieder durch neue STM-Bilder bestätigt.



**Abb. 3.2:** STM-Bilder einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche an Luft. Beide Bilder sind direkt nacheinander aufgenommen und zeigen eine Drift in Y-Richtung von 10 %. Aus den Abständen der Rekonstruktionen lässt sich der Bildausschnitt zu  $55 \text{ nm} \times 55 \text{ nm}$  bestimmen.

## 3.2 Bearbeitung und Auswertung der STM-Bilder

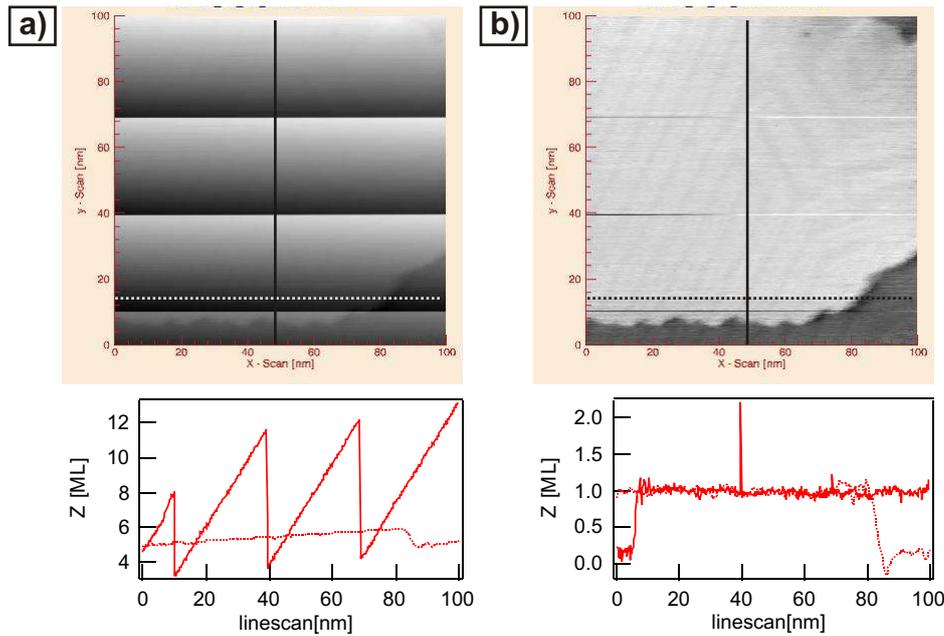
Durch thermische Drift oder mechanische Instabilitäten sind STM-Bilder sehr häufig verzerrt und müssen entsprechend korrigiert werden. Insbesondere die Veränderung der STM-Spitze durch Spannungspulse bringt häufig Versetzungen mit sich. Bei großen Bildausschnitten kann es durch die starke Verbiegung des Piezos eine zusätzliche Krümmung im Bild geben, die gegebenenfalls korrigiert werden muss.

Während das menschliche Auge in der Lage ist, auf den ersten Blick zusammenhängende Strukturen und Elemente (zum Beispiel die Streifenmuster eines Zebras) zu erkennen, muss der Computer dafür aufwendig programmiert werden. Zusätzlich werden häufig Filter und andere Korrekturalgorithmen angewendet. Allgemeine Informationen und Formalismen findet man in dem Buch von K.R. Castleman [38], speziellere Informationen für die Auswertung von STM-Bildern zum Beispiel in [16], [39].

### 3.2.1 Korrektur der Höhendrift

Die Drift in Z-Richtung bedeutet eine Verkippung des Bildes sowohl in die X- als auch in die Y-Richtung. Diese Verkippung resultiert in Y-Richtung hauptsächlich aus thermischer Drift und in X-Richtung aus einer Verkippung von der Oberfläche zum STM. Beide Effekte ist besonders stark in dem STM-Bild Abb. 3.3(a) sichtbar. Die Sprünge resultieren aus der Verstellung des Z-Offsets, um mit den Höhenwerten im Messbereich des Analog-Digitalwandlers zu bleiben.

