

Einfluss der Adsorption von Nucleobasen auf die Abscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode

Inaugural-Dissertation

vorgelegt von
Carsten Meyer
aus Berlin



Freie Universität Berlin

Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

Berlin, den 2. Juni 2008

-
1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner
 2. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

Tag der mündlichen Prüfung: 11.09.2008

Meinen lieben Eltern
Horst und Gilda Meyer

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Theoretischer Teil	8
2.1	Die Struktur metallischer Einkristalloberflächen	8
2.2	Die Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt.....	13
2.3	Die elektrochemische Metallabscheidung	18
2.3.1	Die Thermodynamik der Metallabscheidung	18
2.3.2	Die Kinetik der Metallabscheidung an Einkristallflächen	20
2.3.2.1	Die Durchtrittsüberspannung	21
2.3.2.2	Die Diffusionsüberspannung.....	24
2.3.2.2	Die Kristallisationsüberspannung	26
2.3.3	Morphologie der abgeschiedenen Metallschichten	29
2.3.4	Unterpotentialabscheidung.....	31
2.4	Adsorption an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt	32
2.4.1	Adsorptionsisothermen.....	32
2.4.2	Elektrosorption	35
2.4.3	Die Kinetik des zweidimensionalen Schichtwachstums	36
2.5	Die Eigenschaften der Nucleobasen.....	40
2.5.1	Thymin	41
2.5.2	Adenin	42
2.6	Zyklische Voltammetrie	43
2.7	Das Rastertunnelmikroskop	46
3.	Experimenteller Teil.....	50
3.1	Elektrochemische Messungen	50
3.2	Das Rastertunnelmikroskop	52
3.2.1	Spitzen für das Rastertunnelmikroskop.....	52
3.2.1.1	Präparation von Spitzen aus einer Platin-Iridium Legierung	52
3.2.1.2	Präparation von Spitzen aus Wolfram.....	53
3.2.1.3	Vergolden der Wolframspitzen	55
3.2.1.4	Isolierung der Spitzen für das Rastertunnelmikroskop	57
3.2.1.5	Charakterisierung der Spitzen für das Rastertunnelmikroskop.....	58
3.2.2	Aufbau des Rastertunnelmikroskops.....	60
3.2.3	Das Steuerungsprogramm SPMLab Version 3.06.06	64
3.3	Verwendete Chemikalien	67

4.	Ergebnis und Diskussion	68
4.1	Perchlorsäure an der Au(111) Elektrode	71
4.2	Kupferabscheidung in sulfathaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode	74
4.3	Kupferabscheidung in perchlorathaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode	81
4.4	Adsorption von Thymin an der Au(111) Elektrode	88
4.5	Adsorption von Adenin an der Au(111) Elektrode	97
4.6	Kupferabscheidung in thyminhaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode	112
4.7	Kupferabscheidung in adeninhaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode	128
5.	Zusammenfassung	143
6.	Anhang	148
6.1	Konstanten	148
6.2	Symbole	148
6.3	Literaturverzeichnis	150
6.4	Lebenslauf	157
6.5	Veröffentlichungen	158
6.6	Danksagung	159
6.7	Summary	160

1. Einleitung

Nach den Philosophen der Antike bestand jeder Stoff aus den vier Elementen Feuer, Erde, Wasser und Luft. Die moderne Wissenschaft hat über einhundert Elemente identifiziert, und es ist allgemein bekannt, dass das physikalische und chemische Verhalten eines Stoffes nicht nur von dessen Zusammensetzung bestimmt wird. Denn häufig zeigt sich auch die strukturelle Anordnung der Atome eines Stoffes wesentlich für dessen Eigenschaften verantwortlich. Ein bekanntes Beispiel stellen mit Diamant und Graphit die beiden natürlichen Modifikationen des Kohlenstoffs dar, die sich unter anderem in Farbe, Härte und elektrischer Leitfähigkeit deutlich voneinander unterscheiden, und die Synthetisierung der Fullerene bzw. Kohlenstoff-Nanoröhren legte den Grundstein für den Wirtschaftszweig der Nanotechnologien [1]. Weitaus komplexer gestalten sich die strukturellen Besonderheiten organischer Verbindungen in biologischen Systemen. Die molekulare Erkennung nach dem Schlüssel-Schloss Prinzip ist eine elementare Voraussetzung für das Immunsystem, enzymkatalysierte Reaktionen sowie für die Reproduktion der DNA als biochemischem Datenspeicher.

Das Verständnis des strukturgeprägten Verhaltens eines Stoffes bildet die Basis für die Entwicklung neuer Hochtechnologien, und so erfolgte in der Vergangenheit die Vergabe der Nobelpreise der Naturwissenschaften häufig an Wissenschaftler, deren Forschungsgebiet eng mit dieser Thematik verbunden war. So wurden im Jahr 2007 Peter Grünberg und Albert Fert mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet, die mit der Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (GMR) von Eisen-Chrom-Eisen Sandwichstrukturen zur drastischen Erhöhung der Speicherkapazität von Festplatten beigetragen haben [2].

Auch die Eigenschaften von Oberflächen lassen sich oft nur mit einer detaillierten Kenntnis von deren Morphologie erklären. Die Wechselwirkung von Teilchen mit Grenzflächen sowie die gezielte Modifizierung von Oberflächen findet heutzutage in einer Vielzahl technischer Verfahren Anwendung. So ist die Anwendung der heterogenen Katalyse ein wichtiger Bestandteil der technischen Chemie. Die Entwicklung des ersten Katalysators der Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch Verfahren erfolgte bereits mit Beginn des letzten Jahrhunderts aufgrund langjähriger, empirischer Untersuchungen. Doch bis in die heutige Zeit sind die Mechanismen vieler katalysierter Reaktionen weitgehend unbekannt. Nach der Multiplett-Theorie von Balandin ist die katalytische Aktivität eines Materials allein auf die strukturelle Beschaffenheit der Oberfläche zurückzuführen [3]. Tatsächlich findet sich für viele chemische Reaktionen eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität eines Metalls von

dessen Gittertyp, Atomradius und von der vorliegenden Einkristallfläche [4]. So wurde beispielsweise für die Ammoniak-Synthese die höchste katalytische Aktivität an der (111) Einkristallebene von Eisen ermittelt. Für Reaktionen an der Grenzfläche von Platin weisen hingegen Defekte der Einkristallflächen eine erhöhte katalytische Aktivität auf. Dennoch lässt sich die Aktivität eines Katalysators nicht allein auf dessen strukturelle Beschaffenheit zurückführen. Denn der Mechanismus der katalysierten Reaktion wird weiterhin durch die Adsorption der Ausgangsstoffe bzw. die Desorption der Produkte nachhaltig beeinflusst. Die Wechselwirkung der an der Reaktion beteiligten Stoffe mit der Grenzfläche des Katalysators ist wiederum eng mit den elektronischen Eigenschaften des verwendeten Metalls verbunden. So lässt sich durch den Zusatz von sogenannten Promotoren die Aktivität des Katalysators erheblich beeinflussen. Der Einfluss der Struktur sowie der elektronischen Eigenschaften des Katalysators wurde von Gerhard Ertl z.B. für die Ammoniak-Synthese [5] und die Oxidation von Kohlenmonoxid an der Rhodiumoberfläche [6] aufgeklärt. Für seine umfangreichen Studien auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse erhielt er ebenfalls im Jahr 2007 den Chemie-Nobelpreis.

Ein weiteres Gebiet der Modifizierung von Oberflächen stellt die Entwicklung chemischer Sensoren dar [7]. Das Prinzip vieler chemischer Sensoren beruht zunächst auf der Adsorption des Analyten an der aktiven Grenzfläche des Sensors (Rezeptor). Anschließend wandelt eine elektronische Einheit (Transduktor) die Änderung einer Messgröße in ein elektrisches Signal um. Die Signalerfassung erfolgt häufig nach elektrochemischen, optischen oder thermischen Verfahren. Die selektive Analyse einer Substanz erfordert die gezielte Modifizierung der Sensoroberfläche, da im Allgemeinen verschiedene Stoffgruppen mit der Sensoroberfläche in Wechselwirkung treten. Ein Beispiel stellt die Aufbringung organischer Moleküle auf die Oberfläche eines Metalls dar. Die Moleküle sind dabei über eine funktionelle Gruppe (Linker) mit der Elektrodenoberfläche verbunden. Am Goldsubstrat werden in der Regel Thiole oder stickstoffhaltige Gruppen verwendet. Eine zweite funktionelle Gruppe dient der selektiven Detektion der zu bestimmenden Substanz. So werden z.B. für ionenselektive Sensoren die organischen Moleküle durch Kronenether funktionalisiert [8, 9].

Die selektive Detektion einer Substanz erfordert eine einheitliche, geordnete Struktur der Sensoroberfläche. Als Substrat dienen daher Einkristallflächen von Metallen bzw. Metalloxiden oder Quarz, auf die eine geordnete Monoschicht der organischen Verbindung aufgetragen wird. Die geordneten Monoschichten lassen sich durch Selbstorganisation der Moleküle (*Self Assembled Monolayers*) [10, 11] oder nach der *Langmuir-Blodgett*-Technik [12] präparieren.

Die Wechselwirkung von Teilchen an Grenzflächen ist an einer Vielzahl weiterer Prozesse beteiligt. In der Galvanotechnik werden organische Zusätze als Glanzbildner verwendet, um gleichmäßige Metallschichten abzuscheiden [13]. Analytische Verfahren nutzen das Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Stoffe an der Grenzphase. So lassen sich die Bestandteile von Mischungen mit Hilfe chromatographischer Trennverfahren qualitativ trennen. Die Struktur von Grenzflächen bestimmt den Verlauf vieler biologischer Prozesse (z.B. Reaktionen an Zellmembranen), und sogar in der Wetterforschung ist die Grenzfläche bei der Kondensation von Wasser an Schwebstoffen involviert. Somit ist eine genaue Kenntnis von der Beschaffenheit der Oberfläche erforderlich, um die Mechanismen natürlicher und technischer Prozesse zu entschlüsseln, bestehende Verfahren zu optimieren bzw. um neue Anwendungsgebiete zu erschließen.

Die Methoden der Elektrochemie bieten gegenüber anderen Untersuchungsverfahren einen erheblichen Vorteil. So lassen sich elektrochemische Reaktionen durch Variation des Elektrodenpotentials nahezu beliebig steuern. Die Erweiterung des Rastertunnelmikroskops auf elektrochemische Anwendungen ermöglicht *in situ* einen präzisen Einblick sowohl auf die Struktur der Elektrodenoberfläche als auch auf die Anordnung adsorbierter Teilchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption der Nucleobasen Thymin und Adenin an der Au(111) Elektrode sowie deren Einfluss auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer untersucht. Die Nucleobasen weisen an der Goldelektrode einige interessante Eigenschaften auf. Einerseits lassen sich in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential sowohl physisorbierte als auch chemisorbierte Adsorbatstrukturen darstellen, so dass sich gezielt unterschiedliche Orientierungen der Moleküle an der Elektrodenoberfläche erzwingen lassen. Andererseits begünstigen intermolekulare Wechselwirkungen die Bildung geordneter Adsorbatfilme. Das System der Abscheidung von Kupfer an der Goldelektrode ist bereits eingehend untersucht worden. Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit dem Einfluss adsorbierter Anionen sowohl auf die Kinetik der Metallabscheidung als auch auf die Struktur der gebildeten Kupferschichten. Somit bildet dieses System ein gutes Modell für die komplexen Wechselwirkungen zwischen den Kupferionen, den Nucleobasen und der Goldelektrode. Die Resultate dieser Arbeit dienen nicht nur dem tieferen Verständnis der Metallabscheidung. Denn die gezielte Modifikation der Elektrodenoberfläche mit organischen Molekülen bildet den Schlüssel für die Entwicklung neuer Katalysatoren, Sensoren und Nanostrukturen.

2. Theoretischer Teil

2.1 Die Struktur metallischer Einkristalloberflächen

Betrachtet man die van-der-Waals Radien der Metallatome als starre Kugeln, so lassen sich die Atome zu dichtesten Packungen zusammenfügen. Die dichtesten Packungen der Metallatome bestehen aus hexagonalen Schichten, die übereinander aufgeschichtet die Kristallstruktur des Metalls ergeben. Aus der Stapelung der Atomschichten in die Hohlräume der jeweils unterliegenden Ebene ergeben sich zwei unterschiedliche Anordnungen.

In der *kubisch-dichtesten* Packung (fcc) sind die Atome in der Schichtfolge ABCABC angeordnet. In dieser Anordnung befindet sich die jeweils vierte Schicht in der relativen Position zur ersten Schicht (Abb. 2.01a). Die Geometrie einer Elementarzelle der Kristallstrukturen wird durch eine möglichst hohe Anzahl von Symmetrieelementen vorgegeben. Die kubisch-dichteste Packung bildet eine würfelförmige Elementarzelle, bei der die Ecken und Flächen des Würfels mit einem Atom besetzt sind (kubisch-flächenzentriert). Die Koordinationszahl beträgt für jedes Metallatom 12. Als Vertreter dieser Kristallstruktur finden sich beispielsweise Gold, Kupfer und Nickel.

Die *hexagonal-dichteste* Packung (hcp) bildet die Schichtfolge ABAB, so dass die jeweils dritte Schicht der relativen Position der ersten Schicht entspricht (Abb. 2.01b). Die hexagonal-dichteste Packung setzt sich aus einer hexagonalen Elementarzelle zusammen, bei der jedes Atom ebenfalls von 12 Nachbarn in gleichem Abstand umgeben ist. In dieser Struktur kristallisieren z.B. Magnesium, Titan und Zink.

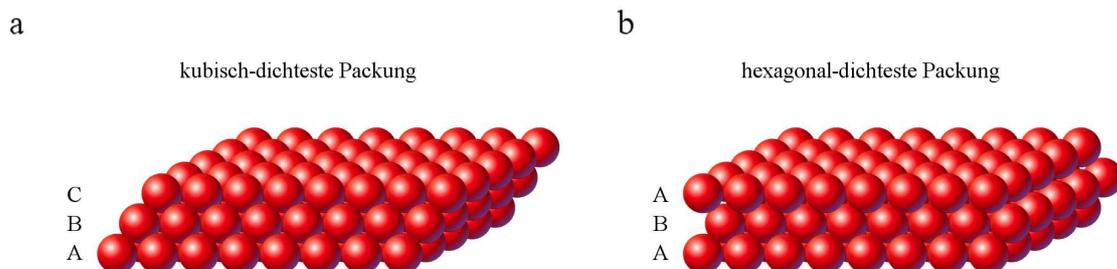


Abb. 2.01: dichteste Packungen der Metalle

Eine dritte Anordnung der Metallatome besteht in der *kubisch-raumzentrierten* Struktur (bcc). In dieser Kristallstruktur sind die Ecken sowie das Zentrum der kubischen Elementarzelle mit einem Atom besetzt. Jedes Atom verfügt über 8 Nachbarn in gleichem Abstand. In dieser Struktur kristallisieren u.a. Wolfram, Chrom und die Alkalimetalle.

Die ideale Einkristallstruktur setzt sich aus der periodischen Aneinanderreihung (Translation) der entsprechenden Elementarzelle entlang der drei Raumachsen zusammen. Da sich die Untersuchungen dieser Arbeit auf die Goldelektrode beziehen, beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die kubisch-dichteste Packung. Abb. 2.02 zeigt einen Verbund aus 12 Elementarzellen. Zur übersichtlichen Darstellung sind nur Metallatome, die die Eckpunkte der Elementarzelle besetzen, abgebildet. Der Durchmesser d der Metallatome bestimmt die Länge der Basisvektoren a_1 , a_2 und a_3 entlang der Raumachsen. Jeder Punkt des Raumgitters kann nun durch die Basisvektoren sowie durch die Winkel α , β und γ beschrieben werden [14]. In diesem System gilt $a_1 = a_2 = a_3$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

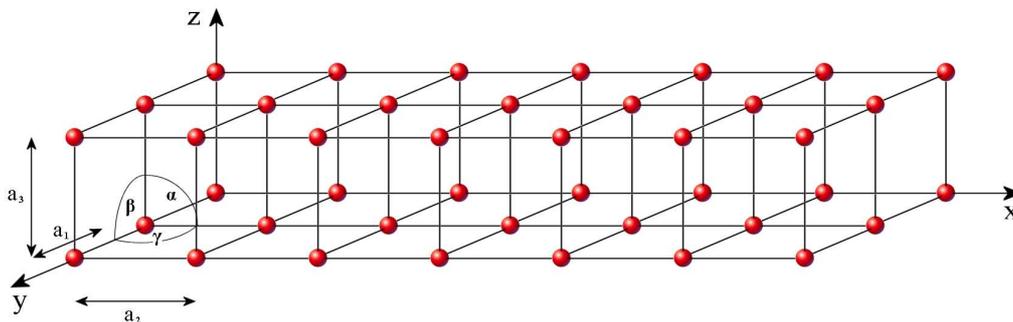


Abb. 2.02: Verbund kubischer Elementarzellen

Die Spaltung des Einkristalls ergibt unterschiedliche Oberflächenstrukturen. Durch die Festlegung des Elementargitters und die räumliche Orientierung der Schnittfläche ist die Struktur der Oberfläche eindeutig definiert. Die räumliche Orientierung der Schnittfläche lässt sich durch die *Miller-Indizes* (hkl) beschreiben (Indizierung der Kristallfläche). Die Miller-Indizes stellen die reziproken Achsabschnitte (m, n, p) dar, durch die die Kristallebene verläuft.

$$(hkl) = \left(\frac{1}{m} a_1 \right) : \left(\frac{1}{n} a_2 \right) : \left(\frac{1}{p} a_3 \right) \quad (1)$$

Als Beispiel sind in Abb. 2.03 die niedrig-induzierten Kristallebenen der kubisch-dichtesten Packung dargestellt. Der untere Teil der Abbildung zeigt die oberste Atomschicht der jeweils resultierenden Struktur der Kristallebene.

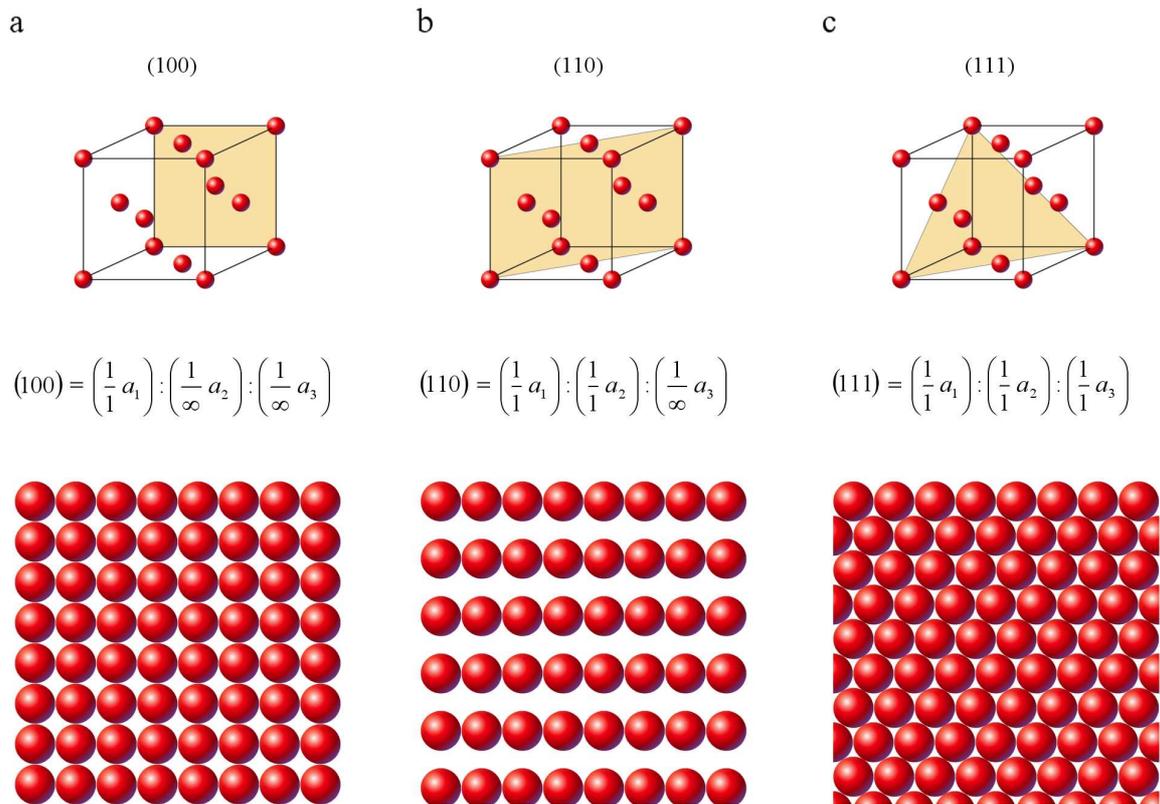


Abb. 2.03: niedrig-induzierte Kristallebenen der kubisch-dichtesten Packung, a: (100) Ebene, b: (110) Ebene, c: (111) Ebene

Das Goldatom besitzt einen Durchmesser von $2,89 \text{ \AA}$. Die Anzahl der Oberflächenatome berechnet sich somit für die (111) Ebene zu $1,38 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Die geometrische Struktur der Kristallflächen wird durch die Angabe der beiden Basisvektoren a und b sowie durch den eingeschlossenen Winkel γ definiert.

Die Anlagerung von Teilchen (z.B. durch Adsorption) erfolgt an den Kristallebenen häufig unter der Ausbildung von regelmäßigen Strukturen. Existieren starke Wechselwirkungskräfte zwischen dem Adsorbat und dem Metallsubstrat, so ordnen sich die adsorbierten Teilchen in einer zur Kristallebene kommensurablen Struktur an. Die Anordnung der adsorbierten Teilchen kann dann nach der *Wood* Nomenklatur durch das Verhältnis der Basisvektoren des Adsorbats in Bezug auf die Gitterparameter der Kristallebene beschrieben werden [15].

Für die (111) Ebene sind in Abb. 2.04 einige Beispiele mit den entsprechenden Einheitszellen dargestellt.

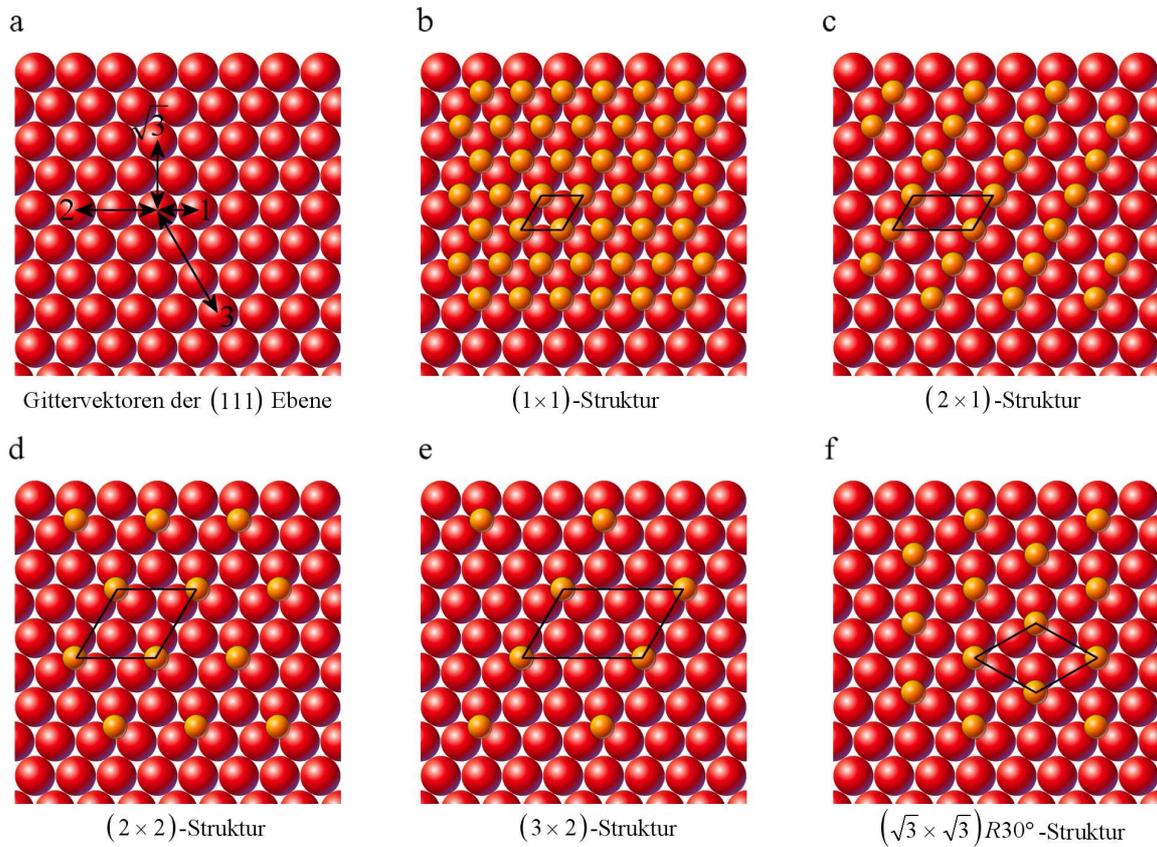
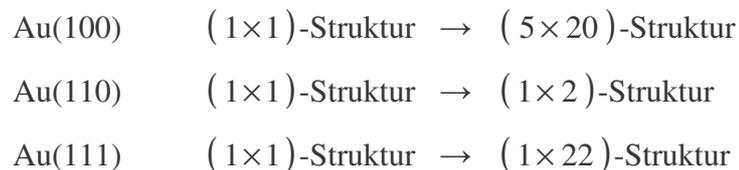


Abb. 2.04: Adsorbatstrukturen an der (111) Ebene

Der reale Einkristall weist im Gegensatz zur idealen Anordnung eine gewisse Anzahl von Fehlstellen auf. Diese Fehlstellen können z.B. durch Verunreinigungen, Dotierung, hohe Temperaturen oder mechanische Einwirkung verursacht werden. Man unterscheidet dabei zwischen Punkt-, Linien- und Flächendefekten. An den Einkristallflächen treten diese Defekte als Terrassen und Schraubenversetzungen in Erscheinung.

Für die kubisch-dichteste Packung beträgt die Koordinationszahl der Atome an der (111) Ebene 9, da die Oberflächenatome nicht vollständig mit Nachbarn umgeben sind. Die inhomogenen Wechselwirkungskräfte der Grenzschicht können eine Umorientierung der Atome bewirken, wobei durch die Kontraktion der Grenzflächenatome eine Herabsetzung der Oberflächenenergie erfolgt. Dieses Phänomen wird als Rekonstruktion bezeichnet [16]. Die Umlagerung der Atome erfordert die Aufwendung einer Aktivierungsenergie, damit sich der

thermodynamisch günstigere Zustand der Rekonstruktion einstellen kann. Daher erfolgt der Vorgang der Rekonstruktion bei Raumtemperatur meist nicht spontan, sondern wird vielmehr durch Zuführung thermischer Energie (Tempern) initiiert [17]. Adsorptionsvorgänge an der Grenzfläche eines Einkristalls können die Rekonstruktion der Oberflächenatome aufheben, wenn der Gewinn an Adsorptionswärme den energetischen Vorteil der Minderung der Oberflächenenergie übersteigt. Der Übergang der beiden Oberflächenstrukturen verursacht an der Grenzfläche die Bildung von monoatomaren Inseln, da nicht alle Atome in ihre ursprüngliche Position zurückkehren. Somit erfolgt eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche. Der Übergang der Rekonstruktion der niedrig-indizierten Einkristallflächen von Gold erfolgt ausgehend von der unrekonstruierten Oberfläche zu folgenden Strukturen:



Die Rekonstruktion der Au(111) Einkristallfläche erfolgt durch die laterale Kompression der Oberflächenatome in $[110]$ Richtung. Die Kontraktion der Oberflächenatome beträgt etwa 4% [18]. Dabei ordnet sich die oberste Atomlage so an, dass sich jedes 22te Atom in der gleichen Orientierung relativ zur unteren Atomlage befindet. Die Verschiebung der Oberflächenatome aus den energetisch günstigen Muldenplätzen der Au(111) Ebene verursacht eine leichte Wellung der Oberfläche (*Korrugation*) von etwa $0,1 \text{ \AA}$. Die Korrugation zeigt sich in periodischen Wellenmustern im Abstand von 64 \AA an der Oberfläche der Au(111) Ebene. Abb. 2.05 zeigt die (1×22) -Struktur der Rekonstruktion der Au(111) Fläche.

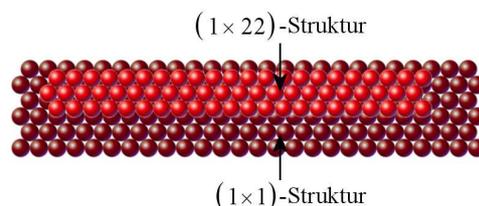


Abb. 2.05: Oberflächenrekonstruktion der Au(111) Einkristallfläche

2.2 Die Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt

Das elektrische Potential im Inneren einer Phase wird als *Galvani-Potential* φ bezeichnet, wobei als Bezugspunkt der wechselwirkungsfreie Raum dient. Taucht eine geladene Metallelektrode in eine Elektrolyt-Lösung ein, so wird die Überschussladung der Metalloberfläche durch eine entgegengesetzte Ladung der Ionen des Elektrolyten kompensiert. Es erfolgt die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht, wobei sich die hydratisierten Gegenionen des Elektrolyten so dicht wie möglich an die Metalloberfläche annähern. Die Lage des Schwerpunktes der Gegenionen wird als äußere *Helmholtz-Fläche* (OHP) der starren Doppelschicht bezeichnet. Die starre Doppelschicht entspricht dem Modell eines Kondensators, dessen Plattenabstand durch den Radius der hydratisierten Gegenionen gegeben ist. Die Kapazität C des Plattenkondensators ergibt sich aus dessen Fläche A , dem Plattenabstand d sowie der Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums ε . Die Kapazität des Kondensators entspricht dabei der aufgebrauchten Ladung Q in Bezug auf die zwischen den Platten anliegende Spannung U .

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} = \frac{Q}{U} \quad (2)$$

mit: $C = \text{Kapazität des Plattenkondensators} \left[\frac{As}{V} = 1F \right]$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$$

$$\varepsilon_r = \text{relative Dielektrizitätskonstante,} \quad \varepsilon_r^{H_2O} = 78,5$$

$$\varepsilon_0 = \text{Dielektrizitätskonstante des Vakuums} \quad = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$$

$$A = \text{Plattenfläche [m}^2\text{]}$$

$$d = \text{Plattenabstand [m]}$$

$$Q = \text{Ladung des Kondensators [As]}$$

$$U = \text{Spannung [V]}$$

Da der Radius a der hydratisierten Gegenionen in der Größenordnung von 3-6 Å liegt, berechnet sich die Kapazität der starren Doppelschicht zu 20-150 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Die Galvani-Spannung $\Delta\varphi$ beschreibt die Differenz der inneren Potentiale von Elektrode φ_{Me} und Elektrolyt φ_L . Da das elektrische Potential im Inneren einer Lösung eine nicht messbare Größe darstellt, bezieht man sich im elektrochemischen Experiment auf das Potential einer Vergleichselektrode (Referenzelektrode). Für die folgenden Betrachtungen wird das innere Potential des Elektrolyten φ_L willkürlich gleich Null gesetzt. Somit kann der Verlauf des Galvani-Potentials als absoluter Wert betrachtet werden.

Der Potentialabfall innerhalb der starren Doppelschicht ergibt sich nach der *Poissonschen Gleichung* über die Raumladungsdichte ρ an der Elektrodenoberfläche und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ε [19].

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (3)$$

Da die Raumladungsdichte ρ innerhalb der starren Doppelschicht gleich null ist, liefert die Integration von Gl. 3 einen konstanten Potentialabfall entlang der senkrecht zur Oberfläche gerichteten Koordinate x .

$$\int_{x=0}^{x=\ddot{a}.H.} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d\varphi}{dx} = \text{const.} \quad \text{mit: } \rho = 0 \quad (4)$$

Das Galvani-Potential φ fällt somit linear bis auf den Wert φ^{OHP} an der äußeren Helmholtz-Fläche ab. Die Potentialdifferenz in diesem Bereich wird als Oberflächenpotential χ bezeichnet.

$$\varphi(x) = -\frac{\varphi - \varphi^{OHP}}{a} x + \varphi = -\frac{\chi}{a} x + \varphi \quad (5)$$

mit: $a = \text{Radius der hydratisierten Ionen [nm]}$

Die Wärmebewegung der Ionen ist bestrebt den Konzentrationsüberschuss an der Oberfläche der starren Doppelschicht auszugleichen. Mit zunehmendem Abstand von der äußeren Helmholtz-Fläche nimmt die Konzentration der Gegenionen ab. Nach *Gouy-Chapman* wird dieser Bereich als diffuse Doppelschicht bezeichnet. Die Raumladungsdichte innerhalb der diffusen Doppelschicht resultiert aus der unterschiedlichen Verteilung der Ionensorten $n_i(x)$ unter Berücksichtigung des an der Stelle x herrschenden Potentials φ . Die Raumladungsdichte ergibt sich, indem man die *Maxwell-Boltzmann Verteilung* der Ionen voraussetzt und über alle vorhandenen Ionensorten aufsummiert.

$$\rho(x) = \sum_i z_i e_0 n_i(x) = \sum_i z_i e_0 n_i^0 e^{-\frac{z_i e_0 \varphi(x)}{kT}} \quad (6)$$

mit: z_i = Ladungszahl der Ionensorte i

e_0 = Elementarladung $= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

n_i = Ionendichte in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand [m^{-3}]

n_i^0 = Ionendichte für den potentiallosen Zustand [m^{-3}]

k = Boltzmann Konstante $= 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

T = Temperatur [K]

Unter der Bedingung der Elektroneutralität sowie der Voraussetzung, dass die elektrostatische Wechselwirkungsenergie $z_i e_0 \varphi(x)$ klein gegenüber der thermische Energie kT ist, lässt sich Gl. 6 durch eine Reihenentwicklung vereinfachen.

$$\rho(x) = -\frac{e_0^2}{kT} \sum_i z_i^2 n_i^0 \varphi(x) \quad \text{mit:} \quad \sum_i z_i e_0 n_i^0 = 0 \quad (7)$$

Mit der Einführung der Ionenkonzentration c_i erhält man einen Ausdruck, für den die Summe der Ionendichten durch die Ionenstärke I substituiert wird.

$$\rho(x) = -\frac{2 e_0^2 N_A I}{kT} \varphi(x) \quad (8)$$

mit: $N_A = \text{Avogadro'sche Konstante} = 6,0220 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

Mit Gl. 3 folgt:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{2 e_0^2 N_A I}{\epsilon k T} \varphi(x) \quad (9)$$

In Gl. 9 lassen sich alle konstanten Größen zur *Debye-Länge* κ zusammenfassen.

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa} \right)^2 \varphi(x) \quad (10)$$

mit: $\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2 e_0^2 N_A I}{\epsilon k T}} \quad \left[\sqrt{\frac{A^2 s^2 \text{mol V m K}}{\text{mol dm}^3 \text{As J K}}} = \frac{1}{\text{m}} \right]$

Für die Randbedingungen, dass der Potentialwert an der äußeren Helmholtz-Fläche ($x = 0$) φ^{OHP} beträgt und im Inneren der Lösung ($x \rightarrow \infty$) den Wert 0 annimmt, ergibt sich als Lösung von Gl. 10 ein exponentieller Abfall des Potentials.

$$\varphi(x) = \varphi^{OHP} e^{-\frac{x}{\kappa}} \quad (11)$$

Die Potentialdifferenz innerhalb der diffusen Doppelschicht wird auch als *Zeta-Potential* ψ bezeichnet. Aus Gl. 11 folgt, dass die Dicke der diffusen Doppelschicht κ als der Abstand zur äußeren Helmholtz-Fläche definiert ist, für den das Potential auf $1/e$ des Wertes abgefallen ist. Nach Gl. 9 nimmt die Dicke der diffusen Doppelschicht mit steigender Konzentration der Ionen ab.

Das Modell von *Stern* berücksichtigt den Verlauf des Galvani-Potentials sowohl in der starren als auch in der diffusen Doppelschicht. Das Potential an der äußeren Helmholtz-Fläche berechnet sich aus dem Verhältnis der Ionenradien zur Dicke der diffusen Doppelschicht.

$$\varphi^{OHP} = \frac{\varphi}{1 + \frac{a}{\kappa}} \quad (12)$$

Abb. 2.06 zeigt den berechneten Abfall des Galvani-Potentials, das sich von der Elektrodenoberfläche ($x = 0$) ins Innere der Lösung erstreckt. Mit steigender Konzentration des 1,1-Elektrolyten erstreckt sich der Potentialabfall überwiegend innerhalb der starren Doppelschicht. Im elektrochemischen Experiment lässt sich dieses Verhalten durch die Zugabe eines Leitelektrolyten erzielen. Die Berechnung der Kurven erfolgte nach Gl. 10, 11 und 12 für Raumtemperatur und einen Radius der hydratisierten Ionen von 0,5 nm.

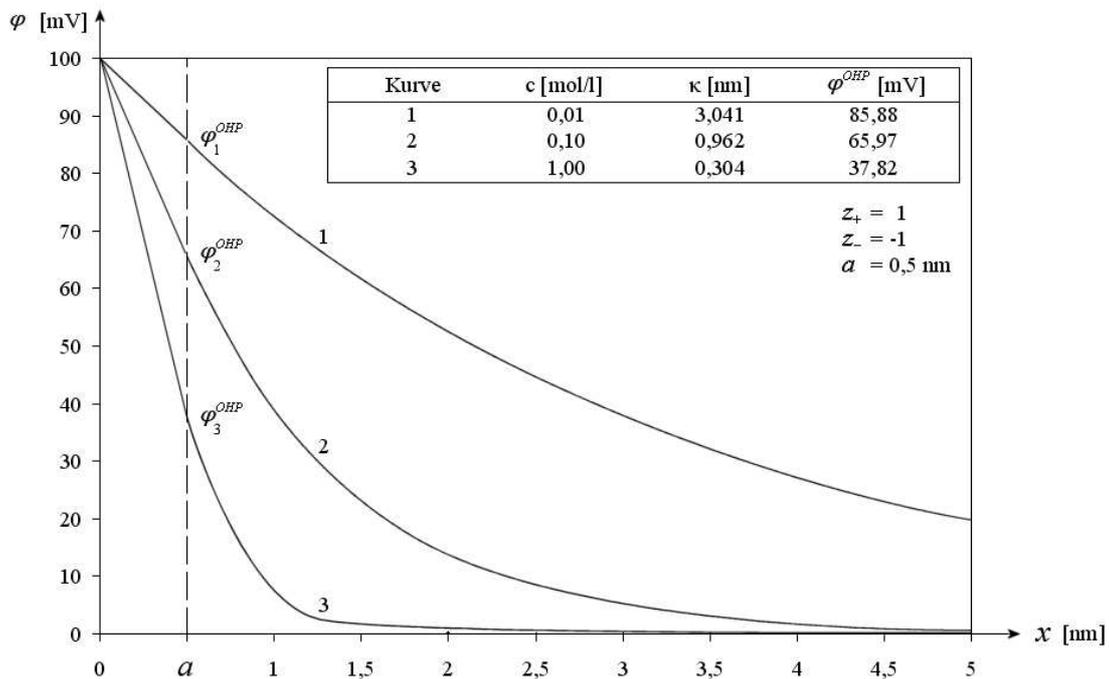


Abb.2.06: Verlauf des Galvani-Potentials nach dem Modell von Stern

2.3 Die elektrochemische Metallabscheidung

2.3.1 Die Thermodynamik der Metallabscheidung

Der Ladungsübergang an der Grenzfläche der Elektrode ist stets mit dem Durchtritt eines geladenen Teilchens durch die starre Doppelschicht verbunden. Betrachtet man ein Metall (Phase I), das in eine Lösung seiner eigenen Ionen (Phase II) eintaucht, so wird für die Ionen in beiden Phasen ein unterschiedliches chemisches Potential μ_i vorliegen. Der Ausgleich des chemischen Potentials beider Phasen erfolgt durch die Reduktion der Metallionen bzw. durch Oxidation der Metallatome, wobei die resultierende Potentialdifferenz der vorherrschenden Reaktionsrichtung entgegenwirkt. Der Ladungsübergang an der Phasengrenze setzt sich fort, bis sich die elektrochemischen Potentiale μ_i^* und μ_{II}^* der beiden Phasen angeglichen haben.

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi \quad (13)$$

mit:

$$\mu_i^* = \text{elektrochemisches Potential der Ionensorte } i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$\mu_i = \text{chemisches Potential der Ionensorte } i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$F = \text{Faraday-Konstante} = 96484,6 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

$$a_i = \text{Aktivität der Ionensorte } i \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Es stellt sich zwischen beiden Teilreaktionen ein dynamisches Gleichgewicht ein, wobei der resultierende Gesamtstrom i gleich Null ist [6].

$$\mu_{(I)}^* = \mu_{(II)}^* \quad (14)$$

$$0 = \mu_{Me^{z+}}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}} + z F \varphi_L - (\mu_{Me}^0 + RT \ln a_{Me} + z F \varphi_{Me}) \quad (15)$$

In Abhängigkeit von der Aktivität der an der Redoxreaktion beteiligten Ionensorten lässt sich nach der *Nernstschen Gleichung* die Differenz des Galvani-Potentials $\Delta\varphi^{rev}$ von Elektrode φ_{Me} und Elektrolytlösung φ_L berechnen.

$$\Delta\varphi^{rev} = \varphi_{Me} - \varphi_L = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (16)$$

Für die Aktivität der festen Phase gilt nach der Definition $a_{Me} = 1$. Die Konstanten von Gl. 16 werden zum Standard-Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi^0$ zusammengefasst. Die Differenz des Galvani-Potentials einer Halbzelle wird in der Literatur mitunter auch als ε gekennzeichnet, während die Potentialdifferenz zweier Halbzellen häufig als E (EMK) angegeben wird. In der Praxis bildet eine Halbzelle die Arbeitselektrode, deren Potential auf eine Referenzelektrode bezogen wird. Die Angabe einer Potentialdifferenz E erfordert somit stets einen Hinweis auf das verwendete Bezugssystem. In der Literatur werden die Standard-Gleichgewichtspotentiale auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) bezogen ($\Delta\varphi_{NHE}^0 = 0V$). Im elektrochemischen Experiment findet häufig die leichter handhabbare Kalomel- bzw. die Silber-Silberionenelektrode Verwendung. Das Gleichgewichtspotential von Elektroden 1. Art berechnet sich nach Gl. 16 aus der Aktivität der an der Redoxreaktion beteiligten Ionen a_i . Das Gleichgewichtspotential einer Silber-Silberionenelektrode der Konzentration von 0,1 mol/l $AgNO_3$ berechnet sich zu 0,732 V vs. NHE.

$$\Delta\varphi_{Ag/Ag^+} = \Delta\varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Me^{z+}} = 0,799 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln 0,0717 = 0,732 \text{ V}$$

mit:

$$\Delta\varphi_{Ag/Ag^+}^0 = 0,799 \text{ V [20]}$$

$$a_{Me^{z+}} = c_{Me^{z+}} f_{\pm}^{AgNO_3} \quad f_{\pm}^{AgNO_3} = 0,734 \text{ (für } c = 0,1 \text{ mol/l) [20]}$$

In dieser Arbeit beziehen sich alle Potentialangaben ausschließlich auf die oben angeführte Silber-Silberionenelektrode.

2.3.2 Die Kinetik der Metallabscheidung an Einkristallflächen

Betrachtet man den Reaktionsweg eines Metallions, das an der Oberfläche einer Elektrode abgeschieden wird, so lässt sich der Prozess in mehrere Teilschritte unterteilen, die jeweils einer kinetischen Hemmung unterliegen (Abb. 2.07). Zunächst werden durch Diffusion bzw. Migration die hydratisierten Ionen aus dem Lösungsinernen an die Grenzfläche der starren Doppelschicht herangeführt. Mit dem Ladungsübergang und dem Abstreifen der Hydrathülle erfolgt die Ausbildung von oberflächenmobilen Adatomen, die vorzugsweise an den Fehlstellen der Oberfläche in den Metallverbund eingebaut werden.

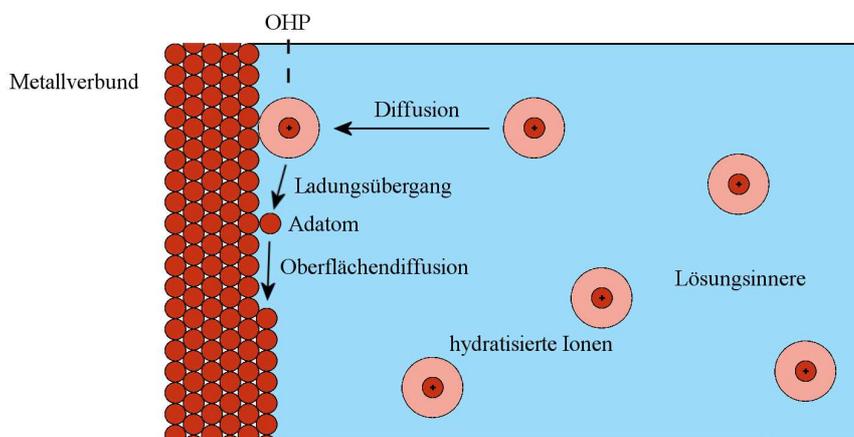


Abb. 2.07: Kinetische Hemmungen der Metallabscheidung

Die kinetischen Hemmungen bewirken den inneren Widerstand R_i (Reaktionswiderstand), der sich additiv aus den jeweiligen Teilschritten der elektrochemischen Reaktion zusammensetzt. Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen durch den langsamsten Schritt beeinflusst. Da der Reaktionswiderstand eine Funktion des Stoffumsatzes und somit auch von der Stromstärke I darstellt, ergibt er sich nach dem *Ohmschen Gesetz* als Differentialquotient von Spannung und Stromstärke.

$$R_i = \frac{dU}{dI} \quad (17)$$

mit: R_i = Reaktionswiderstand [Ω]

I = Stromstärke [A]

Der durch den Reaktionswiderstand verursachte Spannungsabfall tritt als Überspannung η in Erscheinung. Die Überspannung stellt somit die Auslenkung vom Gleichgewichtspotential dar.

$$\eta = \varphi - \varphi^{rev} \quad (18)$$

Der Reaktionswiderstand kann durch die Auftragung von Strom-Spannungskurven ermittelt werden. Üblicherweise wird in den Strom-Spannungskurven die Stromstärke im Verhältnis zur Elektrodenfläche (Stromdichte i) aufgetragen. Für den Prozess der Metallabscheidung setzt sich die Überspannung überwiegend aus den Beiträgen der Hemmung des Ladungsdurchtritts η_D , der Diffusion η_d und der Kristallisation η_K zusammen.

$$\eta_{ges.} = \eta_D + \eta_d + \eta_K \quad (19)$$

2.3.2.1 Die Durchtrittsüberspannung

Es soll die Abscheidung des Kations S^+ an der Oberfläche der Elektrode betrachtet werden. Als Voraussetzung wird angenommen, dass sich das Ion innerhalb der starren Doppelschicht befindet. Der Ladungsübergang erfolgt zwischen der starren Doppelschicht und der Elektrodenoberfläche nach der Gleichgewichtsreaktion $S^+ + e^- \leftrightarrow S$. Die Reduktion des Ions erfordert die Abstreifung der Hydrathülle, während die Oxidation eines Oberflächenatoms mit der Herauslösung aus dem Gitterverbund verbunden ist. Somit kann jede Richtung der Redoxreaktion nur unter Aufbringung einer Aktivierungsenergie erfolgen. Das zu entladene Ion durchläuft eine Potentialbarriere, dessen Scheitelpunkt der aktivierte Komplex darstellt. Dieser Punkt der Reaktionskoordinate markiert den Zustand der höchsten potentiellen Energie im Verlauf der Durchtrittsreaktion. Die Position des aktivierten Komplexes entlang der Reaktionskoordinate wird als Durchtrittsfaktor (Symmetriefaktor) α bezeichnet.

Der Durchtrittsfaktor kann einen Wert zwischen null (im Bereich der starren Doppelschicht) und eins (an der Elektrodenoberfläche) annehmen. In der Regel liegt der Wert des Durchtrittsfaktors in der Größenordnung von 0,3 - 0,7. Während ein kleiner Wert des Durchtrittsfaktors

die Reduktion von Ionen begünstigt, erfolgt die Oxidation bevorzugt bei großen Werten von α . In Abb. 2.08 ist der Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze für zwei unterschiedliche Potentiale der Elektrode veranschaulicht [21]. Die grüne Kurve stellt den Potentialverlauf des Ladungsübergangs für das Potential φ_1 dar. Die Reduktion des Kations S^+ erfolgt unter Aufwendung der Aktivierungsenergie $\Delta G_{Red, \varphi_1}^\ddagger$. Der Betrag der Aktivierungsenergie der Oxidation $\Delta G_{Ox, \varphi_1}^\ddagger$ ist für das betreffende Potential erheblich größer, so dass die Abscheidung der Metallionen an der Elektrodenoberfläche den bevorzugten Reaktionsschritt darstellt. Anschließend wird das Elektrodenpotential auf den Wert φ_2 angehoben. Die blaue Kurve zeigt den linearen Potentialabfall zwischen der Metalloberfläche und der äußeren Helmholtz-Fläche. Die Überlagerung der blauen mit der grünen Kurve ergibt den Verlauf der potentiellen Energie des Ladungsübergangs für das Potential φ_2 . Die Aktivierungsenergie der Reduktion $\Delta G_{Red, \varphi_2}^\ddagger$ ist an der positiv geladenen Elektrode angestiegen, während die Aktivierungsenergie der Oxidation $\Delta G_{Ox, \varphi_2}^\ddagger$ stark abgenommen hat. Die Reaktionsverhältnisse haben sich für das Potential φ_2 umgekehrt.

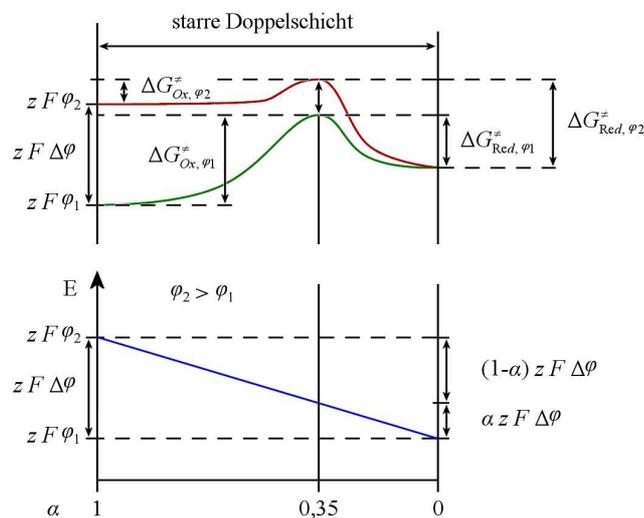


Abb. 2.08: Aktivierter Komplex des Ladungsdurchtritts an der Grenzfläche Metall / Elektrolyt

Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus den Teilstromdichten der Oxidation i_+ sowie der Reduktion i_- . Im elektrochemischen Gleichgewichtszustand sind beide Teilstromdichten vom Betrag gleich groß und entsprechen der Austauschstromdichte i_0 . Durch Anlegen der

Durchtrittsüberspannung η_D wird das Gleichgewicht gestört. Die resultierende Gesamtstromdichte i_D berechnet sich nach der *Butler-Volmer Gleichung*.

$$i_D = i_+(\eta_D) + i_-(\eta_D) = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D} \right\} \quad (20)$$

Abb. 2.09 zeigt die Auftragung der Butler-Volmer Gleichung für einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,35$. Der starke Abfall der kathodischen Teilstromdichte spiegelt den Einfluss des Durchtrittsfaktors wider. Der Schnittpunkt mit der Ordinate gibt die Austauschstromdichte an. Referenzelektroden sollten über eine hohe Austauschstromdichte verfügen, da sonst bereits kleine Stromdichten zu hohen Überspannungen (Polarisierung der Elektrode) führen.

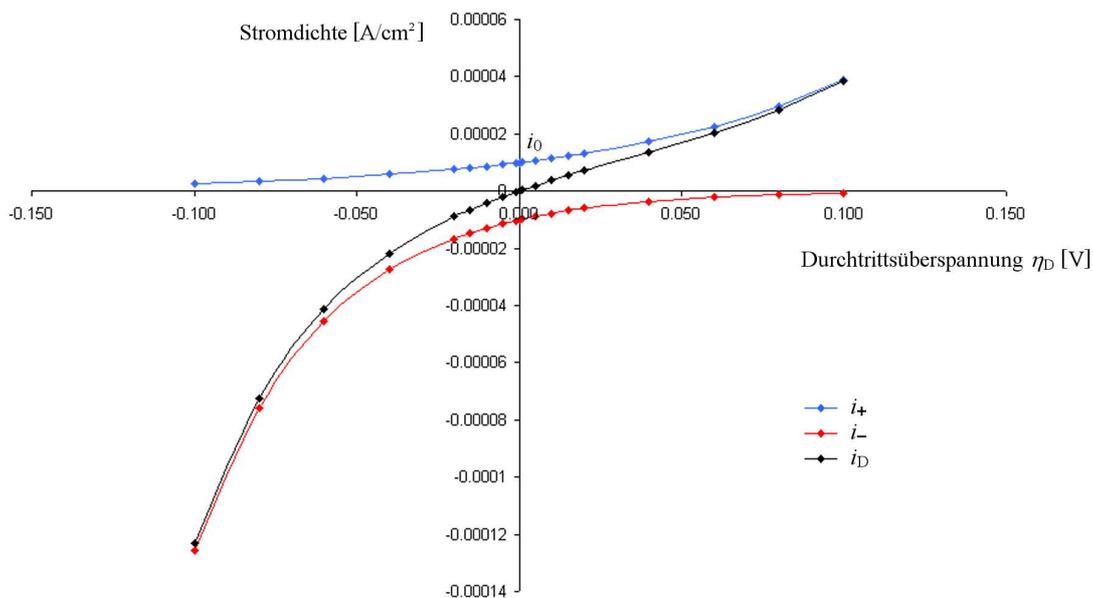


Abb. 2.09: Verlauf der Stromdichte nach der Butler-Volmer Gleichung

Für kleine Überspannungen erhält man durch die *Taylor'sche Reihenentwicklung* von Gl. 20 einen Ausdruck für den Durchtrittswiderstand R_D .

$$R_D = \frac{RT}{i_0 z F} \quad (21)$$

mit : $R_D = \text{Durchtrittswiderstand } [\Omega \text{ cm}^2]$

2.3.2.2 Die Diffusionsüberspannung

Es soll die konvektionslose Abscheidung des Metallions S^+ an der Elektrodenoberfläche betrachtet werden, wobei der Ladungsdurchtritt keiner Hemmung unterliegen soll. Das System befindet sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im elektrochemischen Gleichgewicht. Die Anfangskonzentration des Metallions beträgt $c_{S^+}^0$. Nach der Nernstschen Gleichung hat sich somit das Gleichgewichtspotential φ^{rev} eingestellt. In der *Chronoamperometrie* erfolgt die Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewichtszustand durch einen Potentialsprung. Wird das Elektrodenpotential auf den Wert φ_1 erniedrigt ($\varphi_1 < \varphi^{rev}$), so setzt augenblicklich die Abscheidung der Metallionen ein. An der Grenzfläche der starren Doppelschicht wird die Ionenkonzentration näherungsweise auf den Wert 0 herabgesetzt, so dass für den weiteren Reaktionsverlauf Ionen aus dem Inneren der Lösung durch Diffusion an die Phasengrenze herangeführt werden müssen. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus (Abb. 2.10), der mit fortschreitender Abscheidungsdauer t in das Innere der Lösung hineinwächst. Die Dicke des Konzentrationsgradienten wird als *Nernstsche Diffusionsschicht* δ_N bezeichnet. Sofern keine weiteren kinetischen Hemmungen vorliegen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Diffusion der Ionen bestimmt. Die Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential wird dann als Diffusionsüberspannung η_d bezeichnet.

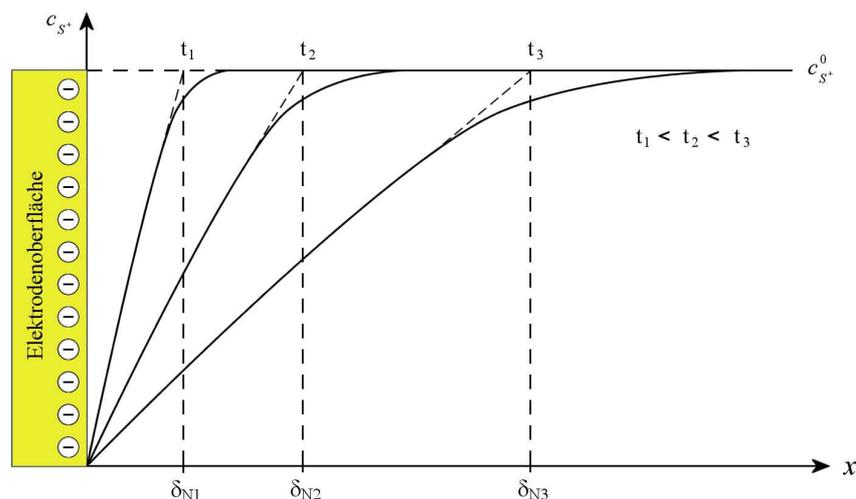


Abb. 2.10: Konzentrationsprofil der Ionen S^+ in Abhängigkeit von der Zeit

Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht hängt sowohl von der Abscheidungsdauer als auch von dem Diffusionskoeffizienten D_i der abgeschiedenen Ionen ab.

$$\delta_N = \sqrt{\pi D_i t} \quad (22)$$

mit: $D_i = \text{Diffusionskoeffizient der Ionensorte } i \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$

Die Stromdichte i ergibt sich aus dem Teilchendurchsatz an der Elektrodenoberfläche A .

$$i = zF \frac{1}{A} \left(\frac{dn_i}{dt} \right) \quad (23)$$

Nach dem 1. *Fickschen Gesetz* ist der Teilchendurchsatz der Ionendiffusion eine Funktion des Konzentrationsgradienten.

$$i = -zF D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right) \quad \text{mit:} \quad -\frac{1}{A} \left(\frac{dn_i}{dt} \right) = D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right) \quad (24)$$

Nach Abb. 2.10 setzt sich der Konzentrationsgradient aus der Anfangskonzentration des Metallions $c_{s^+}^0$ sowie der Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N zusammen. Mit Gl.22 ergibt sich nach der *Cottrell Gleichung* die Stromdichte als Funktion zur Abscheidungsdauer.

$$i = -zF \sqrt{\frac{D_i}{\pi}} c_{s^+}^0 \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (25)$$

Der Stromtransient zeigt somit einen Abfall der Stromdichte mit $t^{-1/2}$. Erfolgt die Auslenkung vom Gleichgewichtspotential durch einen konstanten Potentialvorschub (vgl. Kap. 2.6), so werden zunächst die Ionen entladen, die sich in unmittelbarer Nähe zur starren Doppelschicht befinden. Die Stromdichte steigt an, bis dieser Bereich soweit an Ionen verarmt ist, dass die weitere Metallabscheidung nach Gl. 25 durch die Diffusion limitiert wird. Somit durchläuft die Stromdichte ein Maximum (*Strompeak*).

2.3.2.2 Die Kristallisationsüberspannung

In den bisherigen Betrachtungen wurde die Morphologie der Elektrodenoberfläche auf die Kinetik der Metallabscheidung nicht miteinbezogen. Die Ausbildung metallischer Schichten an Einkristallflächen zeigt, dass der Mechanismus der Abscheidung von Ionen erheblich von der Struktur der Oberfläche bestimmt wird. Zunächst soll die Abscheidung von Metallionen an der idealen Einkristalloberfläche erfolgen, deren Gitterstruktur keine Fehlstellen aufweisen soll. Die Abscheidung der Metallionen vollzieht sich mit dem Ladungsdurchtritt der Ionen durch die starre Doppelschicht unter der Ausbildung einzelner Adatome [22]. Die Adatome befinden sich bereits im metallischen Bindungszustand, jedoch weisen sie eine hohe laterale Mobilität auf. Die Bildung der Adatome entspricht einer Vergrößerung der Oberfläche und ist somit energetisch ungünstig. Daher sind die Adatome bestrebt, ihre Koordinationszahl zu erhöhen [23]. Durch homogene Keimbildung (*Nukleation*) lagern sich einzelne Adatome (M_1) an der Kristalloberfläche zusammen. Die gebildeten Cluster (M_N) verfügen über eine hohe Oberflächenenergie, so dass ein Teil der subkritischen Keime wieder zerfällt.



Erst mit zunehmender Teilchenzahl N erfolgt die Bildung stabiler Keime, da der Anteil der Oberflächenatome bezogen auf dessen Volumenanteil abnimmt. Die freie Enthalpie der Keimbildung $\Delta G_{(N)}$ durchläuft in Abhängigkeit von der Teilchenzahl ein Maximum, das der Aktivierungsenergie E_A der Keimbildung entspricht. Oberhalb der kritischen Teilchenzahl N_C erfolgt das fortschreitende Wachstum des Keims [24]. Die freie Enthalpie der Keimbildung hängt neben der Teilchenzahl auch von der Kristallisationsüberspannung η_K ab, da sich mit steigender Überspannung die Konzentration von Adatomen an der Kristalloberfläche erhöht.

$$\Delta G_{(N)} = N z e_0 \eta_K + \gamma a N^{2/3} \quad (27)$$

Die Größe a stellt einen Parameter der dreidimensionalen Clusterform dar, und γ ist die Oberflächenenergie des Clusters. Abb. 2.11 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie der Keimbildung in Abhängigkeit von der Teilchenzahl für zwei unterschiedliche Überspannungen.

