

4 Spinodale Entmischung auf Metalloberflächen

Die zwei vorangegangenen Kapitel legten die theoretischen Grundlagen zur Spinodalen Entmischung auf einer Elektrodenoberfläche und stellten ein Experiment vor, um diese zu untersuchen. Bevor der Blick nach vorn auf die aktuellen Untersuchungen gerichtet wird, sollen in Abschnitt 4.1 die in der Literatur beschriebenen Experimente zur Spinodalen Entmischung aufgezeigt werden.

Der größte Teil dieses Kapitels widmet sich Phasenübergängen auf einer Au(111)-Elektrode in einem Kaliumchlorid-Elektrolyten - Abschnitt 4.2. Hier wird zunächst das elektrochemische Verhalten einer Au(111)-Elektrode beschrieben.

Der wichtigste Punkt ist der Phasenübergang eines durch schnelle elektrochemische Auflösung von Gold gebildeten Gittergases von Goldatomen auf dem Goldgitter (im Folgenden auch Gold-Adatomgas genannt). Die durch den Phasenübergang des Gold-Adatomgases gebildeten Strukturen werden quantitativ ausgewertet und mit der Cahn-Hilliard-Theorie sowohl morphologisch als auch quantitativ verglichen. Anhand von zwei weiteren Experimenten soll untersucht werden, ob es sich bei dem Phasenübergang um Spinodale Entmischung handelt.

Im zweiten Teil des Kapitels wird der Phasenübergang durch die selektive Auflösung einer Oberflächen-Metallegierung initiiert. Hier werden auch die Grundlagen zur Bildung einer solchen Legierung vorgestellt.

4.1 Experimente zur Spinodalen Entmischung - ein Blick auf die Literatur

Die meisten in der Literatur beschriebenen Systeme, in denen Spinodale Entmischung beobachtet wird, sind Festkörper, in denen mindestens zwei unterschiedliche Spezies vermischt sind. Die prominentesten Beispiele für eine solche „feste Mischung“ sind Metallegierungen, Gläser und Polymermischungen. Ein breiter Überblick über die experimentellen Arbeiten zu den unterschiedlichen Systemen wird in dem Buch von Gunton [7] gegeben.

Die wohl umfangreichsten Studien zur Spinodalen Entmischung fanden auf dem Gebiet der Metallurgie statt. Sie gehen auf die Arbeiten von Rundmann und Hilliard an dem klassischen $Fe - Al$ System [46] zurück. Informationen über dieses große Forschungsgebiet geben zahlreiche Übersichtsartikel, die sowohl die experimentellen Ergebnisse [47] als auch die theoretische Interpretation beleuchten [48]. Im letzteren Artikel finden sich auch Informationen über mechanische und chemische Eigenschaften der spinodal entmischten Legierungen.

Im Rahmen der Untersuchung zur Spinodalen Entmischung in Metallegierungen wird häufig über eine durch Spannungen infolge der sich ausbildenden Kristallstruktur verursachte Anisotropie berichtet [49], [50]. Dies bedeutet, dass die Strukturen nicht mehr gleichmäßig im Raum ausgebildet sind, sondern eine Vorzugsrichtung haben. Diese Anisotropie kann in Gläsern, einer weiteren Gruppe von Systemen, in denen Spinodale Entmischung beobachtet wird, vermieden werden. Sie sind Dank ihrer flüssigkeitsähnlichen Struktur isotrope Festkörper mit einem geringen Diffusionskoeffizienten und bieten somit gute Voraussetzungen zur Untersuchung von Spinodaler Entmischung. Die meisten Experimente wurden an Natronsilikatgläsern $Na_2O - SiO_2$ durchgeführt. Eine Übersicht über die bis 1978 durchgeführten Experimente ist in dem Buch von Alper [51] gegeben. In einem neueren Experiment berichtet Craievich von Spinodaler Entmischung in Borat Gläsern und beobachtet auch deren Langzeitverhalten [52].

In jüngerer Vergangenheit finden sich zahlreiche Studien zur Spinodalen Entmischung auf dem Gebiet der Polymerforschung. Durch die große Auswahl an Polymeren und deren zahlreiche Modifikationsmöglichkeiten bieten Polymere eine breite Basis zur Untersuchung von Phasenübergängen. Die Geschwindigkeit des Phasensprunges kann durch Veränderung der Molekülmasse und damit der Diffusionsgeschwindigkeit eingestellt werden [53]. Durch nachträgliche Vernetzung der Strukturen kann der Phasenübergang gezielt eingefroren und beobachtet werden [53]. Einen Einblick in die durchgeführten Experimente und zur Theorie bietet der Übersichtsartikel [54].

Trotz der großen Vielfalt an untersuchten Systemen sind die Analysemethoden sehr ähnlich. Im Fourier-Raum werden die Phasenübergänge mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (X-Ray SAS) oder -neutronenstreuung (SANS) untersucht. Im Fall von Polymeren und Gläsern kommt auch Lichtstreuung zum Einsatz. Diese Methoden liefern *in situ* Daten über Periodizität, Amplitude und Wellenlänge der entstandenen Strukturen. Im realen Raum wurden am häufigsten elektronenmikroskopische Methoden benutzt (SEM, TEM). Aber auch über die Anwendung von Laser Scanning Confocal Microscopy [53] und Field Ion Microscopy [21] wird berichtet. Die letzteren zwei Methoden haben den Vorteil, dass sie *in situ* Informationen über die Morphologie der Probe geben können. Über *in situ* elektronenmikroskopische Experimente wird hingegen nicht berichtet.

Prinzipiell haben Beugungsexperimente den Vorteil, dass das frühe Stadium der Spino-

dalen Entmischung sehr gut zugänglich ist. Insbesondere das Anwachsen der Amplitude der Konzentrationsfluktuationen sowohl für Polymerentmischungen [55] als auch für die Entmischung von Metallegierungen [56] kann sehr gut mit diesen Experimenten verfolgt werden.

Trotz der beschriebenen Vorteile haben viele der bisher beschriebenen Untersuchungsmethoden Einschränkungen hinsichtlich:

1. der morphologischen Information bei den Streumethoden wie zum Beispiel Röntgen- oder Neutronenstreuung,
2. der theoretischen Modellierbarkeit durch die komplizierten Molekülstrukturen (gilt besonders für Gläser und Polymere),
3. der räumlichen Auflösung der *in situ*, Real-Raum Methoden, wie zum Beispiel Licht- und Elektronenmikroskopie,
4. der Veränderung der Proben während der Vorbereitung für die *ex situ* elektronenmikroskopische Analyse.

Ein Ansatz, um diese Probleme zu umgehen, ist die *in situ* Beobachtung von Phasenübergängen auf einer Oberfläche, da die komplizierte Probenvorbereitung für die *ex situ* Methoden entfällt. Allerdings ist es schwieriger, eine thermodynamisch instabile Mischung auf einer Oberfläche zu erzeugen, da die Diffusion auf Oberflächen meist zu schnell ist, um Keimbildung und Wachstum während des Sprunges in die Mischungslücke zu vermeiden.

Ein System, mit einem kleinem Diffusionskoeffizienten stellen dünne Filme dar. Bei dem Phasenübergang handelt es sich um die Entnetzung des Filmmaterials auf der Substratoberfläche. Diese Entnetzung kann spinodal sein. Die treibende Kraft für den Phasenübergang sind weitreichende schwache Van-der Waals Wechselwirkungen, die thermisch aktivierte Oberflächenwellen verursachen [57]. Als Filmmaterialien kommen zum Beispiel Flüssigkristalle [57], Polymere [58], [59] und Nanokristalldispersionen [60] in Frage.

Über Spinodale Entmischung eines atomaren, 2-dimensionalen Gittergases ist in der Literatur nur ein Experiment beschrieben. Hier wurde mittels Helium-Molekularstrahl-Streuung der Phasenübergang von Cu-Adatomen auf einer Cu-Oberfläche verfolgt [61]. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass STM-Aufnahmen einer Goldoberfläche in einer ionischen Flüssigkeit vernetzte, labyrinthische Strukturen zeigen. Diese Strukturen wurden jedoch nicht auf ihre quantitativen Eigenschaften und den Mechanismus ihrer Entstehung hin untersucht [62]. Morphologie und Periodizität deuten jedoch auf einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung hin.

Eine *in situ* Untersuchung der Spinodalen Entmischung auf einer Oberfläche - beobachtet im realen Raum und auf atomarer Skala - steht demnach noch aus. Dies wäre ein

geeignetes Modellsystem, das eine direkte Gegenüberstellung von Experiment, Theorie und Computersimulation zur Spinodalen Entmischung erlaubte.

4.2 Spinodale Entmischung und Keimbildung und Wachstum auf Gold(111)

Das Rastertunnelmikroskop wurde in der Vergangenheit vielfältig zur Untersuchung von Phasenübergängen auf einer Oberfläche und insbesondere in einem elektrochemischen System auf einer Metallelektrode eingesetzt [14]. Doch es wird über keinen Fall berichtet, in dem es gelang, ein thermodynamisch instabiles, 2-dimensionales, atomares Gittergas experimentell zu erzeugen und die durch Spinodale Entmischung dieses Gittergases entstehenden Strukturen im realen Raum, *in situ*, zu beobachten.

4.2.1 Die Elektrochemie einer Au(111)-Arbeitselektrode in 2 M KCl

im Folgenden werden Experimente mit einer Au(111)-Arbeitselektrode in einem 2 M KCl-Elektrolyten vorgestellt. Diese Elektrode zeichnet sich sowohl durch ihre einfache experimentelle Präparation als auch große Inertheit gegen organische Verunreinigungen aus.

Es wurde bereits in der Einleitung angesprochen, dass der Phasenübergang eines Gold-Adatomgases beobachtet werden soll. Dieses Adatomgas soll durch die Auslösung von Goldatomen aus der obersten Monolage bildet werden. Gold ist jedoch nur in einem Elektrolyten mit komplexbildenden Ionen wie Halogeniden oder Cyanid löslich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Kaliumchlorid als Elektrolyt eingesetzt, in dem die Goldauflösung bevorzugt nach folgender Reaktionsgleichung [63], [43] abläuft:



Das Gold wird von vier Chloridionen komplexiert und geht als Tetrachloraurat-Komplex $[AuCl_4]^-$ in Lösung. Das Nernst-Potential der Gold-Elektrode für Standardbedingungen ¹ beträgt für die in Gl. 4.1 dargestellte Elektrodenreaktion 1008 mV - gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) gemessen [43].

Auch die Bildung des Dichloraurat-Komplexes ist in der Literatur beschrieben [63], [64]. Sein Nernst-Potential liegt jedoch 120 mV über dem Nernst-Potential von $[AuCl_4]^-$, so dass bevorzugt der thermodynamisch stabilere Tetrachloraurat-Komplex gebildet wird. Diaz et al. führen jedoch aus, dass hohe Chloridionen-Konzentrationen den Dichloraurat-Komplex stabilisieren [64].

¹ $c_{[AuCl_4]^-} = 1 \frac{mol}{l}$, $c_{Cl^-} = 1 \frac{mol}{l}$, $T = 298 K$.

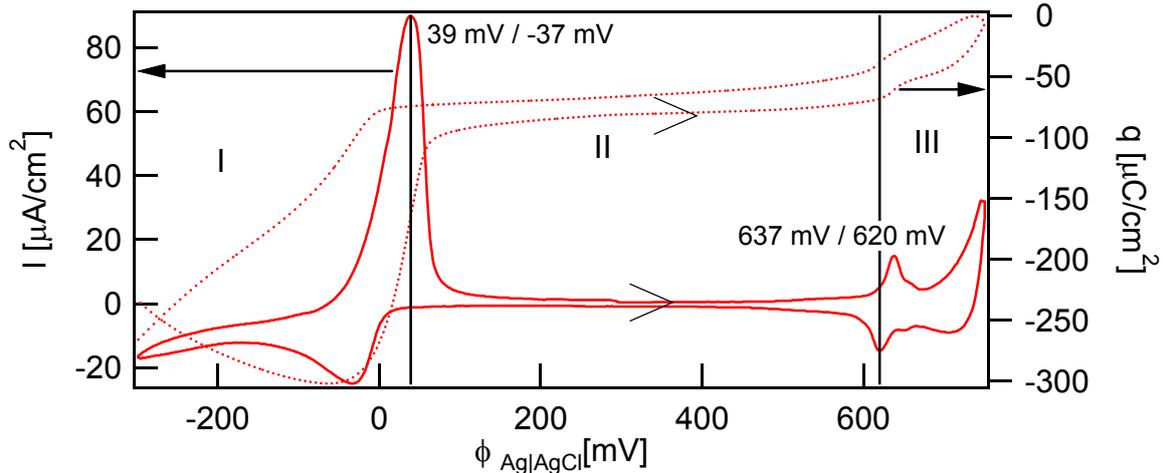


Abb. 4.1: Reversibles Zyklovoltammogramm einer Au(111)-Oberfläche in einem 2 M KCl -Elektrolyten - aufgenommen von $-300\text{ mV}_{Ag|AgCl}$ bis $+750\text{ mV}_{Ag|AgCl}$ mit einer Scangeschwindigkeit von $20\frac{\text{mV}}{\text{s}}$. Die durch römische Zahlen markierten Bereiche werden im Text diskutiert.

In den hier vorgestellten Experimenten wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode ($Ag/AgCl$) als Referenzelektrode (RE) verwendet. Ihr Potential beträgt 222 mV_{NHE} . Das tiefgestellte Symbol hinter der Potentialangabe gibt die entsprechende Referenzelektrode an. Gegen eine $Ag/AgCl$ Referenzelektrode beträgt das Nernst-Potential der Au(111)-Elektrode: $786\text{ mV}_{Ag|AgCl}$.

Der hochkonzentrierte Kaliumchlorid-Elektrolyt ist erforderlich, um eine Verarmung des Elektrolyten an Chlorid auch bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten zu verhindern. Die Verwendung von Protonen als Kationen, wie in der Literatur häufig beschrieben, ist bei diesen hohen Konzentrationen aufgrund der rasch einsetzenden Wasserstoffentwicklung sowohl an der STM-Spitze als auch an der Probe ungünstig.

Zur Charakterisierung der Elektrode wurde die in Abschnitt 2.2.4 vorgestellte zyklische Voltammetrie angewendet. Ein für eine Au(111)-Elektrode typisches CV ist in Abb. 4.1 dargestellt. Dieses Zyklovoltammogramm deckt sich qualitativ mit den Beispielen aus der Literatur [65], [66], [67]. Da die Chloridionen-Konzentration im hier betrachteten Fall drei Größenordnungen über den in der Literatur beschriebenen Beispielen liegt, sind die Positionen und Peakhöhen im Vergleich mit den Literaturbeispielen verschoben.

