

Bestimmung der Abstandsabhängigkeit  
des Tunnelstroms zur Charakterisierung  
von Einzelmolekülkontakten und zur  
Untersuchung der elektrochemischen  
Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten  
auf Gold(111)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Chem. Marcel Lang

Referent:	Prof. Dr. Rolf Schuster
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
Tag der mündlichen Prüfung:	15.10.2019

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Danksagung</b>	<b>IX</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie . . . . .	4
2.1.1. Rastertunnelmikroskopie . . . . .	4
2.1.2. Distanztunnelspektroskopie . . . . .	8
2.2. Einzelmolekülmessungen . . . . .	10
<b>3. Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten</b>	<b>13</b>
3.1. Experimente zur Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten . . .	18
3.1.1. Leitfähigkeitsmessungen an Einzelmolekülkontakten . . . . .	18
3.1.2. Spannungsspektroskopie an Einzelmolekülkontakten . . . . .	25
3.2. Ergebnisse und Diskussion der Messungen an Einzelmolekülkontakten	27
3.2.1. Octandithiol in Mesitylen . . . . .	27
3.2.2. Ferrocenhexanthiol in Mesitylen . . . . .	33
<b>4. Untersuchungen an der Grenzschicht Gold(111) Ionische Flüssigkeit</b>	<b>41</b>
4.1. Besonderheit der elektrochemischen Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten . . . . .	41
4.2. Untersuchte Ionische Flüssigkeiten . . . . .	48
4.3. Experimente zur Untersuchung der fest-flüssig Grenzschicht im System Gold(111) Ionische Flüssigkeit . . . . .	51
4.3.1. Experimentelle Details . . . . .	51
4.3.2. Experimenttypen zur Untersuchung der Tunnelbarriere . . . .	53
4.3.3. Kriterien für die Auswahl der DTS-Spektren . . . . .	63

4.4. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	69
4.4.1. Ergebnisse und Diskussion der DTS-Messungen . . . . .	69
4.4.2. Ergebnisse und Diskussion der STM-Bilder . . . . .	89
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>
<b>A. Verwendete Chemikalien und Materialien</b>	<b>122</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema für das Tunneln zwischen zwei Elektroden . . . . .	7
2.2. Visualisierung der Vorstellungen zur Transitionvoltage . . . . .	12
3.1. Schematischer Aufbau eines mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakt Experiments . . . . .	14
3.2. Schematische Darstellung eines STM-Bruchkontaktes . . . . .	15
3.3. Struktur von 1,8-Octandithiol und 6-(Ferrocenyl)hexanthiol . . . . .	17
3.4. Messzelle des STMs . . . . .	19
3.5. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	21
3.6. Vergleich verschieden ausgewählter Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	22
3.7. 3D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol . . . . .	23
3.8. Strom-Spannungskurve eines Octandithiolmoleküls . . . . .	26
3.9. 2D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol . . . . .	27
3.10. 3D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol . . . . .	28
3.11. 2D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol mit Gaußfits . . . . .	29
3.12. 3D-Histogramme der Leitfähigkeit von Octandithiol und der Transitionvoltage . . . . .	31
3.13. Histogramme der Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol . . . . .	34
3.14. 3D-Histogramme der Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol . . . . .	36
3.15. Auftragung der Bindungsenergie verschiedener funktioneller Gruppen auf Gold gegen die Kontaktleitfähigkeit . . . . .	37
3.16. 3D-Histogramme der Strom-Spannungskurven, Leitfähigkeitskurven und TVS von Ferrocenhexanthiol und Mesitylen . . . . .	38
4.1. Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von $\gamma$ . . . . .	44
4.2. Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von $\alpha$ . . . . .	45
4.3. Elektrostriktion, overscreening und crowding in Ionischen Flüssigkeiten . . . . .	47
4.4. Strukturformeln der Ionen . . . . .	48
4.5. Aufbau des Potentiostaten . . . . .	51
4.6. Zellpotentialvariation bei konstanter Tunnelspannung . . . . .	53
4.7. Abstandsvariation bei konstanter Tunnelspannung und langsamer Zellpotentialvariation $E_{Pt} = -0.5$ V, $U_T = 100$ mV . . . . .	56
4.8. Barrierenhöhenverlauf in Abhängigkeit des Zellpotentials in [BMP][TFSA] und [EMIM][TFSA] . . . . .	57

4.9. Darstellung der Rohdaten einer Einzelmessung in [EMIM][FSA] . . . . .	59
4.10. Vorgehen bei der Bestimmung der Barrierenhöhen aus den I vs Z Daten	60
4.11. 3D Histogramm der Barrierenhöhen bei einem Zellpotential und Auf- tragung der Barrierenhöhen gegen Abstand und Zellpotential . . . . .	61
4.12. Beispielbild einer aussortierten Messung in [BMP][TFSA] . . . . .	63
4.13. Sieben DTS-Spektren in [BMP][FSA] aufgenommen an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Spitzen und Oberflächen . . . . .	68
4.14. Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMP][TFSA] . . . . .	69
4.15. Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMIM][TFSA] . . . . .	70
4.16. Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [EMIM][TFSA] . . . . .	71
4.17. Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMP][FSA] . . . . .	71
4.18. Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [EMIM][FSA] . . . . .	72
4.19. Barrierenverlauf für verschiedene Elektrodenabstände unter Berück- sichtigung der Bildeffekte . . . . .	75
4.20. Berechnete Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhö- hen in [EMIM][FSA] . . . . .	80
4.21. Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen für [EMIM][FSA] für verschiedene Orientierungen der Ionen . . . . .	81
4.22. Berechnete Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhö- hen in [BMP][FSA] . . . . .	82
4.23. Berechnete Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhö- hen in [EMIM][TFSA] . . . . .	82
4.24. Berechnete Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhö- hen in [BMIM][TFSA] . . . . .	83
4.25. Berechnete Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhö- hen in [BMP][TFSA] . . . . .	84
4.26. STM-Bilder aufgenommen in [BMP][TFSA] . . . . .	90
4.27. STM-Bilder aufgenommen in [BMP][FSA] . . . . .	92
4.28. STM-Bilder aufgenommen in [BMIM][TFSA] . . . . .	93
4.29. STM-Bilder aufgenommen in [EMIM][TFSA] . . . . .	94

4.30. STM-Bilder aufgenommen in [EMIM][FSA] . . . . . 95



# Tabellenverzeichnis

3.1. Vergleich der gemessenen Leitfähigkeiten von Octandithiol mit Literaturdaten . . . . .	30
4.1. Verwendete Maße, Volumina und aus den Volumina berechnete Elektronendichten . . . . .	79
4.2. Vergleich der Schichtdicken aus AFM-Messungen mit den Schichtdicken aus DTS-Messungen . . . . .	86

# Abkürzungsverzeichnis

STM	Rastertunnelmikroskop
DTS	Distanztunnelspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop
TVS	<i>transition voltage</i>
$G_0$	Leitwertquantum
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZC	<i>potential of zero charge</i>
[BMP] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[BMIM] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
[EMIM] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[TFSA] <sup>-</sup>	Bis(trifluoro-methansulfonyl)imid
[FSA] <sup>-</sup>	Bis(trifluoro-sulfonyl)imid
DEMS	Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Rolf Schuster, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Außerdem möchte ich mich für die Unterstützung, bei allen fachlichen und technischen Fragen und Problemen, bedanken.

Ich danke auch:

- Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner, für die Übernahme des Koreferats.
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, ohne deren präzise Arbeit vieles nicht möglich gewesen wäre.
- allen Kolleginnen und Kollegen, die mein Leben in dieser Zeit durch fachliche, aber auch unfachliche Gespräche bereichert haben.
- meiner Familie, für die Unterstützung und den Rückhalt.
- meiner Lebensgefährtin, die immer Verständnis für meine Launen hatte.



"Das, was aus Bestandteilen so zusammengesetzt ist, dass es ein einheitliches Ganzes bildet – nicht nach Art eines Haufens, sondern wie eine Silbe –, das ist offenbar mehr als bloß die Summe seiner Bestandteile. Eine Silbe ist nicht die Summe ihrer Laute: ba ist nicht dasselbe wie b plus a, und Fleisch ist nicht dasselbe wie Feuer plus Erde."

*Aristoteles*



# 1. Einleitung

Im Zeitraum zwischen 1970-2011 hat sich die Anzahl von Transistoren in Mikroprozessoren etwa alle zwei Jahre verdoppelt [1]. Dabei wurde 2011 eine Transistordichte von  $10^6$  Transistoren pro  $\text{nm}^2$  erreicht. Seitdem hat sich die Dichte auf  $10^{-3}$  Transistoren pro  $\text{nm}^2$  erhöht [2]. Die heutigen eingesetzten Transistoren basieren alle auf Halbleitermaterialien. Der minimalen Baugröße dieser Transistoren sind sowohl durch die technischen Möglichkeiten bei der Fertigung, als auch physikalisch, Grenzen gesetzt [3, 4].

Aufgrund dieser Probleme wurde bereits in den 1970er Jahren begonnen nach einer Alternative zu Mikrochips auf Halbleiterbasis zu suchen. So entstand die Idee Moleküle als „Bauteile“ für elektrische Schaltkreise zu verwenden. Wenn einzelne Moleküle Transistoren ersetzen könnten, wären Dichten von einem Transistor pro  $\text{nm}^2$  erreichbar. Als erstes „Bauteil“ für die Entwicklung molekularer Schaltkreise wurde 1974 von Aviram und Ratner die Verwendung eines Hemiquions als Diode vorgeschlagen [5]. Die Diodeneigenschaft kommt dadurch zustande, dass das Molekül in einen elektronenreichen und elektronenarmen Teil unterteilt ist. Dadurch soll das Molekül die Eigenschaften einer p-n-Diode nachbilden. In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Moleküle als Bauteile vorgeschlagen, wie zum Beispiel Speicher und Transistoren [6–8].

Die notwendigen Techniken zur experimentellen Untersuchung der elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle waren jedoch zu dieser Zeit noch nicht entwickelt. So fehlten bis zur Entwicklung des STMs 1982 [9] und des AFMs [10] geeignete Methoden zur Kontaktierung einzelner Moleküle. Dennoch sollte es bis zum Ende der 1990er Jahre dauern bis STM und AFM Techniken zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle und einzelner Atome etabliert wurden [11–17]. 2001 wurde dann erstmals die Diodeneigenschaft eines Moleküls experimentell bestätigt [18], dabei wurde der von Aviram und Ratner vorgeschlagene Mechanismus bestätigt. Ein weiterer Meilenstein für die Untersuchung molekularer Schaltkreise war die Verwendung der STM-Bruchkontakt-Methode zur Herstellung von Einzelmolekülkontakten [19].

Die Verwendbarkeit von Molekülen als Transistoren zu untersuchen ist schwierig, da dazu ein Aufbau mit drei Elektroden notwendig wird. Eine Möglichkeit einen



solchen Aufbau zu realisieren besteht darin, die STM-Bruchkontaktmethode in einem elektrochemischen System mit Potentiostaten zu verwenden. Dabei stellen die Oberfläche und die Spitze die Source- und Drainelektroden dar. Der Elektrolyt fungiert dabei als Gateelektrode [20–23].

Um letztendlich einen molekularen Schaltkreis zu realisieren, muss auch die Umgebung der Moleküle berücksichtigt werden, da, sofern eine Elektrolytlösung verwendet wird, diese auch Auswirkungen auf den Elektronentransport durch das Molekül hat [24, 25]. Dabei ist es von Vorteil für die Haltbarkeit eines so realisierten Schaltkreises, wenn das Lösemittel elektrochemisch stabil ist. Dadurch sind größere Gatespannungen verwendbar. Vorteilhaft ist es auch, wenn das Lösungsmittel einen geringen Dampfdruck aufweist, damit es nicht verdunstet. Deshalb kommen als mögliche Lösungsmittel Ionische Flüssigkeiten in Betracht. Erste Experimente zu Untersuchung von Transistoreigenschaften von Einzelmolekülen in Ionischen Flüssigkeiten wurden bereits durchgeführt [26], dabei konnte die Transistoreigenschaft eines organischen Redoxmoleküls in einer Ionischen Flüssigkeit demonstriert werden. Die Kontaktierung des Moleküls wurde durch die STM-Bruchkontaktmethode vorgenommen. Das “Schalten“ des Moleküls erfolgte durch die reversible Oxidation und Reduktion des Moleküls durch elektrochemische Potentialkontrolle in einem Vier-Elektrodenaufbau. Die oxidierte Form des Moleküls wies dabei eine um das Vierfache erhöhte Leitfähigkeit, im Vergleich zur reduzierten Form, auf.

Die erste Ionische Flüssigkeit wurde bereits 1914 von Paul Walden beschrieben. Als Ionische Flüssigkeiten werden Salze mit Schmelztemperaturen unter  $100^{\circ}\text{C}$  bezeichnet. Seitdem wurden mehr als 18000 Veröffentlichungen zu Ionischen Flüssigkeiten geschrieben [27]. Trotz der großen Anzahl an Publikationen ist die Frage, wie die elektrochemische Grenzschicht Ionischer Flüssigkeiten vollständig beschrieben werden kann, nicht beantwortet. Die Grenzschicht Ionischer Flüssigkeiten weist einige Besonderheiten auf, die bei der Verwendung als Elektrolyt für molekulare Schaltkreise relevant sein können. Von besonderer Bedeutung bei der Verwendung in molekularen Schaltkreisen könnten dabei, die in Ionischen Flüssigkeiten auftretenden Ladungszillationen senkrecht zur Oberfläche, sein (siehe Abschnitt 4.1). Mit den Untersuchungen der Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten beschäftigt sich der zweite und größere Teil dieser Arbeit (siehe Kapitel 4).

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Redoxmolekülen unter elektrochemischen Bedingungen.

Dazu musste als erster Schritt die STM-Bruchkontaktmethode zur Messung von Leitfähigkeiten einzelner Moleküle, sowie die Spektroskopie von Bruchkontakten mit dem im Arbeitskreis entwickelten STM etabliert werden. Octandithiol diente dabei als nicht redoxaktives Testmolekül zur Überprüfung der Eignung von Hardware und Software. Anschließend wurde als einfach aufgebautes Redoxmolekül, Ferrocenhexanthiol mit der STM-Bruchkontaktmethode untersucht, dabei wurden zur Erforschung der elektrischen Eigenschaften von Ferrocenhexanthiol sowohl Leitfähigkeitsmessungen, als auch Spannungsspektroskopie Experimente an Einzelmolekülkontakten durchgeführt.

Um Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt bei der Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten einsetzen zu können, sind genauere Kenntnisse über die Grenzschicht der Ionischen Flüssigkeiten notwendig. Dabei ist die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand sowie vom Zellpotential von besonderem Interesse für den Einsatz als Elektrolyt in STM-Bruchkontaktmessungen. Deshalb wurde die lokale Tunnelbarriere in Abhängigkeit vom Zellpotential untersucht. Dazu wurden drei verschiedene Experimenttypen entwickelt.

In Kapitel zwei dieser Arbeit sollen zunächst die theoretischen Grundlagen des Tunneleffekts, der Distanztunnelspektroskopie und der elektrischen Eigenschaften von Einzelmolekülkontakten erläutert werden. In Kapitel drei dieser Arbeit werden die Experimente und die Ergebnisse zur Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten vorgestellt. Die Untersuchungen der elektrochemischen Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten werden in Kapitel vier dieser Arbeit vorgestellt, dazu erfolgt zunächst eine kleine Einführung zu Besonderheiten der elektrochemischen Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten. Danach werden die verschiedenen Experimenttypen erläutert und anschließend die Ergebnisse zur Untersuchung der Tunnelbarriere der Grenzschicht vorgestellt, am Ende des Kapitels werden die STM-Aufnahmen der elektrochemischen Grenzschicht vorgestellt und diskutiert. In Kapitel fünf werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammengefasst.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie

#### 2.1.1. Rastertunnelmikroskopie

Rastertunnelmikroskopie nutzt den Tunneleffekt zur Untersuchung von leitfähigen Oberflächen. Der Tunneleffekt beschreibt das Phänomen, dass Teilchen eine Barriere durchdringen können, auch wenn die Energie der Teilchen nicht ausreicht um die Barriere zu überwinden. Für ein einfaches eindimensionales Modell ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit der Energie  $E$  und Masse  $m$  die rechteckige Barriere mit der Höhe  $V$  und der Dicke  $z$  durchdringt, gegeben durch [28]:

$$P \propto e^{-2\kappa z} \quad (2.1)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar}. \quad (2.2)$$

Für Elektronen ist bei hinreichend kleinem Abstand ( $\leq$  nm) die Wahrscheinlichkeit ausreichend hoch um zwischen zwei Elektroden bei angelegter Spannung einen Strom (pA- $\mu$ A) messen zu können. Die exponentielle Abhängigkeit des Stroms vom Abstand ist dabei für die hohe Abstandsauflösung verantwortlich.

Im Rastertunnelmikroskop wird diese Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms genutzt, um eine Oberfläche „abzutasten“. Dazu wird zwischen eine elektrisch leitfähige Oberfläche und eine elektrisch leitfähige Spitze eine Spannung angelegt. Dann wird die Spitze solange an die Oberfläche angenähert, bis ein Strom zwischen der Spitze und der Oberfläche gemessen werden kann. Die notwendige Präzision der Spitzenbewegung wird durch Piezokristalle ermöglicht. Um ein Bild von einer Oberfläche zu erhalten, wird dann die Spitze in einem XY-Raster so über die Oberfläche bewegt, dass der Strom dabei konstant bleibt. Aus dem Bewegungsprofil der Spitze wird dann in erster Näherung gemäß Gleichung 2.1 ein Höhenprofil der Oberfläche erhalten.

Diese einfache Beschreibung, die lediglich das Verhalten des Elektrons innerhalb der Barriere beschreibt, gilt jedoch nur für Aufnahmen mit einer lateralen Auflösung

im Nanometerbereich, Interpretationen von Aufnahmen mit höherer Auflösung bedürfen genauerer Modelle, die auch die elektronische und geometrische Struktur der Elektroden und der Barriere in die Beschreibung mit einbeziehen.

Erst bei einer genaueren Beschreibung kann gezeigt werden, dass der Tunnelstrom nicht nur vom Abstand abhängt, sondern auch proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe, der Spitze und deren Geometrie ist. Der Tunnelstrom kann im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung nach Gleichung 2.3 beschrieben werden [29].

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{S,O} f(E_S) [1 - f(E_O + eU_T)] |M_{SO}|^2 \delta(E_S - E_O). \quad (2.3)$$

$f(E)$  ist die Fermifunktion der Oberfläche bzw. der Spitze,  $U_T$  die angelegte Spannung,  $M_{SO}$  das Tunnelmatrixelement zwischen den den Zuständen  $\Psi_S$  der Spitze und den Zuständen  $\Psi_O$  der Oberfläche,  $E_S$  ist die Energie des Zustandes  $\Psi_S$  ohne Tunnelstrom,  $E_O$  ist dementsprechend die Energie des Zustandes  $\Psi_O$ .

Für kleine Spannungen und Raumtemperatur lässt sich die Gleichung vereinfachen zu:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_T \sum_{S,O} |M_{SO}|^2 \delta(E_O - E_F) \delta(E_S - E_F). \quad (2.4)$$

Durch die Deltafunktion werden nur die Zustände an der Fermienergie berücksichtigt, alle anderen Zustände werden vernachlässigt. Ein grundlegendes Problem ist die Berechnung des Tunnelmatrixelements. Eine Möglichkeit zur Berechnung des Tunnelmatrixelements ist Gleichung 2.5 [30]

$$M_{SO} = \frac{\hbar}{2m_e} \int \left( \Psi_S^* \frac{\delta \Psi_O}{\delta x} - \Psi_O \frac{\delta \Psi_S^*}{\delta x} \right) dS \quad (2.5)$$

Das Tunnelmatrixelement ist somit das Integral über die gesamte Oberfläche im Bereich der Tunnelbarriere. Es wird meist von einer mikroskopisch glatten Oberfläche ausgegangen. Die genaue Geometrie der Spitze ist unbekannt, im einfachsten Fall

wird eine s-Wellenfunktion angenommen. Für eine solche Spitze mit dem Spitzenradius  $R$  an der Position  $\vec{r}_0$ , lässt sich Gleichung 2.4 weiter vereinfachen [31]:

$$I \propto \sum_O |\Psi_S(\vec{r}_0)|^2 e^{2\kappa R} \delta(E_O - E_F). \quad (2.6)$$

Damit wird deutlich, dass die Spitze die lokale Zustandsdichte an der Fermienergie der Oberfläche abtastet. Diese Beschreibung ist für metallische Spitzen und Metalloberflächen meist ausreichend [32].

Eine Beschreibung des Tunnelstroms für größere Spannungen ist ausgehend von der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (Gl.2.7) möglich. Um das Verhalten für größere Spannungen zu beschreiben, wird über die Tunnelspannung integriert [33].

$$I = \int_0^{eU_T} \rho_O(r, E) \rho_S(r, (-eV + E)) T(E, eU_T, z) dE \quad (2.7)$$

$\rho_O(z, E)$  und  $\rho_S(z, E)$  beschreiben die Zustandsdichten von Oberfläche und Spitze an der Position  $r$  und mit der Energie  $E$  relativ zu der jeweiligen  $E_F$ .  $T$  steht für die Transmissionswahrscheinlichkeit und lässt sich mit Gleichung 2.8 beschreiben.

$$T(E, U_T) = \exp\left(-\frac{2z\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_O + \Phi_S}{2} + U_T/2 - E}\right) \quad (2.8)$$

In Gleichung 2.8 steht  $z$  für den Abstand von Oberfläche und Spitze,  $m_e$  für die Ruhemasse des Elektrons.  $\Phi_O$  und  $\Phi_S$  stehen für die Austrittsarbeiten von Oberfläche und Spitze. Der Tunnelprozess nach Gleichung 2.7 und Gleichung 2.8 ist in Abbildung 2.1 visualisiert.

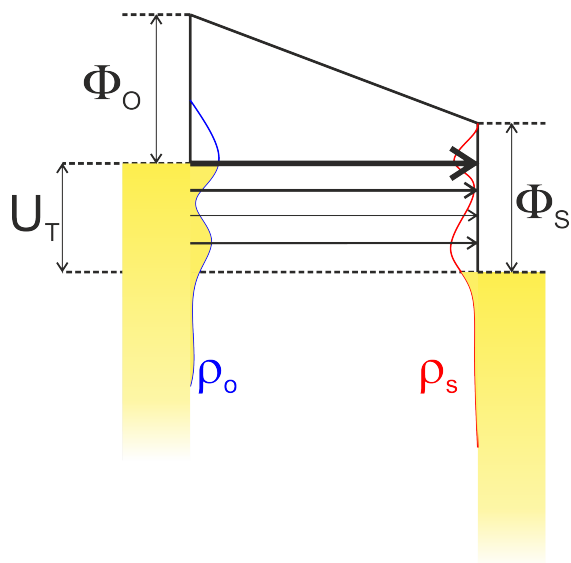


Abb. 2.1.: Schema für das Tunneln zwischen zwei Elektroden. Die Oberfläche (links) ist negativ polarisiert, Elektronen tunneln von besetzten Zuständen der Oberfläche zu unbesetzten der Spitze ( $U_T < 0$ ;  $I_T > 0$ ) (rechts). Die Dicke der Pfeile deutet den jeweiligen Anteil am Gesamtstrom an.

### 2.1.2. Distanztunnelspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Distanztunnelspektroskopie eingesetzt. In der Distanz-Tunnelspektroskopie wird die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms bei konstanter Tunnelspannung untersucht. Aus der Änderung des Stroms mit dem Abstand lässt sich eine lokale Tunnelbarriere berechnen. Ausgehend von der WKB-Näherung (Gl.2.7) hängt die Transmissionswahrscheinlichkeit von der lokalen Austrittsarbeit der Oberfläche ( $\Phi_O$ ) und der Austrittsarbeit der Spitze ( $\Phi_S$ ) ab. Für niedrige Tunnelspannungen gilt [28]:

$$T = \exp\left(-\frac{-2z\sqrt{2m_e}}{\hbar}\sqrt{\frac{\Phi_O + \Phi_S}{2}}\right) \quad (2.9)$$

Der Tunnelstrom ist, da die Zustandsdichten in Gleichung 2.7 nicht von  $z$  abhängig sind, proportional zu:

$$I \propto \frac{U_T}{z} \exp\left(-\frac{-2z\sqrt{2m_e}}{\hbar}\sqrt{\Phi_{\text{lokal}}}\right) \quad (2.10)$$

Da der Absolutwert von  $z$  und der Proportionalitätsfaktor nicht bekannt sind wird der Abstand variiert und man erhält die Barriere über die Ableitung nach  $z$  [34]:

$$\Phi_{\text{lokal}} = \frac{\hbar}{\sqrt{8m_e}} \left(\frac{d\ln(I)}{dz}\right)^2 \quad (2.11)$$

Die gemessene Barrierenhöhe ist jedoch meist geringer als man nach Gleichung 2.9 erwarten würde (Austrittsarbeit des Metalls). Es muss sowohl das elektrostatische Potential als auch das Austausch-Korrelationspotential bei der Berechnung der Barrierenhöhe im Vakuum einbezogen werden[35]. Dadurch werden bei kurzen Abständen  $\approx 6 \text{ \AA}$  Barrieren erhalten, die deutlich niedriger als die Austrittsarbeit sind. Zusätzlich haben Bild-Potentiale ebenfalls einen Einfluss auf die Barriere [36]. Schon die „einfache“ Barriere im Vakuum erfordert eine detaillierte Beachtung vieler physikalischer Effekte. Im Rahmen der Arbeit soll jedoch die Barriere in einer Elektrolytlösung untersucht werden.

Distanztunnelspektroskopieexperimente konnten zeigen, dass die Barrierenhöhe durch die mikroskopische Struktur der Grenzschicht beeinflusst wird und kein rein exponentieller Abfall des Tunnelstroms bei steigendem Abstand beobachtet werden kann [37–41](siehe auch (Abschnitt 4.4), dabei konnte auch eine (Zell-) Potentialabhän-

gigkeit der Tunnelbarriere festgestellt werden.

Eine Möglichkeit den Tunnelprozess durch eine Flüssigkeit zu beschreiben besteht darin, den Tunnelprozess als Streuprozess der Elektronen an einer Potentialhyperfläche zu betrachten [42]. Dazu muss zuerst die räumliche Position sämtlicher Moleküle zwischen den Elektroden festgelegt werden, dann müssen die Potentialanteile, die ein Elektron durch Coulomb-, Polarisations-, Ausschluss- und Austauschwechselwirkungen erfährt, für alle Punkte zwischen den Elektroden berechnet werden [43]. Danach kann die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen berechnet werden, die mittlere Barrierenhöhe lässt sich dann aus der Tunnelwahrscheinlichkeit mittels WKB-Näherung berechnen. Diese Theorie kann zusätzlich um lokalisierte Elektronenzustände (ähnlich „solvatisiertes“ Elektron) erweitert werden [44–46]. Die Zustände könnten durch kurzlebige Fluktuationen in der Flüssigkeit gebildet werden.

Einen weiteren Beitrag zur Interpretation der Distanztunnelspektroskopie lieferten Simeone u. a. indem sie die Extrema der gemessenen Barrierenhöhen, an einer Goldoberfläche in Schwefelsäure, mit Extrema in mittels DFT berechneten Ladungsdichten korrelierten [34, 47] und dabei eine qualitative Übereinstimmung feststellten. Mit dieser Kombination beider Methoden gelang es ihnen auch die absolute Position der Oberfläche zu bestimmen und damit eine absolute Abstandskala zu gewinnen. Durch dieses Vorgehen scheint es möglich detailliertes Wissen über den Aufbau elektrochemischer fest-flüssig Grenzflächen zu gewinnen.