Die Verzerrung wird in zwei Schritten korrigiert. Zunächst wird die Y-Verkippung korrigiert, indem von jedem Punkt einer Linie der Linienmittelwert abgezogen wird. Damit variiert eine Linie immer um Null, und etwaige Sprünge - wie im Beispiel in Abb. 3.3(a) - werden ausgeglichen. Da bei dieser Prozedur Terrassensprünge ebenso verwischt werden,



**Abb. 3.3:** Korrektur von Drift in Z-Richtung. Bild a) zeigt ein original STM-Bild einer Au(111)-Oberfläche an Luft, Bild b) nach der Korrektur. Unter den Bildern sind die markierten Höhenprofile dargestellt, wobei die Höhe  $Z$  in Monolagen [ML] angegeben ist. Die durchgezogene Linie für das vertikale und die gestrichelte Linie für das horizontale Profil.

darf dieser Algorithmus nur auf einer Terrasse angewendet werden. Dasselbe gilt für die Korrektur der X-Verkippung, die im zweiten Schritt stattfindet. Diese Verkippung wird durch einen linearen Fit durch alle STM-Linien auf der Terrasse bestimmt und anschließend von allen STM-Linien abgezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.3(b) dargestellt. Auf den nun ebenen Terrassen ist die bereits besprochene Rekonstruktion erkennbar. Die Höhenprofile in X- und Y-Richtung zeigen keinerlei Verkippung oder Krümmung an. Auf eine weitere Bildbearbeitung, insbesondere die Anwendung von Filtern oder die Entfernung von Kissenverzerrungen, wurde in dieser Arbeit verzichtet.

### 3.2.2 Quantitative Auswertung der STM-Bilder

#### Überblick über verwendete Verfahren

In der Einführung zu Phasenübergängen wurde ausgeführt, dass Phasenübergänge je nach Mechanismus zu unterschiedlichen räumlichen Strukturen führen können - Abschnitt 2.1.2. Um diese Strukturen zu charakterisieren, sind mehrere Größen von Interesse: die Breite der Strukturen, ihre Verteilung, ihr Vernetzungsgrad sowie mittlere Abstände zwischen den Strukturen.

Zur Bestimmung dieser Größen werden in der Literatur unterschiedliche Funktionen verwendet: zum Beispiel die Autokorrelationsfunktion [40], die Strukturfunktion [41], die

Kantenlänge der Strukturen [40] oder die Minkowski-Funktionale [42].

Alle hier aufgeführten Verfahren haben ihre besonderen Vor- und Nachteile. Die Minkowski-Funktionale sind relativ einfach zu berechnen und sind sehr sensitiv auf Morphologieänderungen. Ebenso wie die Kantenlänge der Strukturen liefert dieser Algorithmus jedoch fehlerhafte Werte für verrauschte Bilder. Aus diesem Grund eignen sich beide Charakterisierungswege hauptsächlich für die Auswertung von Simulationsergebnissen. Die Berechnung des Strukturfaktors beruht auf der Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion des Bildes. Die Strukturfunktion stellt somit ein Frequenzspektrum dar und zeigt für regelmäßige Strukturen deren Wellenlänge an. Da viele Experimente zu Phasenübergängen mit Beugungsmethoden durchgeführt werden, die direkt die Strukturfunktion messen, wird dieser Algorithmus sehr häufig zur Auswertung von Simulationen angewandt. Dies gewährleistet eine gute Vergleichsmöglichkeit mit den Beugungsexperimenten - siehe dazu Abschnitt 4.1. Um eine aussagekräftige Strukturfunktion zu erhalten, müssen möglichst viele Strukturen in die Berechnung einfließen. Anders ausgedrückt: die Strukturen müssen klein gegenüber dem Ausschnitt sein, von dem die Strukturfunktion gemessen wird. Dies ist für den begrenzten Bildausschnitt eines STM-Bildes nicht in jedem Fall gegeben.