Wir beginnen mit der Interpretation des CVs bei $300\text{ mV}_{Ag|AgCl}$, wo die Messung mit anodischer Polarisierung der Elektrode begann. Bei diesem Potential ist die Elektrode mit Chloridionen bedeckt. Ocko et. al. [68] und Magnussen et al. [69] haben die Elektrode mit Röntgen-Beugung untersucht und bei diesem Potential eine ungeordnete, flüssigkeitsähnliche Chlorid-Adsorbatschicht gefunden. Wie in Abb. 4.2 erkennbar, deuten im Rahmen dieser Arbeit erhaltene STM-Bilder bei $\phi = 200\text{ mV}_{Ag|AgCl}$ auf eine geordnete Chlorid-Überstruktur bei der hier verwendeten hohen Cl^- -Ionenkonzentration hin. Die in Bild

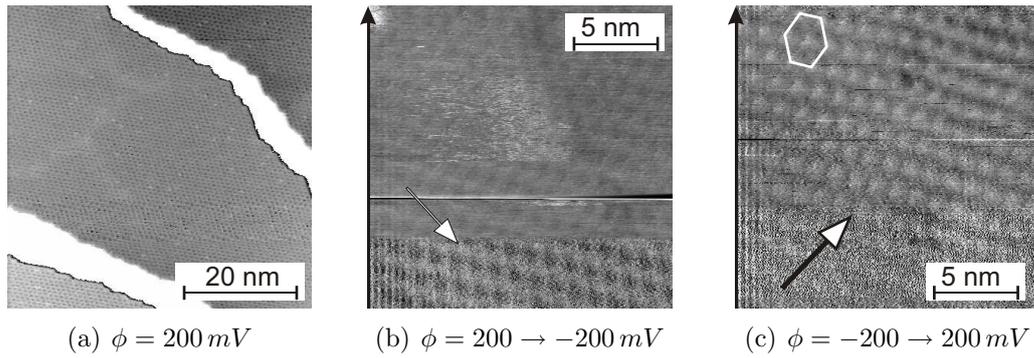


Abb. 4.2: Typische STM-Bilder einer Au(111)-Oberfläche in einem 2 M KCl -Elektrolyten. Die Tunnelspannung betrug im Bild (a) $U_T = 150\text{ mV}$ und in den Bildern (b) und (c) 50 mV . Die Scanrichtung ist durch die Pfeile am Bildrand markiert. In Bild (b) wurde das Potential von 200 auf $-200\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ erniedrigt und in Bild (c) wieder auf $\phi = 200\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ erhöht.

4.2(c) abgebildete hexagonale Struktur hat einen mittleren Chloridatom-Abstand von $\approx 1\text{ nm}$, was für eine 3×3 -Überstruktur spricht. Es war nicht möglich, den Rotationswinkel zum unterliegenden Goldgitter zu bestimmen, da dieses nicht atomar aufgelöst werden konnte. Aus dem Abstand der adsorbierten Chloridionen lässt sich die Bedeckung zu $\theta_{\text{Cl}^-} \approx \frac{1}{3}$ abschätzen.

Bei $637\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ tritt ein scharfer, reversibler Peak im CV auf. Dieser deutet auf eine Phasenumwandlung in der Chlorid-Adsorbatschicht von der 3×3 -Überstruktur in eine dichter gepackte Überstruktur hin.

In der Literatur wird dieser Peak einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der flüssigkeitsähnlichen Phase zur einer hexagonalen, inkommensurablen und um 30° gegenüber dem Au-Grundgitter gedrehte Phase zugeordnet [65], [69]. Für einen Elektrolyten mit einer Chloridionen-Konzentration von $c_{\text{Cl}^-} = 0.1\text{ mol/l}$ wird die Chloridbedeckung in der geordneten Phase zu $\theta_{\text{Cl}^-} = 0.5$ bestimmt [69].

Bei $\phi \approx 750\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ beginnt die Oxidation (und damit Auflösung) der Gold-Elektrode. Haiss und Sass haben diesen Prozess mit dem STM beobachtet und berichten, dass die Auflösung von Gold in einem Elektrolyten mit einer Chloridionen-Konzentration von 5 mM über die Bildung eines Oberflächenkomplexes $[\text{AuCl}_3]_2$ vonstatten geht [66]. Dabei wird das Gold bis zur Oxidationsstufe *III* oxidiert und geht als Tetrachloroaurat-Komplex $[\text{AuCl}_4]^-$ in Lösung.

Nach Umkehr der Scanrichtung wird das aufgelöste Gold wieder abgeschieden und bei dem Peak bei $620\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ die geordnete Chlorid-Adsorbatschicht wieder aufgelöst [69]. Im Bereich von $620\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ bis $-37\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ fließt nur ein geringer Strom, der auf die Umladung der Doppelschicht zurückgeführt werden kann. Wird der breite Peak bei $-37\text{ mV}_{\text{Ag|AgCl}}$ überquert, so fließt eine Ladung von $q \approx 50\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, was der Auflö-

sung $\approx \frac{1}{3}ML$ Chloridionen entspricht² und gut mit der Bedeckung der 3×3 -Chlorid-Überstruktur in dem STM-Bild in Abb. 4.2(c) von $\theta_{Cl^-} \approx 0.3$ übereinstimmt.

Auch aus der Literatur kann ein Wert für die Bedeckung der Elektrode mit Chlorid bei einer Konzentration von $c_{Cl^-} = 2 \text{ mol/l}$ und einem Potential von $\phi = 0 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ abgeschätzt werden. Die adsorbierte Menge an Chlorid wurde für eine 1 mM KCl -Lösung aus chronocoulometrischen Messungen [65] sowie Quarzmikrowaage-Untersuchungen [70] übereinstimmend zu $\theta_{Cl^-} \approx 0.1$ bestimmt. In Ref. [65] wurde die Adsorption konzentrationsabhängig untersucht. Dies ermöglicht eine grobe, lineare Extrapolation der Chloridbedeckung auf die hier verwendete 2 M Elektrolytkonzentration zu $\theta_{Cl^-} \approx 0.3 - 0.4$.

Die Auflösung der Chlorid-Überstruktur kann in dem STM-Bild in Abb. 4.2(b) direkt verfolgt werden. An der Position des weißen Pfeils wurde das Potential von $\phi = 200$ auf $-200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ erniedrigt, und sofort verschwinden die Strukturen in den STM-Bildern. Bei weiterer negativer Polarisierung der Elektrode finden Ocko et. al. mittels Röntgenbeugung [68] und Kolb anhand von STM-Aufnahmen [71], dass für Potentiale $\phi < -37 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ die Elektrode die für Au(111) typische 1×23 -Rekonstruktion zeigt. Der leicht negative Strom bei diesen Potentialen ist auf die langsame Bildung dieser Rekonstruktion zurückzuführen. Die Rekonstruktion wird bei anschließender Umkehr der Scanrichtung und damit positiver Polarisierung bei dem intensiven Peak bei $39 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ wieder aufgelöst.

Wie aus dem STM-Bild in Abb. 4.2(c) hervorgeht, wird bei dem Sprung von $\phi = -200$ auf $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ die bereits angesprochene 3×3 -Chlorid-Überstruktur wieder gebildet. Dabei wird mehr Ladung transportiert ($180 \frac{\mu C}{cm^2}$), als für die Adsorption einer $\frac{1}{3}$ Monolage Chlorid erforderlich ($53 \frac{\mu C}{cm^2}$) ist. Das wird mit der Auflösung der Rekonstruktion und der damit verbundenen Verschiebung des Nullladungspunktes erklärt [68], [71].

Die Position des Peaks bei $\phi = 39 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ ist von der Chloridkonzentration abhängig und verringert sich von $328 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ bei $c_{Cl^-} = 0.01 \text{ mM}$ auf $208 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ bei $c_{Cl^-} = 1 \text{ mM}$ [67]. Dies ergibt eine Verschiebung von -60 mV pro Dekade und stimmt gut mit der Position des Adsorptionspeaks bei $39 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ im hier gemessenen CV überein.

4.2.2 Bildung eines Gold-Adatomgases durch „schnelle Elektrochemie“

In Abb. 4.3 ist schematisch die Prozedur dargestellt, um durch das Anlegen eines μs -Spannungspulses auf die STM-Spitze innerhalb dieser Zeit einen Teil der obersten Monolage der Gold-Elektrode herauszulösen.

Zunächst wird die Elektrode mit dem STM abgebildet. Danach wird die Regelschleife

²1 ML Chloridionen $\equiv 10^{15} \frac{\text{Atome}}{cm^2}$, multipliziert mit der Elementarladung ergibt sich $q \approx 160 \frac{\mu C}{cm^2}$.

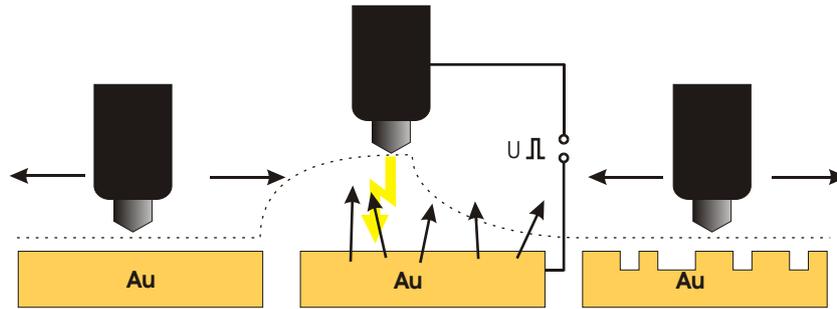


Abb. 4.3: Zeitlicher Ablauf der schnellen Goldauslösung. Mit der STM-Spitze wird die Elektrode abgebildet (1. Bild), diese anschließend zurückgezogen - dabei folgt sie der gestrichelten Linie - und ein Spannungspuls zwischen Elektrode und STM-Spitze angelegt (2. Bild). Danach wird sie wieder in die Ausgangsposition gebracht und die nun strukturierte Oberfläche abgebildet.

des STM unterbrochen und durch Anlegen einer externen Spannung an den Z-Piezo wird die STM-Spitze kontrolliert um $\approx 3\text{ nm}$ zurückgezogen, um die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht zu ermöglichen. Wie in Abb. 4.3 erkennbar, folgt die Tunnelspitze dabei einer Exponentialfunktion, um ruckartige Bewegungen zu vermeiden. Hat die Tunnelspitze ihre Position erreicht (Bild 2 in Abb. 4.3), so wird ein typischerweise wenige μs kurzer und $5 - 7\text{ V}$ hoher Spannungspuls zwischen der Elektrode und der Tunnelspitze angelegt. Während dieser Zeit kann auf Grund der kurzen Elektrodenabstände die Doppelschicht vollständig umgeladen und ein hohes Überpotential³ für die Goldauflösung erreicht werden. Die elektrochemische Auflösung von Gold wird damit schnell gestartet und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. Da es sich um die Auflösungsreaktion von Gold handelt, ist diese im Gegensatz zur Abscheidungsreaktion von Gold nicht durch die Diffusion von Goldionen zur Elektrode limitiert.

Welche Spezies führt nun den Phasenübergang durch? Während des kurzen Spannungspulses wird ein Teil der obersten Monolage der Gold-Elektrode ausgelöst, und damit werden auf der Oberfläche Fehlstellen (engl. *vacancies*) gebildet (Abb. 4.3(2)), die als Fehlstellen- oder Adatomgas angesehen werden können. Die Bedeckung der Goldatome ist somit nicht mehr $\theta = 1$, wie für eine vollständige Terrasse, sondern erheblich kleiner. Je nach Pulslänge und -höhe kann sie bis zu $\theta \approx 0.5$ betragen. Dieses Adatomgas wird den Phasenübergang durchführen.

Nach dem Spannungspuls wird die Spitze wieder in ihre ursprüngliche Position zurückgefahren und die Oberfläche abgebildet (Abb. 4.3(3)). Diese Prozedur dauert $\approx 100\text{ ms}$ und benötigt damit weniger Zeit als für die Aufnahme einer Linie des Bildes erforderlich.

³Der absolute Wert des Überpotentials ist nicht bekannt, da die lokale Beeinflussung des Potentials nicht von der Referenzelektrode erfasst wird.

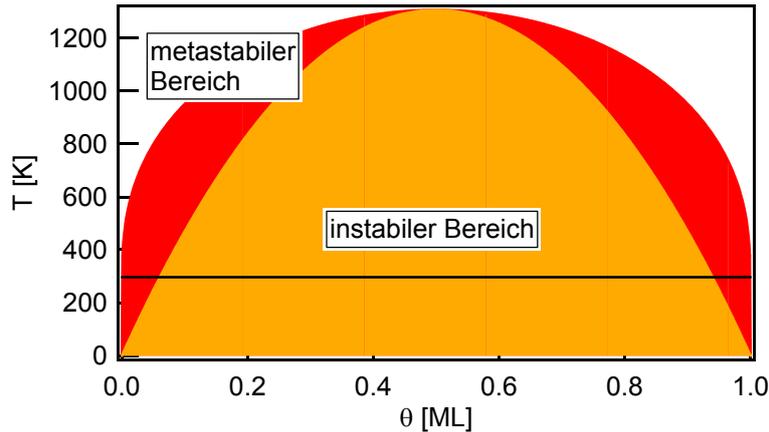


Abb. 4.4: Phasendiagramm eines Gold-Gittergases in Bragg-Williams-Näherung mit einer Paar-Wechselwirkungsenergie von $\varpi = -74 \text{ meV}$. Die kritische Temperatur beträgt $T_c = 1288 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie markiert die Raumtemperatur.

Phasendiagramm eines Gold-Adatomgases

Ob das durch die schnelle Auslösung von Goldatomen gebildete Gold-Adatomgas einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung durchführen sollte, kann dem Phasendiagramm eines solchen Adatomgases auf einer hexagonalen Oberfläche entnommen werden. Zur Berechnung des Phasendiagramms im Rahmen der BW-Näherung muss die Paar-Wechselwirkungsenergie zweier Goldatome ϖ und die Anzahl der nächsten Nachbarn bekannt sein. Letztere Größe ist im hexagonalen Gitter gleich 6. Die Paar-Wechselwirkungsenergie konnte aus Stufenfluktuationmessungen zu $\varpi = -74 \text{ meV}$ bestimmt werden [67] (genauere Diskussion in Abschnitt 4.2.5).

Das aus diesen Werten berechnete Phasendiagramm für das Gold-Adatomgas ist in Abb. 4.4 dargestellt. Wie dort erkennbar, ist für Raumtemperatur jedes System mit einer Bedeckung von $0.06 < \theta < 0.94$ thermodynamisch instabil. Wenn es somit gelingt, mehr als 6% der obersten Gold-Monolage während des Pulses auszulösen und damit zufällig verteilte Fehlstellen, bzw. Adatome zu bilden, sollte Spinodale Entmischung in dem System Gold-Elektrode/Chlorid beobachtbar sein.