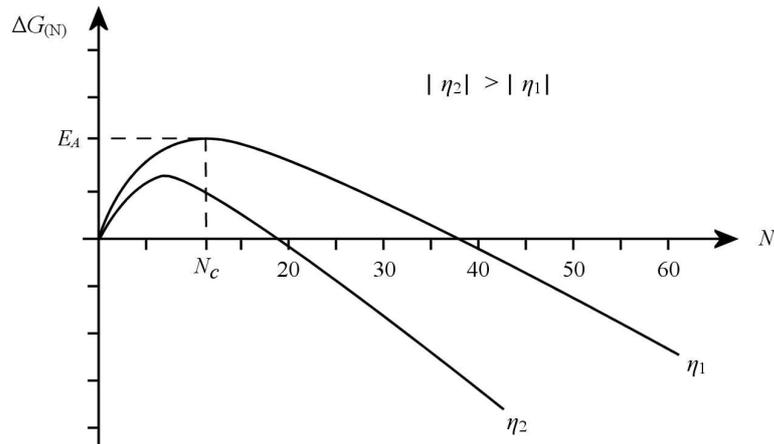


Abb. 2.11: Verlauf der freien Enthalpie der Keimbildung in Abhängigkeit von der Teilchenzahl N

Abb. 2.12 zeigt die Gitternetzstruktur einer realen Einkristalloberfläche. Die Oberfläche stellt keine einheitlich ebene Fläche dar, sondern weist eine gewisse Fehlstellendichte auf. In der Abbildung ist die Umgebung von zwei angrenzenden Terrassen schematisch dargestellt. Die Metallabscheidung setzt vorzugsweise an den Fehlstellen der Oberfläche ein, da die Erhöhung der Koordinationszahl einer Herabsetzung der Oberflächenatome entspricht. Ein Adatom in einem Muldenplatz der (111) Ebene verfügt lediglich über drei direkte Nachbaratome. An der Terrassenkante erhöht sich deren Anzahl auf fünf, bzw. in der Halbkristalllage auf sechs. Die Metallabscheidung kann sowohl durch Oberflächendiffusion der Adatome an die Fehlstellen erfolgen (Keimwachstum) als auch über die Bildung stabiler Keime eingeleitet werden.

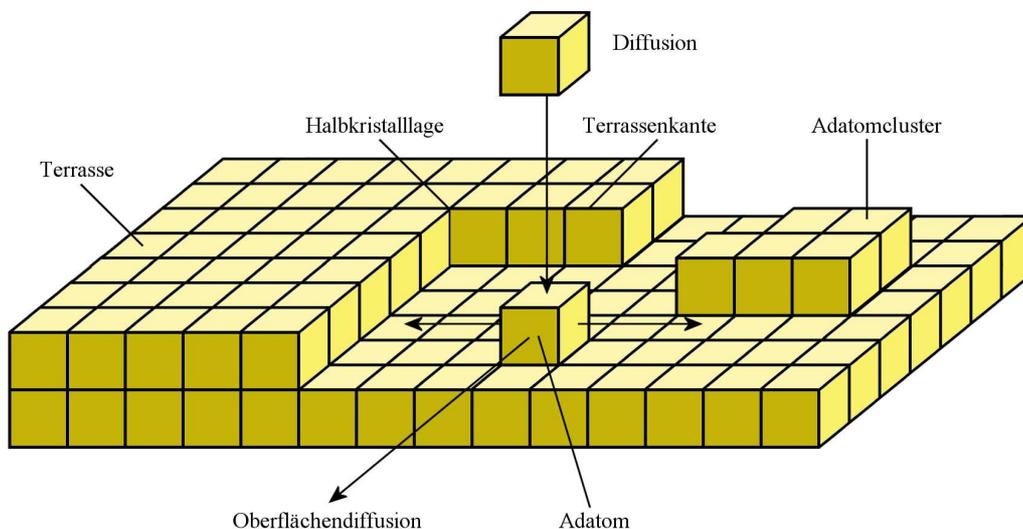


Abb. 2.12: Gitternetzstruktur der realen Einkristalloberfläche

Der unmittelbare Einfluss der Koordinationszahl auf den Prozess der Elektrokristallisation lässt sich interessanterweise auch für die Metallabscheidung an unterschiedlichen Einkristallflächen darlegen. Vergleicht man die Austauschstromdichten der Kupferabscheidung an den niedrig-indizierten Einkristallflächen der Kupferelektrode, so steigt der Wert in der Reihenfolge $(111) < (100) < (110)$ an [25]. Als Ursache gilt die unterschiedliche Koordinationszahl in den Muldenplätzen der Einkristallflächen (vgl. Abb. 2.03). Sie beträgt 3 für die (111) Ebene, 4 für die (100) Ebene sowie 5 für die (110) Ebene.

Die kinetische Hemmung des Keimwachstums erfordert eine Erweiterung der Butler-Volmer Gleichung (Gl. 20) um einen entsprechenden Term [24]. Die Größe L stellt den mittleren Abstand der Terrassenkanten dar und ist somit ein Maß für die Fehlstellendichte (Güte) der Einkristallfläche. Die Größe λ_0 gibt die Eindringtiefe der Adatome an. Unter der Annahme, dass die Oberflächendiffusion der Adatome hoch ist bzw. die Einkristallfläche über viele Terrassenkanten verfügt ($\lambda_0 > L$), geht Gl. 28 in die Butler-Volmer Gleichung über. Die Elektrokristallisation erfolgt augenblicklich an den Fehlstellen der Oberfläche, so dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Bildung der Adatome liegt.

$$i_K = i_{0,ad} \left\{ e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D} \right\} \frac{2 \lambda_0}{L} \tanh \frac{L}{2 \lambda_0} \quad (28)$$

mit:

L = mittlerer Abstand der Terrassenkanten [m]

λ_0 = Eindringtiefe der Adatome [m]

$$\lambda_0 = \left(\frac{z F D_{ad} c_{ad}}{i_{0,ad}} \right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha z F}{2 RT} \eta_D}$$

Der vorherrschende Mechanismus der Metallabscheidung wird durch die Fehlstellendichte der Einkristallfläche, die temperaturabhängige Diffusionskonstante D_{ad} der Adatome sowie durch den Betrag der Überspannung bestimmt [26]. Während die Elektrokristallisation mit steigender Fehlstellendichte und Temperatur bevorzugt durch Keimwachstum erfolgt, führt eine hohe Überspannungen zu einer Übersättigung der Adatome an der Einkristallfläche und somit zu einer Begünstigung der homogenen Nukleation [27].

2.3.3 Morphologie der abgeschiedenen Metallschichten

Die Struktur abgeschiedener Metallschichten auf einem Fremdmetall richtet sich nach den Wechselwirkungskräften zwischen den Metallatomen sowie der freien Grenzflächenenergie an der Phasengrenze ΔG_S . In Abb. 2.13 sind die Phasengrenzen einer abgeschiedenen Schicht des Metall A auf dem Substratmetall B zum Lösungsinnen schematisch dargestellt.

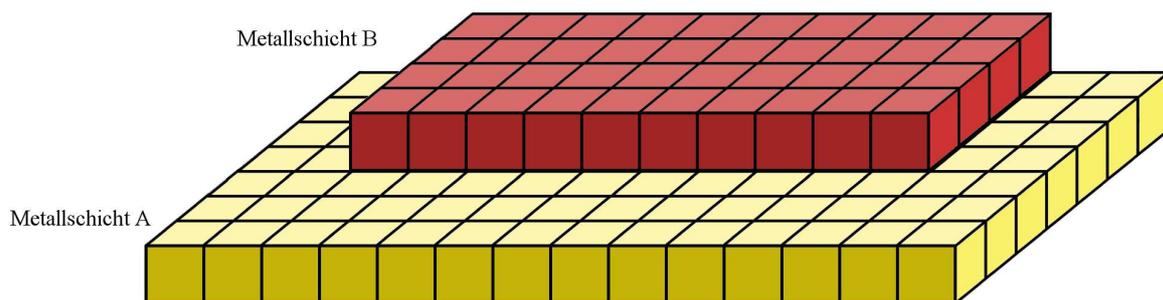


Abb.: 2.13: Grenzflächenenergien an der Phasengrenze abgeschiedener Metallschichten

Bezogen auf die Grenzfläche A setzt sich die freie Grenzflächenenergie der Phasengrenze ΔG_S aus den Beiträgen der unterschiedlichen Phasengrenzen zusammen.

$$dG_S = \gamma_{BL} dA + \gamma_{AB} dA - \gamma_{AL} dA = (\gamma_{BL} + \gamma_{AB} - \gamma_{AL}) dA \quad (29)$$

Bezogen auf die Grenzflächenenergien der Phasengrenzen lässt sich das Wachstum der abgeschiedenen Metallschichten nach drei Mechanismen klassifizieren [28].

(I) *Frank-van der Merwe Wachstum:* $\gamma_{AL} > \gamma_{BL} + \gamma_{AB}$

Wenn die Grenzflächenenergie der Metallsubstratoberfläche zur Lösung sehr groß ist, dann resultiert ein Energiegewinn aus der Bedeckung dieser Grenzfläche. Es erfolgt bevorzugt die Schichtabscheidung des Metalls B (Abb. 2.14a).

(II) *Volmer-Weber Wachstum:* $\gamma_{AL} < \gamma_{BL} + \gamma_{AB}$

Im umgekehrten Fall setzt die Metallabscheidung unter der bevorzugten Erhaltung der Metallsubstratoberfläche ein. Die Abscheidung von B erfolgt unter Ausbildung möglichst kleiner Oberflächen in Inseln an der Substratoberfläche (Abb. 2.14b).

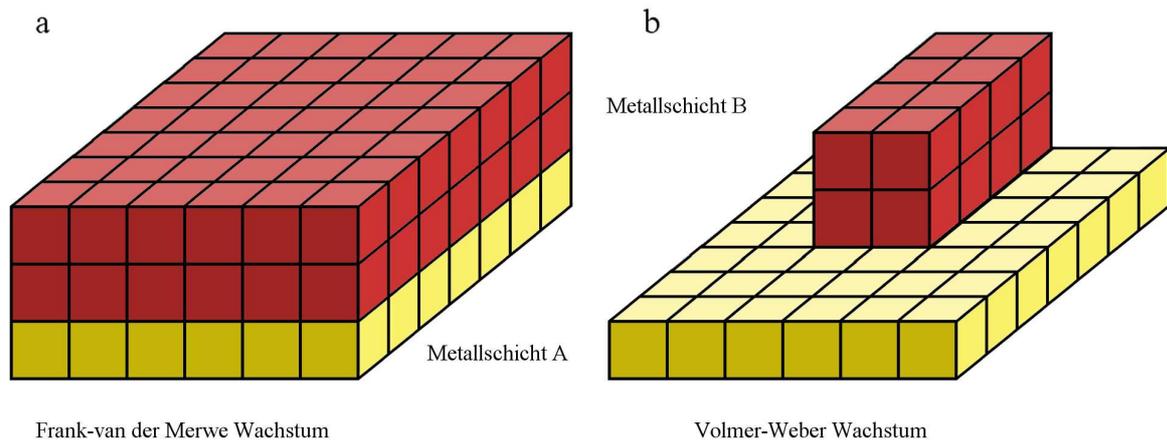


Abb.: 2.14: Mechanismen der Metallabscheidung, a: Frank-van der Merwe Wachstum, b: Volmer-Weber Wachstum

(III) *Stranski-Krastanov Wachstum*

Im Allgemeinen werden sich die Gitterparameter der Monoschicht eines Fremdmetalls von den Werten der Kristallstruktur des Substratmetalls unterscheiden (*misfit*). Diese Differenz der Abmessungen verursacht eine hohe Grenzflächenenergie zu nachfolgend aufwachsenden Schichten, so dass die weitere Metallabscheidung im Inselwachstum erfolgt.

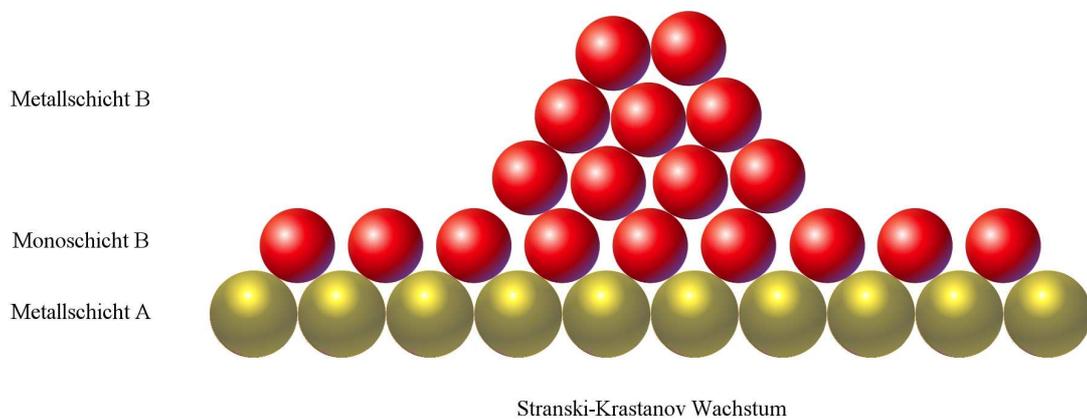


Abb.: 2.15: Stranski-Krastanov Wachstum

Die Thermodynamik der vorgestellten Mechanismen der Metallabscheidung bezieht sich auf kleine Überspannungen. Weiterhin kann die Adsorption von Ionen oder organischer Moleküle den Mechanismus des Schichtwachstums nachhaltig beeinflussen.

2.3.4 Unterpotentialabscheidung

Einen besonderen Fall stellt die Abscheidung von Metallionen auf einem Fremdmetall dar, wenn starke Wechselwirkungskräfte zwischen den abgeschiedenen Metallatomen und den Atomen des Substratmetalls herrschen. Die Metallabscheidung erfolgt in einer zweidimensionalen Monoschicht (ML) bereits vor Erreichen des Gleichgewichtspotentials und wird als *Unterpotentialabscheidung* (UPD) bezeichnet [29]. Einen guten Überblick über die Unterpotentialabscheidung verschiedener Metallionen an Einkristallflächen von Gold, Silber und Platin liefern Herrero, Buller und Abruña [30].

Ist der Radius der abgeschiedenen Metallatome kleiner als der Radius der Substratmetallatome, so kann die Ausbildung einer *pseudomorphen* Monoschicht erfolgen. Die Struktur der Monoschicht entspricht dann der Gitterstruktur der Substratoberfläche. Im umgekehrten Fall können die abgeschiedenen Metallatome nicht alle der energetisch günstigen Muldenplätze der Einkristalloberfläche besetzen. Die relative Position der abgeschiedenen Atome zur Substratoberfläche wird durch deren lateralen Raumbedarf bestimmt. Die Oberfläche der Monoschicht weist in diesem Fall eine *Moiré-Struktur* auf.

Nach der Nernstschen Gleichung (Gl. 16) ergibt sich die Potentialdifferenz der Unterpotentialabscheidung zum Gleichgewichtspotential ($\varphi_{ML} - \varphi^0$) durch Einführung der vom Bedeckungsgrad abhängigen Aktivität a_θ der festen Phase und des chemischen Potentials der Monoschicht μ_{ML}^0 .

$$\varphi_{ML} - \varphi^0 = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{ML}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_\theta} \quad (30)$$

Die Kinetik des Wachstums zweidimensionaler Schichten wird in Kapitel 2.4.3 diskutiert.

2.4 Adsorption an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt

2.4.1 Adsorptionsisothermen

Ionen und neutrale Moleküle können durch elektrostatische Kräfte (*Physisorption*) oder chemische Wechselwirkung (*Chemisorption*) an der Oberfläche der Elektrode adsorbiert werden. Die Adsorptionsenthalpie der Physisorption beträgt etwa -20 kJ/mol und entspricht somit Werten, die bei der Kondensation freigesetzt werden. Für die Chemisorption erfolgt oft die Ausbildung einer kovalenten Bindung. Der Betrag der Adsorptionsenthalpie liegt daher für die Chemisorption etwa um eine Größenordnung höher als bei der Physisorption. Insbesondere Anionen neigen zur *spezifischen Adsorption*, wobei die Ionen ihre Hydrathülle teilweise abstreifen und direkt an der Metalloberfläche gebunden sind.

Erfolgt die Adsorption unter Ausbildung einer Monoschicht, lässt die Anzahl der adsorbierten Teilchen durch den Bedeckungsgrad θ darstellen. Der Bedeckungsgrad gibt das Verhältnis der Anzahl von adsorbierten Teilchen n_{ad} zur maximalen Anzahl adsorbierbarer Teilchen n_{max} an der Oberfläche an.

$$\theta = \frac{n_{ad}}{n_{max}} \quad (22)$$

mit: θ = Bedeckungsgrad

Die Kinetik der Adsorption lässt sich als Reaktion zwischen den Teilchen des Adsorbats und den verfügbaren Oberflächenplätzen beschreiben. Sowohl die Adsorption eines Teilchens an der Oberfläche als auch die Desorption ist mit der Aufwendung einer Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und der Bildung eines aktivierten Komplexes verbunden.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit v_{ad} ergibt sich somit in Abhängigkeit von der Konzentration des Adsorbats c_0 , der Anzahl der freien Oberflächenplätze $(1-\theta)$ sowie der Temperatur.

$$v_{ad} = k_{ad} c_0 (1-\theta) = c_0 (1-\theta) e^{\frac{-\Delta G_{ad}^\ddagger}{RT}} \quad (23)$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit v_{des} ist von der Oberflächenbedeckung des Adsorbats abhängig.

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta = \theta e^{\frac{-\Delta G_{\text{des}}^{\ddagger}}{RT}} \quad (24)$$

Im Gleichgewichtszustand sind die Geschwindigkeiten der Bildung der Adsorbatschicht sowie von deren Auflösung gleich. Aus Gl. 23 und Gl. 24 erhält man die Adsorptionsisotherme nach *Langmuir*.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_0 e^{\frac{\Delta G_{\text{des}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{ad}}^{\ddagger}}{RT}} = c_0 e^{\frac{-\Delta G_{\text{ad}}}{RT}} \quad (25)$$

Gl. 25 lässt sich nach dem Bedeckungsgrad θ auflösen.

$$\theta = \frac{c_0 e^{\frac{-\Delta G_{\text{ad}}}{RT}}}{1 + c_0 e^{\frac{-\Delta G_{\text{ad}}}{RT}}} \quad (26)$$

Mit steigender Konzentration des Adsorbaten nähert sich der Bedeckungsgrad dem Wert eins an. Die Adsorptionsisotherme nach Langmuir setzt voraus, dass alle freien Oberflächenplätze äquivalent sind und sich die freie Adsorptionsenthalpie mit steigender Bedeckung nicht ändert. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den adsorbierenden Teilchen üben jedoch in der Regel einen Einfluss auf die Adsorption und Desorption aus. Anziehungskräfte zwischen den Teilchen begünstigen die Adsorption, während die Desorption verlangsamt wird. Im Falle der Abstoßung der Teilchen kehren sich die Verhältnisse um. Der Einfluss der Abhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie vom Bedeckungsgrad wird durch den Wechselwirkungsparameter g ausgedrückt. Die Anziehung der adsorbierten Teilchen ergibt einen negativen g -Wert.

$$\Delta G_{\text{ad}} = \Delta G_{\text{ad}}^0 + g \theta \quad (27)$$

Die Berücksichtigung des Wechselwirkungsparameters ergibt die *Frumkin-Isotherme*.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta c_0 e^{\frac{-\Delta G_{ad}^0}{RT}} e^{-g\theta} \quad (28)$$

Der Wechselwirkungsparameter g kann aus der Zeitabhängigkeit der Bedeckung entnommen werden, indem man das Geschwindigkeitsgesetz der Adsorption integriert. In Abb. 2.16 ist der Bedeckungsgrad θ über die Konzentration c_0 für unterschiedliche Werte des Wechselwirkungsparameters g aufgetragen. Kurve 1 stellt die Adsorptionsisotherme nach Langmuir ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den an der Oberfläche adsorbierten Teilchen ($g = 0$) dar. Für eine Abstoßung zwischen den Teilchen des Adsorbats ($g > 0$) nimmt die Bedeckung für gleiche Konzentrationen ab (Kurve 2). Mit steigender Anziehung zwischen den adsorbierten Teilchen ($g < 0$) erhöht sich die Bedeckung an der Oberfläche (Kurve 3). Für einen Wechselwirkungsparameter $g < -2$ nimmt die Frumkin-Isotherme einen S-förmigen Verlauf an (Kurve 4). Unterhalb der Sättigungskonzentration c_{Sat} unterliegen die Teilchen des Adsorbats einer ungeordneten Verteilung. Oberhalb der Sättigungskonzentration erstreckt sich der metastabile Bereich der Übersättigung. Die Moleküle des Adsorbats bilden schließlich einen kondensierten, zweidimensionalen Film aus, der durch einen Sprung der Bedeckung auf den oberen Ast der Isotherme gekennzeichnet ist. Die Ausbildung des kondensierten Films wird als Phasenübergang erster Ordnung bezeichnet, da die Ableitung der freien Adsorptionsenthalpie nach der Teilchenzahl eine Unstetigkeit aufweist. Im Zyklovoltammogramm ist das Auftreten eines Phasenübergangs als scharfes Strommaximum (*Nadelpeak*) erkennbar.

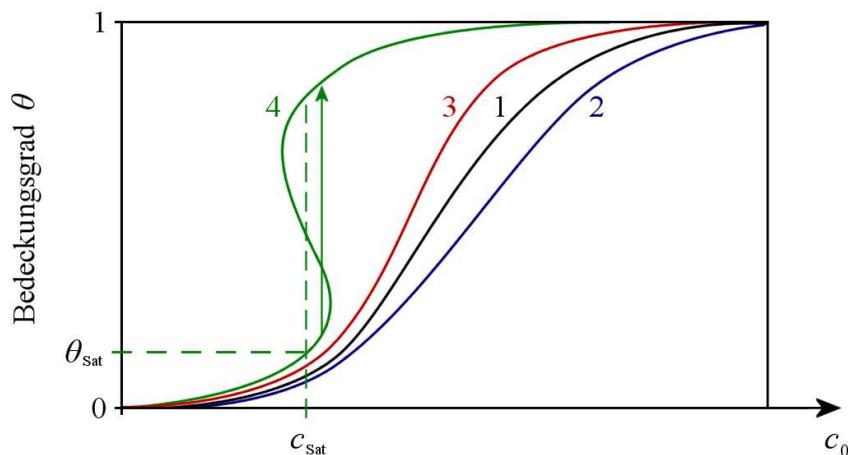


Abb. 2.16: Frumkin-Isotherme

2.4.2 Elektrosorption

Die Adsorption von Teilchen an geladenen Elektrodenoberflächen wird als *Elektrosorption* bezeichnet. Die Adsorption induziert eine Bildladung an der Elektrodenoberfläche. Das Potential einer Elektrode, deren Oberflächenladung null ist, wird als Nullladungspotential φ_{pzc} bezeichnet. Die Ladung der Elektrode kann das Adsorptionsverhalten sowohl von Ionen als auch von neutralen Molekülen beeinflussen. Während im negativen Potentialbereich bevorzugt die Adsorption von Kationen erfolgt, adsorbieren im positiven Bereich überwiegend Anionen, während sich um den Ladungsnullpunkt zunehmend neutrale Moleküle an der Oberfläche anordnen (Abb.2.17).

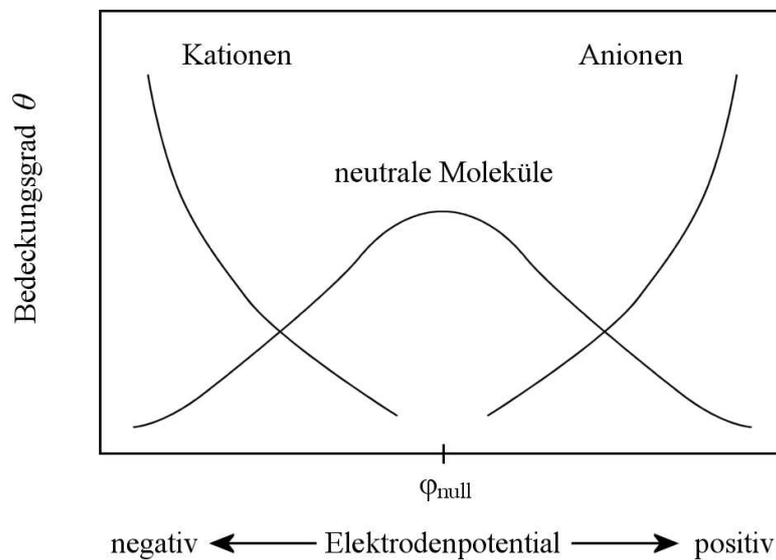


Abb. 2.17: Elektrosorption in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential

Die potentialabhängige Bedeckung der Teilchen folgt einem Verdrängungsmechanismus. Die Berücksichtigung des Elektrodenpotentials auf die Adsorption von Ionen der Ladung z erfordert eine Modifikation der freien Adsorptionseenthalpie.

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad(\varphi_0)}^0 + z F (\varphi - \varphi_0) \quad (29)$$

Entsprechend ergibt sich die Erweiterung der Langmuir-Isotherme zur Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Elektrodenpotential.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_0 e^{\frac{-\Delta G_{ad}^0(\varphi_0)}{RT}} e^{\frac{-zF(\varphi-\varphi_0)}{RT}} \quad (30)$$

2.4.3 Die Kinetik des zweidimensionalen Schichtwachstums

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine kinetischen Untersuchungen durchgeführt wurden, sollen an dieser Stelle einige allgemeine Aspekte der Kinetik des zweidimensionalen Schichtwachstums betrachtet werden. Denn die Darstellung der Elektrodenoberfläche mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops erfordert einerseits einen abgeschlossenen Prozess, und andererseits lassen sich aus der Beschaffenheit eines kondensierten Films durchaus Rückschlüsse über den Mechanismus der Filmbildung ziehen.

Die Bildung eines geordneten zweidimensionalen Films (*Kondensation*) an Einkristallflächen kann in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential sowohl durch die Adsorption organischer Moleküle als auch durch die Unterpotentialabscheidung von Metallionen erfolgen. Der Prozess der Filmbildung beruht auf den lateralen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, so dass die Adsorption in einer bevorzugten Orientierung (bzw. Position) an der Grenzfläche eine Absenkung der Oberflächenenergie hervorruft. Der Mechanismus der Filmbildung lässt sich dabei in mehrere Teilschritte unterteilen [31]:

- A Diffusion der Teilchen aus dem Lösungsinnen an die Grenzfläche
- B Adsorption / Desorption nicht filmbildender Teilchen an der Grenzfläche
- C Adsorption / Desorption filmbildender Teilchen an der Grenzfläche
- D Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen
- E Keimbildung / Keimauflösung
- F Keimwachstum

Der Einfluss der Teilschritte A und B auf die Filmbildung kann durch hohe Konzentrationen an filmbildenden Teilchen bzw. durch die geeignete Wahl des Leitelektrolyten weitgehend minimiert werden. Für ein vorgegebenes Elektrodenpotential E_1 wird sich in Abhängigkeit vom Adsorptionskoeffizienten β die Konzentration an nicht kondensierten Teilchen c_i auf den Gleichgewichtswert c_1^{eq} einstellen, wobei die Teilchen nicht an feste Plätze der Oberfläche gebunden sind. Wird das Elektrodenpotential auf einen geeigneten Wert E_2 eingestellt, so strebt die Konzentration an nicht kondensierten Teilchen dem Gleichgewichtswert c_2^{eq} entgegen. Mit dem Überschreiten der kritischen Konzentration c^{krit} setzt die Keimbildung des geordneten zweidimensionalen Films ein. Für eine hohe Keimwachstumsrate verarmt die Oberfläche an nicht kondensierten Teilchen, so dass deren Konzentration den kritischen Wert unterschreitet und der Prozess der Keimbildung zum Erliegen kommt. Mit fortschreitender Adsorptionsdauer nähert sich Konzentration der nicht kondensierten Teilchen einem stationären Wert an.

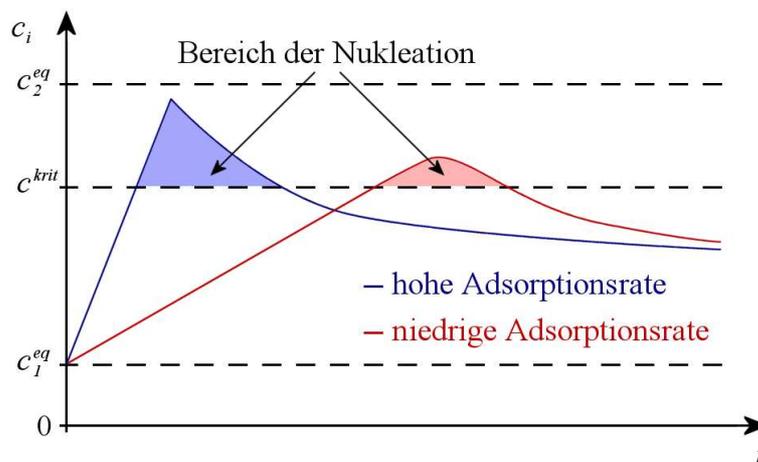


Abb. 2.18: Keimbildung geordneter zweidimensionaler Schichten

In Abb. 2.18 ist der Konzentrationsverlauf an nicht kondensierten Teilchen an der Elektrodenoberfläche dargestellt. Für eine hinreichend schnelle Adsorptionsrate (blaue Kurve) erreicht die Konzentration an nicht kondensierten Teilchen nahezu den Gleichgewichtswert c_2^{eq} . Für einen langsamen Adsorptionsprozess (rote Kurve) liegt das Maximum der Konzentration an nicht kondensierten Teilchen deutlich unterhalb des Gleichgewichtswertes c_2^{eq} . Die Bildung des geordneten zweidimensionalen Films ergibt sich somit aus der Kinetik der Adsorption, der Keimbildung und des Keimwachstums.

Die Keimbildung kann sowohl an Fehlstellen der Einkristallfläche (heterogene Keimbildung) als auch an aktiven Zentren der Terrassenflächen (homogene Keimbildung) erfolgen. Die Anzahl der Keime $N_{(t)}$ berechnet sich aus der Zahl der aktiven Zentren $N_{(0)}$ nach einer Kinetik erster Ordnung.

$$N_{(t)} = N_{(0)} \left(1 - e^{-k_N t}\right) \quad \text{mit: } k_N = \text{Keimbildungsrate} \quad (31)$$

Man unterscheidet zwei Grenzfälle. Erfolgt die Keimbildung unendlich schnell, so folgt der Mechanismus der *spontanen Keimbildung (instantane Keimbildung)*.

$$N_{(t)} = N_{(0)} \quad \text{mit: } k_N t \gg 1 \quad (32)$$

Ist die Bildungsgeschwindigkeit der Keime sehr klein, so lässt sich Gl. 31 über eine lineare Näherung vereinfachen. Dieser Mechanismus wird *fortschreitende Keimbildung (progressive Keimbildung)* genannt.

$$N_{(t)} = N_{(0)} k_N t \quad \text{mit: } k_N t \rightarrow 0 \quad (33)$$

Die Beschreibung des Keimwachstums erfolgt unter der Annahme, dass der Keim bereits die kritische Größe überschritten hat und sich mit einer kreisförmigen Geometrie an der Oberfläche ausdehnt. Weiterhin gilt die Einschränkung einer endlichen Oberfläche, so dass sich die Keime in ihrem Wachstum gegenseitig behindern. Das *Avrami-Theorem* berücksichtigt bei der Filmbildung des Adsorbats das Wachstum konkurrierender Keime [32]. Der reale Bedeckungsgrad des kondensierten Films θ wird mit fortschreitendem Keimwachstum zunehmend von dem Bedeckungsgrad ohne Oberflächenbegrenzung θ_{ex} abweichen, da die frei verfügbare Oberfläche durch die Überlappung benachbarter Domänen herabgesetzt wird.

$$\theta = 1 - e^{-\theta_{ex}} \quad (34)$$

mit: θ = realer Bedeckungsgrad des kondensierten Films

θ_{ex} = Bedeckungsgrad des kondensierten Films ohne Oberflächenbegrenzung

Für das Keimwachstum unterscheidet man zwei Grenzfälle. Für ein konstantes Wachstum beruht die kinetische Limitierung auf dem Einbau der freien adsorbierten Moleküle in den kondensierten Film. Die Wachstumsrate hängt für diesen Fall von der Konzentration der nicht kondensierten Teilchen c_i sowie von der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_w ab.

Unter Berücksichtigung von Gl. 34 ergibt sich aus dem Faltungsintegral der Kristallisation [33] die Zeitabhängigkeit des realen Bedeckungsgrades für konstantes Wachstum.

$$\theta = 1 - e^{-K_1 t^2} \quad (35) \qquad \theta = 1 - e^{-\frac{K_1 k_N t^3}{3}} \quad (36)$$

spontane Keimbildung

fortschreitende Keimbildung

mit: $K_1 \sim k_w^2 c_i^2$

Verfügen die nicht kondensierten Teilchen über eine geringe Mobilität an der Oberfläche, so erhält man die Zeitabhängigkeit des realen Bedeckungsgrades für oberflächendifusionskontrolliertes Wachstum.

$$\theta = 1 - e^{-K_2 t} \quad (37) \qquad \theta = 1 - e^{-\frac{K_2 k_N t^2}{2}} \quad (38)$$

spontane Keimbildung

fortschreitende Keimbildung

mit: $K_2 \sim \Delta c_i \sqrt{D}$

Für das Wachstum der Keime folgt, dass die Zahl der abgeschiedenen Teilchen $N_{(t)}$ bzw. der Strom $i(t)$ zunächst steil ansteigt. Die Konkurrenz der aneinanderwachsenden Keime reduziert schließlich die effektiven Keimgrenzen, so dass die Teilchenzahl bzw. der Abscheidungsstrom ein Maximum durchläuft. An der Form der Stromtransienten lassen sich spontane und fortschreitende Keimbildung voneinander unterscheiden. In realen Systemen ergeben sich jedoch häufig deutliche Abweichungen, da die Keimbildung auch an den Fehlstellen der Einkristallflächen erfolgt und das Keimwachstum an diesen Stellen von der Kreisgeometrie abweicht.

2.5 Die Eigenschaften der Nucleobasen

Die Entstehung allen Lebens basiert auf der Speicherung und Übermittlung biologischer Erbinformationen in *Nucleinsäuren*. Diese langkettigen Makromoleküle bestehen aus fünf unterschiedlichen *Nucleobasen*, die über ein Zuckermolekül an den Phosphat-Rest der Nucleinsäure gebunden sind. Über Wasserstoffbrücken-Bindungen ordnen sich die Nucleinsäuren zur Desoxyribonucleinsäure (DNA) bzw. Ribonucleinsäure (RNA) in zwei parallel gewundenen Strängen (Doppelhelix) an. In der Abfolge der Nucleobasen ist die genetische Erbinformation verschlüsselt. Die Nucleobasen leiten sich aus den Verbindungen der Purine und Pyrimidine ab (Abb. 2.19). In Verbindung mit Ribose erhält man das entsprechende *Nucleosid*.

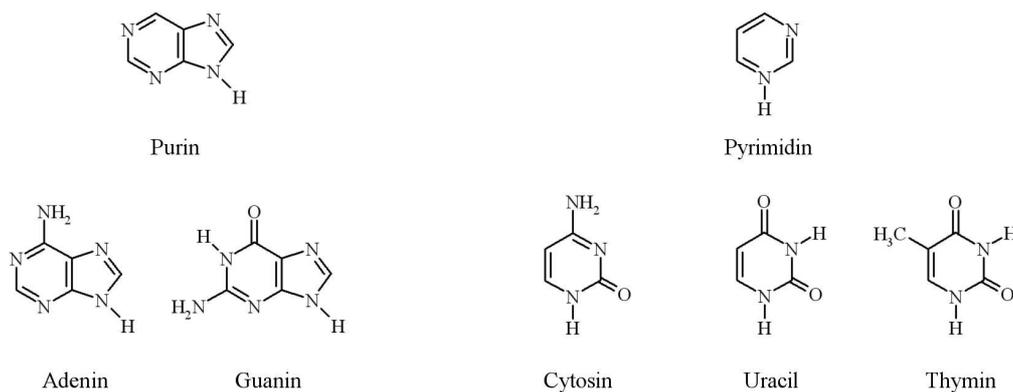


Abb. 2.19: Struktur der Nucleobasen

Die selektive Verknüpfung der Doppelstränge der DNA erfolgt über die Bildung der *Watson-Crick Basenpaare* Adenin - Thymin (Uracil in der RNA) und Guanin - Cytosin.

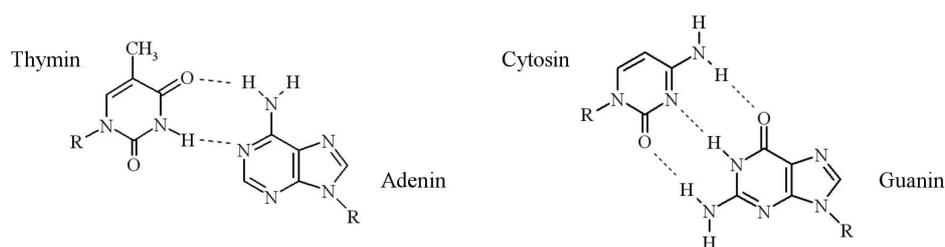


Abb. 2.20: Watson-Crick Basenpaare

2.5.1 Thymin

Die Nucleobase Thymin (5-Methyluracil) bildet zwei tautomere Formen, wobei das Gleichgewicht sowohl in Lösung als auch im Kristall auf der Seite der Keto-Form liegt.

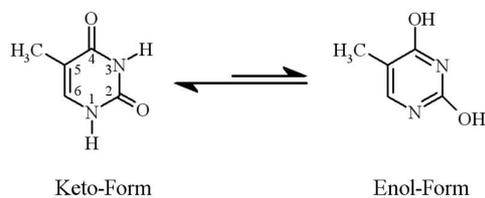


Abb. 2.21: Keto-Enol Tautomerie des Thymin

Der pK_A -Wert von Thymin beträgt 9,5 [34]. Die Deprotonierung erfolgt an N(3) Position.

Die Einheitszelle der Kristallstruktur besteht aus vier Thyminmolekülen (Abb. 2.22). Die Gitterparameter betragen $a = 12,87 \text{ \AA}$, $b = 6,83 \text{ \AA}$, $c = 6,70 \text{ \AA}$ und $\beta = 105^\circ$ [35]. Der interplanare Abstand der Moleküle beträgt $3,36 \text{ \AA}$ [36]. Die Struktur wird durch Stapelwechselwirkung der π -Elektronenwolken stabilisiert (π -stacking).

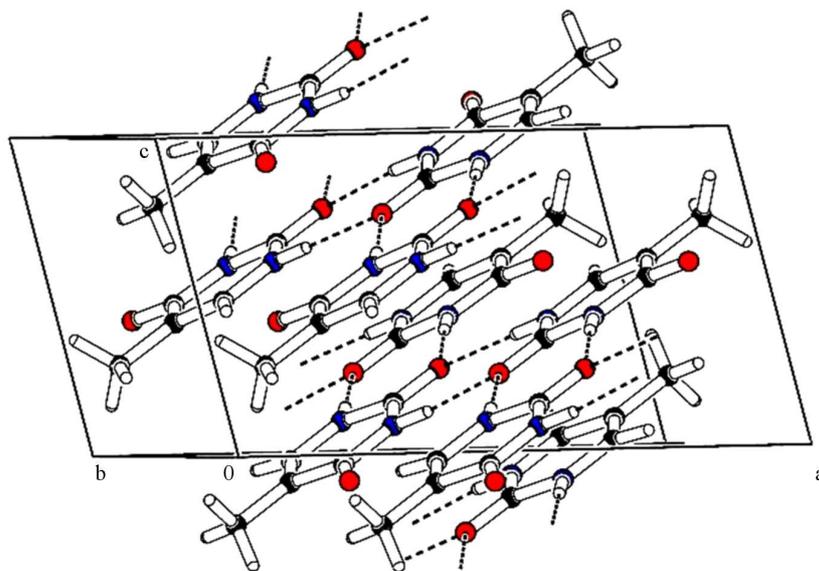


Abb. 2.22: Kristallstruktur von Thymin

2.5.2 Adenin

Von der Nucleobase Adenin (6-Aminopurin) existieren ebenfalls zwei tautomere Formen. Das stabilere Tautomer liegt in der Amin-Form (Abb. 2.23).

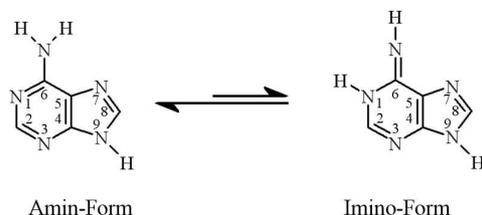


Abb. 2.23: Amin-Imino Tautomerie des Adenin

Im sauren Medium erfolgt die Protonierung an N(1) Position. Das Adeninkation wird durch zwei Resonanzstrukturen stabilisiert. Die Deprotonierung setzt im alkalischen Medium an N(9) Position ein. Die pK_A -Werte von Adenin betragen 4,2 und 9,8.

Abb.2.24 zeigt die Kristallstruktur von Adenin Trihydrat. Die Gitterparameter der triklinen Einheitszelle betragen $a = 6,52 \text{ \AA}$, $b = 7,93 \text{ \AA}$, $c = 8,66 \text{ \AA}$ und $\alpha = 96,8^\circ$, $\beta = 92,5^\circ$, $\gamma = 99,4^\circ$ [37]. Die Einheitszelle setzt sich aus zwei Adeninmolekülen zusammen.

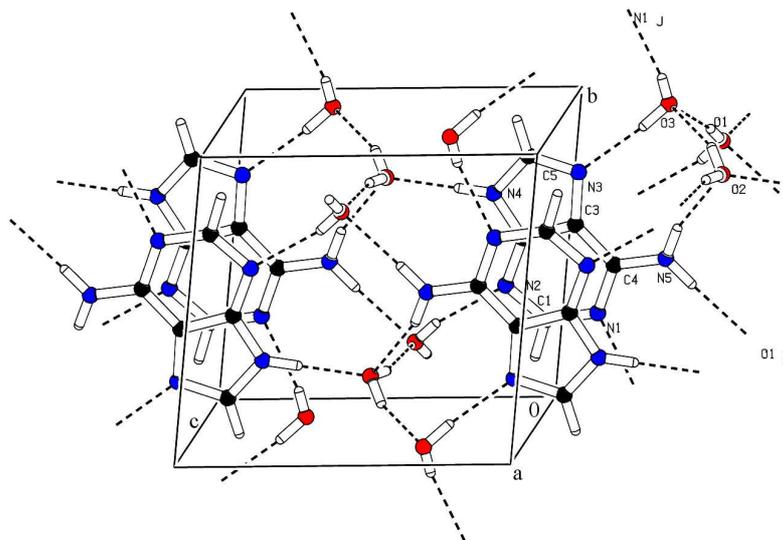


Abb. 2.24: Kristallstruktur von Adenin

2.6 Zyklische Voltammetrie

Um potentialabhängige Vorgänge an der Oberfläche einer Arbeitselektrode zu untersuchen, ist es erforderlich, den Potentialabfall innerhalb der starren Doppelschicht der betreffenden Elektrode exakt kontrollieren zu können. Der Potentialabfall zwischen zwei Elektroden erfolgt sowohl innerhalb der starren Doppelschicht von Arbeits- und Gegenelektrode als auch im Inneren der Lösung (vgl. Abb. 2.07). Eine Änderung des Elektrodenpotentials würde sich entsprechend den betreffenden kinetischen Hemmungen in unbestimmten Verhältnissen in diesen drei Bereichen auswirken. Daher ist es erforderlich, die Potentialänderung an der Arbeitselektrode auf eine Referenzelektrode zu beziehen. Die Referenzelektrode sollte ein konstantes Potential sowie eine hohe Austauschstromdichte aufweisen (vgl. Kap. 2.3.2.1). In der Regel werden Elektroden 2. Art (z.B. Kalomel-Elektrode, Silber-Silberchlorid-Elektrode) oder Elektroden 1. Art (z.B. Silber-Silberionenelektrode) verwendet. Elektroden 2. Art liefern über das Löslichkeitsprodukt ein konstantes Potential. Bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) beträgt das Gleichgewichtspotential der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) $E_{SCE} = 0,245$ V. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme reagieren jedoch empfindlich auf die Anwesenheit stark adsorbierender Ionen. Bei der Verwendung einer Elektrode 2. Art kann die Einbringung von Verunreinigungen durch Sulfat- oder Chloridionen nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit für alle Messungen die Silber-Silberionenelektrode als Referenzelektrode eingesetzt. Dieses Redoxsystem verfügt zudem über eine hohe Austauschstromdichte. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die Werte einiger Redoxsysteme für Standard-Bedingungen angegeben [19].

Redoxsystem	Elektrolyt	Elektrode	i_0 [A/cm^2]	α
Ag/Ag ⁺	1 M HClO ₄	Ag	13,4	0,65
Cd/Cd ²⁺	0,8 M K ₂ SO ₄	Cd	0,019	0,55
H ₂ /H ⁺	1 M H ₂ SO ₄	Pt	0,001	0,5

Tab.1: Austauschstromdichten unterschiedlicher Redoxsysteme

Die Regelschaltung des Potentiostaten bezieht das an der Arbeitselektrode (WE) anliegende Potential auf die Referenzelektrode (RE), während der Strom durch die Gegenelektrode (CE) fließt (Abb. 2.25). Um den Einfluss kinetischer Hemmungen elektrochemischer Prozesse an der Gegenelektrode auszuschließen, sollte die Fläche der Elektrode möglichst groß sein.

Der Elektrolytwiderstand verursacht eine Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (iR -Abfall). Der Abstand der beiden Elektroden sollte daher gering sein. Durch eine hohe Konzentration des Leitelektrolyten wird einerseits der iR -Abfall minimiert, andererseits begrenzt sich der Potentialabfall an den Elektroden auf die starre Doppelschicht.

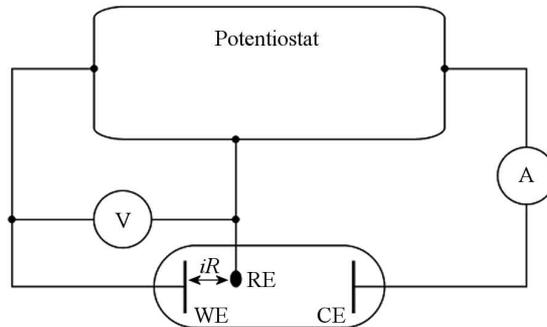


Abb. 2.25: schematische Darstellung der Regelschaltung des Potentiostaten

Durch zyklische Variation des Potentials der Arbeitselektrode (Dreiecksspannung) zwischen einem Start- und Endwert können elektrochemische Vorgänge durch Aufnahme einer Strom-Spannungskurve (Zyklovoltammogramm) dargestellt werden (Abb. 2.26).

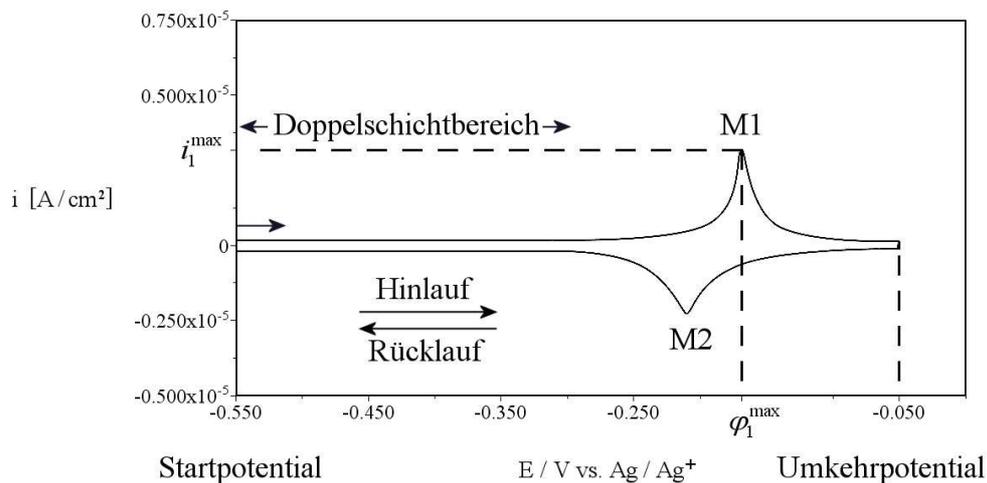


Abb. 2.26: Zyklovoltammogramm einer Durchtrittsreaktion

Der im Doppelschichtbereich fließende Grundstrom wird durch die kapazitive Aufladung der Elektrodenoberfläche verursacht. Mit dem Einsetzen eines potentialinitiierten Vorgangs an

der Elektrode (Ladungsdurchtritt, Adsorption, Umlagerung von Teilchen) steigt der Strom an und durchläuft bei flächenlimitierten Prozessen ein Strommaximum (M1). Der Bereich dieser Stromwelle wird als Strommaximum oder Strompeak bezeichnet.

Erfolgt der Hinlauf des Zyklovoltammogramms in positive Potentialrichtung (anodisch), so entspricht das Strommaximum der Durchtrittsreaktion einer Oxidation der obersten Atom- oder Molekülschicht. Die Form und Potentiallage des Strommaximums hängt von den bereits diskutierten kinetischen Hemmungen ab, und richtet sich somit nach dem Potentialvorschub. Mit Erreichen des Umkehrpotentials nähert sich das Potential der Arbeitselektrode wieder dem Startwert an (kathodischer Rücklauf), und man erhält die Stromwelle der Rückreaktion. Die maximale Stromdichte des Strommaximums i^{\max} lässt sich für einen ungehemmten Ladungsdurchtritt durch die *Randles-Sevcik Gleichung* beschreiben.

$$i^{\max} = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} D_i^{1/2} c_i^0 \nu^{1/2} \quad (39)$$

mit: ν = Potentialvorschub [V/s]

Für reversible Gleichgewichtsreaktionen beträgt die Potentialdifferenz der Strommaxima der Oxidation (φ_a^{\max}) und Reduktion (φ_k^{\max}) 57 mV. Der Mittelwert der beiden Potentiale stellt das reversible Nernst-Potential der Reaktion dar.

2.7 Das Rastertunnelmikroskop

Der Tunneleffekt wurde erstmals im Jahr 1896 am radioaktiven Zerfall schwerer Atomkerne von A.H. Becquerel beobachtet. 1928 folgte die quantenmechanische Beschreibung des Tunneleffekts für den α -Zerfall durch die Physiker G. Gamow, E.U. Condon und W. Gurney.

Trifft die Wellenfunktion eines Teilchens auf eine Potentialbarriere höherer Energie, so fällt die Energie der Wellenfunktion stetig ab. Sinkt die Energie der Wellenfunktion innerhalb der Barriere nicht auf null ab, dann besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Teilchen hinter der Potentialbarriere anzutreffen (Abb. 2.27). Dieser quantenmechanische Vorgang wird als Tunneln bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit des Teilchens, die Potentialbarriere zu durchtunneln, erhöht sich, wenn die Energie der Wellenfunktion dicht unterhalb der Barriere liegt und die Masse des Teilchens gering ist. Daher lässt sich der Tunneleffekt häufig für Elektronen und Protonen beobachten.

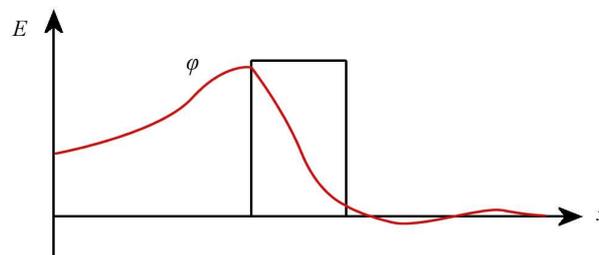


Abb. 2.27: Tunneln einer Wellenfunktion durch ein Rechteckpotential

Der Tunnelvorgang der Elektronen bildet die Grundlage der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) im Jahr 1981 von Binnig und Rohrer [38, 39], die bereits 1985 für ihre Arbeit mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden.

Mit Hilfe eines z-Piezoelements wird eine Metallspitze bis auf etwa 5-10 Å an eine elektrisch leitende Oberfläche angenähert, so dass sich die Elektronenwolken der Atome von Spitze und Probe überlappen [40]. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz V_t zwischen der Spitze und der Probe können Elektronen aus besetzten elektronischen Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe übergehen und umgekehrt. Es fließt in Abhängigkeit von dem Abstand d zwischen Spitze und Probe der Tunnelstrom I_t . Über ein x- und y- Piezoelement wird die

Spitze über die Oberfläche der Probe bewegt (Rastern), so dass sich die atomare Struktur der Oberfläche abbilden lässt (Abb. 2.28).

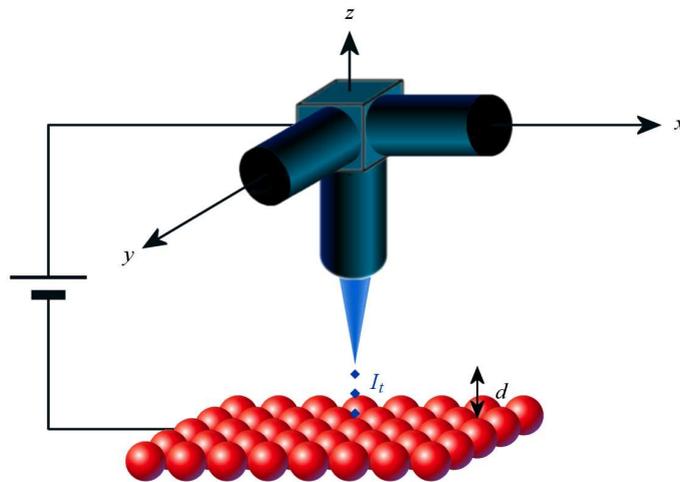


Abb. 2.28: Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Die Auflösung der atomaren Struktur der Oberfläche kann durch die Registrierung des Tunnelstroms erfolgen, wenn die Spitze bei konstanter Höhe über die Probe bewegt wird (*constant height mode*). Diese Arbeitsweise ist auf ebene Probenoberflächen beschränkt, jedoch lässt sich die Probe mit einer hohen Abtastgeschwindigkeit untersuchen. Eine weitere Arbeitsweise des Rastertunnelmikroskops besteht in der Registrierung der Auslenkung des z-Piezoelements, wobei ein konstanter Tunnelstrom aufrecht erhalten wird (*constant current mode*). Über eine Rückkopplungsschleife werden Ist- und Sollwert des konstanten Tunnelstroms durch die Auslenkung der Spitze in z-Richtung abgeglichen (Abb. 2.29).

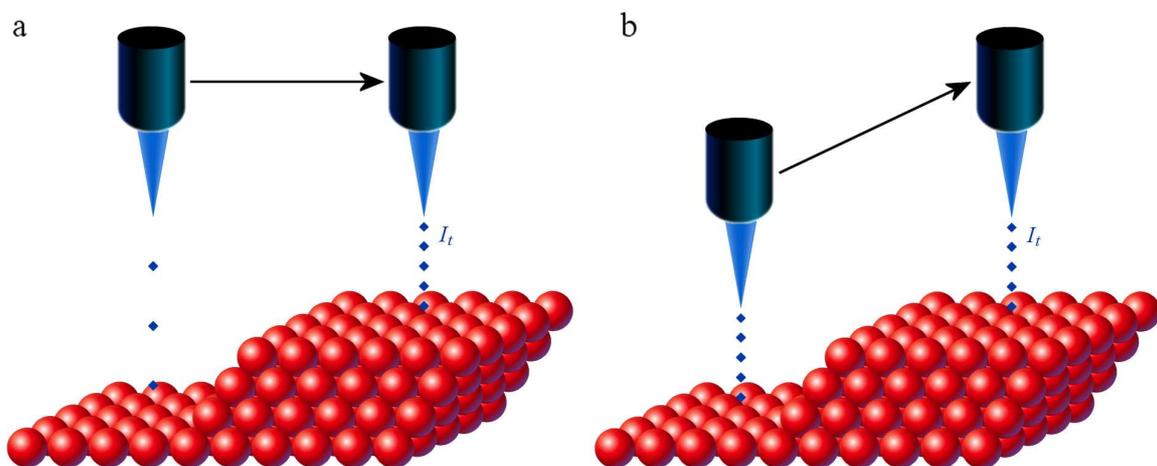


Abb. 2.29: Arbeitsweise des Rastertunnelmikroskops, a: *constant height mode*, b: *constant current mode*

Der Tunnelstrom hängt exponentiell von dem Abstand zwischen der Spitze und der Probe ab. Im Vakuum gilt für eine sphärische Spitzengeometrie die Näherung von Sommerfeld und Bethe [41].

$$I_t = \frac{3 e_0^2}{8 \hbar} \frac{\sqrt{\Phi}}{2 \pi^2 d} V_t e^{-2\sqrt{\Phi} d} \quad (40)$$

Der Tunnelstrom I_t steigt proportional mit dem Tunnelpotential und fällt exponentiell mit steigender Höhe der effektiven Potentialbarriere Φ und wachsendem Abstand d zwischen der Spitze und der Probe. Nach Gl. 40 bewirkt die Annäherung der Spitze an die Probe um 1 Å eine Zunahme des Tunnelstroms um den Faktor 10. Daher reagiert das Rastertunnelmikroskop sehr empfindlich auf Höhendifferenzen der Probenoberfläche.

Der Tunnelprozess kann nicht nur zwischen zwei Metallatomen erfolgen, sondern es lassen sich auch Monoschichten organischer Adsorbate abbilden. Dabei sind die Adsorbatschicht und das Metallsubstrat nicht als voneinander unabhängige Komponenten aufzufassen, sondern sind als hybride Verbindung mit unterschiedlichen elektronischen Zuständen zu verstehen [42]. Das Tunneln der Elektronen durch organische Moleküle kann auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden.

- (I) Das Tunneln der Elektronen kann ohne Wechselwirkung mit den elektronischen Zuständen des Adsorbats erfolgen. Das organische Molekül stellt eine lokale Änderung der Tunnelbarriere dar [43].
- (II) Der Tunnelprozess kann entlang der chemischen Bindungen erfolgen, ohne dass eine Besetzung elektronischer Zustände erfolgt (*through-bond tunneling*) [44].
- (III) Beim Tunnelprozess erfolgt die Wechselwirkung der Elektronen mit elektronischen Zuständen der Grenzorbitale. Die Energie der Grenzorbitale entspricht etwa der Fermi Energie der Metallatome der Spitze. Die Spitze fungiert als Elektronendonator bzw. Elektronenakzeptor [45].

Im Laufe der Zeit hat das Rastertunnelmikroskop zahlreiche Erweiterungen erfahren und sich so neue Anwendungsgebiete erschlossen. Die elektrische Isolierung der Spitze ermöglicht die in situ Darstellung von Oberflächen in Lösungen (ECSTM). Der Vorteil dieser Messmethode besteht in der hohen Auflösung lokaler Oberflächenstrukturen. Weiterhin lassen sich durch die Vorgabe geeigneter Elektrodenpotentiale die Abläufe elektrochemischer Prozesse erstmals sichtbar darstellen. Aufgrund der Messdauer von mehreren Minuten beschränkt sich jedoch die atomare bzw. molekulare Darstellung der Elektrodenoberfläche auf Prozesse mit geringer Oberflächenmobilität.

Nicht nur die Darstellung sondern auch die gezielte Manipulation von Oberflächen lässt sich mit dem Rastertunnelmikroskop realisieren. An der STM Spitze abgeschiedene Eisenatome ließen sich z.B. auf einer Kupferoberfläche zu einer Kreisstruktur anordnen [46]. Aufgrund des geringen Abstandes von Spitze und Probe erreicht die elektrische Feldstärke Werte von etwa 10^8 V/m, so dass in den Molekülen eines Adsorbats ein Dipol induziert wird. Aufgrund der Wechselwirkung des Dipols mit der STM Spitze lassen sich Moleküle gezielt über die Oberfläche der Elektrode bewegen [47].

Weitere Anwendungsgebiete beziehen sich nicht primär auf die Darstellung der Elektrodenoberfläche, sondern liegen in der Bestimmung lokaler Materialeigenschaften. Durch die Verwendung spezieller Sensoren lassen sich lokale Änderungen von Magnetfeldern, der Leitfähigkeit sowie der Temperatur bestimmen [48]. Die Darstellung des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der Spitzendistanz zur Elektrodenoberfläche bildet die Grundlage der Tunnelspektroskopie [49]. Über die Bestimmung lokaler Energiebarrieren an der Oberfläche der Elektrode erhält man Informationen über die elektronischen Zustände der Adsorbatschichten.

Eine ähnliche Methode der Darstellung von Oberflächen findet sich in der Verwendung des Rasterkraftmikroskops (AFM). Das Rasterkraftmikroskop entspricht vom apparativen Aufbau weitgehend dem Rastertunnelmikroskop. Die Abbildung der Probenoberfläche erfolgt bei dieser Methode über ein Piezo-Element, das mit einem Kraftsensor gekoppelt ist. Das AFM ist nicht auf die Abbildung elektrisch leitender Materialien beschränkt, jedoch lassen sich aufgrund der geringen Auflösung keine atomaren Strukturen darstellen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Elektrochemische Messungen

Die Messzelle 1 besteht aus einem temperierbaren Glasgefäß mit Anschlüssen für die drei Elektroden sowie für die Gaseinleitung und das Überdruckventil (Abb. 3.01). Die Messzelle und der Messverstärker des Potentiostaten sind in einem Faraday-Käfig untergebracht, der über den Potentiostaten geerdet ist.

