

Universität Ulm
Institut für Elektrochemie



Elektrochemische Metallisierung
organischer Schichten
auf Metall- und Halbleiterelektroden

Dissertation von
Michael Kayser

2010

Institut für Elektrochemie
Universität Ulm

Elektrochemische Metallisierung
organischer Schichten
auf Metall- und Halbleiterelektroden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Michael Kayser
aus Krufthausen

2010

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von März 2005 bis Dezember 2008 im Institut für Elektrochemie an der Universität Ulm angefertigt.

Wissenschaftlicher Betreuer: Prof. Dr. D. M. Kolb

Amtierender Dekan: Prof. Dr. A. Groß

1. Gutachter: Prof. Dr. D. M. Kolb
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Groß

Tag der Promotion: 27.07.2010

*Wo der Baum der Erkenntnis steht,
ist immer das Paradies.
(Friedrich Nietzsche)*

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, als solche kenntlich gemacht. Ebenfalls sind alle von anderen Personen erbrachte Dienstleistungen als solche gekennzeichnet.

Ulm, den 27.07.2010

Michael Kayser

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Metallelektroden	3
2.1.1	Metallabscheidung	6
2.2	Halbleiterelektroden	10
2.2.1	Halbleiter-Elektrolyt Kontakt	11
2.3	Organische Monolagen	14
2.3.1	Selbstorganisation auf Au(111)	19
2.3.2	Oberflächenreaktionen auf Si(111)	22
2.3.3	Elektronentransport durch Moleküle	27
2.3.4	Metallabscheidung auf organischen Schichten	28
2.4	Methoden	34
2.4.1	Zyklische Voltammetrie	34
2.4.2	STM	35
2.4.3	ESCA	37
3	Experimentelles	41
3.1	Zyklische Voltammetrie	41
3.2	In-situ Rastertunnelmikroskopie	42
3.2.1	Herstellung von STM-Spitzen	43
3.3	Probenpräparation	44
3.3.1	Gold	44
3.3.2	Silizium	45
3.4	Verwendete Materialien	47
4	Charakterisierung der Probenoberfläche	49
4.1	Au(111)	49
4.2	Metallabscheidung auf Au(111)	54
4.2.1	Palladiumabscheidung	54
4.2.2	Rhodiumabscheidung	56
4.3	Si(111)	58
4.4	Metallabscheidung auf n-Si(111):H	63

4.4.1	Kupferabscheidung	64
5	Au(111)	67
5.1	4-Mercaptopyridin	67
5.1.1	Metallabscheidung	71
5.2	Thiazol	103
5.2.1	Palladium	107
5.2.2	Rhodium	111
5.3	Dithiole	114
5.3.1	Biphenyl-4,4'-dithiol	115
5.3.2	Naphtalin-2,6-dithiol	121
6	Si(111)	123
6.1	1-Octadecen	123
6.2	4-Vinylpyridin	124
6.2.1	Metallabscheidung	133
6.2.2	Komplexierung	134
7	Zusammenfassung und Ausblick	141
8	Summary and outlook	145
	Literaturverzeichnis	149
	Sachregister	166
	Publikationsliste	173
	Danksagung	175

Kapitel 1

Einleitung

Die Modifikation von Festkörperoberflächen eröffnet ein weites Feld an Möglichkeiten kommerzieller Applikationen und Erkenntnissen für die Wissenschaft. Dabei steht die integrale Flächenmodifikation bis dato im Vordergrund. Die Oberflächenmodifikation kann als Beschichtung zum Korrosionsschutz, für die chemische und biochemische Sensorik (Detektion von Schwermetallen in der Umweltanalytik, Biochips für Immunoessays mittels molekularer Erkennung [1–4]) und zur Benetzungskontrolle verwendet werden. Sie stellt den technologisch unerlässlichen und kognitiv wichtigen Schritt hin zu eindimensionalen Systemen dar, die in Form molekularer Drähte die Nanotechnologie in die Lage versetzten sollen, elektronische Schaltkreise in Größenordnungen von Nanometern zu verwirklichen [5–13]. Die Verwendung von molekularen Monolagen ist speziell für die Elektronik von besonderem Interesse, da die fortschreitende Reduktion der Dimensionen sie in molekulare Regime führt. So unterliegen Isolatorschichten aus herkömmlichen Materialien durch das Auftreten von Leckströmen Beschränkungen auf Schichtdicken, die nach Alternativen verlangen. Neben der Erforschung von *low-k materials*¹ (mikroporöse Materialien wie SiO und SiOC sowie Kunststoffe aus Silikonen und Silanen) und *high-k materials*² (amorphe Oxide von Metallen wie Al₂O₃, Ta₂O₅ und Übergangsmetallen wie z. B. HfO₂, ZrO₂, sowie kristalline Oxide seltener Erden wie Pr₂O₃, Gd₂O₃ und Y₂O₃ [14,15]) ist es daher ein dringendes Anliegen, Moleküle als Isolatorschichten und Diffusionsbarrieren nutzbar zu machen [16]. Sie stellen nicht nur die erwünschten Dimensionen bereit, sondern eröffnen darüber hinaus durch ihre funktionelle Diversität die Möglichkeit, Elektronik auf molekularer Ebene zu verwirklichen [17–21]. Dieses ambitionierte Unterfangen zielt auf die Verwendung von Molekülen als elektrische Leitungen und Bauelemente wie Kondensatoren, Dioden und Transistoren über den *bottom-*

¹Als Ersatz für SiO₂ als isolierendes Dielektrikum für die Chipherstellung, um bei fortschreitender Miniaturisierung der Bauteile parasitäre Kapazitäten zu vermeiden. Dementsprechende Anforderungen an Leckstromdichten ($< 10^{-9}$ A · cm⁻¹) und Durchbruchfeldstärken EBD (> 3 MV · cm⁻¹) müssen erfüllt werden.

²Ersatz von SiO₂ als *gate*-Oxid zur Erhöhung der Kapazität bei niedrigen Leckströmen.

up approach ab [22–25]. Molekulare elektronische Bauelemente scheitern derzeit noch an Bewerkstelligung und Verlässlichkeit der Kontaktierung [26], sowie am mangelnden Verständnis des elektronischen Leitungsvorgangs durch die HOMOs und LUMOs der Moleküle [27–30]. Letzteres beschränkt die Auffindung geeigneter Verbindungen auf *Serendipity*. Die Unmöglichkeit der gezielten Synthese von Molekülen mit gewünschten elektronischen Eigenschaften verhindert den Fortschritt auf dem Gebiet *Molecular Electronics* nachhaltig. Nach einigen Jahren der Forschung scheint sich herauszukristallisieren, dass ungesättigte organische Moleküle und unter ihnen vor allem aromatische Verbindungen, bessere Voraussetzungen für die Verwendung als molekulare Bauelemente aufweisen, als gesättigte Moleküle. Gründe für diesen Befund sind wohl die stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen (wichtig für die strukturierte Organisation in 2D), die Existenz beweglicher bzw. quasi-freier Ladungsträger (elektronische Leitung durch Tunnelprozesse über resonante Zustände, *superexchange* [31]) und die höhere Steifigkeit (Verhinderung von Konformationsänderungen durch Torsion) auf Grund der π -Bindungen mit ihren delokalisierten Elektronen. Die Beschichtung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Dabei hat die Selbstorganisation (engl. *self-assembly*) der betreffenden Moleküle auf der Oberfläche gegenüber PVD (engl. *physical vapour deposition*) und CVD (engl. *chemical vapour deposition*) den Vorteil, dass ohne zeitaufwendige Strukturierung, eine Monolage (engl. *monolayer*, Abk. ML) wohlgeordneter Moleküle mit einer definierten Struktur von selbst entsteht (engl. *self-assembled monolayer*, Akronym: SAM). Ein nicht zu unterschätzender Aspekt dabei ist, gerade da es sich fast ausschließlich um organische Moleküle handelt, dass auch temperaturempfindliche Substanzen der Methode zugänglich sind.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Neben dem Elektrolyten ist der Festkörper als Elektrode der essentielle Bestandteil jedes elektrochemischen Versuchsaufbaus. Den unterschiedlichen Eigenschaften von Metall- und Halbleiterelektroden folgt eine Einteilung in die jeweiligen Teilgebiete der Elektrochemie.

2.1 Metallelektroden

Die Struktur der elektrischen Doppelschicht und der entsprechende Verlauf des elektrostatischen Potentials φ in der Phasengrenzfläche zwischen einer Metallelektrode und dem Elektrolyten in einer elektrochemischen Zelle werden nach dem Stern-Modell [32] beschrieben (vgl. Abb. 2.1).

Der Gradient des elektrischen Feldes lässt die Kationen zur negativen Elektrode migrieren. In der nach Helmholtz¹ benannten lösungsseitigen Grenzfläche (engl. *outer Helmholtz plane*, Abk. OHP) nähern sich die solvatisierten Ionen der Metalloberfläche so weit wie möglich an und die Überschussionen kompensieren die Ladung der Elektrode. Die Pfeile in Abb. 2.1 beschreiben die Orientierung der Dipolmomente des Solvens. Da die Kräfte rein elektrostatischer Natur sind, spricht man von nichtspezifischer Adsorption. Anionen mit schwach gebundener Solvathülle können hingegen in die Doppelschicht eindringen, um eine chemische Bindung zur Elektrode zu bilden. Dabei verlieren sie einen Teil der Solvathülle und gelangen unmittelbar an die Oberfläche. Sie sind spezifisch adsorbiert. Ihre Ladungsschwerpunkte bilden die innere Helmholtzfläche (engl. *inner Helmholtz plane*, Abk. IHP). IHP und OHP bilden zusammen die starre Doppelschicht. In ihr fällt φ linear (bei spezifischer Adsorption Abweichung des Verlaufes wie durch den gestrichelten roten Graph dargestellt). Ersetzt man die x-Koordinate durch die Koordinate ξ und setzt diese für die Position der äußeren Helmholtz-Ebene gleich null ($\xi = 0$ bei x(OHP)), so schließt sich dort ein exponentieller Abfall an, bis bei $\xi = \kappa$ der Wert von $\Delta\varphi = \varphi_{\text{OHP}} - \varphi_{\text{S}}$ auf $1/e$ des Gesamtbetrages

¹Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, deutscher Naturforscher (1821 - 1894).

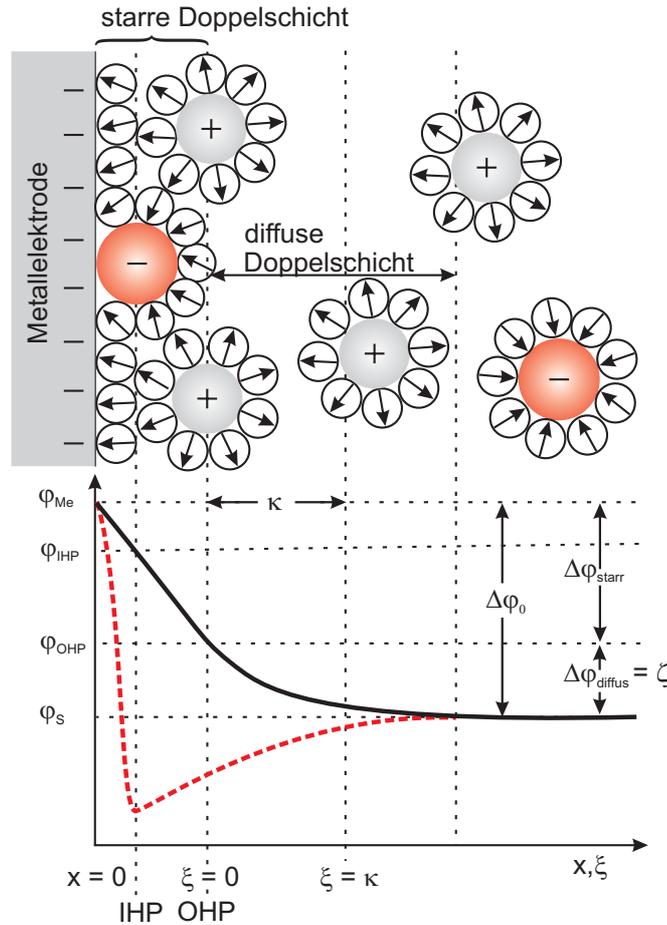


Abbildung 2.1: Modell der atomaren Struktur der elektrischen Doppelschicht an einer negativ polarisierten Metallelektrode und der Verlauf des elektrostatischen Potentials φ bis ins Elektrolytinnere [33].

gesunken ist. Dieser Wert wird als Maß für die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht φ_{diffus} verwendet, die tatsächlich dem vollständigen Abfall von φ_{OHP} auf φ_S entspricht und als ζ -Potential bezeichnet wird.

Die Kapazität der Doppelschicht kann in dem Potentialbereich, in der die Phasengrenze bei Abwesenheit faradayscher Prozesse und spezifischer Adsorption ideal polarisierbar ist, nach dem Stern-Modell über eine Serienschaltung

$$\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diffus}} \quad (2.1)$$

der Helmholtz-Kapazität

$$C_H = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (2.2)$$

mit Platten der Fläche A im Abstand d und der Kapazität der diffusen Doppelschicht² im Falle eines z-z-Elektrolyten

$$C_{\text{diffus}} = \left(\frac{2z^2 F^2 \epsilon \epsilon_0 c^b}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \left(\frac{zF\varphi_\xi}{RT} \right) \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Da die Debye-Länge³ λ_D mit zunehmender Elektrolytkonzentration abnimmt, kann C_{diffus} bei ausreichend hoher Elektrolytkonzentration aufgrund der raschen Abschirmung des Potentials vernachlässigt und die Doppelschicht in guter Näherung nach dem Plattenkondensator-Modell von Helmholtz beschrieben werden.

Die Galvanispannung entspricht der Summe $\Delta\varphi = \varphi_{\text{starr}} + \varphi_{\text{diffus}}$ und hat ihre Ursache in der Differenz der Galvanipotential⁴ $\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_{Lsg.}$ zwischen metallischer und flüssiger Phase. Durch Anlegen einer äußeren Spannung $\Delta E = \varphi_I - \varphi_{II}$, kann das Fermi-niveau der Arbeitselektrode gegen das der Referenzelektrode verschoben werden, wobei 1 V angelegter Spannung das Fermi-niveau um 1 eV verschiebt. Da das Fermi-niveau dem elektrochemischen Potential der Elektronen $\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Me}}$ im Metall äquivalent ist

$$E_F \cong \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Me}} = \mu_{e^-}^{\text{Me}} - e_0\varphi, \quad (2.6)$$

kann bei Anwesenheit eines geeigneten Redoxpaares im Elektrolyten, durch Anlegen einer Überspannung $\eta = \Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$, ein $\Delta\tilde{\mu}_{e^-}$ zwischen den beiden Phasen erzeugt werden

$$\Delta\tilde{\mu}_i = {}_{II}\tilde{\mu}_i - {}_I\tilde{\mu}_i = {}_{II}\mu_i - {}_I\mu_i + z_i e_0 (\varphi_{II} - \varphi_I), \quad (2.7)$$

wodurch aufgrund von $\Delta G_i = \Delta\mu_i - z_i e_0 \Delta\varphi$ eine Differenz der molaren Freien Reaktionsenthalpie entsteht, welche die betreffende chemische Reaktion mit einer definierten Geschwindigkeit je nach Vorzeichen in die entsprechende Richtung

²Die Kapazität der diffusen Doppelschicht wird nach den Erfindern des Modells auch Gouy-Chapman-Kapazität genannt.

³Die Debye-Länge für einen z-z-Elektrolyten ist

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2z^2 F^2 c^b} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.4)$$

⁴Das Galvanipotential wird auch als inneres Potential bezeichnet. Es ist das elektrostatische Potential, das innerhalb einer Phase α auf ein geladenes Teilchen wirkt und ist gleich der Summe aus dem äußeren (Volta-) Potential ψ_α und dem Oberflächenpotential χ_α :

$$\varphi_\alpha = \psi_\alpha + \chi_\alpha \quad (2.5)$$

ablaufen lässt. Der damit verbundene Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze kann in Form einer Elektronentransferreaktion (z. B. $\text{Fe}_{\text{solv}}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{solv}}^{3+} + e_{\text{Me}}^-$) oder einer Ionentransferreaktion (z. B. $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{solv}}^{2+} + 2 e_{\text{Me}}^-$) erfolgen. Die zwei Reaktionstypen unterscheiden sich in wesentlichen Merkmalen voneinander [34], folgen jedoch beide einem Ausdruck für die Stromdichte j , der als Butler-Volmer-Gleichung

$$j = j_0 \left[\exp \frac{\alpha F \eta}{RT} - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.8)$$

bezeichnet wird⁵. Im Gleichgewichtszustand sind die Teilstromdichten dem Betrag nach gleich und das zugehörige Gleichgewichtspotential φ_0 ergibt sich nach der Nernstschen Gleichung⁶ zu:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.10)$$

2.1.1 Metallabscheidung

Aus thermodynamischer Sicht hängt die Art des Wachstums eines Deposits auf einem Substrat [36] vom Gleichgewicht zwischen den Freien Energien γ der Oberflächen und Grenzflächen der beteiligten Phasen ab (vgl. Abb 2.2). Dabei handelt es sich per definitionem um die Energie pro Einheitsfläche bzw. die Kraft pro Einheitslänge, für die im Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Adsorbat gilt:

$$\gamma_s = \gamma_a + \gamma_i \cos \phi \quad (2.11)$$

In Abhängigkeit von $\Delta\gamma = \gamma_a + \gamma_i - \gamma_s$ verläuft das Wachstum durch Inseln, Lagen oder einer Kombination von beidem, in der sich das Inselwachstum dem Lagenwachstum anschließt. Die beiden Grenzfälle des Lagen- und Inselwachstums lassen sich anhand des Kontaktwinkels ϕ und des Vorzeichens von $\Delta\gamma$ unterscheiden:

⁵Im Falle der Ionentransferreaktion muss die Butler-Volmer-Gleichung modifiziert werden. Die Geschwindigkeit v des Transfers eines z -wertigen Ions durch die Doppelschicht

$$v = k_0 c_{\text{Ion}}^s \exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - k_0 \theta \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right), \quad (2.9)$$

ist neben der Konzentration des Ions in der Lösung c_{Ion}^s auch vom Bedeckungsgrad θ des Adsorbates abhängig [35]. Da jedes Ion eine Ladung ze_0 trägt, ergibt sich für die Stromdichte $j = zFv$.

⁶Nach dem preußisch-deutschen Physiker und Chemiker Walther Hermann Nernst (1864 - 1941), Professor für physikalische Chemie in Göttingen, anschließend Professor für Chemie und später für Physik in Berlin. 1920 Nobelpreis für Chemie „in recognition of his work in thermochemistry“.

- Inselwachstum: $\phi > 0$, $\Delta\gamma > 0$
- Lagenwachstum: $\phi = 0$, $\Delta\gamma \leq 0$

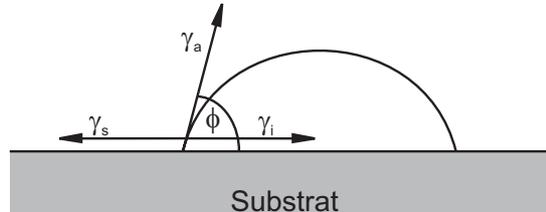


Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung einer Insel beim Wachstum auf einem Substrat. Dabei sind γ_s , γ_a die Freien Oberflächenenergien des Substrates und des Adsorbates und γ_i die Freie Energie der Grenzfläche zwischen ihnen [üth01].

Je nachdem, ob sich die Abscheidung durch Inselwachstum ($\gamma_a + \gamma_i > \gamma_s$) oder Lagenwachstum ($\gamma_a + \gamma_i \leq \gamma_s$) vollzieht oder das erste dem zweiten folgt ($\Delta\gamma$ wechselt bei einer kritischen Schichtdicke das Vorzeichen), unterscheidet man drei unterschiedliche Wachstumsmodi nach:

1. Volmer-Weber (VW)
2. Frank-van der Merwe (FM)
3. Stranski-Krastanov (SK)

Im VW-Modus erfolgt das Wachstum in Form 3-dimensionaler Cluster. Die Bindungsenergie zwischen den Atomen des abgeschiedenen Metalls $E_B(\text{Me})$ ist größer als die zwischen Deposit und Substrat $E_B(\text{Me-S})$.

Ist bei der Abscheidung auf einem artfremden Substrat $E_B(\text{Me-S})$ größer als $E_B(\text{Me-Me})$ (Voraussetzung für Unterpotentialabscheidung, siehe unten), so verläuft das Wachstum lagenweise nach FM. Die Bindungsenergie zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten nimmt ab, bis sie schließlich auf den Wert im Kristallvolumen des abgeschiedenen Materials gesunken ist.

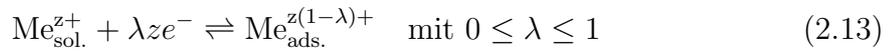
Beim SK-Modus wird eine kontinuierliche Abnahme von $E_B(\text{Me-S})$ durch Umstände wie unterschiedliche Gitterkonstanten oder Symmetrien von Unterlage und Adsicht verhindert. Es kommt zur Bildung einer Übergangsschicht, bei der sich ein spontaner Wechsel vollzieht und Inselwachstum das durch Lagen ablöst.

Auf atomarer Ebene ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen ein komplizierter Prozess [38, 39]. Dabei handelt es sich um einen Phasenübergang

erster Ordnung durch elektrochemische Übersättigung⁷ $\Delta\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_{i,\infty} > 0$ als thermodynamische Triebkraft [40, 41]. Im thermodynamischen Gleichgewicht verläuft sie über die Bruttoreaktion:



Tatsächlich verläuft die Metallabscheidung über mehrere Teilschritte. Dabei werden die solvatisierten Metallionen $\text{Me}_{\text{sol.}}^{z+}$ aus der lösungsseitigen Grenzfläche zunächst unter partieller oder vollständiger Reduktion auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert:



Findet die Abscheidung des Metalls auf einem artfremden Substrat statt, so schließt sich der Adsorption eine Oberflächendiffusion an, durch welche die Adatome (bzw. Adionen für $\lambda < 1$) zu Keimzentren wie Punktdefekten und Korngrenzen gelangen, wo sie mit anderen Adatomen zu Flächenkeimen oder Clustern aggregieren (Nukleation und Wachstum in 2D oder 3D) oder an einer Wachstumsstelle (siehe S. 9) direkt in die oberste Netzebene der Elektrode eingebaut werden (Wachstum) [38–40, 42–44]. Die Metallabscheidung ist folglich stark von der Adsorption abhängig und das chemische Potential der Adatome $\mu_{\text{Me}_{\text{ads.}}}$ ist eine Funktion der Oberflächenkonzentration Γ und des Elektrodenpotentials E : $\mu_{\text{Me}_{\text{ads.}}} = \mu_{\text{Me}_{\text{ads.}}}(\Gamma, E)$. Die elektrochemische Übersättigung ist dann

$$\Delta\tilde{\mu} = \mu_{\text{Me}_{\text{ads.}}} - \mu_{\text{Me}_{\text{Krist.}}} = -zF(E - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}) \quad (2.14)$$

und die entsprechende Nernst-Gleichung für die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ von der Aktivität der Metallionen in der Lösung wird im Falle der Volumenabscheidung wie folgt formuliert [38]:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (2.15)$$

Der Quotient der Aktivitäten $\ln(a_{\text{Me}^{z+}}/a_{\text{Me}})$ kann durch $\ln(a_{\text{Me}^{z+}})$ ersetzt werden, da die Aktivität der Metallatome in der reinen Phase gleich eins ist. Bei Elektrodenpotentialen negativ vom Nernstpotential wird das Metall abgeschieden und positiv davon aufgelöst. Verschiebungen der Volumenabscheidung zu

⁷Die elektrochemische Übersättigung kann für ein gegebenes Potential durch Erhöhung der Aktivität a_i über deren Gleichgewichtswert $a_{i,\infty}$ oder durch Anlegen eines Elektrodenpotentials φ negativ vom Gleichgewichtspotential φ_∞ erreicht werden. Demgemäß wird $\Delta\tilde{\mu}_i$ einmal über die Aktivität $\Delta\tilde{\mu}_i = kT \ln a_i/a_{i,\infty}$ und einmal über das Elektrodenpotential $\Delta\tilde{\mu}_i = z_1e(E_\infty - E)$ definiert [38, 40].

negativeren Potentialen (Überpotentialabscheidung, engl. *overpotential deposition*, Abk. OPD) können ihre Ursache in einer schwächeren Wechselwirkung des Adsorbates mit dem Substrat als zwischen den Adsorbatspezies selbst (vgl. S. 6), sowie in kinetischen Effekten haben. Es existieren diverse kinetische Barrieren, die zu einer Überspannung⁸ $\eta = E - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ führen können. Bei der Abscheidung von Metallen auf artfremden Substraten, kann diese auch positiv vom Nernst-Potential beginnen (Unterpotentialabscheidung, engl. *underpotential deposition*, Abk. UPD). Die Triebkraft dafür rührt von einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den Atomen des abgeschiedenen Metalls und dem Substrat als zwischen denen des abgeschiedenen Metalls her [46, 47]. Folgerichtig findet UPD i. Allg. nur bis $\theta \leq 1$ ML statt. Wird die erste UPD-Monolage durch die Wechselwirkung zum Substrat ausreichend stark beeinflusst, kann jedoch auch über diese hinaus UPD stattfinden, wie z. B. bei der Abscheidung von Ag auf Au(111) [48]. Typischerweise tritt UPD bei der Abscheidung eines Metalls auf einem Substrat mit höherer Austrittsarbeit auf [49]. Da das Potential der UPD von der Bedeckung abhängig ist, gilt für die Bildung der ersten Monolage eine modifizierte Nernst-Gleichung [46]:

$$E_{\text{ads}}(\theta) = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a(\theta)} \quad (2.17)$$

Das Wachstum kann durch verschiedene Elementarprozesse erfolgen, die sich dadurch unterscheiden, dass es sich bei dem Ort der Abscheidung um eine

- Halbkristalllage
- Stufenkante
- Terrasse
- Fehlstelle

⁸Die Gesamtüberspannung $\eta_{\text{Ges.}}$ ergibt sich aus der Summe der bei der jeweiligen Abscheidung auftretenden Überspannungen. Mögliche Beiträge sind: Die Konzentrationsüberspannung η_{c} . Sie entsteht durch den Stofftransport zu und von der Elektrodenoberfläche. Sie setzt sich wiederum aus der Diffusionsüberspannung $\eta_{\text{Diff.}}$ und der Reaktionsüberspannung $\eta_{\text{Rkt.}}$ zusammen ($\eta_{\text{c}} = \eta_{\text{Diff.}} + \eta_{\text{Rkt.}}$). $\eta_{\text{Diff.}}$ wird durch die Diffusion aus dem Elektrolytinnern verursacht und $\eta_{\text{Rkt.}}$ geht auf chemische Reaktionen zurück, die der elektroaktiven Spezies vor- oder nachgelagert sind. Die Durchtrittsüberspannung η_{ET} . Sie beruht auf der Hemmung des Ladungsdurchtritts durch die Grenzfläche. Die Kristallisationsüberspannung $\eta_{\text{Krist.}}$. Ihr können zwei Ursachen zugrunde liegen: Das Adatom muss durch Oberflächendiffusion zu der Stelle gelangen, an welcher der Einbau in das Kristallgitter erfolgt oder ein Cluster der kritischen Keimgröße muss auf einer Terrasse zustande kommen [38, 45]. Somit ergibt sich für die Gesamtüberspannung

$$\eta_{\text{Ges.}} = \eta_{\text{Diff.}} + \eta_{\text{Rkt.}} + \eta_{\text{ET}} + \eta_{\text{Krist.}} \quad (2.16)$$

handelt. Die Unterschiede gehen auf die Bindungsenergien der verschiedenen Stellen für Adsorbate bzw. Adatome zurück, was sich wiederum in der jeweiligen Kinetik des Wachstumsprozesses widerspiegelt. Halbkristalllagen und Stufenkanten sind durch die höhere Koordinationszahl bevorzugte Stellen der Abscheidung, die im Verlauf eines kontinuierlichen Kristallwachstums verschwinden und sich letzteres dann zunächst durch Keimbildung fortsetzen muss. Adatome auf Terrassen gelangen durch Oberflächendiffusion zu Stufen oder Halbkristalllagen oder verursachen, wie bei der Abscheidung an Fehlstellen, Clusterwachstum.

2.2 Halbleiterelektroden

Die entscheidenden Unterschiede zwischen Halbleitern und Metallen bestehen in der Konzentration und der Beweglichkeit mobiler Ladungsträger und der Lage des Ferminiveaus E_F bzw. des chemischen Potentials μ der Elektronen. Halbleiter besitzen eine sehr viel geringere Konzentration mobiler Ladungsträger ($n = 10^{10} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) als Metalle ($n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) und das Fermivineau E_F liegt innerhalb der Energie- oder Bandlücke $E_g = E_{Lb} - E_{Vb}$ und nicht innerhalb des Leitungsbandes⁹. Ist $T = 0 \text{ K}$ und sind die effektiven Massen im periodischen Kristallpotential $m_e^* = m_h^*$, so liegt beim intrinsischen¹⁰ Halbleiter E_F exakt in der Mitte zwischen Valenzbandkante E_{Vb} und Leitungsbandkante E_{Lb} ($E_F = E_{Vb} + \frac{1}{2}E_g$), das Valenzband ist vollständig besetzt und das Leitungsband vollständig leer. Da im Valenzband alle Zustände besetzt sind, ist eine Zustandsänderung durch Umverteilung aufgrund des Pauli-Prinzips ausgeschlossen und ein Ladungstransport durch Elektronen e^- ist nicht möglich. Erst bei endlichen Temperaturen werden Elektronen gemäß

$$n = N_{Lb} \cdot e^{-\frac{E_{Lb} - E_F}{k_B T}} \quad (2.18)$$

thermisch aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt und eine elektrische Leitung kann über Elektronen e^- im Leitungsband und Defektelektronen bzw. Löcher h^+ im Valenzband erfolgen. Um die Leitfähigkeit des intrinsischen Halbleiters zu erhöhen, wird dieser mit ionisierbaren Fremdatomen dotiert¹¹, die als Elektronendonatoren (n -Dotierung) oder -akzeptoren (p -Dotierung) fungieren. Die Defektzentren erzeugen zusätzliche Energieniveaus. Es entstehen Donator- E_D bzw. Akzeptorniveaus E_A , die sich in der Energielücke E_g nur einige wenige $k_B T$ unterhalb der Leitungsbandkante E_{Lb} (n -Dotierung), bzw. oberhalb der Valenzbandkante E_{Vb} (p -Dotierung) befinden (flache Störstellenniveaus) und das

⁹Ist $E_g > 3 \text{ eV}$ handelt es sich meist um einen Isolator.

¹⁰Man bezeichnet einen Halbleiter als intrinsisch oder Eigenhalbleiter, wenn er keine Fremdatome enthält, d. h. rein und undotiert ist. Die Anzahl von e^- und h^+ ist bei Eigenleitung gleich groß.

¹¹Man spricht dementsprechend auch von einem Störstellenhalbleiter.

Ferminiveau nach oben bzw. nach unten verschoben. Im Halbleiter ist für die Ionisierung der Donatoratome $D \rightleftharpoons D^+ + e^-$ die Energie $E_{Lb} - E_D$ (Si:P = 44 meV) und für die der Akzeptoratome $A \rightleftharpoons A^- + h^+$ die Energie $E_A - E_{Vb}$ (Si:B = 46 meV) nötig [50]. Da $k_B T$ bei $RT \approx 26$ meV beträgt, ist die Ionisierung der Fremdatome nach der Boltzmann-Statistik unvollständig. Nur durch den Beitrag der Entropiezunahme ergibt sich eine vollständige Ionisierung der Fremdatome. Dabei bleibt die Gesamtheit der Zustände pro Volumeneinheit erhalten. Die Anzahl, der in die Energielücke abgesenkten Zustände vermindert die Anzahl der Leitungsbandzustände um die der Donatorzustände. Von den Donatorniveaus können Elektronen thermisch aus den E_D in das Leitungsband promovieren und als Majoritätsladungsträger die elektrische Leitfähigkeit bestimmen und die Löcher tragen als Minoritätsladungsträger dazu bei. Für die Akzeptorniveaus gilt das Gleiche umgekehrt (vgl. Abb. 2.3).

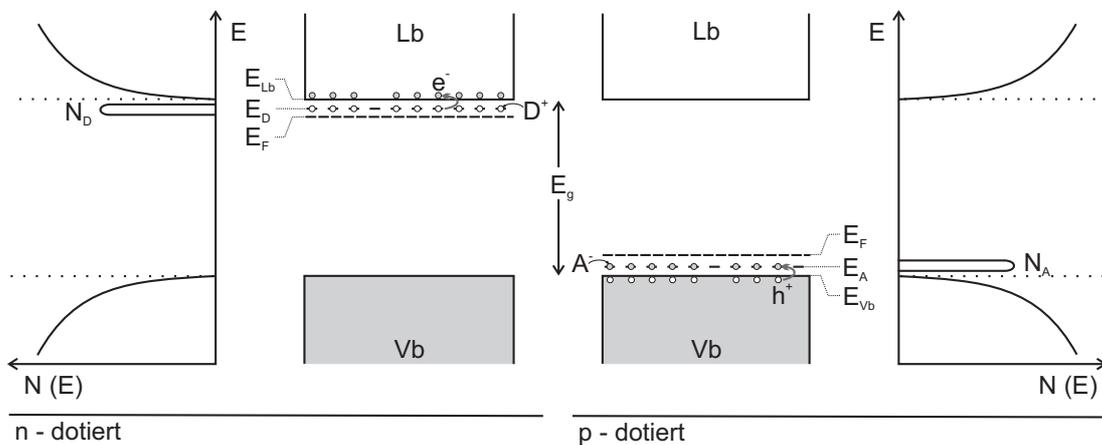


Abbildung 2.3: Zustandsdichten $N(E)$ (außen) und Bandschemata (innen) eines n -dotierten und eines p -dotierten Halbleiters. Nach der Elektronenanregung aus den Donatorniveaus ins Leitungsband bzw. aus dem Valenzband in die Akzeptorniveaus erfolgt die Störstellenleitung durch e^- im Lb bzw. h^+ im Vb.

Die mobilen Ladungsträger werden durch immobile, positiv geladene Donatoren D^+ in n -dotierten und negativ geladene Akzeptoren A^- in p -dotierten Materialien kompensiert. Daraus ergibt sich für den Kontakt zu einer Elektrolytlösung eine völlig andere Situation als bei Metallen.

2.2.1 Halbleiter-Elektrolyt Kontakt

Wird die Halbleiterelektrode in den Redox-Elektrolyten eingetaucht, gleichen sich das Ferminiveau des Halbleiters und die Fermie-Energie des Redoxsystems durch Elektronentransfer über die Phasengrenze hinweg an, bis im Gleichgewicht $E_F(\text{HL}) = E_F(\text{Redox})$ [51]. Durch die geringe Ladungsträgerkonzentration und die raumfesten Ladungen der ionisierten Fremdatome führt dies zur Ausbildung

einer Raumladungszone (Abk. RLZ, engl. *space charge layer*) (vgl. Abb. 2.4). Die Ausdehnung w der resultierenden Raumladungsschicht ist eine Funktion der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ und der Dotierungskonzentration N_D des Halbleiters [52]:

$$w = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e_0 N_D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\varphi_{\text{HI}} - k_B T}{e_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Der Potentialabfall im Elektrolyten ist im Vergleich dazu vernachlässigbar klein (so z.B für n-Si mit $\epsilon = 11,7$ und $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Potential von $E = -0,1 \text{ V vs. SCE}$ etwa 0,3 nm gegen 510 nm).

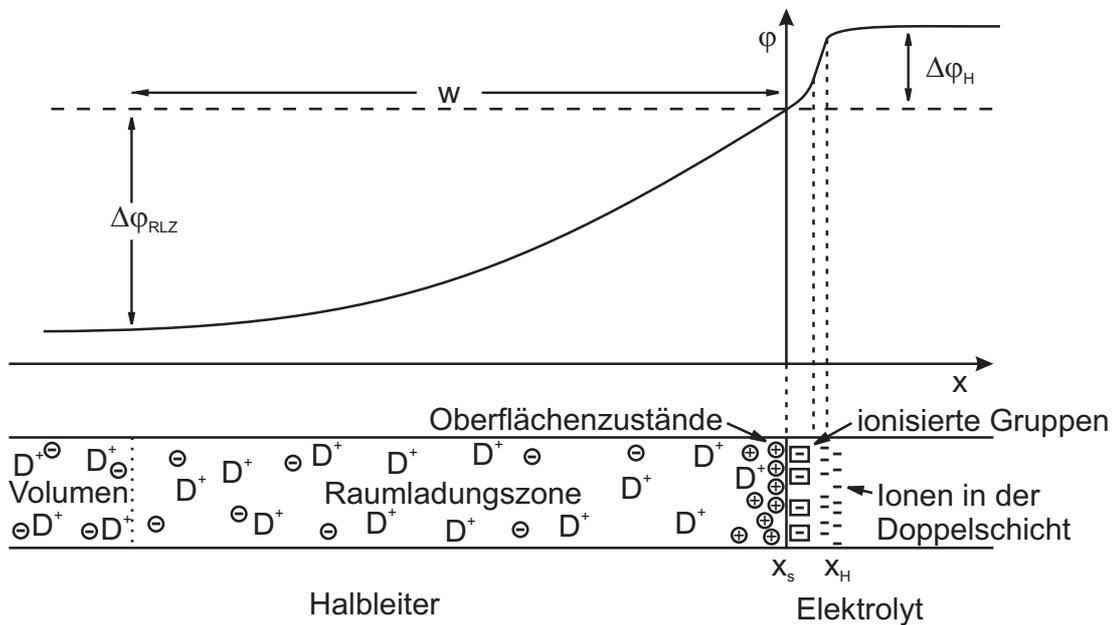


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung und des Verlaufes des Galvanipotentials in einer Halbleiterelektrode bzw. an einer Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche [53].

Das hat zur Folge, dass die Bänder an einer Halbleiteroberfläche, die sich in Kontakt mit einem Elektrolyten befindet, eine feste Position einnehmen. Wird ein Potential an die Halbleiterelektrode angelegt, verschiebt sich E_F und Bänder sowie Bandkanten folgen, mit Ausnahme an der Oberfläche. Wird die Lage von E_F so eingestellt, dass die Bandkanten gerade sind, so wird das anliegende Elektrodenpotential als das Flachbandpotential E_{Fb} bezeichnet. Bei $E \neq E_{\text{Fb}}$ verursacht das Verharren der Bänder an der Oberfläche folglich eine Bandverbiegung (engl. *band bending*). Ist das angelegte Elektrodenpotential bei n -Dotierung negativ vom Flachbandpotential ($E < E_{\text{Fb}}$) sind die Bänder und folglich die Bandkanten von der Oberfläche nach oben gebogen (negative Krümmung) und positiv davon ($E > E_{\text{Fb}}$) entsprechend nach unten (positive Krümmung) [54]. Daraus ergibt

sich an der Oberfläche eine Schicht, die für die Elektronen eine Potentialsenke bzw. einen Potentialwall darstellt. Im ersten Fall reichern sich Elektronen gemäß Gl. 2.20 an der Oberfläche an.

$$n_{\text{Oberfl.}} = n_{\text{Vol.}} \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \Delta\varphi_{\text{HI}}}{k_{\text{B}} T}} \quad (2.20)$$

Man spricht von einer Anreicherungsschicht (engl. *accumulation layer*). Im zweiten Fall verarmt die Oberfläche an Elektronen und man bezeichnet sie dementsprechend als Verarmungsschicht (engl. *depletion layer*). Bei *p*-Dotierung ist das Verhalten genau umgekehrt.

$$p_{\text{Oberfl.}} = p_{\text{Vol.}} \cdot e^{\frac{e_0 \cdot \Delta\varphi_{\text{HI}}}{k_{\text{B}} T}} \quad (2.21)$$

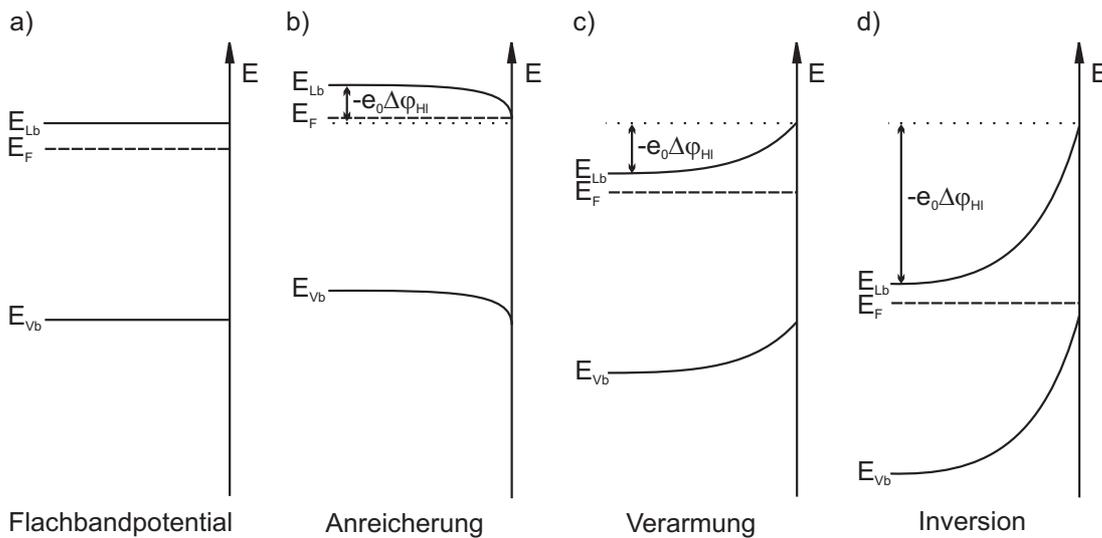


Abbildung 2.5: Verlauf der Bänder an der Oberfläche einer *n*-dotierten Halbleiterelektrode für verschiedene angelegte Potentiale: a) $E = E_{\text{Fb}}$, b) $E < E_{\text{Fb}}$, c) $E > E_{\text{Fb}}$, d) $E \gg E_{\text{Fb}}$

Für einen *n*-dotierten Halbleiter ist demnach bei Potentialen positiv vom Flachbandpotential kein Ladungstransport durch Majoritätsladungsträger möglich und der durch Minoritätsladungsträger so gering, dass praktisch kein Stromfluss stattfindet. Der *n*-Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt sperrt bei anodischer Polarisation unter Lichtausschluss den Strom, der durch das Leitungsband fließt, verhält sich also wie eine Diode mit anodischer Sperrrichtung und zeigt korrespondierendes Verhalten in der Strom-Spannungskurve.

2.3 Organische Monolagen

Die Selbstorganisation von Molekülen zu Monolagen, auf der Oberfläche eines Festkörpers aus einer Lösung, erfolgt spontan durch die Bindungsbildung zwischen einem Atom oder einer funktionellen Gruppe dieser Moleküle und dem Substrat [55–58]. Mit der Chemisorption geht eine Abnahme der Entropie durch die Bildung der geordneten Schicht einher. Sie wird durch attraktive intermolekulare Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte, London-Kräfte) und/oder einer Zunahme der Entropie des umgebenden Mediums kompensiert [56, 57]. Die bindungsbildende Komponente, über die das Molekül auf dem Substrat adsorbiert, wird als Kopf- oder Ankergruppe (engl. *head group*, *anchor group*) bezeichnet. Ihr anhängig ist das Molekülgerüst (engl. *backbone* oder *spacer*). Die Moleküle ordnen sich innerhalb der dicht gepackten Schicht gewöhnlich so an, dass die Molekülachse um einen Torsionswinkel ϕ (engl. *twist angle*) gedreht, in einem gewissen Neigungswinkel θ_t (engl. *tilt angle*) zur Substratoberfläche in eine bestimmte Raumrichtung krängt. Diese wird durch die Projektion des geneigten Moleküls auf die Oberfläche erhalten und durch den Winkel χ_t beschrieben (vgl. Abb. 2.6). χ_t ist folglich nur für $\theta_t \neq 0$ definiert [58].

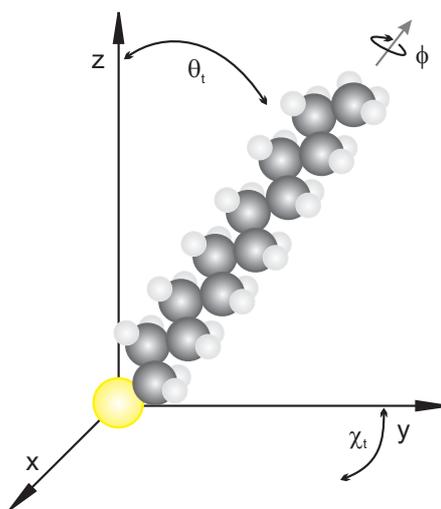


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Freiheitsgrade eines adsorbierten Moleküls am Beispiel eines aliphatischen Alkanthiols [57].

Der Mechanismus der Selbstorganisation wird von einer Vielzahl interagierender Einflussgrößen bestimmt, bei denen man zwischen internen und externen Parametern unterscheidet [57] (vgl. Tabelle 2.1). Bei den internen Parametern handelt es sich um die Konstitution und Morphologie der Moleküle und des Substrates, welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmen, die für die Selbstorganisation relevant sind. Eine SAM ist per definitionem eine geordnete, dicht-gepackte Monolage eines Moleküls. Die Packungsdichte der Moleküle in der SAM ergibt sich aus der Adsorbatstruktur. Eine sol-

che geordnete Überstruktur entsteht in Abhängigkeit von der Bindungsstelle der Ankergruppe auf dem Substrat, den Einheitsvektoren und der Symmetrie der Einheitsmasche, sowie der Anzahl der Moleküle, die sie enthält. Einkristalline Oberflächen weisen durch die ihnen eigenen geometrischen Strukturen jeweils spezielle Bindungsplätze mit spezifischen Bindungsenergien auf, die für die Kinetik der Adsorption und die Struktur der Adsicht grundlegend sind. Die jeweilige Orientierung und Korrugation der Oberfläche des Substratgitters geben zudem eine Periodizität vor, die bei symmetrischer Übereinstimmung der Adsorbatstruktur die Ursache für das Zustandekommen von einfachen Überstrukturen oder im Falle einer vergrößerten Periode von Koinzidenzstrukturen ist. Ist die Struktur des Adsorbatnetzes inkommensurabel, d. h. unabhängig von der Unterlage kommt es zu inkohärenten Strukturen, wie sie z. B. Leung et al. bei SAMs von 1,6-Hexandithiol und Tao et al. von Mercaptopropionsäure jeweils auf Au(111) beobachten konnten [59, 60]. Bezüglich des Moleküls ist die Adsorbatstruktur zunächst vom Bindungswinkel der Kopfgruppe abhängig, da dieser den Neigungswinkel θ_t des Molekülgerüsts zum Substrat bestimmt. Darüber hinaus hängt die Orientierung der Molekülkette von deren Konstitution und Konformation sowie von den verbleibenden Freiheitsgraden ab. Auch die Korrugation des Molekülgerüsts ist ein nicht zu vernachlässigender Faktor [57]. Nach der Chemisorption sind die nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen die verantwortlichen Kräfte für die Selbstorganisation. Je nach Konstitution und Abstand der Moleküle kann es sich dabei um van der Waals-, π - π - und π -H-Wechselwirkungen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülgerüsten handeln [56, 57, 61, 62]. Ihr Gesamtbetrag steht folglich im proportionalen Verhältnis zur Kettenlänge [57, 63, 64]. Dies gilt sowohl für die intermolekulare Attraktion, als auch für die zwischen den Molekülen und dem Substrat. So konnten Lavrich et al. mittels TPD (engl. *temperature-programmed desorption*) und der Reflexion von Helium-Atomstrahlen (engl. *Helium beam reflectivity*) nachweisen, dass die Enthalpie der Physisorption eine Funktion der Kettenlänge ist, während die der Chemisorption davon völlig unabhängig ist [65]. Die Thermodesorptionsspektren von aliphatischen Alkanthiolen verschiedener Kettenlängen lieferten einen nahezu konstanten Wert von etwa $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Aktivierungsenergie der Desorption aus dem chemisorbierten Zustand. Dies entspricht gleichzeitig der Bindungsenergie zwischen dem Thiolat-Schwefel und dem Au(111)-Substrat. Bei physisorbierten Molekülen trug eine zusätzliche CH_2 -Gruppe im Molekülgerüst hingegen eine Erhöhung von $6,2 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und in zyklischen Thiolen von $8,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zur Enthalpie der Physisorption bei. Eine Doppelbindung in der Molekülkette erbrachte einen Zuwachs von $6,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Schon für Decanthiol auf Au(111) erreichte die Energie der Physisorption mit $104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen vergleichbaren Wert, wie die der Chemisorption. Bei Molekülgerüsten größerer Kettenlänge als $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ wird die Chemisorption des Schwefels als primäre Triebkraft der Adsorption von den dann stärkeren van der Waals-Kräften abgelöst.

Weisen die Moleküle ein Dipolmoment auf, kommen zu den attraktiven zusätz-

lich repulsive elektrostatische Wechselwirkungen mit ins Spiel. Die Orientierung der Moleküle und mit ihr die Überstruktur hängen auch wesentlich von der Bedeckung θ der Substratoberfläche mit Adsorbatmolekülen ab. Für eine bestimmte Molekül-Solvens-Kombination ist diese für eine gegebene Konzentration und Temperatur lediglich eine Funktion der Zeit und somit einfach mit der Modifikationsdauer zu variieren. Je nach Bedeckung bestehen bestimmte Phasen mit spezieller Struktur (siehe S. 21). Die Erhöhung von θ_t vollzieht sich bis zu einem systemspezifischen Wert, bei dem ein Phasenübergang zu einer anderen Adsorbatstruktur, meist unter Reorientierung und Bildung von Domänen erfolgt [66–68].

Im Gegensatz zu den internen Parametern handelt es sich bei den externen um die variablen Größen für das *self-assembly* einer gegebenen Molekül-Substrat-Kombination. Zu ihnen gehört die Temperatur, durch die die Kinetik der Selbstorganisation stark beeinflusst wird. Das gilt in geringerem Maße für die Adsorption der Moleküle auf dem Substrat, als viel mehr für deren Anordnung und Ausrichtung zur dicht-gepackten Phase [62, 64, 69, 70] (siehe S. 21). Bezüglich des Adsorptionsprozesses der Moleküle ist eine höhere Temperatur vorteilhaft, um die Chemisorptionsbarriere zu überwinden. Diese trennt den physisorbierten vom chemisorbierten Zustand der Moleküle und entspricht in diesem Sinne einer Aktivierungsenergie, die für Thiole auf Au unabhängig von der Kettenlänge ist und zu etwa $29 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,3 eV) abgeschätzt werden konnte [65]. Für eine bestehende SAM gibt es verschiedene Temperatureffekte. Durch Wärmeenergie können fest-fest und fest-flüssig Phasenübergänge induziert werden. Weitere Wärmezufuhr führt schließlich zur Desorption oder sogar zur Dissoziation der Moleküle. Die thermische Behandlung von SAMs findet aufgrund des *annealing effect* breite Anwendung. Die Temperaturerhöhung dient hierbei dem Ausheilen von Defekten und dem Wachstum der Domänen. Da sich die Größe der Domänen durch den Anteil der ungeordneten Domänengrenzen umgekehrt proportional zur Defektdichte der Molekülschicht verhält, kann beides teilweise erheblich zur Verbesserung der Qualität der SAM beitragen.

Die Natur des Lösungsmittels wirkt sich ebenfalls auf die Geschwindigkeit des *self-assembly* aus. Entgegengesetzt dem Einfluss der Temperatur, ist das Solvens jedoch mehr für die Wachstumsphase, als für die vollständige Schicht von Bedeutung [71]. So beobachteten Dannenberger et al. mittels SHG (*second harmonic generation*) eine vierfach höhere Geschwindigkeit für die Ausbildung einer Monolage von 12-(4-Nitroanilin)-Dodecanthiol auf polykristallinem Gold aus Hexan, als aus Ethanol [66]. Ein Vergleich von Lösungsmitteln unterschiedlicher Kettenlänge zeigte, dass die anfängliche Geschwindigkeit der Chemisorption von Docosanthiol auf Gold mit steigender Kettenlänge der Solvensmoleküle abnimmt [72]. Diese Beobachtung wurde mit der verringerten Mobilität der zu adsorbierenden Moleküle im Lösungsmittel erklärt. Ob die Löslichkeit der Moleküle im Solvens umgekehrt proportional zur Triebkraft der Adsorption ist und in diesem Zusammenhang ein entsprechender hydrophober bzw. solvophober Effekt existiert, ist bis dato

Umstand kontroverser Diskussionen [73–75]. Unzweifelhaft dagegen ist das inverse Verhältnis der Moleküllöslichkeit zur Qualität der SAM, wie Schneider et al. zeigen konnten [76]. Die Konzentration der Moleküle in der Lösung beeinflusst besonders die Anfangsphase der Adsorption [70]. Dabei führen höhere Konzentrationen schneller zu einer vollständigen Monolage.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der internen und externen Parameter, die Triebkraft und Kinetik des Wachstums von SAMs bestimmen.

interne Parameter	externe Parameter
Kopfgruppe	Temperatur
Molekülgerüst (Länge, Korrugation)	Lösungsmittel
Endgruppe	Konzentration
Molekülkonfiguration, -konformation	Modifikationszeit
Substrat (Orientierung, Korrugation)	Bedeckung
Freiheitsgrade (θ_t , χ_t , ϕ)	

Aus der großen Anzahl variabler Parameter ergibt sich eine Fülle an Variationsmöglichkeiten für molekulare Schichten. Über die Länge des Molekülgerüsts können die Schichtdicken der SAMs und mit ihnen die intermolekularen Wechselwirkungen der konstituierenden Moleküle variiert werden [56, 58, 63, 64, 71, 77] (siehe oben). Außerdem können über Modifikationen der aliphatischen *spacer* durch aromatische Gruppen die sterischen und elektronischen Eigenschaften der SAMs beeinflusst werden [78]. Darüber hinaus besteht die Option Moleküle zu verwenden, die zusätzlich eine funktionelle Gruppe als Endgruppe (engl. *end group*) am Molekülgerüst tragen oder nach dem *self-assembly* eine ω -Funktionalisierung durchzuführen. Letztere Vorgehensweise hat den Vorteil, dass keine Beeinflussung oder Veränderung des Selbstorganisationsprozesses durch die Bifunktionalität erfolgt. Terminale Funktionalisierungen können eine Vielfalt von Effekten auf die SAM ausüben. So können Endgruppen intermolekulare Wechselwirkungen erzeugen, die sich auf die Packungsdichte und die Freiheitsgrade der Orientierung (θ_t , χ_t , ϕ) des Moleküls auswirken [59, 79]. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten am Molekülgerüst hat auch die Raumerfüllung einen Einfluss auf diese Freiheitsgrade [80, 81], ebenso wie Attraktion oder Repulsion durch elektrostatische Wechselwirkungen im Falle polarer oder ionischer Gruppen. Ist die chemische Reaktivität der Endgruppen untereinander hinreichend stark ausgeprägt, kann es zur internen Polymerisation durch deren Verbindung (engl. *cross-linking*) kommen [82–87]. Bei ausreichend starken Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen der SAM und funktionellen Gruppen der in Lösung verbliebenen Moleküle ist die Bildung von Multilagen möglich [88]. Weist die Endgruppe ebenfalls eine Affinität zum Substrat auf, kann es zu einer kompetitiven Adsorption kommen, durch die das Molekül in einer abweichenden Orientierung [57],

flach liegend [59, 89] oder sogar umgekehrt auf der Oberfläche gebunden werden kann. Die chemische Modifikation einer bestehenden SAM durch ω -Funktionalisierung umgeht diese mitunter nachteiligen Effekte und eröffnet die Möglichkeit, die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Oberfläche gezielt einstellen und Folgereaktionen durchführen zu können. Dabei bietet die nahezu unerschöpfliche Vielfalt der organischen Chemie an Molekülen, Isomeren und Reaktionen eine immense Variabilität der chemischen Reaktivität von SAM-beschichteten Oberflächen [90–92]. Dieses enorme Potential der gezielten chemischen Modifikationen der Substratoberfläche hat im Zusammenhang mit SAM-Beschichtungen die Begriffe *tailoring*, das Maßschneidern und *tunability*, dem (Ab)Stimmen von Oberflächeneigenschaften etabliert.

In der Elektrochemie ermöglicht die Potentialkontrolle der modifizierten Oberfläche Ladungstransfers und somit Reaktionen an der elektrolytseitigen Grenzfläche der SAMs kontrolliert ablaufen zu lassen [90, 93, 94]. Das elektrische Feld kann sich zudem auf die Struktur der Moleküle bzw. der SAM auswirken, so dass in diesen Fällen potentialabhängige Überstrukturen zustande kommen, die durch reversible Phasenübergänge ineinander übergehen [öm99b, 60, 96–98]. Die Molekülschicht auf der Elektrodenoberfläche verändert das Verhalten der Doppelschicht erwartungsgemäß enorm. So führt die geringere Permittivität der SAMs und die größere Distanz der OHP von der Elektrodenoberfläche im Allgemeinen zu einer Abnahme der Kapazität. Die Oberfläche wird für im Elektrolyt gelöste Spezies blockiert, sodass es zu einer Inhibierung von Adsorptionsprozessen und deren Folgereaktionen kommt [55]. Eine Hemmung ergibt sich ebenfalls für Ladungstransfers, in deren Folge sich die Geschwindigkeiten bei Redoxreaktionen deutlich verringern. Dies konnte durch eine Vielzahl von Untersuchungen gezeigt werden, in denen Metallkomplexe auf SAM-Oberflächen gebunden wurden und dort als Redoxzentren fungierten [99–104]. Das so Ladungstransferreaktionen nicht vollkommen unterdrückt werden, ist einer mehr oder weniger ausgeprägten elektronischen Leitfähigkeit der SAMs geschuldet, die je nach Molekül auf unterschiedliche Beiträge verschiedener Mechanismen zurückgeht (siehe Abschnitt 2.3.3). Auch hierbei hat die Terminierung durch funktionelle Endgruppen einen großen Einfluss [105, 106]. Zusätzlich kann sich der Ladungstransfer durch die SAM über deren Penetration durch Ionen vollziehen [107]. Dieser Prozess trägt ebenfalls zur Leitfähigkeit durch die Grenzfläche bei, aber es handelt sich dabei nicht um eine Leitung über oder durch die Moleküle, wie beim *tunneling* und *hopping* von Elektronen, sondern um eine Diffusion zwischen den Molekülen hindurch. Dabei wird die Permeabilität der SAM gegenüber Ionen durch die Packungsdichte der Moleküle und die Defektdichte der Molekülschicht bestimmt. Trotzdem oder gerade deshalb kann die Permeation einer gegebenen SAM im gewissen Umfang durch die externen Parameter beeinflusst oder im Falle einer Potentialabhängigkeit der Molekülkonformation oder der Überstruktur der Molekülschicht im elektrochemischen Versuchsaufbau sogar über das Elektrodenpotential kontrolliert werden (siehe oben). Die elektrische Isolation

SAM-beschichteter Elektroden ist aufgrund dieser Ladungstransfers nur unvollkommen und erstreckt sich über ein mehr oder weniger ausgeprägtes, systemabhängiges Potentialfenster. In Membran analogen Lipid-Doppelschichten auf Elektrodenoberflächen [ösche97, 109, 110] kann, so denn erwünscht, eine höhere Permeabilität nach dem Vorbild der Natur, durch Integration ionophorer Polypeptide wie Gramicidin A¹² erreicht werden, die in der Lage sind als Ionenkanäle zu fungieren [114–119].

Die Modifikation von Oberflächen durch Schichten organischer Moleküle erfolgt in Abhängigkeit vom jeweiligen Material auf unterschiedliche Weise [56]. Dem zu Grunde liegen die unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Substratoberfläche, die sich in spezifischen Wechselwirkungen bzw. Bindungscharakteristika des Adsorbates äußern [57]. Während auf metallischen Substraten die Selbstorganisation einer Adsorption entspricht, deren Bindungsenergien zwischen Physisorption ($20 - 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Chemisorption ($100 - 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) rangieren, handelt es sich bei der Bindungsbildung auf kovalenten Materialien wie Halbleitern und deren Oxiden sowie bei metallischen Oxiden, um echte chemische Reaktionen, welche die Moleküle über lokalisierte kovalente Bindungen an die Oberfläche binden [23, 120, 121]. Demnach spricht man bei diesen Oberflächen auch nicht von *self-assembly*, sondern vom *grafting* (dt. transplantieren, pfpfen) der Moleküle. Die Archetypen der beiden Prozesse sind Thiole auf Goldoberflächen [122] und Silane auf SiO_2 [123].

2.3.1 Selbstorganisation auf Au(111)

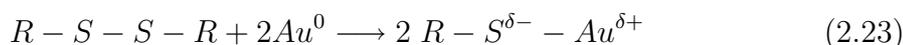
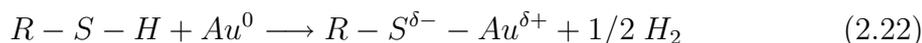
Es existieren im Wesentlichen drei verschiedene Verfahren, um Monolagen organischer Moleküle auf eine Festkörperoberfläche aufzubringen. Nach der Langmuir-Blodgett-Methode wird die Substratoberfläche senkrecht durch einen Langmuir-Film gezogen, wobei die hydrophilen Endgruppen auf das Substrat übergehen und dort haften bleiben [124]. Beim zweiten Verfahren werden die organischen Moleküle aufgedampft oder sublimiert und auf einem in geeigneter Weise gekühlten Substrat abgeschieden. Man unterscheidet dabei zwischen der physikalischen und der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition*, *chemical vapour deposition*, Abk. PVD, CVD), sowie der Molekularstrahl-Epitaxie (engl. *organic molecular beam epitaxy*, Akr. OMBE). Die dritte Variante ist die Selbstorganisation, bei der es sich um die Adsorption eines oberflächenaktiven Moleküls aus der Gas- oder Flüssigphase handelt.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Modifikation der Au-Elektrode mittels einer Schicht organischer Moleküle ausschließlich durch *self-assembly*. Dabei

¹²Gramicidin A ist ein lineares Pentadecapeptid alternierender L- und D-Aminosäurereste mit einer N-terminalen Formyl-Gruppe und einer C-terminalen β -Ethanolamid-Gruppe [111]. Es besitzt die Fähigkeit in biologischen Membranen Ionenkanäle zu bilden [112] und ist deshalb von großer Bedeutung in der Biochemie [113].

wurde der Au(111)-Kristall ohne Potentialkontrolle in eine verdünnte Lösung der oberflächenaktiven Moleküle getaucht.

Die Triebkraft für die Selbstorganisation der Thiole auf der Goldoberfläche ist die starke Bindungsenergie des Schwefels der Thiolgruppe mit den Goldatomen ($170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der Gewinn der van der Waals-Energie durch die geordnete Anordnung [56]. Unter den bis dato vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für die Chemisorption von Thiolen und Disulfiden gelten die folgenden allgemein als gültig [125]:



Die Reaktion läuft demnach im Falle der Thiole über die Oxidation des Au-Atoms, an welches das Molekül bindet, sowie die Reduktion des Wasserstoffs der Thiolgruppe und bei den Disulfiden über die oxidative Addition der S-S-Bindung an die Au-Oberfläche. Die Adsorption der Thiole induziert die Aufhebung der Rekonstruktion. Diese geht bei der Molekülklasse der Alkanthiole mit der Entstehung von charakteristischen Leerstelleninseln (engl. *vacancy islands*) monoatomarer Tiefe in der Oberfläche des Au(111)-Substrates einher [0001, 92, 126, 127].

Für die Adsorption unter Potentialkontrolle aus 0,1 M H_2SO_4 konnten Petri et al. zeigen, dass die Bildung der Leerstelleninseln im Falle der Mercaptopropionsäure weder mit der Adsorption der Moleküle, noch mit der Aufhebung der Rekonstruktion, sondern zeitgleich mit dem Phasenübergang der ungeordneten zur gestreiften Struktur auftritt [130]. Weder Ursache, noch Mechanismus dieser Reaktion sind jedoch bis dato geklärt und es werden verschiedene, teils konträre Ursachen diskutiert [91, 96, 130, 131]. So erklären Petri et al. die Leerstelleninseln bei der bereits erwähnten Adsorption von Mercaptopropionsäure aus 0,1 M H_2SO_4 unter Potentialkontrolle über die Kompression der obersten Goldlage durch die adsorbierte Thiolschicht [130]. Ihrer Argumentation zu folge bevorzugen Thiole die Adsorption auf dicht gepackten Oberflächen und führen das Ausbleiben der Inselbildung durch die Aufhebung der Rekonstruktion in Anwesenheit von Mercaptopropionsäure als Beleg für ihre Hypothese an. Dementgegen fanden Untersuchungen der Adsorption ohne Potentialkontrolle von Sandy et al., sowie Fenter et al. und Poirier et al. eine Vergrößerung der Gitterkonstanten der Au(111)-Einheitsmasche bei der Adsorption von Thiolen aus ethanolischer Lösung [132–134]. Eine einwandfreie Erklärung bleibt also zu erwarten.

Die Bindungstellen des Thiol-Schwefels auf der Au(111)-Oberfläche weichen in Abhängigkeit vom Molekülgerüst und der Kopfgruppe voneinander ab [58]. Bei aliphatischen Thiolen erfolgt sie überwiegend in einer dreifachen Muldenlage (engl. *threefold-hollow-site*), wodurch eine Bedeckung von $\theta \approx 0,3$ zustande kommt, die eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aufweist [127]. Darüber hinaus

ist die Überstruktur des Adsorbates eine Funktion der Bedeckung θ . Klar unterschieden werden kann dabei nur zwischen den beiden Grenzfällen der niedrigsten Bedeckung, die als liegende bzw. gestreifte Phase bezeichnet wird und der höchsten Bedeckung bei einer vollständigen, geschlossenen ML, der stehenden Phase. Dabei findet die Bildung der liegenden Phase in dem ersten schnellen Schritt der SAM-Bildung statt. Die zugehörige Zeitskala bewegt sich typischerweise im Minutenbereich. Im zweiten langsamen Schritt, der mehrere Stunden bis Tage dauern kann, bildet sich die stehende geordnete Phase [67]. Man spricht dabei von Oberflächenkristallisation oder einem flüssig-fest Phasenübergang. Für θ zwischen niedrigster und höchster Bedeckung treten in Abhängigkeit der Freiheitsgrade und auftretenden Wechselwirkungen für das jeweilige Molekül unterschiedliche Phasen mit verschiedener Überstruktur auf. Dies impliziert Phasenübergänge, deren Natur und Ursache bis heute nicht eindeutig geklärt werden konnte. Häufig genug treten selbst für ein und dasselbe Molekül abweichende Beobachtungen und Unstimmigkeiten gegenüber den Aussagen der Theorie auf. Sie sind jedoch ein eindeutiger Beweis dafür, dass es sich bei Thiol-SAMs auf Au(111) um sehr dynamische Systeme mit hoher Oberflächenmobilität handelt. Um den maximalen vdW-Kontakt zwischen den Molekülgerüsten wieder herzustellen, neigen sich die Moleküle in eine bestimmte Raumrichtung χ_t , im Falle der aliphatischen Alkanthiole um $\theta_t \approx 26 - 28^\circ$ gegen die Oberflächennormale und rotieren um einen Torsionswinkel $\phi \approx 52 - 55^\circ$ [58, 127].