4.2.3 Monoatomar hohe, labyrinthische Goldstrukturen auf Au(111)

Das Ergebnis der schnellen Auslösung von 35% der obersten Monolage einer Au(111)-Elektrode ist in Abb. 4.5 gezeigt. Zunächst wird eine glatte Terrasse der Oberfläche bei einem Potential von $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ abgebildet. An der Position des weißen Pfeils wurde ein $0.7 \mu\text{s}$ langer, 5.2 V hoher Spannungspuls zwischen Elektrode und STM-Spitze angelegt und dabei etwa 35% der Goldatome der Terrasse ausgelöst. Die auf der Oberfläche verbliebenen 65% der Atome ordneten sich zu vernetzten, labyrinthischen

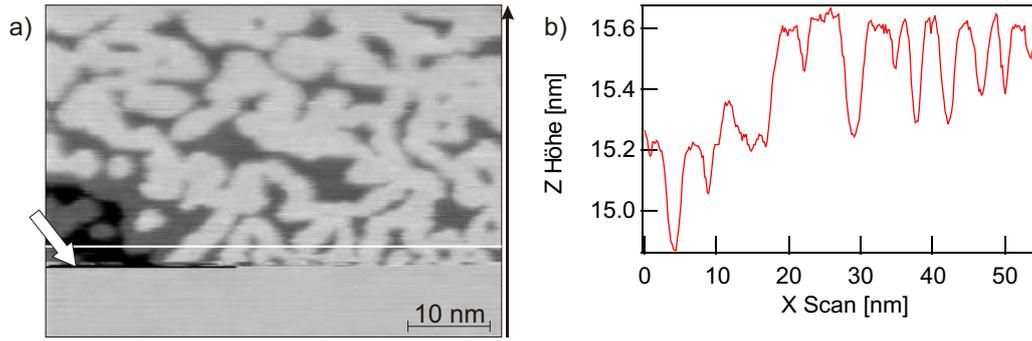


Abb. 4.5: STM-Bild einer Au(111)-Oberfläche bei $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ nach einem $0.7 \mu\text{s}$ langen, 5.2 V hohen Spannungspuls auf die STM-Spitze. Direkt nach dem Puls (weißer Pfeil) entwickeln sich labyrinthische, vernetzte Strukturen. Wie auf dem rechtsseitigen Linescan (an der weißen Linie im Bild gemessen) erkennbar, sind die Strukturen $\approx 0.3 \text{ nm} \equiv 1 \text{ ML}$ hoch.

Insel-Strukturen an [72]. Der Linescan auf der rechten Grafik in Abb. 4.5 zeigt deutlich, dass die Insel-Strukturen nur 1 Monolage hoch sind. Dies belegt, dass durch den Spannungspuls die Atome nur aus der obersten Monolage der Gold-Elektrode ausgelöst wurden und die auf der Oberfläche verbliebenen Adatome ein 2-dimensionales Gittergas darstellten, welches den Phasenübergang durchführte.

Die in Abb. 4.5 gezeigten labyrinthischen Insel-Strukturen sind zwar noch kein Beweis für Spinodale Entmischung [7], wohl aber ein erster Hinweis - zumal der Vergleich mit der Spinodalen Entmischung einer Metalllegierung in Abb. 2.2 sowie der Lösung der Cahn-Hilliard-Gleichung (Abb. 2.4) Gemeinsamkeiten aufzeigt.

Dennoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass durch epitaktische Abscheidung von Silberatomen auf eine Ag(100)-Oberfläche ([73], [74]) und von Kupferatomen auf eine Cu(100)-Oberfläche [73] ebenfalls monoatomar hohe, vernetzte Strukturen erzeugt wurden. Die Morphologie wurde mit einem STM abgebildet und ist der hier in Abb. 4.5 gefundenen sehr ähnlich. Diese Strukturen sind jedoch durch Verschmelzung von durch Keimbildung und Wachstum gebildeten Clustern entstanden [74]. Dass es möglich ist, durch Verschmelzung von durch Keimbildung und Wachstum entstandenen Clustern vernetzte Strukturen zu bilden, wird anhand von Monte Carlo-Simulationen in Abschnitt 6.6.3 gezeigt.

Allerdings sind die von Wen et al. [74] beschriebenen Strukturen größer und kompakter als die in Abb. 4.5 gezeigten, nur wenige Nanometer breiten, vernetzten Goldinseln. Um auszuschließen, dass diese Goldstrukturen nicht durch Verschmelzung von durch Keimbildung und Wachstum gebildeten Clustern, sondern durch Spinodale Entmischung entstanden sind, waren weitere Experimente nötig.

Während der Aufnahme des Bildes ist eine Vergrößerung der Strukturen mit fortschreitender Zeit zu erkennen. Das ist ein sehr interessanter Prozess, der in Kapitel 5 genau

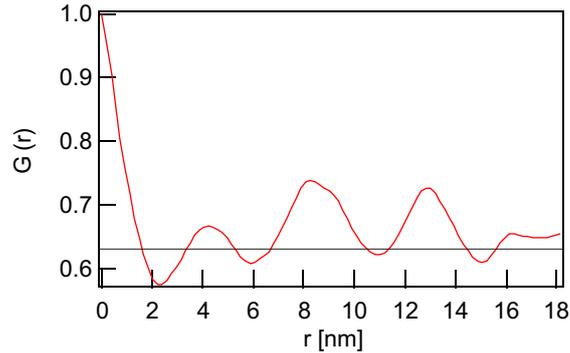


Abb. 4.6: Autokorrelationsfunktion der ersten 30 Linien nach dem Puls in Abb. 4.5. Sie zeigt deutlich die Periodizität der Strukturen mit einer Wellenlänge $\lambda = 4.5 \text{ nm}$. Die Breite der Strukturen wurde zu $W = 0.65 \text{ nm}$ bestimmt.

untersucht wird. An dieser Stelle ist er jedoch eher hinderlich, da hier die Strukturen direkt nach dem Phasenübergang ausgewertet werden sollen.

Die statistisch sichere Bestimmung von Periodizität und Größe dieser Strukturen ist schwierig, da bereits nach kurzer Zeit (also wenigen Scanlinien) die Strukturen erheblich gereift sind. Um quantitative Informationen über die Strukturen nach dem Puls zu erhalten, wurde von den ersten 30 Linien nach dem Puls die Autokorrelationsfunktion berechnet - Abb. 4.6. Hier wird die im STM-Bild augenscheinliche Periodizität klar demonstriert. Die Korrelationsfunktion oszilliert um einen Wert von ≈ 0.63 . Dieser Wert stellt die Bedeckung θ_{Au} der nach dem Auslöseprozess auf der Elektrode verbliebenen Gold-Adatome dar. Die Wellenlänge der Oszillationen wurde zu $\lambda = 4.5 \text{ nm}$ und die Breite der Strukturen zu $W = 0.65 \text{ nm}$ bestimmt. Diese Oszillationen sind ein weiteres Indiz, dass die Muster durch Spinodale Entmischung gebildet wurden.

Beobachtung der Morphologie nach dem Puls

Der hier störende Vergrößerungs- oder Reifungsprozess der Strukturen kann durch eine Verringerung des Potentials der Elektrode unterdrückt werden. Dieser Punkt wird in Abschnitt 5.3 ausführlich dargestellt. Die Konsequenz aus dieser Beobachtung wäre, das

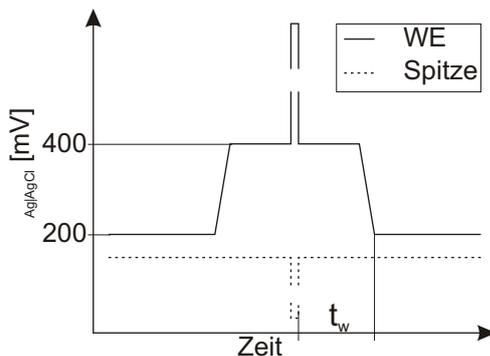


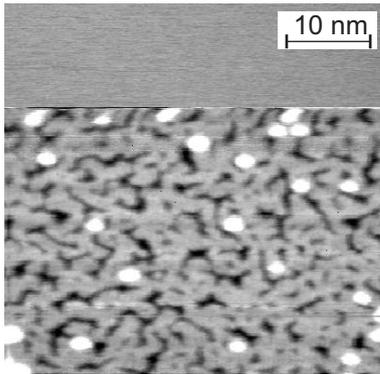
Abb. 4.7: Potentialverlauf an WE und Spitze während der Auslöseprozedur. Das Potential wird von 200 mV auf 400 mV erhöht. Anschließend wird ein kurzer Spannungspuls zwischen Probe und Spitze angelegt und das Potential nach einer Wartezeit t_w auf den Ausgangswert abgesenkt. Die Zeitskala ist nicht maßstäblich.

Potential während des Auslöseprozesses so weit zu verringern, bis die Strukturen sich nicht mehr innerhalb eines STM-Bildes verändern. Für das Gold/Chlorid-System wurde dieses Potential zu $\phi = 200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ bestimmt. Bei diesem Potential ist allerdings die Rückabscheidung des während des Spannungspulses gebildeten Gold-Komplexes auf die Elektrode sofort nach dem Abschalten des Pulses sehr schnell. Die wieder auf der Elektrode abgeschiedenen Goldatome ordnen sich zu runden Inseln an, die die labyrinthischen Strukturen überlagern. Bei hohem Potential (zum Beispiel $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ wie im letzten Unterkapitel) werden allerdings keine Inseln aus der Rückabscheidung beobachtet. Daraus kann gefolgert werden, dass die Rückabscheidung langsam genug war, so dass die lokal unter der STM-Spitze gebildeten Goldkomplex-Ionen aus dem Bereich um die Tunnelspitze heraus diffundieren konnten und nicht mehr detektiert wurden.

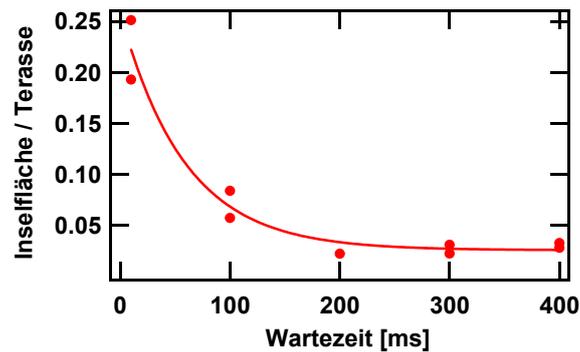
Um die labyrinthischen Strukturen direkt nach dem Puls beobachten zu können, ist ein Kompromiss zwischen geringer Rückabscheidung bei hohem Potential und gleichzeitig schneller Reifung der Strukturen und starker Rückabscheidung bei tiefen Potentialen - allerdings mit stabilen Strukturen - nötig.

Dieser Kompromiss kann durch die Teilung des Experimentes in zwei Phasen gefunden werden. Die erste Phase ist die Aufnahme der STM-Bilder bei einem Potential von $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$, wo der Reifungsprozess nicht messbar ist. Die zweite Phase ist das Auslösen der Goldatome. Hierzu wird während des Pulses das Potential auf $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ erhöht. Die zweite Phase endet mit der Verringerung des Potentials auf $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Die Zeit, bis das Potential nach dem Puls wieder verringert wird, wird auch als Wartezeit bezeichnet und hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Stärke der Rückabscheidung. Der Verlauf des Potentials von Arbeitselektrode und STM-Spitze ist in Skizze 4.7 dargestellt. In Abb. 4.8(a) ist ein STM-Bild gezeigt, bei dem die Potentiale wie eben besprochen eingestellt wurden. Die Wartezeit, nach der das Potential von $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ auf $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ verringert wurde, beträgt hier 100 ms . Die Inseldichte durch die Rückabscheidung von Goldionen wurde in Abb. 4.8(b) für verschiedene Wartezeiten bestimmt. Bei $t_W = 100 \text{ ms}$ ist die Rückabscheidung gering genug, um die labyrinthischen Strukturen nicht zu verfälschen. In allen folgenden Experimenten betrug daher die Wartezeit 100 ms .

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Auslösung des Goldes zum Teil nicht durch einen einzigen Spannungspuls realisiert wurde, sondern durch eine schnelle Folge kurzer Pulse. Im Beispiel von Abb. 4.8(a) handelte es sich demnach nicht um einen einzigen $2.1 \mu\text{s}$ langen Puls, sondern um eine Folge von $3 \times 0.7 \mu\text{s}$ kurzen Pulsen. Diese Verfahrensweise führt zu einer geringeren Destabilisierung der Spitze und damit zu einer Verlängerung ihrer Lebensdauer. Da der Abstand der Pulse lediglich $3.5 \mu\text{s}$ beträgt, ist die gesamte Prozedur nach $\approx 10 \mu\text{s}$ abgeschlossen. Die auf diese Weise gebildeten Strukturen unterscheiden sich nicht von den durch einen einzelnen Puls hergestellten.



(a) STM-Bild nach $2.1 \mu s$ langem, $5.2 V$ hohem Puls und einer Wartezeit $t_w = 100 ms$.



(b) Abhängigkeit der wieder abgeschiedenen Goldmenge von der Wartezeit

Abb. 4.8: Die weißen Inseln stammen aus der Rückabscheidung von Gold nach dem Puls. Durch die Vergrößerung der Wartezeit t_w nach dem Puls konnte die Rückabscheidung nahezu verhindert werden.

4.2.4 Die Anwendung der Cahn-Hilliard-Theorie für eine hexagonale Oberfläche

Im Abschnitt 2.1.5 wurde eine Theorie zur Beschreibung der Spinodalen Entmischung vorgestellt. Sie resultierte in der Cahn-Hilliard-Gleichung, die in einer binären Mischung die räumliche und zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies A in der Spezies B wiedergibt. Die Schnittstelle zur physikalischen Welt bildete die dominante Wellenzahl β_M , die den Abstand der Strukturen nach dem Phasenübergang darstellt. An dieser Stelle soll ein analytischer Ausdruck für diese Wellenzahl eines Gold-Adatomgases auf einer Au(111)-Oberfläche gefunden werden, um die dominante Wellenzahl mit dem experimentell gefundenen Wert vergleichen zu können. Die Ableitung erfolgt angelehnt an den von Cahn und Hilliard im 3. Abschnitt in [15] für eine binäre Mischung auf einem quadratischen Gitter vorgeschlagenen Weg.

Die Idee der Ableitung darin, die Anzahl der möglichen Bindungen zwischen den zwei Spezies einer Mischung A und B in Abhängigkeit des Abstandes zueinander mathematisch darzustellen. Aus der totalen Anzahl dieser Bindungen ergibt sich die Freie Energie der inhomogenen Mischung und aus der Abstandsabhängigkeit eine räumliche Information.

Die Wahrscheinlichkeit P_{AB} , zwei Atome der Spezies A und B der Mischung auf den Gitterplätzen R und S zu finden, lässt sich ganz allgemein nach Gl. 4.2 ausdrücken. $C(R)$ und $C(S)$ sind die Wahrscheinlichkeiten, ein Atom an den Gitterplätzen S oder R zu finden.

$$P_{AB} = C(R) \cdot [1 - C(S)]. \quad (4.2)$$

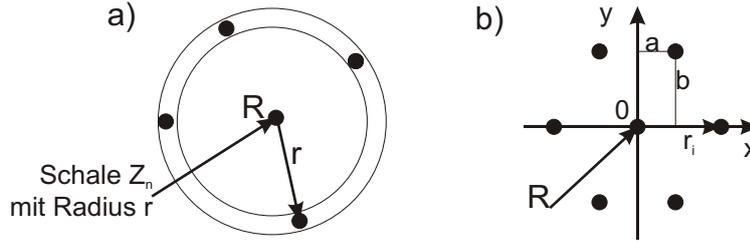


Abb. 4.9: Bild (a) skizziert die Bedeutung von Z_n - in diesem Fall befinden sich 4 Atome in der n -ten Schale mit dem Radius r_n um das Atom R herum. Im Fall eines hexagonalen Gitters gibt es genau 6 Plätze unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn.