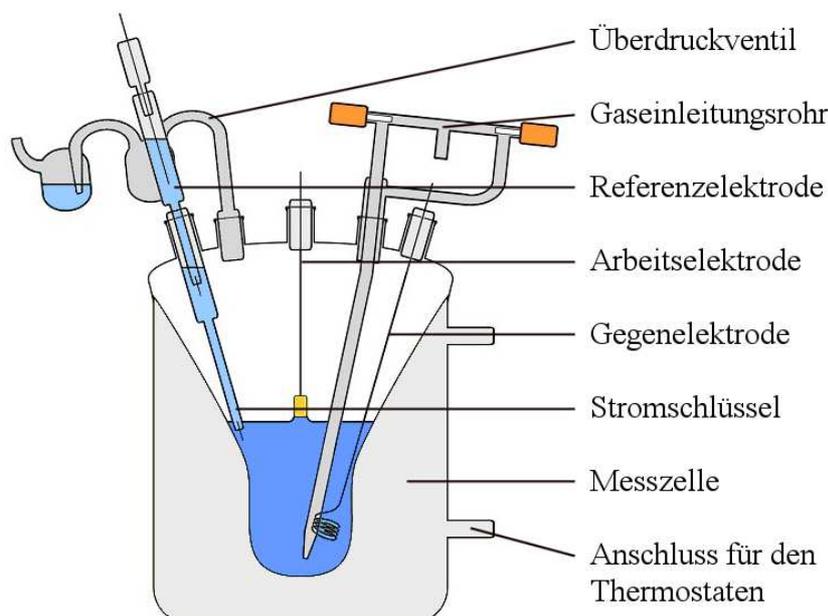


Abb. 3.01: Aufbau der Messzelle 1

Als Arbeitselektrode dient ein Au(111) Einkristall, der von der Firma MaTeck (Jülich, Germany) geliefert wurde. Der Einkristall hat einen Durchmesser von 5 mm sowie eine Dicke von 10 mm. Die Orientierungsgenauigkeit beträgt $<0,1^\circ$ bei einer Rautiefe $<0,03 \mu\text{m}$. Die Arbeitselektrode wird vor jedem Experiment etwa 5 min. lang bis zur Rotglut getempert und anschließend im Argonstrom abgekühlt. Um Kanteneffekte zu vermeiden, erfolgt der Kontakt der Arbeitselektrode mit dem Elektrolyten nach der dipping-Technik (vgl. Abb. 3.01). Dabei wird die Elektrode nach dem Eintauchen in den Elektrolyten angehoben, so dass durch den aufsteigenden Meniskus des Elektrolyten ausschließlich die polierte (111)-Oberfläche der Elektrode benetzt wird.

Als Referenzelektrode dient eine Silber-Silberionenelektrode, die eine hohe Austauschstromdichte aufweist. Die Elektrode besteht aus einem Silberdraht, der in eine Lösung von 0,1 M AgClO_4 und 0,05 M Perchlorsäure eintaucht.

Das Potential der Elektrode berechnet sich nach der Nernstschen Gleichung zu $E = 0,732 \text{ V}$ vs. NHE, bzw. $E = 0,490 \text{ V}$ vs. SCE (s. Kap. 2.3.1).

Die Elektrode wird über einen Stromschlüssel mit der Messzelle verbunden, der als Elektrolyten eine Lösung einer 0,1 M Perchlorsäure enthält. Damit die Gegenelektrode eine möglichst große Fläche aufweist, wurde ein Golddraht von etwa 10 cm Länge und einem Durchmesser von 1,5 mm in mehreren Wendeln aufgewickelt.

Die Glasgeräte werden im Dampf einer konz. Salpetersäure gereinigt. Die Reinigung der Goldelektrode erfolgt in einer 1:1-Mischung aus Wasserstoffperoxid (30%) und Ammoniak (25%). Dabei werden die Elektroden dreimal für etwa 10 s in die Lösung getaucht. Alle verwendeten Geräte werden vor jeder Messung gründlich mit tridest. Wasser gespült. Die Messzelle sowie das Gaseinleitungsrohr werden mit der Messlösung dreimal vorgespült. Dann wird die Messzelle mit etwa 50 ml der entsprechenden Lösung gefüllt. Die Lösung wird mit Argon für etwa 20 min. entlüftet. Gleichzeitig wird die Lösung am Thermostaten auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Als Thermostat dient der Kryostat F-30 HC der Firma Julabo.

Die elektrochemischen Messungen werden mit dem Potentiostaten PGSTAT12 der Firma Autolab durchgeführt. Die Messdatenerfassung sowie die Auswertung erfolgt am Computer über die Software GPES der Version 4.8. Der Potentiostat PGSTAT12 arbeitet in einem Potentialbereich von $\pm 10 \text{ V}$ und ermöglicht eine Genauigkeit von $\pm 0,2 \%$.

3.2 Das Rastertunnelmikroskop

3.2.1 Spitzen für das Rastertunnelmikroskop

Die Qualität der STM Spitzen ist von entscheidender Bedeutung für die Abbildung von Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop. Der Konus der STM Spitze sollte einen möglichst kleinen Winkel aufweisen, dessen Ende im idealen Fall aus einem einzigen Atom besteht. Das Spitzenmaterial sollte eine hohe Härte aufweisen und muss zudem chemisch resistent gegenüber den gegebenen Messbedingungen sein. Die für diese Arbeit verwendeten Metalle weisen folgende Härte nach Mohs auf: Wolfram 8, Iridium 7, Platin 4,3 und Gold 2,5. In der Praxis haben sich STM Spitzen aus einer Iridium-Platin Legierung sowie STM Spitzen aus Wolfram bewährt. Ren, Picardi und Pettinger beschrieben ein Verfahren zum Ätzen von STM Spitzen aus Gold [50]. Diese Spitzen werden sowohl für STM als auch für *Tip Enhanced Raman Spectroscopy* Messungen (TERS) verwendet. Die leichte Verformbarkeit von Gold beeinträchtigt jedoch ihre Verwendbarkeit für ECSTM Messungen.

Für in situ ECSTM Untersuchungen ist es erforderlich, die STM Spitzen elektrisch zu isolieren. Jeder elektrochemische Prozess an der ECSTM Spitze verursacht einen Strom, der den Tunnelstrom überlagert und somit die Qualität der ECSTM Abbildung mindert. Idealerweise würde das Isolationsmaterial die STM Spitze abgesehen vom äußersten Atom vollständig bedecken.

Geschnittene Spitzen weisen häufig mehrere Grate auf. Eine effektive Isolierung dieser STM Spitzen ist somit nicht möglich. Daher werden für in situ ECSTM Messungen ausschließlich geätzte Spitzen verwendet, die reproduzierbar mit einem Spitzenradius von etwa 10 nm hergestellt werden können.

3.2.1.1 Präparation von Spitzen aus einer Platin-Iridium Legierung

STM Spitzen lassen sich aus einer 90:10 Platin-Iridium Legierung nach dem Ätzverfahren von Libioule herstellen [51]. Dabei wird ein Draht dieser Legierung etwa 1 mm tief in eine Lösung von 7 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml einer 1:1-Mischung aus Aceton und Wasser eingetaucht. Zwischen dem Draht und der Gegenelektrode aus Kohlenstoff wird eine

Wechselspannung von 20 V bei einer Frequenz von 40 Hz angelegt, bis der Strom unter 30 mA abfällt. Nach dem Ätzvorgang wird die Spitze im Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt, wobei Unebenheiten der Oberfläche entfernt werden. In einem abschließenden Ätzvorgang in 0,1 M Schwefelsäure erfolgt die weitere Verringerung des Spitzenradius auf unter 100 Å. Dabei werden Spannungspulse von +15 V bei einer Dauer von 16 µs und einer Frequenz von 4 kHz an die STM Spitze angelegt. Der Ätzvorgang ist nach etwa 20 s beendet.

Die nach diesem aufwendigen Verfahren hergestellten STM Spitzen wiesen Radien von über 100 nm auf. Mit den hergestellten Spitzen ließ sich keine atomare Auflösung erzielen.

3.2.1.2 Präparation von Spitzen aus Wolfram

Die Herstellung von STM Spitzen aus Wolfram erfolgt nach dem Ätzverfahren in einer Lamelle [52]. Die Spitzen haben in der Regel einen Radius von 10-15 nm. Die Wolframdrähte mit dem Durchmesser von 0,25 mm werden zunächst gründlich mit Aceton gereinigt, da Fettrückstände an der Kontaktstelle zum Elektrolyten den Ätzvorgang beeinträchtigen. Dann werden die Drähte an der beweglichen Halterung der Ätzvorrichtung angebracht und in der Mitte einer Goldlamelle mit einem Durchmesser von 1,2 cm zentriert (Abb. 3.02). Unterhalb der Lamelle beträgt die Länge des Wolframdrahtes etwa 3 cm. Anschließend wird der obere Teil der Hebebühne mit einer transparenten Abdeckhaube verschlossen.

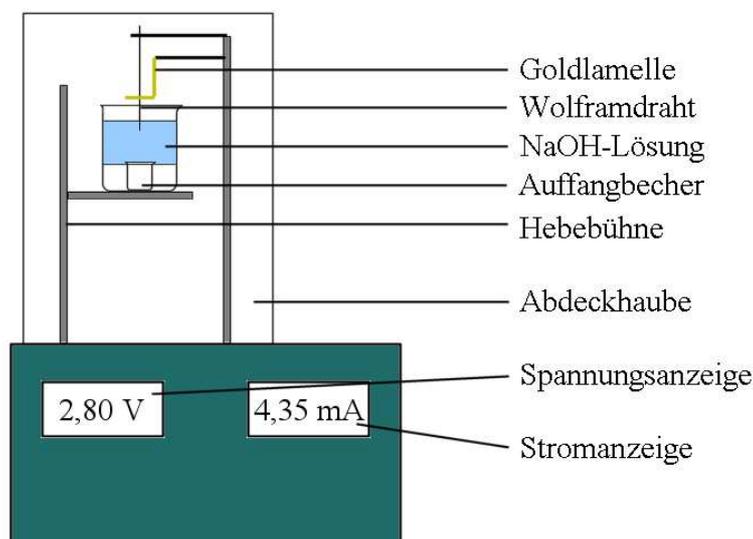


Abb. 3.02: Apparatur zur Herstellung der STM Spitzen

Über die Hebebühne wird die Lamelle kurzzeitig in eine 2 M NaOH-Lösung eingetaucht, wobei sich innerhalb der Lamelle ein stabiler Flüssigkeitsfilm bildet. Der Flüssigkeitsfilm des Elektrolyten ist jedoch über die Dauer des Ätzvorgangs nicht stabil. Die Konstruktion der Hebebühne ermöglicht das manuelle Erneuern des Flüssigkeitsfilms, ohne dass die Abdeckhaube geöffnet werden muss. Somit ist gewährleistet, dass der an der Kontaktstelle sich verjüngende Draht weder durch Luftverwirbelungen noch durch den erneuten Eintauchvorgang in den Elektrolyten beschädigt wird. Durch Anlegen einer Gleichspannung von 2,8 V zwischen der Lamelle und dem Wolframdraht wird dieser anodisch an der Phasengrenze zum Flüssigkeitsfilm aufgelöst. Während des Ätzvorgangs sinkt der Strom von etwa 10 mA auf 10 μ A ab. Nach dem Durchätzen des Drahtes fällt die untere Spitze in einen Auffangbehälter. Anschließend werden die STM Spitzen mit bidest. Wasser gespült. Die Qualität der STM Spitzen wurde exemplarisch mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) überprüft. Abb. 3.03 zeigt die Wolframspitze nach dem Ätzen.

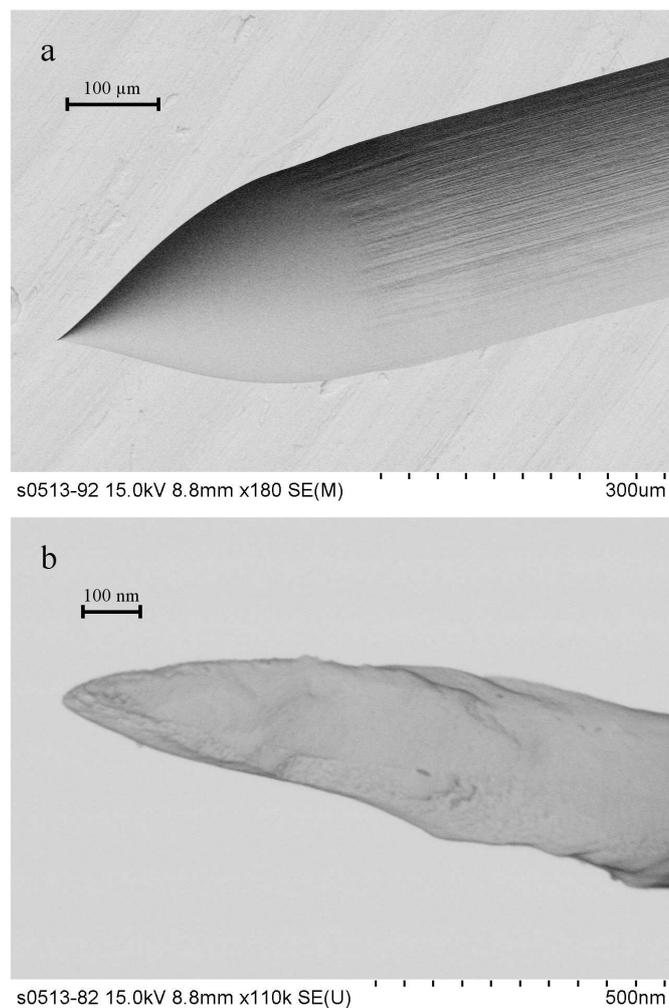


Abb. 3.03: SEM Bild der geätzten Wolframspitze, a: 100-fache Vergrößerung, b: 60000-fache Vergrößerung

Aus der 60000-fachen Vergrößerung lässt sich der Spitzenradius bestimmen (Abb. 3.03b). Der Radius der Spitze entspricht mit 13 nm den in der Literatur angegebenen Werten.

3.2.1.3 Vergolden der Wolframspitzen

STM Spitzen aus dem unedlen Metall Wolfram weisen einen gravierenden Nachteil auf. Durch den Ätzvorgang oxidiert die Wolframoberfläche nach der Reaktion:



Die Dicke der Oxidschicht an der Oberfläche der Wolframspitze hängt maßgeblich von der angelegten Ätzspannung ab [53]. Die Oxidschicht wirkt als elektrischer Isolator und mindert die Qualität der STM Bilder. Es werden daher verschiedene Verfahren beschrieben, um die Oxidschicht zu entfernen. Einen Überblick der angewendeten Methoden liefert I. Ekvall [54], die die Oberflächenbehandlung der Spitzen durch Sputtering, Ausheizen, Ätzen in Säure und durch elektrochemische Politur diskutiert. Jede weitere Nachbehandlung der STM Spitze birgt jedoch die Gefahr, dass die Spitze durch Beschädigungen oder Verunreinigungen unbrauchbar wird. Als geeignetes Verfahren wird das Sputtering mit Neon- und Argonionen beschrieben.

Für diese Arbeit wurde ein neues Verfahren entwickelt, um erstmals die chemische Resistenz der Spitzen aus Gold mit der vorteilhaften Geometrie der Wolframspitzen zu kombinieren. Die Wolframspitzen werden direkt nach dem Ätzen mit einer Goldschicht überzogen. Die Spitzen werden in eine Lösung nach Pfanhauser [13] von 50g/l Na_2HPO_4 , 15 g/l Na_2SO_3 , 6 g/l KCN sowie 1,5 g/l AuCl_3 getaucht.

Durch Anlegen einer Gleichspannung von 2,0 V zwischen der STM Spitze und der Gegenelektrode werden die Spitzen unter Rühren kathodisch für 2 s mit einer Goldschicht überzogen. Als Gegenelektrode dient eine Zinkelektrode, die über einen Stromschlüssel mit dem galvanischen System verbunden ist. Der Stromschlüssel enthält eine gesättigte NaCl-Lösung.

Abb. 3.04 zeigt das SEM Bild einer Wolframspitze, die für 4 s mit einer Goldschicht überzogen wurde.

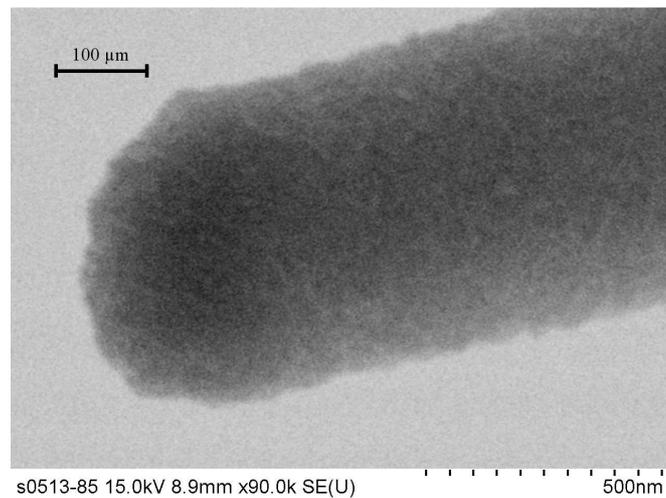


Abb. 3.04: SEM Bilder der vergoldeten Wolframspitze, 60000-fache Vergrößerung

Der Spitzenradius hat sich von 13 nm auf etwa 105 nm vergrößert. Idealerweise würden beim Vergolden bereits einige Atomlagen genügen, um eine vollständige Bedeckung der Wolframspitze zu gewährleisten. Um kleinere Radien der vergoldeten Spitzen zu erhalten, wurde die Abscheidungsdauer beim Vergolden sukzessive reduziert. In einer Versuchsreihe am Rastertunnelmikroskop wurde die Qualität der STM Spitzen anhand der STM Bilder beurteilt. Es zeigte sich, dass für STM Spitzen, bei denen die Abscheidungsdauer weniger als 2 s betrug, keine atomare Auflösung möglich war. Als optimale Abscheidungsdauer wurden daher 2 s festgelegt. Um möglichst dünne Goldschichten auf den STM Spitzen zu erzeugen, lässt sich dieses Verfahren noch weiter verbessern. Durch Herabsetzen der Goldkonzentration in der Lösung bzw. durch Absenken der Abscheidungsspannung können sicherlich noch dünnere Goldüberzüge abgeschieden werden.

3.2.1.4 Isolierung der Spitzen für das Rastertunnelmikroskop

Nach dem Vergolden werden die Spitzen mit bidest. Wasser gespült und mit Apiezon Wachs isoliert. Der Wachs wird bei einer Temperatur von 190 °C verflüssigt, und die Spitzen werden durch Eintauchen auf einer Länge von ca. 4 mm isoliert. Aufgrund der Oberflächenspannung des Wachses erhält man nach dem Herausziehen eine Spitze, deren äußerstes Ende nicht mit Apiezon bedeckt ist. Mit dieser Methode lässt sich eine gute Isolierung jedoch nur für kurze Spitzen erzielen (Abb. 3.05), so dass nach dem Ätzvorgang nur die herabfallende untere Spitze des Wolframdrahtes geeignet ist (Abb. 3.05a). Die längliche, obere Spitze des durchgeätzten Drahtes (Abb. 3.05b) ist auch nach einer mehrmaligen Wiederholung des Isoliervorgangs nur unzureichend mit Apiezon bedeckt. Die fertigen Spitzen werden bis zu deren Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

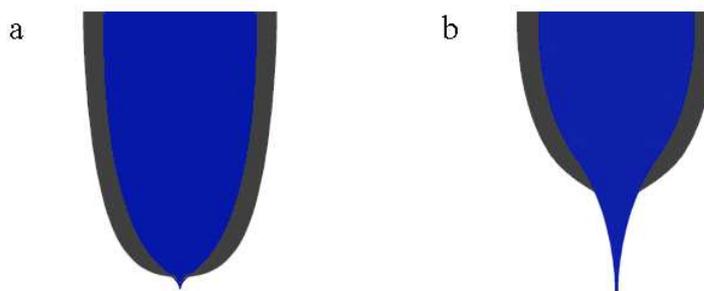


Abb. 3.05: Spitzegeometrie nach dem Ätzvorgang

Weiterhin wurden verschiedene Klarlacke (Astor Nagellack, Dulux Kunstharzlack, Mipa 2K-HS Acryl-Lack) auf ihre Eignung als Isolationsmaterial untersucht. Die ungenügende Haftung der Lacke an der Metalloberfläche der STM Spitzen bedingte jedoch eine schlechte Isolationswirkung. Weiterhin können durch die Verwendung handelsüblicher Lacke Verunreinigungen in das System eingebracht werden. Ein elektrolytischer Lack der Firma Dupont (Kathodischer Klarlack R 39030.5) ließ sich nicht mit ausreichender Dicke auf den Spitzen abscheiden. Der Lack wird bei einer Spannung von 60 V für 40 s an der STM Spitze abgeschieden und anschließend im Umluftofen bei einer Temperatur von 160 °C eingebrannt. Alle Versuche dickere Lackschichten durch Erhöhung der Abscheidungsspannung bzw. durch Verlängerung der Abscheidungsdauer zu erzeugen, waren erfolglos, da der Lack beim Einbrennvorgang zerlief.

3.2.1.5 Charakterisierung der Spitzen für das Rastertunnelmikroskop

Nach dem Ätzen und der Isolierung mit Apiezon werden die Spitzen mit dem optischen Mikroskop untersucht. Bei einer 50-fachen Vergrößerung lassen sich jedoch nur größere Defekte der Spitze oder eine ungenügende Isolierung mit Apiezon erkennen. Die endgültige Qualität der Spitze zeigt sich erst im Experiment am Rastertunnelmikroskop.

Die Güte der Isolierung kann durch das Rausch-Spannungsverhältnis (RMS) abgeschätzt werden. Dieser Wert gibt die mittlere Abweichung des Tunnelstroms vom Sollwert an. Der Minimalwert von 0,003 wird durch das Bitrauschen der Operationsverstärker verursacht. Eine gut isolierte STM Spitze ergibt nach dem Eintauchen in den Elektrolyten einen Wert von 0,003 - 0,006. Unzureichend isolierte STM Spitzen ergeben Abweichungen von 0,030 und höher. Als Folge erhält man stark verrauschte Bilder, bei denen feine Strukturen der Oberfläche nicht darstellbar sind.

Für Abbildungen der Elektrodenoberfläche von 200 - 1000 nm liefern Wolframspitzen eine gute Bildqualität. Es lassen sich sowohl Terrassenkanten als auch Rekonstruktionslinien abbilden. Jedoch zeigt die molekulare Auflösung der Substratoberfläche erhebliche Störungen durch Artefakte. Eine Erklärung liefert das maßstabsgerechte Modell von Abb. 3.06.

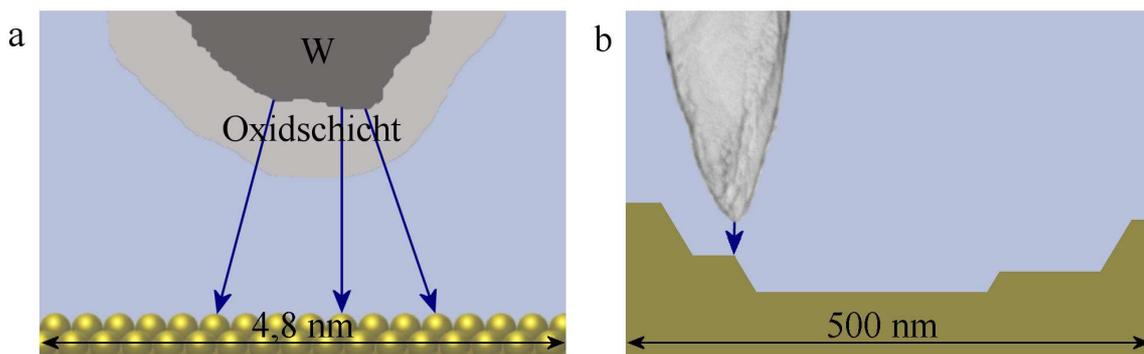


Abb. 3.06: Darstellung der Größenverhältnisse der Wolframspitze zur Arbeitselektrode

Die Oxidschicht an der Oberfläche der Wolframspitze verursacht einen Tunnelprozess, der sich gleichzeitig über mehrere Atome erstreckt (Abb 3.06a). Molekular aufgelöste Strukturen lassen sich somit nicht darstellen. Für einen Bildausschnitt von 500 nm (Abb 3.06b) und einer Rasterung von 300 Pixel pro Zeile entspricht ein Pixel einer Fläche von etwa 40 Goldatomen.

Für diese Auflösung spielt die Oxidschicht der STM Spitze eine untergeordnete Rolle. Die Abbildungsqualität resultiert eher aus der günstigen Geometrie der Wolframspitze, die eine deutliche Darstellung der Oberflächenstruktur ermöglicht.

Ein wesentlicher Nachteil bei der Verwendung von Wolfram ist die eingeschränkte Wahl des Potentials der STM Spitze, da für positive Potentialwerte die anodische Auflösung der Spitze erfolgt.

Abb. 3.07 verdeutlicht die Größenverhältnisse einer vergoldeten STM Spitze zur Oberfläche der Arbeitselektrode. Auf ebenen Terrassenflächen erfolgt der Tunnelprozess zwischen der Spitze und dem nächst gelegenen Goldatom der Arbeitselektrode (Abb. 3.07a). Die Oberfläche lässt sich in atomarer Auflösung abbilden. Für Abbildungen von 500 nm treten häufig Störungen an Terrassenkanten auf, die durch mehrfaches Tunneln verursacht werden. Als Konsequenz werden Terrassengrenzen unscharf dargestellt (Abb. 3.07b).

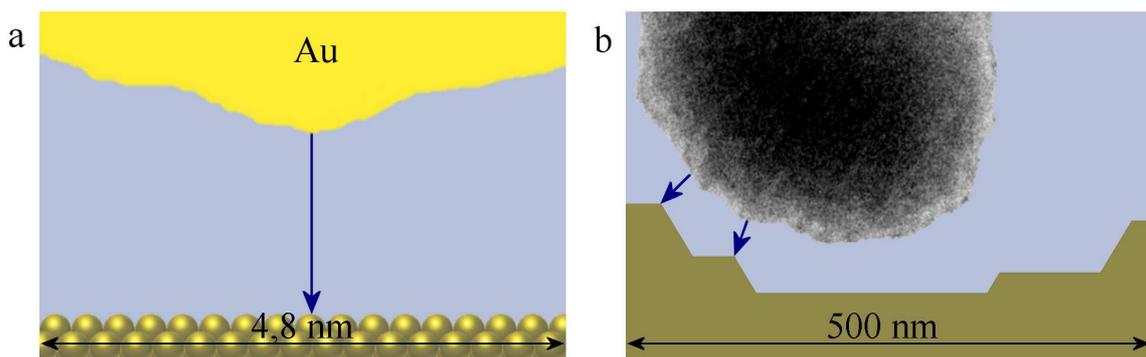


Abb. 3.07: Darstellung der Größenverhältnisse der vergoldeten Wolframspitze zur Arbeitselektrode

Für vergoldete STM Spitzen kann das Spitzenpotential praktisch frei gewählt werden. Somit kann bei nahezu jedem Potential der Arbeitselektrode die Potentialdifferenz zur Spitze auf einen beliebigen Wert eingestellt werden. Diese Eigenschaft ist besonders für positive Potentiale vorteilhaft, da für molekulare Auflösungen der Elektrodenoberfläche die Potentialdifferenz zur Spitze nur etwa 5 – 20 mV beträgt.

3.2.2 Aufbau des Rastertunnelmikroskops

Die ECSTM Messungen erfolgen mit dem STM Topometrix Discoverer 2010, das über einen 1μ Tube Scanner verfügt. Die Stromversorgungseinheit besteht aus dem ECU Plus. Die Einstellungen des STM werden am Computer mit der Software SPMLab in der Version 3.06.06 vorgegeben. Die Auswertung der STM Bilder erfolgt mit der Software SPMLab der Version 5.00. Als Potentiostat dient ein Jaissle BI-Potentiostat PG 100, der extern über einen AMEL 568 Function Generator angesteuert wird (Abb. 3.08).

Der STM Messplatz ist vom Gebäudefundament isoliert, um Umgebungsschwingungen zu unterdrücken. Weiterhin befindet sich die STM Einheit auf einem mit Luftdruck gedämpften optischen Tisch, der zusätzlich durch eine Steinplatte beschwert ist. Alle elektrischen Geräte sind über einen Netzfilter von der Spannungsversorgung entkoppelt und über einen gemeinsamen Bezugspunkt geerdet.

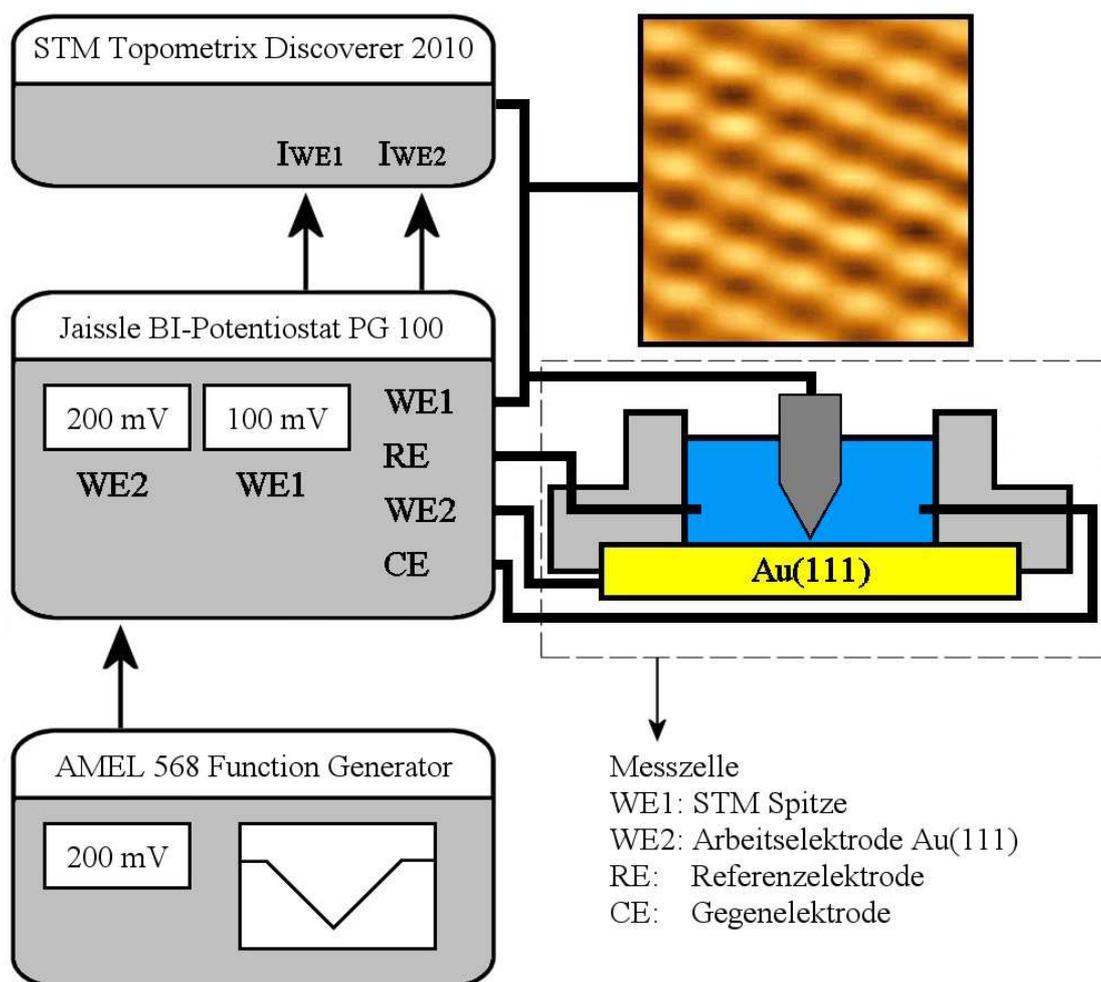


Abb. 3.08: Schematische Darstellung der ECSTM Versuchsanordnung

Die Messzelle 2 besteht aus KEL-F, wobei die Arbeits-, Gegen- sowie Referenzelektrode über entsprechende Bohrungen befestigt werden (Abb. 3.09). Auf einer magnetischen Grundplatte wird die Arbeitselektrode aufgelegt, auf die dann die Messzelle montiert wird. Nach dem Anbringen der Kopfplatte wird die Messzelle über zwei seitliche Bohrungen verschraubt. Um Grund- sowie Kopfplatte vor Korrosion zu schützen, wurden beide Teile elektrochemisch vergoldet. Das Vergolden erfolgte ebenfalls nach dem Verfahren, das bereits bei den STM Spitzen angewandt wurde (vgl. 3.2.1.3). Die Messzelle wird vor jedem Versuch in konz. Salpetersäure gereinigt, mit tridest. Wasser gespült und im Exsikkator getrocknet.

Als Arbeitselektrode dient ein Au(111) Einkristall, der ebenfalls von der Firma MaTeck (Jülich, Germany) geliefert wurde. Der Einkristall hat einen Durchmesser von 10 mm sowie eine Dicke von 2 mm. Die Orientierungsgenauigkeit beträgt $<0,1^\circ$ bei einer Rautiefe $<0,03 \mu\text{m}$. Die Arbeitselektrode wird in konz. Salpetersäure gereinigt und nach dem Spülen mit tridest. Wasser siebenmal bis zur Rotglut geflammt.

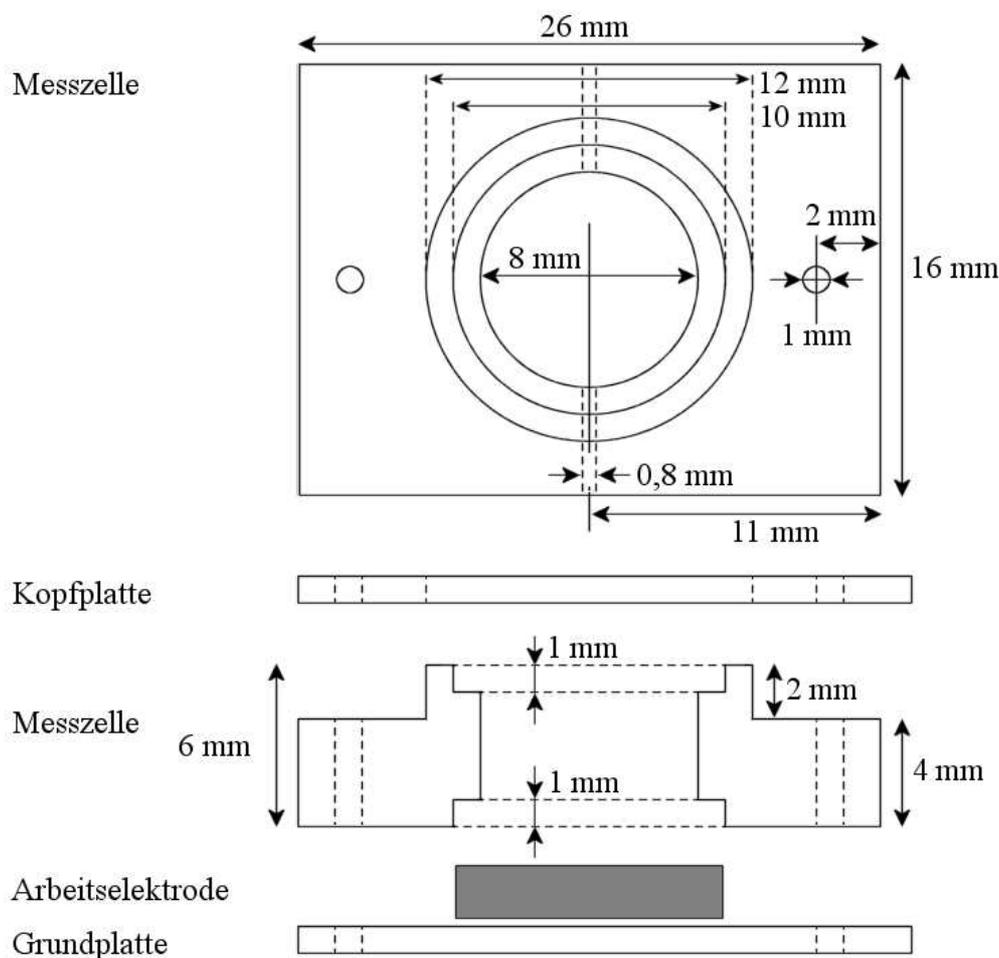


Abb. 3.09: Aufbau der Messzelle 2

Als Referenzelektrode wird ebenfalls eine Ag/Ag^+ -Elektrode verwendet. Somit lassen sich die Potentiale der elektrochemischen Messungen direkt mit den Potentialen der STM Messungen vergleichen. Aufgrund der eingeschränkten Platzverhältnisse der STM Einheit wurde eine spezielle Referenzelektrode konstruiert. In einem Glaskörper taucht ein Silberdraht in eine Lösung von 0,1 M AgClO_4 und 0,05 M Perchlorsäure. Der Stromschlüssel wird aus einer 1000 μl Eppendorf Spitze hergestellt, an deren Ende mit Silikon ein Teflonschlauch mit dem Innendurchmesser von 0,2 mm eingeklebt ist. Zusätzlich wird diese Verbindung mit einigen Wicklungen Parafilm stabilisiert. Als Elektrolyt dient eine 0,1 M Perchlorsäure. Der Elektrolyt wird blasenfrei in den Stromschlüssel gefüllt, und das Ende des Teflonschlauches wird mit einem Platinstift verschlossen. Dann wird der Glaskörper blasenfrei auf den Stromschlüssel aufgesetzt. Die Verbindungsstelle wird ebenfalls mit Parafilm abgedichtet (Abb. 3.10).

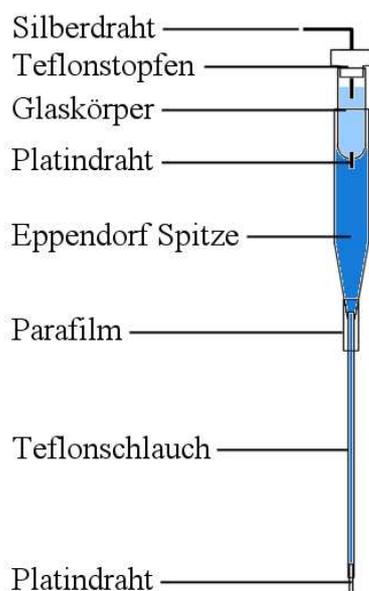


Abb. 3.10 Aufbau der Referenzelektrode

Der Innenwiderstand einer solchen Elektrode beträgt etwa 500 $\text{k}\Omega$. Die Referenzelektrode hat eine Haltbarkeit von 1 – 2 Wochen, da in der Regel nach dieser Zeit im Teflonschlauch gebildete Blasen den elektrischen Kontakt unterbrechen.

Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, der vor Versuchsbeginn etwa 10 s in einer 1:1-Mischung aus Wasserstoffperoxid (30%) und Ammoniak (25%) gereinigt wird. Die Messzelle wird mittels einer magnetischen Halterung auf den Probenstisch des STM gesetzt (Abb. 3.11).

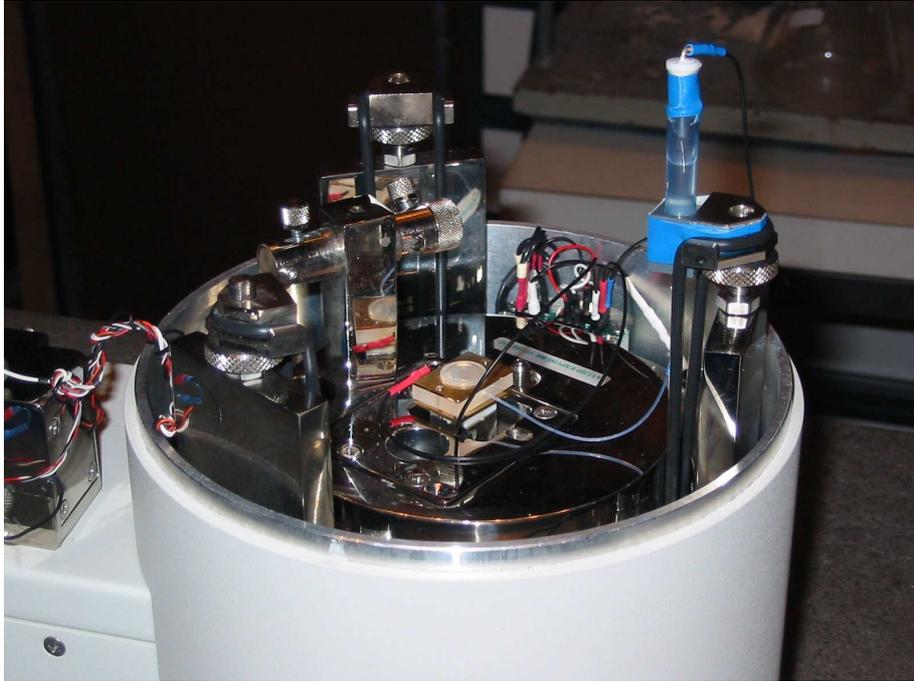


Abb. 3.11: STM Einheit mit Messzelle und Elektroden

Vor den Messungen werden die Versuchslösungen etwa 15 min. mit Argon entlüftet. Nach dem Befüllen der Messzelle mit 150 μl der Versuchslösung wird der Messkopf des STM angebracht. Die Qualität der Referenzelektrode kann nach dem Anlegen eines Potentials an die Arbeitselektrode (WE_2) am Zeigerinstrument des BI-Potentiostaten abgeschätzt werden. Für qualitativ gute Referenzelektroden tritt kein Stromrauschen im Messbereich von 0,1 μA auf. Hochohmige Referenzelektroden verursachen hingegen ein deutliches Rauschen am Zeigerinstrument. Die Elektrode wirkt dabei als Antenne und reagiert empfindlich auf elektrische Wechselfelder. Als Konsequenz treten bei den STM Abbildungen regelmäßige Artefakte auf. Somit nimmt eine gute Referenzelektrode eine Schlüsselfunktion für die Erstellung hochauflöser STM Bilder ein.

Der Potentialvorschub für die Erstellung des Zyklovoltammogramms wird mit Hilfe des AMEL 568 Function Generators eingestellt. Während der Aufnahme der ECSTM Bilder erfolgt die Vorgabe konstanter Potentiale an Arbeitselektrode und ECSTM Spitze manuell am BI-Potentiostaten. Aus der Differenz der beiden Potentiale ergibt sich das Tunnelpotential V_{bias} . Verglichen mit der elektrochemischen Zelle wird der bei ECSTM Messungen zur Verfügung stehende Potentialbereich durch eindiffundierenden Sauerstoff eingeschränkt.

Über zwei Schrauben am Messkopf wird die ECSTM Spitze über der Arbeitselektrode justiert, während der Abstand der Spitze zur Arbeitselektrode über einen Monitor verfolgt wird.

3.2.3 Das Steuerungsprogramm SPMLab Version 3.06.06

Die Einstellungen der Tunnelparameter erfolgen über das Steuerungsprogramm SPMLab der Version 3.06.06 (Abb.: 3.12). Die Datenerfassung erfolgt im elektrochemischen Modus.

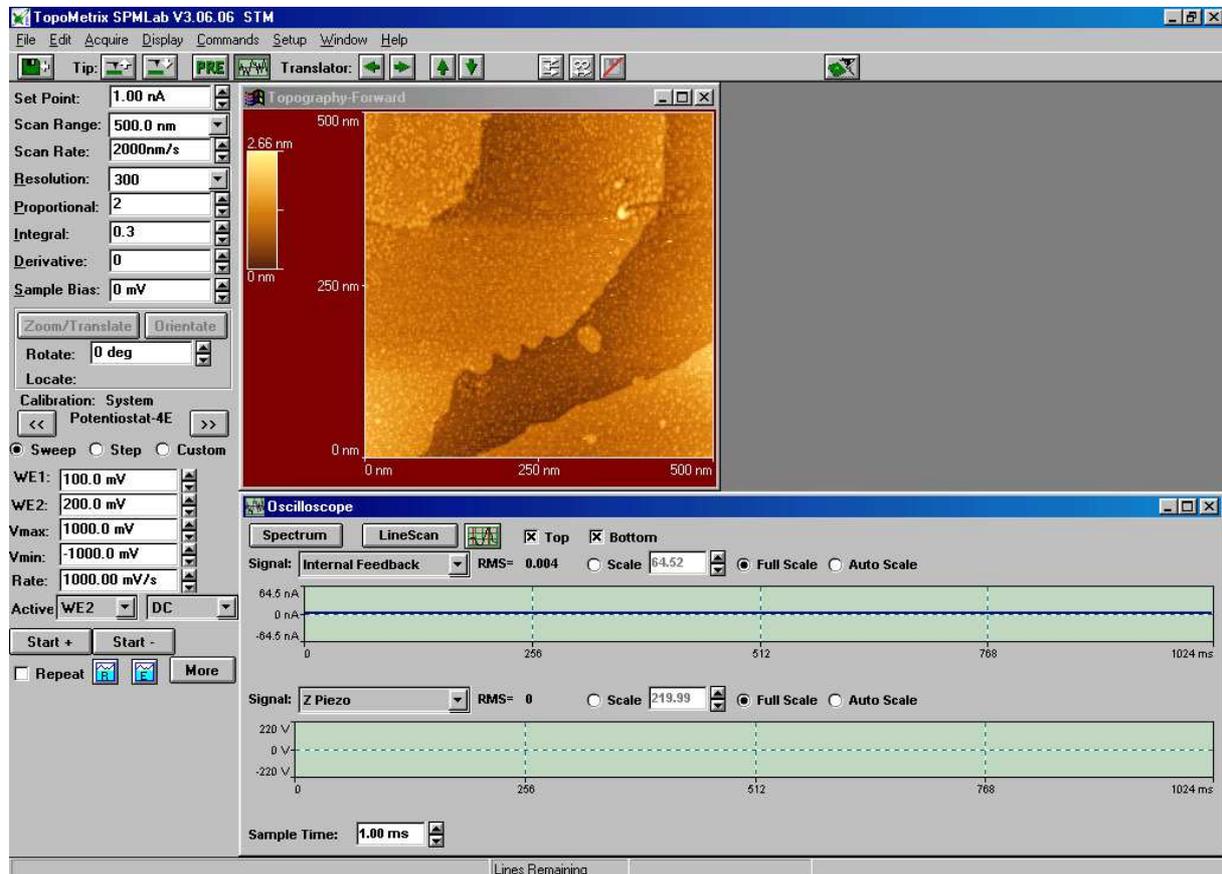


Abb. 3.12: Oberfläche des Steuerungsprogramms SPMLab 3.06.06

Über die Translator-Schalter  wird die ECSTM Spitze in der Mitte der Arbeitselektrode positioniert. Die beiden Tip-Schalter  dienen der Ansteuerung einer dritten motorbetriebenen Justierschraube, mit der die ECSTM Spitze an die Oberfläche der Arbeitselektrode abgesenkt wird, bis auf dem Monitor Bild und Spiegelbild der ECSTM Spitze ausreichend angenähert sind. Die weitere Annäherung der Spitze an die Arbeitselektrode erfolgt über die Steuerung des Computers (Tip Approach). Die endgültige Distanz ist erreicht, wenn sich der vorgegebene Tunnelstrom eingestellt hat. Das Oszilloskop-Fenster dient dabei der Kontrolle des Systems. Für ein optimal konfiguriertes System zeigt die Tunnelstrom-Rückkopplung (Internal Feedback) eine Sinuslinie. Der entsprechende RMS-Wert liefert einen Hinweis über die Qualität der Spitzenisolierung.

Die Auslenkung der Piezoeinheit (Z Piezo) stellt das Höhenprofil der Oberfläche dar. Die ECSTM Bilder werden bei konstantem Tunnelstrom (Set Point) aufgenommen. Der optimale Tunnelstrom kann nur experimentell ermittelt werden. Ist der Tunnelstrom zu niedrig, so werden die Konturen der Oberfläche unscharf abgebildet. Für einen überhöhten Tunnelstrom treten zunehmend Artefakte auf, die durch den kurzzeitigen Kontakt von ECSTM Spitze und Arbeitselektrode verursacht werden.

Grundsätzlich werden von der Elektrodenoberfläche zunächst größere Bereiche (Scan Range) abgebildet, um dann auf möglichst ausgedehnten Au(111) Terrassen höhere Auflösungen zu erzielen.

Die optimale Rastergeschwindigkeit (Scan Rate) der Spitze muss experimentell ermittelt werden. Ist der Wert zu niedrig gewählt, so überlagert das Grundrauschen die Konturen der Abbildung. Ist die Rastergeschwindigkeit zu hoch eingestellt, kann die ECSTM Spitze der Topographie der Arbeitselektrode nicht folgen. Die ECSTM Bilder weisen zunehmend Artefakte auf, und die ECSTM Spitze kann durch den Kontakt mit der Elektrode zerstört werden.

Tabelle 2 liefert einen Überblick der Einstellungen für die Verwendung von vergoldeten ECSTM Spitzen nach verschiedenen Rasterbereichen. Diese Angaben können jedoch in Abhängigkeit vom System variieren.

Scan Range	Auflösung	Scan Rate	Set Point	V_{bias}
500nm	Terrassenkanten	2000 nm/s	1 – 4 nA	50 – 100 mV
200 nm	Inseln	800 nm/s	1 nA	50 – 100 mV
100 nm	Rekonstruktion	200 – 400 nm/s	0,5 nA	20 – 50 mV
20 nm	Moleküle	10 – 20 nm/s	10 – 40 pA	5 – 10 mV
10 nm	Atome	5 – 10 nm/s		

Tab. 2: Einstellungen der Rasterbedingungen

Die Darstellung der ECSTM Bilder erfolgte in einer Rasterung (Resolution) von 300 Zeilen mit je 300 Punkten. Für eine Rastergeschwindigkeit von 4 Zeilen/s ergibt sich somit eine Aufnahmedauer der ECSTM Bilder von 150 s und steigt für 1 Zeilen/s auf 10 min. an. Daher lassen sich mit dem ECSTM nur solche Oberflächenstrukturen darstellen, die über einen längeren Zeitraum stabil sind.

Die Einhaltung des konstanten Tunnelstroms wird über eine Feedback-Schleife gesteuert, die die Abweichung von Ist- und Sollwert des Stroms über die Höhenposition der ECSTM Spitze über der Arbeitselektrode abgleicht. Der Feedback wird mit einer PID-Regelschaltung optimiert. Der Anteil des Proportional-Reglers beträgt 1 – 3, während der des Integral-Reglers auf Werte von 0,2 – 0,4 eingestellt wird. Der Derivative-Regler wird für alle Messungen auf den Wert 0 eingestellt.

Die Einstellungen der elektrochemischen Bedingungen erfolgen ausschließlich am Jaissle BI-Potentiostaten.

3.3 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden möglichst in der höchsten erhältlichen Reinheitsklasse verwendet.

Die Lösungen wurden ausschließlich mit tridest. Wasser angesetzt.

- Adenin
 $C_5N_5H_5$, 99 %
Sigma

- Kupfer(II)perchlorat
 $Cu(ClO_4)_2$, 99,999%
Alfa Aesar

- Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat
 $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 99,999 %
Aldrich Chem. Co.

- Natriumhydroxid
NaOH, p.A.
MERCK KGaA

- Perchlorsäure
 $HClO_4$, 70 %, Suprapur[®]
MERCK KGaA

- Schwefelsäure
 H_2SO_4 , 96 %, Ultrapur[®]
MERCK KGaA

- Thymin
 $C_5H_6N_2O_2$, 99 %
Aldrich

4. Ergebnis und Diskussion

Alle Systeme wurden zunächst in der elektrochemischen Zelle 1 unter Schutzgasatmosphäre untersucht. Der Vergleich der Zyklovoltammogramme, die mit der ECSTM Messzelle 2 unter Luftsauerstoff durchgeführt wurden, verdeutlicht den gravierenden Nachteil der ECSTM Messungen. Obwohl die Messlösungen mit Argon gespült wurden, schränkte die Reduktion des durch Diffusion eingebrachten Sauerstoffs den negativen Potentialbereich mit fortschreitender Messdauer drastisch ein. In Abb. 4.01 ist der Einfluss der Sauerstoffreduktion für eine Lösung von 12 mM Thymin in 0,1 M HClO_4 exemplarisch dargestellt. Die Aufnahme der dargestellten Zyklovoltammogramme erfolgte mit dem Potentiostaten Autolab PGSTAT 12. Die Potentialangaben beziehen sich auf die Silber-Silberionenelektrode. Das Startpotential ist in den Zyklovoltammogrammen mit einem Pfeil gekennzeichnet.

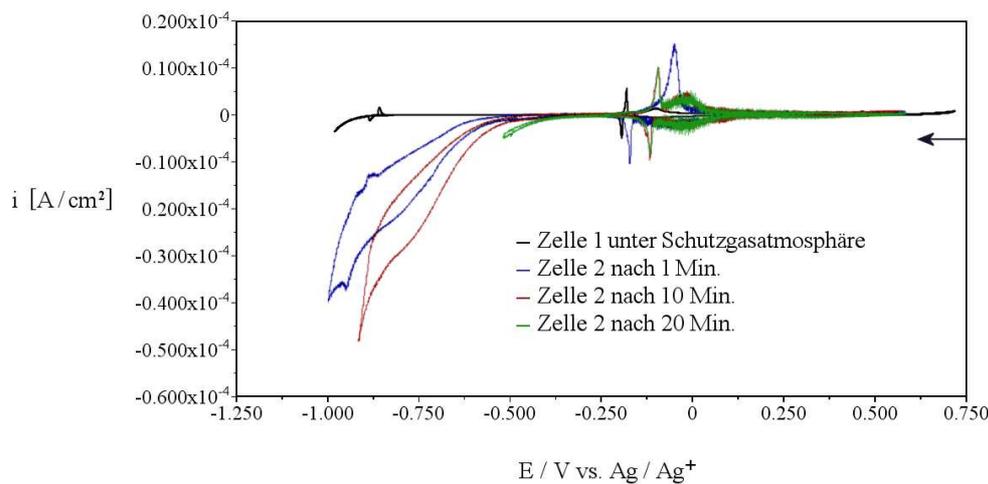


Abb. 4.01: CV 12 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; scan rate 20 mV/s; Au(111)

Das Zyklovoltammogramm von Messzelle 1 unter Schutzgasatmosphäre (schwarze Kurve) zeigte auch nach mehreren Durchläufen keine Reduktion von Luftsauerstoff im negativen Potentialbereich. Die mit der Messzelle 2 unter Luft aufgenommenen Zyklovoltammogramme zeigen, dass bereits die erste Messung durch die Reduktion von Sauerstoff beeinträchtigt wird (blaue Kurve). Nach 10. Minuten setzt die Reduktion bei einem Potential von etwa -500 mV ein (rote Kurve). Nach 20 Minuten erfolgt das Einsetzen der Reduktion bei einem Potential von -360 mV (grüne Kurve). Die STM Messungen ergaben, dass im Potentialbereich der Sauerstoffreduktion zwar noch die Terrassenstrukturen der Elektrodenoberfläche darstellbar waren, die atomare oder molekulare Auflösung war in der Regel jedoch nicht möglich. Daher

waren im negativen Potentialbereich Abbildungen in molekularer Auflösung mitunter nur unmittelbar nach dem Befüllen der Messzelle möglich.

Die Rasterung der ECSTM Bilder beträgt in jeder Ordinate 300 Punkte. Da die Dimensionen der ECSTM Bilder für x- und y-Richtung identisch sind, erfolgt zur Vereinfachung die Angabe der Abmessungen aller ECSTM Bilder in dieser Arbeit nur für eine Dimension.

Die Qualität der ECSTM Bilder wurde in erster Linie von der Beschaffenheit der STM Spitze, deren Isolierung und der Referenzelektrode bestimmt. Unscharfe Abbildungen oder das vermehrte Auftreten von Artefakten waren häufig der mangelhaften Qualität einer dieser Komponenten zuzuordnen.

Den Einfluss des Tunnelstroms auf die Abbildungsqualität verdeutlichen die ECSTM Bilder der Oberfläche der Au(111) Elektrode. Als Elektrolyt diente 0,1M HClO₄. Für geringe Werte des Tunnelstroms wird die Terrassenstruktur der Elektrodenoberfläche unscharf dargestellt (Abb. 4.02a und 4.02b). Eine optimale Abbildungsqualität wird für einen Tunnelstrom von 1,00 nA erzielt (Abb. 4.02c).

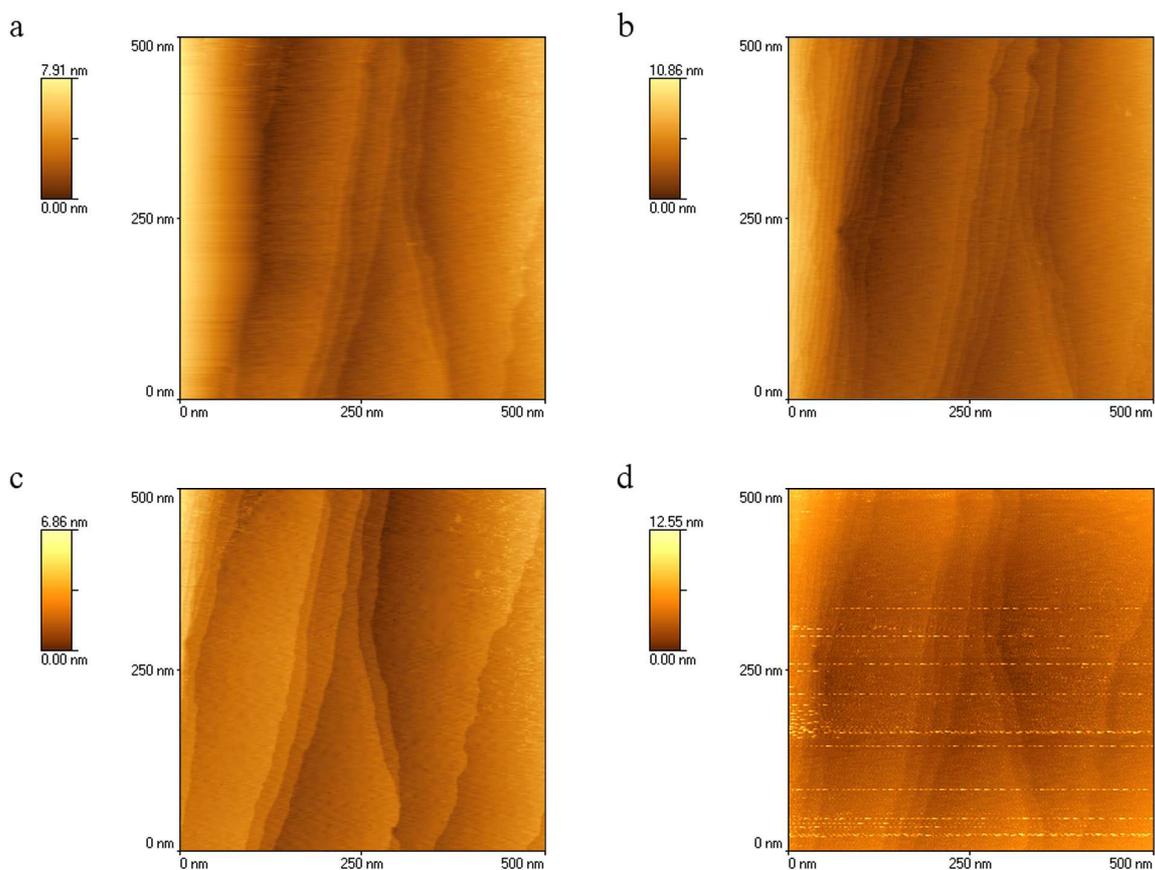


Abb. 4.02: ECSTM 0,1 M HClO₄; Au(111), $E = -200$ mV, $V_{bias} = 100$ mV, scan rate 2000 nm/s; **a**: $I_t = 0,10$ nA; **b**: $I_t = 0,50$ nA; **c**: $I_t = 1,00$ nA; **d**: $I_t = 3,00$ nA

Ist der Tunnelstrom zu hoch gewählt, so verursacht der Kontakt der ECSTM Spitze mit der Elektrodenoberfläche deutlich erkennbare Artefakte (Abb. 4.02d). Der direkte Kontakt der ECSTM Spitze mit der Oberfläche führte zu einer Deformierung der Spitzengeometrie, so dass die Abbildungsqualität der nachfolgenden ECSTM Bilder herabgesetzt wurde. Der optimale Wert des Tunnelstroms wurde erheblich von der Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst und musste für jedes System ermittelt werden.

Um die Abbildungsleistung des ECSTM Systems zu bestimmen, wurden zunächst zwei bereits bekannte Oberflächen untersucht und die Daten der Strukturen mit den in der Literatur veröffentlichten Werten verglichen. Als Maßstab der Abbildungsleistung diente die atomare Darstellung der Au(111) Einkristallebene in Perchlorsäure, die Abbildung der beiden Kupferstrukturen der Unterpotentialabscheidung in sulfathaltiger Lösung sowie die Rekonstruktion der Elektrodenoberfläche.

Der größte Teil der ECSTM Messungen dieser Arbeit wurde mit vergoldeten Spitzen durchgeführt. ECSTM Bilder, die mit unvergoldeten Wolframspitzen aufgenommen wurden, sind in der Bildunterschrift entsprechend verzeichnet.

4.1 Perchlorsäure an der Au(111) Elektrode

Abb. 4.03 zeigt das Zyklovoltammogramm der Oxidation der Au(111)-Oberfläche in 0,1 M Perchlorsäure. Im anodischen Potentiallauf erfolgt die Oxidation der obersten Goldlage bei den Strommaxima Ox1 (469 mV) und Ox2 (690 mV). Der Oxidation ist der Übergang von insgesamt zwei Elektronen zuzuordnen [55]. Der erste Reaktionsschritt ist mit der Adsorption von Hydroxidionen verbunden, so dass der pH-Wert der Lösung den Potentialwert des Strommaximums beeinflusst. Die Potentialdifferenz der beiden Strommaxima ist ein Kriterium für die Qualität der Elektrodenoberfläche und beträgt für eine ideale Einkristallfläche etwa 200 mV. Jedoch variiert dieser Wert mit der Konzentration der Perchlorsäure. Die Potentialdifferenz der beiden Strommaxima Ox1 und Ox2 beträgt 221 mV. Dieser Wert spricht für eine gute Qualität der Elektrode mit einer geringen Anzahl an Oberflächen-defekten.