Neben der Bindung zwischen Kopfgruppe und Substrat und den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülgerüsten über van der Waals-Kräfte, treten letztere im Falle aromatischer Moleküle auch über $\pi - \pi$ - Wechselwirkungen sowie zwischen den Endgruppen bei ω -funktionalisierten Molekülen auf. Diese Wechselwirkungen können sowohl attraktiver als auch repulsiver Natur sein und haben, wie bereits beschrieben, einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der SAM-Bildung sowie deren Adsorbatstruktur (siehe S. 17). Das Verhalten der SAM wird also zusammenfassend bestimmt durch:

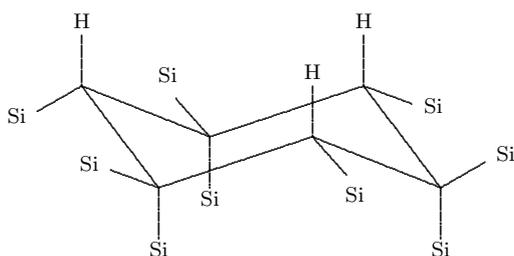
- Bindungsplatz
- Bindungsstärke
- Bindungswinkel
- Nächste-Nachbar Abstand
- Intermolekulare Wechselwirkungen
- Endgruppen Wechselwirkungen

Darüber hinaus ist die Temperatur sowohl bei der Kinetik der SAM-Bildung als auch bei der Ausbildung der Fernordnung ein wichtiger Faktor. So können SAMs verschiedener Moleküle nur durch Tempern in die thermodynamisch stabile Struktur gelangen [135, 136].

2.3.2 Oberflächenreaktionen auf Si(111)

Im Gegensatz zum enormen Umfang an Untersuchungen und Literatur zur organischen und metallorganischen Chemie des Siliziums in Lösung, befindet sich dessen Oberflächenchemie noch in den Anfängen. Nach Pionierarbeiten durch Heinz Gerischer wurde das Thema erst wieder seit Mitte der Neunziger Jahre maßgeblich durch die Gruppen von Chidsey [137], Yates [138], Lewis und Allongue neu belebt. Letztlich bewirkte der Einzug der Nanotechnologie in die Nachrichten-, Informations-, und Elektrotechnik einen sprunghaften Anstieg der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der modifizierten Siliziumoberflächen [21, 24, 120, 139–159].

Die Reaktivität einer einkristallinen Siliziumoberfläche durch freie Valenzen (engl. *dangling bonds*, Abk. *db*) auf der Oberfläche nach deren Erzeugung, bedingt die Bildung der Oxidschicht an Luft. Durch Abätzen der Oxidschicht mit Flusssäure entsteht eine atomar glatte Siliziumoberfläche, deren *db* durch Wasserstoffatome abgesättigt sind. Im Falle von Si(111) liegt nach der nasschemischen Wasserstoffterminierung eine monohydridterminierte $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Oberfläche vor:



Da alle *db* gesättigt sind, erlischt die Triebkraft für Rehybridisierungen oder Bildung nichtbindender Zustände durch etwaige Rekonstruktionen. Die (1×1) -Struktur der Oberfläche bleibt erhalten [160].

Aufgrund der hohen Bindungsstärke zwischen Wasserstoff und Silizium ($E_B(\equiv\text{Si}-\text{H}) = 365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist die wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche gegenüber Sauerstoffoxidation an Luft stabil und somit ein idealer Ausgangspunkt für weiterführende Reaktionen. Von den Funktionalisierungen der Si—H- und Si—Si-Bindungen, die für molekulare Verbindungen bekannt sind, konnten einige mit Erfolg auf Oberflächen übertragen werden. Das dies nicht für alle Reaktionen gilt, liegt an den veränderten elektronischen Eigenschaften der Si-Atome durch das unterliegende Kristallvolumen. Im Unterschied zu der Adsorption organischer Moleküle auf Metallen, werden zu den Atomen der Siliziumoberfläche lokalisierte, d.h. gerichtete kovalente Bindungen gebildet. Die Struktur der organischen Molekülschicht ist dadurch zwangsläufig in Übereinstimmung mit der Oberflächenstruktur der Unterlage. Die maximale Bedeckung wird dabei lediglich durch zwei Faktoren bestimmt: Zum einen von der Größe bzw. dem Volumen der Moleküle

bezogen auf die Einheitsmasche der Si(111)-Oberfläche und zum anderen davon, wie die Orbitalorientierung der Oberflächenatome mit der Hybridisierung der an diese bindenden Atome zusammenpasst. Durch die starre kovalente Bindung ist die Mobilität der Moleküle auf der Si-Oberfläche im Gegensatz zu der auf Metallsubstraten sehr eingeschränkt. Diese verminderte Mobilität behindert die Ausbildung einer Fernordnung, weshalb organische Molekülschichten auf Silizium weniger geordnet sind als auf Metalloberflächen.

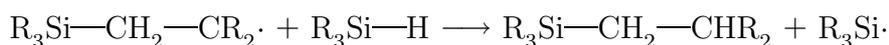
In Lösung werden organische Siliziumverbindungen aus Silanen oder deren organischen Derivaten durch Austausch der Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen hergestellt. Die Herstellung der dafür erforderlichen Si-C-Bindung erfolgt dabei meist nach drei Methoden:

- oxidative Addition
- nucleophile Substitution
- Hydrosilylierung

Die oxidative Addition verläuft durch die Reaktion von Organylhalogeniden RX an elementares Silizium in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator.

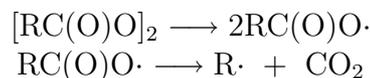
Bei der nucleophilen Substitution wird ein siliziumgebundenes Halogenid in einer Metathesereaktion durch ein Organylanion R^- ersetzt.

Bei der Hydrosilylierung [161, 162] handelt es sich um eine radikalische Addition ungesättigter Kohlenstoffverbindungen $H_2C=CR_2$ oder $HC\equiv CR$ an eine $\equiv Si-H$ -Bindung von Silanen [163]. Diese verläuft jedoch nicht über freie Radikale, sondern durch direkte Einlagerung, die als Insertion bezeichnet wird [ögtle88]. Dabei wird zunächst die Si-H-Bindung unter Bildung eines Siliziumsradikals [165] und eines Wasserstoffradikals gespalten. Anschließend insertiert das endständige C-Atom der terminalen Mehrfachbindung zwischen das Silizium- und das Wasserstoffatom der Si-H-Bindung bzw. geht das Silanwasserstoffatom auf die ungesättigte Verbindung über. Die Aktivierung der Si-H-Bindung durch homolytische Spaltung in Si- und H-Radikale kann über Radikalstarter, durch UV-Bestrahlung oder thermisch erfolgen [166], wobei photonische und thermische Aktivierung dem gleichen Mechanismus folgen. Die radikalinduzierte Hydrosilylierung verläuft über folgende Radikalkettenreaktion [167]:

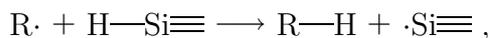


Die Modifikation von wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen durch Alkane über eine stabile kovalente Si-C-Bindung [168] wurde erstmalig 1993 durch

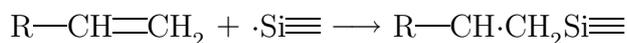
Chidsey et al. durchgeführt [169], weshalb die Addition von Alkenen an Si-Oberflächen nach der folgenden Methode auch als Chidsey-Mechanismus bezeichnet wird. Dabei wurde Diacylperoxid als Radikalstarter verwendet. Das Diacylperoxid reagiert über eine homolytische Spaltung zu zwei Alkoxyradikalen, die in ein Alkylradikal und CO_2 zerfallen:



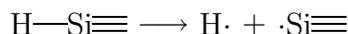
Das Alkylradikal kann nun ein $\text{H}\cdot$ von einer $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Gruppe abstrahieren und erzeugt ein Siliziumradikal an der Oberfläche



das anschließend in einer Insertionsreaktion das Alken über eine kovalente Kohlenstoff-Silizium-Bindung an die Oberfläche addiert:



Das Kohlenstoff-Radikal kann im abschließenden Teilschritt der Kettenreaktion ein Wasserstoffatom von einer benachbarten $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Bindung oder das Allyl-H vom α -C-Atom einer noch nicht abreagierten ungesättigten Verbindung abstrahieren. Die photonisch aktivierte Hydrosilylierung [170] verläuft ebenso wie die thermisch aktivierte [171–173] über die Bildung eines Silizium- und eines Wasserstoffradikals durch homolytische Spaltung der $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Bindung.



Der weitere Fortgang der Reaktion ist analog dem der radikalinitiierten Variante. Die photonische Aktivierung wurde erstmals 1997 durch Chidsey et al. mit UV-Strahlung von 185 und 253,7 nm Wellenlänge an $\text{H}-\text{Si}(111)$ und 350 nm an $\text{Cl}-\text{Si}(111)$ (siehe unten) durchgeführt [168]. Die Radikalbildung verläuft auch schon mit Strahlung deutlich geringerer Energie ($\lambda > 500\text{nm}$), wodurch sich jedoch die Reaktionszeiten für die $\theta \approx 1\text{ML}$ signifikant erhöhen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Modifikation der Oberfläche bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu benötigt die thermisch aktivierte Hydrosilylierung Reaktionstemperaturen von $\vartheta \geq 150^\circ\text{C}$. Da die Siedetemperaturen von Alkenen und Alkinen i. Allg. bei deutlich niedrigeren Temperaturen liegen, ist ein hochsiedendes inertes Lösungsmittel Voraussetzung für die Durchführung der Methode [172].

Zwei weitere Methoden zur Alkylierung von Si-Oberflächen wurden von Bansal und Lewis [174] und von Boukherroub et al. [175] entwickelt. Bei der Halogenierung/Alkylierung nach Bansal und Lewis wird die H-terminierte Si-Oberfläche für 20–60 min bei 80–100°C in Gegenwart von PCl_5 in Chlorbenzol mit Benzoylperoxid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ als Radikalstarter erhitzt [176, 177], wodurch eine Cl-terminierte Si-Oberfläche erhalten wird. Danach wird diese mit Organolithium- ($\text{R}-\text{Li}$) oder Grignard-Verbindungen ($\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$) alkyliert.

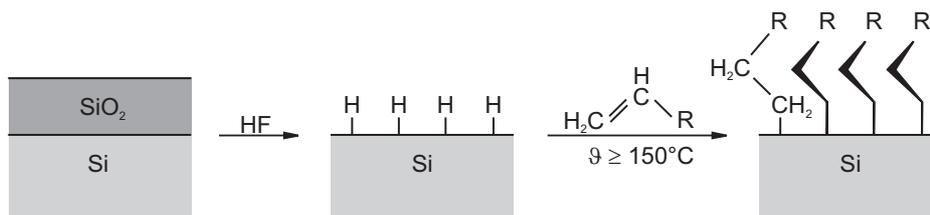
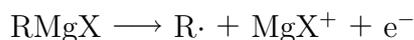


Abbildung 2.7: Schema der Modifikation von Si-Oberflächen durch thermisch aktivierte Hydrosilylierung [172].

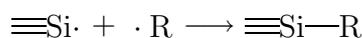
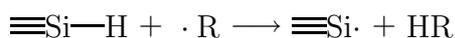


Die Reaktionszeit variierte dabei je nach Kettenlänge des Alkyl- bzw. Arylrestes zwischen 30 Minuten und 8 Tagen und ergab über kovalente Si-C-Bindungen gebundene Monolagen der organischen Moleküle. In anschließenden XPS-Messungen konnten keine Cl-Atome mehr auf der Si-Oberfläche und keine Oxidation nachgewiesen werden.

Boukherroub et al. hingegen gingen unter Verwendung von RMgBr den direkten Weg durch Alkylierung der $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Oberfläche. Die Reaktion verläuft nach einem dreistufigen Mechanismus [178]. Im ersten Schritt wird das Alkylradikal gebildet:



Im zweiten Schritt abstrahiert ein Alkylradikal das Wasserstoffatom einer $\equiv\text{Si}-\text{H}$ -Gruppe unter Bildung eines Si-Radikals, welches dann seinerseits mit einem weiteren Alkylradikal rekombinieren kann:



In späteren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass bei dieser Methode, wenn auch nur in geringem Ausmaß, doch Verunreinigungen mit Halogenalkanen RX und Lithium bzw. Magnesium unumgänglich sind [179, 180].

Darüber hinaus können organische Moleküle auf Si-Oberflächen auch über Si-O-Bindungen gebunden werden. Diese Alkoxylierung kann mit Alkoholen und Aldehyden über eine photonische [181] oder eine thermische Aktivierung [182] durchgeführt werden. Die Reaktionsmechanismen der thermischen Alkoxylierung konnten durch Untersuchungen von Boukherroub et al. aufgeklärt werden [183]. Im Falle von Alkoholen (Abb. 2.8) erfolgt die Bindungsbildung über einen nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe auf ein Oberflächenatom

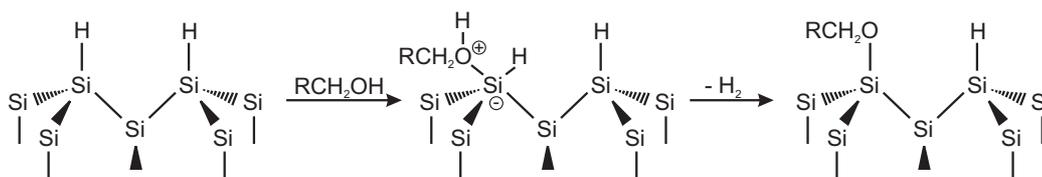


Abbildung 2.8: Mechanismus der Alkoxylierung einer Si(111)-Oberfläche durch Alkohole [183].

des Siliziums. Durch die anschließende Abspaltung von H₂ wird die oxidative Addition vollendet.

Bei der Alkoxylierung durch Aldehyde sind zwei Mechanismen möglich (vgl. Abb. 2.9). Der erste beginnt mit einem nucleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffs auf die ≡Si—H-Bindung unter Bildung eines fünfbindigen Si-Intermediates, das über eine 1,3-Hydrid-Verschiebung zum Alkoxy-silan reagiert. Der zweite verläuft analog dem Chidsey-Mechanismus für die Addition von Alkenen (siehe S. 24).

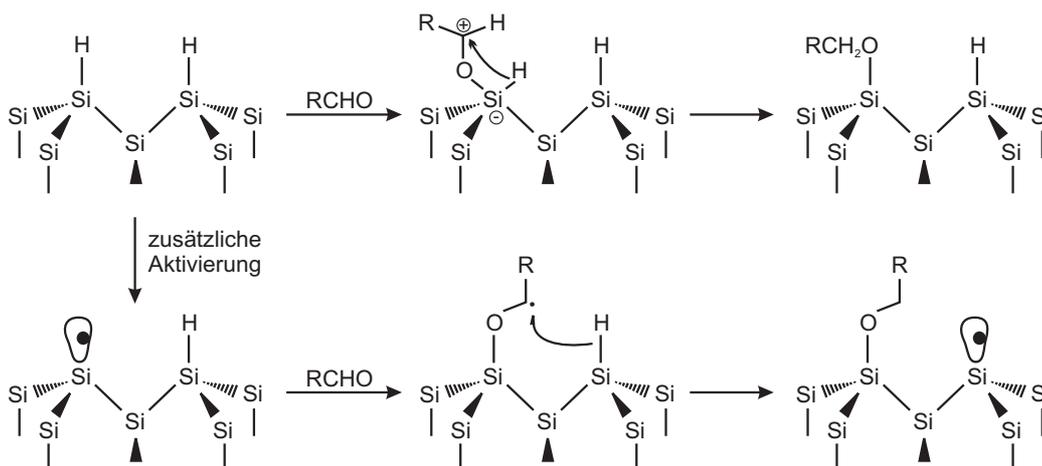
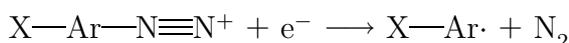


Abbildung 2.9: Mögliche Mechanismen der Alkoxylierung einer Si(111)-Oberfläche durch Aldehyde [183].

Ebenfalls erfolgreich, wie anhand von STM und HREELS Untersuchungen gezeigt werden konnte, war die Beschichtung mit organischen Molekülen über ≡Si—N-Bindungen, die durch Reaktion der Si-Oberfläche mit terminalen Aminen erhalten wurde [184].

Eine Alternative zur rein chemischen Modifikation von Si-Oberflächen ist das elektrochemische *grafting* von Molekülschichten [147, 150, 152, 185–187]. Nach dieser Methode haben Henry de Villeneuve et al. dicht gepackte Monolagen unterschiedlich funktionalisierter Aryle Ar—X mit X = Br, CH₂Br, NO₂ durch elektrochemische Reduktion von Aryldiazoniumsalzen aus Acetonitril hergestellt [185]. Im ersten Schritt der Reaktion entsteht durch Einfang eines Elektrons, unter

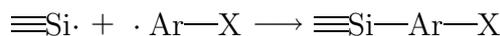
gleichzeitiger Abspaltung von N_2 , ein Arylradikal:



Dieses abstrahiert im Folgeschritt das H-Atom einer $\equiv Si-H$ -Gruppe



und das entstandene Silyl-Radikal reagiert mit einem zweiten Aryl-Radikal unter Bildung einer $\equiv Si-Ar-X$ -Gruppe:



Anschließende elektrochemische und XPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich um eine stabile monomolekulare Schicht mit einer dichtest gepackten (2×1) -Struktur handelt.

2.3.3 Elektronentransport durch Moleküle

Das Verständnis des elektronischen Ladungstransportes durch Moleküle zwischen zwei Elektroden, innerhalb eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes, ist noch unvollständig und aufgrund der experimentellen Komplikationen teilweise sehr hypothetisch. Die fundamentale Bedeutung des Prozesses für die Theorie als auch für die Anwendung stimulieren dementsprechend breit gefächerte wie umfangreiche Forschungsaktivitäten.

Man geht allgemein von der Existenz dreier verschiedener Mechanismen für den Elektronentransport durch Moleküle aus [188]:

1. Direktes Tunneln
2. *Supereexchange*
3. *Hopping*

Beim direkten Tunneln nimmt man an, dass HOMO und LUMO des Moleküls energetisch weit vom Fermi-niveau der Elektroden entfernt sind. Ihr Beitrag zum Transport kann somit vernachlässigt werden. Das Molekül erniedrigt durch seine Präsenz jedoch die Höhe der Tunnelbarriere in der Gestalt, dass die tunnelnden Elektronen mit dem elektrostatischen und anderen Feldern des Moleküls wechselwirken. Die Wahrscheinlichkeit Γ des elastischen Tunnelprozesses über eine Strecke L wird durch die Gamow-Formel¹³ beschrieben [189]:

$$\Gamma = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^L dz \sqrt{2m(V(z) - E)} \right] \quad (2.24)$$

¹³George Anthony Gamow, russisch-US-amerikanischer Physiker (1904 - 1968).

Für den vorliegenden speziellen Fall ist L die Länge des Moleküls und $V(z)$ die potentielle Energie des Elektrons unter der Barriere. Diese setzt sich gemäß

$$V(z) = V_{\min} + V_e(z) + V_{\text{konf}}(z) \quad (2.25)$$

aus V_{\min} , der Höhe der Potentialbarriere bei optimaler Konformation des Moleküls für den Tunnelprozess in Abwesenheit eines äußeren Feldes, $V_e(z) = e\Phi(z)$, der Energie des Elektrons in einem externen Feld (wobei $\Phi(z)$ das elektrostatische Potential ist) und $V_{\text{konf}}(z)$, der Abweichung der Höhe der Potentialbarriere vom optimalen Wert zusammen [188].

Beim *superexchange* handelt es sich ebenfalls um einen Tunnelprozess, jedoch können HOMO und/oder LUMO durch ihren geringeren Abstand zum Fermi-niveau virtuell genutzt werden. Dadurch wird die Tunnelwahrscheinlichkeit maßgeblich erhöht. Da die charakteristischen Zeiten der Kernbewegungen groß im Vergleich zu denen für diese virtuellen Übergänge sind, bleiben die Kernkonfigurationen während der Übergänge konstant, was gewährleistet, dass die Energieniveaus der Donor- und Akzeptorzustände sich nicht relativ zueinander verschieben.

Der *hopping*-Mechanismus erfolgt sequenziell über benachbarte Zustände. Das reine Tunneln ist zwar auch ein Teil des Prozesses, aber es findet nur dann statt, wenn die Kernmoden nahe dem Kreuzungspunkt der Potentialenergieflächen von Anfangs- und Endzustand sind. Der Elektronentransport folgt in diesem Mechanismus für jeden einzelnen Übergang von einem benachbarten Zustand zum nächsten der Born-Oppenheimer-Näherung und tritt typischerweise dann auf, wenn sich die Energieniveaus des Moleküls nahe dem Fermi-niveau des Donormetalls befinden und die Wechselwirkungen stark sind.

2.3.4 Metallabscheidung auf organischen Schichten

Die Metallabscheidung auf Metalloberflächen, die mit Schichten organischer Moleküle modifiziert wurden, unterscheidet sich erwartungsgemäß von der auf den reinen Oberflächen. Prinzipiell kann man drei Methoden unterscheiden, deren Prozedere mehr oder weniger voneinander abweicht:

- Physikalische Gasphasenabscheidung, PVD
- Stromlose Metallabscheidung (engl. *electroless deposition*, Abk. ELD)
- Galvanische Metallabscheidung

Alle Methoden haben dabei mit zwei grundsätzlichen Problemen zu kämpfen: Jede SAM weist Defekte auf und Metalle besitzen eine größere Freie Oberflächenenergie als organische Moleküle [190]. Die Defekte ermöglichen die Diffusion des Metalls in den organischen Film und sind die Ursache für das Auftreten von

Leckströmen. Durch die Differenz der Freien Oberflächenenergie ist die Abscheidung unter der SAM thermodynamisch stabiler und läuft somit prinzipiell bevorzugt ab.

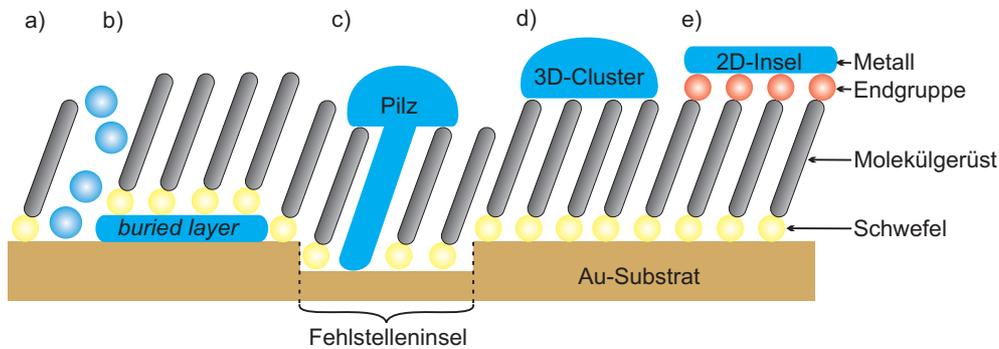


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse und Wachstumsformen bei der Abscheidung von Metallen auf organischen Filmen: a) Penetration, b) Unterwanderung der SAM und Abscheidung auf der Substratoberfläche (*buried layer*), c) Bildung eines Pilzes, d) 3-dimensionale Cluster-Bildung, e) 2-dimensionales Inselwachstum.

Um das Metall auf der SAM abzuscheiden und die Penetration zu verhindern, muss die Aktivierungsbarriere der Diffusion möglichst hoch sein. Dies verlangt eine hohe Packungsdichte der Moleküle in der SAM und gleichzeitig eine geringe Defektdichte. Darüber hinaus kann das Metall bei ω -Funktionalisierung der Moleküle durch Bindung an die reaktiven Endgruppen auf der SAM-Oberfläche gehalten werden [191]. Aus dem Zusammenspiel dieser Faktoren, also in Abhängigkeit von der Packungsdichte der SAM und dem Verhältnis der Bindungsenergien des abzuschcheidenden Metalls mit dem Substrat, der SAM-Oberfläche oder eventuell vorhandenen (reaktiven) Endgruppen, existieren unterschiedliche Wachstumsformen bei der Metallabscheidung auf organischen Schichten (vgl. Abb. 2.10).

Diffundieren die Metallionen oder -atome zwischen die Molekülgerüste (a), so kann die SAM unterwandert werden und es bildet sich ein *buried layer* direkt auf der Substratoberfläche (b). Eine andere Form des Wachstums, die sich der Penetration anschließt, ist die Bildung von sogenannten Pilzen (c). Diese *mushrooms* bestehen aus einem Kontakt durch die SAM, dem sich ein 3D-Cluster auf der SAM anschließt. Findet keine Diffusionsbewegung des Metalls in die SAM statt oder kann sie durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. dem Abkühlen der Probe, unterdrückt werden, so erfolgt das Wachstum auf ihr zumeist nach Volmer-Weber (d). Ist die Wechselwirkung des Metalls mit der SAM, z. B. über reaktive Endgruppen ausreichend hoch, entstehen 2D-Inseln auf der SAM (e).

Die PVD stellt die vergleichsweise einfachste und dadurch wohl auch erste Methode dar, mittels der Metalle auf SAMs abgeschieden wurden. Eine Übersicht der bisher durch Aufdampfen von Metallen im UHV hergestellten Metall/Thiol/Metall-Strukturen geben Jung et al. [190]. Die Untersuchung der

PVD diverser Metalle auf SAMs aus Alkanthiolen [190–195] und Alkanthiolen mit ω -Funktionalisierung (Alkohole $-\text{OH}$ [190, 191], Carbonsäuren $-\text{COOH}$ [190, 191, 193, 196], Methylester $-\text{COOCH}_3$ [190, 191, 197] und Nitrile $-\text{CN}$ [190, 191, 195, 197]) mittels XPS und ISS (*ion scattering spectroscopy*) ergab sowohl für die Metalle, als auch die funktionellen Gruppen unterschiedliche Reaktivitäten, die in Trends für die Penetration geordnet wurden [198]. So war die Reaktivität von Ti und Cr sehr hoch, die von Cu, Ni und K geringer und die von Ag und Na sehr gering. Im Falle der funktionellen Gruppen war die Reaktivität für sauerstoffhaltige Gruppen sehr hoch, für Nitrile weniger stark und für Methylgruppen am geringsten. Aus den Beobachtungen wurde geschlossen, dass die Penetration der SAM mit abnehmender Reaktivität zwischen dem abgeschiedenen Metall und der Endgruppe zunimmt. So konnte eine umfassende Untersuchung der Abscheidung von Al auf Alkanthiol-SAMs ohne ω -Funktionalisierung und mit terminalen $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppen zeigen, dass die reaktive Endgruppe in diesem Fall die Diffusion zum Gold-Substrat verhindert [199]. Anhand von XPS-, IRS (infrared reflectance spectroscopy)-, ToF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectroscopy)- und SE (spectroscopic ellipsometry)-Messungen konnten Hooper et al. zeigen, dass die Wechselwirkung des Al mit dem Carbonyl-Sauerstoff die Ursache darstellt und mit einem vollständigen Verlust des π -Bindungscharakters der Carbonylgruppe des Esters, sowie einer Strukturveränderung der $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppe einhergeht. Die Ergebnisse deuten auf die Bildung einer $\text{Al}-\text{O}-\text{COCH}_3$ -Spezies mit einem sp^3 -hybridisierten C-Atom hin. XPS- und UPS-Untersuchungen von Dodecanthiol-SAMs auf Gold, mit und ohne Thiophen-Endgruppe, durch Ahn et al. zeigten, dass sich bei der Abscheidung von Al die Penetration der SAM auch durch die Thiophen-Terminierung verhindern lässt [200].

Die stromlose Metallabscheidung erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst werden Metallionen aus einer Lösung von den funktionellen Gruppen der SAM-Moleküle komplexiert. Mithin kommen für diese Methode nur SAMs aus Molekülen mit geeigneter ω -Funktionalisierung in Frage. Anschließend erfolgt die Zugabe eines Reduktionsmittels, wodurch die komplexierten Metallionen bis zur Oxidationsstufe Null reduziert werden. Die durch die Reduktion entstandenen Cluster dienen im Folgeschritt als Nukleationszentren für die stromlose Metallabscheidung. Dabei kommt Keimen von Pd für die Aktivierung der Oberfläche eine hervorragende Eignung zu. Wie anhand von STM-Untersuchungen gezeigt werden konnte, erhält man im Falle der Reduktion von Pyridin-komplexierten Pd^{2+} -Ionen mit Dimethylaminoboran Pd-Inseln von monoatomarer Höhe auf der SAM [201]. Die Komplexierung von Pd^{2+} gelang ebenfalls mit reaktiven Endgruppen von Aminen und Ethylendiamin. Auf der so aktivierten SAM konnten Kind et al. Cobalt und Ho et al. Nickel stromlos abscheiden [201, 202]. Bei der ELD von Cobalt wuchsen Co-Cluster über den Pd-Inseln bis zu einer Höhe von ein bis zwei, in selten Fällen drei Monolagen Höhe. Der Durchmesser, der statistisch über die Terrassen verteilten Inseln, variierte dabei in einem Bereich von 1 bis 10

nm. Mittels XPS konnte nachgewiesen werden, dass sich die Pd/Co-Cluster auf der SAM befanden [201].

Die elektrochemische Metallabscheidung hat gegenüber den vorhergehenden Methoden von vornherein den Vorteil eines weiteren Kontrollparameters, den des Elektrodenpotentials. In der industriellen Galvanik ist die Verwendung von organischen Additiven zur Verbesserung des Filmwachstums bei der Metallabscheidung bereits wohl etabliert. Das Wissen um die Wirkungsweise dieser Einebner (engl. *leveller*), Glanzbildner (engl. *brightener*), Netzmittel¹⁴ (engl. *wetting agents*) und Komplexbildner ist auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung, da die Reaktionsmechanismen nicht vollständig geklärt sind. Im Unterschied zu modifizierten, bzw. SAM-bedeckten Elektroden, befinden sich die organischen Moleküle dabei im Elektrolyten und die Abscheidung erfolgt auf der Substratoberfläche. Dies galt es bei der vorliegenden Aufgabenstellung zu vermeiden.

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung auf SAMs konzentriert sich der Großteil der Untersuchungen auf Alkanthiole auf Au(111). Aufgrund der technologischen Relevanz ist die Kupferabscheidung intensiv erforscht worden [203–206]. Durch den hohen (potentiellen) Anwendungsbezug und das umfassende bereits vorhandene Wissen stand zu Beginn Kupfer auch bei der Abscheidung auf SAMs im Fokus des Interesses.

Erwartungsgemäß beeinflusst die organische Schicht die Cu-Abscheidung sehr stark. So beobachteten Cavalleri et al. im CV die Abwesenheit des UPD-*peaks* und eine Abnahme der Stromdichte im OPD-Bereich [207]. Dabei war das Abscheidungsverhalten im OPD-Bereich überraschenderweise unabhängig von der Kettenlänge der Moleküle ($6 \leq n \leq 18$) [208]. In-situ STM-Aufnahmen zeigten die Bildung von Nanopartikeln mit 2 – 5 nm Durchmesser und monoatomarer Höhe. Beim Abfahren verschiedener Bereiche der Elektrodenoberfläche konnte beobachtet werden, dass die Nukleation der Cluster nicht gleichzeitig auf der gesamten Oberfläche, sondern zufällig verteilt in Flecken begann. Neue Cluster wuchsen um diese Gebiete herum und schließlich über die gesamte Oberfläche. Hagenström et al. konnten anhand von *Stripping*-Experimenten nachweisen, dass Cu-UPD auf Ethanthiol modifizierten Au(111)-Elektroden, trotz Abwesenheit des charakteristischen *peaks* im CV, tatsächlich stattfindet [öm99a]. Der Prozess unterliegt jedoch einer starken kinetischen Hemmung, wie durch potentiostatische Abscheidung im UPD-Bereich ($E = 0,005$ V vs. Cu/Cu²⁺) über verschiedene Zeitdauern ($30 \text{ s} \leq t \leq 1 \text{ h}$) gezeigt werden konnte. Das Reduktionspotential war gegenüber der Cu-Abscheidung auf der reinen Au(111)-Oberfläche bei gleichen Bedingungen (0,1 M H₂SO₄ + 0,7 mM CuSO₄) zu negativeren Potentialen verschoben. Die starke kinetische Hemmung und der *shift* des Potentials sind Belege für den inhibierenden Effekt von SAMs auf Elektrodenoberflächen. Die Alkanthiol-SAM blieb während der Abscheidung auf der Oberfläche adsor-

¹⁴Netzmittel werden auch als Glanzträger (engl. *carrier*) bezeichnet.

biert. Nishizawa et al. konnten zeigen, dass sich dabei allerdings die Moleküle in der SAM umordneten [210], womit eine Erhöhung der Defektdichte einherging. Gleichzeitig nahm die Stabilität der SAM sowohl gegen die reduktive als auch die oxidative Desorption zu, d.h. die Potentiale verschoben sich zu negativeren, bzw. positiveren Werten [211]. Ein Beleg dafür, dass die SAM nach der Cu-Abscheidung fester an die Oberfläche gebunden war. Dieser Befund spricht dafür, dass Kupfer unter der SAM, direkt auf der Substratoberfläche abgeschieden wurde. Diese Annahme erhärtete sich durch XPS-Untersuchungen von Cavalleri et al. [208].

Oyamatsu et al. führten eine vergleichende Untersuchung der UPD von Cu, Tl, Pb, Ag, Cd und Bi auf reinen und auf SAM bedeckten Au(111)-Oberflächen durch. Die SAMs bestanden aus Propanthiol, Octanthiol und Hexadecanthiol. Generell waren die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich geringer als auf der reinen Goldoberfläche. Im Falle von Cu und Ag konnte nach der UPD eine erhöhte Stabilität der SAMs gegenüber reduktiver Desorption in alkalischen Lösungen beobachtet werden [210, 212]. Mit Ausnahme von Bi fand für alle Metalle UPD statt, solange die Kettenlänge $n \leq 8$ war. Dabei veränderte sich das Abscheidungsverhalten der verschiedenen Metallionen durch die SAM-Beschichtung in unterschiedlichem Ausmaß. So konnte beim Tl im Falle der Propanthiol- und der Octanthiol-SAM sowohl ein kathodischer als auch ein anodischer UPD-*peak* beobachtet werden, die gegenüber der UPD auf der reinen Goldoberfläche zu negativen Potentialen verschoben waren. Die Hexadecanthiol-SAM führte zu einer vollständigen Inhibierung der Tl-UPD. Für Ag und Pb war das Potential für die UPD ebenfalls negativ verschoben, die Auflösung im anodischen Rücklauf hingegen vollständig unterdrückt. Cd und Cu ließen sich nur auf der Propanthiol-beschichteten Elektrode abscheiden und Bi in Anwesenheit einer SAM gar nicht. Da die Penetration der SAM durch die Metallionen Voraussetzung für deren Abscheidung ist, wurden die experimentellen Befunde für die unterschiedliche Verschiebung der UPD-Potentiale ΔE_{UPD} Tl ; Pb ; Ag ; Cd ; Cu mit den Ionen- und den Stokes-Radien¹⁵ R_S verglichen. Dabei konnte eine Übereinstimmung der gefundenen Reihenfolge mit den Stokes-Radien der Metallionen festgestellt werden. Diese proportionale Korrelation zwischen ΔE_{UPD} und R_S lässt den Schluss zu, dass die Ionen mit der Solvathülle durch die SAM diffundieren und auf der Substratoberfläche entladen werden.

Ein neuer Ansatz, mit dem die Metallabscheidung *auf* der SAM, in Form von Pd auf einer 4-Mercaptopyridin (4-PyS)-SAM realisiert werden konnte, wurde in unserem Institut von Baunach et al. erdacht [213, 214]. Die Methode vereint

¹⁵Der Stokes Radius

$$R_S = \frac{|z|eF}{6\pi\eta\lambda^0} \quad (2.26)$$

mit der Viskosität η und der molaren Leitfähigkeit λ^0 , ist umgekehrt proportional dem Ionenradius, da die Solvathülle mit der Oberflächenladungsdichte eines Ions zunimmt.

Elemente der stromlosen und der galvanischen Metallabscheidung miteinander. Wie bei der ELD sind reaktive Endgruppen an der lösungsseitigen Oberfläche der SAM Voraussetzung für diesen Ansatz. Dies schränkt die verwendbaren Thiole auf solche mit ω -Funktionalisierung ein. Die Endgruppen müssen dabei in der Lage sein, die Metallionen an die SAM zu binden. Da die anschließende, separat durchgeführte Reduktion der komplexierten Metallionen elektrochemisch erfolgt, muss sich darüber hinaus der Stabilitätsbereich der SAM über einen Potentialbereich erstrecken, der das Reduktionspotential des komplexierten Metallions einschließt.

Die modifizierte Elektrode wurde ohne Potentialkontrolle in die verdünnte mineralisaure Lösung der abzuscheidenden Metallionen getaucht. Diese wurden innerhalb einer Zeitdauer, die durch den jeweiligen Komplexierungsvorgang bestimmt wurde, von den funktionellen Gruppen, bzw. aktiven Zentren – den Pyridin-Stickstoffen – komplexiert. Um eine Verschleppung von Metallionen zu vermeiden, wurde die Elektrode vor dem Transfer in die elektrochemische Zelle sorgfältig mit Reinstwasser abgespült und unter Potentialkontrolle in den reinen Elektrolyt eingetaucht. Das Eintauchpotential wurde ausreichend positiv vom Nernst-Potential eingestellt, so dass der Verlauf der Reduktion im kathodischen Potentialscan vollständig im Zyklovoltammogramm beobachten werden konnte. Der Reduktionsstrom äußerte sich in einem *peak*, der gegenüber dem Nernst-Potential der Abscheidung der Metallionen aus Lösung deutlich zu negativen Potentialen verschoben war und im zweiten Zyklus gänzlich fehlte. In situ STM-Aufnahmen zeigten, dass nach der Reduktion Inseln monoatomarer Höhe entstanden waren. Der eindeutige Beweis dafür, dass diese sich auf der SAM befanden, konnte durch winkelaufgelöste XPS-Untersuchungen erbracht werden. Die neue Methode konnte auch erfolgreich auf die Abscheidung von Pt auf der 4-PyS-SAM [215] und Pd auf einer 4-Aminothiophenol-SAM [216] angewendet werden.

2.4 Methoden

2.4.1 Zyklische Voltammetrie

Die Informationen über die Kinetik und Thermodynamik der elektrochemischen Reaktionen werden häufig mittels zyklischer Voltammetrie erhalten. Bei dieser Methode wird das Potential E_t einer Arbeitselektrode gegen eine stromlose Referenzelektrode von einem Ausgangspotential E_{init} mit einer vorgegebenen, konstanten Geschwindigkeit $v = dE/dt$, in einem Potentialintervall zwischen einem unterem $E_{\text{rev}}(1)$ und einem oberen Umkehrpotential $E_{\text{rev}}(2)$ variiert. Gemessen wird die resultierende Stromdichte als Funktion des Elektrodenpotentials, die sich aus einem Ladungstransfer durch die elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt oder durch Aufladung ergibt. Der Strom fließt über eine Gegenelektrode ab (Dreielektrodenanordnung). Dabei verhindert der Leitelektrolyt Migration und der Massentransport der elektroaktiven Spezies erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Das Zyklovoltammogramm (engl. *cyclic voltammogram*, Abk. CV) kommt folglich durch heterogenen Ladungstransfer und diffusiven Massentransport zustande. Die elektrochemische Kinetik des Ladungsdurchtritts an der Elektrodenoberfläche wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben (Glg. 2.8). Demnach ist die Austauschstromdichte $j_0(t)$ von der Oberflächenkonzentration $c(t)$ der Redox-Reaktanten beim jeweiligen Elektrodenpotential E , von der Standardgeschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion $k_0^{+/-}$, vom Durchtrittsfaktor α und von der Überspannung η abhängig. Die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche ändern sich mit dem Potential φ . Es entsteht ein Konzentrationsgradient, der eine nach Nernst benannte Diffusionsschicht erzeugt. Kann die Diffusion eines Reaktanten i aufgrund eines zu geringen Diffusionskoeffizienten D_i gegen die Reaktionsgeschwindigkeit kein Gleichgewicht aufrecht erhalten, sinkt der Stromfluss mit der Oberflächenkonzentration der beteiligten Redoxpaare. Es resultiert ein Konzentrationsprofil der elektroaktiven Spezies.

Die Ladungsmenge einer faradayschen Reaktion erhält man durch Integration des entsprechenden *peaks* in der Strom-Spannungs-Kurve:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i}{v} dE \quad (2.27)$$

Die Doppelschichtkapazität (vgl. S. 4) kann im Zyklovoltammogramm innerhalb des Potentialbereichs in dem keine faradayschen Prozesse auftreten über

$$C_{\text{DS}} = \frac{i_{\text{DS}}}{v} \quad (2.28)$$

abgeschätzt werden.

2.4.2 STM

Das STM (engl. *scanning tunneling microscope*) ist eine Messtechnik, welcher der quantenmechanische Tunneleffekt zu Grunde liegt. Dabei wird eine Metallspitze bis auf einen Abstand von 0,5 bis 2 nm der Oberfläche einer leitenden Probe angenähert und diese abgerastert.

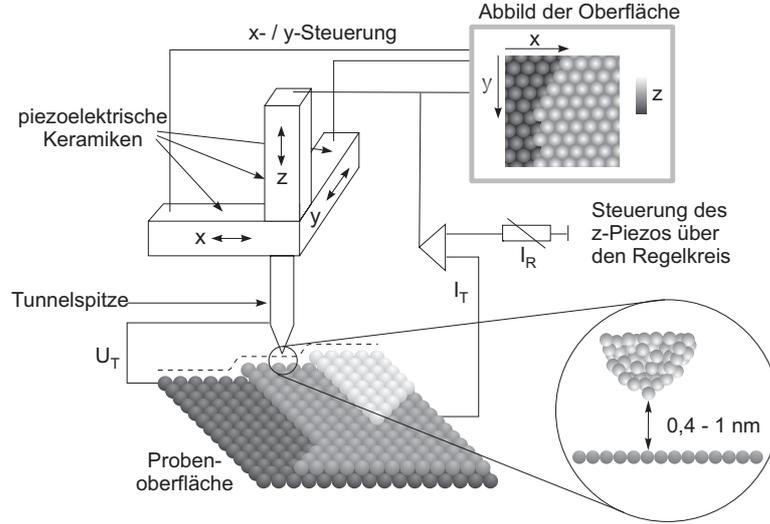


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Prinzips eines STM [217].

Durch die Überlappung der Wellenfunktionen von Spitze Ψ_S und Probenoberfläche Ψ_O können beim Anlegen einer Tunnelspannung U_T , je nachdem welches Potential relativ zum anderen negativer ist, Elektronen von der Spitze zur Probe oder in umgekehrte Richtung tunneln. Der resultierende Tunnelstrom i_T ist dabei proportional dem Integral [218]:

$$i_T \propto \int_0^{-eU_T} N_O(E) N_S(E - eU_T) T(E, U_T) dE \quad (2.29)$$

und somit eine Funktion der Energie E der tunnelnden Elektronen, der Tunnelspannung U_T , der Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, U_T)$ sowie der lokalen Elektronenzustandsdichte (engl. *local density of states*, Abk. LDOS) an der Oberfläche der Probe $N_O(E)$ und der Spitze $N_S(E - eU_T)$. Der Transmissionskoeffizient ergibt sich aus der eindimensionalen WKB-Näherung¹⁶ [222] zu

$$T(E, U_T) = \exp \left[-K_s \left(\frac{\Phi - E + eU_T}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.30)$$

¹⁶Nach Gregor Wentzel, deutscher Physiker (1898 - 1978), Hendrik Anthony Kramers, niederländischer Physiker (1894 - 1952) und Léon Brillouin, französisch-amerikanischer Physiker (1889 - 1969), die unabhängig voneinander und fast zeitgleich das Näherungsverfahren veröffentlichten [219–221].

mit

$$K = 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist demnach von der effektiven Barrierenhöhe $\Phi - E$, der effektiven Masse m^* der Elektronen sowie vom Abstand s zwischen Spitze und Probenoberfläche abhängig. Mit $\Phi_T = \Phi - |eU_T/2|$ ergibt sich für den Tunnelstrom der Ausdruck:

$$i_T(U_T) \propto N_s(U_T) \exp(-Ks\sqrt{\Phi_T}) \quad (2.32)$$

In Abb. 2.12 ist die realitätsnahe Form einer Potentialbarriere zwischen zwei Metallelektroden dargestellt. Sie sind durch einen Isolator bzw. ein Vakuum um den Abstand s (Barrierenbreite) voneinander getrennt, mit dem sich das Potential Φ_T (Tunnelbarriere) ändert. Bei der angelegten Tunnelspannung U_T resultiert ein Tunnelstrom i_T von Metall 1 zu Metall 2 der nach Glg. 2.32 linear von der Tunnelspannung und exponentiell von der Barrierenbreite und der Wurzel der Tunnelbarriere abhängt.

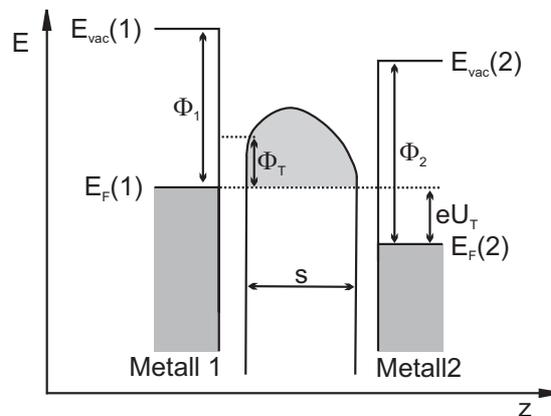


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer Tunnelbarriere zwischen zwei Metallelektroden bei einer angelegten Tunnelspannung U_T [223].

Mittels eines elektronischen Regelkreises kann der vertikale Abstand der Spitze und mit ihm der Tunnelstrom über Anlegen einer Spannung an einen Piezokristall nachgeregelt und somit konstant gehalten werden (*constant-current mode*) oder die Spitze verharrt in einem konstanten Abstand und die Variation des Tunnelstromes wird gemessen (*constant-height mode*).

2.4.3 ESCA

Das Messprinzip der Röntgenemissionsspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, Abk. XPS) beruht auf der Ionisation von Atomen oder Molekülen durch die Photoemission von Rumpfelektronen. Da deren Bindungsenergie elementspezifisch ist, kann die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden, weshalb die Methode auch als ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) bezeichnet wird [224, 225]. Als Strahlungsquelle dienen Röntgenröhren mit Mg- (K_α , $E = 1253,6$ eV) oder Al-Kathoden (K_α , $E = 1486,6$ eV) oder ein Synchrotron¹⁷. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen E_{kin} stellt die eigentliche Messgröße dar.

Bei der Berechnung der Bindungsenergie E_B , als Differenz von eingestrahelter und kinetischer Energie sowie der Austrittsarbeit, ist zu beachten, dass sich die Probe in Kontakt mit dem Spektrometer befindet. Das resultierende Kontaktpotential $\Phi - \Phi_{\text{Sp}}$ verändert die kinetische Energie der emittierten Elektronen. Es ist somit die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Sp} , die bei der Messung von E_{kin} mitgeht [227]. Die kinetische Energie kann jedoch auch dann nicht einfach als $E'_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Sp}}$ ermittelt werden. Dafür sind eine ganze Reihe von Faktoren verantwortlich [227, 228]:

Bei der Anregung dringen die Röntgenstrahlen zwischen 10^3 bis 10^4 Å in das Material (N-Elektronensystem) ein und entfernen ein Rumpfelektron eines Atoms im Anfangszustand (engl. *initial state*). Dadurch erfahren die übrigen Elektronen eine stärkere effektive Kernladung und somit eine größere Coulomb-Anziehung. Der Kern wirkt nun auf die übrigen, äußeren Elektronen, wie der eines Atoms mit der nächsthöheren Ordnungszahl (\Rightarrow *equivalent core approximation*¹⁸). Daraus folgt eine Reorganisation der Elektronen¹⁹ und folglich eine Veränderung der Ladungsverteilung (intra-atomarer Relaxationseffekt $\Delta E_{\text{R,int}}$), der sich wiederum die Gleichgewichtsabstände der Atome und Elektronen im $(N-1)$ -Elektronensystem anpassen (extra- oder inter-atomarer Relaxations- oder auch Polarisierungseffekt $\Delta E_{\text{R,ext}}$). Der Endzustand (engl. *final state*) liegt nach der Photoionisation in der Regel als angeregtes Ion vor. Je nachdem, wie schnell die Anregung vonstattengeht, wird die kinetische Energie und somit die daraus

¹⁷Die Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings macht ein Strahlungskontinuum vom fernen IR ($\lambda = 100$ μm , $h\nu = 12$ meV) bis hin zu harter Röntgenstrahlung ($\lambda = 10$ pm, $h\nu = 123$ keV) zugänglich [226].

¹⁸Dabei werden die Eigenschaften eines rumpfionisierten Atoms Z durch die eines valenzionisierten Atoms $Z + 1$ angenähert.

¹⁹Versagen des Koopman'schen Theorems. Die nach dem US-amerikanischen Physiker niederländischer Herkunft Tjalling Charles Koopmans (1910 - 1985) benannte Näherung besagt, dass sich die Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls nicht ändert, wenn dieses ionisiert wird. Demnach wäre die Ionisationsenergie I gleich der negativen Orbitalenergie des entfernten Elektrons ϵ ($I = -\epsilon$). Die Näherung vernachlässigt die Reorganisation der Elektronen im Ion und die Differenz zwischen der Korrelationsenergie des neutralen und des ionisierten Systems [229].

ermittelte Bindungsenergie E_B durch die Übertragung von Relaxationsenergie E_R , von der des Elektronensystems im Grundzustand abweichen.

- Handelt es sich um eine schnelle Anregung, bleibt der Kernabstand konstant (Franck-Condon-Prinzip) und die Anregung erfolgt nicht in das absolute Potentialminimum des ionisierten Gesamtsystems. Das Elektron wird mit geringerer kinetischer Energie emittiert, was auf eine größere Bindungsenergie schließen lässt.
- Erfolgt die Anregung adiabatisch, ist das Photoelektron in der Lage, die Relaxationsenergie des Gesamtsystems aufzunehmen, wird dadurch mit größerer kinetischer Energie emittiert und hat eine geringere effektive Bindungsenergie ($E_{B,\text{eff}} = E_B(\text{Atom}) + (-\Delta E_{R,\text{int}})$).

Weiterhin werden die Rumpfelektronen, die auf ihrem Weg ins Vakuum eine größere Strecke als die mittlere freie Weglänge (engl. *mean free path*, Abk. mfp) bis zur Oberfläche zurücklegen müssen inelastisch gestreut. Dies äußert sich in einer Reduktion der kinetischen Energie. Neben Coster-Kronig-Übergängen²⁰ [230], bei denen sich *initial* und ein *final state hole* in der gleichen Schale befinden, treten auch Augerprozesse²¹ auf. Bei Augerübergängen handelt es sich um Zweielektronenprozesse, in deren Verlauf das entstandene Loch durch ein Elektron aus höheren Schalen aufgefüllt wird²². Die freiwerdende Energie kann in beiden Fällen als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert oder auf ein weiteres Elektron übertragen werden, so dass nun dieses emittiert wird (Sekundärelektron). Darüber hinaus treten *shake-up*- und *shake-off*-Prozesse auf, bei denen die Emission des Photoelektrons der Primäranregung von der gleichzeitigen Anregung eines zweiten Elektrons begleitet wird, welches entweder gebunden bleibt (*shake-up*) oder ebenfalls emittiert wird (*shake-off*).

Rumpfelektronen in molekularen Systemen bzw. Verbindungen weisen im XP-Spektrum einen zusätzlichen Effekt auf, der als chemische Verschiebung ΔE_{chem} bezeichnet wird. Diese kommt durch die Polarisierung bzw. Ionizität der kovalenten Bindung zustande. Elektronegativitätsdifferenzen führen zu Verschiebungen der Elektronendichte vom koordinierten Atom zu den Liganden oder umgekehrt. Der Nettoeffekt ist also immer eine Kombination aus Elektronegativität und Polarisierbarkeit. So bewirkt eine Verringerung der Valenzelektronendichte durch die Reduktion des elektrostatischen Potentials eine Verstärkung der effektiven Kernladungszahl und somit eine größere effektive Bindungsenergie $E_{B,\text{eff}}$. Letztere ergibt sich nach den oben beschriebenen Effekten somit zu:

²⁰Dirk Coster, niederländischer Physiker (1889 - 1950), Ralph Kronig, deutscher Physiker (1904 - 1995).

²¹Pierre Victor Auger, französischer Physiker (1899 - 1993).

²²Augerübergänge haben aufgrund des geringeren Überlapps der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand viel geringere Übergangswahrscheinlichkeiten als Coster-Kronig-Übergänge.

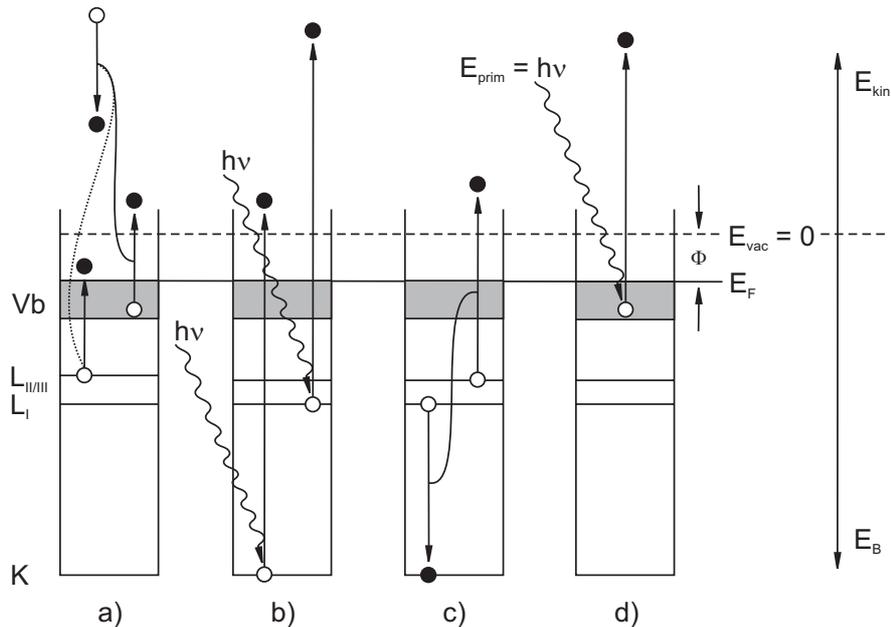


Abbildung 2.13: Elektronische Anregungsprozesse in Metallen [231]. Die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen und die Bindungsenergie E_{B} im Festkörper werden auf das Vakuumniveau E_{vac} bezogen.

- Anregung von Sekundärelektronen und Energieverlust durch inelastische Streuung vor dem Emissionsprozess
- Emission aus Rumpfniveaus
- Augerprozess, dem ein Emissionsprozess aus der K-Schale wie in b) vorausgeht
- Emission aus dem Valenzband

$$E_{\text{B,eff}} = E_{\text{B}}(\text{Atom}) + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{R,int}} + \Delta E_{\text{R,ext}} \quad (2.33)$$

Ein XP-Spektrum besteht demnach aus scharfen Primärpeaks, denen ein Verlustspektrum (engl. *energy loss tail*) folgt. Erster rührt von den Elektronen aus den ersten Lagen der Oberfläche und zweiter von Elektronen aus tieferen Schichten, welche über inelastische Streuprozesse kinetische Energie an den Festkörper abgegeben haben her. Dementsprechend stellt letzterer das Anregungsspektrum des Materials dar, dessen Struktur Interbandübergänge und Plasmonen wiedergibt. Bei den einzelnen Merkmalen spricht man daher auch von Energieverlustpeaks.

In jeder Schale sinkt die Lebensdauer und steigt der Wirkungsquerschnitt mit zunehmendem Orbitaldrehimpuls, weshalb die Rumpfelektronen mit dem größten j einer gegebenen Schale den größten Peak ergeben und deshalb auch zur Auswertung herangezogen werden.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Zyklische Voltammetrie

Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Glaszelle durchgeführt, die neben der Arbeitselektrode mit einem Platinblech als Gegenelektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode (engl. *Saturated Calomel Electrode*, Abk. SCE) als Referenzelektrode bestückt war ($SCE = +0,2415 \text{ V vs. NHE}$).

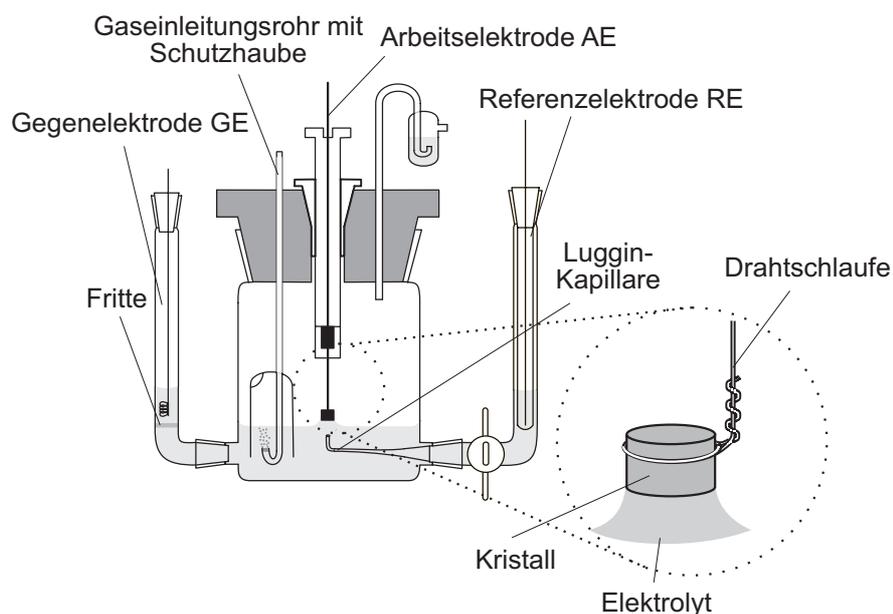


Abbildung 3.1: Skizze der elektrochemischen Glaszelle. Das *inset* zeigt die Einkristallelektrode nach dem Ausziehen des Meniskus [232].

Der Potentialabfall am Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten wurde dadurch minimiert, dass die Arbeitselektrode der SCE über eine Luggin-Kapillare angenähert wurde. Um gegen ein konstantes Potential messen zu können, war die SCE stets stromlos geschaltet, so dass Stromfluss nur zwischen Arbeits- und

Gegenelektrode möglich war. Der Au-Einkristall wurde nach dem Flammentempern bzw. der Modifikation/Komplexierung mit einem *hängenden Tropfen* in die Zelle transferiert und dieser möglichst schnell auf die Elektrolytoberfläche aufgesetzt. Um ausschließlich die polierte einkristalline Oberfläche zu untersuchen, wurde der Kristall etwas aus dem Elektrolyten zurückgezogen, so dass sich ein Meniskus ausbildete, der mit dem Rand der einkristallinen Fläche abschloss. Vor jedem Experiment wurde der Elektrolyt für mindestens 45 Minuten mit Stickstoff durchflutet, um den Luftsauerstoff auszutreiben und somit unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren.

Die verwendeten Potentiostaten wurden alle am Fritz-Haber-Institut in Berlin und an der Universität Ulm gebaut. Die Messwerte für Stromfluss, Potential und Zeit wurden über LabView in eine ASCII-Datei geschrieben und gespeichert.

3.2 In-situ Rastertunnelmikroskopie

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Geräten vom Typ TMX 2010 Discoverer der Firma Topometrix durchgeführt. Diese bestehen im Wesentlichen aus fünf Komponenten. Einem Computer (Abk. CPU), der Bühne (engl. *stage*), einem Bipotentiostaten, einer elektronischen Kontrolleinheit (engl. *Electronic Control Unit*, Abk. ECU) und einem Video-System. Über die ECU werden die Bühne und der Bipotentiostat gesteuert. Die Bühne ist über eine Federaufhängung schwingungsfrei gelagert und umfasst den Probenstisch, den STM-Kopf und den optischen Turm zur Einstellung des Videobildes. Letzterer dient der Einstellung des Fokus und der vertikalen Position. Über den Bipotentiostaten können die Potentiale der Spitze und der Arbeitselektrode unabhängig voneinander eingestellt und variiert werden. Der Abstand der Spitze zur Probe wird mittels Piezorohren gesteuert, die eine maximale Auslenkung von 3 μm in x- und y-Richtung und 1 μm in z-Richtung erreichen.

Für die in-situ Messungen wurden spezielle STM-Zellen entworfen, die aus einem Kalrez-Dichtungsring und einer Kel-F-Zelle (Polytrifluorethylen) bestehen. Als Gegen- und Referenzelektroden wurden Platindrähte verwendet¹. Die Verwendung dieser Materialien ist notwendig, um die Beständigkeit gegen die als Reinigungsmittel verwendete Caro´sche Säure zu gewährleisten (siehe unten) und darüber hinaus im Falle der Gegen- und Referenzelektroden den geringen Abmessungen des Aufbaus genüge zu leisten. Die Arbeitselektrode wird auf eine Basisplatte gelegt, die mit den entsprechenden Anschlüssen für die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode versehen ist. Die STM-Zelle wird mit dem Dichtungsring auf den Rand der Arbeitselektrode aufgelegt und zur Abdichtung und Fixierung mit der Basisplatte spannungsfrei verschraubt.

Die für eine gute Auflösung unbedingt erforderliche Reinigung aller verwendeten Bestandteile erfolgte mit Caro´scher Säure. Um sicherzustellen, dass alle or-

¹ $E_{\text{Pt}} = +0,55 \pm 0,05 \text{ V vs. SCE}$

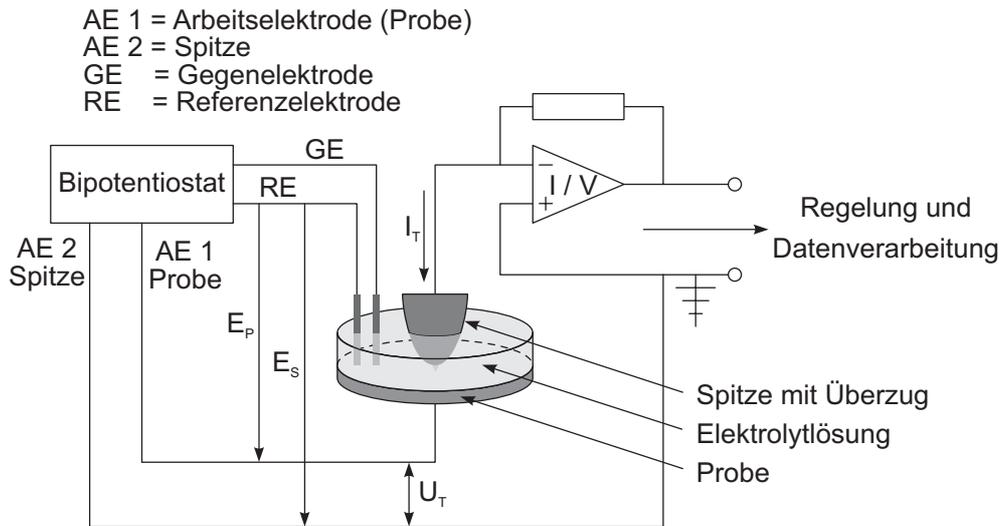


Abbildung 3.2: Skizze der grundlegenden Komponenten in Verbindung mit dem elektronischen Schaltbild eines in-situ STM [233].

ganischen Verunreinigungen oxidiert werden, wurden die Geräte mindestens über Nacht in ein Caro-Bad eingelegt. Vor den Messungen wurden alle Teile sorgfältig mit Reinstwasser abgespült und wenigstens dreimal ausgekocht. Die Pt-Drähte wurden vor dem Zusammenbau in einer Wasserstofflampe ausgeglüht und anschließend in einem Stickstoffstrahl abgekühlt.

3.2.1 Herstellung von STM-Spitzen

Die für die STM-Messungen verwendeten Spitzen wurden aus Pt/Ir- (Pt:Ir = 80:20, Potentialfenster -0,8 bis 0,0 V vs. Pt) bzw. W-Draht (Potentialfenster -0,7 bis -0,5 V vs. Pt) von 0,25 mm Durchmesser durch Ätzen hergestellt. Dabei wurde der Draht in eine Pt-Drahtöse eingeführt, die anschließend in 3,4 M NaCN bzw. 2 M NaOH getaucht wurde. Die so erzeugte Flüssigkeitslamelle fungierte beim Anlegen einer Wechselspannung von 4,2 V bzw. 2 V als Elektrolytlösung. Die Auflösung des Drahtes in der Lamelle führt zu einem Doppelkegel, der beim Durchätzen zwei Spitzen liefert, die im Idealfall monoatomar sind.

Um Faraday'sche Ströme während der Messung zu unterdrücken, muss die Spitze über die Länge welche in den Elektrolyten eintaucht isoliert werden. Dazu wurden sie bei einer Gleichspannung von 40 bzw. 80 V für 3 bzw. 6 Minuten in elektrophoretischen Lack (ZQ 84-3225, BASF Lacke & Farben AG, Münster) eingetaucht. Danach wurde der Lack für 10 Minuten bei 200°C in einem Umluftofen ausgehärtet. Bei der einhergehenden Polymerisation zieht sich der Lack zusammen und reißt an der Spitze etwas auf, so dass Tunnelströme fließen können, Faraday'sche Ströme bis auf Leckströme von weniger als 0,1 nA jedoch unterdrückt werden.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Gold

Als Goldsubstrat dienten durchweg Au(111)-Einkristalle der Firma MaTeck. Die Kristalle für die zykl voltammperischen Messungen waren Zylinder von 4 mm Höhe und Durchmesser. Für die STM-Untersuchungen wurden Kristalle mit 3 mm Höhe und 12 mm Durchmesser verwendet.

Reinigung

Sowohl die Zyklovoltammetrie- als auch die STM-Kristalle wurden vor der Benutzung durch 3- bzw. 5-minütiges tempern in der Butangasflamme eines Bunsenbrenners bzw. in einer Wasserstoffflamme bei Gelbglut von Verunreinigungen befreit. Der Kristall für die CV-Messungen wurde anschließend eine Minute über Reinstwasser abkühlen gelassen und dann mit der Stirnfläche in dieses eingetaucht. Der hängende Tropfen dient beim Transfer in die elektrochemische Zelle als Schutz gegen Verunreinigungen. Der STM-Kristall wurde nach dem Tempern 5 Minuten unter einer Stickstoff-Dusche abgekühlt und konnte anschließend unmittelbar verwendet werden.

Modifikation der Au(111)-Oberfläche

Die Modifikation der Au(111)-Oberfläche wurde ohne Potentialkontrolle durch Selbstorganisation von Thiolverbindungen durchgeführt. Das Prozedere ist bis auf die Dauer der Modifikation und das Lösungsmittel bei allen SAMs identisch. Die Au(111)-Elektrode wird nach dem Flammentempern mit einem hängenden Tropfen für eine bestimmte Zeit in eine verdünnte wässrige oder ethanolische Lösung ($c = 20 \mu\text{M} - 1 \text{ mM}$) des jeweiligen Moleküls getaucht und anschließend mit Reinstwasser oder Ethanol abgespült. Danach wird der Au(111)-Kristall entweder direkt in die elektrochemische Zelle transferiert oder nachdem er zur Komplexierung in eine verdünnte, schwefelsaure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ M}$) Lösung des jeweiligen Metallsalzes ($c(\text{Me}^{z+}) = 1 \text{ mM}$) getaucht wurde.

Elektropolitur

Nach jedem Experiment musste der Kristall durch Elektropolitur vollständig von der SAM und abgeschiedenem Metall befreit werden. Dies geschah durch 30 sekundige Oxidation der Kristalloberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei einer Gleichspannung von 10 V. Dabei wurde der als Gegenelektrode verwendete Graphitstift so um den Kristall bewegt, dass eine möglichst gleichmäßige Oxidation der eingetauchten Kristalloberfläche gewährleistet war. Anschließend wurde das Goldoxid durch 5 minütiges Eintauchen des Kristalls in 1 M HCl abgelöst und abschließend gründlich mit Reinstwasser abgespült. Da die Elektropolitur auf Dauer die

Rauigkeit der Oberfläche erhöht wurde der Kristall über Nacht für 12 h in einem Muffelofen bei 970°C getempert, so dass die entstandenen Defekte durch die erhöhte Mobilität der Oberflächenatome ausheilen konnten.