Da die Ableitung für ein isotropes System erfolgt, sind die absoluten Positionen der Atome uninteressant, und es genügt die Betrachtung des Abstandes r zueinander. Die Anzahl der Atome, die eine Bindung bilden können, ergibt sich aus der Anzahl der Atome Z_n , die sich in einer Schale mit einem Abstand r um das Zentralatom R herum befinden - in Abb. 4.9(a) wären das vier Atome.

Für den hier betrachteten Fall eines Gitters ist unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn die Anzahl der möglichen Atome definiert. Sie richtet sich nach dem untersuchten Gittertyp. Cahn und Hilliard haben ein kubisches Gitter betrachtet. Deren Ableitung muss modifiziert werden, da es sich hier um eine hexagonale Oberfläche handelt [75]. Für dieses Gitter kommen genau sechs nächste Nachbar (NN)-Plätze in Betracht - Skizze 4.9(b). Um die Wahrscheinlichkeit $C(S)$ als Funktion des Abstandes r und der Wahrscheinlichkeit $C(R)$ darzustellen, wird $C(R)$ nach r in eine Taylor-Reihe entwickelt und diese nach dem zweiten Glied abgebrochen - Gleichung 4.3.

$$C(S) = C(R) + r \cdot \left[\frac{\partial C(R)}{\partial x} \right] + \frac{1}{2!} r^2 \cdot \left[\frac{\partial^2 C(R)}{\partial x^2} \right]. \quad (4.3)$$

Nun kann die Wahrscheinlichkeit einer Bindungsbildung P_{AB} als Funktion von $C(R)$ ausgedrückt werden, in dem Gl. 4.3 in Gl. 4.2 eingesetzt wird - Gl. 4.4. Der Erwartungswert der Anzahl der gebildeten Bindungen $Z_n(P_{AB})$ in der Schale n ist nun das Produkt der Wahrscheinlichkeit der Bindungsbildung P_{AB} in der Koordinationsschale n mit der Anzahl von Molekülen in dieser Schale Z_n . x_i und y_i sind die Koordinaten der Atome in der Schale mit ihrem Abstand r_i zum Zentralatom (siehe auch Skizze 2.7).

$$Z_n(P_{A_1A_2}) \approx Z_n \cdot P_{AB} = Z_n \{ C(R) \cdot [1 - C(R)] \} - Z_n \cdot C(R) \cdot \left\{ \sum_{r_n} r_i \frac{\partial C(R)}{\partial x_i} - \frac{1}{2!} \sum_{r_n} r_i r_j \frac{\partial^2 C(R)}{\partial x_i \partial x_j} \right\}. \quad (4.4)$$

Die gemischten und ungeraden Ableitungen der Summe in Gleichung 4.4 heben sich auf Grund des Inversionszentrums auf [15]. Es bleiben also nur die geraden Ableitungen übrig. Damit vereinfacht sich die zweite Summe in Gl. 4.4 und kann durch Permutation über die Gitterpositionen der sechs nächsten Nachbarn auf dem hexagonalen Gitter aufgelöst werden:

$$\sum r_i^2 \frac{\partial^2 C(R)}{x_i^2} = (2 + 4a^2) \frac{\partial^2 C(R)}{x^2} + (4b^2) \frac{\partial^2 C(R)}{y^2} \quad (4.5)$$

a und b sind die Längen der Gittervektoren im reziproken Raum und betragen für ein hexagonales Gitter $a = 0.5$ und $b = \frac{\sqrt{3}}{2}$ - siehe Skizze in Abb. 4.9(b).

$$\sum r_i^2 \frac{\partial^2 C(R)}{x_i^2} = 3 \frac{\partial^2 \theta}{x^2} + 3 \frac{\partial^2 \theta}{y^2} = \frac{Z_n}{2} r^2 \nabla^2 \theta. \quad (4.6)$$

Nun können, wie in Gl. 4.6 geschehen, die Wahrscheinlichkeiten $C(R)$ in die Bedeckung θ umgeschrieben werden. Für die Anzahl möglicher AB Bindungen auf einer hexagonalen Oberfläche mit dem Bindungsradius r und der Bedeckung θ ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$Z_n(P_{A_1 A_2}) = Z_n \{ \theta * [1 - \theta] \} - \frac{Z_n}{4} r^2 \nabla^2 \theta. \quad (4.7)$$

Aus dieser Gleichung kann die Gesamtenergie des Systems pro Molekül $E(R)$ am Platz R durch Summation über alle Schalen erhalten werden. v_n stellt dabei den Energiebeitrag einer Bindung in der n ten Schale dar und hängt direkt mit der Paar-Wechselwirkungsenergie $v = \frac{1}{2} \varpi$ zusammen.

$$v_n = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} - E_{BB}) \quad (4.8)$$

$$E(R) = \sum (Z_n v_n) \{ \theta * [1 - \theta] \} - \frac{1}{4} \sum (Z_n v_n r^2) \nabla^2 \theta. \quad (4.9)$$

Zur Vereinfachung werden zwei Größen definiert:

$$\lambda^2 \equiv \frac{\sum Z_n r^2 v_n}{2 \sum Z_n v_n} \quad \Omega \equiv \sum Z_n v_n \quad . \quad (4.10)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 4.9 zu:

$$E(R) = \Omega \{ \theta * [1 - \theta] \} - \frac{1}{2} \Omega \lambda^2 \nabla^2 \theta \quad (4.11)$$

Im hexagonalen Gitter ergibt sich λ aus seiner Definition in Gl. 4.10 zu $\lambda^2 = \frac{r^2}{2}$, wobei r den NN-Atomabstand angibt.

$$E(R) = \Omega \{ \theta * [1 - \theta] \} - \frac{1}{4} \Omega r^2 \nabla^2 \theta. \quad (4.12)$$

Gleichung 4.12 stellt nun den gesuchten Ausdruck für die Gesamt-Energie einer inhomogenen Mischung dar. Aus dem Vergleich der Koeffizienten mit der eingangs aufgestellten Gleichung 2.3 ergibt sich für den Wert κ folgender Ausdruck:

$$\kappa = \frac{\Omega r^2}{4} = \frac{Z\varpi r^2}{8}. \quad (4.13)$$

Der Wert Ω wurde gemäß seiner Definition durch $\Omega = Z\frac{1}{2}\varpi$ ersetzt. Die Summe über alle n Schalen entfällt, da nur eine Schale, nämlich die der nächsten Nachbarn, berücksichtigt wird.

Zusammen mit der zweiten Ableitung der freien Mischungsenergie einer realen Mischung in Bragg-Williams-Näherung (Gl. 2.2) und dem Ausdruck für die Wellenzahl mit maximalem Wachstum β_m in Gl. 2.8 lässt sich für ein spinodal entmischtes System auf einer hexagonalen Oberfläche mit NN-Wechselwirkungen folgende Näherung ableiten:

$$\beta_M \approx \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} / \kappa} = \frac{1}{r} \sqrt{2 - \frac{2kT}{Z\varpi\theta(1-\theta)}}. \quad (4.14)$$

Die Wellenzahl β_m wird durch die Wellenlänge mit maximalem Wachstum - im Folgenden als dominante Wellenlänge bezeichnet - $\lambda_m = \frac{2\pi}{\beta_m}$ ersetzt.

4.2.5 Vergleich der CH-Theorie mit experimentellen Werten

Um die CH-Theorie nun auf ein Gold-Adatomgas auf einer Au(111)-Oberfläche anzuwenden, müssen lediglich die Werte für den Atomabstand r , die Paar-Wechselwirkungsenergie ϖ und die Anzahl nächster Nachbarn Z bekannt sein. Damit kann für jede Temperatur und Bedeckung die Wellenlänge des Systems ausgerechnet werden.

Die Wechselwirkungsenergie zweier Gold-Adatome auf einer Oberfläche in einem Elektrolyten ist keine leicht zugängliche Größe. Eine Abschätzung dieses Wertes lassen Stufenfluktuationmessungen auf einer Au(111)-Elektrode in einem Cl^- -Elektrolyten zu [67]. Giesen und Kolb bestimmten daraus die Bildungsenergie eines einzelnen Kinken an einer Stufenkante zu $-74meV$. In diesem Prozess muss genau 1 Bindung gebrochen werden, und die dafür benötigte Energie stellt eine gute Abschätzung für die Paar-Wechselwirkungsenergie ϖ dar. Für Raumtemperatur und eine Bedeckung von $\theta = 0.5$ ergibt sich eine dominante Wellenlänge von $\lambda_m = 1.5 nm$.

Theoretische Berechnungen mit Hilfe der *effective medium theory* ergeben für die Bildung eines Adatom-Fehlstellen-Paares im Vakuum für eine Au(111)-Oberfläche eine Energie von $1 eV$ [76]. Bei diesem Prozess hüpft ein Atom aus einer vollständigen Terrasse auf die Terrasse, und zurück bleibt eine Fehlstelle und ein Adatom. Um das Atom aus der

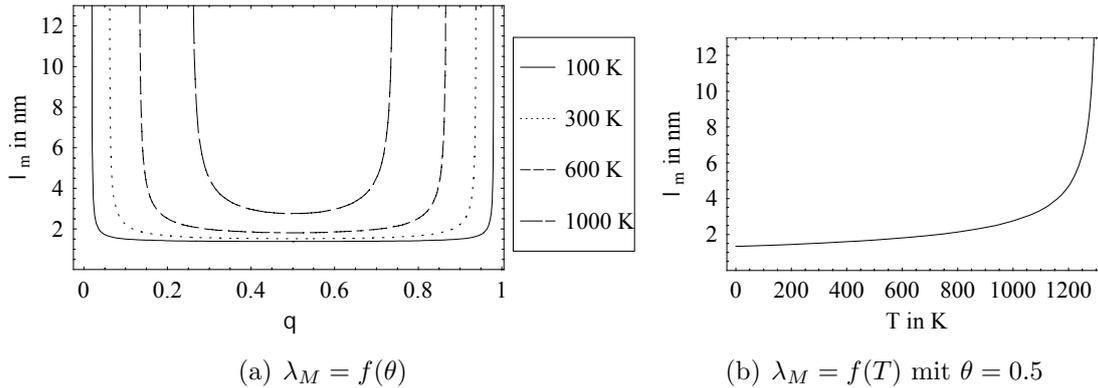


Abb. 4.10: Die Grafiken zeigen das Verhalten von $\lambda_m = f(\theta, T)$ für eine Au(111)-Oberfläche. Werden die Grenzen des spinodalen Bereiches erreicht, divergiert erwartungsgemäß die Wellenlänge λ_m .

vollständigen Terrasse zu lösen, müssen 6 Bindungen gebrochen werden und die mittlere Paar-Wechselwirkungsenergie beträgt $\varpi \approx \frac{1\text{eV}}{6} = -170\text{meV}$. Damit ergibt sich nach der Cahn-Hilliard-Theorie eine von Wellenlänge 1.2nm , was zeigt, dass der Einfluss der Paar-Wechselwirkungsenergie für Systeme weit entfernt vom kritischen Punkt auf die dominante Wellenlänge gering ist. Somit wirken sich Fehler in der Bestimmung der Paar-Wechselwirkungsenergie nur wenig auf diese Wellenlänge aus.

In Abb. 4.10 ist das Verhalten der dominanten Wellenlänge λ_m unter Annahme einer Paar-Wechselwirkungsenergie von $\varpi = -74\text{meV}$ dargestellt. Für $T \ll T_c$ ist die Wellenlänge nahezu konstant über den gesamten Spinodalen Bereich. Je weiter die Temperatur erhöht wird, um so kleiner wird dieser Bereich, und er verschwindet am kritischen Punkt. Gleichzeitig vergrößert sich die Wellenlänge und strebt am kritischen Punkt gegen unendlich.

Die Wellenlänge wird im Rahmen dieses Modells zu $\approx 1.5\text{nm}$ für eine Temperatur von 300K bestimmt. Die Auswertung von Bild 4.5 ergab eine Wellenlänge von 4nm . Dies ist im Rahmen der starken Vereinfachungen innerhalb der Cahn-Hilliard-Theorie eine überraschend gute Übereinstimmung mit der berechneten dominanten Wellenlänge, zumal nur rein thermodynamische Größen und keinerlei empirische Parameter in die Berechnung einfließen.

Dass die experimentell bestimmte dominante Wellenlänge größer ist als der berechnete Wert, führen Langer et al. auf die Vernachlässigung höherer Terme in der Reihenentwicklung der Freien Energie der inhomogenen, realen Mischung zurück [19]. Sie haben die linearisierte CH-Theorie erweitert und festgestellt, dass sich die Wellenlänge bereits kurze Zeit nach dem Beginn des Phasenübergangs auf etwa den doppelten Wert der linearisierten Theorie einstellt [19]. Dies ist der Fall, wenn die homogene freie Mischungsenergie f_0 klein gegenüber dem inhomogenen Teil ist und die Konzentrationsfluktuationen bereits eine endliche Amplitude haben.

Langer et al. führen aus, dass die linearisierte Theorie nur für die sehr frühen Stadien der Entmischung oder für Systeme mit weitreichenden Wechselwirkungsenergien gültig ist [19]. Beides ist für das hier diskutierte System nicht der Fall. Zum einen kann angenommen werden, dass die atomaren Paar-Wechselwirkungen der Gold-Adatome auf der Oberfläche nur eine sehr kurze Reichweite - nämlich zu den nächsten Nachbarn haben. Zum zweiten können die sehr frühen Stadien der Phasentrennung mit dem STM nicht beobachtet werden, da während des Auslöseprozesses und auch noch $\approx 100 \text{ ms}$ danach keine Bildaufnahme möglich ist. In dieser Zeit reifen die Strukturen und vergrößern damit Breite und Wellenlänge.

Der Phasenübergang eines Gittergases bei Raumtemperatur, mit einer Paar-Wechselwirkungsenergie von $\varpi = -74 \text{ meV}$ auf einem hexagonalen Gitter wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer Monte Carlo-Simulation unter Berücksichtigung nächster-Nachbar-Wechselwirkungen untersucht. In Abschnitt 6.3 wird gezeigt, dass nach Simulation von 5 MonteCarlo-Schritten eine dominante Wellenlänge von $\lambda_{MC} = 1.6 \text{ nm}$ identifizierbar ist, die sehr gut mit dem nach der CH-Theorie berechneten Wert übereinstimmt. Nach 3440 Monte Carlo-Schritten vergrößert sich die Wellenlänge aber auf $\approx 3 \text{ nm}$. Auch Bortz et al. kommen mit Hilfe von Monte Carlo-Simulationen [77] zu dem Ergebnis, dass sich die dominante Wellenlänge sehr schnell nach dem Sprung in die Mischungslücke und beginnender Phasentrennung auf etwa das Doppelte des mit der Cahn-Hilliard-Theorie bestimmten Wertes einstellt.