Im kathodischen Potentiallauf verläuft am Strommaxima Red1 (300 mV) die reversible Reduktion der obersten Goldlage in einem Schritt.

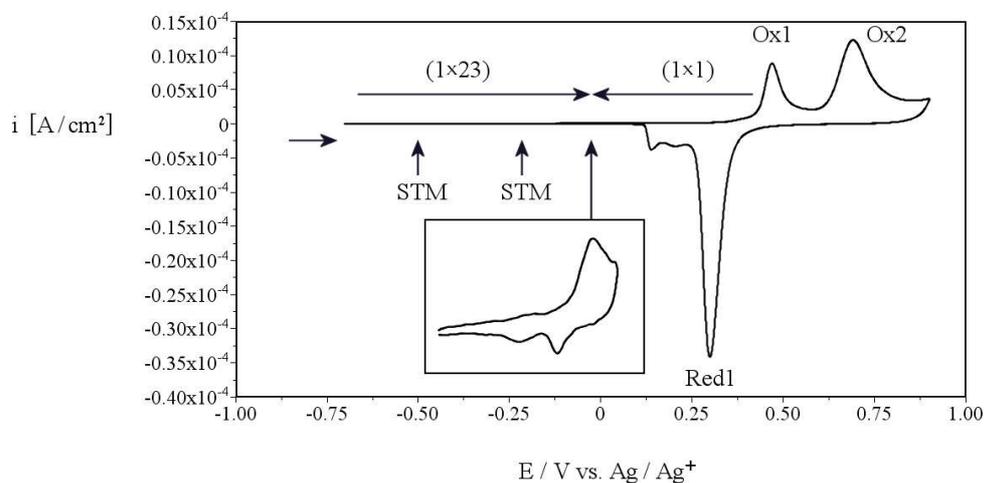


Abb. 4.03: CV 0,1 M HClO_4 ; scan rate 20 mV/s; Au(111); Zelle 1

Die Vergrößerung in Abb. 4.03 zeigt einen Ausschnitt im Doppelschichtbereich. Bei einem Potential von -10 mV erfolgt der Übergang von der rekonstruierten (1×22)-Oberfläche zur unrekonstruierten (1×1)-Oberfläche. Kolb und Schneider ermittelten das Potential für die Aufhebung der Rekonstruktion in 0,01 M Perchlorsäure von -36 mV vs. Ag/Ag^+ [56].

Die ECSTM Messungen wurden an der rekonstruierten Oberfläche der Au(111) Elektrode in 0,1 M Perchlorsäure durchgeführt. Die Rekonstruktionlinien konnten jedoch in einem Abbildungsbereich zwischen 100 – 500 nm nicht aufgelöst werden. Sowohl das Potential der Arbeitselektrode als auch die Einstellungen des Tunnelstroms und der Rastergeschwindigkeit der Spitze wurden weitgehend variiert. Exemplarisch sind für ein Potential von $E = -500$ mV Bereiche der Elektrodenoberfläche von 500 nm (Abb. 4.04a) und 200 nm (Abb. 4.04b) dargestellt. Obwohl die Oberfläche der Au(111) Elektrode große Terrassen aufweist, waren die Rekonstruktionlinien auch bei höheren Vergrößerungen nicht auflösbar. Die Stufe der Terrasse von Abb. 4.04b hat eine Höhe von $5,1 \pm 0,1$ Å, was einer doppelten Goldlage entspricht.

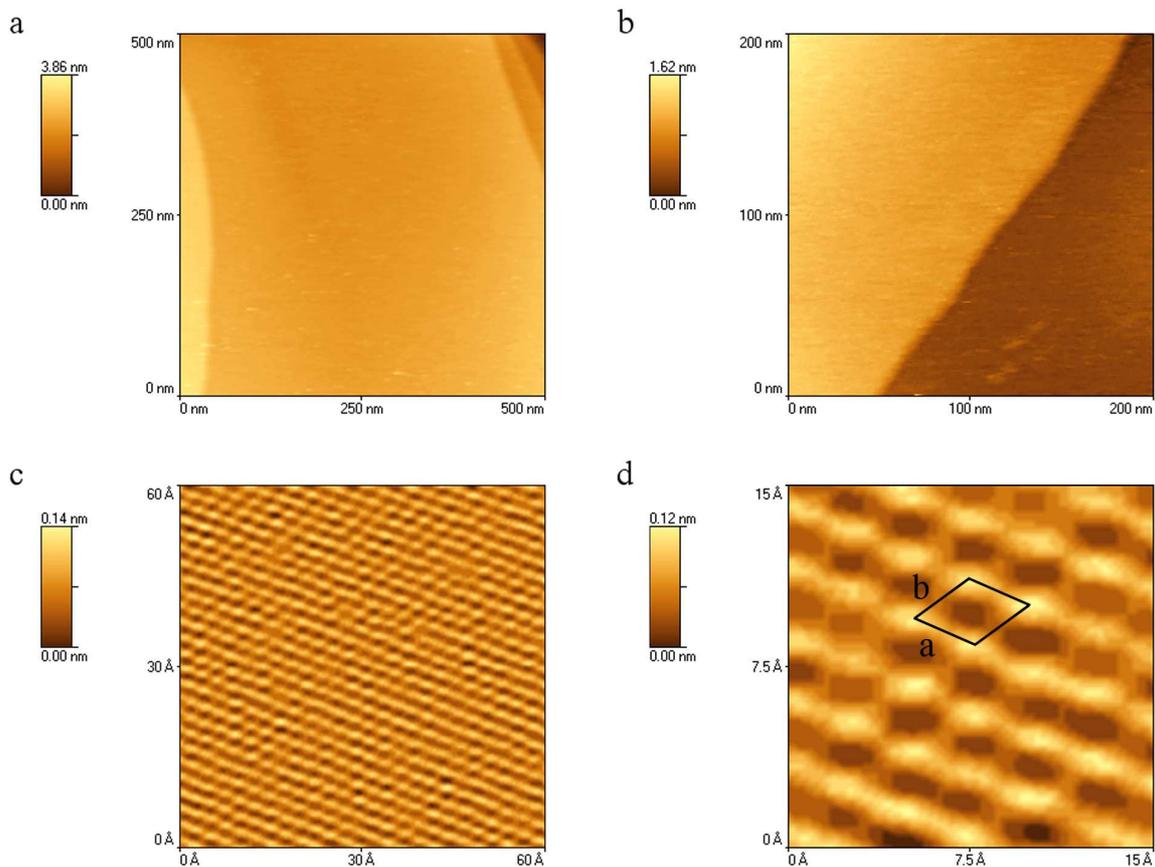


Abb. 4.04: ECSTM 0,1 M HClO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 100$ mV, scan rate 2000 nm/s; **b**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 100$ mV, scan rate 800 nm/s; **c**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 100$ mV, scan rate 400 nm/s; **d**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -200$ mV, $V_{bias} = 20$ mV, scan rate 40 nm/s

Abb. 4.04c zeigt einen Ausschnitt aus einem 100 Å großen Bereich der Au(111) Elektrode für ein Potential von $E = -200$ mV. Die hexagonale Struktur der Goldatome der 111-Ebene ist

deutlich zu erkennen. Die Einheitszelle ist in Abb. 4.04d dargestellt. Die Abmessungen der Einheitszelle betragen $a = 2,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b = 2,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und $\gamma = 58 \pm 4^\circ$ (Abb. 4.05). Dieser Wert entspricht gut dem Abstand der Goldatome der (111)-Ebene von $2,89 \text{ \AA}$. Da der Winkel der idealen hexagonalen Anordnung $\gamma = 60^\circ$ beträgt, ergibt sich somit eine Abweichung des experimentell ermittelten Winkels von 2° .

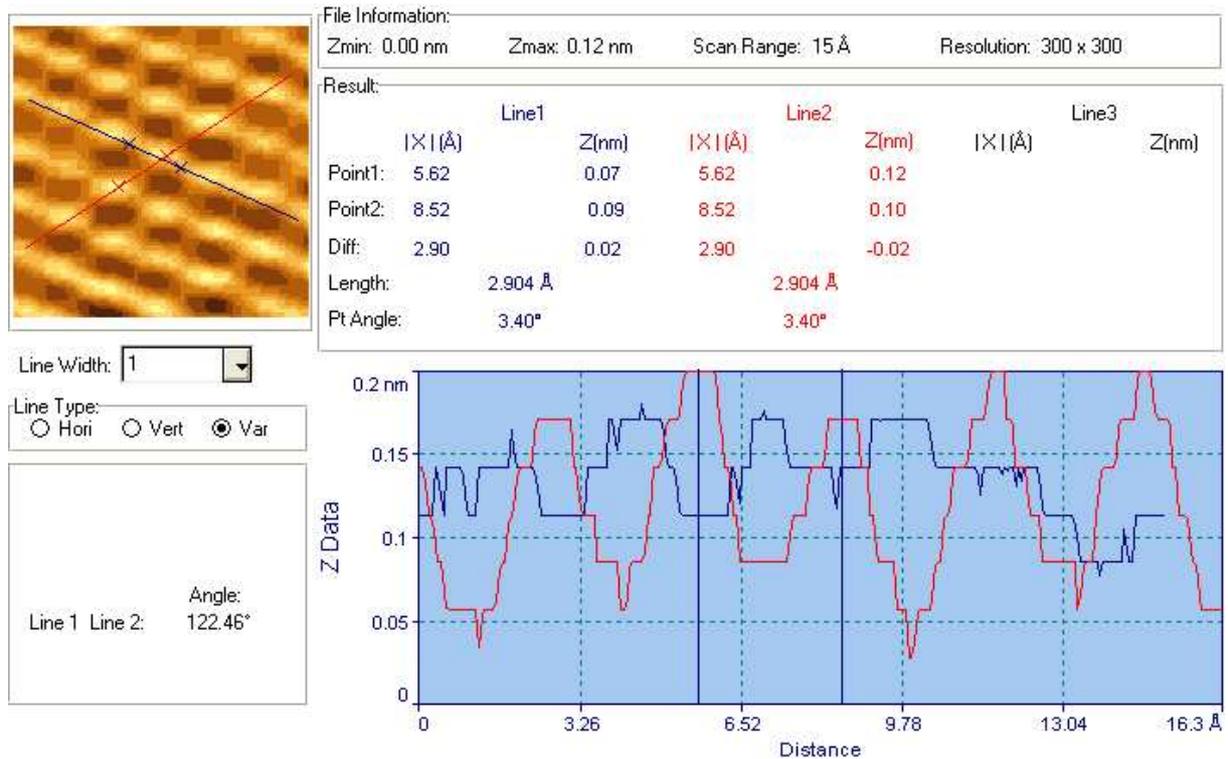


Abb. 4.05: Linienprofil zur Abb. 4.04d

Sowohl die Terrassenstruktur der Elektrodenoberfläche als auch die atomare Anordnung der Au(111) Ebene konnten mit guten Ergebnissen dargestellt werden. Dennoch war die Abbildung der Rekonstruktionslinien der Elektrodenoberfläche nicht möglich gewesen, obwohl diese Struktur deutlich größere Dimensionen aufweist als die atomare Darstellung. Die Ursache liegt daher nicht in dem lateralen Auflösungsvermögen des ECSTM Systems, sondern begründet sich in dem nicht ausreichenden Auflösungsvermögen der vertikalen Auslenkung der ECSTM Spitze. Die Wellung der Rekonstruktionslinien der Au(111) Ebene ist mit $0,1 \text{ \AA}$ äußerst gering. In späteren Untersuchungen an der mit Adenin bedeckten Elektrodenoberfläche zeigten sich hingegen deutliche Rekonstruktionslinien. Bei diesem System wurde die Wellung der Rekonstruktionslinien allerdings mit 2 \AA ermittelt.

4.2 Kupferabscheidung in sulfathaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode

Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Kupfer und Gold erfolgt die Abscheidung einer Monolage von Kupfer bereits für ein Potential, das positiv vom Gleichgewichtspotential der Volumenabscheidung liegt [57]. Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer wurde an verschiedenen Einkristallflächen der Goldelektrode bereits ausführlich studiert.

Die Struktur und Kinetik der Abscheidung der Monoschichten von Kupfer an der Au(111) Elektrode wird wesentlich durch coadsorbierte Anionen beeinflusst. Shi, Wu und Lipkowski haben den Einfluss der Adsorption von Bromid- [58, 59], Chlorid- [60, 61] und Sulfationen [62] auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode untersucht. Die Adsorption der Anionen des Elektrolyten erfolgt an der Au(111) Elektrode bereits bei negativen Oberflächenpotentialen. An der positiv geladenen Elektrodenoberfläche nimmt die Adsorption der Anionen zu. Ausgehend von den Van der Waals-Radien der Ionen [20, 63] berechnet sich die maximale Oberflächenkonzentration der hexagonal-dichtesten Anordnung für Bromidionen zu $8 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm², für Chloridionen zu $9 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² und für Sulfationen zu $7 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm². Diese Werte werden für die Halogenide an der positiv geladenen Elektrodenoberfläche nahezu erreicht [64]. Für Sulfationen erreicht die Oberflächenbedeckung lediglich 30% des berechneten maximalen Wertes, da die doppelt geladenen Sulfationen einer erhöhten interionischen Abstoßung unterliegen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Adsorptionseenthalpien der Anionen wider. So nimmt die Stärke der Adsorption in der Reihenfolge $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$ zu. Die Sulfationen unterliegen an der Au(111) Elektrode einem Phasenübergang. Für positive Potentiale erfolgt der Übergang der ungeordneten Phase der Sulfationen in eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur [65, 66].

Auf den Einfluss der adsorbierten Anionen auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode kann aufgrund der Oberflächenkonzentration der Halogenide bzw. der Sulfationen geschlossen werden [67]. Als erster Schritt erfolgt die Ausbildung einer Submonoschicht von Kupfer mit einem Bedeckungsgrad von $\theta = 2/3$ bezogen auf die Au(111) Ebene. In Anwesenheit der Halogenide ist die Ausbildung dieser Submonoschicht in den positiven Potentialbereich verschoben. Die Halogenide wirken stabilisierend auf die Bildung von Cu⁺-Ionen, deren Reduktion im Gegensatz zu Cu²⁺-Ionen bereits bei deutlich positiveren Potentialen erfolgt [68]. Mit der Abscheidung der Kupferionen nimmt die Oberflächenkonzentration der Anionen sprunghaft zu. Die Oberflächenkonzentration der Halogenide

steigt mit der Ausbildung der Submonoschicht von Kupfer auf einen Maximalwert, der etwa der hexagonal-dichtest gepackten Monoschicht entspricht. Mit zunehmend negativen Potentialwerten scheidet sich eine vollständige Monolage Kupfer ab. Anschließend setzt die Volumenabscheidung von Kupfer ein. An der Elektrodenoberfläche bildet sich zwischen Kupfer und den Halogeniden eine *Bilayer-Struktur* aus. Die Abmessung dieser Struktur wird durch die starke Wechselwirkung zwischen Kupfer und den Halogeniden bestimmt. Für Chloridionen entspricht die Einheitszelle der Bilayer-Struktur etwa den Abmessungen der (111) Ebene von kristallinem Kupfer(I)-chlorid. Aus ECSTM Messungen wurde ermittelt, dass Chloridionen in einer regelmäßigen (5×5) -Struktur [69] und Bromidionen in einer (4×4) -Struktur [70] auf der abgeschiedenen Monoschicht von Kupfer angeordnet sind.

In sulfathaltiger Lösung durchläuft die Oberflächenkonzentration der Anionen mit der Ausbildung der Submonoschicht von Kupfer ein Maximum [64]. Messungen durch *auger electron spectroscopy* (AES) zeigten, dass Sulfationen an der Kupfermonoschicht stärker adsorbiert sind als an der unbedeckten Au(111) Ebene [71]. Untersuchungen durch in situ STM [72, 73, 74, 75] sowie *atomic force microscopy* (AFM) [76] ergaben, dass die Abscheidung der Submonoschicht von Kupfer in einer Honigwabenstruktur erfolgt, deren Zentrum mit einem coadsorbierten Sulfation besetzt ist. Die Sulfationen ragen aus der Ebene hervor und wurden anhand von STM Untersuchungen zunächst irrtümlich den abgeschiedenen Kupferatomen zugeordnet [72, 73]. Jedoch war die resultierende Bedeckung der Oberfläche mit Kupfer von $\theta = 1/3$ nicht mit der für die Abscheidung der Kupferionen ermittelten Ladungsmenge vereinbar, die auf eine wesentlich höhere Kupferbedeckung schließen ließ. Die Einheitszelle der Sulfationen besitzt eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit den Abmessungen von $a = 5,01 \text{ \AA}$, $b = 5,01 \text{ \AA}$ und $\gamma = 60^\circ$ (Abb. 4.05b). Diese Struktur wurde schon vorher durch *low energy electron diffraction* (LEED) und *reflection high energy electron diffraction* (RHEED) [77] im Ultrahochvakuum ermittelt. Die Honigwabenstruktur der Kupferatome lässt sich interessanterweise nur in elektrochemischer Umgebung in Anwesenheit von Sulfationen beobachten. Durch Aufdampfen von Kupfer an der Au(111)-Ebene erhält man pseudomorphe Kupferstrukturen. Bereits durch Spuren von Chlorid wird die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der Sulfationen durch die (5×5) -Struktur adsorbierter Chloridionen verdrängt [72, 74].

Für negative Potentiale erfolgt die Abscheidung einer vollständigen (1×1) -Monoschicht von Kupfer mit einer Bedeckung von $\theta = 1$. Die Abmessungen der kommensurablen Struktur entsprechen dem Goldgitter der (111)-Ebene und betragen $a = 2,89 \text{ \AA}$, $b = 2,89 \text{ \AA}$ und $\gamma = 60^\circ$

(Abb. 4.06b). Die Kupferabstände der Monoschicht wurden zunächst durch *surface extended x-ray absorption fine structure* (EXAFS) [78] ermittelt und später durch STM und AFM Untersuchungen bestätigt. Theoretische Kalkulationen basierend auf der *density functional theory* (DFT) im Vakuum ergaben, dass die Abscheidung der (1×1) -Monoschicht von Kupfer in einem Potentialbereich negativ vom Gleichgewichtspotential erfolgen muss [79]. Diese Diskrepanz wird auf die unterstützende Funktion coadsorbierter Anionen zurückgeführt.

Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode in schwefelsaurer Lösung wurde weiterhin mit Hilfe klassischer elektrochemischer Verfahren untersucht. Das Zyklovoltammogramm zeigt in anodischer und kathodischer Potentialrichtung jeweils zwei deutlich getrennte Strommaxima, die der Bildung bzw. Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur sowie der (1×1) -Monoschicht von Kupfer entsprechen [80].

Die Form der Strommaxima hängt erheblich von der Orientierungsgenauigkeit der Au(111) Elektrode ab. Zyklovoltammogramme der Unterpotentialabscheidung an gestuften Elektroden zeigten, dass besonders die Strommaxima der Bildung bzw. Auflösung der (1×1) -Monoschicht von Kupfer mit zunehmenden Orientierungswinkel deutliche Asymmetrien aufweisen [81].

Mit Ausnahme der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Kupferschicht deuten die Stromtransienten der unter den Strommaxima ablaufenden Prozesse auf einen Nukleationsmechanismus [82]. Der monoton fallende Strom des Transienten der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Kupferschicht lässt sich nicht eindeutig zuordnen. Die Kinetik kann durch Adsorption oder Diffusion begrenzt sein.

Die Volumenabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode erfolgt vorzugsweise an Oberflächendefekten, so dass die Abscheidung der Kupferionen zunächst an den Terrassenkanten der Oberfläche einsetzt [81, 83]. Erst mit einer zunehmend negativen Überspannung bilden sich Kupferinseln auch auf den Terrassenflächen, da die Übersättigung an Adatomen die Nukleation auch an ebenen Flächen begünstigt. Das Wachstum der Kupferinseln wurde mit dem STM durch sogenannte x-t scans untersucht [82]. Nach dieser Methode rastert die STM Spitze die Oberfläche kontinuierlich in der x-Richtung ab, während die Position in y-Richtung unverändert bleibt. Die drei-dimensionale Abbildung der Kupferabscheidung erhält man durch die Darstellung des Höhenprofils über die Zeitachse. Die Abscheidung der ersten Kupferschicht ist gehemmt, da das Wachstum auf der pseudomorphen (1×1) -Kupferschicht erfolgt, deren Gitterkonstante der unterliegenden Au(111) Ebene entspricht. Die Bildung der

Kupferkristallite erfolgt nach dem Stranski-Krastanov-Mechanismus [84, 85], da sich die Atomradien von Gold und Kupfer deutlich unterscheiden. Die nach der Abscheidung mehrerer Kupferlagen gebildeten Kristallite weisen (111) Ebenen auf, auf denen Sulfationen adsorbiert sind [86].

In Abb. 4.06 ist das Zyklovoltammogramm einer Lösung von 1 mM CuSO₄ in 0,05 M Schwefelsäure an der Au(111) Elektrode (Zelle 1) dargestellt. Das Zyklovoltammogramm lässt sich in vier Bereiche unterteilen, die durch die beiden korrespondierenden Paare der Strommaxima A1/D1 sowie A2/D2 separiert werden.

Bereich I markiert den Doppelschichtbereich, in dem die Adsorption der Sulfationen in einer geordneten ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19,1°-Struktur erfolgt [87]. Ab einem Potential von etwa -200 mV erfolgt zunächst die ungeordnete Coadsorption von Kupferionen, wobei der Bedeckungsgrad der Kupferionen an der Elektrodenoberfläche etwa $\theta = 0,15$ beträgt [88, 89].

Die Abscheidung der Monoschichten von Kupfer erfolgt in zwei energetisch getrennten Schritten. Im Bereich des Strommaximums A1 (-296 mV) bildet sich die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur mit einer Bedeckung der Au(111) Ebene von $\theta = 2/3$ aus (Bereich II). Um das Strommaximum A2 (-451 mV) erfolgt die Abscheidung einer vollständigen (1×1)-Monoschicht von Kupfer mit einer Bedeckung von $\theta = 1$ (Bereich III).

Die Schulter des Strommaximums A2 im Zyklovoltammogramm ist einem Oberflächendefekt der Elektrode zuzuordnen. Die Auflösung der Kupferschichten erfolgt bei den Strommaxima D2 (-418 mV) und D1 (-284 mV).

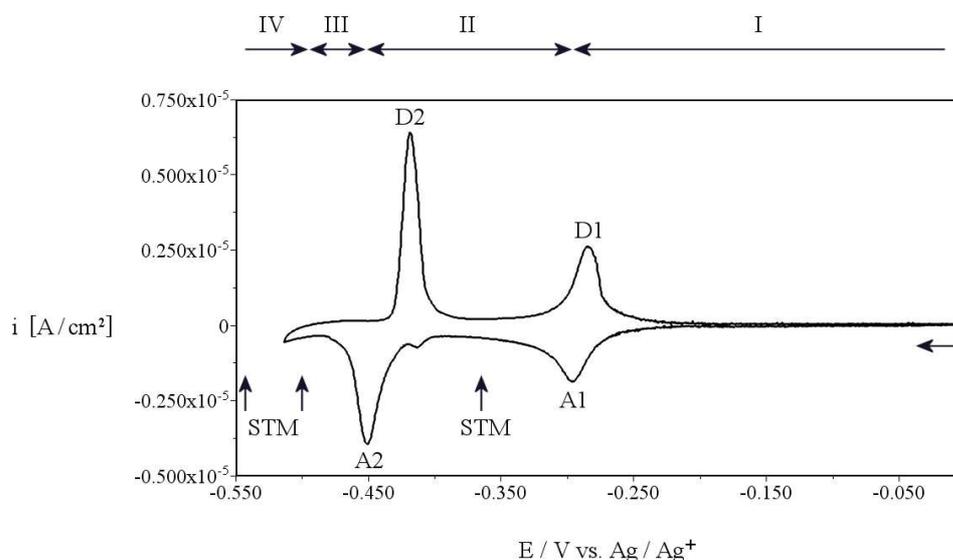


Abb. 4.06: CV 1 mM CuSO₄, 0,05 M H₂SO₄; scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle 1

Die ECSTM Abbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für ein Potential von $E = -364$ mV zeigt Abb. 4.07a. Die Abbildung entspricht den coadsorbierten Sulfationen. Abb. 4.07b stellt das Modell der Struktur im entsprechenden Abbildungsmaßstab dar.

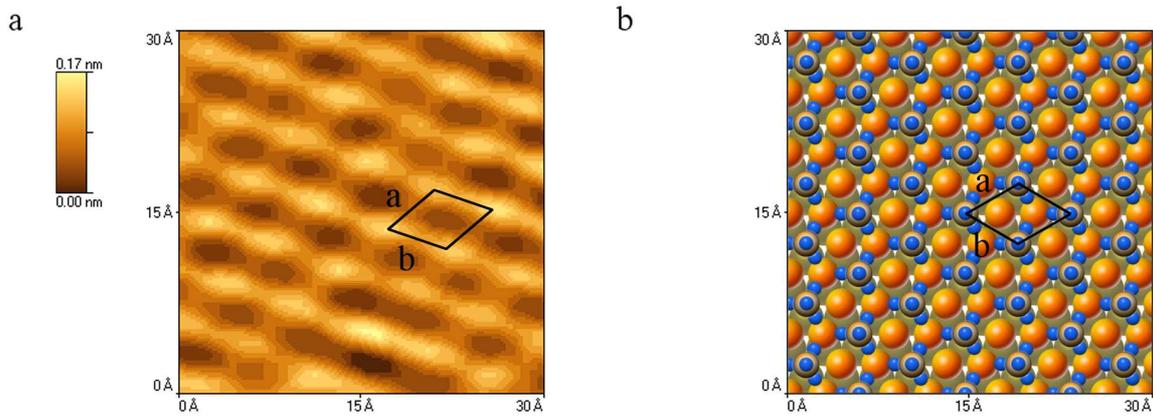


Abb. 4.07a: ECSTM 1 mM CuSO_4 , 0,05 M H_2SO_4 ; Au(111); $I_t = 2,00$ nA, $E = -364$ mV, $V_{bias} = 10$ mV, scan rate 80 nm/s; **b**: Modell der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

Die Abmessungen der Einheitszelle betragen $a = 5,1 \pm 0,1$ Å, $b = 5,1 \pm 0,3$ Å und $\gamma = 62 \pm 3^\circ$ (Abb. 4.08). Der von Magnussen ermittelte Abstand beträgt $a = 4,9 \pm 0,2$ Å [72].

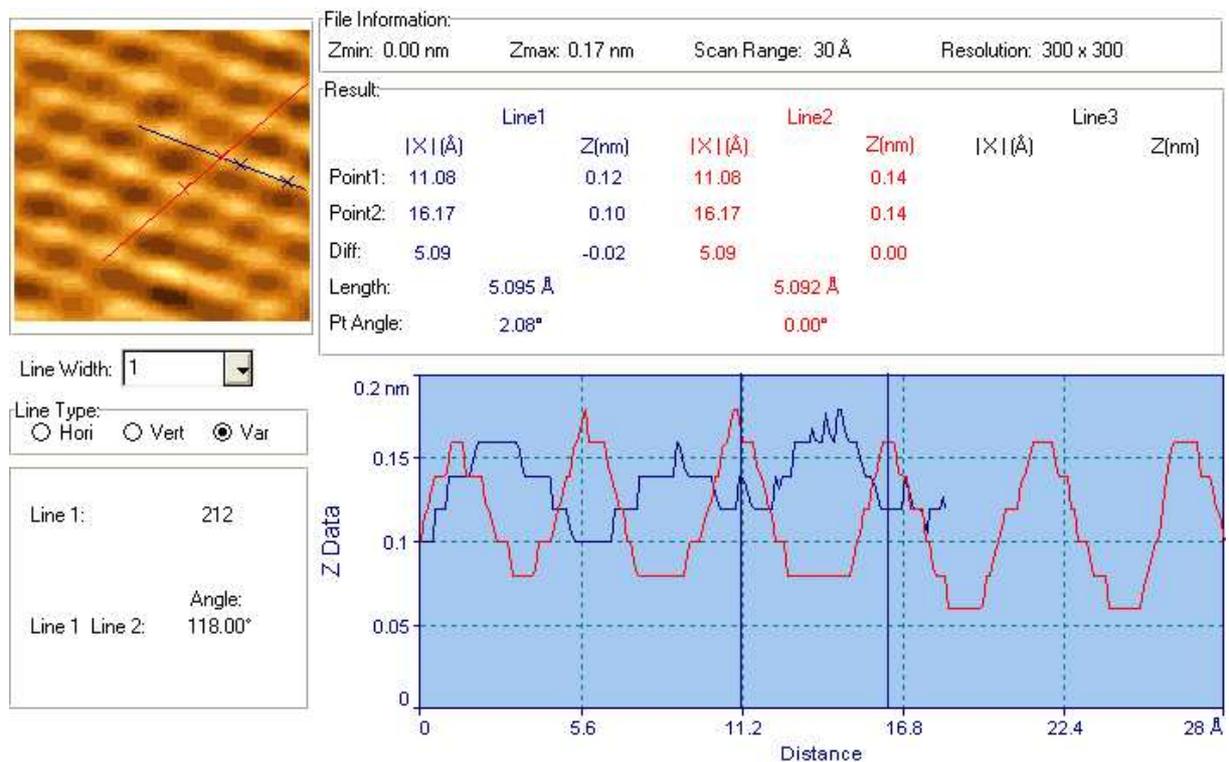


Abb. 4.08: Linienprofil zur Abb. 4.07a

Für ein Potential von $E = -500$ mV hat sich die (1×1) -Kupferschicht bei vollständiger Bedeckung ausgebildet (Abb. 4.09a). Das Modell der Kupferschicht ist in Abb. 4.09b dargestellt.

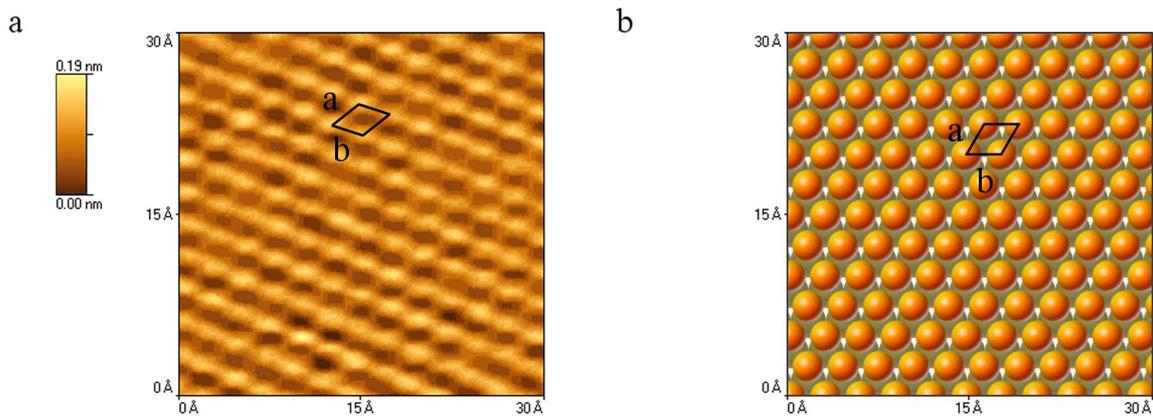


Abb. 4.09a: ECSTM 1 mM CuSO_4 , 0,05 M H_2SO_4 ; Au(111); $I_t = 2,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 10$ mV, scan rate 40 nm/s; b: Modell der (1×1) -Kupferschicht

Das Linienprofil ergibt die Abmessungen der Einheitszelle zu $a = 2,9 \pm 0,1$ Å, $b = 2,9 \pm 0,2$ Å und $\gamma = 58 \pm 2^\circ$ (Abb. 4.10).

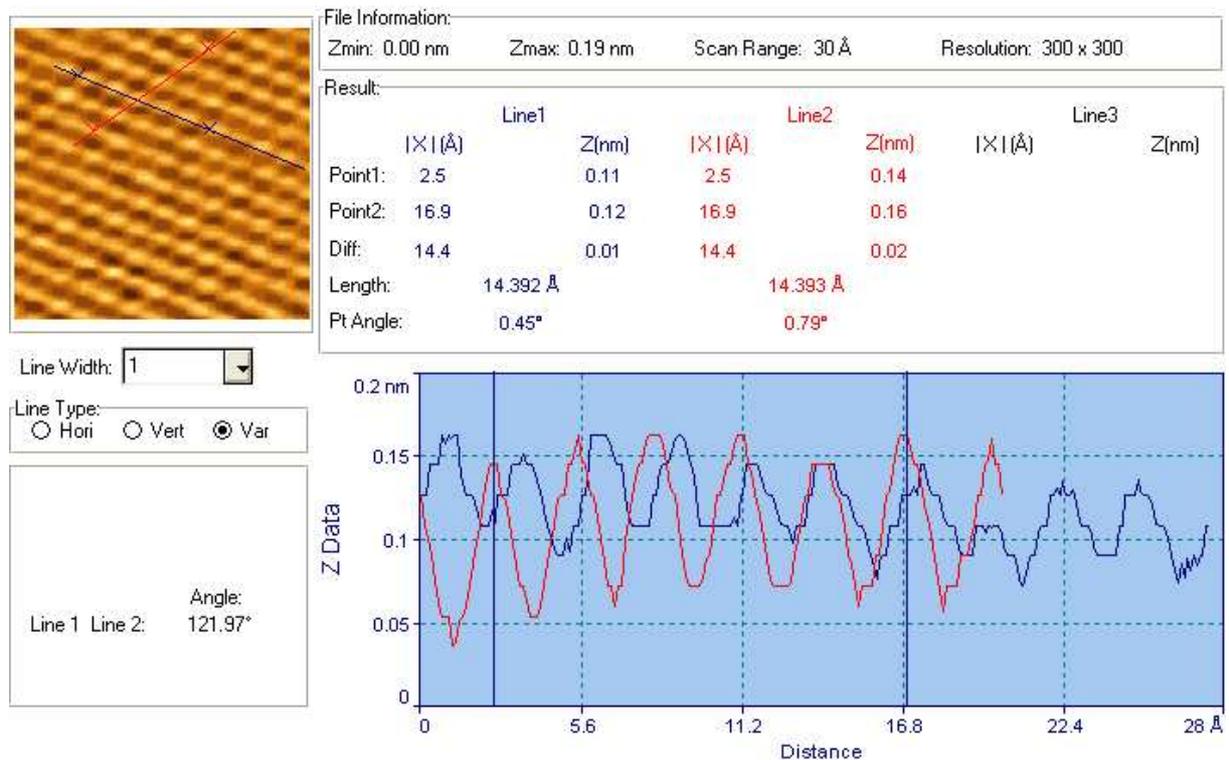


Abb. 4.10: Linienprofil zur Abb. 4.09a

Sowohl für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur als auch für die (1×1) -Kupferschicht findet sich eine sehr gute Übereinstimmung der Einheitszellen der ECSTM Messung mit dem idealen Modell der Strukturen.

Für eine Konzentration von 1 mM CuSO_4 setzt die Volumenabscheidung der Kupferionen in großen Inseln bereits für ein Potential ein, das leicht negativ vom Nernst Gleichgewichtspotential liegt. Für ein Potential von $E = -500$ mV erkennt man mehrere Terrassen, auf denen sich die (1×1) -Kupferschicht abgeschieden hat (Abb. 4.11a).

Nach einem Potentialsprung für 5 s auf $E = -550$ mV wurde der gleiche Oberflächenbereich für ein Potential von $E = -500$ mV abgebildet. Abb. 4.11b zeigt im unteren linken Bereich die Abscheidung einer größeren Kupferinsel nach dem Stranski-Krastanov Wachstum. Beide Abbildungen zeigen jeweils einen Ausschnitt aus einem 250 nm großen Rasterbereich.

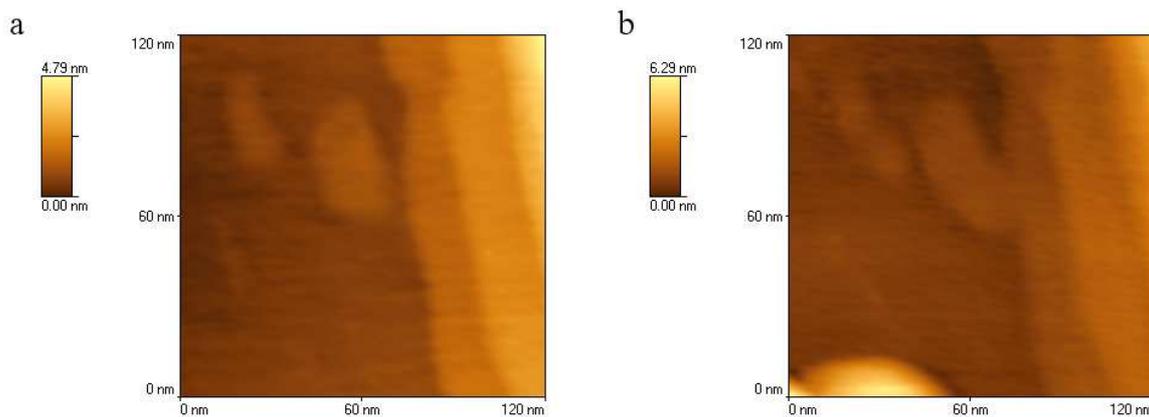


Abb. 4.11: ECSTM 1 mM CuSO_4 , 0,05 M H_2SO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 10$ mV, scan rate 1000 nm/s; **b**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -500$ mV (5 s bei -550 mV), $V_{bias} = 10$ mV, scan rate 1000 nm/s

Die Untersuchungen der Au(111) Einkristallfläche in Perchlorsäure sowie die Darstellung der unterschiedlichen Strukturen der Unterpotentialabscheidung von Kupfer in Schwefelsäure lieferten ausgezeichnete Ergebnisse. Die atomare Darstellung der Oberfläche entsprach für die drei untersuchten Strukturen jeweils dem idealen Modell. Der Messfehler lag stets innerhalb des Fehlerintervalls. Lediglich die Rekonstruktion der Oberfläche konnte nicht abgebildet werden. Da jedoch die Rekonstruktion der Oberfläche keinen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt, wurde die Ursache nicht näher untersucht.

4.3 Kupferabscheidung in perchlorathaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode

In Abwesenheit von spezifisch adsorbierten Ionen wie Sulfationen oder den Halogeniden ist die Abscheidung der Kupferionen an der Au(111) Elektrode kinetisch gehemmt. Die Ausbildung einer vollständigen Monolage Kupfer dauert etwa 27 min. [90]. Die Transienten ergaben eine Ladung von etwa $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dieser Wert weicht deutlich von der zu erwartenden Ladung von $442 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ab. Die Kupferabscheidung folgt dem Mechanismus der Keimbildung und des Keimwachstums.

Abb. 4.12 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Lösung von $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in $0,1 \text{ M HClO}_4$. Die Ausbildung der Kupferschicht erfolgt in zwei Schritten. Sowohl die Lage als auch die Breite der beiden Strommaxima A1 (-277 mV) und A2 (-728 mV) veranschaulichen die kinetische Hemmung der Kupferabscheidung.

Die Volumenabscheidung ist ebenfalls kinetisch gehemmt und ist deutlich in den negativen Potentialbereich verschoben. Die Auflösung der Kupferschicht erfolgt im kathodischen Potentiallauf in einem Schritt und liefert das deutliche Strommaximum D1 (-236 mV).

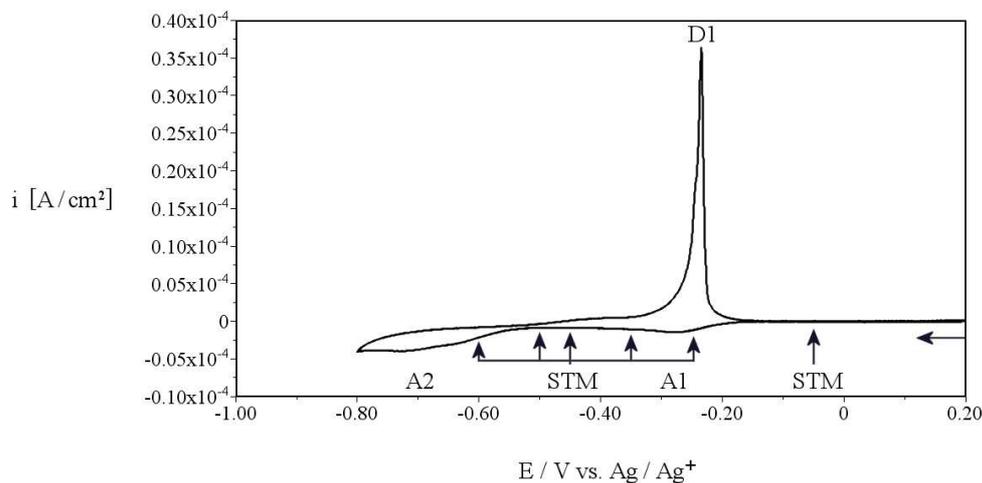


Abb. 4.12: CV $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $0,1 \text{ M HClO}_4$; scan rate 10 mV/s ; Au(111); Zelle 1

Im Gegensatz zur Unterpotentialabscheidung in sulfathaltiger Lösung sind die Potentiale der Strommaxima wesentlich vom Potentialvorschub abhängig, da der zeitabhängige Prozess der Abscheidung bzw. Auflösung von Kupfer dem steigenden Potentialvorschub nicht folgen

kann. Um die Zeitabhängigkeit des Systems zu berücksichtigen, wurden die in situ ECSTM Abbildungen der Elektrodenoberfläche für verschiedene konstante Potentialen über einen Zeitraum von 20 Minuten untersucht.

Abb. 4.13a zeigt für ein Potential von $E = -50$ mV einen 500 nm großen Bereich der Au(111) Elektrode. Die Terrasse hat eine Höhe von $7,7 \pm 0,3$ Å, was drei Goldlagen entspricht. In Abb. 4.13b ist ein Ausschnitt eines 60 Å großen Rasterbereichs dargestellt. Die Abmessungen der Einheitszelle betragen $a = 2,8 \pm 0,1$ Å, $b = 2,8 \pm 0,2$ Å und $\gamma = 72 \pm 6^\circ$ (Abb. 4.13c).

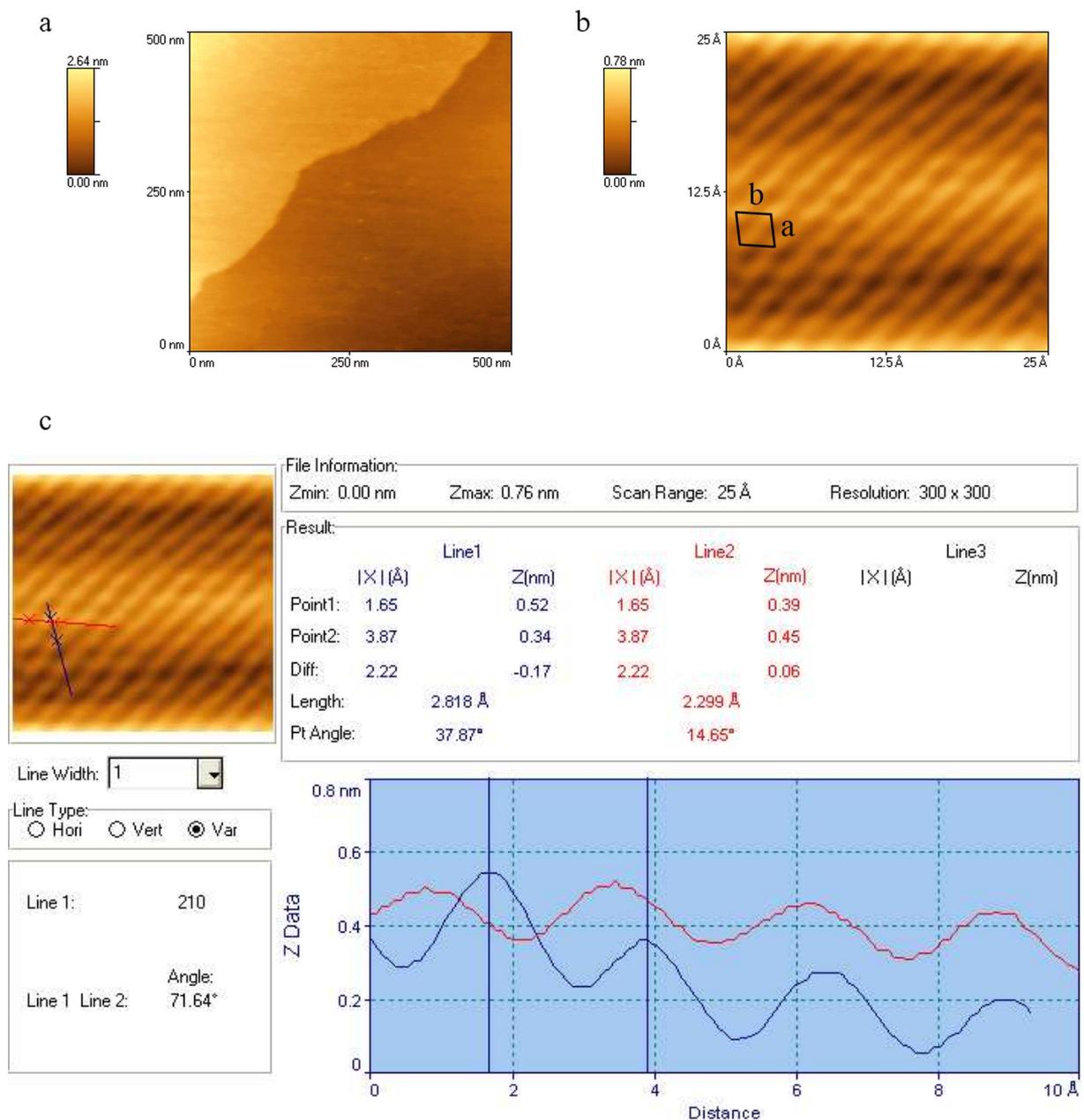


Abb. 4.13: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -50$ mV, $V_{bias} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; **b**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -50$ mV, $V_{bias} = 5$ mV, scan rate 6 nm/s; **c**: Linienprofil zur Abb. 4.13b

Diese Werte entsprechen den Goldabständen in der (111) Ebene, jedoch weicht der Winkel deutlich von dem Idealwert von 60° ab. Die Ursache liegt in der Oberflächenstruktur an dieser Position. In der Umgebung größerer Terrassenstufen wird die atomare Struktur der Oberfläche undeutlich dargestellt.

Im Potentialbereich des Strommaximums A1 setzt die Abscheidung von Kupferionen ein. In Abb. 4.14 ist jeweils der gleiche Ausschnitt eines 500 nm großen Rasterbereichs für unterschiedliche Potentiale dargestellt. Deutlich erkennbar sind die Unterschiede, wenn man die ECSTM Bilder vergleicht. Abb. 4.12a zeigt die Oberflächenstruktur für ein Potential von $E = -50$ mV. Nach dem Potentialsprung auf einen Wert von $E = -250$ mV werden die Konturen der Terrasse zunächst undeutlich abgebildet (Abb. 4.14b). Erst nach mehreren Minuten lieferten die ECSTM Bilder eine deutliche Darstellung der Oberflächenstruktur. Der Verlauf der Terrassenkante weist nach 3 Minuten (Abb. 4.14c) bzw. 9 Minuten (Abb. 4.14d) eine erhebliche Abweichung auf, so dass auf die Abscheidung von Kupferionen geschlossen werden kann. Zur Verdeutlichung wurde der ursprüngliche Verlauf der Terrassenkante in die Abbildungen eingefügt.

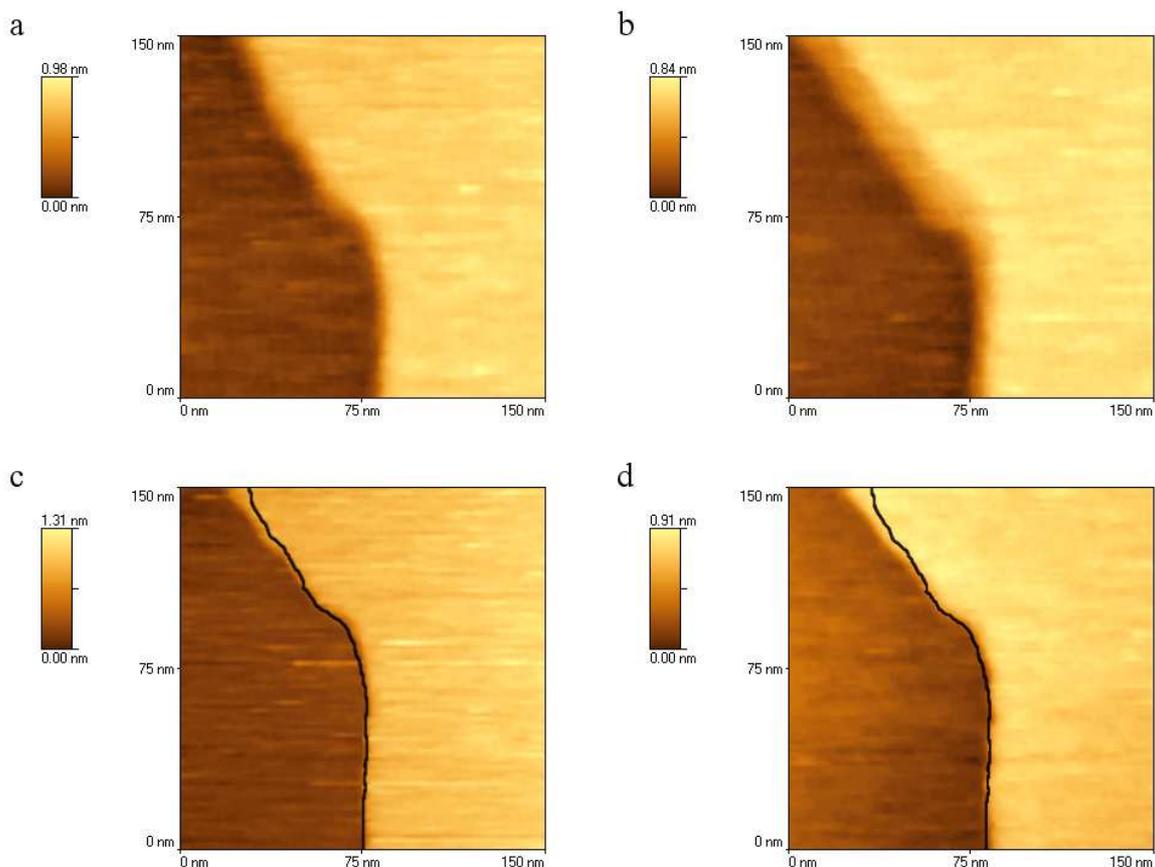


Abb. 4.14: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 0,50$ nA, $V_{bias} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; a: $E = -50$ mV; b: $E = -250$ mV; c: wie b nach 3 min.; d: wie b nach 9 min.

Da die Kupferabscheidung in diesem Potentialbereich vorzugsweise an den Oberflächen-defekten erfolgt, resultiert folglich eine erhebliche kinetische Hemmung des Prozesses. Die atomare Darstellung der Oberfläche war nicht möglich.

In zwei Potentialsprüngen von jeweils 100 mV wurde das Potential von $E = -250$ mV auf einen Wert von $E = -450$ mV eingestellt. Abb. 4.15 zeigt einen Ausschnitt der Elektrode für die unterschiedliche Potentialwerte.

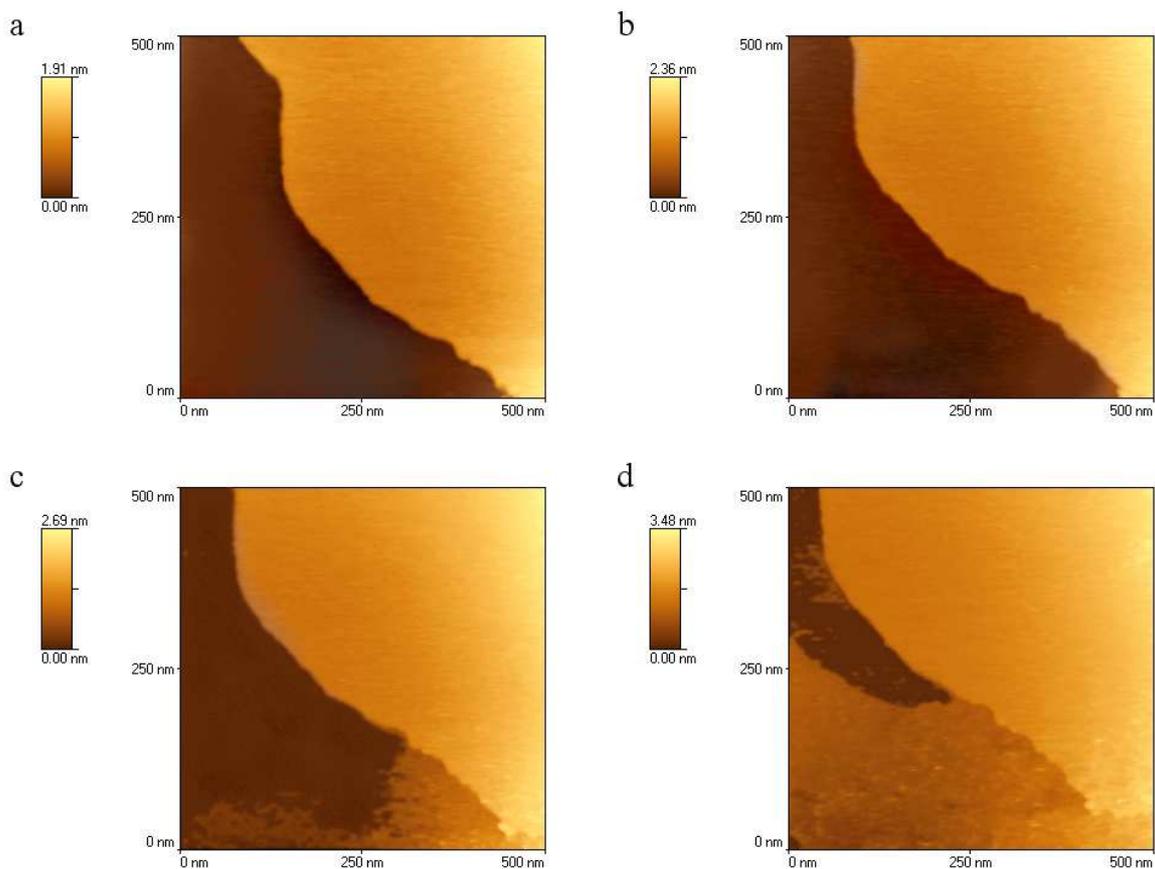


Abb. 4.15: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 0,50$ nA, $V_{\text{bias}} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; **a**: $E = -250$ mV; **b**: $E = -350$ mV nach 6 min.; **c**: $E = -450$ mV; **d**: $E = -450$ mV nach 6 min.

Zunächst ist in Abb. 4.15a die Oberflächenstruktur vor dem Potentialsprung bei einem Potential von $E = -250$ mV dargestellt. Nach 6 min. bei einem Potential von $E = -350$ mV weist die Oberfläche keine erkennbaren Veränderungen auf (Abb. 4.15b).

Für ein Potential von $E = -450$ mV erfolgt die Abscheidung von Kupferionen in großen Domänen. Im unteren Bereich von Abb. 4.15c erkennt man das Wachstum der Kupferschicht auf der Oberfläche der Goldelektrode. Nach 6 min. hat sich der Bereich der Kupferdomäne

deutlich vergrößert (Abb. 4.15d). Die Abscheidung der Kupferschicht erfolgt größtenteils an den Oberflächendefekten. Auf den noch unbedeckten Terrassenbereichen der Goldoberfläche ist die Bildung neuer Kupferdomänen kaum erkennbar. Die Bildungsgeschwindigkeit stabiler Keime ist somit klein (progressive Keimbildung) und trägt zu einem überwiegenden Anteil an den kinetischen Hemmungen der Kupferabscheidung bei.

Die Höhe einer (111) Kupferebene berechnet sich zu $2,22 \text{ \AA}$. Die Höhe der Kupferlage beträgt $2,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und entspricht somit einer Monolage von Kupferatomen. Da die Höhe der abgebildeten Terrasse drei Lagen von Goldatomen entspricht, bleibt die Kontur der Terrassengrenze für diesen Potentialwert erhalten. Auch in diesem Potentialbereich war keine atomare Auflösung der Oberfläche möglich.

Aufgrund der kinetischen Hemmung lassen sich die Potentialwerte der ECSTM Untersuchung nicht direkt mit dem Zyklovoltammogramm von Abb. 4.10 vergleichen. Die Aufnahme einer ECSTM Abbildung nach 6 min. für einen Potentialsprung von 100 mV entspricht einem Potentialvorschub von $0,3 \text{ mV/s}$. Die Aufnahme des Zyklovoltammogramms von Abb. 4.10 erfolgte hingegen mit einem Potentialvorschub von 10 mV/s .

Ab einem Potential von etwa $E = -500 \text{ mV}$ setzt die Volumenabscheidung von Kupfer ein. Abb. 4.16a zeigt für dieses Potential einen 100 nm großen Ausschnitt der Oberfläche. Die atomar aufgelöste Abbildung (Abb. 4.16b) verdeutlicht die unregelmäßige Struktur der Oberfläche, in der vereinzelt die hexagonale Anordnung der Kupferatome erkennbar ist. Die Abmessungen der Einheitszelle betragen $a = 2,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$, $b = 2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und $\gamma = 60 \pm 2^\circ$ (Abb. 4.17).

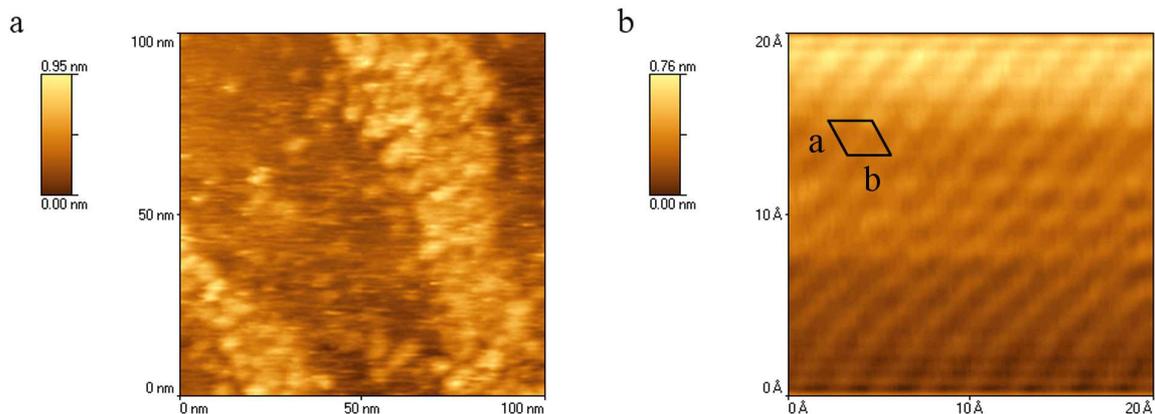


Abb. 4.16: ECSTM $1 \text{ mM Cu(ClO}_4)_2$, $0,1 \text{ M HClO}_4$; Au(111); **a**: $I_t = 0,50 \text{ nA}$, $E = -500 \text{ mV}$, $V_{bias} = 50 \text{ mV}$, scan rate 400 nm/s ; **b**: $I_t = 2,00 \text{ nA}$, $E = -500 \text{ mV}$, $V_{bias} = 5 \text{ mV}$, scan rate 5 nm/s

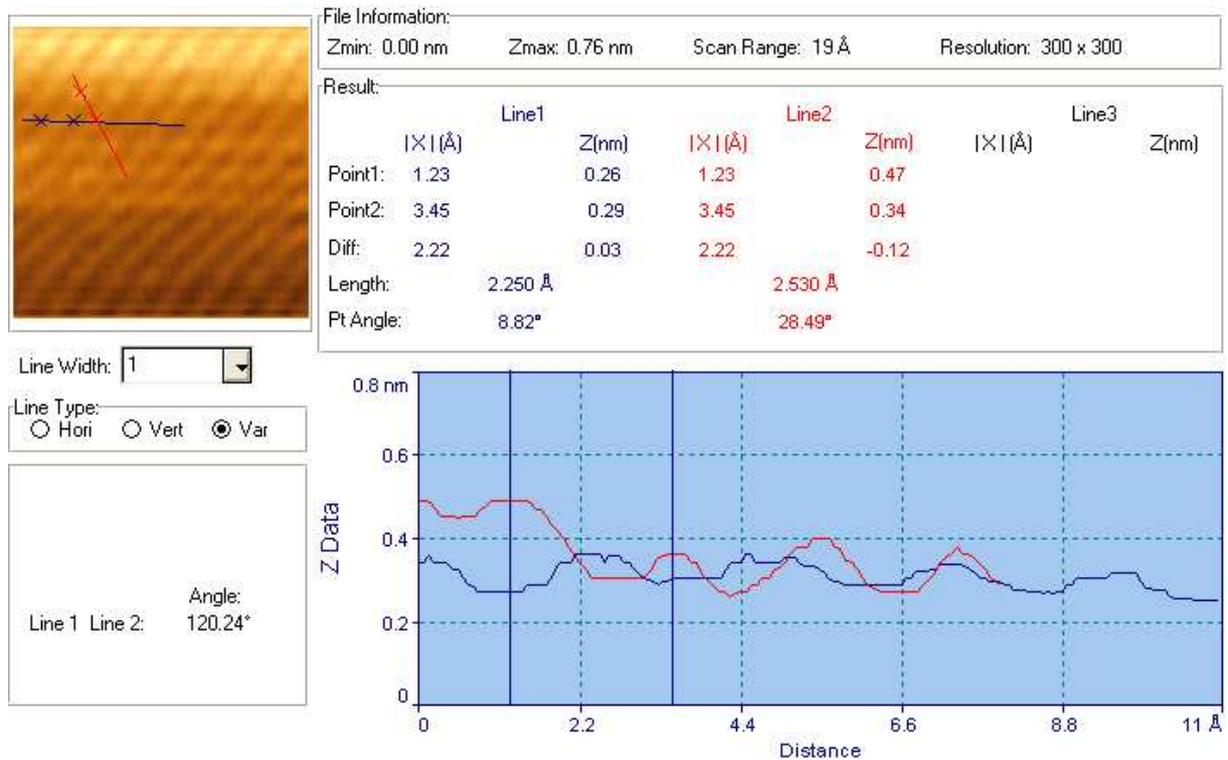


Abb. 4.17: Linienprofil zur Abb. 4.16b

Der ideale Abstand der Kupferatome der (111) Ebene beträgt $2,56 \text{ \AA}$. Jedoch ist für die unregelmäßige Struktur der abgeschiedenen Kupferinseln kaum eine exakte Übereinstimmung der Werte zu erwarten. Weiterhin erschwert in diesem Potentialbereich die einsetzende Reduktion von Sauerstoff die Erstellung der ECSTM Bilder. Dennoch zeigt sich in einigen Bereichen der Oberfläche eine gute Übereinstimmung der Abmessungen der Einheitszelle mit dem zu erwartenden Idealwert. Da sich das vermehrte Auftreten von Artefakten durch die einsetzende Sauerstoffreduktion nicht ausschließen lässt, müssen die im negativen Potentialbereich erstellten ECSTM Bilder generell kritisch betrachtet werden. Aufgrund einer Dimensionsabschätzung lassen sich jedoch Artefakte von realen Oberflächenformationen weitgehend unterscheiden. Die Kupferkristallite von Abb. 4.16a weisen eine Höhe von 6 \AA auf. Daher lässt sich folgern, dass die Abbildung der tatsächlichen Oberflächenbeschaffenheit entspricht.