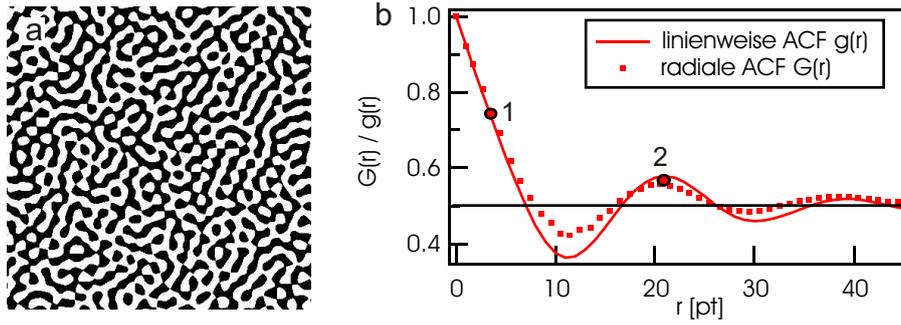
### Die Autokorrelationsfunktion

Als optimale Funktion zur Charakterisierung der STM-Bilder hat sich die Autokorrelationsfunktion (ACF)  $G(r)$  erwiesen. Auch diese Funktion sollte über möglichst viele Strukturen berechnet werden, um ein statistisch sicheres Ergebnis zu bekommen. Zusätzlich zur Periodizität enthält die ACF auch eine Information über die Breite der Strukturen.

Die Autokorrelationsfunktion gibt die Übereinstimmung der Helligkeit eines Bildpunktes  $\rho(x, y)$  mit einem Punkt  $\rho(x + r_x, y + r_y)$  im Abstand  $\vec{r}$  wieder. Mit  $\rho$  ist die Punktmatrix bezeichnet, deren Wert an der Stelle  $(x, y)$  der Helligkeitswert im Bild ist. Die ACF nach Gl. 3.1 stellt die kreisförmig gemittelte ACF dar, wie sie in den meisten Veröffentlichungen angewendet wird. Sie korreliert nicht zwei Punkte miteinander, sondern einen Punkt mit dem Mittelwert aller  $N$  Punkte im Abstand  $r$  um diesen Punkt herum. Somit wird über alle Winkel gemittelt.

$$g(r) = \sum_{x,y} \left[ \rho(x, y) * \sum_{\alpha=0}^{\alpha=2\pi} \frac{\rho(x + \cos(\alpha) * r, y + \sin(\alpha) * r)}{N} \right]. \quad (3.1)$$

Bei Betrachtung der labyrinthischen Strukturen in Abb. 3.4(a) fällt auf, dass diese isotrop, also nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt, sind. Dies ist verständlich, da sie die Lösung der Cahn-Hilliard-Theorie darstellen und durch Überlagerung von Wellen



**Abb. 3.4:** Bild (a) zeigt eine 2-dimensionale Lösung der CH-Gleichung als Testbeispiel für die Autokorrelationsfunktionen in Grafik (b). Zum Vergleich sind radiale und lineare ACF gegenübergestellt. Die markierten Punkte werden im Text besprochen.

konstanter Wellenlänge und zufälligen Raumwinkeln entstanden sind. Somit beinhaltet eine horizontale Linie in Abb. 3.4(a) alle Strukturausrichtungen, und es sollte genügen, die ACF nur von den horizontalen Linien zu berechnen, um die Strukturen zu charakterisieren. Das bedeutet im Sinne der kreisförmig gemittelten ACF (Gl. 3.1)  $\alpha = 0$ , womit die linienweise gemittelte Autokorrelationsfunktion erhalten wird:

$$G(r) = \sum_{x,y} [\rho(x, y) * \rho(x + r, y)]. \quad (3.2)$$

Grafik (b) in Abb. 3.4 zeigt die aus Bild (a) berechneten Autokorrelationsfunktionen. Die radiale ACF wurde nach Gleichung 3.1, also unter Berücksichtigung aller Winkel  $\alpha$  berechnet, die lineare ACF nach Gleichung 3.2. Beide Funktionen weichen nur geringfügig voneinander ab. Der Fehler durch die Verwendung der linienweise gemittelten ACF ist jedoch gering und wird durch den entscheidenden Vorteil kompensiert, dass die Funktion nicht durch Drift in der langsamen Scanrichtung verfälscht wird, da sie immer in der schnellen Scanrichtung berechnet wird.