## 2.2. Einzelmolekülmessungen

Wichtig für die Entwicklung molekularer Schaltkreise sind Kenntnisse über die elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle. Von besonderem Interesse sind dabei die Leitfähigkeiten, sowie die Spannungsabhängigkeit des Stroms. Eine Methode mit der dies untersucht werden kann, ist die Bruchkontakt-Methode [19, 48]. Die Methode ist sehr ähnlich zur Distanztunnelspektroskopie. Hierbei wird auch der Abstand von Probe und Spitze variiert und dabei der Strom aufgezeichnet. Wenn jedoch ein Molekül eine Verbindung zwischen Spitze und Substrat bildet, hängt der Strom nicht mehr nur vom Abstand ab, sondern zusätzlich von der Leitfähigkeit des Moleküls. Wird die Veränderung der Abstandsabhängigkeit des Stroms detektiert, kann die Bewegung der Spitze gestoppt und die Spannung variiert werden. Durch die Spannungsspektroskopie an Einzelmolekülen können dann Erkenntnisse über den Ladungstransport gewonnen werden.

Der Strom, der durch ein Einzelmolekül zwischen zwei Elektroden fließt, kann durch die Landauer-Büttiker Formel beschrieben werden [49] (Gl.2.12).

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tau(E)[f_L(E) - f_R(E)]dE \quad (2.12)$$

$f_L(E)$  und  $f_R(E)$  beschreiben die Fermiverteilungsfunktionen der linken und rechten Elektrode,  $\tau(E)$  beschreibt die Transmission durch das Molekül,  $h$  die Planck-Konstante und  $e$  die Elementarladung. Ist die Energiedifferenz zwischen dem leitenden Orbital des Moleküls und dem Fermi-niveau der Elektroden kleiner als die Tunnelspannung und die Kopplung zu den Elektroden stark genug, findet der Elektronentransport mittels eines resonanten Tunnelmechanismus statt [49]. Gleichung 2.13 beschreibt dann die Transmission  $\tau(E)$ .

$$\tau(E) = \frac{4\Gamma_R\Gamma_L}{(E - \epsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (2.13)$$

$\Gamma$  beschreibt die Kopplung zur jeweiligen Elektrode und  $\epsilon$  die Energie des leitenden Orbitals des Moleküls, unter der Annahme, dass entweder ausschließlich HOMO oder LUMO zur Leitfähigkeit beitragen.

Neben dem resonanten Tunneln werden weitere Mechanismen beobachtet. Für große Moleküle mit unterbrochenen  $\pi$ -Systemen kommt ein Hopping-Mechanismus in Frage, beim Hopping handelt es sich um einen thermisch aktivierten Prozess, mit der

Aktivierungsenergie  $E_A$ , der durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von anderen Mechanismen unterschieden werden kann(s.a. Gl.2.14)[50].

$$G \propto \exp\left(\frac{-E_A}{k_b T}\right) \quad (2.14)$$

Bei kurzen Molekülen und geringen Spannungen ist kohärentes Tunneln der dominante Mechanismus und die Leitfähigkeit ist durch die Kontaktleitfähigkeit  $G_c$ , die Tunnelstromabklingkonstante  $\beta$  und die Länge des Moleküls  $L$  charakterisiert (Gl.2.15) [51].

$$G = G_c \exp(-\beta L) \quad (2.15)$$

Bei der Spannungsspektroskopie an Einzelmolekülen kann im Verlauf von  $\ln(I/U_T^2)$  vs  $1/U_T$  ein Minimum beobachtet werden [52]. Das Minimum kann im Rahmen der Simmons-Näherung [53] erklärt werden.

$$I = \frac{eA}{4\pi^2 \hbar d^2} \left\{ \left( \Phi - \frac{eU_T}{2} \right) e^{-\left( \frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\Phi - \frac{eU_T}{2}} \right)} - \left( \Phi + \frac{eU_T}{2} \right) e^{-\left( \frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\Phi + \frac{eU_T}{2}} \right)} \right\} \quad (2.16)$$

$A$  bezeichnet die Fläche der Einzelmolekülverbrückung,  $d$  die Barrierenbreite,  $\Phi$  die Barrierenhöhe,  $U_T$  die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden. Um den Verlauf der Strom-Spannungskurven zu verstehen, müssen nun zwei Extremfälle unterschieden werden. Im ersten Fall für  $U_T \rightarrow 0$  ist die Barriere trapezförmig und man erhält:

$$I \propto U_T e^{-\left( \frac{2d\sqrt{2m_e}\Phi}{\hbar} \right)}. \quad (2.17)$$

Der Einfluss des Moleküls ist in Gleichung 2.17 nur in der Barrierenhöhe berücksichtigt. Die Barrierenhöhe ist beim Tunneln durch ein Molekül in den meisten Fällen deutlich unterhalb der Barrierenhöhe ohne Molekülkontakt.

Für  $U_T > \Phi$  erhält man eine dreieckige Barriere und folgende Relation:

$$I \propto U_T^2 e^{-\left( \frac{4d\sqrt{2m_e}\Phi^3}{3\hbar e U_T} \right)}. \quad (2.18)$$

Die zwei betrachteten Barrierenformen sind in Abbildung 2.2 a) dargestellt. Die Spannung an der der Übergang zwischen den beiden Barrierenformen erfolgt, wird als Transitionvoltage bezeichnet. Alternativ wird auch allgemeiner die Spannung an der eine Änderung der Spannungsabhängigkeit des Stroms auftritt, als Transitionvoltage bezeichnet. Wie von Beebe u.a. [52] gezeigt wurde ist  $V_{trans}$  mit der Lage des HOMO verknüpft. Als mikroskopische Erklärung für das Auftreten des Minimums im FN-Plot wird entweder ein Übergang von direktem Tunneln zur Fowler-Nordheim Emission [52](Abb. 2.2 a)) oder ein Übergang zu resonantem Tunneln [54] (Abb. 2.2 b)) angenommen. Unabhängig von der Interpretation ist die Transitionvoltage eine sinnvolle Kenngröße für Einzelmolekülmessungen, da sie reproduzierbarer als die Leitfähigkeit gemessen werden kann [52, 55].

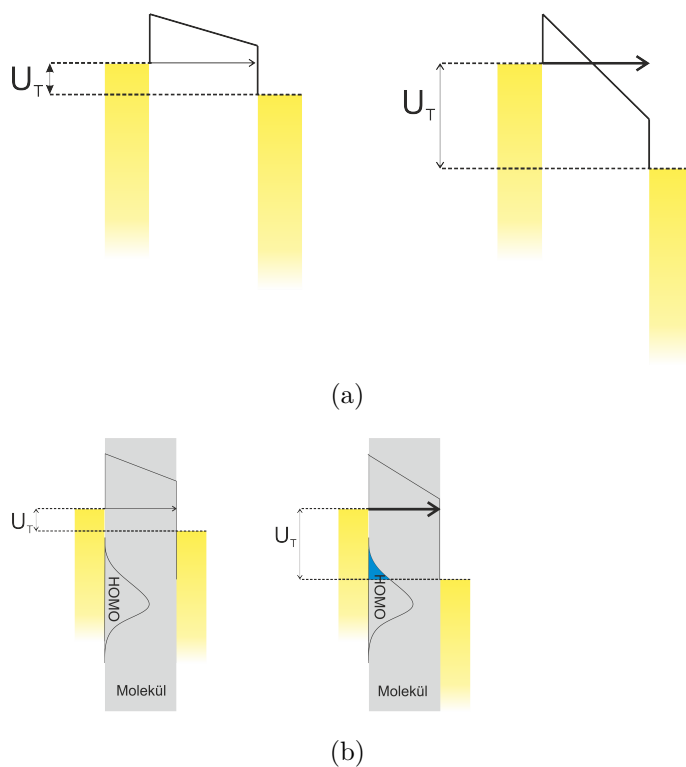


Abb. 2.2.: a) Schema für den Übergang zu Fowler-Nordheim Tunneln modifiziert nach [52];  
 b) Schema für den Übergang zu resonantem Tunneln modifiziert nach [54];  
 links  $U_T < V_{trans}$ , rechts  $U_T > V_{trans}$ , die Dicke der Pfeile deutet die Höhe des Tunnelstroms an.

### 3. Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten

Die elektrischen Eigenschaften von Molekülen sind von großem Interesse für die Entwicklung molekularer Schaltkreise. Für die Messung der elektrischen Eigenschaften von Molekülen wurden verschiedene Techniken entwickelt. Dabei wird zwischen der Messung der elektrischen Eigenschaften von selbst-anordnenden Monolagen und der Messung einzelner Moleküle unterschieden. Die Kontaktierung der Moleküle ist dabei ein besonders anspruchsvoller experimenteller Aspekt. Die elektrischen Eigenschaften von selbst-anordnenden Monolagen können gemessen werden, indem eine Elektrode mit einer selbst-anordnenden Monolage präpariert wird und diese dann zum Beispiel mit einem Quecksilbertropfen [56] kontaktiert wird. Weitere Möglichkeiten sehen eine Kontaktierung durch das Bedampfen der selbst-anordnenden Monolage mit einem Metall [57] oder die elektrochemische Abscheidung eines Metallfilms auf der selbst-anordnenden Monolage [58] vor. Für die Entwicklung von Schaltkreisen aus einzelnen Molekülen können so jedoch keine verlässlichen Daten erhalten werden. Die Leitfähigkeit von selbst-anordnenden Monolagen kann sich um ein Vielfaches von der Leitfähigkeit einzelner Moleküle unterscheiden [59]. Diese Unterschiede wurden durch kollektive elektrostatische Effekte erklärt.

Da sich die elektrischen Eigenschaften der Monolagen von denen einzelner Moleküle unterscheiden, wurden für die Messung der elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle ebenfalls verschiedene experimentelle Techniken zur Kontaktierung der Moleküle entwickelt. Eine Methode, die mechanisch relativ stabile Kontakte ermöglicht, ist die mechanisch kontrollierbare Bruchkontakt-Methode [14]. Dabei wird ein Metalldraht in einer Lösung, die das zu untersuchende Molekül enthält, auf einer biegbaren Unterlage durch einen Piezoaktor nach oben gebogen bis der Draht reißt. Danach wird das Lösungsmittel verdunstet und es bildet sich auf beiden Drahtenden eine Monolage des zu untersuchenden Moleküls. Anschließend wird der Piezoaktor wieder zurückgezogen. Dabei nähern sich die beiden Drahtenden einander an, bis die beiden Enden des Drahts über möglichst wenige Moleküle kontaktiert sind. Der so gebildete Kontakt kann dann untersucht werden, die genaue Anzahl an Molekülen, die den Kontakt bilden, ist dabei schwierig zu bestimmen [60].

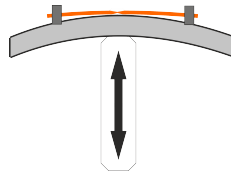


Abb. 3.1.: Schematischer Aufbau des mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakt Experiments. Weiß: Piezoaktor mit Auslenkungsrichtung als Pfeil; Grau: biegbare Unterlage, Drahtbefestigung; Orange: Metalldraht [14]

Der Vorteil dieser Methode ist die hohe mechanische Stabilität des Kontakts. Ein Nachteil der Methode ist die relativ langsame Durchführung eines einzelnen Experiments. Dadurch wird es sehr aufwendig Einflüsse, die stochastisch auftreten, wie zum Beispiel verschiedene Kontaktgeometrien, zu erfassen. Außerdem ist es bei der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakt Methode schwierig Experimente in Lösungsmitteln durchzuführen.

Eine weitere Methode ist die STM-Bruchkontakt-Messung. Dabei wird die STM-Spitze in einer Lösung, die das zu untersuchende Molekül enthält, in mechanischen Kontakt zur Oberfläche gebracht und dann zurückgezogen. Meistens werden dazu Goldspitzen auf Goldoberflächen eingesetzt, um sicherzustellen, dass die Spitze auch nach mehrmaligem Kontakt mit der Oberfläche noch aus dem gleichen Material besteht. Während des Zurückziehvorgangs kann an der Kontaktstelle der Draht zunächst unter Verringerung des Durchmessers verlängert werden, bis es zum Abreißen des Filaments kommt. Sobald der direkte Kontakt von Oberfläche und Spitze abreißt, kann ein Molekül in den Zwischenraum von Spitze und Oberfläche diffundieren und an beide Elektroden binden (siehe Abb. 3.2).

Die Ausbildung eines Gold-Molekül-Gold-Kontakts zeigt sich bei der Messung in der Abstandsabhängigkeit des Stroms. Vor der Kontaktbildung mit dem Molekül sollte der Strom, wie aus Gleichung 2.1 für das Tunneln zwischen zwei Elektroden erwartet wird, exponentiell mit steigendem Abstand sinken. Wenn ein Molekül zwischen beiden Elektroden gebunden ist, erfolgt der Elektronentransport durch das Molekül und ist dadurch bis zum Abreißen des Moleküls annähernd konstant. Durch Dehnung des Moleküls oder Konformationsänderungen kann es zu Veränderungen der Molekülleitfähigkeit während der Messung kommen [61, 62]. Reißt der Molekülkontakt ab, tunneln die Elektronen wieder direkt von einer Elektrode zur anderen. Im Stromsignal ist dies an einem nahezu senkrechten Abfall des Stroms zu erkennen. Anschließend sinkt der Strom wieder exponentiell mit steigendem Abstand.

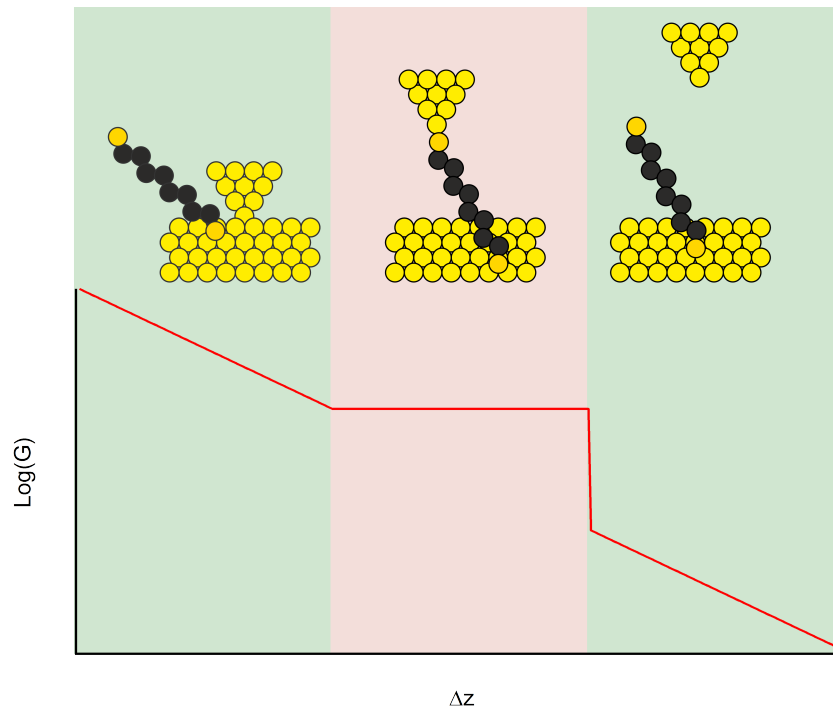


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung eines STM-Bruchkontaktes in 3 Phasen des Experiments; Grün: Bereiche ohne Molekülkontakt; Rot: Bereich mit Molekülkontakt.

Der erwartete, idealisierte Verlauf der logarithmierten Leitfähigkeit, in Abhängigkeit des Abstands ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die grün hinterlegten Bereiche zeigen den Stromverlauf bei dem kein Molekül die Elektroden kontaktiert. Der rot hinterlegte Bereich zeigt den Bereich in dem ein Gold-Molekül-Gold Kontakt besteht. Der charakteristische Stromverlauf an dieser Stelle wird als Stufe bezeichnet. Analoge Experimente können auch durch Messung mit einem Rasterkraftmikroskop mit leitfähigen Spitzen durchgeführt werden. In AFM-Messungen wird, neben der charakteristischen Stufe im Stromverlauf, ein Ansteigen der Kraft bis zum Abreißen des Einzelmolekülkontakts gemessen. Die Messungen sowohl mittels Rasterkraftmikroskop, als auch mittels STM haben den Vorteil, dass sehr viele Bruchkontakte in sehr kurzer Zeit hergestellt werden können ( $\approx 10^4$  Messungen in einer Stunde). Allerdings ist die mechanische Stabilität der Kontakte geringer als bei der mechanisch kontrollierten Bruchkontakt Methode. Dies wird durch die größere Anzahl der Messungen, die dann statistisch ausgewertet werden, kompensiert. Dadurch können auch Effekte, die sich durch verschiedene Kontaktgeometrien ergeben, ermittelt werden (Die Kontaktgeometrie ist auf mikroskopischer Ebene bei beiden Methoden nicht genau definiert). Ein weiterer Vorteil ist es, dass die Experimente in Lösungsmitteln

und unter elektrochemischer Kontrolle durchgeführt werden können. Die elektrochemische Kontrolle kann zum Beispiel dazu genutzt werden, den Oxidationszustand des untersuchten Moleküls zu „schalten“. Dadurch kann die Leitfähigkeit stark erhöht werden [26].

Ist der Gold-Molekül-Gold Kontakt hergestellt, kann aus der Tunnelspannung zwischen den beiden Elektroden und dem gemessenen Strom die Leitfähigkeit berechnet werden. Die Leitfähigkeit wird typischerweise für kleine Tunnelspannungen  $\approx 100 \text{ mV}$  bestimmt. Messungen bei konstanter Tunnelspannung werden im folgenden als Leitfähigkeitsmessungen bezeichnet. Nachdem ein Kontakt der Elektroden über ein Molekül hergestellt ist, ist es möglich, die Bewegung der STM Spitze zu stoppen und die Spannung zwischen den kontaktierenden Elektroden bei konstantem Abstand zu variieren. Alternativ ist es, falls ein elektrochemischer Aufbau mit Potentiostat verwendet wurde, möglich die Zellspannung zu variieren. In beiden Fällen wird die Auswirkung der Potentialvariation auf den gemessenen (Tunnel-)Strom gemessen. Diese Technik wird als Einzelmolekülspektroskopie bezeichnet.

Für die Messung der Einzelmolekülleitfähigkeiten und der Einzelmolekülspektroskopie wurden in dieser Arbeit zwei Moleküle ausgewählt. Als erstes Molekül wurde Octandithiol verwendet. Octandithiol wurde bereits in zahlreichen Experimenten auf seine elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Stromspannungskurven) hin untersucht [48, 63, 64]. Die Vorteile bei der Verwendung von Octandithiol sind die hohe Stabilität der Molekülkontakte aufgrund der stabilen Gold-Schwefel-Bindung und die hohe Ausbeute an Molekülkontakten. Die Messungen an Octandithiol sollen dabei hauptsächlich als Prüfmarke für die Funktionsfähigkeit des STM-Aufbaus und der Auswertprogramme dienen.

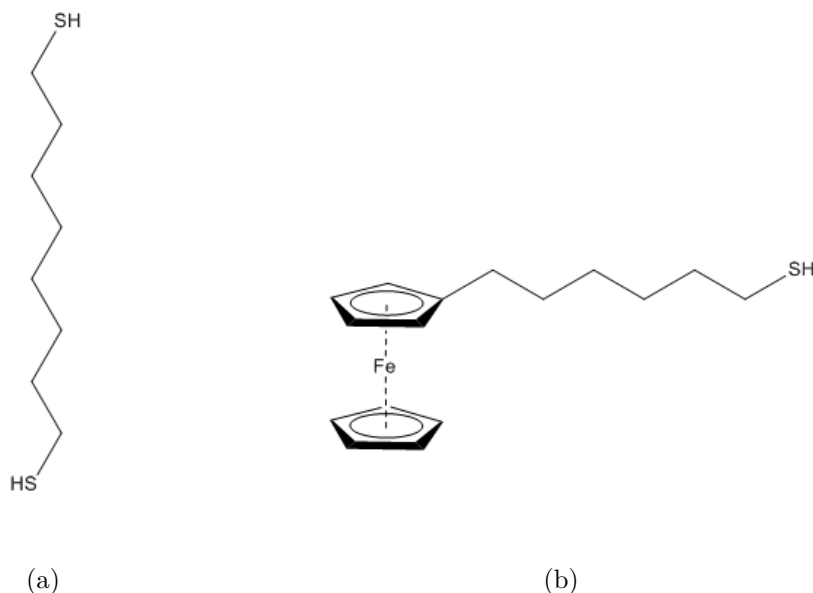


Abb. 3.3.: Strukturen von 1,8-Octandithiol a) und 6-(Ferrocenyl)hexanthiol b)

Als zweites Molekül wurde Ferrocenhexanthiol (6-(Ferrocenyl)hexanthiol) untersucht. Ferrocenhexanthiol ist als relativ einfach aufgebautes Redoxmolekül geeignet, um als Modellsystem für reversibel oxidierbare Metallocene untersucht zu werden. Die Thiolgruppe bildet eine stabile Bindung zu der Goldspitze oder der Goldoberfläche aus. Die Ferrocengruppe bietet die Möglichkeit, das Molekül reversibel zu oxidieren und zu reduzieren, außerdem ist es in der Lage durch das  $\pi$ -System starke Wechselwirkungen mit den Goldelektroden auszubilden. Durch die Fähigkeit auf beiden Seiten des Moleküls eine Bindung zu den Goldelektroden einzugehen, sollte es möglich sein, das Molekül mit der STM-Bruchkontaktmessung zu untersuchen. Dabei soll die Leitfähigkeit und die Transitionvoltage bestimmt werden. DFT-Rechnungen zeigen für Ferrocenderivate hohe Leitfähigkeiten [65], auch Experimente zeigten hohe Leitfähigkeiten von Ferrocenderivaten [66].

Untersuchungen zu beiden auch in Zusammenarbeit mit C. Bickmann, im Rahmen seiner Masterarbeit, durchgeführt [67]. Verwendete Messdaten von C. Bickmann sind explizit gekennzeichnet.



## 3.1. Experimente zur Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten

### 3.1.1. Leitfähigkeitsmessungen an Einzelmolekülkontakten

#### Aufbau

Für die Messungen wurde ein, im Arbeitskreis entwickeltes, STM verwendet, das hier vorgestellte STM wurde für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendet. Das STM verwendet eine Dreibeinkonfiguration zur Positionierung der Spitze. Die Y- und die X-Achse bestehen aus jeweils zwei Keramikstäben zwischen die ein Piezokristall mit 2x2x2 mm geklebt wurde. Die Z-Achse besteht ebenfalls aus einem Keramikstab im oberen Teil. Der untere Teil besteht aus zwei ineinander geklebten Keramikröhren in die eine Edelstahlkanüle eingeklebt wurde. Zwischen den beiden Teilen ist ebenfalls ein Piezokristall mit 2x2x2 mm der Firma PI Ceramic GmbH (PL022.30) eingeklebt. Die Grobannäherung erfolgt rein mechanisch über eine Drehspindel, die durch eine  $\mu\text{m}$ -Schraube gedreht wird. Das Rastertunnelmikroskop wurde so konstruiert, dass Messungen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden können. Dazu kann der Raum um die Messzelle gasdicht verschlossen werden. Die Messungen zur Charakterisierung der Einzelmolekülkontakte wurden jedoch nicht unter Schutzgas durchgeführt.

An der Edelstahlkanüle wird die, mittels Zieh-Schneidverfahren aus 0.25mm dicken Golddraht hergestellte, Spitze eingesetzt. Um den Tunnelstrom messen zu können ist an die Kanüle ein Kabel angelötet, welches direkt mit dem Tunnelstromverstärker am Messkopf verbunden ist. Der Tunnelstrom wird dann durch einen I/U-Konverter in eine Spannung umgewandelt. Der Konversionsfaktor wird durch Rückkoppelwiderstand des I/U-Konverters bestimmt, es wurden Widerstände zwischen 100 k $\Omega$  (ergibt einen Messbereich von  $\approx 1 \text{ nA}$  bis  $\approx 0.1 \text{ mA}$ ) und 10 M $\Omega$  (ergibt einen Messbereich von  $\approx 0.01 \text{ nA}$  bis  $\approx 0.001 \text{ mA}$ ) verwendet. Die Spannung wird dann durch eine National Instruments<sup>TM</sup> Messkarte erfasst und durch ein Igor Pro Programm aufgezeichnet. Die Abstandsregelung des STMs erfolgt hardwaregesteuert durch eine im Arbeitskreis entwickelte Elektronik.

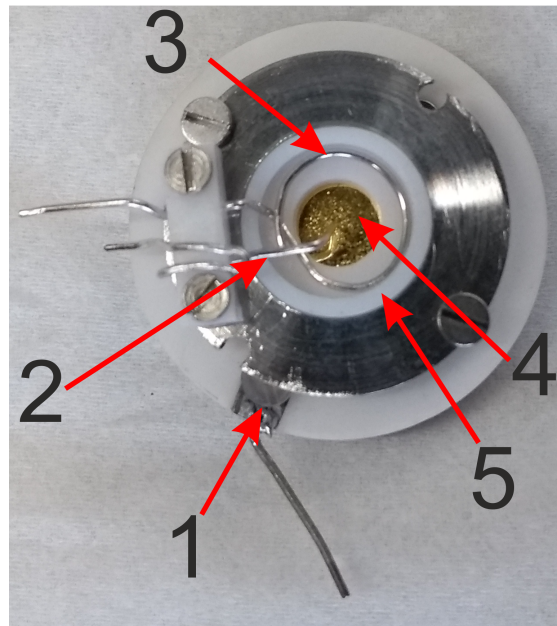


Abb. 3.4.: Messzelle: 1: Kontaktspringe; 2: Referenzelektrode; 3: Gegenelektrode; 4: Arbeitselektrode(Oberfläche); 5: PTFE-Topf.

Die Messzelle des STMs besteht aus mehreren Teilen. Die Unterseite der Messzelle besteht aus einer Edelstahlscheibe, in die drei Neodymmagneten eingepresst wurden. Die Magneten halten die Zelle auf dem Probenhalter. Auf die Edelstahlscheibe wird eine Scheibe aus Marcor<sup>®</sup> aufgeschraubt. Diese Scheibe enthält eine Vertiefung, in die die Probenoberfläche eingelegt wird und eine Vertiefung, in der eine Kontaktspringe aus Edelstahl zur Kontaktierung der Oberfläche angebracht wird. Auf das Substrat wird ein Dichtring aufgelegt und anschließend ein Zelltopf aus PTFE aufgelegt. Der PTFE-Topf wird durch einen Edelstahlring, der mit der Bodenplatte verschraubt wird, auf den Dichtring gepresst. Der Edelstahlring verhindert eine Verformung des Zelltopfs. Auf den Edelstahlring kann ein Halter für zwei Platindrahtelektroden angebracht werden, die in den Experimenten (siehe Kapitel 4) unter elektrochemischer Kontrolle, als Referenz und Gegenelektrode verwendet wurden.

#### Experimentelle Details

Für die Messung der Leitfähigkeiten einzelner Moleküle wurden Goldoberflächen verwendet. Die Goldoberflächen wurden durch Aufdampfen von 200 nm dicken Goldfilmen auf ein Saphirplättchen mit 50  $\mu\text{m}$  Dicke und 8x8 mm Größe hergestellt. Die bedampften Plättchen wurden vor der Verwendung getempert, das heißt

mit der Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, bis diese leicht glühten. Dadurch sollen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt werden und eine glattere Oberflächenstruktur, mit überwiegend 111-Facetten, erhalten werden. Danach wurden die Plättchen auf der Messzelle des STMs platziert und mit einer Edelstahlspange kontaktiert. Dann wurde ein Dichtring aus Viton aufgelegt und ein aus PTFE gefertigter „Topf“ aufgesetzt, der dann mit der zu untersuchenden Lösung befüllt werden konnte. Der Dichtring und die Zelle wurden vor jedem Experiment zwei mal, für je mindestens 30min, in Caroscher Säure gelegt und im Anschluss mit Reinstwasser gespült und zwei mal, je 10 min, in Reinstwasser ausgekocht. Danach wurden der Dichtring und die Zelle vor der im Trockenschrank vollständig getrocknet.

