Video-STM-Untersuchungen der Diffusion von Adsorbaten in elektrochemischer Umgebung

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Tunay Tansel

Kiel, 2006

Abstract

The surface diffusion of adsorbates at the electrochemical interface between electrolytes and electrodes plays an important role in many phase transfer processes, e.g. the formation of ordered adsorbate layers, galvanic deposition and electrocatalytic reactions. It is well-known that transportation processes at electrochemical interfaces depend on the electrode potential.

The present work gives a detailed view on the elementary process of the tracer diffusion of individual adsorbates on single-crystal electrode surfaces. The diffusion of isolated sulfide adsorbates in the c(2x2)-Cl adsorbate lattice of a Cu(100) electrode in 0.1 mM HCl was investigated as a function of temperature and electrode potential using an in-situ Video-STM. The statistical analysis of the Video-STM sequences of isolated sulphur atoms and its dimers shows that the jump rates Γ exhibit an exponential dependence on the electrode potential ϕ at constant temperature. $\Gamma \propto \exp(-\alpha\phi/k_BT)$ with $\alpha = 0.5 \cdot eV/V$

Further temperature-dependent investigations at constant electrode potentials show that the thermally activated adsorbates jump to next neighbouring place, with a potential-indepent attempted frequency.

In total, the diffusion barrier E_d can be represented as sum of a constant term E_0 (with respect to Reference electrode) and a linear term $\alpha \cdot \phi$ dependent on the potential ϕ, so that $E_d = E_0 + \alpha \cdot \phi$. This can be explained on the basis of a simple model, in which this effect is caused by the change of the dipole moment of the adsorbate during diffusion and a contribution of the co-adsorbates.

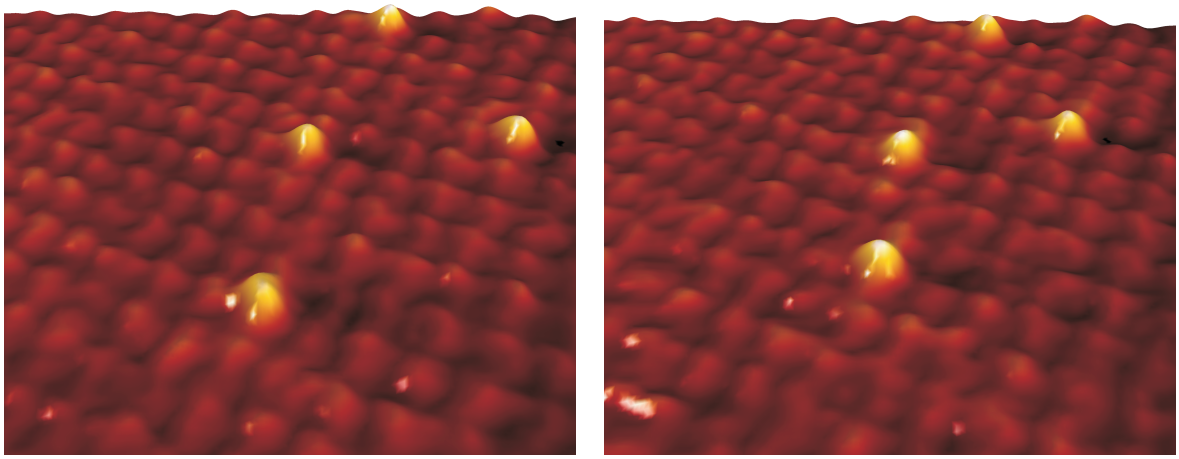
Kurzfassung

Die Oberflächendiffusion von Adsorbaten an elektrochemischen Grenzflächen zwischen elektrolytischen Flüssigkeiten und Metallelektroden spielt eine wichtige Rolle in vielen Phasengrenzprozessen, z.B. bei der Bildung geordneter Adsorbatschichten, bei der galvanischen Abscheidung und bei (elektro-)katalytischen Reaktionen. Es ist bekannt, daß Transportprozesse an elektrochemischen Grenzflächen vom Elektrodenpotential abhängen können.

In dieser Arbeit wurde erstmals der Elementarprozess der Tracer-Diffusion einzelner Adsorbate auf einkristallinen Elektrodenoberflächen untersucht. Mittels eines elektrochemischen Hochgeschwindigkeits-Rastertunnel- mikroskops konnte die Bewegung isolierter Sulfidadsorbate im c(2x2)-Cl Adsorbatgitter einer mit 0.1 mM HCl in Kontakt stehenden Cu(100)-Elektrode in Abhängigkeit von Temperatur und Elektrodenpotential verfolgt werden. Eine statistische Analyse der Video-STM Sequenzen von isolierten S_{ad}-Atomen und Sulfiden in Dimeren zeigt, daß die Sprungraten bei konstanter Temperatur eine starke exponentielle Abhängigkeit vom Elektrodenpotential der Form $\Gamma \propto \exp(-\alpha\phi/k_BT)$ aufweisen wobei α=0,5eV/V beträgt. Temperaturabhängige Untersuchungen bei konstanten Elektrodenpotentialen zeigen weiterhin, daß die Adsorbatsprünge thermisch aktivierte Sprünge zu nächsten Nachbarplätzen sind, mit einer vom Potential unabhängigen Versuchsfrequenz.

Als Schlußfolgerung kann die Diffusionsbarriere E_d als Summe aus einem konstanten Term E_0 (dessen Wert von der Wahl der Referenzelektrode abhängt) und einem linearen, vom Potential ϕ abhängigen Term $\alpha \cdot \phi$ dargestellt werden, so daß $E_d = E_0 + \alpha \cdot \phi$. Dies läßt sich anhand eines einfachen Modells erklären, in dem dieser Effekt durch die Änderung des Dipolmoments des Adsorbats während der Diffusion und einem Beitrag des Cl-Koadsorbats hervorgerufen wird.

Video-STM-Untersuchungen der Diffusion von Adsorbaten in elektrochemischer Umgebung



Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Tunay Tansel

Kiel, 2006

Referent: Prof. Dr. O. Magnussen
Korreferent: Prof. Dr. R. Berndt
Der Dekan: Prof. Dr. J. Grothemeyer

Tag der Promotion 19.07.2006

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Grundlagen der Oberflächendiffusion **7**

2.1 Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Metalloberflächen 11

2.1.1 Stufenkanten 14

3 Phasengrenze von Metallen in elektrochemischer Umgebung **15**

3.1 Die elektrochemische Doppelschicht 16

3.2 Adsorptionsvorgänge in elektrochemischer Umgebung 19

3.3 Dipolmoment von adsorbierten Ionen an einer Metallelektrode 20

4 Experimentelle Verfahren **27**

4.1 Das Rastertunnelmikroskop 27

4.2 Messprinzip des STMs 27

4.2.1 Experimentelle Realisierung des STMs 28

4.2.2 Elektrochemisches Video-STM 31

4.3 Präparation der Spitze 33

4.4 Probenpräparation 35

4.5 Temperaturvariable elektrochemische Zelle 37

5 Qualitative Untersuchung des Systems S/Cu(100) **41**

5.1 Struktur der Cu(100)-Elektrode 41

5.1.1 Struktur der Kupferelektrode in 0,01 M HCl ohne Na_2S 41

5.1.2 System: Cu(100) in sulfidhaltiger 0,01 M HCl Lösung 43

5.2 Identifizierung von Sulfidadsorbaten 44

5.3 Sulfide auf Terrassen des Kupferkristalls 46

5.4 Verhalten von Sulfidadsorbaten an Stufenkanten 49

5.5 Verhalten von Sulfidclustern im c(2x2)-Gitter 51

5.6 Verhalten von Sulfiden an Domänengrenzen 52

5.7 Zuordnung der Sulfidadsorbate in aufeinanderfolgenden Bildern 55

5.8 Abstandsabhängigkeit des S_{ad}-S_{ad} in den Sprungraten 59
5.9 Die Bestimmung von Sprungraten aus den Sprungverteilungsfunktionen 61
5.10 Anpassung des Random-Walk-Modells an die experimentelle Verteilung 62
5.11 Störeffekt durch die Tunnelspitze 64

6 Temperaturabhängige Messungen 68
6.1 Temperaturabhängige Messungen bei unterschiedlichen Potentialen 68
6.2 Sprungraten abhängig von Temperatur und Potential 75
6.3 Potential-Sprungraten-Abhängigkeit von Sulfidadsorbaten 76
6.4 Einfluss benachbarter Sulfidadsorbate auf die Sprungraten 80
6.5 Diskussion der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Potential 84
6.5.1 Elektrostatische Beiträge zu Adsorptionsenthalpie 86
6.5.2 Beitrag von Koadsorbaten zur Diffusionsbarriere 88
6.5.3 Fehlstellen-assistierte Diffusion 89
6.5.4 Vergleich mit anderen Systemen 93

7 Zusammenfassung 98

8 Anhang A (Kalibriationsgraph für Probentemperatur) 109

9 Anhang B (Fitfunktion-Skript als Origin7-file)) 110

10 Anhang C (Erläuterung zur beiliegenden CD) 111

11 Anhang D (Zweidimensionales Random-Walk-Modell) 112

12 Danksagung 115

Literatur

1 Einleitung

Eines der grundlegenden Ziele der Elektrochemie ist es, die Struktur und die Eigenschaften der Phasengrenze Festkörper-Elektrolyt auf atomarer Skala zu bestimmen. Die Voraussetzung für die detailierte Untersuchung von elektrochemischen Mechanismen ist die Entwicklung von experimentellen Methoden, mit deren Hilfe ein mikroskopisches Bild dieser Grenzfläche erstellt werden kann. Methoden zur Analyse von Kristallstrukturen und Oberflächen sind schon lange bekannt. Jedoch war es mit den ursprünglich verwendeten Verfahren, die vor allem auf Streu- und Interferenzversuchen mit Röntgenstrahlen, Neutronen und Elektronen beruhen, nicht möglich, die Strukturen direkt abzubilden, sondern nur im reziproken Raum. Erst nach der Vorstellung des Transmissionsmikroskops (TEM) 1933 durch den späteren Nobelpreisträger Ernst August Friedrich Ruska war es erstmals möglich, atomare Strukturen direkt abzubilden. Daraus weiterentwickelte Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Feldionenmikroskopie (FIM) stellten lange Zeit das Standardwerkzeug dar, bis Gerd Binning und Heinrich Rohrer 1981 die erste atomare Abbildung mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM oder engl. Scanning Tunneling Microscope, kurz STM) gelang [33]. Seither hat sich das STM als wichtiges Instrument für die Oberflächenanalyse und Oberflächenmanipulation etabliert. Das STM läßt sich nicht nur zu Untersuchungen an Luft oder unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) benutzen, sondern kann unter Verwendung einer elektrochemischen Zelle auch als elektrochemisches STM in wässrigen Lösungen verwendet werden. Anfangs waren die Aufnahmeraten der STM Bilder von Oberflächen sehr niedrig. Erst nach dem Jahr 1990 konnte die Aufnahmegeschwindigkeit so weit erhöht werden, daß Oberflächendiffusionprozesse im UHV verfolgt werden konnten [15, 54, 83]. Oberflächendiffusion unter UHV-Bedingungen ist ein sehr intensiv erforschtes Gebiet. Bei niedrigen Adsorbatbedeckungen auf der Probenoberfläche konnten mit Hilfe von STM und FIM isolierte Adsorbate auf der Oberfläche untersucht werden [34, 53]. Dank der hohen atomaren Auflösung dieser Techniken konnten die Sprungmechanismen von isolierten Adsorbaten verfolgt werden. Im Gegensatz zu STM-Untersuchungen der Diffusion unter UHV-Bedingungen wurden Diffusionsvorgänge an der Grenzfläche fest-flüssig in elektrochemischer Umgebung bisher nur wenig untersucht. Durch die Kombination von Video-STM und elektrochemischem STM war es möglich, auch an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt dynamische Prozesse, wie z.B Diffusion

eines einzelnen Atoms (bzw. atomarer Strukturen), zu verfolgen [59].

Der Gegenstand dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung von Diffusionsprozessen an elektrochemischen Grenzflächen. Ziel der Untersuchung ist es, Oberflächendiffusionsprozesse in Abhängigkeit von Elektrodenpotential und -temperatur mit Hilfe des *in-situ* Video-STMs zu erforschen. Untersucht wurde das System Sulfid an Cu(100)-Einkristallen in 0,01M HCl-Lösung.

Zunächst wird in Kapitel 2 und Kapitel 3 ein kurzer allgemeiner Überblick über Oberflächendiffusion und Elektrochemie gegeben. Es folgt eine Beschreibung der experimentellen Methodik und der Meßgeräte. Die Dynamik der Sulfidadsorbate, sowie deren generelles Verhalten an Stufenkanten bzw. an Defekten, konnten mit dem Tunnelmikroskop beobachtet werden. Weiterhin wurde das allgemeine Verhalten ihrer Beweglichkeit in Abhängigkeit des Abstandes der Sulfid-Adsorbate zueinander untersucht. In Kapitel 5 werden erste Ergebnisse über Domänengrenzen des c(2x2)-Cl Gitters dargestellt und diskutiert. Durch Variation der Konzentration von Na_2S wurde der Nachweis erbracht, daß es sich bei den adsorbierten Atomen wirklich um Sulfide handelt. Ferner wird der Einfluß der STM-Spitze auf die Oberfläche untersucht. In Kapitel 6, d.h. im quantitativen Teil, wird durch eine Analyse der aufgenommenen Daten gezeigt, wie die Beweglichkeit der Sulfidadsorbate mit zunehmend negativem Potential zusammenhängt. Eine systematische Untersuchung der Sprungraten von Sulfidadsorbaten auf einer Cu(100)-Elektrode wurde im negativem Potentialbereich durchgeführt. Aus den Video-STM Sequenzen wurden experimentell die Sprungverteilungsfunktionen ermittelt und anschließend daran ein zweidimensionales Random-Walk-Modell angepaßt. Dieses lieferte Sprungraten für die jeweiligen Elektrodenpotentiale. Außerdem wurden für konstante Potentiale STM-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Temperaturabhängigkeit zeigt ein Arrhenius-Verhalten, d.h. die Sprünge sind thermisch aktiviert. Aus den temperaturabhängigen Sprungfreqenzen wurden die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz für das jeweilige Potential ermittelt.

2 Grundlagen der Oberflächendiffusion

Bezüglich des Diffusionskoeffizienten läßt sich eine Unterteilung vornehmen in einen chemischen bzw. auch Fickschen Diffusionskoeffizienten, der die kollektive Bewegung eines Ensembles miteinander wechselwirkender Adsorbatteilchen bei einer bestimmten Dichte und einer definierten Bedeckung beschreibt, und in einen intrinsischen Koeffizienten D_i, der zur Beschreibung der Diffusion einzelner isolierter Atome bzw. Cluster dient.

Die Ursache jedes Diffusionsprozesses ist ein Gradient des chemischen Potentials μ, der zu einem Teilchenfluß J führt. Diffusionsprozesse werden häufig rein phänomenologisch über Teilchengradienten und einen effektiven Diffusionskoeffizienten D beschrieben. In Anwesenheit eines Gradienten des chemischen Potentials μ steht der chemische Diffusionskoeffizient D in folgendem Zusammenhang mit dem Teilchenfluß J und dem Potential μ:

$$J = -\frac{D_i}{kT} \cdot \Delta\mu \tag{1}$$

Falls Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten vernachlässigt werden können, folgt das Potential der Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln \Theta \tag{2}$$

Dabei gibt Θ die Adsorbatbedeckung an.
Wenn man (2) in (1) einsetzt, ergibt sich das erste Ficksche Gesetz:

$$J = -D\Delta\Theta \tag{3}$$

Im Gleichgewicht bewegen sich die Adsorbatteilchen zufällig nach dem Prinzip des „Random Walks“ und ihre Bewegung kann durch den „tracer“-Diffusionskoeffizienten D_i beschrieben werden.

$$D_i = \frac{\langle r^2 \rangle}{\alpha t} \tag{4}$$

$$D_i = \frac{\lambda^2 \Gamma}{\alpha t} \tag{5}$$

Nach der sogennanten Einstein-Gleichung (4) bzw. nach der Gleichung (5) ergibt sich D_i aus Systemparametern [1]. Diese beschreibt, daß Teilchen statistische Sprünge der mittleren Länge

$\langle r^2 \rangle$ (mittlere quadratische Verschiebung) parallel zur Oberfläche ausführen, wobei t die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen ist und $\alpha = 1/2$ für eindimensionale, $\alpha = 1/4$ für zweidimensionale (Oberflächendiffusion) und $\alpha = 1/6$ für dreidimensionale (Volumendiffusion) Prozesse gewählt wird. Eine wesentliche Voraussetzung der sogennanten Einstein-Gleichung ist, daß angenommen wird, daß die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Diese Voraussetzung ist jedoch sehr unrealistisch. Jedes adsorbierte Teilchen blockiert mindestens seinen eigenen Platz für alle anderen Teilchen (wegen des Pauli-Prinzips), und allein dies macht eine Verknüpfung des mikroskopischen sogenannten Tracer-Diffusionskoeffizienten D_i mit dem makroskopischen chemischen Diffusionskoeffizienten D nicht trivial. Eine experimentelle Bestimmung von D_i ist beispielsweise über die Beobachtung der Diffusion eines markierten Teilchens („Tracer“) möglich. Dies wird bei sehr niedrigen Bedeckungen ($\theta < 0,01\,\mathrm{ML}$) von Adsorbatenteilchen erreicht (siehe dazu Kap. 5).

Wenn diese Platzblockierung die einzige Wechselwirkung ist, können beide Diffusionskoeffizienten D und D_i durch die sogenannte Darken-Gleichung (6) miteinander verknüpft werden, welche im Grenzfall $\Theta \to 0$ zu D= D_i wird.

$$D = D_i \frac{\partial \mu / kT}{\partial ln \Theta} \tag{6}$$

In Vielteilchensystemen ändert sich die Situation dahingehend, daß oft keine Zufallsverteilung von Sprüngen der Teilchen gegeben ist. Vielmehr tritt zwischen den Teilchen eine starke Wechselwirkung auf oder aber es herrscht eine gerichtete Diffusion vor, die den Ausgleich des Konzentrationsgradienten bewirkt. Dieses verhindert die Anwendung des „Random Walk“-Modells. In Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche kann die Diffusionsenergie stark anisotrop sein. Dies ist zum Beispiel auf Oberflächen in unmittelbarer Nähe der Stufenkanten der Fall. Zur Illustration dafür ist eine reale Oberfläche eines Einkristalls schematisch in Abb. (1) gezeigt.

Zur systematischen Untersuchung der dabei der Diffusion ablaufenden Bewegungsprozesse sind Untersuchungsmethoden mit hoher Ortsauflösung erforderlich, wie z.B. die Feldelektronenmikroskopie oder die Rastertunnelmikroskopie. Die von E.W. Müller erfundene Methode der Feld-

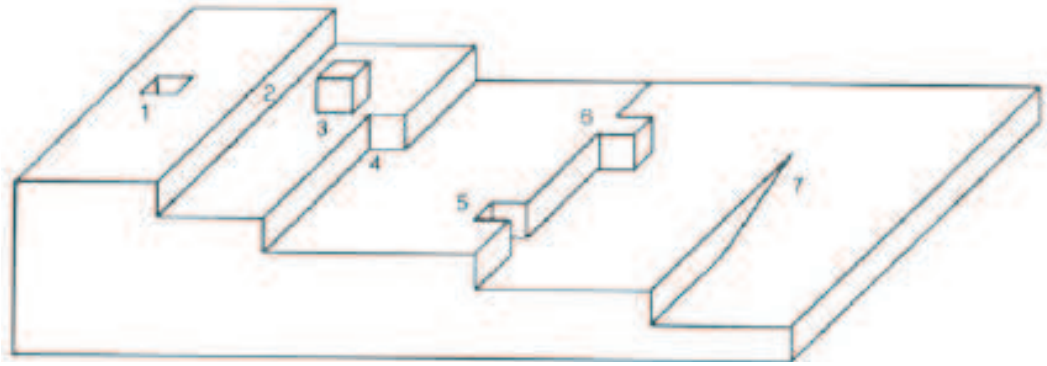


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Positionen von Adsorbaten an einer Oberfläche mit Defekten. (1) Fehlstelle (2) Stufe (3) Einzelatom (4) Halbkristalllage (5) Doppel-Halbkristalllage (6) Adsorption an Stufe (7) Schraubenversetzung (nach [95]).

Ionen-Mikroskopie [28] brachte der Oberflächenphysik einen enormen Fortschritt. Bevor es das STM gab, wurde die Oberflächendiffusion mit Hilfe der Feld-Ionen-Mikroskopie (FIM) untersucht. Mit ihrer Hilfe war es möglich, individuelle Atome abzubilden. Vorteil des FIM gegenüber des STMs ist, daß kein Einfluß der Spitze existiert.

Das Prinzip eines FIM wird in Abb. (2) gezeigt. Eine zu einer scharfen Spitze mit einem Krümmungsradius von ca. 10 nm bis 50 nm geformte Probe wird unter Anwesenheit eines „Abbildungsgases“ (z.B. 10^{-8} bis 10^{-7} bar Helium) einer Feldstärke von $\approx 10^{11}$ V/m ausgesetzt. He-Atome treffen auf die Spitze und verlieren durch den teilweise inelastischen Stoß an Energie. In einem optimalen Abstand von etwa $0,4\,\mathrm{nm}$ erfolgt die Ionisation durch den Tunneleffekt (Abb. (2)). Bei kleinerem Abstand ist für das Elektron des Gasteilchens kein freies Niveau gleicher Energie an der Spitze vorhanden, bei größerem Abstand wird die Tunnelwahrscheinlichkeit wegen der größeren Potentialbarriere vernachlässigbar klein.

Durch das radialsymmetrische Feld vor der Spitze ist die Spitze um das Verhältnis Abstand/Krümmungsradius vergrößert abgebildet (Vergrößerung 10^6 bis 10^7). Damit ist eine atomare Auflösung erreichbar. Die Helligkeit auf dem Schirm hängt über den Ionenstrom von der Gaskonzentration und der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasteilchen vor der Spitze ab. Es sind also die Atome einzeln darstellbar. Da die Ionisation vor der Oberfläche stattfindet, hat nur die oberste atomare Schicht Einfluß auf die Abbildung. Die an der Spitze ionisierten Gasteilchen werden durch das Feld von

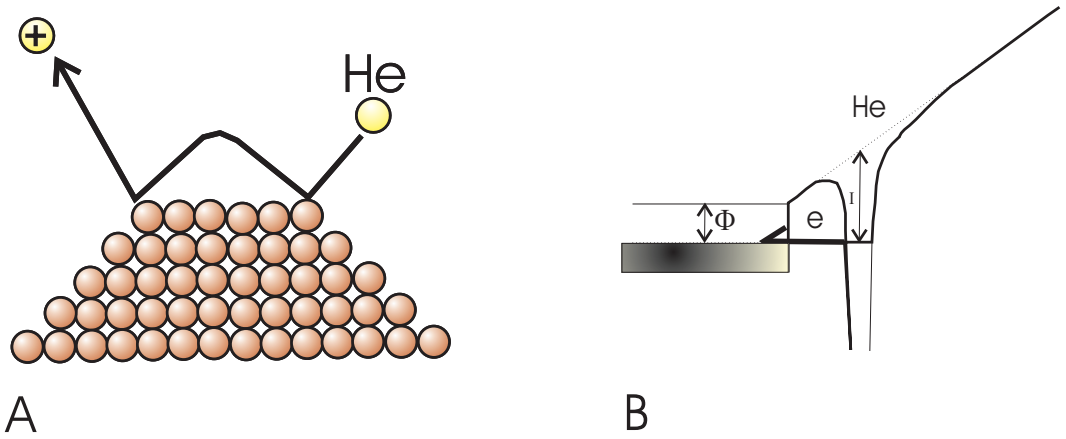


Abbildung 2: A: Die schematische Zeichnung zeigt die Spitze eines Feldionenmikroskops bei Feldionisation durch He als Abbildungsgas [30]. B: Potentialverlauf bei der Feldionenmikroskopie nach [68].

der Spitze weg beschleunigt und erzeugen beim Auftreffen auf dem Leuchtschirm ein Bild. Abb. (3) zeigt als Beispiel die feldionenmikroskopische Abbildung einer Wolfram-Einkristallspitze mit Re-Atomen und Abb. (4) ein Arrhenius-Diagramm, welches durch Analyse der Adsorbatbewegung in unterschiedlichen solcher FIM-Aufnahmen erhalten wurde.

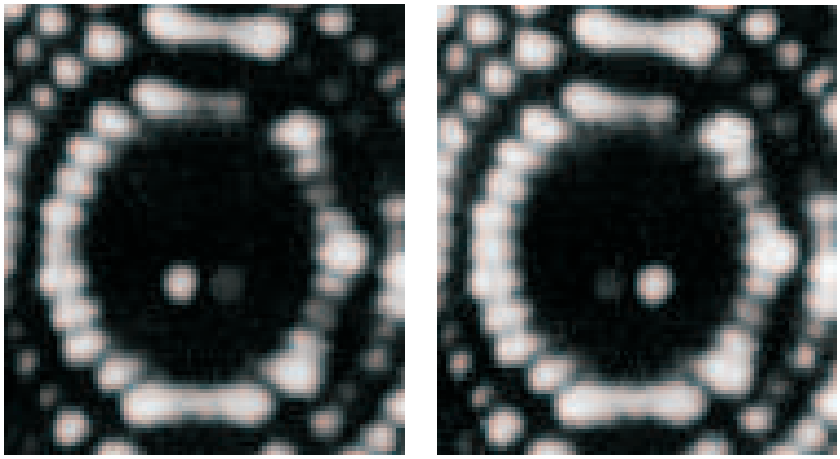


Abbildung 3: Beispiel für Feldionenmikroskop-Aufnahme: Diffusion eines Rhenium-Atoms auf einer Wolfram-Spitze mit (110)-Orientierung. Sichtbar sind die Randatome der (110)-Fläche sowie das diffundierende Einzelatom auf der Fläche in der Mitte [68].

Der Nachteil der FIM besteht darin, daß zum Abbilden eine hohe Feldstärke erforderlich ist, weswegen man keine feldfreien Oberflächen untersuchen kann. Da alle Proben zu einer scharfen Spitze geformt werden, lassen sich keine größeren Flächen mit mehr als 10 oder 20 Atome

in jeder Richtung untersuchen. Im Gegensatz zu FIM erlaubt das STM Untersuchungen an größeren Oberflächenbereichen. Die ersten atomar aufgelösten Oberflächendiffusionuntersuchungen (System: Sb_4 auf Si(001)) wurden von Mo und Lagally durchgeführt [101]. Ergebnisse von Oberflächendiffusion von nichtmetallischen Adorbaten zeigen, daß die Aktivierungsenthalpie mit abnehmender Größe der diffundierenden Atome sinkt. Der Grund ist, daß eine geringe Verzerrung des Gitters nötig ist [53].

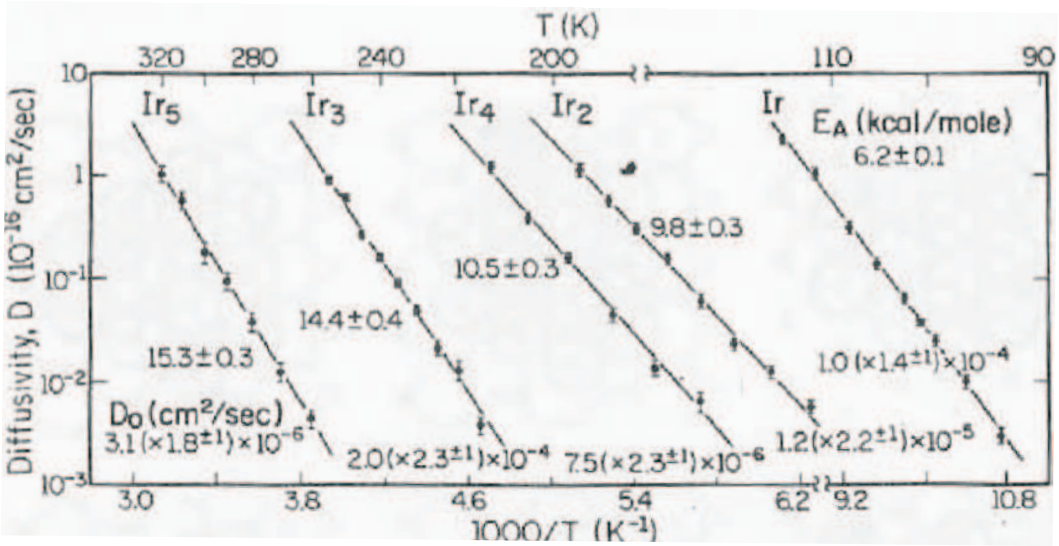


Abbildung 4: Beispiel für ein aus einer Feldionenmikroskop-Aufnahme erhaltenes Arrhenius-Diagramm: Diffusion von Ir-Adsorbaten und verschiedenen Ir-Multimeren auf fcc Ir(111)-Gitter [13].

2.1 Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Metalloberflächen

Wie oben schon erwähnt, ist der einfachste Fall von Oberflächendiffusion die Tracer-Diffusion, welche die Bewegung eines markierten Teilchens auf der Oberfläche beschreibt. Um diese Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Einkristall-Oberflächen zu charakterisieren, ist es nützlich, die Grundzüge der Adsorption in einem mikroskopischen Modell zu betrachten.

Wenn ein Atom, Molekül oder Ion aus einem Gas oder einer Flüssigkeit eine Bindung mit einer Festkörperoberfläche eingeht, bezeichnet man dieses als Adsorption. Am Ende des Adsorptionsvorgangs befinden sich die Adsorbate meistens an den Minima des periodischen Oberflächenpo-

tentials der regelmäßig angeordneten Substratatome, genannt PES (**P**otential-**E**nergy-**S**urface). Maxima bzw. Sattelpunkte (Übergangszustand) stehen für besonders schwache, Minima für besonders starke Bindungen. Die Potentialfläche zeigt dieselbe Symmetrie wie die Oberfläche selbst. Die Energiedifferenz (von Minimum zu Maximum) $E_d = E_{ads,\,Max} - E_{ads,\,Min}$ nennt man Diffusionsbarriere und entspricht derjenigen Energie, die einem Adatom zugeführt werden muss, damit es seinen aktuellen Gitterplatz verlassen und zu benachbarten Gitterplätzen springen kann. PES und Diffusionsbarriere sind in Abb. (5) schematisch dargestellt.

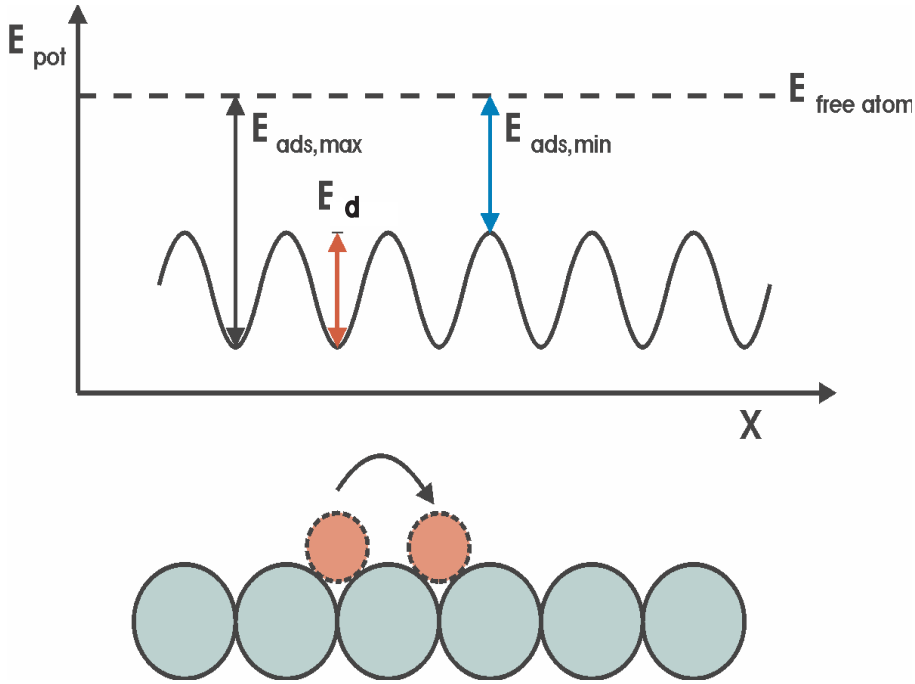


Abbildung 5: Die Zeichnung zeigt schematisch das Wechselwirkungspotential zwischen Adsorbat und Substrat als Funktion des Abstandes entlang der Oberfläche, d.h. die durch das Substrat erzeugte Potentialoberfläche, in der sich das Adsorbat bewegt.

Bei $E_d \ll RT$ bewegen sich die Teilchen frei (Physisorption). Bei $E_d \gg RT$ sitzen die adsorbierten Teilchen an Adsorptionsplätzen. Ihre Translationsbewegungen zu den nächsten Nachbarplätzen erfolgen dann durch Sprünge von Potentialminimum zu Potentialminimum, bis der entsprechende Nachbarplatz erreicht ist. Die adsorbierten Teilchen bilden eine quasizweidimensionale Phase. Sie sind zwar an die Oberfläche gebunden, können aber durch Energieübertrag durch Gitterschwingungen verschoben werden. Die Adsorbate stehen im thermischen Gleichgewicht mit dem Substrat, das heißt, ihre Energieverteilung entspricht der Verteilung der thermischen Git-

terschwingungen. Die Sprungwahrscheinlichkeit ist durch den Boltzmann-Faktor gegeben, d.h., falls die thermische Energie des Adsorbats größer als E_d ist, können die Atome die Energiebarriere überwinden. Die Energie $\mathbf{E}_d$, um eine solche Diffusionsbarriere zu überwinden, nimmt das Teilchen aus dem thermischen Schwingungsreservoir der Gitteratome der Festkörperoberfläche, deren Position statistisch um ihre Gleichgewichtslage pendelt [53]. Zwar sind die Schwingungsamplituden der meisten Gitteratome klein, können sich aber durch einen heftigen bzw. durch mehrere kleine Stöße so aufschaukeln, daß die Bewegungsenergie des Adsorbatteilchens schließlich zum Überwinden der Barriere ausreicht.

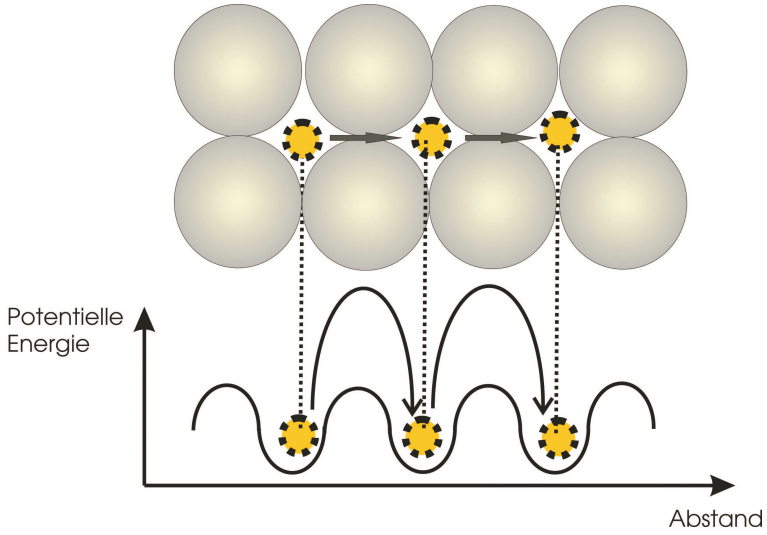


Abbildung 6: Prinzip der Oberflächendiffusion mit Potentialkurve. [5].

Die Frequenz, mit der versucht wird, das Potentialmaximum zu überwinden, wird als Versuchsfrequenz Γ_0 bezeichnet und liegt typischerweise in der Größenordung der Frequenz von Gitterschwingungen. Um von einem Potentialminimum zum nächsten zu gelangen, kann das Adsorbat der Richtung der kleinsten Energiebarriere folgen und über die Sattelpunkte zwischen den Potentialminima migrieren (siehe Abb. (6)) [5].

Ist das Teilchen im benachbarten Potentialminimum angelangt gibt es seine thermische Energie wieder an das Substrat ab. Das nächste Sprungereignis ist deshalb unabhängig von dem vorhergehenden und der Ort zu dem das Teilchen hüpft ist rein zufällig. Das Teilchen ist im Normalfall

mit den Schwingungen des Substratsgitters thermalisiert. Allerdings stimmt das nicht ganz genau, da in manchen Systemen auch sogenannte „long jumps“ auftreten können, bei denen das Teilchen weiter als einen Gitterplatz springt. Bei diesen Prozessen kann es seine Energie nicht gleich im nächsten Minimum abgeben [55]. Da die adsorbierten Teilchen mit steigender Substrattemperatur mehr thermische Energie erhalten, nimmt die Anzahl der Sprungprozesse bzw. Platzwechsel mit steigender Temperatur zu. Diese Sprungprozesse können durch eine Arrheniusgleichung (7) beschrieben werden.

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \tag{7}$$

Dabei ist Γ die Sprungfrequenz, E_d die Aktivierungsenergie, T die Substrattemperatur und Γ_0 die Versuchsfrequenz mit der dem Adsorbatteilchen die thermische Energie $k_B T$ aus dem Phononenspektrum des Festkörpers zugeführt wird.

Zwischen zwei Diffusionsereignissen vergeht daher die Zeit t (es ist die mittlere Zeit t zwischen zwei Sprungereignissen):

$$t = \frac{1}{\Gamma_0} \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \tag{8}$$

Genauer betrachtet gelten die in Abb. (5) gezeigten Verhältnisse nur für ein einziges isoliertes Teilchen auf einer idealen Oberfläche. Die bei zunehmendem Bedeckunsgrad auftretenden Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen untereinander sind nicht zu vernachlässigen. Adsorbierte Teilchen beeinflussen das effektive Potential eines benachbarten zweiten Teilchens und umgekehrt. Die Folge ist, daß die energetische Homogenität der Oberfläche aufgehoben ist.

2.1.1 Stufenkanten

Alle bisherigen Überlegungen sind von der Annahme einer perfekten, defektfreien Oberfläche ausgegangen. Reale Oberflächen weisen dagegen eine Vielzahl von Defekten auf. Neben Punktdefekten sind hier vor allem Schraubenversetzungen, Verunreinigungen und Stufen zu nennen (siehe Abb. (1)). Diese Defekte stellen für auf der Oberfläche diffundierende Teilchen oft Potentialmulden dar, an denen die Anlagerung bevorzugt ist. Diese Stufenkantenbarriere wurde erstmals von Ehrlich und Hudda im Jahr 1966 gezeigt [32] und 1969 von Schwoebel theoretisch beschrieben [82]. Die Energiebarriere E_S ist definiert als Differenz zwischen der Diffusionsbarriere

E_d und der Potentialbarriere E_B an der Stufenkante:

$$E_s = E_B - E_d \tag{9}$$

Neben dem attraktiven Potential an aufsteigenden Stufen kommt es oft zu einem repulsiven Potential an absteigenden Stufen (siehe Abb.(7)).

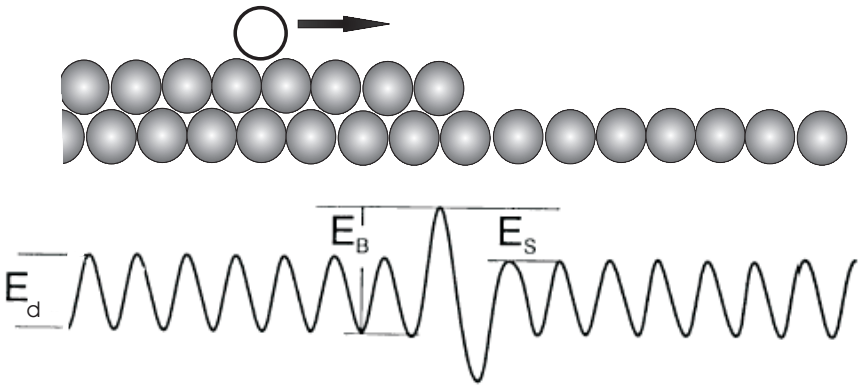


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Schwoebel-Barriere durch Modulation des Oberflächenpotentials [9].