Die in Abb. 3.4(b) gezeigten ACF enthalten 3 wesentliche Informationen:

1. Die Oszillationen mit dem ersten Maximum bei Markierung 2 deuten auf eine Periodizität der Strukturen in Bild (a) hin. Die Position gibt den mittleren Abstand der Strukturen an und stellt nach der CH-Theorie die dominante Wellenlänge  $\lambda_M$  dar. Sie ergibt sich für dieses Beispiel zu  $\lambda_M = 21 \text{ pt}$ .
2. Die charakteristische Länge der Strukturen kann durch die Halbwertsbreite charakterisiert werden - markiert durch Punkt 1, zu  $W = 8.0 \text{ pt}^1$ . An diesem Punkt ist  $G(r) = \frac{1}{2} (G(0) + G(r \rightarrow \infty))$ .

<sup>1</sup>In der Literatur wird häufig die Position der 1. Nullstelle als charakteristische Länge benutzt [40]. Der hier verwendete Wert hat sich jedoch insbesondere bei großen Strukturen als günstiger erwiesen.

3. Der Wert der Korrelationsfunktion für  $r \rightarrow \infty$  gibt die mittlere Höhe der Strukturen im Bild (a) an.

#### Die Autokorrelationsfunktion in STM-Bildern

Bei der Berechnung der ACF in STM-Bildern sollen in dieser Arbeit monoatomar hohe Inseln quantifiziert werden. Die Identifikation der Strukturen erfolgt über deren Höhe durch die Einführung eines Schwellwertes (*threshold level*). Punkte über dem Schwellwert werden weiß dargestellt und bedeuten eine Insel mit  $\rho = 1$ , unter dem Schwellwert ist  $\rho = 0$  (bei schwarzen Punkten). Das 16 Bit STM-Bild wird damit für einen ausgewählten Bereich in ein 1 Bit atomares Bild umgewandelt.

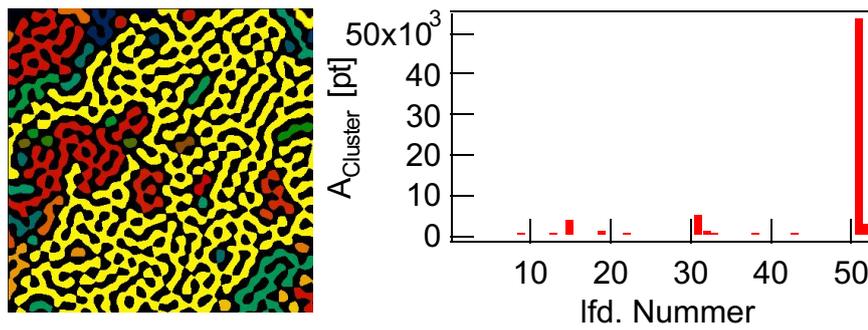
Die Berechnung der ACF nach Gl. 3.2 wird damit besonders einfach, da nur weiße Punkte berücksichtigt werden müssen. Die berechnete ACF ist demnach die Dichte-Autokorrelationsfunktion der ausgewählten Strukturen und gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, im Abstand  $r$  von einem Punkt  $\rho(x, y) = 1$  einen Punkt  $\rho(x+r, y) = 1$  zu finden.