Die STM Spitze wurde mittels Zieh-Schneide Verfahren aus einem 0.25 mm dicken Golddraht geschnitten. Für die Einzelmolekülmessungen konnte die Spitze dann in den Scannerkopf des STMs eingesetzt werden. Zunächst wurden etwa 70 $\mu$ L Lösungsmittel (Mesitylen) in die Zelle eingefüllt, die Zelle wurde anschließend auf den STM Probenhalter platziert und der Scannerkopf montiert. Dann wurde die Funktionsfähigkeit der Spitze durch die Aufnahme eines STM-Bildes im Constant-Current Modus überprüft. Die Spitze wurde nur dann verwendet, wenn monoatomar hohe Stufenkanten deutlich erkennbar waren. Gleichzeitig wurde geprüft, ob die Oberfläche für das Experiment ausreichend glatt ist. Damit die Messung von Einzelmolekülmessungen durchführbar ist, sollten monoatomar glatte Ebenen von mindestens 30x30 nm vorhanden sein. Wenn diese Kriterien erfüllt waren, wurde die Spitze in einer glatten Ebene positioniert und die Messung der Leitfähigkeit begonnen. Die Spitze wurde dazu mit einer Geschwindigkeit zwischen 10 nm/s bis 30 nm/s an die Oberfläche, bis zu einem voreingestellten Maximalstrom angenähert. Danach wurde die Bewegungsrichtung umgekehrt und die Spitze wieder mit der gleichen Geschwindigkeit bis zu einem voreingestellten Minimalstrom zurückgezogen. Der Strom wurde während des Rückziehvorgangs aufgezeichnet. Die Strommessung zur Bestimmung der Umkehrpunkte erfolgte durch die verwendete NI-Messkarte und wurde mit einem Labviewprogramm (entwickelt in der Tao-Gruppe, für das verwendete STM angepasst) gesteuert. Dabei wurde beobachtet, dass es gelegentlich zu einem verzögerten Umkehren der Bewegungsrichtung kommen konnte. Je nachdem welches System untersucht werden sollte, wurden so bis zu 10000 einzelne Bruchkontaktmessungen durchgeführt. Anschließend wurden 10  $\mu$ L einer 10 mM Lösung, des zu untersuchenden Moleküls, in Mesitylen in die Zelle gegeben. Danach wurde die gleiche Anzahl Einzelmessungen mit dem Molekül durchgeführt.

### Auswertung der Daten am Beispiel Octandithiol

Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem selbst entwickelten Programm in Igor Pro und soll nun kurz erläutert werden.

Bei den Bruchkontaktmessungen wird eine sehr große Anzahl von Einzelmessungen durchgeführt. Für die Auswertung der so erhaltenen Daten wird aus jeder gemessenen Stromkurve die entsprechende Leitfähigkeitskurve berechnet. Die Leitfähigkeitskurve wird logarithmiert und anschließend, mittels der in Igor Pro enthaltenen Medienglättung, über 10 Messpunkte ( $\equiv 1\text{ms}$ ) geglättet (siehe Abb. 3.5 a) ). Anschließend werden die Leitfähigkeiten in ein 2D-Histogramm mit 250-Klassen überführt.

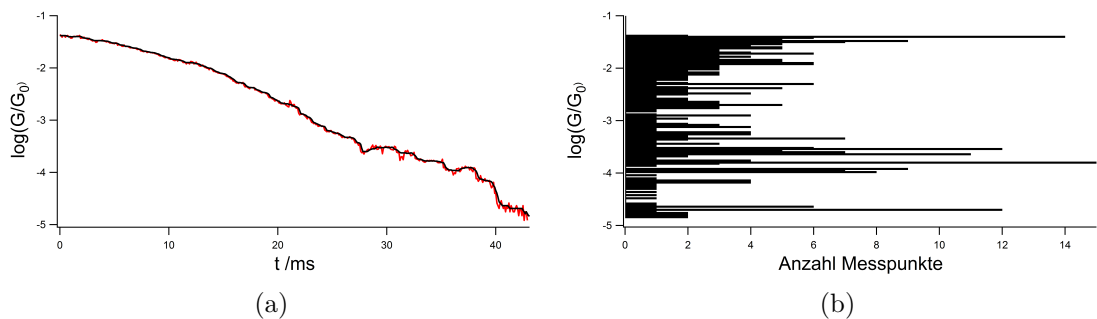


Abb. 3.5.: a) Vergleich der Rohdaten aus einer Octandithiolmessung mit den geglätteten Daten. (Rot: Rohdaten; Schwarz: geglättete Daten); b) Einzelhistogramm aus den geglätteten Daten ( $U_T=150\text{ mV}$ )

Das 2D-Histogramm in Abbildung 3.5 b) zeigt die Häufigkeit der Leitfähigkeiten, die in einer Rückziehkurve gemessen werden. Dadurch wird für die Bereiche, in denen die Leitfähigkeit über längere Zeit konstant bleibt, ein lokales Maximum im Leitfähigkeitshistogramm erhalten. Bereiche in denen der Strom länger konstant bleibt, werden auch Stufen genannt. Die Histogramme werden sowohl für die (Einzel-)Referenzmessungen, als auch für die (Einzel-)Messungen mit dem Molekül berechnet. Die einfachste Methode zur Auswertung der Daten ist es, vollständig auf eine Datenauswahl zu verzichten und alle Einzelhistogramme der Molekülmessung zu addieren und alle Einzelhistogramme der Referenzmessung zu addieren. Im Vergleich der beiden so erhaltenen Histogramme (siehe Abb. 3.6 a) ) ist in der Messung mit Octandithiol (rot) ein deutlich erhöhtes Auftreten der Leitfähigkeiten im Bereich von -3 bis zu -4 auf der  $\log(G/G_0)$ -Skala ( $1G_0 \approx 7.75 \cdot 10^{-5}\text{ S}$ ) gegenüber der Referenz (grün) zu beobachten. Dieser Bereich, in dem die Leitfähigkeiten gehäuft auftreten, wird, da er nur in der Lösung mit Octandithiol auftritt, Octandithiol

zugeordnet.

Auffällig ist in beiden Messungen die Häufung der Messwerte bei hoher Leitfähigkeit. Diese Häufung tritt bei allen Messungen auf. In den einzelnen Stromkurven können jedoch in diesem Leitfähigkeitsbereich keine Stufen beobachtet werden, die dafür verantwortlich sein könnten. Deshalb müssen hier andere Effekte verantwortlich sein. Eine Erklärung liegt in den Eigenschaften der Piezoaktoren. Bei der Umpolung des Piezoaktors kommt es zu einer Hysterese, wodurch die Bewegung verzögert zur Spannungsänderung eintritt. Somit ist die Bewegung der Spitze zu Beginn der Rückziehkurve geringer und die maximale Leitfähigkeit wird länger gemessen. Dadurch entsteht im Histogramm immer ein Maximum bei hohen Leitfähigkeiten. Auch eine geringere Tunnelbarrierenhöhe nahe der Oberfläche (vgl. Kapitel 4) ist als mögliche Erklärung in Betracht zu ziehen.

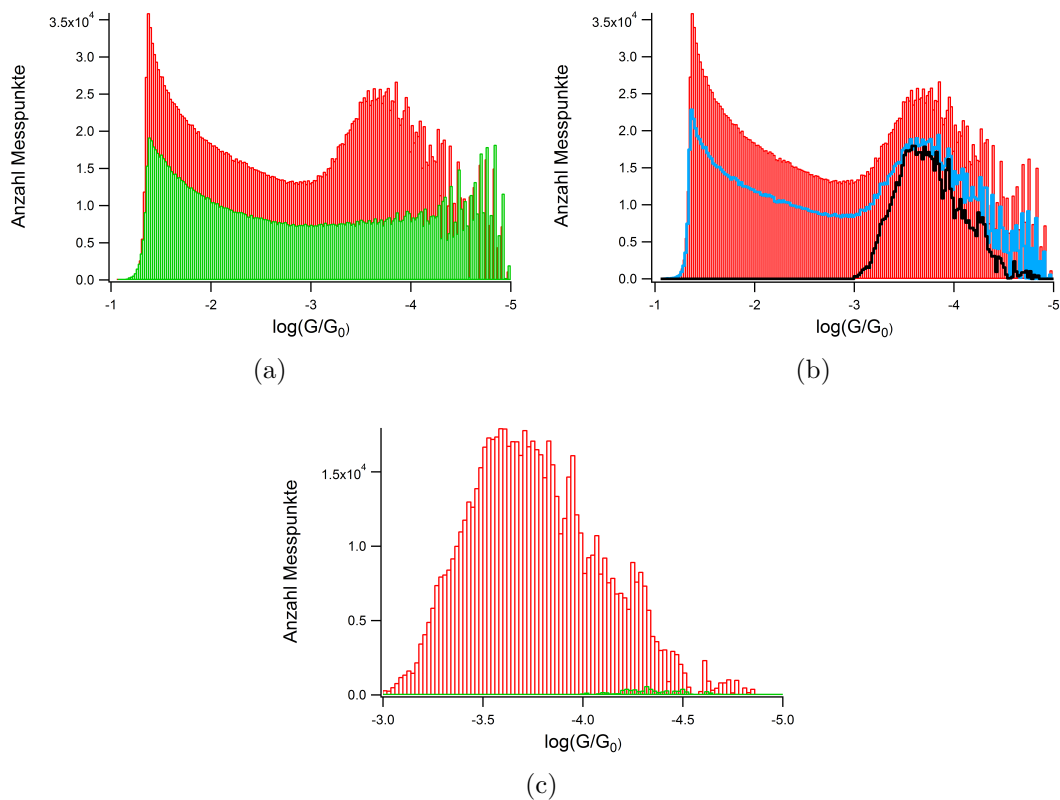


Abb. 3.6.: a) Vergleich der Messdaten ohne Octandithiol (Grün) und mit Octandithiol (Rot) ohne Auswahl; b) Auswahlstufen der Auswertung: Rot ohne Auswahl, Blau: Auswahl der vollständigen Kurven mit Molekülkontakt, Schwarz: nur die Leitfähigkeiten der Molekülkontakte; c) nur Leitfähigkeiten der Molekülkontakte: Rot: mit Molekül, Grün: nur Lösungsmittel ( $U_T=150$  mV)

Nur schwach ausgeprägte Maxima in der Leitfähigkeitsverteilung bleiben ohne Datenauswahl jedoch unerkant, deshalb ist es sinnvoll, die Daten vor der Summation zu selektieren. Um nur noch Kurven zu berücksichtigen in denen mindestens ein Gold-Molekül-Gold-Kontakt besteht, werden die Einzelhistogramme auf Bereiche mit konstanter Leitfähigkeit überprüft (Stufen). Die Bereiche konstanter Leitfähigkeit werden dabei über die Anzahl der Messpunkte innerhalb eines festgelegten Leitfähigkeitsintervalls bestimmt. Zusätzlich wird der Leitfähigkeitsbereich gewählt, der überprüft werden soll. Die Einstellungen werden so gewählt, dass das Verhältnis zwischen ausgewählten Einzelhistogrammen aus der Referenzmessung, zu der Anzahl ausgewählter Einzelhistogrammen aus der Messung mit Molekül, möglichst klein wird ( $\frac{N_{Ref}}{N_{Molekül}}$ ) (Parameter siehe Abschnitt 3.2.1). In rot (Abb. 3.6 b)) ist das Gesamthistogramm ohne Auswahl der Daten dargestellt. Die blaue Kurve in Abb. 3.6 b) zeigt das Ergebnis nach dieser Selektion. Da bei den Einzelmessungen in Octandithiol mehr als 60% der Einzelmessungen Stufen aufweisen, sind keine qualitativen Unterschiede zum unselektierten Gesamthistogramm zu erkennen. Wesentlich deutlicher wird das Ergebnis, wenn nur die anhand der Kriterien ausgewählten Messpunkte die einer Stufe zugeordnet werden, zur Bildung des Gesamthistogramms verwendet werden (siehe Abb. 3.6 b) schwarze Kurve c) rote Kurve). Keine der Selektionsvarianten verschiebt das lokale Maximum im Bereich von -3 bis -4 auf der  $\log(G/G_0)$ -Skala. Die gleichen Parameter werden auch auf die Referenzmessung angewendet. Das dadurch erhaltene Gesamthistogramm ist in Abbildung 3.6 c) grün dargestellt. Beim Vergleich der selektierten Daten der Referenzmessung mit der Messung, die das zu untersuchende Molekül enthält, wird deutlich sichtbar, dass die gehäuft auftretenden Leitfähigkeiten durch das zu untersuchende Molekül verursacht werden müssen.

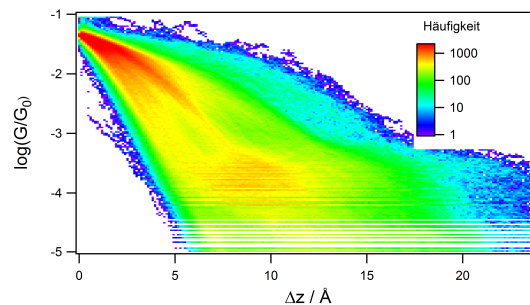


Abb. 3.7.: 3D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol

Des Weiteren kann aus allen Messungen mit dem Molekül ein 3D-Histogramm, in dem die Leitfähigkeit gegen den relativen Abstand dargestellt wird, erstellt werden (siehe Abb. 3.7) [68]. Dazu werden die berechneten Leitfähigkeiten in ein Histogramm mit 500x500 Klassen übertragen und summiert. Mit dem 3D-Histogramm kann überprüft werden, ob die Häufung einer Leitfähigkeit in einem Abstand, der etwa der Länge des Moleküls entspricht, auftritt. Die Messungen, aus denen das 3D-Leitfähigkeitshistogramm berechnet wird, unterliegen keiner Auswahl.

### 3.1.2. Spannungsspektroskopie an Einzelmolekülkontakten

#### Experimentelle Details

Die Vorbereitungen, um die Spannungsspektroskopie an Einzelmolekülkontakten durchzuführen, sind identisch zu denen zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Einzelmolekülkontakten. Bei der Spektroskopie unterscheidet sich der Ablauf des Experiments darin, dass beim Zurückziehen der Spitze, nach Ausbildung eines Gold-Molekül-Gold-Kontaktes (wie die Detektion erfolgt, wird im nächsten Abschnitt erläutert), die Bewegung der Spitze von der Software gestoppt und die Tunnelspannung variiert wird. Dann wird die Spitze weiter zurückgezogen. Wird ein weiterer Kontakt detektiert, wird die Bewegung erneut gestoppt und eine weitere Tunnelspannungsvariation durchgeführt. Dies wird solange wiederholt, bis der Minimalstrom erreicht wird. Auch bei diesen Messungen wird zunächst eine Referenz gemessen und anschließend die Lösung mit dem Zielmolekül zugegeben.

#### Auswertung der Daten

Für die Einzelmolekülspektroskopie ist es von elementarer Wichtigkeit zu erkennen, wann ein Gold-Molekül-Gold Kontakt besteht. Molekülkontakte werden anhand ihrer Leitfähigkeit identifiziert. Deshalb ist die vorherige Bestimmung der Leitfähigkeit unabdingbar. Wird die Leitfähigkeit für eine bestimmte Zeit, während eines Rückziehvorgangs, mit einer festgelegten Toleranz gemessen, wird die Bewegung der Spitze gestoppt und die Tunnelspannung variiert. Die Tunnelspannung wird ausgehend von der Tunnelspannung zuerst in positive Richtung bis zum eingestellten Maximalwert erhöht und anschließend bis zum eingestellten Minimalwert gesenkt. Anschließend wird die Spannung wieder bis zur zuvor eingestellten Tunnelspannung erhöht. Diese Spannungsvariation wird innerhalb von 2 ms durchgeführt. Der Strom wird dabei aufgezeichnet.

In Abb. 3.8 ist der Teil einer Strom-Spannungskurve(in rot) zu sehen, der beginnend mit der Maximalspannung bis zur Minimalspannung aufgenommen wurde.

Die Stromspannungskurven werden dann mit einem Polynom fünften Grades angepasst (Gl. 3.1).  $V$  ist die angelegte Tunnelspannung,  $I$  der gemessene Tunnelstrom und  $G$  die Leitfähigkeit bei kleinen Tunnelspannungen. Die Leitfähigkeit  $G$  ergibt sich aus der detektierten Leitfähigkeit, bei der die Messung gestartet wird. Nur die



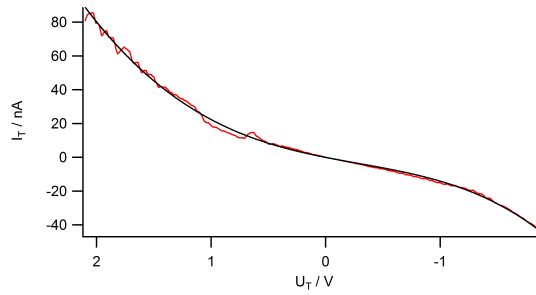


Abb. 3.8.: Strom-Spannungskurve eines Octandithiolmoleküls in rot, in schwarz die Anpassung nach Gl.3.1

Parameter  $c_1$  bis  $c_4$  werden angepasst. Die Anpassung ist in schwarz in Abb. 3.8 gezeigt.

$$I_T(U_T) = GU_T(1 + c_1U_T + c_2U_T^2 + c_3U_T^3 + c_4U_T^4) \quad (3.1)$$

Aus der Anpassung kann dann die Transitionvoltage( $V_t$ ) berechnet werden (Gl.3.2) (Herleitung siehe [69]).

$$3c_4^3V_t^4 + 2c_3V_t^3 + c_2V_t^2 = 1 \quad (3.2)$$

Auch zu den Spektroskopiemessungen werden Referenzmessungen, in denen nur das Lösungsmittel eingefüllt wird, durchgeführt. Diese Referenzmessungen werden durchgeführt um sicherzustellen, dass die beobachteten Kurven die Charakteristika des Zielmoleküls und nicht die des Lösungsmittels zeigen.

## 3.2. Ergebnisse und Diskussion der Messungen an Einzelmolekülkontakten

### 3.2.1. Octandithiol in Mesitylen

#### Leitfähigkeit von Octandithiol

Bei den Messungen mit Octandithiol in Mesitylen kann die Leitfähigkeit, wie auch in der Masterarbeit von C. Bickmann gezeigt wurde, sehr gut bestimmt werden. Bereits in dem, ohne Datenauswahl, erstellten Histogramm (Abb. 3.9) ist eine deutlich erhöhte Anzahl an Messpunkten im Bereich von  $10^{-3} G_0$  bis  $3 \cdot 10^{-5} G_0$  erkennbar. Das Maximum in der Verteilung liegt dabei bei  $2 \cdot 10^{-4} G_0$  und ist damit etwas niedriger, als die in der Literatur bekannten Werte für die Leitfähigkeit von Octandithiol (vgl. Tab. 3.1). Das Maximum bei hohen Leitfähigkeiten zwischen  $10^{-1} G_0$  und  $10^{-2} G_0$  ist, wie in Abschnitt 3.1.1 erklärt, ein Artefakt der Messmethode.

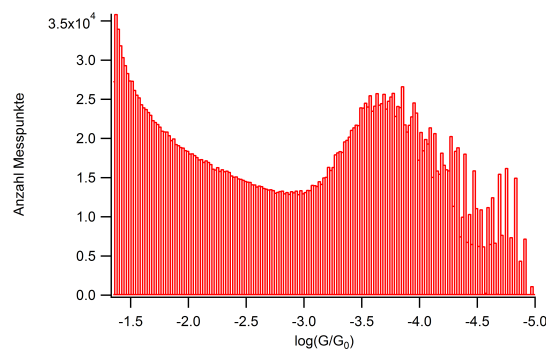


Abb. 3.9.: 2D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol  $U_T = 150$  mV

In der Darstellung als 3D-Histogramm (Abb. 3.10) ist ein Bereich mit einer erhöhten Anzahl von Messwerten, bei einer Rückziehstrecke von circa 6-12 Å erkennbar und es ist eine Häufung der Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-3} G_0$  bis  $3 \cdot 10^{-5} G_0$  erkennbar. Die Skala zeigt dabei  $\Delta Z$ . Die Zahlenwerte entsprechen dabei nicht der tatsächlichen Position der Oberfläche, sondern zeigen nur die zurückgelegte Distanz ab dem Erreichen des Maximalstroms. Welchem absoluten Abstand von der Oberfläche der Abstand am Maximalstrom entspricht, kann aus den Messungen in Abbildung 3.14 a) auf etwa 4-6 Å abgeschätzt werden. Die Messungen in Abbildung 3.14 a) zeigen noch die Leitfähigkeit des Gold-Gold-Kontaktes ( $1 G_0$ ). Der Gold-Gold-Kontakt entspricht der Position der Oberfläche. Die Messungen in Abbildung 3.14 a) enthalten auch Leitfähigkeiten die in dieser Messung auftreten. Da in beiden

Experimenten Mesitylen verwendet wurde, kann nun aus dem Vergleich der Bereiche gleicher Leitfähigkeit der absolute Abstand ermittelt werden. Daraus ergibt sich, dass die Octandithiol zugeordneten Leitfähigkeiten bei einem Abstand von 10-18 Å gemessen werden. Das Molekül selbst hat eine Länge von  $\approx 12$  Å. Damit scheint es realistisch, einen Molekülkontakt in dieser Entfernung zu messen.

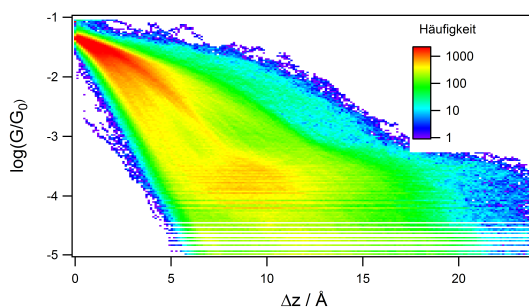


Abb. 3.10.: 3D-Histogramm der Leitfähigkeit von Octandithiol

In der Literatur sind für Octandithiol aus STM-Bruchkontaktmessungen drei verschiedene Leitfähigkeiten bekannt [64], die in dem durch die Messung abgedeckten Leitfähigkeitsbereich liegen. Die drei Leitfähigkeiten, die als HC für high conductance, MC für medium conductance und als LC für low conductance bezeichnet werden, werden, aufgrund von DFT-Rechnungen, auf verschiedene Schwefel-Goldbindungen zurückgeführt [70, 71]. Die höchste der drei Leitfähigkeiten soll demnach bei Molekülen gemessen werden, bei denen die Schwefelatome der Thiolgruppe, auf beiden Seiten des Moleküls an einer FCC oder HCP Stelle an der Goldoberfläche, an je drei Goldatome gebunden sind. Die mittlere Leitfähigkeit (MC) wird erhalten, wenn das Schwefelatom der Thiolgruppe auf einer Seite an einer FCC oder HCP Stelle gebunden ist und die andere Seite des Moleküls an nur ein Goldatom gebunden ist (top-site). Die niedrigste der drei Leitfähigkeiten wird erhalten, wenn beide Seiten des Moleküls an nur jeweils ein Goldatom (top-site) gebunden sind [72].

Um die verschiedenen Leitfähigkeiten erkennen zu können, wurden für das in Abb.3.11 gezeigte Histogramm Kurven, die eine Stufenlänge von mindestens 3.5 ms ( $\hat{=} 1$ Å) über einen Bereich von  $\log(G/G_0) = 0.06$  aufwiesen und die im Bereich von  $10^{-3} G_0$  bis  $10^{-5} G_0$  lagen, ausgewählt. Stufen, die diesen Kriterien entsprachen, wurden in 60% von 7000 Rückziehkurven gefunden. Aus den 7000 Rückziehkurven der Referenzmessung, die kein Octandithiol enthielten, wurden nach den gleichen Kriterien lediglich 1% der Messkurven ausgewählt. Das so erhaltene Histogramm zeigt einen deutlichen Anstieg der Häufigkeit der Leitfähigkeit bei  $10^{-3} G_0$ , das Maximum zeigt

auf der Seite geringerer Leitfähigkeiten einen deutlich verbreiterten Abfall und ein schwach ausgeprägtes lokales Maximum bei etwa  $10^{-4,7} G_0$ .

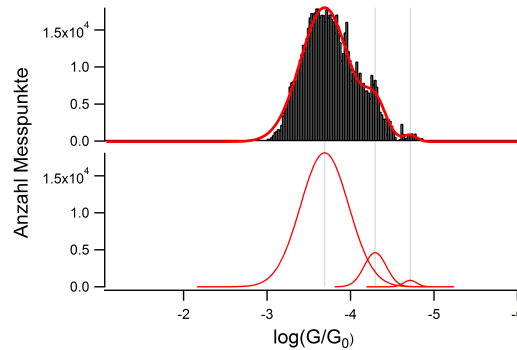


Abb. 3.11.: 2D-Histogramm der Leitfähigkeiten von Octandithiol mit Gaußpeakentfaltung ( $U_T=150$  mV)

Die Asymmetrie der Häufigkeitsverteilung ist ein Hinweis darauf, dass in dem Histogramm, neben der Leitfähigkeit bei  $2 \cdot 10^{-4} G_0$ , weitere geringere Leitfähigkeiten enthalten sein können. Durch die in Igor Pro 6.37 enthaltene Funktion zur Dekonvolution (Multipeakfit2.0), kann die Verteilung in einzelne Gaußverteilungen zerlegt werden (Abb. 3.11 b)). Um die in Abbildung 3.11 b) gezeigten Leitfähigkeiten zu erhalten, wurde die Anzahl der Gaußverteilungen, aufgrund der aus der Literatur erwarteten HC, MC und LC, auf drei festgelegt. Durch dieses Vorgehen wird die schon zuvor erkennbare Leitfähigkeit(HC) von  $2 \cdot 10^{-4} G_0$  erhalten, zusätzlich wird eine Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-5} G_0$  und eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5} G_0$  bestimmt. Die Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-5} G_0$  ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Werten für die MC. Die niedrigste bestimmte Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5} G_0$  ist etwa doppelt so groß, wie die bisher für die LC veröffentlichten Werte (vgl. Tab. 3.1). Möglicherweise werden bei der bestimmten LC statt einem Molekül überwiegend zwei Moleküle gleichzeitig gemessen, dadurch würde sich die gemessene Leitfähigkeit verdoppeln. Auch die höchste gemessene Leitfähigkeit zeigt eine Abweichung von den in der Literatur bestimmten Werten und ist um  $0.2 \cdot 10^{-5} G_0$  geringer als diese. Da die in der Literatur angegebenen Werte ebenfalls bereits Unterschiede von bis zu  $0.6 \cdot 10^{-5} G_0$  aufweisen, scheint die gemessene Leitfähigkeit realistisch. In der Masterarbeit von C. Bickmann wurde für die HC ebenfalls eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-4} G_0$  bestimmt.

Die Bestimmung der LC war während der Masterarbeit von C. Bickmann nur durch eine Erhöhung der Tunnelspannung und eine Veränderung des Maximalstroms möglich. Durch Verbesserungen am Aufbau, sowie bei der Auswertung sind keine Anpas-

	Diese Arbeit	[64]	[73]	[48]	[74]	[72]
HC/ $G_0$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4*}$
MC/ $G_0$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5*}$
LC/ $G_0$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	—	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5**}$

Tab. 3.1.: Vergleich der gemessenen Leitfähigkeiten von Octandithiol mit Literaturdaten,  $U_T = 150$  mV, \*  $U_T = 100$  mV, \*\* $U_T = 200$  mV

sungen der Messbedingungen mehr notwendig und es konnten alle drei erwarteten Leitfähigkeiten innerhalb einer Messung identifiziert werden. Verbessert wurde vor allem die Abschirmung des Tunnelverstärkers mittels eines geerdeten Metallkastens. Zusätzlich wurden Netzteile, die elektrische Störsignale (50 Hz, 100 Hz, ...) verursachten, ausgetauscht. Die Auswertung wurde durch die Verwendung einer Glättungsfunktion weiter verbessert (s.a. Kapitel 3.1.1).

Die Leitfähigkeit der Dithiolalkane zeigt bei geringen Tunnelspannungen eine exponentielle Abhängigkeit von der Länge der Alkankette [63, 75, 76]. Deshalb wird bei Dithiolalkanen von einem Tunnelprozess entlang der Bindungen des Moleküls ausgegangen [63]. Die Leitfähigkeit von Dithiolalkanen lässt sich durch Gl.2.15 beschreiben. Die Abklingkonstante von Alkanketten wurde zu  $\beta \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt [63]. Durch die Variation der Länge der Alkanketten konnte auch die Kontaktleitfähigkeit der Thiolgruppe,  $G_C = 0.66 G_0$  bestimmt werden. Dazu wird aus den Leitfähigkeiten der verschiedenen Dithiolalkanen, die Leitfähigkeit einer Kettenlänge von null Methyleinheiten extrapoliert.