3 Phasengrenze von Metallen in elektrochemischer Umgebung

Dieses Kapitel erläutert die Grundlagen bzgl, der Struktur der elektrochemischen Grenzfläche und elektrochemischen Adsorptionsprozessen. Eine eingehende Beschreibung der Grenzfläche zwischen Metall/Elektrolyt findet sich in diversen Lehrbüchern der Elektrochemie [8, 16, 17, 44, 47, 76, 94].

Bei elektrochemischen Reaktionen werden Elektronen zw. Metall und Elektrolytphase ausgetauscht. Je nach der Anwendung werden wässrige oder auch nicht-wässrige Elektrolyte oder Festkörperelektrolyte verwendet. Der Elektrolyt besteht zum Großteil aus Wasser, in dem gelöste Stoffe in ionischer Form vorliegen. Oxidierte Teilchen werden als Anionen, reduzierte Teilchen als Kationen bezeichnet. Beide Spezies sind in der Lösung solvatisiert, d.h. die Wassermoleküle ordnen sich aufgrund ihres Dipolmomentes in bestimmter Art und Weise um das entsprechende Ion an und bilden eine sogenannte Solvathülle. Bei Anionen weisen die Dipolmomente in Richtung des solvatisierten Ions, bei Kationen in die entgegengesetzte Richtung. Allgemein sind Anionen weniger stark solvatisiert als Kationen, d.h. sie können ihre Solvathülle leichter abstrei-

fen. Die elektrochemische Zelle ist ein Gefäß (Kap. 4.4), welches mit Elektrolyt gefüllt ist und in der mindestens zwei Elektroden enthalten sind, zwischen denen eine Spannung angelegt oder gemessen werden kann. Betrachtet man nur eine Elektrode und die Reaktionen, die an ihr ablaufen, so spricht man von einer Halbzelle. Da eine Halbzelle keine Arbeit verrichten bzw. umsetzen kann, müssen experimentell Kombinationen von zwei Halbzellen untersucht werden. Jede Reaktion wird dabei durch eine Gegenreaktion ausgeglichen. Damit überhaupt ein Strom fließen kann, wird neben der zu untersuchenden Arbeitselektrode (WE) - der Probe - eine Gegenelektrode die (CE) benötigt die zweite Halbzelle bildet. Die Spannung zwischen den Elektroden setzt sich zusammen aus den Potentialdifferenzen an beiden Elektrode-Elektrolytgrenzflächen und dem Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten. Wichtig ist deshalb eine Möglichkeit zur Bestimmung des Arbeitselektrodenpotentials bez. des Elektrolyten. Aus diesem Grund wird eine Referenzelektrode (RE) verwendet. Als Beispiel sei an dieser Stelle die gesättigte Kalomel-Elektrode (engl.: Saturated Calomel Electrode, kurz SCE) genannt. Das Potenial der Arbeitselektrode wird in Bezug auf das Potential der Referenzelektrode (stromlos) gemessen. Dabei darf das Potential der Referenzelektrode beim Meßvorgang nicht vom Strom abhängen. Dieses erreicht man im allgemeinen dadurch, daß die Referenzelektrode über eine sogenannte Luggin-Kapillare mit dem restlichen System verbunden wird. Der kleine Abstand der Kapillare zur Elektrodenoberfläche hält den ohmschen Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gering. Diese Betrachtung zeigt, daß drei Elektroden zur Untersuchung elektrochemischer Grenzflächen benötigt werden. Der Potentiostat ist mit den drei Elektroden verbunden und übernimmt sowohl die Potentialkontrolle als auch die Potentialstabilisierung.

3.1 Die elektrochemische Doppelschicht

In der Elektrochemie spielen neben dem Elektrolyten die Elektroden eine entscheidende Rolle. An der Elektrodenoberfläche treten Prozesse wie z.B. Diffusionsprozesse, Metallabscheidung, Adsorptionsprozesse, usw. auf. Daher wird die Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt in der Elektrochemie genauer untersucht. In Abb. (8) wird dieses Grenzgebiet fest/flüssig schematisch gezeigt.

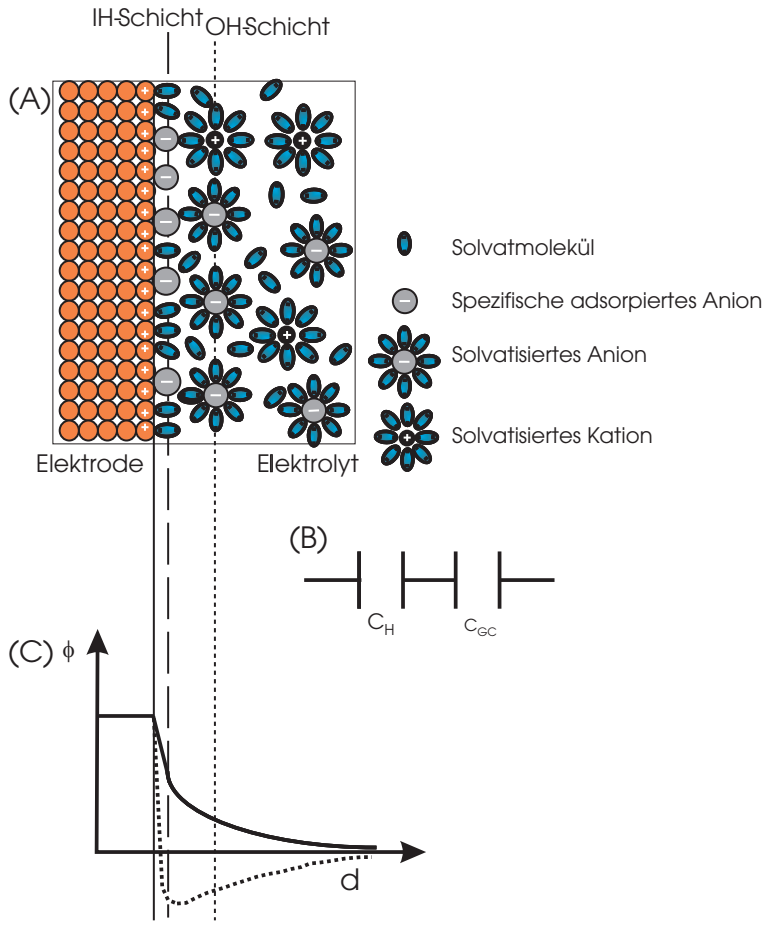


Abbildung 8: (**A**) Die elektrochemische Doppelschicht im Fall einer positiv geladenen Metallelektrode [66]. Diese schematische Zeichnung zeigt nicht-spezifische Adsorption von solvatisierten Ionen in der äußeren Helmholtzschicht (OHP, Outer Helmholtz Plane). Bei spezifischer Adsorption, in der inneren Helmholtzschicht (IHP, Inner Helmholtz Plane) wird die Solvathülle teilweise bzw. vollständig abgestreift, die Ionen nähern sich der Oberfläche stark an. (**B**) Skizze der Gesamtkapazität als Serienschaltung von Helmholzkapazität C_H und Gouy-Champman-Kapazität C_{GC}. (**C**) Verlauf des Potentials als Funktion des Abstands von der Elektrodenoberfläche. In der starren Doppelschicht (HL) fällt die Spannung annähernd linear. In der diffusen Doppelschicht (DDL) zeigt die Spannung einen exponentiellen Abfall. Dabei zeigt die durchgezogene Linie den Verlauf bei rein elektrostatischer Wechselwirkung zwischen solavatisierten Ionen und der Metalloberfläche. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf in Gegenwart spezifisch adsorbierender Anionen [23].

Zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode entsteht durch das Anlegen einer Spannung ein elektrostatisches Feld. Dadurch wandern die solvatisierten Anionen zur Arbeitselektrode und die Kationen in die entgegengesetzte Richtung (Ionenmigration). Im Fall kontinuierlicher elektrochemischer Reaktionen, d.h. wenn ein elektrochemischer Strom fließt, findet ein fortwährender Ladungstransport statt. Die Ionenmigration hält solange an, bis das äußere Feld kompen-

siert ist. Nahe der Elektrodenoberfläche bildet sich ein Überschuß an negativ geladenen Ionen. Im Grenzgebiet Metall/Elektrolyt stehen sich zwei Ladungen gegenüber: die elektronische Ladung im Metall und eine ionische Ladung in der Lösung. Dies wird als elektrolytische Doppelschicht (eng.: *Double Layer (DL)*) bezeichnet [48, 49, 96]. Der Konzentrationsüberschuss der Ionen nimmt mit größer werdendem Abstand von der Elektrode ab. Deswegen wird dieser Teil der Doppelschicht als die diffuse Doppelschicht (DS) bezeichnet [25, 35]. Solche Ionen, die auf der Oberfläche der Metallelektrode adsorbieren, bilden dort eine starre Doppelschicht. Es werden zwei dieser sogenannten Helmholtz-Schichten unterschieden: Die innere und die äußere Helmholtzschicht. Bei der äußeren Helmholtzschicht (**O**uter **H**elmholtz **P**lane, OHP) sind vollständig solvatisierte Ionen durch die elektrostatische Anziehung an die Elektrode gebunden (nicht-spezifische Absorption). Dies ist in Abbildung (8) als fein gestrichelte Linie, die durch die Ladungsmittelpunkte geht, zu erkennen. Nicht-spezifisch adsorbierte Ionen sind z. B. F^- und ClO_4^- [75]. Vor allem Anionen gehen eine spezifische Adsorption ein und binden so zu der Metalloberfläche. Dabei wird ihre Hydrathülle ganz oder teilweise entfernt. Vertreter solcher chemisch adsorbierter Ionen sind z.B. Cl^-, Br^-,I^- und S^{-2} [75]. Solche Ionen, die ihre Solvathülle völlig bzw. partiell abstreifen können, können noch näher an die Oberfläche der Elektrode kommen, hier spricht man von der inneren Helmholtzschicht (**I**nner **H**elmholtz **P**lane, IHP). Die Doppelschicht wirkt wie ein (Platten)Kondensator. Zur Berechnung der Doppelschichtkapazität gibt es verschiedene Theorien wie die Helmholz-Theorie und die Gouy-Chapman-Theorie. In der Helmholtz-Theorie entspricht die elektrolytische Doppelschicht im einfachsten Fall einem aufgeladenen Plattenkondensator mit der Kapazität:

$$C_H = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{d} \tag{10}$$

Dabei ist A die Oberfläche der Elektrode und d der Abstand zwischen den beiden Schichten, d.h. der Abstand zwischen dem Adsorbat und Substrat. Da d einige Größenordungen kleiner ist als A, nimmt die Kapazität nach Gleichung (10) schnell große Werte an. Die Gleichung (10) liefert für höhere Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung, stimmt aber dafür bei kleinen Elektrolytkonzentrationen nicht gut überein.

In der Gouy-Chapman-Theorie werden die Moleküle im Elektrolyten als punktförmige Teilchen

in einem dielektrischem Kontinuum betrachtet und die Metallelektrode als perfekten Leiter [94]. Die Verteilung der Ionen vor der Metalloberfläche ergibt sich aus dem Wechselspiel von elektrostatischer Wechselwirkung der Ionen mit der Oberflächenladung und den thermischen Bewegungen der Ionen. Daraus folgt für die Doppelschichtkapazität:

$$C_{Dl} = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \kappa \cdot \cosh\left(\frac{z \cdot e_0 \cdot \phi_{Dl}}{2k_b T}\right) \tag{11}$$

mit ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, κ = inverse Debye-Länge, $\pm z$ = Ladungszahl der Kationen und Anionen, e_0 = Elementarladung, k_B = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur und ϕ_{Dl} = Potentialabfall bezogen auf das Nulladungspotential (PZC) [2, 3, 4, 74]. Als Nullladungspotential φ_{PZC} wird das Potential bezeichnet, bei dem sich vor der Oberfläche keine ionischen Überschußladungen befinden. Die durch die Gleichung (11) berechneten Werte ergeben eine sehr gute Übereinstimmung für geringe Elektrolytenkonzentrationen (bis zu 10^{-3} M) liefern aber für größere Konzentrationen einen zu niedrigen Wert. Die Gouy-Champman-Stern-Theorie vereinigt die beiden Modelle und macht die Kapazitätsberechnung unabhängig von der Elektrolytkonzentration.
Die Kapazität setzt sich in diesem Modell zusammen aus Gouy-Chapman-Kapazität (C_{GC}) und Helmholtzkapazität (C_H). Die Gleichung berechnet die Doppelschichtkapazität (C_{Dl}) als Serienschaltung (siehe Abb. (8)) von C_H und C_{GC} :

$$\frac{1}{C_{Dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \tag{12}$$

Modernere Doppelschichttheorien berücksichtigen auch weitere Einflüsse wie z.B. die elektronische Polarisierbarkeit der Elektrodenoberfläche.

3.2 Adsorptionsvorgänge in elektrochemischer Umgebung

Wenn die Ionen ihre Solvathülle teilweise abstreifen, erfolgt spezifische Adsorption. Die Ionen adsorbieren dabei meist an hoch koordinierten Plätzen der Oberfläche. Allgemein treten zwei Arten von Adsorption auf: Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption erfolgt die Bindung des Adsorbats durch van-der-Waals-Wechselwirkung. Dabei liegt die Bindungsenergie im Bereich von kleiner 50 kJ/mol. Die bei der Chemisorption freiwerdende Adsorbtionsenthalpie

ist wesentlich höher als bei der Physisorption. Bei der Chemisorption werden meistens kovalente Bindungen ausgebildet. Chemisorbierte (bzw. spezifisch adsorbierte) Ionen an der Elektrodenoberfläche entladen sich ganz oder teilweise. Dieser Ladungstransfer verändert die elektronischen Eigenschaften der Metalloberfläche stark. Ist die Oberfläche aber, wie in elektrochemischer Umgebung, mit Wasserdipolen und Ionen belegt, die verdrängt werden müssen, entsteht eine Konkurrenz zwischen dem Energiegewinn durch Adsorption und dem Energieaufwand zur Verdrängung. Da aber die Wassermoleküle starken Dipolcharakter haben, unterliegen sie, wie die Ionen aufgrund ihrer Ladung, der Einwirkung elektrischer Felder. Damit ist auch die Adsorption neutraler Moleküle über das Elektrodenpotential kontrollierbar.

3.3 Dipolmoment von adsorbierten Ionen an einer Metallelektrode

Wird ein Ion spezifisch auf einer Metallelektrode adsorbiert, entsteht generell eine polare Bindung. Dieses verursacht eine inhomogene Ladungsverteilung zwischen Adsorbat und Metall und führt zur Entstehung eines Dipolmomentes. Das Dipolmoment P ist definiert als das Produkt aus Ladung und Abstand von positiver und negativer Ladung. Deswegen sind zwei Faktoren verantwortlich: die Stärke der Ladungstrennung und die Adsorptionsgeometrie. Die Differenz zwischen innerem und äußerem Potential ergibt das Oberflächenpotential $\chi = \phi_\alpha - \psi_\alpha$ [94]. Dabei ist ψ_α das Innere Potential oder Galvanipotential und ist definiert als die Arbeit, die benötigt wird, um eine Punktladung aus dem Unendlichen ins Innere der Phase α zu bringen und ϕ_α das Äußere Potential oder Voltapotential der Phase α und ist definiert als die Arbeit, die benötigt wird, um eine Punktladung aus dem Unendlichen in die Nähe der Oberfläche der Phase zu bringen.

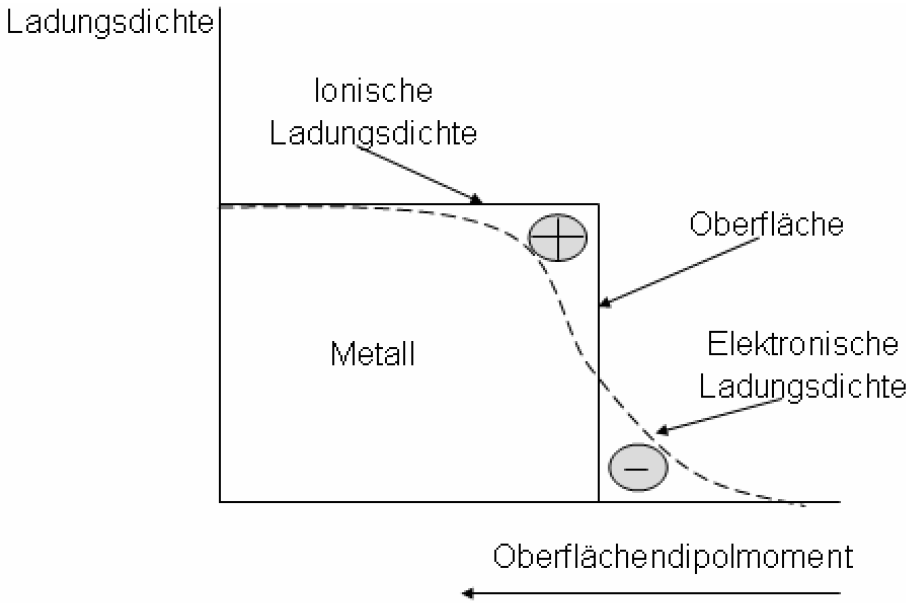


Abbildung 9: Ladungsverteilung und Oberflächendipol einer Metalloberfläche. Zur Vereinfachung ist die positive Ladung der Metallionen zu einer konstaten positiven „Hintergrundladung" verschmiert (nach [94]).

Das Oberflächenpotential wird durch eine inhomogene Ladungsverteilung an der Oberfläche verursacht. Diese kann verschiedene Ursachen haben. Bei einer metallischen Oberfläche ist die positive Ladung auf Ionen verteilt, die sich an bestimmten Gitterplätzen befinden, während die Elektronendichte, welche die negative Ladung trägt, über eine Entfernung von etwa 1 Å auf Null abfällt (siehe Abb. (9)).

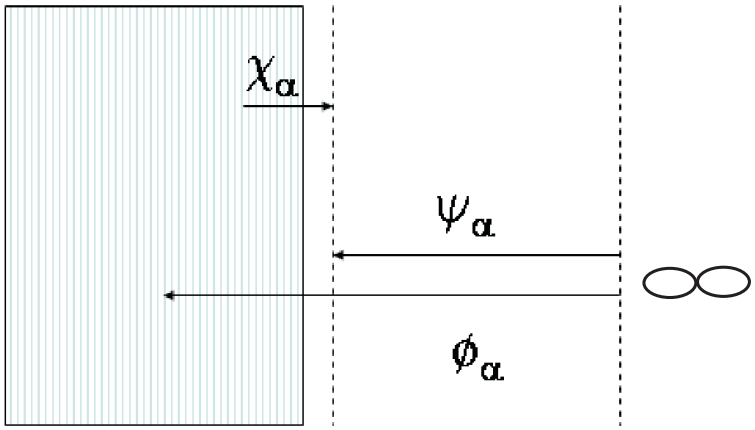


Abbildung 10: Zur Erläuterung von innerem und äußerem Oberflächenpotential (nach [94]).

Es entsteht somit ein Dipolmoment in der Größenordnung von einigen Volt. Niedrigere Dipolpotentiale entstehen an der Oberfläche von polaren Lösungsmittelmolekülen wie Wasser. Für die Elektronen eines Metalls ist die Austrittsarbeit Φ definiert als die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Innern des Metalls zu einem Punkt gerade außerhalb der Phase zu bringen. Bei diesem Vorgang wird auch Arbeit gegen das Oberflächenpotential χ geleistet. Somit enthält die Austrittsarbeit eine oberflächenabhängige Komponente. Das zuvor bestehende Oberflächenpotential an der Festkörperoberfläche wird durch Adsorption verändert. Diese Änderung des Dipolpotentials führt zu einer Änderung der Austrittsarbeit um $\Delta\Phi$. Ist N_{ad} die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Fläche, kann das Dipolmoment p_z eines adsorbierten Moleküls aus der Gleichung (13) berechnet werden [94]. Die z-Richtung ist so gewählt, dass sie senkrecht zur Metalloberfläche steht.

$$\Delta\Phi = \frac{N_{ad} p_z}{\epsilon_0} \tag{13}$$

Zum Verständnis des Dipolmoments in elektrochemischer Umgebung führt man folgende Betrachtung durch: Zu Beginn ist die Elektrode frei von Adsorbaten und befindet sich am Ladungsnullpunkt. Adsorbieren dann pro Einheitsfläche N_{ad} Ionen der Ladungszahl z, so fließt eine Gegenladung -ze_0N_{ad} auf die Metalloberfläche. Die dadurch verursachte Änderung des Elektrodenpotentials $\Delta\phi$ ist durch folgende Beziehung mit dem Dipolmoment verknüpft:

$$e_0\Delta\phi = \frac{N_{ad} p_z}{\epsilon_0} \tag{14}$$

Anzumerken ist dabei, daß sich die Oberflächenladungen des Metallfestkörpers und des Adsorbats gerade kompensieren und sich somit keine Überschußladung in der diffusen Doppelschicht befindet. Da während des Adsorptionsprozesses aber Ladung übertragen wurde, befindet sich die Elektrode nicht mehr am Ladungsnullpunkt [63]. Die Gleichung (13) beschreibt die Dipolmomente der Teilchen, welche durch aus der Gasphase adsorbierte Ionen gebildet wurden und bezieht sich jeweils auf einzelne adsorbierte Moleküle. Das Dipolmoment eines adsorbierten Teilchens

unter elektrochemischen Bedingungen ist anders, denn das Dipolmoment der adsorbierten Ionen bestimmt die angrenzenden (polaren) Lösungsmittelmoleküle derart, daß sie sich in umgekehrter Richtung ordnen. Dieses führt dazu, daß das gesamte Dipolpotential in elektrochemischer Umgebung verringert wird (siehe Abb. 11) [94]. Handelt es sich bei den auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Ionen um Alkalimetallionen bzw. Halogenidionen, zieht man zur Erklärung oft das Modell der *Partialladung* hinzu. Die Annahme dabei ist, daß das adsorbierte Teilchen bei der Adsorption auf die Oberfläche teilweise entladen wird und entsprechend nur eine Ladung $z_{ad}e_0$ (z_{ad} ist keine ganze Zahl) trägt. Dies wird beschrieben durch den *partiellen Ladungs-Transferkoeffizienten* l, wobei l wie in Gleichung (15) festgelegt ist.

$$l = z_{ion} - z_{ad} \tag{15}$$

wobei z_{ion} der Ladungszustand in der Lösung und z_{ad} der Ladungszustand während der Adsorption ist.

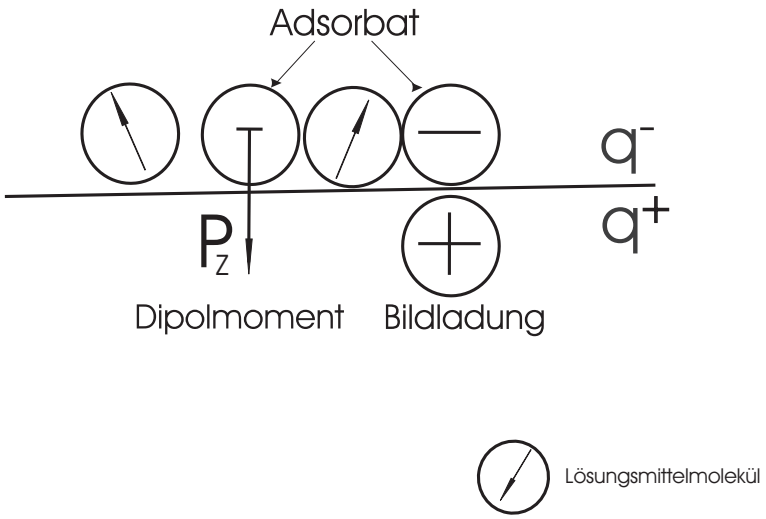


Abbildung 11: Ladungsverteilung bei der Adsorption. **Links**: Dipolmoment **Rechts**: Partialgeladenes Adsorbat und gegenüberliegende Bildladung. Das Dipolmoment der benachbarten Lösungsmittelmoleküle richtet sich entgegen der Richtung des Dipolmoments des Adsorbats aus. Nach [42, 94].

Betrachtet man dieses Modell quantenmechanisch, so sieht man, daß ein Teil der Elektronendichte dem Adsorbat und ein Teil dem Metall zugeordnet werden muß. Diese Aufteilung kann nicht eindeutig festgelegt werden. Adsorbiert ein Ion aus dem UHV bzw. einer wässrigen Lösung bei niedrigen Elektrodenpotentialen, bei denen keine Reaktionen eintreten, überlappen sich die Valenzorbitale des Ions mit denen des Metalls.

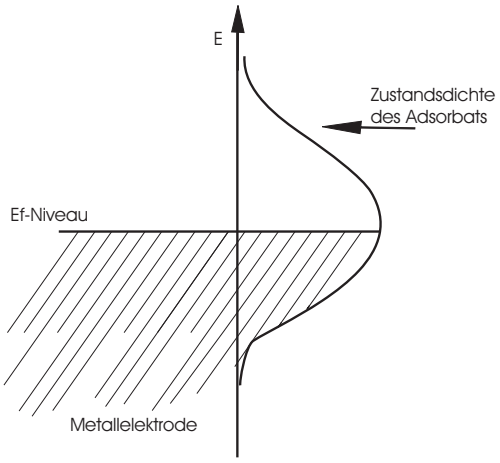


Abbildung 12: Zustandsdichte eines adsorbierten Kations (schematische Zeichnung nach [94]).

Wird nun ein Elektron in das Valenzorbital des Adsorbat gebracht, weist es eine begrenzte Aufenthaltsdauer τ in diesem Zustand auf. Danach kehrt es wieder zum Metall zurück. Je größer

die Wechelwirkung, desto geringer ist τ. Entsprechend der Heisenbergschen Energieunschärfe entspricht der endlichen Lebensdauer τ eine Energieunschärfe $\Delta=\hbar/\tau$. Das Valenzband wird daher breiter und nimmt eine Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ mit einer Breite Δ an. Dieses Phänomen kennt man als *Linienverbreiterung* auch aus der Elektronenresonanzspektroskopie. Diese Zustandsdichte wird bis zum Fermi-Niveau des Metalls aufgefüllt, in dem sich das Adsorbat Elektronen mit dem Metall teilt (s. Abb.12). Schaut man sich den Adsorbat-Substrat-Komplex in Abb. (11) an, so ist innerhalb dieses Komplexes die Verschiebung des Ladungsschwerpunkts für das Vorzeichen der Austrittsarbeitsänderung verantwortlich. Wie in der Abb. (11) dargestellt ist, führt dies zur Bildung eines Dipols. Verschieben sich die Elektronen zum Adsorbat hin, so steigt die Austrittsarbeit, d.h. $\Delta\Phi$ ist positiv. Kommt es dagegen zu einer Verschiebung der Elektronen zum Substrat, so erniedrigt sich die Austrittsarbeit, damit wird $\Delta\Phi$ negativ. Für Anfangsbedeckungen, bei denen p_z konstant ist, gibt es also einen linearen Bezug zwischen der Änderung der Austrittsarbeit und der Adsorbatbedeckung der Oberfläche (siehe Abb. (13)) [14, 92].

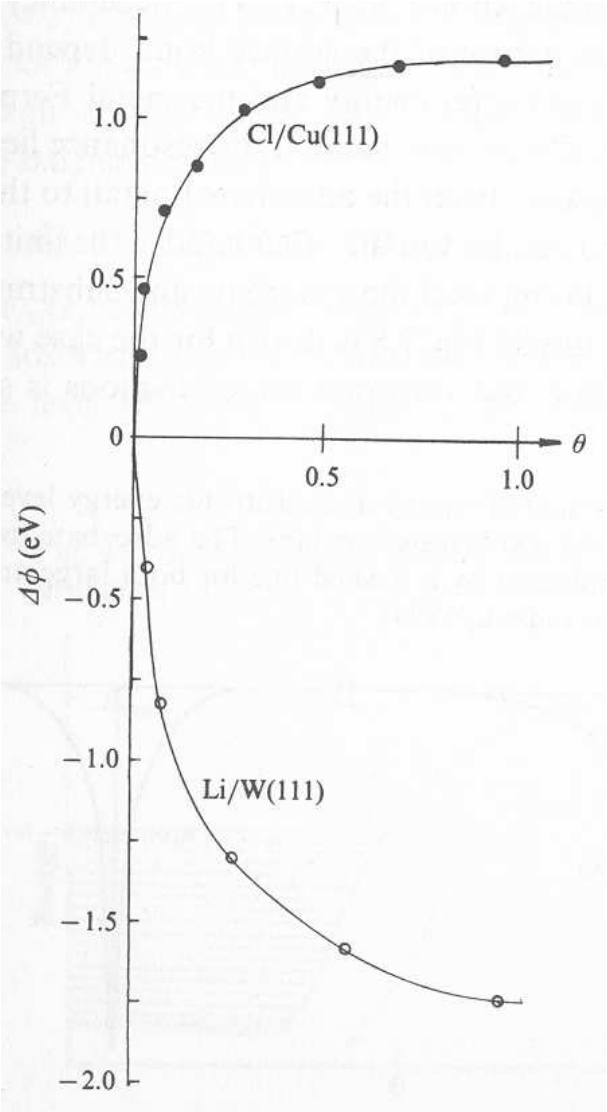


Abbildung 13: Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Bedeckung für Cl/Cu(111) [77] und Li/W(111) [93].

4 Experimentelle Verfahren

4.1 Das Rastertunnelmikroskop

Ein Lichtmikroskop weist eine maximale Auflösung von etwa 0,25 μm auf. Dieses entspricht der Hälfte der Wellenlänge sichtbaren Lichtes. Das Elektronenmikroskop (EM) kann dahingegen sogar teilweise atomare Bereiche auflösen, jedoch im Allgemeinen keine einzelnen Atome. Die Rastertunnelmikroskopie (RTM, engl. STM: **S**canning **T**unneling **M**icroscopy) [33] erlaubt eine direkte Darstellung von Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung bis zu $0,1\,\text{Å}$. Wegen dieser hohen Auflösung können einzelne Oberflächenatome sichtbar gemacht werden. Dies beinhaltet auch darauf adsorbierte Ionen bzw. Moleküle [41]. Grundvoraussetzung ist, daß das zu untersuchende Substrat leitend sein muss.

4.2 Messprinzip des STMs

Über Rastertunnelmikroskopie existiert eine Vielzahl an Literatur, siehe z. B. [80]. Daher soll hier nur das Prinzip des STM kurz erläutert werden. Die Grundidee des STMs ist, daß das Phänomen des quantenmechanischen Tunneleffekts genutzt wird. Danach ist es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, dass ein Teilchen (z.B. ein Elektron) eine Potentialbarriere überwinden kann, obwohl es nach der klassischen Mechanik nicht ausreichend Energie dafür besitzen würde (d.h. es „durchtunnelt“ diese Barriere). Bringt man nun einen elektrischen Leiter (z.B. eine metallische Spitze) nahe genug an die Oberfläche eines andern Leiters (Metall oder Halbleiter), ohne aber direkten Kontakt herzustellen, so überlappen sich die elektronischen Wellenfunktionen beider Festkörper. Dann können die Elektronen die zwischen den Leitern bestehende Potentialbarriere mit bestimmter Wahrscheinlichkeit überwinden. Die dadurch tunnelenden Elektronen gehen von einem besetzten Zustand des einen Leiters (z.B. Probe) in einem unbesetzten Zustand des anderen Leiters (z.B. Metall-Spitze) über. Legt man zwischen Probe und Spitze zusätzlich eine Tunnelspannung U_t an, so verschieben sich die Ferminiveaus, wie in der Abb. (14) zu sehen ist. Die Folge davon ist, dass ein Tunnelstrom I_t entweder von der Spitze zur Probe oder umgekehrt fließt. Dieser Tunnelstrom wird beim STM gemessen. Es besteht eine exponentielle Beziehung zwischen dem Tunnelstrom I_t und dem Abstand d. Sie wird durch die folgende Nährung beschrieben:

$$\mathrm{I}_t \propto \mathrm{U}_t \exp\left(-\mathrm{A}\sqrt{\phi_T}\mathrm{d}\right) \tag{16}$$

wobei Φ_T die mittlere Höhe der Barriere und $A = 1,025\ [eV^{-0.5} \cdot \mathrm{A}^{-1}]$ ist.

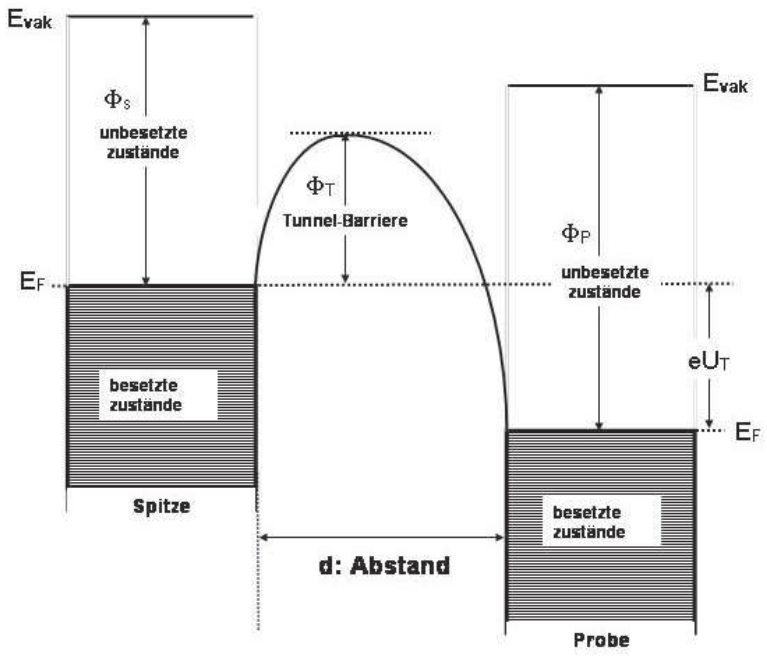


Abbildung 14: Potentialverhältnisse zwischen Probe und Spitze im Tunnelkontakt. Bei Anlegen einer Tunnelspannung von U_t an die beiden Elektroden verschieben sich die Ferminiveaus um einen Betrag von eU_t gegeneinander. Bei diesem Beispiel liegt die Spitze auf einem negativen Potential [67] relativ zur Probe. So tunneln die Elektronen vorzugsweise von der Spitze zur Probe. Im Tunnelmodus haben Spitze und Probe zueinander ungefähr einen Abstand von $\leq$1 nm. Φ_T: Barrierenhöhe; Φ_S und Φ_T: Austrittsarbeiten, E_F: Fermienergie, E_{vak}: Vakuumniveau.

4.2.1 Experimentelle Realisierung des STMs

Um ein Bild von der gesamten Oberfläche zu erhalten, rastert eine feine Spitze die Oberfläche zeilenweise ab. Eine feine Metallspitze mit Potentialdifferenz U_T zur Probenoberfläche wird so weit an die Oberfläche angenähert, bis ein Tunneln der Elektronen zwischen Spitze und Probe einsetzt. Die Annäherung übernimmt ein Piezoelement, aus dessen Spannungsdaten ein dreidimensionales Profil der Probenoberfläche errechnet wird. Um die Topographie einer Oberfläche im STM-Experiment zu zeigen, braucht man neben schneller Datenverarbeitung eine sehr genaue

Steuerung des Abstandes von Spitze und Probe und einen schwingungsfreien Versuchsaufbau. Das Vorjustieren der Spitze zur Probe, auf einen Abstand von etwa 0,2 mm, erfolgt manuell. Eine weitere Annäherung wird von der Regelelektronik durchgeführt und geschieht bei dem in dieser Arbeit verwendeten STM über eine motorgetriebene Feinmechanik. Das Abtasten der Probenoberfläche geschieht durch ein piezoelektrisches Element, auf das die Tunnelspitze montiert ist. Piezoelektrische Materialien sind Isolatoren mit einer polaren Achse. Im elektrischen Feld wird entlang dieser Achse der Kristall kontrahiert, d.h. beim Anlegen einer elektrischen Spannung an einen piezoelektrischen Körper tritt eine Verformung auf. Das Ausmaß der Verformung ist nahezu proportional zum angelegten Feld. Die im STM verwendeten Piezoelemente haben eine Empfindlichkeit im Bereich von 10-20 nm/V [80]. Da die Spannungen auf ca. 1 mV eingestellt werden können, erreicht man dadurch eine Steuergenauigkeit kleiner als 0,1 nm und somit atomare Auflösung. Die Auflösung ist dabei nicht durch die Piezoelemente, sondern durch mechanische und elektronische Störungen limitiert. Die x-, y- und z-Ablenkung kann durch drei getrennte Piezoelemente geschehen, wird aber häufig durch ein einziges röhrenförmiges Element realisiert (was auch in diesem STM benutzt wurde). Das hat den Vorteil einer kompakteren Bauform und damit einer höheren Resonanzfrequenz. Auf solcher Längenskala ist vor allem auch der vibrations- und erschütterungsarme Betrieb des STMs wichtig [65]. Es gibt äußere Störungen und Erschütterungen, wie Gebäudeschwingungen im Bereich $1 - 100$ Hz. Die Entkoppelung des STM gegenüber diesen Schwingungen geschieht z.B. durch ein Federsystem. Der verwendete Aufbau wird mit Expanderbändern frei schwingend aufgehängt. Zusätzlich wird die gesamte Meßapparatur oft auf pneumatische Schwingungsisolatoren gestellt. Zum anderen hat man höherfrequente Wellen vor allem im akustischen Bereich. Um solche mechanische Störungen zu dämpfen, wird das STM auf einen Stapel mit Kupferplatten gestellt, zwischen denen jeweils Vitonfüße angebracht sind. Die Dämpfung hängt quadratisch vom Verhältnis der Anregungsfrequenz zur Eigenfrequenz des Systems ab. Daher ist eine hohe Eigenfrequenz des STM-Scanners wünschenswert. Diese liegt typischerweise oberhalb von 1 kHz. Je nach Scanmethode können unterschiedliche Informationen von der Oberfläche gewonnen werden. Dazu gibt es zwei Scanmethoden, deren Funktionsweisen nachfolgend vorgestellt werden:

Constant Current Mode (CCM):

Bei diesem Modus wird der Tunnelstrom über die gesamte Messung konstant gehalten. Da der Tunnelstrom sehr sensitiv vom Abstand zwischen Spitze und Probe (entspricht der Höhe in z-Richtung) abhängt, folgt die Höhenauslenkung der Tunnelspitze, um den Strom konstant zu halten, den elektronischen Oberflächenschwankungen der Probenoberfläche (siehe Abb. (15)). Die Entfernung zwischen Spitze und Probe wird über eine Rückkopplungsschleife (Feedbackloop mit einer Bandbreite von 10^3-10^4 Hz) eingestellt. Der Constant Current Mode eignet sich zur Abbildung rauer Oberflächen.

Constant Height Mode (CHM):

Die Bandbreite der Regelung wird auf einen sehr niedrigen Wert eingestellt. Dadurch folgt die Spitze nicht mehr den räumlichen Änderungen des Tunnelstroms, d.h. der Probenoberfläche, sondern bleibt während der Messung auf einer konstanten mittleren Höhe. Ein Bild der Oberfläche erhält man hier aus den Änderungen des Tunnelstroms. Der Constant Height Mode erfordert keine schnelle Regelung und wird daher bei hohen Rastergeschwindigkeiten eingesetzt (Video-STM), ist also sehr gut für die Beobachtung schneller Oberflächenprozesse geeignet. Da die Höhennachregelung der Spitze entfällt, können Proben sehr schnell gerastert werden, was im Constant Current Mode aufgrund charakteristischer Zeitkonstanten der Piezos zu Schwierigkeiten führt. Man erkauft sich diesen Vorteil allerdings durch eine erhöhte mechanische Kollisionsgefahr („Crash“), da auch die größeren Unebenheiten nicht auskorrigiert werden. Dies kann sich in veränderten Spitzeneigenschaften (Stabilität) und einer veränderten Probenoberfläche bemerkbar machen.

Daneben sind auch die Abbildungen nicht ganz so gut im CCM, da sich die Höheninformationen nicht mehr linear aus der Piezo-Korrekturspannung, sondern logarithmisch aus dem Tunnelstrom ergeben. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstromes werden dabei vorallem diejenigen Bereiche schlechter abgebildet, die relativ „weit” von dem mittleren Abstand entfernt sind.