3.3.2 Silizium

Für die Experimente mit Silizium wurde einseitig poliertes, Phosphor-dotiertes n-Si(111) der Firma Si-Mat Silicon Materials verwendet. Die Dotierkonzentration betrug 10^{15} Phosphoratome pro cm^3 Silizium und der spezifische Widerstand $1 - 20 \Omega\text{cm}$. Die Oberflächenorientierung war mit einem *misct* $\leq 0,1^\circ$ angegeben.

Reinigung und Wasserstoffterminierung

Für die Experimente wurden Stücke von etwa 1 cm^2 Größe aus den *wafers* geschnitten, nasschemisch gereinigt und wasserstoffterminiert. Die Prozedur umfasst vier Schritte und ist als RCA-Reinigungsvorschrift bekannt [234]:

1. Die *wafers*-Stückchen werden mindestens 2 h unter Rückfluss in einem Knöffler-Böhm-Heißextraktor mit Isopropanol gekocht. Die wiederholte einfache Extraktion erlaubt eine gründliche Entfernung organischer Rückstände, die vom Herstellungs- und Schneidprozess der *wafers* aus dem Einkristall herrühren.
2. Anschließend werden die Proben 15 Minuten bei etwa 80°C in einer Mischung aus $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Volumenverhältnis 1 : 1 : 5) gekocht, um eventuell noch vorhandene organische Verunreinigungen oxidativ zu entfernen.
3. Die entstandene Oxidschicht wird durch ca. 1 minütige Behandlung in 50%-iger Flußsäure weggeätzt. Es entsteht eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche.
4. In einer Mischung aus $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Volumenverhältnis 1 : 1 : 5) werden die Proben wieder für 15 Minuten bei ca. 80°C gekocht. Dadurch werden metallische Verunreinigungen oxidiert und komplexiert, sowie eine saubere SiO_2 -Schicht aufgewachsen.

Modifikation der n-Si(111):H-Oberfläche

Um bei der Modifikation der n-Si(111):H-Oberfläche Kontaminierungen weitestgehend zu vermeiden, wurde die thermisch aktivierte Hydrosilylierung angewendet. Die Modifikation der *wafers* musste wasser- und sauerstofffrei erfolgen [172]. Folglich musste die verwendete Apparatur ausgeheizt und unter Schutzgas betrieben werden. Dazu wurde die Anlage unter Vakuum mit einer Heizpistole erhitzt und nach dem Abkühlen 3 Minuten mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wurde

mindestens dreimal wiederholt. Als ω -funktionalisiertes Alken wurde in Analogie zur 4-PyS-SAM 4-Vinylpyridin (4-VPy) verwendet. Da der Siedebereich von 4-VPy 62–64°C ist und somit nicht die erforderliche Temperatur für die thermische Aktivierung der Hydrosilylierung erreicht, musste ein Lösungsmittel verwendet werden das sowohl hochsiedend als auch chemisch inert ist. Aufgrund der Untersuchungen von Sieval et al. wurde 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) verwendet [172]. Vor dem Beginn der Reaktion wurde durch eine Kapillare mindestens eine Stunde lang Argon in die Reaktionslösung geleitet, um eventuell vorhandene Reste von Sauerstoff auszutreiben.

Der wasserstoffterminierte Siliziumwafer wurde auf einem Probenhalter in die Reaktionsapparatur überführt und in einer Lösung von 20 mL 4-VPy in 50 mL Mesitylen bei 170°C für $t > 2\text{h}$ unter Rückfluss gekocht. Auch während der Reaktion wurde kontinuierlich ein verminderter Argonstrom eingeleitet. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde die Wärmezufuhr abgestellt und die Apparatur 15 Minuten abkühlen gelassen. Unter wieder verstärktem Argonstrom wurde die Probe aus dem Reaktionsgefäß entnommen, sorgfältig mit Ethanol abgespült und in ein argongefülltes Schlenk-Gefäß überführt.

3.4 Verwendete Materialien

- Zur Herstellung der wässrigen Lösungen wurde ausschließlich ultrareines Wasser verwendet, welches mit Anlagen der Firmen Millipore und Sartorius hergestellt wurde. Die Konzentration organischer Verunreinigungen lag unter 3 ppb. Der spezifische Widerstand des Wassers betrug 18,2 M Ω cm.
- Alle verwendeten Glasgeräte und Gefäße wurden mit Caro'scher Säure gereinigt. Dabei handelt es sich um ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3 : 1.

Summenformel	Hersteller	Reinheit
H ₂ SO ₄	Merck	p.a. (95 – 97%)
H ₂ O ₂	Merck	med. reinst (35%)

- Chemikalien zur Herstellung der Modifikationslösungen:

Substanz	Hersteller	Reinheit
4,4'-Dithiodipyridin	Sigma-Aldrich	(98%)
Biphenyl-4,4'-dithiol	synthetisiert	(\geq 99%)
Naphtalin-2,6-dithiol	synthetisiert	(\geq 99%)
L-Cystein	Fluka	(\geq 99,5%)
Thiazol	Sigma-Aldrich	(99 + %)
4-Vinylpyridin	Sigma-Aldrich	(95%)
Ethanol	Merck	absolut, reinst

- Chemikalien zur Reinigung und Behandlung von Silizium:

Substanz	Hersteller	Reinheit
HF	BASF	VLSI Selectipur (50%)
NH ₄ F	Riedel-de Haën	PURANAL (40%)
1,3,5-Trimethylbenzol	Fluka	puriss.; \geq (99,0%)
4-Vinylpyridin	Sigma-Aldrich	(95%)
Ethanol	Merck	absolut, reinst

- Chemikalien zu Herstellung von Elektrolyt- und Metallsalzlösungen:

Substanz	Hersteller	Reinheit
H_2SO_4	Merck	p.a. (95 – 97%)
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck	($\geq 99\%$)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	> (99,999%)
$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	(99,98%)
$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$	Sigma Aldrich	$\approx 8\%$ in H_2O
$\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	(99,95%)
Ag_2SO_4	Sigma Aldrich	(99,999%)
Re_2O_7	Alfa Aesar	(99,995%)
$\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	(99,9 + %)

- Verwendete Metalldrähte:

Metall	Hersteller	Reinheit
Pt	Goetze	(99,995%)
PtIr (80/20)	Ögussa	(99,98%)
W	ABCR	(99,98%)

- Verwendete Gase:

Gas	Hersteller	Reinheit
H_2	MTI	5.0
N_2	MTI	5.0
Ar	MTI	5.0

Kapitel 4

Charakterisierung der Probenoberfläche

4.1 Au(111)

Bei den Metallelektroden kommt Gold auf Grund seines edlen Charakters und der daraus folgenden relativ geringen Affinität zu Kontaminationen eine hervorragende Eignung als Elektrodenmaterial zu. Darüber hinaus ist es durch die starke Wechselwirkung mit Schwefel ($170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und somit der ganzen Verbindungsklasse der Thiole für die Themenstellung der vorliegenden Arbeit geradezu prädestiniert.

Durch das Flammentempnen wird dem Einkristall die Energie zugeführt, die es der Au(111)-Oberfläche ermöglicht, von der (1×1) -Struktur in die thermodynamisch stabilere $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (Chevron- oder Fischgräten-Struktur, engl. *herringbone reconstruction*) zu gelangen [235]. Dabei handelt es sich um Domänen von etwa 20 nm Länge, die an sogenannten Ellbögen um 120° zueinander rotiert sind [236]. In dieser Überstruktur werden die Atome in der Oberfläche in eine der drei [110]-Richtungen um etwa 4,4% komprimiert, wodurch die Freie Oberflächenenergie abgesenkt wird [237]. Wird die Au(111)-Elektrode unter Potentialkontrolle bei einem Potential, welches negativer als das Nullladungspotential (engl. *potential of zero charge*, Abk. pzc) ist (hier bei $E_{\text{SCE}}^{\text{im}} = -0,20 \text{ V}$), mit dem schwefelsauren Elektrolyten ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ M}$) kontaktiert (keine spezifische Adsorption der Anionen), bleibt die Chevron-Struktur erhalten. Der Doppelschichtbereich besitzt eine Doppelschichtkapazität von etwa 20 bis $25 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im anodischen *scan* beginnt bei +0,24 V die Aufhebung der Rekonstruktion unter gleichzeitiger spezifischer Adsorption der SO_4^{2-} -Ionen und es findet ein Phasenübergang $(22 \times \sqrt{3}) \rightarrow (1 \times 1)$ statt, der sich im CV durch einen scharfen *peak* bei +0,32 V äußert, welcher einer Ladungsmenge von $20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht und dem sich eine erhöhte Doppelschichtkapazität von ca. $112 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ anschließt. Die Ursache beider Phänomene ist die Verschiebung

des pzc zu negativeren Potentialen, die wiederum auf die geringere Packungs- und Ladungsdichte der Oberfläche zurückzuführen ist. Die geringere Packungsdichte der (1×1) -Struktur führt auch dazu, dass während des Phasenübergangs die überschüssigen Goldatome aus der Oberfläche ausgestoßen werden, die über Oberflächendiffusion zu monoatomar hohen Inseln koagulieren (vgl. Abb. 4.1 b).

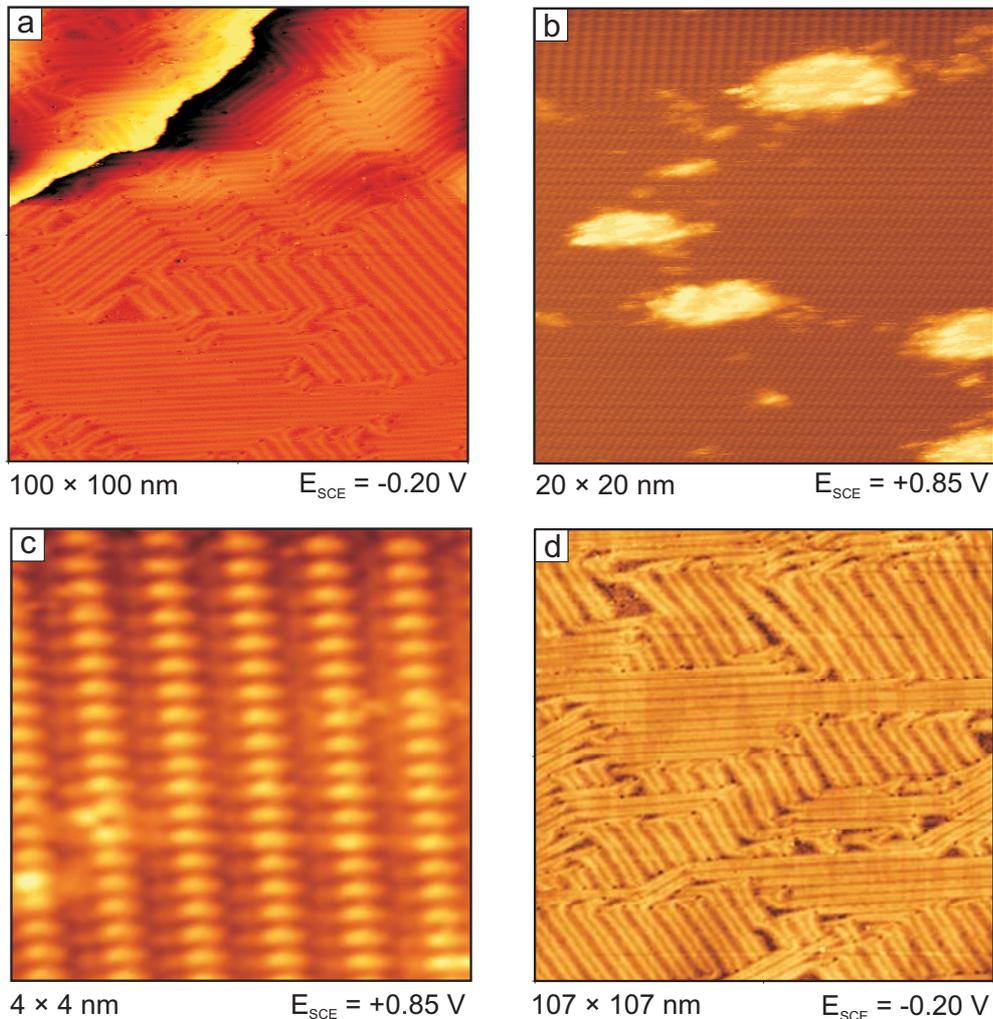


Abbildung 4.1: STM-Aufnahmen einer Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ bei verschiedenen Potentialen. (a) Bei -0,2 V ist die Fischgrätenstruktur der thermisch induzierten Rekonstruktion zu sehen, (b) Inselbildung durch Aufhebung der Rekonstruktion, (c) geordnete Sulfat-Phase, (d) potentialinduzierte Rekonstruktion.

Ob die Aufhebung der Rekonstruktion auf die verringerte Ladungsdichte in der Oberfläche durch das positivere Potential oder die spezifische Adsorption der Sulfationen zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig beantwortet werden, da beide Prozesse nicht voneinander getrennt werden können. Die SO₄²⁻-Ionen sind ab Potentialen positiv von +0,32 V spezifisch adsorbiert, weisen aber eine

hohe Oberflächenmobilität auf, worauf die Bezeichnung der Adsorption als freies Oberflächengas zurückgeht. Bei +0,79 V vollzieht sich mit einem scharfen *spike* im CV jedoch ein Unordnungs-Ordnungs-Übergang, bei dem die SO_4^{2-} -Ionen eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Adsorbatstruktur bilden [238, 239].

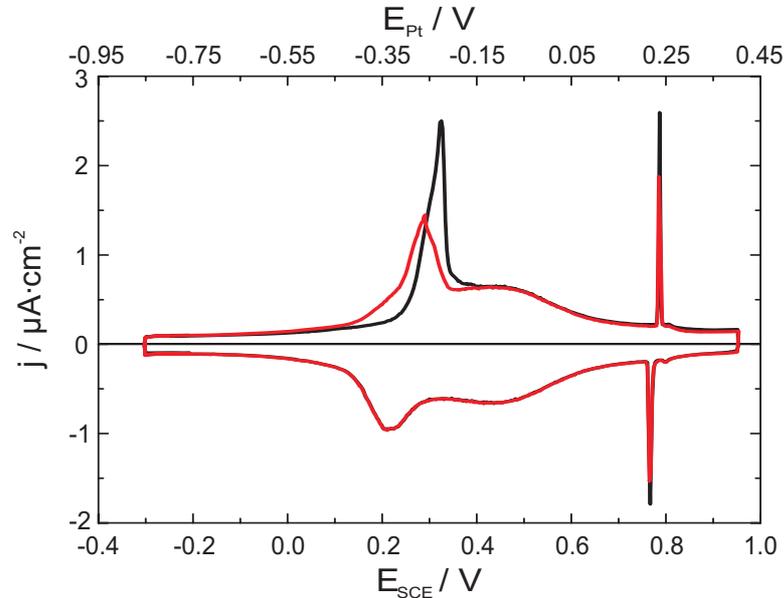


Abbildung 4.2: Erster (schwarz) und zweiter (rot) Zyklus des CV von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Vergleich demonstriert die Unterschiede zwischen thermischer und potentialinduzierter Rekonstruktion.

Wie in Abb. 4.1 c) zu sehen ist, besteht diese in der STM-Aufnahme aus alternierenden Reihen von Haupt- und Nebenmaxima (helle und dunkle Reflexe). In der Literatur folgt die Interpretation der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung der Adsorbatschicht, als Ursache für diesen Befund, unterschiedlichen Erklärungsansätzen [239–242]. Folgt man dem Modell von Cuesta et al. [239], handelt es sich bei den Hauptmaxima um Sulfationen, die mit dem Schwefel über dreifach koordinierten Muldenplätzen adsorbieren und bei den Nebenmaxima um coadsorbierte Hydroniumionen in *on-top* Position. Die H_3O^+ -Ionen sind dabei so ausgerichtet, dass die drei Wasserstoffatome auf je ein Sauerstoffatom der umgebenden Sulfationen gerichtet sind und die Struktur über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren. Der Bedeckungsgrad an Sulfat beträgt nach diesem Strukturmodell 0,2. Beim *scan* in negative Richtung kehrt sich die Bildung der geordneten Sulfat-Adsicht bei +0,77 V in einem Ordnungs-Unordnungsübergang wieder um. Bei +0,20 V desorbieren die Sulfationen und die potentialinduzierte Rekonstruktion beginnt sich zu bilden. Somit sind beide Vorgänge reversibel, die potentialinduzierte Rekonstruktion ist jedoch kinetisch gehemmt, was sich im CV in einer deutlichen Asymmetrie des Peakpaars manifestiert. Darüber hinaus unterscheidet sich die Oberflächenstruktur der thermischen von der potentialin-

duzierten Rekonstruktion durch eine geringere Dichte an Doppelreihen (geringere Ordnung), kleinere Domänen und abweichende Orientierungen.

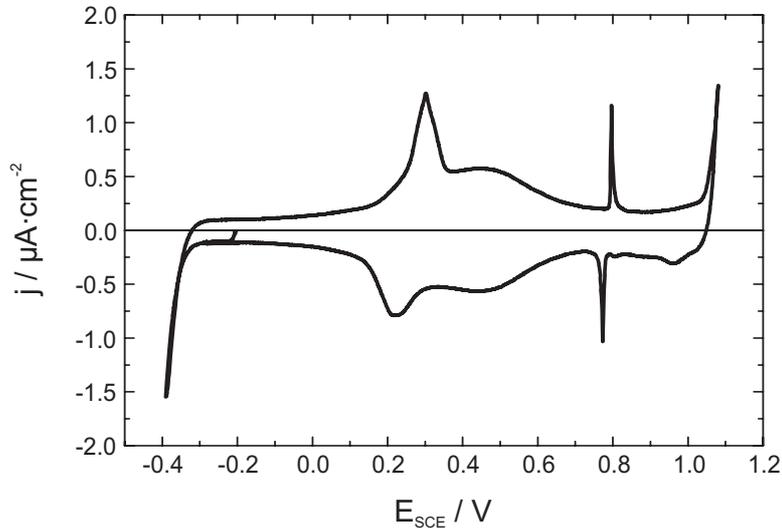


Abbildung 4.3: Potentialfenster von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 zwischen HER und Oxidation der Goldoberfläche bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Potentialfenster der Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 liegt zwischen der Wasserstoffentwicklung (engl. *hydrogen evolution reaction*, Abk. HER: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) bei etwa -0,32 V und dem Beginn der Oxidation der Au(111)-Oberfläche bei ca. +1,10 V (vgl. Abb. 4.3). Der Mechanismus der Oxidbildung auf der Au(111)-Oberfläche in H_2SO_4 verläuft über vier konsekutive Reaktionsschritte (vgl. Abb. 4.4). Die Oxidationsreaktion vollzieht sich durch Platzwechsel- bzw. Austauschprozesse (engl. *replacement turnover*, Abk. RTO) von Sauerstoff- und Goldatomen in den zwei bis drei obersten Lagen der Oberfläche [243], die Löcher und Inseln monoatomarer Höhe entstehen lassen [244]. Die ausgestoßenen Goldatome sind auf der Oberfläche sehr mobil und diffundieren zu den Stufenkanten [245]. Bei der Oxidation der Au(111)-Oberfläche spielt die spezifische Adsorption der Anionen, im Gegensatz zu der von Oberflächen anderer Orientierung, eine zentrale Rolle. Ursache dafür sind die Übereinstimmung der trigonalen Symmetrie der unrekonstruierten (111)-Oberfläche mit der Symmetrie der tetraedrischen SO_4^{2-} -Ionen und der geringe Unterschied zwischen dem Basisvektor der Einheitsmasche des Au(111)-Substrates ($a = 0,28841\text{nm}$) und dem Abstand der Zentren der Sauerstoffatome des SO_4^{2-} -Ions ($d = 0,272\text{nm}$) [246]. Die daraus resultierende starke Chemisorption der HSO_4^- - und/oder SO_4^{2-} -Anionen in einer Adsicht mit geordneter Überstruktur, führt auf der (111)-Oberfläche zu einem spezifischen Reaktionspfad für den Beginn der Oxidation. Durch den ersten partiellen Elektronentransfer entstehen OH-Spezies zwischen den spezifisch adsorbierten Anionen (OA1, OA2) und es bildet sich ein Netzwerk aus Anion – $\text{OH}^{(1-\gamma)-}$ -Komplexen [243]:

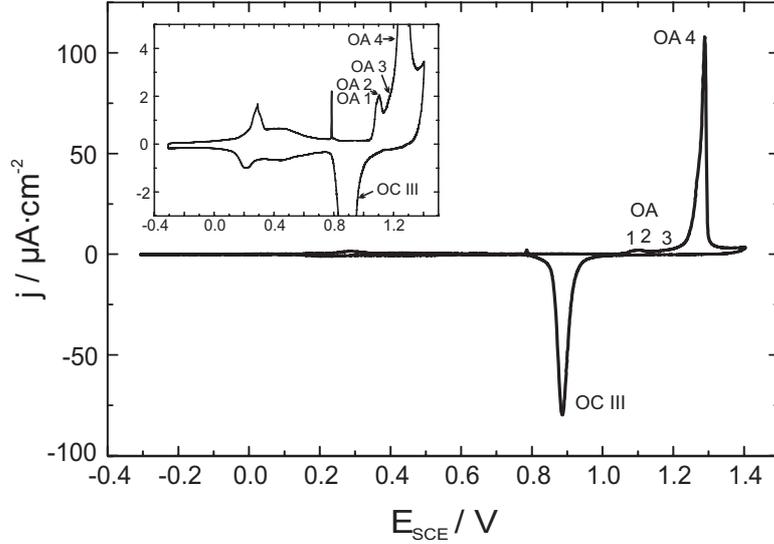
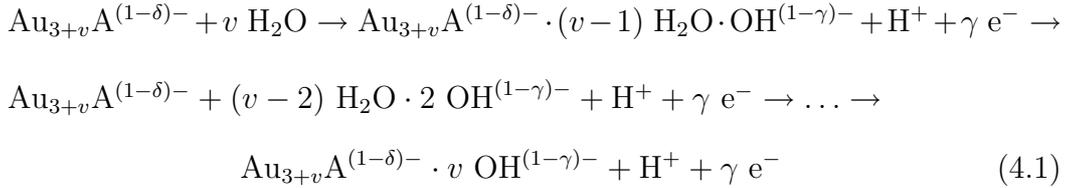
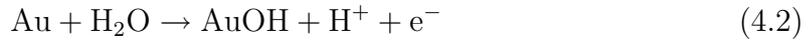


Abbildung 4.4: CV von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Das *inset* zeigt eine vergrößerte Darstellung, um Charakteristika des Doppelschichtbereiches und den Beginn der Oxidation aufzulösen.



Diese verhindern zunächst die Austauschprozesse, so dass die Oxidation gegenüber den anderen niederindizierten Oberflächen und bei höheren Konzentrationen von H_2SO_4 zu positiveren Potentialen verschoben ist. Erst mit, bzw. nach der Desorption der Anionen kann bei ausreichend positivem Potential $\text{OH}^{(1-\gamma)-}$ vollständig entladen werden, wodurch freie AuOH-Spezies auf der Oberfläche entstehen



und die Oberfläche unmittelbar oxidiert wird. Der damit einhergehende RTO-Prozess (*peak* OA 4) der AuOH-Dipole spielt sich in den ersten 2 bis 3 Lagen der Oberfläche ab und lässt eine geordnete Schicht entstehen, die als Vorstufe für die Bildung des *bulk*-Oxidfilms über den zweiten Elektronentransfer dient:



Das Peakmaximum liegt bei +1,29 V. Dabei fließt eine Ladungsmenge von $520 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der *peak* für die Reduktion des Oxidfilms im Rückscan liegt bei

ca. 0,88 V (OC III). Diese für alle Edelmetalle typische Hysterese der Reduktion gegenüber der Oxidation kommt durch die Umorientierung der AuOH-Dipole zustande.

4.2 Metallabscheidung auf Au(111)

Die Abscheidung eines Metalls auf der Oberfläche einer festen Metallelektrode kann grundsätzlich über zwei verschiedenen Reaktionswege erfolgen (siehe Kap. 2.1.1). Die direkte Abscheidung findet an Halbkristalllagen und Fehlstellen statt. Der Bildung eines Adatoms schließt sich die Oberflächendiffusion zu den genannten Stellen an, an denen der Einbau in das Kristallgitter erfolgt. Durch diese Spezifität der Stellen von Adsorption und Gittereinbau und die damit verbundene Oberflächendiffusion ist die kristallographische Struktur der Elektrodenoberfläche von entscheidender Bedeutung für die Metallabscheidung. Dieser Umstand führt für verschiedene Orientierungen auch bei gleichem Elektrodenmaterial zu spezifischen Charakteristika, die hier für die Au(111)-Oberfläche beschrieben werden sollen.

4.2.1 Palladiumabscheidung

In der vorliegenden Arbeit wurde neben anderen Metallen auch Pd auf modifizierten Au(111)-Elektroden abgeschieden. Um die Unterschiede gegenüber der Pd-Abscheidung auf der reinen Au(111)-Oberfläche diskutieren zu können, werden hier die Abscheidung einer Pd Monolage und deren Eigenschaften auf Au(111) in 0,1 M H₂SO₄ kurz umrissen.

Die Abscheidung und das Verhalten von Palladium auf Gold sind aufgrund der Bedeutung von Pd in der Elektrokatalyse bereits intensiv untersucht worden [247–258]. Bei der Abscheidung aus 0,1 M H₂SO₄ + 0,1 mM PdSO₄ auf Au(111) wachsen die erste und zweite Pd-Schicht bei Potentialen negativ von +0,7 V im FM-Modus pseudomorph auf, d.h. die Pd-Atome übernehmen die Gitterabstände des unterliegenden Goldsubstrates [253, 257]. Das Peakmaximum liegt im CV bei +0,54 V und es fließt eine Ladungsmenge von 445 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Charakteristika der Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ gehen durch die Bedeckung mit der Pd-ML vollständig verloren (vgl. Abb. 4.6). Der Doppelschichtbereich liegt zwischen den Peakpaaren A und C. In diesem Potentialbereich sind Sulfationen auf der Oberfläche adsorbiert, die bei Potentialen negativ von 0 V desorbieren und durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Wasserstoffadsorption im kathodischen *scan* findet bei -0,005 V (A) und die Desorption im anodischen *scan* bei -0,035 V (A') statt. Ab etwa -0,25 V (B) beginnt die Wasserstoffentwicklung und somit um etwa 0,08 V früher als auf der reinen Au(111)-Oberfläche. Im Rückscan wird bei ca. +0,7 V Pd oxidiert (C'). Da Pd-Oxid in 0,1 M H₂SO₄ schwer löslich ist, verweilt es größtenteils auf der Goldoberfläche und kann im

kathodischen Lauf wieder reduziert werden (C).

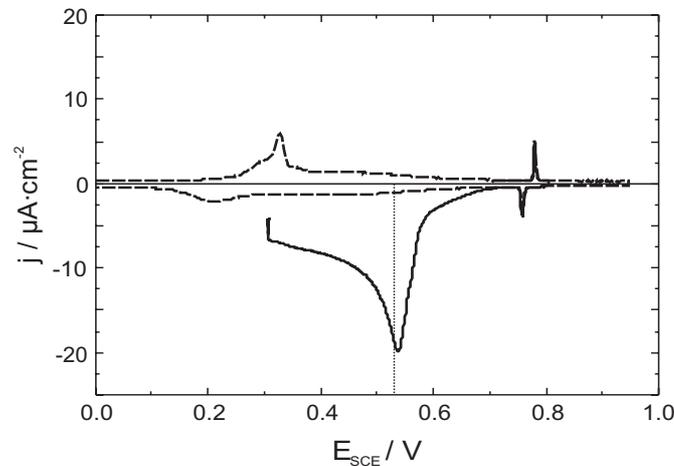


Abbildung 4.5: Strom-Spannungskurve von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 ohne und mit 0,1 mM PdSO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [257].

Durch wiederholtes Zyklen zwischen Oxidation- und Reduktionspotential kann das Pd von der Oberfläche entfernt werden. Dieser Prozess kann in konsekutiven CV-Zyklen über die Abnahme der Peakgrößen für die Oxidbildung und die Wasserstoffadsorption deutlich verfolgt werden (vgl. Abb. 4.6).

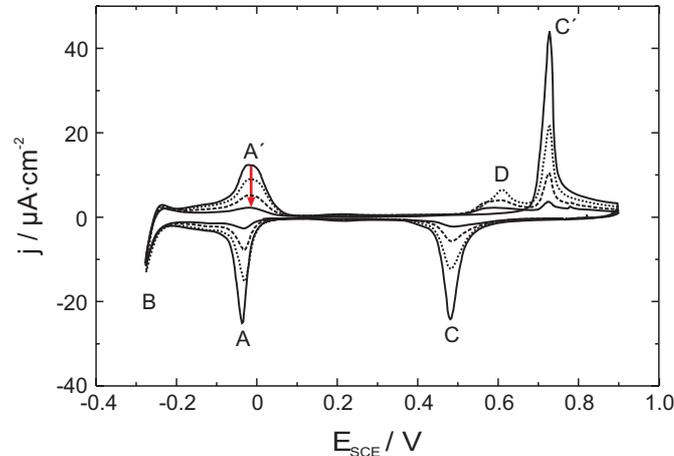


Abbildung 4.6: CV von Au(111) mit einer Monolage Pd in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Zyklen zwischen Pd-Oxidation und Pd-Reduktion führen sukzessive zur Auflösung von Pd [257].

Dabei entwickelt sich ein zusätzlicher *peak* bei +0,6 V (D). Dieser rührt von der Oxidbildung an Defekten her, die durch das Zyklen entstehen [253]. Nach vier Oxidations-Reduktions-Zyklen hat die Pd-Bedeckung bis auf etwa 0,2 ML abgenommen und die für SO_4^{2-} auf Au(111) typischen *peaks* bei +0,2 V und +0,8 V erscheinen allmählich wieder im CV.

4.2.2 Rhodiumabscheidung

Im Vergleich zu Pd ist die elektrochemische Abscheidung von Rh nur wenig untersucht [259–263]. Dies ist umso unverständlicher, da auch Rh für seine katalytische Aktivität bekannt ist und diesem Sinne eine breite kommerzielle Nutzung erfährt.

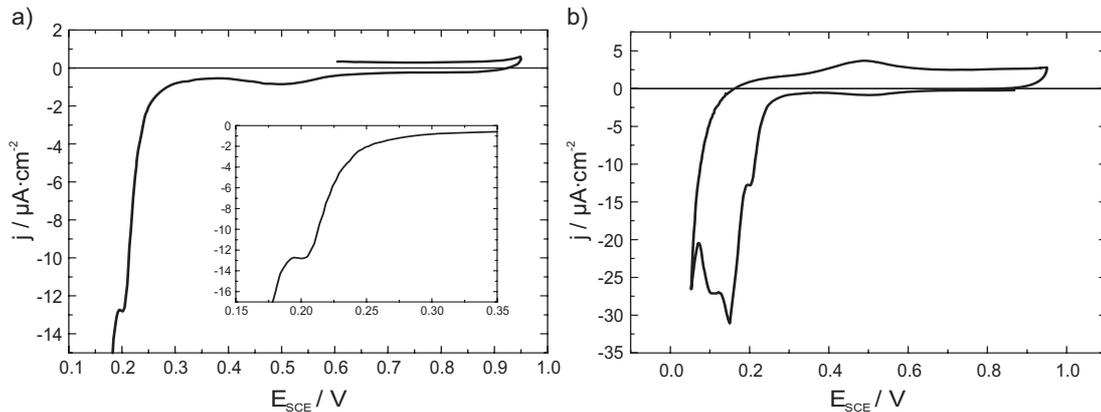


Abbildung 4.7: Rh-Abscheidung auf Au(111) aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) *Scan* von $E_{\text{init}} = +0,6 \text{ V}$ in positive Richtung und Beginn der Rh-Abscheidung an Stufenkanten (vergrößerter Ausschnitt im *inset*). (b) Vollständiges CV der Rh-Abscheidung.

In dieser Arbeit wurde Rhodium aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 abgeschieden. Das Eintauchpotential des Au(111)-Kristalls wurde mit +0,6 V ausreichend positiv vom Nernst-Potential gewählt. Dementsprechend floss beim Kontaktieren der Elektrode mit dem Elektrolyten kein Strom. Der *scan* wurde in positive Richtung gestartet (siehe Abb. 4.7 a)). Im Gegensatz zum Verhalten bei Zusatz von HCl fehlt der *peak* bei +0,52 V, der in Anwesenheit von Cl^- durch einen Phasenübergang des $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ verursacht wird [261]. Bei Potentialen positiv von +0,52 V liegen diese in einer geordneten $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ -Struktur und bei negativeren Potentialen wahrscheinlich als frei bewegliche Adspezies vor. Die Rh-Abscheidung beginnt unter den gegebenen Bedingungen bei etwa +0,24 V. Wie Kibler et al. durch den Vergleich der Abscheidung auf einer ebenen und einer gestuften Au(111)-Oberfläche zeigen konnten, rührt der kleine *peak* bei +0,20 V von der Abscheidung an Stufenkanten her [261]. Erst bei etwas negativeren Potentialen setzt die Abscheidung auf den Terrassen ein. Der *peak* bei +0,15 V zeigt, dass sie gegenüber der Abscheidung an Defekten langsamer vonstattengeht. Unter Annahme der Übertragung von jeweils drei Elektronen pro Oberflächenatom Au für die Reduktion eines Rh-Ions, wird für die Abscheidung einer Monolage eine Ladungsmenge von $667 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ benötigt. Die Ladungsmenge der Abscheidung in Abb. 4.7 b) von $683 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht demnach einer Bedeckung von 1,02 ML. Die relativ geringe Stromdichte weist auf eine langsame Kinetik des Abscheidvorgangs hin. Das Wachstum erfolgt im SK-Modus und beginnt zunächst an

den Stufenkanten [235]. Auffällig ist die Aufspaltung des kathodischen *peaks*. Diese kommt wahrscheinlich durch die Adsorption von Anionen ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$, HSO_4^- , SO_4^{2-}) zustande, die auf Rhodium bereits in diesem Potentialbereich stattfindet [264].

Nach der Rh-Abscheidung wurde die Elektrode aus der Zelle genommen, sorgfältig mit Reinstwasser abgespült und in eine Zelle mit reinem Elektrolyten transferiert. In Abb. 4.8 ist das Verhalten der Rh-bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 gezeigt. Darin entspricht der *peak* bei -0,19 V der Adsorption von Wasserstoff und der Desorption von SO_4^{2-} . Dem schließt sich ab ca. -0,24 V die H_2 -Entwicklung an. Obwohl die Ladungen viel geringer sind, gleicht das CV qualitativ doch stark dem der (111)-Oberfläche des Rhodium-Massivmetalls. Daraus lässt sich folgern, dass das Wachstum von Rhodium auf Au(111) epitaktisch verläuft.

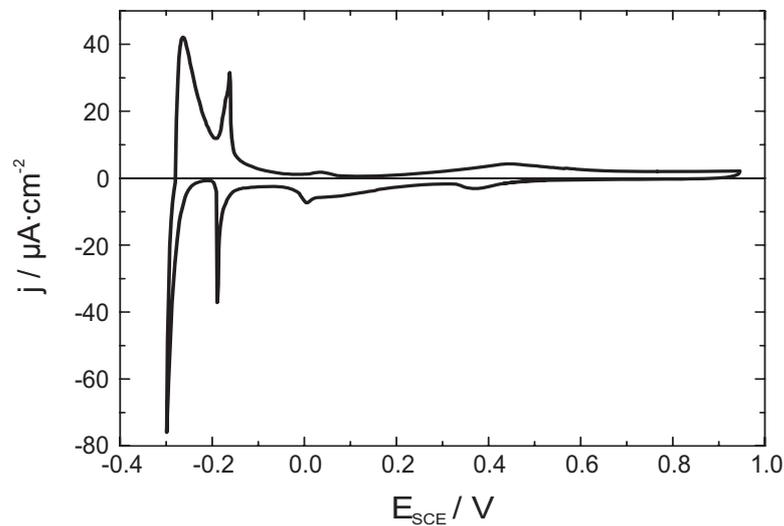


Abbildung 4.8: Strom-Spannungskurve einer Rh-bedeckten Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3 Si(111)

Reines Silizium ist ein intrinsischer Halbleiter mit einer intrinsischen Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (Beweglichkeit der Ladungsträger $e^- = 1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $h^+ = 450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) und einer indirekten Bandlücke E_{TX} ($E_g = 1,12 \text{ eV}$) [265, 266]. Auf Grund der tetraedrischen Koordination der sp^3 -hybridisierten Siliziumatome weist die (111)-Oberfläche eine Doppellagenstruktur auf [138, 267] (vgl. Abb. 4.9 a)). Je nachdem in welcher Ebene die Spaltung des Einkristalls in (111)-Orientierung erfolgt, haben die Atome an der Oberfläche eine freie Valenz oder drei freie Valenzen und entsprechend ist die Anzahl der Rückbindungen zum Volumensilizium drei oder eins (vgl. Abb. 4.9 b)). Da für den Bruch einer Bindung weniger Energie aufgewendet werden muss, handelt es sich bei der in Abb. 4.9 b) dargestellten Ebene um die natürliche Spaltebene in (111)-Orientierung [268].

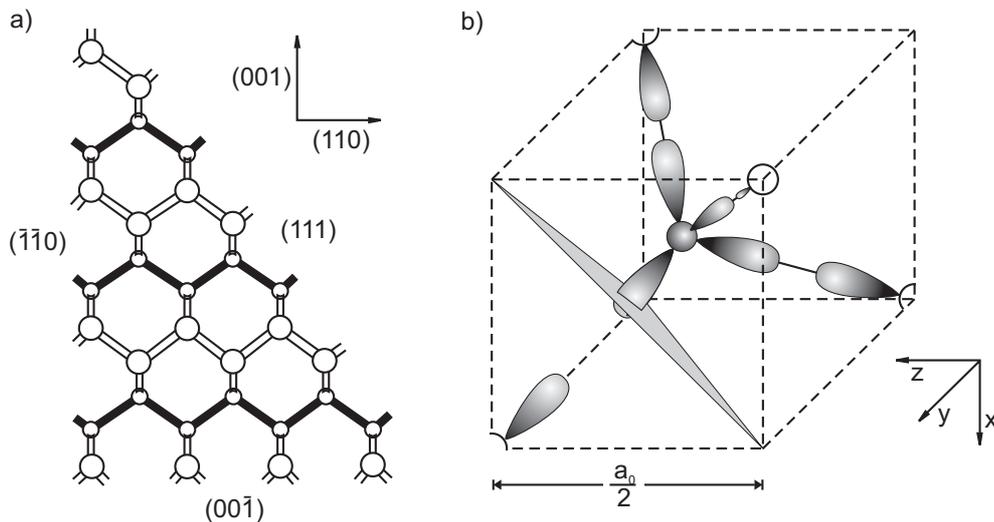


Abbildung 4.9: (a) *Ball-and-stick model* der Bildung freier Valenzen auf der unrekonstruierten Oberfläche der drei niederindizierten Si-Oberflächen [138]. (b) Bindungsbruch während der Bildung einer Oberfläche durch Spaltung einer Diamant- oder Zinkblendestruktur entlang der (111)-Orientierung [268].

Durch die Behandlung mit konzentrierter Flusssäure ($c(\text{HF}) = 50 \%$) wird das in Schritt 4 der RCA-Prozedur aufgewachsene Siliziumdioxid abgeätzt:



Dabei entsteht eine F-terminierte Si-Oberfläche, deren Rückbindungen durch die große Elektronegativitätsdifferenz stark polarisiert sind ($\equiv\text{Si}^{-\delta}-\text{Si}^{+\delta}\text{F}_3$). Dies erleichtert den weiteren Angriff durch HF, so dass über die Folgereaktion

$\equiv\text{Si}-\text{SiF}_3 + \text{HF} \longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{H} + \text{SiF}_4$ eine wasserstoffterminierte Si-Oberfläche entsteht. Anhand von IR-Spektren konnte über die verschiedenen Streckmoden die Existenz von mono-, di-, und trihydridterminierten Si-Atomen auf der (111)-Oberfläche nachgewiesen werden [269–272]. Higashi et al. entdeckten eine ausgeprägte Abhängigkeit des Ätzworganges vom pH-Wert [271]. In neutraler oder leicht alkalischer Lösung ($\text{pH} \approx 7 - 8$) verläuft der Ätzprozess durch die Abnahme der Stabilität der Si-H-Bindung mit zunehmendem pH-Wert vergleichsweise schnell und stark anisotrop [272–274]. Monohydridterminierte Si-Atome in Terrassen und Stufenkanten werden viel langsamer angegriffen, als die geringer koordinierten di- und trihydridterminierten Si-Atome in Halbkristalllagen und auf Terrassen, sodass Ätzen in alkalischen Lösungen eine Glättung der Oberfläche bewirkt (*step-flow mechanism* [275, 276]). Unter Verwendung von gepufferter NH_4F -Lösung ($\text{pH} = 8$) konnten nahezu ideal glatte Oberflächen erhalten werden [271, 277–279]. Für die Reaktion wurden diverse Mechanismen vorgeschlagen [273, 280–283] und obwohl verschiedene Vorschläge für das Oxidationsmittel existieren (H_2O , OH^- , F^- , $(\text{HF})_2$, HF_2^-) besteht Einigkeit darüber, dass die Ursache für das Phänomen in der starken Polarisierung $\text{Si}^{\delta-}-\text{Si}^{\delta+}$ der Rückbindungen zu suchen ist. Diese kommt durch die Hydroxylierung der Si-Oberflächenatome im alkalischen Medium zustande¹. Silizium hat eine geringere Elektronegativität als Wasserstoff, ist daher in der Si-H-Bindung leicht positiv polarisiert ($\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$) und somit für die Reaktion aktiviert. Deren erster Schritt erfolgt durch den nucleophilen Angriff eines Hydroxid-Ions. Das Si-Atom im aktivierten Komplex ist fünffach koordiniert und reagiert im zweiten Schritt mit Wasser unter Abspaltung von H_2 zu einem Silanol (siehe Abb. 4.10). Diese Substitution des Wasserstoffs durch die Hydroxyl-Gruppe erzeugt die Polarisierung der Rückbindung und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar [284]. Wäre dem nicht so, würde die sukzessive Erhöhung der $\text{Si}^{\delta+}-\text{OH}^{\delta-}$ -Bedeckung zur Kondensation der Silanole bzw. Oxidbildung führen. Einen direkten Beleg dafür stellt die zunächst noch vollständige Wasserstoffterminierung nach dem Eintauchen in die Lösung dar [285].

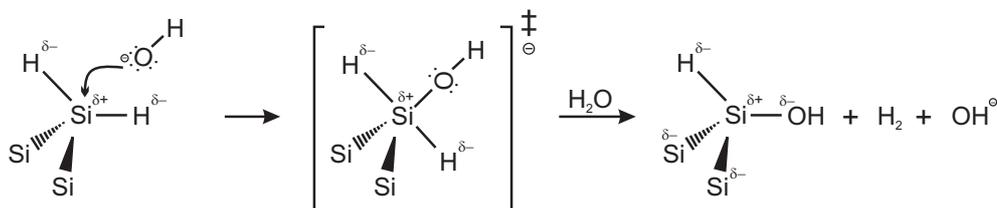


Abbildung 4.10: Mechanismus des Ätzworganges von $n-\text{Si}(111):\text{H}$ in alkalischer Lösung am Beispiel eines dihydridterminierten Si-Oberflächenatoms und eines Hydroxid-Ions.

¹Da in der Literatur am häufigsten anzutreffen, wird der Mechanismus auch hier anhand der Reaktion mit einem Hydroxid-Ion beschrieben.

Die Polarisierung, infolge der Substitution der Wasserstoffterminierung durch die Hydroxylgruppen, ermöglicht eine rasche Spaltung der Rückbindungen in einer Abfolge sich anschließender Reaktionen, wobei mono-, di- und trihydrid-terminierte Si-Oberflächenatome aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Rückbindungen zum Volumensilizium unterschiedliche Stabilitäten gegenüber den chemischen Angriffen aufweisen. Je nachdem, über welche reaktive Spezies aus der Lösung sich die Reaktion fortsetzt, sind diverse Produkte der allgemeinen Formel $\text{SiH}_x\text{F}_y(\text{OH})_z$ mit $x + y + z = 4$ möglich [273, 280–283, 286]. In dem Ätzprozess werden demnach die Si-Oberflächenatome abgespalten und die darunterliegenden Si-Atome mit einer Wasserstoffterminierung hinterlassen. Die Anisotropie der Reaktion bewirkt die Glättung der Oberfläche.

Eine nahezu ideale Oberfläche mit einer sehr geringen Defektdichte erhält man jedoch nur, wenn man den in der NH_4F -Lösung gelösten Luftsauerstoff durch Spülen mit Inertgas (Argon oder Stickstoff) austreibt. Andernfalls kommt es zur Bildung von sogenannten Ätzgruben. Wade et al. konnten nachweisen, dass radikalische Hyperoxidanionen² $\text{O}_2^- \cdot$ diese Reaktion initiieren³ [288]. Diese wiederum entstehen durch Reduktion des O_2 an der Si-Oberfläche, die in NH_4F -Lösung eine Anreicherungsschicht ausbildet [284]. Die Reduktion ist möglich, da Disauerstoff eine positive Elektronenaffinität besitzt [287]. Nach Wade beginnt die Reaktion mit der Abstraktion des Wasserstoffs⁴, die vermutlich über die homolytische Spaltung der Si-H-Bindung zu einem Si-Radikal und einem Wasserstoffperoxid-Anion HO_2^- verläuft:



Das Si-Radikal kann dann unter Injektion eines Elektrons in den Kristall mit einem Fluorid- oder Hydroxid-Anion reagieren. Die starke F–Si- oder HO–Si-Bindung aktiviert die Spaltung der Rückbindung und setzt das Wachstum der Ätzgrube in Gang. Dieses kann sich bis zu einer Tiefe von mehreren Si-Doppellagen fortsetzen.

Durch die Wasserstoffterminierung wird die Reaktivität der Oberflächenatome durch Absättigung der freien Valenzen auf nahezu null reduziert. Diese Passivierung beruht auf der starken Bindungsenergie von $\equiv\text{Si}-\text{H}$ mit $365\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die sogar stärker ist, als die von $\text{Si}-\text{Si}$ mit $226\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [138]. Dadurch ist die H-terminierte Si-Oberfläche an Luft stabil. Darüber hinaus weist sie eine ausgesprochene Hydrophobie auf, die in Verbindung mit der Oxidationsbeständigkeit eine gute Handhabbarkeit gewährleistet.

²Auch als Superoxid-Ionen bezeichnet.

³In alkalischem Milieu erhöht sich die Lebensdauer des Hyperoxid-Radikalanions gegenüber wässrigen und sauren Medien, in denen es rasch disproportioniert $2\text{O}_2^- \cdot \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}_2^{2-}$ und das entstehende Peroxid-Anion durch H^+ zu H_2O_2 oxidiert wird [287].

⁴Das Superoxidanion ist eine starke Brønsted-Base, $\text{p}K_{\text{b}} = -12$ [167].

Die Untersuchung von Halbleiteroberflächen mittels in-situ STM unterliegt gegenüber Metalloberflächen Beschränkungen bezüglich des Elektroden- sowie des Spitzenpotentials. Allongue et al. konnten zeigen, dass n-dotierte Halbleiter nur im Falle einer Anreicherungsschicht und bei Spitzenpotentialen, die innerhalb der Bandlücke liegen abgebildet werden können [218]. In Abb. 4.11 ist die STM-Aufnahme einer wasserstoffterminierten n-Si(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 zu sehen. Wie der *line scan* zeigt, handelt es sich um atomar glatte Terrassen, die durch Stufen von 3,1 Å Höhe voneinander getrennt sind. Dies entspricht genau einer Si-Doppellage. Die mittlere Terrassenbreite der n-Si(111):H-Oberfläche ergibt sich durch die Fehlneigung und beträgt im vorliegenden Fall bei einem *miscut* $\approx 0,1^\circ$ etwa 150 nm.

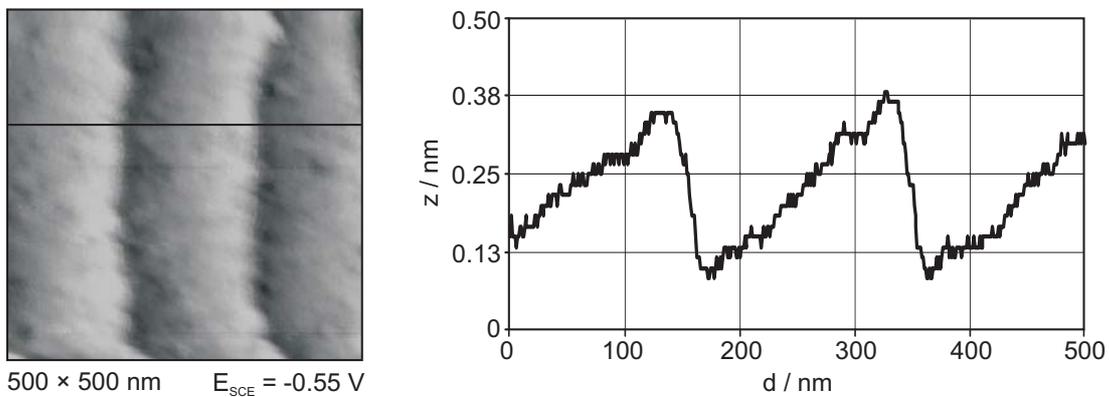


Abbildung 4.11: Links: STM-Aufnahme von n-Si(111):H in 0,1 M H_2SO_4 ($E_{\text{Probe}} = -0,55$ V, $E_{\text{tip}} = +0,45$ V, $I_{\text{T}} = 0,5$ nA). Rechts: Darstellung des Oberflächenprofils entlang der eingezeichneten Linie.

Die Lage des Flachbandpotentials ergibt sich zunächst aus der Dotierkonzentration N_{D} des Siliziums. Aufgrund der Orientierungsabhängigkeit des Oberflächenpotentials χ , ist E_{Fb} bei einkristallinen Elektrodenoberflächen auch von deren Orientierung abhängig. Für eine gegebene Dotierkonzentration und Oberflächenorientierung verschiebt sich E_{Fb} außerdem pro Dekade zunehmender H_3O^+ -Ionenkonzentration, bzw. abnehmender Einheit des pH-Wertes um je 0,045 V zu positiven Potentialen [273, 289–291]. Die entsprechende Lage des E_{Fb} eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes kann experimentell als das Potential, bei dem der Fluss des Photostromes einsetzt ermittelt werden.

Die Lage der Leitungsbandkante lässt sich berechnen, indem man Glg. 2.18 (siehe S. 10) umstellt:

$$E_{\text{Lb}} - E_{\text{F}} = k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{N_{\text{Lb}}}{n} \right) \quad (4.6)$$

Dem resultierenden Ausdruck zufolge ist E_{Lb} bei einer gegebenen Temperatur eine Funktion der Dotierkonzentration n und der Zustandsdichte N_{Lb} an

der Leitungsbandkante. Die Dotierkonzentration im verwendeten Silizium betrug 10^{15} cm^{-3} und die effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante kann über $N_{\text{Lb}} = (2/h^3)(2\pi m_e^* kT)$ zu ca. $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ berechnet werden [53]. Mit diesen Werten ergibt sich aus Glg. 4.6 eine Energiedifferenz $E_{\text{Lb}} - E_{\text{F}}$ von 0,278 eV. Die Größe der Bandlücke kann durch optische Absorption präzise bestimmt werden [266] und beträgt beim Silizium, wie bereits erwähnt, 1,12 eV. Folglich befindet sich die Valenzbandkante 0,842 eV unterhalb des Fermi-Niveaus.

In Abb. 4.12 sind die Strom-Spannungskurven einer monohydridterminierten n-Si(111)-Oberfläche eines P-dotierten Si-Einkristalls der Dotierkonzentration $N_{\text{D}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in 0,1 M H_2SO_4 (pH = 1) im Dunkeln und bei Belichtung dargestellt. Für dieses System liegt das Flachbandpotential bei -0,30 V vs. SCE. In Dunkelheit beginnt ab etwa -0,75 V, also mit einer Überspannung von -0,45 V die Wasserstoffentwicklung. Bei Potentialen positiv von E_{Fb} liegt eine Verarmungsschicht an der Oberfläche vor, der n-Si(111)/ H_2SO_4 -Kontakt sperrt und folglich fließt kein Strom.

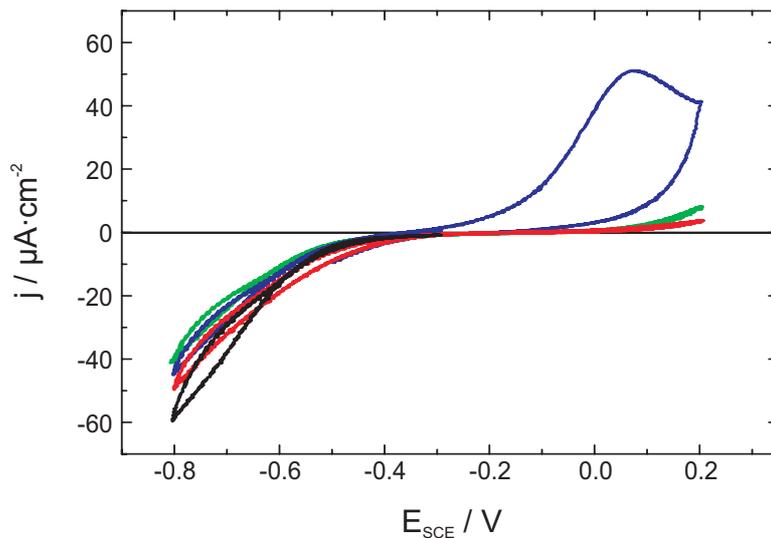
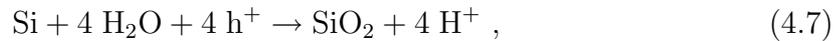


Abbildung 4.12: Strom-Spannungskurven von n-Si(111):H in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in Dunkelheit (schwarze und rote Kurve), unter Einfluss von Licht (blaue Kurve) sowie nach der Photooxidation unter Lichtausschluss (grüne Kurve).

Unter Belichtung der Elektrodenoberfläche mit Strahlung ausreichender Energie ($h\nu > E_{\text{g}}(\text{Si}) = 1,12 \text{ eV} \equiv \lambda = 1107 \text{ nm}$) werden Exzitonen erzeugt, die im elektrischen Feld der Raumladungszone der Verarmungsschicht getrennt werden können. Unter diesen Bedingungen ist eine drastische Erhöhung der Minoritätsladungsträgerkonzentration die Folge, wodurch ein anodischer Stromfluss ermöglicht wird. Durch die einhergehende Oxidation



wird die Oberfläche passiviert, was sich in einer Verringerung der Wasserstoffentwicklung bei anschließender kathodischer Polarisierung äußert. Bei Potentialen negativ von E_{Fb} hat der Photoeffekt hingegen keine signifikante Auswirkung auf den Stromfluss, da sich die Majoritätsladungsträgerkonzentration nur geringfügig verändert.

4.4 Metallabscheidung auf n-Si(111):H

Wie aus den Kapiteln 2.1 und 2.2 ersichtlich, ist der Prozess der Metallabscheidung auf Halbleitern, gegenüber dem auf Metallen, in seiner Natur sowohl komplizierter als auch komplexer [51, 291, 292]. Dem einfachen Kontinuum der elektronischen Zustände bei metallischen Substraten, steht bei Halbleitern die Existenz der Bandlücke und der Einfluss der Raumladungszone gegenüber. Darüber hinaus stellen sich die Bandverbiegungen ein, die ebenso gravierende Wirkungen entfalten, wie das Auftreten von Oberflächenzuständen. Letztendlich sind die resultierende Konzentration der Elektronen an der Halbleiteroberfläche und die relative Lage des Redox-Potentials $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ der gelösten Metallionen in Bezug auf E_{F} , die entscheidenden Faktoren für die Abscheidung.

Die Wechselwirkungen zwischen Metallen und Halbleitern sind in der Regel relativ schwach, so dass die elektrochemische Abscheidung gewöhnlich über 3D-Wachstum im VW-Modus (vgl. Kap. 2.1.1) verläuft. Der Elektronentransfer kann dabei über das Leitungsband, das Valenzband oder Oberflächenzustände erfolgen [292].

Der Leitungsbandmechanismus kann nur bei Metallionen stattfinden, deren Redox-Potential so negativ liegt, dass eine ausreichende Überlappung der Akzeptorzustände mit dem Leitungsband besteht. Durch Anlegen eines ausreichend negativen Potentials ($E < E_{\text{Fb}}$), wird die Oberflächenkonzentration $n_{\text{Oberfl.}}$ der Elektronen soweit erhöht, dass Elektronentransfers aus dem Leitungsband in die Ox-Zustände der Metallionen erfolgen, die zu deren Reduktion und Abscheidung des Metalls führen.

Der Elektronentransfer über das Valenzband findet bei Metallionen statt, deren Redox-Potential einen so positiven Wert hat, dass die Verteilungsfunktion der Akzeptorzustände eine energetische Lage einnimmt, bei der sie sich ausreichend mit dem Energieintervall des Valenzbandes überschneidet. Der Elektronentransfer in die Akzeptorzustände entspricht einer Löcherinjektion in das Valenzband und somit einer Oxidation der Oberfläche⁵. Der Prozess erfolgt stromlos und kann folglich nicht unter Potentialkontrolle durchgeführt werden.

⁵Ist das Oxid im Elektrolyten löslich wird die Oberfläche geätzt.

4.4.1 Kupferabscheidung

Spätestens seit dem Ersatz von Aluminium durch elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen⁶ und dem damit verbundenen Bedeutungszuwachs des *electroplating* von Cu in Industrie und Technik, erfuhr auch das akademisch-wissenschaftliche Interesse einen sprunghaften Anstieg [297–299].

Die Abscheidung des Kupfers auf der n-Si(111):H-Oberfläche wurde aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für das Redoxpotential Cu^{2+}/Cu ein theoretischer Wert von -7 mV vs. SCE. Wie in Abb. 4.13 zu sehen ist, beginnt die Abscheidung im ersten Zyklus etwa 0,15 V negativ vom Flachbandpotential bei -0,45 V, mit einer Überspannung von ca. -0,44 V. Bei etwa -0,6 V zeigt sich der typische *peak* für diffusionskontrolliertes Wachstum. Der dadurch hervorgerufenen Abnahme, schließt sich dem entsprechenden Grenzstromdichtebereich ab -0,76 V ein erneuter Anstieg durch die Wasserstoffentwicklung an den abgeschiedenen Kupferclustern an. Aus einem Vergleich mit Abb. 4.12 wird deutlich, dass die Stromdichte in diesem Potentialbereich auf der mit Kupferclustern bedeckten n-Si(111)-Oberfläche erheblich größer ist, als auf der n-Si(111):H-Oberfläche.

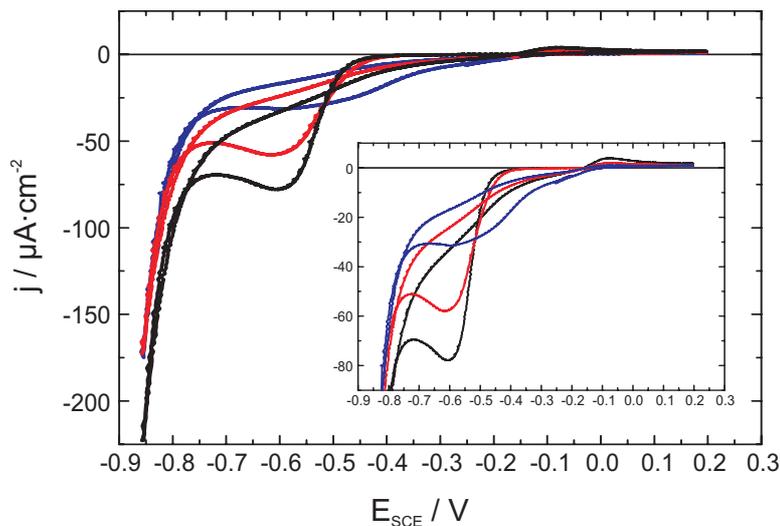


Abbildung 4.13: Erster (schwarz) bis dritter Zyklus (blau) des CVs der Kupferabscheidung auf einer n-Si(111):H-Oberfläche aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Lichtausschluss. Im *inset* ist der Ordinatenabschnitt vergrößert dargestellt.

Im Rückscan setzt sich die Abscheidung noch bis -0,16 V fort. Diese Potentialdifferenz geht auf die Barriere der Aktivierungsenergie für die Keimbildung zurück

⁶Fertigung der Leitungen und *interconnects* von integrierten Schaltungen im (*dual*) *damascene process* [293–296] für die Mikroprozessorproduktion.

(vgl. Abschn. 2.1.1, S. 10). Im anodischen Ast $E > E_{Fb}$ folgt ein lediglich kleiner anodischer *peak* bei -0,075 V. Dies zeigt, dass es sich bei der Kupferabscheidung auf Silizium in Dunkelheit um einen annähernd irreversiblen Prozess handelt. Ursache dafür ist, dass in diesem Falle der Metall-Halbleiterübergang einen nicht-ohmschen Schottky-Kontakt⁷ bildet. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale der Elektronen im Cu und Si ($E_F(\text{Si}) \neq E_F(\text{Cu})$) diffundieren diese vom Halbleiter in das Metall. Im Si entsteht eine Verarmungsschicht und die resultierende Raumladung verursacht eine positive Kontaktspannung $U_K = 1/e(E_{Si} - E_{Cu})$. Das Absinken des $E_F(\text{Si})$ während der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes geht mit einer positiven Krümmung der Bandkanten einher, welche die Schottky-Barriere Φ_B verursacht, die unter Lichtabschluss den Übergang vom Kupfer zum Silizium für Elektronen sperrt. Nur durch deren Anregung infolge von Lichtabsorption können sie diese Energiebarriere in Höhe von 0,62 eV überwinden. Die Elektronen werden vom Fermi-niveau des Kupfers in das Leitungsband des Siliziums angeregt und Cu^{2+} -Ionen können in Lösung gehen.

⁷Walter Hans Schottky, deutscher Physiker (1886 - 1976).

Kapitel 5

Au(111)

5.1 4-Mercaptopyridin

4-Mercaptopyridin (4-PyS) ist ein substituiertes Heteroaren, bei dem ein Stickstoffatom eine CH-Gruppe im Benzenring ersetzt und in para-Stellung zu diesem eine Thiolgruppe exocyclisch konjugiert ist [300]. Der Pyridinstickstoff ist sp^2 -hybridisiert, bildet je eine σ -Bindung mit den benachbarten C-Atomen und trägt ein p-Elektron zum aromatischen π -Elektronensystem bei. Durch die sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms wird dessen Elektronegativität erhöht und seine Protonenaffinität verringert [301]. Das freie sp^2 -hybridisierte Elektronenpaar bedingt die Basizität des Pyridinstickstoffs ($pK_b = 8,77$). Diese ist aufgrund des erhöhten s-Charakters der sp^2 -hybridisierten Orbitale geringer als bei aliphatischen Aminen ($pK_b \approx 4$). Das π -Elektronensystem ist im Gegensatz zu dem des Benzols deformiert. Die Ursache dafür ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Kohlenstoff. Die Anziehung der π -Elektronen durch den Stickstoff führt zu einer Abnahme der Elektronendichte an den C-Atomen im Ring und einer Polarisierung des gesamten Moleküls. Das resultierende Dipolmoment beträgt $7,67 \cdot 10^{-30}$ Cm in Richtung des Stickstoffs. Es handelt sich demnach um ein aromatisches System mit π -Elektronenmangel.

Im Hinblick auf die Reaktivität des 4-PyS ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms die gegenüber Elektrophilen wie Metallionen reaktionsfähigste Stelle, sodass zuerst hier ein Angriff eintritt [303]. Der Stickstoff fungiert dabei als Lewis-Base und bildet als Donor eine σ -Koordination Lewis-saurer Metallzentren über eine dative Bindung. Der Pyridinstickstoff ist ein weicher Donor, der niedrige Oxidationsstufen von Übergangsmetallen stabilisiert [304]. In saurer Lösung liegt der Pyridinstickstoff protoniert vor [305]. In Form der konjugierten Säure sind Substitutionsreaktionen gegenüber denen am Pyridinstickstoff naturgemäß beträchtlich erschwert, da bei der Bildung eines Pyridinadduktes die Deprotonierung des Pyridiniumions einhergehen muss, bzw. die Protonierung eine Konkurrenzreaktion zur Komplexierung darstellt. Für negativ geladene Komplexionen ist

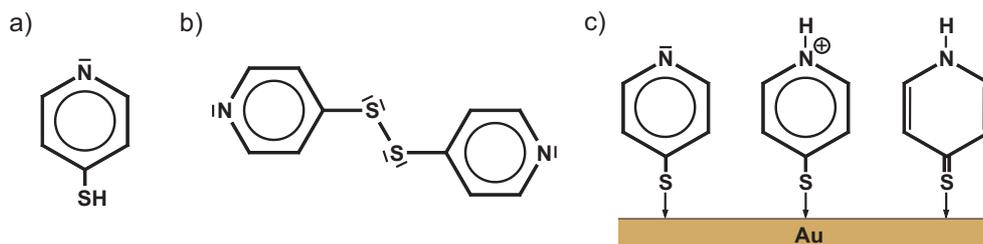
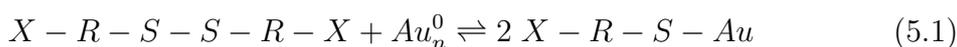


Abbildung 5.1: Lewis-Struktur von 4-Mercaptopyridin (a), 4,4'-Dithiodipyridin (b) und des resultierenden Adsorbats an einer Au-Oberfläche (c) in der neutralen und der protonierten Form sowie im Falle der Isomerisierung bei oxidativer Adsorption zum 4-Thiopyridon [302].

darüber hinaus eine 4e3c-Bindung η^1 -H über eine lineare $M \cdots H-N$ -Koordination ähnlich einer Wasserstoffbrücke möglich. Das N-Atom mit seinem freien Elektronenpaar lässt 4-PyS als einzähnigen Ligand auftreten, der nur terminal, d. h. endständig η^1 gebunden werden kann. Wird die stark bevorzugte σ -Koordination über das nicht-bindende Elektronenpaar am Stickstoff durch Substitution in 2,6-Stellung sterisch blockiert, kann die Pyridin-Gruppe auch Metall- π -Komplexe¹ der Haptizität sechs (η^6 -Pyridinmetallkomplexe) in Form von Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen bilden [167, 306].

Als Ausgangssubstanz für die 4-PyS-SAM diente 4,4'-Dithiodipyridin (PySS-Py). Von Letzterem wurde eine 20 μ M wässrige Lösung angesetzt, in die der getemperte Kristall nach der Benetzung mit einem hängenden Tropfen für 5 Minuten eingetaucht wurde. Die Selbstorganisation in eine dichte, wohlgeordnete Monolage von 4-Mercaptopyridin auf der Goldoberfläche verläuft über die dissoziative Adsorption des 4,4'-Dithiodipyridins durch Spaltung der Disulfidbrücke [56]:



Anhand von XPS-Untersuchungen durch Zhou et al. konnte verifiziert werden, dass die 4-PyS-SAM über den Thiolatschwefel an die Goldoberfläche gebunden ist und der Pyridin-Stickstoff in Richtung des Elektrolyten weist bzw. sich an der elektrolytseitigen Grenzfläche befindet [305]. Die Bedeckung der Goldoberfläche mit 4-PyS entspricht dabei einem Drittel einer ML, womit für die Komplexierung der Metallionen auch 1/3 einer ML an Pyridin-Stickstoffen, sprich Komplexierungszentren auf der Oberfläche zur Verfügung stehen [214]. In Abb.