Die Ergebnisse der Messungen in Octandithiol zeigen, dass mit dem verwendeten Messaufbau eine Messung der Leitfähigkeit über etwas mehr als vier Größenordnungen innerhalb einer Messung möglich ist. Weiter konnte gezeigt werden, dass die dafür in Igor Pro programmierte Software, aufgrund objektiver Kriterien, aus den gemessenen Leitfähigkeiten, die Leitfähigkeiten der Einzelmolekülkontakte bestimmen kann.

### Spannungsspektroskopie an Octandithiol

Aus den Daten für die Leitfähigkeit von Octandithiol wurden die für die Messung der Strom-Spannungskurven notwendigen Parameter bestimmt. Ein Molekülkontakt

wurde als 1.42 Å lange Stufe mit maximal  $7.2 \cdot 10^{-5} G_0$  Variation definiert. Molekülkontakte wurden nur im Bereich von  $10^{-3} G_0$  bis  $10^{-5} G_0$  gesucht. Sobald mit diesen Parametern ein Molekülkontakt detektiert wurde, wurde die Tunnelspannung von -1.9 V bis 2.1 V variiert. Dabei beginnt die Tunnelspannung bei 0.1 V, wird dann bis auf 2.1 V erhöht und anschließend bis auf -1.9 V verringert, danach wird die Spannung wieder bis auf 0.1 V erhöht. Die Spannungsvariation ist nach 2 ms abgeschlossen. Mit diesen Einstellungen werden die in Abbildung 3.12 gezeigten Daten erhalten. Diese Messung wurde in Zusammenarbeit mit C. Bickmann durchgeführt.

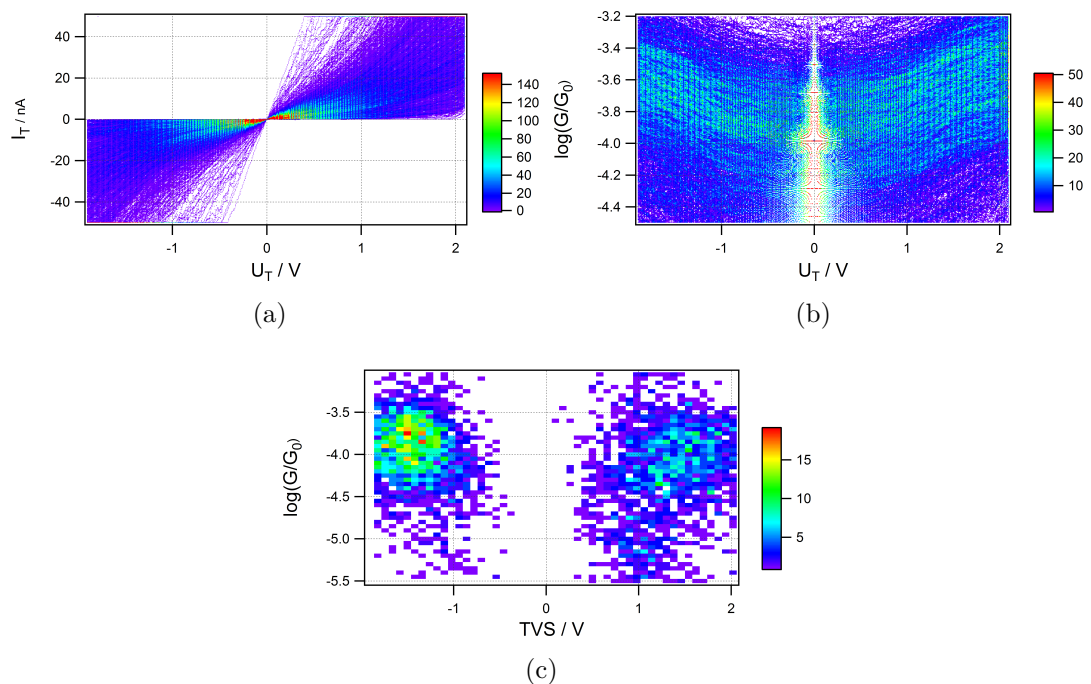


Abb. 3.12.: Aus der Spannungsspektroskopie erhaltene a) Strom-Spannungskurven b) Leitfähigkeitskurven; c) Transitionvoltages (aus 1600 Strom-Spannungskurven)

Die einzelnen Stromspannungskurven zeigen im Bereich von circa -1 V bis +1 V einen eher linearen Verlauf, bei betragsmäßig größeren Spannungen nimmt die Steigung zu. In den einzelnen Leitfähigkeitskurven ist ebenfalls eine Steigungsänderung bei höheren Spannungen zu erkennen. Die „Lücke“ in der Verteilung der Leitfähigkeiten um 0 V ergibt sich aus der Berechnung der Leitfähigkeit  $G = I_T/U_T$ , die geringe Spannung führt dazu, dass kleine Schwankungen bei der Strommessung sehr starke Veränderungen der Leitfähigkeit verursachen. Aus den Strom-Spannungskurven wurden, neben den Leitfähigkeitskurven, die Transitionvoltages berechnet, diese sind

in Abb. 3.12 c) gezeigt. Die Verteilung der berechneten Werte zeigt zwei Bereiche, die im Leitfähigkeitsbereich zwischen  $3 \cdot 10^{-4} G_0$  und  $3 \cdot 10^{-5} G_0$  und zwischen  $-2 V$  und  $-1 V$  und  $+1 V$  und  $+2 V$  liegen, die eine erhöhte Häufigkeit aufweisen. Die Häufigkeitsmaxima der Bereiche liegen bei  $-1.4 V$  und  $+1.4 V$ . Diese Werte entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten, für die Transitionvoltage von Octandithiol [64, 77]. Die Transitionvoltages für Dithiolalkane sind unabhängig von der Kettenlänge [77], deshalb wird davon ausgegangen, dass die Transitionvoltage von Alkandithiolen von den Gold-Schwefelkontakten bestimmt wird. Mittels Ultraviolettphtonspektroskopie wurde eine erhöhte Zustandsdichte für selbst-anordnende Monolagen von Alkanthiolen auf Goldoberflächen bei  $-1.4 eV$  relativ zu ungeladenen Goldelektroden gefunden [78]. Diese Zustandsdichte lässt den Strom dann ansteigen, sobald die entsprechenden Zustände am Tunnelprozess beteiligt werden, das heißt, sobald diese zwischen den Fermieniveaus der Elektroden liegen. Deshalb wird auch die in dieser Arbeit bestimmte Transitionvoltage von  $\pm 1.4 V$  des Gold-Octandithiol-Gold-Kontaktes, den Schwefel-Goldkontakten zugeordnet.

Die Messung zeigt eine leichte Asymmetrie in Bezug auf die Häufigkeit des Auftretens der TVS, mit einer Häufung der Werte im negativen Tunnelspannungsbereich. Eine Asymmetrie bezüglich der Position des Maximums kann nicht beobachtet werden. Die Asymmetrie könnte durch die Asymmetrie der Elektroden verursacht werden (Spitze, glatte Fläche) [64]. Ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Asymmetrie wird auch in der Messung mit Ferrocenhexanthiol beobachtet.

Die Ergebnisse der Spannungsspektroskopie an Octandithiol zeigen, dass sowohl der Messaufbau, wie auch die dafür in Igor Pro 6.37 programmierte Software geeignet sind, die Strom-Spannungscharakteristika von einzelnen Molekülen zu untersuchen und aus den Strom-Spannungskurven die Transitionvoltages zu bestimmen.

### 3.2.2. Ferrocenhexanthiol in Mesitylen

#### Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol

Abbildung 3.13 a) zeigt in rot das unselektierte Histogramm einer Messung in einer  $\approx 1$  mM Lösung Ferrocenhexanthiol in Mesitylen. Zu beobachten ist eine starke Abnahme der Häufigkeit der Leitfähigkeitswerte bei Werten kleiner  $1 G_0$ . Die Häufung der Messwerte bei  $1 G_0$  wird durch das Abreißen des Golddrahtes verursacht, in den Messungen im vorherigen Abschnitt lag dieser Leitfähigkeitsbereich außerhalb des Messbereichs. Der Draht entsteht beim Zurückziehen der Spitze. In Richtung geringerer Leitfähigkeiten nimmt die Häufigkeit der Leitfähigkeitswerte bis  $10^{-0.8} G_0$  in der logarithmischen Darstellung linear ab. Die Häufigkeit der Leitfähigkeiten steigt dann ab  $\approx 0.1 G_0$  wieder leicht an, bis ab etwa  $10^{-3} G_0$  deutliche Schwankungen in der Verteilung auftreten, die bei weiterer Abnahme der Leitfähigkeiten zunehmen. Im unselektierten Gesamthistogramm der Messung in reiner Mesitylenlösung (3.13 a) in grün) ist ebenfalls eine starke Abnahme der Häufigkeit der Leitfähigkeitswerte bei Werten kleiner  $1 G_0$  zu beobachten. Anschließend ist ein Ansteigen der Häufigkeiten bis zu einem lokalen Maximum bei  $0.1 G_0$  zu beobachten. Ab circa  $10^{-2.5} G_0$  sind deutliche Schwankungen in der Verteilung zu beobachten, die bis  $10^{-3.7} G_0$  zunehmen. Die Daten aus denen die Gesamthistogramme erstellt wurden, wurden zusammen mit C. Bickmann in Rahmen seiner Masterarbeit aufgenommen. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit einer neu programmierten Auswerteroutine.

Wie am Leitfähigkeitshistogramm in Mesitylen mit Ferrocenhexanthiol (Abb. 3.13 a) (rot)) zu sehen ist, tritt in dieser Lösung kein deutliches lokales Maximum in der Verteilung der Leitfähigkeiten im gemessenen Bereich auf. Der Vergleich mit der Referenzmessung in reinem Mesitylen (Abb.3.13(grün)) zeigt deutliche Unterschiede. In reinem Mesitylen tritt ein ausgeprägtes, wenn auch breites, Maximum um  $10^{-1} G_0$  auf. Die Leitfähigkeit von Mesitylen wurde in STM-Bruchkontaktmessungen zu  $10^{-1} G_0$  bestimmt, deshalb wird das Maximum auf Mesitylen zurückgeführt [79]. Die von Asfari u.a. durchgeführten Messungen zeigten ebenfalls, dass die Leitfähigkeit von Mesitylen nur bei sehr geordneten Monolagen bestimmt werden konnte. Die Zugabe von Ferrocenhexanthiol führt wahrscheinlich zu einer Verdrängung von Mesitylen von der Oberfläche, dadurch ließe sich auch das Ausbleiben dieses Maximums in der Lösung mit Ferrocenhexanthiol erklären. Ein weiterer Unterschied zwischen Referenzmessung und der Messung mit Ferrocenhexanthiol ist das häufigere Auftreten von Leitfähigkeiten im Bereich um  $10^{-0.5} G_0$  in der Ferrocenhexanthiollösung.



Deshalb wird angenommen, dass sich die Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol im Bereich zwischen  $1 G_0$  und  $0.1 G_0$  befindet. Durch die Datenauswahl lassen sich im Bereich von  $10^{-0.08} G_0$  bis  $0.1 G_0$  653 Kurven mit einer Stufenlänge von mindestens  $1.3 \text{ \AA}$  detektieren. Die maximale Leitfähigkeit wurde etwas geringer als die, eines einatomigen Golddrahtes gewählt, um das Abreißen des Gold-Gold Kontakts möglichst nicht zu erfassen. Das Histogramm, zu dessen Erstellung nur die Leitfähigkeiten von Stufen addiert wurden, ist in Abb.3.13b) in rot gezeigt, in grün ist das Histogramm, das auf diese Weise aus der Referenzmessung erhalten wird, dargestellt. Es wird deutlich, dass die lokalen Maxima durch einen Einfluss des Ferrocenhexanthiols zustande kommen müssen. In der Messung mit Ferrocenhexanthiol, sind zwei lokale Maxima bei  $0.6 G_0$  und  $0.3 G_0$  zu erkennen. Die niedrigere Leitfähigkeit von  $0.3 G_0$  könnte in diesem Fall der Leitfähigkeit eines einzelnen Moleküls entsprechen. Die höhere Leitfähigkeit von  $0.6 G_0$  könnte durch die Kontaktierung von zwei Molekülen gleichzeitig, die dann „parallel“ geschaltet sind, verursacht werden. Weitere Leitfähigkeiten die auf verschiedene Bindungsmodi hindeuten könnten, wurden nicht gefunden.

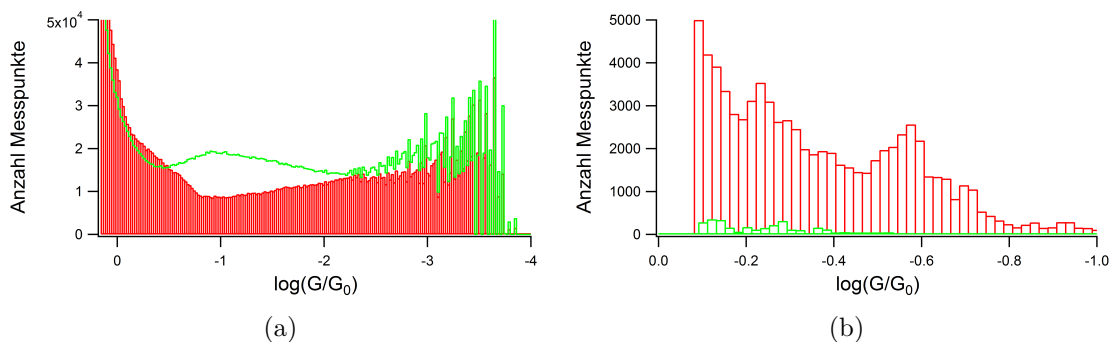


Abb. 3.13.: a)Rot: 2D-Histogramm aus 10000 Einzelmessungen der Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol ( $U_T = 150 \text{ mV}$ ). Grün: Referenzmessung in reinem Mesitylen(10000 Einzelmessungen( $U_T = 150 \text{ mV}$ )); b)Rot: 2D-Histogramm aus 653 ausgewählten Einzelmessungen der Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol ( $U_T = 150 \text{ mV}$ ). Grün: 32 nach gleichen Kriterien ausgewählte Einzelmessungen aus der Referenzmessung.

In den 3D Histogrammen, die die Häufigkeit der Leitfähigkeit mit der zurückgelegten Distanz korrelieren (Abb. 3.14), ist zu erkennen, dass die so bestimmte Leitfähigkeit im Bereich von  $2.5 - 5.5 \text{ \AA}$  gehäuft auftritt. Diese Entfernung entspricht auch dem absoluten Abstand von der Goldoberfläche, da die Messung etwa bei einer Leitfähigkeit von  $1 G_0$  beginnt. Diese Leitfähigkeit entspricht der des Gold-Gold-

Kontaktes. Die Länge des Moleküls beträgt etwa  $\approx 10 \text{ \AA}$ , deshalb ist scheint es zunächst unwahrscheinlich, dass das Molekül diese Leitfähigkeit verursacht.

Deshalb soll zunächst abgeschätzt werden, welche Leitfähigkeit erwartet wird, wenn das Molekül auf einer Seite Kontakt zur Elektrode mit der Thiolgruppe und auf der anderen Seite den Kontakt zur zweiten Elektrode mit der Ferroceneinheit herstellt. Gemäß Gleichung 2.15 sollte die Leitfähigkeit des Hexylthiolabschnitts  $0.003 G_0$  betragen ( $\beta_N=1$  [19],  $G_C=1.32 G_0$  [80]). Unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit des Moleküls aus den Leitfähigkeiten einzelner Molekülabschnitte als in Serie geschaltete Widerstände berechnen lässt (s. Gl. 3.3), ergibt sich für das Molekül eine Leitfähigkeit  $<0.003 G_0$ . Die gemessene Leitfähigkeit von  $0.3 G_0$  ist jedoch deutlich höher. Da weder der Abstand, noch die gemessene Leitfähigkeit zu einen Kontakt, bei dem der Strom durch das Molekül von der Thiolgruppe bis zum Ferrocen fließt (Gold-Hexanthiol-Ferrocen-Gold-Kontakt) passen, muss eine andere Kontaktgeometrie in Betracht gezogen werden.

$$\frac{1}{G_{Ges}} = \frac{1}{G_{Hexylthiol}} + \frac{1}{G_{Fc}} \quad (3.3)$$

Die Dicke des Ferrocens sollte etwas größer als  $3.3 \text{ \AA}$  sein (Abstand der Cyclopentadienyle  $3.3 \text{ \AA}$  [81]). Würde der Kontakt also nur über den Ferrocenteil des Moleküls hergestellt werden, sollte die Häufung der Leitfähigkeit im 3D-Histogramm bei Abständen  $\approx 3 \text{ \AA}$  auftreten. Dies entspricht den experimentell bestimmten Abständen von  $2.5 - 5.5 \text{ \AA}$ , in dem die Leitfähigkeiten gehäuft auftreten, somit scheint dies eine passende Erklärung zu sein.

Die Leitfähigkeit von reinem Ferrocen auf Goldoberflächen wurde bisher nicht bestimmt. Allerdings wurden die Leitfähigkeiten von verschiedenen Ferrocenderivaten bestimmt [66]. Am nächsten kommt dem reinen Ferrocen das von Lu u.a. untersuchte 1,3' Dimethylthiolferrocen, bei dem an beiden Cyclopentadienylingen über eine Methylthiolgruppe der Kontakt zu der jeweiligen Elektrode gebildet wird. Für das 1,3' Dimethylthiolferrocen wurde eine Leitfähigkeit von  $0.25 G_0$  gemessen. DFT-Rechnungen stützen die Zuordnung der von Lu u.a. gemessenen Leitfähigkeit[82]. Die in dieser Arbeit gemessene Leitfähigkeit von  $0.3 G_0$  könnte demnach durch einen Gold-Ferrocen-Gold Kontakt verursacht werden.

Geht man nun von einem Gold-Ferrocen-Gold-Kontakt aus, ist es möglich, die Kontaktleitfähigkeit von Ferrocen zu bestimmen. Dazu muss zunächst die Abklingkon-

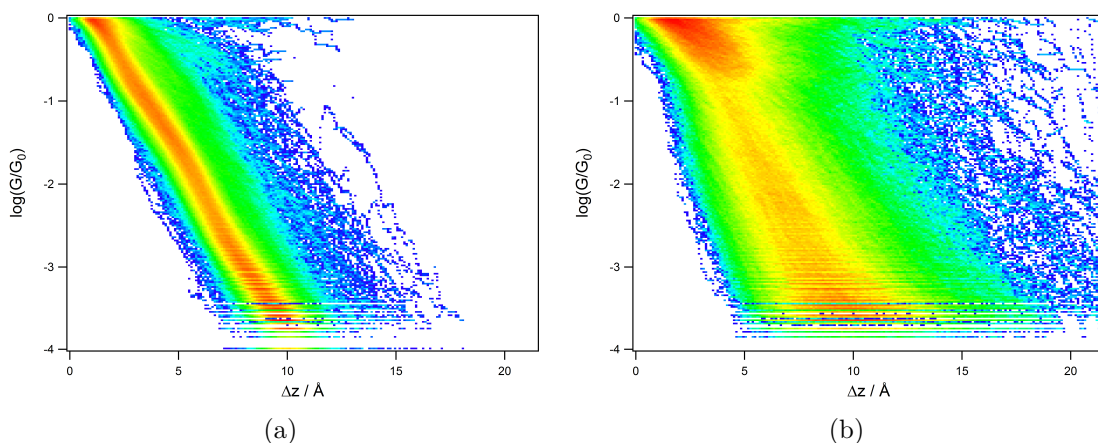


Abb. 3.14.: a) Referenzmessung in reinem Mesitylen ( $U_T = 150$  mV); b) Messung in der Ferrocenhexanthiolhaltigen Lösung ( $U_T = 150$  mV)

stante  $\beta_{Fc}$  für Ferrocen bestimmt werden. Die Abklingkonstante lässt sich aus der Leitfähigkeit eines Ferrocenderivats und den Kontaktleitfähigkeiten der funktionellen Gruppen, die den Kontakt zu Oberfläche und Spitze herstellen, berechnen. Für 1,3'-Dicarboxyferrocen wurden beide Werte bestimmt. Die Kontaktleitfähigkeit der Carboxylgruppe beträgt  $G_C = 7 \cdot 10^{-3} G_0$  [80] und die Leitfähigkeit des 1,3'-Dicarboxyferrocens  $G = 6.1 \cdot 10^{-3} G_0$  [83]. Daraus lässt sich dann die Abklingkonstante  $\beta_{Fc} = 0.137$  für Ferrocen berechnen (Gl.3.4).

$$\beta_{Fc} = \ln \left( \frac{G_{Fc(COOH)_2}}{G_{c[Fc(COOH)_2]}} \right) \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass die Messungen in Ferrocenhexanthiol die Leitfähigkeit nur durch den Ferrocenteil des Moleküls bestimmen, kann die Kontaktleitfähigkeit von Ferrocen berechnet werden. Die so berechnete Kontaktleitfähigkeit  $G_{Fc}$  von Ferrocen beträgt  $0.34 G_0$ .

In Arbeiten von Chen u.a. [80] wurden die Kontaktleitfähigkeiten von -SH, -NH<sub>2</sub> und -COOH gemessen. Der Vergleich mit den jeweiligen Bindungsstärken zur Goldoberfläche zeigte, dass die Bindungsstärke mit der Oberfläche mit dem Kontaktwiderstand korreliert. Je stärker die Bindung, desto geringer war der gemessene Kontaktwiderstand. Deshalb wurden in Abb.3.15 die Bindungsenergien für -NH<sub>2</sub>, -COOH und -SH [80] gegen die jeweiligen Kontaktleitfähigkeiten aufgetragen. Zum Vergleich wurde die, in dieser Arbeit bestimmte, Kontaktleitfähigkeit von Ferrocen eingetragen. Da für die Bindungsenergie von Ferrocen und Gold keine Daten vorliegen, wurde stattdessen die Bindungsenergie eines anderen Aromaten, Benzol,

verwendet [84]. Diese Näherung sollte zulässig sein, da Benzol und Ferrocen ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich ihrer Reaktivität zeigen [85]. Auch wenn die Daten einen linearen Zusammenhang vermuten lassen, wie die gestrichelt dargestellte lineare Regressionsgerade andeutet, ist die Anzahl der Datenpunkte zu gering, um diesen Zusammenhang zu beweisen.

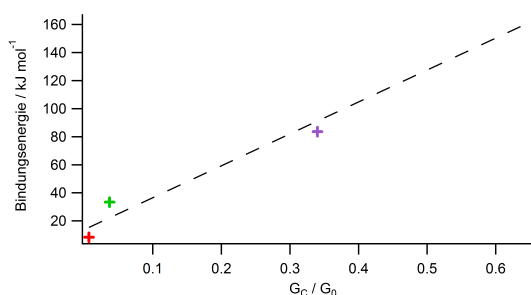


Abb. 3.15.: Auftragung der Bindungsenergie verschiedener funktioneller Gruppen auf Gold gegen die Kontaktleitfähigkeit. Rot:  $-\text{COOH}$ ; Grün:  $-\text{NH}_2$ ; Lila: Fc; Blau:  $-\text{SH}$ ; gestrichelt: lineare Regressionsgerade[80, 84]

#### Spannungsspektroskopie an Ferrocenhexanthiol

Aus den Daten für die Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol wurden die für die Messung der Strom-Spannungskurven notwendigen Parameter bestimmt. Ein Molekülkontakt wurde als  $0.5 \text{ \AA}$  lange Stufe mit maximal  $7.2 \cdot 10^{-5} G_0$  Variation definiert. Molekülkontakte wurden aufgrund der zuvor bestimmten Leitfähigkeit, im Bereich von  $0.6 G_0$  bis  $0.06 G_0$  gesucht. Sobald innerhalb dieser Parameter ein Molekülkontakt detektiert wurde, wird die Tunnelspannung zwischen  $-0.9 \text{ V}$  bis  $1.1 \text{ V}$  variiert.

Die so erhaltenen Stromspannungskurven sind in Abb.3.16a) gezeigt (links die Messung mit Molekülkontakt rechts die Referenzmessung). Aus den Stromspannungskurven wurden Leitfähigkeitskurven (Abb.3.16b)) und Transitionvoltages (Abb.3.16c)) berechnet.

Die Stromspannungskurven von Ferrocenhexanthiol zeigen von  $-0.7 \text{ V}$  bis  $+0.7 \text{ V}$  einen eher linearen Verlauf, bei niedrigeren und höheren Tunnelspannungen steigt der Strom stärker an. Die Leitfähigkeitskurven von Ferrocenhexanthiol zeigen eine deutlich erhöhte Anzahl an Messwerten im Bereich der Leitfähigkeit von ein bis zwei Ferrocenhexanthiolmolekülen ( $0.3 - 0.6 G_0$ ). Die Verteilung der Transitionvoltages in der Lösung mit Ferrocenhexanthiol zeigt ein deutlich ausgeprägteres Maximum bei  $-0.8 \text{ V}$  als bei  $+0.8 \text{ V}$ . Im Vergleich zu den Stromspannungskurven in der Lö-

### 3. Charakterisierung von Einzelmolekülkontakten

sung mit Ferrocenhexanthiol zeigen die Messungen in reinem Mesitylen eine breitere Verteilung der Kurven. Besonders in den, aus den Stromspannungskurven berechneten, Leitfähigkeitskurven ist dies deutlich zu erkennen. Deshalb wird das Maximum, welches in der Verteilung der Stromspannungskurven aus der Messung mit Ferrocenhexanthiol erhalten wird, Ferrocenhexanthiol zugeordnet. Die Transitionvoltages in der Lösung mit Ferrocenhexanthiol zeigen ein Maximum in der Verteilung bei einer Leitfähigkeit von etwa  $0.3 G_0$ . Diese Leitfähigkeit wurde in den Leitfähigkeitsmessungen als Leitfähigkeit von Ferrocenhexanthiol identifiziert. Somit können die erhaltenen Maxima in der Verteilung der Transitionvoltages Ferrocenhexanthiol zu-

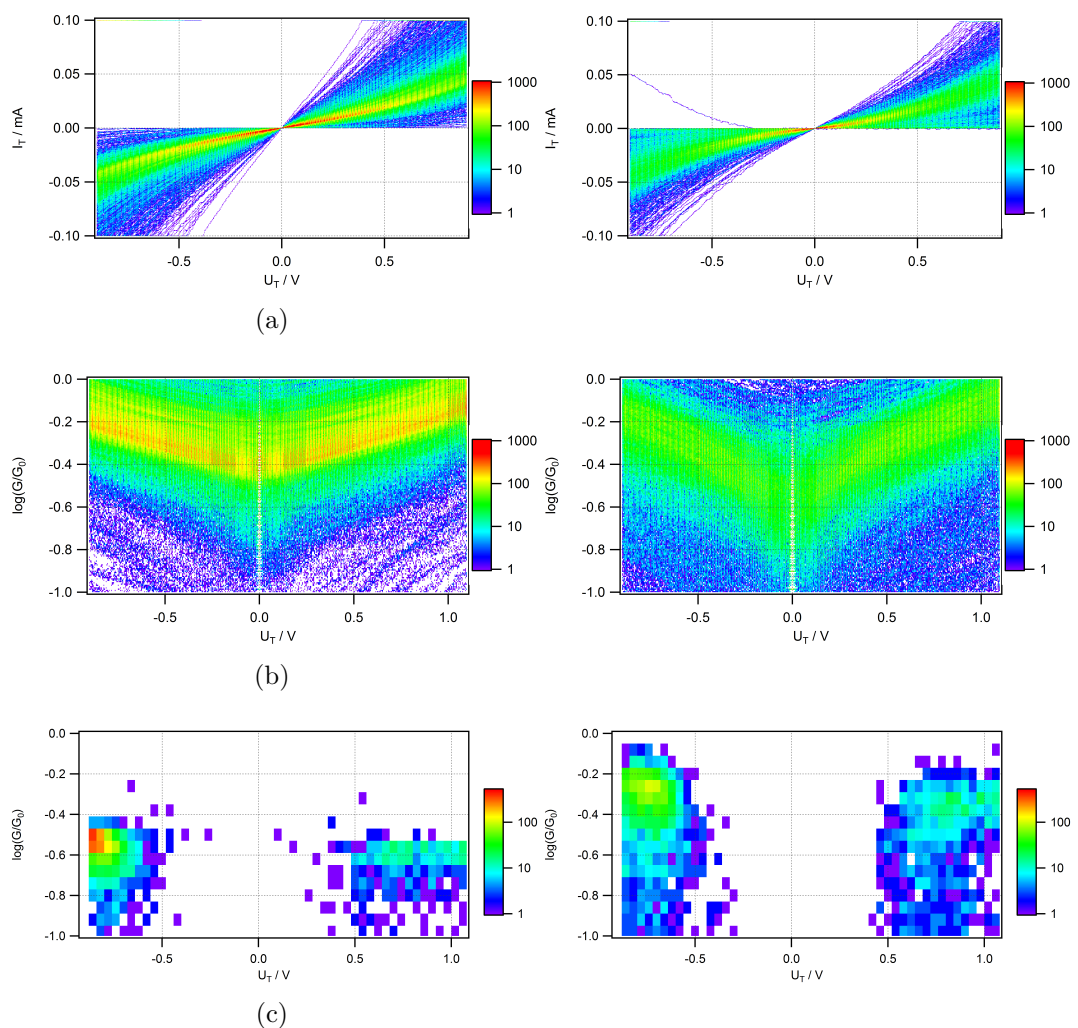


Abb. 3.16.: Aus der Spannungsspektroskopie von Ferrocenhexanthiol(links) und von reinem Mesitylen(rechts) erhaltene 3D-Histogramme der a) Strom-Spannungskurven b) Leitfähigkeitskurven; c) Transitionvoltages

geordnet werden.