Das benutzte elektrochemische Video-STM wurde hauptsächlich im „constant height“-Mode verwendet. Um thermischem Driften entgegenzuwirken, wird zusätzlich eine Nachregelung in z-Richtung vorgenommen [59].

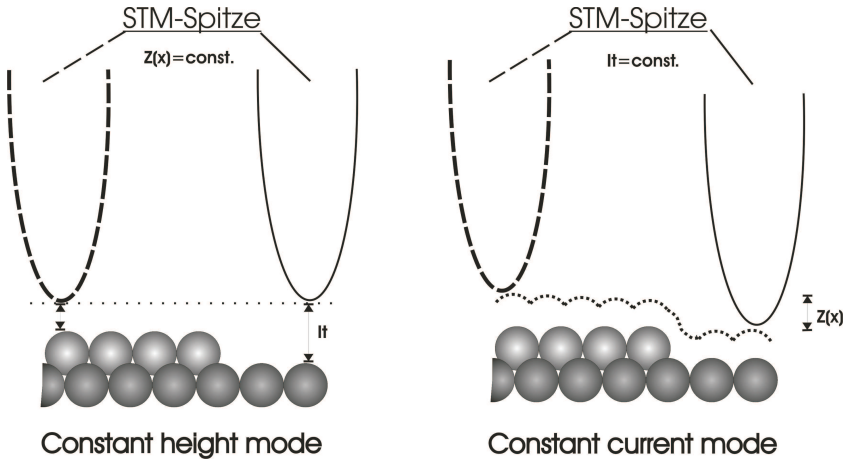


Abbildung 15: Schematische Zeichnung der beiden Scanmodi

4.2.2 Elektrochemisches Video-STM

Die Grundlagen der in-situ Rastertunnelmikroskopie in elektrochemischer Umgebung sind in Lehrbüchern wie [21, 79] und in Übersichtsartikeln [7, 31, 56] genau beschrieben. Deswegen wird hier nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Gesichtspunkte gegeben. Bei Messungen mit dem in-situ STM in elektrochemischer Umgebung (EC-STM) stellt die Tunnelspitze auch eine Elektrode dar. Der herkömmliche Drei-Elektrodenaufbau mit Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode wird durch die Tunnelspitze zum Vier-Elektrodenaufbau erweitert. Durch den Bipotentiostaten können nun das Potential der Tunnelspitze und das Elektrodenpotential zur Probe unabhängig voneinander geregelt werden [40]. Durch die Isolierung der STM-Spitze und durch Veränderung des Aufbaus kann die zu untersuchende Probe auch in Flüssigkeiten untersucht werden [100].

Durch Aneinanderreihen von STM-Bildern der Oberfläche des Einkristalls können Videos erstellt werden. Das elektrochemische Video-STM eröffnet somit die Möglichkeit, Veränderungen der Topographie bzw. chemische Reaktionen in Realzeit zu verfolgen, wie z.B. Diffusionsprozesse von adsorbierten Atomen auf einer Metalloberfläche. Der Hauptunterschied zu „normalen“ STMs liegt also zum einen im modifizierten Aufbau und zum anderen in der Ansteuerung der Piezoelemente und in der Signalaufnahme. Eine Zeitlang stellte bekanntermaßen Signalverarbeitung und Signalspeicherung ein großes Problem dar und begrenzte die zeitliche Auflösung wesentlich. Mit schnelleren Analog-Digital-Wandlern und leistungsstärkeren Rechnern lassen sich heutezutage

Videoaufnahmen von Oberflächenprozessen erstellen, die ein Verfolgen einzelner Adsorbatteilchen in Echtzeit ermöglichen. Das in Kiel vorhandene Video-STM (siehe Abb. (16)) kann z.B. Aufnahmeraten von 10 bis zu 30 Bildern/Sekunde und mehr erstellen (abhängig von der Größe des gewählten Ausschnitts). Das in dieser Arbeit verwendete STM ist eine weltweit einzigartige Kombination von elektrochemischem STM und Video-STM. Zum Erreichen solcher Bildraten muß die Oberfläche möglichst schnell abgerastert werden. Wie im letzten Unterkapitel bereits genannt ist der Constant Height Mode dafür am geeignetsten, da sich Ströme außerordentlich schnell messen lassen und die Höhennachregelung entfällt. An den Aufbau des Video-STMs werden gleichermaßen strenge Bedingungen gestellt. Jede Art von störenden äußeren Schwingungen versucht man durch schwingungsdämpfende Maßnahmen und einen möglichst steifen Aufbau der Grundeinheit zu vermeiden.

Das von mir verwendete elektrochemische Video-STM wird ausführlich in [67, 72] beschrieben. Wesentliche Neuerung des Video-STMs ist die Integration des PCs, so daß vom Rechner aus der Piezo des STMs gesteuert werden kann. Das zu verstärkende z-Signal wird im Gegensatz zum x- und y-Signal nicht vom DA-Wandler geliefert, sondern von der Feedback-Loop. Der während des regulären Scan-Betriebs fließende Tunnelstrom wird von der Spitze zunächst in einem direkt am STM-Kopf angebrachten I/V-Konverter geführt, der den Tunnelstrom an einem Widerstand R in eine entsprechende Spannung (auch „Tunnelstrom-Signal“) umgewandelt und diesen in einer ersten Stufe um etwa das 11-fache verstärkt. Anschließend wird das Tunnelstrom-Signal in den Vorverstärker geleitet, der es weiter verstärkt usw. Diese beiden Komponenten sind speziell für das elektrochemische Video-STM von Zitzler [59] entwickelt und gebaut worden. Das STM wird am Beginn einer Messung üblicherweise im CCM betrieben, das heißt, daß der fließende Tunnelstrom immer gleich einem einstellbaren Sollwert ist. Die Information über die Oberflächenhöhe bekommt man dann durch die jeweilige Spannung des z-Piezos an jedem Punkt (x,y), die mit einer verstellbaren Verstärkung von 1 bis 300 zum DA-Wandler am PC weitergeleitet wird. Für diese Regelung wird das vom Vorverstärker kommende Tunnelstrom Signal zunächst tiefpassgefiltert (f_g=0-30 kHz) und dann logarithmiert. Das logarithmierte Signal wird mit Hilfe eines Integrators mit einem Vorgabewert I_{set} verglichen und liefert das Feedback-Signal zur Regelung des Abstands. Die Aufgabe des Tiefpassfilters ist dabei, daß kleine Variationen im Tunnelstrom unterdrückt werden. Für schnelle Messungen wird das zweite vom Vorverstärker ausgehende

Signal verwendet, d.h. das Tunnelstromsignal. Wie schon gesagt wird während der eigentlichen Video-STM Messung im CHM die Variation im Tunnelstrom-Signal selbst zur Bilddarstellung verwendet. Dieses Tunnelstrom-Signal passiert einen Hochpassfilter (0-100 kHz) und wird durch einen einstellbaren Faktor (Gain) verstärkt. Die Aufgabe des Hochpassfilters dabei die Unterdrückung niederfrequenter Anteile, da beim schnellen Rastern die ganze Information über die Oberflächenstruktur in den hohen Frequenzteilen des Tunnelstromes liegt und die niedrigen Frequenzanteile nur einen störenden Untergrund liefern.

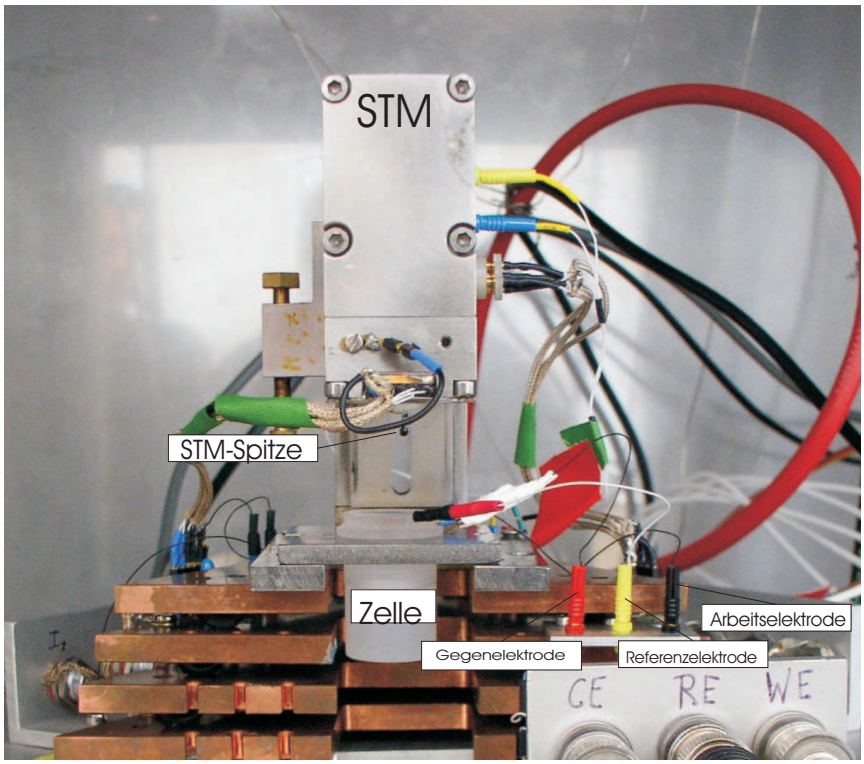


Abbildung 16: Foto des im Experiment benutzten *in-situ* elektrochemischen Video-STMs

4.3 Präparation der Spitze

Ob eine qualitativ gute Video-STM-Aufnahme erreicht werden kann, entscheidet sich schon bei der Spitzenherstellung. Denn je „schärfer“ die Spitze (d.h. einatomiges Ende) der Metall-Nadel ist, desto besser ist die Auflösung der Video-STM Bilder.

Bei der Herstellung der Tunnelspitze wurde das Verfahren des elektrochemischen Ätzens verwen-

det. Als Spitzenmaterial diente ein 0,3 mm dicker Wolframdraht. Der Draht wurde senkrecht in eine Flüssigkeitslamelle aus 2 M NaOH eingetaucht, welche durch die Fläche eines kreisförmig gebogenen Goldrings gebildet wird. Wegen der Oberflächenspannung der Ätzlösung bildet sich an der Stelle, an welcher der Draht in die Lösung eintaucht, ein Meniskus. Die Länge dieses Meniskus wirkt sich auf die Form der Spitze aus. Je kürzer er ist, umso kürzer wird die Spitze geformt.

Die elektronische Anordnung war so, dass der Wolframdraht als Anode und der Goldring als Kathode fungierte. Der Wolframdraht wurde solange elektrochemisch geätzt (bei einer Spannung von 10 V und einem Strom von etwa 8 mA), bis die untere Hälfte durch ihr Eigengewicht abbrach. Sobald der Wolframdraht durchgeätzt war, wurde der Stromfluss durch eine elektronische Abschaltautomatik unterbrochen. Diese Abschaltautomatik reagiert sensitiv auf Überschreitung eines Sollwertes für eine differentielle Änderung der Stromstärke. Danach wurde die Spitze mit Hilfe der Mikrometerschraube aus der Ätzlamelle herausgedreht, um eine Abrundung der entstehenden Nadel zu vermeiden. Als sehr effektiv stellte sich heraus, das untere Ende des Drahtes in Wasser einzutauchen. Denn das Wasser dämpft Schwingungen des Drahtes ab und verhindert so ein vorzeitiges Abbrechen. So kann die Spitze noch schärfer geätzt werden. Die so geätzten Wolframnadeln werden sofort mit destilliertem Wasser gespült, anschließend ausgebaut und wiederholt gespült. Eine kurze Abschlusskontrolle im Lichtmikroskop kann als erster Anhaltspunkt dienen, ob die hergestellte Spitze im STM einsetzbar ist: Sie sollte kegelförmig zulaufen, nicht zu dünn sein und keine Haken o. ä. aufweisen. Da bei in-situ STM-Messungen die Spitze eine zusätzliche Elektrode darstellt, finden an der Spitze chemische Reaktionen statt. Dadurch verursachte Faradaysche Ströme überdecken den eigentlichen Tunnelstrom. Um aus dem Signal das Tunnelsignal zu extrahieren, müssen die Faradaysche Ströme durch elektrische Isolation unterdrückt werden. Um dem zu genügen wird die Spitze bis auf einem kleinen Bereich mit einer isolierenden Beschichtung abgedeckt. Zur Isolation wird sie von oben in eine heizbare Halterung geklemmt und über eine Mikrometerschraube von unten durch einen waagerechten, in X-Y-Richtung verstellbaren, ebenfalls heizbaren, Drahtring gefahren. Durch getrennte Spannungsversorgung lassen sich die Temperaturen von Spitze und Ring unabhängig voneinander einstellen. Als Isolationsmaterial dient Apiezon-Wachs, das in fester Form vorliegt und bei steigender Temperatur viskos wird. Man trägt ein ausreichend großes Stück Apiezon-Wachs auf die

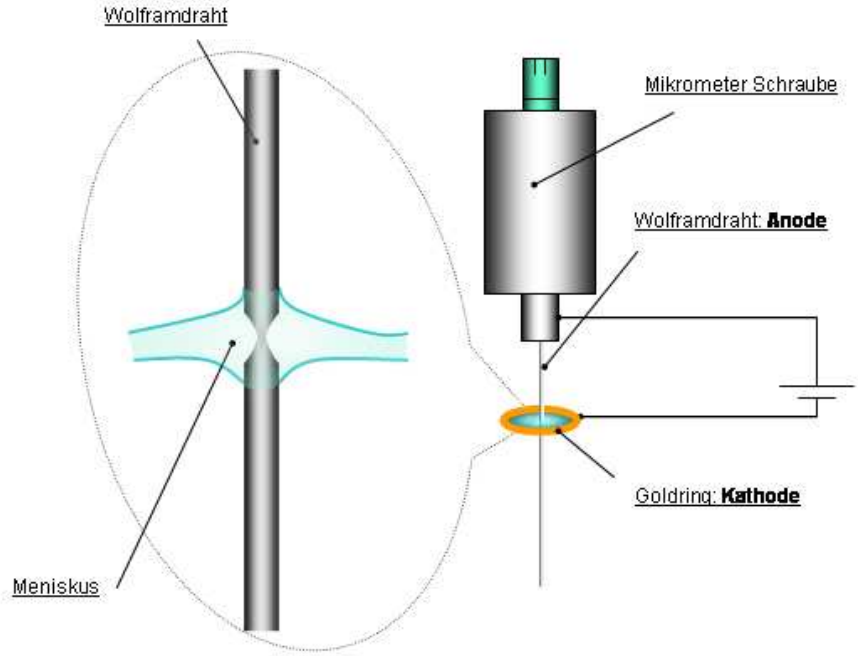


Abbildung 17: Prinzip der Spitzenherstellung

Nadel und lässt dann am Ansatz ein kleines Stück von $0,01\,\mu$ m unisoliert (siehe Abb. (18)) zurück. Dann wird die isolierte Spitze ins STM eingebaut. Dieser Einbau geschieht sechs Stunden vor Beginn der *in-situ* Video-STM-Messungen, um mechanische Spannungen in der Spitze und der Spitzenhalterung des STM abzubauen.

4.4 Probenpräparation

Vor jeder STM-Messung wird der Cu(100)-Kristall elektrochemisch poliert [20]. Die elektrochemische Zelle mit eingebautem Kupferkristall wird an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Die Cu-Elektrode fungiert als Anode und ein Platindraht als Kathode. Der so angeschlossene Kristall wird nun mit 66%-iger H_3PO_4 (hergestellt aus 85 % H_3PO_4, Merck, p.a.) bedeckt. Die Spannung wird auf 2,1-2,2 V eingestellt und der Kristall dann mit 66 %-iger Phosphorsäure langsam für 15 Sekunden bespült. Anschließend wird der Stromkreis durch die Arbeitselektrode untergebrochen

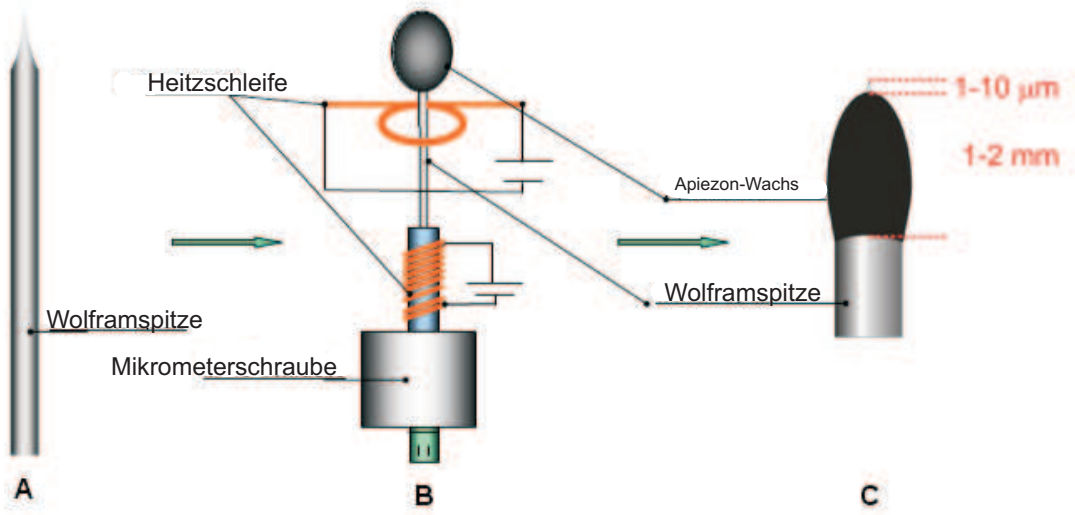


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Beschichtens der Spitzen für in situ STM-Messungen A) Präparierte Spitze ohne Apiezon-Wachs, B) Aufbau für Beschichten der Spitzen C) Spitze mit Apiezon Wachs.

und weitere zwei Sekunden mit der Säure gespült. Gleich danach wird die Zelle mit mindestens 140 ml Milli-Q Wasser gespült. Danach wird das Wasser durch den Elektrolyten (0,01 M HCl, Merck, suprapur) ersetzt. Wichtig ist, daß der Kupfer-Kristall während des Elektropoliturprozess zu keiner Zeit unbedeckt bleibt. Die gewünschte Sulfid-Bedeckung wird durch die Zugabe von Na_2S (Merck, Natriumsulfid-Hydrat(38%)) hergestellt. Die Berechnung des Bedeckungsgrades θ wird durch Formel (17) beschrieben. Dies wird unter der Annahme gemacht, daß die beigefügten Sulfid-Ionen vollständig auf dem Cu-Kristall adsorbieren. Der Bedeckungsgrad θ ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der adsorbierten Sulfidteilchen zur Anzahl der Oberflächenatome des Cu-Substrats. Da man in den STM-Bildern nur das c(2x2)-Gitter sieht (siehe dazu Kap. 5), wird die Anzahl der Cl-Adsorbate mit zwei multipliziert und man erhält dadurch die Anzahl der Oberflächenatome des Cu-Kristalls.

$$\theta = \frac{N_{Sad}}{N_{Cu}} \tag{17}$$

Das Elektrolytvolumen in der Zelle $V_{Fl,Zelle}$ beträgt 10 ml, die Oberfläche der Cu-Elektrode besitzt einen Durchmesser von 6 mm. Dem Elektrolyten wurde ungefähr 5 μl (15 μM) Na_2S beigemischt um z.B. eine Bedeckung von 0,5% ML zu erhalten. Um eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung von 10-20 μM Na_2S im Elektrolyten zu erreichen, wurde eine Stunde nach Zugabe der Natriumsulfidlösung gewartet. Im Anschluss daran wurde die Zelle in das STM eingebaut und die Elektroden an den Potentiostaten angeschlossen. Als Referenzelektrode diente ein Kupferdraht (99,999%, Hersteller: Goodfellow). Dieser Cu-Draht wurde bis auf das Ende von ≤ 1 mm in ein Teflonröhrchen eingeschlossen, um Korrosion vorzubeugen. Die Referenzelektrode wurde bis zu einem Abstand von 0,5 mm an den Kristall herangeführt. Da der Cu-Kristall schnell an der Luft oxidiert, wurde das manuelle Vorjustieren der Spitze über der Oberfläche an einer Attrappe vorgenommen. Diese hatte dieselben Abmessungen wie der Originalkristall. Nach dieser Grobjustierung kann die frischpräparierte Elektrode ins STM eingebaut werden. Danach wird die weitere Justierung der Spitze mechanisch durchgeführt. Nach Erreichen des Tunnelmodus wird das System für 1 bis 2 Stunden (ohne Scan-Modus) zusammen mit der STM-Spitze belassen, um bei der Messung störende Drifteffekte (vor allem der thermischen Drift) zu reduzieren [72].

4.5 Temperaturvariable elektrochemische Zelle

Die Messzelle besteht aus einem Cu(100)-Kristall als Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem polykristallinen Kupferdraht als Referenzelektrode. Alle diese Elektroden wurden, wie in der Abbildung (19) gezeigt, zusammengeführt. Der Elektrolyt dieser Zelle bestand aus 0,01 M HCl und 10 μM bis 20 μM Na_2S. Um Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchführen zu können, wurde diese elektrochemische Messzelle so modifiziert, dass die Unterseite des Kristalls direkten Kontakt mit einem Kühlblock hatte. So konnte die Probe gekühlt bzw. erwärmt werden.

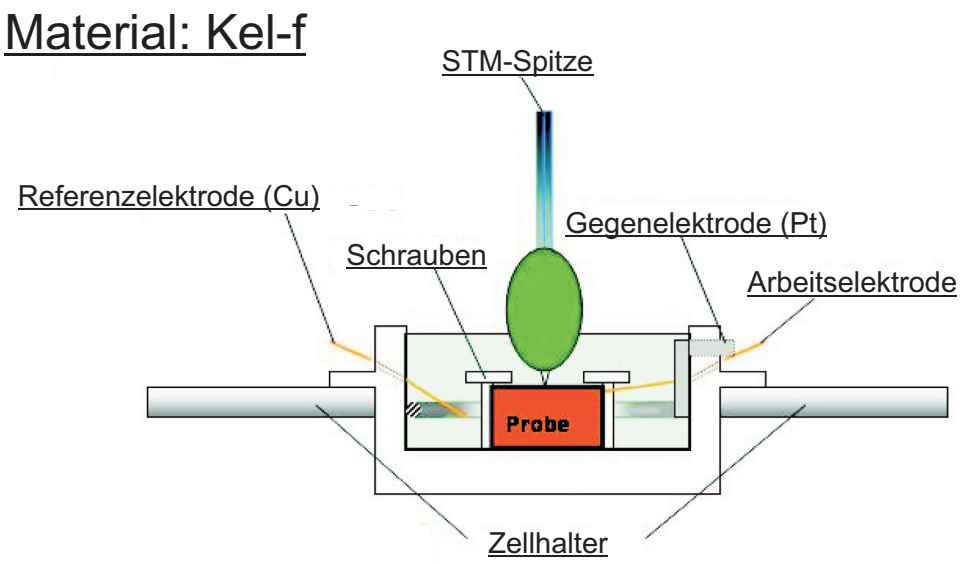


Abbildung 19: Die elektrochemische Zelle des Video-STM.

Der genaue Aufbau und die Funktionsweise der Temperaturregelung wird in [57] beschrieben. Abb. (21) zeigt eine schematische Zeichnung. Prinzipiell geschieht die Kühlung bzw. das Heizen der Probe mit einem handelsüblichen Peltier-Element der Firma Telemeter. Die Temperatur der Probe wird über den Widerstand des Meßfühlers (Pt-100) bestimmt. Mit einem Temperaturregler (Hersteller: Lakeshore) kann die gewünschte Temperatur auf einen konstanten Wert eingestellt werden. Ein Kippschalter am Invertierer ermöglicht das Umschalten zwischen Kühlen und Heizen der Probe. Durch diesen Aufbau sind Temperaturen im Bereich von $-25\,^{\circ}\mathrm{C}$ bis $80\,^{\circ}\mathrm{C}$ möglich bei einer maximalen Schwankung von $\Delta T = \pm 0{,}005$ K um den Sollwert. Die Temperatur der Kristalloberfläche kann über einen Zeitraum von 4-5 Stunden ohne Schwierigkeiten konstant gehalten werden. Die verwendete, eigens konstruierte temperaturvariable Zelle ist in Abb. (22) dargestellt. Abhängig vom Probenmaterial und von dessen Abmessungen ergeben sich unterschiedliche Temperaturdifferenzen zwischen Probenober- und Probenunterseite, bedingt durch den Wärmeleitungsprozess im Innern des Kristalls und Wärmeverluste [84]. Da die Messung an der Oberfläche des Cu(100)-Kristalls stattfindet, musste die Anzeige des Lakeshore auf die Oberflächentemperatur kalibriert werden (Kalibierungsgraph siehe Anhang (A)). Dadurch war es möglich, aus der Solltemperatur die Oberflächentemperatur zu ermitteln, bzw. die gewünschte Temperatur an der Oberseite der Probe einzustellen. Eine einfache Möglichkeit

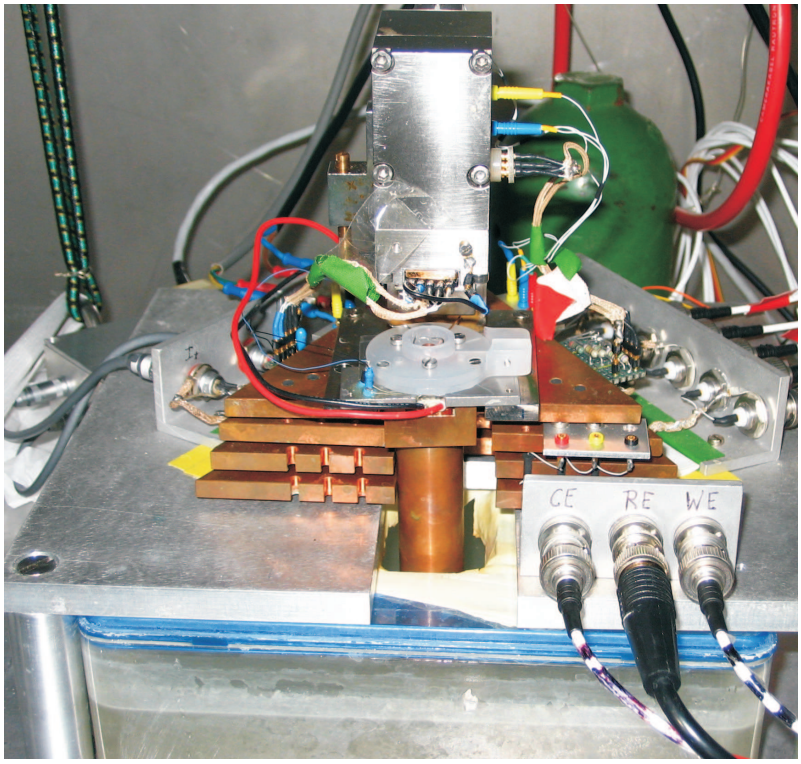


Abbildung 20: Die temperaturvariable Meßzelle integriert in das vorhandene Video-STM.

die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse zu untersuchen, ist, unter konstantem Elektrodenpotential bei verschiedenen Temperaturen Messungen durchführen. Bei dieser Methode wird das Elektrodenpotential konstant gehalten. Anschließend wird die Temperatur eingestellt und die STM-Messung gestartet. Vor jeder Einstellung der Probentemperatur wurde zuerst bei Zimmertemperatur die STM-Spitze an die Probe angenähert und das gewünschte Elektrodenpotential eingestellt. Damit es beim Erwärm- bzw. Abkühlvorgang (wegen des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Probe und Spitze) des Kristalls nicht zu einer Schädigung der Spitze kommt, wird nachfolgend die Spitze aus dem Tunnelmodus herausgefahren aber weiterhin ca. 1 Stunde im Elektrolyten gehalten, so daß sich ein Temperaturgleichgewicht einstellt. Anschließend wurde die gewünschte Temperatur der Probe mit Hilfe des Petier-Elements eingestellt. Vor der eigentlichen STM-Messung wird die Spitze im gewünschten Temperaturbereich ca. 30 min lang belassen, damit sich ein Gleichgewicht zwischen der Temperatur im Elektrolyten und der Tunnelspitze einstellt, so daß sich die thermische Drift minimiert.

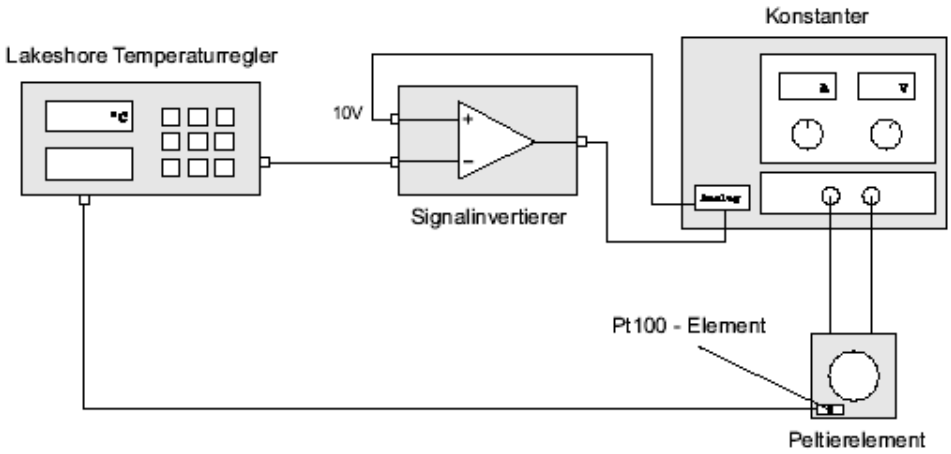


Abbildung 21: Regelkreis der Temperaturregelung. Das Peltier-Element ist indirekt über einen Signalverstärker und einen Konstanter an den Lakeshore angeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt100-Element [57].

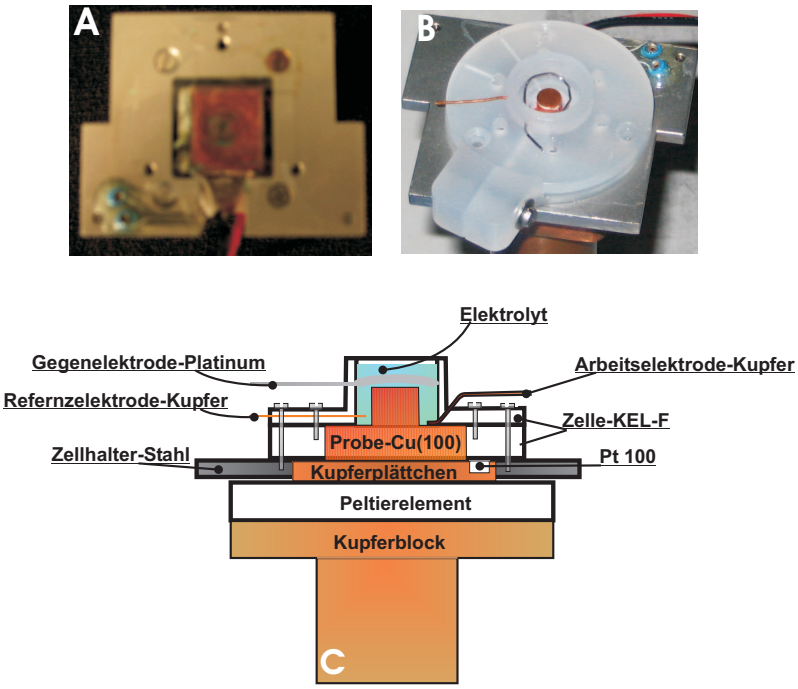


Abbildung 22: Die temperaturvariable Zelle. A) Kühlblock Aufsicht, B) Kühlblock mit Zelle und Probe, C) Prinzipzeichnung der Zelle mit Kühlblock.

5 Qualitative Untersuchung des Systems S/Cu(100)

In diesem Kapitel wird der Kenntnisstand zur Grenzflächenstruktur von Cu(100)-Elektroden in einer 0,01 M Salzsäurelösung vorgestellt.

5.1 Struktur der Cu(100)-Elektrode

Wie aus Abb. (23) ersichtlich ist, hat die Cu(100)-Oberfläche eine quadratische Symmetrie. Die Distanz zu seinen nächsten Nachbarn in der Einheitszelle des Cu(100)-(1x1)- Kristalls beträgt 2,56 Å, die Oberflächendichte ist 1,6 $\cdot 10^{15}$ Atome/cm^2.

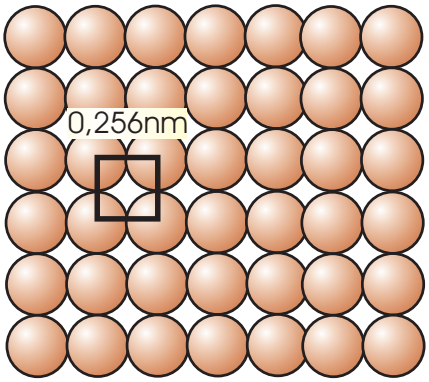


Abbildung 23: Das Modell zeigt die Cu(100)-Oberfläche als Schnittfläche der fcc-Struktur

5.1.1 Struktur der Kupferelektrode in 0,01 M HCl ohne Na_2S

Mit oberflächensensitiven Methoden wie SEXAFS und LEED im UHV wurde gezeigt, daß Cl-Atome aus einem Cl_2-Gas dissoziativ auf Cu(100) adsorbieren und sich dabei eine ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Adsorbatstruktur bildet. Kombinierte ex-situ LEED/AES Untersuchungen an potentialkontrollierten Cu(100)-Elektroden in chlorhaltigen Elektrolyten zeigten unabhängig voneinander eine ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Cl geordnete Adsorbatstruktur, bei der Cl^--Ionen an Vierfachmuldenplätzen des Cu(1x1)-Substratgitters adsorbiert sind [19]. Mit Hilfe des in-situ STM konnten Suggs und Bard die Oberflächenstruktur in verdünnter HCl-Lösung untersuchen [27]. Auch andere Publikationen wie [88] zeigen durch STM-Messungen, dass Cl^--Ionen auf der Kupferoberfläche adsorbieren und dort eine c(2x2)-Struktur bilden. Zusammengefaßt heißt das, daß Cl-Teilchen in den vierfach koordinierten Muldenplätzen der Oberfläche des Cu(100)-Kristalls adsorbieren. Bei vollständiger

Bedeckung mit Cl-Adsorbaten entspricht dies einer halben Monolage (ML). Der Abstand der Adsorbationen beträgt 3,6 Å, was genau dem $\sqrt{2}$-fachen des Abstandes der Atome der Cu(100)-Fläche entspricht. Das Adsorbatgitter ist gegen das Substratgitter um 45° gedreht. Die Struktur kann somit als ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Adsorbatstruktur beschrieben werden, wie sie in Abb. (24) dargestellt [6]. In Abb. (25) ist eine Video-STM-Aufnahme dieser Struktur zu sehen.

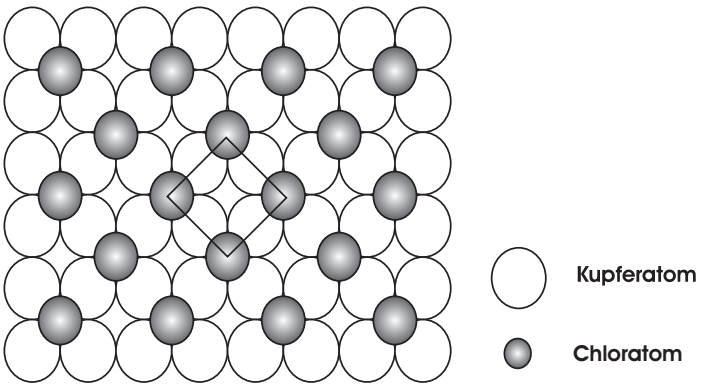


Abbildung 24: Modell der c(2x2) Oberflächenstruktur. Die grauen Kreise stellen die Chlorid-Adsorbate, die weißen Kreise die Kupfer-Atome dar. Durch die Besetzung jedes übernächsten Platzs kommt die um 45° gegen das (1x1)-Substratgitter rotierte, weniger dichte Adstruktur zustande. Eingezeichnet ist die ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Elementarzelle des Substrat- bzw. Adgitters (Mitte).

Insgesamt läßt sich sagen, daß die in UHV-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse gut mit denen von in-situ STM-Untersuchungen korrelieren. In allen Fällen wird die Ausbildung einer ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Cl Adsorbatschicht beschrieben. Der Zwischenschichtabstand zwischen Chloridionen und Kupferatomen beträgt nach [6] 1,55 Å.

Wie aus [10, 36, 46, 58] bekannt ist, haben Anionen in Flüssigkeiten starken Einfluss auf Metalloberflächen in elektrochemischer Umgebung. Bei Chlorid-Ionen z.B. ist bekannt, daß sie Au-oder Cu-Oberflächen, welche sich in Kontakt mit dem Elektrolyten befinden, glätten.
Eine von Vogt et al. veröffentlichte Zyklovoltametrie-Aufnahme (siehe Abb. (26)) von Cu(100) in 0,01 M HCl-Lösung zeigt einen Bereich der c(2x2)-Struktur [69, 71].

Der Bereich zwischen Wasserstoffentwicklung und -0,55 V_{SCE} (erhöhte Stromdichte), wird der Desorption von Cl^- zugeschrieben, d.h. Chloridionen desorbieren bei Potentialen nahe der Was-

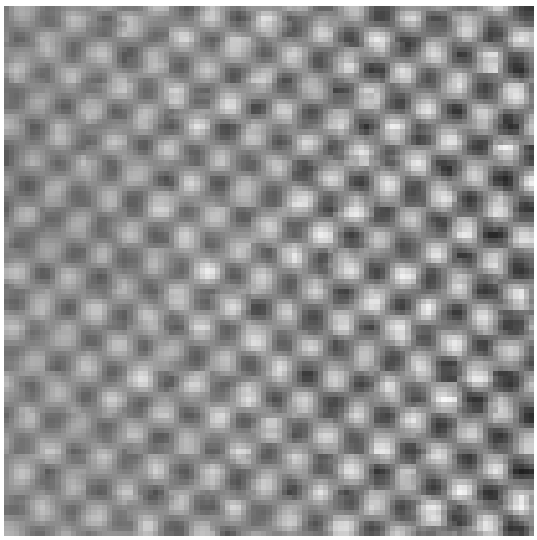


Abbildung 25: Video-STM-Abbildung von Cu(100) bei E = -0,32 V_{SCE} in 0,01 M HCl-Lösung. Die grauen Maxima entsprechen dem c(2x2)-Adsorbatgitter der Cl-Ionen.

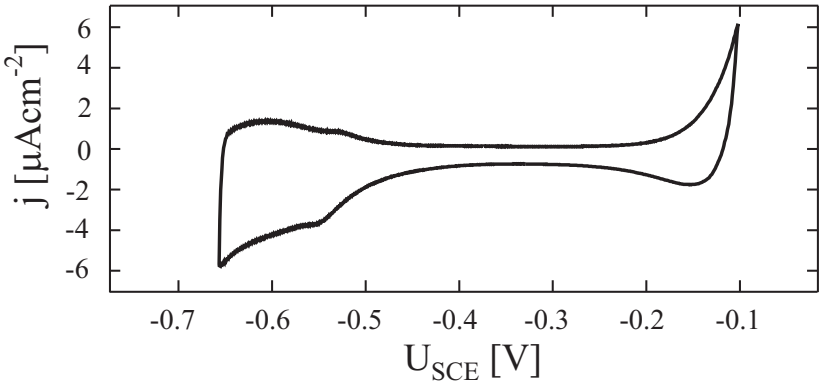


Abbildung 26: Zyklovoltammogramm von Cu(100) in 0,01 M HCl Lösung. Im Potentialbereich von -200 mV_{SCE} bis -515 mV_{SCE} bildet sich die c(2x2)-Cl-Überstruktur auf der Oberfläche des Kupferkristalls (aufgenommen mit 10 mV/s) (aus [71]).

serstoffentwicklung [27, 70, 71]. Ein weiterer Bereich zeichnet sich durch einen Strom mit nahe zu konstanten kapazitivem Strom (lediglich die Doppelschicht wird umgeladen) aus und ist mit der Bildung des c(2x2)-Chlorid-Koadsorptionsgitters zu erklären.