¹Präziser formuliert handelt es sich um $M \leftarrow L$ -Donorbindungen und $M \rightarrow L$ -Rückbindungen. In Komplexverbindungen der Übergangsmetalle können Zentralion und Liganden simultan als Elektronendonator und Elektronenakzeptor fungieren. Neben den $M \leftarrow L$ -Bindungen treten dabei dativ $M(d_\pi) \leftarrow L(p_\pi)$ - und retrodativ $M(d_\pi) \rightarrow L(p_{\pi^*})$ -Bindungen durch die Wechselwirkung von d-Orbitalen des Metalls und p-Orbitalen der Liganden auf. Da die Rückbindung in antibindende π^* -Orbitale der Liganden erfolgt, kommt ein σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus zustande.

5.2 sind die ersten drei Zyklen des Zyklovoltammogramms der mit 4-PyS bedeckten Au(111)-Elektrode in 0,1 M H₂SO₄ dargestellt. Das Eintauchpotential wurde auf $E_{\text{init}} = +0,2$ V eingestellt und die Vorschubgeschwindigkeit betrug $dE/dt = 5$ mV · s⁻¹. Zum Vergleich ist der zweite Zyklus des CVs der reinen Au(111)-Oberfläche im gleichen Elektrolyten, bei der gleichen Vorschubgeschwindigkeit abgebildet.

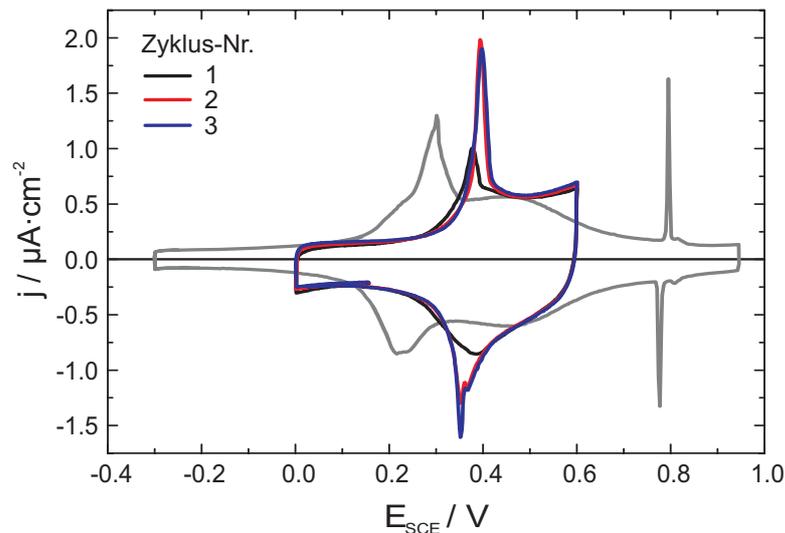


Abbildung 5.2: CV der reinen und der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 5$ mV · s⁻¹ bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V. Der *peak* bei +0,4 V markiert den quasi-reversiblen Phasenübergang von der geordneten ($7 \times \sqrt{3}$)- in die gestörte Streifenstruktur (Erläuterungen siehe Text).

Wird die modifizierte Elektrode bei einem Potential von $-0,2\text{V} < E_{\text{im}} < 0,3\text{V}$ mit dem Elektrolyt in Kontakt gebracht, kann im STM eine geordnete ($7 \times \sqrt{3}$)-Überstruktur beobachtet werden (vgl. Abb. 5.3 a). Die Domänen sind an der Goldoberfläche ausgerichtet und zueinander um 60° rotiert. Ihre durchschnittliche Größe beträgt etwa 100×100 nm und die Vektoren der Einheitszelle sind $a = 2,1$ nm und $b = 0,52$ nm [98]. Bei einem Potential von etwa +0,4 V erfährt die 4-PyS-SAM einen quasi-reversiblen Phasenübergang. Dieser beginnt ab +0,35 V, indem sich zunächst die Abstände der geordneten Molekülreihen vergrößern. Zu positiven Potentialen hin verkleinern sich die Domänen der geordneten Überstruktur, um schließlich in eine weniger geordnete Adsorbatstruktur überzugehen (*distorted striped structure*). Diese besteht aus deutlich kleineren Domänen mit einer gestörten gestreiften Struktur, zwischen denen sich größere ungeordnete Bereiche befinden. Die Molekülreihen weisen einen deutlich größeren Abstand auf und zeigen Versetzungen (vgl. Abb. 5.3 b). Wird das Potential wieder negativ vom Phasenübergang eingestellt (+0,15 V), ordnen sich die Moleküle wieder in der geordneten ($7 \times \sqrt{3}$)-Überstruktur an. Die Größe der Domänen ist dann jedoch deutlich geringer, aber die Domänengrenzen sind schärfer und Häufigkeit sowie

Ausdehnung der ungeordneten Bereiche sind sehr viel kleiner. Im CV äußert sich diese Veränderung dadurch, dass das Peakpaar in aufeinanderfolgenden Zyklen sowohl schärfer als auch größer wird, bis es schließlich einer Ladung von jeweils $20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht. Wichtig für die Metallabscheidung auf der organischen Schicht ist, dass diese in beiden Strukturen dichtest gepackt ist, um eine Penetration der Metallionen zur Elektrodenoberfläche zu verhindern.

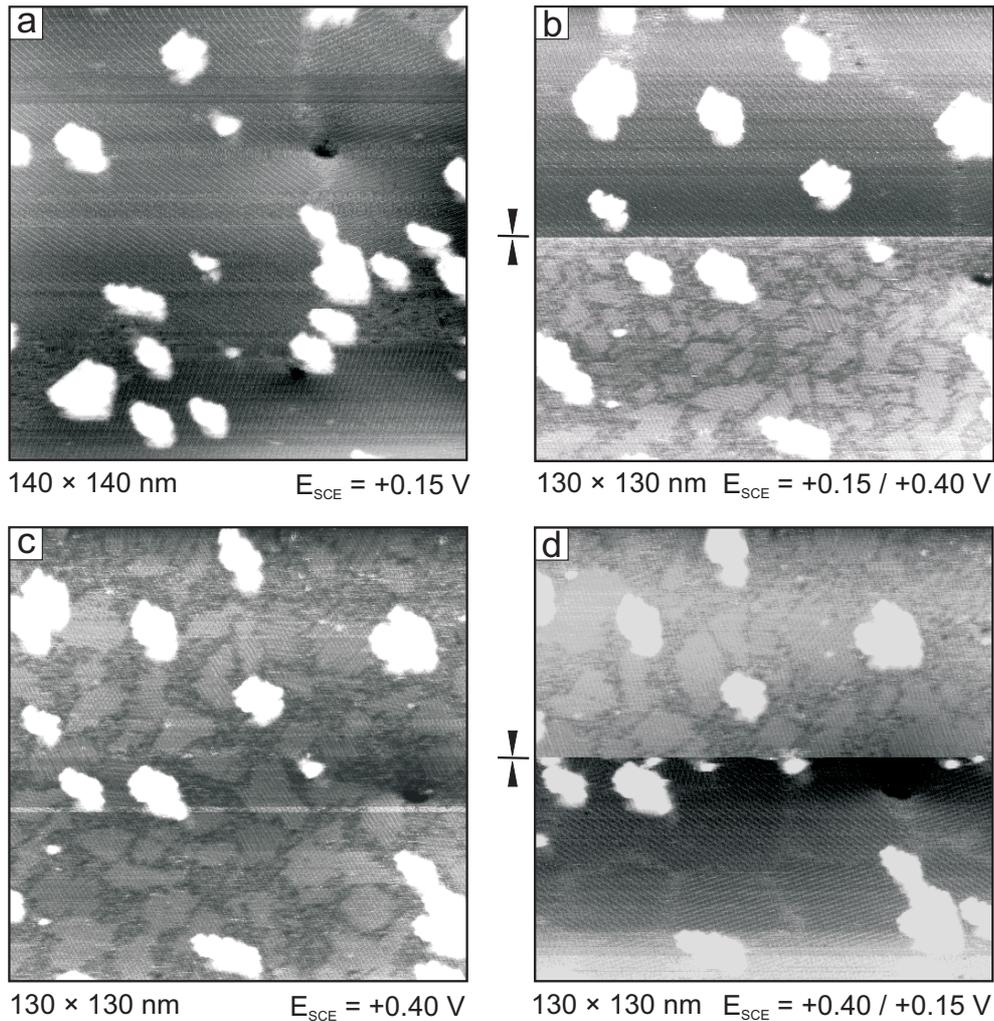
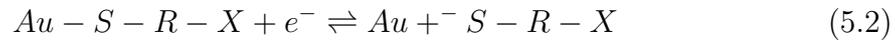


Abbildung 5.3: STM-Bildersequenz der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Potential negativ ($E_{\text{SCE}} = +0,15 \text{ V}$) und positiv ($E_{\text{SCE}} = +0,4 \text{ V}$) vom Phasenübergang; $E_{\text{SCE}}^{\text{tip}} = -0,3 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 1 \text{ nA}$.

Der Stabilitätsbereich der 4-PyS-SAM in 0,1 M H_2SO_4 erstreckt sich über den Potentialbereich von $-0,25 \text{ V}$ bis etwa $+0,70 \text{ V}$. Negativ von $-0,25 \text{ V}$ beginnt die reduktive Desorption, die vermutlich nach dem folgenden Reaktionsmechanismus unter der Bildung des Thiolates verläuft [55]:



Dabei wird die 4-PyS-SAM jedoch nicht direkt vollständig desorbiert. Vielmehr sind selbst vielfache Zyklen nicht ausreichend, um wieder die reine Goldoberfläche zu erhalten. Positiv von +0,7 V wird die Adsorbatstruktur irreversibel geschädigt, so dass man vom Anfangsstadium der Oxidation der 4-PyS-SAM sprechen kann. Auch hier gilt das Gleiche wie bei der reduktiven Desorption. Auch nach mehrmaligen Oxidations-Reduktionszyklen ist die Oberfläche noch teilweise mit 4-PyS bedeckt. Ein Beleg für die Stärke der Adsorption durch das Thiol.

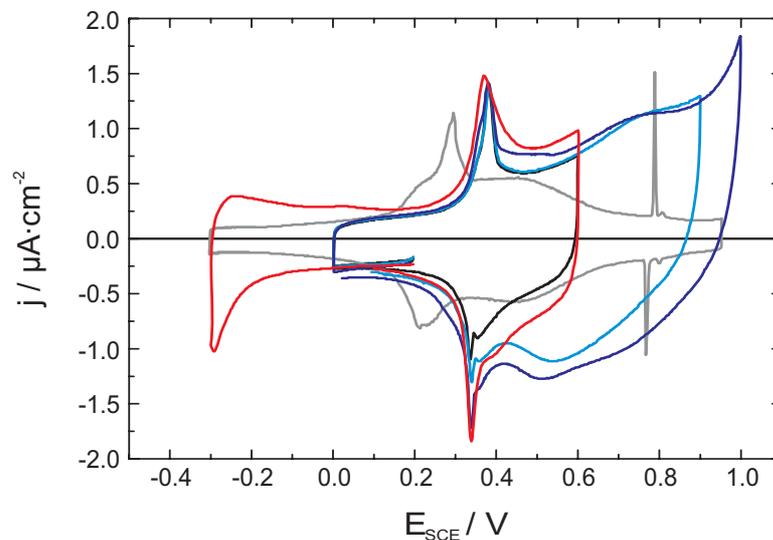


Abbildung 5.4: CV der reinen und der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die reduktive Desorption (rote Kurve) beginnt bei -0,25 V. Der Phasenübergang in die gestörte Streifenstruktur bei +0,4 V wird ab einem anodischen Umkehrpotential von etwa +0,7 V irreversibel.

5.1.1 Metallabscheidung

In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass sowohl Palladium als auch Platin über die Methode der Modifizierung/Komplexierung in Form von monoatomar hohen Inseln auf der 4-PyS-SAM reduziert werden können [213,215]. Die Nukleation von Inseln setzt voraus, dass die reduzierten Metallatome nicht mehr an die Komplexierungszentren gebunden, sondern vielmehr frei und mobil sind und eine Oberflächendiffusion auf der SAM möglich ist. Der elektronische Charakter der Inseln wurde in Abhängigkeit von ihrer Größe mittels winkelaufgelöster UPS und XPS Messungen untersucht und mit den theoretischen Ergebnissen für die elektronischen Zustandsdichten aus DFT-Rechnungen verglichen [307]. Dabei konnte

der Beweis für die Reduktion der Pd²⁺ und Pt²⁺ zum Ladungszustand 0 und im Falle des Pd⁰ für die Evolution des metallischen Charakters mit zunehmender Inselgröße erbracht werden.

In einem *screening* sollte nun erforscht werden, welche Metalle darüber hinaus ebenfalls für die Komplexierung durch die 4-PyS-SAM und die anschließende elektrochemische Reduktion geeignet sind. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wurden Metalle nach dem technologischen Interesse und im Hinblick auf mögliche Applikationen (z. B. Cu aufgrund der guten Leitfähigkeit und wohl etablierten Verwendung in der Elektronik und Co wegen des Ferromagnetismus und dem damit verbundenen Potential für magnetische Speichermedien) ausgewählt. Der zweite Ansatz folgte einer systematischen Prüfung. In Vorarbeiten hatten sich Palladium und Platin als geeignet erwiesen. Eine einfache Erklärung dafür gibt das HSAB-Prinzip (engl. *hard and soft acids and bases*) nach Pearson [308–310]. Harte (Lewis-)Säuren und (Lewis-)Basen sind schwer polarisierbar. Sie haben wenige Valenzelektronen, sind klein und hochgeladen. Dadurch entsteht eine hohe lokalisierte Ladungskonzentration (Härte). Weichheit ist gleichbedeutend mit leichter Polarisierbarkeit. Entsprechende Zentralionen sind demnach groß, liegen in niedrigen Oxidationsstufen vor und haben eine hohe Anzahl von Elektronen in der Valenzschale. Analog gilt für die Liganden, kleine und schwer polarisierbare sind hart, große und leicht polarisierbare sind weich. Die chemische Härte η wurde von Parr und Pearson über das chemische Potential der Elektronen definiert (Glg. 5.4). Dabei ist E die Energie der Elektronen, N die Zahl der Elektronen und v das Potential der Kerne. Durch Korrelation mit der Ionisierungsenergie I und der Elektronenaffinität E_a konnte η quantifiziert und in Verbindung zur Elektronegativität nach Mulliken² gesetzt werden [310, 311].

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \cong \frac{(I - E_a)}{2} \quad (5.4)$$

Nach dem Konzept reagieren Säuren (Kationen) mit Basen (Liganden) in gleicher Kombination (weich-weich, hart-hart) bevorzugt und zu stabileren Komplexen als bei Kombination unterschiedlicher Konstituenten (weich-hart, hart-weich). Der Pyridinstickstoff der 4-PyS-SAM ist nach dem HSAB-Prinzip ein weicher Donor [304]. Sowohl Pd als auch Pt sind als späte Übergangsmetalle weiche Lewis-Säuren. Diesem Konzept folgend, sollte es sich folglich bei den zu

²Mullikens Elektronegativität χ ist dem chemischen Potential der Elektronen äquivalent:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \cong \frac{(I + E_a)}{2} = -\chi \quad (5.3)$$

Pearson gibt eine anschauliche Beschreibung für beide Größen: “*The absolute electronegativity measures the tendency of a system to gain or lose electrons. The hardness measures the resistance to change of the electron cloud, either by gain or loss of electron, or by polarization.*“

komplexierenden Metallionen möglichst auch um weiche (Lewis-)Säuren im Sinne des HSAB-Prinzips handeln. Entsprechende Kriterien bei der Auswahl waren große d-Valenzelektronenzahlen, niedrigen Oxidationsstufen und hohen Komplexbildungstendenzen bzw. -vermögen. Daher wurden die anderen Platin- und späten Übergangsmetalle der 2. und 3. Übergangsperiode untersucht. Zusätzlich durfte das Nernstpotential nicht zu negativ liegen, um im Falle einer Komplexbildung durch den Pyridinstickstoff auch im Stabilitätsbereich der SAM elektrochemisch reduzierbar zu sein.

7	8	9	10	11
[Ar] 3d ⁵ 4s ² Mn 25 2	[Ar] 3d ⁶ 4s ² Fe 26 3, 2	[Ar] 3d ⁷ 4s ² Co 27 2, 3	[Ar] 3d ⁸ 4s ² Ni 28 2	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Cu 29 2, 1
[Kr] 4d ⁶ 5s ¹ Tc 43 7	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Ru 44 4, 3	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Rh 45 1, 3	[Kr] 4d ¹⁰ Pd 46 2, 4	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Ag 47 1, 2
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² Re 75 7	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² Os 76 4	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ Ir 77 1, 4, 6	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Pt 78 2, 4	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Au 79 1, 3

Abbildung 5.5: Die Triaden der 7. bis 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente mit den Elektronenkonfigurationen und den wichtigsten Oxidationszahlen bzw. Ionenwertigkeiten. Die Schattierungen geben die Zuordnung der Metallionen zu den harten (weiß) und den weichen Säuren (dunkelgrau), sowie den Grenzfällen (hellgrau) nach dem HSAB-Prinzip von Pearson wieder.

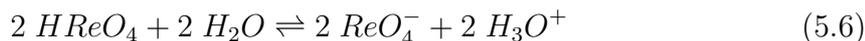
Rhenium

Rhenium ist ein 5d-Übergangsmetall und gehört zur Mangangruppe. In chemischen Verbindungen kann es in den Oxidationsstufen von -3 bis +7 auftreten, wobei die höheren Oxidationsstufen beständiger sind. In der d⁰-Konfiguration des siebenwertigen Re-Ions weisen die Komplexe ein tetraedrisches Koordinationspolyeder auf. In dieser Koordinationsgeometrie ist für das Rhenium eine ausgeprägte Chemie bekannt, die von der Katalyse [312,313] bis zu organometallischen Komplexen reicht [314]. Rhenium ist in den höheren Oxidationsstufen beständiger.

Als Ausgangssubstanz wurde das Dirheniumheptaoxid Re₂O₇ verwendet. Deswegen besteht aus alternierenden ReO₄-Tetraedern und ReO₆-Oktaedern, die über gemeinsame Ecken zu Doppelschichten verknüpft sind [315]. In Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Perrheniumsäure:

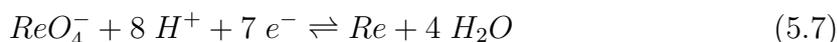


Diese deprotoniert als sehr starke Säure in wässriger Lösung unter Bildung des Perrhenat(VII)-Ions:



In wässrigen Lösungen verhält sich ReO_4^- als schwaches Oxidationsmittel [316]. Im Gegensatz zu rheniumorganischen Verbindungen sind deren Oxoderivate durch die σ - und π -Donorwirkung der Sauerstoffliganden und die dadurch bedingte Verringerung der positiven Ladung am Metallion kinetisch stabiler. So ist eine Vielzahl stabiler Organyl-rheniumoxide unterschiedlicher Zusammensetzung (RReO_3 , R_2ReO_3 , R_3ReO_2 und R_4ReO) bekannt [317–319]. Unter anderem bildet das Perrhenat auch eine Reihe von Komplexen mit Pyridin als Liganden [320], die es für die Komplexierung der 4-PyS-SAM als geeignet erscheinen ließen.

Das Nernst-Potential des siebenwertigen Oxoions für die Redoxreaktion



liegt bei +0,34 V vs. NHE [316]. In einer 0,1 M H_2SO_4 ($pK_s = -2$) ergibt sich für das Redoxpotential einer 0,5 mM Lösung von Re_2O_7 mit Glg. aurePerrheniumsäureis Glg. 5.7 die Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{7F} \ln \frac{c_{\text{ReO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{x_{\text{H}_2\text{O}}^4}, \quad (5.8)$$

mit einem theoretischen Wert³ von +0,053 V vs. SCE. Wie aus Glg. 5.8 ersichtlich wird, ist das Redoxpotential wesentlich stärker vom pH-Wert als von der Konzentration des Perrhenats abhängig. So führt die elektrochemische Reduktion des Perrhenats an Pt- und Au-Oberflächen in konzentrierter 12 M H_2SO_4 zu Dirhenium(V)pentaoxid Re_2O_5 [321]



das im anodischen *scan* zu ReO_4^- reoxidiert wird. Entgegen dem berechneten Wert für das Reduktionspotential zeigten verschiedene Untersuchungen, dass

³Der Molenbruch $x_{\text{H}_2\text{O}}$ ist in verdünnter Lösung ≈ 1 .

ReO_4^- zwar verhältnismäßig leicht zu ReO_2 , aber nur sehr schwierig zu Re^0 reduziert werden kann [322]. Man geht deshalb beim kathodischen Prozess von der reversiblen Bildung einer Rhenium(IV)dioxid-Deckschicht aus, die in der anodischen Reaktion wieder desorbiert:



Die Reduktion zum metallischen Rhenium kann nur unter Verwendung starker Reduktionsmittel, wie Zn und Cd in salzsauren Lösungen oder bei hohen Überpotentialen, im Bereich der Wasserstoffentwicklung erreicht werden. Aus diesem Grund wurde das Potential ausgehend von $E_{\text{init}} = +0,9 \text{ V}$ mit $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis nach $E_{\text{rev}}(2) = -0,8 \text{ V}$ gefahren. Um die Entwicklung der Rheniumabscheidung mit zunehmend negativeren Potentialen verfolgen zu können, wurde ein *window-opening*-Experiment durchgeführt.

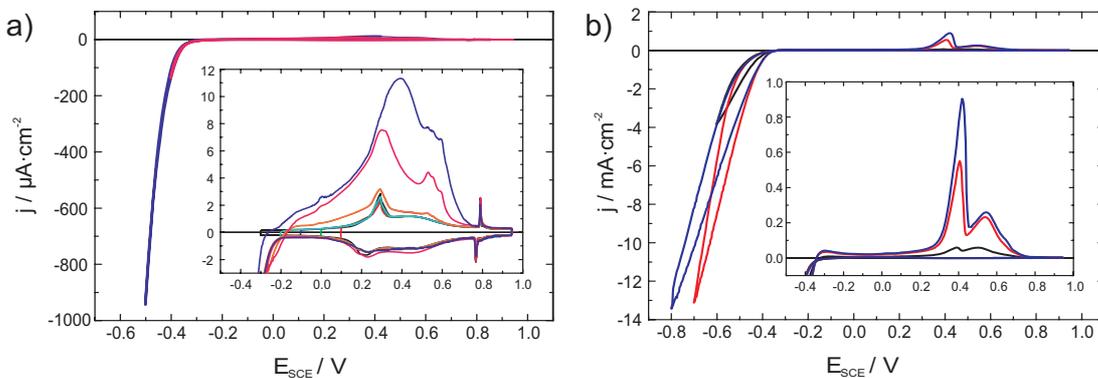


Abbildung 5.6: CVs eines *window-opening*-Experiments für die Rheniumreduktion auf Au(111) aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM HReO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Im *inset* sind jeweils die anodischen Rückläufe vergrößert dargestellt. Zum Vergleich ist auch das CV der Au(111)-Oberfläche in reiner 0,1 M H_2SO_4 wiedergegeben (schwarze Kurve).

Wie in Abb. 5.6 a) zu sehen ist, macht sich erst bei einem kathodischen Umkehrpotential von $-0,3 \text{ V}$ ein Einfluss auf die Strom-Spannungskurve bemerkbar. Ab $-0,23 \text{ V}$ beginnt ein kathodischer Strom zu fließen. Im anodischen Ast zeigen sich jedoch keine Anzeichen einer Re-Abscheidung. Eine lediglich kleine Schulter bei etwa $+0,53 \text{ V}$ ist auf die Oxidation von adsorbiertem ReO_2 zurückzuführen [322]. Außerdem erhöhte sich die Kapazität von auf 54 auf $80 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Da bei Potentialen bis $E_{\text{rev}}(1) = -0,3 \text{ V}$ keine Re-Abscheidung stattfand, wurde das erste Umkehrpotential weiter negativ, bis in die Wasserstoffentwicklung verschoben (vgl. Abb. 4.3). Aufgrund der Überlagerung der Rhenium-Reduktion durch die H_2 -Entwicklung, wurde der *stripping peak* im anodischen Rücklauf zur Auswertung der abgeschiedenen Menge an Re herangezogen werden. Nachdem das Potential bis $-0,4 \text{ V}$ gefahren wurde, erschien der erste *peak*, der einer Oxidation von Re zugesprochen werden kann. Die Auswertung der entsprechenden

Ladungsmenge ist aufgrund der Signalbreite und der partiellen Überlagerung mit einem weiteren *peak* bei +0,53 V schwierig. Dieser zweite *peak* entstammt einer weiteren Ausprägung der zuvor beobachteten Schulter und weist nun seinerseits zwei Schultern bei +0,56 und +0,59 V auf. Diese könnten eventuell den konsekutiven Ladungstransfer der Re-Oxidation widerspiegeln, da Re nach der Oxidation auf der Oberfläche verweilt und ein simultaner 7-Elektronenprozess äußerst unwahrscheinlich ist [322, 323]. Auch der *stripping peak* nach $E_{\text{rev}}(1) = -0,5$ V birgt die gleichen Probleme bezüglich der Auswertung. Die Stromdichte nimmt jedoch deutlich zu und der erste *peak* verschiebt sich von +0,40 auf +0,42 V. Die stärkere Überlappung lässt den zweiten *peak* nunmehr als Schulter des ersten erscheinen.

In Abb. 5.6 b) sind die CVs für negativere Umkehrpotentiale $E_{\text{rev}}(1) \leq -0,6$ V dargestellt. Bei einer weiteren Erniedrigung des Umkehrpotentials auf $E_{\text{rev}}(1) = -0,6$ V, verschiebt sich der *stripping peak* erneut und liegt bei einem Potential von +0,39 V. Die Ladungsmenge ist nun gut bestimmbar und beläuft sich auf $\Delta q = 0,71 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der zweite *peak* bei +0,50 V entspricht einer Ladung von $1,21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Wird das erste Umkehrpotential bis $E_{\text{rev}}(1) = -0,7$ V gefahren, wächst die Ladungsmenge unter dem *stripping peak* auf $3,62 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dabei verschiebt sich die Potentiallage um 15 mV positiv auf +0,40 V. Der zweite *peak* weist dann eine Ladungsmenge von $\Delta q = 3,99 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf und ist um +40 mV auf +0,54 V verschoben. Wird das CV bis $E_{\text{rev}}(1) = -0,8$ V gefahren, wächst der *stripping peak* nochmals auf nun $6,42 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ und ist wieder positiv, auf +0,42 V verschoben. Der zugehörige zweite *peak*, dessen Maximum bei +0,55 V liegt, beträgt $5,05 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Unter Annahme der vollständigen Reduktion des Rheniums lässt sich aus den Ladungsmengen eine Bedeckung von 0,5, 2,3 und 4,1 ML Re^0 berechnen. Vergleicht man die Verhältnisse der Ladungsmengen des jeweils ersten und zweiten *peaks*, so zeigt sich ein Verlauf von 1,7 über 1,1 zu 0,8.

In Abb. 5.7 sind der erste und zweite Zyklus des CVs der 4-PyS-SAM in 0,1 M H_2SO_4 nach 30 Minuten in 1 mM HReO_4 -Lösung dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Der erste Zyklus in negativer Richtung weist ein kathodisches Strommaximum bei -0,26 V auf. Der Stabilitätsbereich der 4-PyS-SAM erlaubte keine negativere Potentiale, obwohl der kathodische Strom im Rücklauf zeigt, dass der faradaysche Prozess (die Rheniumreduktion) noch nicht abgeschlossen war. Der Reduktionspeak entspricht einer Ladungsmenge von $38 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Wird die im Rücklauf geflossene Ladung mit berücksichtigt erhöht sich die Ladung um $11 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $49 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Durch die hohe Oxidationsstufe beläuft sich das Monolagenäquivalent für Rhenium auf $1554 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Daraus ergibt sich eine Rheniumbedeckung der 4-PyS-SAM von lediglich 2,5 bzw. 3,2 % einer Monolage. Wie im Vergleich zur Strom-Spannungskurve der 4-PyS-SAM deutlich wird, ist die Doppelschichtkapazität nach der Reduktion unverändert. In Abb. 5.8 ist die STM-Aufnahme einer 4-PyS bedeckten Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 bei +0,15 V nach 30 Minuten in 1 mM HReO_4 zu sehen. Analog den CV-Experimenten wurde ein kathodischer Potentialscan mit einer Vorschub-

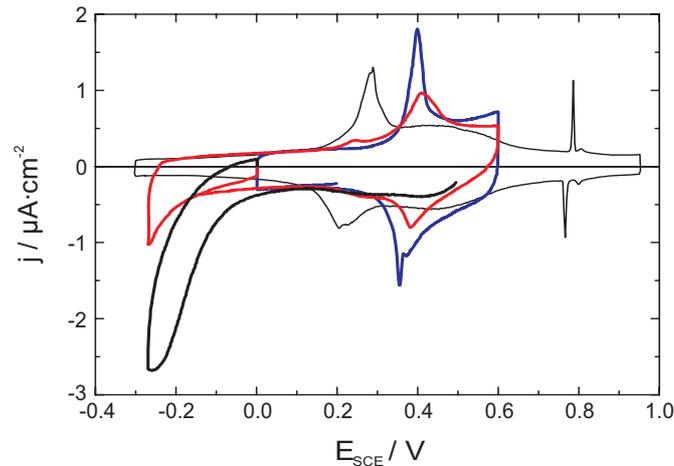


Abbildung 5.7: Erster (schwarze Kurve) und zweiter Zyklus (rote Kurve) des CV der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 30 min Komplexierung in einer 1 mM HReO_4 -Lsg. Zum Vergleich sind die CV der 4-PyS-Au(111)- (blau) und der reinen Au(111)-Oberfläche gezeigt.

geschwindigkeit von $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Deutlich sind Inseln zwei verschiedener Größen zu unterscheiden. Die großen Inseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 16 nm und einer Höhe von $2,7 \text{ \AA}$ entsprechen einer Bedeckung von 4%. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für die Goldatome, welche durch die Aufhebung der Rekonstruktion aus der Oberfläche ausgestoßen werden. Es kann daher angenommen werden, dass es sich bei den großen Inseln um Goldatome unterhalb der 4-PyS-SAM handelt. Die kleinen Inseln weisen einen mittleren Durchmesser von ca. 6 nm und eine Höhe von $2,5 \text{ \AA}$ auf. Sie bedecken etwa 6 % der Oberfläche. Zwischen der Bedeckung, die aus der Ladungsmenge des CV berechnet wurde und der aus den STM-Aufnahmen ermittelten liegt also ein Faktor 2.

Leider konnten im Falle des Rheniums keine XPS-Untersuchungen durchgeführt werden, anhand derer man den Zustand des Rheniums hätte zweifelsfrei identifizieren können. Es bleibt daher ungewiss, ob es sich bei den kleinen Inseln um metallisches Rhenium oder um ein Rheniumoxid bzw. verschiedene Rheniumoxide niedriger Oxidationsstufe handelt⁴. Üblicherweise ist mit der Komplexierung eine Verschiebung der Reduktion zu negativeren Potentialen gegenüber der Abscheidung der Metallionen aus der Lösung verbunden (vgl. Reduktion von komplexierten Palladium-Ionen S. 98 und Rhodium-Ionen S. 81 f.). Da dies im vorliegenden Fall nicht beobachtet werden konnte bestehen Zweifel, ob es sich bei der kathodischen Ladungsmenge um die Reduktion des komplexierten ReO_4^- handelt. Darüber hinaus konnte die geringe Bedeckung der 4-PyS-SAM durch die mutmaßlichen Rheniumspezies auch durch Verlängerung der Komplexierungsdauer nicht

⁴Rheniumoxide niedriger Oxidationsstufe neigen stark zu Disproportionierung [167].

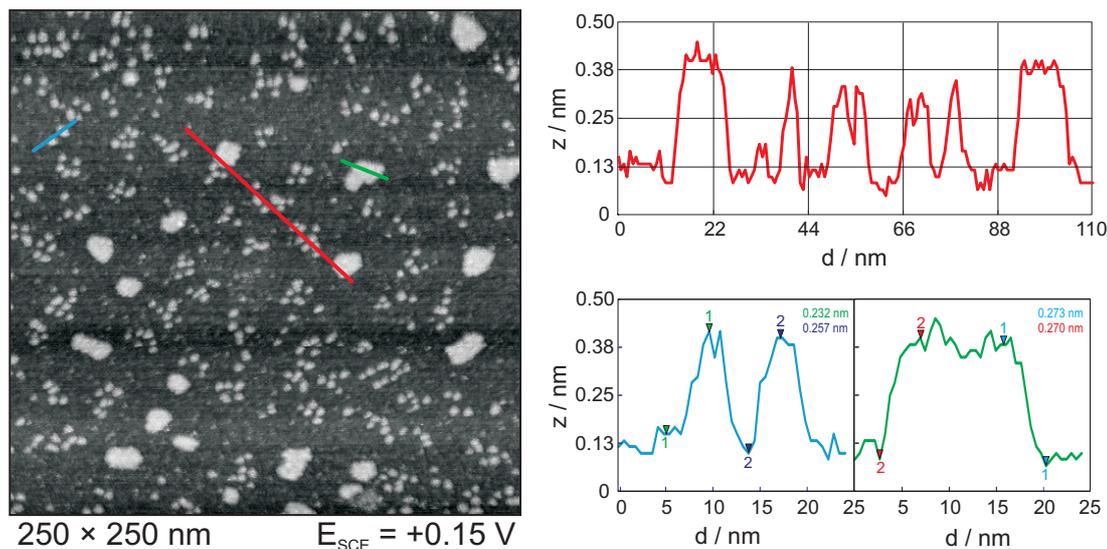


Abbildung 5.8: STM-Aufnahme der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei +0,15 V nach 30 min in 1mM HReO_4 , nach einem kathodischen Potentialscan mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis -0,30 V.

erhöht werden, sodass keine weiteren Experimente mit Rhenium durchgeführt wurden.

Cobalt

Cobalt befindet sich als Metall der ersten Übergangsperiode mit Rh und Ir in der 9. Gruppe, bzw. der 7. Triade der Nebengruppen des PSE. Die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^74s^2$ führt im metallischen Zustand (in der allotropen Modifikation des $\alpha\text{-Co}^5$ und $\beta\text{-Co}^6$) zum Auftreten von Ferromagnetismus⁷ (Curie-Temperatur $T_C = 1127^\circ\text{C}$ [324]). Aufgrund dieser Eigenschaft ist es für die Anwendung in magnetischen Speichermedien von Bedeutung und Interesse. Seine ausgeprägte Härte und Korrosionsbeständigkeit verleihen ihm darüber hinaus einen hohen Wert als Legierungsbestandteil und Werkstoff.

In wässrigen Lösungen liegt Co fast ausschließlich als zweiwertiges (d^7) Ion vor. Ursache dafür ist die wesentlich höhere Beständigkeit des Co^{2+} gegenüber dem dreiwertigen Co^{3+} (d^6) [320]. Dieses lässt sich nur mit äußerst starken Oxidationsmitteln, in Komplexen mit Liganden, die ein starkes Ligandenfeld erzeugen und mit mehrzähligen Liganden stabilisieren [167]. Das Co^{2+} betätigt in seinen Komplexverbindungen vorwiegend die Koordinationszahlen vier bis sechs.

⁵Die Phase des $\alpha\text{-Co}$ hat eine hexagonal-dichtest gepackte Kristallstruktur, deren Existenzbereich sich über den Temperaturintervall $\vartheta \leq 420^\circ\text{C}$ erstreckt.

⁶ $\beta\text{-Co}$ ($420 - 1140^\circ\text{C}$) ist kubisch-flächenzentriert, $\gamma\text{-Co}$ ($1140 - 1495^\circ\text{C}$) ist ebenfalls kfz, jedoch paramagnetisch.

⁷Parallele Ausrichtung der magnetischen Spinnmomente innerhalb der Weiss'schen Bereiche.

Bei oktaedrischer Koordination können die Co^{2+} -Komplexe nur viel geringere LF-SE als die entsprechenden Co^{3+} -Komplexe erzielen. Sie sind daher vergleichsweise substitutionslabiler. In salzsaurer Lösung findet ein Ligandenaustausch statt, bei dem das Wasser im $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ durch Chlorid ersetzt wird:



Mit der Substitution ist ein Strukturwechsel von der oktaedrischen zur tetraedrischen Koordination verbunden. Der Chlorokomplex $\text{Co}(\text{III})$ zeigt eine ausgeprägte Affinität zu N-Donoratomen. Leider steht dem ein Mangel an einfachen $\text{Co}(\text{III})$ -Salzen gegenüber. Als Ausgangssubstanz für die Komplexierungsversuche diente das Hexahydrat des Cobaltchlorids ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und das Heptahydrat des Cobaltsulfates ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Dabei handelt es sich eigentlich um Hexa-aquacobalt(II)chlorid $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_2$. Die Komplexierungsversuche fanden in 0,1 M HCl + 1 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bzw. 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ statt. In den Zyklovoltammogrammen konnte kein unterschiedliches Verhalten zwischen den, in die unterschiedlichen Lösungen getauchten, 4-PyS modifizierten Au(111)-Elektroden festgestellt werden. Die angewendeten Komplexierungszeitdauern variierten zwischen 5 Minuten und 16 h. Das Eintauchpotential wurde negativ vom Phasenübergang der 4-PyS-SAM auf $E_{\text{init}} = +0,2 \text{ V}$ eingestellt. Der Strom fiel nach dem Eintauchen schnell auf unter 1 nA und der Potentialscan wurde mit $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in negative Richtung gestartet. Der Rückscan wurde nur bis $E_{\text{rev}}(2) = +0,2 \text{ V}$ gefahren, um eine Oxidation des eventuell reduzierten Co und den Phasenübergang der 4-PyS-SAM zu vermeiden. In Abb. 5.9 sind der erste und zweite Zyklus des entsprechenden Zyklovoltammogramms, sowie das der 4-PyS-SAM dargestellt. Der erste Zyklus zeigt lediglich einen sehr geringen kathodischen Strom, bei etwa $-0,05 \text{ V}$ und eine etwas erhöhte Doppelschichtkapazität von $50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im zweiten Zyklus ist dieser Anstieg fehlt. Obwohl man wohl kaum von einer Reduktion sprechen kann, scheint das Eintauchen der 4-PyS beschichteten Elektrode doch einen Effekt zu haben. Dieser äußert sich durch ein auffälligen *peak* bei $+0,4 \text{ V}$, der sich dem Phasenübergang der 4-PyS-SAM anschließt und sich mit diesem stark überlappt.

Dieser Befund legte gerade im Hinblick auf die große Anzahl von Cobalt-Komplexen mit N-Donorliganden die Vermutung nahe, das Co zwar von der 4-PyS-SAM komplexiert wurde, aber nicht reduziert werden konnte. Die Verschiebung der Reduktion zu negativeren Potentialen durch Komplexbildung ist wohl bekannt. Aus diesem Grund wurden XPS-Messungen bei der BASF in Ludwigshafen durchgeführt, um feststellen zu können, ob Co zumindest vom Pyridin-Stickstoff der 4-PyS-SAM komplexiert wurde. Die Untersuchungen ergaben jedoch, dass sich nach dem kathodischen Potentialscan keinerlei Cobalt auf der Probe befand. Cobalt ist somit nachweislich nicht für die Methode der Komplexierung und anschließenden elektrochemischen Reduktion auf der 4-PyS-SAM geeignet.

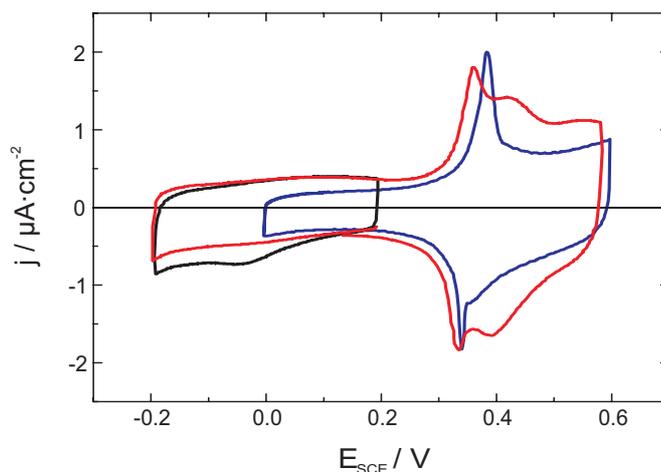


Abbildung 5.9: Erster (schwarze Kurve) und zweiter Zyklus (rote Kurve) des CV der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 2 h Komplexierung in einer 1 mM CoCl_2 -Lsg. Zum Vergleich ist das CV der 4-PyS-SAM auf Au(111) gezeigt (blau).

Rhodium

Mit Palladium und Platin haben sich bereits zwei Metallionen der späten Übergangsmetalle für die Komplexbildung mit dem Pyridin-Stickstoff der 4-PyS-SAM und somit für die verwendete Methode als geeignet erwiesen. Rhodium steht im Periodensystem in der zweiten Periode der Cobalt-Triade vor Palladium und weist die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^85s$ auf. Da bei den schwereren Elementen die Ligandenfeldaufspaltungen deutlich größer sind, gewinnt die LFSE wesentlich an Bedeutung [325]. In der t_{2g}^6 -Konfiguration erreicht die LFSE den für oktaedrische Geometrie maximal möglichen Wert von $12/5 \Delta_o$. Tatsächlich ist die wichtigste Oxidationszahl des Rh auch III (d^6). Rhodium bildet zwei Oxide der Zusammensetzung Rh_2O_3 und RhO_2 , wobei das in der Korund-Struktur vorliegende Rh(III)-Oxid das einzige stabile Oxid ist. Rhodium(III)-Komplexe zeichnen sich im Allgemeinen durch kinetische Stabilität aus. Die thermodynamische Stabilität nimmt mit weichen Donoren, wie CO , PR_3 , AsR_3 und SR_2 in der Triade von oben nach unten zu: $\text{Co(III)} \downarrow \text{Rh(III)} \downarrow \text{Ir(III)}$. Mit harten Liganden verhält es sich folglich umgekehrt; innerhalb der Gruppe nimmt die thermodynamische Stabilität vom niederen zum höheren Homologen ab [320]. Ein illustratives Beispiel für dieses Verhalten gibt das Thiocyanat-Anion ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$)⁻, welches an Co(III) z. B. in dem Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^+$ als N-Donorligand über den Stickstoff koordiniert, an Rh(III) und Ir(III) hingegen als S-Donorligand, z. B. in der Verbindung $[\text{M}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) über den Schwefel bindet [167, 325]. Gerade N-Donorliganden mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff, besonders wenn diese sich in einem aromatischen System befinden, weisen eine ausgeprägte Koordinationschemie auf, wobei häufig sowohl Übergangsmetalle

hoher als auch niedriger Oxidationsstufen stabilisiert und stark gebunden werden [326–330]. So ist auch eine ungeheure Vielfalt an N-Donor-Komplexen von Rh bekannt. Zu den prominentesten Vertretern der N-Donorliganden gehören Pyridin (z. B. $[\text{RhCl}_3\text{py}_3]$, $[\text{RhCl}_4\text{py}_2]^-$), Ethylendiamin (z. B. $[\text{RhCl}_2\text{en}_2]^+$), α,α' -Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin, aber auch Moleküle wie Pyrazin, Pyrimidin und Thiazol [331–334]. Im Falle des protonierten Pyridin-Stickstoffs des 4-Mercaptopyridins verläuft die Komplexbildung sehr wahrscheinlich konzertiert, über die oxidative Insertion von Rh in die N-H-Bindung und der Dissoziation einer M-L-Bindung, in eine η^1 -Koordination des Rhodiums, wie sie Butcher et al. mittels Röntgenstrukturanalyse in der Reaktion von 1,3-Diaryltriazenen mit $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ nachweisen konnten [333].

Als Ausgangssubstanz für die Versuche wurde das gut wasserlösliche Hydrat des Trihalogenids $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Um die funktionelle Gruppe der 4-Mercaptopyridin-SAM, den Pyridin-Stickstoff zu komplexieren, wurde der modifizierte Kristall für 5 Minuten in eine 1 mM Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 0,1 M HCl oder 0,1 M H_2SO_4 getaucht. Zwischen den beiden Lösungen zeigte sich in den anschließenden zykl voltammometrischen Messungen kein Unterschied. Die verschiedenen Ligandenhüllen des Metallions und die daraus resultierenden Unterschiede in den Ligandenaustauschreaktionen scheinen in diesem Falle keinen Einfluss zu haben. Nach der Komplexbildung wurde die Elektrode gründlich mit Reinstwasser abgespült und in die elektrochemische Zelle transferiert. Um eine Reduktion vor dem Beginn des *scans* zu vermeiden, wurde das Eintauchpotential mit $E_{\text{init}} = +0,5 \text{ V vs. SCE}$ so gewählt, dass es einerseits noch im stabilen Bereich der 4-PyS-SAM, andererseits aber ausreichend positiv vom Nernst-Potential von Rhodium $E_{\text{SCE}}^0(\text{Rh}^{3+}) = +0,20 \text{ V}$ [261] (vgl. Abb. 4.7) lag.

Nach dem Eintauchen fiel der Strom schnell auf unter 1 nA und das Potential wurde vom E_{init} mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $E_{\text{rev}}(1) = -0,24 \text{ V}$ kathodisch und von dort bis $E_{\text{rev}}(2) = +0,60 \text{ V}$ anodisch gefahren (siehe Abb. 5.10). Im ersten Zyklus des CVs fand schon bei $+0,25 \text{ V}$ ein leichter Stromanstieg statt, auf dessen mögliche Ursache später eingegangen werden soll (siehe Abschnitt Mehrfachkomplexierung). Ansonsten traten keine faradayschen Prozesse in Erscheinung, bis bei $-0,20 \text{ V}$ ein ausgeprägter Reduktionspeak erschien. Der zweite Zyklus zeigte hingegen keine Merkmale eines faradayschen Prozesses. Die vollständige Abwesenheit des Reduktionsstromes im zweiten Zyklus bestätigt die quantitative Reduktion des komplexierten Rhodiums im ersten Zyklus. Da der zweite Zyklus bis auf den Reduktionsstrom dem ersten genau folgt, kann dieser als Nulllinie für die Bestimmung der Ladungsmenge herangezogen werden. Diese erfolgte durch die Differenzbildung der Flächen des ersten und zweiten Zyklus. Die resultierende Ladungsmenge von $170 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht unter Annahme zweidimensionaler Abscheidung, in Form von metallischen Inseln monoatomarer Höhe (siehe S. 85, Abb. 5.16), einer Bedeckung von 0,26 ML Rhodium. Da die Bedeckung an 4-PyS und somit an Pyridin-Stickstoffen $1/3 \text{ ML}$ beträgt, wurden demnach etwa 80 % der aktiven Zentren komplexiert.

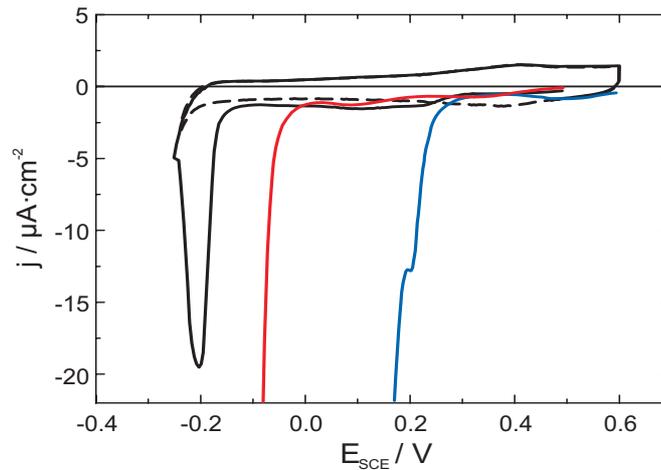


Abbildung 5.10: Erster und zweiter Zyklus des CVs der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 5 min in 0,1 M $\text{HCl} + 1 \text{ mM RhCl}_3$ (schwarze Kurven). Zum Vergleich ist die Rh-Abscheidung auf 4-PyS-Au(111) (rot) und auf der reinen Au(111)-Oberfläche (blau) direkt aus dem Elektrolyt (0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM RhCl}_3$) gezeigt.

Nach der Komplexierung der SAM und der anschließenden Reduktion der Rh^{3+} -Ionen weist die Elektrode im CV zusätzlich eine große Pseudokapazität auf. Pseudokapazitäten treten bei Elektrosorptionsprozessen oder Redoxreaktionen auf und unterscheiden sich von der regulären Doppelschichtkapazität dadurch, dass die Oberflächenladungsdichte nicht nur elektrostatischer Natur ist [335–338]. Vielmehr rührt sie von einem Ladungstransfer durch die Doppelschicht her, ist also ein faradayscher Prozess. Dabei ist die Ladung Δq zwar eine Funktion des Potentials, aber der Stromfluss verläuft nicht kontinuierlich mit dessen Änderung ΔE . Das man trotzdem von einer Kapazität spricht liegt daran, dass bei einem konstanten Potential kein Strom fließt. Die Grenzfläche verhält sich dann nahezu wie ein Kondensator. Die Au(111)-Oberfläche weist bei $E = 0 \text{ V}$ eine Doppelschichtkapazität von $C_{\text{DS}} = 29 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Ist die Au(111)-Elektrode mit einer 4-PyS-Schicht modifiziert ist C_{DS} beim gleichen Potential mit $52 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ fast doppelt so groß. Nach der Komplexierung der 4-PyS-SAM mit Rh^{3+} und dessen anschließender Reduktion erhöht sich C_{DS} auf $131 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Gleichzeitig verringert sich der *peak* des Phasenübergangs der 4-PyS-SAM, er wird deutlich breiter und verschiebt sich im anodischen *scan* von +0,37 auf +0,40 V und im kathodischen *scan* von +0,33 auf +0,38 V. Die Bedeckung der 4-PyS-SAM mit Rh-Inseln hat offensichtlich nicht nur einen Einfluss auf die Adsorbatstruktur (siehe unten), sondern auch auf den potentialinduzierten Phasenübergang. Positiv vom Phasenübergang wurde die Doppelschichtkapazität bei $E = 0,48 \text{ V}$ bestimmt, da diese bei der 4-PyS-Au(111)-Oberfläche hier ihr Minimum aufweist. Die Au(111)-Elektrode hat bei diesem Potential eine Doppelschichtkapazität von $C_{\text{DS}} = 107 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Bei der 4-PyS-Au(111)-Oberfläche erhöht sich C_{DS} um et-

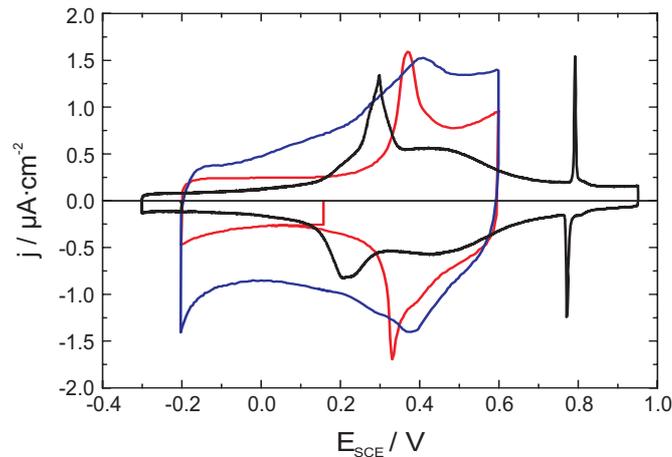


Abbildung 5.11: CV der reinen Au(111)- (schwarz), der modifizierten 4-PyS-Au(111)- (rot) und der Rh-4-PyS-Au(111)-Oberfläche nach der Reduktion (blau) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

wa $47 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $C = 149 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ und die des Rh-4-PyS-Au(111)-Systems nochmals um $74 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $223 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Welche Ursache dieser großen Pseudokapazität zu Grunde liegt, kann nicht beantwortet werden. Eine Möglichkeit könnte die Adsorption von Sulfat- oder Hydrogensulfat aus dem Elektrolyten auf den Rh-Inseln sein. Da sich diese aber im STM nicht atomar auflösen lassen, bleibt dies lediglich eine Vermutung. Neben der hohen Pseudokapazität fällt im CV des Rh-4-PyS-Au(111)-Systems die nahezu vollständige Abwesenheit des Peakpaares für den Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der 4-PyS-SAM auf. Dies steht im Einklang mit den STM-Untersuchungen des Systems, bei denen man wie bereits bei Palladium und Platin keine Fernordnung der 4-PyS-SAM zwischen den Metallinseln mehr beobachten konnte. Um zu verifizieren, dass es sich tatsächlich um ein rein kapazitives Phänomen handelt, wurde der Doppelschichtbereich zwischen +0,1 und +0,6 V mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von 1 - 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen und die resultierenden Strom-Spannungskurven auf den Vorschub normalisiert. Wie in Abb. 5.12 zu sehen fallen diese exakt aufeinander.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit ist zu bemerken, dass sich die *peaks* für die Reduktion, der von der 4-PyS-SAM komplexierten Rhodiumionen, auch bei gleichen Versuchsparametern mitunter erheblich voneinander unterschieden. Dabei variierte die Form des CVs ebenso wie der Betrag des Peakmaximums und dessen Potentiallage (vgl. Abb. 5.13). Folglich ergaben sich auch für die Ladungsmengen zum Teil beträchtliche Abweichungen. Für die in Abb. 5.13 dargestellten 25 Messungen variierte die Ladung zwischen 82 und 218 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Unter der Annahme der Bildung monoatomarer Inseln lässt sich daraus eine Bedeckung der 4-PyS-SAM mit Rh berechnen, die zwischen 0,12 und etwa 0,33 ML liegt. Der Mittelwert der reduktiven Ladungsmenge beträgt 183 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, woraus sich eine mittlere Bedeckung der 4-PyS-SAM durch Rh-Inseln von $\theta = 0,28$ ergibt. Die *peaks*, welche

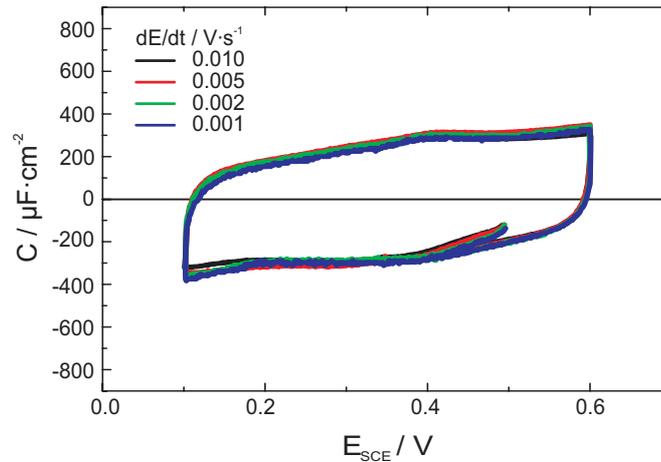


Abbildung 5.12: Normalisierte Strom-Spannungskurven des Systems Rh-4-PyS-Au(111) nach der Reduktion, für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

der Reduktion der komplexierten Rhodiumionen zugeschrieben werden, liegen im Mittel bei einem Potential von $-0,21 \text{ V}$.

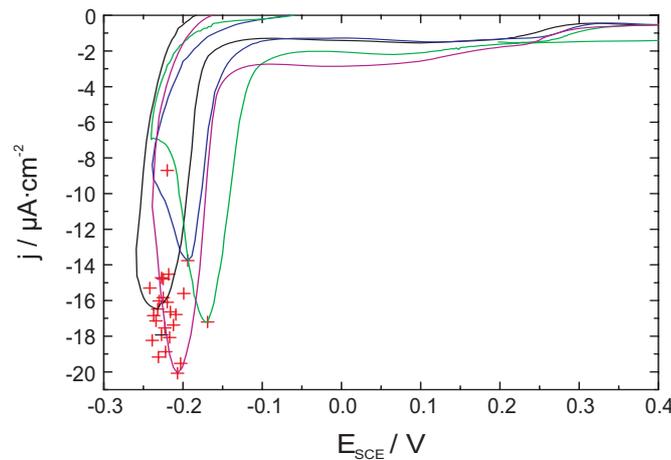


Abbildung 5.13: Werte und Potentiallagen von 25 Peakmaxima für die Reduktion der komplexierten Rh^{3+} -Ionen ($t_{\text{Komplex.}} = 5 \text{ min}$) auf der 4-PyS-SAM in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Zur Veranschaulichung der Formunterschiede sind stellvertretend vier CV-Ausschnitte abgebildet.

Das CV in Abb. 5.14 zeigt die Oxidation der 4-PyS-SAM auf der Au(111)-Oberfläche in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ im Anschluss an die Komplexierung in $0,1 \text{ M HCl} + 1 \text{ mM RhCl}_3$ ($t_{\text{Komplex.}} = 5 \text{ min}$) und der darauf folgenden Reduktion. Vor der Oxidation der SAM, die von der Oxidation des Goldsubstrates überlagert wird, ist bei etwa $+0,9 \text{ V}$ ein *peak* zu sehen der auf die Komplexierung des Rhodiums zurückzuführen ist. Die anodische Ladungsmenge

betrug $480 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im kathodischen Rücklauf zeigt der *peak* der Reduktion des Goldsubstrates eine ausgeprägte Schulter, die ein typisches Merkmal der 4-PyS-SAM darstellt. Die Ursache ist wohl eine teilweise noch bestehende Bedeckung von 4-PyS, aufgrund einer nur partiellen oxidativen Desorption der SAM (vgl. [339]).

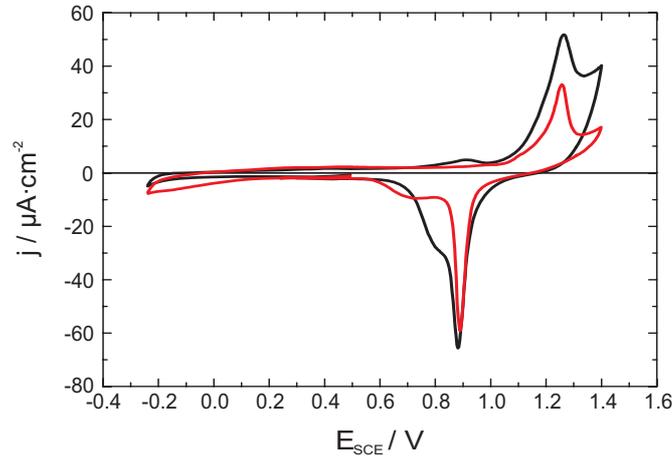


Abbildung 5.14: Erster (schwarze Kurve) und zweiter Zyklus (rote Kurve) des CVs der Oxidation der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 5 min in 0,1 M $\text{HCl} + 1 \text{ mM RhCl}_3$ und anschließender Reduktion.

Die Durchführung der STM-Experimente verlangte gewisse Voraussetzungen. Nachdem die Zelle in das STM eingebaut wurde, war eine Zeitspanne von etwa 45 min zum Ausschwingen der Federung erforderlich. Darüber hinaus erwies es sich für die Aufnahmen als vorteilhaft, das Eintauchpotential negativ vom Phasenübergang der 4-PyS-SAM einzustellen. Um den Einfluss dieser Bedingungen auf die Reduktion des komplexierten Rhodiums zu untersuchen, wurden zykelvoltammetrische Messungen unter den gleichen Konditionen durchgeführt. Nach einer Komplexierungsdauer von $t_{\text{Komplex.}} = 5 \text{ min}$ wurde die Elektrode bei einem Potential von $E_{\text{init}} = +0,2 \text{ V}$ mit dem Elektrolyten kontaktiert. Wie der Transient in Abb. 5.15 a) zeigt, fließt nach dem Eintauchen bereits bei diesem Potential ein kathodischer Strom. Innerhalb von etwa 8 min hatte sich dieser auf einen kleinen konstanten Wert eingestellt. Daraufhin wurde ein CV mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in kathodische Richtung gestartet und bis zum Umkehrpotential von $E_{\text{rev}}(1) = -0,25 \text{ V}$ und im anodischen Ast bis $E_{\text{rev}}(2) = +0,25 \text{ V}$ gefahren. Der Reduktionspeak der Strom-Spannungskurve in Abb. 5.15 b) entspricht einer Ladungsmenge von $114 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Auch unter diesen Bedingungen variierte die Ladungsmenge bei gleicher Versuchsdurchführung von Experimenten zu Experiment über einen nicht unerheblichen Betrag, zwischen 110 und $150 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Gegenüber den Experimenten mit dem Eintauchpotential positiv vom Phasenübergang der 4-PyS-SAM, erhöhte sich die Doppelschichtkapazität der Elektrode jedoch nur um $17 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ und wies somit nach der Reduktion einen Wert von

$C_{DS} = 124 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Die Ursache für diesen verminderten Anstieg von C_{DS} , könnte das nicht überschreiten des Phasenübergangs der 4-PyS-SAM sein.

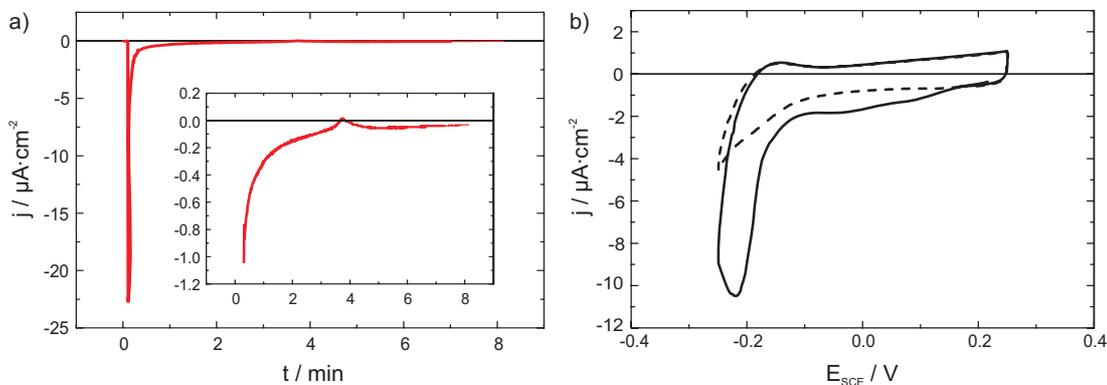


Abbildung 5.15: (a) Transient der mit Rh^{3+} -Ionen komplexierten 4-PyS-SAM nach dem Eintauchen ($t_{\text{Komplex.}} = 5 \text{ min}$) bei $E_{\text{init}} = +0,2 \text{ V}$. (b) Erster (durchgezogene Kurve) und zweiter Zyklus (gestrichelte Kurve) des CVs der Rh-Reduktion auf der 4-PyS-SAM in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 8 min Verweilzeit bei $E_{\text{init}} = +0,2 \text{ V}$.

In den STM-Aufnahmen zeigt sich bei einer Komplexierungsdauer von 5 min eine Bedeckung von $\theta \approx 0,3$ (vgl. Abb. 5.16). Dies stimmt mit dem durchschnittlichen Wert, der aus der Ladungsmenge der Strom-Spannungskurven ermittelt wurde, gut überein. Die Inseln sind gleichmäßig über die SAM-Oberfläche verteilt. Der Durchmesser der Rh-Inseln beträgt im Mittel etwa 4 nm und ihre Höhe ist monoatomar.

Da Rhodium über die indirekte Methode erfolgreich auf der 4-PyS-SAM abgeschieden werden konnte, wurde überprüft, ob die Reduktion des Rhodiums auf der SAM auch direkt aus dem Elektrolyten und somit unter Potentialkontrolle möglich ist. Dazu wurde die Elektrode modifiziert und anschließend in eine elektrochemische Zelle integriert, deren Elektrolyt aus $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit einer Konzentration von 2 mM RhCl_3 bestand. Auch hier wurde aus dem bereits erwähnten Grund $+0,5 \text{ V vs. SCE}$ als Eintauchpotential gewählt. Wie in Abb. 5.17 a) zu sehen ist, sind sowohl der Beginn als auch der *peak* der Rh-Abscheidung auf der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Elektrode um etwa $0,3 \text{ V}$ negativ gegenüber den Potentialen auf der reinen Au(111)-Oberfläche zu $-0,1 \text{ V}$ verschoben (vgl. Abb. 4.7). Die hohe Ladungsmenge und der für ein Übergangsmetall typische Verlauf des CVs lassen keinen Zweifel daran, dass die Abscheidung auf der Goldoberfläche stattgefunden hat. In den folgenden Zyklen des CVs zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit mit den Strom-Spannungskurven für die Rhodiumabscheidung auf der reinen bzw. der mit Rhodium bedeckten Au(111)-Elektrode in Abb. 4.7 und 4.8. Die Verschiebung des Reduktionspotentials, durch die von der 4-PyS-SAM verursachten Hemmung, belegen deren Qualität hinsichtlich der hohen Packungsdichte und der niedrigen Defektdichte. Mit Rhodiumionen im Elektro-

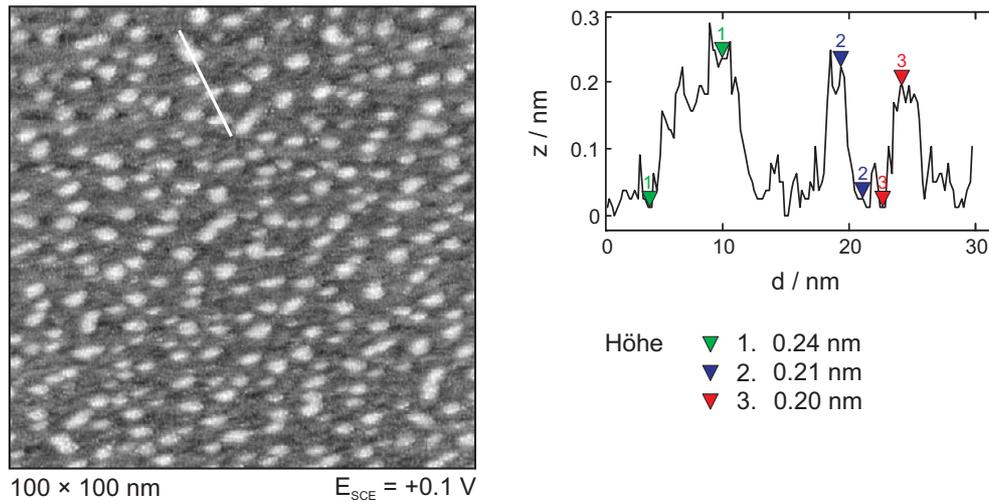


Abbildung 5.16: STM-Aufnahme der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei +0,10 V nach der Komplexierung in 0,1 M HCl + 1 mM RhCl_3 für $t_{\text{Komplex.}} = 5 \text{ min}$ [340].

lyten konnte sie jedoch unter den gewählten Bedingungen die Abscheidung auf der Elektrodenoberfläche nicht verhindern.