Vor diesem Hintergrund stimmt der experimentell gemessene Wert mit $\lambda_m = 4 \text{ nm}$ sehr gut mit der Theorie überein [72].

4.2.6 Variation der Bedeckung der Strukturen

Die Cahn-Hilliard-Theorie zur Beschreibung von Spinodaler Entmischung findet bei einer Temperatur von 300 K nur eine geringe Abhängigkeit der dominanten Wellenlänge von der der Bedeckung θ (siehe Abb. 4.10(b)). Diese Vorhersage kann experimentell nachgeprüft werden, indem die Menge an ausgelösten Goldatomen durch Variation von Pulslänge und -höhe verändert wird.

In Abb. 4.11 wurden zahlreiche Experimente mit unterschiedlichen Pulsparametern zusammengefasst und die in den STM-Bildern gemessenen Wellenlängen über der Bedeckung aufgetragen. Die Bedeckung der Strukturen variierte dabei von $\theta_{Au} = 0.47$ bis $\theta_{Au} = 0.85$. Der Vergleich der durch die CH-Theorie gegebenen Kurve $\lambda_m = f(\theta, T = 295 \text{ K})$ mit den gemessenen dominanten Wellenlängen zeigt eine gute Übereinstimmung im qualitativen Verhalten. Die gemessenen Wellenlängen sind über den gesamten beobachteten Bereich recht konstant.

Auch die Morphologie der Strukturen gibt Hinweise auf den Mechanismus des Phasen-

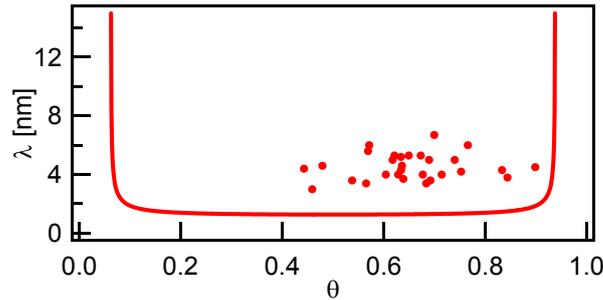


Abb. 4.11: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente mit unterschiedlichen Pulslängen. Die Wellenlänge beträgt $\lambda_m \approx 4.5 \text{ nm}$ und streut konstant um diesen Wert. Die durchgezogene Linie ist die nach der CH-Theorie berechnete Wellenlänge für $T = 295 \text{ K}$.

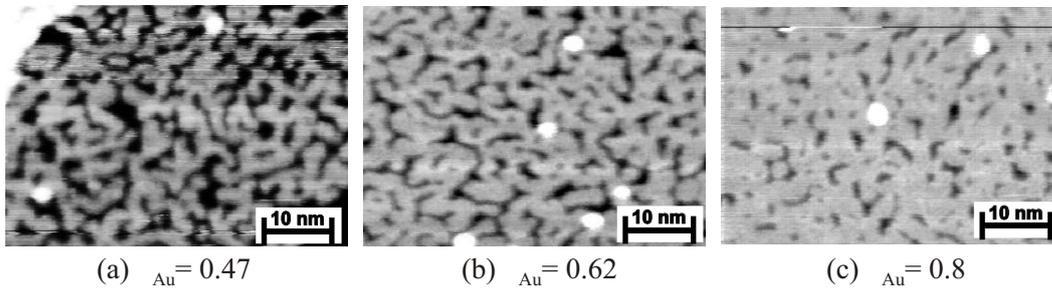


Abb. 4.12: Durch Variation der Pulslänge und -höhe wurde die ausgelöste Goldmenge variiert und damit die Bedeckung θ_{Au} verändert. Die vernetzte Morphologie und der augenscheinliche Inselabstand bleiben in allen Fällen erhalten.

übergangs. Die in Abb. 4.12 dargestellten STM-Bilder zeigen die durch den Phasenübergang gebildeten Inselmuster direkt nach dem Puls. Obwohl die Bedeckung θ_{Au} in den Bildern stark variiert, ist deren Morphologie sehr ähnlich. Selbst die Fehlstellen-Cluster bei großer Bedeckung zeigen regelmäßige Abstände und sind teilweise vernetzt.

Diese Beobachtung zusammen mit der guten Vergleichbarkeit der gemessenen dominanten Wellenlängen mit der Cahn-Hilliard-Theorie sind weitere starke Hinweise, dass es sich bei dem Mechanismus zur Strukturbildung um Spinodale Entmischung handelt.

Um diese Aussage zu bestärken, wurde dieses Experiment in Abschnitt 6.4 mit der Monte Carlo-Methode simuliert. In der Simulation erfolgte der Temperatursprung eines Gittergases mit unterschiedlichen Bedeckungen von $T \rightarrow \infty$ in die Mischungslücke bei Raumtemperatur unendlich schnell. Das Gittergas führte einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung durch, und die beobachteten Strukturen bei den unterschiedlichen Bedeckungen sind den im hier besprochenen Experiment gefundenen Strukturen sehr ähnlich. Auch in der Simulation wird innerhalb des instabilen Bereiches des Phasendiagrammes eine konstante Wellenlänge von $\approx 1.6 \text{ nm}$ nach 5 MCS und $\approx 4 \text{ nm}$ nach

5000 MCS^4 beobachtet.

Dies ist für die in Abschnitt 4.2.3 angesprochenen Keimbildungs- und Wachstums-Experimente von Ag auf Ag(100) nicht der Fall. Wen et al. beobachteten die Morphologien nach epitaktischer Silberabscheidung auf einer Ag(100) Oberfläche bei drei unterschiedlichen Bedeckungen $\theta_{Ag} = 0.11, 0.69, 0.87$ [74]. Die entstandenen Strukturen sind sowohl in ihrer Form als auch Größe nicht vergleichbar. Für die Bedeckungen bei $\theta_{Ag} = 0.11$ und 0.87 werden für Keimbildung und Wachstum typische runde, zufällig verteilte Inseln gefunden, die sich signifikant von den hier erhaltenen Strukturen in Abb. 4.12 bei $\theta_{Au} = 0.8$ unterscheiden. Für eine symmetrische Bedeckung von $\theta_{Ag} = 0.69$ finden Wen et al. vernetzte Strukturen. Sie interpretieren diese als Ergebnis von Inselverschmelzung nach einem Keimbildungsprozess. Allerdings sind diese Strukturen augenscheinlich größer als die bei $\theta_{Ag} = 0.11$ und 0.87 . Dies ist ein weiterer Unterschied zu den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnis und deutet ebenfalls darauf hin, dass die auf der Gold-Elektrode gefundenen Strukturen nicht durch Keimbildung und Wachstum, sondern durch Spinodale Entmischung entstanden sind. Die für Spinodale Entmischung typische Morphologie und die konstante Wellenlänge über einen großen Bedeckungsbereich ($0.47 < \theta_{Au} < 0.85$) sind die stärksten Indizien, dass der Phasensprung in den hier durchgeführten Experimenten aus einem thermodynamisch instabilen Zustand heraus via Spinodale Entmischung erfolgte.

Abhängigkeit der Bedeckung von den Pulsparametern

Dass die Bedeckung von den Pulsparametern abhängt, wurde bereits im vorigen Kapitel demonstriert. Aber lässt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen Pulsparametern und Bedeckung finden? Um diese Frage zu klären, wurde die Pulslänge bei konstanter Pulsspannung variiert und die resultierende Bedeckung gemessen. Für zwei Experimente mit einer Pulsspannung von jeweils $5.8 V$ und $4.8 V$ ist die Abhängigkeit der Bedeckung θ von der Pulslänge in Abb. 4.13 aufgetragen. Die Tunnelspitze hat sich während einer Messserie nicht verändert. Der beobachtete Trend entspricht den Erwartungen, ist jedoch nur qualitativ aussagefähig. Für eine große Überspannung wird tendenziell innerhalb der gleichen Zeit mehr Gold ausgelöst, ebenso für eine längere Pulsdauer.

Insgesamt sind diese Experimente sehr schwierig, da sich die Form der STM-Spitze nicht verändern darf. Von dieser Form hängt, wie bereits in Abschnitt 2.2.3 dargelegt, auch der Spannungsabfall über der Doppelschicht der Elektrode und damit die Auslösegeschwindigkeit ab. Sowie sich demnach die Tunnelspitze etwas verändert, verändert sich die Überspannung an der Doppelschicht und damit die Auslöserate trotz gleichbleibender Pulsspannung.

⁴Nach Simulation von ≈ 5000 Schritten beträgt die charakteristische Breite der Strukturen $W_{MC} = 0.65 nm$, was dem Reifungsgrad der STM-Bilder entspricht.

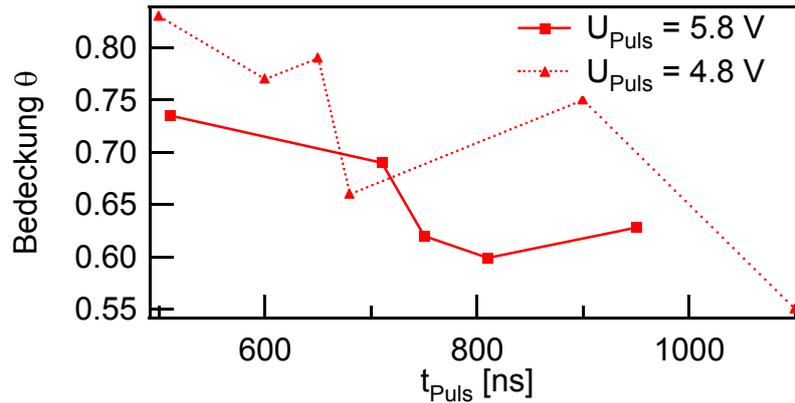


Abb. 4.13: Darstellung der Abhängigkeit der Bedeckung von den Pulsparametern. Die ausgelöste Goldmenge ist für lange, hohe Pulse erwartungsgemäß am größten. Die Streuung der Werte lässt allerdings nur eine qualitative Interpretation zu.

Diskussion der minimal erreichten Bedeckung von $\theta_{Au} \approx 0.5$

Wie in Abb. 4.11 und Abb. 4.13 erkennbar, war es nicht möglich, mehr als 50% der Goldatome aus der obersten Monolage auszulösen. Das Potential der WE betrug während des Pulses $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. In der Literatur wird die Abhängigkeit der Chloridbedeckung der Elektrode vom Potential zu $\frac{\Delta\theta_{Cl}}{\Delta\phi} \approx \frac{2}{3} \frac{ML}{V}$ [70] (Quarzmikrowaagen-Messungen) und $\frac{\Delta\theta_{Cl}}{\Delta\phi} \approx \frac{3}{4} \frac{ML}{V}$ [65] (chronocoulometrische Messungen) angegeben. Daraus kann die Chloridionen-Bedeckung im hier betrachteten Fall bei $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ zu $\theta_{Cl} \approx 0.5$ abgeschätzt werden, da in Abschnitt 4.2.1 $\theta_{Cl}(200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}) = 0.3 - 0.4$ bestimmt wurde.

Es kann angenommen werden, dass die Auflösung von Gold bei der großen Konzentration von $c_{Cl^-} = 2 \text{ M}$ zum Dichloroaurat-Komplex führt [64]. Für seine Bildung schlagen Lei et al. einen Zwei-Stufen-Mechanismus vor [70]. Das Gold wird innerhalb des kurzen Spannungspulses nur bis zur Oxidationsstufe I oxidiert und bildet mit den auf der Oberfläche adsorbierten Chloridionen einen neutralen Oberflächenkomplex, der im zweiten Schritt desorbiert und in Lösung mit einem zweiten Chloridion zu dem Dichloroaurat-Komplex reagiert. Dies erklärt den Befund, dass die Reaktion stoppt, wenn alles Chlorid auf der Oberfläche nach Auslösung einer halben Monolage Goldatome verbraucht ist. Erst nach Anwendung von langen Spannungspulsen im *ms*-Bereich kann die Goldbedeckung auf unter 50% reduziert werden, da dann neues Chlorid auf der Oberfläche adsorbieren kann und für die Auflösungsreaktion zur Verfügung steht.

Dabei scheint die Adsorption selbst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein, da eine Verarmung an Chlorid vor der Elektrode auf Grund der hohen Ionenkonzentration nicht wahrscheinlich ist (innerhalb von $1 \mu\text{s}$ können die Chloridionen 30 nm weit diffundieren, womit bei einem 2 M Elektrolyten $\approx 10\times$ mehr Chlorid zur Verfügung steht, als

für die Bildung des Dichloroaurat-Komplexes nötig ist).

Ein zweites Argument für diese These ist, dass die Menge an ausgelöstem Gold nicht vom Abstand zwischen Elektrode und STM-Spitze während des Spannungspulses und damit von der Menge an zur Verfügung stehenden Chloridionen abhängt.

4.2.7 Übergang von Spinodaler Entmischung zu Keimbildung und Wachstum

Die durch die Pulsparameter veränderliche Auslöserate bedeutet, dass die Geschwindigkeit, mit der das Gold-Gittergas hergestellt wird, variiert. Dies könnte einen Einfluss auf die Art des Phasenübergangs haben. Wie in der Einleitung in Abschnitt 2.1.4 ausgeführt, bestimmt neben dem thermodynamischen Zustand eines Systems auch die Geschwindigkeit des Sprunges in die Mischungslücke über den Mechanismus der Phasentrennung.

Der Übergang von einem Mechanismus zum anderen wird in Abb. 4.14 demonstriert. Die Pulslängen vergrößerten sich von $2.8 \mu\text{s}$ im ersten Bild auf 0.1 s im letzten Bild. Zunächst soll Bild 4.14(d) mit der längsten Auslösezeit diskutiert werden. Die Auslösung erfolgte durch langsame, potentiostatisch kontrollierte Erhöhung des Potentials auf $900 \text{ mV}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$. Die entstandenen Strukturen sind unterschiedlich groß, kompakt und zufällig verteilt - typisch für Keimbildung und Wachstum.

Die durch einen 15 ms langen und 2.4 V hohen Puls auf die STM-Spitze hergestellten Strukturen in Bild 4.14(c) sind kleiner, nicht so kompakt und haben regelmäßige Abstände als im letzten Beispiel. Diese Merkmale deuten auf einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung hin. Die zufällige Verteilung der Inselflächen hingegen weist auf Keimbildung und Wachstum hin. Anhand einer in Abschnitt 6.6.2 vorgestellten Monte Carlo-Simulation mit einer dem Experiment ähnlichen Auslösegeschwindigkeit konnte gezeigt werden, dass nach Auslösung von 6 % der Goldatome einer Monolage (Punkt auf der Spinodalen bei Raumtemperatur) die Fehlstellen bereits Cluster mit durchschnittlich 1 bis 2 benachbarten Fehlstellen gebildet haben. Damit befindet sich das Gittergas zwischen dem Zustand homogen verteilter Fehlstellen und dem Zustand, dass beinahe alle Fehlstellen in Clustern aggregiert sind. Dies legt nahe, dass der Ordnungsprozess sowohl Charakteristika Spinodaler Entmischung als auch von Keimbildung und Wachstum trägt, was die experimentelle Beobachtung erklären könnte.