Abb. 4.18a zeigt die dreidimensionale Darstellung von einem 250 nm großen Ausschnitt der Elektrodenoberfläche für ein Potential von $E = -500 \text{ mV}$. Nach einem Potentialsprung für 3 s auf einen Wert von $E = -550 \text{ mV}$ wird das Potential erneut auf den Anfangswert eingestellt. Nach dem Potentialsprung zeigen sich große Kupferinseln, die sich vorzugsweise an den Terrassenstufen abgeschieden haben (Abb. 4.18b). Die Volumenabscheidung von Kupfer erfolgt nach dem Stranski-Krastanov Mechanismus. Im Zykelvoltammogramm von Abb. 4.12

setzt die Volumenabscheidung von Kupfer für ein Potential von etwa -800 mV ein. Im ECSTM Experiment ist die Volumenabscheidung somit um 300 mV in den positiven Potentialbereich verschoben, da die Abscheidung bereits auf einer nahezu vollständigen Monolage von Kupfer erfolgt. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass bei den ECSTM Messungen durch Verdunsten des Elektrolyten eine Aufkonzentration der Kupferionen erfolgt, so dass das Gleichgewichtspotential der Volumenabscheidung ebenfalls in den positiven Potentialbereich verschoben wird. Dieser Effekt ist jedoch vernachlässigbar gering. Für eine Aufkonzentration der Kupferionen um den Faktor zwei verschiebt sich das Potential lediglich um etwa 9 mV in den positiven Potentialbereich.

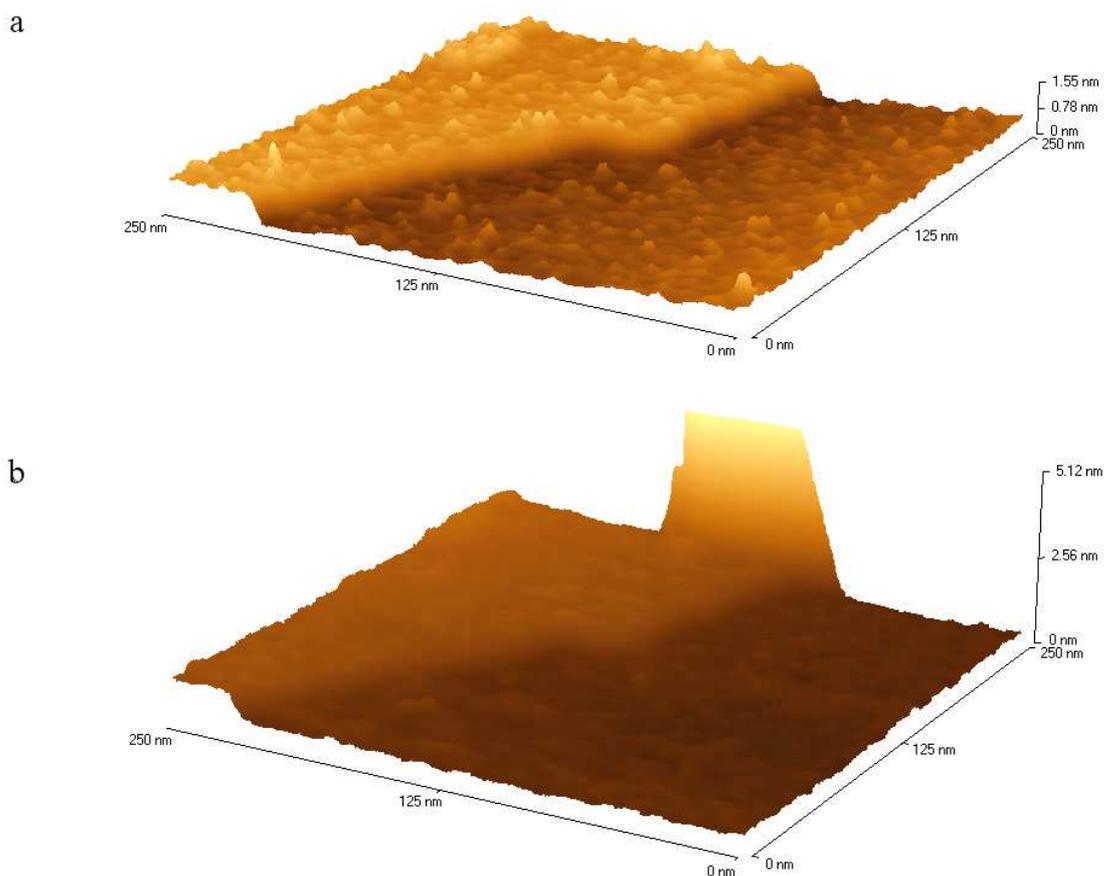


Abb. 4.18: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 ; Au(111), 3d-Darstellung; **a**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{bias} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; **b** wie **a** nach 3s bei $E = -550$ mV

4.4 Adsorption von Thymin an der Au(111) Elektrode

Molekulare Erkennung ist eine Schlüsselfunktion für die Synthese hochkomplexer Makromoleküle. Die selektive Assoziation der Watson-Crick Basenpaare Adenin / Thymin bzw. Guanin / Cytosin über Wasserstoffbrücken-Bindungen bildet den Grundstein für den Aufbau der DNA. Die vielfältigen Eigenschaften der Purine und Pyrimidine lieferten den Anstoß, die Wechselwirkungen der freien Nucleobasen eingehender zu studieren. Viele funktionalisierte organischen Moleküle bilden aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen geordnete Adsorbatstrukturen an der Elektrodenoberfläche. Diese netzartigen Strukturen werden als kondensierte Phasen bezeichnet. Die Ausbildung kondensierter Phasen der Nucleobasen wurde zunächst von Vetterl [91, 92], Brabec [93, 94] und de Levie [95, 96] an der tropfenden Quecksilberelektrode untersucht. Kirste beschreibt in einer umfassenden Studie die Kinetik der Phasenbildung an der Quecksilberelektrode sowohl für Thymin und Adenin als auch für eine Mischung der beiden komplementären Nucleobasen [97, 98]. Carmago erweiterte die Ergebnisse auf die Adsorption und Coadsorption von Thymin und Adenin an der Au(111) Elektrode [99, 100]. Mit der Verfügbarkeit von Einkristallelektroden war es schließlich möglich, die strukturelle Beschaffenheit der kondensierten Phasen der Nucleobasen aufzuklären. Die Adsorbatstrukturen der freien Nucleobasen und deren Derivate wurden an Einkristallflächen von Gold [101 - 111], Silber [112], Kupfer [113 - 117], Molybdänsulfid [118] und Graphit [119 - 121] bestimmt. Die Adsorption der Nucleobase Thymin an der Au(111) Elektrode weist einige interessante Merkmale auf. Roelfs hat die Adsorption von Thymin ausführlich an verschiedenen Einkristallflächen der Goldelektrode mit Hilfe der Zyklischen Voltammetrie, *in situ* ECSTM, *Kapazitäts-Potentialmessungen* (CE) und durch *ex situ Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS) untersucht [104, 105].

Abb. 4.19 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Lösung von 12 mM Thymin in 0,1 M Perchlorsäure. Die Strommaxima $F1/F1'$ sowie $P1/P1'$ unterteilen das Zyklovoltammogramm in drei Potentialbereiche.

Potentialbereich I:

Ausgehend von negativen Potentialwerten sind die Thyminmoleküle zunächst ungeordnet an der Elektrodenoberfläche physisorbiert.

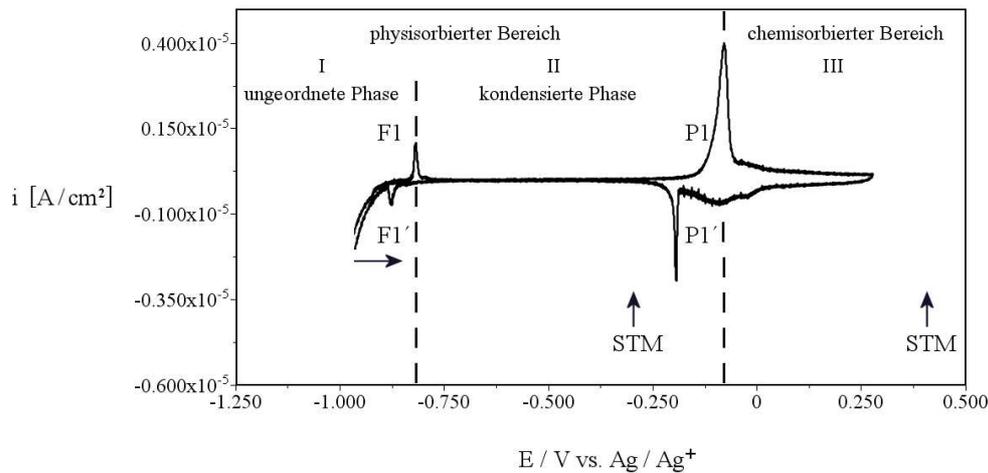


Abb. 4.19: CV 12 mM Thymin, 0,1 M HClO₄; scan rate 20 mV/s; Au(111); Zelle 1

Potentialbereich II:

Im Bereich des Strommaximums F1 (-822 mV) erfolgt die Bildung eines zweidimensionalen, kondensierten Films (Bereich II). Die Ausbildung des kondensierten Films erfolgt nur oberhalb einer Grenzkonzentration von 1 mM Thymin. Im Potentialbereich der kondensierten Phase der Thyminmoleküle weist die Kapazitätskurve ein Minimum auf, da coadsorbierte Wassermoleküle von der Elektrodenoberfläche verdrängt werden. Mit steigender Temperatur verschiebt sich sowohl das Strommaximum F1 als auch die negative Kapazitätskante zu positiven Potentialen. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die schwachen Bindungskräfte der Physisorption. Mit steigendem pH-Wert ändert sich das Potential des Strommaximums F1 nur geringfügig zu positiven Werten (Abb. 4.20). Die Bildung der kondensierten Phase wird für einen niedrigen pH-Wert begünstigt, da das Dissoziationsgleichgewicht zu Gunsten der ungeladenen Thyminmoleküle verschoben wird.

In situ ECSTM Messungen [104] ergaben, dass im Potentialbereich der kondensierten Phase die Thyminmoleküle flach an der Oberfläche der Au(111) Elektrode angeordnet sind. Roelfs gibt für eine Konzentration von 5 mM Thymin in 0,01 M HClO₄ die Gitterkonstanten der Einheitszelle mit $a = 9,5 \text{ \AA}$, $b = 10,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 57^\circ$ an. Das Elektrodenpotential betrug für diese Messung $E = -370 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$.

In kathodischer Stromrichtung erfolgt im Bereich des Strommaximums F1' für ein Potential von $E = -879 \text{ mV}$ die Auflösung der kondensierten Phase.

Potentialbereich III:

Im Bereich des Strommaximums P1 (-80 mV) erfolgt die Ausbildung der chemisorbierten Phase der Thyminmoleküle. Gleichzeitig setzt die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion der Au(111) Elektrode ein. Die Chemisorption im positiven Potentialbereich spiegelt sich in den starken Bindungskräften zwischen den Thyminmolekülen an der Au(111) Ebene wider. Der Einfluss der Temperatur bzw. der Konzentration der Thyminmoleküle auf die Potentiallage des Strommaximums P1 ist nur gering. Spektroskopische Untersuchungen durch *in situ subtractively normalized interfacial Fourier transform spectroscopy technique* (SNIFTIRS) [107] und *ex situ* XPS [105] bestätigten, dass die Bindung der chemisorbierten Thyminmoleküle zum Goldsubstrat *on top* über das N(3) Atom und die benachbarten Sauerstoffatome O(1) und O(2) erfolgt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Abhängigkeit der Potentiallage des Strommaximums P1 vom pH-Wert, die sich aus der Einbeziehung der Protonen in den Adsorptionsmechanismus der Thyminmoleküle ableiten lässt. Abb. 4.20 zeigt eine Messreihe, bei der der pH-Wert des Leitelektrolyten HClO₄ in einem Bereich von 1,2 bis 7,0 eingestellt wurde. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaClO₄ konstant gehalten, um Doppelschichteffekte auszuschließen. Die Konzentration an Thymin betrug in allen Lösungen jeweils 12 mMol/l.

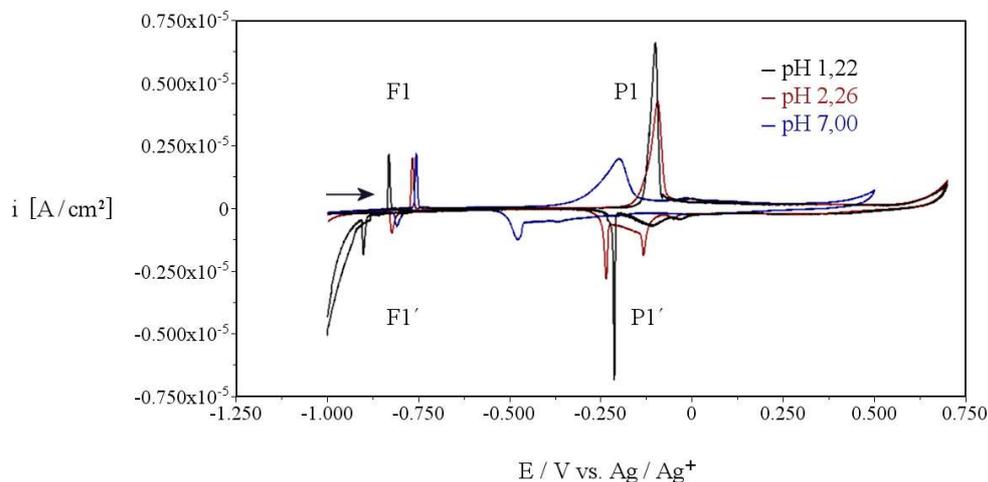
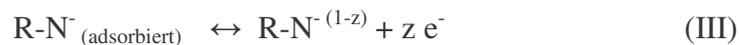


Abb. 4.20: CV 12 mM Thymin, HClO₄, NaClO₄, Ionenstärke = 0,1; scan rate 20 mV/s; Au(111); Zelle 1

Mit steigendem pH-Wert wird das Potential des Strommaximums P1 erheblich in die negative Richtung verschoben, so dass sich der Potentialbereich, in dem die kondensierte Phase der Thyminmoleküle stabil ist, zunehmend verkleinert.

Der Vorgang der Chemisorption von Thyminmolekülen an der Oberfläche der Elektrode wurde von Roelfs als Folge mehrerer Teilschritte beschrieben [105]. Zunächst adsorbieren die gelösten Moleküle an der Oberfläche der Elektrode (Schritt I). Dann erfolgt die Dissoziation der adsorbierten Thyminmoleküle unter Abgabe eines Protons an N(3) Position (Schritt II). Da die Deprotonierung der Thyminmoleküle mit steigendem pH-Wert begünstigt wird, ist auch die Verschiebung des Strommaximums P1 zu negativen Potentialen verständlich.

Anschließend vollzieht sich ein partieller Elektronenübergang der adsorbierten Thyminanionen zur Elektrode (Schritt III). Als übertragene Ladungsmenge gibt Roelfs 0,81 Elektronen pro adsorbiertem Ion an. Gleichzeitig erfolgt die Aufhebung der Rekonstruktion der Elektrodenoberfläche.



Die rechte Flanke des Strommaximums P1 weist eine deutliche Schulter auf. Cunha hat die Adsorption von 6 mM Thymin in 0,01 M HClO₄ an der Silberelektrode im positiven Potentialbereich mittels SERS untersucht [112]. Die Messungen ergaben, dass die Thyminmoleküle zunächst über das Sauerstoffatom O(4) an die Elektrodenoberfläche gebunden sind, wobei die Moleküle eine zur Oberfläche angewinkelte Orientierung einnehmen. Mit zunehmend positivem Potential erfolgt die Deprotonierung der Thyminmoleküle an N(3) Position. Die Bindung an die Elektrodenoberfläche vollzieht sich nun über das Stickstoffatom, wobei die Umorientierung der Moleküle in die senkrechte Position erfolgt. Ein ähnlicher Mechanismus ist auch an der Goldelektrode nicht auszuschließen und würde das Auftreten der Schulter des Strommaximums P1 erklären. Der Übergang der chemisorbierten Thyminmoleküle zur kondensierten Phase erfolgt um das Strommaximum P1' (-187 mV). In situ ECSTM Messungen der chemisorbierten Phase von Thymin an der Au(111) Ebene liefern in der Literatur recht unterschiedliche Werte. Die Abmessungen der Einheitszelle von 5 mM Thymin in 0,01 M HClO₄ wurden von Roelfs zu $a = 9,9 \text{ \AA}$, $b = 10,2 \text{ \AA}$ und $\gamma = 63^\circ$ ermittelt [105]. Das Elektrodenpotential betrug $E = 10 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$. Wu-Hu Li gibt für die gleiche Konzentration des Elektrolyten Abmessungen von $a = 11,5 \text{ \AA}$, $b = 4,9 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$ an [107], jedoch erfolgte die Messung für ein Elektrodenpotential von $E = 310 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$.

Tao [101] hingegen ermittelte für eine Konzentration von 5 mM Thymin in 0,05 M NaClO₄ Werte von $a = 6,5 \text{ \AA}$, $b = 7,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 105^\circ$. Für das Elektrodenpotential gibt Tao einen Wert von $E = -190 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$ an. Im Gegensatz zu sauren Lösungen fällt dieses Potential in den Bereich der chemisorbierten Phase. Die Diskrepanz der Abmessungen der Einheitszellen für die chemisorbierte Phase mag in den unterschiedlichen Versuchsbedingungen begründet liegen. Sowohl Roelfs als auch Tao haben ihre Messungen im Potentialbereich um das Strommaximum P1 durchgeführt. Setzt man für diese Potentiale eine gewinkelte Orientierung der adsorbierten Moleküle voraus, so spielt möglicherweise die Kinetik des Adsorptionsprozesses eine entscheidende Rolle, und hochgeordnete Strukturen lassen sich erst nach längerer Zeit darstellen. In allen Veröffentlichungen wird jedoch eine senkrechte Anordnung der Thyminmoleküle an der Elektrodenoberfläche beschrieben, die durch spektroskopische Untersuchungen von Haiss bestätigt werden konnte [110]. Unter der Annahme der Chemisorption der Thyminmoleküle an der Au(111) Elektrode sollte sich jedoch eine zur Goldebene kommensurable Struktur ermitteln lassen.

Um die Adsorbatstruktur der physisorbierten sowie der chemisorbierten Phase von Thymin an der Au(111) Elektrode unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen zu ermitteln, wurden im Rahmen der Vergleichbarkeit eigene ECSTM Messungen durchgeführt.

Potentialbereich II:

Abb. 4.21 zeigt die kondensierte Phase einer Lösung von 12 mM Thymin in 0,1 M HClO₄ für ein Potential von $E = -300 \text{ mV}$. Die Oberfläche der Elektrode wird im Bereich der geordneten physisorbierten Phase nur sehr undeutlich abgebildet (Abb. 4.21a). Es sind weder Terrassengrenzen noch die Rekonstruktion der Oberfläche erkennbar. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Veröffentlichung von Tao [101]. In molekularer Auflösung (Abb. 4.21b) erkennt man die zum Teil stark ungeordnete Struktur der Adsorbatschicht. Erst in der Vergrößerung lässt sich ein Bereich geordneter Thyminmoleküle ausmachen (Abb. 4.21c). Die Thyminmoleküle sind flach zur Oberfläche der Elektrode orientiert, wobei die Anordnung über Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Die Abmessungen der Einheitszelle ergaben Werte von $a = 6,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $b = 7,1 \pm 0,3 \text{ \AA}$ und $\gamma = 75 \pm 3^\circ$. Diese Werte liegen deutlich unter den Abmessungen, die Roelfs angegeben hat. Aufgrund der Adsorptionsisothermen ist eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Thyminmolekülen nicht zu erwarten. In Abhängigkeit von der Konzentration an Thymin wird die kondensierte Phase entsprechende Fehlstellenbereiche aufweisen. Somit erklären sich die größere Abmessungen der von Roelfs angegebenen Einheitszelle. Zusätzlich wird aufgrund der flachen Orientierung der Moleküle die Auswertung der STM Bilder durch den ungenügende Kontrast erschwert (Abb. 4.21e).

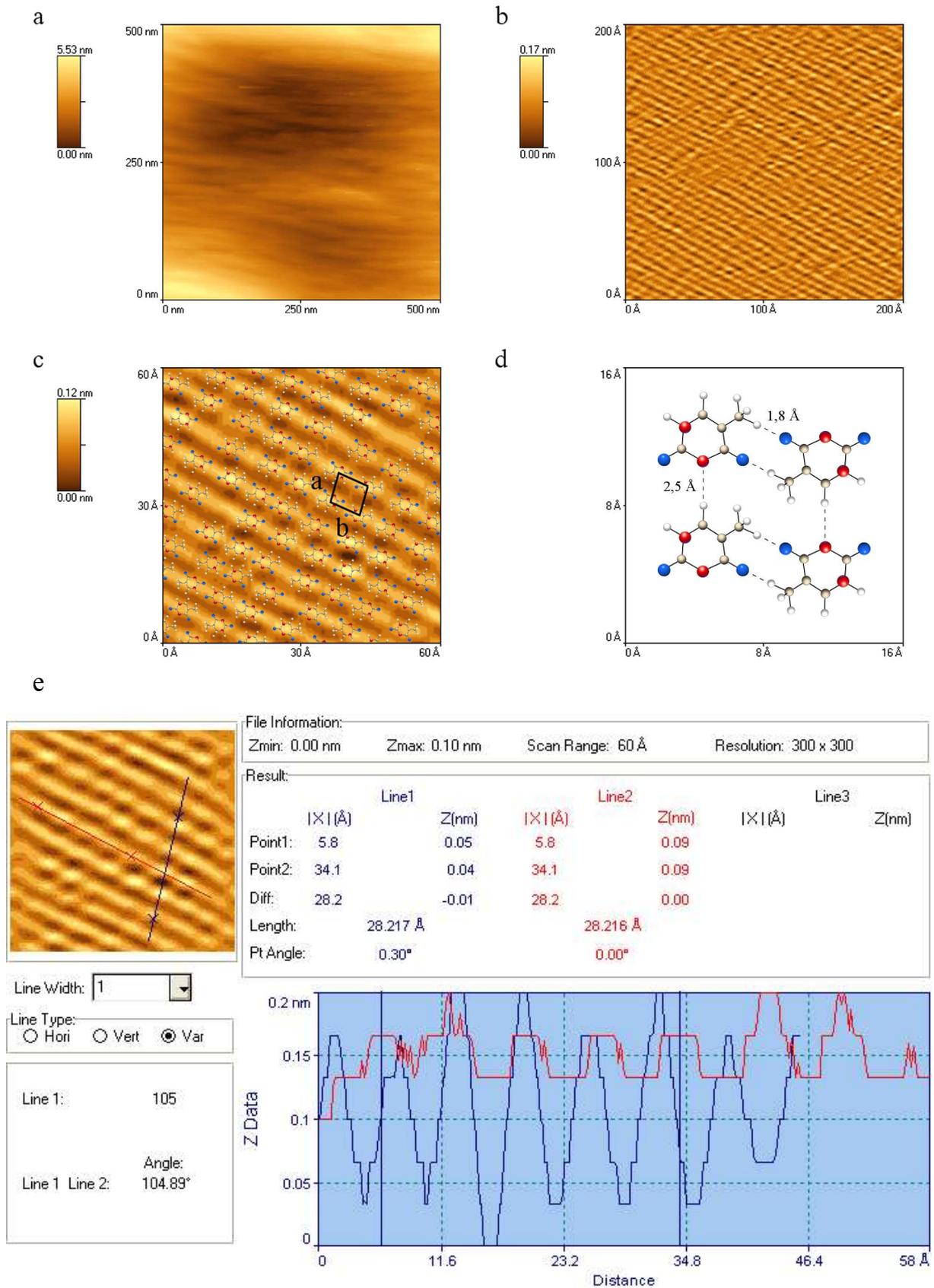


Abb. 4.21: ECSTM 12 mM Thymin, 0,1 M HClO₄; Au(111); **a**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -300$ mV, $V_{bias} = -50$ mV, scan rate 2000 nm/s; **b**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -300$ mV, $V_{bias} = -30$ mV, scan rate 80 nm/s; **c**: Ausschnittsvergrößerung von **b** und Darstellung der Physisorption von Thymin mit Einheitszelle; **d**: Modell der Einheitszelle der Physisorption von Thymin mit Wasserstoffbrücken; **e**: Linienprofil zur Abb. 4.21c

Für die Abmessungen der Einheitszelle von Abb. 4.21c wurde die kleinste regelmäßige Anordnung gewählt, da sie als energetisch stabilste Struktur betrachtet werden kann. Ein mögliches Modell der Einheitszelle der geordneten physisorbierten Phase von Thymin zeigt Abb. 4.21d. Die Wasserstoffbrücken weisen entlang der Vektoren Bindungslängen von etwa 1,8 Å und 2,5 Å auf und entsprechen somit mittleren Bindungsstärken. Der Winkel der Einheitszelle beträgt $\gamma = 100^\circ$ und weicht etwas von dem ECSTM Bild ab. Es lassen sich aber auch andere Orientierungen der Thyminmoleküle festlegen, so dass diese Struktur nur die ideale Anordnung darstellt. Der Einfluss der Temperatur und der Konzentration der Thyminmoleküle wird in dem dynamischen System der physisorbierten Teilchen eine Verzerrung von der Idealstruktur hervorrufen.

Potentialbereich III:

Abb. 4.22a zeigt die molekulare Auflösung der chemisorbierten Phase an der Elektrodenoberfläche bei einem Potential von $E = 500$ mV. Die Vergrößerung (Abb. 4.22b) zeigt regelmäßige Strukturen bei hohem Kontrast. Die Größe der Einheitszelle (Abb. 4.22c) beträgt $a = 5,1 \pm 0,1$ Å, $b = 5,7 \pm 0,2$ Å und $\gamma = 81 \pm 7^\circ$. Die Thyminmoleküle sind nicht mehr flach an der Elektrodenoberfläche angeordnet, sondern sie stehen senkrecht zur (111) Ebene. Da nun die Position der Thyminmoleküle durch die hexagonale Anordnung der Goldatome bestimmt wird, sollten die Gitterabstände der Au(111) Ebene in der Einheitszelle der Thyminmoleküle enthalten sein. Die Chemisorption von Thymin an der Au(111) Ebene zeigt das Modell von Abb. 4.22d. Die Thyminmoleküle ordnen sich in einer $(2 \times \sqrt{3})$ Struktur an. Die Abmessungen dieser theoretischen Einheitszelle betragen $a = 5,01$ Å, $b = 5,78$ Å und $\gamma = 90^\circ$. Diese Dimensionen entsprechen exakt dem STM Bild. Nur der Winkel weist eine größere Abweichung auf. Die Bedeckung von Thymin beträgt $3,456 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Der Bedeckungsgrad bezogen auf die Goldatome der (111) Ebene berechnet sich zu $\theta = 1/4$.

Die vorgeschlagene Struktur entspricht den Abmessungen der Einheitszelle von Wu-Hu Li [107]. Dieser beschreibt ein Modell, bei dem der Gitterabstand in Richtung des b-Vektors verdoppelt wurde, um unterschiedliche Orientierungen der Thyminmoleküle innerhalb der Einheitszelle zu berücksichtigen. Die ECSTM Bilder von Abb. 4.22 lassen aber keine Orientierungen der Thyminmoleküle erkennen. Weiterhin lässt sich die angeführte Einheitszelle nur konstruieren, wenn man die Gitterplätze der Goldatome nicht berücksichtigt. Eine solche Einheitszelle lässt sich jedoch nicht formulieren, wenn man eine on top Position der Thyminmoleküle auf den Goldatomen voraussetzt. Das Linienprofil von Abb. 4.22b ist in Abb. 4.22e dargestellt.

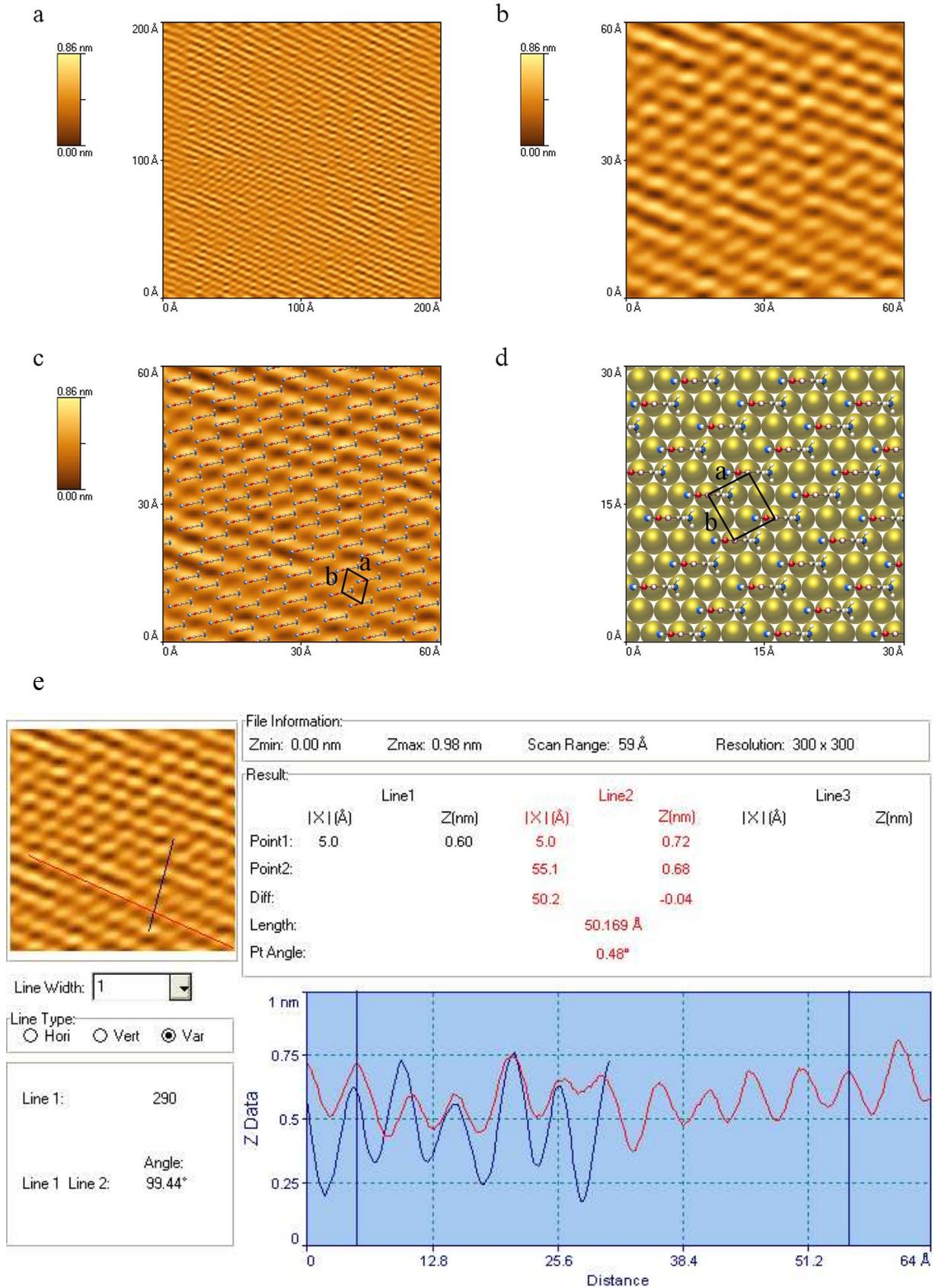


Abb. 4.22: ECSTM 12 mM Thymin, 0,1 M HClO₄; Au(111); **a**: $I_t = 2,00$ nA, $E = 500$ mV, $V_{bias} = -5$ mV, scan rate 80 nm/s; **b**: Ausschnittsvergrößerung von **a**; **c**: Darstellung der Chemisorption von Thymin mit Einheitszelle; **d**: Modell der Chemisorption von Thymin mit Einheitszelle; **e**: Linienprofil zur Abb. 4.22b

Sowohl Roelfs als auch Tao haben in ihren Untersuchungen größere Einheitszellen ermittelt. Beide haben jedoch ihre ECSTM Messungen im unmittelbaren Bereich des Strommaximums P1 durchgeführt. Setzt man dort wie von Cunha beschrieben eine gewinkelte Orientierung der Thyminmoleküle an der Oberfläche voraus, so erklärt sich auch die größere Dimension der Einheitszelle der chemisorbierten Moleküle.

4.5 Adsorption von Adenin an der Au(111) Elektrode

Die Adsorption der Nucleobase Adenin wurde an der Quecksilberelektrode [91 - 98], an den Einkristallflächen von Gold [99 - 111], Kupfer [113 - 117] sowie an Molybdänsulfid [118] und Graphit [119 - 121] untersucht. An den Substratflächen wurde die Bildung geordneter Adsorbatstrukturen (SAMs) ermittelt, wobei die Adeninmoleküle flach an den Elektrodenoberflächen orientiert und über N-H-N Wasserstoffbrücken-Bindungen vernetzt sind.

Aufgrund der sechs Protonen-Donor-Akzeptor Funktionen der Ring-Stickstoffatome bzw. der Amino-Gruppe lassen sich insgesamt sechs dimere Strukturen des Adenin bilden, die über jeweils zwei N-H-N Wasserstoffbrücken verfügen. In Abb. 4.23 sind die drei punktsymmetrischen Anordnungen dargestellt.

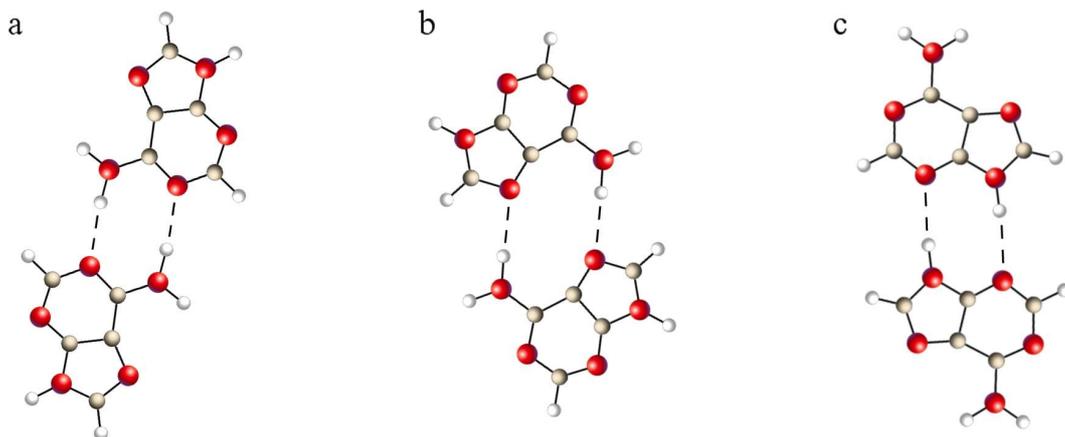


Abb. 4.23: Dimere Strukturen des Adenin

Sowerby, Edelwirth und Reiter haben die Adsorbatstruktur von Adenin an der Graphitoberfläche sowohl durch *molecular mechanics calculations* (MM) berechnet, als auch durch STM Messungen untersucht [119 - 121]. Die Berechnung der Adsorbatstruktur beruhte auf der Minimierung der Oberflächenenergie (PES), indem die potentielle Energie aller involvierten Atome in Abhängigkeit von deren Position aufsummiert wurde. Nach dieser Methode lassen sich Oberflächenenergien von Systemen berechnen, die aus einer hohen Anzahl von Atomen bestehen. Die Oberflächenenergie des Systems setzt sich aus den Energietermen der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zusammen. Der intermolekulare Energieterm beinhaltet sowohl die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle aufgrund der van-der-Waals Kräfte, der elektrostatischen Anziehung sowie der Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen als auch die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle zum Substrat.

Die Berechnungen ergaben, dass die Adeninmoleküle flach zur Substratoberfläche angeordnet sind. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zum Substrat verfügen die Adeninmoleküle bei Raumtemperatur über eine hohe laterale Mobilität. Die Adsorbatstruktur wird wesentlich durch van-der-Waals Wechselwirkungen sowie durch die maximale Zahl intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen bestimmt. Als energetisch stabilste Anordnung wurde das Dimer nach Abb. 4.23c berechnet. Die Dimere sind untereinander über Wasserstoffbrücken-Bindungen zu einer hexagonalen Struktur vernetzt. Die STM Messungen bestätigten die zuvor berechnete Adsorbatstruktur der Adeninmoleküle. Sie erfolgten unter Luftatmosphäre, wobei die Proben durch Verdampfen einer gesättigten Lösung von Adenin auf dem Substrat präpariert wurden. Die Einheitszelle der Adsorbatstruktur ist in Abb. 4.24 dargestellt, deren Abmessungen $a = 22,1 \text{ \AA}$, $b = 8,5 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$ betragen. Die Länge der Wasserstoffbrücken entspricht $2,94 \text{ \AA}$, und die Struktur ergibt eine Bedeckung von $2,13 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$.

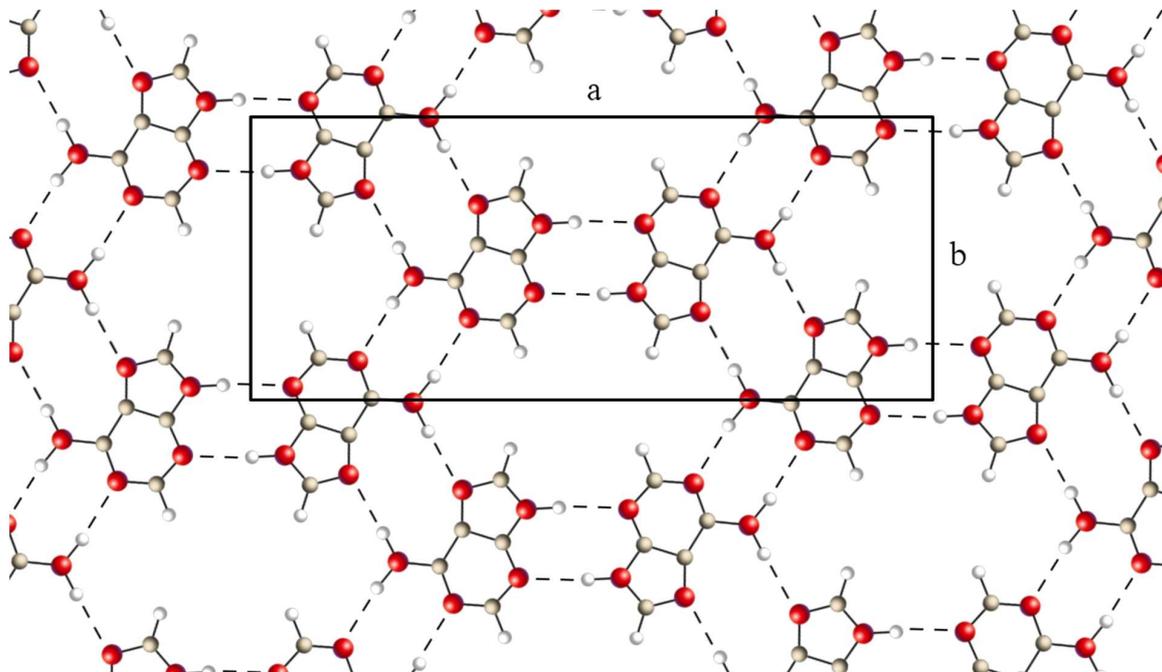


Abb. 4.24: Adsorbatstruktur von Adenin an der Graphitoberfläche

Weiterhin hat Sowerby für identische Untersuchungsmethoden die Adsorbatstruktur von Adenin an der (0001) Fläche von Molybdändisulfid bestimmt [118]. Die Berechnungen durch molecular mechanics calculations ergab ebenfalls eine hexagonal vernetzte Adsorbatstruktur. Aus den STM Messungen wurden die Geometrie der Einheitszelle zu $a = 22,0 \text{ \AA}$, $b = 8,5 \text{ \AA}$ und $\gamma = 93^\circ$ bestimmt. Die Abmessungen ähneln den Werten an der Graphitfläche, dennoch zeigt sich der Einfluss des Substrats auf die gebildete Adsorbatstruktur.

Zu einem interessanten Ergebnis gelangt Furukawa, der die Adsorption von Adenin an der Cu(111) Fläche durch STM Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht hat [114]. Die Proben wurden durch Aufdampfen von Adenin auf das Substrat präpariert, so dass sowohl die Adsorptionsrate als auch der Bedeckungsgrad von Adenin variiert werden konnte. Für eine hohe Adsorptionsrate und eine Bedeckung von etwa einer Monolage wurden ungeordnete Strukturen von Adenin ermittelt. Erst für kleinere Adsorptionsraten und einem Bedeckungsgrad von $\theta \ll 1$ ML wurden zwei verschiedene Überstrukturen bestimmt. Die STM Bilder zeigten sowohl eine kettenförmige Anordnung der Adeninmoleküle in jeweils zwei parallel verlaufenden Strängen als auch eine hexagonale Anordnung, die der Struktur von Abb. 4.24 entspricht. Die Abmessungen der Einheitszelle für die hexagonale Struktur betragen $a = 21,8 \text{ \AA}$, $b = 9,5 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$. Die Diskrepanz zu den Adsorbatstrukturen an Graphit bzw. Molybdändisulfid verdeutlicht auch an der Cu(111) Fläche den Einfluss des Substrats. Die Bildung der verschiedenen Adsorbatstrukturen beschreibt Furukawa als Folge unterschiedlicher Wachstumsmechanismen. Zunächst erfolgt die Adsorption einzelner Adeninmoleküle, die aufgrund der Oberflächendiffusion über hohe laterale Mobilität verfügen. Für eine hohe Oberflächenkonzentration an Adenin erfolgt die Verknüpfung der Moleküle über die zufällige Ausbildung von Wasserstoffbrücken, so dass eine ungeordnete Adsorbatstruktur resultiert. Ist die Oberflächenkonzentration an Adenin ausreichend klein, so bildet sich zunächst das energetisch stabilste Dimer von Abb. 4.23c. Mit fortschreitender Oberflächenkonzentration an Adenin lagern sich die Dimere zu den beiden Überstrukturen zusammen, wobei die Art der zwischen den Dimeren ausgebildeten Wasserstoffbrücken die Geometrie der Adsorbatstruktur bestimmt.

Shinoda führte schließlich Berechnungen zur Stabilität der verschiedenen Überstrukturen von Adenin an der Cu(111) Ebene durch [117]. PES Berechnungen ergaben ebenfalls, dass die Struktur von Abb. 4.23c das energetisch günstigste Dimer darstellt. Setzt man diese Struktur als Basiseinheit für eine kettenförmige Anordnung der Dimere voraus, so verbleiben drei mögliche Verknüpfungsarten der Dimere über doppelte Wasserstoffbrücken, von denen in Abb. 4.23a und b zwei mögliche Anordnungen dargestellt sind. Unter der Berücksichtigung der Chiralität lassen sich 12 verschiedene Strukturen darstellen, für die die Dimere in zwei parallel verlaufenden Ketten angeordnet sind. Weiterhin lassen sich die Basiseinheiten zu vier hexagonalen Anordnungen zusammenfügen, von denen eine mögliche Struktur in Abb. 4.24 dargestellt ist. Aufgrund der höheren Anzahl an Wasserstoffbrücken stellt die hexagonale Anordnung die energetisch stabilere Struktur dar. *Molecular dynamics* Berechnungen (MD) ergaben, dass die Struktur der Doppelstränge deren thermische Stabilität bestimmt. Während einerseits für eine Temperatur von 300 K die Anordnung von drei Strukturen erhalten bleibt,

so erfolgt andererseits für die verbleibenden Strukturen der Zerfall der Doppelstränge in Cluster bzw. die Umwandlung in die hexagonale Anordnung. Somit zeigen sich sowohl thermodynamische als auch kinetische Aspekte für die Ausbildung der beiden Überstrukturen verantwortlich.

In den bisher angeführten Adsorptionsmodellen wurde die Physisorption der Adeninmoleküle an der Substratfläche vorausgesetzt, so dass der Einfluss der Geometrie der Substratebene auf die Adsorbatstruktur weitgehend vernachlässigt werden konnte. Dieser Annahme widerspricht Chen, der die Adsorption von Adenin an der Cu(110) Fläche mittels *ab initio* Berechnungen sowie *electron energy loss spectroscopy* (EELS), LEED und STM untersucht hat [115]. Die Berechnungen wurden mit Gaussian 98W für die Adsorption eines Adeninmoleküls an einem Verbund von 16 Kupferatomen der (110) Ebene durchgeführt. Für dieses System ergab sich die Bindung des Adeninmoleküls über das Stickstoffatom der Amino-Gruppe an den Kupfercluster. Das Stickstoffatom der Amino-Gruppe zeigte einen Übergang des sp^2 -Orbitals in eine sp^3 -Hybridisierung, so dass eine gewinkelte Adsorbatstruktur des Adeninmoleküls an der Oberfläche der Cu(110) Ebene resultiert. In der energetisch günstigsten Orientierung ist die NH_2 -Ebene der Amino-Gruppe planar zur (110) Kupferebene ausgerichtet, während der Neigungswinkel der Molekülebene zur Substratfläche 18° beträgt. Der berechnete Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Stickstoffatom der Amino-Gruppe entspricht mit $2,2 \text{ \AA}$ der Bindungslänge in organometallischen Kupferkomplexen. Die durchgeführten EELS Messungen im UHV bestätigten einerseits den Bindungswinkel der Amino-Gruppe, ergaben andererseits die planare Orientierung der Molekülebene zur Substratfläche. Diese Diskrepanz lässt sich jedoch auf die Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen der *ab initio* Berechnungen zurückführen. Der wesentliche Aspekt der Berechnungen besteht in der starken Wechselwirkung zwischen den Adeninmolekülen und dem Kupfersubstrat. Setzt man die Chemisorption von Adenin an der Substratfläche voraus, so sollte die Adsorbatstruktur eine zur Cu(110) Ebene kommensurable Geometrie aufweisen. Diese Annahme wurde sowohl durch LEED als auch durch STM Messungen im UHV bestätigt, wobei die Proben durch Aufdampfen von Adenin auf das Substrat und anschließendes Tempern bei 430 K präpariert wurden. Aus den STM Bildern wurde eine kettenförmige Adsorbatstruktur von parallel verlaufenden Strängen ermittelt. Der Abstand der Stränge entspricht mit $15,3 \text{ \AA}$ dem sechsfachen Wert des $\langle 110 \rangle$ Vektors ($2,55 \text{ \AA}$). Die Stränge setzen sich ebenfalls aus dem Dimer von Abb. 4.23c zusammen. Der Abstand der beiden Amino-Gruppen des Dimers stellt mit $7,66 \text{ \AA}$ den Wert des (1×2) Vektors der Kupferebene dar. In Übereinstimmung mit den LEED Messungen ließ sich die Adsorbatstruktur als $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 6 & 0 \end{pmatrix}$ Einheitszelle formulieren.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an der Cu(111) Ebene erfolgt die Verknüpfung der Dimere an der Cu(110) Ebene über zwei N-H-C Wasserstoffbrücken, deren Bindungsenergien deutlich unterhalb der N-H-N Wasserstoffbrücken liegen. Die resultierende Adsorbatstruktur an der Cu(110) Ebene verdeutlicht, dass die starke Wechselwirkung zwischen der Amino-Gruppe der chemisorbierten Adeninmoleküle zum Kupfersubstrat als strukturbestimmende Komponente betrachtet werden muss.

Elektrochemische Untersuchungen der Adsorption von Adenin wurden zunächst an der Quecksilberelektrode durchgeführt. Für dieses System zeigte Vetterl die Ausbildung eines geordneten zweidimensionalen Films der Adeninmoleküle an der Elektrodenoberfläche [92]. Nach Brabec erfolgt der Phasenübergang erster Ordnung unter gleichzeitiger Umorientierung der Moleküle von der ebenen in die senkrechte Position bezogen auf die Elektrodenoberfläche [93]. Diese Orientierung schließt jedoch die Verknüpfung der Adeninmoleküle über Wasserstoffbrücken aus, so dass die Kondensation aufgrund der Wechselwirkung der aromatischen Ringsysteme erfolgen muss. Die Bestimmung der freien Standardadsorptionsenthalpien ergab, dass die Nucleobase Adenin wesentlich stärker an der Quecksilberelektrode adsorbiert als Thymin [94]. Dieses Verhalten spiegelt sich in der geringen Grenzkonzentration von Adenin wider, die für die Ausbildung der kondensierten Phase überschritten werden muss. Kirste hat für Adenin in neutraler Lösung das Nullladungspotential sowie das Potential maximaler Adsorption beider Adsorptionszustände bestimmt [97]. Die Potentialdifferenzen ließen sich auf die Dipolbeiträge der adsorbierten Moleküle zurückführen. Für die ungeordnete Phase wurde eine leicht zur Elektrodenoberfläche geneigte Adsorbatstruktur ermittelt, wobei das negative Dipolende der Moleküle der Elektrode zugewandt ist. Für den Phasenübergang konnte Kirste jedoch weder die Umorientierung der Moleküle in die ebene Position noch deren Aufrichten an der Elektrodenoberfläche ausschließen.

Die vorgestellten Beispiele verdeutlichen den erheblichen Einfluss des Substrats sowohl auf den Bindungszustand der Adeninmoleküle an der Grenzfläche als auch auf deren Adsorbatstruktur. Daher wurde die Adsorption von Adenin an der Au(111) Elektrode unter den bisherigen Bedingungen mittels ECSTM Messungen untersucht. Abb. 4.25 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Lösung von 3 mM Adenin in 0,01 M HClO₄ und 0,1 M NaClO₄ an der Au(111) Elektrode. Das Zyklovoltammogramm wurde in der ECSTM Zelle aufgenommen. Die Lösung wurde für 20 min. mit Argon entlüftet, jedoch erfolgte die Messung entsprechend den STM Bedingungen unter Luftatmosphäre. Die Strommaxima P1 (-460 mV) und P1' (-678 mV) unterteilen das Zyklovoltammogramm in zwei Potentialbereiche. Xiao zeigte durch FT-SERS Messungen von Adenin an der polykristallinen Goldelektrode, dass die adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential unterschiedlich an der Ober-

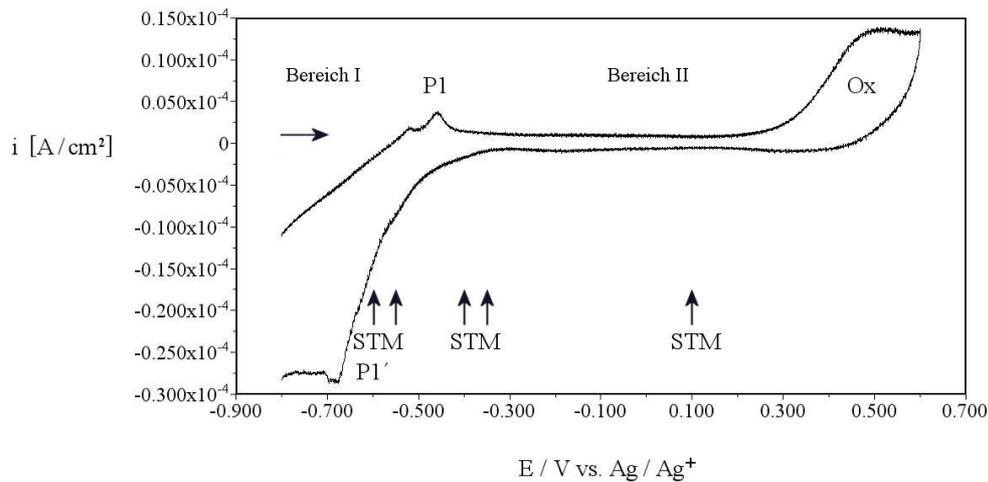


Abb. 4.25: CV 3 mM Adenin, 0,01 M HClO₄, 0,1 M NaClO₄; scan rate 50 mV/s; Au(111); Zelle 2

fläche des Goldsubstrats ausgerichtet sind [111]. Für negative Potentiale (Bereich I) wurde eine flache Orientierung der adsorbierten Adeninmoleküle zur Substratfläche ermittelt, wobei die Bildung eines charge-transfer-Komplexes zwischen dem π^* -Orbital der Nucleobase und dem d-Orbital der Goldatome erfolgt. Für positive Potentiale (Bereich II) wird die Adsorption der Adeninmoleküle über die Amino-Gruppe beschrieben, so dass folglich eine aufgerichtete Anordnung der Moleküle zur Goldoberfläche resultiert und eine über Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisierte Adsorbatstruktur ausgeschlossen werden kann. Die Chemisorption der Adeninmoleküle über den gesamten Potentialbereich erklärt das starke Adsorptionsverhalten der Nucleobase am Goldsubstrat. Unter dieser Voraussetzung sollten sich an der Au(111) Ebene in beiden Potentialbereichen kommensurable Adsorbatstrukturen ausbilden.

Elektrochemische Untersuchungen an der Au(111) Elektrode ließen ebenfalls auf eine starke Bindung der Adeninmoleküle an das Substrat schließen. Camargo bestätigte durch Messungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Nucleobase, dass Adenin deutlich stärker als Thymin an der Oberfläche der Au(111) Elektrode adsorbiert ist [100]. So wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,08 bis 2 mM Adenin für die Potentiallage der beiden Strommaxima P1 und P1' keine wesentliche Änderung ermittelt. Weiterhin beschreibt Camargo eine deutliche Abhängigkeit der Potentiallagen vom pH-Wert. Mit steigendem pH-Wert erfolgt eine Verschiebung der Potentiale der beiden Strommaxima P1 und P1' zu positiven Werten. Dieses Ergebnis deutet ebenfalls auf eine flache Orientierung der Adeninmoleküle im positiven Potentialbereich, da in dieser Anordnung die Adsorbatstruktur durch die Ausbildung

von Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. In sauren Lösungen wird durch die Protonierung der Adeninmoleküle an (N1) Position die Anzahl der Wasserstoffbrücken herabgesetzt. Für stark verdünnte Lösungen von Adenin in saurem Medium beobachtete Camargo im Potentialbereich der Reduktion der Hydroniumionen ($E = -1050 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$) das Auftreten eines zusätzlichen Strommaximums. Dieses Verhalten wurde bereits von Rueda für neutrale Lösungen beschrieben [122]. Das Strommaximum stellt möglicherweise einen Phasenübergang erster Ordnung der adsorbierten Moleküle dar. Ein eindeutiger Beweis wurde jedoch bislang nicht erbracht. Durch die einsetzende Reduktion von Sauerstoff in diesem Potentialbereich, war es nicht möglich, diesen Effekt mittels ECSTM Untersuchungen aufzuklären.

Um das Strommaximum Ox setzt die Oxidation der obersten Goldlage ein. Der Vergleich mit dem Zyklovoltammogramm des Leitelektrolyten zeigt, dass das Einsetzen der Oxidation der Goldatome durch die Chemisorption der Adeninmoleküle in den negativen Potentialbereich verschoben wird. Somit lässt sich folgern, dass die Oxidation der Goldatome durch einen partiellen Ladungsübergang der adsorbierten Adeninmoleküle begünstigt wird.

In situ STM Untersuchungen der Adsorption von Adenin an der Au(111) Elektrode wurden von Tao in neutraler Lösung durchgeführt [101]. Für ein Potential von $E = -90 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$ (Potentialbereich II) wurden kettenartige Strukturen mit einem Abstand von 7 \AA an der Elektrodenoberfläche beobachtet. Innerhalb der Ketten wurden die Molekülabstände zu $3,4 \text{ \AA}$ ermittelt. Aufgrund dieser geringen Dimensionen sind nach Tao die Adeninmoleküle senkrecht zur Substratfläche angeordnet. Die Struktur wird sowohl durch π -stacking zwischen den Molekülebenen als auch durch laterale Wasserstoffbrücken stabilisiert. Dieses Adsorptionsmodell entspricht somit den bereits angeführten FT-SERS Messungen. Jedoch widerspricht diese Struktur einerseits der zur Goldebene kommensurablen Anordnung, andererseits ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der senkrechten Orientierung der Adeninmoleküle nur eingeschränkt möglich. Tao beschreibt weiterhin, dass durch die Zugabe von Adenin in eine Lösung von Natriumperchlorat die Rekonstruktionslinien der Elektrodenoberfläche erhalten blieben, die Höhe der Rekonstruktionslinien nahm jedoch von $0,1 \text{ \AA}$ auf $2,0 \text{ \AA}$ zu. Dieser erhebliche Effekt lässt sich kaum auf den Einfluss des Tunnelwiderstandes zurückführen. Für STM Messungen unter Aufrechterhaltung eines konstanten Tunnelstroms lässt sich folgern, dass durch die Zunahme des Tunnelwiderstandes die STM Spitze näher an das Substrat herangeführt werden muss. Die Änderung des Tunnelwiderstandes kann z.B. durch die Adsorption von Molekülen an der Elektrodenoberfläche verursacht werden. Somit lassen sich mittels STM Untersuchungen zuverlässige Aussagen über die Höhendimension der Elektrode nur an adsorbatfreien Oberflächen herleiten. Der beobachtete Effekt beruht daher wohl eher auf der bevorzugten Adsorption von Adenin entlang der Rekonstruktionslinienplätze.

Die bisherigen Adsorptionsmodelle von Adenin an der Au(111) Elektrode geben ein zum Teil sehr uneinheitliches Bild wieder. Daher wurde die Adsorbatstruktur von Adenin in saurem Medium für beide Potentialbereiche durch ECSTM Messungen ermittelt.

Potentialbereich I:

Abb. 4.26 zeigt die Elektrodenoberfläche für ein Potential von $E = -600$ mV. Für dieses Potential zeigt das Zyklovoltammogramm von Abb. 4.25 bereits einen erheblichen Strom, der durch die Reduktion von Luftsauerstoff verursacht wird. Entsprechend unregelmäßig stellen sich die ECSTM Bilder dar. In Abb. 4.26a ist ein Elektrodenbereich von 200 \AA dargestellt. Man erkennt zwei Goldterrassengrenzen, die quer durch das Bild laufen (s. Pfeilmarkierung). Regelmäßige Strukturen zeigen sich nur an vereinzelt Stellen, deren Abmessungen an vier verschiedenen Stellen bestimmt wurden. Zwei dieser Anordnungen sind in Abb. 4.26b und Abb. 4.26c abgebildet.