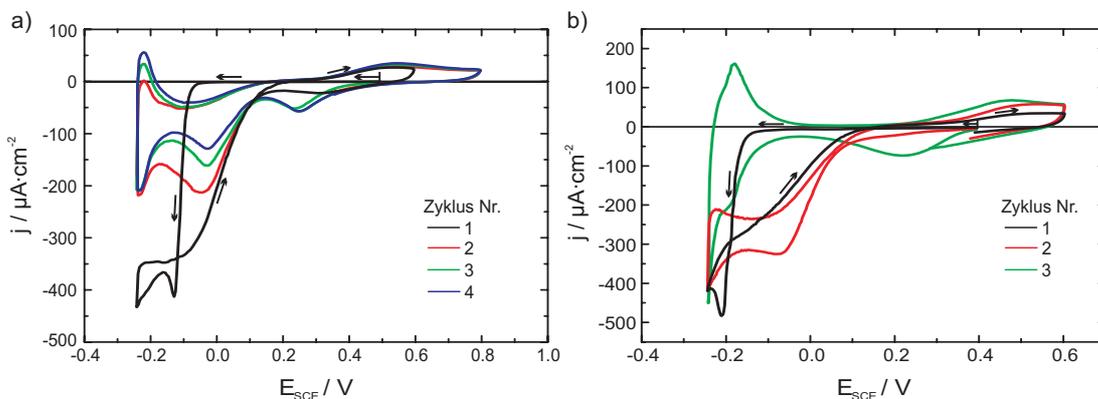


Abbildung 5.17: Strom-Spannungskurven der Rh-Abscheidung auf 4-PyS-Au(111) aus dem Elektrolyten (0,1 M H_2SO_4) (a) $c(\text{RhCl}_3) = 2 \text{ mM}$, $dE/dt = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) $c(\text{RhCl}_3) = 0,1 \text{ mM}$, $dE/dt = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Um die Abscheidung von Rhodium unter der SAM zu vermeiden, können zwei Parameter verändert werden. Zum einen kann die Konzentration der zu reduzierenden Metallionen in der Lösung verringert und zum anderen die Vorschubgeschwindigkeit erhöht werden. Deshalb wurde im Folgeexperiment die Vorschubgeschwindigkeit von $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ erhöht und die Rh-Konzentration von 2 mM auf 0,1 mM verringert. Unter diesen Bedingungen vermochte die SAM-Bedeckung die Rhodiumabscheidung auf der Elektrodenoberfläche kine-

tisch soweit zu hemmen, sodass der Durchbruch und die Abscheidung direkt auf der Elektrodenoberfläche um weitere $-0,1$ V verschoben wurde (vgl. Abb. 5.17 und 5.18). Die Ladungsmenge und die Aufnahme des zweiten Zyklus belegen, dass die Rhodiumionen nach dem Erreichen einer ausreichenden elektrostatischen Anziehung die Molekülschicht durchdringen. Somit konnte gezeigt werden, dass die 4-PyS-SAM es nicht vermag, die Penetration der Rh-Ionen zur Elektrodenoberfläche vollständig zu verhindern. Die direkte Methode der Metallisierung, durch Abscheidung von Rhodium aus dem Elektrolyten, ist deshalb nicht möglich. Die 4-PyS-SAM zeigt zwar deutlich einen hemmenden Einfluss auf die Rh-Abscheidung, so dass diese erst bei Überspannung von $-0,4$ V abläuft, dann jedoch findet die Deposition direkt auf der Substratoberfläche statt.

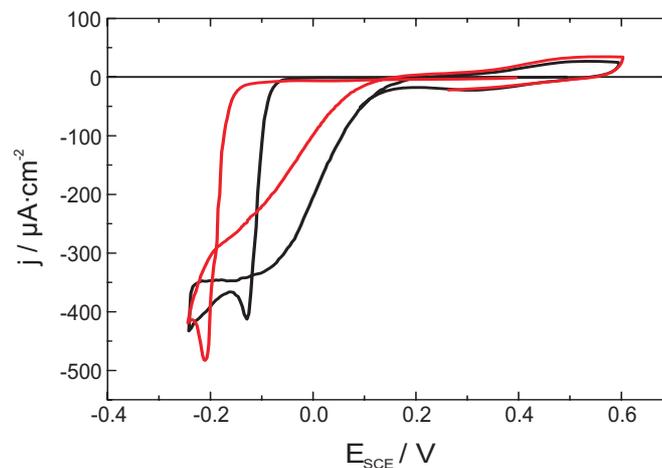


Abbildung 5.18: Strom-Spannungskurven der Rh-Abscheidung auf 4-PyS-Au(111) direkt aus dem Elektrolyten ($0,1$ M H_2SO_4). Schwarze Kurve: $c(\text{RhCl}_3) = 2$ mM, $dE/dt = 5$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Rote Kurve: $c(\text{RhCl}_3) = 0,1$ mM, $dE/dt = 20$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Permeabilität der 4-PyS-SAM bei negativen Potentialen ist sicherlich auf die steigende elektrostatische Anziehung der Ionen zurückzuführen. Eine erhöhte Defektdichte mag zwar auch einen Beitrag leisten, ist aber bei Potentialen $\geq -0,25$ V, wie die vorausgehenden Untersuchungen gezeigt hatten, nicht so hoch, dass sie alleine für die Penetration und solch hohe Ladungsmengen, wie die in Abb. 5.17 beobachteten, verantwortlich sein könnten. Eine elektrochemische Rh-Abscheidung auf der 4-PyS-SAM direkt aus dem Elektrolyten ist folglich, zumindest für Konzentrationen von $c(\text{Rh}^{3+}) \geq 0,1$ mM nicht möglich. Die Vermeidung der Penetration der 4-PyS-SAM und die Abscheidung des Rhodiums auf der Molekülschicht kann somit, zumindest unter den hier verwendeten Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen, nur über die indirekte Methode, der getrennt voneinander durchgeführten Komplexbildung und elektrochemischen Reduktion erfolgen.

Mehrfachkomplexierung Die Inselbildung durch Oberflächendiffusion der Metallatome auf der SAM lässt die Komplexierungszentren wieder verfügbar werden. Zumindest, sofern sie anschließend nicht von Metallinseln bedeckt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit konsekutiver Zyklen von Komplexierung und Reduktion, mittels derer eine sukzessive Erhöhung der Bedeckung der SAM mit metallischen Inseln zu realisieren ist. Das Prozedere entspricht dabei lediglich einer Wiederholung der einfachen Durchführung. Wie in Abb. 5.19 zu sehen ist, unterscheiden sich die aufeinanderfolgenden Strom-Spannungskurven sowohl in der Lage des Potentials der Reduktionspeaks als auch in der ihnen entsprechenden Ladungsmenge (vgl. Tab 5.1).

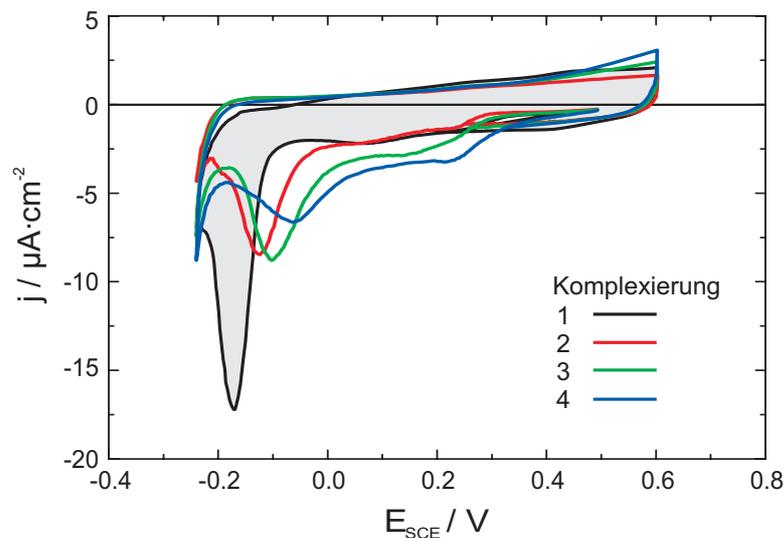


Abbildung 5.19: Strom-Spannungskurven der 4-PyS-modifizierten Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach aufeinanderfolgenden Komplexierungen (1 - 4) für $t = 5 \text{ min}$ in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM RhCl}_3$.

Die sukzessive Abnahme der Ladungsmenge für die Reduktionspeaks $\Delta q(\text{peak})$ steht im Einklang mit der Annahme, dass sich die Menge an komplexierten und somit reduzierbaren Rh^{3+} -Ionen, in aufeinanderfolgenden Komplexierungs-Reduktionszyklen, durch die verminderte Anzahl an Pyridin-Stickstoffen verringert. Letztere werden dieser Vorstellung nach durch bereits bestehende Metallinseln bedeckt und stehen somit in folgenden Komplexierungs-Reduktionszyklen nicht mehr als Komplexierungszentren zur Verfügung. Im Gegensatz dazu nimmt die Differenz der Ladungsmenge zwischen erstem und zweiten Zyklus $\Delta q(1) - \Delta q(2)$ stetig zu. Eine mögliche Erklärung, für das Auftreten und Anwachsen der Ladungsmenge $\Delta q(1) - \Delta q(2)$, könnte die Adsorption und anschließende Reduktion von Rh^{3+} -Ionen auf den bereits vorhandenen Rh-Inseln sein. Diese Annahme wird durch STM-Aufnahmen gestützt, die für Komplexierungen $n \geq 2$ einen Übergang der Rh-Abscheidung von monoatomaren zu zwei- bis dreilagigen Inseln belegen. Mit deren Anzahl und Größe auf der SAM,

nähme auch die Menge an adsorbierbaren Rh^{3+} -Ionen zu. Da die adsorbierten Rh-Spezies nicht komplex gebunden wären, sollten sie aufgrund des unterschiedlichen Bindungstyps ein anderes Reduktionspotential als die vom Pyridin-Stickstoff komplexierten Rh^{3+} -Ionen aufweisen. Somit ließe sich auch die Ausbildung des *peaks* bei etwa +0,25 V erklären. Dieses Reduktionspotential ist dem Nernstpotential von Rh wieder sehr ähnlich, was als weiteres Indiz für die Verifikation der Hypothese gewertet werden kann. Die Potentiallagen der Reduktionspeaks und die entsprechenden Ladungsmengen der vier konsekutiven Komplexierungs-Reduktionszyklen sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Werte der konsekutiven Rh-Komplexierungen der 4-PyS-SAM bei $E_{\text{init}} = +0,5$ V.

Komplex. [n]	E_{SCE} [V]	$\Delta q(\text{peak})$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	θ	$\Sigma\theta$	$\Delta q(1) - \Delta q(2)$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\delta\Delta q$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]
1	- 0,170	191	0,29	0,29	193	2
2	- 0,124	83	0,13	0,42	88	5
3	- 0,102	92	0,14	0,55	102	10
4	- 0,063	56	0,08	0,64	76	20

Aus den Ladungsmengen $\Delta q(\text{peak})$ lassen sich unter Annahme monoatomaren Wachstums die zugehörigen Bedeckungen θ der 4-PyS-SAM mit Rhodium-Inseln und deren jeweilige Zunahme, sowie die entsprechende Gesamtbedeckung $\Sigma\theta$ berechnen. Nach der obigen Hypothese würde die Ladungsmenge $\delta\Delta q$ dem Anteil des Rhodiums entsprechen, der auf den bestehenden Inseln adsorbiert ist und auch dort reduziert wird.

Die STM-Aufnahmen können nur bedingt mit den zykovoltammetrischen Messungen aus Abb. 5.19 verglichen werden, da die Reduktion des Rhodiums im STM unter anderen Bedingungen verläuft (siehe oben). Aus diesem Grund wurden auch die Zykovoltammetrie-Messungen der Mehrfachkomplexierung in exakter Analogie zu den STM-Experimenten durchgeführt (siehe Abb. 5.20). Die entsprechenden Konditionen verlangten ein Eintauchpotential von $E_{\text{init}} = +0,2$ V und eine Zeitdauer bis zum Start des kathodischen Potentialscans, die der Ausschwingphase der STM-Federung Rechnung trug.

Wie anhand der Transienten in Abb. 5.20 a) ersichtlich, floss nach dem Eintauchen bei +0,2 V bereits ein kathodischer Strom. Überraschenderweise unterschieden sich die Stromdichtetransienten der ersten Komplexierungen von denen für $n \geq 2$. Die j - t -Kurven für $n = 1$ zeigten nach dem Eintauchen in den Elektrolyten einen kontinuierlichen Abfall (vgl. *inset* in Abb. 5.15 a) bis in einem Zeitintervall von 240 s ; t ; 310 s ein leichter Wiederanstieg des kathodischen Stroms erfolgte. Ansonsten zeigten die Stromdichtetransienten für $n = 1$ keine Merkmale einer Nukleation. Das Fehlen eines *peaks* macht die Auswertung in diesem Fall unmöglich. Dieses Verhalten konnte bei allen Transienten nach der ersten Kom-

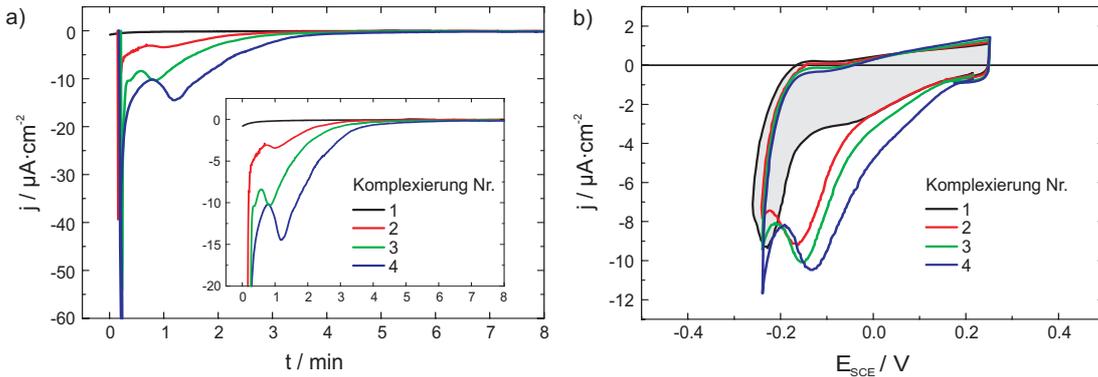


Abbildung 5.20: (a) Transienten der Rh^{3+} -komplexierten 4-PyS-SAM ($t_{\text{Komplex.}} = 5$ min) nach dem Elektrolytkontakt bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V. (b) CVs der Rh-Reduktion auf der 4-PyS-SAM in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 10 min bei E_{init} .

plexierung beobachtet werden. Für alle Komplexierungen $n \geq 2$ zeigte sich ein nicht monotoner Abfall der Stromdichtetransienten. Der Aufladung der Doppelschicht schlossen sich in allen Fällen ungewöhnlich lange Induktionsphasen an. Vollzieht sich die Keimbildung auf metallischen Substraten in Größenordnungen von Millisekunden, konnten hier Zeitdauern von etwa einer Minute beobachtet werden. Dafür könnten zwei mögliche Ursachen verantwortlich sein. Da die Kinetik der Nukleation stark von Inhomogenitäten der Oberfläche in Form von Stufen, Halbkristalllagen, Korngrenzen und Dislokationen abhängig ist, könnte die SAM-Oberfläche keine solcher bevorzugten Nukleationszentren bieten. Die zweite Möglichkeit könnte ein Diffusionskoeffizient der Rh-Adspezies auf der SAM sein, der so gering ist, dass Keimbildung erfolgt bevor ein bevorzugtes Nukleationszentrum erreicht werden kann. Für beide Möglichkeiten spricht neben der langen Induktionsphase der Keimbildung auch die homogene Verteilung der Rh-Inseln. Der genaue Zeitpunkt des Wiederanstiegs des Stroms variierte für die verschiedenen Komplexierungen und zeigte keinen einheitlichen Trend. Für $n = 2$ war $t_{\text{Nukl.}}(2) = 59$ s, während für $n = 3$ eine Verkürzung auf $t_{\text{Nukl.}}(3) = 50$ und für $n = 4$ wieder eine Verlängerung auf $t_{\text{Nukl.}}(4) = 71$ s zu beobachten war. Der Wiederanstieg des Stroms erhöht sich in den aufeinanderfolgenden Komplexierung. Während Transient 1 einer Ladungsmenge von etwa $0,8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entsprach, flossen nach der zweiten Komplexierung ca. $8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, bei $n = 3$ ca. $17 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und bei $n = 4$ rund $35 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Modellvorstellung. Da sich 2D-Wachstum nur an den Rändern der Inseln vollziehen kann, nimmt mit deren Umfang auch die Wachstumsgeschwindigkeit zu.

Im Gegensatz zu den Messungen mit $E_{\text{init}} = +0,5$ V stieg die Ladungsmenge der Reduktion für die konsekutiven Komplexierungen kontinuierlich an (siehe Tab. 5.2). Wie in Abb. 5.20 b) zu sehen, verschoben sich die *peaks* der Strom-Spannungskurven auch dann, wenn das Potential nicht über den Phasenübergang

Tabelle 5.2: Werte der konsekutiven Rh-Komplexierungen der 4-PyS-SAM nach 10 min bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V.

Komplex. [n]	E_{SCE} [V]	$\Delta q(\text{peak})$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	θ	$\Sigma\theta$	$\Delta q(\text{Trans.})$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\theta(\text{Trans.})$
1	- 0,228	137	0,21	0,21	0,8	0,001
2	- 0,165	187	0,28	0,49	8	0,012
3	- 0,152	236	0,35	0,84	17	0,026
4	- 0,132	306	0,46	1,30	35	0,053

der 4-PyS-SAM gefahren wurde. Sowohl die Zunahme der Ladungsmenge, als auch der *shift* des Peakpotentials verlief jedoch nahezu linear (vgl. Abb. 5.21 a)). Ein Beleg dafür, dass der Phasenübergang der 4-PyS-SAM sehr wohl einen Einfluss auf die Reduktion des Rhodiums auf der SAM hat. Da die Bildung der Metallinseln die Diffusion der reduzierten Adatome auf der SAM voraussetzt, erscheint dies auch keineswegs unvernünftig. Darüber hinaus stieg die Doppelschichtkapazität bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V auch für $n \geq 2$ nicht weiter an, sondern blieb für den jeweils zweiten Zyklus relativ konstant auf einem Wert von etwa $120 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (vgl. Abb. 5.15 b)).

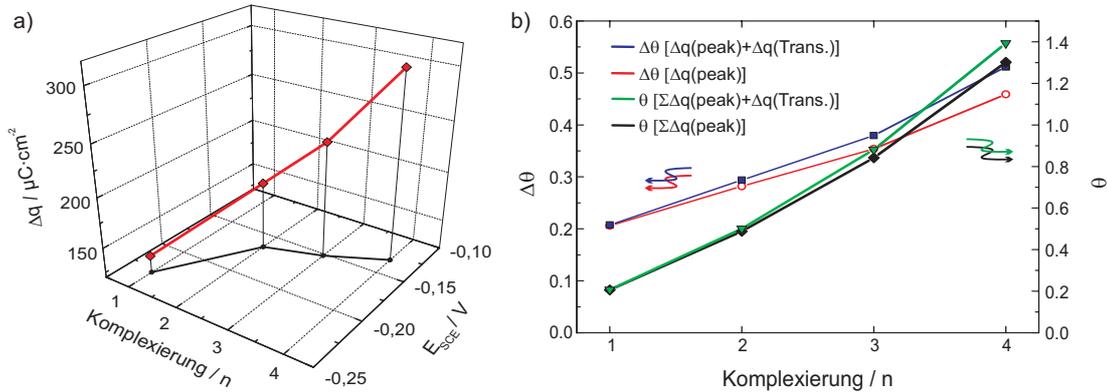


Abbildung 5.21: (a) Darstellung von $\Delta q(\text{peak})$ gegen die Potentiallage des Peakmaximums der Reduktion. (b) Aus Δq berechneter Gesamtbetrag $\theta(\text{Rh})$ der 4-PyS-SAM, Zunahme $\Delta\theta$ nach der jeweiligen Komplexierung und nach Addition der Ladungsmenge der Transienten $\Sigma\Delta q(\text{peak}) + \Delta q(\text{Tans.})$.

Trotz der ersichtlichen Unterschiede gegenüber der normalen Abscheidung aus dem Elektrolyten soll der Versuch unternommen werden, die Transienten auf das Keimbildungsverhalten zu analysieren. Mittels Stromdichtetransienten ist eine Untersuchung des Keimbildungs- und Wachstumsverhaltens während der Metallabscheidung möglich [38, 40, 43, 44, 341–346]. Dazu werden Sprungpolarisationsexperimente durchgeführt, bei denen gewöhnlich ein Sprung vom anliegenden Startpotential auf ein Potential negativ von dem der Reduktion voll-

zogen wird und die Form der resultierenden Stromtransienten zur Bestimmung des Wachstumsmechanismus verwendet wird. Um im vorliegenden Fall alle etwaigen Prozesse zu erfassen, wurde der Stromverlauf vollständig dokumentiert und die Aufzeichnung des Stroms schon kurz vor dem Eintauchen gestartet. Dadurch ist der Zeitraum, der nach dem Eintauchen gewöhnlich verstreichen gelassen wird, bis sich konstante Verhältnisse an der Elektrodenoberfläche eingestellt haben, in den Transienten mitenthalten. Der Verlauf der Transienten weicht somit, zumindest zu Beginn, vom Üblichen ab. Die Auswertung der Stromtransienten wurde nach dem Modell für die Bildung und das Wachstum von zweidimensionalen Keimen durchgeführt [38, 341]. STM-Untersuchungen haben ergeben, dass die Rh-Inseln spätestens ab $n \geq 2$ mehr als eine Lage aufweisen (siehe S. 93). Die Reduktion von adsorbierten Rh-Spezies auf bereits vorhandene Inseln nach der obigen Hypothese, entspricht für sich genommen wieder zweidimensionaler Nukleation und zweidimensionalem Wachstum.

Entgegen der Abscheidung der Metallionen aus dem Elektrolyten entfällt für die bereits komplexierten $\text{Rh}^{z(1-\lambda)+}$ -Ionen die Adsorption auf der Elektrodenoberfläche aus der Lösung und somit fehlen alle Phänomene der Elektrokristallisation, die auf Andiffusion und Diffusionslimitierung zurückgehen. Die beobachteten Bedeckungen an Rh nach der Reduktion sind stets kleiner als der theoretische Maximalwert $\theta_{\max} = 1/3 \text{ ML}$, die durch die Bedeckung von 4-PyS vorgegeben wird. Es ist unklar, ob die geringere Bedeckung durch nicht quantitative Koordination der Komplexierungszentren oder eine Desorption des Rh nach der Reduktion verursacht wird. Sicher ist dagegen, dass eine irreversible Dissoziation der Rh-4-PyS-Bindung mit der elektrochemischen Reduktion einhergeht oder sich dieser anschließt. Die irreversible Dissoziation von Liganden durch elektrochemische Reduktion ist in der Elektrochemie mononuklearer Metallkomplexe wohlbekannt und dient dort sogar als Kriterium zur Einteilung in eine eigene Kategorie [347]. Ohne diese Dissoziation wäre die Aggregation des Rhodiums zu den beobachteten Inseln nicht möglich. Die Oberflächendiffusion der Rh-Adatome ist eine weitere unmittelbare Implikation der Inselbildung.

Die Übertragung von Transienten in eine dimensionslose Auftragung von $(j/j_{\max})^2$ gegen t/t_{\max} weist offensichtliche Mängel auf [40, 343]. Durch die Normierung geht die Zeitinformation verloren und theoretische wie empirische Werte sind im gleichen Stromdichtemaximum fixiert. Trotzdem findet diese Form der Analyse der Nukleation weite Verbreitung unter Elektrochemikern und soll deshalb auch hier nicht unversucht bleiben. Die spezifischen Charakteristika und Phänomene für das vorliegende System sind bereits anhand der Stromdichtetransienten diskutiert worden (siehe oben). Für die Auftragung von $(j/j_{\max})^2$ gegen t/t_{\max} sollte man diesen zufolge eine Kurve erwarten, die der theoretischen Kurve für die progressive, zweidimensionale Keimbildung entspricht. Die experimentellen Kurven der Komplexierungen $n = 2 - 4$ kommen der theoretischen Kurve für die progressive Nukleation tatsächlich nahe (vgl. Abb. 5.22). Eine Übereinstimmung im Sinne von Deckungsgleichheit besteht jedoch eindeutig nicht. Die Kurven der ge-

messenen Transienten liegen unterhalb der theoretischen Kurve der progressiven Nukleation und können somit keinem der Modelle für das Nukleationsverhalten eindeutig zugewiesen werden.

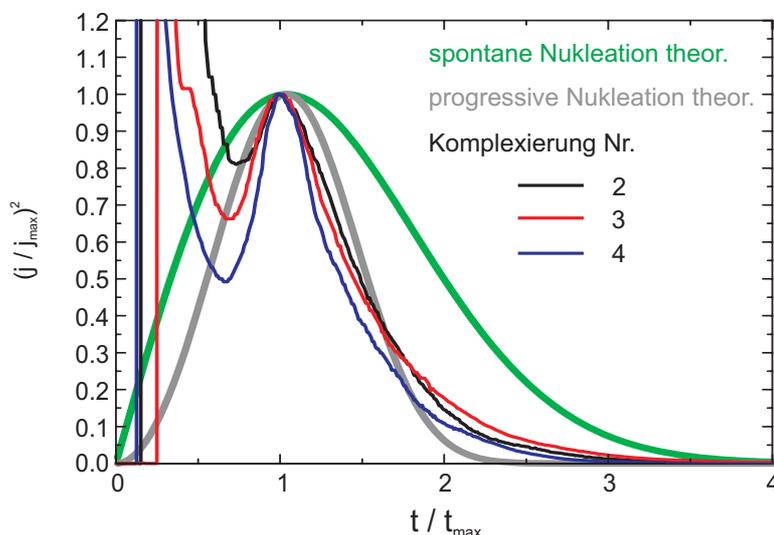


Abbildung 5.22: Dimensionslose Auftragung der normierten Stromdichtetransienten für die jeweilige partielle Reduktion von Rh auf 4-PyS, nach dem Eintauchen der Rh-4-PyS-Au(111)-Elektrode bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V, für die Zyklen $n = 2 - 4$ der konsekutiven Komplexierungen. Zum Vergleich sind die theoretischen Kurven für spontane und progressive Nukleation dargestellt.

Die STM-Aufnahmen belegen die Erhöhung der Bedeckung mit aufeinanderfolgenden Komplexierungs-Reduktionszyklen. Die Bedeckung der 4-PyS-SAM mit Rh-Inseln verdoppelt sich von der ersten zur zweiten Komplexierung von $\theta = 0,3$ auf $0,6$. Schon dabei kann ein Übergang vom Wachstum monoatomarer zu zweilagigen Inseln beobachtet werden.

Die Inseln weisen einen größeren Radius auf, liegen jedoch noch größtenteils isoliert vor. Die dritte Komplexierung führt nach der Reduktion zu einer Bedeckung von $\theta = 0,8$. Die Rh-Inseln beginnen zusammenzuwachsen und setzen das Mehrlagenwachstum fort. Nach der vierten Reduktion ist die Bedeckung auf $\theta = 0,9$ angewachsen. Durch einen Vergleich mit den Werten aus Tab. 5.2 zeigt sich, dass die Bedeckungen aus den CVs mit denen der STM-Aufnahmen bis $n = 3$ relativ gut übereinstimmen. Da mittels STM nur die flächenmäßige Bedeckung der 4-PyS-SAM bestimmt werden kann, könnte sich die Abweichung von $\theta(\text{Rh})$ für $n = 4$ aus der zunehmenden Reduktion des Rhodiums in der zweiten und dritten Lage der nun vermehrt auftretenden mehrlagigen Inseln ergeben.

Der Nachweis, dass es sich bei den Inseln um metallisches Rhodium handelt, konnte anhand von ESCA-Messungen erbracht werden. Dazu wurden drei Au(111)-Kristalle für eine Komplexierungszeitdauer von $t_{\text{Kompl.}} = 5 - 15$ min in $0,1$ M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM RhCl_3 getaucht und zwei davon in $0,1$ M H_2SO_4 über 45

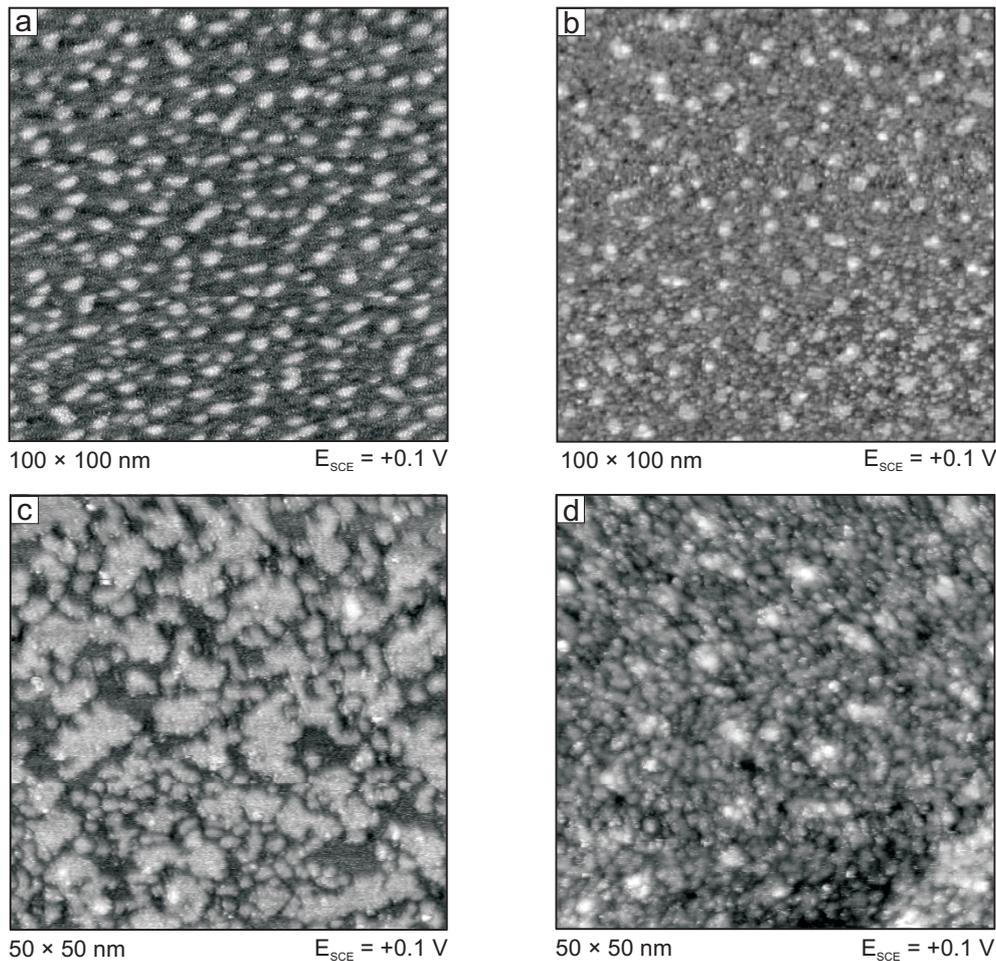


Abbildung 5.23: STM-Aufnahmen der Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 für vier konsekutive Komplexierungen über jeweils 5 min in 0,1 M HCl + 1 mM RhCl_3 : (a) Erste Komplexierung, $\theta \approx 0,3$; (b) zweite Komplexierung, $\theta \approx 0,6$; (c) dritte Komplexierung, $\theta \approx 0,8$; (d) vierte Komplexierung, $\theta \approx 0,9$ [340].

min bei +0,15 V reduziert. Die dritte Probe (c) wurde nicht elektrochemisch reduziert. Ein Kristall (a) wurde anschließend einem zweiten und ein Kristall (b) vier konsekutiven Komplexierungs-Reduktionszyklen unterzogen. Die Proben wurden unter Argon-Atmosphäre transportiert, in die XPS-Anlage eingeschleust und von Prof. Dr. Hans-Gerd Boyen gemessen. Die zugehörigen XP-Spektren der Rh-3d Niveaus sind in Abb. 5.24 zu sehen. Die unterste Kurve ist das XP-Spektrum der nicht reduzierten Probe (c). Das Signal ist gegenüber der Bindungsenergie von RhCl_3 etwas zu geringeren Werten verschoben, aber es liegt eindeutig kein Rhodium der Oxidationsstufe Null vor. Die zweite Kurve gehört zur Probe (b). Die Linienposition beweist eindeutig, dass es sich hier um Rh^0 handelt. Die Reduktion war demnach erfolgreich und quantitativ. Das gleiche gilt für Probe (a). Die Intensitätsverhältnisse von 0,41, 1,06 und 1,74 keps stimmen auch relativ gut

mit den Ladungsverhältnissen der zykovoltammetrischen Messungen überein.

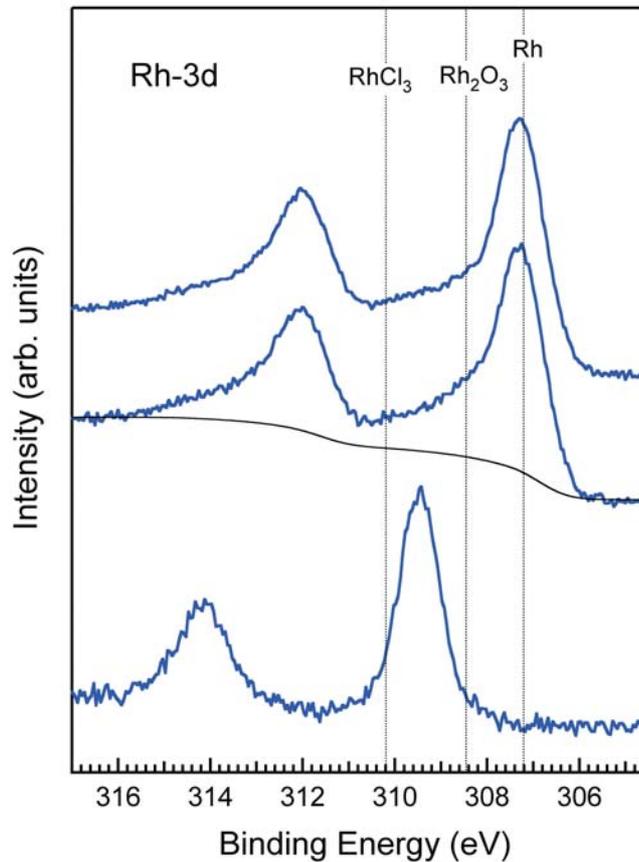


Abbildung 5.24: XP-Spektren der 4-PyS-modifizierten Au(111)-Elektrode nach vier (a) bzw. zwei (b) konsekutiven Komplektierungs-Reduktionszyklen. Spektrum (c) ist die nicht reduzierte Probe, nach 5 min in 0,1 M HCl + 1 mM RhCl₃. Alle Spektren sind auf den 3d_{5/2} *peak* normalisiert [348].

Iridium

Das Metall Iridium ist das höhere Homologe des Rhodiums, befindet sich im Periodensystem in der 7. Triade der Übergangsmetalle in der 6. Periode und hat die Elektronenkonfiguration [Xe]4f¹⁴5d⁷6s². Die Ähnlichkeit zum niedrigeren Homologen Rhodium ist schwächer ausgeprägt als in den früheren Triaden, aber trotzdem ähneln sich Rhodium und Iridium bezüglich ihrer chemischen Reaktivität mehr als Rhodium und Cobalt [325]. Für die Komplektierungslösung wurde 1 mM IrCl₄ in 0,1 M HCl verwendet. Als erster Befund der Versuche zeigte sich, dass beim Iridium - im Unterschied zu Rhodium - eine Komplektierungsdauer $t_{\text{Komplex.}} \geq 30$ min nötig war, um eine Koordination des Iridiums an die

4-PyS-SAM zu erreichen. Die Elektrode wurde bei +0,3 V mit dem Elektrolyt kontaktiert, um das Eintauchpotential möglichst positiv zu halten aber nicht über den Phasenübergang der 4-PyS-SAM fahren zu müssen. Bei diesem E_{init} floss ein kathodischer Strom, der nach etwa 5 min auf einen kleinen konstanten Wert gefallen war. Die entsprechende kathodische Ladungsmenge betrug etwa $25 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der Vorschub betrug in allen Experimenten $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

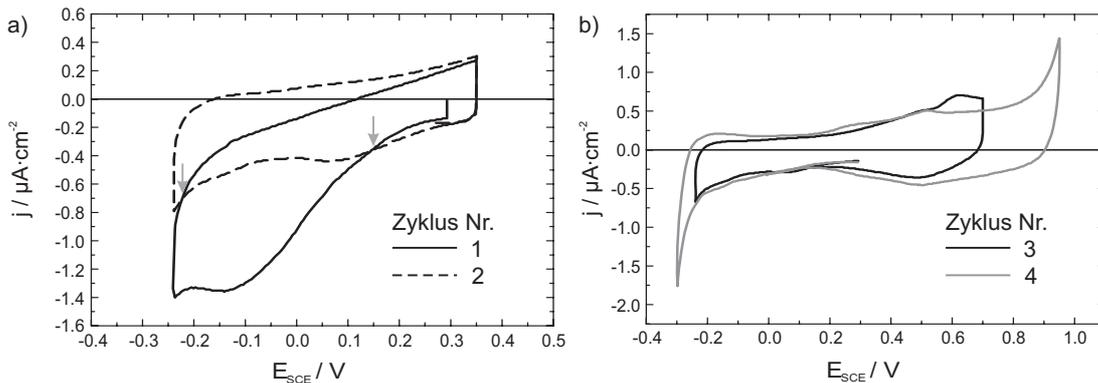


Abbildung 5.25: (a) Erster und zweiter Zyklus des CVs der 4-PyS-SAM auf Au(111) nach 30 min in 0,1 M HCl + 1 mM IrCl₄ in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die grauen Pfeile markieren die Integrationsgrenzen (b) Dritter und vierter Zyklus des CVs.

Die zykelvoltammetrischen Messungen zeigten weder scharfe noch ausgeprägte Reduktionspeaks. Darüber hinaus waren die Experimente mit Iridium von einer nur mäßigen Reproduzierbarkeit geprägt. Die lediglich geringen Ladungsmengen betragen etwa $38 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, wenn der zweite Zyklus als Nulllinie für die Auswertung herangezogen wurde (vgl. Abb. 5.25a)). Dies entspräche einer Bedeckung $\theta(\text{Ir}) \approx 0,04$. Der zweite Zyklus zeigte zwar keine Merkmale eines faradayschen Prozesses, aber das CV wies insgesamt eine Neigung auf. Dieser *tilt* des gesamten zweiten Zykluses lassen diesen nicht als verlässliche Referenz erscheinen. Darüber hinaus legt der kathodische Verlauf des Rücklaufs nahe, dass die Reduktion nicht vollständig abgeschlossen war. Integriert man das CV bis zur Abszisse ergibt sich eine Ladung von $76 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und eine Bedeckung $\theta(\text{Ir}) \approx 0,09$. Addiert man die Ladungsmenge, die vor dem Beginn des Potentialscans, nach dem Eintauchen des Kristalls in den Elektrolyten geflossen sind, so erhöhen sich die Werte für $\theta(\text{Ir})$ um etwa 0,03 auf 0,07 bzw. 0,12. Überraschenderweise verliefen die Strom-Spannungskurven im dritten und vierten Zyklus hingegen normal. Die Doppelschichtkapazität war nach der Reduktion mit $C_{\text{DS}} \approx 50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ unverändert.

Die STM-Aufnahmen zeigen annähernd runde Inseln mit einer sehr heterogenen Größenverteilung, zwischen 4 und 40 nm, die gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Wie in Abb. 5.26 zu sehen, sind diese bis auf eine Ausnahme monatomar hoch. Die Bedeckung beträgt etwa 0,1 ML und zeigt somit eine recht gute

Übereinstimmung mit den Werten aus den Zyklovoltammogrammen, bei Integration des CVs bis zur Abszisse. Aufgrund der Größenverteilung und der geringen Höhenunterschiede der Inseln ist es schwierig, eine Unterscheidung von Au und Ir vorzunehmen, wie dies bei Re möglich war (vgl. S. 77). Da die Bedeckung der reinen 4-PyS-SAM mit Au-Inseln deutlich geringer ist (vgl. Abb. 5.3 S. 70 und [339]), können die hier beobachteten Inseln mindestens nach $\theta_{\text{Ir}} = \theta_{\text{Ges.}} - 0,04$ dem Ir zugeordnet werden.

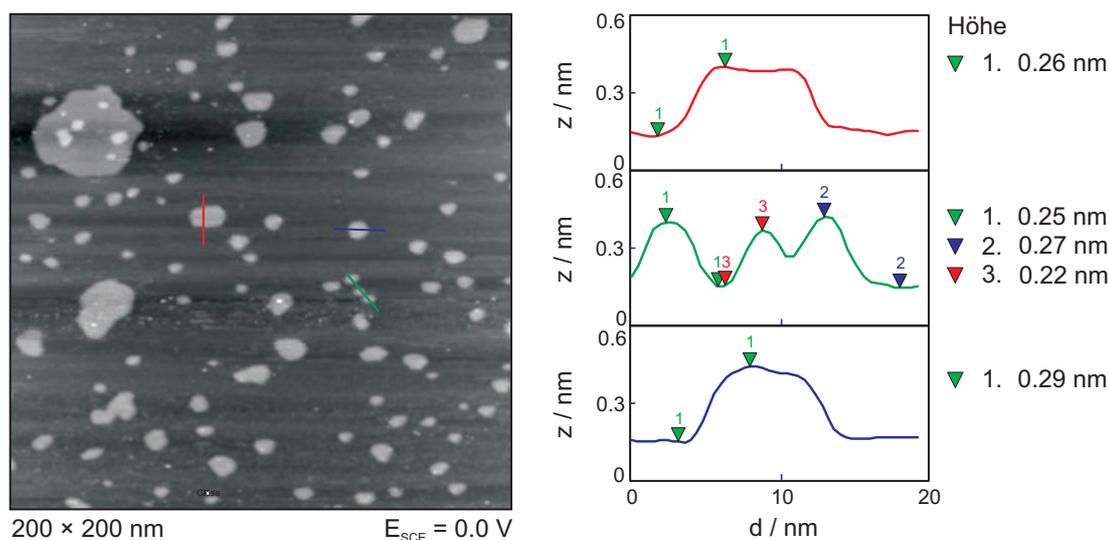


Abbildung 5.26: STM-Aufnahme und *line scans* der 4-PyS-SAM auf Au(111) nach 30 min in 0,1 M HCl + 1 mM IrCl₄ in 0,1 M H₂SO₄ [349].

Im Zuge der Kooperation mit der BASF bestand die Gelegenheit XPS-Messungen an dem Ir-4-PyS-Au(111)-System in Ludwigshafen durchzuführen. Die Präparation der Proben erfolgte in den Labors vor Ort. Der Transfer der Kristalle zum XPS wurde in einem Exsikkator unter Argon-Atmosphäre vorgenommen. Während der Überführung der Proben in die Schleuse der UHV-Kammer war ein Luftkontakt jedoch unvermeidlich. Die anschließenden Messungen wurden von Fr. Mühlbeier durchgeführt. Das Spektrum der Ir-4f-Niveaus ist in Abb. 5.27 dargestellt. Die ESCA-Messungen erbringen den Nachweis, dass sich Ir auf der 4-PyS-SAM befindet. Die Linienposition des Ir-4f_{7/2}, wie auch des Ir-4f_{5/2}-Niveaus sind von 60,60 und 63,55 eV [350] um 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die chemische Verschiebung zeigt, dass Ir in oxidierter Form vorliegt. Die Stabilität des Chlorids gegenüber Oxidation lässt jedoch den Schluss zu, dass das Ir nach der Komplexbildung reduziert werden konnte und das oxidationsempfindliche Metall Ir⁰ während des Luftkontaktes, beim Einschleusen in den XPS-Rezipienten, zum Oxid reagierte.

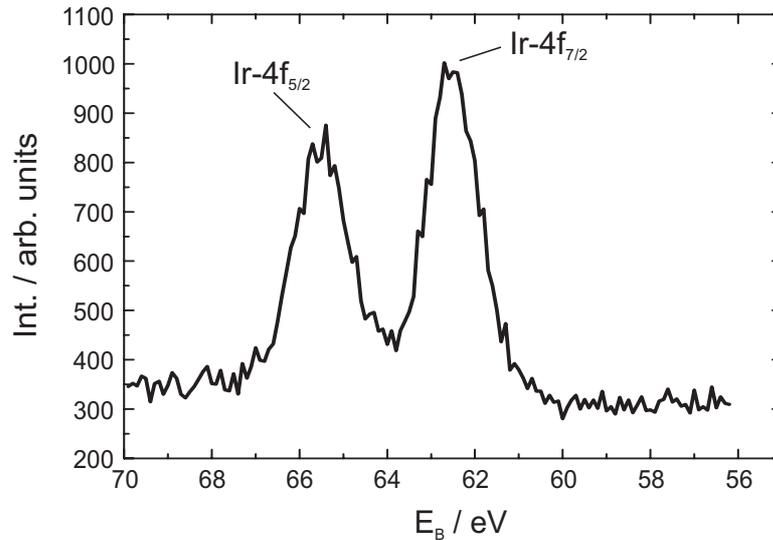


Abbildung 5.27: XP-Spektrum der 4-PyS-SAM auf Au(111) nach 2h in 0,1 M HCl + 1 mM IrCl₄ und anschließendem kathodischen *scan* bis -0,2 V in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Palladium

Wie bereits erfolgreich demonstriert werden konnte, ist die graduelle Erhöhung der Bedeckung der 4-PyS-SAM mit metallischen Inseln über aufeinander folgende Zyklen von Komplexbildung und Reduktion möglich [214,215,348]. Führt man diesen Gedanken fort, sollte es möglich sein eine wenigstens annähernd geschlossene, wenn auch nicht monoatomare Metallschicht, auf der 4-PyS-SAM zu erzeugen. Dies wurde für Palladium mit drei konsekutiven Komplexbildungen versucht (vgl. Abb 5.28 a)).

Die Potentiallagen der Reduktionspeaks, sowie die entsprechenden Ladungsmengen der Zyklovoltammogramme aus Abb. 5.28 sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Daneben sind die aus den Ladungsmengen für zweidimensionales Wachstum berechneten Bedeckungen und der jeweilige Gesamtbetrag aufgeführt.

Tabelle 5.3: Werte der drei konsekutiven Pd-Komplexbildungen der 4-PyS-SAM (1a - 3a) und der Komplexbildung der zweiten Lage 4-PyS auf der Pd-Schicht (1b).

Komplex.	E_{SCE}	$\Delta q(\text{peak})$	θ	$\Sigma\theta$
[n]	[V]	$[\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}]$		
1a	- 0,070	236	0,53	0,53
2a	- 0,104	146	0,33	0,86
3a	- 0,135	125	0,28	1,14
1b	- 0,100	152	0,34	0,34

Dabei fällt auf, dass die Ladungsmenge der ersten Komplexbildung eine

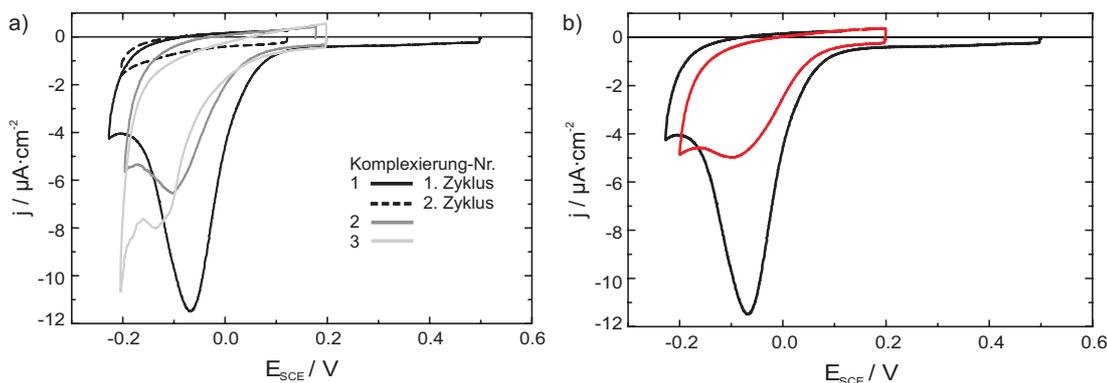


Abbildung 5.28: (a) Zyklische Voltammogramme der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ für drei konsekutive Komplezierungen in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM PdSO}_4$ über 15 min. (b) CV des Pd-PyS-Au(111)-Systems nach der zweiten Modifikation und anschließender Komplezierung in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM PdSO}_4$; $t_{\text{Komplex.}} = 15 \text{ min.}$

Bedeckung von $\theta \approx 1/3 \text{ ML}$ ergibt. Diese Beobachtung konnte bei der Pd-Komplezierung häufig bei frisch angesetzten Komplezierungslösungen gemacht werden.

Wie die STM-Aufnahmen in Abb. 5.29 belegen, konnte die Deckschicht von Palladium auf der 4-PyS-SAM mit dieser Methode nahezu vollständig geschlossen werden. Die Flächenbedeckung der 4-PyS-SAM mit Pd-Inseln in den STM-Aufnahmen beträgt $\theta \approx 0,95$. Wie bereits erwähnt, geht mit den konsekutiven Zyklen der Komplezierung und Reduktion auch ein Übergang von monoatomarem zu dreidimensionalem Wachstum der Pd-Inseln einher, wie anhand von STM-Untersuchungen zeigte (vgl. Abb. 5.29). Dieses mehrlagige Wachstum wird bei der Auswertung der Bedeckung mit dem STM nicht berücksichtigt. Die daraus resultierenden Unterschiede, zwischen topographisch und elektrochemisch ermittelter Bedeckung sind demnach auf die Pd-Atome in der zweiten Lage zurückzuführen. In Anbetracht der geringen Wahrscheinlichkeit der Diffusion eines Metallatoms von der 4-PyS-SAM auf eine Metallinsel, kann als Ursache des Übergangs vom zwei- zum dreidimensionalen Wachstum der Metallinseln, nur die Adsorption von Pd^{2+} -Ionen, aus der zur Komplezierung verwendeten Metallsalzlösung, auf den bereits vorhandenen Pd-Inseln verantwortlich sein. Dies impliziert, dass die Bindungsenergie dieser Adsorbate stark genug ist, um den Spülvorgang zu überstehen. Wie in Abb. 5.28 a) zu sehen ist, unterscheiden sich auch beim Pd die aufeinanderfolgenden Strom-Spannungskurven sowohl in der Lage des Potentials der Reduktionspeaks als auch in der ihnen entsprechenden Ladungsmenge. Wie bereits beim Rhodium erwähnt, könnte der *shift* des Reduktionspotentials auf die unterschiedlich gebundenen Palladium-Spezies zurückzuführen sein.

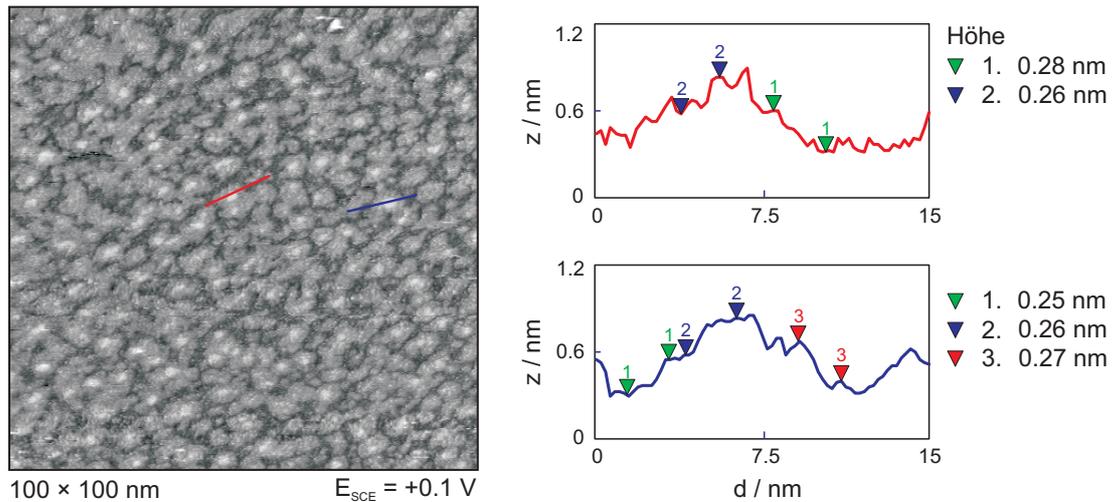


Abbildung 5.29: STM-Aufnahme und *line scans* der 4-PyS-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach drei konsekutiven Komplezierungen in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 über 15 min [340].

3D Modifikation Eine interessante Erweiterung der Metall/Molekül/Metall-Kontakte ist die Erschließung der dritten Dimension durch die Herstellung eines Doppeldecker-Systems. Mit der Realisierung einer nahezu vollständig geschlossenen Metallschicht auf der SAM ergibt sich die Möglichkeit, eine zweite Modifizierung durchzuführen. Das Metall/SAM/Metall-System wurde nach der Durchführung einer Mehrfachkomplexierung erneut in die Moleküllösung getaucht, so dass die Selbstorganisation eine zweite Moleküllösung auf der Palladiumschicht entstehen ließ. Anschließend wurde die SAM in der zweiten Lage in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 komplexiert und elektrochemisch reduziert (vgl. Abb. 5.28 b). Die Ladungsmenge entspricht etwa $152 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, was einer Bedeckung von $\theta = 0,34$ entspricht. Mittlerweile konnte anhand von winkelaufgelösten XPS-Untersuchungen der Nachweis erbracht werden, dass es sich tatsächlich zweifelsfrei um eine Doppellage Pd/SAM/Pd/SAM auf der Elektrodenoberfläche handelt [351].

Kupfer

Aufgrund der hohen technologischen Relevanz wurden ebenfalls Experimente mit Kupfer durchgeführt. Dazu wurde die Elektrode nach der Modifikation für unterschiedliche Zeitdauern in eine Lösung von 0,1 M HCl + 1 mM CuCl_2 getaucht. Nach dem Abspülen wurde die Elektrode in die Zelle integriert und bei Potentialen positiv und negativ vom Phasenübergang der 4-PyS-SAM mit dem Elektrolyten kontaktiert. Der Strom fiel schnell auf unter 1 nA und das Elektrodenpotential wurde mit $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in negative Richtung gestartet. Für Zeitdauern der Komplexierung von $t_{\text{Komplex.}} \leq 30$ min konnte kein Anzeichen einer Reduktion im CV festgestellt werden. Bei $t_{\text{Komplex.}} = 30$ min zeigte die Strom-Spannungs-

kurve im ersten Zyklus einen Anstieg des kathodischen Stroms ab etwa $\pm 0,0$ V. Dieser setzte sich bis zu einem Potential von $-0,25$ V fort und fiel auch nach dem Erreichen des kathodischen Umkehrpotentials im Rücklauf nur allmählich ab (vgl. Abb. 5.30). Der Zyklus wurde bei $\pm 0,0$ V angehalten um eine Oxidation des eventuell reduzierten Kupfers zu vermeiden. Auch der zweite Zyklus zeigte im Hin- wie im Rückscan einen – wenn auch stark verringerten – kathodischen Strom. Überraschenderweise erhöhte sich die Doppelschichtkapazität nach der Komplexbildung/Reduktion nur leicht auf etwa $C_{DS} = 70 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Integration des Reduktionspeaks ergibt eine Ladungsmenge von $160 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, was bei zweidimensionalem Wachstum einer Bedeckung von $0,36$ ML entspräche. Wird der kathodische Rücklauf mitberücksichtigt, erhöhen sich diese Werte auf $175 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $0,4$ ML. Bei Verwendung des zweiten Zyklus als Nulllinie verringert sich die Ladungsmenge auf $100 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und θ auf $0,23$ ML, bzw. $112 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $0,25$ ML.

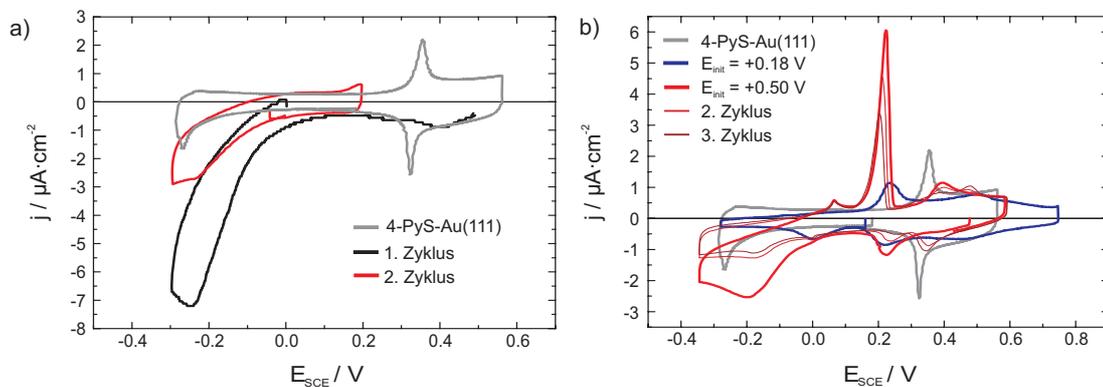


Abbildung 5.30: (a) Erster und zweiter Zyklus des CVs der 4-PyS-SAM auf Au(111) in $0,1$ M H_2SO_4 ausgehend von $E_{\text{init}} = +0,5$ V bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (b) CVs nach Erhöhung von t_{Komplex} auf 120 min bei $E_{\text{init}} = +0,5$ V (1. - 3. Zyklus) und bei $E_{\text{init}} = 0,18$ V.

Bei Erhöhung der Komplexbildungsdauer auf 2 h zeigte sich eine völlig andere Strom-Spannungskurve im CV. Bei einem Eintauchpotential von $E_{\text{init}} = +0,5$ V zeigt sich ein kleiner *peak* bei ca. $+0,2$ V. Bei dem gleichen Potential findet auf der reinen Au(111)-Oberfläche die Adsorption des Kupfers in Form eines zweidimensionalen Oberflächengases als erster Schritt der UPD statt [352]. Die Ladung betrug jedoch nur $8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ab $\pm 0,0$ V stieg der kathodische Strom erneut an. Es trat ein zweiter, breiter Reduktionspeak mit einer Ladungsmenge von $132 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf, dessen Maximum bei $-0,19$ V lag. Die Ladungsmenge entspricht einer Bedeckung $\theta \approx 0,13$. Im Rücklauf zeigte das CV einen kleinen anodischen *peak* bei $+0,065$ V mit $\Delta q \approx 0,8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, dem ein scharfer *stripping peak* bei $+0,223$ V folgte. Die zugehörige Ladungsmenge von $43 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht $0,1$ ML Cu. Der *peak* des Phasenübergangs der 4-PyS-SAM ist sowohl stark verkleinert, als auch verbreitert und zudem in der Potentiallage verschoben.

In den nachfolgenden Zyklen zeigte sich anstelle des Reduktionspeaks nur eine kleine Schulter im CV. Der kleine *peak* bei +0,065 V blieb nahezu unverändert, während sich der *stripping peak* sukzessive auf 28 (0,06 ML) und 22 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (0,05 ML) verkleinerte.

Wurde die Elektrode bei einem Eintauchpotential von $E_{\text{init}} = +0,18 \text{ V}$ mit dem Elektrolyten kontaktiert zeigte sich wiederum eine völlig andere Strom-Spannungskurve im Zyklovoltammogramm. Bei etwa $\pm 0,0 \text{ V}$ trat ein kleiner *peak* auf, der einer kathodischen Ladungsmenge von lediglich 23 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (0,05 ML) entsprach. Auf der reinen Au(111)-Oberfläche beginnt bei diesem Potential die Volumenabscheidung des Kupfers [ölzle95]. Der Reduktionspeak bei -0,19 V konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Der *stripping peak* lag nun bei +0,24 V und entsprach ebenfalls einer Ladungsmenge von 23 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der Phasenübergang der 4-PyS-SAM äußerte sich nur noch durch breite, schwach ausgeprägte Schultern.

Die gezeigten Zyklovoltammogramme lassen eine erfolgreiche Komplexierung der 4-PyS-SAM mit Kupfer vermuten. Die beobachteten Ladungsmengen entsprechen annähernd den Erwartung bei einer erfolgreichen Komplexierung der Pyridin-Stickstoffe. Die große Schwierigkeit bei der Cu-Komplexierung lag jedoch in der Reproduzierbarkeit der Zyklovoltammogramme. Diese war äußerst gering, so dass auch Experimente unter gleichen Bedingungen und bei denselben Parametern abweichende Strom-Spannungskurven lieferten. Die wenigen guten Resultate der zyklometrischen Experimente konnten weder in STM-, noch in XPS-Untersuchungen bestätigt werden. Beide Methoden lieferten sowohl für die Reduktion, als auch für die Komplexierung des Kupfers auf der 4-PyS-SAM ein negatives Ergebnis.

Silber

Für die Versuche mit Silber wurde der modifizierte Au(111)-Kristall für 10 min in 0,1 M H_2SO_4 + 0,05 mM Ag_2SO_4 getaucht. Aufgrund des positiven Nernst-Potentials von Silber wurde hier ein Eintauchpotential von $E_{\text{init}} = +0,7 \text{ V}$ eingestellt. Nach dem Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten floss ein anodischer Strom, der nach 10 min auf einen konstanten Betrag von 24 nA gesunken war (vgl. Abb. 5.31 a). Die zugehörige Ladungsmenge betrug etwa 1326 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Anschließend wurde ein kathodischer Potentialscan mit $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gestartet.

Die Strom-Spannungskurve zeigte im Potentialbereich zwischen -0,25 und +0,60 V keinerlei Anzeichen eines faradayschen Prozesses. Selbst die *peaks* des Phasenübergangs der 4-PyS-SAM fehlten gänzlich. Lediglich bei $E \nearrow +0,60 \text{ V}$ zeigte der Strom einen Anstieg, der auf die beginnende oxidative Desorption der 4-PyS-SAM zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5.4). Ansonsten fällt nur eine Erhöhung der Kapazität von $C \approx 92 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ auf.

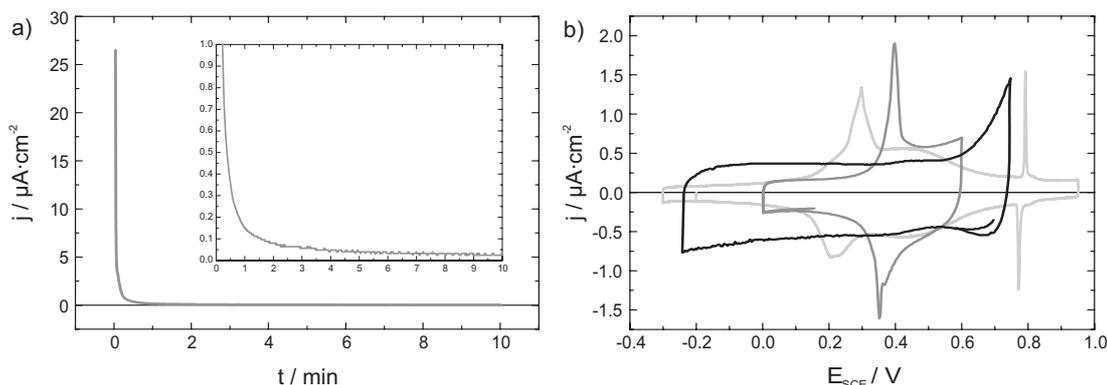


Abbildung 5.31: (a) Transient der 4-PyS-SAM auf Au(111), im Anschluss an $t_{\text{Komplex}} = 10$ min in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ mM Ag_2SO_4 , nach dem Eintauchen in 0,1 M H_2SO_4 bei $E_{\text{init}} = +0,7$ V. (b) CV der 4-PyS-Au(111)-Elektrode nach 10 min in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ mM Ag_2SO_4 bei $dE/dt = 5$ mV \cdot s $^{-1}$ (schwarz). Zum Vergleich sind die CVs der Au(111)- (hellgrau) und 4-PyS-Au(111)-Oberfläche (dunkelgrau) gezeigt.

5.2 Thiazol

1,3-Thiazol (Taz) ist ein aromatischer Heterocyclus. Der Fünfring, in dem ein Stickstoff- und ein Schwefelatom in 1,3-Position zueinander stehen, verdankt seine Aromatizität dem Schwefel. Dieser gehört zu den Heteroatomen, die zwei p-Elektronen zum aromatischen Sextett beitragen können. Beide Heteroatome sind sp^2 -hybridisiert [354]. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten aromatischen Thiolen befindet sich der Schwefel beim Thiazol nicht als Substituent am Aromaten, sondern im Ringsystem. Dadurch sind bezüglich der chemischen Eigenschaften und somit der Adsorption auf Gold veränderte Eigenschaften zu erwarten.

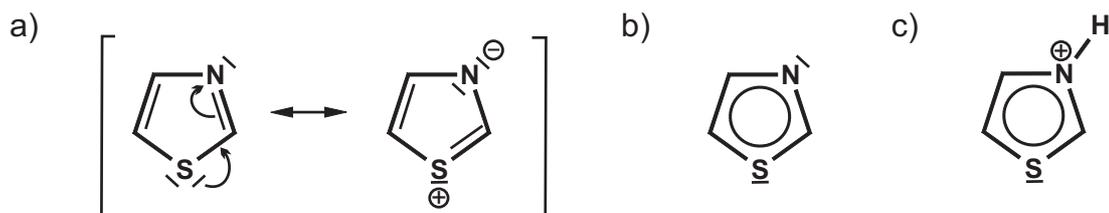


Abbildung 5.32: (a) Mesomere Grenzstrukturen von Thiazol, (b) mesomeriestabilisiertes Resonanzhybrid und (c) Thiazolium-Ion nach Protonierung des N-Atoms.

Thiazol enthält wie alle neutralen Azole eine Pyridin-ähnliches Stickstoffatom. Es können daher analoge Reaktionen erwartet werden, in denen das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit Elektrophilen reagiert [301]. Folglich handelt es sich auch beim Thiazol um eine Lewis-Base (Donor), die mit den entsprechenden Lewis-Säuren dative Bindungen eingeht und mit Übergangsmetallen Komplexe bildet [355]. Die Mesomerieverschiebung erhöht die Elektronendichte

am Stickstoffatom und erleichtert dadurch den Angriff elektrophiler Reagenzien. Trotzdem weist Thiazol eine geringere Basizität als Pyridin auf ($pK_b = 11,5$).

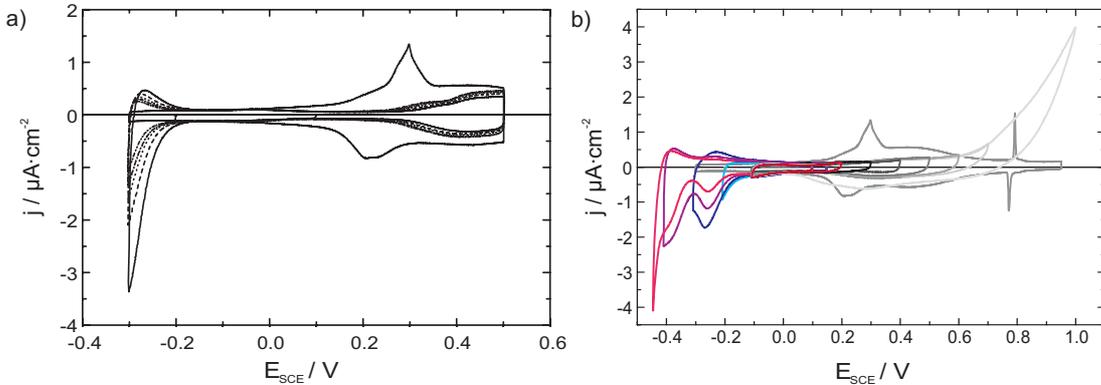


Abbildung 5.33: (a) CV der Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 20 h in wässriger Thiazol-Lösung der Konzentration $c(\text{Taz}) = 1 \text{ mM}$. (b) *Window-opening*-Experiment der Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 20 h in ethanolischer Thiazol-Lösung $c(\text{Taz}) = 1 \text{ } \mu\text{M}$.