Die Auslösung der Goldatome in den Bildern 4.14(b), 4.14(a) erfolgte mit einem 5 V -Puls auf die Spitze des STM. Die Pulszeit betrug $2.8 \mu\text{s}$ für Bild a) und $4.2 \mu\text{s}$ für b). Es ist jedoch ein Unterschied in den Morphologien erkennbar. Erscheinen die Strukturen im ersten Bild weitestgehend vernetzt (der gelb markierte Cluster erstreckt sich über das ganze Bild), so sind sie im zweiten Bild aufgebrochen und mehr vereinzelt - markiert durch die unterschiedlichen Farben. Das Verhalten zeigt sich eindeutiger bei der

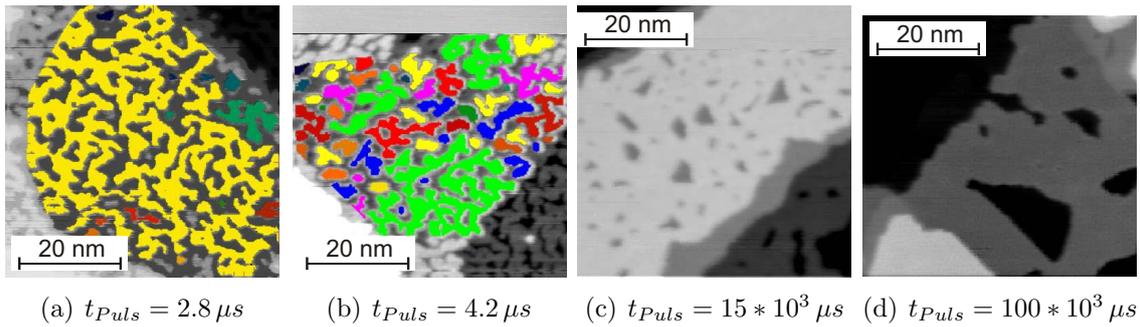


Abb. 4.14: Morphologie der Au(111)-Oberfläche nach unterschiedlichen Auslösezeiten. Die beobachteten Morphologien verändern sich von stark vernetzten Strukturen in Bild (a) zu zufällig verteilten in Bild (d). Obwohl die Auslöserate für Bild (b) nur geringfügig kleiner ist als die von Bild (a), hat die Anzahl der isolierten Strukturen stark zugenommen.

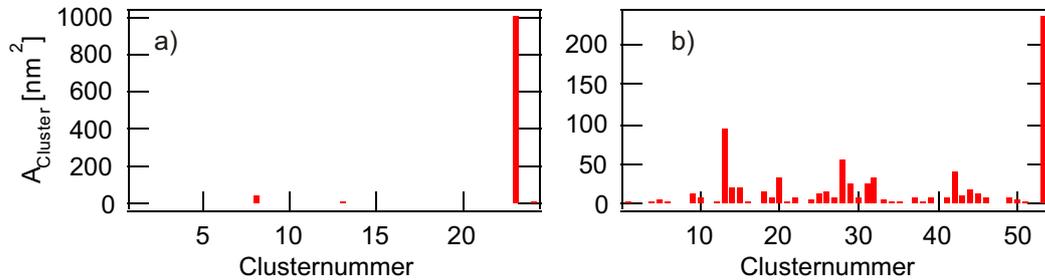


Abb. 4.15: Die Histogramme der Clusterflächen der in Abb. 4.14(a) und 4.14(b) gezeigten STM-Bilder demonstrieren den unterschiedlichen Vernetzungsgrad. In Grafik (a) vereinigt ein Cluster nahezu 100% der gesamten Strukturen, während die Verteilung in Grafik (b) viel ausgeglichener ist. Auch sind in Summe mehr Cluster vorhanden.

Betrachtung der Histogramme der Clusterflächen in Abb. 4.15. Während in Bild a) alle Strukturen in einem Cluster vereinigt sind, ist die Verteilung in Bild b) breiter.

Anhand der vier Bilder in Abb. 4.14 konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie graduell von hochvernetzten Strukturen in 4.14(a) zu runden, kompakten Strukturen in 4.14(d) verändert und es keine scharfe Grenze gibt. Allerdings sind diese Messungen schlecht kontrollierbar, da, wie bereits ausgeführt, die Geometrie der Spitze einen maßgeblichen Einfluss auf die Auslösegeschwindigkeit hat.

Um die Frage nach dem Übergang zwischen beiden Mechanismen zur Phasentrennung zu beantworten, wird, wie bereits angesprochen, in Abschnitt 6.6 die langsame Auslösung von Atomen auf einem hexagonalen Gitter mit der Monte Carlo-Methode simuliert. Die Simulation zeigt, dass die Morphologie der sich ausbildenden Strukturen von der Auslösegeschwindigkeit abhängig ist, wenn die Reifungszeit nicht mehr als ≈ 10 fache der Auslösezeit beträgt. Wie im Experiment werden auch die Strukturen in der Simulation nach einer konstanten Reifungszeit betrachtet. Unter dieser Voraussetzung sinkt der Vernetzungsgrad, je langsamer die Auslösung wird. Dieser Übergang ist wie im hier

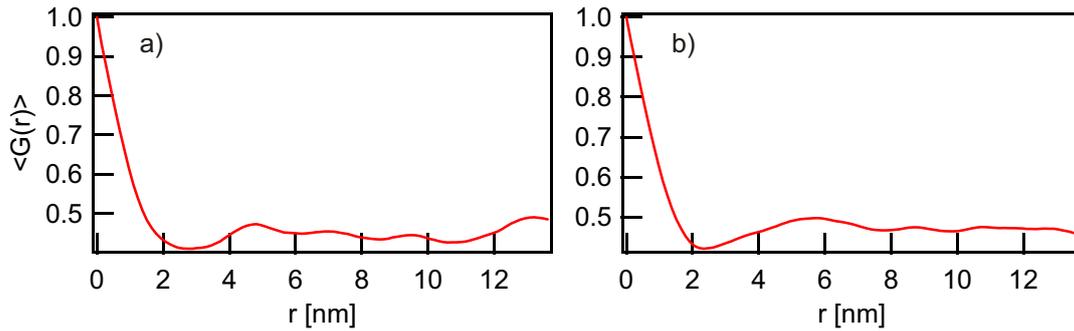


Abb. 4.16: Die Autokorrelationsfunktionen der Abb. 4.14(a) und 4.14(b) gezeigten STM-Bilder. Die Breite der Strukturen beträgt übereinstimmend $W \approx 0.6 \text{ nm}$ und die Wellenlängen $\lambda_m = 4.8 \text{ nm}$ und 5.5 nm .

besprochenen Experiment kontinuierlich.

Es ist nun interessant zu sehen, wie die Autokorrelationsfunktion auf diesen Morphologie-Unterschied reagiert. In Abb. 4.16 sind diese für die beiden STM-Bilder in Abb. 4.14(a) und (b) dargestellt. Beide Korrelationsfunktionen zeigen den gleichen Verlauf und demonstrieren den periodischen Charakter der Strukturen. Die charakteristische Breite der Strukturen beträgt übereinstimmend $W \approx 0.6 \text{ nm}$, und auch die dominanten Wellenlängen stimmen mit $\lambda_m = 4.8 \text{ nm}$ und 5.5 nm im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Somit ist die durch Spinodale Entmischung bedingte Ordnung der Strukturen in beiden STM-Bildern nachweisbar, allerdings deuten die aufgebrochenen Strukturen in Abb. 4.14(b) auf einen bereits begonnenen Wachstumsprozess hin. Dieser Unterschied spiegelt sich in der Form der Autokorrelationsfunktionen in Abb. 4.16 auf Grund der schlechten Statistik nicht wider, was die Wichtigkeit der Real-Raum Information über die tatsächliche Morphologie für die hier durchgeführten Experimente unterstreicht.

Zeitskala des Phasenübergangs

Aber lässt die hohe Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche überhaupt ein Eindringen in den instabilen Bereich des Phasendiagramms zu? Da während des Pulses keine Adatome, sondern Fehlstellen (*vacancies*) gebildet werden, müssen diese als mobile Spezies angesehen werden. Die Aktivierungsbarriere E_F^\ddagger für die Diffusion einer einzelnen Fehlstelle im Vakuum auf einer Au(111)-Oberfläche hat Stoltze zu 455 meV bestimmt [76]. Mit einer Versuchsrate für die Diffusion von $v_0 = 10^{12}/\text{s}$ lässt sich eine Hüpftrate von $\approx 2.5 \cdot 10^4/\text{s}$ nach Gl. 4.15 berechnen [13]. Anders formuliert: Jede einzelne Fehlstelle bewegt sich alle $40 \mu\text{s}$ einmal.

$$v = v_0 \exp \left\{ -\frac{E_F^\ddagger}{k_B T} \right\}. \quad (4.15)$$

Damit ist die Bedingung, dass die Zustandsänderung schneller als die Bewegung der mobilen Spezies erfolgen muss, erfüllt. Allerdings gilt der oben genannte Wert nur für die Bewegung einer isolierten Fehlstelle.

Mit zunehmender Auslösung von Goldatomen werden weniger isolierte Fehlstellen zu finden sein als vielmehr zufällig miteinander verbundene Goldatome. Für diese können keine Daten über die Mobilität gefunden werden.

Es muss auch angemerkt werden, dass für den zweiten Grenzfall, der Diffusion ungebundener Adatome, die Diffusionsbarriere 102 meV beträgt [76], woraus sich eine Hüpf-Halbwertszeit von 55 ps ergibt. Das wären ≈ 18000 Sprünge in $1\text{ }\mu\text{s}$ und genug Zeit, um Keime zu bilden, bevor der instabile Bereich des Phasendiagramms erreicht wird. Dieses Szenario ist allerdings für die hier betrachteten Experimente nicht relevant, da während der Auflösung in jedem Fall Fehlstellen gebildet werden. Diese sind zu Beginn des Auslöseprozesses isoliert⁵, haben damit die bereits besprochene hohe Diffusionsbarriere und bewegen sich innerhalb einer typischen Pulsdauer von $\approx 1\text{ }\mu\text{s}$ praktisch nicht. Der instabile Bereich des Phasendiagramms wird bei Raumtemperatur in der klassischen Betrachtung bereits nach Auslösung von nur 6% der obersten Monolage erreicht. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei Spannungspulsen auf die Tunnelspitze ein instabiles Gittergas gebildet wird, welches einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung durchführt. Erst bei weiter fortschreitendem Auslösen steigt die Bedeckung an Fehlstellen und damit auch ihre Beweglichkeit. Für geringe Bedeckungen ($\theta_{Au} \approx 0.5$) könnte die Diffusion der Gold-Adatome schnell genug sein, um bereits während des Pulses einen Ordnungsprozess zu ermöglichen. Dieser Ordnungsprozess würde zu einem Abrunden der Kanten oder auch zum Aufbrechen vernetzter Strukturen führen und könnte die mehr isolierten Strukturen in Abb. 4.14(b) und 4.14(c) erklären.

4.2.8 Nachweis statistischer Goldauflösung

Damit ein thermodynamisch instabiles Gold-Adatomgas gebildet werden kann, muss die Auslösung der Goldatome rein statistisch über die Terrasse verteilt erfolgen. Dies ist keine triviale Annahme, finden doch häufig Metallauflosungsprozesse an Stufenkanten statt - wie sehr anschaulich mit einem Video-STM für die elektrochemische Auflösung von Kupfer demonstriert [78].

Warum sollte dies für Gold anders sein, zumal die Atome an den Stufenkanten schwächer gebunden sind als diese in einer vollständigen Terrasse? Wie bereits in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.3 beschrieben, führt die Auflösung von Gold über die Bildung eines Gold-Komplexes auf der Elektrode. Die Bildung dieses Komplexes findet sowohl auf der Terrasse als auch an den Stufenkanten statt, und somit erfolgt die Auslösung für beide

⁵siehe Startbedingungen Monte Carlo-Simulation in Abschnitt 6.6.

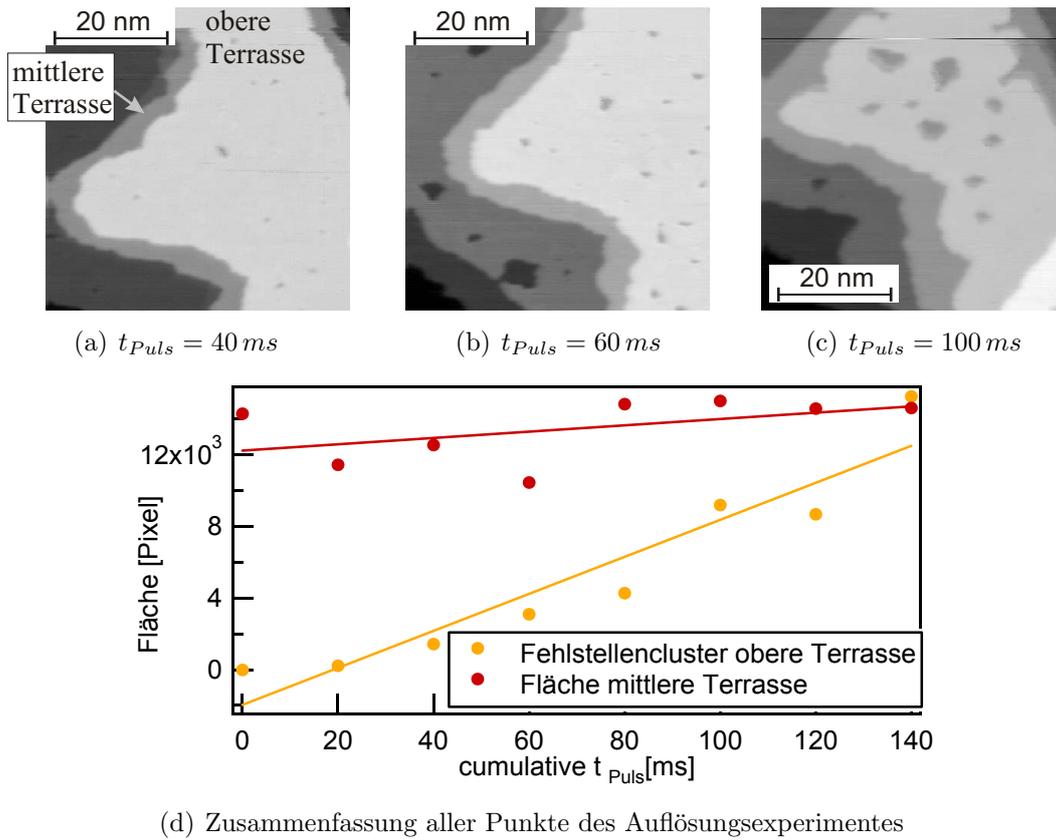


Abb. 4.17: Potentiostatische Auflösung einer Au(111)-Terrasse. Das Potential wurde zu $\phi = 900 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ in 20 ms erhöht. Die Bilder a) bis c) zeigen STM-Bilder zu den angegebenen Zeiten, in Bild d) sind Flächen der gebildeten Fehlstellen-Cluster und der mittleren, schmalen Terrasse gegen die Auslösezeit aufgetragen.