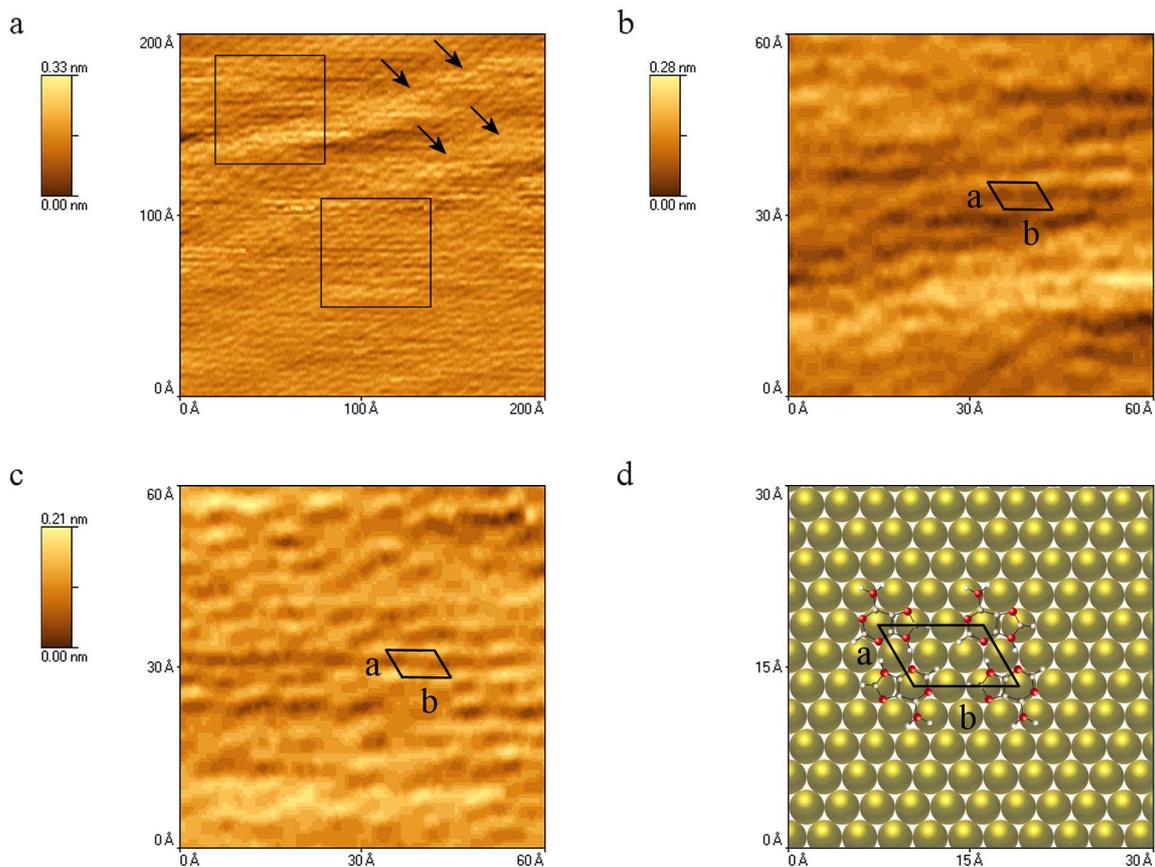


Abb. 4.26: ECSTM $0,2 \text{ mM}$ Adenin, $0,1 \text{ M HClO}_4$; Au(111); **a**: $I_t = 1,0 \text{ nA}$, $E = -600 \text{ mV}$, $V_{bias} = 5 \text{ mV}$, scan rate 20 nm/s ; **b**, **c**: Vergrößerung von **a** mit Einheitszelle; **d**: Modell der adsorbierten Phase von Adenin mit Einheitszelle

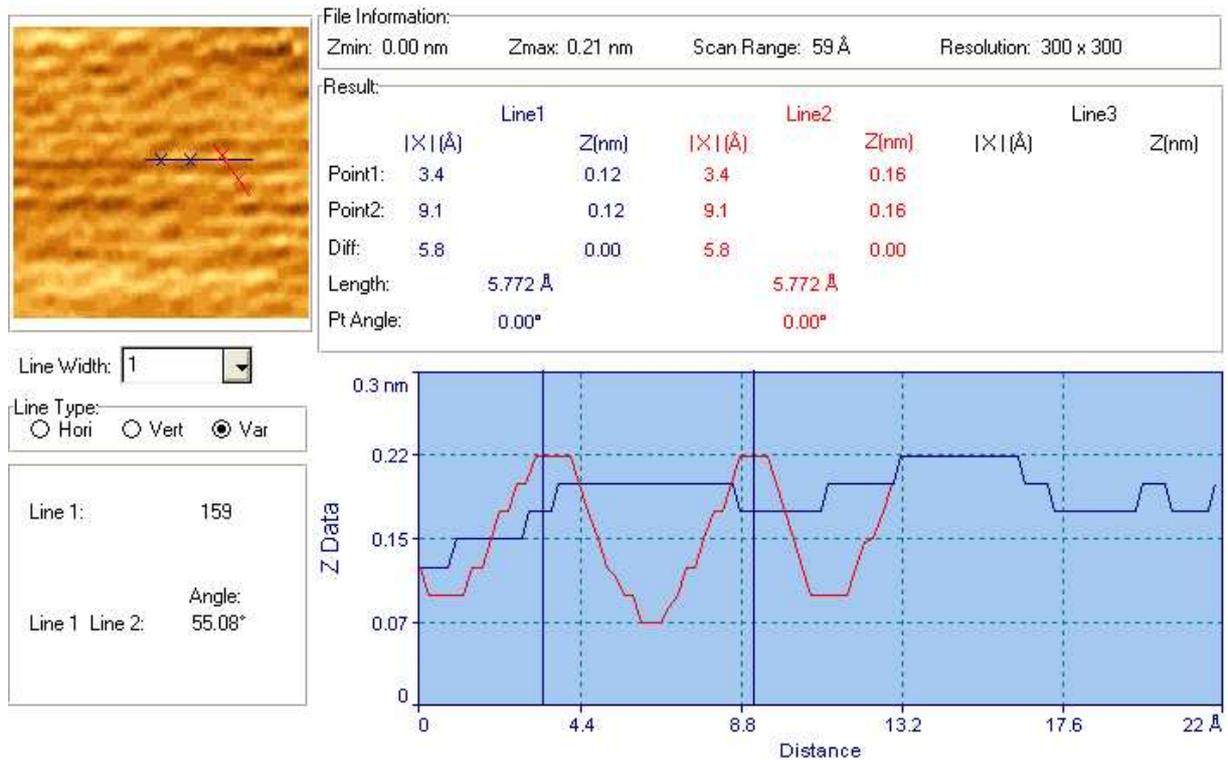


Abb. 4.27: Linienprofil zur Abb. 4.26b

Das Linienprofil ergibt die Abmessungen der Einheitszelle zu $a = 5,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$, $b = 8,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 55 \pm 5^\circ$ (Abb. 4.27). Diese Einheitszelle bezieht sich mangels Fernordnung nicht auf die Adsorbatstruktur, sondern stellt die kleinste Nahordnung der Dimere dar.

Das Adsorbatmodell von Adenin an der Au(111) Ebene (Abb. 4.26d) berücksichtigt einerseits die von Xiao ermittelte flache Orientierung der Moleküle sowie andererseits die Ausbildung des charge-transfer-Komplexes zwischen dem aromatischen Ringsystem von Adenin und den Goldatomen. Aufgrund der Chemisorption wurde dem Zentrum des Ringsystems jeweils ein Atom der Goldebene zugeordnet. Weiterhin wurde für die vorgeschlagene Adsorbatstruktur die Bildung des energetisch stabilsten Dimers angenommen. Die experimentell ermittelten Dimensionen dieser Einheitszelle entsprechen der (2×3) Struktur der Au(111) Ebene. Die theoretische Abmessung dieser Einheitszelle ergeben $a = 5,78 \text{ \AA}$, $b = 8,67 \text{ \AA}$ und $\gamma = 60^\circ$. Die Unregelmäßigkeit der experimentell ermittelten Adsorbatstruktur lässt jedoch Raum für Spekulationen. Die Ursache mag einerseits in der einsetzenden Reduktion von Sauerstoff liegen. Andererseits beschrieb Furukawa an der Cu(111) Ebene die Bildung ungeordneter Adsorbatstrukturen für hohe Adsorptionsraten von Adenin. Möglicherweise stellt die ermittelte Einheitszelle bereits Fragmente der Adsorbatstruktur für positive Potentialwerte dar, da die Erstellung der ECSTM Bilder in der Flanke des Strommaximums P1 erfolgte. Für eine endgültige Aussage wäre eine Untersuchung unter Schutzgasatmosphäre erforderlich.

Für die vorgeschlagene Adsorbatstruktur nach Abb. 4.26d beträgt die maximale Bedeckung von Adenin $9,217 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Dieser Wert entspricht etwa 43% der Bedeckung der physisorbierten Phase von Adenin an der Graphitebene. Da für beide Substrate die Adenine-moleküle flach zur Grenzfläche orientiert sind, stellt diese Abweichung eine Folge der schwachen Wechselwirkungen zwischen Adenin und dem Graphitsubstrat dar. Aufgrund der hohen Oberflächenmobilität der Moleküle der physisorbierten Phase lassen sich dichte Packungen bilden, deren Struktur weitgehend von den intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt wird. In der chemisorbierten Phase sind die Moleküle an die festen Gitterplätze der Substratebene gebunden. Folglich lässt sich für die chemisorbierte Phase eine geringere Bedeckung bei entsprechender Orientierung der Moleküle voraussetzen.

Der Bedeckungsgrad bezogen auf die Goldatome der (111) Ebene beträgt $\theta = 0,067$. Da sich die Berechnung der Bedeckung von Adenin auf die optimale Anordnung der Moleküle bezieht, ist für das Experiment ein wesentlich geringerer Bedeckungsgrad zu erwarten.

Das Auftreten von Rekonstruktionlinien konnte nur unter negativer Potentialkontrolle in stark verdünnten Lösungen beobachtet werden. Abb. 4.28 zeigt die Oberfläche der Elektrode für ein Potential von $E = -550$ mV und einer Konzentration von 0,05 mM Adenin. Der Abstand der Rekonstruktionlinien beträgt $66,3 \text{ \AA}$ (Abb. 4.29) und entspricht recht gut dem theoretischen Wert von $66,5 \text{ \AA}$. Die Wellung der Rekonstruktionlinien beträgt etwa 3 \AA . Dieser Effekt wurde bereits von Tao beschrieben. Diese Verstärkung kann jedoch kaum durch den bereits diskutierten Tunnelwiderstand an der adsorbatbedeckten Elektrodenoberfläche erklärt werden, sondern beruht wahrscheinlich auf der bevorzugten Adsorption der Adenine-moleküle entlang der Rekonstruktionlinien.

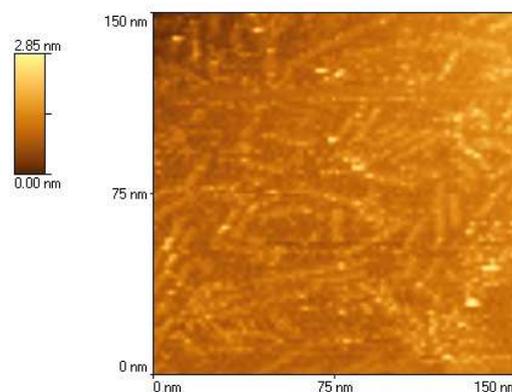


Abb. 4.28: ECSTM 0,05 mM Adenin, 0,1 M HClO₄; Au(111); $I_t = 5,00$ nA, $E = -550$ mV, $V_{bias} = -50$ mV, scan rate 2000 nm/s, W-Spitze



Abb. 4.29: Linienprofil zur Abb. 4.28

Potentialbereich II:

Die Adsorbatstruktur von Adenin wurde an der Elektrodenoberfläche im positiven Potentialbereich für verschiedene Werte ermittelt. Die Struktur für ein Potential von $E = 100$ mV unterscheidet sich kaum von der Anordnung, die für Potential von $E = -300$ mV ermittelt wurde (Abb. 4.30). In Abb. 4.30a erkennt man ebenfalls zwei Goldterrassengrenzen, die quer durch das Bild laufen (s. Pfeilmarkierung). In der Vergrößerung (Abb. 4.30b) lässt sich deutlich die regelmäßige Struktur der adsorbierten Moleküle erkennen. Das Adsorptionsmodell (Abb. 4.30c) verdeutlicht, dass die Adeninmoleküle weiterhin flach zur Substratfläche angeordnet sind und die (3×5) Struktur aus dem energetisch stabilsten Dimer zusammengesetzt ist. Die Einheitszelle berücksichtigt die unterschiedlichen Abstände der Adeninmoleküle entlang des Gittervektors. So beträgt der Molekülabstand innerhalb der Dimere $5,8$ Å, während der Molekülabstand zwischen den Dimeren entlang des $\langle 110 \rangle$ Vektors zu $8,5$ Å ermittelt wurde.

Die Abmessungen der Einheitszelle von Abb. 4.30c betragen $a = 14,3 \pm 0,2$ Å, $b = 8,9 \pm 0,2$ Å und $\gamma = 54 \pm 4^\circ$ (Abb. 4.30e). Unter Berücksichtigung der Chemisorption der Adeninmoleküle über die Bindung der Amino-Gruppe an das Goldsubstrat ergibt sich nach Abb. 4.30d die ideale Adsorbatstruktur mit der Einheitszelle von $a = 14,5$ Å, $b = 8,67$ Å und $\gamma = 60^\circ$.

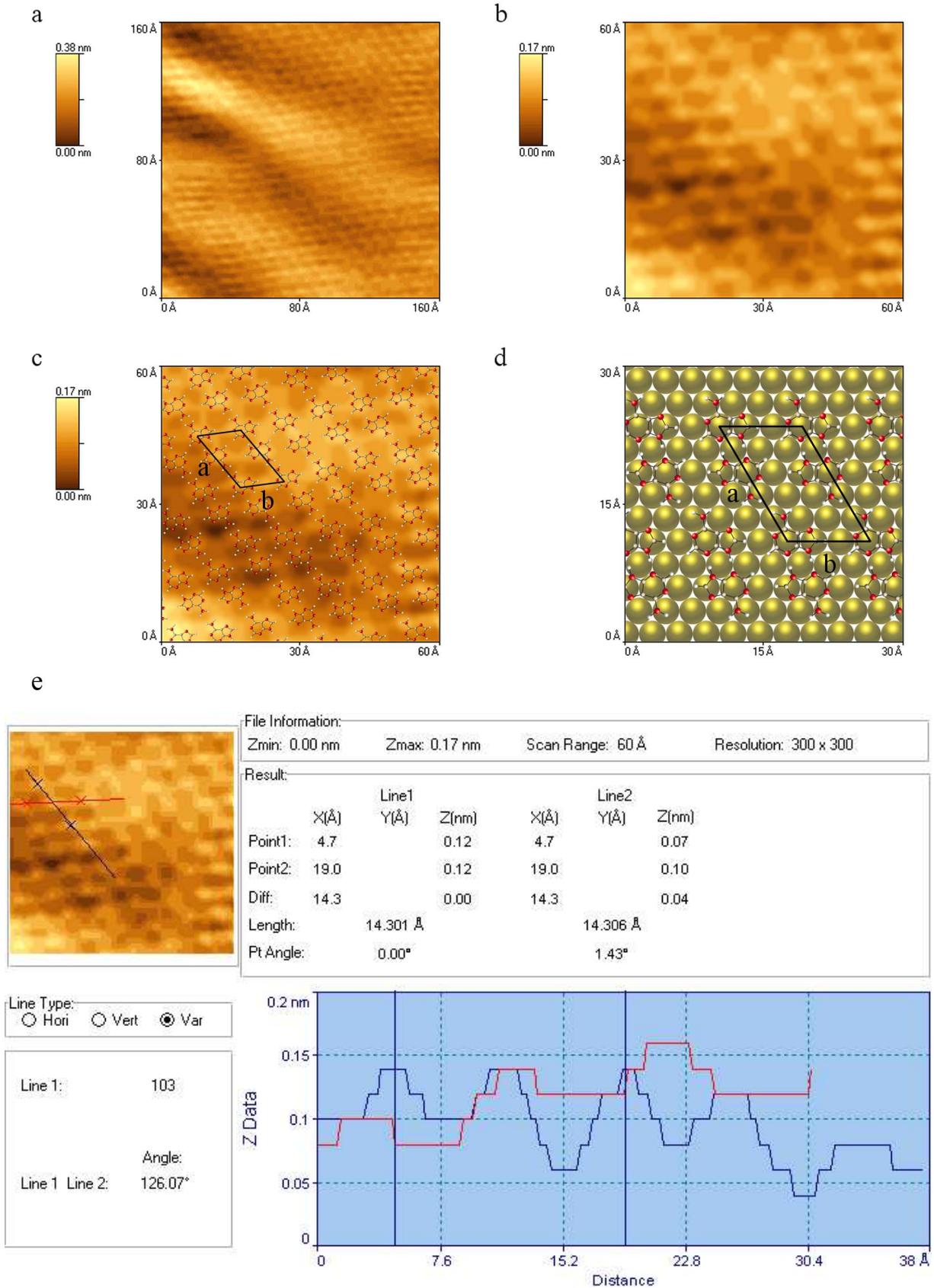


Abb. 4.30: ECSTM 0,2 mM Adenin, 0,1 M HClO₄; Au(111); **a**: $I_t = 1,00$ nA, $E = -300$ mV, $V_{bias} = 50$ mV, scan rate 160 nm/s; **b**: Vergrößerung von **a**; **c**: Darstellung der Chemisorption von Adenin mit Einheitszelle; **d**: Modell der Einheitszelle der Chemisorption von Adenin; **e**: Linienprofil zur Abb. 4.30b

Ein Vergleich der Adsorbatstrukturen von Abb. 4.26d und Abb. 4.30d verdeutlicht, dass in beiden Potentialbereichen die gleiche Anordnung der Moleküle erfolgt. Der Unterschied beruht auf der relativen Position der Adeninmoleküle zum Goldsubstrat, so dass sich beide Adsorbatstrukturen durch Verschieben der Dimere an der Substratoberfläche ineinander überführen lassen. Es lässt sich daher eine Einheitszelle der gleichen Dimension formulieren, so dass für die Adsorbatstruktur nach Abb. 4.30d die maximale Bedeckung von Adenin ebenfalls $9,217 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² beträgt. In beiden Potentialbereichen wurde eine zum Goldsubstrat kommensurable Struktur ermittelt, so dass für diese Potentialwerte auf die Chemisorption der Adeninmoleküle geschlossen werden kann.

Die vorgeschlagene Adsorbatstruktur im positiven Potentialbereich widerspricht einerseits den von Xiao durchgeführten SERS Untersuchungen sowie andererseits der von Tao mittels ECSTM Messungen ermittelten Anordnung der Adeninmoleküle. Die SERS Messungen wurden an der polykristallinen Goldelektrode durchgeführt, so dass an dieser Substratfläche kaum die Bildung von dimeren Anordnungen vorausgesetzt werden kann. Die Bildung von Wasserstoffbrücken liefert nach Chen jedoch einen wesentlichen Beitrag zur resultierenden Adsorbatstruktur, so dass an der Cu(110) Ebene ebenfalls die Adsorption flach orientierter Moleküle beobachtet wurde. Das abweichende Ergebnis zu der von Tao vorgeschlagenen Struktur mag auf den unterschiedlichen Versuchsbedingungen beruhen. Dessen Erstellung der ECSTM Bilder erfolgte teilweise ohne Leitelektrolyt sowie ohne Gegenelektrode.

Abb. 4.31 zeigt die Elektrodenoberfläche einer Lösung von 0,2 mM Adenin in 0,1 M HClO₄ für ein Potential von -400 mV.

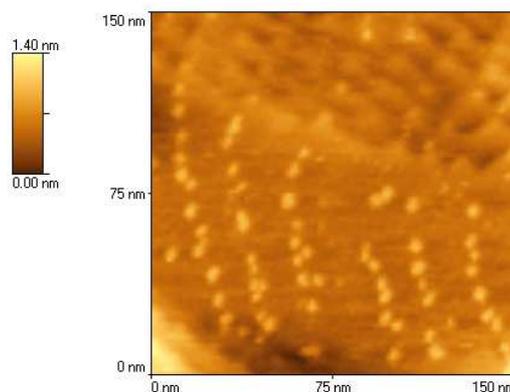


Abb. 4.31: ECSTM 0,2 mM Adenin, 0,1 M HClO₄; Au(111); $I_t = 1,00$ nA, $E = -400$ mV, $V_{bias} = 100$ mV, scan rate 2000 nm/s

Auf der Terrassenfläche zeigen sich Reihen von kleinen Goldinseln, deren Anordnung dem Verlauf der charakteristischen Rekonstruktionlinien entspricht. Die Oberflächenanalyse der Software SPMLab ermöglicht die Bestimmung der Flächenanteile der Goldinseln (Abb. 4.32). Durch die Vorgabe eines Hörschwelwertes (Z Level) lassen sich die Flächenanteile von Terrassen bzw. Inseln bestimmen, die diesen Wert übersteigen. Um den Flächenanteil der durch die Aufhebung der Rekonstruktion entstandenen Goldinseln zu ermitteln, wurde die Analyse in drei verschiedenen Bereichen der Elektrodenoberfläche durchgeführt. Abb. 4.32a zeigt einen 60nm großen Ausschnitt der Oberfläche. Für einen Schwellwert von 0,351 nm beträgt der Flächenanteil 5,23 % (Abb. 4.32b).

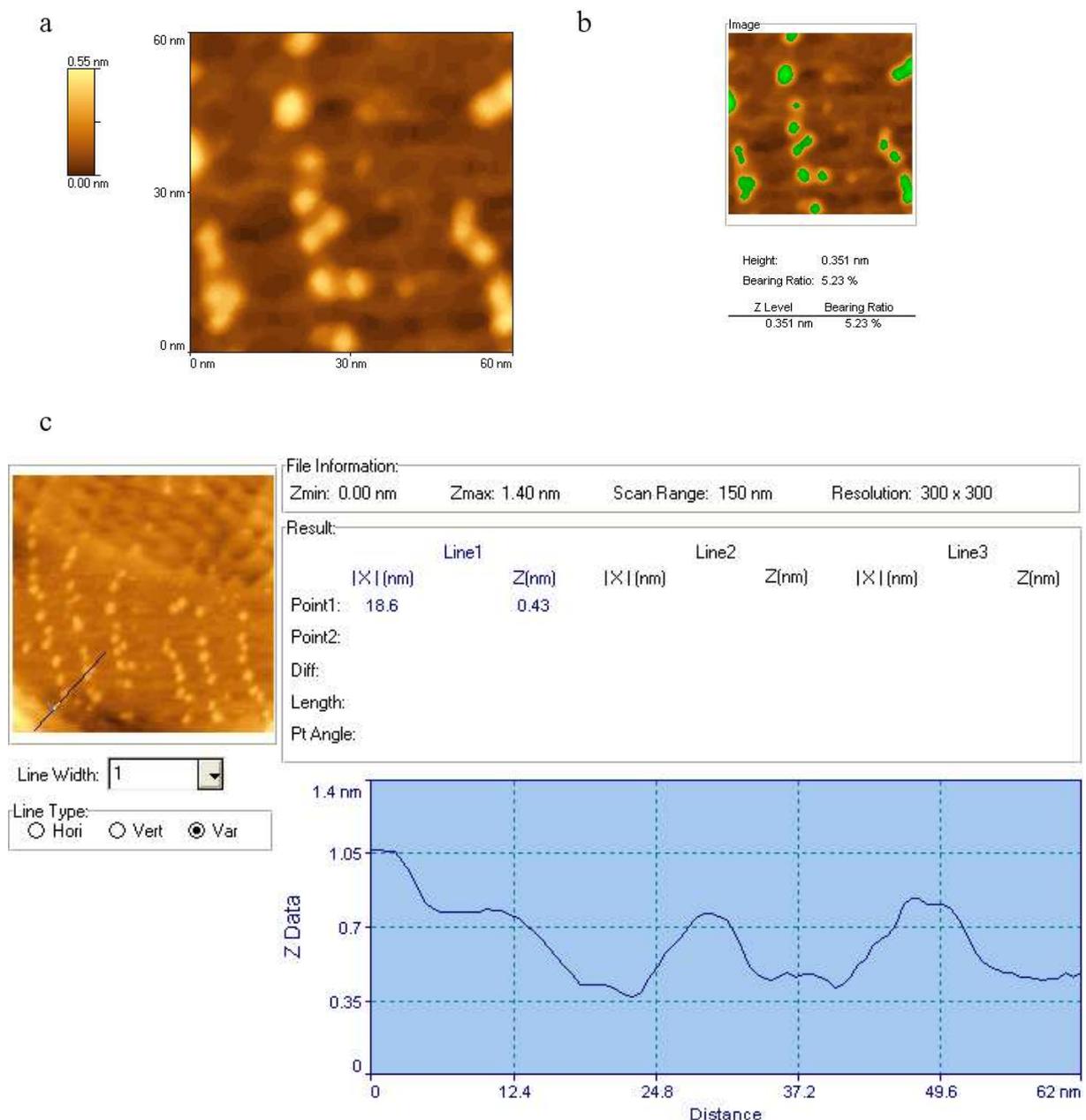


Abb. 4.32a: Ausschnitt von 4.31; b: Oberflächenanalyse von 4.32a; c: Linienprofil zur Abb. 4.31

Die Flächenbereiche, die den eingestellten Schwellwert übersteigen, sind in Abb. 4.32b grün markiert. Die mittlere Bedeckung der Oberflächenanalysen ergab einen Wert von $4,8 \pm 1,2 \%$. Die Aufhebung der Rekonstruktion entspricht einer Verdrängung von jedem 22ten Goldatom, so dass eine mittlere Bedeckung an gebildeten Goldinseln von $4,6 \%$ zu erwarten wäre. Somit lässt sich folgern, dass das Auftreten der Goldinseln in diesem Potentialbereich durch die Aufhebung der Rekonstruktion verursacht wird.

Im unteren linken Bereich von Abb. 4.31 sind zwei Goldterrassen erkennbar. Das Linienprofil (Abb. 4.32c) in diesem Bereich zeigt, dass die Höhe der Goldinseln einer Monolage von Goldatomen entspricht.

4.6 Kupferabscheidung in thyminhaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode

Der Einfluss der Adsorption organischer Moleküle auf die Metallabscheidung ist seit langem bekannt. Die Verwendung organischer Additive als Glanzbildner spielt in der Galvanotechnik bei der Veredlung von Metalloberflächen eine besondere Rolle. Für die Abscheidung von möglichst glatten Metallüberzügen werden dem Elektrolyten z.B. Glucose, Citronensäure, Essigsäure oder Tenside zugesetzt [13]. Die Glanzbildner beeinflussen die Kinetik der Metallabscheidung, wobei sie die Bildung neuer Nukleationskeime fördern und das Wachstum großer Kristallite an der Metalloberfläche hemmen [27]. Die Adsorption der oberflächenaktiven Zusätze verursacht eine kinetische Hemmung der Metallabscheidung an den aktiven Zentren der Oberfläche (Terrassenstufen, Versetzungen), so dass die Nukleation in flachen Kristalliten (quasi-zweidimensionalen Schichten) einsetzt. Aufgrund der kinetischen Hemmung wird die Abscheidungsrate erheblich vermindert. Die Verwendung von Glanzbildnern erweist sich jedoch mitunter als problematisch, da die Zusätze teilweise in den abgeschiedenen Metallfilm eingebaut werden. Ferner können elektrochemische Reaktionen (anodische Oxidation, Polymerisierung) der organischen Moleküle einsetzen.

Der Einfluss organischer Additive auf die Kupferabscheidung an der Goldelektrode wurde für unterschiedliche Substanzklassen untersucht. Nichols beschreibt die Kupferabscheidung einer Lösung von 1 mM CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 an der Au(111) Elektrode in Gegenwart eines ionischen Benzothiazonium Derivats (BT-B) [84]. Im Gegensatz zur Kupferabscheidung in Schwefelsäure zeigt das Zyklovoltammogramm, dass die Strommaxima der Unterpotentialabscheidung von Kupfer erheblich unterdrückt werden. Die Ausbildung einer Monoschicht von Kupfer an der Au(111) Elektrode ist nach 240 s abgeschlossen. Die Integration des Strommaximums der Auflösung dieser Kupferschicht ergab eine Ladung von 430 μC , so dass die Abscheidung einer nahezu vollständigen Kupferlage angenommen werden kann. Die Volumenabscheidung erfolgt in quasi-zweidimensionalen Schichten nach dem Frank-Van der Merwe Wachstum.

Haiss untersuchte den Einfluss von Kristallviolett auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode [74]. Als Elektrolyt diente ebenfalls eine Lösung von 1 mM CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Kristallviolett ist ein ionischer Farbstoff, der ebenso wie BT-B als Gegenion Chlorid enthält. Der nicht unerhebliche Einfluss der Chloridionen auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer wurde bereits diskutiert (vgl. Abschn. 4.2), so dass der begünstigende Effekt adsorbierter Chloridionen auf die UPD nicht ausgeschlossen werden

kann. Das Zyklovoltammogramm zeigt zwei Strommaxima, die der Abscheidung von Monoschichten an Kupfer entsprechen. Die Zugabe von Kristallviolett verursacht jedoch, dass die Ausbildung der ersten Kupferlage zu negativen Potentialwerten verschoben ist. Diese Inhibierung lässt auf eine starke Adsorption der organischen Moleküle schließen. Die atomare Abbildung der Oberfläche der ersten Kupferlage durch STM Untersuchungen zeigte eine regelmäßige (5×5)-Struktur. Diese Struktur kann jedoch auch durch coadsorbierte Chloridionen hervorgerufen werden. Die Volumenabscheidung erfolgt in quasi-zweidimensionalem Schichtwachstum, obwohl die Nukleation weiterhin an Terrassenkanten einsetzt [123].

Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Schwefel und Gold bilden viele schwefelhaltige organische Moleküle geordnete Adsorbatschichten (SAMs) aus [124]. Die Adsorption aliphatischer Thiole an der Au(111) Elektrode hemmt sowohl die Unterpotentialabscheidung von Kupfer als auch die Volumenabscheidung, wobei mit wachsender Kettenlänge die UPD völlig unterdrückt wird [125]. Die Adsorption von Decanthiol an der Au(111) Elektrode bewirkt im Potentialbereich der UPD die Abscheidung von kleinen Kupferpartikeln [126]. Diese Nanopartikel scheiden sich ausschließlich auf ebenen Terrassenflächen ab. Sie besitzen einen durchschnittlichen Radius von 3 nm und entsprechen einer monoatomaren Kupferschicht. Mit steigender Temperatur weist die Adsorbatschicht zunehmend Defekte auf, so dass das Wachstum der Nanopartikel erheblich beschleunigt wird [127]. Die Volumenabscheidung ist deutlich zu negativen Potentialen verschoben. In diesem Potentialbereich reißt die kompakte Adsorbatschicht auf, und Kupfer scheidet sich in großen Inseln an der Oberfläche der Elektrode ab.

Ein völlig gegensätzliches Verhalten in Bezug auf die UPD von Kupfer an der Au(111) Elektrode zeigt der Zusatz organischer Phosphonate [128]. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen der Goldoberfläche und den Phosphonaten setzt die Adsorption der organischen Moleküle erst nach der Abscheidung einer Monoschicht von Kupfer ein. Die Phosphonate bilden anschließend SAMs an der Oberfläche der Elektrode aus.

Der Einfluss der Adsorption von Nucleobasen auf die Kupferabscheidung an der Au(111) Elektrode wurde bereits elektrochemisch [90, 129] sowie mittels XPS [130] untersucht. Als interessanter Aspekt erweist sich das bereits diskutierte Adsorptionsverhalten der Nucleobase Thymin an der Au(111) Elektrode, da sowohl die Bindungsstärke als auch die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche der Elektrode über das angelegte Potential variiert werden kann. Dennoch blieben viele Fragen über den Mechanismus der Kupferabscheidung bislang ungeklärt. Daher wurden die Adsorbatstrukturen der Nucleobasen Thymin und Adenin für verschiedene Potentialbereiche der Kupferabscheidung mittels ECSTM untersucht.

Bereits die elektrochemische Untersuchung zeigt, dass die Thyminmoleküle an dem Prozess der Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode beteiligt sind. Die Kupferabscheidung ist in Abb. 4.33 sowohl in 0,1 M Perchlorsäure (rot) als auch mit zusätzlich 1 mM Thymin (schwarz) dargestellt. Durch die Zugabe von Thymin wird das Strommaximum A2 verstärkt und zu positiven Potentialen verschoben. Die Thyminmoleküle unterstützen somit einerseits die Abscheidung einer Monolage an Kupfer und hemmen andererseits die Volumenabscheidung, die deutlich in den negativen Potentialbereich verschoben ist. Die Auflösung der Monoschicht erfolgt wie in reiner Perchlorsäure in einem Schritt um das Strommaximum D, das jedoch deutlich in den positiven Potentialbereich verschoben ist. Da die Thyminmoleküle eine unterstützende Wirkung auf die Ausbildung der Monoschicht von Kupfer ausüben, unterliegt folglich deren Auflösung einer Hemmung.

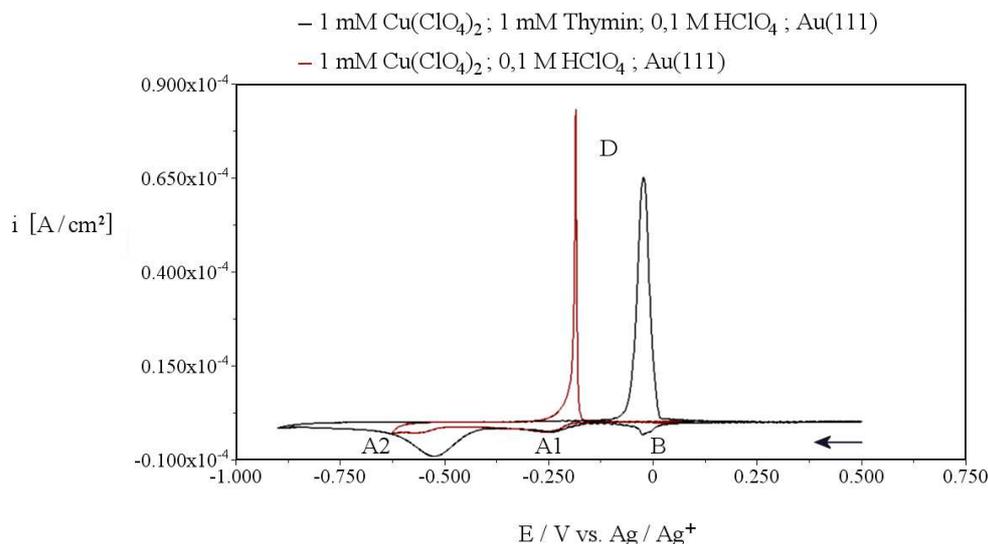


Abb. 4.33: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 (schwarz); 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 (rot); scan rate 50 mV/s; Au(111); Zelle 1

Abb. 4.34 zeigt, dass für einen pH-Wert von 1,2 die Unterpotentialabscheidung von Kupfer in den Potentialbereich fällt, für den an der Au(111) Elektrode die physisorbierte Phase der Thyminmoleküle ausgebildet wird. Die Ausbildung des kondensierten Films erfolgt jedoch erst oberhalb der Grenzkonzentration von 1 mM Thymin. Für eine Konzentration von 12 mM Thymin wird das Strommaximum A2 in den negativen Potentialbereich verschoben, während das Strommaximum A1 unterdrückt wird [90]. Es zeigt sich somit, dass die Ausbildung der geordneten kondensierten Phase der Thyminmoleküle einen Einfluss auf die Abscheidung der Kupferionen ausübt.

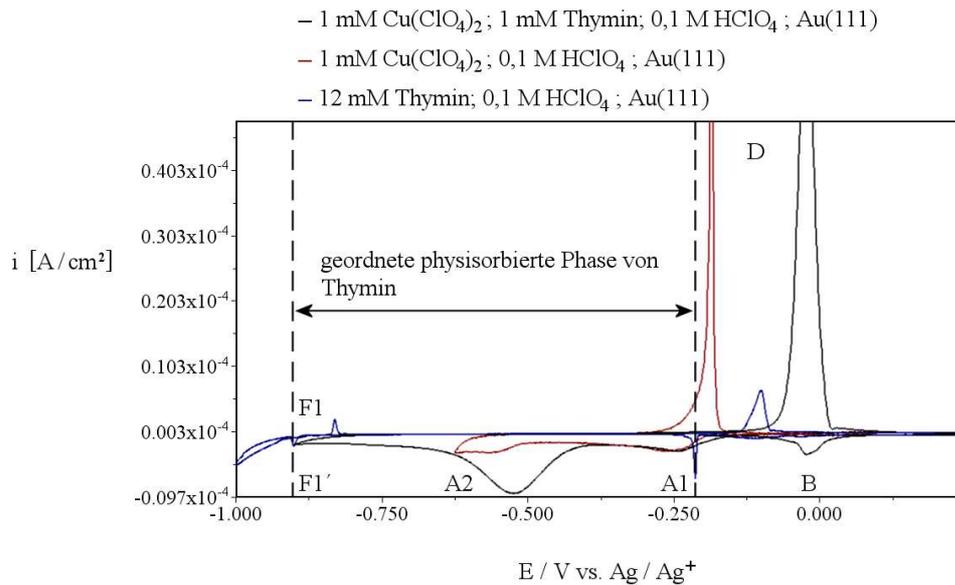


Abb. 4.34: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 (schwarz); 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 (rot); 12 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 (blau); scan rate 50 mV/s; Au(111); Zelle 1

Die Potentiallage der Strommaxima A2, B und D ist abhängig vom Potentialvorschub. Mit steigendem Potentialvorschub verlagern sich die Strommaxima A2 und B in den negativen Potentialbereich, während das Strommaximum D zu positiven Potentialen verschoben wird (Abb. 4.35). Dieser Effekt ist für eine kinetische Hemmung der entsprechenden Prozesse jedoch zu erwarten.

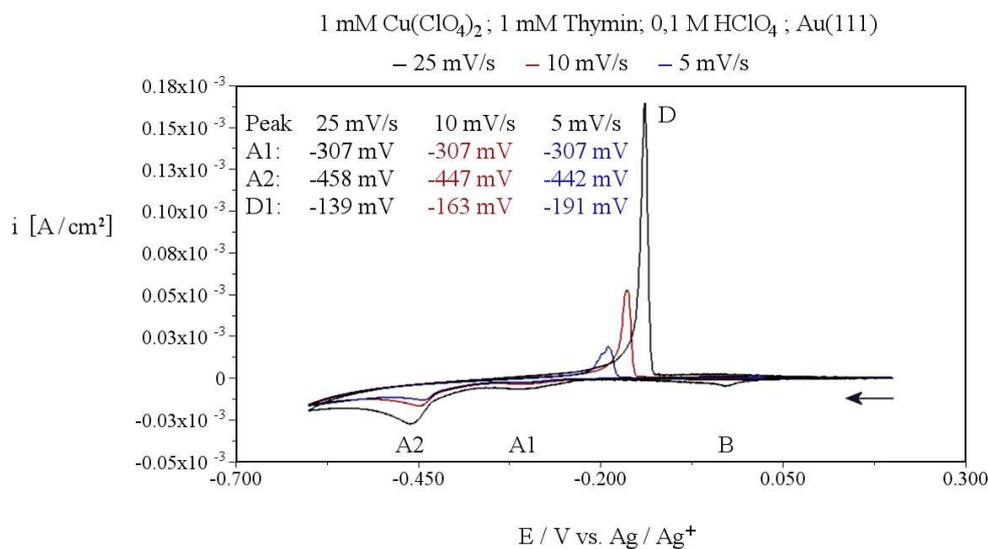


Abb. 4.35: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 , scan rate 25 mV/s (schwarz); scan rate 10 mV/s (rot); scan rate 5 mV/s (blau); Au(111); Zelle 1

Das Strommaximum B resultiert wahrscheinlich aus der ungeordneten Adsorption von Kupferionen an der Oberfläche der Elektrode. Dieses Verhalten wurde bereits von Hölzle für die Unterpotentialabscheidung von Kupfer in Schwefelsäure diskutiert [88]. Da das Strommaximum B in den Potentialbereich der chemisorbierten Phase der Thyminmoleküle fällt, kann die Adsorption von Kupferionen nur an Fehlstellen der Adsorbatschicht bzw. in den Zwischenräumen der adsorbierten Thyminmoleküle erfolgen. Die kinetische Hemmung des Adsorptionsprozesses beruht somit auf der geringen Anzahl an freien Adsorptionsplätzen. Die Lage des Strommaximums A1 wurde hingegen vom Potentialvorschub nicht beeinflusst.

E. Avci bestimmte die Strom-Zeit-Transienten der Bildung bzw. der Auflösung der Kupfermonoschicht [90]. Der Vergleich der Transienten im Potentialbereich der Bildung der Kupfermonoschicht zeigt, dass der Prozess in Perchlorsäure nach etwa 27 min. abgeschlossen ist. Durch den Zusatz von Thymin wird die Abscheidungsdauer erheblich reduziert. So beträgt die Abscheidungsdauer einer Monoschicht an Kupfer für eine Konzentration von 1 mM Thymin etwa 4 min., während der Abscheidungsprozess für eine Konzentration von 12 mM Thymin bereits nach 2 min. abgeschlossen ist. Anschließend wurden im Potentialbereich der Bildung der Kupfermonoschicht unterschiedliche Abscheidungsperioden vorgegeben. Danach erfolgte ein Potentialsprung in den Bereich der Auflösung der Kupferschicht, und aus den Transienten wurde die unter dem Strommaximum D übertragene Ladung ermittelt. Für reine Perchlorsäure ergibt sich nach 30 min. der Abscheidung eine Ladungsmenge von $307 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, wobei sich die Monoschicht an Kupfer innerhalb einer Sekunde aufgelöst hat.

In thyminhaltigen Lösungen beträgt die Auflösungsdauer mehrere Sekunden, so dass auch die Transienten die inhibierende Wirkung der Thyminmoleküle auf den Auflösungsprozess der Kupfermonoschicht bestätigen. In einer Lösung, der zusätzlich 1 mM Thymin zugesetzt wurde, erreicht man nach 15 min. eine Ladungsmenge von $335 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, während sich für eine Lösung mit 12 mM Thymin bereits nach 8 min. ein Grenzwert von $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ einstellt. Die Abscheidung der (1×1) -Kupferschicht wird somit durch Thymin wesentlich beschleunigt.

Die Ausbildung einer vollständigen (1×1) -Kupferschicht an der Au(111) Elektrode erfordert eine Ladung von $443 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Für thyminhaltige Lösungen ergibt sich somit eine Ladungsdifferenz von etwa $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Diese Diskrepanz kann nur durch einen Ladungsbeitrag der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Thyminmoleküle erklärt werden. Eine mögliche Erklärung liefert die Annahme der Chemisorption der Thyminmoleküle in diesem Potentialbereich, wobei entsprechend dem Adsorptionsmodell an der Au(111) Elektrode eine partieller Ladungsübergang über die N(3) Position der Thyminmoleküle erfolgt. Diese Annahme setzt jedoch für diesen Potentialbereich eine senkrechte Orientierung der Thyminmoleküle zur

Oberfläche der Elektrode voraus. Daher wurde die Adsorbatstruktur der Thyminmoleküle durch in situ ECSTM Untersuchungen ermittelt. Das Zyklovoltammogramm einer Lösung von 1 mM Thymin und 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in 0,1 M HClO_4 wurde in vier Bereiche eingeteilt (Abb. 4.36). In den Potentialbereichen I – III wurde die Adsorbatstruktur der Thyminmoleküle bestimmt, während im Bereich IV der Mechanismus der Volumenabscheidung untersucht wurde.

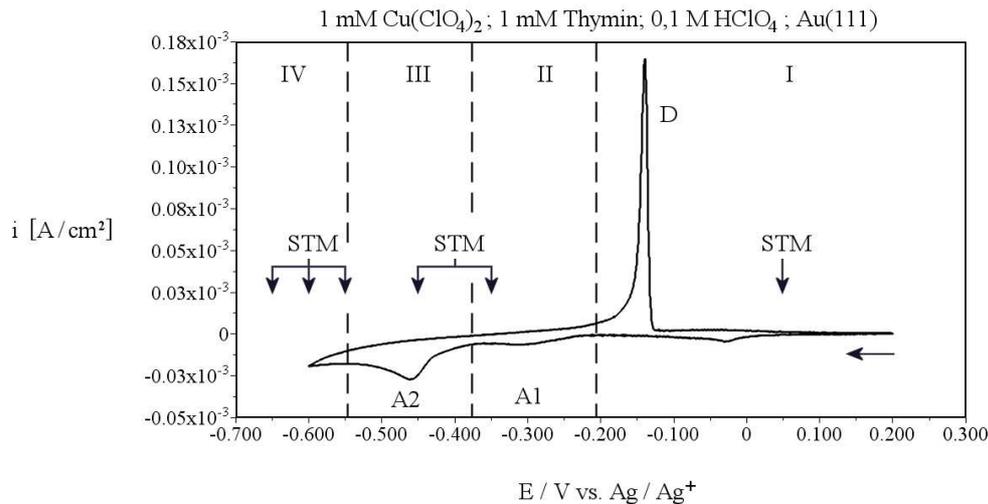


Abb. 4.36: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; scan rate 50 mV/s; Au(111); Zelle 1

Potentialbereich I:

In Abb. 4.37a ist die Elektrodenoberfläche für Bereich I in molekularer Auflösung bei einem Potential von $E = 50$ mV dargestellt. Abb. 4.37b zeigt die Vergrößerung mit Einheitszelle.

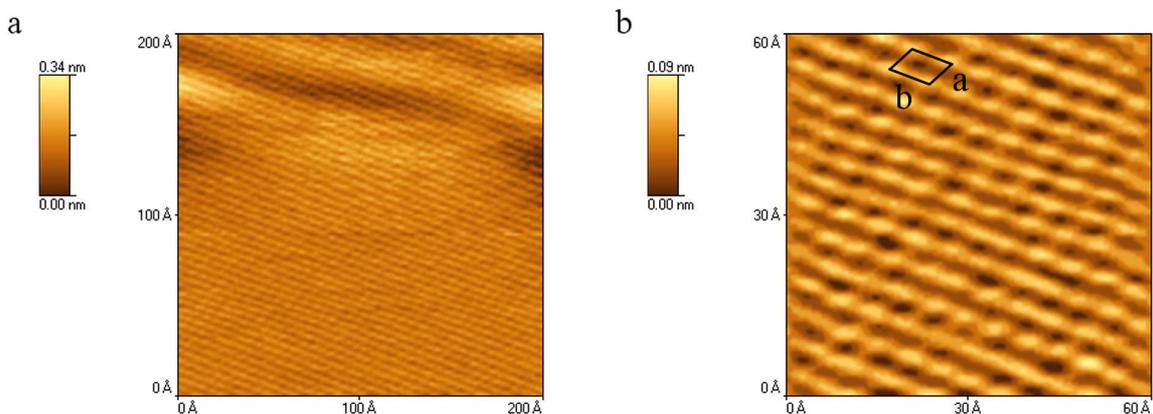


Abb. 4.37: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 2,00$ nA, $E = 50$ mV, $V_{bias} = 40$ mV, scan rate 80 nm/s; **b**: Ausschnittsvergrößerung von **a** mit Einheitszelle

Das Linienprofil ergibt die Abmessungen der Einheitszelle zu $a = 4,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$; $b = 5,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ sowie $\gamma = 64 \pm 8^\circ$ (Abb. 4.38). Diese Struktur entspricht einem Ensemble von senkrecht angeordneten Thyminmolekülen. Der Vergleich mit Abb. 4.22 verdeutlicht, dass die Struktur der chemisorbierten Phase der Thyminmoleküle in Perchlorsäure entspricht. Somit ist für diesen Potentialbereich ein Einfluss der Kupferionen auf die Adsorbatstruktur auszuschließen.

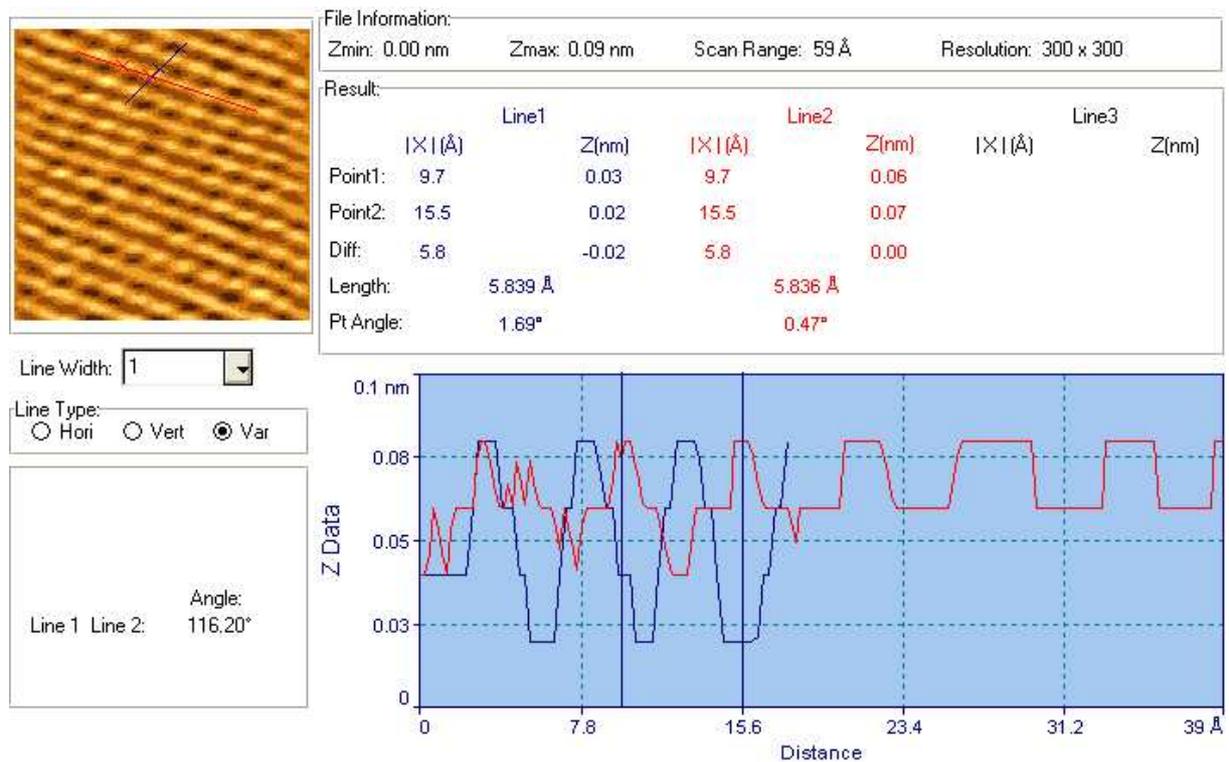


Abb. 4.38: Linienprofil zur Abb. 4.37b

Potentialbereich II:

Im Potentialbereich des Strommaximums A1 ändert sich die Adsorbatstruktur wesentlich. Die Abbildung der Elektrodenoberfläche ergibt zunächst sehr unscharfe Strukturen, was auf eine hohe Oberflächenmobilität der adsorbierten Moleküle hinweist (Abb. 4.39a). Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem bereits diskutierten Zyklovoltammogramm, da der unter diesem Strommaximum liegende Prozess zunächst die Verdrängung der an der Elektrodenoberfläche physisorbierten Thyminmoleküle erfordert. Erst nach etwa 10 min. ist eine molekulare Auflösung der Oberfläche möglich (Abb. 4.39b). Die Abbildung zeigt 5 Terrassen, auf denen sich die Thyminmoleküle senkrecht in regelmäßigen Reihen mit einem Abstand von $a = 4,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b = 6,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 78 \pm 3^\circ$ anordnen (Abb. 4.39e). Die Abmessungen der Einheitszelle von Abb. 4.39c sind somit nicht kommensurabel mit der Au(111) Oberfläche.

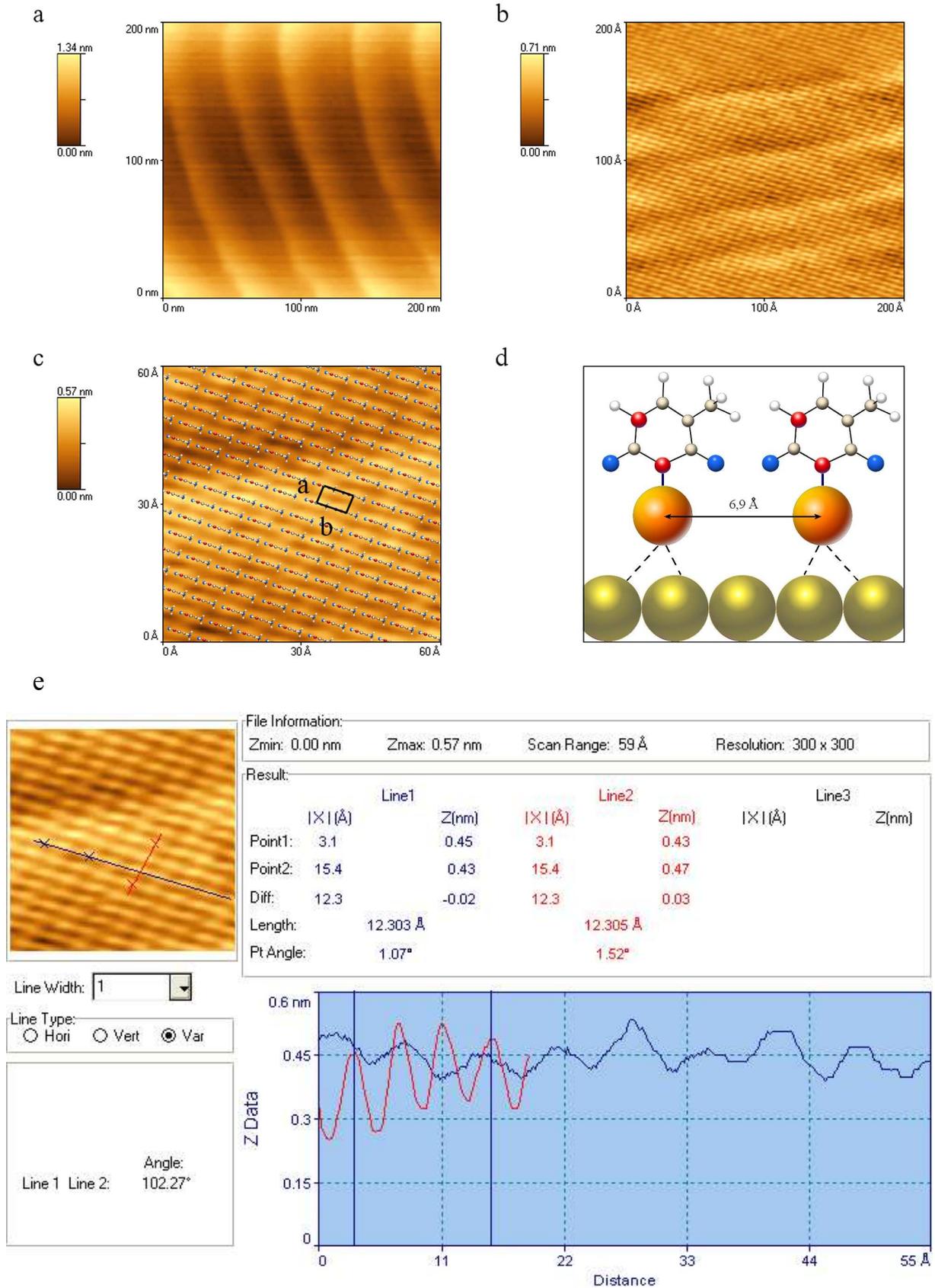
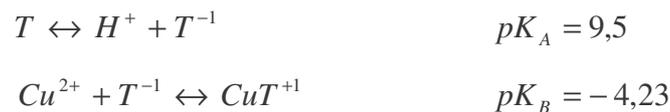


Abb. 4.39: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 2,00 \text{ nA}$, $E = -350 \text{ mV}$, $V_{bias} = 10 \text{ mV}$, scan rate 800 nm/s; **b**: $I_t = 2,00 \text{ nA}$, $E = -350 \text{ mV}$, $V_{bias} = 10 \text{ mV}$, scan rate 80 nm/s; **c**: Darstellung der Adsorption von Thymin mit Einheitszelle; **d**: Modell der Adsorption des Kupfer-Thymin Komplexes; **e**: Linienprofil zur Abb. 4.39c

Geht man von der Bildung eines an der Oberfläche schwach gebundenen Kupfer-Thymin Komplexes aus, so wird dessen Anordnung durch die größeren Thyminmoleküle vorgegeben (Abb. 4.39d). Für die schwache Bindung des Komplexes an die Substratoberfläche spricht ferner, dass das Strommaximum A1 bereits durch die Ausbildung der kondensierten Phase der Thyminmoleküle unterdrückt wird.

Der interplanare Abstand der Thyminmoleküle beträgt für die Kristallstruktur 3,36 Å, wobei die Struktur durch π -stacking stabilisiert wird (Abb. 2.22). Dieser Effekt trägt möglicherweise auch zur Ausbildung der Adsorbatstruktur des Kupfer-Thymin Komplexes bei. Aufgrund der Wärmebewegung der adsorbierten Moleküle ergeben sich jedoch größere Abmessungen der Einheitszelle von Abb. 4.39c.

Kufelnicki hat durch potentiometrische Untersuchungen die Bildung des Kupfer-Thymin Komplexes für verschiedene pH-Werte bestimmt [131]. Die Bildung des Komplexes erfolgt zwischen den Kupferionen und den an N(3) Position deprotonierten Thyminanionen T^{-1} .



Für einen pH-Wert von 1 ist die Volumenkonzentration des Kupfer-Thymin Komplexes jedoch gering. Daher ist davon auszugehen, dass die Bildung des adsorbierten Komplexes zwischen den Kupferionen und den an der Oberfläche der Elektrode chemisorbierten Thyminmolekülen erfolgt.

Potentialbereich III:

Für ein Potential von etwa -420 mV setzt in Bereich III die Kupferabscheidung ein. Die Oberfläche weist eine regelmäßige Struktur auf (Abb. 4.40a). Erst in der Vergrößerung zeigt sich, dass die Abstände in verschiedenen Bereichen der Abbildung unterschiedliche Werte aufweisen (Abb. 4.40b). Beiden Bereichen ist jedoch gemeinsam, dass die Abstände in einer Größenordnung liegen, die eine senkrechte Orientierung der Thyminmoleküle voraussetzen. In Abb. 4.40c sind die Einheitszellen der beiden Strukturen dargestellt. Die Abmessungen beider Einheitszellen ergeben eine zur Goldebene kommensurable Struktur, so dass für diesen Potentialbereich die Chemisorption der Thyminmoleküle an der mit Kupfer bedeckten Oberfläche der Elektrode vorausgesetzt werden kann. Die obere Einheitszelle von Abb. 4.40c ergibt eine Abmessung von $a_1 = 5,0 \pm 0,2$ Å, $b_1 = 5,8 \pm 0,2$ Å und $\gamma_2 = 88 \pm 3^\circ$ (Abb. 4.40e).

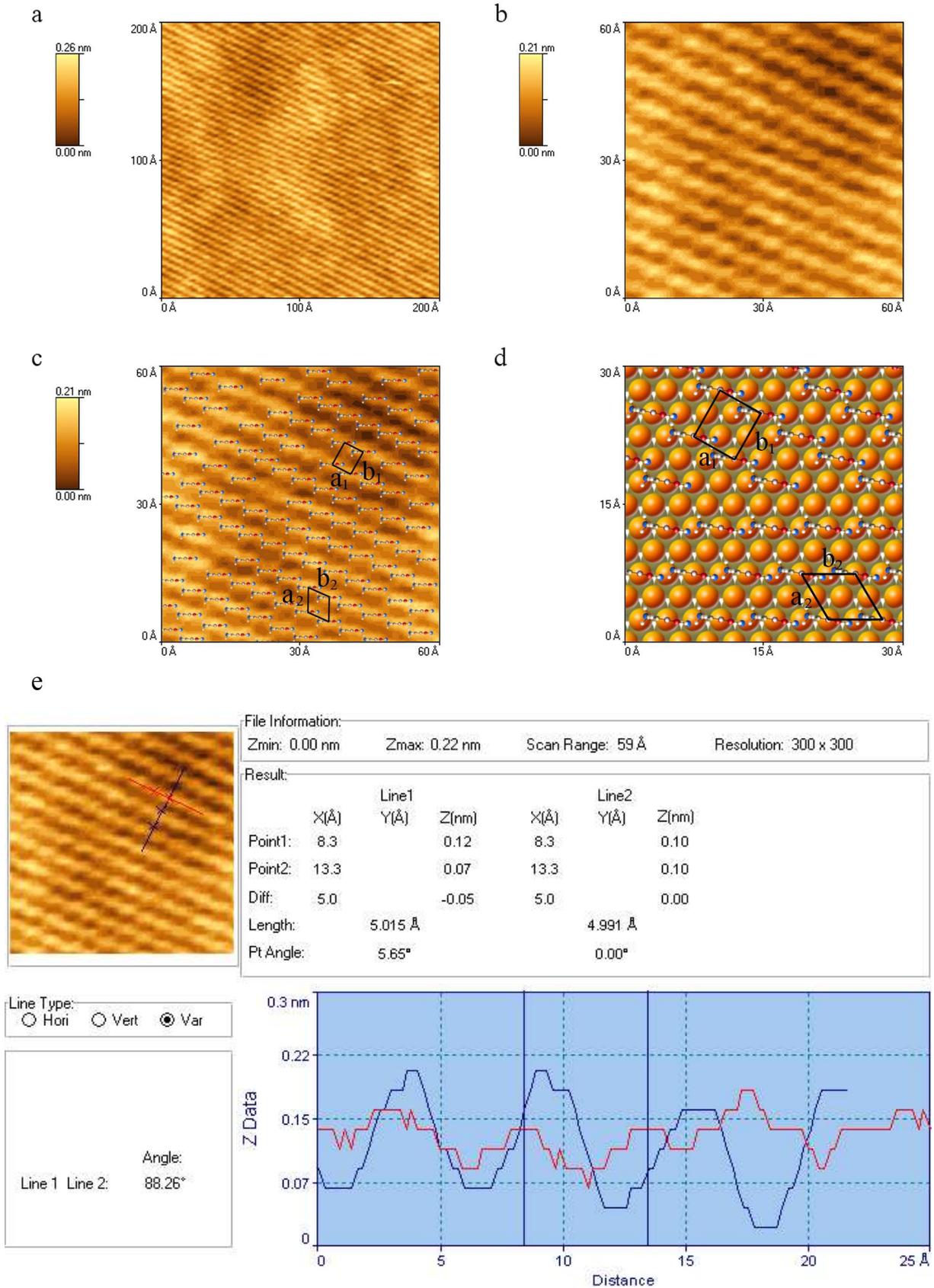


Abb. 4.40: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); **a**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -450$ mV, $V_{\text{bias}} = 20$ mV, scan rate 80 nm/s; **b**: Ausschnittsvergrößerung von **a**; **c**: Darstellung von **b** und der Chemisorption von Thymin mit Einheitszelle; **d**: Modell der Chemisorption von Thymin auf der (1x1)-Kupferlage mit Einheitszelle; **e**: Linienprofil der oberen Einheitszelle von Abb. 4.40c

Diese Einheitszelle entspricht der $(2 \times \sqrt{3})$ -Struktur der chemisorbierten Thyminmoleküle an der Au(111) Elektrode von Abb. 4.22d. Das Modell der Einheitszelle von Abb. 4.40 ergibt daher ebenfalls die theoretischen Abmessungen von $a_1 = 5,01 \text{ \AA}$, $b_1 = 5,78 \text{ \AA}$ und $\gamma_1 = 90^\circ$. Der Bedeckungsgrad der Thyminmoleküle bezogen auf die Kupferatome beträgt für dieses Modell $\theta_{\text{Thymin}} = \frac{1}{4}$ bzw. $3,456 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$.