Bezüglich der Transitionvoltages von Ferrocenhexanthiol müssen zwei Aspekte diskutiert werden: die Tunnelspannung, die der Transitionvoltage entspricht und die Asymmetrie, die in Abhängigkeit der Polarität der Tunnelspannung auftritt.

Die in dieser Arbeit für Ferrocenhexanthiol bestimmte Transitionvoltage von  $\pm 0.8$  V liegt oberhalb der für Undecanthiolferrocen bestimmten Transitionvoltage von  $\pm 0.3$  V [86]. Auch die, für Ferrocendiamin bestimmte Transitionvoltage von  $\pm 0.6$  V [66], ist geringer, als die in dieser Arbeit bestimmte. Da die TVS nicht nur von der Ferrocengruppe bestimmt wird, ist dies nicht unerwartet. Die TVS ist proportional zum Abstand des HOMO oder LUMO des Moleküls relativ zu  $E_F$  der Elektroden [69]. DFT-Rechnungen zeigen in Ferrocenen eine Abhängigkeit der HOMO-LUMO Energiedifferenz ( $\Delta = 0.2$  eV) und der Lage der Orbitale ( $\Delta \approx 0.4$  eV) von den Substituenten [87].

In Ultraviolettphotoelektronenspektroskopiemessungen an selbst-anordnenden Monolagen von Ferrocenoctanthiol wurde ein Anstieg der Zustandsdichten ab etwa 0.6 eV unterhalb der Fermienergie der Goldelektrode beobachtet [88]. Für Ferrocen wurde der Anstieg erst ab etwa 1 eV unterhalb der Fermienergie der Goldelektrode beobachtet. Aus dem Vergleich von Ferrocenoctanthiol, Ferrocenhexanthiol und Ferrocen ergibt sich, dass der Anstieg der Zustandsdichte zwischen 0.6 eV und 1 eV liegen sollte, wenn die beobachtete Transitionvoltage durch das HOMO des Ferrocenteils verursacht wird. Sobald das HOMO des Ferrocenteils zwischen den Fermieenergien der Elektroden liegt, sollte der Strom stark ansteigen (vgl. Abb. 2.2 und dieses Ansteigen als TVS beobachtet werden. Die beobachtete TVS von 0.8 V wäre dadurch erklärbar.

Um eine Asymmetrie der TVS beobachten zu können, muss das System eine Asymmetrie aufweisen (z. B. verschiedene Elektrodenmaterialien, asymmetrische Moleküle). Eine Asymmetrie des verwendeten Moleküls kann zu einem asymmetrischen Spannungsabfall führen und dadurch zu verschiedenen Transitionvoltages[52]. Da vermutet wird, dass nur die symmetrische Ferrocengruppe den Kontakt bildet, ist diese Erklärung unwahrscheinlich. Die Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems mit der glatten Oberfläche sollte sich von der Wechselwirkung mit einer scharfen STM-Spitze unterscheiden [64]. Die dadurch entstehende Asymmetrie könnte die Beobachtung erklären.

In der reinen Mesitylenlösung wurden ebenfalls Transitionvoltages bestimmt. Das Maximum der Häufigkeit tritt bei Leitfähigkeiten um  $0.5 G_0$  und Tunnelspannungen von  $0.7 \text{ V}$  auf. Wie aus Abbildung 3.14 entnommen werden kann, tritt diese Leitfähigkeit bei sehr kleinen Abständen von der Oberfläche auf. Bei sehr kleinen Abständen wird die Tunnelbarriere durch Bildladungseffekte stark verringert. In Mesitylen sollte dieser Effekt aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstante die Barriere maßgeblich verringern (Gl. 4.5; vgl. Abb. 4.19). Dadurch könnte schon bei geringen Spannungen der Übergang vom „normalen“ Tunneln durch eine trapezoidale Barriere zur Dreiecksbarriere stattfinden. In Mesitylen wird ebenfalls eine Asymmetrie beobachtet. Die Asymmetrie bezieht sich auf die Häufigkeit, mit der die Transitionvoltage bei betragsmäßig gleichen Spannungen auftritt. Auch in Mesitylen könnte dies durch die zuvor erwähnte Asymmetrie der Wechselwirkungen mit der Spitze und Oberfläche verursacht werden.

Der Einfluss von Bildladungen kann bei geringer Dielektrizitätskonstante die Barriere maßgeblich verringern (Gl. 4.5; vgl. Abb. 4.19). Dadurch könnte schon bei geringen Spannungen der Übergang vom „normalen“ Tunneln durch eine trapezoidale Barriere zur Dreiecksbarriere stattfinden. In Mesitylen wird ebenfalls eine Asymmetrie beobachtet. Die Asymmetrie bezieht sich auf die Häufigkeit, mit der die Transitionvoltage bei betragsmäßig gleichen Spannungen auftritt. Auch in Mesitylen könnte dies durch die zuvor erwähnte Asymmetrie der Wechselwirkungen mit der Spitze und Oberfläche verursacht werden.

Um die Eignung von Ferrocenhexanthiol als Transistor zu überprüfen, sind Messungen unter Zellpotentialkontrolle notwendig. Dazu ist ein Wechsel zu einer Elektrolytlösung notwendig. Da sich schon bei der Messung in Mesitylen gezeigt hat, dass die Signale des Lösungsmittels und des zu untersuchenden Moleküls nicht einfach zu unterscheiden sind, ist dazu zunächst eine sorgfältige Untersuchung des Elektrolyten notwendig. Als mögliche Elektrolyte wurden Ionische Flüssigkeiten in Betracht gezogen, deren Untersuchung im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

## 4. Untersuchungen an der Grenzschicht Gold(111)|Ionische Flüssigkeit

### 4.1. Besonderheit der elektrochemischen Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten

Die elektrochemische Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten unterscheidet sich fundamental von der elektrochemischen Grenzschicht in wässrigen Elektrolyten. Im Gegensatz zu konventionellen Elektrolyten, bei denen sich geladene Ionen in einem elektrisch neutralen Lösungsmittel befinden, sind bei Ionischen Flüssigkeiten ausschließlich geladene Teilchen vorhanden. Deshalb versagen Modelle für „normale“ Elektrolytlösungen (wässrige Elektrolyte) bei der Beschreibung von Ionischen Flüssigkeiten. Auch Modelle, die für Hochtemperatursalzschnmelzen entwickelt wurden, können die Eigenschaften der elektrochemischen Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten nur unzureichend beschreiben [89].

Eine der Besonderheiten der Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten ist die Ausbildung mehrerer Schichten auf geladenen Oberflächen. Die Schichten unterscheiden sich durch das Verhältnis von Anionen und Kationen, das heißt in ihrer Nettoladung. Bereits 1988 wurde von Horn u.a. die Schichtbildung in Ethylammoniumnitrat auf Mica Oberflächen mittels des surface-force-apparatus nachgewiesen [90]. Dabei wurde die Kraft bei Annäherung zweier Mica-Oberflächen in der Flüssigkeit gemessen. Während der Annäherung der Oberflächen traten bei bestimmten Abständen Maxima in den Kraft-Abstands Kurven auf. Die Maxima wurden als Hinweis auf eine Schichtbildung interpretiert. Spätere Arbeiten in weiteren Ionischen Flüssigkeiten auf Mica konnten ebenfalls das Auftreten mehrerer Maxima in den Kraft-Abstands Kurven bei Annäherung zweier Oberflächen beobachten [91, 92].

Auch mit Rasterkraftmikroskopen wurden, die bei Annäherung einer AFM-Spitze an die Oberfläche auftretenden Variationen in Kraftkurven, beobachtet. Die auftretenden Maxima wurden ebenfalls als Multilagenbildung interpretiert [91, 93–99]. Bis zu fünf Maxima konnten auf diese Weise detektiert werden. Die Maxima wurden wie auch in den surface-force-apparatus Messungen als Beginn der Schichten interpretiert.



An geladenen Oberflächen werden alternierend kationenreiche und anionenreiche Schichten erwartet. Jedoch konnte nur in einem Experiment zwischen kationenreichen und anionenreichen Schichten unterschieden werden [97], dazu wurden AFM-Spitzen, die durch verschiedene selbst-anordnende Monolagen modifiziert waren, verwendet. Die selbst-anordnende Monolage ist entweder positiv oder negativ terminiert. Die auftretenden Wechselwirkungen zum Beispiel der positiv polarisierten Monolage mit einer kationenreichen Schicht sollten sich von der Wechselwirkung mit einer anionenreichen Schicht unterscheiden. Die Durchdringung der anionenreichen Schicht mit der positiv polarisierten Monolage sollte aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen weniger Kraft benötigen, als die Durchdringung der kationenreichen Schicht. Durch den Vergleich der mit verschiedenen modifizierten Spitzen gemessenen Kraft-Abstandskurven, , konnte so zwischen anionenreichen und kationenreichen Schichten unterschieden werden. Die Zusammensetzung der Schichten ist aus Experimenten mit ungeladenen AFM-Spitzen nicht zu erkennen und erfolgt außerdem ausschließlich aufgrund der gemessenen Schichtdicken (aus dem Vergleich der gemessenen Schichtdicke mit den Ionengrößen). Bei den AFM-Experimenten ist auch nicht vollständig geklärt, ob die innerste Ionenschicht überhaupt durchdrungen wird oder die Ionen der innersten Schicht so starr adsorbiert sind, dass die benötigte Kraft zum Durchdringen der Schicht nicht von der auftretenden Kraft beim Erreichen der Oberfläche unterscheidbar ist.

In Röntgenreflektivitätsmessungen konnten ebenfalls Hinweise auf die Ausbildung mehrerer Ionenlagen an geladenen Oberflächen gefunden werden [100, 101]. So wurde mittels Hochenergie-Röntgenreflektivitätsmessungen an [BMP][FAP] auf Saphir(0001) die Elektronendichteverteilung senkrecht zur Oberfläche gemessen [100]. Die Saphiroberfläche wird dabei durch den Einfluss der Röntgenstrahlung negativ polarisiert. Durch Vergleich der gemessenen Elektronendichteverteilung mit berechneten Elektronendichteverteilungen für verschiedene Anordnungen, wird dann auf eine Alternanz von kationenreichen und anionenreichen Schichten geschlossen. Die Schichtbildung an der negativ polarisierten Oberfläche beginnt mit einer kationenreichen Schicht. Messungen auf einer BDD-Oberfläche (Boron Doped Diamond) unter elektrochemischer Kontrolle konnten mit der gleichen Methode die Veränderung der Schichtzusammensetzung bei Änderung des Zellpotentials nachweisen [101].

Die experimentellen Befunde einer Multilagenbildung werden durch Modelle und Simulationen gestützt. Die Entwicklung eines Modells für die Beschreibung elektrochemischer Grenzschichten in Ionischen Flüssigkeiten wurde von Kornyshev u.a.

seit 2007 in einer Reihe von Veröffentlichungen vorangetrieben [89, 102–110]. Dabei wurde der Fokus auf die Erklärung der experimentell ermittelten differentiellen Kapazitätsverläufe als wichtiges Charakteristikum der elektrochemischen Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten gelegt.

Aus den entwickelten Modellen ergibt sich eine Oszillation in der Verteilung von Kationen und Anionen senkrecht zur Oberfläche. Aus Molekulardynamik Simulationen geht auch eine Multilagenbildung hervor [110–114]. Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie bestätigen die Ausbildung von Schichten ebenfalls [115, 116].

### Kornyshev-Modell für die Grenzschicht Ionischer Flüssigkeiten

Aufgrund dessen, dass das Kornyshev Modell als das bisher vollständigste Modell zur Beschreibung der Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten gilt, soll es an dieser Stelle etwas ausführlicher beschrieben werden. Das folgende Kapitel ist eine kurze Zusammenfassung der Arbeiten von Kornyshev u.a. [89, 102–110]

Das Modell nutzt ein modifiziertes Poisson-Boltzmann-Gittergasmodell mit Molekularfeld-Näherung zur Beschreibung der Grenzschicht. Das Poisson-Boltzmann-Gittergasmodell wird dabei um das Volumen der Ionen ergänzt.

Das Modell wird aus einer Gleichung für die Freie Energie heraus entwickelt (Gl. 4.1) [109]. Dabei steht  $e$  für die Elementarladung,  $\Phi$  für das elektrostatische Potential,  $N_+$  und  $N_-$  für die Anzahl der Kationen bzw. der Anionen,  $N$  für die Gesamtzahl verfügbarer Gitterplätze. Die Konstanten  $A_+$ ,  $A_-$  und  $B$  beschreiben kurzreichweitige Abstoßung zwischen den Kationen, zwischen den Anionen sowie die Anziehung zwischen Anionen und Kationen,  $z$  kennzeichnet die Anzahl der nächsten Nachbarn zwischen denen Wechselwirkungen auftreten, weiterreichende Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Der letzte Term beschreibt den Beitrag der Entropie zur Freien Energie.

$$F = e\Phi(N_+ - N_-) + \frac{zA_+N_+^2}{2N} + \frac{zA_-N_-^2}{2N} + \frac{zBN_+N_-}{N} - k_B T \ln \left( \frac{N!}{N_-!N_+!(N - N_- - n_+)} \right) \quad (4.1)$$

Je nachdem wie stark die Anordnung der Ionen der Ionischen Flüssigkeit von einer dichtesten Packung abweicht, kann die Summe aus  $N_+$  und  $N_-$  auch Werte kleiner  $N$  annehmen. Um dieses Verhalten zu beschreiben wird der Parameter  $\gamma = \frac{\bar{N}}{N}$  eingeführt, der das Verhältnis der Anzahl der Kationen und Anionen in der Bulkphase ( $\bar{N}$ ) zu der Gesamtanzahl der verfügbaren Gitterplätze  $N$  beschreibt. Für

geschmolzene Salze aus kleinen sphärischen Ionen geht  $\gamma$  gegen eins, für verdünnte Elektrolytlösungen gegen null. In sterisch anspruchsvollen Ionischen Flüssigkeiten erhält man für  $\gamma$  Werte kleiner eins.

Ein weiterer Parameter der im Modell verwendet wird, ist der Parameter  $\alpha$ .  $\alpha$  parametrisiert die kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Bei  $\alpha = 1$  werden keine Wechselwirkungen berücksichtigt, bei Werten  $<1$  werden Wechselwirkungen berücksichtigt.  $\alpha$  ist außerdem von  $\gamma$  abhängig und wird mit Gleichung 4.2 beschrieben. Die Konstanten  $a$  und  $b$  entsprechen den Konstanten  $A_+$ ,  $A_-$  und  $B$ , wurden allerdings skaliert ( $a_+ = zA_+/k_B T$  usw.).  $a_+$  und  $a_-$  seien außerdem gleich.

$$\alpha = \frac{1}{1 + 2\gamma(a - b)} \quad (4.2)$$

Mit diesen Parametern lässt sich über mehrere Zwischenschritte aus Gl. 4.1 dann die differentielle Kapazität herleiten. Die differentielle Kapazität lässt sich dann durch Gleichung 4.3 beschreiben.

$$C = \alpha C_0 \frac{\cosh\left(\frac{\alpha u_0}{2}\right)}{1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{\alpha u_0}{2}\right)} \sqrt{\frac{2\gamma \sinh^2\left(\frac{\alpha u_0}{2}\right)}{\ln\left\{1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{\alpha u_0}{2}\right)\right\}}} \quad (4.3)$$

$u_0$  ist der Potentialabfall von der Elektrode in die Volumenphase ( $u_0 = \frac{e\Phi_0}{k_B T}$ ).

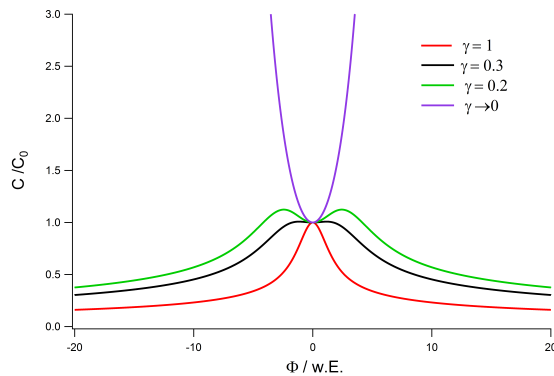


Abb. 4.1.: Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von  $\gamma$  für 4 verschiedene Werte von  $\gamma$ ;  $\alpha = 1$

Wie in Abb. 4.1 gezeigt, bestimmt  $\gamma$  die Form der differentiellen Kapazitätskurve. Besonders bei der Bestimmung des PZC (potential of zero charge) bei dem die Anzahl Kationen und Anionen an der Elektrode gleich groß sein sollte, ist es wichtig die Form der differentiellen Kapazitätskurve zu kennen. Bei verdünnten Elektrolyten

liegt das PZC beim Minimum der differentiellen Kapazität. In den Ionischen Flüssigkeiten ist die Lage des PZC aus Kapazitätsmessungen schwieriger zu bestimmen, da das PZC nicht zwingend an einem Maximum oder Minimum der differentiellen Kapazität liegt. Die Lage des PZC sollte dann durch eine andere Methode, zum Beispiel durch Immersionsexperimente [117], bestimmt werden. Bei  $\gamma$  gegen null und  $\alpha = 1$  erhält man das Gouy-Chapman Gesetz für die differentielle Kapazität verdünnter Elektrolytlösungen. Bei  $\gamma \leq 1/3$  wird eine Doppelhöcker-Form erwartet, die auch experimentell beobachtet wurde [118–121] und die nicht im Rahmen der Theorien für verdünnte Lösungen erklärbar ist. Das PZC liegt in diesem Fall am lokalen Minimum zwischen den beiden „Höckern“. Für  $\gamma > 1/3$  erhält man aus dem Modell einen glockenförmigen Verlauf der differentiellen Kapazität, dieser Verlauf konnte ebenfalls in Experimenten beobachtet werden [122]. Bei diesem Verlauf liegt das PZC am Maximum der differentiellen Kapazität. Auch die beobachteten asymmetrischen Kurvenverläufe [123] lassen sich im Rahmen des Modells erklären. Dazu muss  $\gamma$  als Funktion des elektrostatischen Potentials und für Kationen und Anionen getrennt beschrieben werden. Die Beschreibung von  $\gamma$  als Funktion des Zellpotentials lässt zusätzlich die Beschreibung von Elektrostriktion zu. Elektrostriktion bezeichnet in Ionischen Flüssigkeiten den Effekt, dass die Ionen der Flüssigkeit ihre Orientierung an der Elektrode verändern können und dadurch mehr Platz für Ladungsträger an der Elektrode geschaffen wird (s.a. Abb. 4.3 a). Dadurch werden die Ladungsträger dichter gepackt und die Kapazität der Doppelschicht steigt dadurch.

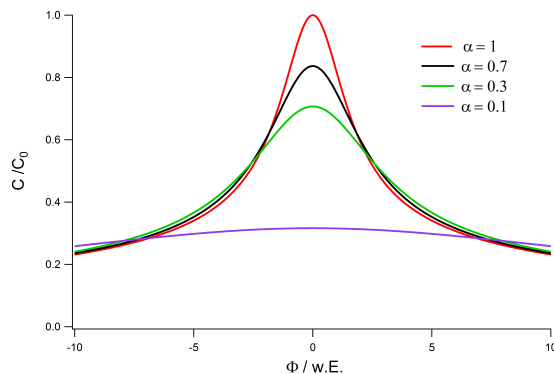


Abb. 4.2.: Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit von  $\alpha$  für 4 verschiedenen Werte von  $\alpha$ ;  $\gamma = 1$

Der Parameter  $\alpha$  beeinflusst die Höhe und die Steigung der Kurven. Je größer  $\alpha$  wird, desto größer wird die maximale differentielle Kapazität und desto steiler fällt sie vom Maximalwert ab. Bei geringer Polarisierung der Elektrode kommt es zum

sogenannten Overscreening, dabei befinden sich mehr Ladungsträger an der Elektrode, als zum Ausgleich der Elektrodenladung notwendig sind [124], dieser Effekt geht nicht aus dem Kornyshev Modell hervor, soll hier aber ob der Vollständigkeit erwähnt werden, da dieser Effekt auch in Simulationen und Experimenten gefunden wurde [125, 126]. Durch die so entstehende Überschussladung wird die nächste Schicht mit entgegengesetzt geladenen Ionen angereichert (s.a. Abb. 4.3 b). Es kommt so zu einer Oszillation der Ladungsdichte die sich über mehrere Lagen Ionen in die Lösung fortsetzen kann.

Der gegenteilige Effekt wird als crowding bezeichnet [124]. Dabei ist es nicht möglich die Ladung durch die Ionen in der Schicht direkt an der Elektrode abzuschirmen und die zweite Schicht wird dann ebenfalls zum Ausgleich der Elektrodenladung benötigt (s.a. Abb. 4.3 c).

Je größer  $\alpha$  ist, desto größer ist die Tendenz zum overscreening und je kleiner  $\alpha$  ist, desto eher kommt es zum crowding.

Für stark polarisierte Elektroden nimmt der Einfluss von  $\alpha$  ab und die differentielle Kapazität wird unabhängig von  $\alpha$ . Dies ist zu erwarten, da die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, dann gegenüber der Wechselwirkung mit der Elektrode nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.

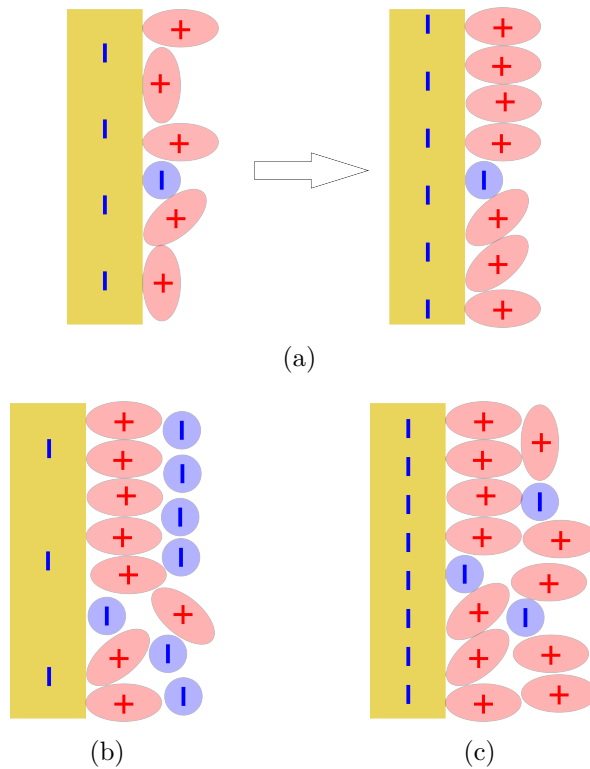


Abb. 4.3.: a) Elektrostriktion, b) overscreening und c) crowding in Ionischen Flüssigkeiten (a) angelehnt an: [105]; b) und c) angelehnt an [124])

Somit können mit den Parametern  $\alpha$  und  $\gamma$  drei wichtige Effekte (Elektrostriktion, overscreening und crowding) bei der Ladung der Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten beschrieben werden. Unberücksichtigt bleiben jedoch beispielsweise die spezifische Adsorption der Ionen auf der Oberfläche und Van der Waals-Wechselwirkungen. Trotzdem liefert das Modell in vielen Fällen eine qualitative Übereinstimmung mit Messergebnissen. Die aus dem Modell errechneten Kapazitäten sind jedoch deutlich größer als die experimentell bestimmten.

## 4.2. Untersuchte Ionische Flüssigkeiten

Die Auswahl der verwendeten Flüssigkeiten erfolgte aufgrund folgender Gesichtspunkte:

- Die Flüssigkeit muss kommerziell in hoher Reinheit erhältlich sein.
- Der Schmelzpunkt sollte deutlich unterhalb der Raumtemperatur liegen.
- Die Ionen der Flüssigkeit müssen auch in anderer Kombination verfügbar sein.
- Die Flüssigkeit sollte schon mit anderen Methoden untersucht sein.
- Die Flüssigkeit soll auch an Luft stabil sein.

Für die Untersuchung der fest-flüssig Grenzschicht Gold (111) | Ionische Flüssigkeit wurden in dieser Arbeit anhand der zuvor genannten Kriterien, die Kationen [BMP]<sup>+</sup> (1-Butyl-1-methylpyrrolidinium), [BMIM]<sup>+</sup> (1-Butyl-3-methylimidazolium) und [EMIM]<sup>+</sup> (1-Ethyl-3-methylimidazolium) mit den Anionen [TFSA]<sup>-</sup> (Bis(trifluoromethylsulfon)imid) und [FSA]<sup>-</sup> (Bis(fluorsulfonyl)imid) ausgewählt und verwendet, siehe Abb. 4.4.

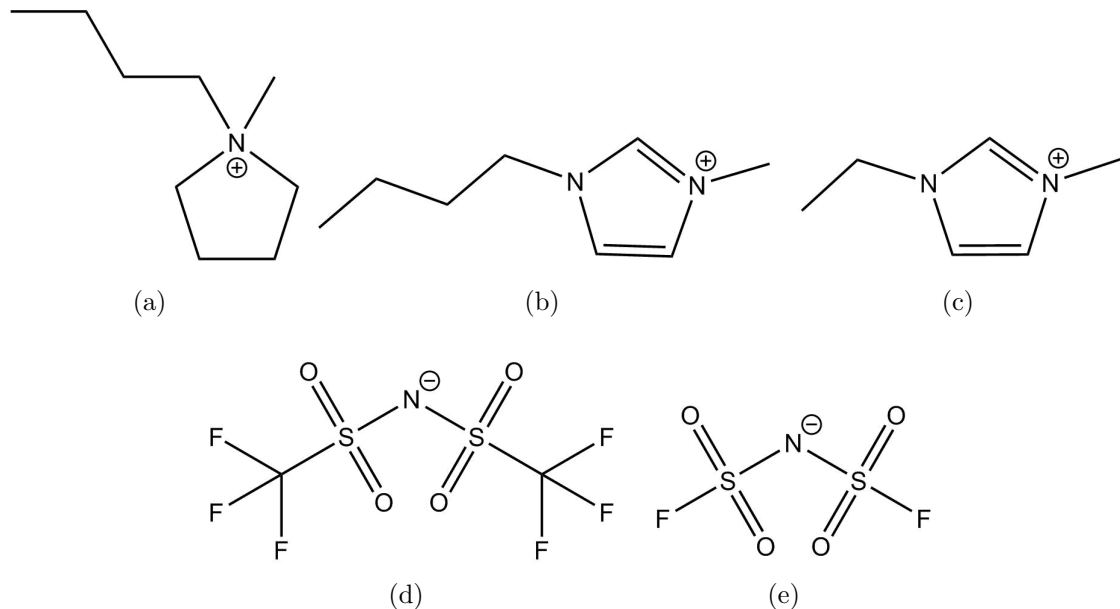


Abb. 4.4.: Strukturformeln der verwendeten Ionen a)[BMP]<sup>+</sup> Kation; b)[BMIM]<sup>+</sup> Kation; c)[EMIM]<sup>+</sup> Kation; d)[TFSA]<sup>-</sup> Anion; e)[FSA]<sup>-</sup> Anion

Fünf der sechs möglichen Kombinationen der, aus je einem der drei Kationen und einem der zwei Anionen bestehenden Ionischen Flüssigkeiten, wurden untersucht.