Positionen gleichberechtigt.

Durch ein einfaches Experiment kann diese Überlegung nachgewiesen werden. Hierzu wird das Verhalten einer doppelten Stufenkante während der langsamen, potentiostatisch kontrollierten Goldauflösung verfolgt und die Fläche der mittleren relativ zur oberen Terrasse beobachtet - siehe Abb. 4.17. Wie in Abb. 4.17(a) bis 4.17(c) erkennbar, bleibt die mittlere Terrasse nahezu unverändert. Auf der oberen und unteren Terrasse erscheinen jedoch zufällig verteilte Fehlstellen-Cluster. Würde die Ablösung von der Kante dominieren, sollten sich die Fehlstellen-Cluster von der Kante her in die obere Terrasse „hineinfressen“, diese kontinuierlich kleiner werden aber kaum neue Cluster entstehen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. In Abb. 4.17(d) wird der visuelle Eindruck quantitativ bestätigt. Die Fläche der mittleren Terrasse bleibt nahezu konstant, während die Fläche der gebildeten Fehlstellen-Cluster auf der oberen Terrasse stetig zunimmt. In der Tendenz zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der ausgelösten Goldatome aus der oberen Terrasse von der Pulszeit, was auf eine konstante Auslöserate hindeutet.

Neben dem Nachweis der statistischen Goldauflösung lässt sich an diesen Bildern sehr schön Keimbildung und Wachstum beobachten. Während sich immer neue kleine Fehlstellen-Cluster bilden, wachsen die schon vorhandenen weiter an. Wenn also die Auflösung nur genügend langsam durchgeführt wird, haben die gebildeten Fehlstellen genügend Zeit zueinander zu diffundieren und Keime zu bilden. Das System erreicht nicht den instabilen Bereich des Phasendiagramms, und die Phasentrennung erfolgt via Keimbildung und Wachstum.

Ähnliche Prozesse wurden mit dem STM eingehend untersucht und sind in der Literatur dokumentiert [79]. Dabei werden epitaktisch und bei tiefen Temperaturen Atome auf einem Substrat abgeschieden, um die Anfänge der Keimbildung genau zu beobachten.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch langsame, potentiostatische Auslösung erzeugten Fehlstellen-Cluster sind zum einen sehr gut mit publizierten Experimenten zum Keimbildungs- und Wachstumsprozess vergleichbar und unterscheiden sich zum Zweiten fundamental von den durch schnelle Goldauflösung erhaltenen, labyrinthischen Strukturen. Während letztere sehr auf Spinodale Entmischung hinweisen, zeigen die runden Fehlstellen-Cluster die Charakteristika von Keimbildung und Wachstum.

4.3 Phasenübergänge durch De-Alloying

Das Gold-Chlorid-System hat sich als ein sehr gut geeignetes System gezeigt, um sowohl Spinodale Entmischung, als auch Keimbildung und Wachstum zu studieren. Es zeichnet sich jedoch durch einen Nachteil aus: Die Bedeckung der Strukturen kann nicht unter $\theta_{Au} \approx 0.45$ gebracht werden. Dies wurde in Verbindung mit dem Auflösungsmechanismus diskutiert. Ein System, das den gesamten Bedeckungsbereich von $0 < \theta < 1$ zugänglich machte, würde das Bild von Phasenübergängen auf Gold vervollständigen.

Prinzipiell bieten Metalllegierungen von zwei beliebig mischbaren Metallen ein solches System. Werden die Legierungsbestandteile so gewählt, dass eines selektiv herausgelöst werden kann, besteht die Möglichkeit, einen Phasenübergang durch das Auslösen eines Legierungsbestandteiles zu initiieren. Dieser Prozess wird als *De-Alloying* bezeichnet und wurde am Beispiel einer drei-dimensionalen *Ag – Au*-Legierung demonstriert [80]. Hier wurde das Silber chemisch mit Salpetersäure aus der Legierung herausgelöst, und es blieb ein nanoporöser Gold-Festkörper zurück. Die vernetzte Struktur dieses Festkörpers wurde mit Spinodaler Entmischung erklärt.

Legierungen wie die oben genannte Silber–Gold-Legierung oder auch Kupfer–Gold-Legierungen und ähnliche sind kommerziell verfügbar. Hier besteht die gesamte Elektrode aus der Legierung. Wird ein Bestandteil selektiv aufgelöst, so entsteht eine dreidimensionale Struktur. Die *in situ* Beobachtung des Anfangsstadiums der Auflösung einer *Cu – Au*-Legierung mit dem STM wird in [81] beschrieben.

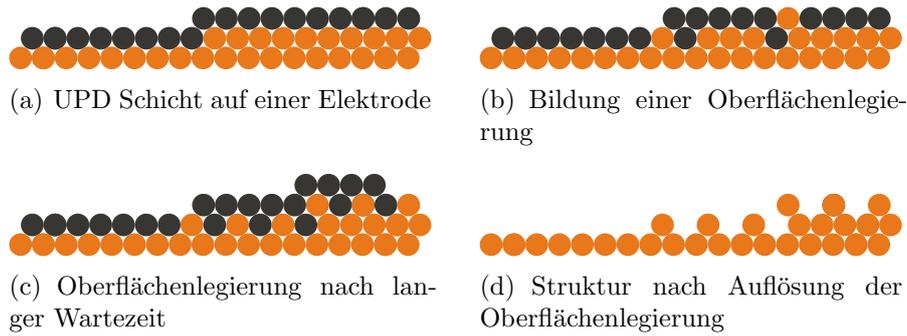


Abb. 4.18: Bildung einer Oberflächenlegierung durch Austausch von Atomen aus der UPD-Schicht mit der Elektrode. Der Austausch kann sowohl an Kantenplätzen als auch auf der Terrasse erfolgen. Durch selektives Auslösen des legierten Bestandteils wird die Elektrodenoberfläche strukturiert.

4.3.1 Die Bildung von Oberflächenlegierungen

Drei-dimensionale Strukturen, wie sie bei der Auflösung einer Volumenlegierung entstehen, können mit dem STM nur schlecht beobachtet werden. Einen Ausweg bietet die elektrochemische Bildung von Oberflächenlegierungen, (wird auch als *surface alloying* bezeichnet). Dieser Prozess ist intensiv im Buch von Budevski, Staikov und Lorenz [14] beschrieben. Ein kurzer Überblick soll jedoch an dieser Stelle gegeben werden.

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf einer Elektrode beginnt im allgemeinen bei Potentialen negativ vom Nernst-Potential des abzuscheidenden Metalls. Häufig verursachen allerdings chemische Wechselwirkungen zwischen den Metallionen in der Lösung und der Elektrode die Abscheidung von ein oder zwei Monolagen des Metalls bei Potentialen positiv des Nernst-Potentials. Dieser Prozess wird *Unter-Potential-Abscheidung* kurz UPD genannt, siehe Abb. 4.18(a). Zwischen Atomen der UPD-Schicht und der Elektrode kann es nun zu Platz-Austausch-Reaktionen kommen. Diese Bildung einer Oberflächenlegierung (Abb. 4.18(b)) ist für zahlreiche Systeme beschrieben. Hier als Beispiel einige bekannte Systeme mit Gold als Elektrode: $Tl - Au$, $Pb - Au$ und $Cd - Au$ [14]. Es ist auch von anderen Systemen bekannt ($Cu - Au$, $Ag - Au$) [82], [83], dass diese aus der UPD Schicht elektrochemisch Legierungen bilden. Diese ist aber nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern erfolgt in den Festkörper hinein.

Da sich die Nernst-Potentiale der Elektrode und der eingebauten Fremdatome unterscheiden, kann die Oberflächenlegierung selektiv, elektrochemisch wieder aufgelöst werden. Die zurückbleibenden Atome müssen sich durch einen Phasenübergang ordnen. Schematisch ist dieser Prozess in Abb. 4.18 dargestellt.

Da die Auslösung analog zum beschriebenen Gold-Chlorid-System sehr schnell durchgeführt werden kann, sollte prinzipiell auch in diesem System Spinodale Entmischung beobachtet werden können. Dafür muss ein System gefunden werden, in dem der Ein-

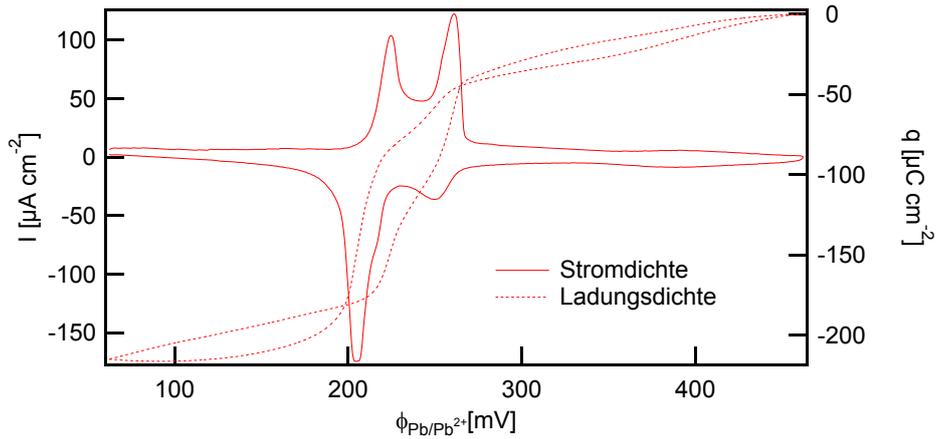


Abb. 4.19: Zyklovoltammogramm einer Au(111)-Elektrode im Blei-UPD Bereich in einem $5\text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2 / 0.1\text{ M HClO}_4$ Elektrolyten mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s

bau der Atome zufällig über Terrasse hinweg verteilt erfolgt (und nicht hauptsächlich an Stufenkanten stattfindet) und eine selektive Auslösung der legierten Atome möglich ist.

4.3.2 De-Alloying einer Blei–Gold Oberflächenlegierung

im Folgenden sollen Experimente an dem $\text{Pb} - \text{Au}$ -System beschrieben werden. Das Phasendiagramm einer Blei–Gold-Legierung zeigt die Bildung der intermetallischen Verbindungen AuPb_2 und Au_2Pb im Gemenge mit den reinen Substanzen an [84]. Das Nernst-Potential liegt mit $-171\text{ mV}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ über $\approx 1.4\text{ V}$ von dem des Goldes entfernt und erlaubt eine selektive Auslösung von Blei mit großen Überspannungen von bis zu $\approx 1.4\text{ V}$, ohne dabei die Gold-Elektrode zu oxidieren.

Über die Bildung und selektive Auflösung einer $\text{Pb} - \text{Au}$ -Oberflächenlegierung wird in [85] berichtet. Die Bildung der Legierung erfolgte durch Warten im UPD-Bereich. Die anschließende, potentiostatisch kontrollierte Auflösung von Blei führte zur Aufräumung der Gold-Elektrode.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Bildung einer Oberflächenlegierung aus einer $5\text{ mM Pb}(\text{ClO}_4)_2 / 0.1\text{ M HClO}_4$ Lösung durchgeführt.

Elektrochemisches Verhalten des Systems $\text{Au}(111)/\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

Das elektrochemische Verhalten des Blei-Elektrolyten wurde via Zyklovoltammetrie untersucht und ist für den Bereich, in dem die Blei-UPD-Abscheidung stattfindet, in Abb. 4.19 dargestellt. Es ist sehr gut mit den in der Literatur veröffentlichten CV ([85] und [14]) vergleichbar. Die Ladung unter den zwei charakteristischen Adsorptions-/Desorptionspeaks bei $150\text{ mV}_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}}$ und $180\text{ mV}_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}}$ beträgt $\approx 180\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$. Das entspricht bei vollständiger Entladung der abgeschiedenen Pb-Atome $\approx \frac{2}{3}$ einer Blei-

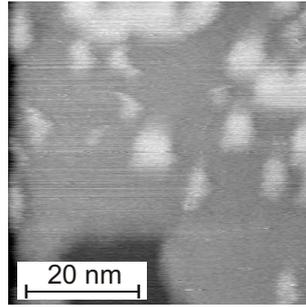


Abb. 4.20: Ungeordnete Blei UPD Schicht bei $\phi = 300 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$, wie sie auch in der Literatur beschrieben wird [86].

Monolage. Mit Hilfe der *Twin electrode Thin Layer* Technik wurde in der Literatur ein Wert von $\approx 160 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ([14]) gemessen.

Zwischen dem Nernst-Potential und den zwei Absorptionspeaks kann eine 1×1 , komprimierte UPD Lage beobachtet werden [14]. Im Bereich von $200 - 500 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$ findet man eine ungeordnete, inselartige Struktur - siehe Abb. 4.20.

Auflösung der Pb – Au-Oberflächenlegierung

Nach einer Wartezeit von bis zu zwei Stunden im UPD-Bereich bei $\phi = 20 - 40 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$ wurde das Potential auf $\phi = 700 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$ sprunghaft und potentiostatisch kontrolliert erhöht (siehe Potentialverlauf in Abb. 4.21(a)). Bei diesem Potential ist im Gleichgewicht keinerlei Blei auf der Elektrode zu erwarten.

Direkt nach dem Spannungssprung löste sich die Blei-UPD-Schicht auf, und nach einiger Zeit werden kreisrunde, ca. 5 nm große Löcher sichtbar. Diese Löcher sind in ihrer Anordnung rein zufällig und die gesamte Bedeckung beträgt $\approx 10\%$, Abb. 4.21(b) und (c). Die Morphologie unterscheidet sich dabei erheblich von der von Green und Hanson beobachteten [85]. Ihre Bilder weisen keinerlei Lochbildung auf, sondern vielmehr zufällig verteilte Inselstrukturen, wie sie im Rahmen dieser Experimente im UPD-Bereich des Bleis beobachtet werden - Abb. 4.20.

Bemerkenswert ist der lange Zeitraum von einigen Sekunden von der Oxidation der Blei-UPD-Schicht bis zum Erscheinen der ersten Lochcluster. Somit scheint die Auflösung der Legierung kein sehr schneller Prozess zu sein. Für diesen Fakt sprechen auch die gebildeten runden Lochcluster. Die Auslösedauer ist mit einigen Sekunden lang genug, um die Diffusion von gebildeten Fehlstellen zueinander zu ermöglichen und damit Keimbildung durchzuführen.