Nach Roelfs erfolgt an der Goldelektrode ein partieller Ladungsübergang von 0,81 Elektronen pro adsorbiertem Thyminmolekül (s. Kap. 4.4). Berücksichtigt man für die Entladung der Kupferatome einen Beitrag der Thyminmoleküle von einem Elektron, so erhält man eine Ladung von 388 \mu C/cm^2 . Dieser Wert liegt etwas oberhalb des von E. Avci ermittelten Wertes, der für eine Konzentration von 1 mM Thymin eine Ladung von 335 \mu C/cm^2 ermittelt hat. Der Einfluss coadsorbierter Ionen auf die Entladung der Kupferionen wurde bereits von Lipkowski für die Au(111) Ebene beschrieben [64]. Für die Abscheidung einer vollständigen Monolage an Kupfer in sulfathaltiger Lösung beträgt die Bedeckung an coadsorbierten Sulfationen $2,2 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$. Die für die Ausbildung der Monoschicht erforderliche Ladung wurde zu 370 \mu C/cm^2 ermittelt, so dass sich pro Kupferion ein Ladungsbeitrag von $1,4 - 1,8$ Elektronen ergibt [67]. Dieser Wert entspricht somit der Größenordnung in thyminhaltiger Lösung.

Prinzipiell lässt sich nach Abb. 4.40c eine weitere Einheitszelle konstruieren. Die Abmessung

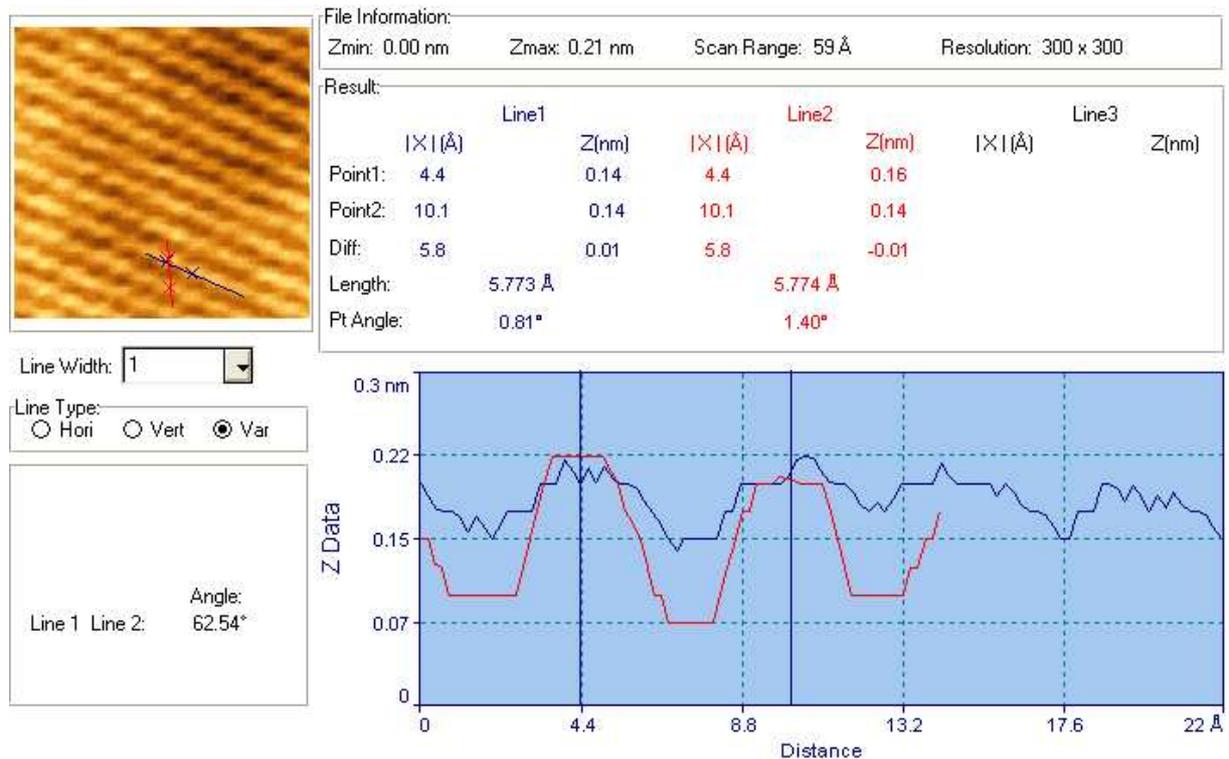


Abb. 4.41: Linienprofil der unteren Einheitszelle von Abb. 4.43c

dieser Einheitszelle ergibt Werte von $a_2 = 5,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $b_2 = 5,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ und $\gamma_2 = 63 \pm 3^\circ$. Die Anordnung der Thyminmoleküle entspricht exakt der (2×2) -Struktur. Die theoretischen Abmessungen der Einheitszelle betragen $a_1 = 5,78 \text{ \AA}$, $b_1 = 5,78 \text{ \AA}$ und $\gamma_1 = 60^\circ$ (Abb. 4.40d). Der Vergleich der beiden Modelle zeigt auf, dass beide Strukturen durch Verschieben jeder zweiten Molekülreihe um eine Position ineinander überführbar sind. Der Bedeckungsgrad der Thyminmoleküle ist daher für beide Modelle identisch. Das Linienprofil der Einheitszelle ist in Abb. 4.41 dargestellt.

Die Ladungs-Potentialkurve verdeutlicht den Mechanismus der Adsorption von Thymin an der mit Kupfer bedeckten Au(111) Elektrode (Abb. 4.42). Die blaue Ladungs-Potentialkurve entspricht der Au(111) Elektrode, dessen Nullladungspotential zu $E_{\text{pcz}} = -0,22 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ bestimmt wurde [60]. Die grüne Ladungs-Potentialkurve stellt das System der Cu(111) Elektrode dar, dessen Nullladungspotential $E_{\text{pcz}} = -0,60 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ beträgt [90].

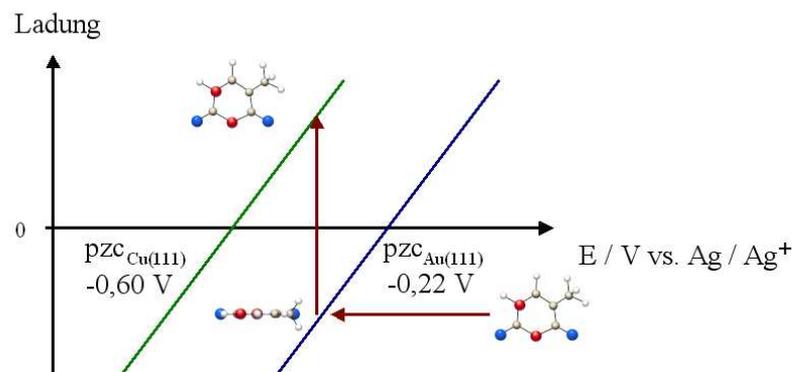


Abb. 4.42: Mechanismus der Adsorption von Thymin

Ausgehend von einem positiven Potential ist Thymin an der Au(111) Elektrode chemisorbiert, wobei die Moleküle senkrecht zur Oberfläche der Elektrode orientiert sind. Mit Erreichen des Nullladungspotentials im kathodischen Potentiallauf vollzieht sich der Übergang der Thyminmoleküle zur physisorbierten Phase, und die Moleküle richten sich horizontal zur Oberfläche der Elektrode aus. Mit einsetzender Abscheidung der Kupferionen lädt sich die Oberfläche der Elektrode positiv auf. Die adsorbierten Thyminmoleküle bilden an der Cu(111) Ebene erneut die chemisorbierte Phase aus, so dass die Umorientierung der Thyminmoleküle in die senkrechte Position erfolgt.

Potentialbereich IV:

Abschließend wurde die Volumenabscheidung von Kupfer untersucht. Ab einem Potential von $-550\text{ mV vs. Ag/Ag}^+$ setzt die Volumenabscheidung des Kupfers ein. In Abhängigkeit vom angelegten Potential treten verschiedene Mechanismen der Abscheidung auf.

Da während der Abscheidung von Ionen an der Elektrodenoberfläche keine deutlichen ECSTM Bilder aufgenommen werden können, wurden die Abbildungen jeweils im Bereich des Gleichgewichtspotentials aufgenommen. Das Potential der Goldelektrode wurde zuvor für einige Sekunden im Bereich der Volumenabscheidung gehalten.

Abb. 4.43 zeigt die Terrassenstruktur der Elektrodenoberfläche, nachdem das Potential in vier aufeinanderfolgenden Schritten im negativen Bereich gehalten wurde. Der Ablauf der vier Messungen erfolgte nach folgendem Schema:

Messung	Startpotential vs. Ag/Ag^+	Abscheidungspot. vs. Ag/Ag^+	Dauer	Messpotential vs. Ag/Ag^+	ECSTM Abbildung
1	-450 mV	-550 mV	5 s	-450 mV	4.43a
2	-450 mV	-600 mV	5 s	-450 mV	4.43b
3	-450 mV	-600 mV	10 s	-450 mV	4.44a
4	-450 mV	-650 mV	10 s	-450 mV	4.44b

Der Vergleich von Abb. 4.43a und 4.43b verdeutlicht, dass die Abscheidung von Kupfer zunächst im Schichtwachstum erfolgt, wobei die Kupferschichten übereinander aufwachsen (Frank-van der Merwe Wachstum). Das Höhenprofil hat um $7,8\text{ \AA}$ zugenommen, was der Abscheidung von mindestens drei neuen Kupferschichten entspricht. Die Ausbildung der neuen Schichten erfolgt zunächst jedoch langsam, da die Abscheidung der Kupferionen die Verdrängung der an der Oberfläche adsorbierten Thyminmoleküle erfordert. Für eine geringe kathodische Überspannung ist im Zyklovoltammogramm daher nur ein geringer Stromanstieg erkennbar.

Für eine höhere kathodische Überspannung erfolgt die Abscheidung von Kupfer in großen Inseln. Abb. 4.43c zeigt die Terrassenstruktur der Elektrodenoberfläche, nachdem für 10 s ein Potential von -600 mV angelegt wurde. Erst nachdem für 10 s ein Potential von -650 mV angelegt wurde, sind im unteren Bereich von Abb. 4.43d zwei Kupferinseln erkennbar, die an den Terrassenkanten abgeschieden wurden (Stranski-Krastanov Wachstum).

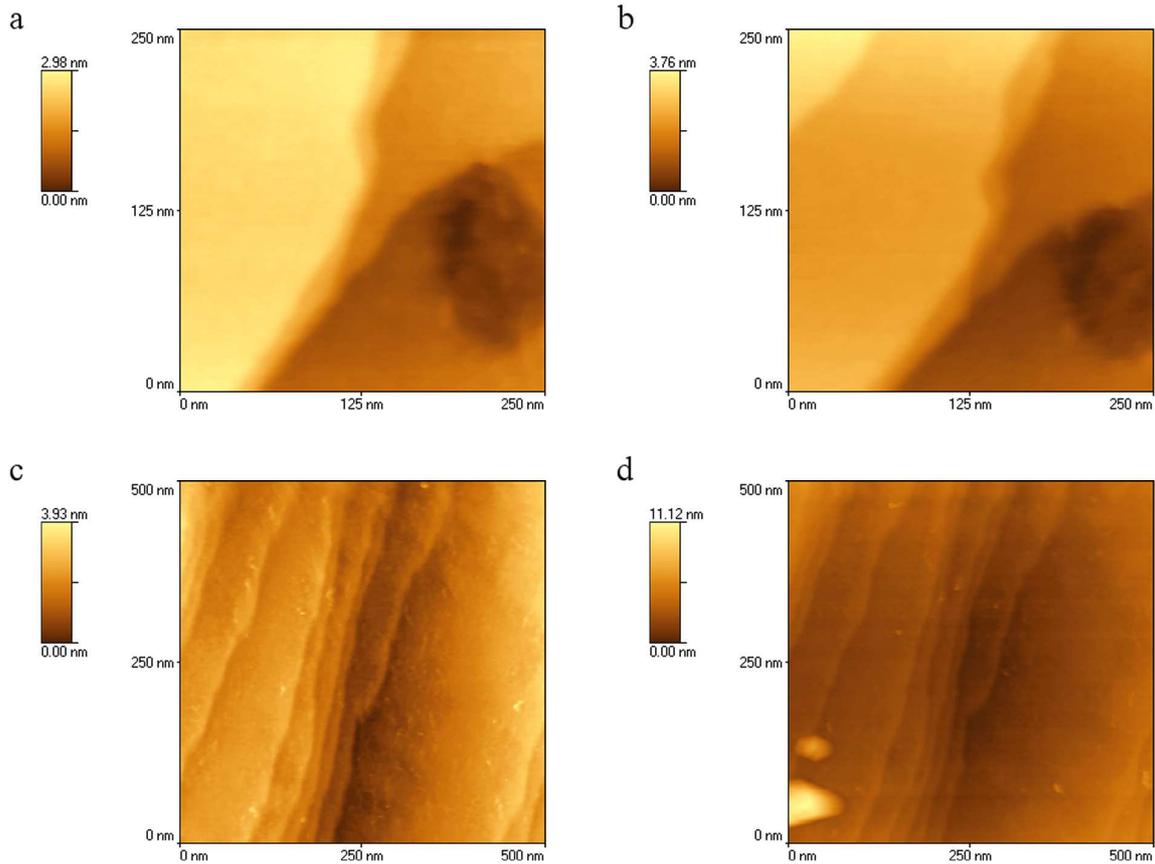


Abb. 4.43: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 1,00 \text{ nA}$, $E = -450 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$, scan rate 2000 nm/s; **a**: für 5 s bei -550 mV ; **b**: für 5 s bei -600 mV ; **c**: für 10 s bei -600 mV ; **d**: für 10 s bei -650 mV

In sulfathaltiger Lösung setzt die Volumenabscheidung von Kupfer bereits für geringe kathodische Überspannungen in großen Inseln nach dem Stranski-Krastanov Wachstum ein (s. Abb. 4.11). Die Ursache für die beiden Wachstumsmechanismen der Volumenabscheidung von Kupfer in thyminhaltiger Lösung kann nur durch unterschiedliche Adsorptionszustände der Nucleobase erklärt werden.

Für geringe kathodische Überspannungen erfolgt die Chemisorption der Thyminmoleküle an der Elektrodenoberfläche. Die Abscheidung der Kupferionen erfolgt in den Zwischenräumen der adsorbierten Moleküle. Aufgrund der höheren Adsorptionsdichte der Thyminmoleküle an den Fehlstellen der Oberfläche vollzieht sich die Abscheidung der Kupferionen vorzugsweise an ebenen Terrassenflächen (Abb. 4.44a), so dass die Abscheidung von Kupfer zunächst im Schichtwachstum erfolgt. In der Darstellung von Abb. 4.44 sind die Kupferionen ohne Hydrathülle abgebildet.

Eine hohe kathodische Überspannungen verursacht eine Schwächung der Bindung der chemisorbierten Thyminmoleküle zur Elektrodenoberfläche. Möglicherweise erfolgt die Auflösung des chemisorbierten Films der Thyminmoleküle an den Fehlstellen der Oberfläche. Die Moleküle der Nucleobase sind horizontal ausgerichtet, und Kupfer scheidet sich im Inselwachstum an den Terrassenkanten ab (Abb. 4.44b).

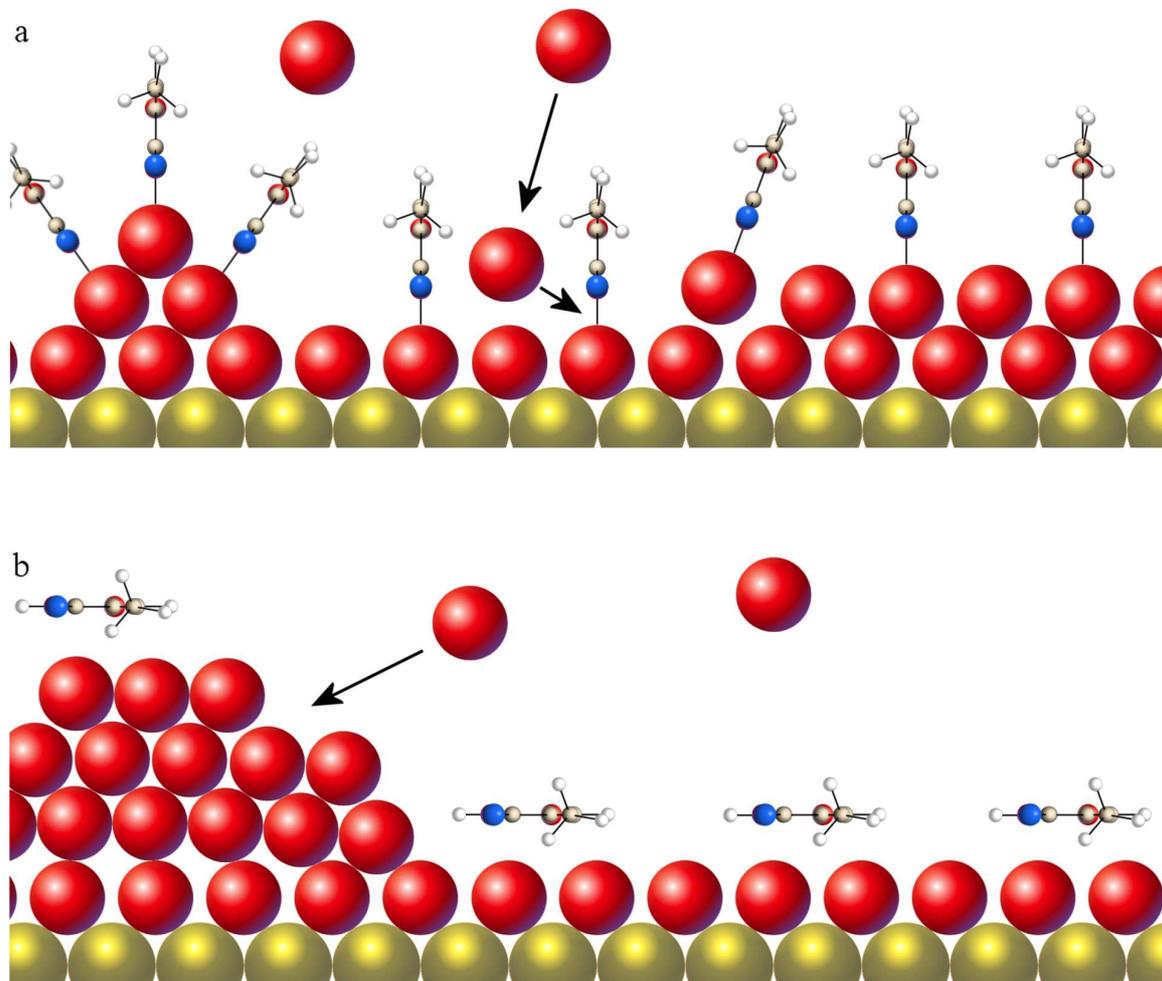
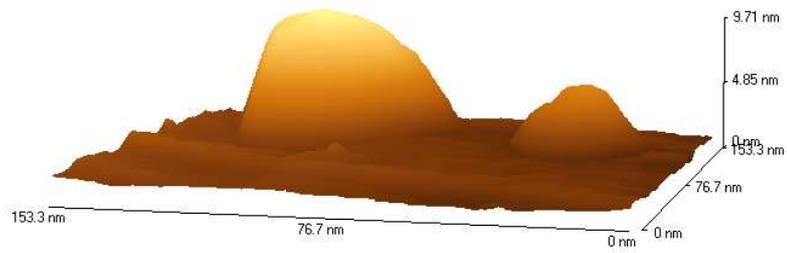


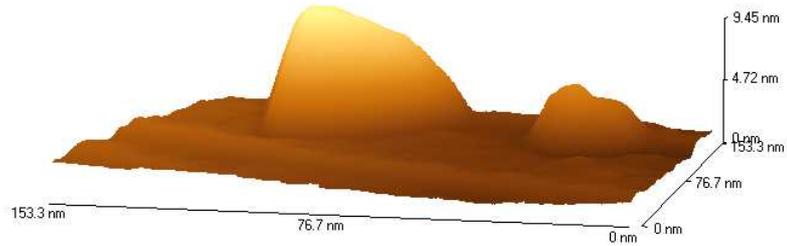
Abb.4.44: Mechanismus der Volumenabscheidung von Kupfer in thyminhaltiger Lösung, **a**: geringe kathodische Überspannung, **b**: hohe kathodische Überspannung

Wird das Potential erneut auf eine geringe kathodische Überspannung eingestellt, erfolgt wiederum die Ausbildung der chemisorbierten Phase der Thyminmoleküle, und das Inselwachstum kommt durch die inhibierende Wirkung der adsorbierten Moleküle zum Erliegen. Die Kupferionen werden wie zuvor im Schichtwachstum abgeschieden. In Abb. 4.45 ist die Änderung der Höhe einer Kupferinseln nach 3 und 6 min. dargestellt. Nach 6 min. hatte die Höhe der Kupferinseln um etwa $6,7 \text{ \AA}$ abgenommen, da die Kupferionen bevorzugt auf den Terrassenflächen entladen werden.

a



b



c

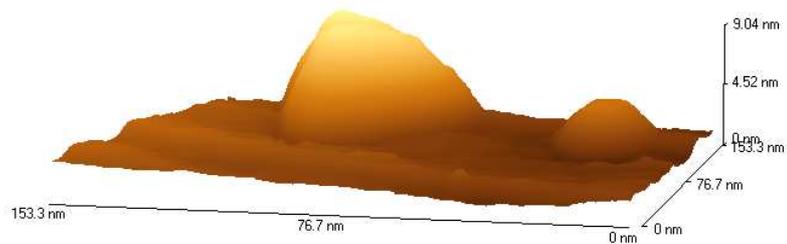


Abb. 4.45: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 1 mM Thymin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 2,00 \text{ nA}$, $E = -550 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$, scan rate 2000 nm/s; **a**: für 10 s bei -650 mV **b**: bei -550 mV nach 3 min.; **c**: bei -550 mV nach 6 min.

4.7 Kupferabscheidung in adeninhaltiger Lösung an der Au(111) Elektrode

Die elektrochemischen Untersuchungen der Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode in Gegenwart von Adenin bestätigen das unterschiedliche Adsorptionsverhalten im Vergleich zur Nucleobase Thymin. Bereits für geringe Konzentrationen von Adenin zeigt sich der deutliche Einfluss der Nucleobase auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer.

Vergleicht man das Zyklovoltammogramm (Abb. 4.46) der UPD von Kupfer in Perchlorsäure (schwarz) mit einer Lösung, die zusätzlich 40 μM Adenin (rot) bzw. 1 mM Thymin (blau) enthält, so zeigt sich, dass das Strommaximum der Auflösung der Kupferschicht D durch die Zugabe der Nucleobasen in den positiven Potentialbereich verschoben wird. Wie in thyminhaltigen Lösungen zeigt auch der kathodische Potentialdurchlauf der adeninhaltigen Lösung zwei Strommaxima der Kupferabscheidung (A1 und A2). Die Volumenabscheidung wird jedoch deutlich unterdrückt, so dass auf eine starke Adsorption der Nucleobase Adenin im negativen Potentialbereich geschlossen werden kann.

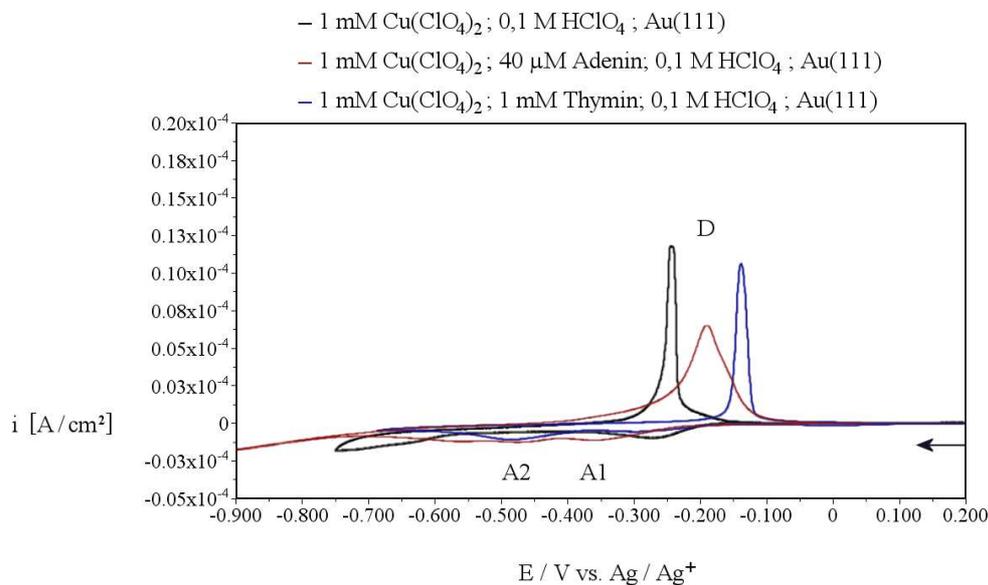


Abb. 4.46: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 40 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 (schwarz); 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 (rot); scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle 1

Um den Abscheidungsprozess der Kupferionen genauer zu untersuchen, wurden Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration von Adenin angesetzt. Abb. 4.47 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Lösung von 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in einer 0,1 M Perchlorsäure (schwarz), und von Lösungen, die zusätzlich 2 μM (rot), 4 μM (blau) und 10 μM (grün) Adenin enthielten. Bereits die Zugabe von 2 μM Adenin verändert das Zyklovoltammogramm merklich. Zwar erhält man weiterhin jeweils ein Strommaximum der Abscheidung A1 bzw. der Auflösung D von Kupfer an der Elektrode, jedoch hat der kathodische Strom deutlich zugenommen. Die Coadsorption von Adenin begünstigt somit die Ausbildung einer Monolage von Kupfer an der Oberfläche der Elektrode. Möglicherweise unterstützen die adsorbierten Adeninmoleküle die Keimbildung während der Abscheidung von Kupfer. Dieses Verhalten wurde bereits von Hölzle für die Adsorption organischer Verbindungen durch Verunreinigungen angeführt [81]. Mit der Zugabe von 4 μM Adenin ändert sich die Form des Stromverlaufs wesentlich. Es ergeben sich jeweils zwei Strommaxima für die Abscheidung von Kupfer A1 und A2. Auch die Auflösung der Kupferschicht erfolgt durch die zwei deutlich getrennten Strommaxima D1 und D2. Mit steigender Konzentration an Adenin deutet die Verschiebung der Potentialwerte der Strommaxima in den positiven Bereich auf eine Zunahme der kinetischen Hemmung der Prozesse, da sich mit zunehmender Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit adsorbierten Adeninmolekülen die unbedeckten Flächenanteile verringern. Dennoch lässt sich aufgrund des hohen kathodischen Stroms eine unterstützende Wirkung der Adsorption von Adenin auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer herleiten. Dieses Verhalten entspricht weitgehend der Unterpotentialabscheidung von Kupfer in thyminhaltigen Lösungen.

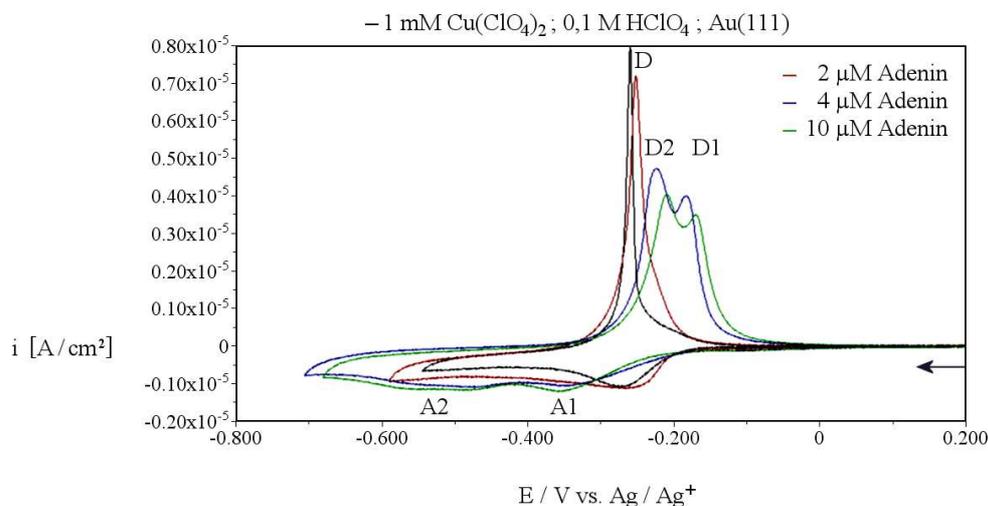


Abb. 4.47: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 (schwarz); mit 2 μM Adenin (rot); mit 4 μM Adenin (blau); mit 10 μM Adenin (grün); scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle1

Das Umkehrpotential wurde dann schrittweise für eine Konzentration von 3 μM Adenin in den negativen Potentialbereich erweitert (Abb. 4.48). Die unterschiedlichen Prozesse der Kupferabscheidung lassen sich eindeutig separieren. Die beiden Strommaxima A1/D1 lassen sich der Abscheidung bzw. Auflösung von Kupfer auf den unbedeckten Flächen der Elektrode zuordnen. Im Potentialbereich um das Strommaximum A2 erfolgt möglicherweise die Ausbildung eines charge-transfer-Komplexes zwischen den adsorbierten Adeninmolekülen und den abgeschiedenen Kupferatomen an der Elektrodenoberfläche. Die Ausbildung des charge-transfer-Komplexes wurde bereits für die Adsorption von Adenin an der Au(111) Elektrode beschrieben. Die von A_{vc1} bestimmte Ladungsmenge unter dem Strommaximum D der Auflösung der Kupferschicht bestätigt den Mechanismus der Metallabscheidung [132]. Die Stromtransienten wurden zunächst für zwei Konzentrationen von Adenin und unterschiedliche Abscheidungsperioden ermittelt. Für eine hohe Konzentration an Adenin erhält man für gleiche Abscheidungsperioden eine geringere Ladungsmenge, da mit steigender Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit der adsorbierten Nucleobase die Metallabscheidung gehemmt wird. Interessanterweise erhält man für eine geringe Konzentration der Nucleobase für Abscheidungsperioden bis 8 min. eine höhere Ladungsmenge verglichen mit der Kupferabscheidung in Perchlorsäure. Dieses Ergebnis spiegelt den widersprüchlichen Einfluss von Adenin auf die Metallabscheidung wider. Einerseits wird die Abscheidung von Kupfer begünstigt. Dieser Prozess vollzieht sich, bis schließlich die freien Plätze der Goldoberfläche mit Kupfer bedeckt sind. Die weitere Metallabscheidung kann nur durch die Verdrängung der adsorbierten Adeninmoleküle erfolgen, so dass die Abscheidungsrate von Kupfer abnimmt.

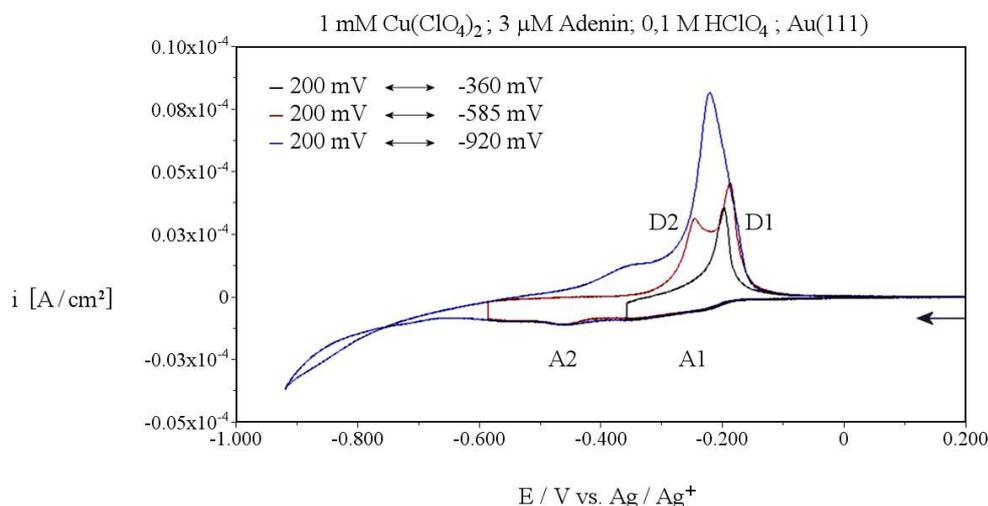


Abb. 4.48: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 3 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle 1

Im Bereich der Volumenabscheidung von Kupfer (blaue Kurve) verursacht die Auflösung der Kupferschicht eine deutliche Schulter im Strommaximum D. Die beiden Strommaxima D1 und D2 überlagern sich. Dieser Effekt wird auch durch eine hohe Konzentrationen von Adenin hervorgerufen. Das Potential der Volumenabscheidung verschiebt sich mit steigender Konzentration an Adenin in den negativen Bereich (Abb. 4.49).

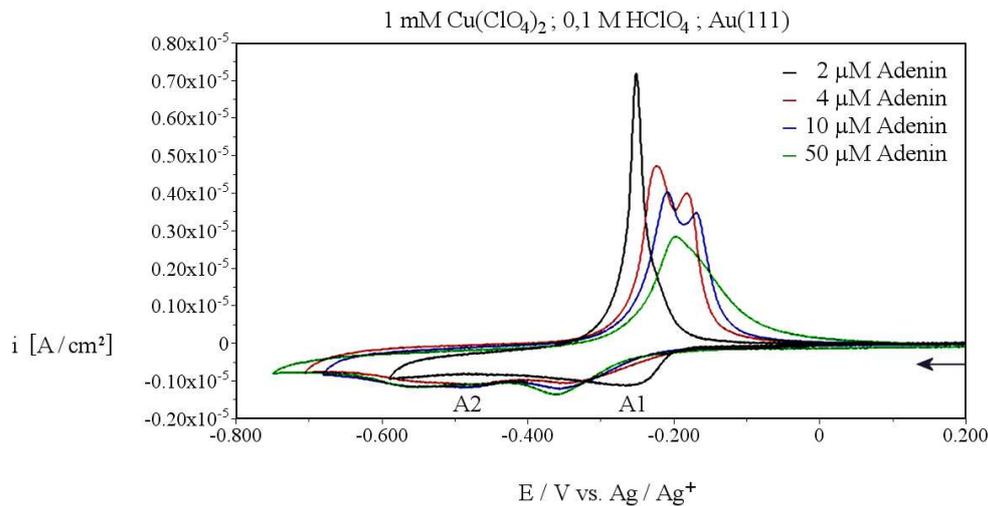


Abb. 4.49: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 0,1 M HClO_4 (schwarz); mit 2 μM Adenin (rot); mit 4 μM Adenin (blau); mit 10 μM Adenin (grün); scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle 1

Das Zyklovoltammogramm wurde in vier Bereiche eingeteilt, deren Oberflächenstruktur mit dem ECSTM ermittelt wurde (Abb. 4.50).

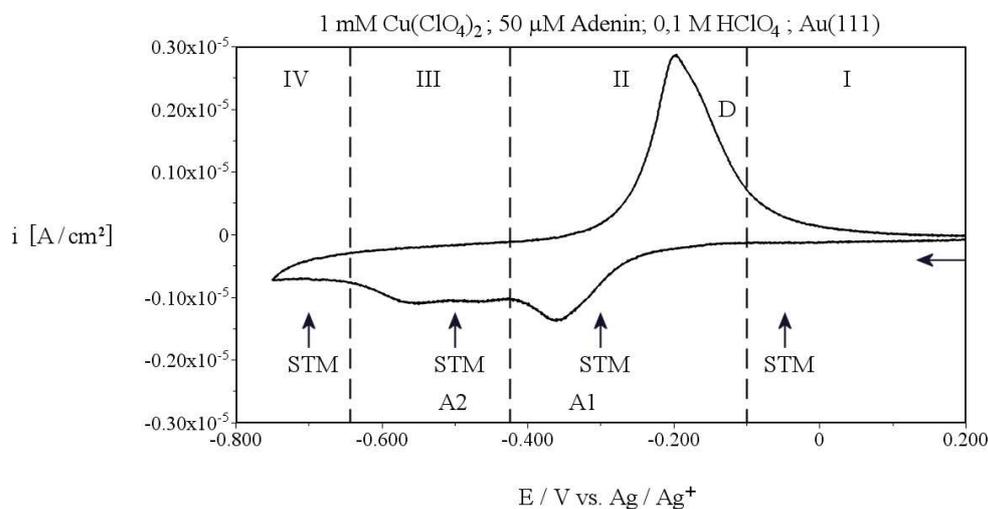


Abb. 4.50: CV 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 50 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; scan rate 10 mV/s; Au(111); Zelle 1

Potentialbereich I:

Abb. 4.51 zeigt die Elektrodenoberfläche für zwei unterschiedliche Konzentrationen von Adenin für ein Potential von $E = -50$ mV. Für eine Konzentration von $50 \mu\text{M}$ Adenin zeigen sich die Rekonstruktionlinien mit den charakteristischen Winkeln von 60° (Abb. 4.51a). Die Rekonstruktionlinien weisen einen Abstand von $66,4 \pm 3,4 \text{ \AA}$ auf (Abb. 4.51c). Die Wellung beträgt $2,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und entspricht somit dem von Tao angegebenen Wert für Lösungen von Adenin in Perchlorsäure. Die Rekonstruktionlinien war jedoch nur unter Potentialkontrolle zu beobachten.

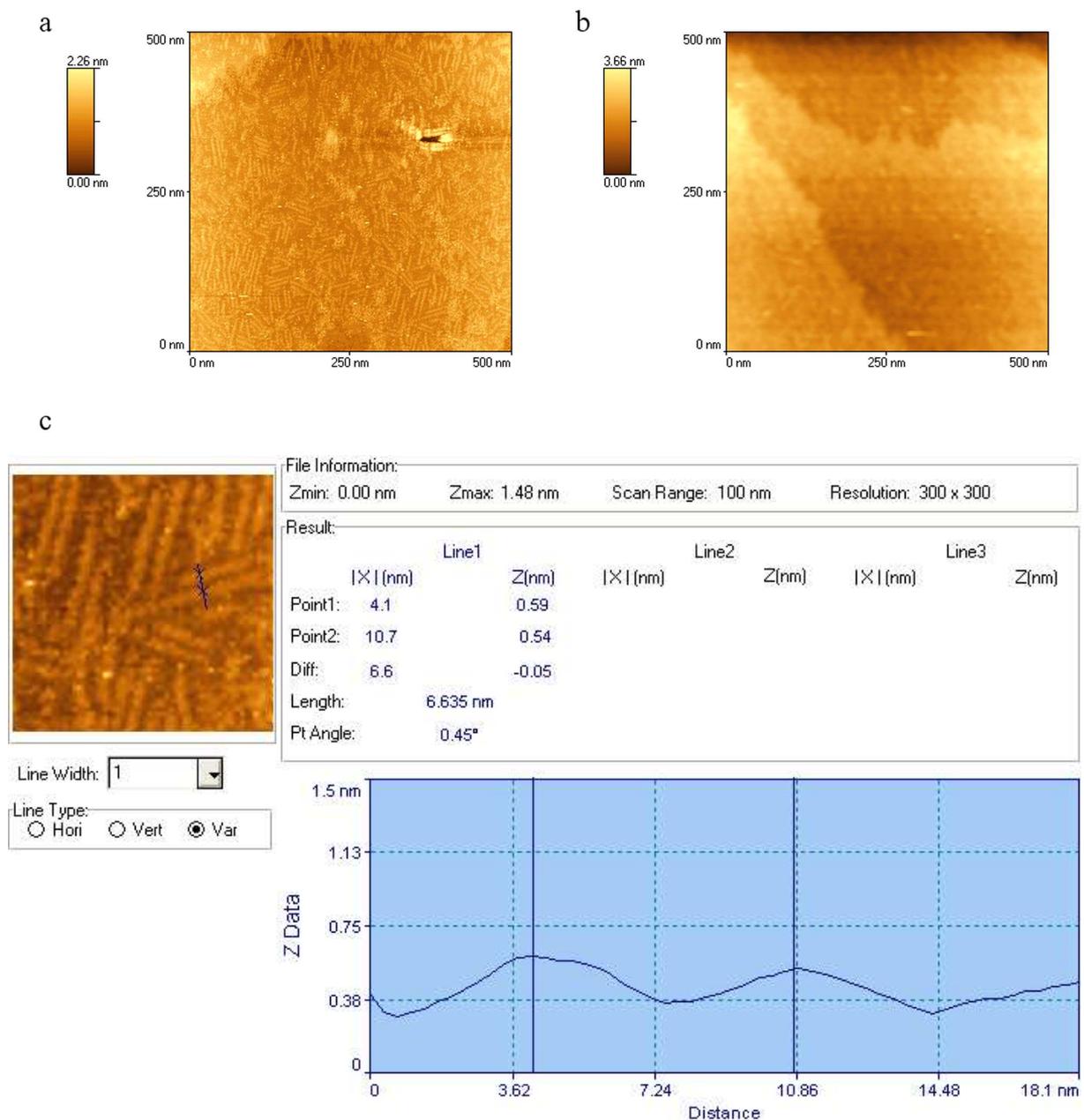


Abb. 4.51: ECSTM $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $0,1 \text{ M HClO}_4$; $\text{Au}(111)$; $I_t = 1,00 \text{ nA}$, $E = -50 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$, scan rate 2000 nm/s ; W-Spitze; **a**: $50 \mu\text{M}$ Adenin; **b**: $5 \mu\text{M}$ Adenin; **c**: Linienprofil zur Abb. 4.51a

Für dieses Experiment erfolgte die Zugabe des Elektrolyten in die Messzelle 2, nachdem an der Arbeitselektrode das gewählte Potential angelegt worden war. Nach der Aufhebung der Rekonstruktion zeigen sich die typischen Goldinseln an der Oberfläche der Elektrode. Für eine Konzentration von $5 \mu\text{M}$ Adenin konnten weder Rekonstruktionslinien noch Goldinseln an der Elektrodenoberfläche abgebildet werden (Abb. 4.51b). Dieses Verhalten ist auf die geringe Konzentration der Nucleobase zurückzuführen. Abb. 4.52 zeigt die Oberfläche der Elektrode für eine Konzentration von $50 \mu\text{M}$ Adenin in molekularer Auflösung.

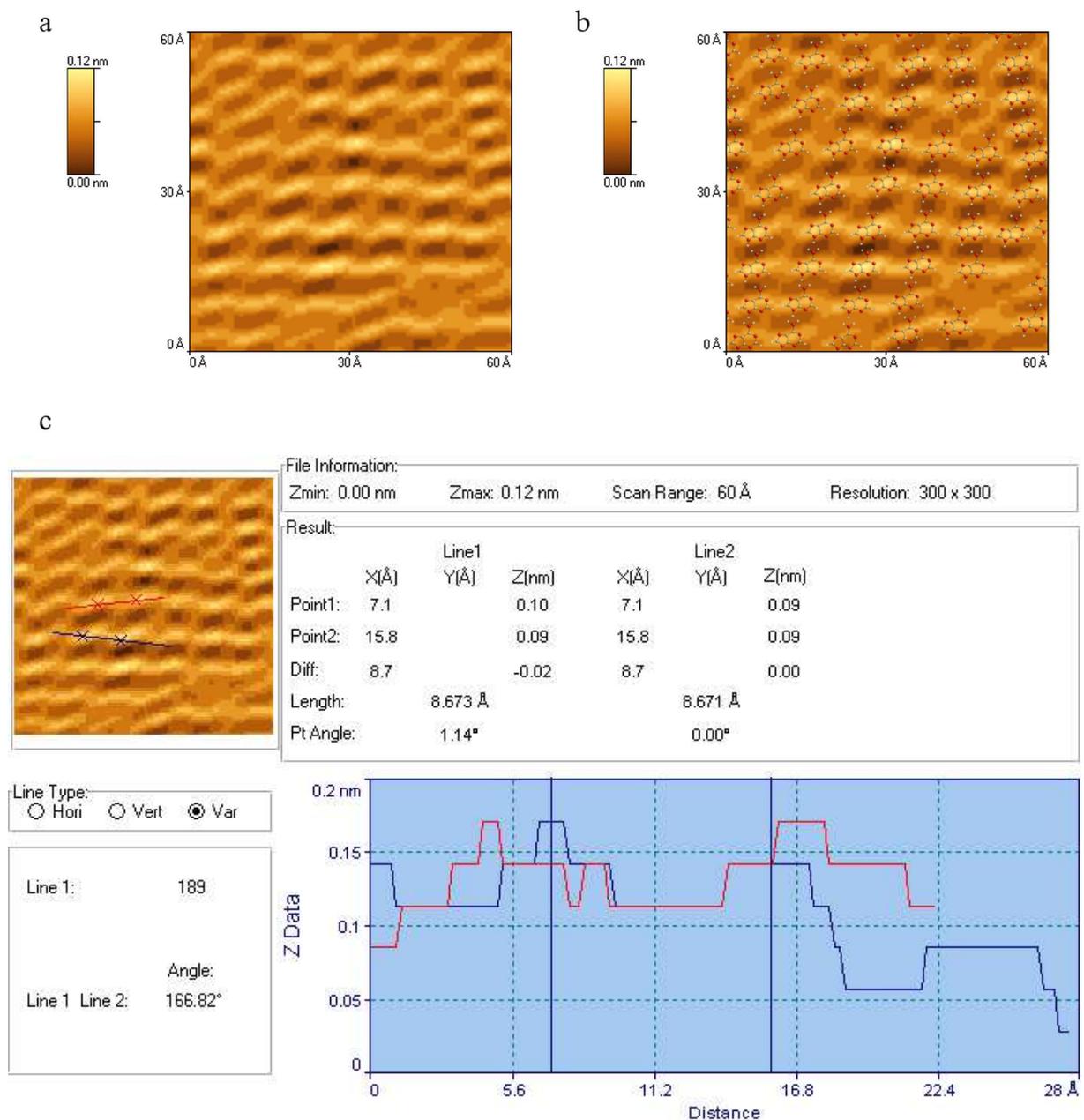


Abb. 4.52: ECSTM $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $50 \mu\text{M Adenin}$, $0,1 \text{ M HClO}_4$; $\text{Au}(111)$; **a**: $I_t = 0,40 \text{ nA}$, $E = -50 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = 5 \text{ mV}$, scan rate 20 nm/s ; **b**: Darstellung der Adsorption von Adenin mit Einheitszelle; **c**: Linienprofil zur Abb. 4.52a

Die Adeninmoleküle sind flach zur Oberfläche der Elektrode orientiert. Ein Neigungswinkel der Adeninmoleküle an der Substratoberfläche kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Der Vergleich mit der Adsorbatstruktur einer Lösung von 0,2 mM der Nucleobase in Perchlorsäure (Abb. 4.30) zeigt, dass für eine geringere Konzentration der Nucleobase die Bedeckung der Elektrodenoberfläche erwartungsgemäß abnimmt. Neben Bereichen der dimeren Struktur der Adeninmoleküle weist die Oberfläche der Elektrode mehrere Lücken auf, in denen sich keine geordnete Struktur ausbildet. Das Linienprofil von Abb. 4.52a ergibt Molekülabstände zwischen $8,7 \pm 0,5 \text{ \AA}$ und $11,8 \pm 0,6 \text{ \AA}$ (Abb. 4.52c). Diese Werte entsprechen den Abständen von 3 bzw. 4 Goldatomen, so dass für dieses Potential ebenfalls von der Chemisorption der Adeninmoleküle an der Oberfläche der Elektrode ausgegangen werden kann.

Potentialbereich II:

In Bereich II setzt die Abscheidung von Kupfer ein. In einer Messreihe der Konzentration von 5 μM Adenin wurde das Potential der Arbeitselektrode stufenweise in den negativen Bereich erweitert. Abb. 4.53 zeigt die Oberfläche der Elektrode für verschiedene Potentiale.

Abb. 4.53a zeigt zunächst die Terrassenstruktur der Elektrodenoberfläche von Bereich I für ein Potential von $E = 80 \text{ mV}$. Diese Struktur bleibt bis zu einem Potential von $E = -250 \text{ mV}$ stabil (Abb. 4.53b). Erreicht das Potential einen Wert von $E = -300 \text{ mV}$, so werden die Kanten der Terrassen zunächst undeutlich abgebildet (Abb. 4.53c). Die Kanten der Terrassen ändern ihre Form, während sich neue Terrassen ausbilden. Der Prozess ist auch nach 6 min. nicht abgeschlossen (Abb. 4.53d). Dieses Verhalten entspricht der Abscheidung von Kupfer in Perchlorsäure (vgl. Abb. 4.14). Für eine Konzentration von 5 μM Adenin ist die Oberfläche der Elektrode nicht vollständig mit der Nucleobase bedeckt. An den freien Stellen der Oberfläche kann die Abscheidung der Kupferionen ungehindert ablaufen. Dieser Prozess entspricht dem Strommaximum A1 von Abb. 4.47. Mit steigender Konzentration von Adenin wird die Kupferabscheidung an den Kanten der Terrassen unterdrückt. Die Adeninmoleküle sind weiterhin flach zur Oberfläche der Elektrode orientiert (Abb. 4.53e). Die Abmessungen der Einheitszelle von Abb. 4.53f betragen $a = 5,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b = 8,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 62 \pm 3^\circ$. Diese Werte entsprechen einer (2×3) Struktur der adsorbierten Moleküle, die exakt mit den Abständen der dimeren Anordnung der Adeninmoleküle übereinstimmt, die für eine Lösung von 0,2 mM Adenin in Perchlorsäure ermittelt wurden. Daher kann auch in diesem Potentialbereich von einer flachen Anordnung der Adeninmoleküle ausgegangen werden.

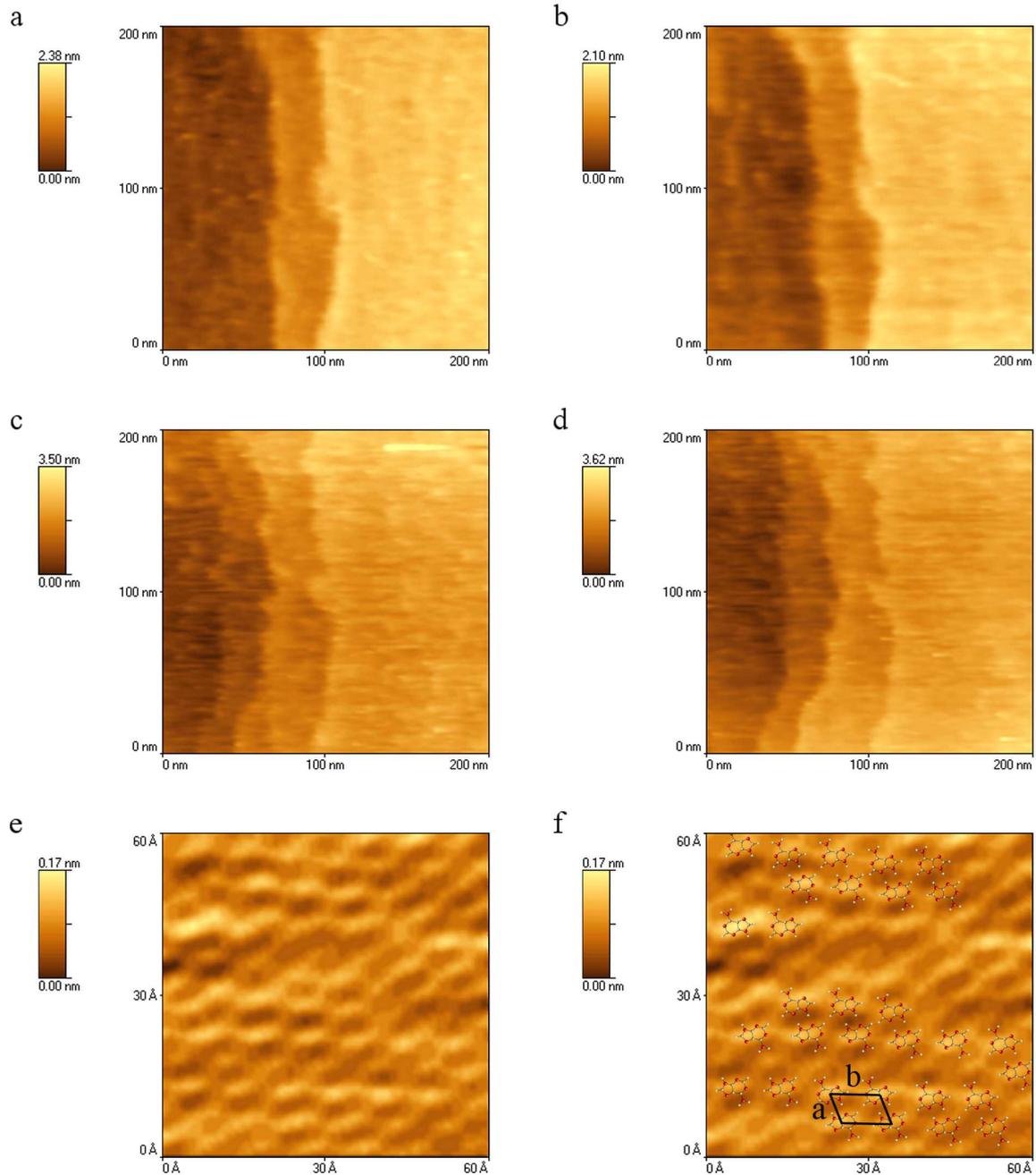


Abb. 4.53: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 5 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 1,00$ nA, $V_{\text{bias}} = -10$ mV, scan rate 2000 nm/s; **a**: $E = 80$ mV; **b**: $E = -250$ mV; **c**: $E = -300$ mV; **d**: wie **c** nach 6 min.; **e**: 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 50 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; $I_t = 0,40$ nA, $E = -300$ mV, $V_{\text{bias}} = -5$ mV, scan rate 20 nm/s; **f**: Darstellung der Adsorption von Adenin mit Einheitszelle

Der Nachweis der dimeren Struktur war in Potentialbereich I nicht möglich. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der langsamen Kinetik des Bildungsprozesses der dimeren Struktur, da die Aufnahme der ECSTM Abbildung von Abb. 4.53e etwa 30 min. nach der Zugabe des Elektrolyten erfolgte. Das Linienprofil von Abb. 4.53e ist in Abb. 4.54 dargestellt.

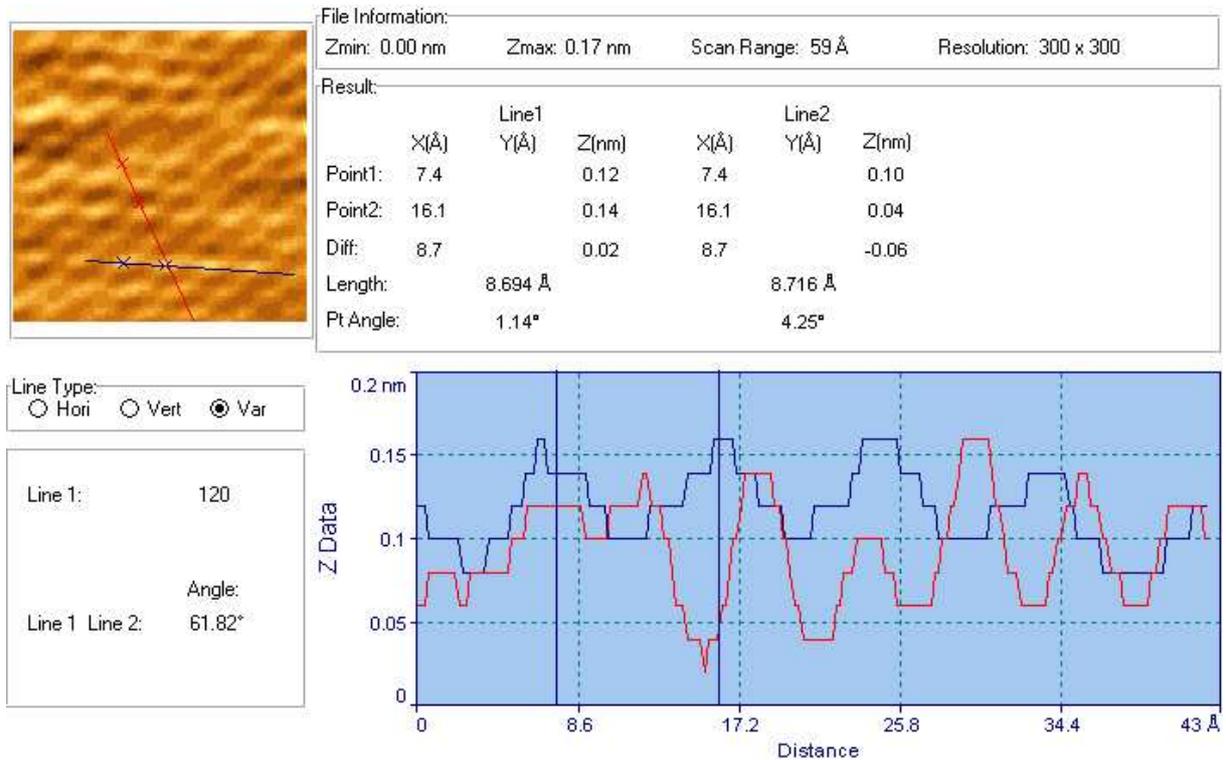


Abb. 4.54: Linienprofil zur Abb. 4.53e

Potentialbereich III:

Für ein Potential von $E = -500$ mV (Bereich III) setzt die Abscheidung von Kupfer auf den Terrassenflächen ein (Abb. 4.55). Abb. 4.55a zeigt die Elektrodenoberfläche vor der Kupferabscheidung bei einem Potential von $E = -100$ mV. Anschließend wurde das Potential der Arbeitselektrode auf einen Wert von $E = -500$ mV eingestellt. Es bildeten sich ausgedehnte Kupferinseln auf der Oberfläche der Elektrode, da für die geringe Konzentration an Adenin die Oberfläche nicht vollständig mit der Nucleobase bedeckt ist. Gleichzeitig dehnten sich die Stufengrenzen der Terrassen aus (Abb. 4.55b). Nach etwa 6 min. hatte sich die Abscheidung der Kupferionen bereits deutlich verlangsamt (Abb. 4.55c). Auch nach 30 min. hatte sich an der Elektrodenoberfläche keine vollständige Kupferlage abgeschieden (Abb. 4.59d). Für eine vollständige Bedeckung von Kupfer wäre erneut die Terrassenstruktur von Abb. 4.59a abgebildet worden. Die Kontur dieser Terrasse wurde zur Übersicht in das STM Bild eingefügt. Die Bedeckung von Kupfer beträgt nach 30 min. etwa 60%. Dieser Wert ergibt eine erforderliche Ladung von $264 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und entspricht somit etwa der Ladungsmenge, die von Avci nach dieser Abscheidungsdauer ermittelt wurde [132]. Eine mögliche Erklärung für die kinetische Hemmung der Abscheidung der Kupferionen liefert die molekulare Auflösung der Oberfläche (Abb. 4.55e). Es sind mehrere Bereiche erkennbar, in denen die Adeninemoleküle mit unterschiedlicher Struktur an der Elektrodenoberfläche angeordnet sind.