5.1.2 System: Cu(100) in sulfidhaltiger 0,01 M HCl Lösung

Messungen mit AES (Auger electron spectroscopy) und IRRAS (infrared reflection adsorption spectroscopy) unter UHV-Bedingungen beim System S/Cu(100) zeigen, daß die Sulfidionen stark chemisorbieren [98]. Weiter wird durch LEED und STM gezeigt, daß Sulfide bei einer Bedeckung von 0,25 ML und Zimmertemperatur auf Cu(100)-Oberflächen eine p(2x2)-S Struk-

tur ausbilden. Die Sulfid-Adsorption geschieht in den vierfach koordinierten Muldenplätzen der Cu(100)-Oberfläche [6, 26, 29, 51, 85]. In-situ STM Untersuchungen des Systems S/Cu(100) in elektrochemischer Umgebung von Spaenig et al. wurden zeitgleich zu dieser Doktorarbeit durchgeführt [11]. Die Untersuchung von Sulfid-Adsorptionsprozessen wurden bei negativen Elektrodenpotentialen durchgeführt. Dabei fanden Spaenig et al., daß die Anordnung der Überstruktur von S_{ad} auf Cu(100) abhängig vom Elektrodenpotential und der Elektrolytkonzentration ist [11]. D.h., bei Erhöhung der Sulfid-Bedeckung von 0,25 ML auf 0,33 ML und bei einem Elektrodenpotential von -0,39 V_{SCE}, ändert sich die anfangs vorhandene Sulfid-Adsorbatstruktur von p(2x2)-S nach c(6x4)-S. Ändert sich jetzt das Elektrodenpotential von -0,39 V_{SCE} auf -0,35 V_{SCE}, so ändert sich damit auch die Überstruktur c(6x2) nach c(4x2).

Weiter wird berichtet, daß S_{ad} die Cl_{ad}-Atome von der Oberfläche verdrängt. Adsorbiertes Sulfid auf Cu(100) in HCl Lösung wurde aus folgenden Gründen als Modellsystem zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen an der Festkörper/Flüssigkeit-Phasengrenze gewählt:

- Chlorid wie auch Sulfid sind über einen großen Potentialbereich stark adsorbiert, dadurch kann ihr Sprungverhalten bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen untersucht werden.
- Das System besitzt durch das c(2x2)-Cl Koadsorptionsgitter eine gut definierte Oberflächenstruktur, die über einen großen Potentialbereich (von -0,25 V_{SCE} bis -0,52 V_{SCE}) unverändert ist.
- Die Oberflächendiffusion von Sulfid ist sehr langsam, so daß direkte Video-STM Untersuchungen möglich sind.

5.2 Identifizierung von Sulfidadsorbaten

Man kann mit einem STM zwar die Oberfläche eines leitenden Festkörpers gut abbilden, aber man kann keine genaue Aussage darüber treffen, um welche Sorte Adsorbat es sich handelt und ob an diesem Elektrodenpotential und bei den verwendeten geringen Konzentrationen im Bereich von μ mol/l überhaupt S_{ad} adsorbiert. Im Folgenden soll belegt werden, dass es sich wirklich bei den beobachteten Spezies um adsorbierte Sulfidatome handelt, und nicht um anderweitige Verunreinigungen.

Abb. (27) zeigt eine STM-Aufnahme der mit c(2x2)-Cl bedeckten Cu(100)-Oberfläche. Aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes (hellere und dunklere Strukturen) lassen sich zwei verschiedene Spezies an Atomen ausmachen. Die dunkleren Strukturen bilden ein quadratisches Gitter und können wegen der höheren Konzentration im Elektrolyten als die c(2x2) Adsorbatstruktur identifiziert werden. Die helleren Strukturen sitzen zufällig verteilt auf Plätzen im c(2x2)-Chloridadsorbatgitter. Um die helleren Strukturen in der Abbildung als Sulfidatome zu identifizieren, wurden STM-Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Na_2S im Elektrolyten durchgeführt. Das heißt, es wurde die Menge der zugegebenen Sulfidlösung (aus einer Stammlösung von 0,01 M Na_2S) in der Zellflüssigkeit geändert.

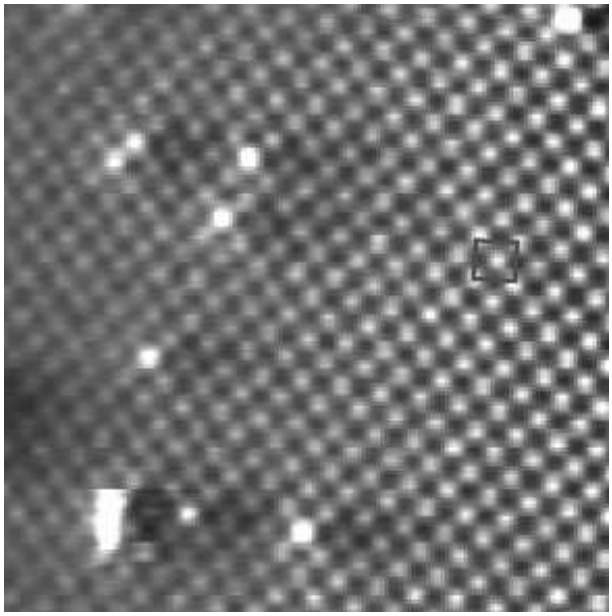


Abbildung 27: Video-STM-Bild im Hochgeschwindigkeits-Modus einer Cu(100)-Oberfläche. Die Adsorbate sind als weiße Punkte zu erkennen und die c(2x2)-Cl Überstruktur ist als rotes Viereck zur Verdeutlichung der Elementarzelle des Adsorbatgitters rechts oben eingezeichnet. S_{ad}-S_{ad}-Wechselwirkung ist links unten zu erkennen (0,01 M HCl, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, 65x65 $Å^2$)

In Abb. (28) wurde die Bedeckung θ als Verhältnis der Anzahl adsorbierter Spezies (Anzahl der helleren Maxima) zur Zahl der Oberflächenatome (siehe Kap. 4.4) in den beobachteten Bildern gegen die Sulfid-Konzentration in der Lösung 0,01 M HCl aufgetragen. Durch eine Anpassung wird gezeigt, dass ein proportionaler Zusammenhang zwischen Bedeckung θ und der Konzentra-

tion von Na_2S besteht. Der Bedeckungsgrad wurde aus 300 Video-STM Bildern ermittelt und weist einen relativen Fehler von ca. 5 % auf.

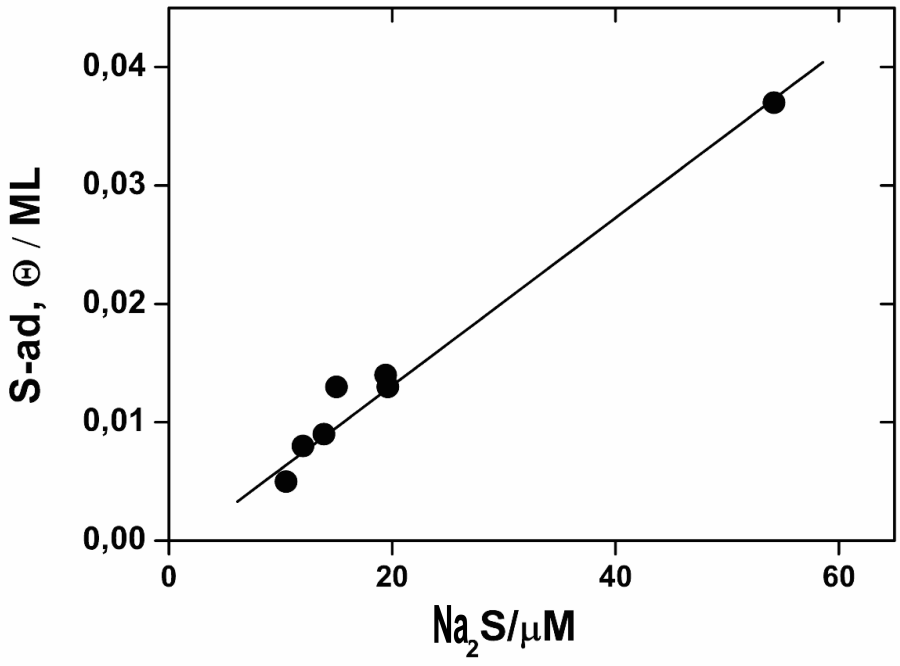


Abbildung 28: Oberflächenbedeckung der Sulfidadsorbate als Funktion der Na_2S-Konzentration in 0,01M HCl, (I_t= 8 nA, T = 296K, ϕ = -0,32 V_{SCE}).

Da Natriumionen unter den verwendeten Messbedingungen (-0,32 V_{SCE}, Raumtemperatur) nicht adsorbieren, muss es sich bei den eingebauten Atomen um Sulfidionen handeln. Weiter kann aus der Abb. (28) die richtige Dosierung von Na_2S in der verwendeten Zellgeometrie für niedrige Bedeckungsgrade ermittelt werden, um eine gewünschte Sulfid-Bedeckung einzustellen.

5.3 Sulfide auf Terrassen des Kupferkristalls

In Abb. (29) sind isolierte Sulfid-Adsorbate (helle Maxima) zu erkennen. Sie besetzen Plätze im c(2x2)-Gitter der Chloradsorbate und bewegen sich durch Sprünge zwischen benachbarten Positionen in den c(2x2)-Gitterplätzen. Diese Sprünge ereignen sich innerhalb des Zeitintervalls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern. An dieser Stelle wird auf die beiliegende CD hin-

gewiesen, die als Beispiel Video-STM-Aufnahmen der S_{ad}-Sprungprozesse im c(2x2)-Gitter auf der Cu(100)-Oberfläche zeigt. Zur genauen Erläuterung siehe Anhang C.

In Abb. (30) B, C und E erkennt man am rechten oberen Bildrand (durch Kreise markiert; die Pfeile deuten Richtung des bevorstehenden Sprungs im Folgebild an) zwei Sulfid-Adsorbate, die sich bis auf benachbarte Stellen des c(2x2)-Gitters angenähert haben. Bei solchen Abständen von 3,6 Å bleiben sie für bestimmte Zeit (z.B. mindestens 50 ms in Abb. (30) zu sehen) in dieser Konstellation stehen, bevor sie sich wieder trennen. In den Bildern A bis L sieht man Sulfidpaare, welche sich auf einen Abstand von 5,1 Å angenährt haben. Sie bleiben viel länger in dieser Konstellation stehen, als diejenigen im Abstand von 3,6 Å. Abstände, die größer als 5,1 Å sind, bleiben noch länger bestehen. D.h., die Video-Beobachtungen zeigen, daß, je näher sich die Adsorbate kommen, sie eine umso größere Mobilität aufweisen. Ihre größte Mobilität weisen sie bei einer Annäherung von 3,6 Å auf (siehe Kap. 6.4).

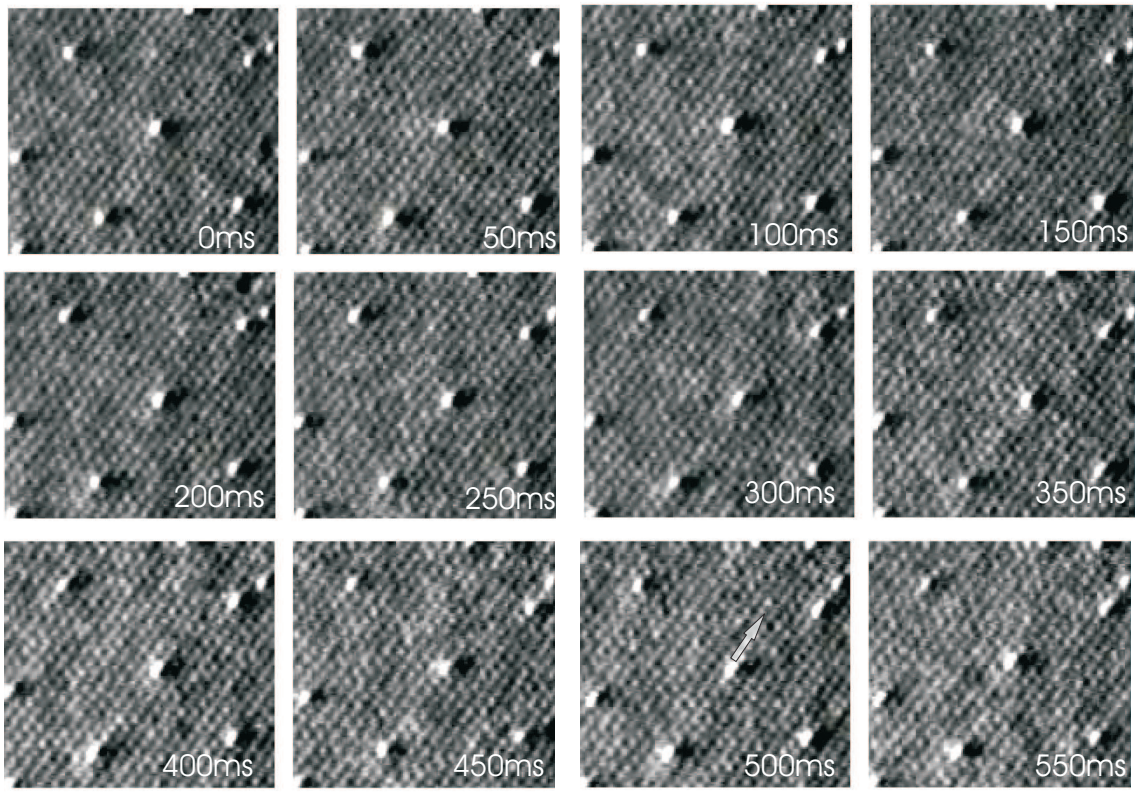


Abbildung 29: Isolierte Sulfidadsorbatbewegung auf der c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die weißen Maxima sind Sulfidatome, das dunklere Gitter ist die c(2x2)-Cl-Adsorbatstruktur. Die Sulfid-Bedeckung beträgt 0,013 ML. (17x18 $Å^2$, Aufnahmerate 20 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t= 8 nA, T= 290 K). Die weißen Pfeile deuten den bevorstehenden Sprung im Folgebild und die Sprungrichtung an.

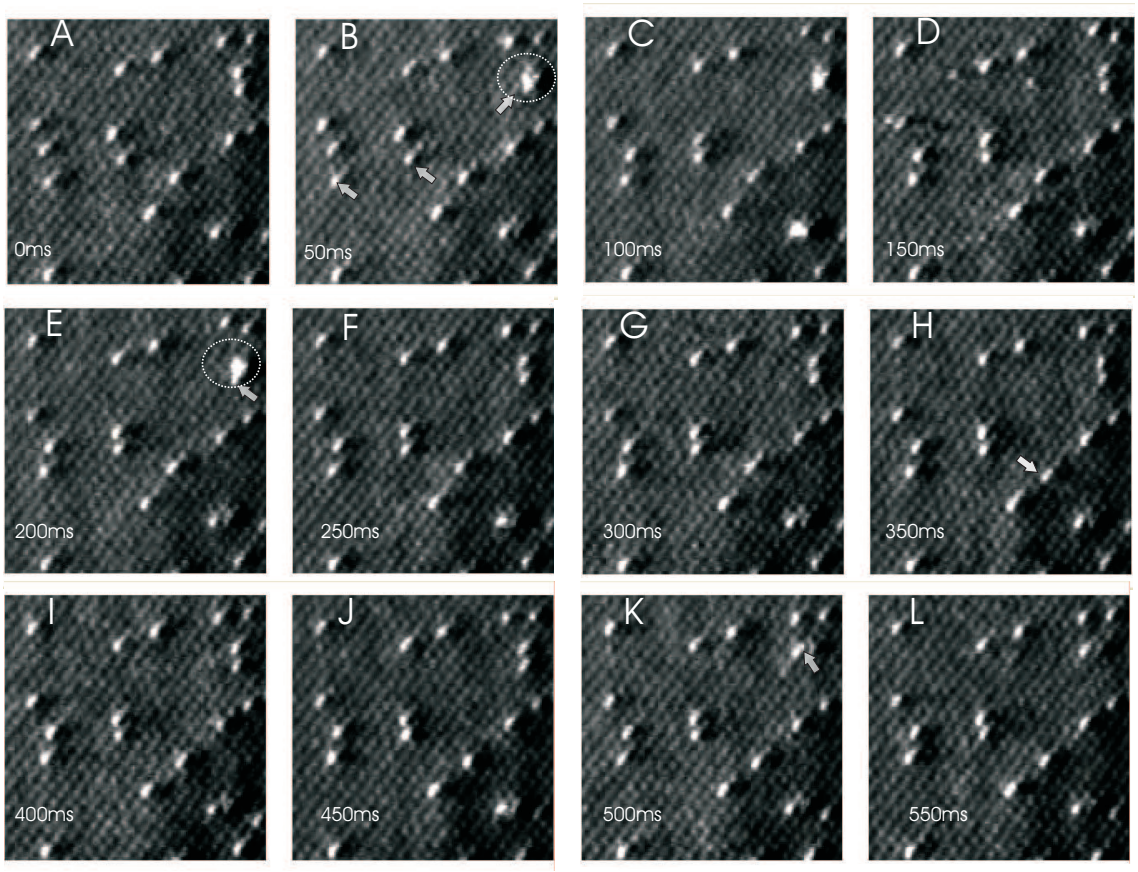


Abbildung 30: Beeinflussung der S_{ad}-Beweglichkeit durch benachbarte S_{ad} auf der c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die hellen Maxima sind Sulfidadsorbate die grauen Maxima zeigen die c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die Bedeckung beträgt 0,013 ML. (85x86 Å^2, Aufnahmerate 20 Hz, Elektrodenpotential $\phi = -0,32 V_{SCE}$, I_t = 8 nA, T = 290 K)

5.4 Verhalten von Sulfidadsorbaten an Stufenkanten

Weiter wird die Wechselwirkung von isolierten Adsorbaten mit den Stufenkanten der Cu(100)-Oberfläche in Abb. (32) dargestellt. Die Sequenzen zeigen, daß einzelne S_{ad} relativ lange an Stufenkanten verharren oder sich entlang der Stufenkanten bewegen. Es wurde nicht beobachtet, daß ein Adsorbatatom die Stufe verlassen konnte. Meistens bleiben die Sulfidadsorbate entlang der Stufenkante und es bilden sich dort lokale p(2x2)-Strukturen (zu erkennen in Abb. (31)). Weiter ist in der Abb. (32) erkennbar, wie sich ein Adsorbatatom in einer c(2x2)-Terrasse der Stufenkante nähert. Nach Anlagerung an die Stufe wird keine Bewegung mehr beobachtet, d.h. die Mobilität der Adsorbate scheint entlang der Stufenkante verringert zu sein. Die Bilder in Abb. (31) zeigen, daß die Anzahl der Adsorbatatome an den Stufenkanten viel höher ist als in

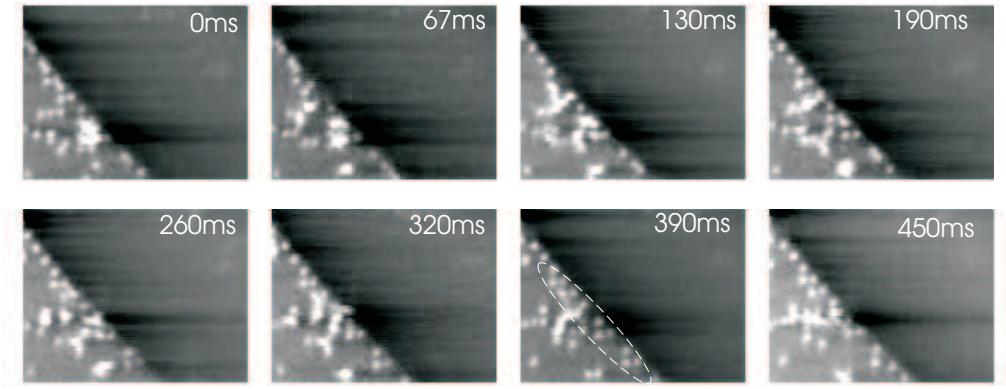


Abbildung 31: Diffusion eines Adsorbats zu einer Stufenkante der c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die hellen Maxima zeigen Sulfidadsorbate und die dunklen Maxima die c(2x2)-Cl-Überstruktur. Das vorletzte Bild zeigt deutlich die Bildung einer lokalen p(2x2)-S Struktur an der Stufenkante (im ovalen Kreis). Die Sulfid-Bedeckung beträgt 0,015 ML. (50x50 $Å^2$, Aufnahmerate 15 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t= 8 nA, T= 290 K)

der Mitte bzw. im Zentrum der Terasse. Die Adsorbate sammeln sich an solchen Stufenkanten und ihre Mobilität wird geringer.

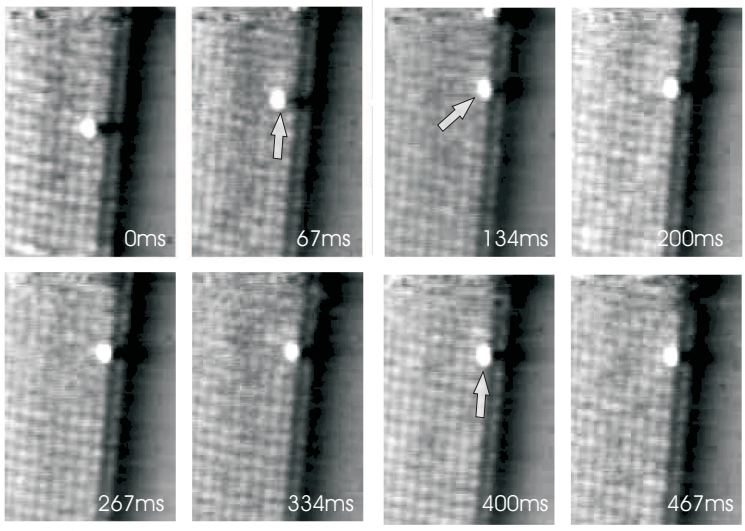


Abbildung 32: Diffusion eines Adsorbats entlang einer Stufenkante der c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die Bedeckung beträgt 0,013 ML. (68x50 $Å^2$, Aufnahmerate 15 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,52 V_{SCE}, I_t = 8 nA, T = 293 K)

5.5 Verhalten von Sulfidclustern im c(2x2)-Gitter

Als Gegensatz zu S_{ad}-S_{ad}-Wechselwirkungsprozessen innerhalb der Domänengrenze (siehe Kap. 5.6), ist die Sulfid-Sulfid-Wechselwirkung ohne Domänengrenze in Abb. (33) dargestellt. Wenn

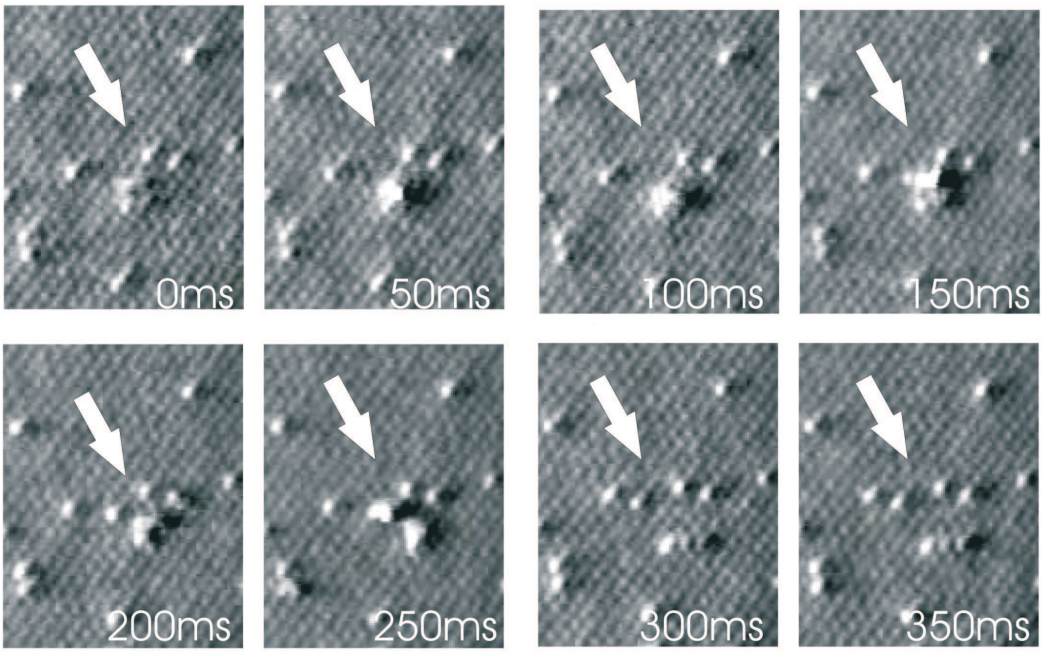


Abbildung 33: Wechselwirkung von S_{ad}-S_{ad} in c(2x2)-Cl-Überstruktur. Die Bildfolge zeigt Sulfidcluster. Der weiße Pfeil weist jeweils auf den Cluster. Die hellen Maxima sind Sulfide und die grauen Maxima bilden die c(2x2)-Cl-Überstruktur. Der Bedeckungsgrad θ beträgt 0,013 ML an Sulfidadsorbaten. 50x60 $Å^2$, Aufnahmerate 20 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t = 8 nA, T= 293 K

Sulfidadsorbate sehr nahe aneinander treten (weißer Pfeil), steigt die Mobilität sehr stark an. Solche Sulfidcluster sind nicht stabil, sondern zerfallen nach einer gewissen Zeit t = 260 ms wie in Abb. (33) zu sehen. Eine mögliche Erklärung wäre, daß solche Sulfid-Sulfid-Paare die anliegenden benachbarten Chloridadsorbate verdrängen und so die Adsorptionsplätze einnehmen. Tatsächlich zeigen diese Cluster in den Bildern, daß effektive leichte attraktive Wechselwirkungen zwischen solchen Sulfidadsorbaten bestehen. Aber diese Wechselwirkungen sind anscheinend nicht stark genug, d.h. sie sind geringer als die thermischen Fluktuationen oder die Energie, die durch die thermische Fluktuationen entsteht, so daß sie einfach spontan thermisch wieder zerfallen. Eine quantitative Analyse des Verhaltens von S_{ad} in Dimeren bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen wird in Kapitel 6.4 gezeigt.

5.6 Verhalten von Sulfiden an Domänengrenzen

In diesem Kapitel soll das Verhalten von Translationsdomänengrenzen im chloridbedeckten c(2x2)-Gitter auf Cu(100)-Elektroden unter Einfluß von Sulfidadsorbaten vorgestellten werden. In Abb. (34) sieht man eine solche Translationsdomänengrenze. Das ins Bild eingezeichnete Gitter (rot) soll den Verlauf der Überstruktur andeuten (siehe Abb. (34)), wenn keine Domänengrenze vorhanden wäre. Man sieht hier deutlich, dass die Fortführung der Gitternetzlinien rechts von der Domäne der Cl-Überstruktur genau zwischen die nächsten Gitternetzlinien auf der linksseitigen Hälfte (rechts der Domänengrenze) der Cl-Matrix fällt. Durch diese geometrischen Hilfslinien wird deutlich, dass es sich um eine c(2x2)-Domänengrenze handelt.

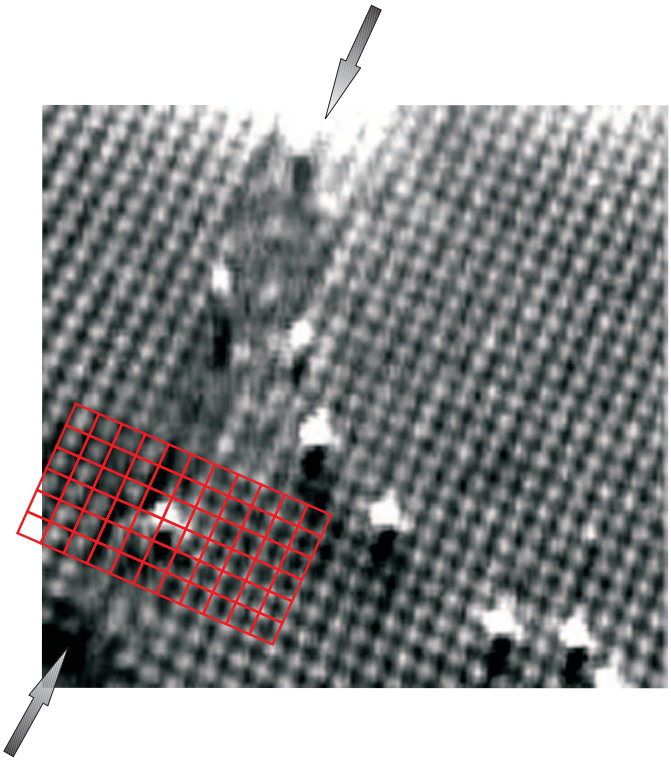


Abbildung 34: Aufnahme einer Cu(100)-Oberfläche mit c(2x2)-Cl-Überstruktur und einer Domänengrenze.

Abb. (35) zeigt einen Ausschnitt aus einer Serie von Videoaufnahmen mit einer Domänengrenze zwischen zwei c(2x2)-Cl-Überstrukturdomänen. Der verschwommen erscheinende Bereich ist die Domänengrenze. Das ist die Grenze, an der linksseitige und rechtsseitige c(2x2)-Cl-Überstruktur konkurrieren, d.h an diesem Stoßpunkt versuchen links und rechtseitige c(2x2)-Cl-Überstruktur

ihre eigene Überstruktur auszubilden und verdrängen sich gegenseitig. Dadurch existiert dort kein c(2x2)-Cl Gitter, es ist aufgelöst (siehe Abb. (36)). Diese verschwommen erscheinende Bereiche (siehe Abb. (34) bzw. Abb. (35)) kommen daher, daß die Chloridadsorbate in dieser Domänengrenze sich zu schnell für das STM bewegen, so daß sie nicht scharf abgebildet werden können.

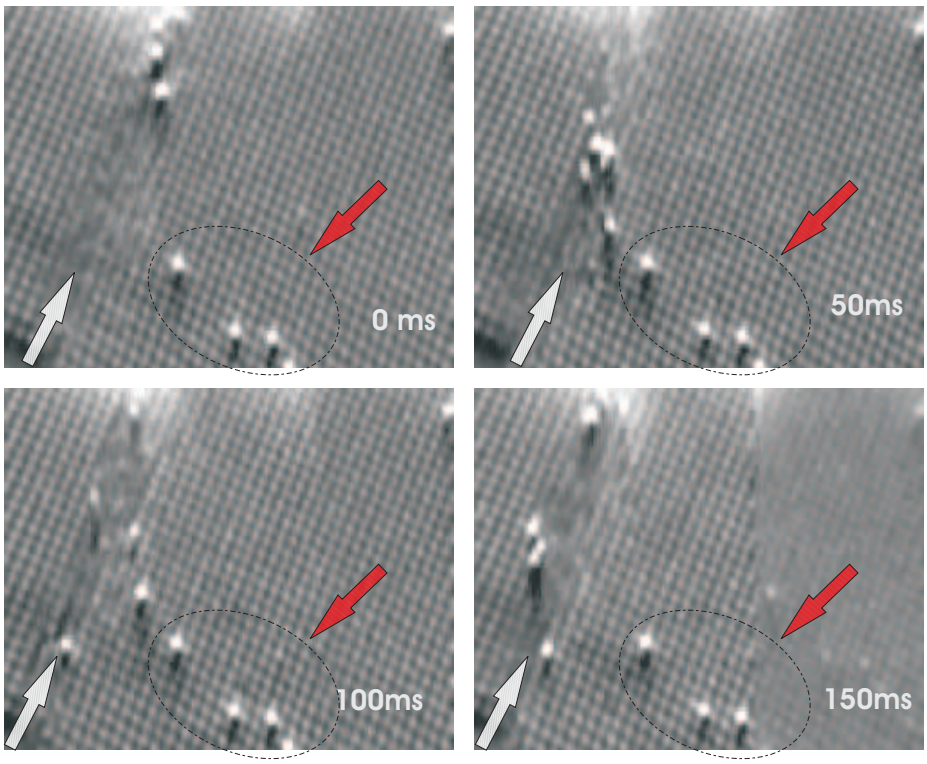


Abbildung 35: Serie von Video-STM Bildern (120x120 $Å^2$). Bei einer Aufnahmerate von 20 Hz, einem Elektrodenpotential ϕ = -0,32V_{SCE} und einer Bedeckung von $\theta_{S_{ad}}$= 0,005 ML in 0,01 M HCl-Lösung aufgenommen. Die weißen Pfeile zeigen auf Sulfide (helle Maxima) innerhalb der Domänengrenze, die roten Pfeile auf Sulfide außerhalb der Domänengrenze.

Zur besseren Anschauung wurde ein in Abb. (36) gezeigtes Kugelmodell erstellt. An dieser Modellzeichnung ist anschaulich, daß an dieser Phasengrenze die Cl-Struktur aufgelöst wird (gestrichelte Linie), weil die Cl-Beweglichkeit dort um ein Vielfaches größer als die Aufnahmegeschwindigkeit ist. Die Breite dieser Domäne entspricht 1 bis 2 Cl-Atomen.

In den Video-STM Bildern in Abb. (37) ist eine Sequenz gezeigt, in der eine Domänengrenze der c(2x2)-Struktur (gelb markiert) über einen längeren Zeitraum beobachtet wurde. Die Position der Domänengrenze wandert darin von links (Bild A) nach rechts (Bild C). Die Dichte der

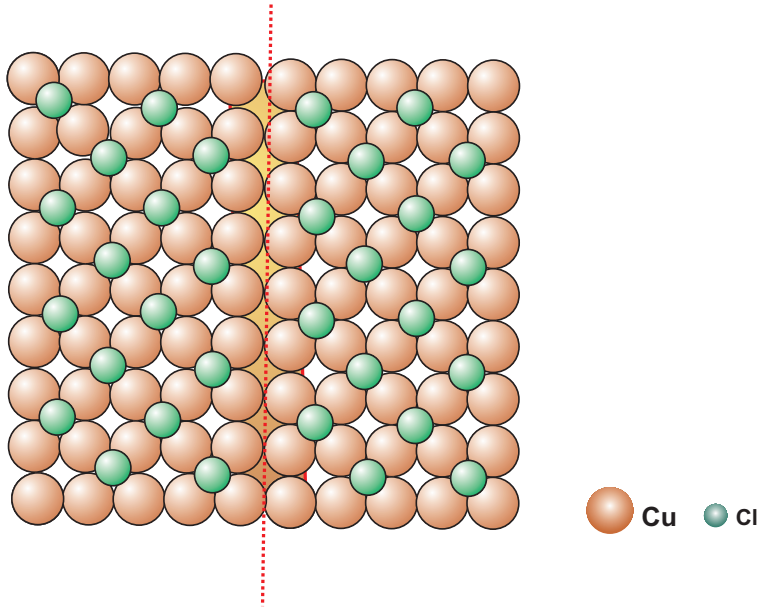


Abbildung 36: Kugelmodell der c(2x2)-Cl Domänengrenze. Cu(100) (braun) mit c(2x2)-Cl-Überstruktur (grün).

Sulfidatome ist im Bereich der Domänengrenze offensichtlich höher.

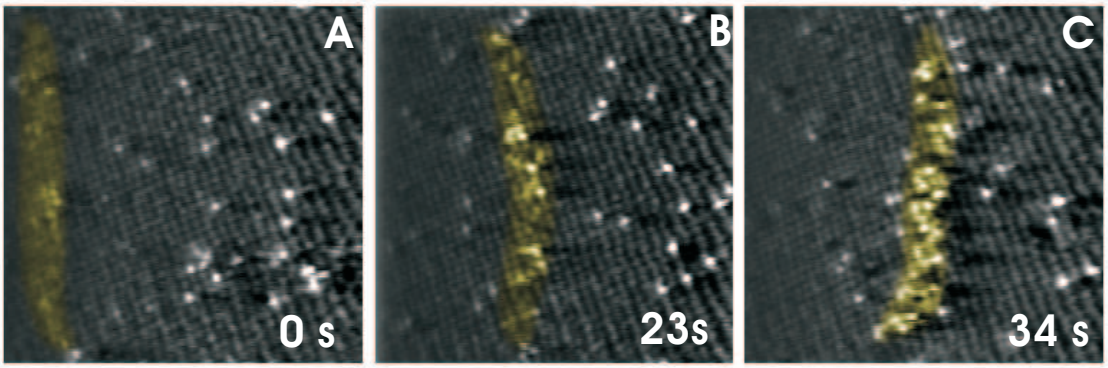


Abbildung 37: Die drei Bilder sind ein Auschnitt aus einer 1,5 minütigen in-situ Video-STM-Aufnahme einer Cu(100)-Kristalloberfläche in 0,01 M HCl und 0,014 Ml, Aufnahmerate: 20 Hz, Bildgröße: 160x160 $Å^2$, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE},

Wenn Schwefel-Adsorbate in die Domänengrenze geraten, bleiben sie dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gebunden und werden sehr mobil. In Abb. (35) ist das Verhalten der S_{ad} innerhalb der Domänengrenze und außerhalb davon illustriert. Innerhalb dieser Translationsdomänengrenzen befinden sich zwei S_{ad} (angedeutet durch einen weißen Pfeil), rechts von dieser Domänengrenze sind Schwefel-Adsorbate im c(2x2)-Gitter (roter Pfeil auf ovaler Kreis).

Die S_{ad} innerhalb dieser Grenze sind so schnell, daß ihre Sprungweiten während der Zeit t, z.B. t= 50 ms, nicht registriert werden können, d.h. im ersten Bild ist ein S_{ad} zu sehen und dann im Folgebild kann das selbe Adsorbat nicht mehr wiedergefunden werden. Im Vergleich dazu lassen sich die Schwefel-Adsorbate außerhalb der Domänengrenze betrachten. Diese drei S_{ad}, die sich abseits von der Domäne befinden, sind innerhalb der Zeit t= 150 ms nicht gesprungen. Die Mobilität der Sulfidadsorbate (innerhalb der Domänengrenze) ist möglicherweise aufgrund des geringen Abstandes so hoch (siehe Kap.: 5.8), daß einige Sulfide aus der Phasengrenze zurück in das geordnete c(2x2)-Gitter einer der benachbarten Domänen treten. Da die Sprungraten der Sulfidadsorbate zu schnell gegenüber den STM-Aufnahmeraten sind, ist es nicht möglich Adsorbate in diesen Domängrenzen im Detail zu verfolgen. Die Sprungraten der Sulfidadsorbate sind sehr viel größer als 20 Hz.

5.7 Zuordnung der Sulfidadsorbate in aufeinanderfolgenden Bildern

In diesem Kapitel werden zunächst mit dem elektrochemischen Video-STM aufgenommene Bildersequenzen gezeigt und diskutiert, die mit Bildraten von 10 bis zu 30 Bildern pro Sekunde aufgenommen wurden. Dann wird die Antwort auf die Frage gegeben, wo sich welches Atom im jeweils nächsten Bild befindet, also wie und ob eine Zuordnung der Atome in aufeinanderfolgenden Bildern möglich ist. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die statistische Auswertung langer Sequenzen von mehreren Tausend atomaren Konfigurationen (siehe Kap 4.1).

Um ein markiertes Atom in den STM-Bildern zu verfolgen, muss im nächsten Bild dasselbe Atom wieder gefunden werden. Die experimentelle Methodik, um isolierte Atome zu verfolgen, wird im folgenden beschrieben.

1. Um eine eindeutige Zuordnung zu erlauben, muß die mittlere Sprungweite der Sulfidadsorbate zwischen aufeinanderfolgenden Bildern viel kleiner sein als der mittlere Abstand zwischen den S_{ad}-Teilchen (d.h. die mittlere Sprungweite ist sehr viel höher als der mittlerer Abstand zwischen den S-Adsorbaten). Dies erreicht man durch eine niedrige Adsorbatbedeckung θ von ≤ 1 % ML und hohe Scangeschwindigkeiten [60].