In den elektrochemischen Experimenten wurde zu Beginn der Einfluss der Modifikationszeit, der Konzentration und des Lösungsmittels auf die SAM-Bildung untersucht. Dazu wurde zunächst von wässrigen Lösungen des Thiazols ausgegangen. Die gelbe Flüssigkeit ist bei Sigma-Aldrich in einer Reinheit von (99 + %) erhältlich, so dass keine zusätzliche Aufarbeitungen zur Reinigung aufgewendet werden mussten. Die Löslichkeit von Thiazol in Wasser ist sehr gering. Der Theorie entsprechend sollte sich dies nicht nachteilig auf das *self-assembly* auswirken. Dementgegen konnte aus wässrigen Lösungen nur mit Konzentrationen $c(\text{Taz}) \geq 1 \text{ mM}$ eine Taz-SAM adsorbiert werden. Überdies zeigten zykelvoltammetrische und XPS-Messungen, dass sich bei Selbstorganisation aus wässriger Lösung, im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 20 mM, Multilagungen auf der Au(111)-Oberfläche bildeten. Dieser Befund wurde durch zykelvoltammetrische Messungen bestätigt. Wie in Abb. 5.33 a) zu sehen verläuft die reduktive Desorption des Thiazols nur sukzessive über mehrere Zyklen. Um die Bildung von Multilagungen zu vermeiden, wurde das *self-assembly* mit geringeren Konzentrationen durchgeführt. Dies war nur durch die Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel möglich. Durch die bessere Löslichkeit des Thiazols konnte dessen Konzentration in der Lösung auf $c(\text{Taz}) \leq 100 \text{ } \mu\text{M}$ verringert werden. Die Modifizierungszeitdauer betrug zwar auch in diesem Fall $t_{\text{Mod.}} \approx 20 \text{ h}$, aber die geringere Thiazol Konzentration erbrachte den gewünschten Erfolg. In Abb. 5.33 b) ist ein *window-opening* Experiment der Au(111)-Oberfläche nach 20 h in 100 μM ethanolischer Thiazol-Lösung gezeigt.

Das Potentialfenster der so präparierten Taz-SAM auf Au(111) erstreckt sich in 0,1 M H_2SO_4 über ein Intervall von etwa 0,9 V, zwischen -0,2 und +0,7 V vs. SCE. Negativ von -0,2 V beginnt die reduktive Desorption des Thiazols. Der

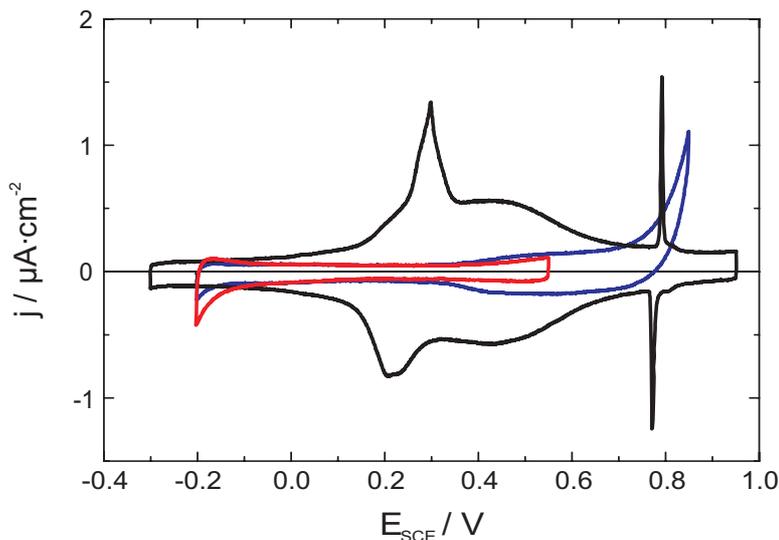


Abbildung 5.34: CV der Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 20 h Modifizierung in Ethanol + 100 μM Thiazol.

Doppelschichtbereich weist zwischen -0,2 und +0,35 V eine Doppelschichtkapazität etwa $11 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. In dem Potentialabschnitt bis +0,3 V schließt sich im Bereich der Sulfatadsorption eine erhöhte Doppelschichtkapazität von ca. $32 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ und positiv von +0,7 V die oxidative Desorption an. Der gesamte Potentialbereich ist frei von faradayschen Prozessen. Ein Beleg für die dichtgepackte Struktur der SAM und eine vollständige Hemmung von Reaktionen durch die Blockierung der Elektrodenoberfläche.

Für die STM-Aufnahmen wurde der Au(111)-Kristall bei einem Potential von $E_{\text{init}} = +0,2 \text{ V}$ mit dem Elektrolyten kontaktiert. In Abb. 5.35 sind die Aufnahmen verschiedener Vergrößerungen und Potentiale zu sehen. Im Gegensatz zu den STM-Aufnahmen von Thiolen konnten bei den Taz-SAMs nur relativ unscharfe Bilder aufgenommen werden. In Abb. 5.35 c) lässt sich bei einem Potential von +0,1 V eine Streifenstruktur ausmachen, die bei negativeren Potentialen nicht mehr zu beobachten ist (Abb. 5.35 d)). Bei den Bereichen mit einer geordneten Struktur handelt es sich um kleine, annähernd kreisförmige Domänen mit einem Durchmesser von 20 bis 40 nm. Der Abstand zwischen den Molekülreihen konnte über einen *line scan* im STM zu etwa 1,4 nm bestimmt werden (vgl. Abb. 5.36). Innerhalb der Molekülreihen ist eine solche Bestimmung aufgrund der schlechten Auflösung nicht möglich. Die Thiazol Bedeckung der Au(111)-Oberfläche konnte aber mittels XPS zu $\theta \approx 0,5$ bestimmt werden [356].

Die STM-Aufnahmen zeigen Vertiefungen (schwarze Flecken) unterschiedlicher Größe. Das Höhenprofil zeigt, dass es sich bei den dunklen Stellen größeren Durchmessers um Vertiefungen von ca. 0,6 nm handelt (vgl. Abb. 5.36). Dies entspricht in etwa der Höhe der Moleküle bei senkrechter Orientierung. Anhand von XPS-Messungen wurde in guter Übereinstimmung zu diesem Wert die

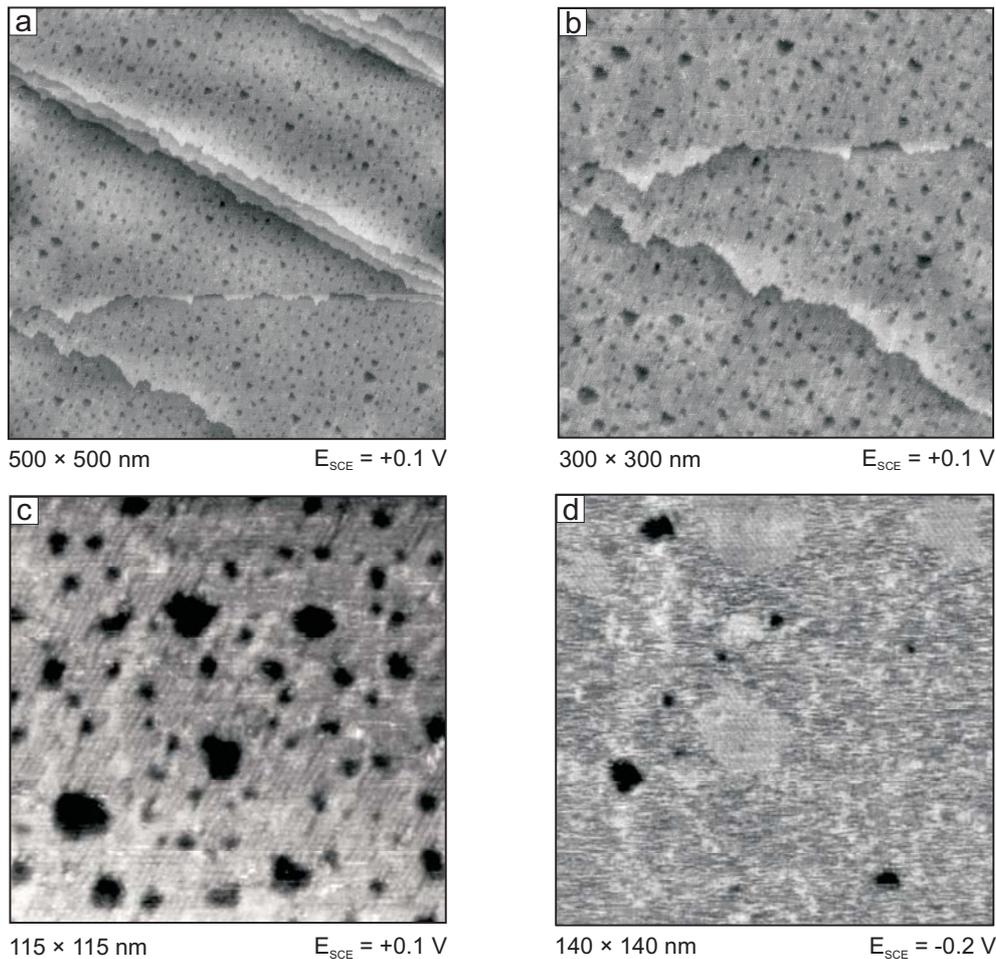


Abbildung 5.35: STM-Aufnahmen der Thiazol-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach 20 h Modifizierung in Ethanol + 100 μM Thiazol.

Schichtdicke der Taz-SAM zu 0,64 nm bestimmt [356]. Die Vertiefungen kleineren Durchmessers weisen im *line scan* eine Tiefe von etwa 0,3 nm auf. Es handelt sich demnach um Leerstelleninseln des Goldsubstrates, die durch die adsorbat-induzierte Aufhebung der Rekonstruktion entstehen.

5.2.1 Palladium

Die erfolgreiche Komplexbildung der 4-PyS-SAM mit Pd^{2+} machte diese Metallionen ebenfalls für die Komplexbildung an die Taz-SAM zu einem vielversprechenden Kandidaten. Das Prozedere entsprach dem bei der 4-PyS-SAM. Die Modifikation der Au(111)-Oberfläche für die Komplexbildungsversuche mit Palladium erfolgte aus 100 μM Lösung des Thiazols in Ethanol. Die Zeitdauer der Modifizierung betrug $t_{Mod.} = 20$ h. Anschließend wurde der Au(111)-Kristall für 2 h in eine Lösung von 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM $PdSO_4$ getaucht und nach dem

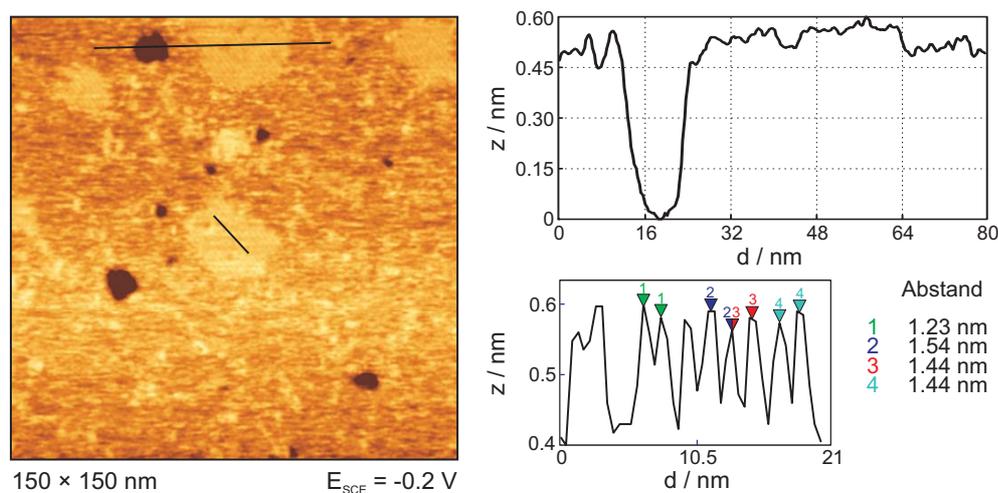


Abbildung 5.36: STM-Aufnahme der Thiazol-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach 20 h Modifizierung in Ethanol + 100 μM Thiazol. Die *line scans* geben das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Strecken wieder.

sorgfältigen Abspülen in die Zelle integriert. Das Eintauchpotential wurde auf $E_{init} = +0,4$ V eingestellt. Nach dem die so präparierte Elektrode mit dem Elektrolyt kontaktiert wurde, fiel der Strom innerhalb kurzer Zeit auf unter 1 nA und der Potentialscan wurde mit $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in negative Richtung gestartet. Wie in Abb. 5.37 zu sehen, setzte bereits recht früh ein Anstieg des kathodischen Stroms ein, der in einem breiten Maximum bei $-0,08$ V endete. Die Ladungsmenge von etwa $140 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht bei einlagigem Inselwachstum einer Bedeckung von $\theta(\text{Pd}) \approx 0,3$. Im Rückscan verlief der Strom immer noch kathodisch. Dieser Befund könnte auf eine nicht vollständige Reduktion des Palladiums zurückzuführen sein. Auch in den drei nachfolgenden Zyklen ändert sich das Verhalten der Strom-Spannungskurve nur unwesentlich. Diese Beobachtung könnte die Erklärung für die Differenz zu den aus STM- und XPS-Messungen erhaltenen Werten der Pd-Bedeckung sein. Beide Methoden ergaben eine Bedeckung von $\theta(\text{Pd}) \approx 0,6$.

Die STM-Untersuchungen zeigten Inseln monoatomarer Höhe (vgl. Abb. 5.38). Der durchschnittliche Wert beträgt ca. 0,3 nm. Die Größen der Inseln liegt zwischen 6 und 30 nm Durchmesser und weist somit im Vergleich zu den Pd-Inseln auf der 4-PyS-SAM eine recht breite Verteilung auf. Auch die Formen sind sehr unterschiedlich und es kann keine bevorzugte Geometrie festgestellt werden.

Um die vollständige Reduktion des Palladiums zur Oxidationsstufe null auf der SAM-Oberfläche zweifelsfrei zu verifizieren, wurden winkelaufgelöste XPS-Messungen von Prof. Dr. Hans-Gerd Boyen durchgeführt. Dazu wurden STM-Kristalle in der üblichen Weise präpariert und in einem Exsikkator unter Argon-Atmosphäre nach Basel gebracht, wo die Untersuchungen ausgeführt wurden. Winkelaufgelöste Elektronenspektren ermöglichen neben der Bestimmung des chemischen Zustandes, anhand der Bindungsenergie der Rumpfelektronen

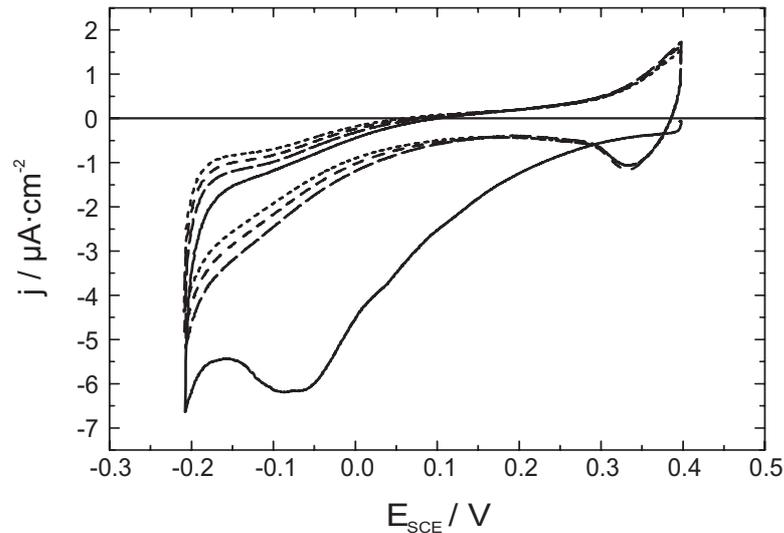


Abbildung 5.37: CV der Thiazol-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach 2h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

bzw. der chemischen Verschiebung aus den Linienpositionen, zusätzlich die Ermittlung der Schichtabfolge. Dies geschieht durch die systematische Variation des Detektionswinkels α der Photoelektronen. Dadurch kann die Oberflächensensitivität, d.h. die Austrittstiefe der detektierten Elektronen eingestellt werden. Die relative Veränderung der Intensitäten ermöglicht es, eine Aussage über die Schichtabfolge machen zu können. In den vorliegenden AR-XPS (*angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy*)-Messungen wurde der Detektionswinkel zwischen 0° (orthogonal zur Oberfläche) und 75° (streifend) variiert. In Abb. 5.39 werden die Aufnahmen der sieben verschiedenen XP-Spektren, nach der Komplexierung der Thiazol-SAM auf Au(111) über 2 h in 0.1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 und anschließender elektrochemischer Reduktion, mit unterschiedlichen Detektionswinkeln gezeigt.

Das dargestellte Energieintervall umfasst die Signale des Au-4d_{3/2}, des Pd-3d_{3/2}, der sich überlagernden Au-4d_{5/2} und Pd-3d_{5/2}, sowie des C-1s Energieniveaus. Der bessern Darstellung halber sind die Intensitäten der Pd-3d_{3/2}- und C-1s-Emission auf den Au-4d_{3/2} *peak* normiert. Aus der Position des Pd-3d_{3/2} *peaks* bei 340,0 eV geht hervor, dass es sich tatsächlich um Pd⁰ handelt [350]. Die Linie ist jedoch gegenüber dem Wert der Bindungsenergie im Volumen um 0,3 eV zu geringerer Bindungsenergie verschoben ($E_B(\text{Pd}_{\text{bulk}}) = 340,3 \text{ eV}$). Da weder Pd auf Au, noch PdAu-Legierungen eine chemische Verschiebung der Bindungsenergie der Pd-Rumpfelektronen aufweisen, kann dieser Befund als erster Beleg für die räumliche Trennung der Pd-Inseln von der Au-Oberfläche gewertet werden [213]. Die unterste Kurve entspricht der Detektion der Photoemission in Normalenrichtung ($\alpha = 0^\circ$). Deutlich ist zu erkennen, wie sich die Intensitäten der vier *peaks* mit zunehmendem Detektionswinkel unterschiedlich verändern.

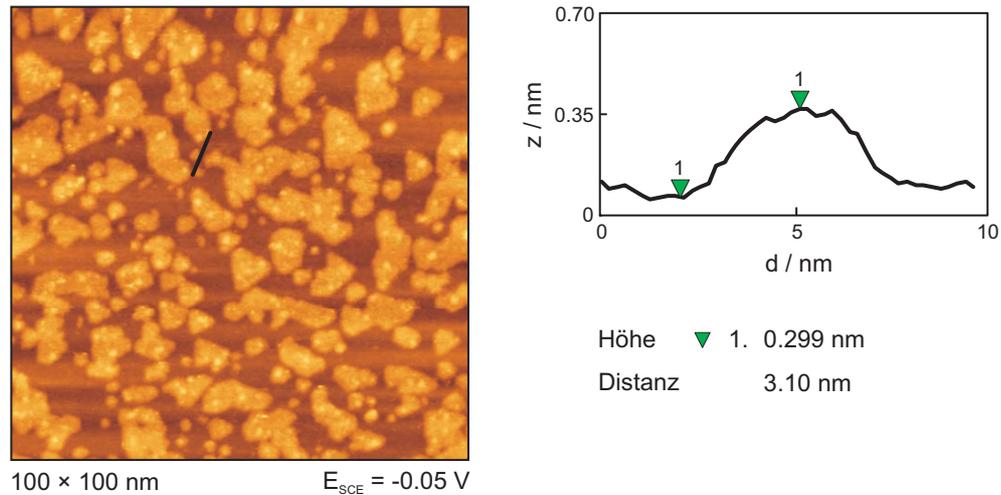


Abbildung 5.38: STM-Aufnahme der Thiazol modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei $E = -0,05 \text{ V}$, nach 2h in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM PdSO}_4$ und anschließender Reduktion [349].

Mit abnehmender Austrittstiefe, bei zunehmendem Wert von α , nimmt die Intensität des Pd- $3d_{3/2}$ *peaks* relativ zu der des Au- $4d_{3/2}$ *peaks* deutlich zu. Befände sich die Pd-Schicht unmittelbar auf der Au-Oberfläche, würde die Strecke der Photoelektronen durch die SAM mit zunehmendem Detektionswinkel für beide Elemente gleichermaßen länger. Die Intensität der Photoemission beider Metalle verringerte sich bei längerer Strecke durch die SAM, aufgrund vermehrter Streuung der Elektronen an der SAM, in gleichem Maße und das Intensitätsverhältnis wäre unabhängig von α . Dies ist zweifelsohne nicht der Fall. Vielmehr nimmt das Pd Signal mit zunehmendem Detektionswinkel gegenüber dem des Au deutlich zu. Diese Zunahme des Pd Signals relativ zu dem des Au kann nur damit erklärt werden, dass die Photoelektronen des Au mit zunehmendem α einen längeren Weg durch die SAM zurücklegen und die damit einhergehende Zunahme der Streuung die Signalintensität verringert. Somit erbringt die Vergrößerung des Pd *peaks* den Nachweis, dass sich die Pd-Inseln nur auf der SAM befinden können. Um eine mehr quantitative Auswertung der Spektren vorzunehmen und eine Aussage über die Schichtreihenfolge machen zu können, wurden die Verhältnisse der normierten Intensitäten von Au- $4d_{3/2}$ zu C-1s und Au- $4d_{3/2}$ zu Pd- $3d_{3/2}$ als Funktion des Detektionswinkels aufgetragen. Die Verhältnisse der experimentell ermittelten Intensitäten sind in Abb. 5.40 als Symbole dargestellt. Diese wurden mit den theoretischen Vorhersagen eines einfachen Schichtmodells verglichen (durchgezogene und punktierte Kurven in Abb. 5.40), die man durch Anwendung der Standardformeln der winkelaufgelösten Photoemission erhält. Das Modell besagt, dass jede Deckschicht die Intensität der aus tiefer liegenden Schichten austretenden Photoelektronen abschwächt. Durch Einbeziehung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in Gold, Palladium und Kohlenwasserstoffschichten, sowie

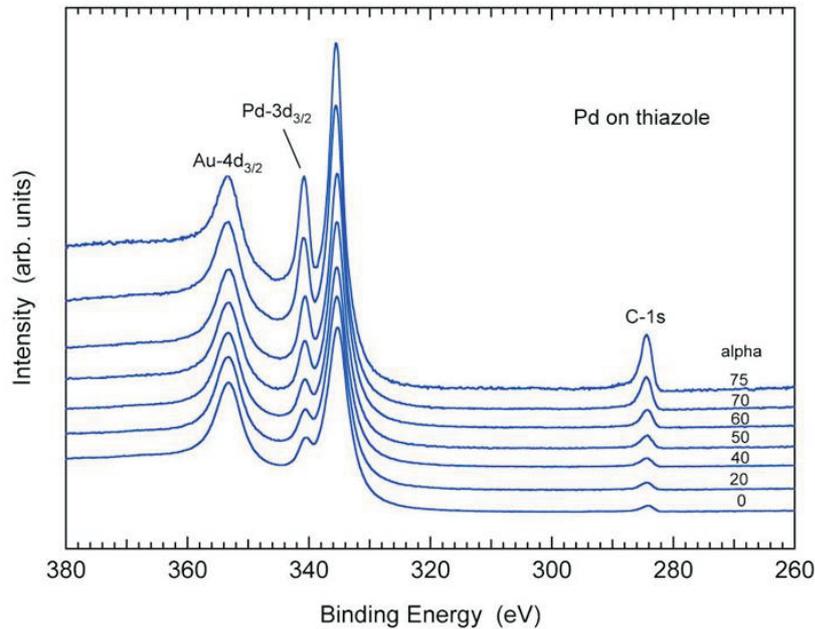


Abbildung 5.39: XP-Spektren unterschiedlicher Detektionswinkel der Thiazol-SAM auf Au(111) nach 2h in 0.1 M H₂SO₄ + 1 mM PdSO₄ und anschließendem kathodischen *scan* bis -0,2 V in 0.1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [356].

die Schichtdicke des organischen Films können die Intensitätsverhältnisse für die verschiedenen Schichtreihenfolgen in Abhängigkeit vom Detektionswinkel berechnet werden. Die hervorragende Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Berechnungen für die Schichtabfolge Au/SAM/Pd ist ein weiterer Beleg dafür, dass der Metall/Molekül/Metall-Kontakt tatsächlich realisiert wurde.

5.2.2 Rhodium

Die erfolgreiche Durchführung der Komplexierung und Reduktion des Palladiums auf der Taz-SAM, legten in Anlehnung an die Ergebnisse 4-PyS-SAM auch den Versuch der Rhodium-Komplexierung nahe. Nach der Modifikation wurde die Elektrode für 2 Stunden in eine 1 mM Lösung von RhCl₃ in 0,1 M HCl getaucht. Anschließend wurde die Elektrode gründlich mit Reinstwasser abgespült und in die elektrochemische Zelle transferiert. Analog den Experimenten von Rhodium mit der 4-PyS-SAM, wurde den gleichen Argumenten folgend, auch bei Thiazol ein ähnlicher Wert für das *initial potential* von hier +0,4 V vs. SCE gewählt. Nach dem der Strom auf unter 1 nA gesunken war, wurde das Potential vom E_{init} mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $E_{\text{rev}}(1) = -0.20\text{V}$ kathodisch und von dort bis $E_{\text{rev}}(2) = +0.45\text{V}$ anodisch gefahren (siehe Abb. 5.41). Wie schon beim Pd variierten die Strom-Spannungskurven der CVs der

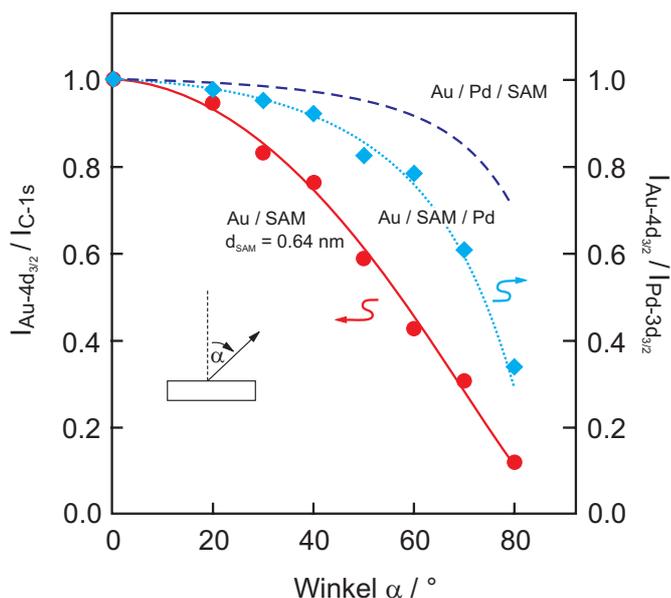


Abbildung 5.40: Verhältnisse der Intensitätslinien von Au-4d_{3/2} und C-1s (linke Ordinate) sowie Au-4d_{3/2} und Pd-3d_{3/2} (rechte Ordinate), als Funktion des Detektionswinkels der Photoelektronen. Die gefüllten Symbole entsprechen den experimentell gewonnenen Werten, die Linien den theoretisch ermittelten Werten [356].

Taz-SAM nach der Komplexierung mitunter erheblich in der Potentiallage der Reduktionspeaks und in den zugehörigen Ladungsmengen. Aus diesem Grund sind in Abb. 5.41 zwei Beispiele der Rh-Reduktion auf Taz dargestellt. Allen CVs war gemeinsam, dass der erste Zyklus einen breiten Reduktionspeak zeigte, dessen Maximum zwischen +0,03 V und +0,13 V lag. Im zweiten Zyklus fehlte jedes Anzeichen eines faradayschen Prozesses. Im Gegensatz zur 4-PyS-SAM war die Doppelschichtkapazität der Taz-SAM nach der Rhodiumabscheidung, bzw. Rh-Reduktion mit etwa $31 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ relativ niedrig. Im Unterschied zur Palladium-Reduktion auf der Taz-SAM, scheint die Reduktion des Rhodiums nach dem ersten Zyklus vollständig abgeschlossen gewesen zu sein. Der zweite Zyklus konnte daher als Nulllinie für die Bestimmung der Ladungsmenge herangezogen werden. Die Integration der *peaks* ergab eine Ladungsmenge von ca. $147 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die rote Kurve und etwa $155 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die blaue Kurve. Dies entspricht wieder unter Annahme zweidimensionaler Abscheidung, in Form von metallischen Inseln monoatomarer Höhe (siehe unten), einer Bedeckung von 0,22 bzw. 0,23 ML Rhodium. Da die Bedeckung an Thiazol und somit an Azolstickstoffen mittels XPS zu $\theta = 0,5$ bestimmt wurde [356], wurden demnach jeweils etwa 50 % der aktiven Zentren komplexiert. Die Rh³⁺-Koordination durch die Azol-Stickstoffe der Taz-SAM verläuft demnach deutlich weniger quantitativ, als bei der Komplexbildung durch die Pyridin-Stickstoffe der 4-PyS-SAM, bei der etwa 80 % ein Rh³⁺-Ion binden.

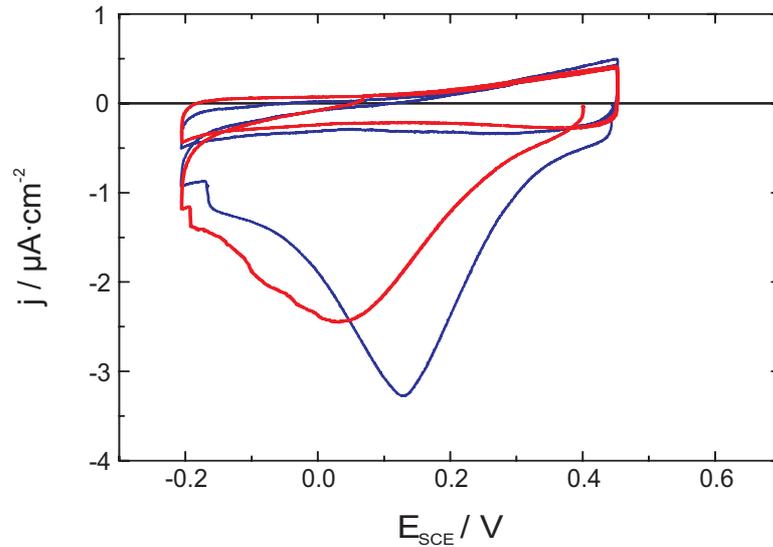


Abbildung 5.41: Erster und zweiten Zyklus der CVs von Thiazol-SAMs auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach 2h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die STM-Aufnahmen zeigen nach der Reduktion eine mit kleinen Inseln bedeckte Taz-SAM (vgl. Abb. 5.42). Die Inseln sind monoatomar hoch und weisen eine runde Form mit einem mittleren Durchmesser von 2 bis 3 nm auf. Die Verteilung der Rh-Inseln über die Oberfläche ist homogen. Die Analyse der Bedeckung mit dem STM ergab einen Wert von $\theta \approx 0,3$ und ist somit in guter Übereinstimmung zu den zykelvoltammetrisch ermittelten Werten.

Der endgültige Nachweis dafür, dass sich die Rhodium-Inseln auf der Taz-SAM befinden durch winkelaufgelöste XPS-Messungen steht noch aus.

Mehrfachkomplexierung Auch bei der Taz-SAM wurden Versuche von konsekutiven Komplexierungszyklen durchgeführt. Dabei wurde die Au(111)-Elektrode in den Folgezyklen nach der ersten Reduktion wieder für jeweils 2 h in die Lösung von 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 getaucht und nach dem Abspülen einem kathodischen Potentialscan in reiner 0,1 M H_2SO_4 unterworfen. Das Eintauchpotential wurde auf $E_{\text{init}} = +0,4 \text{ V}$ eingestellt und die Vorschubgeschwindigkeit betrug $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die resultierenden Strom-Spannungskurven für drei aufeinander folgende Zyklen sind in Abb. 5.43 dargestellt.

Wie bereits bei der Reduktion von Rh^{3+} auf der 4-PyS-SAM unterschieden sich die Reduktionspeaks aufeinander folgende Komplexierungen sowohl in den Potentiallagen, als auch in den entsprechenden Ladungsmengen. Im Gegensatz zu der Reduktion des Rhodiums auf der 4-PyS-SAM folgte die auf der Taz-SAM aber weder bezüglich des Potentialshifts, noch bezüglich der Veränderung der Ladungsmenge einem einheitlichen Trend. Nach der ersten Komplexierung lag das Potential des Reduktionspeaks bei ca. +0,08 V. Unter Verwendung des zweiten

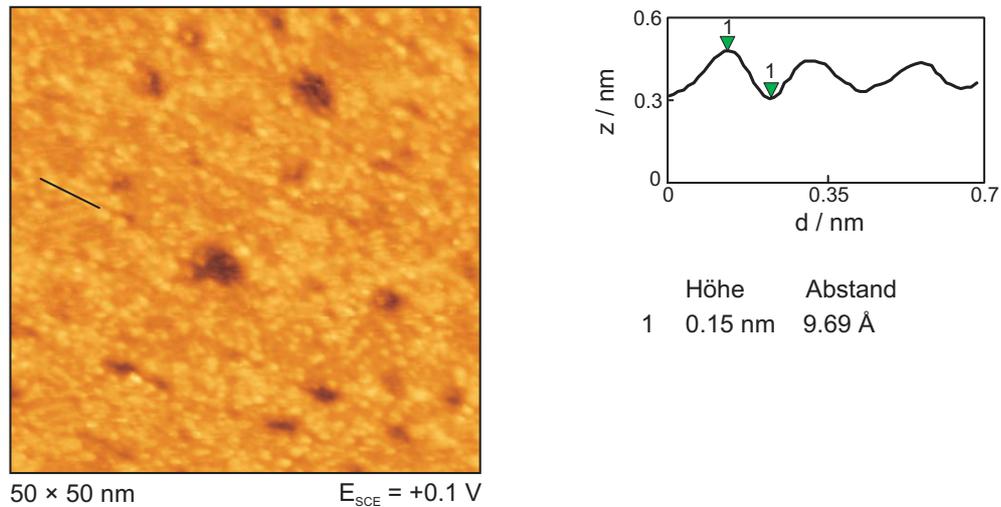


Abbildung 5.42: STM-Aufnahme der Thiazol-modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei $E = +0,1$ V, nach 2h in 0,1 M $\text{HCl} + 1$ mM RhCl_3 und anschließender Reduktion [349].

Zyklus als Nulllinie für die Integration der Peakfläche ergab sich eine Ladungsmenge von $47 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nach der zweiten Komplexierung war dieser um etwa 80 mV positiv verschoben und lag bei etwa +0,15 V. Nach der dritten Komplexierung befand sich das Peakmaximum mit ca. +0,10 V wiederum bei negativerem Potential als im vorhergehenden Zyklus. Die zugehörigen Ladungsmengen und die daraus berechneten Bedeckungen sowie die Doppelschichtkapazitäten nach der jeweiligen Reduktion (zweiter Zyklus) in Tab. 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Werte der konsekutiven Rh-Komplexierungen der Taz-SAM.

Komplexierung [n]	E_{SCE} [V]	$\Delta q(\text{peak})$ [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	θ	C_{DS} [$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$]
1	+ 0,077	47	0,07	21
2	+ 0,152	56	0,08	25
3	+ 0,099	39	0,06	28

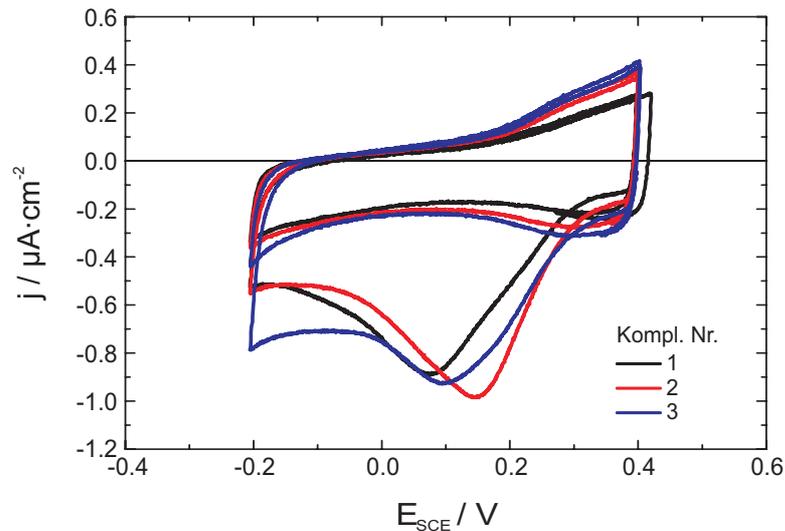


Abbildung 5.43: Jeweils erster und zweiter Zyklus des CVs der Thiazol-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach der ersten, zweiten und dritten Komplexierung über jeweils 2h in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM RhCl}_3$.

5.3 Dithiole

Da die Metalle der Kupfergruppe nicht vom Pyridin-Stickstoff der 4-PyS-SAM komplexiert wurden, bzw. nicht reduziert werden konnten, wurde aufgrund der hohen Wechselwirkung von Thiolen mit den Metallen der Kupfergruppe der Versuch unternommen, die Methode der Komplexierung und Reduktion auf Dithiole anzuwenden. Bei dieser Molekülklasse ist nicht wie bei der 4-PyS-SAM die Bindungs- bzw. Komplexbildung der Metallionen der kritische Faktor. Sie kann aufgrund der starken Affinität des Schwefels zu den Übergangsmetallen vielmehr sogar vorausgesetzt werden. Der entscheidende Aspekt für das Gelingen ist in diesem Fall die Adsorption und das *self-assembly* der Moleküle. Die starke Wechselwirkung des Thiol-Schwefels mit dem Goldsubstrat macht die Bildung der erforderlichen stehenden Phase zu einem, bzw. dem entscheidenden Punkt. Nur bei der aufrechten Orientierung der Moleküle steht die Thiol-Funktion an der lösungsseitigen Grenzfläche zur Komplexierung der Metallionen zur Verfügung. Für die entsprechenden Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit Biphenyl-4,4'-Dithiol (BPDT) und Naphtalin-2,6-dithiol (NDT) verwendet.

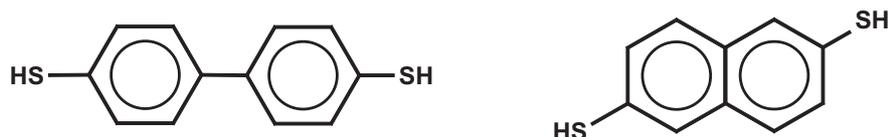


Abbildung 5.44: Strukturformel von Biphenyl-4,4'-Dithiol und Naphtalin-2,6-dithiol.

5.3.1 Biphenyl-4,4'-dithiol

Bei Biphenyl-4,4'-dithiol handelt es sich um einen zweikernigen Ringverband mit exocyclischer Konjugation jeweils einer Thiolgruppe in 4-Stellung (vgl. Abb. 5.44). Zunächst wurden die elektrochemischen Eigenschaften der BPDT-SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur ϑ_{Mod} und der Zeitdauer t_{Mod} der Modifizierung, sowie der des Lösungsmittels auf die SAM-Bildung erforscht. Es wurde von einer wässrigen Modifikationslösung von 1mg BPDT in 100 mL Wasser ausgegangen. Dies entspricht einer Konzentration von $c(\text{BPDT}) \approx 46 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Anhand der Strom-Spannungskurven zeigte sich, dass sowohl ϑ_{Mod} als auch t_{Mod} einen äußerst starken Effekt auf den Selbstorganisationsprozess des BPDTs haben (vgl. Abb. 5.45).

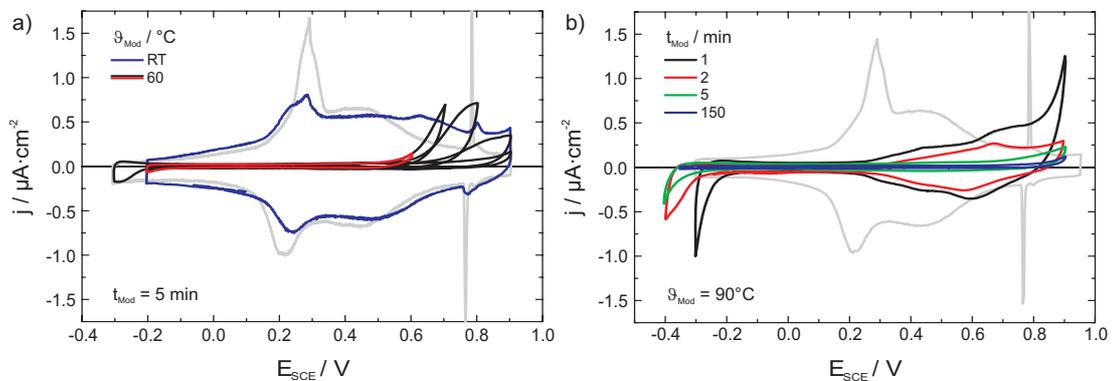


Abbildung 5.45: Einfluss der Temperatur (a) und der Zeitdauer (b) der Modifikation auf die Strom-Spannungskurve der Au(111)-Oberfläche mit BPDT (1 mg/100 mL H_2O) in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

So sind bei einer Modifikationszeit von 5 min bei Raumtemperatur (RT) noch deutlich die Charakteristika des Au(111)-Substrates im CV zu erkennen. Die *peaks* für die Aufhebung der Rekonstruktion und den Phasenübergang des Sulfats sind erheblich verkleinert, aber der Doppelschichtbereich weist die gleiche Kapazität auf wie die reine Au(111)-Oberfläche. Das ändert sich grundlegend, wenn die Modifikation bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird. Bei gleicher Modifikationszeit bewirkt eine Temperaturerhöhung um 40°C die vollständige Abwesenheit aller Au-Charakteristika und eine Abnahme der Doppelschichtkapazität C_{DS} von $21,3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die reine Au(111)-Oberfläche auf $6,8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die mit BPDT modifizierte Au(111)-Elektrode. Die reduktive Desorption der BPDT-SAM begann bei diesen Modifizierungsparametern bei etwa $-0,2 \text{ V}$. Dem Doppelschichtbereich schloss sich im anodischen Ast des CVs, ab einem Potential von $E \approx +0,48 \text{ V}$, ein Anstieg der anodischen Stromdichte an. Somit erstreckte sich der nutzbare Potentialbereich der BPDT-SAM bei $\vartheta_{\text{Mod}} = 60^\circ\text{C}$ und $t_{\text{Mod}} = 5 \text{ min}$ zwischen $-0,2$ und $+0,45 \text{ V}$.

Einen ähnlichen Effekt, wie die Temperaturerhöhung auf die Selbst-

organisation und das elektrochemische Verhalten des BPDTs, hatte die Verlängerung der Modifizierungszeitdauer (vgl. Abb. 5.45 b)). Bei einer gegebenen Temperatur von $\vartheta_{\text{Mod.}} = 90^\circ\text{C}$ verschob sich die reduktive Desorption mit zunehmender Modifizierungszeit zu deutlich negativeren Potentialen. Begann die reduktive Desorption bei $t_{\text{Mod.}} = 1$ min bereits bei $-0,156$ V, bewirkte eine Verlängerung von $t_{\text{Mod.}}$ auf 2 min eine Erhöhung der Stabilität im kathodischen Bereich bis $-0,245$ V. Gleichzeitig verringerte sich die Doppelschichtkapazität von $9,1$ auf $6,5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Diese Entwicklung setzte sich für höhere $t_{\text{Mod.}}$ fort. Bei $t_{\text{Mod.}} = 5$ min erfolgte eine Abnahme von C_{DS} auf $5,4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ und bei $t_{\text{Mod.}} = 150$ min auf $2,4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, sowie eine Verschiebung der reduktiven Desorption auf $-0,255$ bzw. $-0,42$ V. Im Bereich der Sulfatadsorption zwischen $+0,3$ und $+0,9$ V bewirkte die verlängerte Modifizierung ebenfalls eine Verringerung der Doppelschichtkapazität. Bei $t_{\text{Mod.}} = 1$ min zeigte die Strom-Spannungskurve bei etwa $+0,3$ V einen deutlichen Anstieg, welcher der Koadsorption des Sulfates bzw. des Hydrogensulfates zugeschrieben werden kann. Dieser folgte ab ca. $+0,8$ V die oxidative Desorption. Nach $t_{\text{Mod.}} = 2$ min war die Zunahme von C_{DS} ab $+0,3$ V deutlich geringer. Der Beginn der oxidativen Desorption verschob sich zu positiveren Potentialen, so dass sich bis $+0,9$ V keine Anzeichen dafür mehr im CV zeigten. Beide Befunde sprechen für eine Verringerung der Sulfatkoadsorption, durch eine dichtere Packung der BPDT-SAM. Für $t_{\text{Mod.}} \geq 5$ min trat auch im Bereich der Koadsorption der Sulfationen kein Stromanstieg mehr in Erscheinung und die Doppelschichtkapazität sank auf $C_{\text{DS}} = 5,4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies spricht dafür, dass die BPDT-SAM für $t_{\text{Mod.}} \geq 5$ min dichtest gepackt ist.

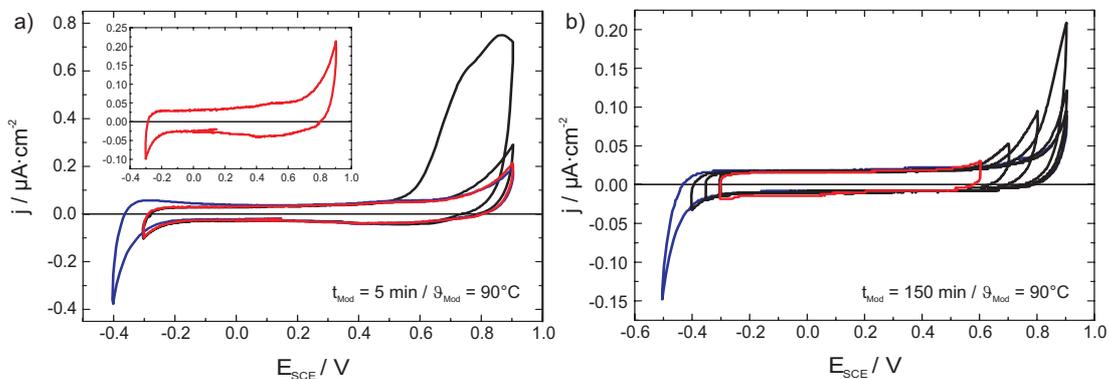


Abbildung 5.46: Strom-Spannungskurven der mit einer BPDT-SAM modifizierten Au(111)-Oberfläche in $0,1$ M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach 5 min (a) und nach 150 min (b) bei $\vartheta_{\text{Mod.}} = 90^\circ\text{C}$.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Selbstorganisation des BPDTs zu untersuchen, wurden vergleichende Experimente mit wässrigen und ethanoli-schen BPDT-Lösungen gleicher Konzentration durchgeführt. Die Modifizierungs-temperatur wurde aufgrund des geringeren Siedepunktes des Ethanol (Sdp. Ethanol (96%) = $78,3^\circ\text{C}$) für beide Lösungen auf 65°C verringert. Wie in Abb.

5.47 b) zu sehen, erhält man bei $t_{\text{Mod.}} = 5$ min für eine Modifizierung aus ethanolscher Lösung eine geringere Doppelschichtkapazität von etwa $C_{\text{DS}} = 3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ gegenüber $C_{\text{DS}} = 5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei Modifizierung aus wässriger Lösung. Gleichzeitig vergrößert sich bei der Adsorption des BPDTs aus Ethanol das nutzbare Potentialfenster. Dabei beginnt die oxidative Desorption im anodischen Ast des CVs zwar bei gleichen Potentialen wie bei dem *self-assembly* aus wässriger Lösung gleicher Konzentration und Temperatur (vgl. Abb. 5.47 a)), aber die reduktive Desorption im kathodischen Ast ist stark zu negativeren Potentialen verschoben und beginnt erst bei etwa $-0,4$ V gegenüber ca. $-0,2$ V bei Adsorption aus der wässrigen Lösung. Wie anhand eines Vergleichs der Strom-Spannungskurven aus Abb. 5.46 b) und Abb. 5.47 b) ersichtlich wird, erhält man für die Modifizierung in wässriger Lösung über $t_{\text{Mod.}} = 150$ min bei $\vartheta_{\text{Mod.}} = 90^\circ\text{C}$ in etwa vergleichbare Ergebnisse, wie in ethanolscher Lösung bei $t_{\text{Mod.}} = 5$ min und $\vartheta_{\text{Mod.}} = 65^\circ\text{C}$. Die besseren Eigenschaften bzw. geringeren Modifizierungszeitdauern der BPDT-SAM, bei der Selbstorganisation aus ethanolscher gegenüber der aus wässriger Lösung, gab den Anlass für die Verwendung ersterer in den Folgeexperimenten.

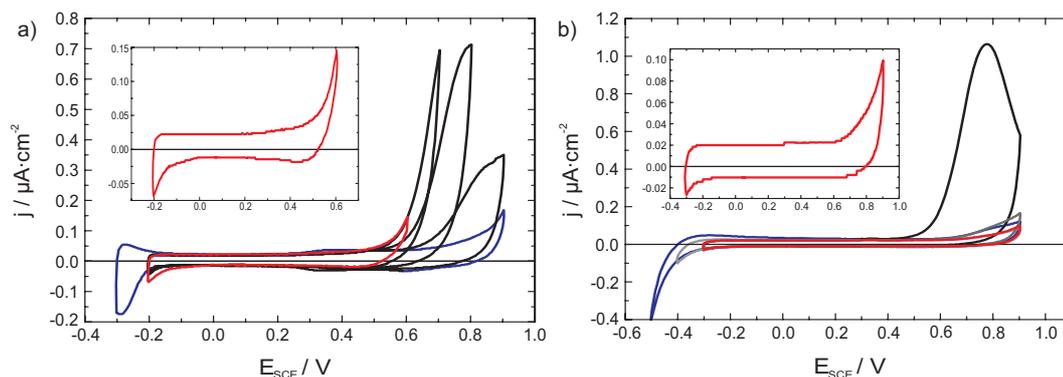


Abbildung 5.47: Strom-Spannungskurven der Au(111)-Oberfläche mit BPDT-SAM in $0,1$ M H_2SO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. $t_{\text{Mod.}} = 5$ min, $\vartheta_{\text{Mod.}} = 65^\circ\text{C}$ in wässriger Lösung (a) und in ethanolscher Lösung (b).

In den STM-Untersuchungen zeigte sich, dass sich die Moleküle größtenteils in Form einer ungeordneten Schicht auf der Elektrodenoberfläche befanden. Lediglich kleine Bereiche wiesen eine geordnete Adsorbatstruktur auf (vgl. Abb. 5.48 a)). Trotz der erhöhten Temperatur während der Selbstorganisation ging das BPDT innerhalb der geordneten Domänen jedoch nicht in die stehende Phase über, sondern blieb flach liegend auf der Oberfläche chemisorbiert.

Die vertikale Orientierung der Moleküle ist die Voraussetzung für die Präsenz der funktionellen Gruppen als Komplexierungszentren an der lösungsseitigen Grenzfläche. In der hier beobachteten liegenden Phase sind jedoch beide Thiolat-schwefel des BPDTs an die Goldoberfläche gebunden. Ob der Thiolat-schwefel in dieser Anordnung und trotz der Bindung zum Gold in der Lage ist Metallionen zu komplexieren war fraglich. Trotzdem wurden Versuche von Komplexierung und

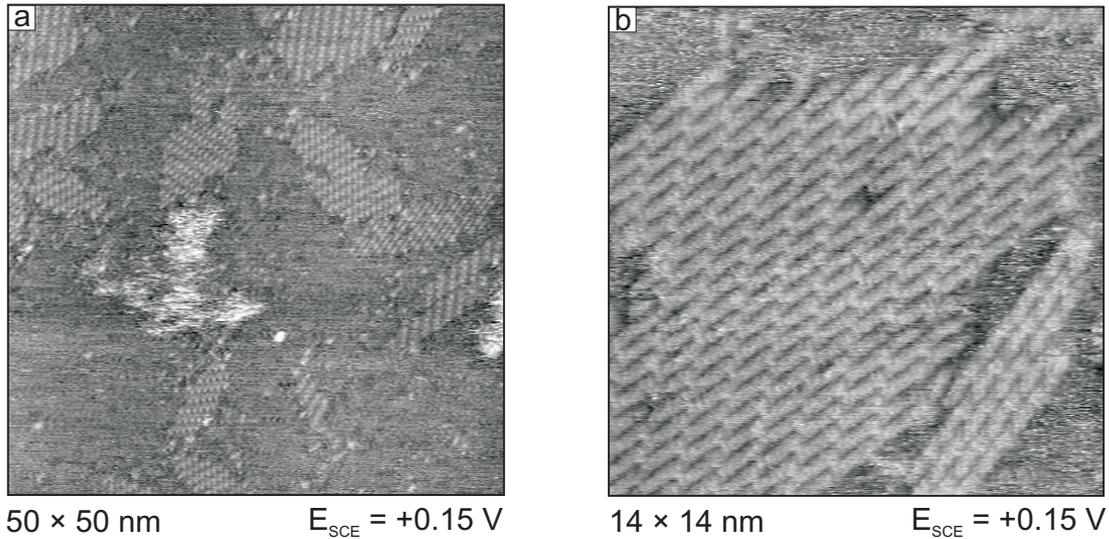


Abbildung 5.48: STM-Aufnahmen der mit BPDT-SAM bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 nach $t_{\text{Mod.}} = 5$ min bei $\vartheta_{\text{Mod.}} = 65^\circ\text{C}$ [340].

elektrochemischer Reduktion durchgeführt.

Kupfer

Die ersten Komplexierungsversuche der BPDT-SAM wurden mit Kupfer durchgeführt. Dazu wurde die Au(111)-Elektrode für $t_{\text{Mod.}} = 5$ min in einer ethanolschen Lösung des BPDTs bei 65°C modifiziert und anschließend zur Komplexierung für 10 min in eine Lösung von 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM CuSO_4 getaucht. Nach dem Abspülen wurde die Elektrode bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V mit dem Elektrolyten (0,1 M H_2SO_4) kontaktiert. Nachdem der Strom auf unter 1 nA gesunken war, wurde der Potentialscan mit $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in negative Richtung gestartet. Wie in Abb 5.49 zu sehen, konnte kein Anzeichen einer Reduktion beobachtet werden. Auch die Doppelschichtkapazität war nach der Komplexierung unverändert. Dieses negative Ergebnis für die Komplexierung der BPDT-SAM mit Kupfer hatte auch bei höheren Komplexierungszeitdauern von bis zu $t_{\text{Mod.}} = 2$ h bestand.

Silber

Die Modifizierung der Au(111)-Elektrode und die Durchführung der Komplexierungsversuche der BPDT-SAM mit Silber erfolgte wie bei den Experimenten mit Kupfer. Als Metallsalzlösung für die Komplexierung wurde 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ mM Ag_2SO_4 verwendet. Die Elektrode wurde bei $E_{\text{init}} = +0,5$ V mit dem Elektrolyten (0,1 M H_2SO_4) kontaktiert und nach dem Absinken des Stromes wurde ein kathodischer Potentialscan mit $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gestartet. Die Strom-Spannungskurve (vgl. Abb. 5.50) zeigte einen Stromanstieg

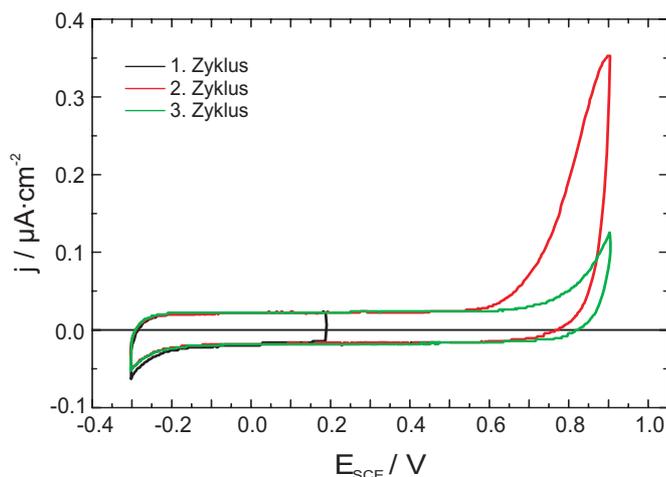


Abbildung 5.49: CV der BPDT-SAM modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 ($t_{\text{Mod.}} = 5 \text{ min}$, $\vartheta_{\text{Mod.}} = 60^\circ\text{C}$) nach $t_{\text{Kkompl.}} = 10 \text{ min}$ in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM}$ CuSO_4 bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

ab -0,2 V und einen lediglich sehr kleinen kathodischen *peak* bei -0,32 V. Als Nulllinie für die Integration der Peakfläche wurde die Strom-Spannungskurve des Folgezyklus herangezogen. So ergab sich eine kathodische Ladungsmenge von $8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einer Bedeckung der BPDT-SAM an Ag von $\theta \approx 0,03$. Auch im Falle des Silbers konnte diese geringe Menge nicht durch Erhöhung der Komplezierungszeitdauer vergrößert werden. Dabei ist unklar, ob dies auf die geringe Komplexbildung der Thiol-Funktion oder auf die liegende Anordnung der Moleküle zurückzuführen ist. Im letzteren Fall können wiederum zwei Gründe dafür verantwortlich sein, dass Ag nicht vom Thiolat-Schwefel der BPDT-SAM gebunden wird. Zum Einen könnte die Verhinderung der Koordination geometrische Ursachen haben. Dabei käme die räumliche Orientierung der Orbitale des BPDT-Schwefels oder die sterische Hinderung durch die dichte Packung innerhalb der Schicht in Frage. Zum Anderen könnte die mangelnde Komplexbildung elektronische begründet sein. Durch die Bindung des Schwefels an die Goldoberfläche ist dieser koordinativ gesättigt und trotz der starken Spannung der RS-Au-Bindung aufgrund des ungünstigen Winkels bei der flach liegenden Orientierung, ist der Ligandenaustausch offensichtlich thermodynamisch, aber zumindest kinetisch derart benachteiligt, dass keine Austauschreaktion stattfindet.

5.3.2 Naphtalin-2,6-dithiol

Trotz der erfolglosen Komplexbierungsversuche der BPDT-SAM mit Kupfer und der sehr geringen Ladungsmenge bei der Komplexbierung mit Silber, wurde Naphtalin-2,6-dithiol (NDT) als zweites Dithiol auf die Eignung für die Kom-

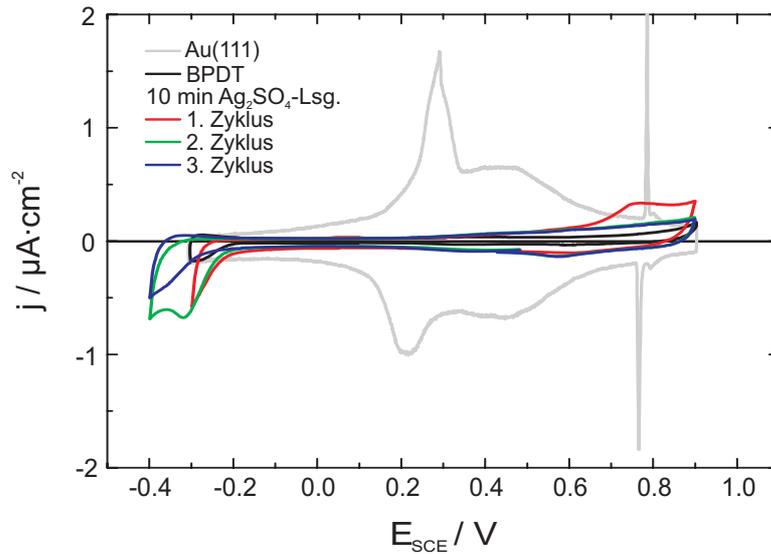


Abbildung 5.50: CV der BPDT-SAM modifizierte Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 ($t_{\text{Mod.}} = 5$ min, $\vartheta_{\text{Mod.}} = 60^\circ\text{C}$) nach $t_{\text{Kkompl.}} = 10$ min in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ mM Ag_2SO_4 bei $dE/dt = 5$ mV \cdot s $^{-1}$.

plexierung und elektrochemische Reduktion getestet. Bei dem Molekül handelt es sich um das niedrigste Acen, also einen linear kondensierten aromatischen Bicyclus, mit Disubstitution durch Thiolgruppen in 2- und 6-Stellung (vgl. Abb. 5.44). Das Prozedere entsprach dem bei BPDT. Allerdings wurde die Modifizierung hier ausschließlich aus wässrigen Lösungen vorgenommen. Die Einwaage betrug auch beim NDT 1 mg pro 100 mL, sodass sich eine Stoffmengenkonzentration von $c(\text{NDT}) \approx 52$ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergab. Die Modifizierungszeitdauer betrug $t_{\text{Mod.}} = 5$ min bei einer Temperatur von $\vartheta_{\text{Mod.}} = 95^\circ\text{C}$. Die Strom-Spannungskurve der Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 nach der Modifizierung ist in Abb. 5.51 zu sehen.

Die Elektrode wurde bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V mit dem Elektrolyt kontaktiert. Das Potentialfenster der NDT-SAM zwischen reduktiver und oxidativer Desorption erstreckte sich von etwa -0,35 V bis ca. +0,9 V. Über den gesamten Potentialbereich zeigten sich keine Anzeichen eines faradayschen Prozesses. Die Doppelschichtkapazität betrug $C_{\text{DS}} = 11$ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Silber

Nach der Modifizierung der Au(111)-Oberfläche mit NDT wurde der Kristall zur Komplexierung mit Silber für $t_{\text{Mod.}} = 10$ min in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ mM Ag_2SO_4 eingetaucht. Nach dem Abspülen wurde die Elektrode bei $E_{\text{init}} = +0,2$ V mit dem Elektrolyten (0,1 M H_2SO_4) kontaktiert. Der anschließende Potentialscan wurde mit $dE/dt = 5$ mV \cdot s $^{-1}$ in kathodische Richtung gestartet. Im Vergleich zur Strom-Spannungskurve des zweiten Zyklus fällt ein leichter Stromanstieg ab

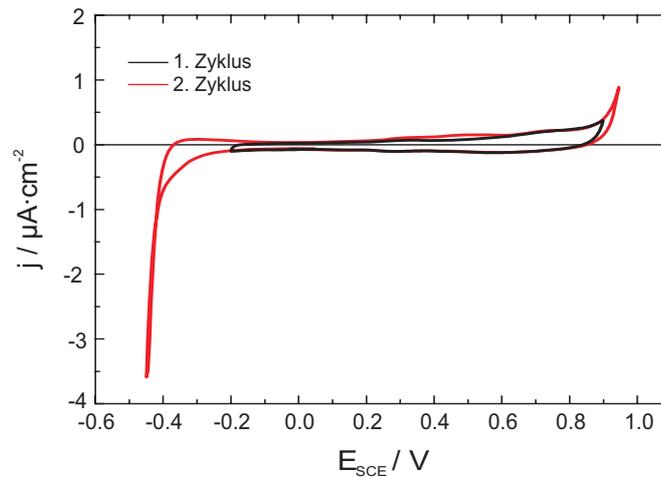


Abbildung 5.51: CV der NDT-SAM modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 ($t_{\text{Mod.}} = 5$ min, $\vartheta_{\text{Mod.}} = 95^\circ\text{C}$) bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

$\pm 0,0$ V auf, aber ein Reduktionspeak konnte nicht beobachtet werden.

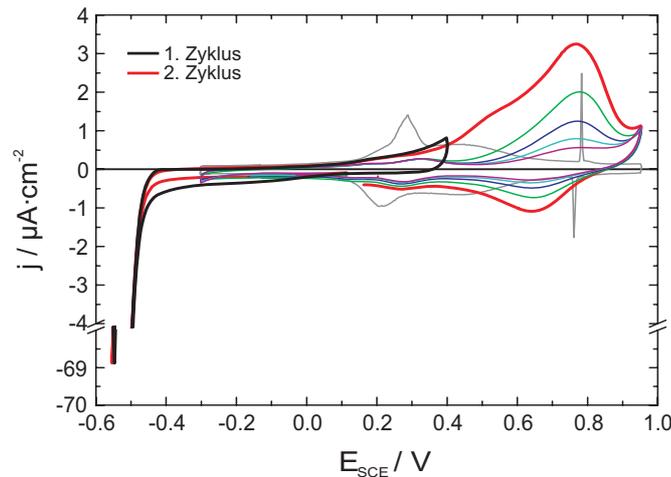


Abbildung 5.52: CV der NDT-SAM modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 ($t_{\text{Mod.}} = 5$ min, $\vartheta_{\text{Mod.}} = 95^\circ\text{C}$) nach $t_{\text{Kompl.}} = 10$ min in 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Auffällig war nach der Komplexierung hingegen ein Stromdichteanstieg im anodischen Ast des Zyklovoltammogramms. Der *peak* lag bei einem Potential von $+0,77$ V und wies eine Schulter bei etwa $+0,53$ V auf, die in den Folgezyklen jedoch nicht mehr zu beobachten war. Durch zyklen verringerte sich der Stromanstieg, sodass es sich um einen irreversiblen Prozess an der Oberfläche handeln muss, was bereits anhand der starken Asymmetrie der *peaks* im Hin- und Rücklauf ersichtlich war. Da in den Strom-Spannungskurven der NDT-SAM keine der Merkmale zu beobachten war, muss eine Wechselwirkung zwischen den

Ag^+ -Ionen und dem Naphtalin-2,6-dithiol dafür verantwortlich sein. Eine denkbare Ursache sind Koordinationsreaktionen der Ag^+ -Ionen an die Thiolgruppen der NDT-SAM, ohne dass eine Reduktion in dem zur Verfügung stehenden Potentialfenster möglich ist, wohl aber ein oxidativer Bindungsbruch erfolgt. Daneben ist ein Einfluss der Ag^+ -Ionen auf die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche möglich. Dann wären die Merkmale auf eine verringerte Blockierung/Inhibierung der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Die Nähe der Potentiallage zu der des Phasenübergangs des adsorbierten (Hydrogen-)Sulfats kann ebenfalls als Hinweis auf eine Coadsorption des SO_4^{2-} als Folge der durch die Ag^+ -Ionen hervorgerufenen Veränderung gewertet werden.

Kapitel 6

Si(111)

Über eine Modifikation der n-Si(111):H-Oberfläche mit 4-Vinylpyridin wurde dem Wissen des Autors nach bis dato noch nicht in der Literatur berichtet. Folglich sind sowohl Vorkommen als auch Verlauf etwaiger Oberflächenreaktionen und deren Reaktionsprodukte unbekannt und nicht sicher vorhersagbar. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Referenzsystem getestet, um die Eignung der verwendeten Methode, bzw. die experimentellen Bedingungen zu erproben. Zu diesem Zweck wurde zunächst das *grafting* von 1-Octadecen auf n-Si(111):H durchgeführt. Der Vorteil dieses Moleküls zur Beurteilung der Methode besteht darin, dass neben der C-C-Doppelbindung keine funktionelle Gruppe existiert. Die resultierende Terminierung der Si-Oberfläche mit Octadecan sollte demzufolge lediglich eine Passivierung der Oberfläche, bzw. eine Inhibierung etwaiger Oberflächenreaktionen bewirken, die sich mittels zykovoltammetrischen Untersuchungen gut darstellen lassen sollte.

6.1 1-Octadecen

Das *grafting* des 1-Octadecens wurde nach der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methode von Sieval et al. [172] durchgeführt. Als hochsiedendes, inertes Lösungsmittel wurde Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) verwendet. Der Vorlage von 50 mL wurden 60 μ M 1-Octadecen zugefügt, sodass die Stoffmengenkonzentration 1,2 mM betrug. Vor Reaktionsbeginn wurde die Lösung für mindestens 1 h mit Argon gespült. Nach dem *strippen* des Oxids und der Wasserstoffterminierung (siehe Abschnitt 3.3.2) wurden die Si-Proben unter Argongegenstrom in die Apparatur transferiert und in die Reaktionslösung eingetaucht. Diese wurde dann innerhalb von 30 min auf die Reaktionstemperatur von 160°C erhitzt. Anschließend wurden die *wafer* für 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsapparatur wurden die Si-Proben gut mit Ethanol, sowie ultrareinem Wasser abgespült und anschließend in die elektrochemische Zelle transferiert. Das Eintauchpotential wurde mit $E_{\text{init}} = -0,3$ V auf das Flachbandpotential der

n-Si(111):H-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 eingestellt. In Abb. 6.1 ist das *window-opening* Experiment der n-Si(111): $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -Elektrode im Vergleich zu dem der reinen n-Si(111):H-Oberfläche unter Lichtausschluss dargestellt.