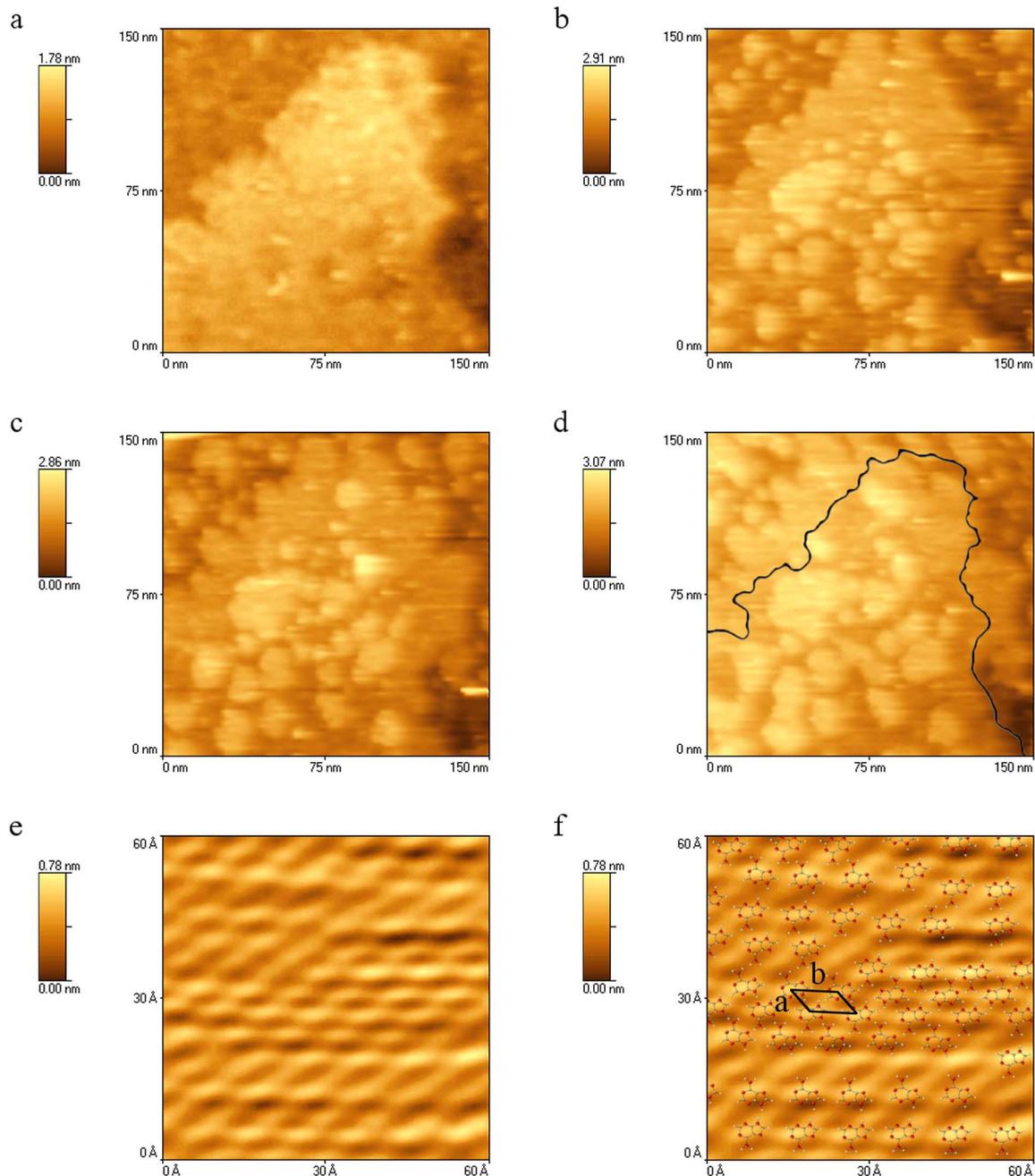


Abb. 4.55: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 5 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 1,00$ nA, $V_{\text{bias}} = -100$ mV, scan rate 2000 nm/s; **a**: $E = -100$ mV; **b**: $E = -500$ mV; **c**: $E =$ wie **c** nach 6 min.; **d**: wie **c** nach 30 min. ; **e**: $I_t = 2,00$ nA, $E = -500$ mV, $V_{\text{bias}} = -6$ mV, scan rate 20 nm/s; **f**: Darstellung der Adsorption von Adenin mit Einheitszelle

Die Abmessung der Einheitszelle der dicht gepackten Anordnung von Abb. 4.55e ergibt sich aus dem Linienprofil zu $a = 5,8 \pm 0,2$ Å, $b = 8,8 \pm 0,1$ Å und $\gamma = 43 \pm 3^\circ$ (Abb. 4.56). Diese Werte entsprechen ebenfalls den Abmessungen der Einheitszelle der dimeren (2×3) Struktur der Adeninmoleküle an der Au(111) Elektrode. Die Abscheidung der Kupferionen

erfolgt in den Bereichen der Elektrodenoberfläche, in denen eine geringe Bedeckung mit Molekülen der Nucleobase vorliegt. Im Zyklovoltammogramm von Abb. 4.47 ist dieser Prozess durch das Strommaximum A2 gekennzeichnet. In den Bereichen der dimeren Struktur der adsorbierten Adeninmoleküle wird aufgrund deren Stabilität die Goldoberfläche vor der Abscheidung der Kupferionen inhibiert.

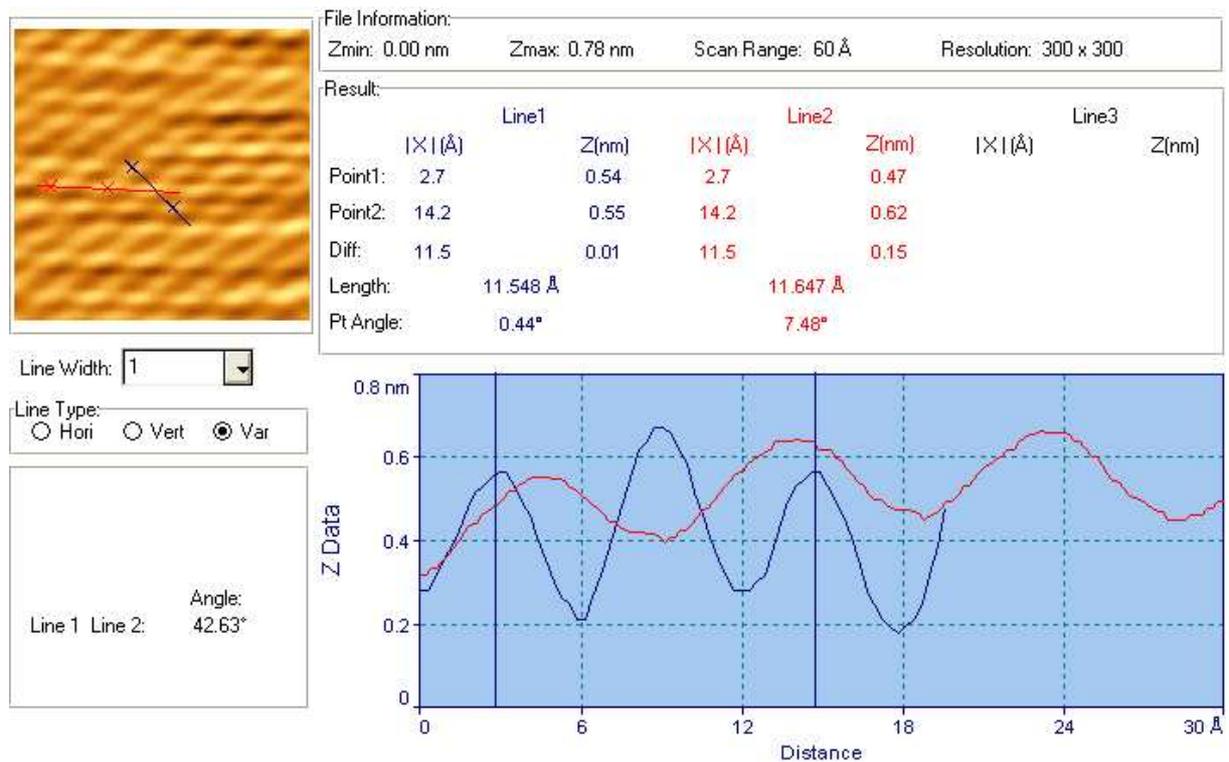


Abb. 4.56: Linienprofil zur Abb. 4.55e

Abb. 4.57 zeigt die Abscheidung von Kupfer für eine Konzentration von 50 μM Adenin. Das Potential der Arbeitselektrode wurde stufenweise in den negativen Bereich erweitert. Für ein Potential von $E = -50$ mV sind die durch die Aufhebung der Rekonstruktion gebildeten Goldinseln zu erkennen (Abb. 4.57a). Für ein Potential von $E = -250$ mV ändert sich die Struktur der Oberfläche nur unwesentlich (Abb. 4.57b). Die Kupferabscheidung setzt für ein Potential von $E = -320$ mV an den Terrassenstufen ein (Abb. 4.57c). Dieser Prozess ist auch nach 9 min. nicht abgeschlossen (Abb. 4.57d). Die Abscheidung der Kupferionen setzt sich auch für ein Potential von $E = -500$ mV unverändert fort (Abb. 4.57e). Jedoch ist auch nach 9 min. keine Bildung von Kupferinseln auf den Oberflächen der Goldterrassen zu beobachten (Abb. 4.57f). Die ausgedehnten Bereiche der dimeren Adsorbatstruktur der Adeninmoleküle inhibieren folglich weitgehend den Abscheidungsprozess an ebenen Flächen, so dass nur an den Terrassenstufen der Wachstumsprozess zu beobachten ist. Im Zyklovoltammogramm von

Abb. 4.49 zeigt sich dieser Effekt durch die Verschiebung des Strommaximums A2 mit steigender Konzentration an Adenin in den negativen Potentialbereich. Die Überlagerung der Strommaxima der Kupferauflösung D1 und D2 für hohe Konzentrationen der Nucleobase ergibt sich aus der hohen Bedeckung an adsorbierten Molekülen, da der Flächenanteil von gänzlich unbedeckten Bereichen der Elektrodenoberfläche zu gering ist. Die Struktur der Goldinseln blieb in diesem Potentialbereich zum Teil erhalten.

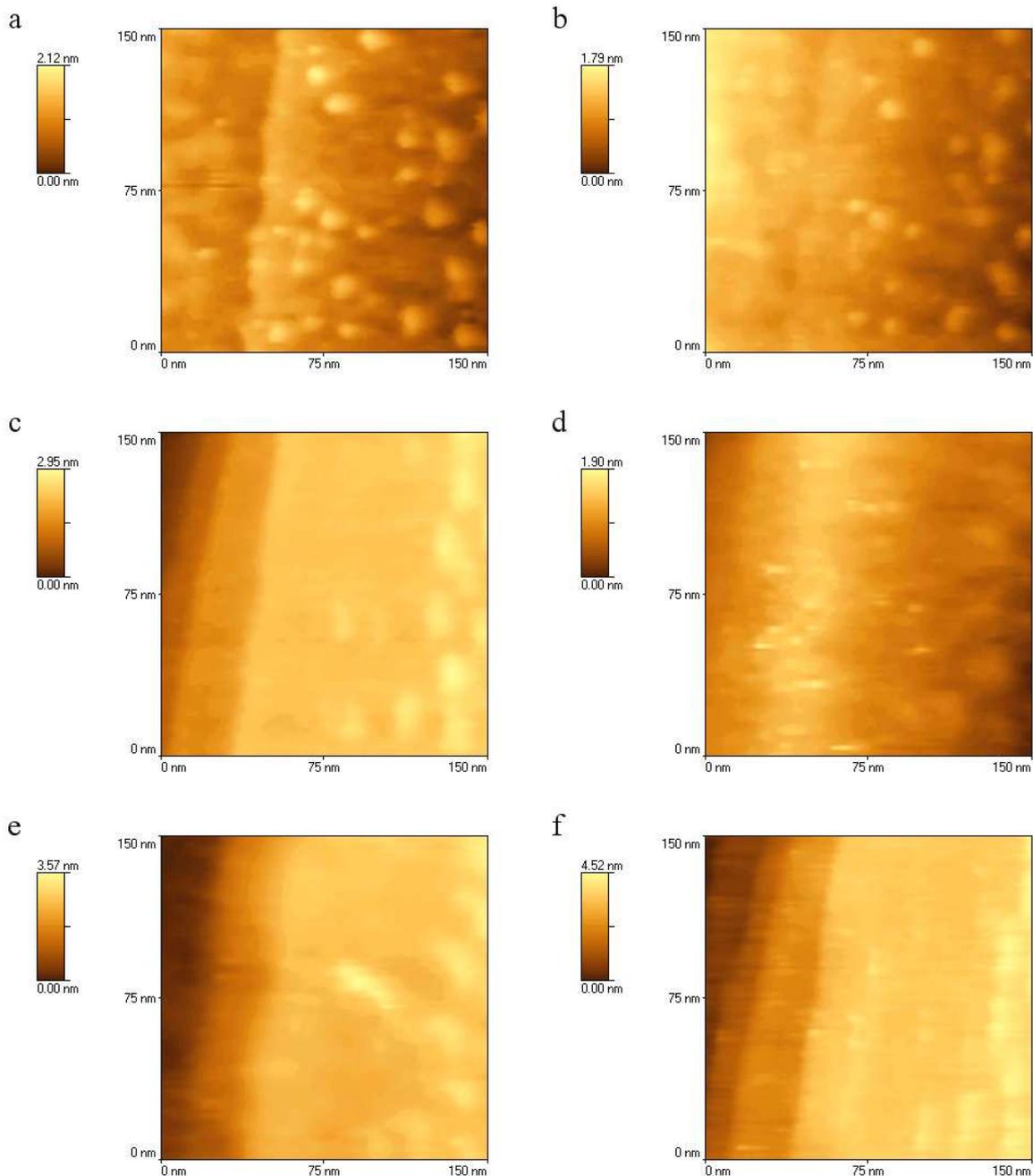


Abb. 4.57: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 50 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 0,40$ nA, $V_{\text{bias}} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; **a**: $E = -50$ mV; **b**: $E = -250$ mV; **c**: $E = -320$ mV; **d**: wie **c** nach 9 min.; **e**: $E = -500$ mV; **f**: wie **e** nach 9 min.

In Abb. 4.58 sind die unterschiedlichen Mechanismen der Kupferabscheidung aus adeninhaltigen Lösungen an der Au(111) Elektrode für unterschiedliche Konzentrationen der Nucleobase zusammengefasst.

Abb. 4.58a zeigt die Adsorption von Adenin an der Oberfläche der Elektrode für eine geringe Lösungskonzentration der Nucleobase. Die Nukleation der sich abscheidenden Kupferionen setzt sowohl an den Fehlstellen der Elektrodenoberfläche als auch im Umfeld der adsorbierten Adeninmoleküle ein (Abb. 4.58b).

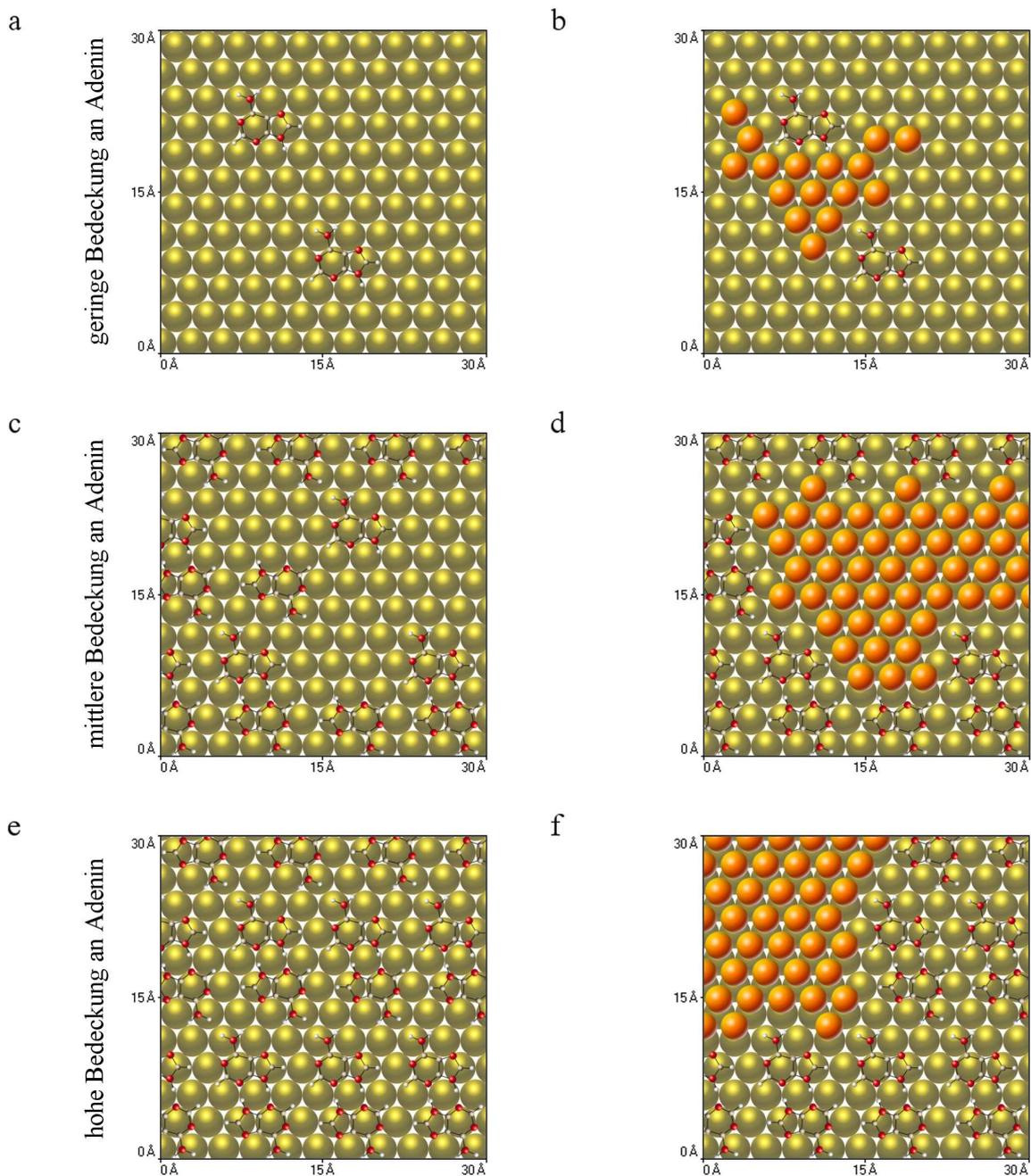


Abb. 4.58: Mechanismen der Kupferabscheidung aus adeninhaltigen Lösungen an der Au(111) Elektrode

Für eine mittlere Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Adeninmolekülen ergeben sich zwei unterschiedliche Adsorbatstrukturen der Nucleobase. In Abhängigkeit von der Konzentration der Nucleobase bilden sich Bereiche der geordneten Adsorbatstruktur von dimeren Einheiten aus. Zwischen diesen Domänen existieren Lücken, in denen die Adsorption isolierter Adeninmoleküle erfolgt (Abb. 4.58c). Durch die Abscheidung der Kupferionen werden die isolierten Adeninmoleküle von der Oberfläche der Elektrode verdrängt, und die Ausbildung der Kupfermonoschicht ist in diesen Bereichen der Oberfläche als Inselbildung erkennbar (Abb. 4.58d). Für eine hohe Konzentration an Adenin ist die Oberfläche der Elektrode zum größten Teil mit der geordneten Adsorbatstruktur der Nucleobase bedeckt (Abb. 4.58e). Die Abscheidung der Kupferionen vollzieht sich nun an den Randbereichen der geordneten Adsorbatstruktur, so dass die Ausbildung der Kupferlage im Schichtwachstum erfolgt (Abb. 4.58f). Über die Adsorbatstruktur der Adeninmoleküle auf der Kupfermonoschicht kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Aufgrund der geringen Kontrastwerte der ECSTM Abbildungen lässt sich keine eindeutige Aussage herleiten. Die starke kinetische Hemmung der Volumenabscheidung von Kupfer setzt eine starke Adsorption der Adeninmoleküle zur Kupferschicht voraus, so dass unter elektrochemischen Bedingungen an der Cu(111) Ebene möglicherweise eine ähnliche Adsorbatstruktur zu erwarten ist, die bereits im Ultrahochvakuum ermittelt wurde (vgl. Abb. 4.24). Die Tatsache, dass für eine Konzentration von etwa 5 μM Adenin das Stromsignal der Auflösung der Kupferschicht ebenfalls zwei Maxima ergibt, legt jedoch die Vermutung nahe, dass sich an der mit Kupfer bedeckten Elektrode ebenfalls zwei unterschiedliche Adsorbatstrukturen von Adenin ausbilden.

Potentialbereich IV:

Abschließend wurde die Volumenabscheidung von Kupferionen für eine Konzentration von 50 μM Adenin untersucht (Bereich IV). Da sich während der Volumenabscheidung von Kupfer keine ECSTM Abbildungen aufnehmen lassen, wurde die Oberfläche der Elektrode zunächst für ein Potential von $E = -500$ mV aufgenommen. Anschließend wurde das Potential der Arbeitselektrode für 30 s auf einen Wert von $E = -700$ mV eingestellt. Danach wurde der gleiche Ausschnitt der Elektrode für ein Potential von $E = -500$ mV abgebildet.

Abb. 4.59a zeigt die Elektrodenoberfläche vor der Volumenabscheidung für ein Potential von $E = -500$ mV. In Abb. 4.59b ist die Vergrößerung einer Goldinsel dargestellt. Nachdem das Potential der Arbeitselektrode für 30 s auf einen Wert von $E = -700$ mV eingestellt worden war, zeigten sich an der Oberfläche der Elektrode mehrere Kupferinseln (Abb. 4.59c). Die Volumenabscheidung von Kupfer erfolgt sowohl an den Stufen der Terrassen als auch auf

ebenen Flächen. Die Struktur der Goldinsel bleibt weitgehend erhalten (Abb. 4.59d). Die dreidimensionale Abbildung verdeutlicht, dass die Volumenabscheidung von Kupfer nach dem Stranski-Krastanov Wachstum erfolgt (Abb. 4.59e). Somit entspricht die Volumenabscheidung in adeninhaltigen Lösungen dem Mechanismus, der auch für thyminhaltige Lösungen für hohe Überspannungen ermittelt wurde.

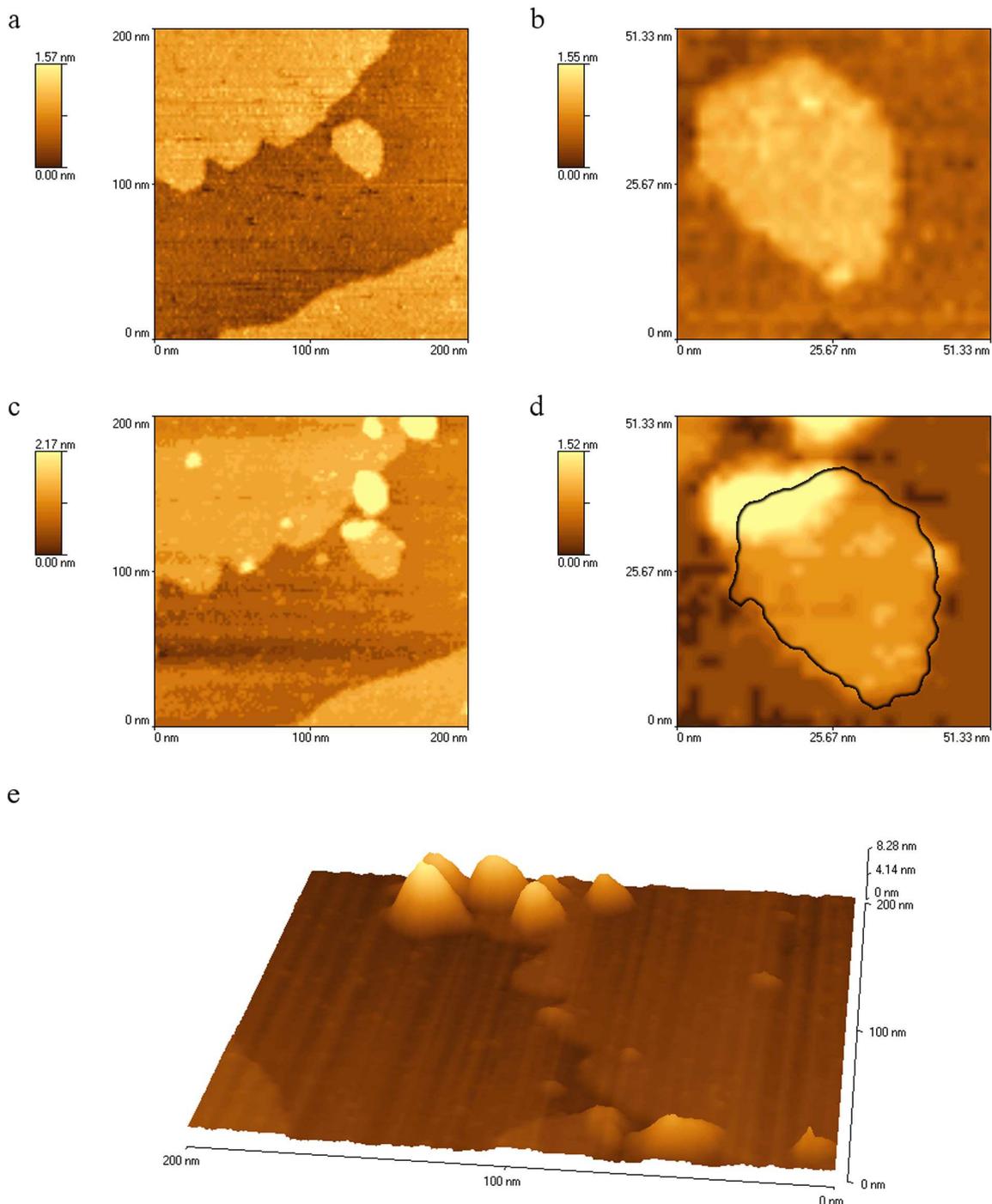


Abb. 4.59: ECSTM 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 50 μM Adenin, 0,1 M HClO_4 ; Au(111); $I_t = 5,00$ nA, $V_{\text{bias}} = 50$ mV, scan rate 2000 nm/s; W-Spitze; **a**: $E = -500$ mV; **b**: Ausschnittsvergrößerung von **a**; **c**: wie **a** nach 30 s bei $E = -700$ mV; **d**: Ausschnittsvergrößerung von **c**; **e**: 3d-Darstellung der Elektrodenoberfläche

5. Zusammenfassung

Die Adsorption organischer Moleküle an der Oberfläche einer Elektrode beeinflusst deren elektrochemisches Verhalten nachhaltig. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Adsorption der Nucleobasen Thymin und Adenin an der Au(111) Elektrode auf die Abscheidung von Kupfer untersucht. Durch ECSTM Untersuchungen wurde die Struktur der Adsorbatfilme bestimmt, und in Verbindung mit den elektrochemischen Befunden konnte der Mechanismus der Kupferabscheidung an der Au(111) Elektrode ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen, den Metallionen und der Elektrodenoberfläche zu einem komplexen Abscheidungsprozess beitragen. Die gewonnenen Erkenntnisse mögen einen Beitrag leisten, dass durch die gezielte Modifikation organischer Moleküle neuartige Katalysatoren bzw. Inhibitoren entwickelt werden können.

Die Konstruktion der Silber-Silberionenelektrode erwies sich für die ECSTM Untersuchungen als vorteilhaft. Einerseits liefert diese Referenzelektrode ein konstantes Potential, andererseits lassen sich die Potentialwerte der Arbeitselektrode der ECSTM Messungen direkt mit denen der elektrochemischen Ergebnisse vergleichen.

Für die ECSTM Untersuchungen wurden erstmals vergoldete Wolframspitzen verwendet, wodurch die Qualität der ECSTM Bilder zum Teil erheblich verbessert werden konnte. Die molekulare Auflösung der Elektrodenoberfläche war nur mit den vergoldeten Spitzen möglich. Für Auflösungen von 100 – 500 nm ergaben die geätzten Wolframspitzen eine bessere Darstellung von der Oberfläche der Elektrode, so dass z.B. die Stufen der Terrassen deutlicher abgebildet wurden. Rekonstruktionslinien waren nur mit diesen Spitzen erkennbar. Dieses Verhalten beruht wahrscheinlich auf der schlechteren Geometrie der vergoldeten Spitzen.

Für die Unterpotentialabscheidung von Kupfer in sulfathaltiger Lösung konnten an der Au(111) Elektrode sowohl die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur als auch die (1×1) -Kupferschicht abgebildet werden. Die Abstände der Sulfationen betragen für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur $5,0 \text{ \AA}$, was dem theoretischen Wert entspricht. Für die (1×1) -Kupferlage wurden Abstände von $2,8 \text{ \AA}$ ermittelt. Dieser Wert liegt etwas unterhalb von dem zu erwartenden Abstand von $2,89 \text{ \AA}$.

Die Kupferabscheidung in perchlorathaltiger Lösung unterliegt einer kinetischen Hemmung. Für positive Potentiale wurde der Abstand der Goldatome mit $2,9 \text{ \AA}$ bestimmt. Ab einem Potential von -250 mV setzt an den Terrassenstufen die Abscheidung von Kupfer ein. Erst für ein Potential von -450 mV bilden sich ausgedehnte Monoschichten von Kupfer an der Oberfläche der Elektrode aus. Für ein Potential von -500 mV setzt die Volumenabscheidung ein. Es bilden sich zunächst einzelne Kristallite an der Oberfläche der Elektrode, die eine unregelmäßige Struktur aufweisen. Wird das Potential weiter in den negativen Bereich abgesenkt, erfolgt die Kupferabscheidung in großen Inseln.

Es wurde weiterhin die Adsorbatstruktur der beiden Nucleobasen Thymin und Adenin an der Au(111) Elektrode für verschiedene Potentialwerte untersucht. Im negativen Potentialbereich ist die Nucleobase Thymin an der Oberfläche physisorbiert, wobei die Moleküle flach zur Au(111) Ebene orientiert sind. Die Einheitszelle der Adsorbatstruktur weist Abmessungen von $a = 6,5 \text{ \AA}$, $b = 7,1 \text{ \AA}$ und $\gamma = 75^\circ$ auf. Diese Struktur ist somit nicht zur (111) Fläche der Goldelektrode kommensurabel.

Für positive Potentialwerte erfolgt der Übergang zur chemisorbierten Phase, wobei sich die Moleküle in die senkrechte Position aufrichten. Die Abmessungen der Einheitszelle der Adsorbatstruktur betragen $a = 5,0 \text{ \AA}$, $b = 5,8 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$. Bezogen auf die Au(111) Ebene entspricht diese Anordnung der $(2 \times \sqrt{3})$ Struktur.

Die Adsorbatstruktur der Nucleobase Adenin konnte unter diesen Messbedingungen erstmals an der Au(111) Elektrode durch in situ ECSTM Untersuchungen bestimmt werden. Adenin ist im gesamten Potentialbereich flach zur Elektrodenoberfläche orientiert. Ein Neigungswinkel der Moleküle kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im positiven Potentialbereich erfolgt die Bildung einer zur Goldebene kommensurablen Adsorbatstruktur, die sich aus jeweils zwei dimeren Einheiten der Adeninmoleküle zusammensetzt. Die Abmessungen der Einheitszelle dieser Struktur betragen $a = 14,5 \text{ \AA}$, $b = 8,7 \text{ \AA}$ und $\gamma = 60^\circ$. Bezogen auf die Au(111) Ebene entsprechen diese Werte einer (3×5) Struktur. Für negative Potentialwerte lassen sich keine bestimmten Aussagen über die Adsorbatstruktur der Adeninmoleküle an der Oberfläche der Goldelektrode herleiten, da die einsetzende Reduktion von Sauerstoff die Aufnahme der ECSTM Bilder zu stark beeinträchtigt.

Die Nucleobase Thymin zeigt an der Au (111) Elektrode eine bisher einzigartige Wechselwirkung auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer. Einerseits führt die Ausbildung der

kondensierten Phase der Nucleobase zu einer Inhibierung der Kupferabscheidung. Andererseits begünstigt die Bildung eines Kupfer-Thymin Komplexes die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au (111) Elektrode. Dieses widersprüchliche Verhalten spiegelt sich in dem Einfluss der Konzentration von Thymin auf den Mechanismus der Kupferabscheidung wider.

Im positiven Potentialbereich sind die Thyminmoleküle an der Oberfläche der Au(111) Elektrode chemisorbiert. Die Adsorbatstruktur der Thyminmoleküle entspricht der Anordnung von thyminhaltigen Lösungen in Perchlorsäure.

Für negative Potentiale erfolgt für geringe Konzentrationen von Thymin zunächst die Adsorption des Kupfer-Thymin Komplexes. Die Adsorption des Kupfer-Thymin Komplexes wird für hohe Konzentrationen von Thymin durch die Ausbildung der kondensierten Phase der Nucleobase inhibiert. Anschließend setzt die Abscheidung einer vollständigen Monoschicht von Kupfer ein. Die ECSTM Bilder zeigen, dass die Thyminmoleküle auf der (1×1) -Kupferlage senkrecht orientiert sind, obwohl für diese Potentiale die Moleküle an der freien Au(111) Ebene flach angeordnet sind. Die Struktur der chemisorbierten Nucleobase entspricht zum Teil der $(2 \times \sqrt{3})$ Struktur der an der Au(111) Elektrode chemisorbierten Thyminmoleküle. Es finden sich jedoch auch Bereiche, in denen die Thyminmoleküle eine (2×2) Anordnung einnehmen.

Die starke Wechselwirkung zwischen Thymin und der abgeschiedenen Kupfermonoschicht inhibiert die Oberfläche der Elektrode vor der Volumenabscheidung. Für geringe kathodische Überspannungen erfolgt die Metallabscheidung im Schichtwachstum, während für hohe kathodische Überspannungen große Kupferinseln abgeschieden werden.

Obwohl Adenin ebenfalls einen verstärkenden Einfluss auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode ausübt, so zeigt sich, dass der Mechanismus der Metallabscheidung im Gegensatz zur Nucleobase Thymin auf unterschiedlichen Prozessen beruht.

Für geringe Konzentrationen von Adenin erfolgt die Abscheidung der Monoschicht von Kupfer an den von der Nucleobase unbedeckten Stellen der Elektrode. Die adsorbierten Adeninmoleküle fördern die Keimbildung der sich abscheidenden Metallionen.

Mit steigenden Konzentrationen von Adenin bilden sich ausgedehnte Adsorbatdomänen an der Oberfläche der Elektrode aus, die sich aus geordneten, dimeren Einheiten der Adeninmoleküle zusammensetzen. Die Kupferabscheidung erfolgt zunächst in den Bereichen

geringer Bedeckung der Nucleobase, so dass die Metallabscheidung in zweidimensionalen Inseln erfolgt.

Für hohe Konzentrationen an Adenin unterliegt die Kupferabscheidung einer zunehmenden Hemmung. Das Wachstum einzelner Kupferbereiche auf Terrassenflächen wird nicht mehr beobachtet. Die Volumenabscheidung von Kupfer wird ebenfalls durch die starke Adsorption von Adenin unterdrückt. Die Metallabscheidung erfolgt in großen Kupferinseln.

In Tab. 1 sind die Adsorbatstrukturen der beiden Nucleobasen für unterschiedliche Potentiale zusammengefasst. Die Struktur bezieht sich jeweils auf die kleinste regelmäßige Anordnung der adsorbierten Moleküle. Die Angabe der Bedeckung bezieht sich auf den maximalen Wert, der für die Ausbildung einer idealen Adsorbatstruktur zu erwarten ist. Strukturen, die nicht kommensurabel zur Au(111) Ebene sind, sind in der Tabelle mit n.k. verzeichnet.

System	Potential vs. Ag/Ag ⁺	Orientierung	Einheitszelle	Struktur	Bedeckung Mol/cm ²
Thymin	-300 mV Au(111)	flach	a = 6,5 Å, b = 7,1 Å $\gamma = 75^\circ$	n.k.	$3,72 \cdot 10^{-10}$
	500 mV Au(111)	senkrecht	a = 5,0 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 90^\circ$	$(2 \times \sqrt{3})$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
Thymin, Kupfer	-450 mV	senkrecht	a = 5,8 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×2)	$5,74 \cdot 10^{-10}$
		senkrecht	a = 5,0 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 90^\circ$	$(2 \times \sqrt{3})$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
Cu-Thym. Komplex	-350 mV Au(111)	senkrecht	a = 4,1 Å; b = 6,9 Å $\gamma = 78^\circ$	n.k.	$6,00 \cdot 10^{-10}$
Adenin	-300 mV Au(111)	flach	a = 14,5 Å; b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(3×5)	$1,53 \cdot 10^{-10}$
Adenin, Kupfer	-300 mV Au(111)	flach	a = 5,8 Å, b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×3) e.D.	$1,53 \cdot 10^{-10}$
	-500 mV Au(111)	flach	a = 5,8 Å, b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×3) e.D.	$1,53 \cdot 10^{-10}$

Tab. 3: Strukturen der Nucleobasen an der Au(111) Elektrode

Für geringe Konzentrationen an Adenin lagern sich die Moleküle nur vereinzelt zur dimeren Anordnung zusammen. Die (2×3) Struktur der einzelnen Dimerenpaare ist in der Tabelle mit e.D. gekennzeichnet. Aufgrund des lateralen Raumbedarfs dieser Anordnung ist für hohe Konzentrationen an Adenin ebenfalls die Ausbildung der (3×5) Struktur zu erwarten. Daher beträgt die maximale Bedeckung für dieses System ebenfalls $1,53 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^2$.

6. Anhang

6.1 Konstanten

e_0 = Elementarladung	$= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
F = Faraday-Konstante	$= 96484,6 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$
k = Boltzmann Konstante	$= 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
N_A = Avogadrosche Konstante	$= 6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R = Gaskonstante	$= 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$= 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$

6.2 Symbole

a = Radius der hydratisierten Ionen
a_i = Aktivität der Ionensorte i
A = Plattenfläche des Kondensators
c_i = Konzentration der Ionensorte i
C = Kapazität des Kondensators
d = Plattenabstand des Kondensators
D_i = Diffusionskoeffizient der Ionensorte i
E = Feldstärke, Potentialdifferenz
g = Wechselwirkungsparameter
ΔG = freie Enthalpie
i = Stromdichte
i_0 = Austauschstromdichte
I = Ionenstärke, Stromstärke
k = Geschwindigkeitskonstante
k_N = Keimbildungsrate

L = mittlerer Abstand der Terrassenkanten

n_i = Teilchendichte

Q = Ladung

R_i = elektrischer Widerstand, Reaktionswiderstand

R_D = Durchtrittswiderstand

t = Zeit

T = Temperatur

U = Spannung

z_i = Ladungszahl der Ionensorte i

α = Durchtrittsfaktor

β = Gleichgewichtskonstante

γ = Grenzflächenenergie

δ_N = Nernstsche Diffusionsschichtdicke

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante

η = Überspannung

θ = Bedeckungsgrad

λ_0 = Eindringtiefe der Adatome

μ_i = chemisches Potential der Ionensorte i

μ_i^* = elektrochemisches Potential der Ionensorte i

v = Reaktionsgeschwindigkeit, Potentialvorschub

$\rho(x)$ = Raumladungsdichte

φ = elektrisches Potential

χ = Oberflächenpotential

6.3 Literaturverzeichnis

- [1] U. Hartmann, Nanotechnologie, Spektrum-Akademischer Verlag, Heidelberg 2006
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2442
- [3] A.A. Balandin, Z. Phys. Chem. **2** (1929) 289
- [4] J. Hagen, Technische Katalyse, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [5] G. Ertl, Angew. Chemie 102 (1990) 1258
- [6] G. Ertl, Spektrum der Wissenschaft, Digest: Moderne Chemie II (2000) 52
- [7] P. Gründler, Chemische Sensoren, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (2004)
- [8] S. Flink, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, Advanced Materials **12**, No. **18** (2000) 1315
- [9] S. Zhang, C.M. Cardona, L. Echegoyen, Chem. Commun. **43** (2006) 4461
- [10] U. Akiba, M. Fujihira, Preparation of Self-assembled Monolayers (SAMs) on Au and Ag, Encyclopedia of Electrochemistry **10** (2007)
- [11] M. Suzuki, S. Fujii, S. Wakamatsu, U. Akiba, M. Fujihira, Nanotechnology **15** (2004) 150
- [12] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnæs, and D.K. Schwartz, Science **263**, No. **5154** (1994) 1726
- [13] W. Machu, Metallische Überzüge, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1948)
- [14] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin 1990
- [15] E.A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306
- [16] J. Lipkowski, P.N. Ross, Structure of Electrified Interfaces, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)
- [17] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, J. Electroanal. Chem. **107** (1980) 205
- [18] H. Melle, E. Menzel, Z. Naturforsch. **33A** (1978) 282
- [19] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1998)

- [20] Handbook of Chemistry and Physics, R.C. West, Editor, CRC Press, Palm Beach Florida (1978)
- [21] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3., durchgesehene Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)
- [22] H. Brandes, Z. physik. Chem. **142** (1929) 97
- [23] D. Pletcher, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, Ltd. (1985)
- [24] W. Schmickler, Grundlagen der Elektrochemie, Verlag Vieweg, Wiesbaden (1996)
- [25] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Volume 2, Plenum Press, New York (1970)
- [26] C. Günther, S. Günther, E. Kopatzki, R.Q. Hwang, J. Schröder, J. Vrijmoeth, R.J. Behm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 552
- [27] H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1954)
- [28] E. Bauer, J.H. van der Merwe, Phys. Rev. B **33** (1986) 3657
- [29] K.F. Herzfeld, Physik. Z. **14** (1913) 29
- [30] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruña, Chem. Rev. **101**, (2001) 1897
- [31] C. Donner, Dissertation, Freie Universität Berlin (1994)
- [32] M. Avrami. J. Chem. Phys. **7** (1937) 1130
- [33] E. Bosco, S.K. Rangarajan, J. Chem. Soc, Faraday Trans.1, **77** (1981) 1673
- [34] D. Shugar and J.J. Fox, Biochim. et Biophys. Acta **9** (1952) 199
- [35] S. Furberg and A. Hordvik, Acta Chem. Scand. **10** (1956) 135
- [36] K. Ozeki, N. Sakabe and J. Tanaka, Acta Cryst. **B25** (1969) 1038
- [37] S.M. Tretyak, V.V. Mitkevich, L.F.Sukhodub, Kristallografiya **32** (1987) 1268
- [38] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, G. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 178
- [39] G. Binnig, H. Rohrer, Spektrum der Wissenschaft **10** (1985) 62
- [40] C.M. Lieber, J. Liu und P.E. Sheehan, Angew. Chem. **108** (1996) 749
- [41] A. Sommerfeld, H. Bethe, Handbuch der Physik Bd. 24/2, H. Geiger, K. Scheel, Editors, Springer Verlag, Heidelberg (1933)
- [42] J. Frommer, Angew. Chem. **104** (1992) 1325

- [43] R. Guckenberger, T. Hartmann, W. Wiegräbe und W. Baumeister, Scanning Tunneling Microscopy II, H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger, Editors, Springer Series in Surface Sciences 28, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [44] C. Joachim and P. Sautet, Scanning Tunneling Microscopy and related Methods, R.J. Behm, N. Garcia and H. Rohrer, Editors, Kluwer Academic Publishers, London (1989) 377
- [45] R. Garcia and N. Garcia, Chem. Phys. Lett. **173** (1990) 44
- [46] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, Science **262** (1993) 218
- [47] J.A. Stroscio, D.M. Eigler, Science **254** (1991) 1319
- [48] H. Kumar Wickramasinghe, Spektrum der Wissenschaft **10** (1989) 62
- [49] R.J. Hamers, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, D.A. Bonell, Editor, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)
- [50] B. Ren, G. Picardi and B. Pettinger, Rev. Sci. Instrum. **75**, No. 4 (2004) 837
- [51] L. Libioulle, Y. Houbion, J.-M. Gilles, Rev. Sci. Instrum. **66**, No. 1 (1995) 97
- [52] A.-D. Müller, F. Müller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch and K. Dickmann, Rev. Sci. Instrum. **70**, No. 10 (1999) 3970
- [53] J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. Dilella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian and R.J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 3570
- [54] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin and E. Olsson, Meas. Sci. Technol. **10** (1999) 11
- [55] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu, J. Electroanal. Chem. **228** (1987) 429
- [56] D.M. Kolb and J. Schneider, Electrochimica Acta **Vol. 31, No. 8** (1986) 929
- [57] D.M. Kolb, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, H. Gerischer and C.W. Tobias, Editors, Wiley, New York **Vol. 11** (1978) 125
- [58] Z. Shi, J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem. **369** (1994) 283
- [59] Z. Shi, J. Lipkowski, J. Phys. Chem. **99**, No.12 (1995) 4170
- [60] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem. **384** (1995) 171
- [61] S. Wu, Z. Shi, J. Lipkowski, A.P. Hitchcock, T. Tyliszczak, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 10310
- [62] Z. Shi, J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem. **364** (1994) 289

- [63] L. Blum and D.A. Huckaby, *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991) 255
- [64] J. Lipkowski, X. Cai, A. Chen, Z. Shi, G. Szymanski, T. Tyliszczak, A.P. Hitchcock, *Ionic absorption and co-adsorption at single crystal electrodes*, Kluwer Academic Publishers, London (2000) 183
- [65] G.J. Eden, X. Gao and M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **375** (1994) 357
- [66] Th. Dretschkow and Th. Wandlowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (1997) 749
- [67] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochim. Acta* **40**, No. 6 (1995) 9
- [68] M. Dekker, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, A. Bard, R. Parson, J. Jordan, Editors, IUPAC, New York (1985)
- [69] J. Hotlos, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Surface Science* **335** (1995) 129
- [70] H. Matsumoto, J. Inukai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994) 223
- [71] M.S. Zei, G. Qiau, G. Lehmpfuhl and D.M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 349
- [72] O.M. Magnussen, J. Hotlos, R.J. Nichols, D.M. Kolb, R.J. Behm, *Physical Review Letters* **64**, No. 24 (1990) 2929
- [73] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991) 275
- [74] W. Haiss, D. Lackey, J.K. Sass, H. Meyer, R.J. Nichols, *Chemical Physics Letters* **200**, No. 4 (1992) 343-349
- [75] X.H. Xia, L. Nagle, R. Schuster, O.M. Magnussen and R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 4387
- [76] S. Manne, P.K. Hansma, J. Massie, V.B. Elings and A.A. Gewirth, *Science* **251** (1991) 183
- [77] Y. Nakai, M.S. Zei, D.M. Kolb and G. Lehmpfuhl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 340
- [78] O. R. Melroy, M. G. Samant, G. L. Borges, J. G. Gordon, L. Blum, J. H. White, M. J. Albarelli, M. McMillan, H. D. Abruna, *Langmuir* **4**, No.3 (1988) 728
- [79] C. Sánchez, E.P.M. Leiva, *Electrochim. Acta* **407** (1968) 169
- [80] D.M. Kolb, K. Al Jaaf-Golze and M.S. Zei, *DECHEMA-Monogh.*, **102** (1986) 53
- [81] M.H. Hölzle, V. Zwing and D.M. Kolb, *Electrochimica Acta* **40**, No. 10 (1995) 1237
- [82] M.A. Schneeweiss and D.M. Kolb, *Phys. Stat. Sol. (A)* **173** (1999) 51
- [83] R.J. Nichols, D.M. Kolb and R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **313** (1991) 109

- [84] R.J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, *Surface Science* **335** (1995) 110
- [85] O.M. Magnussen, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 258
- [86] W.-H. Li and R.J. Nichols, *J. Electroanal. Chem.* **456** (1998) 153
- [87] G. Nagy and T. Wandlowski, *Langmuir* **19** (2003) 10271
- [88] M.H. Hölzle, U. Retter and D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **371** (1994) 101
- [89] M.H. Hölzle and D.M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 330
- [90] E. Avci, C. Meyer, C. Donner, *J. Electroanal. Chem.* **589** (2006) 24
- [91] V. Vetterl, E. Kovarikova, *Nucleic Acids Res.* **1** (1975) 98
- [92] W. Vetterl, *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991) 255
- [93] V. Brabec, S.D. Christian, G. Dryhurst, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **100** (1979) 111
- [94] V. Brabec, S.D. Christian, G. Dryhurst, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **5** (1978) 635
- [95] R. Sridharan and R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **201** (1986) 133
- [96] M.H. Saffarian, R. Sridharan, J. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **218** (1987) 273
- [97] S. Kirste and C. Donner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4384
- [98] S. Kirste, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002)
- [99] A.P.M. Carmago, H. Baumgärtel and C. Donner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 1657
- [100] A.P.M. Carmago, Dissertation, Freie Universität Berlin (2004)
- [101] N.J. Tao, J.A. DeRose, S.M. Lindsay, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 910
- [102] T. Boland, B.D. Ratner, *Langmuir* **10** (1994) 3845
- [103] Th. Wandlowski, D. Lampner, S.M. Lindsay, *J. Electroanal. Chem.* **404** (1996) 215
- [104] B. Roelfs, E. Bunge, C. Schröter, T. Solomun, H. Meyer, R.J. Nichols, H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 754
- [105] B. Roelfs, Dissertation, Freie Universität Berlin (1996)
- [106] Th. Dretschkow, A.S. Dakkouri, Th. Wandlowski, *Langmuir* **13** (1997) 2843
- [107] Wu-Hu Li, W. Haiss, S. Floate, R.J. Nichols, *Langmuir* **15** (1999) 4875
- [108] F. Cunha, E. Sá, F. Nart, *Surf. Sci.* **480** (2001) L383

- [109] F.G.C.Cunha, F.C. Nart, J. Braz. Soc. **12**, No **6** (2001) 715
- [110] W. Haiss, B. Roelfs, S.N. Port, E. Bunge, H. Baumgärtel, R.J. Nichols, J. Electroanal. Chem. **454** (1998) 107
- [111] Y.-J. Xiao, Y.-F. Chen, X.-X. Gao, Spectrochim. Acta A **55** (1999) 1209
- [112] F. Cunha, J.R. Garcia, F.C. Nart, P. Corio, M. Temperini, J. Solid State Electrochem. **9** (2003) 576
- [113] Q. Chen, D.J. Frankel, N.V. Richardson, Surf. Interface Anal. **33** (2002) 441
- [114] M. Furukawa, H. Tanaka, T. Kawai, Surf. Sci. **445** (2000), 1
- [115] Q. Chen, D.J. Frankel and N.V. Richardson, Langmuir **18** (2002) 3219
- [116] T. Yamada, K. Shirasaka, Akira Takano, M. Kawai, Surf. Sci. **561** (2004) 233
- [117] K. Shinoda, W. Shinoda, C.C. Liew, S. Tsuzuki, Y. Morikawa, M. Mikami, Surf. Sci. **556** (2004) 109
- [118] S.J. Sowerby, M. Edelwirth, M. Reiter, W.M. Heckl, Langmuir **14** (1998) 5195
- [119] S.J. Sowerby, M. Edelwirth, W.M. Heckl, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 5114
- [120] M. Edelwirth, J. Freund, S.J. Sowerby, W.M. Heckl, Surf. Sci. **417** (1998) 201
- [121] M.M. Reiter, F. Jamitzky, F. Trixler and W.M. Heckl, Phys. Stat. Sol. A **187** (1996) 171
- [122] M. Rueda, International Conference on Electrified Interfaces, Wolfville, Kanada (2001)
- [123] R.J. Nichols, C.E. Bach and H. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 1012
- [124] A. Ulman, Chem. Rev. **92** (1996) 1533
- [125] C.M. Whelan, M.R. Smyth and C.J. Barnes, J. Electroanal. Chem. **441** (1998) 109
- [126] S.E. Gilbert, O. Cavalleri and K. Kern, J. Phys. Chem. **100** (1996) 12124
- [127] O. Cavalleri, H. Kind, A.M. Bittner and K. Kern, Langmuir **14** (1998) 7292
- [128] M.V. Baker, G.K. Jennings and P.E. Laibinis, Langmuir **16** (2000) 3288
- [129] C. Meyer, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin (2002)
- [130] K.-O. Thiel, A. Vollmer, M. Hintze, E. Avci, C. Donner, Z. Phys. Chem. **221** (2007) 1255
- [131] A. Kufelnicki, I. Kupińska, J. Jezierska, J. Ochocki, Polish J. Chem. **76** (2002) 1559

[132] E. Avci, Dissertation, Freie Universität Berlin (2007)

6.4 Lebenslauf

Zur Wahrung des Datenschutzes wurde der Lebenslauf entfernt.

6.5 Veröffentlichungen

Poster:

Bunsentagung, Kiel 2003

Bunsentagung, Dresden 2004

Bunsentagung, Frankfurt 2005

Vortrag:

Bunsentagung, Frankfurt 2005

Journal of Electroanalytical Chemistry:

E. Avci, C. Meyer, C. Donner, Interaction of thymine and copper adatoms on Au(111) electrodes, J. Electroanal. Chem. **589** (2006) 24

6.6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Betreuung und Anregungen danke ich Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner sowie Prof. Helmut Baumgärtel. Für die Diskussionen in angenehmer Atmosphäre danke ich meinen Kollegen Ana Paula Martins Carmargo, Ercan Avci, Moritz Hintze, Kay-Oliver Thiel und Asnakech Gemechu. Weiterhin danke ich Lore Brodricks für die Hilfe in allen bürokratischen Dingen sowie Erwin Biller für die technische Unterstützung. Den freundlichen Mechanikern der Werkstatt und den Glasbläsern danke ich für die präzise Anfertigung benötigter Teile.

Einen herzlichen Dank möchte ich Rüdiger Hoyer von der Arbeitsgruppe Kolb der Universität Ulm aussprechen. Seine Einführung in die Geheimnisse des Rastertunnelmikroskops hat mir den Zugang in die Welt der molekularen Darstellung sehr erleichtert. Für die Erstellung der SEM Bilder danke ich Dai Zhang und Katrin F. Domke vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.

Natürlich möchte ich auch meinen Eltern Horst und Gilda Meyer und meiner Lebenspartnerin Annika Lühr für die moralische und finanzielle Unterstützung herzlich danken. Meinem Bruder Nils Meyer danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie dem Graduiertenkolleg 788 „Wasserstoffbrücken und Wasserstofftransfer“. Für sein persönliches Engagement für die Erteilung eines Lehrauftrags möchte ich Prof. Limbach ausdrücklich danken.

Ferner möchte ich der Professor Dr. Zerweck-/Cassella Stiftung (Frankfurt am Main) sowie der FAZIT-Stiftung (Frankfurt am Main) herzlich für die finanzielle Unterstützung danken.

6.7 Summary

The adsorption of organic molecules at the surface of an electrode is strongly affecting its electrochemical behaviour. In this work, the influence of the adsorption of the nucleobases thymine and adenine on the deposition of copper at the Au(111) electrode has been studied through ECSTM measurements.

First, the copper deposition was examined in the presence of inorganic ions. Then the adsorption structure for both nucleobases was determined for several different electrode potentials through ECSTM measurements. These experiments were repeated in an electrolyte containing copper ions. The ECSTM measurements in combination with the electrochemical experiments revealed the mechanism of copper deposition at the electrode surface modified by adsorbed nucleobases.

All of the ECSTM measurements were carried out using a selfmade Ag / Ag⁺ reference electrode, the major advantage over quasi reference electrodes being that it provides a constant potential. Also, all ECSTM images are directly comparable with the corresponding cyclic voltammograms.

The STM tips were prepared by etched tungsten wires. Large domains of the single-crystal surface are preferably imaged by using tungsten tips. In order to avoid the insulating effect of the resulting oxide layer during the etching process, the STM tips were plated with a thin gold layer. This novel method was used for the first time during these experiments and resulted in a major improvement of the quality with regards to the molecular resolution of the ECSTM images.

The whole set-up of the ECSTM experiment was evaluated by imaging the two well-known monolayers of the underpotential deposition of copper in sulfuric acid at the Au(111) electrode. The unit cell of the honeycomb structure of coadsorbed sulfate anions as well as the full monolayer of copper corresponded to the values given in the relevant literature.

In a further experiment, the underpotential deposition of copper at the Au(111) electrode was studied in perchloric acid. Under these conditions the bulk deposition as well as the underpotential deposition of copper is kinetically hindered. At potentials around -250 mV vs. Ag / Ag⁺ the ECSTM images revealed that the deposition of a monolayer of copper sets in at the terrace boundaries. Large-scale domains of a monolayer of copper are growing at a

potential of -450 mV vs. Ag / Ag⁺. At more negative potentials the bulk deposition takes place leading to the growth of irregular islands of copper.

After these initial experiments, the focus now shifted to the influence of organic adsorbates with regards to the deposition of copper at the Au(111) electrode. There are only a few publications concerning the structure of thymine adsorbed at the Au(111) electrode under electrochemical conditions and their results are markedly different. Apparently, the structure of the adsorbed monolayer for both nucleobases depends strongly on the applied potential of the working electrode, the temperature and the concentration of the nucleobase. Thus, the differing results are probably the consequence of different conditions. There is no work published that concerns the structure of adenine under electrochemical conditions. This lack of creditable data provided the impetus to carry out ECSTM experiments under electrochemical conditions.

The main results of these experiments are as follows. At negative potentials the molecules of thymine are physisorbed at the electrode surface. The flat orientated molecules are forming a regular network stabilized by hydrogen bondings. The unit cell of the adsorbed structure is not commensurate to the underlying gold lattice. It reveals the dimensions of $a = 6,5 \text{ \AA}$, $b = 7,1 \text{ \AA}$ and $\gamma = 75^\circ$.

At positive potentials thymine is chemisorbed at the surface of the electrode. The ECSTM image shows a regular arrangement of upright orientated molecules. The unit cell of the structure has the dimensions of $a = 5,0 \text{ \AA}$, $b = 5,8 \text{ \AA}$ and $\gamma = 90^\circ$. As expected for adsorbate structures formed by chemisorption, the unit cell is commensurate to the underlying Au(111) surface, so the dimensions correspond to the formation of a $(2 \times \sqrt{3})$ unit cell relative to the gold lattice.

Adenine is strongly adsorbed at the surface of the electrode by chemisorption. In the whole potential region the molecules seem to be flat orientated relative to the electrode surface, but the possibility of a tilt angle cannot be excluded. At positive potentials ECSTM measurements revealed an arrangement of molecules which is commensurate to the gold lattice. The structure consists of the most stable adenine dimer. The dimers form a network stabilized by lateral hydrogen bondings pointing to a flat orientation of the molecules. The unit cell consists of two molecules of adenine. Its dimensions are $a = 14,5 \text{ \AA}$, $b = 8,7 \text{ \AA}$ and $\gamma = 60^\circ$ corresponding to a (3×5) structure.

For negative potentials the results obtained by ECSTM measurements have to be confirmed under an inert gas atmosphere. The onset of the reduction of oxygen at negative potentials precludes any definite interpretation of the adsorbate structure. The obtained ECSTM images show irregular, isolated molecules of adenine as well as ordered domains of adenine dimers. The ordered domains may relate to the structure obtained at positive potentials. Furthermore the evolution of oxygen certainly disturbs the formation of highly ordered structures.

The nucleobase thymine shows unique interactions in relation to the underpotential deposition of copper at the Au(111) electrode. On the one hand, the adsorption of thymine molecules at the gold surface leads to an inhibition of the metal deposition. On the other hand, the formation of a copper-thymine complex causes a supporting effect with regards to the deposition of copper ions. This contradictory behavior is reflected by the strong dependency of the mechanism of copper deposition by the concentration of thymine.

At positive potentials the chemisorbed phase of thymine is formed. The structure of the adsorbed molecules corresponds to the arrangement of thymine in perchloric acid. At more negative potentials the adsorption of the copper-thymine complex takes place. Because of the weak interaction between the complex and the gold surface the unit cell of the ordered adsorbate layer is defined by the interaction between the involved thymine molecules. The resulting unit cell reveals dimensions of $a = 4,1 \text{ \AA}$, $b = 6,9 \text{ \AA}$ and $\gamma = 78$, which is not commensurate to the gold surface. For high concentrations of thymine the adsorption of the complex is inhibited by the formation of a condensed monolayer of the nucleobase. With the formation of a complete monolayer of copper the molecules of thymine are adsorbed in a perpendicular orientation onto the copper layer. The formation of a regular $(2 \times \sqrt{3})$ structure points to the chemisorption of thymine molecules also for negative potentials. This behaviour contrasts with the adsorption of thymine at the gold surface.

The strong interaction between the adsorbed thymine molecules and the underlying copper layer inhibits the bulk deposition of copper. At low deposition rates the growth of copper layers is observed, whereas high deposition rates cause the formation of large copper islands on the surface of the electrode.

The adsorption of adenine at the Au(111) electrode also shows a supporting effect regarding the deposition of copper. But in contrast to the nucleobase thymine a different mechanism of underpotential deposition of copper has been determined. At low concentrations of adenine the deposition of copper takes place at adsorbate free domains of the electrode. The adsorbed molecules of adenine are supporting the nucleation of the deposited copper ions. An increase in

the concentration of adenine results in larger domains of adenine being formed, which mostly consist of the most stable dimer of the nucleobase. The deposition takes place in the gaps between the adenine molecules leading to a two-dimensional growth of copper islands. At high concentrations of the nucleobase the formation of a close-packed adsorbate layer leads to an inhibition of underpotential deposition of copper as well as bulk deposition.

The adsorbate structures for both nucleobases at different potentials are listed in the table below. The structure refers to the smallest regular unit of the adsorbed molecules. Structures which are not commensurate to the underlying Au(111) surface are denoted as n.c. The calculation of the coverage refers to the complete formation of an adsorbate monolayer by the corresponding unit cell. At low concentrations of adenine the molecules of the nucleobase are arranged in isolated pairs of dimers denoted as i.d. At higher concentration of the molecules these dimers associate to the (3×5) structure, which results to the maximum coverage.

system	potential vs. Ag/Ag ⁺	orientation	unit cell	structure	coverage Mol/cm ²
thymine	-300 mV	flat	a = 6,5 Å, b = 7,1 Å $\gamma = 75^\circ$	n.c.	$3,72 \cdot 10^{-10}$
	500 mV	perpendicular	a = 5,0 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 90^\circ$	$(2 \times \sqrt{3})$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
thymine, copper	-450 mV	perpendicular	a = 5,8 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×2)	$5,74 \cdot 10^{-10}$
		perpendicular	a = 5,0 Å, b = 5,8 Å $\gamma = 90^\circ$	$(2 \times \sqrt{3})$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
cu-thym. complex	-350 mV	perpendicular	a = 4,1 Å; b = 6,9 Å $\gamma = 78^\circ$	n.c.	$6,00 \cdot 10^{-10}$
adenine	-300 mV	flat	a = 14,5 Å; b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(3×5)	$1,53 \cdot 10^{-10}$
adenine, copper	-300 mV	flat	a = 5,8 Å, b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×3) i.d.	$1,53 \cdot 10^{-10}$
	-500 mV	flat	a = 5,8 Å, b = 8,7 Å $\gamma = 60^\circ$	(2×3) i.d.	$1,53 \cdot 10^{-10}$