2. Wegen der S_{ad}-S_{ad}-Wechselwirkungen sollte der Abstand zwischen den Nachbarn d_{NN} (da-

bei bedeutet d_{NN} der Nächster-Nachbar-Abstand zwischen Cl-Cl in c(2x2)-Gitter) kleiner als der Abstand d_{min} sein [52]. In Abb. (38) ist die gegenseitige Beeinflussung bei Abständen kleiner als d_{min} sehr gut zu erkennen. Man sieht in der Bildmitte zwei S_{ad}-Teilchen innerhalb des Isolationsradius (gestrichelter Kreis), die innerhalb von 133 ms mehrere Sprünge durchführen (weiße Pfeile).

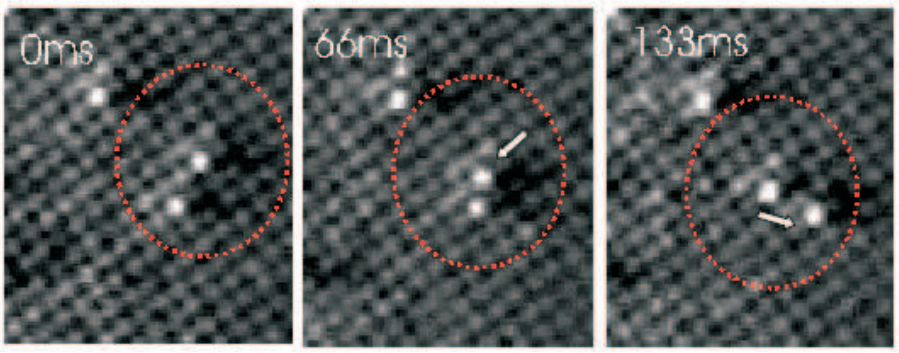


Abbildung 38: Interaktion zweier Sulfid-Adsorbate innerhalb des Isolationsradius, d.h. bei Abständen kleiner als 12,8 Å(vier c(2x2)-Gitterabstände). Die Sulfid-Bedeckung beträgt 0,008 ML, 35x35 Å^2, Aufnahmerate 15 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,47 V_{SCE}, I_t= 8 nA, T= 293 K

3. Die zu verfolgenden Adsorbate sollten gut abgebildet sein, wie z.B. in Abb. (29), damit sie einfach einem definierten Gitterplatz zugeordnet werden können.

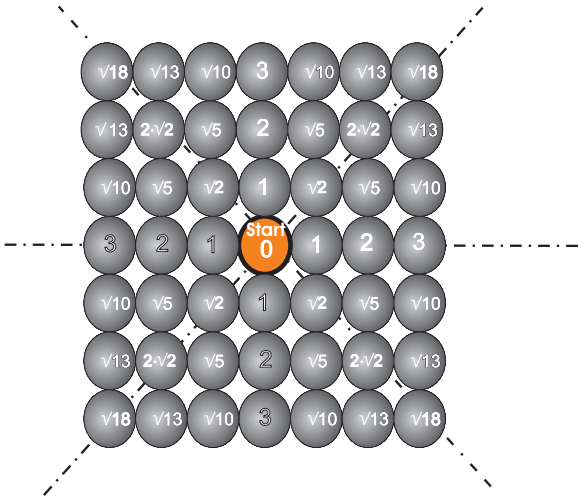


Abbildung 39: Abstände in Gitterkonstanten ***a*** für unterschiedliche Sprungweiten. In der Mitte der Matrix ist die S_{ad}-Ausgangsposition (Startpunkt=0) dargestellt und die anderen Ziffern (graue Kugeln) zeigen die Abstände vom Ausgangspunkt. Die gestrichelten Linien zeigen x-Achse, y-Achse und die Diagonalen. Sie sind die Symmetrieebenen und die Ziffern zeigen gleichzeitig die symmetrisch äquivalenten Adsorptionsplätze.

Wenn dieses Teilchen wieder in einer Umgebung liegt, in der sich kein weiteres Adatom befindet, wird dies als ein Ereignis bewertet und die S_{ad}-Bewegung zwischen den Bildern gemessen und in Einheiten des Gittervektors umgerechnet. Bleibt das Adsorbat am selben Gitterplatz, so wird dies als Sprung um 0 Gitterabstände gewertet. Wenn sich aber im folgenden Bild innerhalb des Isolationsradius ein anderes Adatom befindet bzw. das markierte Adteilchen sich kleiner als d_{min} zum Bildrand befindet, wird das Ergebnis nicht gemessen (siehe dazu die Abb. (40)). Zur Orientierung sind in der Abb. (39) die Sprungweiten der Ad-Atome dargestellt. Bei der Verfolgung von Dimeren wird analog verfahren. Da die Adatome untereinander ununterscheidbar sind, werden ihre Sprungereignisse gemittelt, d.h. für jedes Video werden alle Sprungereignisse mit gleicher Entfernung zusammengezählt [86]. Der absolute Fehler in jedem Datenpunkt wurde dabei als $\sqrt{N}$ angesetzt, wobei N die Anzahl der beobachteten Sprünge für die entsprechende Weite ist. Um die Sprungereignisse zu normieren wurde $\frac{N}{M}$ gebildet, wobei M die Gesamtzahl der untersuchten Ereignisse ist und ähnlich für den Fehler verfahren, d.h. $\frac{\sqrt{N}}{M}$. Einige der Ergebnisse werden in den Abbildungen (40) und (44) dargestellt.

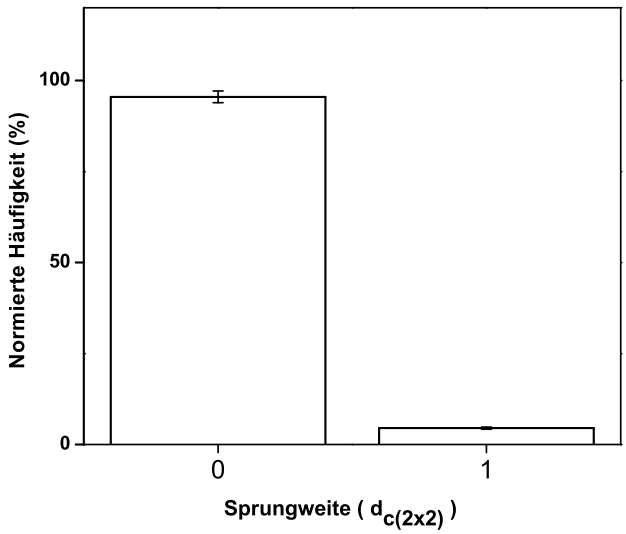


Abbildung 40: Das Balkendiagramm zeigt eine normierte Sprungweitenverteilung (Gesamtzahl der untersuchten Ereignisse: 3721). Das zugrundeliegende Video wurde bei einer S_{ad}-Bedeckung von 0,01 ML, einem Elektrodenpotential ϕ von -0,42 V_{SCE} und einer Temperatur T von 291 K aufgenommen.

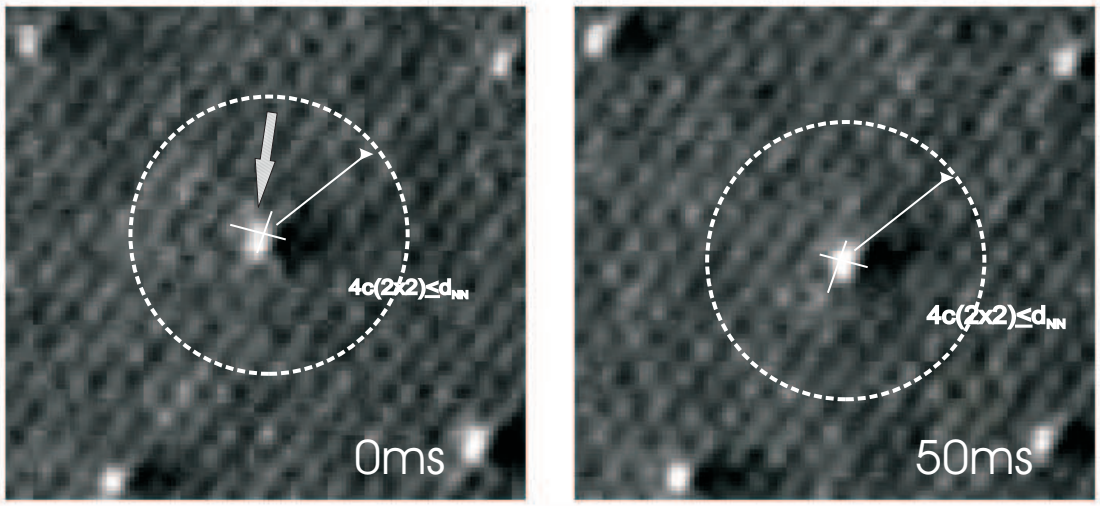


Abbildung 41: Diffusion eines isolierten Adsorbats in einer c(2x2)-Cl Struktur. Die Sequenz zeigt einen erlaubten Sprung. Der dünne weiße Pfeil soll den Isolationsradius andeuten. Der große weiße Pfeil weist auf den bevorstehenden Sprung. Die Sulfid Bedeckung beträgt 0,013 ML an . (60x59 $Å^2$, Aufnahmerate 20 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t = 8 nA, T = 290 K)

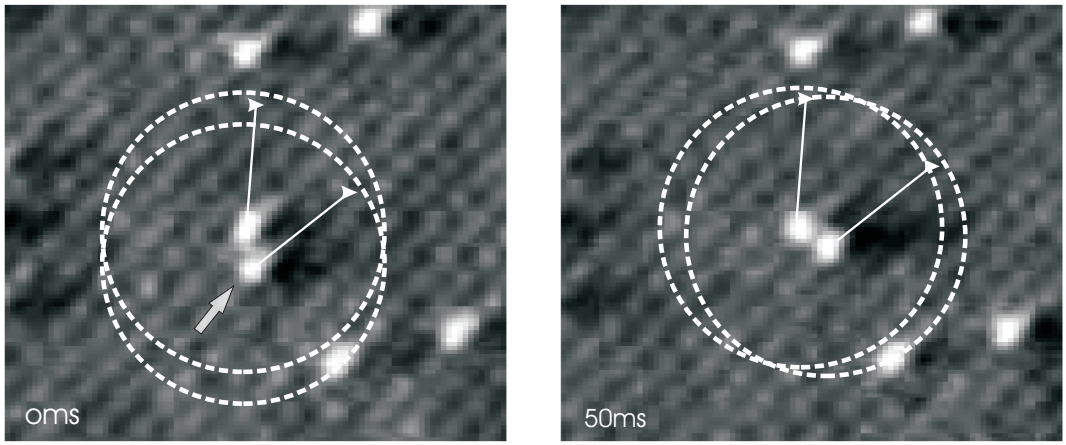


Abbildung 42: Diffusion von isolierten Dimeren. Der dünne weiße Pfeil soll den Isolationsradius andeuten. Der große weiße Pfeil weist auf den bevorstehenden Sprung. Die Bedeckung an Sulfidadsorbaten beträgt 0,013 ML. 60x53 $Å^2$, Aufnahmerate 20Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t = 8 nA, T = 290 K)

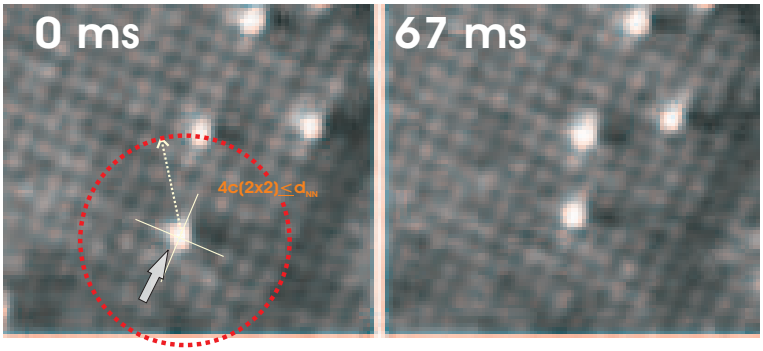


Abbildung 43: Nicht gezählte Sprungprozess von einem Sulfid-Adsorbat, weil der Isolationsradius des markierten $<d_{min}$ Adteilchen sich aus dem Bildrand entfernt befindet. Der dünne weiße Pfeil soll den Isolationsradius andeuten. Die S_{ad}-Bedeckung beträgt 0,005 ML, 40x40 Å^2, Aufnahmerate 10 Hz, Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, I_t = 8 nA, T = 293 K.

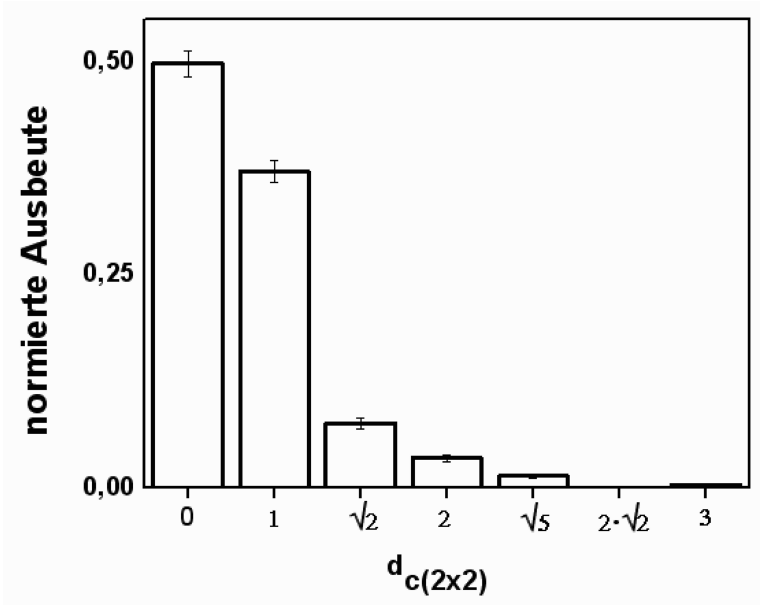


Abbildung 44: Das Balkendiagramm zeigt eine normierte Sprungweitenverteilung (Gesamtzahl M= 2130). Die Aufnahmen wurden bei einer S_{ad}-Bedeckung von 0,014 ML, einem Elektrodenpotential ϕ von -0,52 V_{SCE} und bei Zimmertemperatur durchgeführt.

5.8 Abstandsabhängigkeit des S_{ad}-S_{ad} in den Sprungraten

Um durch andere Adsorbatteilchen unbeeinflusste Sprungereignisse zu zählen, ist es sehr vorteilhaft, mit geringen Bedeckungen zu arbeiten. Andererseits möchte man wegen der Statistik möglichst viele Sprungereignisse beobachten. Da der mittlere Abstand der Teilchen mit ca. $\bar{d}=\frac{1}{\sqrt{\theta}}\cdot a$ (a= Gitterkonstante) anwächst [78], wurden für diese Messungen Bedeckungen von 0,005 ML -

0,015 ML ausgesucht. Damit ergibt sich eine Anzahl der Sulfid-Adsorbate von 7,5 $\cdot 10^{11}$ cm^{-2} bis $2,3 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} und bei Gleichverteilung ein mittlerer Abstand zwischen den Teilchen von 8 a bis 14 a. Zur Bestimmung des minimalen Abstands, bei dem sich die Adsorbate nicht mehr beeinflussen, wurde die S_{ad} Sprungrate als Funktion des S_{ad}-S_{ad}-Abstands systematisch analysiert, d.h für Abstände von 1a, 2a, 3a, 4a und >4a zum nächsten S_{ad}, wobei a der c(2x2)-Gitterabstand von 3,6 Å ist.

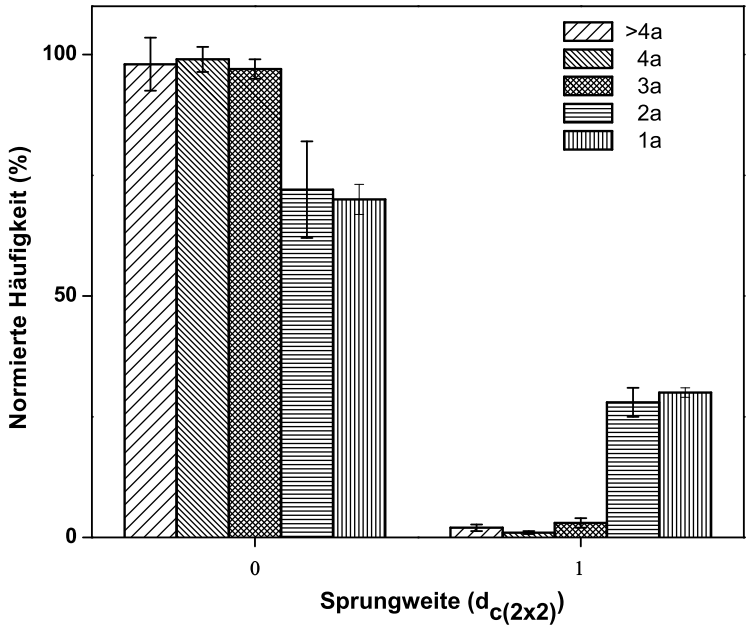


Abbildung 45: Sprunghäufigkeit der Sulfid-Adsorbate als Funktion des Abstands zum nächsten Nachbarn. Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}, Sulfidbedeckung θ = 0,013 ML, Aufnahmerate 20 Hz, T = 290,5 K.

In Abb. (45) ist das Ergebnis dieser Analyse als Balkengraphik (solche Verteilung nennt man auch Sprungverteilungsfunktion) zu sehen. Die Balkengraphik zeigt, daß die Sprunghäufigkeit mit größer werdendem Abstand abnimmt und ab dem Abstand von drei c(2x2)-Gitterkonstanten konstant ist. Um eine Beeinflussung sicher auszuschließen, wurde als minimaler Isolationsradius d_{min} vier Gitterabstände gewählt, das heißt, als isoliert werden diejenigen Teilchen angesehen, in deren Umgebung sich in einem Abstand von 4a kein anderes Adsorbat befindet (siehe Abb. (41)).

5.9 Die Bestimmung von Sprungraten aus den Sprungverteilungsfunktionen

Im Kapitel 5.7 wurde beschrieben, wie man aus den STM-Messungen Sprungverteilungsfunktionen erhalten kann. Aus diesen Sprungverteilungsgraphen können nun die Sprungfrequenzen direkt nach Gleichung (18) (siehe unten) ausgerechnet werden, falls die Aufnahmefrequenz des *in situ* Video-STM viel größer als die Sprungfrequenzen der Adsorbatteilchen ist. Bei Aufnahmeraten des STM, die niedrig gegenüber den Sprungfrequenzen sind, kann die Sprungrate nicht direkt aus dem Histogramm berechnet werden. Um dieses Problem, der vom STM nicht direkt beobachteten Sprünge, zu umgehen, muss die Sprungrate durch Anpassung eines Diffusionsmodells (siehe unten) ermittelt werden. Damit ergeben sich zwei Fälle:

1. Für Fälle wie in Abb. (40) erhält man nur Sprungweiten von einer Gitterkonstanten. Dies bedeutet, das sich zwischen den Bildern keine Mehrfachsprünge ereignet haben.

$$\Gamma = \frac{N}{M} \cdot f \tag{18}$$

   Somit kann die Sprungfrequenz Γ durch die Gleichung (18) ausgerechnet werden. Dabei ist N die Zahl der beobachteten Sprungereignisse und M ist Gesamtzahl der untersuchten Ereignisse, d.h die Zahl der gezählten Sprünge plus die Zahl der Ereignisse, bei denen sich die Position nicht verändert (es können mehrere Adsorbate in einem Bild gewertet werden). Das ganze wird mit der Aufnahmefrequenz f multipliziert.

   Der Fehler für Γ lautet:

$$\sigma_\Gamma = \frac{\sqrt{N}}{M} \cdot f \tag{19}$$

2. Für Fälle wie in Abb. (44) gibt es unterschiedliche Sprungweiten. Diese entstehen dadurch, daß die Aufnahmegeschwindigkeit des STMs viel zu niedrig im Vergleich zu den Sprungprozessen der Teilchen ist und es eine gewisse Totzeit gibt, innerhalb derer die Adsorbate nicht durch das STM beobachtet werden können [87]. Die Abb. (46) zeigt bei konstantem Elektrodenpotential ϕ (-315 mV_{SCE}), daß die höheren Sprungweiten zwischen zwei Bildern ein Effekt der Abbildungsgeschwindigkeit des STM sind. Ein Vergleich der Sprunghäufigkeiten und Sprungweiten bei unterschiedlichen Aufnahmeraten von 10 Hz bis 30 Hz veranschaulicht, dass die Häufigkeit der Sprungweiten für $d_{c(2x2)>0}$ immer mehr abnimmt,

je höher die Aufnahmerate ist. In allen Fällen ergibt sich bei der im folgenden beschriebenen Analyse aber die gleiche Sprungfrequenz (2,9 ± 1) Hz. Da man mit dem Video-STM Aufnahmeraten bis maximal 30 Hz erreichen kann, kann eine direkte Auswertung immer noch ungenügend sein, wenn sehr mobile Adsorbate verfolgt werden sollen. Deshalb ist es wichtig, mit Hilfe eines Modells diese schnellen Sprungprozesse zu berücksichtigen. Dieses wird durch eine Anpassung eines sogenannten zweidimensionalen Random-Walk-Modell an die experimentellen Daten erreicht.

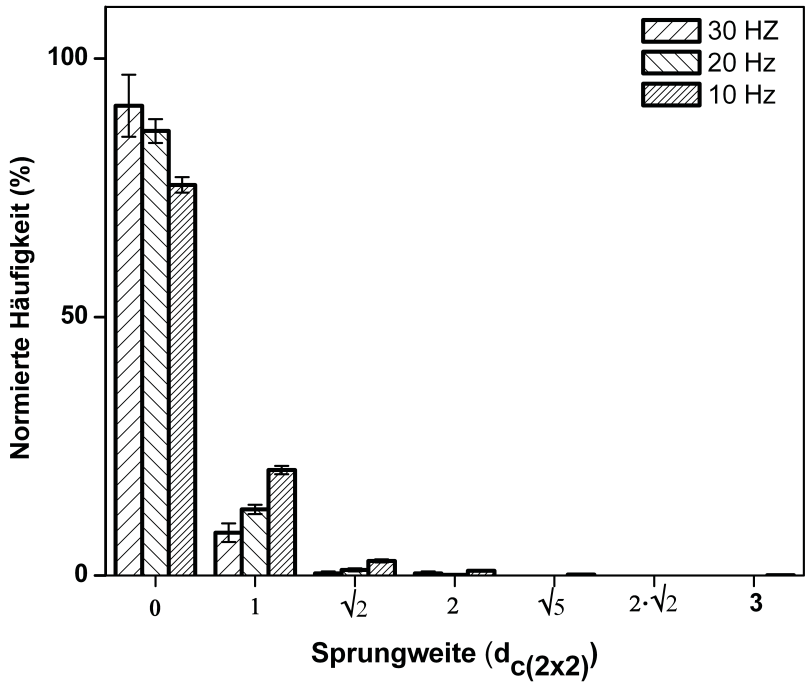


Abbildung 46: Sprungweiten-Diagramm für unterschiedliche Aufnahmefrequenzen (10 Hz, 20 Hz und 30 Hz) des Video-STM. Es wurden 5000 Bilder ausgewertet. Das Elektrodenpotential betrug -0,42 V_{SCE}, die Temperatur (294 ± 1) K und die Sulfidbedeckung θ lag bei 0,8 % ML.

5.10 Anpassung des Random-Walk-Modells an die experimentelle Verteilung

Das im Anhang 11 hergeleitete zweidimensionale Random-Walk-Modell ermöglicht es, Sprungraten aus den experimentellen Daten zu ermitteln. Die Modellfunktion hat einen freien Parameter (Γ=Sprungfrequenz). Um diesen Parameter zu bestimmen, wird das Modell durch eine Aus-

gleichsrechnung an die experimentellen Daten angepasst und somit die tatsächlichen Sprungfrequenzen erhalten. Diese Ausgleichrechnung hat die Aufgabe die Modellfunktion so zu bestimmen, daß die Messpunkte „möglichst gut“ angepasst werden. Als Methode zur Bestimmung des freien Parameters wurde die LSQ (Least Square Methode) gewählt [18]. Dabei geht man folgendermaßen vor:

Da das Modell normierte Verteilungen liefert, werden auch die experimentellen Daten normiert. Die Zeit t zwischen zwei Bildern ist durch die Aufnahmefrequenz f des STMs gegeben somit t = 1/f. Der freie Parameter Γ (Sprungrate) wird solange variiert, bis die Verteilungsfunktion des Modells an die Form der experimentellen Verteilung optimal angepasst ist.

Die Anpassung des zwei-dimensionalen Random-Walk-Modells an die experimentellen Daten erfolgte mit dem Programms Origin 7 mittels einer dafür geschriebenen Fitfunktion (siehe Anhang (B)). Den Vergleich des theoretischen Modells mit den experimentellen wurde mit der so genannten gewichteten Least-Square-Methode (Methode der kleinsten Quadrate) durch geführt. Dabei wird die Summe der Abstandsquadrate zwischen $P_{i,j}^{exp.}$ und $P(\Gamma)_{i,j}^{calc}$ gebildet:

$$\chi^2(\Gamma) = \sum_{d=0,0}^{n} \frac{1}{\sigma_d^2} \cdot (P_d^{exp.} - P(\Gamma)_d^{calc})^2 \tag{20}$$

Damit ist auch χ^2 von der Sprungrate abhängig. Der Funktionsparameter Γ wird so bestimmt, dass die von diesem Parameter abhängige Summe der Abstandsquadrate ein Minimum annimmt:

$$\frac{d(\chi^2(\Gamma))}{d(\Gamma)} \stackrel{!}{=} 0 \tag{21}$$

Der Ausdruck $1/\sigma^2$ in Gleichung (20) ist die sogenannte instrumentelle Wichtung der Messwerte, wobei σ der experimentelle Fehler der Messwerte ist (gegeben über über den statistischen Fehler):

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{N_i}}{M} \tag{22}$$

Diese Wichtung führt zu einem geringerem Beitrag der Messwerte mit hohen Messfehlern. Dabei ist N_i die Zahl der Ereignisse von i und M ist die Gesamtzahl der Ereignisse.

Die Abb. (47) zeigt eine experimentell gemessene Sprungverteilungsfunktion (weiße Balken),

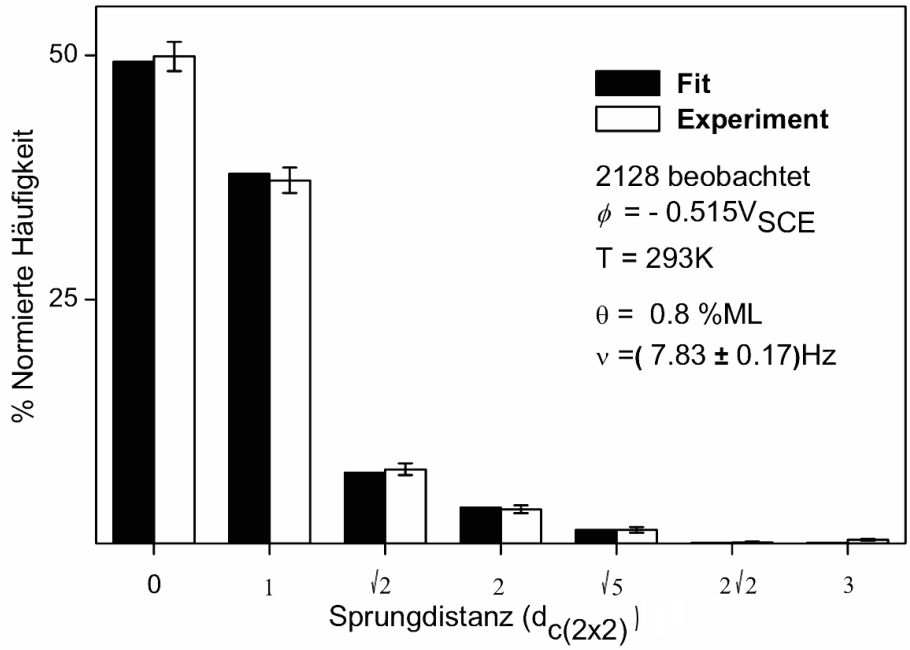


Abbildung 47: Sprungratenverteilung von Sulfid-Adsorbaten auf Cu(100). Das Histogramm zeigt die Anpassung des zweidimensionalen Random-Walk-Modells bei Annahme von Einfachsprüngen (schwarze Balken) an die experimentell ermittelten Werte (weiße Balken).

aufgenommen bei einer Sulfidbedeckung von 0,001 ML, einem Elektrodenpotential von -0,52 V_{SCE}, einer Temperatur von 293K und einer STM-Aufnahmefrequenz von 10 Bildern pro Sekunde, sowie die Anpassung des zweidimensionalen Random-Walk-Modells. Man sieht, dass die theoretisch berechneten Werte (schwarze Balken) innerhalb der experimentellen Meßtoleranzen liegen. Ein einfaches zweidimensionales Random-Walk-Modell reicht zur Beschreibung der Meßdaten aus, komplexere Modelle mit größeren Sprungweiten sind nicht notwendig, aber auch nicht strikt ausgeschlossen, da solche Sprünge mit geringer Wahrscheinlichkeit immer noch stattfinden könnten [24].

5.11 Störeffekt durch die Tunnelspitze

Ein Problem bei Untersuchungen der Diffusion einzelner isolierter Atome mit dem Rastertunnelmikroskop ist die mögliche Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbatteilchen beim Abbilden der Oberfläche und eine dadurch verursachte Erhöhung der beobachteten Mobilität. Dies soll

hier genauer untersucht werden. Theoretische Berechnungen zeigen, daß die Diffusionsbarrieren in dem Bereich unterhalb der Tunnelspitze gesenkt werden [81]. Dies zeigen auch zahlreiche experimentelle Beobachtungen unter UHV-Bedingungen wie z.B. von Zambelli et al. [87], Linderoth [90] sowie Li et al. [45] und Mo [101]. Sie stellten fest, daß bei einem Tunnelwiderstand von R_t kleiner 50 MΩ die Gegenwart der Spitze die Diffusionsprozesse beeinflust und daraus einen Anstieg der Sprungraten folgt. Bei Erhöhen des Tunnelwiderstands ($R_t > 50\,M\Omega$), bzw. bei Verringerung des Tunnelstroms, konnte der Spitzeneffekt vernachlässigt werden, wie sich durch die abnehmenden Sprungraten der Adsorbate bemerkbar machte.

Es ist nun die Frage zu beantworten, ab welchem Tunnelstrom bei konstanter Tunnelspannung (Bias) man in dem hier untersuchten System keinen vernachlässigbaren Einfluß auf die Bewegung der adsorbierten Atome hat. Man kann nach Gleichung (16) in Kap 4.2 sehen, dass der Tunnelstrom exponentiell mit abnehmendem Abstand der Spitze zur Probe steigt [37]. Aus experimenteller Sicht muß man zwei Dinge gegeneinander abwägen: je kleiner der Abstand ist, desto besser ist die Auflösung der Oberflächenstrukturen. Andererseits hat das aber den Nachteil, dass die Spitze ab einem bestimmten Tunnelstrom mit der Oberfläche zu stark wechselwirkt und beim Scannen der Oberfläche die Diffusionsprozesse beinflusst werden. Dies würde die quantitativen Ergebnisse verfälschen (wie zum Beispiel die Bestimmung der Sprungraten). Der Abstand zwischen Tunnelspitze und Substrat ist über die Tunnelbarriere auch vom jeweiligen System abhängig [101]. Deshalb ist es wichtig für jedes System den maximalen Tunnelstrom (bzw. minimalen Abstand Spitze-Probe) zu suchen, bei dem kein Einfluss auf die Oberfläche festgestellt wird. Ergebnisse einer solchen systematischen Untersuchung zeigt das Balkendiagramm in Abb. (49) in dem eine Verteilung der Sprunghäufigkeit als Funktion des Tunnelstroms dargestellt ist. Jeder Meßpunkt im Graphen ist unter denselben Meßbedingungen (Temperatur 292 K, Elektrodenpotential -0,32 V_{SCE} und Tunnelspannung (Bias) von 50 mV) aufgenommen. Der Darstellung in Abb. (50), basierend auf den ermittelten Sprungraten, lässt sich entnehmen, dass mit zunehmendem Tunnelstrom, die Sprungraten oberhalb von 9 nA ansteigen. Das heißt, bei einem Tunnelstrom kleiner 9 nA (bzw. oberhalb eines Tunnelwiderstandes von 5,7 MΩ) existiert kein messbarer Spitzeneffekt. Auch die Unabhängigkeit der Sprungrichtungen von der Scanrichtung (siehe Abb. (48)) ist ein Hinweis darauf, daß keine Spitzeneffekte vorliegen.

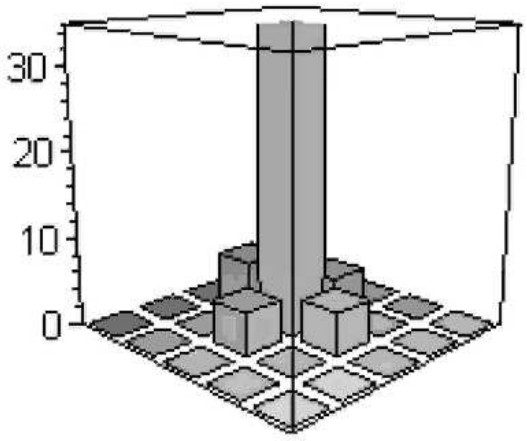


Abbildung 48: Das dreidimensionale Balkendiagramm zeigt die Häufigkeit in Abhängigkeit von der Sprungweitenverteilung. Aus dem dreidimensionalem Balkendiagramm ist es ersichtlich, daß es für einen Sprung nach links, rechts, oben unten keine bevorzugte Richtung gibt und der statistische Fehler beträgt ca. 3 %. Die Sprünge sind unwillkürlich. Elektrodenpotential ϕ = -315 mV_{SCE}, T = 294 K, θ = 0,5 % ML

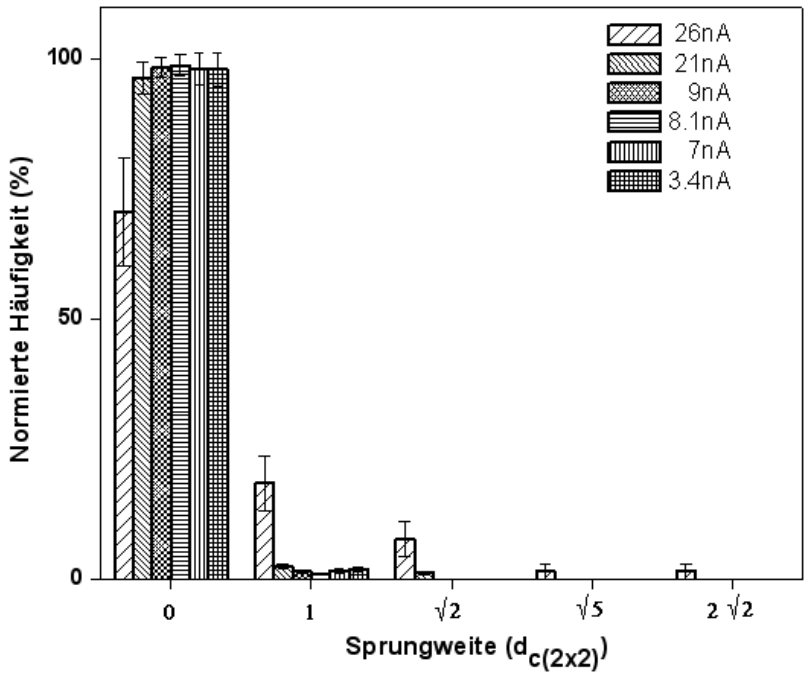


Abbildung 49: Sprungweitenverteilung bei unterschiedlichen Tunnelströmen. Elektrodenpotential ϕ = -0,32 V_{SCE}. Sulfidbedeckung θ = 0,01 ML, Anzahl der ausgewerteten Bilder = 6989, Aufnahmerate f = 10 Hz, Tunnelspannung U_t = 50 mV, T = 293 K.

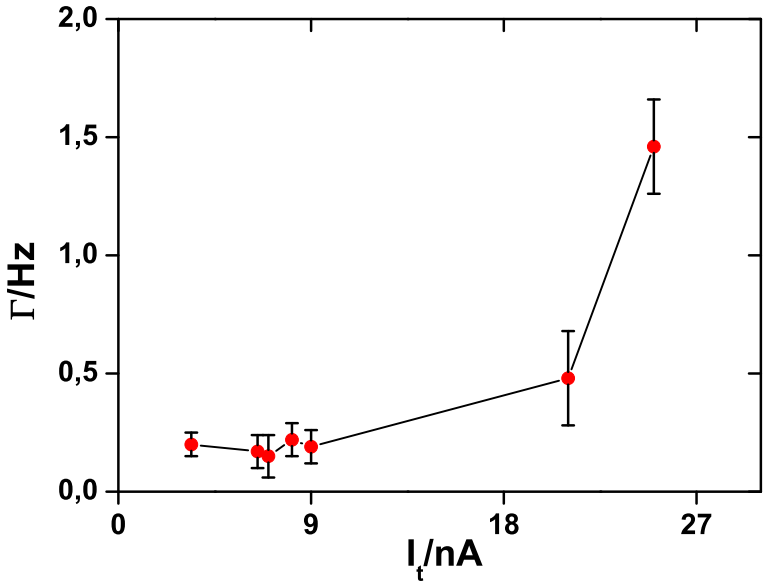


Abbildung 50: Sprungratenverteilung von Sulfidsadsorbaten als Funktion des Tunnelstroms

Wie oben schon gesagt, ist der Tunnelwiderstand im Elektrolyten ≈ 6 MΩ, d.h. kleiner ist als der Vakuum-Tunnelwiderstand von $R_T \approx 50$ MΩ. Wie ist dies zu verstehen? Der Grund liegt darin, daß die in-situ STM-Messungen in elektrochemischer Umgebung durchgeführt wird, d.h. verglichen mit UHV STM-Messungen üben die Lösungsmittelmoleküle einen Einfluß auf die Messung aus. Eine Analyse von Lindsay et al. zur Höhe der Tunnelbarriere ϕ_T im Elektrolyten (siehe Gleichung (16)) ergab, daß sie 1 eV bis 2,5 eV kleiner ist als die Vakuumbarriere von $\phi_T \approx 4$eV [12, 50]. Dieser Unterschied kann auf einen indirekten Tunnelprozess über Zwischenzustände in der elektrochemischen Doppelschicht zurückgeführt werden (siehe Abb. 8). Auch bewirkt die Polarisierbarkeit des Wassers (ϵ_r) ein Absenken der Tunnelbarriere [89].

Auch die Polarität der Biasspannung hat Einfluß auf die Tunnelbarriere. Nach Beobachtungen von Hong et al. wies der Tunnelstrom in Bezug auf die Biasspannung eine starke Asymmetrie auf [99], was nach theoretischen Berechnungen durch eine Umorientierung der Wassermoleküle auf der STM-Spitze erklärt werden kann [38, 73].

6 Temperaturabhängige Messungen

Unter UHV-Bedingungen ist die Temperatur einer Probe der einzige Parameter, der Einfluß auf die Oberflächenprozesse hat und kontrolliert werden kann. Bei Metallen in elektrochemischer Umgebung kommt noch das Elektrodenpotential hinzu. Dieses spielt eine zentrale Rolle in der Elektrochemie, da durch das Anlegen eines Potentials an die Probe Elektrodenreaktionen und Oberflächenprozesse kontrolliert werden können. Wie bei UHV-Meßbedingungen können auch in Flüssigkeiten temperaturvariable Messungen durchgeführt werden. Der Unterschied gegenüber UHV ist, dass in wässrigen Lösungen nur ein Temperaturbereich von 273 K bis 373 K zugänglich ist. Experimentell ist der mögliche Temperaturbereich aus verschiedenen Gründen häufig sogar noch kleiner. In diesem Experiment wurde der Bereich von 277,2 K bis 296,3 K untersucht. Bei Temperaturen unter 277,2 K (z.B. bei einem Elektrodenpotential von -0,4 V_{SCE}) konnten keine Diffusionsprozesse beobachtet werden. Bei Temperaturen größer als 296 K sind bei einigen Elektrodenpotentialen, wie z.B. ab -0,5 V_{SCE}, die Sprungraten zu hoch, um sie mit dem Video-STM zu messen. Aus diesen Gründen wurde für die temperaturabhängigen Messungen der Bereich zwischen 277,2 K bis 296,3 K gewählt. Im folgenden werden die Ergebnisse von temperaturvariablen Messungen bei vier Potentialen sowie eine potentialabhängige Versuchsreihe bei Raumtemperatur gezeigt und anschließend die Ergebnisse zu den Diffusionsbewegungen isolierter Adsorbate auf der Cu(100)-Oberfläche diskutiert.