[BMP][TFSA] ist eine bereits vielfältig untersuchte Flüssigkeit mit aliphatischem Kation und einem Anion das eine ähnliche Größe wie das Kation aufweist. Die elektrochemische Stabilität von [BMP][TFSA] wurde mittels Massenspektrometrie (DEMS) untersucht, dabei wurde festgestellt, dass es im kathodischen Zellpotentialbereich bei Zellpotentialen  $< -1$  V vs. (Ag/AgCl) zu einer Zersetzung des Kations kommen kann [127]. Im positiven Zellpotentialbereich wurden für die in dieser Arbeit untersuchten Zellpotentiale ( $\leq 500$  mV vs Pt) keine Hinweise auf eine Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit gefunden. Weiter wurden AFM und STM Untersuchungen durchgeführt, dabei wurden teils zueinander widersprüchliche Ergebnisse erhalten. So wurden in manchen STM-Aufnahmen eine starke Aufrauung der Oberfläche beobachtet [93, 128, 129], während andere bei ähnlichen Zellpotentialen eine geordnete Oberflächenstruktur beobachteten [130, 131], wobei durch die Massenspektrometrie (DEMS) [127] bereits die Zersetzung der Flüssigkeit erwartet wird. Die Untersuchungen und Widersprüche werden in Abschnitt 4.4 und Abschnitt 4.4.2 näher diskutiert.

Ausgehend von [BMP][TFSA] können nun Vergleiche mit anderen Flüssigkeiten angestellt werden um die Einflüsse verschiedener Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurde zum Beispiel der Typ des Kations verändert, indem die Flüssigkeit [BMIM][TFSA] untersucht wurde. [BMIM]<sup>+</sup> ist aromatisch, besitzt aber eine ähnliche Größe wie das aliphatische [BMP]<sup>+</sup>. In [BMIM][TFSA] wurde erst bei Zellpotentialen  $< -1.5$  V vs. (Ag/AgCl) ein Ansteigen des kathodischen Stroms beobachtet, welches auf eine Zersetzung hindeutet [132]. Die elektrochemische Stabilität von [BMIM]<sup>+</sup> ist somit im Vergleich zu [BMP]<sup>+</sup> größer. Mittels Summenfrequenzspektroskopie wurden Hinweise auf eine potentialabhängige Orientierung des Imidazoliumrings an der Elektrode gefunden [133]. Der Imidazoliumring nimmt bei stärker negativer Oberflächenladung eine parallelere Orientierung in Bezug auf die Oberfläche ein. [EMIM]<sup>+</sup> ist ebenfalls ein auf Imidazolium basiertes Kation, jedoch mit um zwei Kohlenstoffeinheiten verkürzter Seitenkette. Dadurch verändert sich bzw. die Orientierung an der Elektrode im Vergleich zu [BMIM]<sup>+</sup>, so liegt [EMIM]<sup>+</sup> parallel auf der Elektrode [134] als [BMIM]<sup>+</sup>. Auch wurden in AFM-Messungen Hinweise auf stärkere attraktive Wechselwirkungen zwischen [EMIM]<sup>+</sup> und der Goldoberfläche als zwischen [BMIM]<sup>+</sup> und der Goldoberfläche gefunden [21], so war bei negativen Zellpotentialen in [EMIM][FAP] eine starke Kraft notwendig zur Durchdringung der Schicht auf der Goldelektrode als in [BMIM][FAP]. Die Zersetzung von [EMIM]<sup>+</sup> wird ebenfalls erst bei Zellpotentialen  $< -1.5$  V vs. (Ag/AgCl) erwartet [127].



Anstatt des Kations kann auch das Anion ausgetauscht werden, dazu wurden die Flüssigkeiten [BMP][FSA] und [EMIM][FSA] untersucht. [FSA]<sup>-</sup> sollte sich chemisch ähnlich wie [TFSA]<sup>-</sup> verhalten, ist jedoch deutlich kleiner. Neben der Größe sind auch die Wechselwirkungen mit den Kationen schwächer [135]. Zu den verwendeten Flüssigkeiten mit [FSA]<sup>-</sup>-Anion gibt es bisher eine nur eine geringe Anzahl an Untersuchungen zur fest-flüssig Grenzschicht [136, 137].

Durch die Untersuchung und den Vergleich von verschiedenen Kombinationen von Kationen und Anionen, sollte der Einfluss der jeweiligen Anionen und Kationen auf die Grenzschicht erforscht werden. Dazu wurden sowohl STM-Bilder aufgenommen um die Anordnung entlang der Oberfläche der Elektrode zu untersuchen, als auch DTS-Messungen (*Distance-Tunneling-Spectroscopy*) durchgeführt. Im Unterschied zu den Messungen in Kapitel 3 wurden dabei keine Hinweise auf Einzelmolekülkontakte in Form von Stufen in den Strom-Abstandskurven gefunden. Ziel der DTS-Messungen war hier die Messung der lokalen Barrierenhöhe, um daraus Rückschlüsse über die Zusammensetzung und Struktur der Grenzschicht zu ziehen.

### 4.3. Experimente zur Untersuchung der fest-flüssig Grenzschicht im System Gold(111)|Ionische Flüssigkeit

#### 4.3.1. Experimentelle Details

##### Aufbau

Die Experimente wurden mit dem, bereits in Abschnitt 3.1.1 erläuterten Rastertunnelmikroskop, durchgeführt. Dazu wurde das STM, mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Potentiostaten im Vier-Elektrodenaufbau, erweitert. Die Besonderheit des verwendeten Potentiostaten ist es, dass die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Spitze des Tunnelmikroskops während der Variation des Zellpotentials konstant gehalten wird. Das Zellpotential wird zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode gemessen und über die Gegenelektrode eingestellt. Die Referenzelektrode und die Gegenelektrode bestehen aus Platindraht.

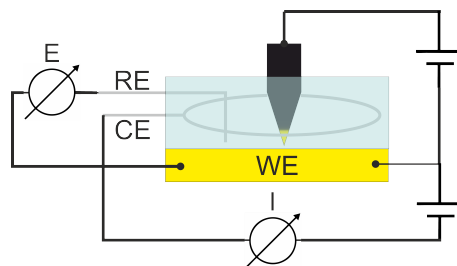


Abb. 4.5.: Schematischer Aufbau des Potentiostaten im Vier-Elektrodenaufbau. RE=Referenzelektrode(Pt); CE=Gegenelektrode(Pt); WE=Arbeitselektrode(Au); TIP= STM-Spitze(Au)(2. Arbeitselektrode)

Die Spitze wird mit dem Zieh-Schneidverfahren aus einem Golddraht hergestellt und anschließend mit Apiezon Wax W isoliert [138]. Durch die Isolierung wird die freie Goldoberfläche der Spitze möglichst gering gehalten, um die Strombeiträge durch kapazitive und faradaysche Prozesse zum gemessenen Tunnelstrom zu minimieren.

### **Zusammenbau und Durchführung**

Während das Experiment zur Untersuchung der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere bei konstantem Abstand und das Experiment zur Untersuchung der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere mittels Abstandsvariation an Luft durchgeführt wurden, wurden die Experimente zur Untersuchung der Abstandsabhängigkeit und der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere (die verschiedenen Experimenttypen werden im nächsten Abschnitt 4.3.2 näher erläutert) unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dazu erfolgt das Tempern und das Einsetzen des Substrats (250 nm Au auf Saphir) in die Messzelle (siehe Kapitel 3.1.1) direkt vor dem Anschließen des STMs an eine mit Argon gefüllte Handschuhbox ( $\text{H}_2\text{O} < 5$  ppm,  $\text{O}_2 < 5$  ppm). Besonders wichtig ist es das Substrat nach dem Tempern so schnell wie möglich mit Flüssigkeit zu bedecken um die Adsorption von Verunreinigen (Pumpenöldampf, organische Moleküle aus der Luft) zu minimieren.

Die Spitze wird ebenfalls vorher außerhalb der Box vorbereitet und in den Scannerkopf eingesetzt.

Nach dem Anschließen des STMs an die Box wird die Schleuse 15 mal mit Argon gespült und die Messzelle daraufhin schnellstmöglich mit 80  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit befüllt. Zwischen dem Tempern des Substrats und dem Einfüllen der Flüssigkeit beträgt die Zeit etwa 10 bis 15 Minuten. Nach Befüllen der Messzelle wird der Scannerkopf inklusive der Spitze montiert, das STM mit einer Haube luftdicht verschlossen und von der Handschuhbox getrennt. Für die Experimente an Raumluft wurde das Substrat nach dem Tempern in die Messzelle eingesetzt und die Ionische Flüssigkeit eingefüllt.

### 4.3.2. Experimenttypen zur Untersuchung der Tunnelbarriere

Ein Bestandteil der Arbeit war es, ein Experiment zu entwickeln, das geeignet ist, Veränderungen in der Anordnung der Ionischen Flüssigkeit durch Zellpotentialvariationen an einer Elektrode zu erfassen. Um eine Vergleichbarkeit der Messungen in den Ionischen Flüssigkeiten mit den Einzelmolekülmessungen zu gewährleisten, wurden die Experimente in Ionischen Flüssigkeiten ebenfalls auf einem Goldsubstrat mit einer Goldspitze durchgeführt.

#### Experiment zur Untersuchung der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere bei konstantem Abstand

Um zu überprüfen, ob und wie sehr sich die Elektronentunnelbarriere in Abhängigkeit von der Zellspannung verändert, wurde die Zellspannung variiert. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wurde dabei konstant gehalten, die Tunnelspannung wurde ebenso konstant gehalten und währenddessen der Tunnelstrom aufgezeichnet (Abb. 4.6). In Abbildung 4.6 ist ein solches Experiment in [BMP][TFSA] auf Gold(111) dargestellt. In Blau ist die Zellspannung aufgetragen, die in 500 mV Schritten im Bereich zwischen 0 mV und -2100 mV variiert wurde. In Rot ist der dabei gemessene Tunnelstrom dargestellt.

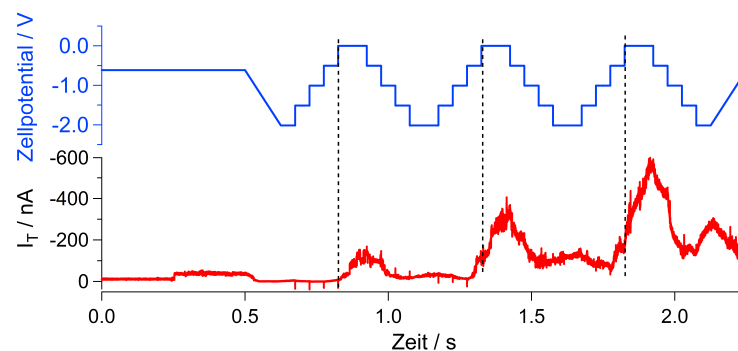


Abb. 4.6.: Zellpotentialvariation bei konstanter Tunnelspannung ( $U_T = 100$  mV) in [BMP][TFSA], die Abschaltung der Regelschleife erfolgt nach 250 ms

250 ms nach dem Start der Messung wird die Abstandsregelung des STMs abgeschaltet, daraufhin erhöht sich der Strom geringfügig, ist aber dann über die nächsten 250 ms konstant, dies zeigt die hohe Stabilität des STMs. Nach 500 ms wird das Zellpotential linear bis auf -2100 mV verringert und dann in je 100 ms langen Schritten stufenweise um je 500 mV bis 0 mV erhöht. Simultan zu den 500 mV Zellpotentialsprüngen treten kleine Stromspitzen entgegengesetzt zum Tunnelstrom auf

(positive Stromrichtung). Bei Zellspannungen von 0 mV erreicht der Tunnelstrom ein Maximum, nimmt aber nach Verringerung des Zellpotentials wieder ab. Simultan zu den -500 mV Zellpotentialsprüngen treten ebenfalls kleine Stromspitzen auf. Die Stromspitzen bei Verringerung des Zellpotentials sind in Tunnelstromrichtung (negative Stromrichtung). Bei einem Zellpotential von -2100 mV ist ebenfalls ein lokales Maximum des Stroms zu beobachten, dieses Maximum ist jedoch deutlich schwächer als das Maximum bei 0 mV Zellpotential. Vergleicht man die Ströme, die bei gleichen Zellpotentialen gemessen werden, ist ein Anstieg über die Dauer des Experiments zu beobachten.

Bei Tunnelstrommessungen in elektrochemischen Systemen müssen Beiträge zum gemessenen Strom durch Laden und Entladen der Grenzschicht der Spitze, sowie mögliche Faradayprozesse an der Spitze in Betracht gezogen werden. Um diese Einflüsse vom Tunnelstrom unterscheiden zu können, wurde das Experiment ebenfalls mit entgegengesetzter Tunnelspannung durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Richtung der Stromspitzen bei der stufenweisen Variation der Zellspannung unabhängig von der Tunnelspannung ist. Deshalb ist anzunehmen dass diese Stromspitzen durch das Laden beziehungsweise das Entladen der Grenzschicht an der Spitze verursacht werden. Die Stromspitzen, die beim stufenweisen Verringern des Zellpotentials auftreten, zeigen eine Stromrichtung, die der bei Erhöhung des Zellpotentials entgegengesetzt ist, was die Annahme, dass es sich dabei um Ladung und Entladung der Grenzschicht handelt, unterstützt.

Der leichte Anstieg des gemessenen Tunnelstroms bei Zellpotentialen um -2100 mV und der ausgeprägte Anstieg des gemessenen Tunnelstroms im Bereich um 0 mV erfolgt immer in Richtung der Tunnelspannung. Deshalb kann es sich bei dem Anstieg des Stroms nicht um einen Faradayprozess an der Spitze handeln, da dabei die Stromrichtung immer von den zugrundeliegenden elektrochemischen Prozessen abhängen würde.

Der Anstieg des Tunnelstroms bei gleichen Zellpotentialen über die Dauer des Experiments deutet auf eine Verringerung des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche hin. Da die Regelschleife des STMs deaktiviert ist, kann es zu einer Bewegung, verursacht durch verschiedene Störungen (Temperaturschwankungen, mechanische Störungen und weitere), in Richtung der Oberfläche kommen.

Da die Tunnelspannung während der Variation der Zellspannung konstant gehalten wurde und nur eine langsame Bewegung in Richtung der Oberfläche durch Störun-

gen auftrat, kann die starke Änderung des gemessenen Tunnelstroms bei 0 mV, nur durch eine Veränderung der Tunnelbarriere zustande kommen. Die, in Abbildung 4.6 dargestellte, Änderung des Tunnelstroms bei einem Zellpotential von 0 mV entspricht einer Verringerung einer Rechteckbarriere auf 1/4 bis 1/8 des Wertes der Barrierenhöhe bei negativeren Zellpotentialen. Die Bestimmung der absoluten Barrierenhöhe ist mit dieser Methode nicht möglich da der absolute Abstand von der Oberfläche nicht bekannt ist.

Ein großes Problem bei diesem Experiment ist es, dass die Dauer des Experiments durch die Stabilität des STMs begrenzt wird. Bei zu langen Messzeiten bleibt der Abstand zwischen Oberfläche und Spitze nicht ausreichend konstant, da die Regelschleife während der Zellpotentialvariation ausgeschaltet ist. Dadurch können weder Drift noch mechanische Störungen ausgeglichen werden und es kommt bei zu langer Messzeit entweder zum Verlust des Tunnelkontaktes oder zum direkten Kontakt zwischen Oberfläche und Spitze.

Dies ist deshalb ein Problem, da wenn auch das Laden und Entladen der Doppelschicht in Ionischen Flüssigkeiten ein sehr schneller Prozess («1 ms [139](auch abhängig von der Zellkonstante)) ist, es in Ionischen Flüssigkeiten weitere Ordnungsprozesse gibt. Experimente anderer Gruppen [101, 140, 141] konnten zeigen, dass diese Ordnungsprozesse in Ionischen Flüssigkeiten teilweise deutlich länger dauern können als die in diesem Experiment verwendeten Stufenlängen. Diese langsameren Ordnungsprozesse könnten jedoch ebenfalls einen Einfluss auf die Tunnelbarriere besitzen. Deshalb sind diese Prozesse nicht innerhalb der Zeitdauer eines Experimentes abgeschlossen und können somit nicht erfasst werden.

Um mit Hilfe dieses Experimententyps Erkenntnisse über die Abstandsabhängigkeit der Elektronentunnelbarriere zu erhalten, müssten sehr viele Experimente bei verschiedenen Abständen durchgeführt werden.

Die Zellpotentialauflösung der Methode ist durch die maximale Messzeit begrenzt. Je schneller das Zellpotential verändert wird, desto größer sind die durch elektrochemische Prozesse verursachten Ströme an der STM-Spitze, die dann den Tunnelstrom überlagern.

Das Experiment war nur sehr begrenzt reproduzierbar, so war eine Erhöhung des Tunnelstroms bei positiven Zellpotentialen zwar in den meisten Experimenten beobachtbar, unterschied sich jedoch von Experiment zu Experiment sehr stark in der Höhe des Tunnelstromanstiegs. Deshalb ist eine quantitative Auswertung nicht

möglich.

Trotz der Unzulänglichkeiten dieses Experiments, beweist dieses Experiment, dass die Tunnelbarrierenhöhe sich bei Variation des Zellpotentials verändert. Diese Änderung der Tunnelbarriere ist nur durch Veränderungen in der Grenzschicht von Elektrode und Ionischer Flüssigkeit erklärbar. In Conclusio kann gezeigt werden, dass die Messung der Barrierenhöhe eine geeignete Methode zur Detektion der Veränderungen in der elektrochemischen Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten darstellen kann.

### Experiment zur Untersuchung der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere mittels Abstandsvariation

In einem anderen Experimenttyp, der die Zellpotentialabhängigkeit genauer untersuchen soll, wird das Zellpotential sehr langsam ( $2 \text{ mV/s}$ ) und kontinuierlich verändert. Dabei wird gleichzeitig der Abstand moduliert. Der Abstand wird mit einer höheren Frequenz, als die Regelungsfrequenz des STMs verändert. Dadurch bleibt der mittlere Strom konstant, weist aber Variationen auf der Zeitskala der Modulationsfrequenz auf. Abbildung 4.7 zeigt einen 500 ms langen Ausschnitt aus einem solchen Experiment. Zu erkennen ist die Abstandsmodulation mit einer Frequenz von 50 Hz und  $\Delta Z \approx 2.5 \text{ \AA}$ . Der mittlere Strom beträgt etwa 40 nA und wird durch die Modulation zwischen 10 nA und 60 nA variiert. Gemäß Gl. 2.11 entspricht dies einer mittleren Barriere von  $\approx 0.51 \text{ eV}$ . Die mittlere Barriere wird über die gesamte Abstandsmodulation gemittelt.

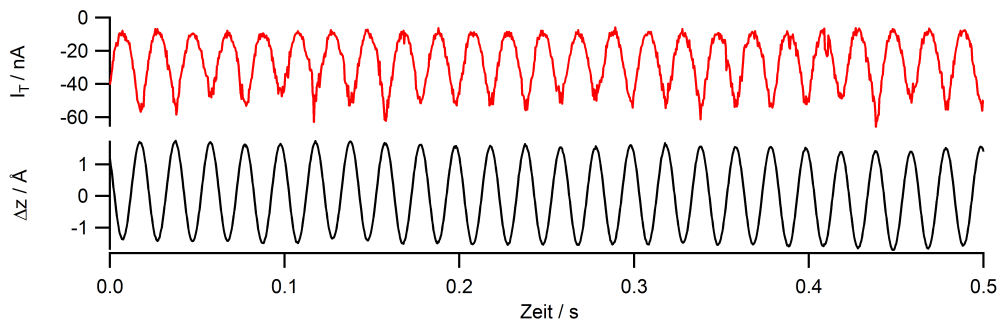


Abb. 4.7.: Abstandsvariation bei konstanter Tunnelspannung und langsamer Zellpotentialvariation  $E_{Pt} = -0.5 \text{ V}$ ,  $U_T = 100 \text{ mV}$

Durch die schnelle Modulation des Abstands mit 50 Hz, wird der Einfluss der, relativ zur Modulation langsamen, Z-Drift eliminiert. Ebenso wird der Einfluss von mechanischen Störungen mit anderen Frequenzen als der Modulationsfrequenz deutlich verringert.

Abbildung 4.8 zeigt die Ergebnisse zweier Experimente bei denen der Abstand sinusförmig mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von 2 Å moduliert wurde. Das Zellpotential wurde mit 2 mV/s zwischen 0.5 V und -1.7 V in [BMP][TFSA] und von 0.6 V bis -1.5 V in [EMIM][TFSA] variiert. Die Messungen beginnen jeweils bei einem Zellpotential von 0 V und das Zellpotential wird zuerst in positive Zellpotentialrichtung mit 2 mV/s bis zum positivsten Zellpotential variiert und anschließend in negative Zellpotentialrichtung verändert. Die Stromantwort auf die kontinuierliche Zellpotentialänderung ist auf der Ordinate aufgetragen. Die mittlere Barrierenhöhe ist durch die Farbe der Messpunkte repräsentiert. In beiden Flüssigkeiten kann eine deutliche Abnahme der Tunnelbarriere im positiven Zellpotentialbereich beobachtet werden. Im negativen Zellpotentialbereich wird zunächst eine Zunahme der mittleren Barrierenhöhe beobachtet und bei negativeren Zellpotentialen eine leichte Abnahme in [EMIM][TFSA] und eine stärkere Abnahme in [BMP][TFSA]. Die so gemessene mittlere Tunnelbarriere variiert um etwas weniger als 1 eV.

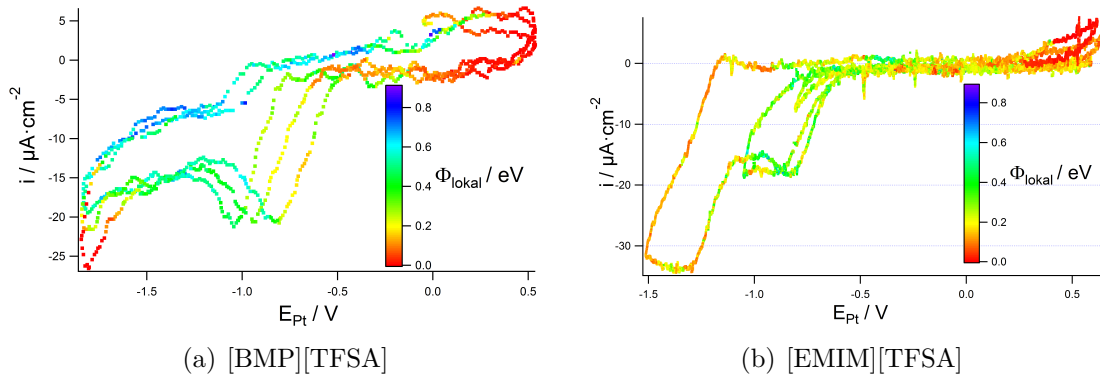


Abb. 4.8.: Barrierenhöhenverlauf in hoher Zellpotentialauflösung,  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$ ,  $U_T = 100 \text{ mV}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$

In [BMP][TFSA] wurden so drei Zellpotentialverläufe durchgeführt in [EMIM][TFSA] zwei. In den meisten Experimenten war jedoch nur ein Zellpotentialzyklus möglich, weitere Zellpotentialdurchläufe zeigten dann keine Variation der Barriere mehr, sowie eine Barrierenhöhe nahe 0 eV. STM-Bilder, die nach diesen Experimenten



aufgenommen wurden, zeigten dann eine schlechte Bildqualität sowie sehr unebene Oberflächen. Die schlechte Bildqualität kann ein Hinweis auf einen Kontakt der Spitze mit der Oberfläche sein, allerdings kann es auch durch elektrochemische Prozesse zu einer Veränderung der Spitzengeometrie gekommen sein, ein Hinweis darauf ist die sehr unebene Oberfläche.

Ein Problem bei diesem Experimenttypus ist, dass eine Kompensation der Drift in X und Y Richtung nicht möglich ist. Dadurch kann es durch unebene Bereiche des Substrats zu Problemen kommen. Beispielsweise zu einem unerwünschten Kontakt von Substrat und Spitze, wodurch die Spitze unbrauchbar werden kann. Die Spitze kann auch sehr nahe an eine Stufenkante gelangen, dadurch kann die gemessene Barriere deutlich zu klein ausfallen, wenn nicht mehr von der Spitze senkrecht zur Oberfläche getunnelt wird, sondern zur „Seite“ an die Stufenkante.

Ein weiteres Problem bei diesem Experiment ist es, dass der mittlere Strom konstant gehalten wird und nicht der mittlere Abstand. Da die Tunnelbarriere sich je nach Zellpotential verändert wird der eingestellte mittlere Strom bei verschiedenen Abständen erreicht. Dadurch ist es schwierig, die Abstandsabhängigkeit der Tunnelbarriere zu untersuchen. Um verschiedene Abstände zu realisieren, müsste das Experiment mit verschiedenen mittleren Strömen mehrfach durchgeführt werden. Da die gemessene Barriere auch von der Spitzengeometrie abhängt müssten die Experimente mit der gleichen Spitze durchgeführt werden um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Dieser Experimenttyp bietet von den verwendeten Methoden die höchste Zellpotentialauflösung und die geringste Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Störungen.

### **Experiment zur Untersuchung der Abstandsabhängigkeit und der Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere**

Um sowohl eine akzeptable Auflösung des Zellpotentials, sowie des Verlaufs in Z-Richtung der Elektronentunnelbarriere zu erhalten, hat sich das folgende Experiment als geeignet erwiesen: Um den Verlauf der Elektronentunnelbarriere in Z-Richtung zu bestimmen, wird die Spitze, bei konstantem Zellpotential, bis zu einem voreingestellten Strom an die Oberfläche angenähert, gestoppt und wieder um eine voreingestellte Distanz zurückgezogen. Dieser Vorgang wird 10 mal in einer Einzelmessung durchgeführt. Bei jedem Zellpotential wurden 10 Einzelmessungen durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt den Stromverlauf, sowie die Abstandsmodulation für eine Einzelmessung.

Die Regelung wird zu Beginn der Einzelmessung abgeschaltet. Der Maximalstrom

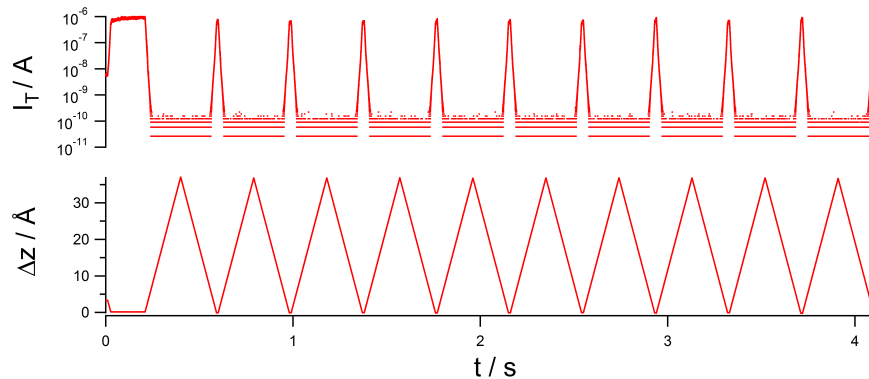


Abb. 4.9.: Darstellung der Rohdaten einer Einzelmessung in [EMIM][FSA] ( $U_T = -100$  mV);  $E = -1300$  mV

muss so gewählt werden, dass so nah wie möglich an der Oberfläche gemessen wird, ohne dass im Laufe des Experiments die Spitze das Substrat berührt und dadurch möglicherweise zerstört wird. Ähnlich muss bei der Auswahl der Annäherungsgeschwindigkeit vorgegangen werden. Diese sollte möglichst schnell eingestellt werden um die Drift innerhalb einer Annäherung möglichst gering zu halten. Da es bei hohen Geschwindigkeiten vermehrt zu einem Kontakt der Spitze mit dem Substrat kommt, darf die Annäherung auch nicht zu schnell erfolgen. Eine Annäherungsgeschwindigkeit von  $\approx 20$  nm/s und ein Maximalstrom von  $\approx 50$  nA wurden in dieser Arbeit als sinnvolle Einstellung ermittelt.