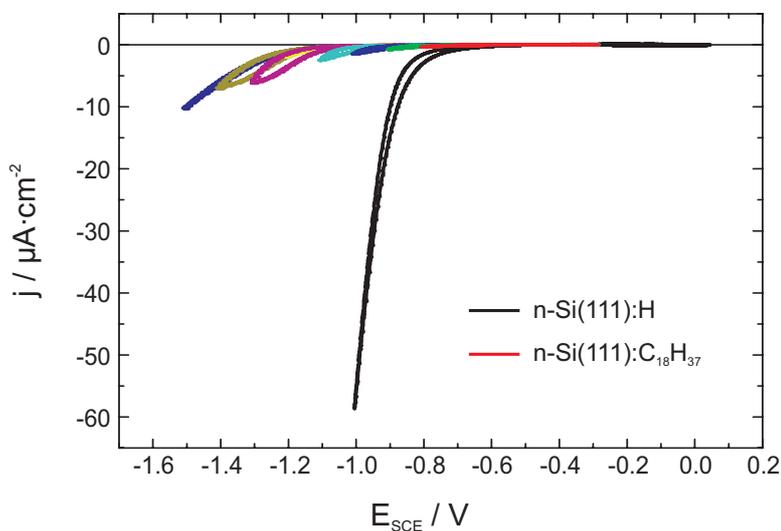


Abbildung 6.1: *Window-opening*-Experiment der n-Si(111): $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in Dunkelheit. Zum Vergleich ist die Strom-Spannungskurve der n-Si(111):H-Elektrode gezeigt.

Die Terminierung der n-Si(111)-Oberfläche mit Octadecan führte zu einer drastischen Inhibierung der Elektrodenoberfläche. Als Folge ergab sich eine deutliche Hemmung der Wasserstoffentwicklung. Das entsprechende Potential verschob sich um -400 mV von etwa -0,8 auf ca -1,2 V, bei einer erheblichen Verringerung der zugehörigen Ladungsmenge. Dies kann als Beleg für die blockierende Wirkung und indirekter Nachweis für eine dichte Packung der Moleküle in der organischen Schicht auf der n-Si(111)-Oberfläche gewertet werden. Somit konnte die Eignung der verwendeten Methode zur Modifizierung von n-Si(111):H-Oberflächen mit Alkenen für elektrochemische Versuche nachgewiesen werden.

6.2 4-Vinylpyridin

Bei 4-Vinylpyridin (4-VPy) handelt es sich um einen Pyridinring mit einer exocyclisch konjugierten Vinylgruppe in para-Stellung zum Pyridin-Stickstoff (vgl. Abb. 6.2 a)). Der Ethenylrest fungiert über die terminale Doppelbindung als Ankergruppe zur Addition an die Si(111):H-Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.3.2). Wie beim 4-PyS fungiert auch beim 4-VPy der Pyridin-Stickstoff als funktionelle Gruppe und aktives Zentrum für Koordinationsreaktionen. Das 4-VPy unterscheidet sich folglich nur durch die Ankergruppe des Pyridin-Rings vom 4-PyS. Für die Komplexbildung von Metallionen durch 4-VPy als immobilisierter Li-

gand auf der n-Si(111)-Oberfläche, gilt aufgrund der konstitutionellen Übereinstimmung das Gleiche, wie für 4-PyS auf Au(111) (vgl. Kapitel 5.1, S. 73, 74).

Durch die Addition des 4-Vinylpyridins an die Oberflächenatome des Siliziums geht die Doppelbindung der Vinylgruppe verloren. Nach der Hydrosilylierung ist der Pyridinrest folglich über eine Ethylengruppe mit den Siliziumatomen der Oberfläche verbunden¹. Dadurch erlangt die Seitenkette konformative Flexibilität, wodurch unterschiedliche Orientierungen auf der Oberfläche möglich werden (vgl. Abb. 6.2 b) und c)).

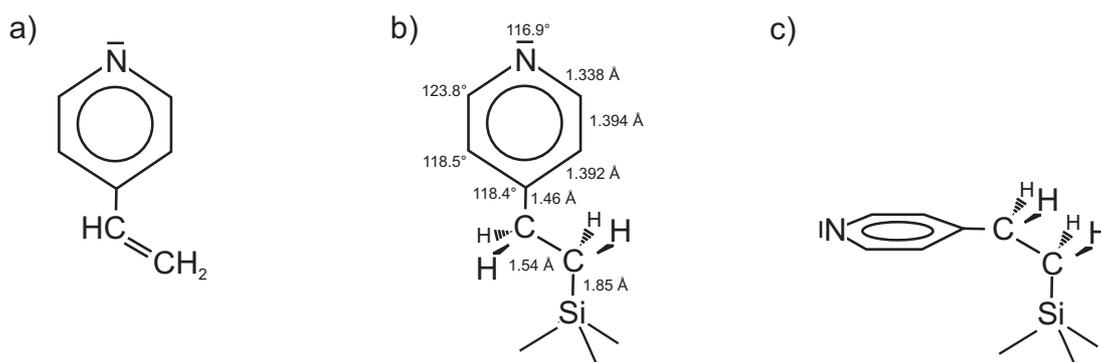


Abbildung 6.2: Lewis-Formeln von 4-Vinylpyridin (a) und zwei möglicher Konformere (b, c) nach der Addition an die n-Si(111):H-Oberfläche. In (b) sind die jeweiligen Innenwinkel und Bindungslängen des Pyridinrestes [300] sowie die Längen der C-C-Bindungen in der Ethylenbrücke [ögtle88] und die der C-Si-Bindung zur Oberfläche [168] zugeordnet.

Die zykelvoltammetrischen Untersuchungen in Dunkelheit zeigten im Gegensatz zu der n-Si(111):C₁₈H₃₇-Oberfläche einen früheren und stärkeren Stromanstieg im kathodischen Hinlauf als bei der n-Si(111):H-Oberfläche (vgl. Abb. 6.3). Die 4-VPy modifizierte n-Si(111)-Elektrode zeigte in 0,1 M H₂SO₄ (pH = 1) bereits ab ca. -0,55 V einen vergleichsweise starken Anstieg der kathodischen Stromdichte, der im zweiten Zyklus deutlich später einsetzt und geringer ausfällt. Dabei ist unklar, ob dieser auf ein früheres Einsetzen der Wasserstoffentwicklung oder eine chemische Reaktion des 4-Ethylenpyridins auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist. Da die Wasserstoffentwicklung ohne eine chemische Reaktion des 4-Ethylenpyridins auch im zweiten Zyklus unverändert ablaufen sollte, spricht diese Beobachtung eher für eine irreversible Reaktion des 4-Ethylenpyridins.

Der Pyridinring selbst ist in wässrigen Lösungen nicht reduzierbar. Bei ausreichend negativen Potentialen können jedoch so genannte katalytische Wellen beobachtet werden [ärtel84]. Diese gehen auf eine Reihe komplexer Reaktionen zurück, welche letztendlich zur Bildung von Wasserstoff als Produkt der Gesamt-

¹Trotz der chemischen Veränderung des Moleküls zum 4-Ethylenpyridin wird der Konsistenz halber auch nach der Addition des 4-Vinylpyridins an die Oberfläche die Abkürzung 4-VPy beibehalten.

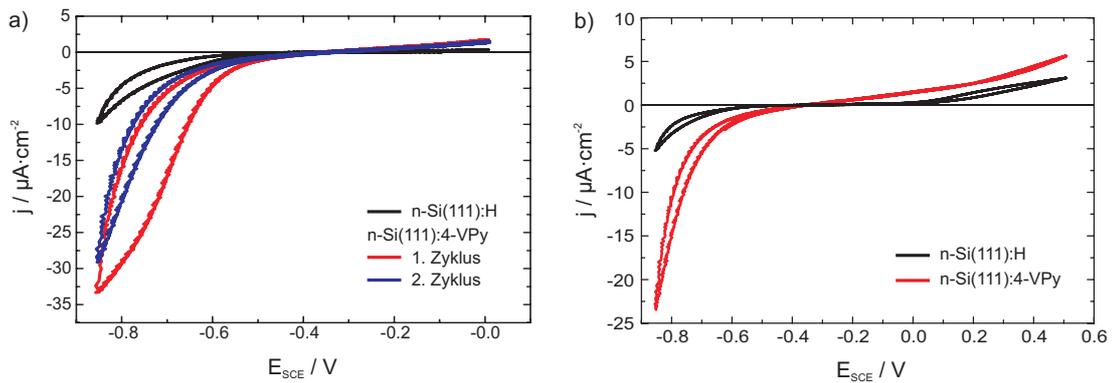


Abbildung 6.3: CVs der wasserstoffterminierten n-Si(111)-Elektrode und nach dem *grafting* von 4-Vinylpyridin, aufgenommen unter Lichtausschluss in 0,1 M H₂SO₄ bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

reaktion führen. In sauren Lösungen wird der Pyridin-Stickstoff protoniert. Das resultierende Pyridinium-Kation wird bei negativen Elektrodenpotentialen durch Aufnahme eines Elektrons zu einem Pyridinyl-Radikal, welches durch Abspaltung des Wasserstoffs wieder zum Pyridin reagiert.

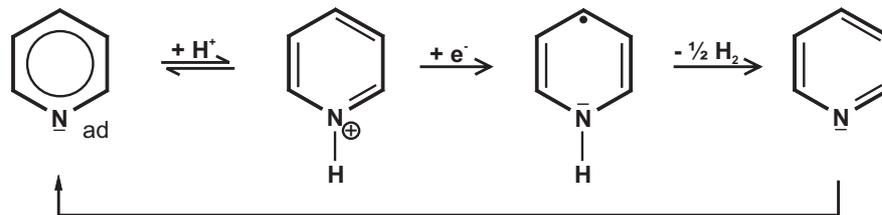


Abbildung 6.4: Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung an adsorbiertem Pyridin [ärtel84].

Die radikalische Zwischenstufe kann dabei der Ausgangspunkt von Nebenreaktionen sein. So kann eine Rekombination zweier Pyridinyl-Radikale zur Dimerisierung unter Bildung von Dipyridyl führen [ärtel84, 303]. Da das ungepaarte Elektron nicht an einer bestimmten Position im aromatischen Ringsystem lokalisiert ist, kann die oxidative Dimerisierung des Radikal-Anions sowohl 2,2'- als auch 4,4'-Bipyridyl ergeben.

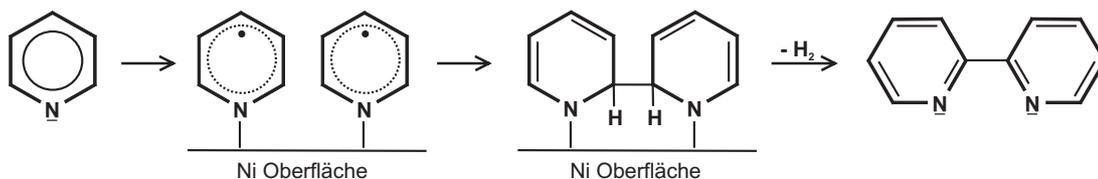


Abbildung 6.5: Oxidative Dimerisierung adsorbierter Pyridinyl-Radikale [303].

Über Polymerisationsreaktionen kovalent gebundener organischer Moleküle auf der Si(111)-Oberfläche zu Oligomeren wird in der Literatur häufig berichtet und diskutiert [152, 170, 186]. Der Grad der Polymerisation und folglich die resultierende Länge der Oligomere sind vom Verlauf der Radikalkettenreaktion abhängig. Einfluss darauf nehmen Konstitution - insbesondere funktionelle Gruppen - der jeweiligen Moleküle, ebenso wie Sterik und das Verhältnis zwischen den Konkurrenzreaktionen von Wasserstoffabstraktion und Bildung der C-C-Bindungen [170]. Cicero et al. beobachteten die Aggregation von Styren zu Inseln von $3 \times 20 \text{ \AA}$ Größe. Die kompakten Adsorbatcluster wiesen eine interne Struktur auf, die als Beleg für die Nukleation der Styren-Moleküle gewertet wurde [170].

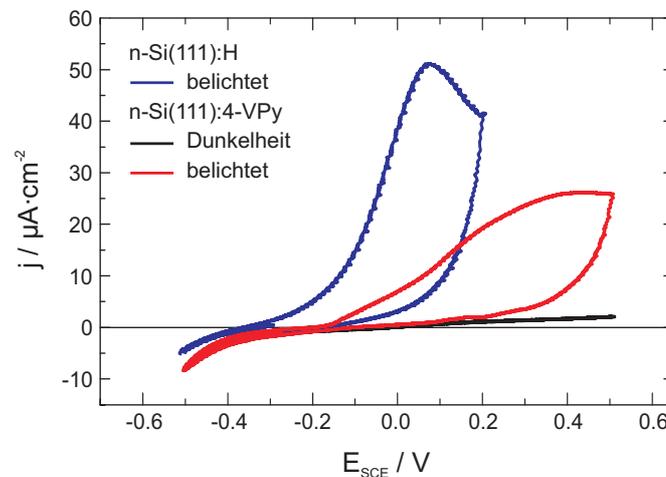


Abbildung 6.6: CV einer belichteten n-Si(111):H-Elektrode, sowie einer n-Si(111)-Oberfläche nach dem *grafting* von 4-Vinylpyridin in Dunkelheit und unter Belichtung in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Auch im anodischen Ast des CVs wich die Strom-Spannungskurve der n-Si(111)-Oberfläche nach dem *grafting* des 4-VPy von der des n-Si(111):H ab (vgl. Abb 6.3 b)). Trotz Lichtausschlusses setzte beim Passieren des Flachbandpotentials $E_{\text{Fb}} = -0,360 \text{ V}$ ein leichter Anstieg der anodische Stromdichte ein. Unter Belichtung ergaben sich erwartungsgemäß noch deutlichere Unterschiede (vgl. Abb 6.6). Im Vergleich zur n-Si(111):H-Oberfläche setzte der Photostrom bei der n-Si(111):4-VPy-Elektrode erst bei einem deutlich positiveren Potential von $-0,20 \text{ V}$ ein. Dies steht im Einklang mit dem positiven *shift* des E_{Fb} , den auch Allongue et al. für alkylierte Si-Oberflächen beobachten konnten [151]. Gleichzeitig ist dieser Befund ein Nachweis für eine geringe Oxidierung der Si-Oberfläche. Durch die Bildung von Si-O-Si-Brücken und SiO_2 auf den (111)-Terrassen entstehen elektronische Zustände in der Bandlücke. Die Besetzung dieser *gap states* durch Elektronentransfers aus dem Leitungsband erzeugt ein Ladungsreservoir, das eine ausgeprägte Verschiebung des E_{Fb} zu negativen Potentialen bewirkt ($\Delta E_{\text{Fb}} \approx -0,2 \text{ V}$). Neben der Potentialverschiebung des E_{Fb} um etwa $+0,160$

V sank die anodische Ladungsmenge von 1,30 auf 1,06 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Beide Befunde belegen deutlich veränderte Eigenschaften der Elektrodenoberfläche nach dem *grafting* des 4-Vinylpyridins.

Im Rahmen des Promotionsstipendiums konnten XPS-Messungen an den Proben bei der BASF in Ludwigshafen durchgeführt werden. Die Untersuchungen wurden von Frau Mühlbeier und die Auswertung von Frau Dr. Hirth vorgenommen. Die Silizium-*wafers* wurden in Ulm präpariert und in einem lichtdichten Exsikkator unter Argonatmosphäre nach Ludwigshafen gebracht. Anhand der XPS-Untersuchungen konnten nach der Modifizierung sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff auf der Si-Oberfläche nachgewiesen werden (vgl. Abb. 6.7). Eine quantitative Auswertung der Bedeckung und Schichtdicke anhand der XPS-Untersuchungen war leider nicht möglich, da es sich nicht um winkelaufgelöste Messungen handelte. Darüber hinaus ist die relativ große Schrittweite von 500 meV nicht geeignet um Details der Spektren anhand von *fits* zu analysieren.

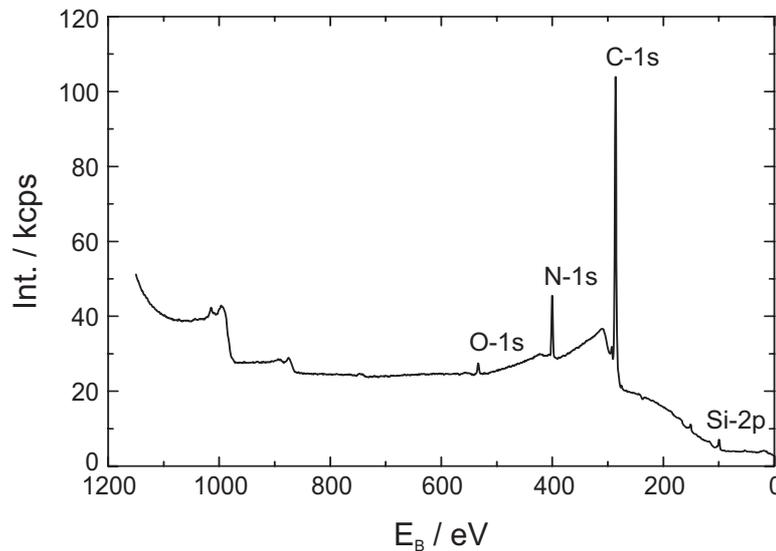


Abbildung 6.7: XP-Spektrum der n-Si(111)-Oberfläche nach 2h Reaktionszeit in 50 mL Mesitylen + 20 mL 4-Vinylpyridin bei $\vartheta \approx 160^\circ\text{C}$.

Der Literaturwert für die Bindungsenergie von Pyridinstickstoff beträgt $E_B = 398,3 \pm 0,1$ eV. Im Falle einer Protonierung erfolgt eine chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, sodass $E_B(\text{=N-H}^+) = 400,2 \text{ eV} \pm 0,1$ eV [98]. Das XP-Spektrum der Si(111)-Oberfläche zeigt nach dem *grafting* von 4-VPy ein Signal bei $E_B = 399,5$ eV (vgl. Abb. 6.8). Der Wert kann somit eindeutig dem N 1s Niveau des Pyridin-Stickstoffs zugewiesen werden. Da es sich dabei um die charakteristische funktionelle Gruppe des Moleküls handelt, ist die Detektion dieser Bindungsenergie ein Beweis für die Anwesenheit der 4-VPy-Schicht und das erfolgreiche *grafting* des 4-Vinylpyridins auf der n-Si(111):H-Oberfläche. Der *chemical shift* der N 1s Bindungsenergie durch Protonierung kann in Abhängigkeit

des Gegenions 2,2 eV oder 1,3 eV betragen [358]. Im vorliegenden Fall beträgt die Verschiebung 1,2 eV und liegt somit innerhalb der Toleranz des Wertes von Lindberg [359]. Warum sich der Pyridin-Stickstoff der 4-VPy-Schicht anders verhält als der Pyridin-Stickstoff der 4-PyS-SAM ist unklar.

Das Signal bei 285,1 eV kann der Bindungsenergie des C 1s-Niveaus zugewiesen werden [151, 360]. Wallart et al. geben den E_B -Wert eines aliphatischen C-Atoms (sp^3 -Hybridisierung) mit 285,2 und Henry de Villeneuve et al. mit 285,3 eV an [185, 361]. In einer kovalenten C-Si-Bindung liegt E_B (C 1s) bei 284,1 eV [151, 362]. Die chemische Verschiebung von 1,2 eV zu kleineren Bindungsenergien wird durch die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta EN = 0,6$ zwischen C ($EN = 2,55$) und Si ($EN = 1,9$) verursacht. Sie erzeugt eine Bindungspolarität $\equiv Si^{\delta+}-C^{\delta-}-R$, die am C-Atom zu einer Erhöhung und am Si-Atom zu einer Erniedrigung der Elektronendichte und somit zu einer chemischen Verschiebung zu geringeren bzw. höheren Bindungsenergien der Rumpfelektronen führt [360–362]. Durch die geringe Auflösung der XP-Spektren ist eine Analyse des Signals auf Anteile verschiedener C-Spezies nicht aussagekräftig und wurde deshalb nicht durchgeführt. Nach Subtraktion des Untergrundes in Form einer geraden Basislinie ergab die Integration der Peakfläche unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte (*sensitivity factors*) für Kohlenstoff ($I_{C1s}^0 = 0,25$) [363] und Stickstoff ($I_{N1s}^0 = 0,38$) [350] ein Verhältnis von etwa 7:1, was dem Verhältnis der Elemente im Molekül entspricht. Der Schwerpunkt der asymmetrischen Einhüllenden des Dupletts der *peaks* von Si $2p_{1/2}$ (100,3 eV) und Si $2p_{3/2}$ (99,5 eV) liegt für den Grundzustand Si^0 bei 99,8 eV [185]. Der experimentelle Wert der modifizierten Si-Oberfläche lag bei einer Bindungsenergie von $E_B = 99,5$ eV. Diesem schloss sich zu höheren Bindungsenergien hin eine Schulter an. Die beiden Anteile des Signals konnten aufgrund der großen chemischen Verschiebung voneinander getrennt werden. Der entsprechende *fit* und die Subtraktion eines Shirley-Untergrundes wurde von Herrn M. Hintze mit Hilfe des Programms UNIFIT 2005 am BESSY vorgenommen. Der *peak* bei 103 eV kann eindeutig Si^{4+} zugewiesen werden. Die Schulter des Si-Signals ist somit auf die Anwesenheit von Siliziumdioxid zurückzuführen. Der entsprechende *peak* des O 1s Niveaus wurde bei 533,5 eV detektiert. Dieser Befund spricht dafür, dass eine geringe Oxidation der Probe bei den verschiedenen Transfers nicht ausgeschlossen werden konnte.

Die kovalente Bindung eines aliphatischen C-Atoms führt aufgrund der oben geschilderten Zusammenhänge zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Si *core levels*. Die chemische Verschiebung des Si^0 *peaks* beträgt dabei 0,3 eV [150, 362]. Dementgegen wurde nach dem *grafting* von 4-VPy ein *chemical shift* des Si^0 -Signals von 0,3 eV zu geringeren Bindungsenergien beobachtet. Wie bereits erwähnt, geht eine Verringerung der Bindungsenergie von Rumpfelektronen auf eine Erhöhung der Elektronendichte zurück. Diese könnte im vorliegenden Fall durch eine Wechselwirkung der Si-Oberflächenatome mit den π -Orbitalen der sp^2 -hybridisierten C-Atome des aromatischen Pyridinrings zustande kommen. Voraussetzung dafür wäre eine horizontale Orientierung der Moleküle, wie in Abb.

Tabelle 6.1: Bindungsenergien aus den XP-Spektren der Si(111)-Oberfläche nach dem *grafting* von 4-VPy mit der Zuordnung zu den Rumpfniveaus der entsprechenden Elemente und Verbindungen.

Bindungsenergie / eV	Rumpfniveau
533,5	O 1s
399,5	N 1s
285,1	C 1s
99,5	Si 2p
103,0	SiO ₂ 2p

6.2 c) dargestellt.

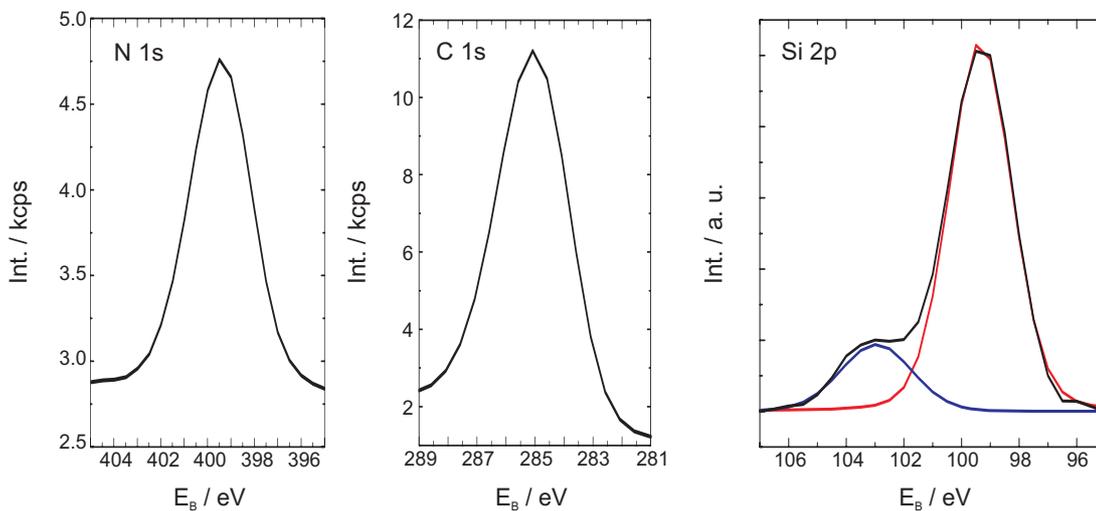


Abbildung 6.8: XPS-Signale des N 1s, C 1s und Si 2p Rumpfniveaus nach dem *grafting* von 4-VPy auf der n-Si(111)-Oberfläche.

Die STM-Untersuchungen der modifizierten Si-Oberfläche gestalteten sich außerordentlich schwierig. Im Gegensatz zur reinen n-Si(111):H-Oberfläche ließen sich nur recht unscharfe Aufnahmen erzielen. Dabei spielten die Einschränkungen der Parameter bei der *in situ*-Abbildung von Halbleiteroberflächen mit dem STM eine erhebliche Rolle (vgl. Abschnitt 4.3). In Abb. 6.9 sind die STM-Aufnahmen einer n-Si(111):H-Oberfläche vor und nach dem *grafting* des 4-Vinylpyridins gezeigt. Während vor dem *grafting* des 4-Vinylpyridins noch deutlich die Stufen und typischen Ätzlöcher der wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche zu sehen waren, zeigte sich nach der Modifizierung ein völlig anderes Bild. Die hellen Reflexe in der STM-Aufnahme sind in unregelmäßigen Reihen angeordnet, die keine Fernordnung aufweisen. Dies steht im Einklang mit den Angaben aus der Literatur, nach der das *grafting* von organischen Molekülen auf der Si(111)-Oberfläche

Schichten liefert, die ungeordnet sind oder fast ausschließlich nur Nahordnung aufweisen [361, 364]. Von Adsorbatstrukturen mit Fernordnung konnten hingegen Yamada et al. im Falle einer (1×1)-Struktur einer CH₃-Terminierung, sowie Allongue et al. nach dem elektrochemischen *grafting* von substituierten Phenylringen zu einer (1×√3)-Struktur durch die Reduktion von Diazoniumsalzen berichten [150, 365].

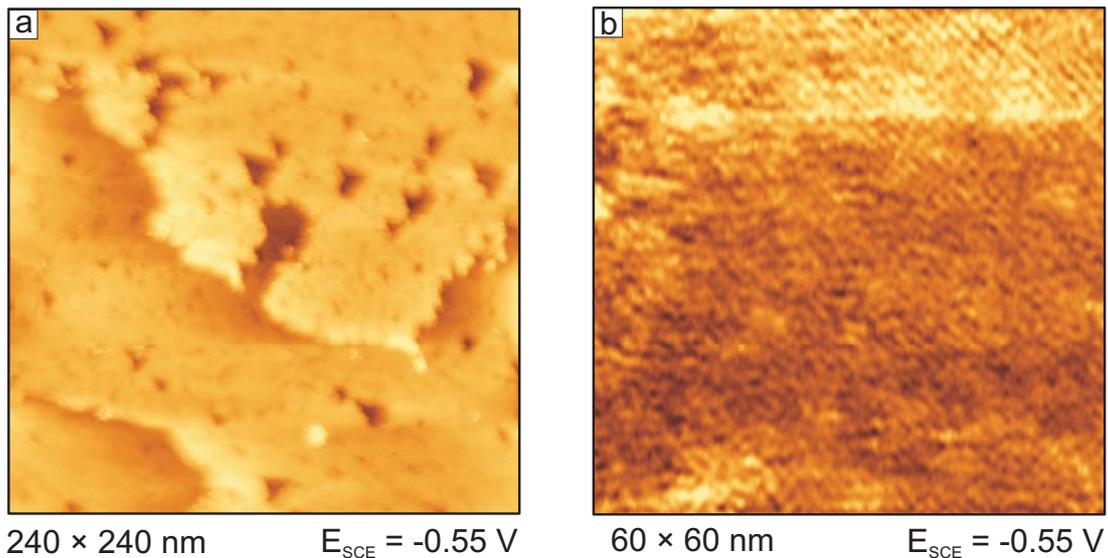


Abbildung 6.9: STM-Aufnahme der reinen n-Si(111):H-Elektrode (a) und nach dem *grafting* von 4-Vinylpyridin in 0,1 M H₂SO₄ (b); $E_{\text{tip}} = +0,45$ V, $I_{\text{T}} = 0,5$ nA.

Aus den Atomradien, den Bindungslängen und den Bindungswinkeln lässt sich für 4-Ethylenpyridin eine Moleküllänge von 10,15 Å berechnen. Dabei beträgt die Länge des Pyridinrings 5,82 Å und die der Ethylenbrücke 4,33 Å. Die Bindungslänge der C-Si-Bindung ist auf der (111)-Oberfläche (sp³-Hybridisierung der Siliziumatome) zu 185 pm bestimmt worden [168, 362, 366], sodass ein kovalent gebundenes 4-Ethylenpyridin bei vertikaler Orientierung des Pyridinrings eine Höhe von 12,0 Å aufweisen sollte (vgl. Abb. 6.2 b)). Bei horizontaler Orientierung sollte dagegen ein deutlich geringerer Wert von etwa 2 Å beobachtet werden. Experimentell wurden unterschiedliche Winkel für die Orientierung von organischen Molekülen auf der Si(111)-Oberfläche gefunden. Für Monolagen kovalent gebundener monosubstituierte Arylgruppen auf Si(111) ermittelten Henry de Villeneuve et al. mittels XPS-Messungen eine Höhe von $d = 7 \pm 0,8$ Å [185]. Da dies der Moleküllänge von etwa 7,4 Å sehr nahe kam, konnte in diesem Fall von einer annähernd vertikalen Orientierung der Moleküle ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu bestimmten Nihonyanagi et al. mittels IR-VIS-SFG-Spektroskopie den Neigungswinkel für Octadecyl zu 50° gegenüber der Oberflächennormalen [367].

In den STM-Aufnahmen lassen sich über die unterschiedliche Helligkeit der Reflexe deutliche Höhenunterschiede ausmachen. Aus den Höhenprofilen der *line*

scans ergeben sich Werte, die zwischen 0,13 und 0,5 nm liegen. Da die Breite der atomar glatten Terrassen des Si-Substrates ca. 150 nm betrug, spricht die Höhenvariation innerhalb kurzer Abstände von etwa 5 nm dafür, dass die Ursache für diesen Befund in der chemischen Modifizierung der Oberfläche zu suchen ist. Die kleineren Werte der Höhen aus den *line scans* der STM-Aufnahmen von 1,35 bis 2 Å sprechen für eine horizontale Orientierung des 4-VPy auf der Si(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 6.2 c)). Die größeren Werte können auf unterschiedliche Konformationen bzw. Orientierungen des 4-VPy zurückzuführen sein. Bei einer horizontalen Orientierung des 4-VPy könnte es auch zu Wechselwirkungen der π -Orbitale zwischen den C-Atomen des Pyridinrings und den Si-Atomen der Oberfläche kommen. Wie bereits erwähnt, könnte dies eine Erklärung für die beobachtete chemische Verschiebung des Si^0 -Signals von 0,3 eV zu geringeren Bindungsenergien sein.

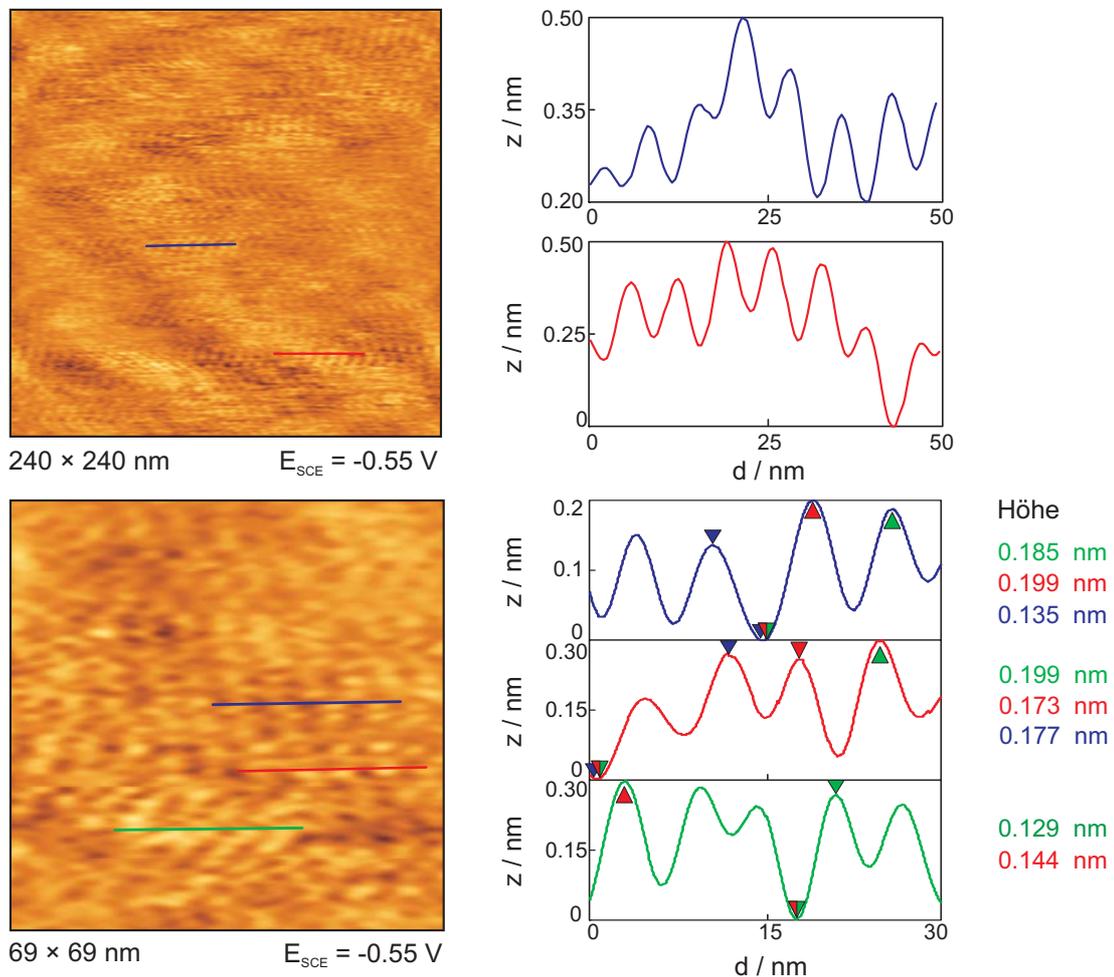


Abbildung 6.10: Links: STM-Aufnahmen der modifizierten n-Si(111):4VPy-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 ; $E_{\text{tip}} = +0,45 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 0,5 \text{ nA}$. Rechts: Höhenprofile aus den *line scans* entlang der eingezeichneten Strecken.

Der laterale Abstand zwischen den mehr oder weniger geradlinigen Reihen betrug zwischen 4 und 6 nm. Die hellen Reflexe weisen eine elliptische Form auf, deren Fläche etwa $3,5 \times 1,2$ nm beträgt. Die laterale Ausdehnung der Reflexe legt die Aggregation mehrerer Moleküle zu einem inselartigen Verbund nahe, obwohl die Auflösung keine interne Struktur erkennen lässt. Geht man trotzdem von einer Oligomerisierung des 4-VPy während der radikalischen Addition an die Si-Oberfläche aus, entsprächen die 3,5 nm lateraler Ausdehnung der Inseln recht genau fünf Pyridinringen ($5 \cdot 582 \text{ pm} + 4 \cdot 140 \text{ pm} = 3,47 \text{ nm}$). Für die Bedeckung der Oberfläche mit Inseln und 4-VPy-Monomeren können daraus Werte von $\theta_{\text{Insel}} = 2,4 \cdot 10^{13}$ und $\theta_{4\text{-VPy}} = 1,2 \cdot 10^{14}$ abgeschätzt werden. Die Einheitsmasche einer unrekonstruierten (1×1)-Si(111)-Oberfläche ist $3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$ mit einer Fläche von $12,8 \text{ \AA}^2$ [150]. Daraus ergibt sich die Oberflächendichte einer idealen Si(111)-Oberfläche zu $7,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei einem theoretischen Maximalwert der Bedeckung von $\theta_{\text{max}} = 0,5$ ist die maximale Oberflächendichte folglich etwa $3,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [153]. Der Wert von $\theta_{4\text{-VPy}} = 1,2 \cdot 10^{14}$ entspräche demnach einer Bedeckung von $\theta = 0,15$ und somit 1/3 der maximalen Bedeckung.

6.2.1 Metallabscheidung

Analog zu den Experimenten der Rhodiumabscheidung auf der 4-PyS-SAM bedeckten Au(111)-Elektrode wurden die blockierenden Eigenschaften der Moleküllschicht auf der n-Si(111)-Oberfläche anhand der Metallabscheidung direkt aus dem Elektrolyten untersucht.

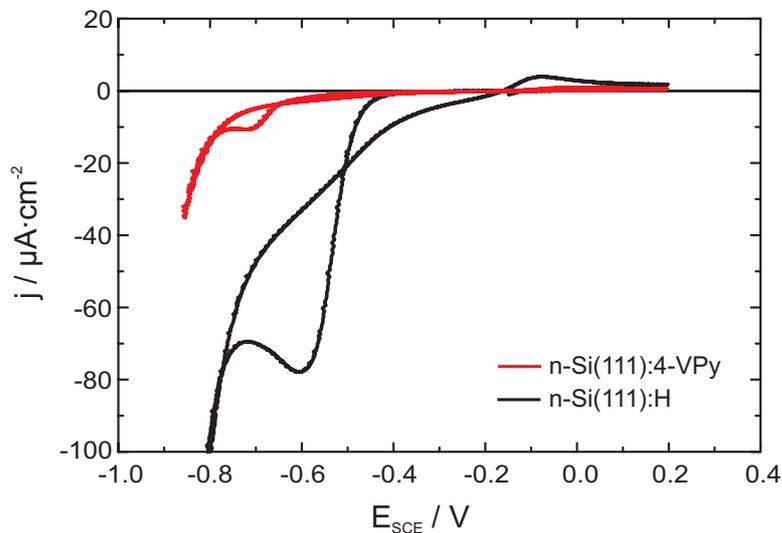


Abbildung 6.11: CV der Kupferabscheidung auf der n-Si(111):H und der modifizierten n-Si(111):4-VPy-Elektrode aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{init}} = -0,3 \text{ V}$.

In Abb. 6.11 ist die Kupferabscheidung auf der wasserstoffterminierten und

auf der mit 4-VPy-modifizierten n-Si(111)-Elektrode aus 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 dargestellt. Auf der modifizierten Si-Oberfläche begann die Kupferabscheidung erst bei deutlich höherer Überspannung. Während die Kupferabscheidung auf der reinen n-Si(111):H-Elektrode bei -0,45 V begann, setzte sie auf der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche erst ab etwa -0,61 V ein. Im Rücklauf schied sich Kupfer nur noch bis -0,25 V ab, wohingegen auf der wasserstoffterminierten Si-Oberfläche bis zu einem Potential von -0,16 V Kupfer abgeschieden wurde. Die Inhibierung der Elektrodenoberfläche durch die Molekülschicht äußerte sich zudem in einer deutlichen Verringerung der entsprechenden Ladungsmenge im kathodischen Hinlauf von $1,54 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $137 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Ergebnisse belegen, dass auch im Fall von 4-VPy auf n-Si(111) die Molekülschicht nicht in der Lage ist, die Metallabscheidung aus dem Elektrolyten vollständig zu unterdrücken. Das diese erst bei deutlich größerer Überspannung abläuft und sich die Ladungsmenge bei der Abscheidung stark verringert, belegt jedoch eine wirksame Blockierung der Elektrodenoberfläche.

6.2.2 Komplexierung

Die Versuche der Komplexierung des Pyridin-Stickstoffs und der anschließenden elektrochemischen Reduktion wurden analog zu den Experimenten auf der Au(111)-Oberfläche durchgeführt. Die *wafers* wurden nach der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methode modifiziert und anschließend für unterschiedliche Zeitdauern von $t_{\text{Kömpl.}} = 5 \text{ min} - 2 \text{ h}$ in eine 1 mM Lösung des zu komplexierenden Metalls in 0,1 M H_2SO_4 eingelegt. Nach der Komplexierung wurden die Si-Scheiben sorgfältig mit Ethanol und ultrareinem Wasser abgespült und in die Elektrodenhalterung montiert. Die Kontaktierung mit dem Elektrolyten (0,1 M H_2SO_4) erfolgte beim Flachbandpotential. Alle Zyklovoltammogramme wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

In Abb. 6.12 a) sind der erste und zweite Zyklus des CVs der n-Si(111):4VPy-Elektrode nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 zu sehen. Im ersten Zyklus begann ein leichter Stromanstieg ab etwa -0,5 V, dem sich ab ca. -0,6 V eine deutlich schnellere Zunahme anschloss. Der zweite Anstieg bei -1,0 V ist wohl auf die Wasserstoffentwicklung zurückzuführen. Im Rücklauf setzte sich der kathodische Stromfluss fort. Der zweite Zyklus zeigte einen späteren Stromanstieg. Der Verlauf der Strom-Spannungskurven ähnelt dem CV der n-Si(111)-Elektrode direkt nach dem *grafting* des 4-VPy. Die Stromdichte ist um einen Faktor zwei größer und der erste Zyklus weist eine ausgeprägte Schulter im Bereich zwischen -0,6 und -1,0 V auf. Durch diese ergibt sich eine deutliche Differenz der kathodischen Ladungsmenge, obwohl das CV keinen eindeutigen Reduktionspeak aufweist. Die Integration der Strom-Spannungskurve in diesem Bereich ergibt eine Ladungsmenge von $\Delta q(1) = 1504 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der gleiche Potentialbereich des Hinlaufs des zweiten Zyklus entspricht einer Ladungsmenge von $\Delta q(2) = 979 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Durch Subtraktion von $q(1) - q(2)$ ergibt sich eine Ladungsmenge $\delta\Delta q = 525 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

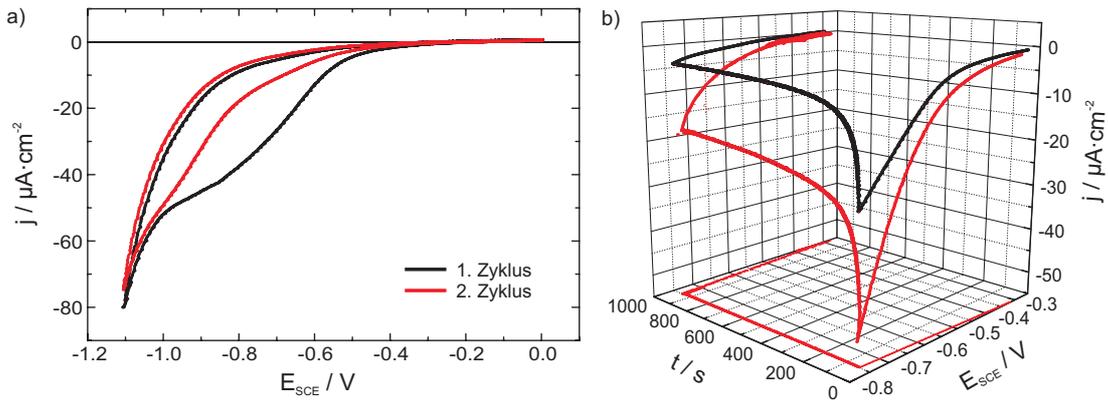


Abbildung 6.12: (a) CV der n-Si(111):4V-Py-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{init}} = -0,3 \text{ V}$. (b) 3d-Plot der j - E - und j - t -Kurve der n-Si(111):4VPy in 0,1 M H_2SO_4 nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Kurve) und 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM CuSO_4 (rote Kurve); $E_{\text{init}} = -0,3 \text{ V}$, $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{hold}} = -0,75 \text{ V}$, $t_{\text{hold}} = 15 \text{ min}$.

Bei der Abscheidung von Cu auf n-Si(111):H erfolgt das Wachstum nach Volmer-Weber in Form dreidimensionaler Cluster [299]. In diesem Fall kann anhand der Ladungsmenge keine Aussage über die Flächenbedeckung gemacht werden. Unter Annahme zweidimensionalen Wachstums auf der organischen Schicht entspricht die berechnete Ladungsmenge einer Bedeckung von 1,2 ML.

Um die Überlagerung der potentiellen Reduktion des Kupfers und der Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, wurde das Potential bis $E_{\text{hold}} = -0,75 \text{ V}$ kathodisch gefahren und dort über eine Zeitdauer von $t_{\text{hold}} = 15 \text{ min}$ konstant gehalten. Da sich E_{hold} im Potentialbereich des Stromdichteanstiegs befand, sollte der verantwortliche faradaysche Prozess bei ausreichender Reaktionszeit auch bei diesem Potential vollständig ablaufen können. Folglich wurde solange bei dem Potential E_{hold} verweilt, bis sich der Transient auf einen konstanten Stromwert eingestellt hatte. Um einen möglichen Einfluss der schwefelsauren Lösung auf die n-Si(111):4VPy Probe von dem der Cu^{2+} -Ionen unterscheiden zu können, wurde eine Probe nach dem *grafting* für 2 h in reine 0,1 M H_2SO_4 getaucht. Die entsprechenden Strom-Spannungskurven und Transienten sind in Form einer dreidimensionalen Darstellung in Abb. 6.12 b) zu sehen. Wie deutlich ersichtlich haben die Cu^{2+} -Ionen eindeutig einen Einfluss auf die Strom-Spannungskurve und den sich anschließenden Transienten.

Nach Subtraktion der Referenzkurve ergaben sich Ladungsmengen von $269 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die j - E -Kurve und $14,4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die j - t -Kurve. Die Größe der Ladungsmenge zeigte, dass der Stromfluss nicht alleine von der Reduktion der Cu^{2+} -Ionen herrühren konnte. Die Überlagerung der Reduktion durch die Wasserstoffentwicklung und eventuell weitere einhergehende Prozesse war somit unvermeidlich. Das Gleiche gilt für die Komplexbildung von Cobalt. Obwohl in den

nachfolgenden XPS-Untersuchungen (siehe unten) kein Cobalt auf den Proben nachgewiesen werden konnte, zeigen die Strom-Spannungskurven der CVs nach der Komplexierung der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche mit Co^{2+} deutliche Anzeichen einer Veränderung. In Abb. 6.13 sind der erste (schwarze Kurve) und zweite Zyklus (rote Kurve) des CVs der Reduktion nach $t_{\text{Komplex.}} = 2 \text{ h}$ in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CoCl}_2$ dargestellt. Darüber hinaus werden der anodische Potentialscan in Dunkelheit (blaue Kurve) und unter Belichtung (grüne Kurve) gezeigt. Im *inset* sind die CVs der Photooxidation der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche direkt nach dem *grafting* und nach der Komplexierung und Reduktion von Co^{2+} dargestellt. Das CV der Reduktion zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den ersten beiden Zyklen. Ganz ähnlich der Strom-Spannungskurve nach der Cu-Komplexierung weist der erste Zyklus eine Schulter auf, die zu einer erheblichen Differenz der kathodischen Ladungsmenge von $\delta\Delta q = 520 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ gegenüber dem zweiten Zyklus verantwortlich ist. Auffallend ist dabei die annähernde Übereinstimmung der Ladungsmenge von Cu^{2+} - und Co^{2+} -Komplexierung. Da Co wie Cu mit $z = 2$ – die gleiche Anzahl komplexierter Ionen vorausgesetzt – die gleiche Ladungsmenge zur Reduktion benötigt, bringt der Befund keinen Erkenntnisgewinn. Es könnte sich in beiden Fällen auch um eine Reaktion des 4-VPy handeln.

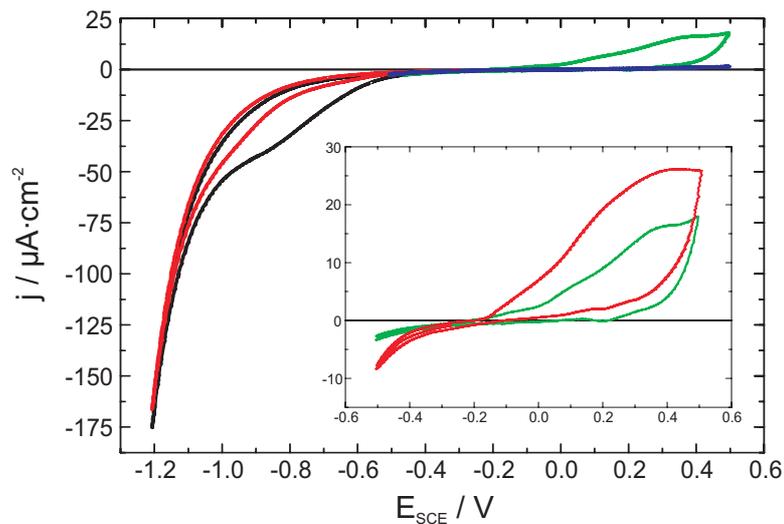


Abbildung 6.13: Erster (schwarze Kurve) und zweiter Zyklus (rote Kurve) des CVs einer n-Si(111):4-VPy-Elektrode nach 2 h in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CoCl}_2$ unter Lichtausschluss in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die blaue Kurve zeigt den positiven Potentialscan bis $E = +0,5 \text{ V}$ im Dunkeln und die grüne Kurve unter Belichtung. *Inset:* CV einer n-Si(111):4-VPy-Elektrode nach 2 h in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CoCl}_2$ unter Belichtung in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (grüne Kurve). Zum Vergleich ist die Photooxidation der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche gezeigt (rote Kurve).

Ganz ähnliche Beobachtungen konnten in den Strom-Spannungskurven nach der Komplexierung von n-Si(111):4-VPy mit Rhodium- und Palladiumionen ge-

macht werden. Im Falle des Palladiums konnte ein besonders großer Anstieg der Stromdichte im kathodischen Ast des CVs beobachtet werden. In Abb. 6.14 sind die entsprechende j - E - und die j - t -Kurve dargestellt. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte die verstärkte Wasserstoffentwicklung an reduziertem Palladium sein.

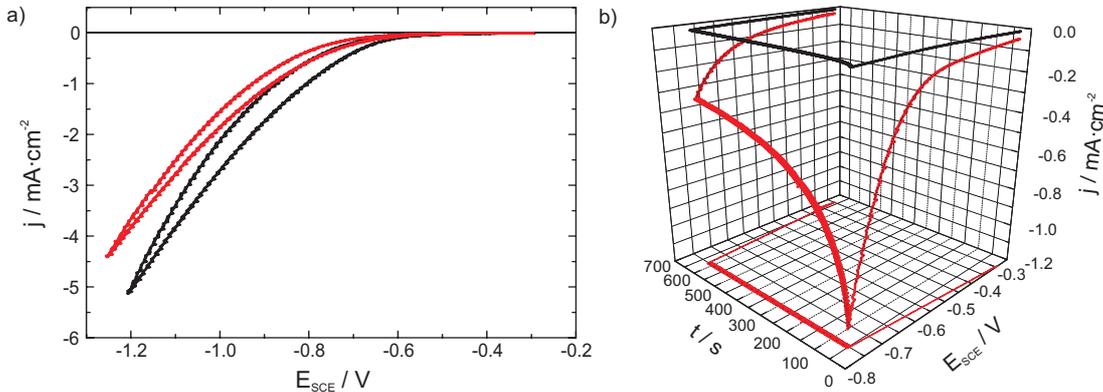


Abbildung 6.14: (a) CV der n-Si(111):4VPy-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{init}} = -0,3 \text{ V}$. (b) 3d-Plot der Strom-Spannungskurve und des integrierten Stromtransienten der n-Si(111):4VPy in 0,1 M H_2SO_4 nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Kurve) und 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 (rote Kurve); $E_{\text{init}} = -0,3 \text{ V}$, $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{hold}} = -0,75 \text{ V}$, $t_{\text{hold}} = 10 \text{ min}$.

Auch bei der Photooxidation war nach der Komplexierung mit Palladium im Vergleich zur n-Si(111):4-VPy-Oberfläche ein deutlicher Effekt auf den Verlauf der Strom-Spannungskurve zu beobachten. In Abb. 6.15 sind die entsprechende CVs der Photooxidation nach der Komplexierung der 4-VPy-Schicht auf n-Si(111) in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 im Vergleich zu einer n-Si(111):4-VPy-Oberfläche nach der Komplexierung und direkt dem *grafting* von 4-VPy dargestellt. Der Anstieg der anodischen Stromdichte beginnt beim gleichen Potential. Unter Belichtung tritt positiv vom Flachbandpotential ein erheblich stärkerer Anstieg der anodischen Stromdichte auf. Die Pd-Komplexierung hat folglich keinen Einfluss auf die Lage des Flachbandpotentials E_{Fb} . Während sich der Anstieg bei der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche nur langsam vollzieht, erfolgt er nach der Pd-Komplexierung vergleichsweise steil.

Ähnliche Beobachtungen konnten auch nach der Komplexierung der Rhodium-Ionen gemacht werden (vgl. Abb. 6.16). Da sich auch hier kein Anzeichen eines Reduktionspeaks zeigte, wurde der negative Potentialscan schon bei $-0,7 \text{ V}$ umgekehrt. Zwischen dem ersten und zweiten Zyklus bestand keine bemerkenswerte Abweichung. Ein deutlicher Unterschied war jedoch bei der Photooxidation der Oberfläche ersichtlich (vgl. *inset* Abb. 6.16). Ein deutlicher Hinweis auf einen Einfluss, bzw. eine Veränderung durch die Rh^{3+} -Ionen in der Komplexierungsauflösung.

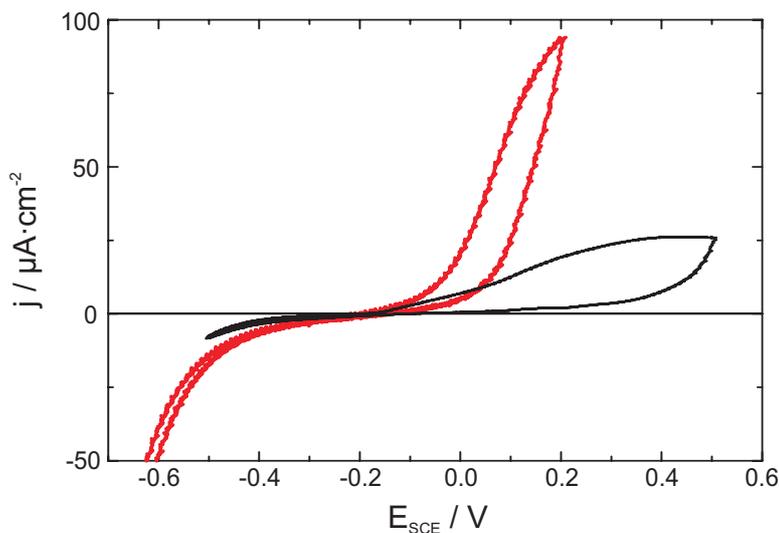


Abbildung 6.15: CV einer n-Si(111):4-VPy-Elektrode nach 2 h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 unter Belichtung in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (rote Kurve). Zum Vergleich ist die Photooxidation der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche gezeigt (schwarze Kurve).

Die Verifizierung der elektrochemischen Reduktion war aufgrund der fehlenden Charakteristika in den Strom-Spannungskurven, sowie den Abbildungsschwierigkeiten des STM nach der Komplexbildung nur anhand von XPS-Untersuchungen möglich. Dazu wurden die Proben nach der Komplexbildung in der beschriebenen Art und Weise einem kathodischen Potentiallauf unterzogen, anschließend aus dem Elektrolyten entfernt, mit ultrareinem Wasser abgespült und in einem N_2 -Strom getrocknet. Die Experimente wurden mit den Metallen Kupfer, Cobalt, Palladium und Rhodium durchgeführt. Die anschließenden XPS-Untersuchungen bestätigten für Palladium und Rhodium die Existenz auf der Probe.

Das XP-Spektrum der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche nach der Komplexbildung mit Pd^{2+} und anschließender Reduktion ist in Abb. 6.17 wiedergegeben. Die Signale der Pd-Niveaus ließen keine Subtraktion des Untergrundes über eine einfache, lineare Basislinie zu. Eine quantitative Auswertung der Linien war aufgrund dessen nicht möglich. Die Diskussion der Spektren beschränkt sich daher auf die qualitative Analyse der *peaks* anhand der Bindungsenergien und der chemischen Verschiebungen. In Abb. 6.18 werden zwei Ausschnitte des Spektrums der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche nach der Komplexbildung über $t_{\text{Komplex.}} = 2 \text{ h}$ in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 , im Anschluss an einen kathodischen Potentialscan bis $E_{\text{rev}}(1) = -0,8 \text{ V}$ ($dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) und einer Verweilzeit von $t_{\text{hold}} = 10 \text{ min}$ gezeigt.

Die Linien des Pd $3d_{3/2}$ - und Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus sind um 2,8 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der Wert von 337,3 eV stimmt exakt mit dem Literaturwert von $E_{\text{B}}(\text{PdO})$ überein [350]. Die Pd^{2+} -Ionen wurden demnach von

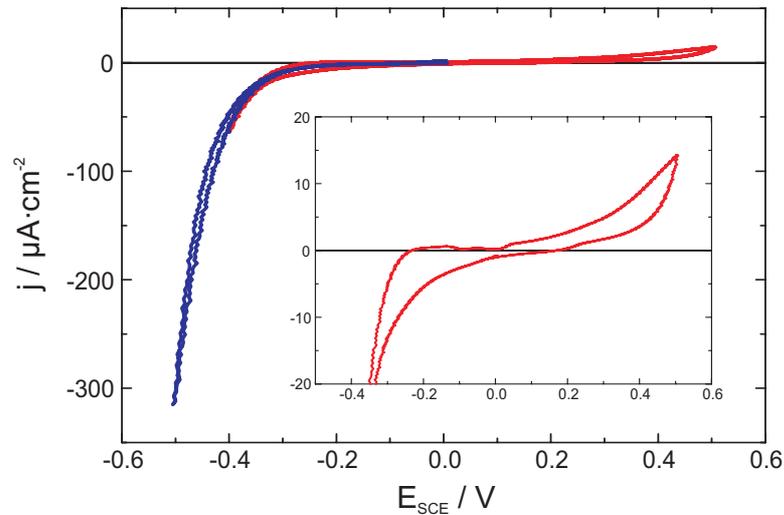


Abbildung 6.16: CV einer n-Si(111):4-VPy-Elektrode nach 1,5 h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 in Dunkelheit (blau) und unter Belichtung in 0,1 M H_2SO_4 bei $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Der *inset* zeigt eine vergrößerte Darstellung der Photooxidation.

der 4-VPy-Schicht komplexiert. Obwohl lediglich das Oxid auf der Probe nachgewiesen wurde, könnte dieser Befund aufgrund der Unempfindlichkeit des PdCl_2 und der Anfälligkeit des metallisches Pd gegenüber der Oxidation durch Luft-sauerstoff als indirekter Beleg für die Reduktion der komplexierten Pd-Spezies gewertet werden. Ein direkter Nachweis für die elektrochemische Reduktion kann jedoch nicht erbracht werden.

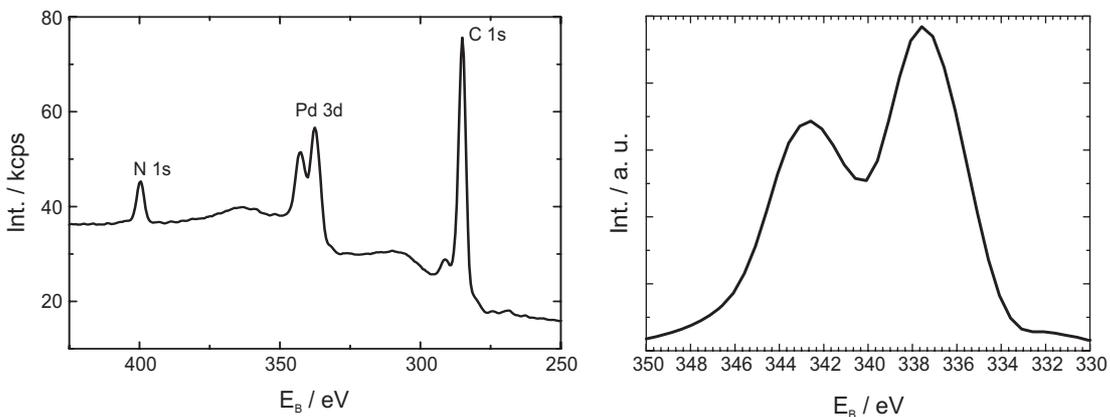


Abbildung 6.17: XP-Spektrum der 4-VPy-modifizierten n-Si(111)-Elektrode nach 2h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM PdSO_4 und anschließendem negativen Potentialscan in reiner 0,1 M H_2SO_4 .

Die Rhodium Komplexierung erfolgte ebenfalls über eine Zeitdauer von $t_{\text{Komplex.}} = 2 \text{ h}$ in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 . Der kathodische Potentialscan wurde mit $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis zum Umkehrpotential $E_{\text{rev}}(1) = -0,8 \text{ V}$

gefahren und dort über eine Zeitdauer von $t_{\text{hold}} = 10$ min konstant gehalten. In Abb. 6.18 ist das XP-Spektrum der n-Si(111):4-VPy-Oberfläche nach der Reduktion des Rh^{3+} dargestellt. Die Linien des Rh $3d_{3/2}$ - und Rh $3d_{5/2}$ -Niveaus sind um 2,1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der Wert beträgt 309,1 eV liegt somit nahe der Bindungsenergie, die charakteristisch für Rhodium im Dirhodiumtrioxid Rh_2O_3 ist. Der entsprechende Literaturwert beträgt $E_{\text{B}}(\text{Rh}_2\text{O}_3) = 308,05$ eV [350]. Der gleichen Argumentation wie beim Palladium zufolge, könnte auch beim Rhodium die Stabilität des RhCl_3 gegenüber der Oxidation durch Luft-sauerstoff als indirekter Hinweis auf die vorherige Reduktion des Rh^{3+} zum Rh^0 interpretiert werden. Alleine von der Anwesenheit des Rh_2O_3 und der Oxidations-labilität des metallischen Rhodiums kann jedoch auch hier sicher nicht gefolgert werden, dass die Rh^{3+} -Ionen auch elektrochemisch reduziert werden konnten. Die XPS-Untersuchungen liefern somit auch für Rhodium letztlich nur den Nachweis, dass die Rh^{3+} -Ionen von der 4-VPy-Schicht komplexierten wurden.

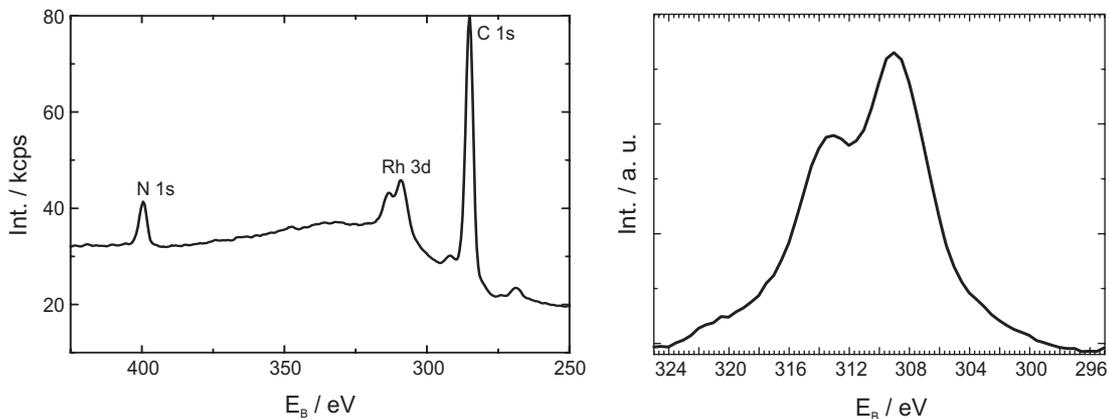


Abbildung 6.18: XP-Spektrum der 4-VPy-modifizierten n-Si(111)-Elektrode nach 2h in 0,1 M H_2SO_4 + 1 mM RhCl_3 und anschließendem negativen Potentialscan in reiner 0,1 M H_2SO_4 .

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die elektrochemische Metallabscheidung auf Schichten organischer Moleküle auf Au(111)- und n-Si(111)-Elektroden. Auf beiden Oberflächen wurden SAMs aus ω -funktionalisierten Molekülen dazu verwendet, Metalle in Form ihrer Ionen in einem ersten chemischen Schritt aus mineralisauren Metallsalzlösungen, über eine Komplexbildung mit den aktiven Zentren der SAM, an der lösungsseitigen Grenzfläche zu binden. Im anschließenden separaten Schritt wurden die komplexierten Metallionen in einem reinen, Metallionen-freien Elektrolyt durch einen kathodischen Potentialscan elektrochemisch auf der SAM reduziert. Zu diesem Zweck wurde die Au(111)-Oberfläche mit SAMs von 4-Mercaptopyridin, Biphenyl-4,4'-dithiol, Naphtalin-2,6-dithiol und Thiazol modifiziert. Als zu komplexierende Metallionen wurden Versuche mit Rhenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Palladium, Kupfer und Silber durchgeführt. Die Modifizierung der wasserstoffterminierten n-Si(111)-Oberflächen durch Schichten kovalent gebundener organischer Moleküle erfolgte durch *grafting* von terminalen Alkenen über thermisch aktivierte Hydrosilylierung in Mesitylen. Hierbei wurden 1-Octadecen und 4-Vinylpyridin verwendet. Letzteres wurde in Komplexierungsversuchen mit Cobalt, Rhodium, Palladium und Kupfer getestet. Zur Untersuchung der Proben wurden *in situ*-Rastertunnelmikroskopie, zyklische Voltammetrie und Röntgenemissionsspektroskopie verwendet. Dabei erwiesen sich auf der Au(111)-Oberfläche die 4-Mercaptopyridin- und die Thiazol-SAM als zur Komplexierung von Palladium- und Rhodiumionen geeignet. Die Redoxpotentiale der komplexierten Metallionen waren gegenüber denen der freien Ionen stark zu negativeren Werten verschoben und unterlagen deutlichen Schwankungen. Im Fall von Rhodium auf 4-Mercaptopyridin lag das Potential für den *peak* der Reduktion bei $E_{\text{peak}} = -0,20 \pm 0,035$ V. Auch die entsprechenden reduktiven Ladungsmengen zeigten eine nicht unerhebliche Variationsbreite. Die Streuung bewegte sich zwischen 82 und $218 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die entsprechenden Extremwerte der Bedeckung beliefen sich auf $0,12$ und $0,33$ ML. Die Reduktion der Rhodium-Ionen auf der 4-Mercaptopyridin-SAM erfolgte zu runden Inseln monoatomarer Höhe, mit einem mittleren Durchmesser von etwa 4 nm. Die Ko-

agulation der Metallatome zu zweidimensionalen Inseln impliziert das Verlassen der Koordinationszentren und eine Diffusion auf der SAM-Oberfläche.