6.1 Resultate der temperaturabhängigen Messungen bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen

Wenn man davon ausgeht, dass es sich bei den Sprungprozessen um thermisch aktivierte Sprünge der isolierten Adsorbate handelt, müsste die Mobilität der adsorbierten Teilchen eine Funktion der Temperatur sein, wie bei Messungen an der Grenzfläche Metall/Vakuum [24, 43, 90, 97]. Genauer gesagt, müßte sie ein Arrhenius-Verhalten zeigen, d.h. die Anzahl der Sprünge und der Sprungweiten müßte mit ab- bzw. zunehmender Substrattemperatur kleiner bzw. größer werden. Bereits ohne die Ermittlung der Sprungfrequenzen läßt sich ein deutlicher Unterschied in der Sprungweitenverteilung bei verschiedenen Temperaturen erkennen. Die experimentellen Sprungverteilungsfunktionen bei -515 mV_{SCE} in Abb. (51) zeigen, dass mit steigender Temperatur auch die Sprungraten der isolierten Sulfidadsorbate ansteigen. Wie schon zu erwarten war, handelt es

sich somit um thermisch aktivierte Sprünge.

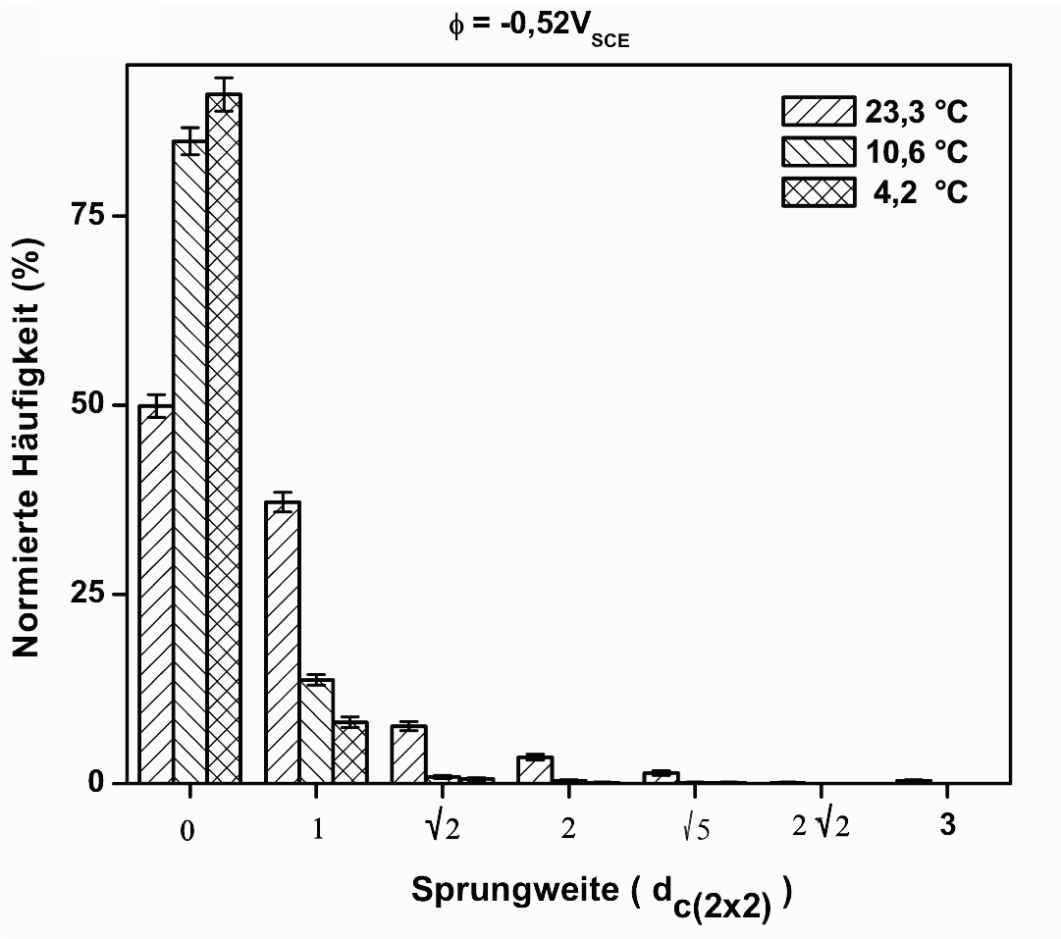


Abbildung 51: Sprungratenverteilung als Funktion der Sprungweiten von isolierten Sulfidadsorbaten bei verschiedenen Temperaturen von 277,4 K bis 297 K und einem konstanten Elektrodenpotential ϕ von -0,52 V_{SCE}, (Video-STM-Aufnahmerate von 20 Hz, θ_{Sulfid} = 0,008 ML).

Es war zu Beginn der Untersuchung nicht klar, in welchem Maße eine Änderung des Potentials Einfluß auf die Bewegung der Adsorbate nimmt. Deshalb wurden temperaturabhängige Messungen bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen durchgeführt. In den folgenden Graphiken wurden einige STM-Messungen nicht dargestellt, weil sie mit einer anderen STM-Aufnahmefrequenz aufgenommen wurden. Jedes Histogramm wurde unter gleichen Meßbedingungen gemacht. Die Sulfid-Bedeckung lag bei 0,1 % ML und der Tunnelstrom $\leq$ 9 nA. Die Graphiken zeigen die Ergebnisse bei Elektrodenpotentialen von -0,34 V_{SCE} in Abb. (52), -0,42 V_{SCE} in Abb. (53), -0,47 V_{SCE} in Abb. (54) und -0,52 V_{SCE} in Abb. (51).

Sie zeigen:

1. Die Beweglichkeit steigt mit der Subtrattemperatur.

2. Die Beweglichkeit steigt mit zunehmend negativem Elektrodenpotential.

Offenbar nimmt das Elektrodenpotential einen starken Einfluss auf die Bewegung der Adsorbate. Aus diesen Messungen können durch eine Anpassung die Sprungfrequenzen ermittelt werden.

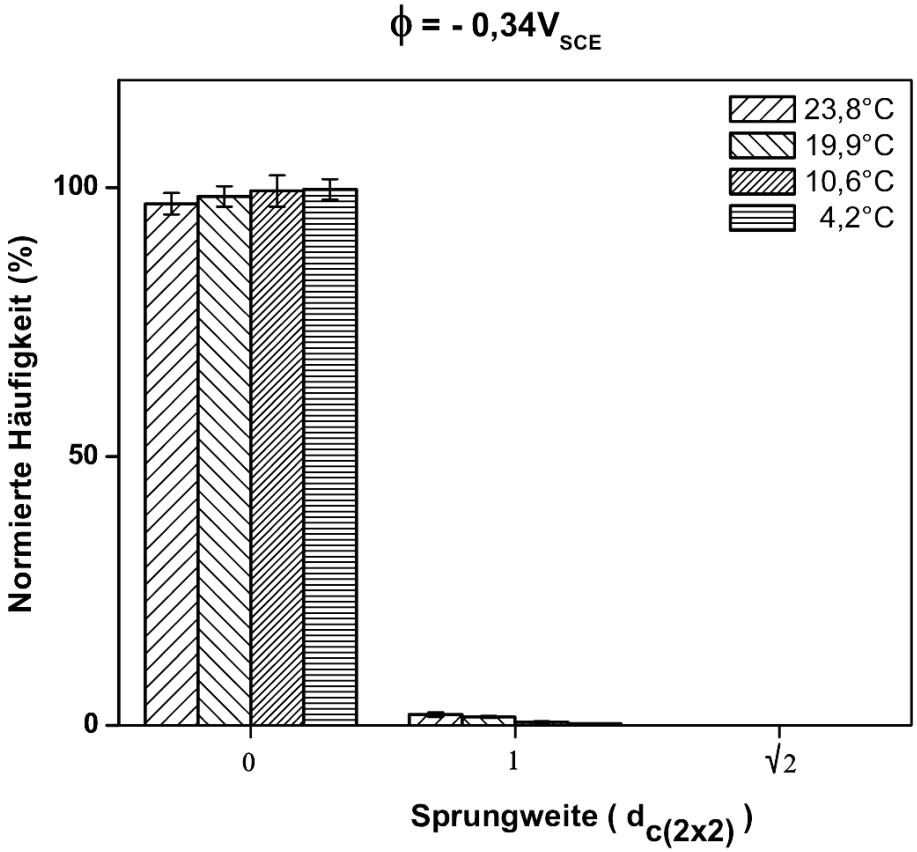


Abbildung 52: Sprungratenverteilung als Funktion der Sprungweiten von isolierten Sulfidadsorbaten bei verschiedene Temperaturen von 277,4 K bis 297 K und einem konstanten Elektrodenpotential ϕ von -0,34 V_{SCE}, (Video-STM-Aufnahmerate von 20 Hz, θ_{Sulfid}= 0,008 ML).

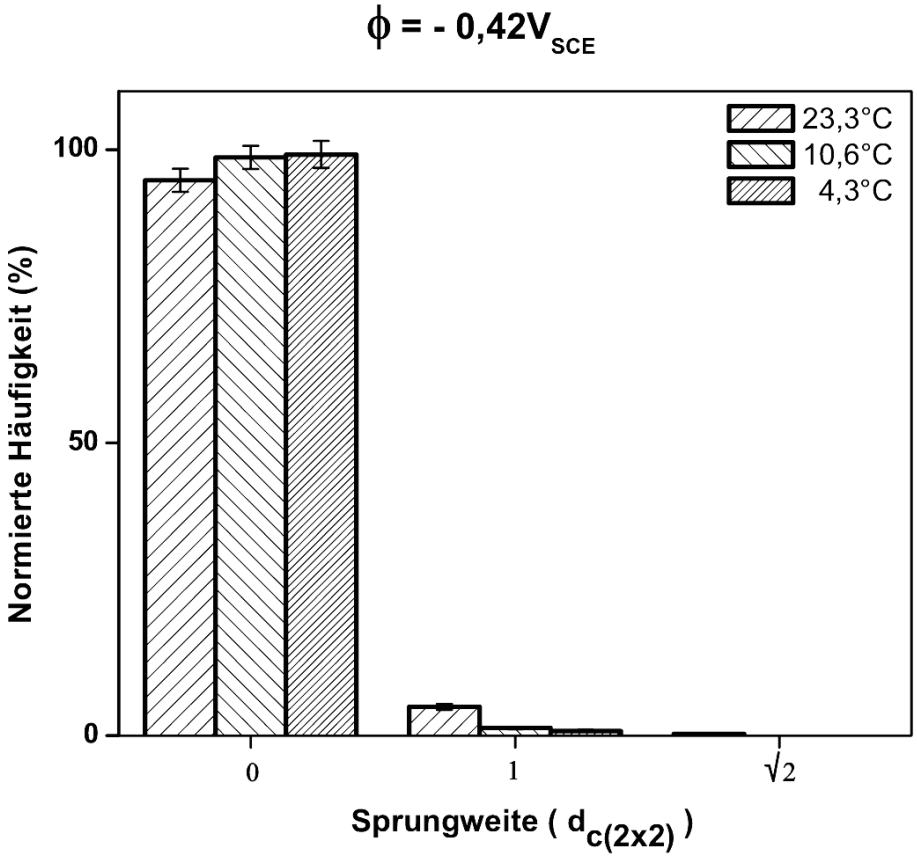


Abbildung 53: Sprungratenverteilung als Funktion der Sprungweiten von isolierten Sulfidadsorbaten bei verschiedene Temperaturen von 277,4 K bis und 297 K und einem konstanten Elektrodenpotential ϕ von -0,42 V_{SCE}, (Video-STM-Aufnahmerate von 20 Hz; θ_{Sulfid}= 0,008 ML).

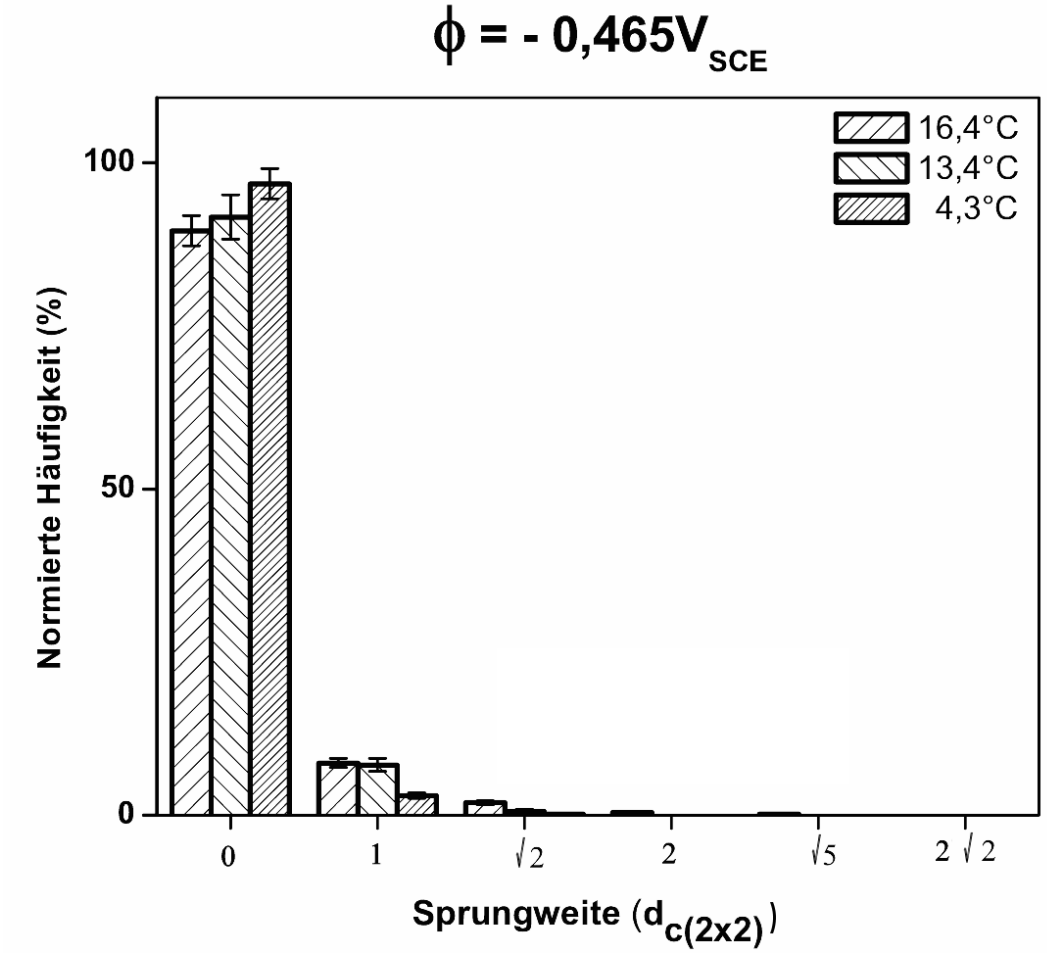


Abbildung 54: Sprungratenverteilung als Funktion der Sprungweiten von isolierten Sulfidadsorbaten bei verschiedene Temperaturen von 277,4 K bis 290 K und einem konstanten Elektrodenpotential ϕ von -0,47 V_{SCE}, (Video-STM-Aufnahmerate von 15 Hz; θ_{Sulfid}= 0,008 ML).

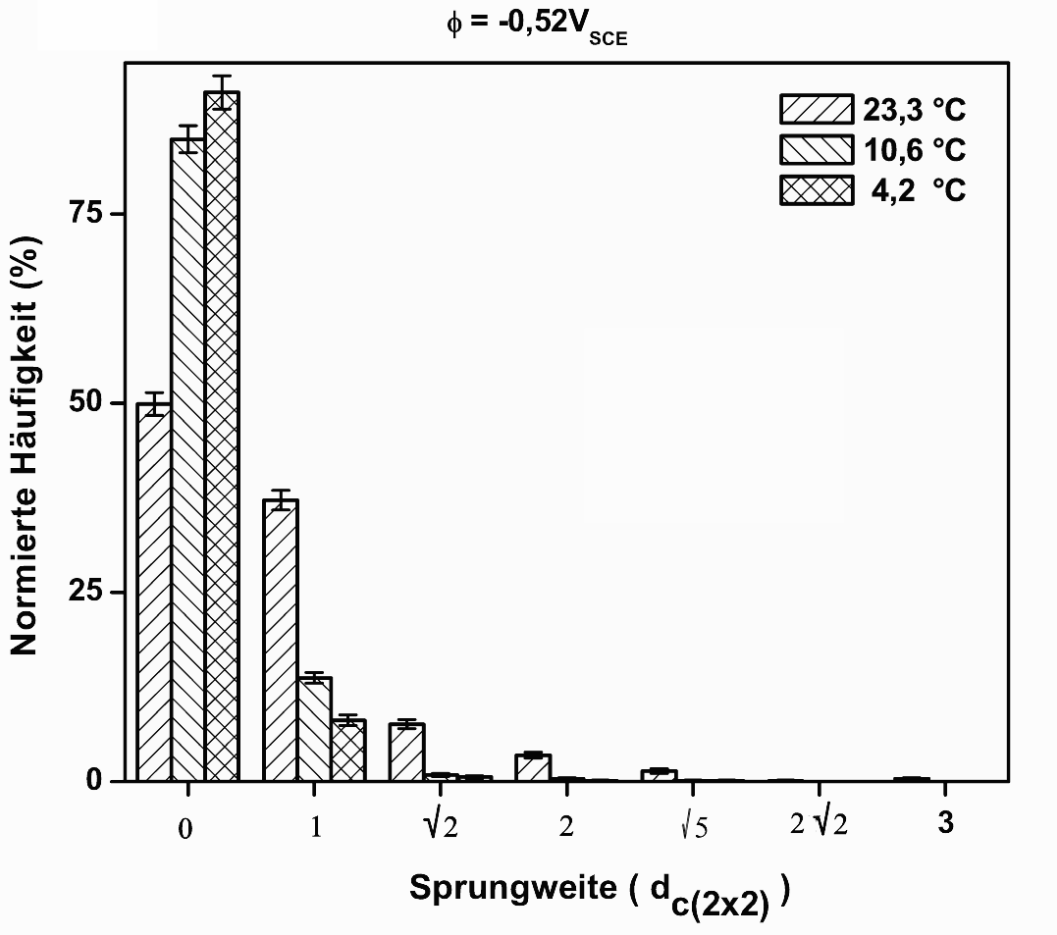


Abbildung 55: Sprungratenverteilung als Funktion der Sprungweiten von isolierten Sulfidadsorbaten bei verschiedene Temperaturen von 277,4 K bis 297 K und einem konstanten Elektrodenpotential ϕ von -0,52 V_{SCE}, (Video-STM-Aufnahmerate von 20 Hz; θ_{Sulfid}= 0,008 ML).

6.2 Sprungratenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Elektrodenpotential

In diesem Kapitel werden aus den temperaturvariablen Messungen durch ein sogenanntes Arrhenius-Diagramm die Aktivierungsenergien E_d und Versuchfrequenzen Γ_0 für die verschiedenen Elektrodenpotentiale ermittelt. Ein Arrhenius-Diagramm der Sprungfrequenzen ist in Abb. (56) dargestellt. Man sieht in diesem Diagramm einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus von Γ und der reziproken Temperatur 1/T, d.h. es zeigt sich, daß ein Arrheniusverhalten für das jeweilige Elektrodenpotential existiert. Durch einen Fit von $\log \Gamma = f(1/T)$ an die experimentellen Daten in halblogaritmischer Darstellung bekommt man aus der Steigung die Aktivierungsenergie und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Hauptachse des Koordinatensystems den Versuchsfrequenzfaktor Γ_o. Die experimentell erhaltenen Sprungraten Γ bei verschiedenen Temperaturen wurden in Abb. (56) dargestellt. Die Geraden zeigen in diesem Arrhenius-Diagramm, daß der Fit für unterschiedliche negative Potentiale unterschiedliche Neigungen besitzen. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für die jeweiligen Potentiale aus der Graphik sind in Tabelle 6.2 zu sehen. Bei genauer Betrachtung des Arrhenius-Diagramms zeigt sich, daß es leichte Unterschiede in der Steigung der Geraden gibt.

Elektrodenpotential/V_{sce}	Γ_0/Hz	E_d/eV	$E_d/kJ \cdot mol^{-1}$
-0,36	$(2{,}5 \pm 0{,}93)\cdot 10^{12}$	$0{,}76 \pm 0{,}05$	$72{,}2 \pm 5{,}4$
-0,42	$(1{,}95 \pm 0{,}64)\cdot 10^{12}$	$0{,}73 \pm 0{,}04$	$69{,}5 \pm 4{,}7$
-0,47	$(2{,}9 \pm 0{,}239)\cdot 10^{12}$	$0{,}70 \pm 0{,}03$	$67{,}3 \pm 3{,}7$
-0,52	$(2{,}39 \pm 0{,}43)\cdot 10^{12}$	$0{,}68 \pm 0{,}02$	$64{,}8 \pm 2$

Tabelle 1: Aktivierungsenergien und Versuchsfrequenzen bei unterschiedlichen Potentialen

Die Tabelle zeigt für verschiedene Potentiale die entsprechenden Aktivierungsenergien E_d, welche von 0.76 eV (64,8 kJ/mol) bis 0.68 eV (72.2 kJ/mol) zu negativeren Potentialen hin abfallen. Dabei ergibt sich ein mittlerer Vorfaktor von $\Gamma_0 = (2{,}44 \pm 0{,}62)\cdot 10^{12}$ Hz. Die Fehler in den Messergebnissen entstehen dadurch, daß erstens, der Temperaturbereich von 277,2 K bis 296,3 K zu klein ist, d.h die Differenz zwischen kleinster und größter Temperatur nur beträgt 19,1 K. Zweitens gibt es innerhalb dieses Temperaturbereichs zu wenige Meßpunkte, dadurch können Abweichungen in den Messpunkten stark die Auswertung beeinflussen.

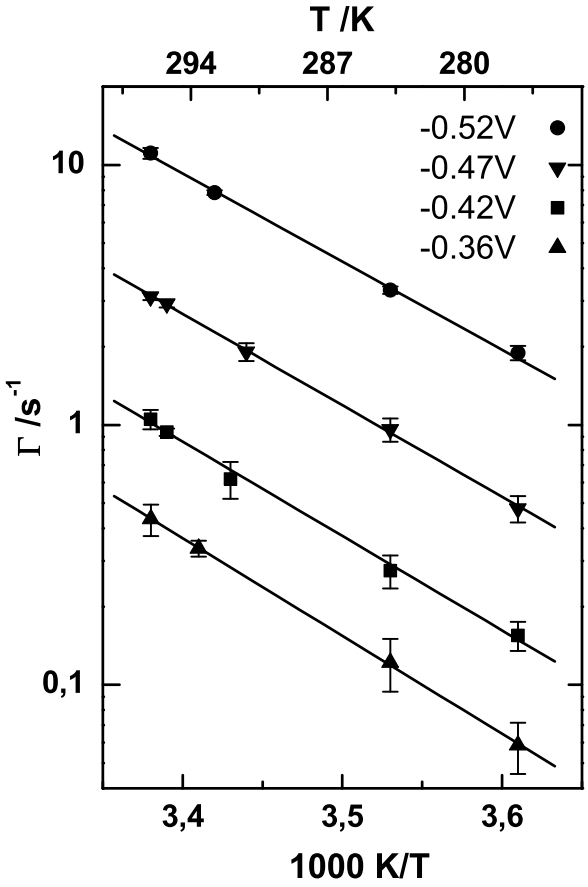


Abbildung 56: Arrhenius-Diagramm der Sprungfrequenzen von Sulfidadsorbaten bei verschiedenen Elektrodenpotentialen.

Die aus dem Arrhenius-Diagramm erhaltenen Aktivierungsenergien E_d wurden in Abb. (57) gegen das jeweilige Potential ϕ aufgetragen und mit einem linearen Fit angepasst. Die Meßpunkte liegen genau auf dieser Regressionsgeraden. Dadurch zeigt sich, daß es einen linearen Zusammenhang zwischen E_d und ϕ gibt, d.h. die Aktivierungsenergie steigt linear mit dem Elektrodenpotential.

6.3 Potential-Sprungraten-Abhängigkeit von Sulfidadsorbaten

In diesem Kapitel werden Ergebnisse einer zweiten Meßserie gezeigt, in der Sprungraten von S_{ad} bei verschiedenen Potentialen und Raumtemperatur genauer untersucht wurden. Daraus ließ

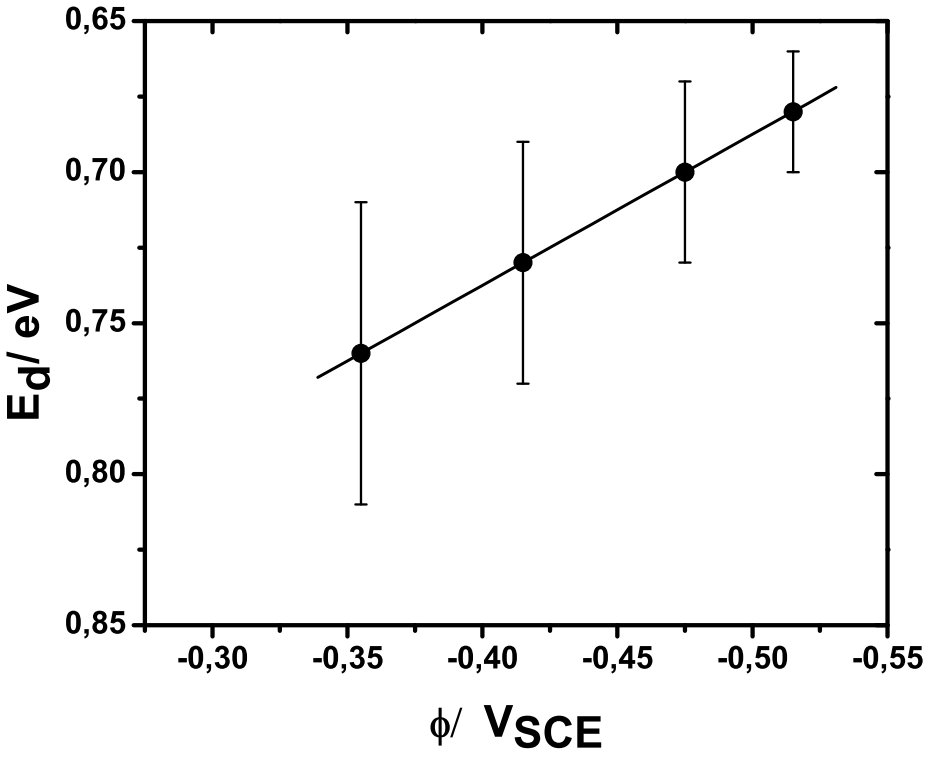


Abbildung 57: Linearer Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_d, bestimmt aus den Daten in Abb. (56), und dem Elektrodenpotential ϕ.

sich der funktionale Zusammenhang zwischen Sprungrate und Potential ermitteln. Es wurden Untersuchungen im Potentialbereich von 0,32 V_{SCE} bis 0,52 V_{SCE} durchgeführt und daraus die Sprungraten für die jeweiligen Potentiale bestimmt (siehe Abb.(58)).

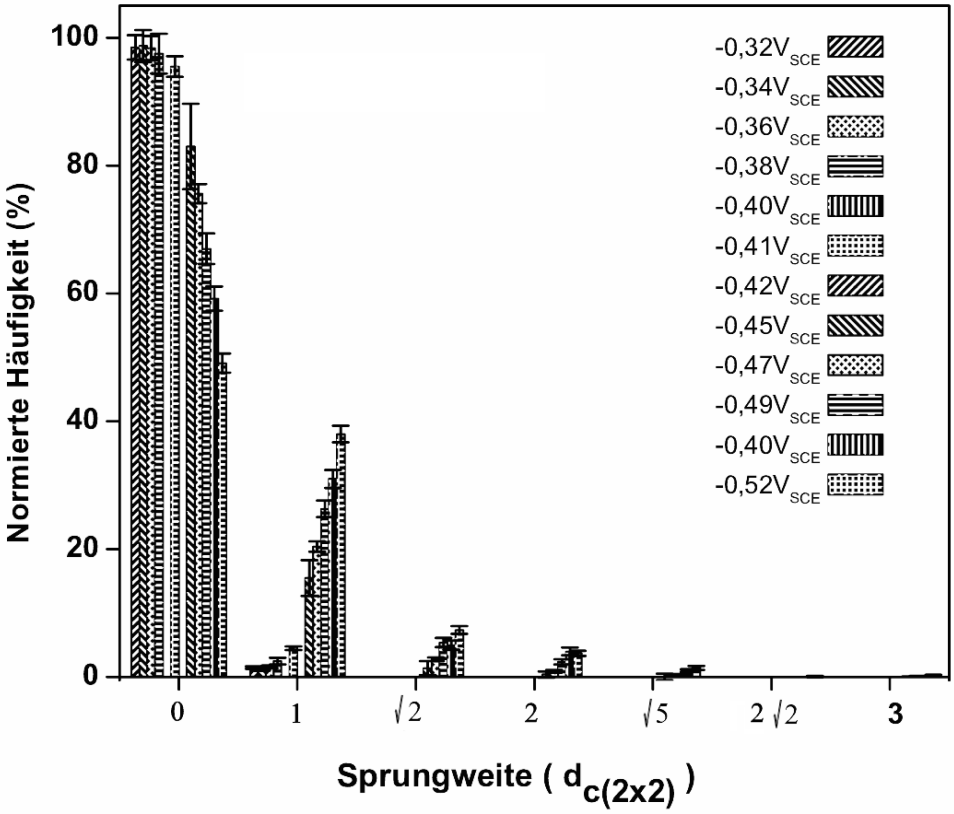


Abbildung 58: Sprunghäufigkeit als Funktion des Potentials. Die mittlere Gesamzahl der jeweiligen Ereignisse ist 2000 bis 3000, Bedeckung $\theta_{\text{Sulfid}} = 0{,}5\%$ ML bis 1,3% ML, T= 293 K.

Diese Graphik zeigt deutlich, daß eine Änderung zu positiverem (bzw. zu negativerem) Elektrodenpotential eine Verschiebung der Häufigkeitsverteilung zu kürzeren Sprungraten (bzw. zu höheren Sprungraten) bewirkt. Durch einen linearen Fit der Meßwerte in halblogarithmischer Darstellung gegen das Elektrodenpotential (siehe Abb. (59)) zeigt sich, daß eine exponentielle Abhängigkeit zwischen den Sprungraten der Adsorbate und dem Elektrodenpotential existiert. Die gefundene Abhängigkeit zeigt Gleichung (23).

$$\Gamma = 2,82 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-(19,8 \pm 0,25) V_{SCE}^{-1} \cdot \phi) \tag{23}$$

Wenn man aus den Ergebnissen des vorherigen Kapitels (6.2) folgend annimmt, daß ein Arrhe-

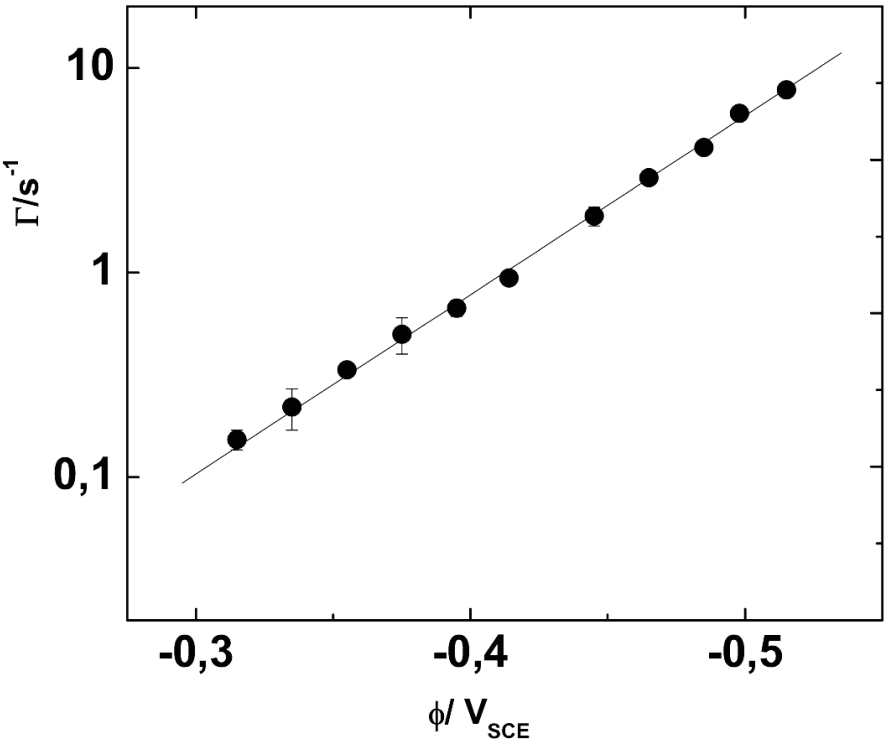


Abbildung 59: Sprungrate in logarithmischer Skalierung als Funktion des Potentials.

niusverhalten in der Temperaturabhängigkeit vorliegt und daß die Versuchsfrequenz Γ_0=(2,44 $\pm$ 0,62) $\cdot 10^{12}$ Hz unabhängig vom Potential ist, so können unter diesen Annahmen aus der Potentialabhängigkeit der Sprungraten bei Raumtemperatur, die Aktivierungsenergien für die jeweiligen Elektrodenpotentiale ermittelt werden.

Es ergab sich, wie in Abb.(60) zu erkennen, wiederum eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_d. Die Abbildungen Abb. (57) und Abb. (60) stimmen quantitativ überein und zeigen, daß die Aktivierungsenergien E_d linear von dem angelegten Potential abhängen.
Die Daten zeigen, daß die Ausbreitungsbarriere (Diffusionsbarriere) E_d sich aus einem konstanten Ausdruck E^0, der nur von der Wahl der Referenzelektrode abhängt, und einem linearen potentialabhängigen Teil $\alpha\phi$ zusammensetzt. Somit kann die Potentialabhängigkeit der Diffusionsbarriere geschrieben werden als:

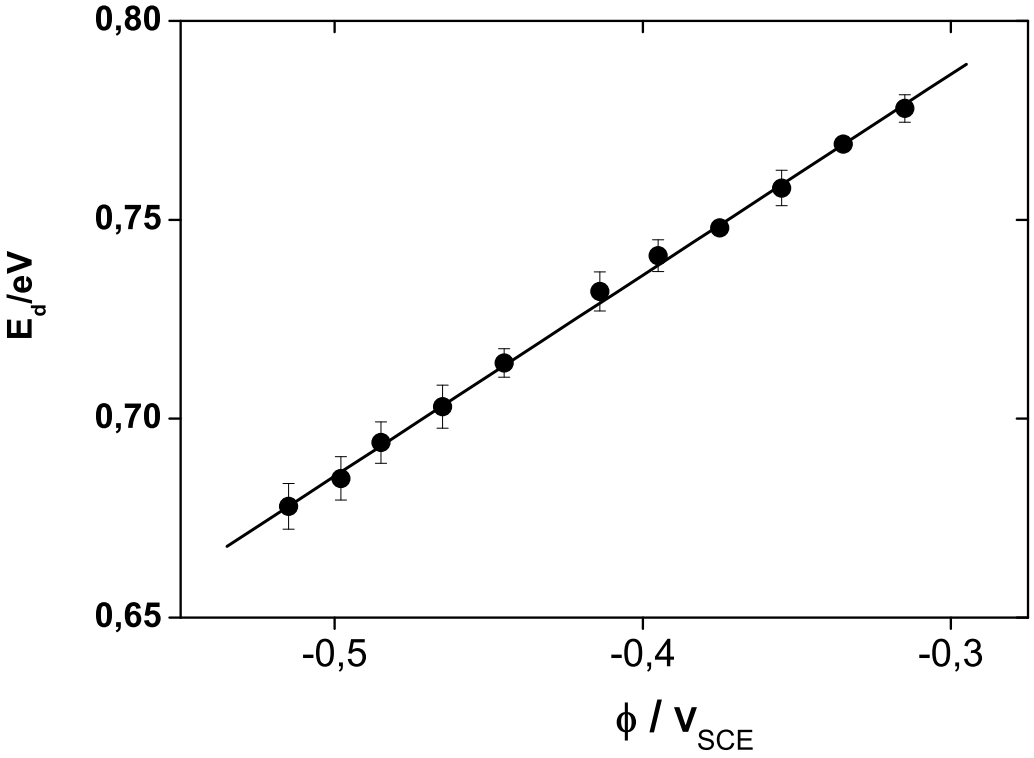


Abbildung 60: Aktivierungsenergie als Funktion des Elektrodenpotentials.

$$E_d = E^0 + \alpha\phi \tag{24}$$

mit $E^0 =$ (0,938 $\pm$ 0,005) eV und $\alpha =$ (0,504 $\pm$ 0,005) eV/V_{SCE}.

6.4 Einfluss benachbarter Sulfidadsorbate auf die Sprungraten

Neben den bereits untersuchten isolierten Adsorbatteilchen treten in einer Folge von Video-STM Bildern auch solche auf, deren Bewegung von Nachbaradsorbaten beeinflußt wird (siehe Abb. (30) und (33)). In diesem Kapitel werden die Sprungraten von S_{ad} in Nachbarschaft anderer isolierter S_{ad} mit denen unterschiedlichen Elektrodenpotentialen verglichen, um zu klären wie sich die Sprungrate eines S_{ad} in der Nachbarschaft eines andern S_{ad} im c(2x2)-Cl-Gitter bei Änderung des Elektrodenpotentials ändert. Im Speziellen lassen sich Paare von Adsorbaten ausmachen, deren beide Partner einen Relativabstand (Δd)(s. Abb.61) von $< 4a_{c(2x2)-Cl}$ zueinander aufweisen (

als Beispiel siehe Abb. (38) und (42) bei Relativabstand von $\sqrt{5}a_{c(2x2)-Cl}$ bzw. $\sqrt{2}a_{c(2x2)-Cl}$)).

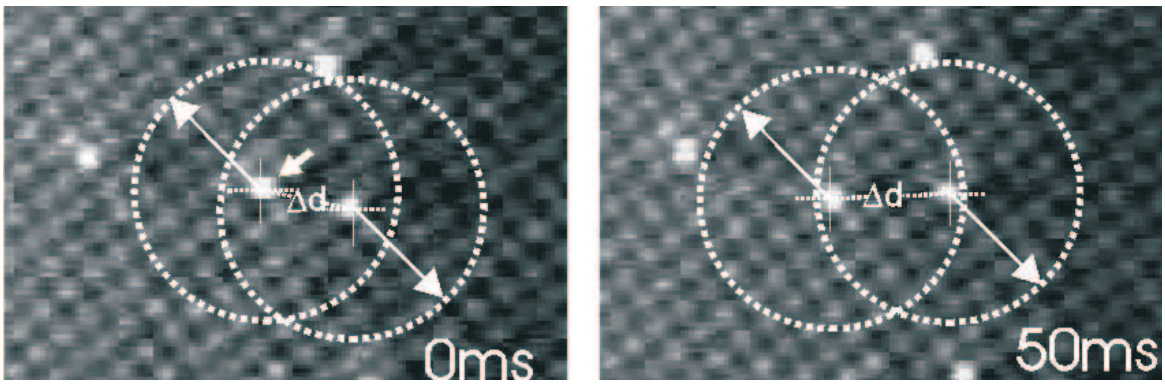


Abbildung 61: Diffusion von isolierten Dimeren. Der dünne weiße Pfeil soll den Isolationsradius andeuten. Der große weiße Pfeil weist auf den bevorstehnden Sprung.Δ d ist der Relativabstand der S_{ad}-S_{ad} zueinander. (θ_{Sulfid} = 0,013 ML,54x62Å^2,Aufnahmerate 25Hz,Elektrodenpotential ϕ=-0,45 V_{SCE}, T = 293 K.)