Abbildung 4.9 zeigt den Stromverlauf bei einer solchen Einzelmessung sowie die Abstandsmodulation. Dabei werden 10 Rückziehkurven und 11 Annäherungen aufgezeichnet. Der Abstand wurde um mehr als  $30 \text{ \AA}$  moduliert, der Tunnelstrom fällt jedoch schon auf einer Rückziehstrecke von weniger als  $10 \text{ \AA}$  um mehr als vier Größenordnungen ab. Das Stromsignal kleiner  $10^{-10} \text{ A}$  ist unterhalb der Messgrenze des Aufbaus. Die Linien bei sehr geringen Strömen um  $0.1 \text{ nA}$  sind ein, durch die Digitalisierung der Daten bei der Erfassung mit der Messkarte verursachtes, Digitalisierungsartefakt. Die Null der Abstandsskala entspricht dem Punkt an dem der voreingestellte Maximalstrom erreicht wurde.

Abbildung 4.10 a) zeigt ebenfalls den Stromverlauf sowie die Abstandsmodulation für ein Einzelexperiment, allerdings sind hier nur noch die Annäherungskurven gezeigt und gegen den Abstand aufgetragen. Die Rückziehkurven werden verworfen. Das Verwerfen der Rückziehkurven ist notwendig, da zu Beginn der Bewegung, durch die Hysterese des Piezoaktors, die gemessene und reale Spitzenbewegung nicht übereinstimmen. Dadurch käme es in den Rückziehkurven zu der Berechnung einer

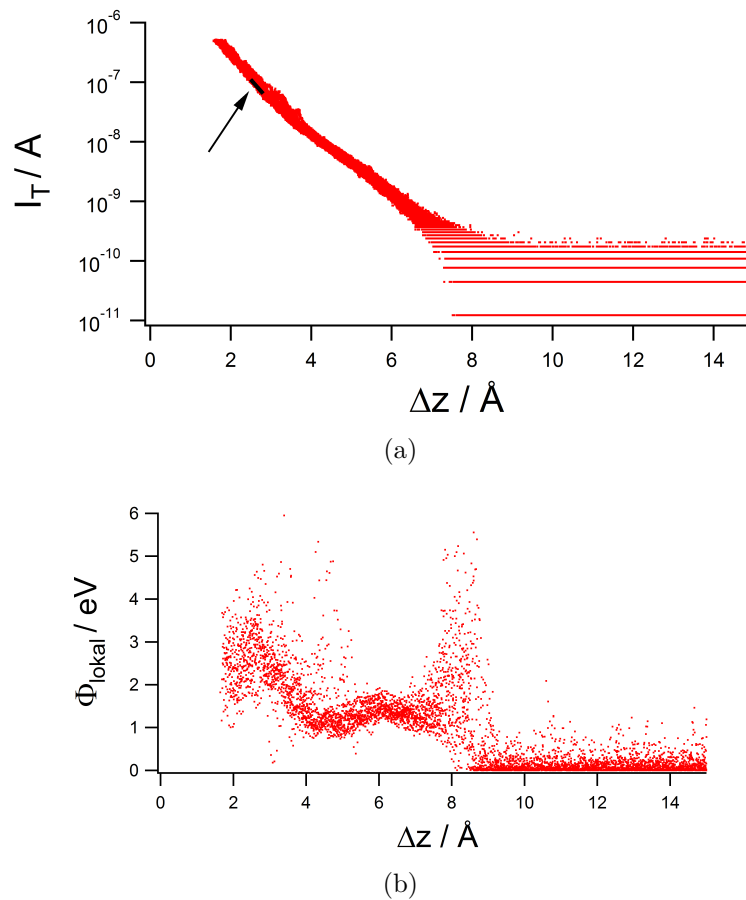


Abb. 4.10.: a) Annäherungskurven mit linearer Anpassung (mit Pfeil hervorgehoben Schwarz); b) ermittelte Barrierenhöhen,  $E = -1300$  mV; ( $U_T = -100$  mV) (in [EMIM][FSA])

falschen Barrierenhöhe bei geringen Abständen. Bei den Annäherungskurven startet die Bewegung außerhalb des Tunnelstrombereichs und die Hysterese hat deshalb keinen Einfluss auf die berechneten Barrierenhöhen. Um eine absolute Abstandsskala festzulegen wurde der gemessene Tunnelstrom, ausgehend von den letzten 3 Å vor dem eingestellten Maximalstrom, bis zum Strom, der dem Kontakt zwischen Spitze über ein Goldatom entspricht ( $1 G_0$ ), extrapoliert. Die Position an dem die Extrapolation diesen Strom erreicht, wird dann als Position der Oberfläche festgelegt. Die lokalen Elektronentunnelbarrierenhöhen in Abbildung 4.10 b) werden aus den in a) gezeigten Annäherungskurven ermittelt. Die Steigung der Annäherungskurven wird durch eine lineare Anpassung über einen 0.3 Å langen Abschnitt berechnet, eine solche Anpassung ist in Abbildung 4.10 in schwarz eingezeichnet. Diese Steigung entspricht näherungsweise  $\frac{d(\ln(I_T))}{d(z)}$  (vgl. Gl. 2.11). Es wurde keine direkte Ableitung gebildet, da dadurch Störungen extrem verstärkt würden, die lineare Anpassung

sorgt zusätzlich für eine leichte Glättung der Daten. Der Anstieg der Barriere bis 8 Å ist noch auswertbar. Der steile Abfall der Barriere bei Abständen größer als 8 Å resultiert aus dem geringen Tunnelstrom, der bei diesen Abständen unterhalb der Messgrenze des verwendeten Verstärkers liegt. Dadurch wird nur noch das Rauschen des Tunnelverstärkers gemessen.

Um möglichst reproduzierbare Werte zu erhalten, ist es wichtig die Experimente auf möglichst großen, auf atomarer Ebene glatten Flächen durchzuführen. Um dies sicherzustellen, kann zwischen den Einzelexperimenten, sowie nach jeder Zellpotentialänderung, ein Bild der Oberfläche aufgenommen werden. Für jedes Zellpotential werden mindestens acht dieser Einzelexperimente durchgeführt, dabei viermal bei 100 mV und viermal bei -100 mV Tunnelspannung. Ein Einfluss der Polarität der Tunnelspannung konnte nicht beobachtet werden. Nach jeder Zellpotentialveränderung wurde mindestens zehn Minuten lang gewartet, bevor ein neues Einzelexperiment gestartet wurde. Bei kürzeren Wartezeiten zwischen den Einzelexperimenten sind die gemessenen Barrierenhöhen weniger reproduzierbar. Dies ist im Einklang mit den Experimenten von Anaredy u.a. [140], die zeigen konnten, dass Ordnungsprozesse in der Grenzschicht erst nach mehreren Stunden vollständig abgeschlossen sind, allerdings nach circa 10 Minuten schon zu 90 %. Je nachdem wie groß die Zellpotentialschritte gewählt werden, kann die Zellpotentialauflösung theoretisch beliebig genau gewählt werden. Auch die Anzahl der möglichen Einzelmessungen ist theoretisch nicht begrenzt. Zu bedenken ist jedoch, dass es bei jeder Annäherung zu einem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche kommen kann und damit die Spitze möglicherweise unbrauchbar wird. Als praktisch anwendbar wurden Zellpotentialschritte von 100 mV identifiziert.

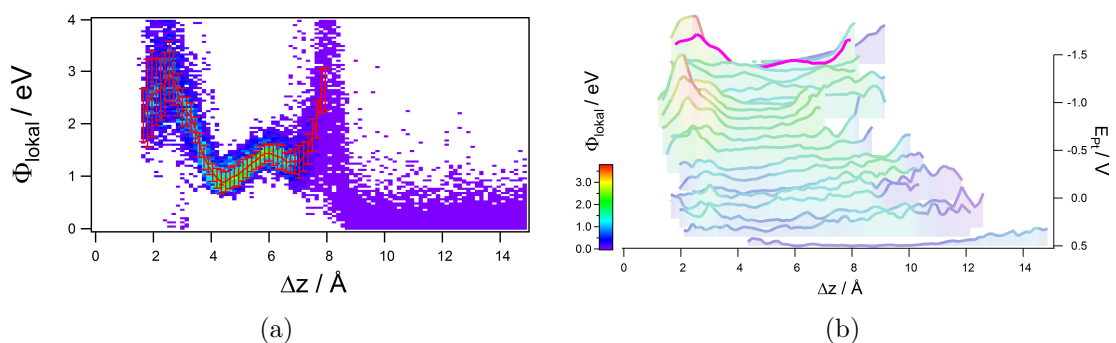


Abb. 4.11.: a) 3D Histogramm mit Mittelwert (rot) der ermittelten Barrierenhöhen für ein Zellpotential; b) Barrierenhöhen gegen Abstand und Zellpotential

Abb. 4.11 a) zeigt ein 3D-Histogramm erstellt aus 80 Annäherungskurven. Dazu müssen acht Einzelmessungen, die aus jeweils 10 Annäherungsvorgängen bestehen, durchgeführt werden. Die aus den Messwerten berechneten Barrierenhöhen werden dann in ein 3D-Histogramm mit 100x100 Klassen übertragen ( $\Delta z = 0.15 \text{ \AA}$ ;  $\Delta\Phi_{\text{lokal}} = 0.04 \text{ eV}$ ). Die Häufigkeit mit der eine bestimmte lokale Barrierenhöhen gemessen wurde, wird durch die Farbe repräsentiert. Die in rot eingezeichnete Linie entspricht dem nach der Häufigkeit der lokalen Barrierenhöhe gewichteten Mittelwert, die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung.

Um gleichzeitig die Zellpotential- und die Abstandsabhängigkeit darstellen zu können, wurden aus den Mittelwerten der 3D-Histogramme Wasserfalldiagramme erstellt. Für das Wasserfalldiagramm in Abb. 4.11 b) wurden insgesamt 1600 Annäherungskurven aufgezeichnet. Jede Linie im Diagramm entspricht dem Mittelwert aus 80 Annäherungskurven die bei dem entsprechenden Zellpotential aufgenommen wurden. Dabei steigt der Abstand von der Elektrode von links nach rechts an, das Zellpotential verringert sich von Kurve zu Kurve um 100 mV von vorne nach hinten. Die Höhe und die Einfärbung der jeweiligen Kurve zeigen die lokale Barrierenhöhe. Die Kurve aus Abb. 4.11 a) ist in b) pink eingefärbt. . Das zuletzt vorgestellte Experiment wird im weiteren Text als DTS-Messung bezeichnet (***D**istance **T**unneling **S**pectroscopy*), das entsprechende Wasserfalldiagramm als DTS-Spektrum. Die Aufzeichnung aller DTS-Spektren wurde beim jeweils positivsten Zellpotential begonnen. Die Zellpotentialgrenzen wurden empirisch bestimmt. Der Tunnelkontakt wurde bei Zellpotentialen oberhalb von 500 mV extrem instabil und die Aufnahme von STM-Bildern war dann nicht mehr möglich. Bei Zellpotentialen unterhalb von -1500 mV wurde der Tunnelstrom in den meisten Experimenten durch elektrochemische Prozesse an der Spitze / Oberfläche zu stark überlagert um noch korrekt bestimmt zu werden.

Experimente die nach ähnlichem Schema ablaufen, wurden bereits in wässrigen Systemen durchgeführt [34, 40]. In Ionischen Flüssigkeiten gab es auch Experimente, bei denen der Tunnelstrom beim Zurückziehen der Spitze aufgezeichnet wurde. Aus diesen Messungen wurde primär der Abstand zur Elektrodenoberfläche bei der Aufnahme von STM-Bildern abgeschätzt [95, 142]. Eine detaillierte Auswertung in Bezug auf die Abstands- und Zellpotentialabhängigkeit der Tunnelbarriere wurde in den, in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführten Experimenten, nicht vorgenommen.

### 4.3.3. Kriterien für die Auswahl der DTS-Spektren

Ein generelles Problem bei STM-Untersuchungen sind die oftmals schwierig reproduzierbaren Experimente. Dafür gibt es verschiedene Gründe, zum Beispiel mechanische Störungen, die Qualität der Oberflächen, Kontaminationen oder die Geometrie der STM-Spitze. Da die Spitze nur sehr aufwendig und schwierig charakterisiert werden kann und die Spitze sich auch während des Experimentes verändern kann, ist es sehr schwierig den Einfluss der Spitze auf das Experiment exakt zu bestimmen. Ist der Einfluss der Spitze jedoch nicht vernachlässigbar, kann dies in vermeintlich gleichen Experimenten zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die Oberfläche des Substrats sowie die Spitze sind nach dem Tempern, beziehungsweise dem Schneiden, der Raumluft ausgesetzt. Dadurch kann es zu Verunreinigungen durch die Adsorption von Molekülen aus der Raumluft kommen. In der Ionischen Flüssigkeit könnte sich die Kontamination lösen, wodurch sie unter Umständen dann keinen Einfluss mehr auf die Messungen hätte oder die Kontamination bleibt auf der Oberfläche adsorbiert, wodurch die Messung empfindlich gestört werden könnte.

Da das Ergebnis der Messung von vielen Parametern abhängt, die nicht präzise genug kontrolliert werden können muss eine Auswahl getroffen werden welche Messungen für die Interpretation verwendet werden sollen. Die Auswahl soll dabei Experimente auswählen bei denen keine Störungen herrschten. An welchen Kriterien dies festgelegt wurde, wird im Folgenden erläutert.

Ein Kriterium für die Auswahl der verwendeten Messungen ist eine messbare lokale Tunnelbarriere über den gesamten Messbereich. Einige der verworfenen Messungen zeigen bei Zellpotentialen im Bereich von -500 mV bis +500 mV Barrierenhöhen  $< 0.05$  eV, zusätzlich zeigen die Messungen deutliche Schwankungen der Barrierenhöhe in Abhängigkeit des Zellpotentials (siehe Abb.4.12).

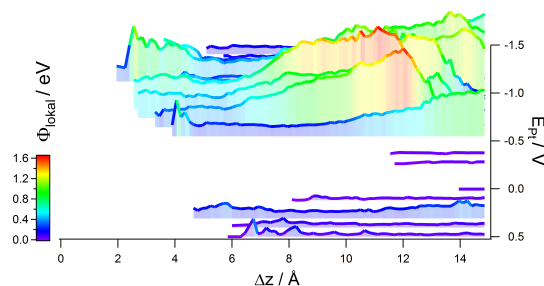


Abb. 4.12.: Beispielbild einer aussortierten Messung in [BMP][TFSA]

Die Schwankungen können von einer instabilen Spitzengeometrie oder einer Veränderung der Spitzengeometrie durch mechanischen Kontakt der Spitze und der Oberfläche verursacht werden, zusätzlich können Kontaminationen für die sehr geringe Barrierenhöhe verantwortlich sein [37]. Ebenfalls denkbar ist es, dass in diesen Fällen die Isolation der Spitze in mechanischem Kontakt mit der Oberfläche steht, wodurch es bei geringen Abständen zu Deformationen der Oberfläche kommen könnte. Solche Deformationen würden die gemessene Barriere bei geringen Abständen verringern und könnten damit den langsamen Anstieg der Barriere, auch im negativen Zellpotentialbereich erklären. Deshalb werden Messungen, in denen, bei stark negativer Polarisierung der Oberfläche ein sehr langsamer Anstieg der Barriere beobachtet wird, bei der Interpretation nicht berücksichtigt.

Das Vorgehen zur Auswahl der diskutierten Spektren soll am Beispiel [BMP][FSA] verdeutlicht werden. Abbildung 4.13 zeigt sieben, an sieben unterschiedlichen Tagen mit jeweils verschiedenen Spitzen und Oberflächen, aufgenommene DTS-Spektren in [BMP][FSA].

In Spektrum a) ist im positiven Zellpotentialbereich ein für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten „typischer“ Barrierenverlauf, mit einem Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  und einer anschließend nahezu linear ansteigenden Barriere zu sehen. Das Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  bei Zellpotentialen von  $0.5 \text{ V}$  bis  $-0.5 \text{ V}$  ist etwas stärker ausgeprägt, als in anderen Messungen in dieser Flüssigkeit. Bei negativeren Zellpotentialen im Bereich von  $-0.6 \text{ V}$  bis  $-0.9 \text{ V}$  ist die Barriere bei Abständen bis  $8 \text{ \AA}$  deutlich erhöht. Bei Zellpotentialen  $< -0.9 \text{ V}$  fällt die Barriere stark ab und zeigt nach einem Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  keine Abstandsabhängigkeit mehr. Die Messung wird aufgrund der geringen Barriere im stark negativen Zellpotentialbereich aussortiert.

Spektrum b) zeigt im gesamten Zellpotentialbereich nur ein schwach ausgeprägtes Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$ . Bei Zellpotentialen  $< -0.8 \text{ V}$  ist die Barriere etwas höher als bei den anderen untersuchten Zellpotentialen. Außer dem Maximum ist nur ein leichter Anstieg mit steigendem Abstand zu beobachten. Da die gemessene Tunnelbarriere nahezu unabhängig vom Zellpotential erscheint, wurde diese Messung ebenfalls aussortiert.

Spektrum c) zeigt im positiven Zellpotentialbereich von  $0.5 \text{ V}$  bis  $0.3 \text{ V}$  ebenfalls einen „typischen“ Barrierenverlauf mit einem schwachen Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  und

einen darauffolgenden, nahezu linearen Anstieg mit steigendem Abstand. Die deutlich geringere Barrierenhöhe im Zellpotentialbereich von 0.2 V bis -0.2 V ist ungewöhnlich. Die Barriere steigt dann bei -0.3 V sprunghaft an. Im Zellpotentialbereich von -0.3 V bis -0.8 V ist dann eine mittlere Barriere zwischen 0.5 eV und 1 eV zu beobachten. Nachdem das Zellpotential auf -0.9 V verringert wird steigt die Barriere erneut sprunghaft auf Werte zwischen 1 eV und 2 eV an. Ein Hinweis für ein Spektrum mit schlechter Qualität ist die Abnahme der Barriere bei Verringerung des Zellpotentials bei positiven Zellpotentialen. Außerdem sind teils starke Sprünge der Barrierenhöhe nach Wechsel des Zellpotentials zu sehen, solche Sprünge könnten als Anzeichen einer mangelnden Zellpotentialauflösung gesehen werden. Da diese Sprünge aber nur in einigen Messungen auftraten, ist es wahrscheinlicher, dass sie durch Instabilitäten der Spitze verursacht wurden und es beim Zellpotentialwechsel zu einer Veränderung der Geometrie kam. Da trotz der erkennbaren Probleme bei der Messung eine Zellpotential- und Abstandsabhängigkeit erkannt werden kann, ist der Vergleich mit anderen Messungen zur Beurteilung des Spektrums notwendig. Dabei wird im Vergleich mit den Spektren d)-g) klar, dass dieses Spektrum vermutlich nicht repräsentativ ist für den Barrierenverlauf innerhalb der Flüssigkeit [BMP][FSA].

Im Bereich von -0.3 V bis -0.8 V ist dann eine mittlere Barriere zwischen 0.5 eV und 1 eV zu beobachten. Nachdem das Zellpotential auf -0.9 V verringert wird steigt die Barriere erneut sprunghaft auf Werte zwischen 1 eV und 2 eV an. Ein Hinweis für ein Spektrum mit schlechter Qualität ist die Abnahme der Barriere bei Verringerung des Zellpotentials bei positiven Zellpotentialen. Außerdem sind teils starke Sprünge der Barrierenhöhe nach Wechsel des Zellpotentials zu sehen, solche Sprünge könnten als Anzeichen einer mangelnden Zellpotentialauflösung gesehen werden. Da diese Sprünge aber nur in einigen Messungen auftraten, ist es wahrscheinlicher, dass sie durch Instabilitäten der Spitze verursacht wurden und es beim Zellpotentialwechsel zu einer Veränderung der Geometrie kam. Da trotz der erkennbaren Probleme bei der Messung eine Zellpotential und Abstandsabhängigkeit erkannt werden kann, ist der Vergleich mit anderen Messungen zur Beurteilung des Spektrums notwendig. Dabei wird im Vergleich mit den Spektren d)-g) klar, dass dieses Spektrum vermutlich nicht repräsentativ ist für den Barrierenverlauf innerhalb der Flüssigkeit [BMP][FSA].

Spektrum d) zeigt als Besonderheit drei Maxima im negativen Zellpotentialbereich. Ein Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$ , eines bei  $\approx 5 \text{ \AA}$  und ein beginnendes bei  $\approx 8 \text{ \AA}$  treten



bei Zellpotentialen zwischen -0.8 V und -1.5 V auf. Bei größeren Zellpotentialen ist ein schwach ausgeprägtes Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  zu erkennen und ein linearer Anstieg mit dem Abstand. Die Messung zeigt keine starken Schwankungen nach Wechsel des Zellpotentials. Dieses Spektrum zeigt keine Auffälligkeiten die auf Probleme bei der Messung hindeuten.

In Spektrum e) ist im Zellpotentialbereich zwischen 0.5 V und -0.5 V ein linearer Anstieg der Barriere mit dem Abstand zu beobachten. In diesem Zellpotentialbereich treten einige sprunghafte Änderungen der Barrierenhöhe nach dem Zellpotentialwechsel auf. Bei den Zellpotentialen -0.6 V und -0.7 V ist die Barriere höher als bei größeren und bei kleineren Zellpotentialen. Es zeigt sich bei diesen Zellpotentialen allerdings noch immer lediglich ein nahezu linearer Anstieg bei steigendem Abstand. Wird das Zellpotential weiter verringert, tritt ein deutliches breites Maximum bei  $4 \text{ \AA}$  auf. Bei größeren Abständen sinkt die Barrierenhöhe zunächst ab und steigt erst bei Abständen größer  $6 \text{ \AA}$  wieder an. Das Maximum bei  $4 \text{ \AA}$  ist bis -1 V zu sehen, danach tritt ein schmäleres Maximum zwischen  $2$  und  $3 \text{ \AA}$  auf, gefolgt von einem Minimum. Wird die Oberfläche noch negativer polarisiert wird das erste Maximum wieder breiter und die Barriere sinkt anschließend nicht mehr ganz so weit ab. Bis auf die sprunghaften Änderungen bei Zellpotentialen zwischen 0.5 V und -0.5 V sind keine Hinweise auf Probleme bei der Messung zu erkennen.

Der Verlauf der Barrierenhöhe ist in Spektrum f) ähnlich wie in Spektrum e). Im Zellpotentialbereich zwischen 0.5 V und -0.5 V wird ein deutliches Maximum bei  $3 \text{ \AA}$  beobachtet, gefolgt von einem Bereich mit sehr niedriger Barriere bis  $\approx 7 \text{ \AA}$  dann erfolgt ein deutlicher Anstieg der Barriere. Dieser Anstieg ist zwischen 0.2 V und -0.4 V am stärksten ausgeprägt. Bei einem Zellpotential von -0.6 V ist ein Maximum bei  $5 \text{ \AA}$  zu erkennen. Bei Zellpotentialen von -0.7 V bis -1.5 V ist dann ein breites Maximum von  $\approx 2 \text{ \AA}$  bis  $\approx 5 \text{ \AA}$  zu sehen. danach folgt ein Minimum bei  $\approx 6 \text{ \AA}$ . Bei größeren Abständen steigt die Barriere an bis der Strom zu klein wird und keine Barriere mehr bestimmt werden kann. Auch dieses Spektrum zeigt keine Anzeichen, dass während des Experiments Probleme aufgetreten sind.

Bei der Messung von Spektrum g) ist zunächst auffällig, dass in diesem Experiment Messungen bis -1.8 V möglich waren. Ansonsten treten in dem Spektrum je nach Zellpotentialbereich die Charakteristika der Spektren d) , e) und f) auf. Von positiven Zellpotentialen ausgehend ähnelt der Verlauf zunächst d) und e) bis es bei

-0.1 V zu einem sprunghaften Anstieg der Barrierenhöhe kommt. Danach wird ein deutlicheres Maximum bei  $\approx 3 \text{ \AA}$  beobachtet das von einem Minimum bis  $\approx 6 \text{ \AA}$  gefolgt wird. Bei größeren Abständen tritt ein Plateau der Barrierenhöhe auf. Ab Zellpotentialen von -0.6 V ist ein deutliches Maximum bei  $5 \text{ \AA}$  zu beobachten. Der Verlauf der Barriere ist bis -1.4 V dann sehr ähnlich wie die Verläufe in e) und f). Danach sind 3 Maxima wie in Spektrum d) zu beobachten. Da neben den deutlich ausgeprägten Extrema auch sehr klare Bilder erhalten wurden und ein sehr großer Zellpotentialbereich untersucht werden konnte wurde dieses Spektrum, als für die Flüssigkeit repräsentatives Spektrum, für die Auswertung ausgewählt.

Nach den am Beispiel erläuterten Gesichtspunkten, wurden für jedes der untersuchten Systeme, außer für [BMP][TFSA], mehrere qualitativ gleichwertige Spektren erhalten. Dabei sind leichte Unterschiede in den Positionen der Extrema und in deren Höhe zu beobachten, nicht jedoch in der Anzahl der Extrema. Diese leichten Abweichungen lassen sich durch verschiedene Spitzengeometrien oder leicht gekippte Oberflächen erklären. Ist die Oberfläche des Substrats nicht genau senkrecht zur Z-Achse ausgerichtet, ist die gemessene Abstandsvariation größer als die reale Abstandsvariation ( $dz_{real} = dz_{gemessen} \sin(\alpha)$ , wobei  $\alpha$  dem Winkel zwischen der Z-Achse und der Substratoberfläche entspricht). Die Abweichung aufgrund einer schrägen Substratoberfläche  $dz_{gemessen}/dz_{real}$  kann aus den aufgenommenen STM-Bildern auf maximal 5% abgeschätzt werden. Die berechnete Barrierenhöhe wäre damit  $\approx 10\%$  geringer als die reale. Ein zusätzliches Kriterium für die Auswahl der gezeigten DTS-Spektren ist die Qualität der STM-Bilder. So wurden Messungen bei denen Bilder in hoher Qualität erhalten wurden, denen mit geringerer Auflösung vorgezogen. Bilder mit hoher Qualität sind ein deutliches Indiz für eine gut geeignete Spitzengeometrie. Die nach diesen Kriterien ausgewählten Spektren werden in Kapitel 4.4 dargestellt. Dabei werden die dargestellten Spektren als repräsentativ für die jeweilige Flüssigkeit betrachtet, da sie die qualitativ wiederkehrenden Charakteristika der jeweiligen Flüssigkeit enthalten.