Für beide Metalle konnte mittels XPS-Untersuchungen der Nachweis erbracht werden, dass es sich sowohl bei der 4-Mercaptopyridin-, als auch der Thiazol-SAM um Inseln metallischen Palladiums und metallischen Rhodiums der Oxidationsstufe Null handelte. Für die komplexierten Rhodium-Ionen konnten XPS-Messungen vor der Reduktion den dreiwertigen Ladungszustand identifizieren. Beide Befunde zusammen ergaben den unzweifelhaften Beweis, dass es sich bei der Reduktion um einen rein elektrochemischen Prozess durch den kathodischen Potentialscan handelt. Im Falle von Palladium bewiesen winkelaufgelöste XPS-Messungen darüber hinaus, dass sich die Inseln aus nullwertigem Palladium bei der Thiazol-SAM, wie in den Vorarbeiten mit Palladium und Platin bei der 4-Mercaptopyridin-SAM, tatsächlich obenauf befanden. Der entsprechende Beweis für die Rhodium-Inseln steht noch aus. Im Gegensatz dazu fand die elektrochemische Abscheidung der Rhodium-Ionen aus dem Elektrolyten unter der SAM, auf der Elektrodenoberfläche statt. Durch die Inhibierung der Oberfläche war das Abscheidopotential zwar um bis zu 0,4 V negativ verschoben, aber die 4-Mercaptopyridin-SAM war bei Anwesenheit freier Rhodium-Ionen im Elektrolyten nicht imstande die Diffusion des Rhodiums soweit zu hemmen, dass dieses an der Grenzfläche zwischen SAM und Elektrolyt reduziert werden konnte. Die Methode der Komplexierung und anschließenden separaten elektrochemischen Reduktion ist demnach die bis dato einzige Möglichkeit, Metallinseln monoatomarer Höhe auf einer SAM abzuschneiden, ohne das Penetration *mushrooms* oder *buried layers* verursacht.

Die Bedeckung der SAMs mit Metallinseln in den STM-Aufnahmen und aus den Ladungsmengen der Zyklovoltammogramme zeigten, dass die Menge der Metallionen und der Komplexierungszentren (d.h. der Pyridin- und Azolstickstoffe) nicht immer strikt in einem 1:1 Verhältnis standen. So wurden bei der Reduktion von Palladium auf der 4-Mercaptopyridin-SAM ($\theta(4 - \text{PyS})_{\text{Au}(111)} = 1/3 \text{ ML}$) Bedeckungen von bis zu 0,53 ML beobachtet. Ein Befund, der entweder ein Hinweis für einen komplexeren oder für mehr als einen möglichen Reaktionsmechanismus der Komplexbildung sein könnte.

Um die zykovoltammetrischen Messungen mit den STM-Untersuchungen vergleichen zu können, wurden die Versuchsdurchführungen angeglichen. In den Experimenten wurde für längere Zeitdauern bei einem Eintauchpotential von +0,2 V verharret. Wie sich zeigte, wurden die Rhodium-Ionen schon bei diesem Potential reduziert. Offensichtlich ist die Geschwindigkeit der Reduktion zu langsam um bei Vorschubgeschwindigkeiten von $dE/dt \geq 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ detektiert werden zu können. Über die Analyse der aufgenommenen Transienten wurde das Keimbildungsverhalten untersucht. Die gemessenen Werte stimmten jedoch weder mit der theoretischen Kurve für progressives, noch mit der für instantanes Keimwachstum überein und konnten somit keinem Nukleationsmechanismus zugewiesen werden.

Die Koagulation der Metallatome zu Inseln lässt die Komplexierungszentren

wieder verfügbar werden, sofern sie anschließend nicht von Metallinseln bedeckt werden. Dies eröffnete die Möglichkeit über konsekutive Zyklen von Komplexierung und Reduktion eine sukzessive Erhöhung der Bedeckung der SAM mit Metallinseln vorzunehmen. Über diese Methode konnte die Bedeckung der 4-Mercaptopyridin-SAM mit Rhodium-Inseln in vier konsekutiven Komplexierungszyklen auf bis zu $\theta = 0,9$ gesteigert werden. Dabei vollzog sich bei der zweiten Komplexierung und der anschließenden Reduktion ein Übergang zu dreidimensionalem Wachstum, so dass zweilagige Inseln auftraten. Dieses Mehrlagenwachstum geht wahrscheinlich auf die Adsorption der Metallionen auf den bereits vorhandenen Metallinseln aus dem ersten Zyklus von Komplexierung und Reduktion zurück. Dafür spricht auch das Auftreten eines zweiten *peaks* bei etwa +0,2 V, da unterschiedliche Koordinationssphären, je nach Liganden und Koordinationszahl, bei gleicher Oxidationsstufe verschiedene Redoxpotentiale eines Zentralions herbeiführen. Die Nähe der Potentiallagen des *peaks* und des Redoxpotentials von freien Rhodium-Ionen ist ein weiterer Befund, der diese Hypothese stützt.

Wegen der großen Affinität von Thiolen zu Metallen der Kupfergruppe, wurden Komplexierungsversuche von Kupfer- und Silber-Ionen mit Biphenyl-4,4'-dithiol- und Naphthalin-2,6-dithiol-SAMs durchgeführt. Weder Cu^{2+} noch Ag^+ wurden in nennenswerten Mengen komplexiert. STM-Aufnahmen zeigten, dass beide Dithiole flach liegend auf der Au(111)-Oberfläche chemisorbiert waren und trotz erhöhter Temperatur während der Selbstorganisation nicht in die stehende Phase übergingen. Offensichtlich verhindert die horizontale Orientierung die Komplexierung der Metallionen.

Der Versuch den Ansatz der Komplexierung und Reduktion auf Halbleiteroberflächen zu übertragen erfolgte mit 4-Vinylpyridin auf wasserstoffterminiertem n-Si(111). Zur Modifizierung über kovalente Si-C-Bindungen wurde die Methode der thermisch aktivierten Hydrosilylierung gewählt. Nach dem *grafting* zeigte die n-Si(111)-Oberfläche in der elektrochemischen Charakterisierung deutlich veränderte Eigenschaften, wie eine Verschiebung des Flachbandpotentials zu positiveren Werten und eine starke Inhibierung bei der Kupferabscheidung aus dem Elektrolyten. Anhand der STM-Aufnahmen konnte eine gestreifte Struktur aus Inseln von $3,5 \times 1,2$ nm lateraler Ausdehnung mit einer Höhe von etwa 2 Å beobachtet werden. Die Dimensionen der Inseln legen eine Oberflächenpolymerisation während der radikalischen Addition an die Oberflächenatome des Siliziums nahe. Obwohl keine interne Struktur beobachtet werden konnte, wurde aufgrund der Ausdehnung auf Oligomere aus jeweils fünf 4-Vinylpyridin Monomeren horizontaler Orientierung geschlossen. Nach der Komplexierung von Metallionen war die elektrochemische Reduktion von der Wasserstoffentwicklung überlagert und daher nur mittels XPS-Untersuchungen zu verifizieren. Dabei konnte über die Signale der N 1s und C 1s Niveaus der Nachweis von 4-Vinylpyridin auf der Si(111)-Oberfläche nach dem *grafting* erbracht werden. Ebenso konnte die Existenz metallischer Spezies nach der Komplexierung mit Pd^{2+} - und Rh^{3+} -Ionen

bestätigt werden. Dieser Befund erbringt den Nachweis das Pd^{2+} und Rh^{3+} vom 4-Vinylpyridin komplexiert wurden. Aus der Existenz der oxidierten Spezies kann aufgrund der Oxidationsstabilität der Halogenide und der Oxidationslabilität der Metalle auf eine Reduktion der ionischen Spezies geschlossen werden.

Die Bedeckung von Elektrodenoberflächen mit Schichten organischer Moleküle durch Selbstorganisation und *grafting* stellt eine wirkungsvolle Methode zur Modifizierung elektrochemischer Grenzflächen dar. Die Verwendung funktioneller Kopfgruppen als Donoren an der elektrolytseitigen Grenzfläche der SAM erlaubt elektrochemische Reaktionen organometallischer Koordinationsverbindungen an der Oberfläche in 2D durchzuführen. Durch die Immobilisierung der Liganden auf der Elektrodenoberfläche wird die molekulare Struktur der elektrischen Doppelschicht und somit deren Kapazität, der Potentialverlauf in und der Ladungstransfer durch sie drastisch verändert. Ebenso unterliegen die chemisorbierten Moleküle elektronischen und konformativen Veränderungen durch die Bindung zum Substrat und Packungseffekten in der SAM. Durch die Wahl geeigneter Gruppen als ω -Funktionalisierungen können die Eigenschaften der elektrochemischen Grenzfläche gezielt eingestellt werden. Die Inhibierung elektrochemischer Reaktionen durch die Blockierung der Elektrodenoberfläche macht Molekülschichten zu vielversprechenden Kandidaten für Isolatoren und Diffusionsbarrieren in elektronischen Bauteilen.

Der neue Ansatz der Komplexierung und Reduktion zur Herstellung metallischer Inseln und Schichten monoatomarer Höhe auf Schichten organischer Moleküle ist keineswegs auf Palladium und 4-Mercaptopyridin beschränkt. Tatsächlich zeigt die erfolgreiche Reduktion von Rhodium auf 4-Mercaptopyridin sowie Palladium und Rhodium auf Thiazol, dass es sich vielmehr um eine allgemein anwendbare Methode, als einen Sonderfall handelt. Gerade der offensichtlich erfolgreiche Transfer der Methode von der metallischen Au(111)- auf die halbleitende Si(111)-Oberfläche macht dies deutlich.

Kapitel 8

Summary and outlook

The subject of this work was the electrochemical metal deposition onto layers of organic molecules on Au(111) and n-Si(111) electrodes. On both surfaces ω -functionalized molecules were immobilized as ligands for complexing metal ions to the donor atom of the SAM molecule at the solution side of the interface using acidic salt solutions in a first merely chemical step. In a subsequent separately conducted electrochemical reduction the metal ions were converted to the zero-valent metallic state by applying a cathodic potential sweep in a metal-ion free electrolyte. The Au(111) surface was modified by SAMs of 4-mercaptopyridine, biphenyl-4,4'-dithiophole, naphthalene-2,6-dithiophole, and thiazol. The screening of suitable metal ions comprised compounds of rhenium, cobalt, rhodium, iridium, palladium, copper, and silver. The modification of the hydrogen-terminated n-Si(111) surface by covalently attached organic molecules was done by grafting of terminal alkenes via thermally activated hydrosilylation in mesitylene. Within this approach 1-octadecene and 4-vinylpyridine were used. In situ scanning tunneling microscopy, cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy served as investigation tools for characterization and analysis of the specimen. On the Au(111) surface the SAMs of 4-mercaptopyridine and thiazol turned out to be suitable for the complexation of palladium and rhodium ions. In comparison to the redox potentials of the free ions the peak potentials for the reduction of the complexed metal ions were shifted strongly towards negative potentials and showed considerable deviations. In the case of rhodium on 4-mercaptopyridine the peak potential for the reduction of the complexed rhodium ions $E_{\text{peak}} = -0.20 \pm 0.035$ V. Likewise the amount of reductive charge varied significantly within the range of 82 and 218 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Hence coverages amounted to 0.12 to 0.33 ML. The STM images showed islands of monoatomic height which were roundish in shape at an average diameter of 4 nm. The coagulation of the metal atoms to islands implies the leaving of the complexation sites and surface diffusion over the SAM to form the two-dimensional aggregates.

For both metals XPS investigations gave proof to the zero-valent state of the islands on top of the 4-mercaptopyridine as well as on the thiazol SAM. Performing

XPS measurements directly after the complexation verified the three-valent state of the rhodium ions attached to the pyridine nitrogen simultaneously adding the evidence of the reduction as a strictly electrochemical process by the subsequently applied cathodic potential sweep. Angle-resolved XPS measurements unequivocally confirmed that the metallic Pd islands indeed resided atop of the thiazol SAM. A final proof which is still owing for the rhodium islands. In contrast to that electrodeposition from solution led to undercreeping of the SAM yielding buried layers sandwiched between the electrode surface and the molecular layer. Although the redox potential of the free rhodium ions in the solution was shifted considerably towards negative potentials in presence of the SAM ($E_{\text{redox}} = -0.20$ V) the blocking behavior towards the metal ions was not sufficient to avoid penetration of the 4-mercaptopyridine layer. Therefore it remains impossible to deposit metal onto the SAM directly from the electrolyte solution. In doing so nevertheless the amount of reductive charge indicates that the ions not only penetrate the monolayer at pinhole sites or at defect sites engendering mushrooms but permeate the molecular layer over the whole surface area. Thus the absence of solution species is the crucial criterion for the method to succeed.

The coverage of the SAMs by metal islands observed in the STM images and obtained from the amount of reductive charge of the cyclic current-potential curves revealed that the maximum number of metal atoms surprisingly is not strictly limited by the number of pyridine nitrogens ($\theta(4 - \text{PyS})_{\text{Au}(111)} = 1/3$ ML). For the reduction of Pd ions on the 4-mercaptopyridine SAM charges equivalent to 0.53 ML were observed. The exceeding of the one to one ratio suggests a more complex or an additional reaction mechanism for the coordination of the palladium ions.

In order to be able to compare the results of the cyclic voltammetry and the STM investigations the experiments were conducted under the same conditions. Keeping the electrode at an initial potential of +0.2 V for longer time periods revealed that the reduction of the complexed rhodium ions on the 4-mercaptopyridine SAM already started at that potential. Apparently the reduction rate is too slow to be detected at sweep rates of $dE/dt \geq 5$ mV \cdot s $^{-1}$. The recorded current transients were analyzed in terms of the nucleation behavior. Comparing the curve of the experimental data with the theoretical ones of progressive and instantaneous nucleation showed correspondence to neither of them. Therefore no assignment to a certain nucleation mechanism could be made.

The aforementioned leaving of the complexation sites by the metal atoms after the reduction makes the active centers of the molecules (pyridine and azole nitrogens) again available for coordination at least if they are not covered by aggregating metal islands. On account of this retrieve of vacant coordination sites after each reduction an increase of the metal coverage beyond the amount predetermined by the number of coordination sites (for monodentate ligands equivalent to the number of molecules) was possible by consecutive cycles of complexation and subsequent separately conducted electrochemical reduction. Following this

approach the coverage of the metal overlayer could be increased up to $\theta = 0.9$ within of four consecutive complexations. Unfortunately continuing complexation cycles are accompanied by a transition to multilayer growth. Most likely this originated from the adsorption of metal ions on the existing metallic islands. The emergence of a second reduction peak corroborates this hypothesis since differently bonded species exhibit different redox potentials. The proximity of the peak position to the redox potential of free rhodium ions in solution is a second evidence for this course of the process.

Because of the affinity of thiols to bind metals and metal ions of the copper group experiments with dithiols were conducted attempting to complex copper and silver ions at SAMs of biphenyl-4,4'-dithiols and naphthalene-2,6-dithiols. Neither Cu^{2+} nor Ag^+ were coordinated in noteworthy amounts. STM images showed that both dithiols were chemisorbed in a flat lying orientation (striped phase). Even though elevated temperatures were applied during the self-assembly of the molecules no evolution of a standing-up phase occurred. Apparently the horizontal orientation inhibits the coordination of the metal ions.

In attempting to transfer the approach of complexation and reduction onto semiconductor surfaces 4-vinylpyridine and hydrogen terminated n-Si(111) were chosen. The attachment of the 1-alkenes via covalent bonding was done by thermally activated hydrosilylation in mesitylene in order to avoid disadvantages of alternative routes like inclusions or contaminations which are detrimental to the performance of the semiconductor. After the grafting the n-Si(111) surface showed clearly altered properties during the electrochemical characterization like a shift of the flatband potential and a strong inhibition of the electrodeposition of Cu from electrolyte solution. The STM investigations revealed islands lacking any long range order whose dimensions of $3,5 \times 1,2$ nm at a height of approximately 2 Å suggest the surface polymerization of five molecules each in flat lying orientation. After complexation of the metal ions the electrochemical reduction in the CVs was superimposed by the hydrogen evolution whereby only XPS investigations could verify the coordination and reduction of the metals. Indeed the performance of XPS measurements confirmed the presence of 4-vinylpyridine via the signals of N 1s and C 1s core levels as well as of metallic species after complexation of Pd^{2+} and Rh^{3+} .

The covering of electrode surfaces with layers of organic molecules by self-assembly and grafting provides a strong tool for the modification of electrochemical interfaces. The application of functional head-groups as donors at the SAM|electrolyte interface allows for surface confined electrochemistry of organometallic coordination compounds. Upon immobilization of the ligands at the electrode surface the molecular structure of the double layer and therefore its capacitance as well as the electrostatic potential distribution and the charge-transfer across it are modified drastically. Likewise the adsorbed molecules are subject to electronic and conformational changes due to chemisorption to the

substrate and packing effects in the SAM. Via choosing different moieties for the ω -functionalization the electrochemical interface can be tailored according to the particular need. The inhibition of electrochemical reactions by the blocking of the surface makes them promising candidates for diffusion barriers and insulators in electronic devices.

The approach of complexation and reduction for the metallization of SAMs by monoatomic metal overlayers atop of the organic molecules is by no means limited to palladium and 4-mercaptopyridine. In fact the successful deposition of rhodium onto 4-mercaptopyridine as well as palladium and rhodium onto thiazol confirms that this method is rather a general concept than an exceptional special case. This is further confirmed by the successful transfer of the technique from the Au(111) to the Si(111) surface.

Literaturverzeichnis

- [1] P. D. Hale, T. Inagaki, H. I. Karan, Y. Okamoto, T. A. Skotheim, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3482 (1989).
- [2] W. J. Albery, P. N. Bartlett, D. H. Craston, *Electroanal. Chem.* **194**, 223 (1986).
- [3] A. P. F. Clarke, I. Karube, G. S. Wilson, *Biosensors: Fundamentals and applications*, Oxford University Press, New York (1987).
- [4] Y. Degani, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2615 (1988).
- [5] S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1059 (1999).
- [6] F.-R. F. Fan, J. Kwak, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9669 (1996).
- [7] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, *Acc. Chem. Res.* **29**, 572 (1996).
- [8] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [9] R. A. Wassel, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **116**, 5230 (2004).
- [10] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, N. J. Tao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 535 (2007).
- [11] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nanotechnology* **2**, 687 (2007).
- [12] L. Lafferentz, L. Grill, *Phys. Unserer Zeit* **4**, 172 (2009).
- [13] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **323**, 1193 (2009).
- [14] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5234 (2001).
- [15] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar, M. Radosavljevic, *Microelectr. Engin.* **80**, 1 (2005).
- [16] D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J. V. Davidovits, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1646 (1996).

- [17] C. A. Mirkin, M. A. Ratner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 719 (1992).
- [18] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **33**, 791 (2000).
- [19] A. Aviram, M. A. Ratner, *Molecular electronics: Science and technology*, New York Academy of Sciences, New York (2006).
- [20] F.-R. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2454 (2001).
- [21] D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume, *Anal. Chim. Acta* **568**, 84 (2006).
- [22] R. Cohen, N. Zenou, D. Cahen, S. Yitzchaik, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 270 (1997).
- [23] R. A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 413 (1999).
- [24] D. Vuillaume, S. Lenfant, *Microelectronic Engineering* **70**, 539 (2003).
- [25] S. Lenfant, D. Guerin, F. Tran Van, C. Chevrot, S. Palacin, J. P. Bourgoin, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13947 (2006).
- [26] K. W. Hipps, *Science* **294**, 536 (2001).
- [27] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyk, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5075 (2001).
- [28] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Acc. Chem. Res.* **32**, 854 (1999).
- [29] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
- [30] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [31] M. D. Todd, A. Nitzan, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **97**, 29 (1993).
- [32] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [33] J. O. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *Proc. R. Soc. A* **274**, 55 (1963).
- [34] O. Pecina, W. Schmickler, E. Spohr, *J. Electroanal. Chem.* **95**, 29 (1995).
- [35] W. Schmickler, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **95**, 117 (1999).
- [36] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [37] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth*, VCH, Weinheim (1996).
- [38] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **45**, 2559 (2000).
- [39] A. Milchev, *Russ. J. Electrochem.* **44**, 619 (2008).
- [40] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin (1961).

- [41] G. Staikov, W. J. Lorenz, *Can. J. Chem.* **75**, 1624 (1997).
- [42] A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **457**, 35 (1998).
- [43] A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **457**, 47 (1998).
- [44] W. Plieth, *Electrochemistry for material science*, Elsevier, Amsterdam (2008).
- [45] D. M. Kolb. *Physical and electrochemical properties of metal monolayers on metallic substrates*. In H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, volume 11, 125–271. Wiley, New York (1978).
- [46] A. Aramata. *Underpotential deposition on single-crystal metals*. In J. O. Bockris, R. E. White, B. E. Conway (eds.), *Modern aspects of electrochemistry*, volume 31, 181–250. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- [47] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *PCCP* **1**, 4847 (1999).
- [48] D. M. Kolb, M. Przasnycki, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 25 (1974).
- [49] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, 1st edition, Thomson Learning, London (1976).
- [50] R. Memming, *Semiconductor electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [51] R. A. Batchelor, A. Hamnett. *Surface states on semiconductors*. In J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 22, 265–407. Plenum Press, New York (1992).
- [52] H. Gerischer. *Semiconductor electrode reactions*. In P. Delahay (ed.), *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, volume 1, 142–228. Interscience Publishers, New York (1961).
- [53] L. J. Brillson, *Surf. Sci. Rep.* **2**, 123 (1982).
- [54] H. O. Finklea. *Self-assembled monolayers on electrodes*. In R. A. Meyers (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–26. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2000).
- [55] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [56] F. Schreiber, *Progr. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [57] F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R881 (2004).
- [58] T. Y. B. Leung, M. Gerstenberg, D. J. Lavrich, G. Scoles, F. Schreiber, G. E. Poirier, *Langmuir* **16**, 549 (2000).
- [59] M. J. Giz, B. Duong, N. J. Tao, *J. Electroanal. Chem.* **465**, 72 (1999).

- [60] J. J. Davis, H. A. O. Hill, R. Yamada, H. Naohara, K. Uosaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 1315 (1998).
- [61] I. Thom, M. Buck, *Surf. Sci.* **581**, 33 (2005).
- [62] E. Ito, K. Konno, J. Noh, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, M. Hara, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 584 (2005).
- [63] W. Azzam, A. Bashir, A. Terfort, T. Strunskus, C. Wöll, *Langmuir* **22**, 3647 (2006).
- [64] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3456 (1998).
- [65] O. Dannenberger, J. J. Wolff, M. Buck, *Langmuir* **14**, 4679 (1998).
- [66] G. E. Poirier, *Langmuir* **15**, 1167 (1999).
- [67] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H.-T. Rong, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* **19**, 4958 (2003).
- [68] H. M. Schessler, D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9645 (1996).
- [69] Y. Han, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* **53**, 6196 (2008).
- [70] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 107 (2001).
- [71] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem.* **103**, 2202 (1999).
- [72] A. Marmur, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2120 (2000).
- [73] M. H. Abraham, M. J. Blandamer, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7853 (2002).
- [74] S. Shimizu, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 456 (2004).
- [75] T. W. Schneider, D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12391 (1993).
- [76] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem.* **108**, 4989 (2004).
- [77] F. Buckel, F. Effenberger, C. Yan, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mat.* **12**, 901 (2000).
- [78] O. Dannenberger, K. Weiss, H. Himmerl, B. Jäger, M. Buck, C. Wöll, *Thin Solid Films* **307**, 183 (1997).
- [79] E. Ito, J. Noh, M. Hara, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 209 (2008).
- [80] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mat.* **8**, 719 (1996).
- [81] T. Kim, Q. Ye, L. Sun, K. C. Chan, R. M. Crooks, *Langmuir* **12**, 6065 (1996).
- [82] T. Kim, K. C. Chan, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 189 (1997).
- [83] J. S. Peanansky, R. L. McCarley, *Langmuir* **14**, 113 (1998).

- [84] W. R. Thompson, M. Cai, M. Ho, J. E. Pemberton, *Langmuir* **13**, 2291 (1997).
- [85] R. I. Carey, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Langmuir* **10**, 2228 (1994).
- [86] R. J. Willicut, R. L. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10823 (1994).
- [87] N. Tillman, A. Ulman, T. L. Penner, *Langmuir* **5**, 101 (1989).
- [88] W. Azzam, B. I. Wehner, R. A. Fischer, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **18**, 7766 (2002).
- [89] O. Dannenberger, K. Weiss, C. Wöll, M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1509 (2000).
- [90] V. Batz, M. A. Schneeweiss, D. Kramer, H. Hagenström, D. M. Kolb, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.* **491**, 55 (2000).
- [91] M. J. Esplandiu, H. Hagenström, D. M. Kolb, *Langmuir* **17**, 828 (2001).
- [92] T. Felgenhauer, H.-T. Rong, M. Buck, *J. Electroanal. Chem.* **550–551**, 309 (2003).
- [93] I. S. Choi, Y. S. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4894 (2006).
- [94] H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3173 (1992).
- [95] H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *J. Electroanal. Chem.* **347**, 327 (1993).
- [96] D. A. Brevnov, H. O. Finklea, H. Van Ryswyk, *J. Electroanal. Chem.* **500**, 100 (2001).
- [97] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferrars, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2004 (2003).
- [98] R. M. Haddox, H. O. Finklea, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1694 (2004).
- [99] M. Cattabriga, V. Ferri, E. Tran, P. Galloni, M. A. Rampi, *Inorg. Chim. Acta* **360**, 1095 (2007).
- [100] Y. Xue, M. A. Ratner, *Phys. Rev. B* **69**, 085403 (2004).
- [101] T. Komura, T. Yamaguchi, H. Shimatani, R. Okushio, *Electrochim. Acta* **49**, 597 (2004).
- [102] W. Song, M. Okamura, T. Kondo, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **554–555**, 385 (2003).
- [103] B. A. Wallace, *Biophys. J.* **49**, 295 (1986).
- [104] D. N. Nelson, M. M. Cox, *Principles of biochemistry*, 4th edition, Freeman, New York (2005).
- [105] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 23rd edition, Hirzel, Weinheim (1998).

- [106] B. A. Cornell, V. Braach-Maksyvystis, L. G. King, P. D. J. Osman, B. Ragues, L. Wieczorek, R. J. Pace, *Nature* **387**, 580 (1997).
- [107] G. Favero, A. D'Annibale, L. Campanella, R. Santucci, T. Ferri, *Anal. Chim. Acta* **460**, 23 (2002).
- [108] S. R. Jadhav, D. Sui, R. M. Garavito, R. M. Worden, *J. Coll. Int. Sci.* **322**, 465 (2008).
- [109] A. E. Vallejo, C. A. Gervasi, *Bioelectrochemistry* **57**, 1 (2002).
- [110] M. Hepel, E. Tewksbury, *Electrochim. Acta* **49**, 3827 (2004).
- [111] O. Shirai, Y. Yoshida, S. Kihara, T. Ohnuki, A. Uehara, H. Yamana, *J. Electroanal. Chem.* **595**, 53 (2006).
- [112] M. A. Filler, S. F. Bent, *Prog. Surf. Sci.* **73**, 1 (2003).
- [113] C. Mui, M. A. Filler, S. F. Bent, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12256 (2003).
- [114] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
- [115] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980).
- [116] K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- [117] D. S. Karpovich, H. M. Schessler, G. J. Blanchard. *Self-assembled monolayers of thiols*. In A. Ulman (ed.), *Thin Films*, volume 24, 44–77. Academic Press, New York (1998).
- [118] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Phys. Chem.* **99**, 10966 (1995).
- [119] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97**, 1117 (1997).
- [120] M. Petri, D. M. Kolb, U. Memmert, H. Meyer, *Electrochim. Acta* **49**, 175 (2003).
- [121] G. E. Poirier, *Langmuir* **13**, 2010 (1997).
- [122] M. Schweizer, H. Hagenström, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **490**, L627 (2001).
- [123] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **43**, 4667 (1991).
- [124] P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2447 (1993).
- [125] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **10**, 2853 (1994).
- [126] M. F. Danisman, L. Casalis, G. Bracco, G. Scoles, *J. Phys. Chem.* **106**, 11771 (2002).
- [127] V. DeRenzi, D. Marchetto, R. Biagi, U. del Pennino, R. Di Felice, A. Selloni, *J. Phys. Chem.* **108**, 16 (2004).
- [128] J. Terry, R. Mo, C. Wigren, R. Cao, G. Mount, P. Pianetta, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **133**, 94 (1997).

- [129] H. N. Waltenburg, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 1589 (1995).
- [130] D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel. *Self-assembled nanostructures at silicon surfaces*. In H. S. Nalwa (ed.), *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, volume 9, 497–528. American Scientific Publishers (2004).
- [131] A. B. Sieval, R. Linke, G. Meijer, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **17**, 7554 (2001).
- [132] C. A. Richter, C. A. Hacker, L. J. Richter, E. M. Vogel, *Solid-State Electronics* **48**, 1747 (2004).
- [133] N. Shirahata, A. Hozumi, T. Yonezawa, *Chem. Rec.* **5**, 145 (2005).
- [134] Y. Liu, S. Yamazaki, S. Izuhara, *J. Organomet. Chem.* **691**, 5809 (2006).
- [135] R. Ernstofer, L. Gundlach, S. Felber, W. Storck, R. Eichberger, F. Willig, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25383 (2006).
- [136] W. J. Royea, A. Juang, N. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1988 (2000).
- [137] M. Ohashi, Y. Nakato, K. Mashima, *Chem. Lett.* **35**, 1360 (2006).
- [138] R. D. Rohde, H. D. Agnew, W.-S. Yeo, R. C. Bailey, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9518 (2006).
- [139] S. Takagusagi, T. Miyasaka, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **599**, 344 (2007).
- [140] J. A. Haber, I. Lauermann, D. Michalak, T. P. Vaid, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9947 (2000).
- [141] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J. N. Chazalviel, X. Wallart, *Electrochim. Acta* **43**, 2791 (1998).
- [142] P. Gorostiza, C. Henry de Villeneuve, Q. Y. Sun, F. Sanz, X. Wallart, R. Boukherroub, P. Allongue, *J. Phys. Chem. B* **110**, 5576 (2006).
- [143] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, *Electrochim. Acta* **45**, 3241 (2000).
- [144] P. Allongue, J.-N. Chazalviel, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, *J. Phys. Chem. C* **111**, 5497 (2007).
- [145] H. Yu, L. J. Webb, R. S. Ries, S. D. Solares, W. A. Goddard, J. R. Heath, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **109**, 671 (2005).
- [146] T. W. Hamann, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **110**, 22291 (2006).
- [147] A. Hermann, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **71**, 153311 (2005).
- [148] J. Zhao, Z. Huang, X. Yin, D. Wang, K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5653 (2006).
- [149] C. Creutz, B. S. Brunschwig, N. Sutin, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25181 (2006).
- [150] J. A. Henry, Y. Wang, M. A. Hines, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1765 (2004).

- [151] Y. J. Chabal, *Physica B* **170**, 447 (1991).
- [152] E. Lukevics, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 264 (1977).
- [153] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 407 (1979).
- [154] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [155] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **25**, 188 (1992).
- [156] J. M. Buriak, *Chem. Comm.* **12**, 1051 (1999).
- [157] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. edition, de Gruyter, Berlin (1995).
- [158] J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1056 (1997).
- [159] M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12631 (1993).
- [160] R. L. Cicero, C. E. D. Chidsey, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Langmuir* **18**, 305 (2002).
- [161] A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **14**, 1759 (1998).
- [162] A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **15**, 8288 (1999).
- [163] A. B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Adv. Mat.* **12**, 1457 (2000).
- [164] A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7225 (1996).
- [165] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **15**, 3831 (1999).
- [166] D. P. Wyman, J. Y. C. Wang, W. R. J. Freeman, *J. Org. Chem.* **28**, 3137 (1963).
- [167] K. Hassler, W. J. Koll, *J. Organomet. Chem.* **487**, 223 (1995).
- [168] S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron, A. Etchberry, *Langmuir* **18**, 5851 (2002).
- [169] S. Fellah, R. Boukherroub, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, *Langmuir* **20**, 6359 (2004).
- [170] R. Boukherroub, *Curr. Op. Solid State Sci.* **9**, 66 (2005).
- [171] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2462 (1998).

- [172] G. Cleland, B. R. Horrocks, A. J. Houlton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 4001 (1995).
- [173] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. M. Wayner, *Langmuir* **16**, 7429 (2000).
- [174] B. J. Eves, C. Fan, G. P. Lopinski, *small* **2**, 1379 (2006).
- [175] C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2415 (1997).
- [176] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortés, M. C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.* **550–551**, 161 (2003).
- [177] P. Allongue, F. Maroun, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S97 (2006).
- [178] A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1036 (2006).
- [179] G. A. Gamow, *Z. Phys. A* **51**, 204 (1928).
- [180] D. R. Jung, A. W. Czanderna, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **19**, 1 (1994).
- [181] G. C. Herdt, D. R. Jung, A. W. Czanderna, *Progr. Surf. Sci.* **50**, 103 (1995).
- [182] M. Tarlov, *Langmuir* **8**, 80 (1992).
- [183] G. C. Herdt, D. R. Jung, A. W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1275 (1995).
- [184] P. E. Colavita, M. S. Doescher, A. Molliet, U. Evans, J. Reddic, J. Zhou, D. Chen, P. G. Miney, M. L. Myrick, *Langmuir* **18**, (8503).
- [185] D. R. Jung, A. W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2402 (1994).
- [186] D. R. Jung, A. W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1337 (1995).
- [187] K. Konstadinidis, P. Zhang, R. L. Opila, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8052 (1999).
- [188] D. R. Jung, A. W. Czanderna, G. C. Herdt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1779 (1996).
- [189] A. Hooper, G. L. Fisher, K. Konstadinidis, D. Jung, H. Nguyen, R. Opila, R. W. Collins, N. Winograd, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8052 (1999).
- [190] H. Ahn, J. E. Whitten, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6565 (2003).
- [191] H. Kind, A. M. Bittner, O. Cavalleri, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7582 (1998).
- [192] P. K.-H. Ho, R. W. Filas, D. Abusch-Magder, Z. Bao, *Langmuir* **18**, 9625 (2002).
- [193] M. S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 349 (1987).

- [194] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richter, G. L. Borges, O. R. Gordon, O. R. Melroy, D. Yee, L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4472 (1995).
- [195] T. Will, *Untersuchungen zur Kupferabscheidung auf Au(111)-Elektroden: eine in situ STM Studie*, Doktorarbeit, Universität Ulm (1994).
- [196] T. Will, M. Dietterle, D. M. Kolb. *Nanoscale probes of the solid/liquid interface, Bd. E 288*. In A. A. Gewirth, H. Siegenthaler (eds.), *NATO ASI*, 137–. Kluwer, Dordrecht (1995).
- [197] O. Cavalleri, S. E. Gilbert, K. Kern, *Surf. Sci.* **377-379**, 931 (1997).
- [198] O. Cavalleri, A. M. Bittner, H. Kind, K. Kern, *Z. Phys. Chem.* **208**, 107 (1999).
- [199] M. Nishizawa, M. Ooi, K. Shimazu, H. Fujii, K. Uosaki, *Langmuir* **13**, 5215 (1997).
- [200] S. E. Gilbert, O. Cavalleri, K. Kern, *J. Phys. Chem.* **100**, 12123 (1996).
- [201] D. Oyamatsu, M. Nishizawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Langmuir* **14**, 3298 (1998).
- [202] T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Buettner, P. Oelhafen, *Adv. Mat.* **16**, 2024 (2004).
- [203] V. Ivanova, T. Baunach, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **50**, 4283 (2005).
- [204] M. Manolova, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Buettner, *Surf. Sci.* **590**, 146 (2005).
- [205] M. Manolova, H.-G. Boyen, J. Kucera, A. Groß, A. Romanyuk, P. Oelhafen, V. Ivanova, D. M. Kolb, *Adv. Mat.* **20**, 1 (2008).
- [206] A. Dakkouri, M. Dietterle, D. Kolb. *Festkörperpropleme*. In R. Helbig (ed.), *Adv. Sol. State Phys*, volume 36, 1–30. Vieweg, Braunschweig (1997).
- [207] P. Allongue. *Scanning tunneling microscopy of semiconductor electrodes*. In H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, volume 4, 3–61. Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [208] G. Wentzel, *Z. Phys.* **38**, 518 (1926).
- [209] H. A. Kramers, *Z. Phys.* **39**, 828 (1926).
- [210] L. Brillouin, *Comptes Rendus* **183**, 24 (1926).
- [211] S. Gasiorowicz, *Quantum physics*, 2nd edition, Wiley, New York (1996).
- [212] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [213] K. Siegbahn, C. Nordling, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA; Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 20 (1967).

- [214] C. Nordling, *Angew. Chem.* **84**, 144 (1972).
- [215] E. Sedlmayr. *Strahlungsprozesse und Optik in der Relativitätstheorie*. In H. Niedrig (ed.), *Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik*, 1298–1382. de Gruyter, Berlin (2004).
- [216] G. Wertheim. *X-ray photoelectron spectroscopy and related methods*. In A. K. Cheetham, P. Day (eds.), *Solid state chemistry: Volume 1: Techniques*, 84–121. Oxford University Press, Oxford (1987).
- [217] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern techniques in surface science*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [218] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 4th edition, Springer, Berlin (2003).
- [219] D. Coster, R. Kronig, *Physica* **2**, 13 (1935).
- [220] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1994).
- [221] A. Reitzle, *Untersuchungen zur elektrochemischen Metallabscheidung auf n-Si(111):H-Elektroden*, Dissertation, Universität Ulm (2003).
- [222] D. Kolb. *The initial stages of Metal Deposition as viewed by Scanning Tunneling Microscopy*. In R. C. Alkire, D. M. Kolb (eds.), *Adv. Electrochem. Sci. Engin.*, volume 7, 107–150. Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [223] W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1887 (1990).
- [224] D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **51(2)**, 109 (1996).
- [225] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, B. R. J., *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [226] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 (1992).
- [227] O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **94**, 329 (1992).
- [228] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5684 (2000).
- [229] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **375**, 5684 (1994).
- [230] L.-J. Wan, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Phys. Chem.* **99**, 9507 (1995).
- [231] K. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **14**, 952 (1998).
- [232] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.* **228**, 429 (1987).
- [233] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Solid State Ionics* **94**, 171 (1997).
- [234] D. Kolb, A. S. Dakkouri, N. Batina. *Nanoscale probes of the solid/liquid interface*. In A. A. Gewirth, H. Siegenthaler (eds.), *NATO ASI Series*, volume E, 263–. Kluwer, New York (1995).

- [235] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **31**, 1051 (1986).
- [236] M. Baldauf, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **38**, 2145 (1993).
- [237] M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **100**, 11375 (1996).
- [238] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4366 (1998).
- [239] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **443**, 19 (1999).
- [240] L. A. Kibler, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **461**, 155 (2000).
- [241] M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* **461**, 213 (2000).
- [242] A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, *J. Electroanal. Chem.* **534**, 107 (2002).
- [243] L. A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **498**, 175 (2002).
- [244] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D. M. Kolb, *J. Mol. Cat. A* **199**, 57 (2003).
- [245] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Angew. Chem.* **117**, 2116 (2005).
- [246] J. Tang, M. Petri, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **51**, 125 (2005).
- [247] L. A. Kibler, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 985 (2006).
- [248] D. Pletcher, R. I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.* **421**, 137 (1997).
- [249] D. Pletcher, R. I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.* **421**, 145 (1997).
- [250] L. A. Kibler, M. Kleinert, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 249 (1999).
- [251] M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, *J. Electroanal. Chem.* **510**, 67 (2001).
- [252] S. Langerock, L. Heerman, *J. Electrochem. Soc.* **151**, C155 (2004).
- [253] P. Zelenay, G. Horányi, C. K. Rhee, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **300**, 499 (1991).
- [254] R. Enderlein, A. Schenck, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Akademie Verlag, Berlin (1992).
- [255] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München (2002).
- [256] C. B. Duke, *Chem. Rev.* **96**, 1237 (1996).
- [257] F. Bechstedt, *Principles of surface physics*, Springer, Berlin (2003).
- [258] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 998 (1988).

- [259] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2104 (1989).
- [260] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
- [261] P. Jakob, Y. J. Chabal, *Chem. Phys.* **90**, 2897 (1991).
- [262] P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **40**, 1353 (1995).
- [263] J. J. Kelly, H. G. G. Philipsen, *Curr. Op. Solid State Mat. Sci.* **9**, 84 (2005).
- [264] P. Allongue, V. Costa Kieling, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1009 (1993).
- [265] P. Allongue, V. Costa Kieling, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1018 (1993).
- [266] H. E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert, R. J. Behm, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 275 (1991).
- [267] G. J. Pietsch, U. Köhler, M. Henzler, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 346 (1992).
- [268] G. J. Pietsch, U. Köhler, M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **73**, 4797 (1993).
- [269] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [270] H. Gerischer, P. Allongue, V. Costa Kieling, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **97**, 753 (1993).
- [271] E. S. Kooij, D. Vanmaekelbergh, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1296 (1997).
- [272] Y. Kang, J. Jorne, *Electrochim. Acta* **43**, 2398 (1998).
- [273] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, *Electrochim. Acta* **45**, 4591 (2000).
- [274] A. Venkateswara Rao, F. Ozanam, J. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 153 (1991).
- [275] K. W. Kolasinski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1270 (2003).
- [276] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 3rd edition, de Gruyter, Berlin (2008).
- [277] C. P. Wade, E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1679 (1997).
- [278] H. Gerischer. *Physical chemistry: An advanced treatise*. In H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (eds.), *chapt. 5*, 51–130. Academic Press, New York (1970).
- [279] A. Tomita, N. Matsuda, K. Itaya, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 534 (1990).
- [280] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta* **45**, 3255 (2000).
- [281] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1927 (1998).

- [282] R. J. Contolini, S. T. Mayer, R. T. Graff, L. Tarte, A. F. Bernhardt, *Solid State Technol.* **40**, 155 (1997).
- [283] C. Andricacos, C. Uzoh, J. U. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni, *IBM J. Res. Dev.* **42**, 567 (1998).
- [284] P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni, P. C. Andricacos, *IBM J. Res. Dev.* **49**, 3 (2005).
- [285] C. Gabrielli, P. Mocoteguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, *Electrochim. Acta* **51**, 1462 (2006).
- [286] T. Zambelli, M. L. Munford, F. Pillier, M.-C. Bernard, P. Allongue, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C614 (2001).
- [287] J. Zegenhagen, F. U. Renner, A. Reitzle, T. L. Lee, S. Warren, A. Stierle, H. Dosch, G. Scherb, B. O. Fimland, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **573**, 67 (2004).
- [288] A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **576**, 19 (2005).
- [289] A. J. Boulton, A. McKillop. *Structure of six-membered rings*. In A. R. Katritzky, C. W. Rees (eds.), *Comprehensive heterocyclic chemistry*, volume 2, 1–28. Pergamon Press, New York (1984).
- [290] A. R. Katritzky, *Hanbook of heterocyclic chemistry*, 1st edition, Pergamon Press, New York (1985).
- [291] M. P. Soriaga. *Molecular adsorption at single-crystal electrode surfaces*. In J. Lipkowski, P. N. Ross (eds.), *Structure of electrified interfaces*, 103–152. VCH, Weinheim (1993).
- [292] A. J. Boulton, A. McKillop. *Reactivity of six-membered rings*. In A. R. Katritzky, C. W. Rees (eds.), *Comprehensive heterocyclic chemistry*, vol. 2, volume 2, 29–68. Pergamon Press, New York (1984).
- [293] S. Basu, S.-H. Peng, G.-H. Lee, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **24**, 157 (2005).
- [294] W. Zhou, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **573**, 176 (2004).
- [295] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. edition, Teubner, Wiesbaden (2008).
- [296] W. Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, *Langmuir* **20**, 4590 (2004).
- [297] H.-G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedland, V. Ivanova, D. M. Kolb, S. Sakong, A. Gross, A. Romanyuk, M. Büttner, P. Oelhafen, *Nature materials* **5**, 394 (2006).
- [298] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- [299] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **100**, 403 (1990).
- [300] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **240**, 93 (1995).

- [301] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- [302] K. J. Ivin, *Olefin metathesis*, Academic Press, London (1983).
- [303] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **383**, 1 (1990).
- [304] M. C. Chakravorti, *Coord. Chem. Rev.* **106**, 205 (1990).
- [305] B. Krebs, A. Müller, H. Beyer, *Chem. Comm.* **8**, 263 (1968).
- [306] J. C. Hunter, A. Kozawa. *Manganese, Technetium, and Rhenium*. In A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (eds.), *Standard potentials in aqueous solution*, 444–451. Marcel Dekker, New York (1985).
- [307] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **27**, 1297 (1988).
- [308] Houben-Weyl, *Organische Rheniumverbindungen*, 13/9 (1984/86).
- [309] Gmelin, *Organorhenium compounds*, Syst.-Nr. 70.
- [310] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*, 6th edition, Wiley, New York (1999).
- [311] S. Tribalat, D. Delafosse, C. Piolet, *C. R. Acad. Sci. Paris* **261**, 1008 (1965).
- [312] S. Szabo, I. Bakos, *J. Electroanal. Chem.* **492**, 103 (2000).
- [313] R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, H. Gómez, R. Córdova, E. A. Dalchiele, *Electrochim. Acta* **46**, 4309 (2001).
- [314] H. Schumann, H. Oettel, *Metallografie*, 14th edition, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [315] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd edition, Elsevier, Oxford (1997).
- [316] J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* **200-202**, 131 (2000).
- [317] M. H. Klingele, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **241**, 119 (2003).
- [318] U. Beckmann, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **245**, 17 (2003).
- [319] N. Kumari, B. J. Sarmah, D. K. Dutta, *J. Mol. Catal. A* **266**, 260 (2006).
- [320] B. J. Sarmah, B. J. Borah, B. Deb, D. K. Dutta, *J. Mol. Catal. A* **289**, 95 (2008).
- [321] A. Cavaglioni, R. Cini, *Polyhedron* **16**, 4045 (1997).
- [322] R. Cini, A. Cavaglioni, E. Tiezzi, *Polyhedron* **18**, 669 (1999).
- [323] C. GuhaRoy, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.* **693**, 3923 (2008).
- [324] H. M. Burke, J. F. Gallagher, M. T. Indelli, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 2989 (2004).
- [325] B. E. Conway, E. Gileadi, M. Dzieciuch, *Electrochim. Acta* **8**, 143 (1963).

- [326] E. Gileadi, *Electrode kinetics*, 1st edition, VCH, New York (1993).
- [327] J. O. M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).
- [328] B. Conway, *Electrochemical supercapacitors*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- [329] T. Baunach, *Elektrochemische Studien an aromatischen Thiolfilmen auf Au(111)*, Dissertation, Universität Ulm (2004).
- [330] *Die STM-Aufnahme wurde freundlicherweise von Dr. Mila Manolova zur Verfügung gestellt.*
- [331] W. Schmickler, *Interfacial electrochemistry*, Oxford University Press, New York (1996).
- [332] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* **470**, 70 (1999).
- [333] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Comm.* **2**, 85 (2000).
- [334] L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, *Electrochim. Acta* **47**, 905 (2001).
- [335] A. Milchev, L. Heerman, *Electrochim. Acta* **48**, 2903 (2003).
- [336] E. Matthijs, S. Langerock, E. Michailova, L. Heerman, *J. Electroanal. Chem.* **570**, 123 (2004).
- [337] M. Venturi, A. Credi, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **185-186**, 233 (1999).
- [338] M. Manolova, M. Kayser, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, D. Mayer, A. Wirth, *Electrochim. Acta* **52**, 2740 (2007).
- [339] *Die STM-Aufnahme wurde freundlicherweise von Dipl. Chem. Felix Eberle zur Verfügung gestellt.*
- [340] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie (1978).
- [341] F. Eberle, M. Manolova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, J. Kucera, A. Gross, A. Romanyuk, P. Oelhafen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 341 (2010).
- [342] D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 1175 (1988).
- [343] A. R. Katritzky. *Structure of five-membered rings with two or more heteroatoms*. In A. R. Katritzky, C. W. Rees (eds.), *Comprehensive heterocyclic chemistry*, volume 5, 1–38. Pergamon Press, New York (1984).
- [344] A. R. Katritzky. *Reactivity of five-membered rings with two or more heteroatoms*. In A. R. Katritzky, C. W. Rees (eds.), *Comprehensive heterocyclic chemistry*, volume 5, 39–110. Pergamon Press, New York (1984).
- [345] F. Eberle, M. Kayser, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, M. Saitner, D. Mayer, A. Wirth, *Langmuir* **26**, 4738 (2010).

-
- [346] W. Zhou, *Structure and chemical composition of metallic and organic adsorbates on Pt(111) and Au(111)*, Dissertation, Universität Ulm (2004).
- [347] B. J. Lindberg, J. Hedman, *Chemica Scripta* **7**, 155 (1975).
- [348] F. Tao, Z. H. Wang, G. Q. Xu, *Surf. Sci.* **530**, 203 (2003).
- [349] X. Wallart, C. Henry de Villeneuve, P. Allongue, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7871 (2005).
- [350] R. Hunger, R. Fritsche, B. Jaeckel, W. Jägermann, L. J. Webb, N. S. Lewis, *Phys. Rev. B* **72**, 045317 (2005).
- [351] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interf. Anal.* **3**, 211 (1981).
- [352] H. Yu, L. J. Webb, J. R. Heath, N. S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 252111 (2006).
- [353] T. Yamada, M. Kawai, A. Wawro, S. Suto, A. Kasuya, *J. Chem. Phys.* **121**, 10660 (2004).
- [354] R. L. Cicero, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **16**, 5688 (2000).
- [355] S. Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7034 (2004).

Sachregister

- adiabatische Anregung, 38
- Adsorption
 - nicht-spezifische, 3
 - spezifische, 3
- Ätzgruben
 - n-Si(111), 60
 - Wachstum, 60
- Ätzprozess
 - n-Si(111), 59
- Aktivierung
 - thermische, 23
- Akzeptorniveaus, 10
- Alkoxylierung
 - thermische, 25
- Alkoxysilan, 26
- Ankergruppe, 14
- Anreicherungsschicht, 13
- Aryl-Radikal, 27
- Au(111), 49
 - Einheitsmasche, 52
 - Basisvektoren, 52
 - Modifikation, 44
 - Oxidation, 52
 - Austauschprozesse, 52
 - OH-Netzwerk, 52
 - Reaktionspfad, 52
 - Symmetrieabhängigkeit, 52
 - Phasenübergang, 49
 - Potentialfenster, 52
 - pzc, 49
 - Reduktion
 - Hysterese, 54
 - Rekonstruktion
 - Aufhebung, 20
 - potentialinduzierte, 51
 - thermisch induzierte, 49
 - Wasserstoffentwicklung, 52
- Augerübergänge, 38
- AuOH, 53
- Austrittsarbeit, 37
 - Spektrometer, 37
- backbone, 14
- Bandlücke, 10
- Bandverbiegung, 12
- Barrierenbreite, 36
- Barrierenhöhe
 - effektive, 36
- Bindungsenergie, 37
 - effektive, 38
- Biphenyl-4,4'-dithiol, 115
 - Komplexierung
 - Kupfer, 119
 - Silber, 119
- buried layer, 29
- Butler-Volmer-Gleichung, 6
- Caro'sche Säure, 47
- chemical vapour deposition, 19
- chemische Härte, 72
- chemische Verschiebung, 38
- Chemisorption, 19
- Chevron-Struktur, 49
- Chidsey-Mechanismus, 24
- Clusterwachstum, 10
- Cobalt, 78
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 79
- constant-current mode, 36
- constant-height mode, 36
- Coster-Kronig-Übergänge, 38

- Coulomb-Anziehung, 37
- dangling bonds, 22
- dative Bindung, 68
- Debye-Länge, 5
- Defektdichte, 29
- Defektelektronen, 10
- Defektzentren, 10
- Diffusion
- Aktivierungsbarriere, 29
- Diffusionsüberspannung, 9
- Donatorniveaus, 11
- Doppellagenstruktur, 58
- Doppelschicht
- diffuse, 4
 - elektrische, 3
 - starre, 3
- Dreielektrodenanordnung, 34
- Durchtrittsüberspannung, 9
- Eigenhalbleiter, 10
- Elektronegativität, 72
- Elektronen
- thermische Anregung, 10
- Elektronenspeicherring, 37
- Elektronentransferreaktion, 6
- Elektropolitur, 44
- Endgruppe, 17
- Energieverlustpeaks, 39
- energy loss tail, 39
- equivalent core approximation, 37
- ESCA, 37
- Exzitonen, 62
- Ferminiveau, 10
- final state, 37
- hole, 38
- Fischgräten-Struktur, 49
- Flachbandpotential, 12
- Franck-Condon-Prinzip, 38
- Frank-van der Merwe Wachstum, 7
- Freie Oberflächenenergie, 6
- Freie Reaktionsenthalpie
- molare, 5
- Galvanipotentiale, 5
- Galvanispannung, 5
- Gamow-Formel, 27
- gap states, 127
- Gasphasenabscheidung, 19
- Gesamtüberspannung, 9
- Gleichgewichtspotential, 6
- Gouy-Chapman-Kapazität, 5
- grafting, 19, 23
- elektrochemisches, 26
- Grignard-Verbindungen, 24
- Halbkristalllagen, 54
- Halbleiter, 10
- intrinsischer, 10
- Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, 61
- Halogenierung/Alkylierung, 24
- Helmholtz-Kapazität, 4
- Helmholtzfläche
- äußere, 3
 - innere, 3
- herringbone reconstruction, 49
- hopping-Mechanismus, 28
- HSAB-Prinzip, 72
- Hybridisierung, 23
- 1,3-Hydrid-Verschiebung, 26
- Hydrosilylierung, 23
- photonisch aktivierte, 24
 - radikalinduzierte, 23
 - thermisch aktivierte, 24, 45
- Hydroxylierung
- n-Si(111), 59
- Hyperoxidanion, 60
- initial state, 37
- Inselwachstum, 6
- Insertion, 23
- Insertionsreaktion, 24
- Ionentransferreaktion, 6
- Ionisationsenergie, 37
- Iridium
- Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 95

- Isolator, 10
- Kalomelektrode, 41
- Kapazität
- diffuse Doppelschicht, 5
 - Helmholtz-Schicht, 4
- Kernladung
- effektive, 37
- Komplexverbindungen, 68
- Kontaktpotential, 37
- Kontaktspannung, 65
- Kontaktwinkel, 6
- Konzentrationsüberspannung, 9
- Koopman's Theorem, 37
- Kopfgruppe, 14
- Korrelationsenergie, 37
- Krümmung
- negative, 12
 - positive, 12
- Kristallisationsüberspannung, 9
- Kupfer
- Abscheidung
 - n-Si(111):4-VPy, 133
 - n-Si(111):H, 64
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 101
 - Au(111)-BPDT, 119
 - n-Si(111):4-VPy, 134
- Löcher, 10
- Ladungsdurchtritt, 6
- Ladungsmenge, 34
- Ladungsträger
- Konzentration, 10
- Ladungsverteilung, 37
- Lagenwachstum, 6
- Langmuir-Blodgett-Methode, 19
- Langmuir-Film, 19
- Leerstelleninseln
- Au(111), 20
- Leitungsbandkante, 10
- Luggin-Kapillare, 41
- Majoritätsladungsträger, 11
- 4-Mercaptopyridin, 67
- Komplexierung
 - Cobalt, 79
 - Iridium, 95
 - Kupfer, 101
 - Palladium, 98
 - Rhenium, 76
 - Rhodium, 81
 - Silber, 103
 - Metall-Halbleiterübergang, 65
 - Metall-Molekül-Metall Kontakt
 - Tunnelwahrscheinlichkeit, 28
 - Metall-Molekül-Metall-Kontakt
 - Elektronentransport, 27
 - Potentialbarriere, 28
 - Tunnelbarriere, 27
 - Metallabscheidung, 6
 - auf SAMs, 28
 - elektrochemische, 7
 - Metathesereaktion, 23
 - Molekularstrahl-Epitaxie, 19
 - mushrooms, 29
 - n-Si(111)
 - Ätzung
 - Anisotropie, 59, 60
 - Flachbandpotential, 61
 - Hydroxylierung, 59
 - Passivierung, 60
 - n-Si(111):C₁₈H₃₇
 - Zyklovoltammogramm, 124
 - n-Si(111):4-VPy, 125
 - Komplexierung
 - Kupfer, 134
 - Palladium, 137
 - Rhodium, 137
 - Kupferabscheidung, 134
 - Zyklovoltammogramm, 125
 - n-Si(111):H, 22
 - Alkoxylierung, 25
 - oxidative Addition, 26
 - Bindungsenergie, 60
 - grafting, 23

- Halogenierung/Alkylierung, 24
- Kupferabscheidung, 64
- Metallabscheidung
 - elektrochemische, 63
- Modifikation, 45
- Oxidation, 60
- Reaktivität, 60
- Spaltung
 - homolytische, 60
- Naphtalin-2,6-dithiol, 121
 - Komplexierung
 - Silber, 121
- Nernstsche Gleichung, 6

- Oberflächenkristallisation, 21
- Oberflächenladungsdichte, 32
- Oberflächenpotential, 5
- 1-Octadecen, 123
- OMBE, 19
- OPD, 9
- Orbitalenergie, 37
- Organolithium-Verbindungen, 24

- Palladium
 - Abscheidung auf Au(111), 54
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 98
 - Au(111)-Taz, 108
 - n-Si(111):4-VPy, 137
- Passivierung
 - n-Si(111), 60
- Penetration, 29
- Peroxid-Anion, 60
- Phase
 - gestreifte, 21
 - stehende, 21
- Photoemission, 37
- physical vapour deposition, 19
- Physisorption, 19
- Polarisationseffekt, 37
- Potential
 - äußeres, 5
 - elektrochemisches der Elektronen, 5
 - elektrostatiches, 5
- Primäranregung, 38
- Primärpeak, 39

- Röntgenemissionsspektroskopie, 37
- Rückbindung, 58
- Radikale
 - freie, 23
- Radikalkettenreaktion, 23
- Radikalstarter, 23
- Rastertunnelmikroskop, 42
- Raumladungszone, 12
- RCA-Prozedur, 45, 58
- Reaktionsüberspannung, 9
- Rehybridisierung, 22
- Relaxationseffekt
 - extra-atomarer, 37
 - inter-atomarer, 37
 - intra-atomarer, 37
- Relaxationsenergie, 38
- Reorganisation, 37
- replacement turnover process, 52
- retrodativ Bindung, 68
- Rhenium, 73
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 76
- Rhodium, 80
 - Abscheidung
 - Au(111), 56
 - Au(111)-4-PyS, 85
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 81
 - Au(111)-Taz, 111
 - n-Si(111):4-VPy, 137
- RTO-Prozess, 53
- Rumpfelektron, 37

- SAM
 - Metallabscheidung
 - elektrochemische, 31
 - stromlose, 30
 - ω -Funktionalisierung, 30
 - Packungsdichte, 29

- PVD, 29
- SAM-Bildung, 21
- Schottky-Kontakt, 65
- Sekundäranregung, 38
- Selbstorganisation, 19
- self-assembly, 19
- sensitivity factor, 129
- shake-off-Prozesse, 38
- shake-up-Prozesse, 38
- Si(111), 58
 - Doppellagenstruktur, 58
 - Einheitsmasche, 133
 - Hybridisierung, 23
 - Oberflächendichte, 133
 - Spaltebene, 58
- Si-H
 - Addition
 - oxidative, 23
 - radikalische, 23
 - Bindungsstärke, 22
 - Funktionalisierung, 22
 - Substitution
 - nucleophile, 23
- σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus, 68
- Silanol, 59
- Silber
 - Komplexierung
 - Au(111)-4-PyS, 103
 - Au(111)-BPDT, 119
 - Au(111)-NDT, 121
- Silizium, 45, 58
 - Bandlücke, 62
 - Valenzbandkante, 62
 - Zustandsdichte, 62
- Siliziumoberfläche, 22
- Siliziumradikal, 24
- Silyl-Radikal, 27
- spacer, 14
- Spaltung
 - homolytische, 23
- Spannung
 - äußere, 5
- Störstellenhalbleiter, 10
- step-flow mechanism, 59
- STM, 35
- Stokes-Radius, 32
- Stranski-Krastanov Wachstum, 7
- Stromdichtetransient, 92
- Sulfat-Adschicht, 51
- superexchange, 28
- Superoxidanion, 60
- Synchrotronstrahlung, 37
 - Frequenzbereich, 37
- Thiazol, 103
 - Komplexierung
 - Palladium, 107
 - Rhodium, 111
- Thiol-SAM
 - Addition
 - oxidative, 20
 - Chemisorption
 - Reaktionsmechanismus, 20
- Transmissionskoeffizient, 35
- Tunnelbarriere, 27, 36
- Tunnelspannung, 35
- Tunnelstrom, 36
- Überpotentialabscheidung, 9
- Übersättigung
 - elektrochemische, 8
- Überspannung, 5
- Unordnungs-Ordnungs-Übergang, 51
- Unterpotentialabscheidung, 9
- UPD, 9
- Valenzbandkante, 10
- van der Waals-Energie, 20
- Verarmungsschicht, 13
- Verlustspektrum, 39
- 4-Vinylpyridin, 124
- Volmer-Weber Wachstum, 7
- Voltammetrie
 - zyklische, 34
- Voltapotentiale, 5
- Volumenabscheidung, 8

- Wachstum, 6
 pseudomorphes, 54
Wasserstoffperoxid-Anion, 60
Wasserstoffterminierung, 22, 45, 60
Wechselwirkungen
 SAM-intermolekular, 21
 SAM-Substrat, 21
Wirkungsquerschnitt, 39, 129
WKB-Näherung, 35
- XPS, 37
- ζ -Potential, 4
Zinkblendestruktur, 58
Zyklovoltammogramm, 34
 Au(111) in 0,1 M H₂SO₄, 51
 Oxidation, 53
 Palladiumabscheidung, 55
 Potentialfenster, 52
 Rhodiumabscheidung, 56
 Au(111)-4-PyS in 0,1 M H₂SO₄, 69
 Rhodiumabscheidung, 88
 Au(111)-Taz in 0,1 M H₂SO₄, 105
 n-Si(111):C₁₈H₃₇ in 0,1 M H₂SO₄,
 124
 n-Si(111):H in 0,1 M H₂SO₄, 62
 Kupferabscheidung, 64
 n-Si(111):4-VPy in 0,1 M H₂SO₄,
 126
 Kupferabscheidung, 133

Publikationsliste

- (1) Y. JELIAZOVA, M. KAYSER, B. MILDNER, A. W. HASSEL, D. DIESING: „Temperature stability of thin anodic oxide films in metal/insulator/metal structures: A comparison between tantalum and aluminium oxide“ *Thin Solid Films* **500** (2006) 330.
- (2) M. MANOLOVA, M. KAYSER, D. M. KOLB, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, D. MAYER, A. WIRTH: „Rhodium deposition onto a 4-mercaptopyridine SAM on Au(111)“ *Electrochimica Acta* **52** (2007) 2740.
- (3) F. EBERLE, M. KAYSER, D. M. KOLB, H.-G. BOYEN, M. SAITNER, MARC D'OLIESLAEGER, D. MAYER, A. WIRTH: „The Metallization of Organic Surfaces: Pd on Thiazol“ *Langmuir* **26** (2010) 4738.
- (4) D. KÓVACZ, M. KAYSER, D. DIESING, E. HASSELBRINK: „Non-adiabatic energy dissipation in the adsorption of Au atoms on Au surfaces“ *Journal of Chemical Physics* in Vorbereitung.

In (2) und (3) sind Teile der Dissertation publiziert.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, mich dabei begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. M. Kolb für die Möglichkeit in seinem Institut auf einem aktuellen und hochinteressanten Thema eigenständig geforscht haben zu dürfen. Es war ein großes Glück von Herrn Prof. Dr. Kolb in seinem renommierten Institut lernen zu dürfen und durch ihn in Kontakt zu Persönlichkeiten eines hochrangigen wissenschaftlichen Umfeldes zu gelangen. Darüber hinaus möchte ich mich für die Teilnahme an zahlreichen wissenschaftlichen Ereignissen wie den Gerischer Symposien der Jahre 2005 und 2008, dem *Symposium on Metal Deposition for Emerging Nanoelectronic Applications* auf Schloss Reisenburg, sowie dem *Bunsen Colloquium on Electrochemistry in the Nanoregime* im Kloster Roggenburg bedanken.

Herrn Prof. Dr. Axel Groß danke ich herzlich, sich freundlicherweise für das Zweitgutachten bereit erklärt zu haben.

Meinen Wahlmitgliedern für die Prüfungskommission Frau Prof. Dr. Ute Kaiser, Herrn Prof. Dr. Klaus Thonke und Herrn Prof. Dr. Werner Tillmetz möchte ich vielmals für ihre freundliche Bereitschaft danken.

Herrn Prof. Dr. Hans-Gerd Boyen danke ich besonders für die Durchführung und Auswertung der ebenso wichtigen wie aufschlussreichen XPS-Messungen und die Zurverfügungstellung der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Manfred Buck möchte ich herzlich für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen während der gemeinsamen Arbeit im Labor und die herzliche Freundlichkeit während der ebenso informativen wie unterhaltsamen Gespräche danken.

I want to thank Dr. Tamás Pajkossy for being an outstanding scientist who is always willing to share his knowledge and at the same time an incredibly humorous and kind human being.

Ich möchte mich bei Herrn Dipl. Chem. Felix Eberle für die konstruktive und heitere Zusammenarbeit bedanken. Trotz eines nicht immer einfachen Laborkollegen hat er nie resigniert und mir stets geholfen eine objektivere Sicht der Dinge zu entwickeln. Die gemeinsame Zeit in unserem geliebten *thio-lab* wird mir immer in bester Erinnerung bleiben.

Frau Dr. Mila Manolova danke ich für die nette Zusammenarbeit und die freundliche Zurverfügungstellung einiger ihrer schönen STM-Aufnahmen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe des Instituts für Elektrochemie, Herrn Dr. Ludwig Kibler, Herrn Dr. Felice Simeone, Herrn Dipl. Chem. Peter Schäfer und Herrn Ph. D. Khaled Soliman danke ich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Herrn Reinhard Liske von der wissenschaftlichen Werkstatt danke ich vielmals für die Hilfe und die Unterstützung in allen Belangen der Elektronik und Technik. Frau Constanze Duvigneau danke ich für die Hilfe im Labor, sowie die Betreuung des Chemikalien- und Materialbestandes. Bei Frau Ute Thomas bedanke ich mich vielmals für die Organisation und ihre Hilfe in Verwaltungsangelegenheiten. Trotz aller Arbeit hatte sie immer ein offenes Ohr für alle erdenklichen Anliegen und Probleme.

Ein herzlicher Dank auch an die gesamte Gruppe *Theoretical Electrochemistry* um Herrn Priv.-Doz. Dr. Timo Jacob, Herrn Dr. Josef Anton, Herrn Ph. D. John Keith, Frau Ph. D. Sudha Venkatachalam und Herrn Dipl. Chem. Jochen Bandlow für ihre stetige Bereitschaft zum Informationsaustausch und zu wissenschaftlicher Diskussion sowie das freundschaftliche Verhältnis.

Zu größtem Dank verpflichtet bin ich meinen Eltern Heinz-Joachim und Gabriele Kayser für jede erdenkliche Hilfe, ihre immerwährende Unterstützung und ihr unerschöpfliches Interesse an meinen Tätigkeiten während der Promotion und des gesamten Studiums.

Meiner Frau Neşe Kayser danke ich von ganzem Herzen für ihre Liebe, ihre Geduld, ihr Verständnis und ihren bedingungslosen Beistand.

Ein besonderer Dank gilt der BASF AG für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotions-Stipendium. Darüber hinaus möchte ich mich für diverse Einladungen zur und Aufenthalte bei der BASF AG in Ludwigshafen im Rahmen der Forschungsk Kooperation auf dem Gebiet der *seedless barriers* bedanken. Besondere Erwähnung sollen dabei Herr Dr. Dieter Mayer und Frau Dr. Alexandra Wirth für die Organisation und freundliche Betreuung sowie Frau Mühlbeier für die Durchführung und Frau Dr. Hirth für die Auswertung der XPS-Messungen finden.