#### 3.2.3 Identifizierung von Clustern

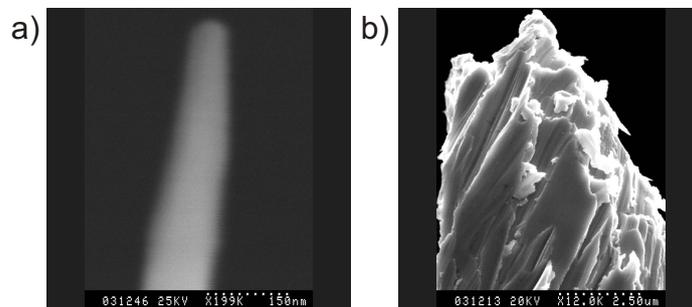
Die Autokorrelationsfunktion enthält Informationen über die Breite und Periodizität der zu untersuchenden Strukturen. Häufig sollen jedoch die Strukturen im realen Raum identifiziert, ihre Positionen und Flächen detektiert und anschließend in einem Histogramm aufgetragen werden. Die Entwicklung eines geeigneten Algorithmus erfolgte in Anlehnung an Ref. [39], [16].

Die Cluster werden wie im Fall der ACF nach ihrem Helligkeitswert durch einen Schwellwert indiziert. Der Algorithmus sucht das Bild nach weißen Punkten ab und benachbarte Punkte bekommen eine fortlaufende Nummer zugewiesen. Treffen zwei bereits als zusammenhängend identifizierte Cluster aufeinander, so bekommen sie eine gemeinsame Nummer und sind damit vereinigt. Auf diese Art und Weise können auch komplexe, vernetzte Strukturen analysiert werden.

Die Leistungsfähigkeit des Algorithmus demonstriert Abb. 3.5. Bei dem analysierten Bild handelt es sich wieder um Spinodale Entmischung, berechnet mit der CH-Gleichung. Die unterschiedlichen Farben demonstrieren die einzelnen Cluster. Der hohe Vernetzungsgrad wird deutlich sichtbar. 90 % aller Pixel gehören zu einer zusammenhängenden Struktur - siehe nebenstehendes Histogramm in Abb. 3.5. Ist der Vernetzungsgrad geringer, sinkt dieser Anteil signifikant.



**Abb. 3.5:** Das Ergebnis der Clusteranalyse einer vernetzten Struktur (aus Abb. 3.4 Bild a) ist in Bild a) dargestellt. Jeder unabhängige Cluster bekommt eine Farbe zugewiesen. Diese dient nicht nur zur optischen Unterscheidung, sondern vielmehr zur Korrelation mit der Clusternummer im Histogramm - Grafik b). Hier sind die Flächen für jeden Cluster aufgezeigt.



**Abb. 3.6:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Tunnelspitzen direkt nach der Präparation. Die Spitze in Bild (a) ist eine geätzte Wolfram-Spitze, bei der in Bild (b) handelt es sich um eine geschliffene Iridium-Spitze.

### 3.3 Herstellung der Tunnelspitzen

Als Tunnelspitzen können im Prinzip alle leitenden Materialien eingesetzt werden, die bis auf einen Spitzenradius von unter  $1 \mu\text{m}$  angespitzt werden können. Das am weitesten verbreitete Material ist Wolfram, da es sich durch eine große Härte und chemische Beständigkeit auszeichnet. Weiterhin lässt es sich elektrochemisch in einer Lamelle aus einer wässrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung sehr gut zu feinen STM-Spitzen verjüngen. Die genaue Prozedur ist in [33] beschrieben. Auf diese Weise konnten Spitzen mit einem Radius  $< 100 \text{ nm}$  reproduzierbar hergestellt werden. Siehe Abb. 3.6(a).