Ein solches Paar wird im folgendem als Dimer bezeichnet. Um nun analog zum Falle einzelner Adsorbatteilchen zu verfahren, werden nur solche Dimere betrachtet, die von den restlichen Adsorbaten weit genug entfernt sind. Entsprechend wird ein Mindestabstand d_{min} eingeführt, den restliche Adsorbate zu jedem der beiden Dimer Partner einhalten müssen (Isolationsradius, siehe Abb. (38), (42) und (61)). Um die Bewegung statistisch auswerten zu können soll eine Kollektivbewegung des Teilchenpaars ausgeschlossen werden, das heisst es wurden nur solche Sprünge ausgewertet bei denen das eine Teilchen von einem Bild zum Nächsten ruhte, während das andere Teilchen einen Sprung innerhalb der Relativkoordinate durchführte (siehe Abb. (38),(42) und (61)). Die Sprungweite des springenden Teilchens fließt in die Statistik ein. Blieben beide Teilchen auf ihrem Platz, so wurde dies als Sprung der Weite 0 bewertet. Wegen zu niedrigerer Zählraten, wurde nicht zwischen Dimeren mit unterschiedlichen Abstand Δd unterschieden (abgesehen von der Bedingung Δd<$4a_{c(2x2)-Cl}$) und es wurden auch diejenigen Sprünge mitgezählt bei denen die Dimer Partner direkte Nachbarplätze einnahmen (Δd= $1a_{c(2x2)-Cl}$ siehe zweites Bild rechts in Abb. (42)). Abb. (62) und Tabelle 2 zeigen die Sprungraten in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials bei konstanter Temperatur von S_{ad} in Dimeren und im Vergleich diejenigen der isolierten Sulfid-Adsorbate. Im untersuchten Potentialbereich von -0,32 V_{SCE} bis -0,45 V_{SCE} ergaben sich für isolierte Sulfidadsorbate Sprungraten von Γ= 0,2 Hz bis Γ= 1,9 Hz und für Sulfidadsorbate in Dimeren Sprungraten von Γ= 0,6 Hz bis Γ= 5,3 Hz. Die Differenz, d.h. $\Delta\Gamma$, zeigt,

Elektrodenpotential ϕ /V_{SCE}	$\Gamma_{S_{ad}}$/Hz	$\Gamma_{S_{ad}-S_{ad}}$/Hz	Differenz $\Delta\Gamma$/Hz
-0,32	0,2	0,7	0,6
-0,38	0,5	2,2	1,7
-0,4	0,7	2,8	1,7
-0,42	0,9	3,3	2,4
-0,45	1,9	7,2	5,3

Tabelle 2: Sprungraten von isolierten S_{ad} und von S_{ad}-S_{ad}-Dimeren in Abhängigkeit vom Potential und deren Differenz.

daß im Potentialbereich von -0,32 V_{SCE} bis -0,45 V_{SCE} die Sprungraten einen Unterschied von 0,55 Hz bis 5,3 Hz ergeben. Offenbar wird die Differenz zwischen S_{ad} in Dimeren und isolierten S_{ad} immer größer, je mehr zu negativeren Potentialen verschoben wird. Zusammengefasst kann gesagt werden, daß einzelne $S_{ad} - S_{ad}$-Dimere und auch größere Cluster beobachtet wurden. Ihre Sprungratenverteilung ergibt für unterschiedliche Elektrodenpotentiale eine exponentielle Abhängigkeit vom Potential mit einem Koeffizienten von 17,1 V^{-1} (siehe Abb. (62)).

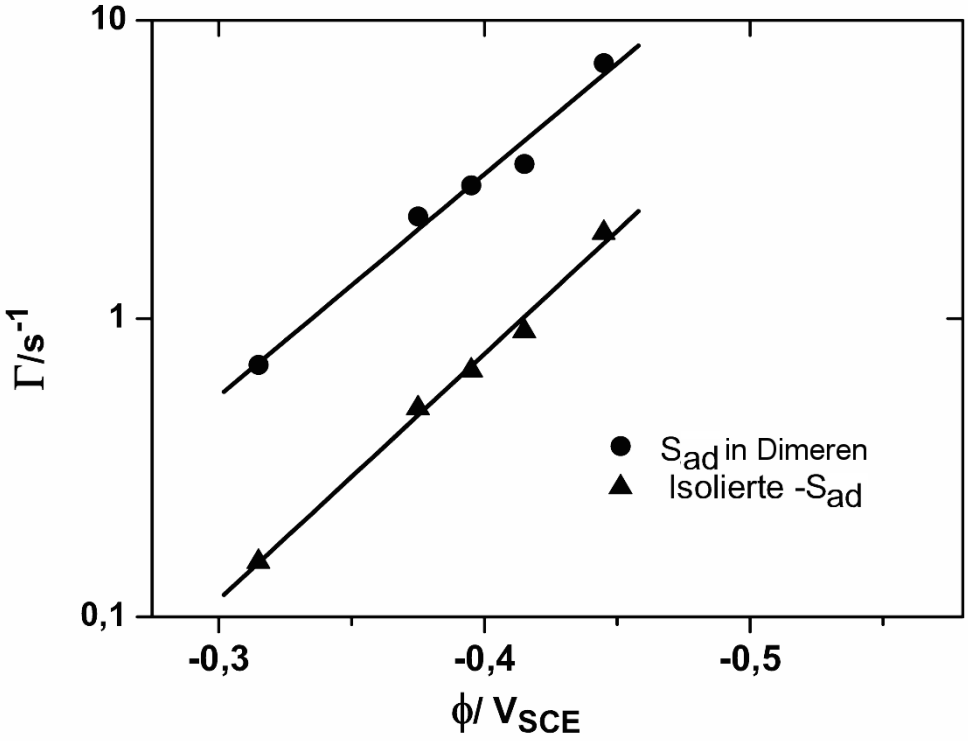


Abbildung 62: Die Graphik zeigt Sprungraten von isolierten S_{ad} und nicht isolierten S_{ad} in logarithmischer Skalierung gegen das Elektrodenpotential. (θ_{Sulfid} = 0,013 ML, T = 293 K.)

Es zeigt sich, daß die Mobilität bei Sulfid-Sulfid-Wechselwirkungen mit dem anliegenden Potential ansteigt. Durch einen Vergleich zwischen den Sprungraten für isolierte S_{ad} und denen für S_{ad} in Dimeren zeigt sich, daß diejenigen der S_{ad} in Dimeren ca. viermal so hoch sind. Dieser große Unterschied der Sprungraten könnte durch die Annahme erklärt werden, daß jedes S_{ad} von einer Fehlstelle im c(2x2)-Gitter begleitet wird. Die Fehlstelle bindet sich an die Sulfidadsorbate, d.h. die Leerstelle assistiert der Diffusion dieser Sulfidadsorbaten (siehe Kap. 6.5.3). Kommen zufällig zwei S_{ad} mit ihrer jeweiligen Fehlstellen zu einem Relativabstand von $< 4a_{c(2x2)-Cl}$ zusammen, so erhöht sich,aufgrund des kleinen Abstandes, die Fehlstellendichte . Durch diese erhöhte Anzahl der Fehlstellen, haben die Sulfideadsorbate mehr Möglichkeiten zu springen als z.B. bei nur einer einzigen Leerstelle im Isolationsradius. Anders gesagt, die Leerstellendichte erhöht die Sprungwahrscheinlichkeit der Sulfidadsorbate.

6.5 Diskussion der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Potential

In den folgenden Unterkapiteln werden drei mögliche Modelle vorgestellt, die die lineare Potentialabhängigkeit der Diffusionsbarriere in elektrochemischer Umgebung erklären.

1. Elektrostatische Beiträge zu Adsorptionsenthalpie und Diffusionsbarriere, d.h Diffusion ohne Anioneneffekt.

2. Beitrag von Koadsorbaten zur Diffusionsbarriere (Gibbssche Freie Energie der Chlor-Koadsorbate).

3. Fehlstellen-assistierte Diffusionbarriere (Anzahl der Leerstellen im c(2x2)-Gitter).

Sowohl Sulfid-Anionen als auch Chlorid-Anionen entladen sich bei der Adsorption nicht vollständig, sondern nur partiell. Das bedeutet sie behalten noch einen kleinen Teil negativer Ladung bei (siehe Kap. 3.2). Ihre Bindung wird um so stärker, je stärker positiv das Potential wird. Zunächst einmal wird der potentialabhängige Teil der Adsorptionsenthalpie betrachtet. Die elektrostatische Energie W setzt sich aus dem elektrischen Dipolmoment $\vec{p}$ eines Adsorbats (dessen Richtung durch die Richtung von der negativen zur positiven Ladung q bestimmt ist, siehe dazu Kap. 3.3 und Abb. (64)) und einer von außen angelegten elektrischen Feldstärke $\vec{F}_{DL}$ zusammen Abb.(63). Daraus folgt die Beziehung:

$$W = \vec{p}_{ad} \cdot \vec{F}_{DL} \tag{25}$$

Gesucht ist jetzt der Zusammenhang zwischen Ladung und Feldstärke F_{DL}. Da die innere Helmholtzschicht wie ein Plattenkondensator behandelt werden kann (siehe Kap. 3.1) und „d“ der Abstand zwischen Adsorbat und Substrat ist, folgt daraus mit der Kapazität

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \tag{26}$$

des Plattenkondensators und der elektrischen Feldstärke $\vec{F}_{DL} = \Delta\phi/d$ die Beziehung:

$$\left|\vec{F}_{DL}\right| = \frac{\Delta\phi}{d} = \frac{q}{A\epsilon_0} \tag{27}$$

Durch Einsetzen der Oberflächenladungsdichte $\sigma = \frac{q}{A}$:

$$\left|\vec{F}_{DL}\right| = \frac{1}{\epsilon_0}\frac{q}{A} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \tag{28}$$

Dabei ist σ die sogenannte Flächenladungsdichte. Die elektrische Feldstärke im Innern eines Plattenkondensattors ist proportional zur Flächenladungsdichte einer Platte. Das Einsetzen der Gleichung (28) in die Gleichung (25) ergibt:

$$W = p_{ad} \cdot \frac{\sigma}{\epsilon_0} \tag{29}$$

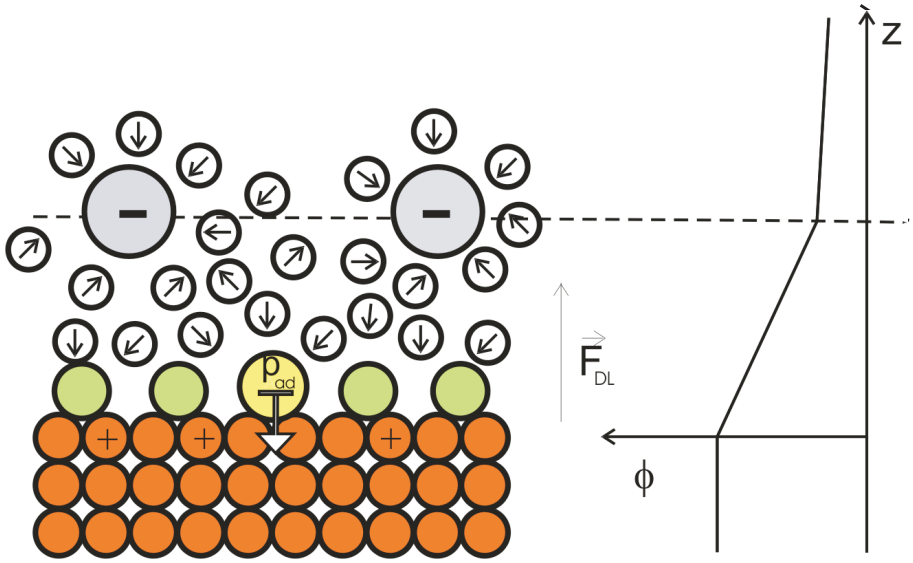


Abbildung 63: Das Modell zeigt ein Adsorbat, welches sich auf der Substratoberfläche in einem elektrischen Feld $\vec{F}_{DL}$ befindet. Das Dipolmoment $\vec{p}$ wird von außen variiert.

Die freie Adsorptionsenthalpie eines Adsorbats in elektrochemischer Umgebung hängt ab von der elektrostatischen Energie W [94]:

$$G_{ad} = G^0_{ad} - W \tag{30}$$

Unter den Bedingungen des Vorliegenden Experimentes ist hier die innere Schicht von Adsorbaten dicht geschlossen, so daß sich keine Wassermoleküle in der inneren Helmholtzschicht befinden und bei einer Änderung des Potentials im wesentlichen die Ionen der äußeren Helmholtzschicht umgeladen werden. Nach der Vorzeichenregel gilt für die freie Enthalpie bei Chemisorption $G_{ad} < 0$. Nach Abb. (64) zeigt das Dipolmoment bei negativer Partialladung zur Oberfläche. Die freie Energie eines Adsorbats kann durch die Gleichung (31) beschrieben werden. Die Gleichung setzt sich aus der chemischen freien Energie G^0_{ad} und einem potentialabhängigen Anteil W zusammen. Anders ausgedrückt, wird die freie Enthalpie G_{ad} bei einem Adsorptionsprozess

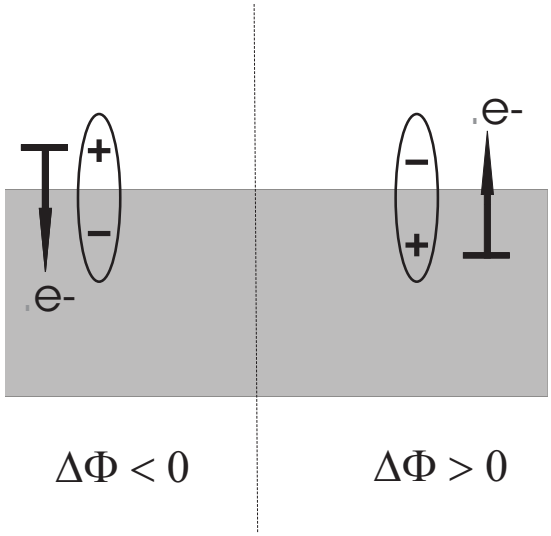


Abbildung 64: Modellzeichnung zur Richtung des Dipolmoments. Die Austrittsarbeit ist $\Delta\Phi$ <0, wenn Ladung vom Adsorbat auf die Elektrodenoberfläche fließt. Die Austrittsarbeit ist $\Delta\Phi$ >0 , wenn die Ladung von der Elektrodenoberfläche zum Adsorbat fließt.

durch die chemische Wechselwirkung G^0_{ad} und einem Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung $(\frac{p_{ad}}{\epsilon_0})) \cdot \sigma$ des Adsorbats an der Elektrode bestimmt.

$$G_{ad} = G^0_{ad} + \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot \sigma \tag{31}$$

Aus der Änderung der freien Adsorptionsenthalpie G_{ad} nach dem Elektrodenpotential ϕ unter der Annahme, daß p_{ad} unabhängig vom Elektrodenpotential ist, folgt die Gleichung.

$$\frac{dG_{ad}}{d\phi} = \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot \frac{d\sigma}{d\phi} \tag{32}$$

Der Differentialquotient $\frac{d\sigma}{d\phi}$ in der Gleichung (32) wird als differentielle Doppelschichtkapazität C_d bezeichnet und entspricht der Änderung der Oberflächenladungsdichte σ nach dem Potential. C_d ist eine experimentell bestimmbare Meßgröße [17]. Im Potentialbereich der c(2x2)-Phase hat C_d einen Wert von $\approx 25\ \mu\mathrm{F}/cm^{-2}$ [70]. Durch das Einsetzen von C_d in die Gleichung (32) folgt die Potentialabhängigkeit:

$$\frac{dG_{ad}}{d\phi} = \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot C_d \tag{33}$$

6.5.1 Elektrostatische Beiträge zu Adsorptionsenthalpie

Hier wird der Unterschied zwischen der Adsorptionsenergie des Adsorbats in einem bevorzugten Adsorptionsplatz und der Bindungsenergie des Adsorbats in einem Übergangszustand, den es

bei einem Sprung überwinden muß, erklärt (siehe Abb.(65)).

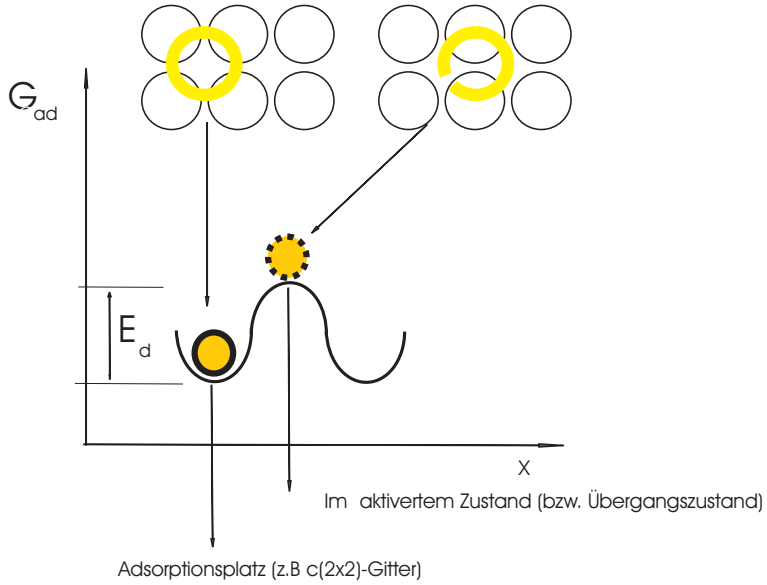


Abbildung 65: Die schematische Zeichnung zeigt den Energiezustand des Adsorbats während des Sprungprozesses zwischen dem Adsorptionsplatz (z.B. einem c(2x2) Gitterplätze in unserem System und dem aktivierten Zustand über einem Zwischengitterplatz.

Bei konstanter Doppelschichtkapazität C_d ist nach der Gleichung (33) die Adsorptionsenthalpie linear abhängig vom Potential. Die Differenz von elektrostatischer freier Adsorptionsenthalpie eines Adsorbats am Adsorptionsplatz $G_{ad,c(2x2)}$ (z.B im Vierfachmuldenplatz im c(2x2)-Gitter) und elektrostatischer freier Adsorptionsenthalpie des selben Adsorbats am Übergangzustand (aktiviertem Zustand) $G^*_{ad,akt.}$ entspricht der Energiebarriere E_d (siehe Abb. (65)). Diese unterschiedlichen elektrostatischen Anteile der freien Adsorptionsenthalpien kommen daher, daß unterschiedliche Dipolmomente $p_{ad,c(2x2)}$ (im Adsorptionsplatz) und $p^*_{ad,akt}$ (im aktivierten Zustand) an den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen existieren. Das führt zu einem elektrostatischen Beitrag zur Energiebarriere nach der Gleichung:

$$E_d = G^*_{ad,akt.} - G_{ad,c(2x2)} = E^\circ_d + \left(\frac{p^*_{ad,akt} - p_{ad,c(2x2)}}{\epsilon_0} \cdot C_d \right) \cdot \phi, \tag{34}$$

mit $E^\circ_d = G^\circ_{ad,akt.} - G^\circ_{ad,c(2x2)}$ Die Änderung von E_d mit dem Potential ist folglich:

$$\frac{dE_d}{d\phi} = \frac{dG^*_{ad}}{d\phi} - \frac{dG_{ad}}{d\phi} = \left(p^*_{ad,akt} - p_{ad,c(2x2)}\right) \frac{C_d}{\epsilon_0} \tag{35}$$

Diese Gleichung zeigt, daß der Ausdruck E_d^0 herausfällt und es ergibt sich ein konstanter Term. Dieser konstante Term entspricht dem α, dem Verhältnis von Energiebarriere E_d zum Potential ϕ. Diese Gleichung zeigt, daß die Energiebarriere unter Vernachlässung des Beitrags von Koadsorbaten linear vom Potential ϕ abhängt mit einem konstanten Vorfaktor von $\alpha = \left(p^*_{ad,akt} - p_{ad,c(2x2)}\right) \frac{C_d}{\epsilon_0}$

6.5.2 Beitrag von Koadsorbaten zur Diffusionsbarriere

Nach dem zweiten Modell wird die potentialabhängige S_{ad}-Mobilität zum Teil vom Cl-Koadsorbat verursacht. Ein Koadsorbat muß verdrängt werden und dazu muß ein bestimmter Beitrag geleistet werden (siehe Abb.(66)). Es ist die Energie, die nötig ist, um das Cl_{ad} von der Oberfläche zu verdrängen und seinen Adsorptionsplatz einzunehmen und diese ergibt sich aus der effektiven Diffusionsbarriere. Dann kann man mit den gleichen Überlegungen zum elektrostatischen Beitrag zur Adsorptionsenthalpie abschätzen wie die Potentialabhängigkeit sein sollte. Der potentialabhängige Teil $\frac{dG_{ad,Cl}}{d\phi} = \frac{p_{ad} \cdot C_d}{\epsilon_0} =$ const. kann aus bekannten Werten als Obergrenze berechnet werden.

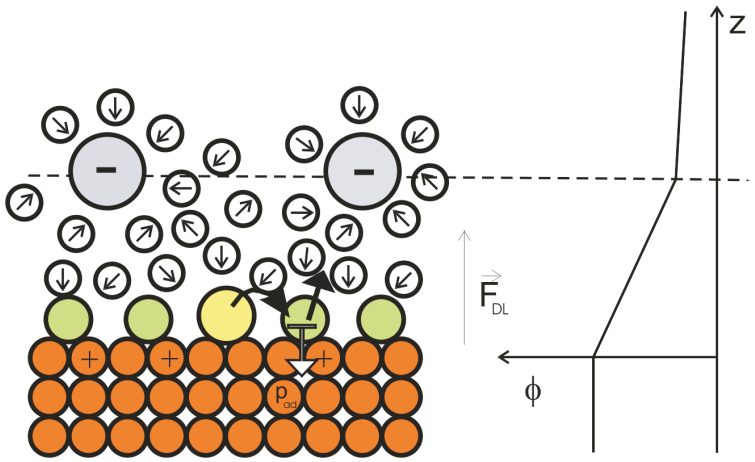


Abbildung 66: Die Verdrängung eines Koadsorbaten vom Adsorbaten in Anwesenheit eines elektrischen Feldes.

In Untersuchungen des Systems Cl/Cu(100)-c(2x2)-Cl unter UHV-Bedingungen wurde eine Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{UHV,Cl} = 1{,}1$ eV gefunden [6]. Mit Hilfe der Gleichung (13) kann das

Dipolmoment von $p_{ad,Cl}$ wie folgt berechnet werden.

$$p_{ad,Cl} = \frac{\Delta\Phi_{UHV,Cl} \cdot \epsilon_0}{\sigma_{ad,Cl}} = \frac{1,1eV \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}\frac{C}{V \cdot m}}{7,65 \cdot 10^{18}m^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-30}Cm \tag{36}$$

Damit ergibt sich über die Gleichung (33) mit C_d= 25 μF/cm^2 (aus [70]).

$$\frac{dG_{ad,Cl}}{d\phi} = \frac{p_{ad} \cdot C_d}{\epsilon_0} = 0,2\frac{eV}{V_{SCE}} \tag{37}$$

Der experimentell ermittelte Wert beträgt jedoch (0,504 ± 0,013) eV/V_{SCE}, d.h. die durch koadsorbierte Cl-Anionen maximal verursachte Potentialabhängigkeit ist kleiner als der experimentell ermittelte Wert [91]. Zusätzlich werden normalerweise die Oberflächendipolmomente des Adsorbats in elektrochemischer Umgebung durch die solvatisierten Moleküle erniedrigt (siehe Kap. 3.3) und sind für $\frac{dG_{ad,Cl}}{d\phi}$ höchstwahrscheinlich noch niedriger.

6.5.3 Fehlstellen-assistierte Diffusion

Starke chemisorbierte Chlorid-Koadsorbate verhindern durch Blockierung den Sprung eines S_{ad} adsorbierten Sulfidionen zu nächsten Nachbarn. Fehlstellen-assistierte Diffusion bedeutet, daß Sulfidadsorbate nur dann springen, wenn sich eine Fehlstelle im Chlorid c(2x2)-Koadsorptionsgitter neben ihnen findet (siehe Abb. (67)). Folglich sollte die Sprungrate eines S_{ad} proportional zur Leerstellendichte im c(2x2)-Gitter der Chloradsorbatschicht sein, welche exponentiell mit dem Potential ab bzw. zunimmt.

Deshalb sind hier Modelle gezeigt, welche die Änderung des Bedeckungsgrades θ mit der Konzentration c_A bei konstanter Temperatur, also der Adsorptionsisotherme des Diffusionsprozesses, charakterisieren. G_{ad} entspricht der molaren freien Enthalpie des Adsorbats, c_A der Konzentration der Adsorbatspezies. Die einfachste theoretische Beschreibung einer Adsorptionsisotherme ist die 1916 von Irving Langmuir abgeleitete Beziehung [39]. Sie beruht auf folgenden Annahmen:

1. Die Adsorption führt höchstens zu einer Monolage adsorbierter Teilchen. Die Bedeckung θ= 1 entspricht der vollen Monolage (d.h. für die c(2x2) Struktur ist θ=1 für 0,5 ML Cl).

2. Die freie Adsorptionsenthalpie ΔG^0_{ad} ist für alle Adsorptionsplätze gleich und hängt nicht vom Bedeckungsgrad ab.

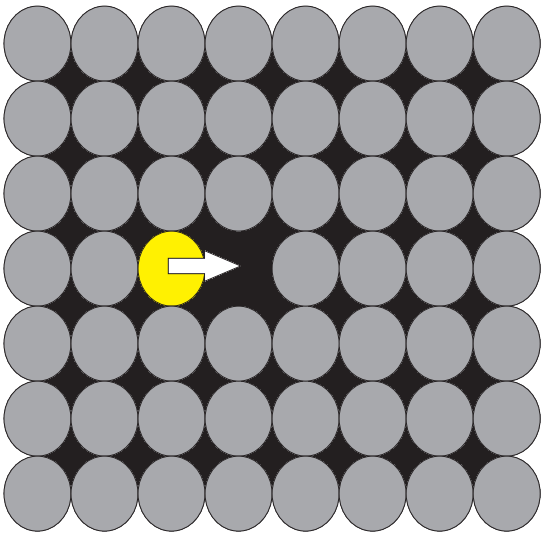


Abbildung 67: Die schematische Zeichnung zeigt einen Sprung von einem Sulfidadsorbat in eine Leerstelle in einem c(2x2)-Gitter.

3. Zwischen den adsorbierten Teilchen bestehen keine Wechselwirkungen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen adsorbiert oder wieder desorbiert, hängt nicht davon ab, ob die benachbarten Adsorptionsplätze besetzt sind oder nicht.

Die Langmuir-Isotherme ist gegeben durch.:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_A \cdot \exp\left(-\frac{G^0_{ad}}{k_B T}\right) \tag{38}$$

Frumkin erweitert die Langmuir-Isotherme um einen empirischen Term, der die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander beschreibt. g berücksichtigt auch Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen durch einen Wechselwirkungsparameter. Dabei wird angenommen, daß die freie Adsorptionsenthalpie G_{ad} proportional zum Bedeckungsgrad θ ist: $G_{ad} = G^0_{ad} + g\theta$. Dabei ist g<0, wenn die Adsorbate gegenseitig abstoßen, und g>0, wenn sie sich anziehen (siehe Abb. (68)).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_A \cdot \exp\left(-\frac{G_{ad}}{k_B T}\right) \cdot \exp(-g\theta) \tag{39}$$

Bei vollständiger Belegung der Adsorptionplätze durch Adsorbate kann die linke Seite der Gleichung (39) näherungsweise durch $\frac{1}{1-\theta}$ ersetzt werden (dabei entspricht $(1-\theta)$ der Bedeckung mit Leerstellen) und man erhält:

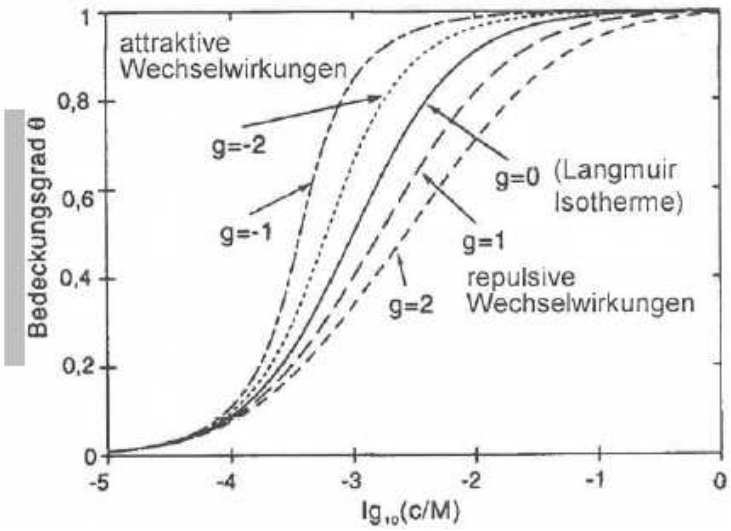


Abbildung 68: Die Zeichnung zeigt Frumkin-Isothermen für verschiedene Wechselwirkungsparameter g; die Langmuir-Isotherme entspricht dem Wert g = 0 [94].

$$\frac{1}{1-\theta} = c_A \cdot \exp\left(-\frac{G_{ad}}{k_B T}\right) \cdot \exp(-g) \tag{40}$$

Logarithmieren der Gleichung (40) ergibt:

$$\ln(1-\theta) = \frac{G_{ad}}{k_B T} - \ln(c_A) + (g) \tag{41}$$

Wie am Anfang dieses Unterkapitels schon gesagt wurde, wird für eine Leerstellen-unterstützte Diffusion angenommen, daß ein Sprung der Sulfid-Adsorbate immer nur dann erfolgen kann, wenn eine Leerstelle vorhanden ist. Die Sprungrate der Sulfid-Adsorbate sollte der Sprungfrequenz der Leerstelle entsprechen. Deshalb wird die Sulfid-Sprungfrequenz $\Gamma = K \cdot (1-\theta)$ in (31) eingesetzt, dabei ist K eine Proportionalitätskonstante.

$$\ln(\Gamma) = \frac{G^0_{ad} + \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot \sigma}{k_B T} + \ln(K) - \ln(c_A) + g \tag{42}$$

Ändert sich nun die Sprungrate mit dem Elektrodenpotential ϕ unter der Annahme, daß p_{ad} unabhängig vom Elektrodenpotential ϕ ist, so ergibt sich die Gleichung (44):

$$\frac{ln(\Gamma)}{d\phi} = \frac{p_{ad}}{\epsilon_0 \cdot k_B T} \cdot \frac{d\sigma}{d\phi} \tag{43}$$

Weiter folgt:

$$\frac{ln(\Gamma)}{d\phi} = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot C_d \tag{44}$$

Der Term $g\theta$, welcher die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander beschreibt, fällt heraus. Der Grund dafür ist, daß die Leerstellendichte sehr klein ist und daß sie, aufgrund der großen Abstände zueinander, gegenseitig isoliert sind, so daß sich die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn im betrachteten Bedeckungsbereich nicht ändert, bzw. sie geht nicht in die Sprungrate ein. Daraus folgt, daß die über die Frumkin-Iotherme abgeleitete Gleichung (44) die selben Resultate liefert hätte wie mit der Langmuir-Gleichung. Weiter zeigen die Gleichungen, daß der Beitrag der Leerstellendichte zur der einer effektiven Barriere G_{eff} mit

$$\frac{dG_{eff}}{d\phi} = \frac{P_{ad} \cdot C_d}{\epsilon_0} \tag{45}$$

entspricht, d.h. genau das in Kap. 6.5.2 abgeleitetem Ergebnis liefert.

6.5.4 Vergleich mit anderen Systemen

Die Potentialabhängigkeit der Diffusion von isolierten Adsorbaten in elektrochemischer Umgebung wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht. In-situ gewonnene Video-STM-Aufnahmen ermöglichen eine detaillierte Analyse der elementaren Sprungprozesse. Zwar gibt es Arbeiten von W. Schmickler und M. Giesen [64], die im Zeitraum parallel zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, jedoch untersuchten sie dabei die Zerfallsraten von monoatomar hohen Au-Inseln bei verschiedenen Elektrodenpotentialen am System von Au(100)-Elektroden in 50 mM H_2SO_4 und nicht die Potentialabhängigkeit der Bewegung einzelner Adsorbate. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß der Oberflächentransportprozess von kleineren Inseln hin zu benachbarten größeren Inseln (Oswaldreifung) durch das Vorhandensein von Leerstellen auf der Oberfläche gesteuert wird und dass die Geschwindigkeit der Inselauflösung proportional zum Elektrodenpotential ist. In den nachfolgenden Abschnitten sollen die Arbeiten von W. Schmickler und M. Giesen [64] kurz vorgestellt werden. Zunächst wird die von W. Schmickler durchgeführte allgemeine (theoretische) Herleitung des linearen Zusammenhangs zwischen der Aktivierungsenergie und dem Elektrodenpotential dargelegt und anschließend die experimentellen Daten von M. Giesen gezeigt und diskutiert.

Schmickler leitet die Potentialabhängigkeit der Transportprozesse auf Oberflächen folgendermassen aus der Thermodynamik her: Für die Erzeugung einer Festkörperoberfläche ist die Oberflächenspannung γ verantwortlich und nicht die freie Energie f_s, weshalb das Oberflächenpotential in der Thermodynamik über die Oberflächenspannung beschrieben wird. Bei Festkörpern wird γ als Oberflächenenergiedichte oder Oberflächenenergie bezeichnet. Sie ist diejenige Arbeit pro Fläche, die unter isothermen und isobaren Bedingungen aufzuwenden ist, um eine Oberfläche zu erzeugen. Während das chemische Potential (freie Energie f_s) eines Festkörpers eine Materialeigenschaft charakterisiert hängt das Oberflächenpotential von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die beiden Größen γ und f_s stehen in folgender Relation:

$$\gamma = f_s + \sigma \cdot \frac{\partial f_s}{\partial \sigma} \equiv f_s - \sigma \cdot \phi \tag{46}$$

Dabei bezeichnet σ die spezifische Oberflächenladungsdichte und ϕ das Elektrodenpotential in Bezug auf das Vakuumniveau.

Treten zwei unterschiedliche Körper in Kontakt (z.B. Flüssigkeit/Festkörper), so treten Adhä-

sionskräfte auf, die auf die Wechselwirkung zwischen den Körpern zurückzuführen sind. Man kann diese Wechselwirkung über die Grenzflächenspannung(Oberflächenspannung) bzw. Grenzflächenenergie erklären. Befindet sich die Elektrode im Elektrolyten und sind die Temperatur, der Druck und die Ionen-Konzentration konstant, so kann die Grenzflächenspannung als Funktion des Elektrodenpotentials geschrieben werden:

$$\gamma(\phi) = \gamma_{pzc} - \int_{\phi_{pzc}}^{\phi} \sigma(\phi')d\phi' \tag{47}$$

wobei γ_{pzc} die Oberflächenspannung ist und das Potential ϕ_{pzc} dem Ladungsnullpunkt der Elektrode (pzc, engl.: potential of zero charge) entspricht. Da das Integral in Gleichung 47 am Ladungsnullpunkt verschwindet, nimmt γ_{pzc} dort seinen maximalen Wert an. Bei konstantem Elektrodenpotential wird dieser Wert über die differenzielle Kapazität bestimmt. Sie ist eine Funktion der Ionenkonzentration im Elektrolyten. So wird z.B. für einen unendlich verdünnten Elektrolyten die Oberflächenspannung gleich der spezifischen freien Energie.
Wichtig für die nächste Überlegung ist, daß $\sigma(\phi)$ eine makroskopisch gemessene Oberflächenladungsdichte darstellt und nicht die wahre Oberflächenladungsdichte an der Elektrodenoberfläche. Wir beziehen nun diese thermodynamischen Überlegungen auf die Erzeugung und Migration von Oberflächendefekten auf Oberflächen. Alle Defekte bzw. Punkt-Defekte sowie Stufen der Festkörperoberfläche besitzen ein Dipolmoment P_{def}. Ändert sich das Dipolmoment so verursacht dies eine Verschiebung des Ladungsnullpunktes um $\Delta\phi = \phi_{pzc,0} - \phi_{pzc,def}$ (s. Kap 3.3), bzw. induziert eine Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$. Der Betrag von $\Delta\phi$ hängt von der Größe und der Orientierung des effektiven Dipolmomentes des Defektes ab. Diese Änderung entspricht der Differenz der Austrittsarbeit an der Elektrodenoberfläche von $\phi_{pzc,def}$ mit Defekten und $\phi_{pzc,0}$ ohne Defekten.

$$\Delta\phi = \phi_{pzc,0} - \phi_{pzc,def} = \rho \cdot P_{def}/\epsilon_0 \tag{48}$$

Hier ist ρ die Defektkonzentration an der Oberfläche und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante.
Um Defekte auf einer Oberfläche bei konstant gehaltenem Elektrodenpotential zu erzeugen, muß die Arbeit E_{def} verrichtet werden, die sich aus der Differenz der Oberflächenspannung γ_{def} der Oberfläche mit Defekten und γ_0 der defektfreien Oberfläche ergibt.

$$E_{def}(\phi) = \lim_{\rho \longrightarrow 0} \frac{1}{\rho} \{\gamma_{def}(\phi) - \gamma_0(\phi)\} \tag{49}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (47) und (49) folgt:

$$E_{def}(\phi) = E^0_{def} - \lim_{\rho \longrightarrow 0} \frac{1}{\rho} \left\{ \int_{\phi_{pzc,0}}^{\phi} (\sigma_{def}(\phi') - \sigma_0(\phi'))d\phi' + \int_{\phi_{pzc,def}}^{\phi_{pzc,def}+\Delta\phi} \sigma(\phi')_{def} d\phi' \right\} \quad (50)$$

Dabei ist E^0_{def} die Helmholtz'sche freie Energie am Potential $\phi = 0$. Sie ist die Arbeit, die erforderlich ist, Defekte auf einer ungeladenen Oberfläche zu erzeugen. Das zweite Integral in Gleichung (50) geht von $\phi_{pzc,def}$ bis $\phi_{pzc,def} + \Delta\phi$. Da $\Delta\phi$ proportional zu ρ ist (s. Gleichung (48)), ist auch das Integral über $(\Delta\phi)$ proportional zum Integral über (ρ). Somit verschwindet das Integral für $\rho \longrightarrow 0$ und es folgt:

$$E_{def}(\phi) = E^0_{def} - \lim_{\rho \longrightarrow 0} \frac{1}{\rho} \left\{ \int_{\phi_{pzc,0}}^{\phi} (\sigma_{def}(\phi') - \sigma_0(\phi'))d\phi' \right\} \quad (51)$$

Der potentialabhängige defekt Bildungsenergie E_{def} in Gleichung (51) resultiert aus dem Integral über die Oberflächenladungsdichte differenz (Oberflächenladungsdichte mit $\sigma_{def}(\phi')$ und ohne Defekte $\sigma_0(\phi')$). Der Betrag der Austrittsarbeitsänderung wird durch die Konzentration der Punktdefekte und deren individuelles Dipolmoment bestimmt. $\sigma_{def}(\phi)$ wird um ϕ entwickelt.

$$\sigma_{def}(\phi) \approx \sigma_0(\phi + \Delta\phi) \approx \sigma(\phi) + \frac{\partial\sigma_0(\phi)}{\partial\phi}\Delta\phi \quad (52)$$

Gleichungen (52) und (48) in (51) eingesetzt ergibt die Bildungsenergie $E_{def}(\phi)$ eines Defekts.

$$E_{def}(\phi) = E^0_{def} - \frac{P_{def} \cdot \sigma_0(\phi)}{\epsilon_0} \quad (53)$$

Durch analoges Vorgehen erhält man die Bildungsenergie für Defekte im Übergangszustand. Durch Differenzbildung von Bildungsenergie und Energie im Übergangszustand erhält man die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion:

$$E_{akt}(\phi) = E^0_{akt} - \frac{(P^\star_{def} - P_{def}) \cdot \sigma_0(\phi)}{\epsilon_0} \quad (54)$$

Dabei ist E^0_{akt} die Differenz der freien Energien von Defekten im Grund- und Übergangszustand, $P^\star_{def}$ das Dipolmoment des Defekts im Übergangszustand, P_{def} das Dipolmoment des Defekts im Grundzustand und $\frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$ das elektrische Feld an der defektfreien Elektrodenoberfläche.