4.3.3 De-Alloying einer Silber–Gold-Legierung

Das Phasendiagramm einer Silber–Gold-Legierung zeigt keinerlei Mischungslücken [87], so dass die elektrochemische Bildung einer Legierung möglich sein sollte. Durch selek-

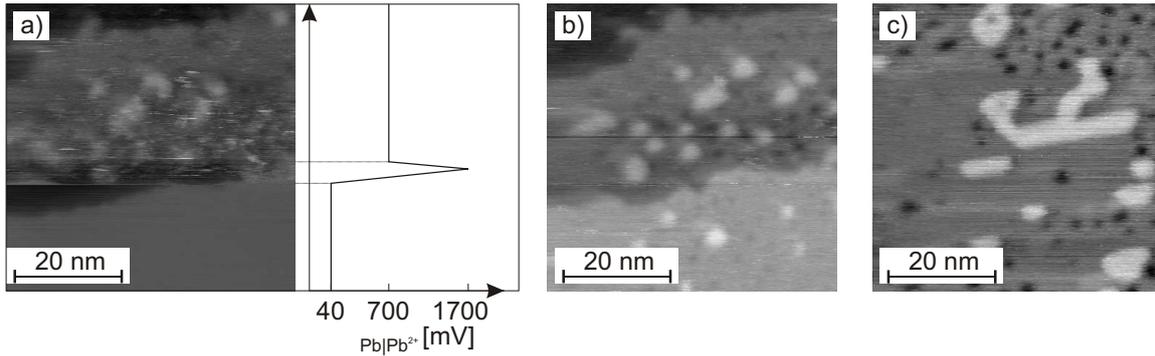


Abb. 4.21: Potentiostatisch kontrollierte Auflösung einer $Pb - Au$ -Oberflächenlegierung mit einer Geschwindigkeit von 500 mV/s . Um eine möglichst steile Flanke zu erreichen, wurde das Potential kurzzeitig auf $1700 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$ erhöht, dargestellt im Potential/Zeitdiagramm rechts von Bild a). Dies ist gerade die Grenze zur Oxidation der Elektrode. Bild c) zeigt einen anderen Ausschnitt nach ca. 20 min bei $700 \text{ mV}_{Pb|Pb^{2+}}$.

tive chemische Oxidation einer 3-dimensionalen Silber–Gold-Legierung konnte bereits Spinodale Entmischung durch De-Alloying beobachtet werden [80].

Die Legierung wurde im hier vorgestellten Experiment durch Abscheidung einer UPD-Schicht von Silber auf der Elektrode und anschließendes Warten im UPD-Bereich erreicht.

Die verschiedenen Überstrukturen im UPD-Bereich sowie die diffusionskontrollierte Silberabscheidung im Über-Potential-Bereich wurden von Esplandiu, Schneeweiss und Kolb [88] sowie von Ogaki et al. [89] publiziert. Den Einfluss spezifisch adsorbierter Anionen auf den Abscheidungsprozess untersuchten Mrozek, Sung und Wieckowski [90]. Zur genauen Strukturaufklärung der UPD Silberschicht setzten Kondo et al. Röntgenbeugung ein [91] und bestätigten die mit dem STM gefundenen Strukturen. Einen Überblick über die durchgeführten Experimente bis 1995 wird auch in dem Buch von Budevski, Staikov und Lorenz gegeben [14].

Elektrochemisches Verhalten des Systems $Au(111)/Ag_2SO_4$

Das zyklische Voltammogramm der $Au(111)$ -Elektrode in einem $1 \text{ mM } Ag_2SO_4$ -Elektrolyten ist in Abb. 4.22 gezeigt. Es zeigt vier charakteristische Bereiche, die sich auf unterschiedliche UPD Überstrukturen zurückführen lassen. Da diese in der Literatur genauestens veröffentlicht sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die atomare Auflösung der einzelnen Stadien verzichtet, und die Interpretation des CV erfolgt anhand der Literaturdaten [14], [88].

Für Potentiale $\phi > 540 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$ beginnt die Unterpotentialabscheidung des Silbers mit einer ungeordneten Silberschicht. Diese ordnet sich bei $\phi = 540 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$ zu einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ ($\theta_{Ag} = 0.33$) und geht ab $450 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$ in eine 3×3 -Struktur ($\theta_{Ag} = 0.44$)

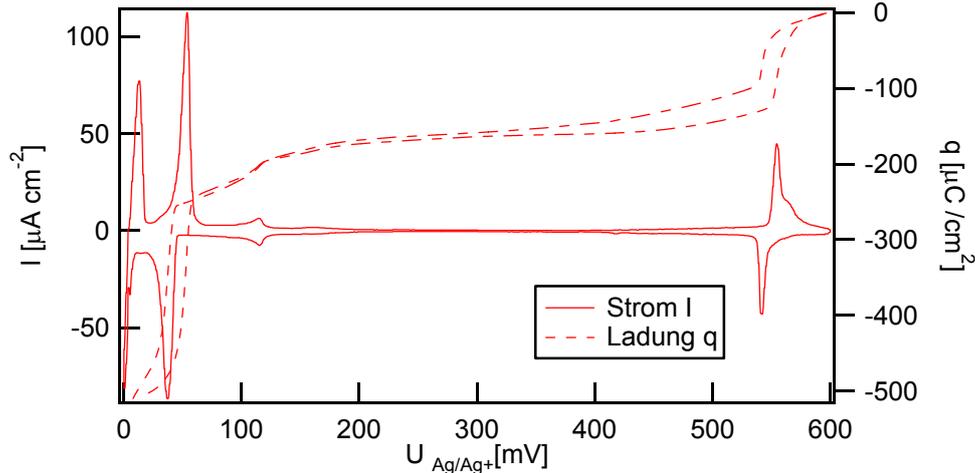


Abb. 4.22: Zyklisches Voltammogramm einer Au(111)-Elektrode in einer $1\text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ Lösung, aufgenommen mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und gemessenen gegen eine Ag/Ag^+ Referenzelektrode

über. Bei $\phi = 130\text{ mV}_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}$ erfolgt der Übergang in eine 1×1 -Überstruktur ($\theta_{\text{Ag}} = 1$). An diesem Punkt ist eine Ladung von $q = 230\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ zur Elektrode geflossen (siehe Ladungskurve Abb. 4.22). Zur Abscheidung einer Monolage Silber unter Ausschluss von Koadsorption wird eine Ladung von $q = 222\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [88] benötigt. Bei $35\text{ mV}_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}$ fließt nochmals eine Ladung von $\approx 220\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und zeigt damit die Abscheidung einer zweiten UPD-Monolage Silber an.

4.3.4 Auflösung der $\text{Ag} - \text{Au}$ -Legierung

Nach der elektrochemischen Oxidation der Silberschicht wies die Gold-Elektrode monoatomar tiefe Lochstrukturen auf. Diese Lochstrukturen können nur mit der Bildung und Auflösung einer Legierung erklärt werden, da das Potential während der Oxidation zu gering war, um die Gold-Elektrode zu oxidieren. Der gesamte Prozess ist in Abb. 4.23 dargestellt. Die STM-Bilder demonstrieren den für einen De-Alloying-Prozess typischen Verlauf. Direkt nach der Oxidation des Silberfilmes werden Inseln sichtbar und nach einigen Minuten können kleine Lochcluster beobachtet werden, deren Anzahl und Fläche langsam anwächst. Somit ist dieser Prozess ebenso langsam wie für das $\text{Pb} - \text{Au}$ -System beobachtet.

Sieradzki et al. haben die anodische Oxidation einer $\text{Ag} - \text{Au}$ -Legierung mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht [92]. Sie haben die Grenzspannung gemessen, an der der durch die Auflösung verursachte Strom stark anstieg. In ihren Experimenten fand eine selektive Oxidation des Silbers für Legierung $\text{Ag}_x - \text{Au}_{1-x}$ nur für $x > 0.4$ statt. Danach konnte das legierte Metall (in diesem Fall Silber) nicht mehr selektiv oxidiert werden, da die Grenzspannung, an der die Oxidation beginnt, das Nernst-Potential der

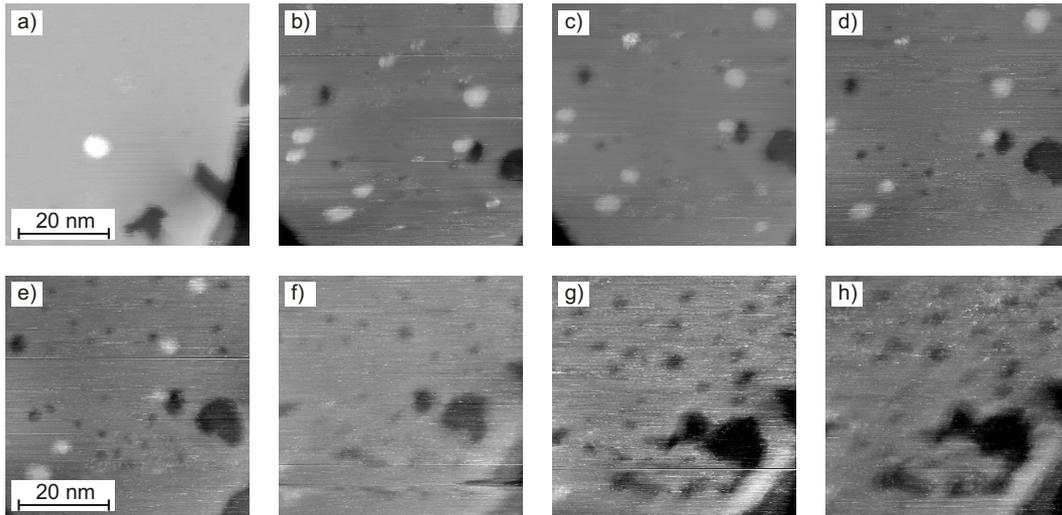


Abb. 4.23: Bild a) zeigt eine Ag-bedeckte Elektrode bei $\phi = -4 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$ und Bild b) die Ag-freie Elektrode nach einem Potentialsprung auf $600 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$. Die Silberschicht wurde sofort oxidiert. Jedoch erst im Verlauf einiger Minuten werden die typischen Lochstrukturen sichtbar (Bilder c)-e). Die Bilder f) bis h) wurden bei $\phi = 650 \text{ mV}_{Ag|Ag^+}$ aufgenommen.

Elektrode (Gold) in einem Elektrolyten mit 1 M HNO_3 und 1 M HClO_4 überschreitet. Damit ist eine selektive und vor allem schnelle Auslösung des legierten Metalls nur schwer möglich und verhindert die Beobachtung von Spinodaler Entmischung.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Phasenübergänge durch elektrochemisches Auslösen von Goldatomen aus der obersten Monolage einer Au(111)-Elektrode sowie durch die selektive Oxidation von Pb- und Ag-Atomen, die als Legierung in die Gold-Elektrode eingebaut wurden vorgestellt. Besonders die Untersuchung einer Gold(111)-Elektrode in einem Kaliumchlorid-Elektrolyten erwies sich als sehr fruchtbar. So konnte durch das Anlegen eines μs Spannungspulses zwischen Elektrode und Tunnelspitze bis zu 50 % der obersten Monolage der Gold-Elektrode herausgelöst werden. Die auf der Oberfläche verbliebenen Atome ordneten sich zu labyrinthischen Strukturen an, die die für Spinodale Entmischung typischen Eigenschaften zeigen. So zeigt die Autokorrelationsfunktion eine Periodizität der Strukturen an, die auf die dominante Wellenlänge hinweist. Diese Wellenlänge wurde über weite Bedeckungsbereiche zu $\lambda_m = 4$ bis 5 nm bestimmt. Die Wellenlänge und die Form der Strukturen wurden mit der Cahn-Hilliard-Theorie für Spinodale Entmischung im Rahmen der modellbedingten Abweichungen und mit Monte Carlo-Simulationen nur unter Kenntnis thermodynamischer Parameter reproduziert. Wie von der Theorie vorhergesagt, blieb der Wert der Wellenlänge sowohl im Experiment als auch in der Monte

Carlo-Simulation über einen Bedeckungsbereich von $0.45 < \theta_{Au} < 0.85$ konstant. Somit sprechen die Argumente sehr dafür, dass die labyrinthischen Strukturen durch Spinodale Entmischung entstanden sind. Ein endgültiger Beweis kann jedoch nicht erbracht werden, da das homogene, thermodynamisch instabile Gold-Gittergas und der Phasenübergang dieses Gittergases nicht mit dem STM beobachtet werden konnten. Es ist jedoch prinzipiell möglich, ein homogenes, thermodynamisch instabiles Gold-Gittergas herzustellen, da die mittlere Hüpfzeit einer Fehlstelle größer ist, als der gesamte Auslöseprozess dauert. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass zumindest für geringe Bedeckungen zufällig verteilte Fehlstellen auf der Gold-Elektrode gebildet wurden, die als instabiles Gold-Gittergas angesehen werden können. Dieses führt dann einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung durch. Durch die zunehmende Mobilität der Fehlstellen bzw. Adatome mit abnehmender Bedeckung kann der Ordnungsprozess durch Keimbildung und Wachstum überlagert werden.

Letzterer Prozess wurde durch die Anwendung längerer Spannungspulse und damit kleinerer Auslösegeschwindigkeiten untersucht. Dabei wurde ein gradueller Übergang von labyrinthischen, vernetzten Strukturen zu runden, kompakten und zufällig verteilten Strukturen gefunden. Dieses Verhalten wurde anhand der angesprochenen Monte Carlo-Simulation reproduziert. In der Simulation konnte das Verhalten der durch die Auslösung entstandenen Strukturen genau untersucht werden. Dabei wurde übereinstimmend mit dem Experiment festgestellt, dass bei sehr schneller Auslösung von Goldatomen die Strukturen die Charakteristika Spinodaler Entmischung aufweisen und sie bei sehr langsamer Auslösung eher Eigenschaften von Keimbildung und Wachstum zeigen. Dieses Verhalten ist mit der klassischen, rein thermodynamischen Beschreibung von Phasenübergängen nicht erklärbar, da hier in jedem Fall eine unendlich schnelle Zustandsänderung angenommen wird, und lediglich die Position im Phasendiagramm den thermodynamischen Zustand des Systems bestimmt.

Durch die UPD Abscheidung von Blei und Silber auf Gold konnten entsprechende Legierungen mit der Elektrode hergestellt werden. Es war jedoch nicht möglich, diese Legierungen schnell genug aufzulösen, um ein thermodynamisch instabiles Gold-Adatomgas herzustellen und Spinodale Entmischung zu beobachten. Vielmehr dauerte der Auflösungsprozess Sekunden bis Minuten auch bei hohen Überspannungen. Aus diesem Grund eignen sich letztere Systeme nicht zum Studium schneller Phasenübergänge.

An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass auf Grund der einfachen und definierten Wechselwirkungen des Gold-Gittergases, welches den Phasenübergang durchführt, das Gold/Chlorid-System besonders gut zum Studium Spinodaler Entmischung geeignet ist. Bei Experimenten zur Spinodalen Entmischung von zum Beispiel Polymermischungen ist die theoretische Berechnung der dominanten Wellenlänge nur unter Kenntnis von zum Teil empirischen Parametern möglich.