Bei höheren Potentialen (ab  $106 \text{ mV}$  gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode gemessen [43]) beginnt in einem Chloridionen-haltigen Elektrolyten die anodische Auflösung von Wolfram und damit die Zerstörung der STM-Spitze. Aus diesem Grund wurden bei den meisten Experimenten Iridium-Spitzen eingesetzt. Iridium hat dem Wolfram sehr ähnliche mechanische Eigenschaften, ist aber elektrochemisch resistenter. Sein Nernst-Potential in schwefelsaurer Lösung liegt mit  $1156 \text{ mV}$  (gegen eine Normal-Wasserstoff-RE gemessen) [43]  $1050 \text{ mV}$  höher als das von Wolfram. Da sich Iridium deshalb elektroche-

misch nur schwer bearbeiten lässt, werden häufig andere Bearbeitungsmethoden wie zum Beispiel *focused ion beam milling* [44] oder mechanische Schleifmethoden [33] angewendet. Mittels letzterer Methode, von R. Schuster weitgehend automatisiert, wurden alle Iridium-Spitzen in dieser Arbeit hergestellt. Sie lieferte mit etwas Erfahrung bis zu 50 % Spitzen mit guter Auflösung. In Abb. 3.6(b) ist die elektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Iridium-Spitze dargestellt. Die Schleifspuren sind noch deutlich zu erkennen. Trotz des etwas undefinierten Aussehens liefern diese Spitzen gut aufgelöste STM-Bilder.

Um die Faradayschen Ströme durch die Spitzen zu minimieren, wurden sie mit Apiezonwachs isoliert. Hierzu wurde das Wachs in einer Lamelle erwärmt und die Spitze, mit dem spitzen Teil nach oben, durch die Lamelle geschoben. Man geht davon aus, dass beim Abkühlen die Wachsschicht am vordersten Teil der Spitze aufbricht und für die Tunnelexperimente genügend Metalloberfläche freigibt. Der elektrochemische Reststrom konnte auf unter  $1\text{ nA}$  verringert werden und lag damit um mindestens Faktor 10 unter dem typischen Tunnelstrom.

In Ref. [33] wurde gezeigt, dass keine organischen Verunreinigungen durch die Wachsschicht auf der Arbeitselektrode messbar sind.

## 3.4 Präparation der STM-Proben

Als STM-Proben dienten in allen Experimenten auf ein Glassubstrat aufgedampfte Gold-Filme. Um eine bessere Haftung zu gewährleisten, wurde zunächst eine  $10 - 20\text{ nm}$  dicke Chromschicht und anschließend eine  $100\text{ nm}$  starke Goldschicht aufgedampft, die als Elektrode diente. Die metallisierte Fläche beträgt  $\approx 1\text{ cm}^2$  wovon,  $\approx 0.5\text{ cm}^2$  als Elektrode nutzbar ist.

Durch mehrmaliges Erhitzen in der Bunsenbrennerflamme auf ca.  $400^\circ\text{C}$  und anschließendes Spülen mit Milli-Q-Reinstwasser wurden Verunreinigungen entfernt, und die Oberfläche ordnete sich zu  $\approx 100\text{ nm} * 100\text{ nm}$  großen, (111)-orientierten Terrassen an.

## 3.5 Vermeidung von Kontamination

Die Herstellung sauberer Elektrolyte ist von essentieller Wichtigkeit für die Arbeit in der Elektrochemie, da bereits bei geringsten Affinitäten der Verunreinigungen zur Elektrode diese binnen Sekunden vergiftet ist. Obwohl die hier beschriebenen Experimente an der sehr inerten Gold-Elektrode durchgeführt wurden, wurde dennoch auf größtmögliche Reinheit geachtet.

Alle Elektrolyte wurden aus Metallsalzen mit höchstem Reinheitsgrad (*supra pure*®) von

Merck o.ä.) sowie Milli-Q-Reinstwasser, mit unter 3 ppm an organischen Verunreinigungen, hergestellt. Aufbewahrt wurden sie in gasdicht verschraubbaren Teflonbehältern, die vor Benutzung mit einem Gemisch aus 60 %  $H_2O_2$  und 40 %  $H_2SO_4$  gereinigt wurden. Auf ein Verdrängen von gelöstem Sauerstoff durch Spülen des Elektrolyten mit Stickstoff wurde verzichtet, da Sauerstoff bei Raumtemperatur und den hier verwendeten Potentialen praktisch nicht auf Gold adsorbiert [45].

In dem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid wurde auch die elektrochemische Zelle aufbewahrt.