Die thermodynamisch hergeleiteten Gleichungen (53) und (54) werden wie folgt interpretiert: Der zusätzliche Energieterm ist die elektrostatische Energie des Dipolmomentes im elektrischen Feld der Oberfläche bei konstant gehaltenem Elektrodenpotential und konstanter Doppelschichtkapazität. Man kann sagen, dass in einem kleinen Bereich die Defektbildungsenergie eine lineare

Funktion vom Elektrodenpotential ist. Dasselbe gilt auch für die Aktivierungsenergie und somit für die Oberflächendiffusion.

Einen experimentellen Nachweis für die oben hergeleitete Gesetzmäßigkeit zwischen Elektrodenpotential und Aktivierungsenergie versuchten M. Giesen et al. [64] anhand des Beispielsystems Au(100)-Elektrode in 50 mM H_2SO_4 zu erbringen. Beim Übergang der hexagonal rekonstruierten Au(100)-Oberfläche zur unrekonstruierten (1x1)-Struktur bilden sich aufgrund unterschiedlicher Packungsdichte kleine monoatomar hohe Au-Inseln. Nach vollständiger Aufhebung der Rekonstruktion setzt Oswald-Reifung ein, d.h. die flächenmässig größeren Inseln wachsen auf Kosten der benachbarten kleineren Inseln. (siehe Abb.(69)).

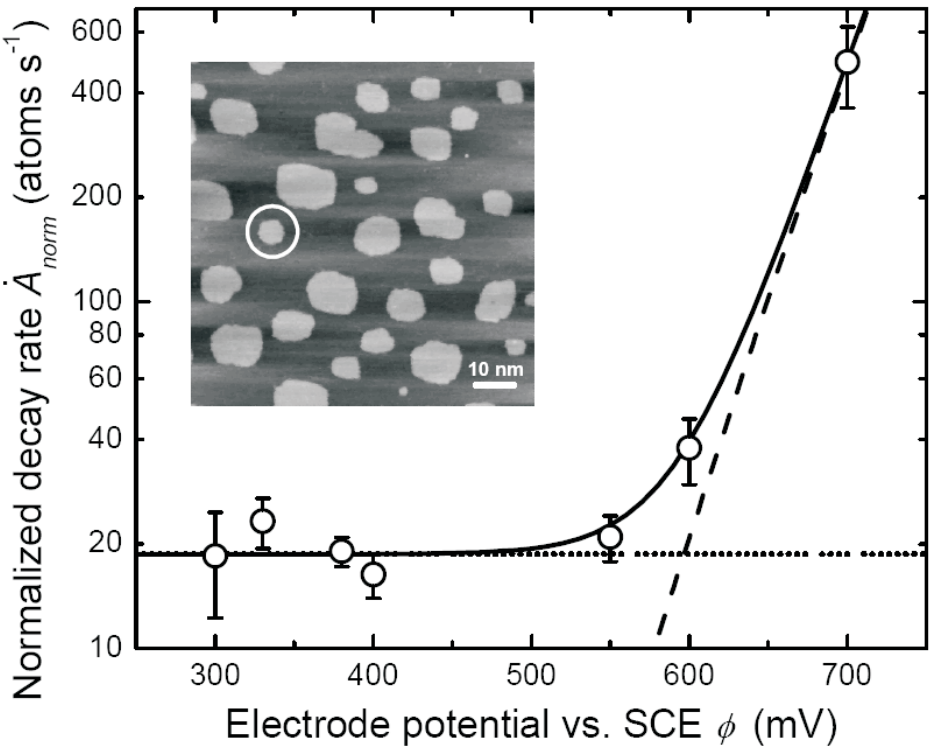


Abbildung 69: Aus [64]: Die normierte Auflösungsgrate A_{norm} bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gegen SCE in halblogaritmischer Darstellung Die gepunktete Line ergibt sich aus den Messpunkten von 300 mV_{SCE} bis 400 mV_{SCE}. Die gestrichelte Line ist der theoretisch berechneter Fit. Die durchgezogener Line stellt die Summe von gestrichelter und durchgezogener Linen dar. Das Bild im Graphen zeigt eine in-situ STM Aufnahme der monoatomaren Inseln auf Au(100) in 50mM H_2SO_4, die bei Rekonstruktionsaufhebung entstanden sind.

Während des Ostwald-Reifungsprozesses analysierten M. Giesen und ihre Mitarbeiter die Abnahme der Fläche der kleineren Inseln (einkreiste Insel in (siehe Abb.(69))) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential. Die aus der zeitlichen Entwicklung der Inselgröße erhaltenen normierten Auflösungsraten (Anzahl Atome pro Sekunde) wurden in Abb.(69) in halblogarithmischer Darstellung über dem Potential aufgetragen. Die durchgezogene Linie deutet die experimentell gefundene Abhängigkeit an. Im Potentialbereich von 300-400 mV_{SCE} besitzt die normierte Auflösungsrate einen nahezu konstanten Verlauf (19 Atome/s, angedeutet durch Punktlinie) und für positivere Potentiale von 500mV_{SCE} bis 700mV_{SCE} steigt die Auflösungsrate mit steigendem Elektrodenpotential an. Im Vergleich dazu zeigt die gestrichelte Linie den theoretischen Verlauf der linearen Abhängigkeit nach Schmickler. Da im Bereich von 300-400mV_{SCE} die Auflösungsrate unabhängig vom Potential zu seien scheint, berücksichtigt das theoretische Modell Schmicklers nur den Potentialbereich $\geq 500mV_{SCE}$. Die beiden Messpunkte zwischen 500 mV_{SCE} und 600 mV_{SCE} zeigen zwar einen Anstieg, weichen aber von den theoretisch berechneten Fit-Werten ab.

Für ausführlichere Informationen über die theoretische Berechnung der normierten Auflösungsrate $\dot{A_{norm}}$ als Funktion des Elektrodenpotentials sei auf [64] verwiesen.

Zusammengefaßt kann festgehalten werden, dass aus den wenigen Messpunkten zwischen 500mV_{SCE} bis 700mV_{SCE} die exponentielle Abhängigkeit der Auflösungsrate vom Elektrodenpotential nicht klar ersichtlich ist. Im Gegensatz dazu konnte durch die Verfolgung einzelner Adsorbate im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine vollkommene Übereinstimmung mit Schmicklers Modell gezeigt werden.

7 Zusammenfassung

Diffusion von Adsorbaten auf Elektrodenoberflächen spielt in vielen Gebieten der Elektrochemie eine wichtige Rolle, angefangen von der Elektrokatalyse bis zur elektrochemischen Abscheidung und Korrosion. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe eines Video STMs eine erste quantitative und qualitative Analyse der Oberflächendiffusion von Sulfidadsorbaten auf Cu(100) in 10 mM HCl-Lösung durchgeführt.

1. Es gelang eine Methode zu entwickeln, mit der sich sehr kleine Bedeckungen bestimmen lassen.

2. Mithilfe des in-situ Video-STMs konnte eine störungsfreie Abbildung der Diffusion in Gegenwart der Tunnelspitze erreicht werden.

3. Es konnte gezeigt werden, welchen Einfluß Terrassen und Stufenkanten auf das Diffusionsverhalten von Sulfidadsorbate haben.

4. Es konnte das Verhalten von Translationsdomänengrenzen im chloridbedeckten c(2x2)-Gitter auf Cu(100)-Elektroden unter Einfluß von Sulfidadsorbaten vorgestellt werden. Wenn Sulfidadsorbate in die Domänengrenze geraten, bleiben sie dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gebunden und werden sehr mobil. Die Sprungraten der Sulfidadsorbate betragen dort deutlich mehr als 20 Hz.

Aus Sprüngen der Sulfidadsorbate zwischen den Nachbarplätzen wurden die Sprungraten durch Anpassung eines zweidimensionalen Random-Walk-Modells ermittelt. Es zeigte sich, daß die Sprungraten der Sulfidadsorbate eine sehr starke Abhängigkeit von Temperatur und Elektrodenpotential aufweisen. Die temperaturabhängigen Untersuchungen bei konstantem Elektrodenpotential konnten, wie schon von UHV-Messungen bekannt ist, durch eine Arrheniusgleichung beschrieben werden, so daß daraus die Versuchfrequenz $\Gamma_0 = (2,44 \pm 0,62) \cdot 10^{12}$ Hz und die Diffusionsbarrieren E_d ermittelt werden konnten. Diese quantitative Analyse zeigt, daß die Adsorbatsprünge thermisch aktivierte Sprünge zu den nächsten Nachbarnplätzen sind (siehe Gleichung (55)). In der Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Sprungraten von isolierten Sulfidadsorbaten und Sulfid in Dimeren bei konstanter Temperatur (Zimmertemperatur) konnte

gezeigt werden, daß die Sprungraten in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential einen exponentiellen Verlauf aufweisen, mit einem Koeffizienten für isolierte Sulfidadsorbate von 19,7 V^{-1} und für S_{ad} in S_{ad}-Dimeren von 17 V^{-1} Die Rate für Sulfidadsorbate in Dimeren sind dabei ca. viermal höher. Alle Daten können zu einer Diffusionsbarriere zusammengefasst werden, die aus einem konstanten Teil (dessen Wert von der Wahl der Referenzelektrode abhängt) und einem linearen, vom Potential ϕ abhängigen Term besteht:

$$E_d = E_0 + \alpha \cdot \phi \tag{55}$$

Quantitativ ergab sich, daß $E_0 = (0{,}938 \pm 0{,}013)$ eV und $\alpha = (0{,}504 \pm 0{,}013)$ eV/ V_{SCE} sind, die Energiebarriere E_d für solche Sprungprozesse von isolierten S_{ad} also linear um 0,5 eV pro V_{SCE} mit anliegenden Elektrodenpotential ansteigt. Dieser Effekt kann durch die Änderung des Dipolmoments des Adsorbats während der Diffusion und einem Beitrag des Koadsorbats erklärt werden.

Literatur

[1] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Annalen der Physik, 17:549–560, 1905.

[2] A. Hamelin: *The crystallographic orientation of gold surfaces at the gold aqueous-solution interphases.* JEC, 142:299–316, 1982.

[3] A. Hamelin: *Study of the (210) face of gold in aqueous-solutions.* JEC, 138:395–400, 1982.

[4] A. Hamelin: *On the importance of surface-structure in electrochemistry - the well-defined au (111) single-crystal electrode surface - comments.* JEC, 195:175–176, 1985.

[5] A. Hamelin und G. Kienel: *Dünnschichttechnologie.* VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987.

[6] A. Westphal und A. Goldmann: *Chlorine Adsorbtion on Cu: 2 Photoemission from Cu(100) and Cu(111) c($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Cl.* Surf. Sci., 131:113, 1983.

[7] A.A.Gewirth und B.K.Niece: *Elektrochem Applications of in situ scanning probe microscopy.* Chem. Rev., 97:1129, 1997.

[8] A.J.Bard und L.R.Faulkner: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application.* New York, 1980.

[9] Antje Vollmer : *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10-10)-Oberfläche.* Doktorarbeit, FU- Berlin, 1999.

[10] A.S. Dakkouri: *Reconstruction phenomena at gold/electrolyte interfaces: an in-situ STM study of Au(100).* Solid State Ionics, 94:99, 1997.

[11] A.Spaenig, P.Broekmann und K.Wandelt: *Structure of electrochemically deposited sulfide layers on Cu(100).* Z.Phys.Chem., 217:459–478, 2003.

[12] A.Vaught, T.W.Jing und S.M.Lindsay: *Nonexponential tunneling in water near an electrode.* Chem. Phys. Lett., 236:306, 1995.

[13] Ayrault G und Ertl G: *Surface self-diffusion on an fcc crystal: An atomic view.* J.Chem.Phys., 60:281–294, 1974.

[14] A.Zangwill: *Physics of Surfaces.* Cambridge University Press, 1988.

[15] B. Gleich: *Entwicklung eines schnellen Rasertunnelmikroskopie zur Untersuchung von Diffusionsprozess auf Platinum Ruthenium Legierungen.* Doktorarbeit, Uni Ulm, 2000.

[16] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie.* 3., völlig überarb. u. erw. Aufl. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto; WILEY-VCH„ 1998.

[17] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie I; Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.* 3., völlig überarb. u. erw. Aufl.- Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto; WILEY-VCH„ 1998.

[18] C. Nöldeke: *Anordnung u. Anregung des Ammoniaks in Ytterbiumhexaammin.* Dissertation, CAU-Kiel, 1993.

[19] C.B. Ehlers, I. Villegas und J. L. Stickney: *The surface chemistry of Cu(100) in HCl solutions as function of potential: A study by LEED, Auger spectroscopy and depth profiling.* J. Electroanal. Chem., 284:403, 1990.

[20] Christof Matthias Schilz: *Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Re(1010)- und der Pd(210)-Oberfläche*, 1995.

[21] C.J.Chen: *Introduction To Scanning Tunnel Microscop.* Oxford University Press, New York, 1993.

[22] D. Cowell und G. Ehrlich: *Long Jumps in Surface Diffusion: One-Dimensional Migration of Isolated Adatoms.* Phys. Rev. Lett., 74:2, 1995.

[23] D. M. Kolb: *Elektrochem. Oberflächenphysik.* Angew.Chem., 113:1198–1220, 2001.

[24] D.C.Senf und G.Ehrlich: *Long Jump In Surface Diffusion: One Dimensional Migration of Isolated Adatoms.* Phys.Rev.Lett., 74:2, 1995.

[25] D.L. Chapman: *A contribution to the theory of electrocapillarity.* Phil. Mag., 25:475, 1913.

[26] D.P.Woodruff: *Adsorbate-induced reconstruction of surfaces: An atomistic alternative to microscopic faceting.* J.Phys.Condens.Matter, 6:6067–6094, 1994.

[27] D.W. Suggs und A.J. Bard: *Scanning tunneling microscopy study with atomic resolution of dissolution of Cu(100) in aqueous chloride solutions.* J. Phys. Chem., 99:8349, 1995.

[28] E. W. Müller: *Feld Ion Mikroskopie.* Z. Phys., 131:136, 1951.

[29] E.Vlieg, I.K.Robinson und R.McGrath: *Structure determination of Cu(100)-p(2x2)-S using x-ray diffraction.* Surf. Sci., 41:11, 1990.

[30] E.W. Muller, R.Vanselow und S.Y Tong: *Chemistry and physics of solid surfaces I-III / edited by Ralf Vanselow and S.Y. Tong.* In Chem. and Phys. of Sol. Surf., Clevland: CRC:pp.1–25, 1977.

[31] F.Besenbacher: *Scanning Tunnel Mikroscopy Studies Of Metal Surfaces.* Rep. Prog. Phys., 59:1737, 1996.

[32] G. Ehrlich und F.G. Hudda: *Atomic view of surface self-diffusion. Tungsten on tungsten.* Journal of Chemical Physics, 44:3, 1966.

[33] G.Binning, H. Rohrer, Ch.Gerber und E. Weiber: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.* Phys. Rev. Lett., 49:1, 1982.

[34] G.Ehrlich: *Direct Observations of Surface Diffusion.* Scanning Microscopy, 4:829, 1990.

[35] G.Gouy: *Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte.* J.Phys., 9:475, 1910.

[36] G.J. Cali, G.M. Berry, M.E. Bothwell und M.P. Soriaga: *Electrochemical Regeneration of Clean and Well-Ordered Pd(111) Surfaces.* J. Electroanal. Chem., 297:523, 1991.

[37] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger: *Scanning Tunnel Microscopy I-III.* Springer Series in Surface Sciences, Berlin, 1992.

[38] I. Benjamin, D. Evans und A. Nitzan: *Asymmetric tunneling through ordered molecular layers.* J.Chem. Phys., 236:306, 1995.

[39] I.Langmuir: *The adsorbation of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* Journal of the American Chemical Society, 40:1361, 1918.

[40] Itaya, K., Sugawara, S. und Higaki, K.: *In Situ Tunneling Microscopy for Platinum Surfaces in Aqueous Solution.* J.Phys. Chem., 92:6714, 1988.

[41] J. V. Barth, T. Zambelli,, J .Wintterlin und G. Ertl.: *Direct observation of mobility and interactions of oxygen molecules chemisorbed on the Ag(110) surface.* Phys.Rev.B,, 55(19):12902, 1997.

[42] J.D. Jackson.: *Classical Electrodynamics.* John Wiley & Sons, Inc.,, 1999.

[43] J.Ellis und P.Toennies: *Observation of jump Diffusion of isolated sodium atoms on a Cu(001) surface by helium atom scattring.* Phys. Rev. Lett., 70:14, 1993.

[44] J.Koryta und J.Dvorak: *Principles of Electrochemistry.* Wiley(New York), 1987.

[45] J.Li, R. Berndt und W.-D. Schneider: *Tip-Assisted Diffusion on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy.* Phys. Rev. Lett., 76:1888–1891, 1996.

[46] J.L.Stickney, I.Villegas und C.B. Ehlers: *In Situ Restoration of Atomic Well-Order Copper Singel Crystal Electrode Surfaces.* J. Am. Chem. Soc., 111:6473, 1989.

[47] J.OM. Bockriss und A.K.N. Reddy: *Modern Electrochemistry 1 + 2.* Plenum Press (New York), 1970.

[48] J.P. Badiali, M.R. Rosinberg und J.Goodisman: *Effect of solvent on properties of the liquid metal surface.* J.Electroanal.Chem, 130:31–45, 1981.

[49] J.P. Badiali, M.R. Rosinberg und J.Goodisman: *Contribution of the metal to the differential capacity of an ideally polarisable electrode.* J.Electroanal.Chem, 143:73–88, 1983.

[50] J.Pan, T.W.Jing und S.M.Lindsay: *Nonexponential tunneling in water near an electrode.* J. Phys. Chem., 98:4205, 1993.

[51] J.R.Patel, D.W.Berreman, F.Sette, P.H.Citrin und J.E.Rowe: *Substrate surface relaxtion for Cl and S on Cu(001).* Phys.Rev.B, 40:2, 1989.

[52] J.Trost, T. Zambelli, J. Wintterlin und G. Ertl: *Adsorbate-adsorbate interactions from statistical analysis of STM images: N/Ru(0001).* Phys.Rev.B, 54:24, 1996.

[53] J.V. Barth: *Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors.* Surf. Sci., 40:75–149, 2000.

[54] J.Wintterlin, J.Trost, S.Renisch, R.Schuster, T.Zambelli und G.Ertl: *Real-time STM observations of atmic equilibrium fluctuation in an adsorbate system: O/Ru(0001).* Surf. Science, 394:159, 1997.

[55] K.D.Dobbs und D.J.Doren: *Dynamics of molecular surface diffusion: origins and consequences of long jumps.* Journal of Chemical Physics, 97(5):3722, 1992.

[56] K.Itaya: *In situ scanning tunneling microscopy in electrolyt solution.* Prog. Surf. Sci., 58:121, 1998.

[57] Klaus Krug: *Intergration einer Temperaturregeleinheit in ein bestehendes elektrochemisches Hochgeschwindigkeits-Rastertunnelmikroskop und erste temperaturvariable Messungen an Au(100)-Elektroden.* Diplomarbeit, Uni-Kiel, 2004.

[58] L.B. Goetting, B.M. Huang, T.E. Lister und J.L. Stickney: *Preparation of Au single crystals for study of the ECALE deposition of CdTe.* Electrochem. Acta., 40:143, 1995.

[59] Lothar Zitzler: *Video-STM-Untersuchung von Reaktionen an der Metall-Flüssigkeits-Grenzfläche*, 2000.

[60] M. Ø. Pedersen, L. Österlund, J. J. Mortensen, M. Mavrikakis, L. B. Hansen, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J. K. Nørskov und F.Besenbacher: *Diffusion of N Adatoms on the Fe(100) Surface.* Phys.Rev.Lett, 84:21, 2000.

[61] M. Abramowitz und I. A. Stegun.: *Handbook of mathematical functions.* Dover Publications Inc., New York,, 1973.

[62] M. E. Twigg, J. D.Wrigley und G. Ehrlich: *Lattice walks by long jumps.* Journal of Chemical Physics,, 93(4):2885, 1990.

[63] M. Giesen, G. Beltramo, S. Dieluweit, J. Müller, H. Ibach und W. Schmickler: *The thermodynamics of electrochemical annealing.* Surf. Science, 595:127–137, 2005.

[64] M. Giesen, G. Beltramo, S. Dieluweit, J. Müller, H. Ilbach und G.Ehrlich: *The thermodynamics of elektrochemical annealing.* Surface Science, 595:127–137, 2005.

[65] M. Okano, K. Kajimura, S. Wakiyama, F. Sakai, W. Mizutani und M. Ono: *Vibration isolation for scanning tunneling microscopy.* Journal Vacuum Science Technology A 5, 3313, 1987.

[66] M. Paunovic: *Fundamentals of electrochemical deposition.* Elektrochemical society series. A Wiley-interscience publication john wihley co. sons, inc.; NY., 1998.

[67] M.A. Schneeweiss und D.M.Kolb: *Structure of Electrochemically Deposited Sulfide Layers on Cu(100).* Chem.in unserer Zeit, 34:2, 2000.

[68] M.Henzler und W.Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers.* Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1991.

[69] M.Kiguchi, T. Yokoyama und S.Terada: *Coverage dependence of surface structure and vibration of Cl/Cu(100) compared to Cl/Ni(100).* Phys.Rev.B, 56:1561, 1996.

[70] M.R. Vogt, A.Lachenwitzer, O.M. Magnussen und R.J. Behm: *In-Situ STM study on the initial stage of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfric and hydrochloric acid solution.* Surf.Sci., 399:49, 1998.

[71] M.R. Vogt, F.A. Möller, C.M. Schilz, O.M. Magnussen und R.J. Behm: *Adsorbate induced step faceting of Cu(100)-electrode in HCl.* Surf.Sci., L33:367, 1996.

[72] M.R.Vogt: *In-situ Rastertunnelmikroskop untersuchung zu Adsorption,Oxidation und Korrosion auf Cu(100)-Elektroden in Wässriger Elektrolyten.* Diplomarbeit,Uni-Ulm, 1996.

[73] N.J.Tao, C.Z.Li und H.X.He: *Scanning tunneling microscopy applications in electrochemistry-beyond imaging.* J.Electroanal.Chem., 492:81, 2000.

[74] O. M. Magnussen: *In-situ Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen zu rekonstruktion, Anionenadsorbtion u. Unterpotentialabscheidung auf Goldelektrode.* Dissertation,Uni-Ulm, 1993.

[75] O. M. Magnussen: *Ordered anion adlayer on metal electrode surfaces.* Chem. Rev., 102:679–725, 2002.

[76] P.H.Rieger: *Electrochemistry.* (New York), 1987.

[77] P.J. Goddard und R.M. Lambert: *Adsorption-desorption properties. and surface structureal chemistry of Chlorine on Cu(111) and. Ag(111).* Surf. Sci., 67:180, 1977.

[78] R. Renisch: *Doktorarbeit: Zur Diffusion adsorbierter Teilchen auf Einkristalloberflaechen: Dynamische Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop.* Doktorarbeit, Fritz-Haber-Instituts der Freie Universität Berlin, 1999.

[79] R. Wiesendanger.: *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications,.* Cambridge University Press, 1994.

[80] R. Wiesendanger., H.-J. Guentherodt und: *Scanning Tunneling Microscopy, Band I.* Springer-Verlag, 2. Au, 1994.

[81] R.Koch, J.J.Schulz und K.H. Rieder: *Tip-Surface effect.* Europhys. Lett., 79:697, 1999.

[82] R.L. Schwoebel: *Step motion on crystal surfaces. II.* J. App. Phys., 40:614, 1969.

[83] S. Renisch, R.Schuster, J.Wintterlin und G.Ertl: *Real-time STM observations of atmic equilibrium fluctuation in an adsorbate system: O/Ru(0001).* Surf. Science, 394:159, 1997.

[84] Sascha Baier und Margret Giesen: *Determination of activation energies of mass transport processes on Ag(111) electrodes in aqueous electrolyte.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2:3675–3680, 2000,.

[85] S.M.Driver und D.P.Woodruff: *Methanethiolate structural phases on Cu(100) and Cu(410).* Surf.Sci., 479:1, 2001.

[86] S.Renisch, R.Schuster, J.Wintterlin und G.Ertl: *Dynamic of Adatom Motion under the Influence of Mutual Interaction: O/Ru(0001).* Phys. Rev. Lett., 82:19, 1998.

[87] Tomaso Zambelli: *Dissoziationsvorgänge, Diffusion und Phasenbildung bei der Adsorption an Oberflächen: Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop.* Dissertation, Universität Berlin, 1996.

[88] T.P. Moffat: *STM study of the influence of adsorption on step dynamics.* Mat. Res. Soc. Sym. Proc., 451:75, 1997.

[89] T.P. Moffat: *Scanning tunneling microscopy studies of metal electrodes.* Electroanal. Chem., 21:211, 1999.

[90] T.R. Linderoth, S. Horch, E. Laegsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher: *Surf. Diff. of Pt on Pt(110): Arrhenius Behavior of Long Jumps.* Surf. Sci., 131:113, 1983.

[91] T.Tansel und O.M.Magnussen: *Video STM Studies of Adsorbate Diffusion at Electrochemical Interfaces.* Phys.Rev.Let, 96:26101, 2006.

[92] Uwe Muschiol: *In-situ STM Untersuchung zur Elektropolitur und Korrosion von Cu(100).* Doktorarbeit, Freie Uni Berlin, 2000.

[93] V.M. Gavrilyuk und V.K. Medvedev. Sov. Phys. Sol. State., 8:1439, 1966.

[94] W. Schmickler: *Grundlagen der Elektrochemie.* Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/ Wiesbaden, 1996.

[95] W.Kossel: *Festkörperphysik. In: Grimsehl, E. (Hrsg.):Lehrbuch der Physik, Bd. 4.* BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft„ 1988.

[96] W.Schmickler und D.Henderson: *New models for the structure of the electrochemical interface.* Progr.Surf.Sci., 22:323, 1986.

[97] X. R. Qin, B. S. Swartzentruber und M. G. Lagally: *Diffusional Kinetics of SiGe Dimers on Si(100) Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy.* Phys. Rev. Lett., 85:17, 2000.

[98] X.F. Hu und C.J. Hischmugl: *Dynamic of atomic adsorbates: S on Cu(100).* Surf. Science, 490:69–75, 2001.

[99] Y.A. Hong, J.R. Hahn und H. Kang: *Electron transfer through interfacial water layer studied by scanning tunneling microscopy.* J. Chem. Phys., 108:4367, 1998.

[100] Yau,S.-L., Vidus C.M und Schardt B.C.J.: *In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Adsorbates on Electrode Surfaces: Imaging of the (I 3 I 3)R30 · -Iodine Adlattice on Platinum(111).* Am.Chem.Soc., 112:3677, 1990.

[101] Y.W.Mo: *Precursor States in the Adsorption of Sb_4 on Si(001).* Phys. Rev. Lett., 69:25, 1992.

8 Anhang A (Kalibriationsgraph für Probentemperatur)

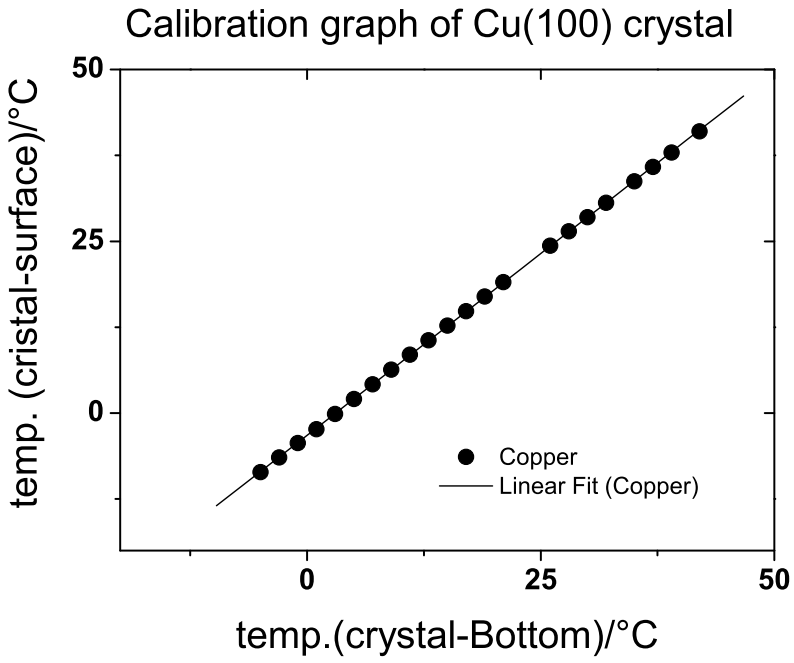


Abbildung 70: Kalibriationsgraph für Probentemperatur. Die Temperatur der Proben-Oberfläche hängt linear von der Unterseite der Probe ab weist einen offset von 0,0015 °C auf. Die Messung wurde im Temperaturgleichgewicht von Ober- und Unterseite aufgenommen.

9 Anhang B (Fitfunktion-Skript als Origin7-file))

diff_bessel.C - Editor

Datei Bearbeiten Format Ansicht ?

```
/*--------------------------------------------------------------------------*
 * File Name: diff_bessel.c
 *--------------------------------------------------------------------------*/

////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
#include <origin.h>
#include <NAG\OCN_s.h>
#include <math.h>
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////

////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
//--------------------------------------------------------------------------
// 2D continuous time random walk according to Wang et al.
//
// diff_bessel(x, Dt, alpha)
//
//--------------------------------------------------------------------------
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
double diff_bessel(double x, double Dt, double alpha)
{
        matrix <complex> b;
        b.Setsize(1,101);
        complex bessel_x,bessel_y;
        int nl = 3;  //max. nu for Bessel function
        int x1[] =   {0,   1,   1,   2,   2,   2,   3};  //nu of Bessel function for x coordinate
        int y1[] =   {0,   0,   1,   0,   1,   2,   0};  //nu of Bessel function for y coordinate
        double A[] = {1.0, 4.0, 4.0, 4.0, 8.0, 4.0, 4.0};  //prefactor (multiplicity) for coordinates (x,y)
        double d, P_xy;

        //calculation of distance number (x coordinate in jump distribution functions)
        d = floor(x);
        if (d<0)
                d = 0;
        if (d>6)
                d = 6;
        //calculation of Bessel functions at x=2*alphas*t
        nag_bessel_i_alpha(2*alpha*Dt, 0.0, nl, b);
        bessel_x = b[0][x1[d]];
        bessel_y = b[0][y1[d]];
        //calculation of probability
        P_xy = A[d] * exp(-4*alpha*Dt) * bessel_x.m_re * bessel_y.m_re;

        return  P_xy;
}
```

10 Anhang C (Erläuterung zur beiliegenden CD)

Die beiliegende CD enthält zwei längere Video-STM-Aufnahmen, in denen dargestellt wird, wie sich die Sprungprozesse von S_{ad} auf der Cu(100) bei unterschiedlichen Potentialen in Echtzeit verhalten. Die *.avi-Video haben eine längere Dauer von ungefähr 1 min. Die *.mpg-files sind die jeweiligen kürzeren Versionen mit einer Dauer von ca. 20 sec.

191104.000.avi(191104.000_rz.mpg) Temperatur: 290,7K, STM-Aufnahmerate = 20 Hz, Sprungfrequenz= (0,37± 0,08) Hz, Bedeckung= 0,013 ML, Image size= (103x162) Å^2, Tunnelstrom= 8 nA

191104.002.avi(191104.002_rz.mpg) Temperatur: 290,7 K, STM-Aufnahmerate = 10 Hz, Sprungfrequenz= (0,63± 0,1) Hz, Bedeckung= 0,013 ML Image size= (136x102) Å^2, Tunnelstrom= 8 nA

Sowohl das Video 191104.000.avi(bzw. 191104.000_rz.mpg) als auch das
Video 191104.002.avi (bzw. 191104.002_rz.mpg) geben eine lange Beobachtung von Adsorbaten auf der Oberfläche wieder. Neben der sprunghaften Bewegungen der einzelnen Sulfid-Adsorbate sieht man auch die Wechselwirkung der S_{ad} untereinander (d.h. Sulfide in Dimeren) und Sulfid-Adsorbate in Clustern.

11 Anhang D (Zweidimensionales Random-Walk-Modell)

Die nachfolgenden Ableitungen orientieren sich an den Herleitungen aus [32, 62, 78]. Zunächst werden die Bedingungen für die Behandlung eines Teilchens auf einem quadratischem Gitter im zwei-dimensionalen Random-Walk-Modell festgelegt (siehe Abb.(71)):

- Das Teilchen kann nur zu nächsten Nachbarplätzen springen.
- Die Richtung der Sprünge ist statistisch verteilt.
- Jeder Sprung ist unabhängig von den vorherigen Sprungereignissen.

Alle Sprungrichtungen von einer Startposition weisen folglich eine Wahrscheinlichkeit von $P = 1/4$ auf [62].

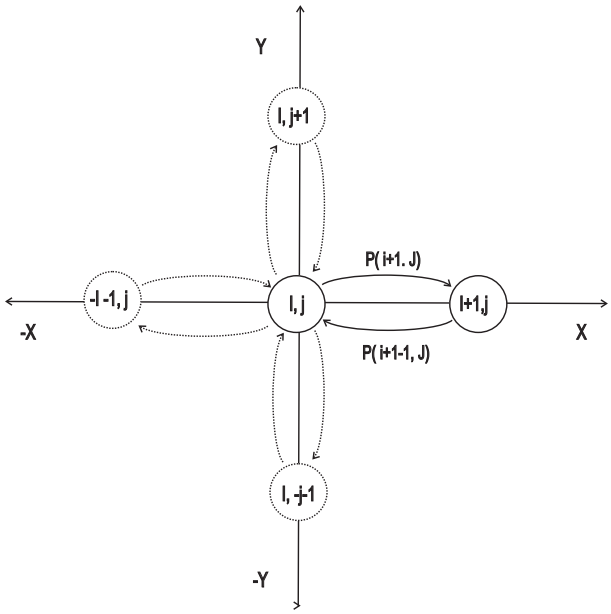


Abbildung 71: Zwei-dimensionales Random-Walk-Modell. Das Teilchen am Ort (i,j) macht einfache Sprünge zu bzw. von seinen 4 nächsten Nachbarn.

Bei der Beschreibung des Sprungmodells (Random-Walk-Modell) ist $P(t)_{i,j}$ eine wichtige Systemgröße. Sie gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Teilchen, welches sich zur Zeit $t = 0$ am Ort $(0, 0)$ befindet, zur Zeit t am Ort (i, j) befindet. In Gleichung (56) ist Γ die Sprungrate, das heißt, die Anzahl der Sprünge zwischen Gitterplätzen pro Zeit. Damit ergibt sich die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$\frac{\partial P_{i,j}}{\partial t} = \Gamma(P(t)_{i+1,j} + P(t)_{i-1,j} + P(t)_{i,j+1} + P(t)_{i,j-1} - 4P(t)_{i,j}) \tag{56}$$

Die Definition der erzeugenden Funktion $G(t,x,y)$ ist nach [62]:

$$G(t,x,y) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot P(t)_{i,j} \tag{57}$$

Aus der Defintion der erzeugenden Funktion $G(t,x,y)$ ergibt sich die zeitliche Änderung.

$$\frac{\partial G(t,x,y)}{\partial t} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot \frac{\partial P_{i,j}}{\partial t} \tag{58}$$

Setzt man Gleichung (56) in die Gleichung (58) ein, ergibt sich:

$$\frac{\partial G(t,x,y)}{\partial t} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot \Gamma \cdot (P(t)_{i+1,j} + P(t)_{i-1,j} + P(t)_{i,j+1} + P(t)_{i,j-1} - 4P(t)_{i,j}) \tag{59}$$

Durch Ausklammern und Berechnung der Summe für jeden der Terme ergibt sich:

$$\frac{\partial G(t,x,y)}{\partial t} = G(t,x,y) \cdot \left[\Gamma \cdot \left(\left(x + \frac{1}{x}\right) + \left(y + \frac{1}{y}\right) - 4\right)\right] \tag{60}$$

Die Lösung dieser Gleichung mit den Anfangsbedingungen $P(0)_{0,0} = 1$ und $P(0)_{i,j} = 0$ für alle $(i,j) \neq (0,0)$, d.h. daß das Teilchen zur Zeit $t = 0$ auf dem Platz $(0,0)$ lokalisiert ist, lautet:

$$G(t,x,y) = exp(-4\Gamma t) \cdot \exp\left[\Gamma t \left(x + \frac{1}{x}\right) + \left(y + \frac{1}{y}\right)\right] \tag{61}$$

Dies kann durch die Anwendung der Schlömlich's Reihe weiter umgeformt werden [61]:

$$\exp\left[0,5\tau \left(z + \frac{1}{z}\right)\right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n I_n(\tau) \tag{62}$$

wobei $I_n(\tau)$ die Besselfunktion erster Art der Ordnung n ist.

Mit (61) und (62) ergibt sich:

$$G(t,x,y) = \exp(-4\Gamma t) \cdot \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot I_i(2\Gamma t) \cdot I_j(2\Gamma t) \tag{63}$$

Durch Gleichsetzen der erzeugenden Funktion (57) mit (63)

$$\sum_{i,j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot P(t)_{i,j} = exp(-4\Gamma t) \cdot \sum_{i,j=-\infty}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot I_i(2\Gamma t) \cdot I_j(2\Gamma t) \tag{64}$$

kommt man auf die gesuchte Lösung.

$$P(t)_{i,j} = exp(-4\Gamma t) \cdot I_i(2\Gamma t) \cdot I_j(2\Gamma t) \tag{65}$$

Die Funktion $P(t)_{i,j}$ ist die sogenannte zweidimensionale Random-Walk-Gleichung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, am Ort der Gitterkonstante (i,j) zur Zeit t das Teilchen zu finden. Durch die Funktion (65) können Diffusionvorgänge auf einem quadratischem Gitter beschrieben werden. Der Faktor 4 in der Exponentialfunktion gibt die vier möglichen Bewegungsrichtungen der Teilchen an. Dabei wird die Funktion noch mit einem Symmetriefaktor (siehe Abb. (39)) gewichtet. Die Wahrscheinlichkeiten werden über alle symmetrisch äquivalenten Plätze jeweils summiert. Dadurch ergibt sich die neue Wahrscheinlichkeit $\grave{P}_d$ zu:

$$\grave{P}_d = w_{i,j} \cdot P_{i,j} \tag{66}$$

Hierbei bezeichnet d (d.h. $d = \sqrt{i^2 + j^2}$) die Entfernung eines Gitterpunktes (i, j) vom Ursprung. Die Gewichtung $(w_{i,j})$ der Wahrscheinlichkeit hat dabei folgende Eigenschaften:

$$w = \begin{cases} (i = 0, j = 0) & \Rightarrow 1 \\ (i = 0, j = -n); (i = -n, j = 0); (-i = -j); (-j = -i) & \Rightarrow 4 \quad \forall n \in \mathbb{N} \\ \text{sonst} & \Rightarrow 8 \end{cases} \tag{67}$$

Es sei noch erwähnt, daß es auch komplexere Mehrsprung-Diffusionsmodelle gibt [22, 62], auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll, weil die in dieser Arbeit untersuchten Systeme durch das zweidimensionales Random-Walk-Modell beschrieben werden können.

12 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen haben. Insbesodere sind dies

- Prof.Dr. O.M.Magnussen, der es mir ermöglicht hat, diesen interessante Thema zu bearbeiten.
- den Mitarbeitern der Werkstatt für die hervorragende Anfertigung der benötigten. Teile.
- den übrigen Kollegen meiner Arbeitsgruppe: Dr. Koji Suto, Christian Haak, Belinda Baisch, Sujit Dora, Ulrich Jung, Daniel Kaminski, Klaus Krug, Herrn Seeger und Dr. Jochim Stettner für das nette Arbeitsklima, interessante Gespräche und die Verbesserung meiner Korrekturlesung.
- meinen Eltern, die mich stets in all meinen Entscheidungen unterstützten.