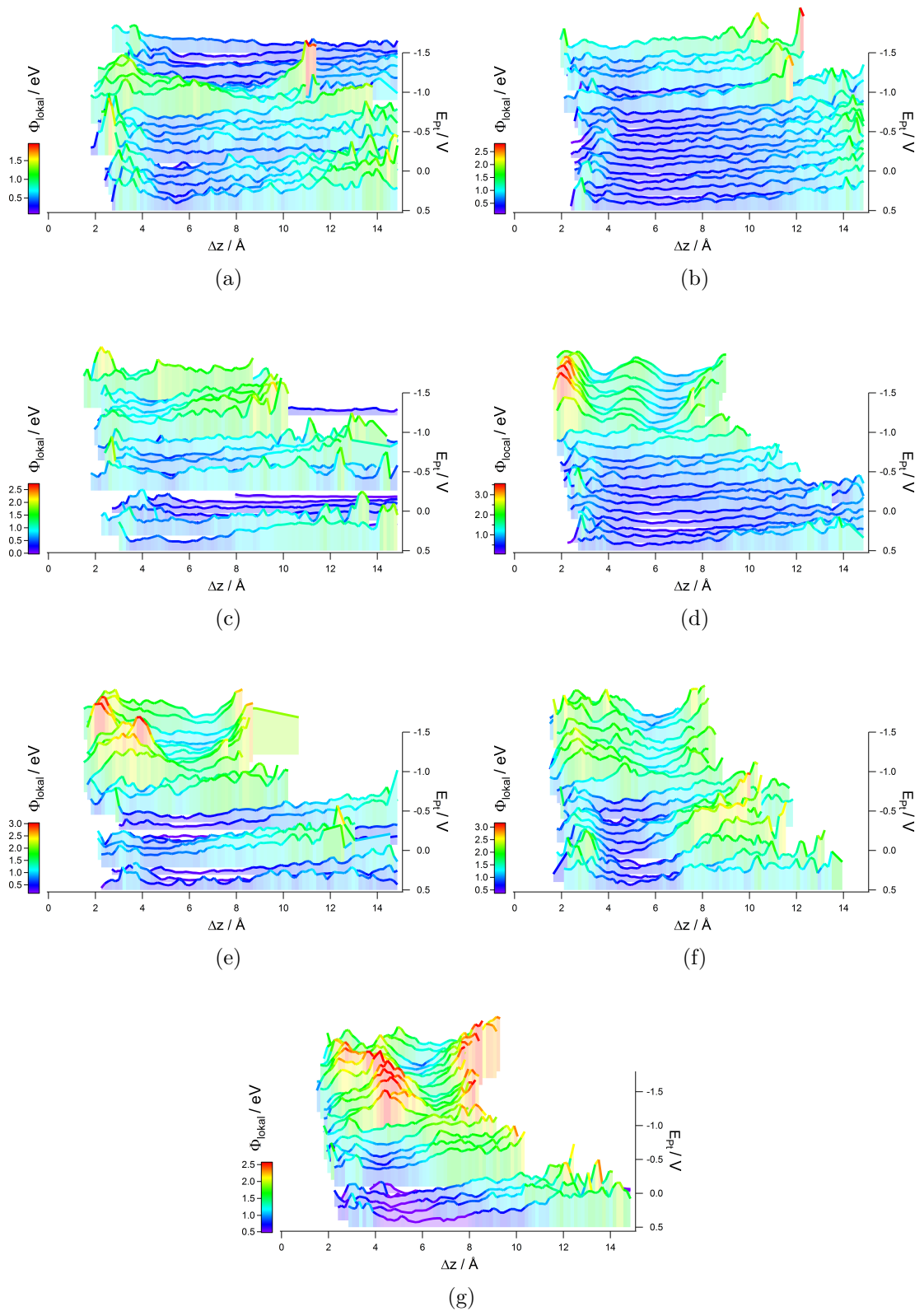


Abb. 4.13.: Sieben DTS-Spektren in [BMP][FSA] aufgenommen an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Spitzen und Oberflächen  $|U_T|=100 \text{ mV}$

## 4.4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.1. Ergebnisse und Diskussion der DTS-Messungen

Die Bestimmung der lokalen Tunnelbarrierenhöhe in Abhängigkeit von Abstand und Zellpotential war in allen untersuchten Systemen möglich. Dabei wurden die in diesem Abschnitt dargestellten Verläufe der lokalen Tunnelbarrieren erhalten. Die Höhe der lokalen Tunnelbarriere ist vom Abstand von der Oberfläche, vom Zellpotential, sowie der verwendeten Ionischen Flüssigkeit abhängig.

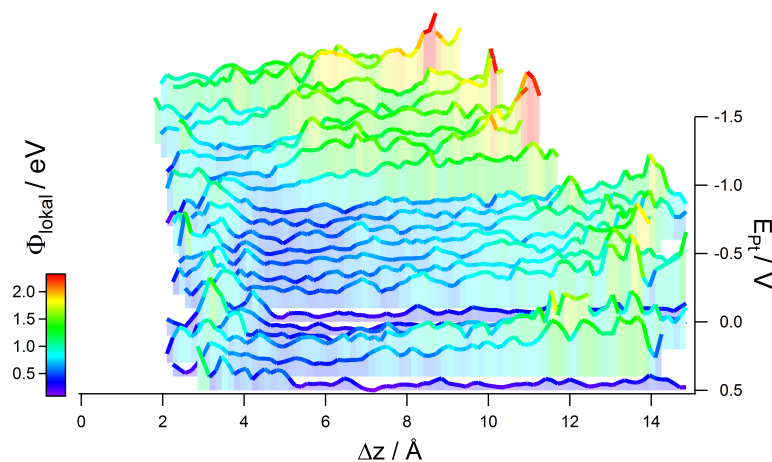


Abb. 4.14.: Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMP][TFSA]  $|U_T|= 100$  mV,  $I_{T,max}= 500$  nA

Abbildung 4.14 zeigt ein repräsentatives DTS-Spektrum, welches in [BMP][TFSA] auf Gold(111) bei einer Tunnelspannung von  $|U_T|= 100$  mV aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt bei allen Zellpotentialen ein schwach ausgeprägtes lokales Maximum mit einer Barrierenhöhe von  $\approx 1$  eV, bei Abständen von  $\approx 3$  Å. Von 500 mV bis -1 V Zellspannung ist eine niedrige Barriere, die nur leicht mit dem Abstand ansteigt, zu beobachten. Bei Zellpotentialen  $< -1$  V ist die Barriere höher und lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen. Von  $\approx 2$  Å bis  $\approx 6$  Å ist eine Barrierenhöhe von 0,5 eV sichtbar. Die Barrierenhöhe bei diesem Abstand steigt bei sinkendem Zellpotential leicht an. Auf diese niedrige Barriere folgt in diesem Zellpotentialbereich ein Plateau mit einer Barrierenhöhe von  $\approx 2$  eV. Das Plateau verschiebt sich bei Verringerung des Zellpotentials leicht in Richtung der Oberfläche. Bei den Zellpotentialen 500 mV, 200 mV und 100 mV ist keine Variation mit dem Abstand und eine Barriere nahe 0 eV

zu beobachten, dieser untypische Verlauf wird als fehlerhafte Messung betrachtet.

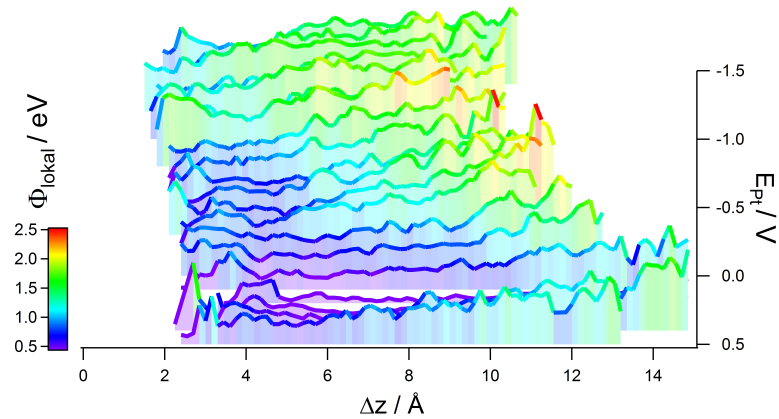


Abb. 4.15.: Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMIM][TFSA]  $|U_T|= 100$  mV,  $I_{T,max}= 500$  nA

Abbildung 4.15 zeigt ein typisches DTS-Spektrum, welches in [BMIM][TFSA] auf Gold(111) bei einer Tunnelspannung von  $|U_T|= 100$  mV aufgenommen wurde. Bei allen Zellpotentialen ist ein lokales Maximum mit einer Barrierenhöhe zwischen  $\approx 0.8$  eV - 1.7 eV bei Abständen von  $\approx 3$  Å zu beobachten. Die mittlere Tunnelbarriere (gemittelt über den gesamten Messbereich) steigt, von positiven Zellpotentialen hin zu negativen Zellpotentialen bis -1 V, stetig an, bei negativeren Zellpotentialen bleibt die mittlere Tunnelbarriere unverändert. Ebenfalls folgt ein nahezu linearer Anstieg der lokalen Barrierenhöhe bei Abständen  $> 4$  Å.

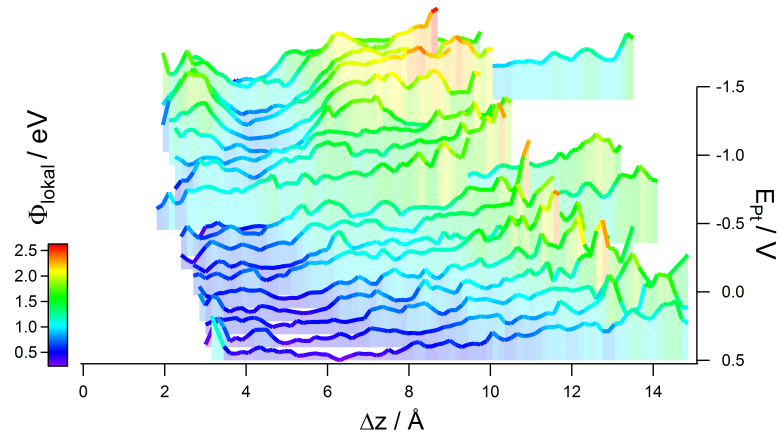


Abb. 4.16.: Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [EMIM][TFSA]  
 $|U_T|= 100$  mV,  $I_{T,max}= 500$  nA

Abbildung 4.16 zeigt ein für [EMIM][TFSA] charakteristisches DTS-Spektrum, welches auf Gold(111) bei einer Tunnelspannung von  $|U_T|= 100$  mV aufgenommen wurde. Im Zellpotentialbereich von + 500 mV bis - 900 mV kann ein nahezu linearer Anstieg der Barrierenhöhe bei steigendem Abstand beobachtet werden. Die Tunnelbarriere steigt von  $< 0.5$  eV bis auf  $> 2$  eV an. Bei Zellpotentialen  $< -900$  mV tritt ein ausgeprägtes lokales Maximum bei einem Abstand von  $3 \text{ \AA}$  auf. Das lokale Maximum weist eine Höhe von  $1.2 \text{ eV} - 1.8 \text{ eV}$  auf. Bei steigendem Abstand fällt die Barriere bei Zellpotentialen  $< -900$  mV auf Werte unterhalb von  $1 \text{ eV}$  bis sie bei  $6 \text{ \AA}$  ein Plateau mit Barrierenhöhen  $> 2 \text{ eV}$  erreicht.

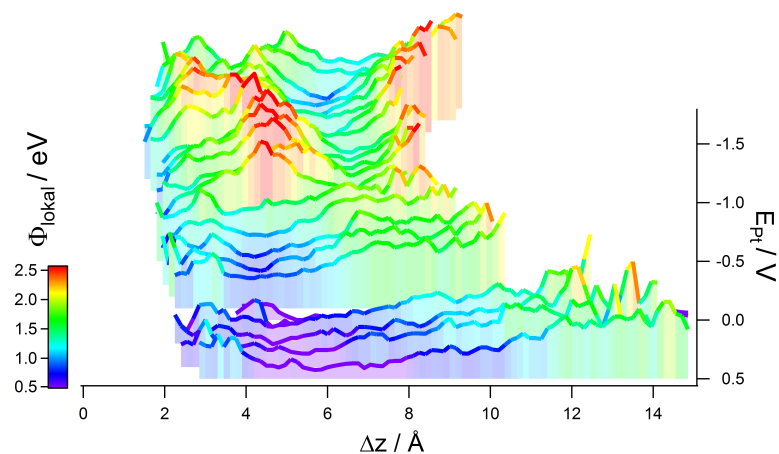


Abb. 4.17.: Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [BMP][FSA]  
 $|U_T|= 100$  mV,  $I_{T,max}= 500$  nA

Abbildung 4.17 zeigt ein repräsentatives DTS-Spektrum, welches in [BMP][FSA] auf Gold(111) bei einer Tunnelspannung von  $|U_T|= 100$  mV aufgenommen wurde. Bei positiven Zellpotentialen von +500 mV bis 0 mV ist die gemessene Tunnelbarriere gering und steigt linear mit steigendem Abstand von 0.5 eV auf bis zu 2 eV an. Ein leichtes lokales Maximum in einem Abstand von 3 Å deutet sich im Zellpotentialbereich von 500 mV bis -500 mV an. Bei -100 mV Zellpotential steigt die Barriere im Vergleich zu größeren Tunnelspannungen sprunghaft an. Von -100 mV bis -500 mV tritt ein schwach ausgeprägtes Minimum bei einem Abstand zwischen 2 Å und 4 Å auf. Bei größeren Abständen ist im Zellpotentialbereich von -100 mV bis -500 mV ein Plateau mit einer Barrierenhöhe von  $\approx 1.8$  eV zu erkennen. Bei Zellpotentialen  $< -500$  mV tritt ein ausgeprägtes Maximum (Maximum 2) der Barrierenhöhe ( $> 2.6$  eV) bei einem Abstand von  $\approx 5$  Å auf. Wird das Zellpotential auf Zellpotentiale unterhalb von -1100 mV verringert, ist ein weiteres Maximum (Maximum 1) bei einem Abstand von 3 Å zu beobachten. Zusätzlich wird ein steiler Anstieg bei dem maximal gemessenen Abstand beobachtet. Maximum 1 wird bei den negativsten Zellpotentialen leicht in Richtung Oberfläche verschoben, während Maximum 2 etwas weiter von der Oberfläche entfernt auftritt. Beide Maxima nehmen dabei mit steigendem Zellpotential leicht an Höhe ab.

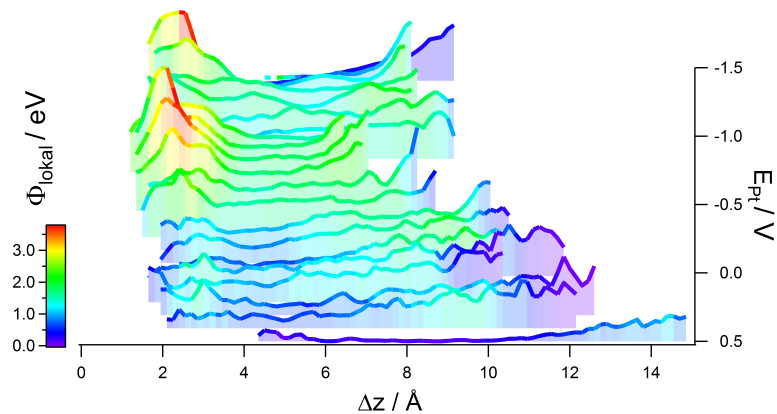


Abb. 4.18.: Abstands und Zellpotentialabhängigkeit der Barrierenhöhe in [EMIM][FSA]  $|U_T|= 100$  mV,  $I_{T,max} = 500$  nA

Abbildung 4.18 zeigt ein DTS-Spektrum, welches die charakteristischen Merkmale von [EMIM][FSA] auf Gold(111) enthält. Das Spektrum wurde bei einer Tunnelspannung von  $|U_T|= 100$  mV aufgenommen. Der Zellpotentialbereich von 500 mV bis -200 mV zeigt ein lokales schwach ausgeprägtes Maximum bei einem Abstand

von 3 Å, auf das ein annähernd linearer Anstieg bei steigendem Abstand folgt. Bei geringeren Zellpotentialen wird das Maximum bei 3 Å höher. Wird in diesem Zellpotentialbereich der Abstand weiter vergrößert, bleibt die Barriere zunächst konstant und steigt dann kurz vor dem Ende der Messung steil an.

In den gezeigten Spektren lassen sich generelle Trends im Barrierenverlauf erkennen. In allen Flüssigkeiten steigt die Barriere mit Verringerung des Zellpotentials an. Weiter kann besonders bei positiven bis leicht negativen Zellpotentialen ein Anstieg mit steigendem Abstand beobachtet werden. Bei stark negativen Zellpotentialen sind starke Variationen mit dem Abstand erkennbar. Bei Zellpotentialen  $> +0.5$  V wurde der Tunnelkontakt instabil, deshalb waren für positivere Zellpotentiale keine Barrierenhöhen bestimmbar.

In allen untersuchten Systemen ist die effektive Tunnelbarrierenhöhe bei positiven Zellpotentialen gering und liegt zwischen 0.3 eV - 0.9 eV (vgl. Wasser 0.93 eV [143], Vakuum  $> 4$  eV [144]). Die effektive Tunnelbarrierenhöhe steigt in allen Systemen von positiven zu negativen Zellpotentialen an. Dieser generelle Trend könnte durch das Umladen der elektrochemischen Grenzschicht, in diesem Fall durch den Austausch von Anionen durch Kationen bei Verringerung des Zellpotentials verursacht werden [145]. Durch den Austausch verändert sich das Dipolmoment der Grenzschicht und das Oberflächendipolmoment. Damit ändert sich die Austrittsarbeit gemäß Gl. 4.4 [146].

$$\Delta\Phi = \frac{Nql}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot e \quad (4.4)$$

In Gl. 4.4 steht N für die Anzahl der Teilchen an der Oberfläche, q für die Ladung im Abstand l,  $\epsilon_r$  für die relative Dielektrizitätskonstante der Dipolschicht,  $\epsilon_0$  die Vakuumpermittivität und e steht für die Elementarladung. Mit Gl. 4.4 sollte es möglich sein den Verlauf der mittleren Barrierenhöhe zu beschreiben. Allerdings ergibt sich dabei das Problem, dass mehrere der dafür benötigten Größen nicht ausreichend genau bekannt sind. Die statische Dielektrizitätskonstante ist bei Ionischen Flüssigkeiten nicht messbar [147] und muss entweder berechnet [148] oder aus dielektrischen Dispersionsspektren im Mikrowellenbereich extrapoliert werden [149]. Die so erhaltenen statischen Dielektrizitätskonstanten für die Volumenphase der Ionischen Flüssigkeiten liegen im Bereich von 10-20  $\epsilon_r$ , hierbei ist jedoch zu be-



achten, dass die dielektrischen Eigenschaften an geladenen Oberflächen davon stark abweichen können [150]. Die genaue Zusammensetzung der ersten Schicht direkt an der Elektrode ist unbekannt, für die Berechnung wird deshalb jeweils eine volle Monolage, entgegengesetzt geladener Ionen, angenommen. Die maximale Oberflächenbedeckung lässt sich aus den Größen der Ionen abschätzen und erreicht etwa 1-3 Ionen pro nm<sup>2</sup>, bei Ausbildung einer Monolage. Für den Abstand der Ladung kann der Abstand des Masseschwerpunkts der ersten Schicht angenommen werden ( $\approx 2 - 3 \text{ \AA}$ ). Die aus den zuvor genannten Werten errechnete Differenz der Austrittsarbeit zwischen einer Monolage Anionen und einer Monolage Kationen, liegt zwischen 0.4 eV ( $N = 1; q = \mp 1e; l = 2 \text{ \AA}; \epsilon_r = 20$ ) und 3.2 eV ( $N = 3; q = \mp 1e; l = 3 \text{ \AA}; \epsilon_r = 10$ ). Da die ermittelten Barrierenhöhen alle in diesem Bereich liegen, scheint dies eine schlüssige Erklärung darzustellen.

Ebenfalls ist in allen untersuchten Systemen in den Bereichen mit geringer Barrierenhöhe, d. h. bei positiven Zellpotentialen, ein Anstieg der lokalen Barrierenhöhe mit steigendem Abstand zu erkennen. Der Anstieg der lokalen Barrierenhöhe mit steigendem Abstand lässt sich erklären, wenn Bildladungen berücksichtigt werden. Die Bildladung kann gemäß Gl.4.5 berücksichtigt werden [151].

$$\varphi(z) = \Phi - eU_T \frac{z}{\Delta Z} - 1,15 \frac{e^2 \ln(2)}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta Z}{z(\Delta Z - z)} \quad (4.5)$$

Dabei beschreibt  $\varphi$  die Barrierenhöhe an der Stelle  $z$ ,  $\Phi$  die Austrittsarbeit,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante für das Medium zwischen den Elektroden,  $z$  die Position zwischen den Elektroden und  $\Delta Z$  den Abstand der Elektroden. Abbildung 4.19 zeigt die mit Gleichung 4.5 erhaltenen Barrieren für  $\epsilon_r = 10$  und  $\Phi = 5.2 \text{ eV}$ . Wie in Abb.4.19 deutlich zu erkennen ist, steigt die Barrierenhöhe mit steigendem Abstand an. Dieser Anstieg könnte den Verlauf der lokalen Tunnelbarrierenhöhe mit steigendem Abstand erklären. Der Mittelwert der Barrierenhöhe steigt dabei von  $2.5 \text{ \AA}$  bis  $10 \text{ \AA}$  um 1.1 eV an. Dieser Anstieg entspricht dem bei positiven Zellpotentialen gemessenem Anstieg der lokalen Barrierenhöhe. Bei sehr kurzen Abständen von bis zu  $3 \text{ \AA}$  könnten Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche [152, 153] die gemessene lokale Barrierenhöhe zusätzlich verringern.

Nachdem im vorigen Abschnitt die Gemeinsamkeiten der Spektren diskutiert wurden, sollen nun die Variationen der Barrierenhöhe bei stark negativen Zellpotentialen

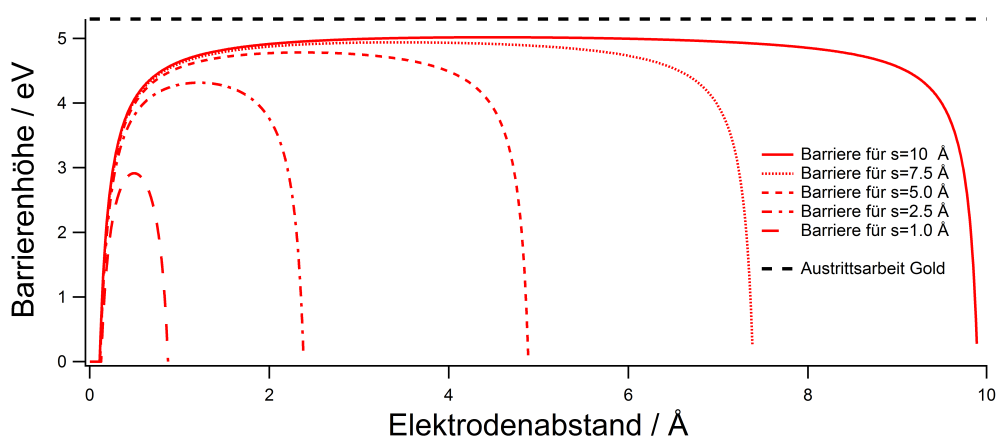


Abb. 4.19.: Barrierenverlauf für verschiedene Elektrodenabstände unter Berücksichtigung der Bildeffekte ( $\epsilon_r = 10$ )

len betrachtet werden. Im negativen Zellpotentialbereich ( $E < -1$  V) zeigt die lokale Tunnelbarrierenhöhe für die Flüssigkeiten [EMIM][TFSA] und beide Flüssigkeiten mit [FSA]<sup>-</sup>-Anionen deutliche Extrema in Abhängigkeit vom Abstand (Abb. 4.18, 4.17, 4.16), wobei die Barrierehöhe um bis zu 3 eV, bei einer Abstandsänderung von nur 2 Å variiert. In [BMP][TFSA] und [BMIM][TFSA] sind in diesem Zellpotentialbereich auch Variationen der lokalen Tunnelbarriere ( $\Delta\Phi \leq 1.5$  eV), bei Veränderung des Abstands, erkennbar.

Die Abstandsabhängigkeit der lokalen Tunnelbarriere kann auf verschiedene Weisen interpretiert werden. Einen simplen Erklärungsansatz, der ohne viele Annahmen zur lokalen Tunnelbarriere auskommt, bieten die Arbeiten von Hugelmann und Schindler [40, 41], welche die lokale Tunnelbarrierenhöhe in 0.02 M HClO<sub>4</sub> auf Gold(111) gemessen haben. Zur Bestimmung der Tunnelbarriere wurde der Strom bei der Annäherung der Spitze an die Oberfläche ausgewertet. Die Position der Oberfläche wurde festgelegt, indem die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht wurde, wobei dann die Leitfähigkeit des Gold-Gold-Kontakts gemessen wurde. Die Variationen, der von Hugelmann und Schindler gemessenen Barrierehöhe, stimmen bei kleinen Abständen mit der Größe des Wassermoleküls überein. Die Minima der Barriere werden bei Abständen gefunden, die einem ganzzahligen Vielfachen der Größe eines Wassermoleküls entsprechen. Die Barrierehöhe variiert dabei um  $\approx 1$  eV. Die Minima werden dann als Tunnelprozess durch Wassermoleküle interpretiert, während Maxima als vakuum-ähnliches Tunneln interpretiert werden.

Wendet man den Interpretationsansatz auf die Ionischen Flüssigkeiten an, könnten Minima in der lokalen Tunnelbarrierenhöhe, bei Abständen die ganzzahligen Viel-

fachen der Größe der Ionen entsprechen, erwartet werden.

Zunächst soll versucht werden das Modell auf [EMIM][TFSA] im Zellpotentialbereich von -1 V bis -1.4 V anzuwenden. Bei diesen Zellpotentialen tritt bei 3 Å ein Maximum auf, welches im Rahmen des Modells dann erwartet wird, wenn innerhalb dieses Abstands keine Teilchen zwischen der Spitze und Oberfläche sind. Da das Kation nur in einer von drei möglichen Orientierungen in die Lücke zwischen Spitze und Oberfläche passen würde (7.6 Å x 3.8 Å x 2.2 Å [154]), bei der das Kation mit dem Ring parallel zur Oberfläche liegt und einen Abstand von der Oberfläche von weniger als 1 Å aufweist, die Seitenketten müssten ebenfalls parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein, könnte das Modell diesen Verlauf erklären. Auf das Maximum der Tunnelbarriere folgt im gleichen Zellpotentialbereich im Abstand von 4-6 Å ein Minimum. Dieser Abstand würde eine Lage Kationen im Zwischenraum von Spitze und Oberfläche erlauben. Demnach wäre das Tunneln durch das Kation bei diesen Abständen möglich und würde so die geringe lokale Barrierenhöhe erklären. Allerdings folgt auf dieses Minimum ein Plateau mit hoher lokaler Barrierenhöhe. Das Plateau wird im Abstand von 6 -10 Å gemessen. Um dieses Plateau im Rahmen des Modells erklären zu können müsste also eine „Lücke“ mit einer Breite von 4 Å vorhanden sein. Innerhalb dieses Abstandsbereichs gibt es jedoch mehrere Möglichkeiten Kation und Anion so anzuordnen, dass diese zwischen Spitze und Oberfläche passen und damit kein vakuumähnliches Tunneln gemessen werden sollte. In AFM-Messungen wurde ein Kraftanstieg bei einem Abstand von 6.5 Å beobachtet, der als Beginn einer Doppellage, die aus Kationen und Anionen besteht, interpretiert wird [155]. Das Plateau im negativen Zellpotentialbereich in der Flüssigkeit [EMIM][TFSA] ist daher nicht mit diesem Modell erklärbar.

Auch weitere Beobachtungen passen nicht zu dem Modell von Hugelmann und Schindler [40, 41]. In einer Flüssigkeit mit [BMIM]-Kation wurde in AFM-Messungen [21] eine Kationenschicht mit einer Dicke von 3.2 Å beobachtet, somit sollte ein Maximum der Tunnelbarriere bei Abständen kleiner als 3.2 Å auftreten. Ein solches Maximum wird in den STM-Messungen jedoch nicht beobachtet.

In [BMP]-haltigen Flüssigkeiten wird ebenfalls bei negativer Polarisierung der Elektrode eine Schicht aus überwiegend Kationen direkt auf der Oberfläche erwartet. Für [BMP][TFSA] wurden AFM-Messungen durchgeführt, die eine Dicke der Kationenschicht von 4.7 Å vermuten lassen. Demnach müsste bevor dieser Abstand erreicht wird ein Maximum der Barriere auftreten, da vorher ein dem Vakuumtunneln ähnliches Verhalten erwartet würde. Ein solches Maximum wird in den STM-Messungen

nicht beobachtet.

Das Ausbleiben eines Maximums bei geringen Abständen im positiven Zellpotentialbereich ist damit ebenfalls nicht erklärbar. Damit wird deutlich, dass der Ansatz von Hugelmann und Schindler, der nur zwischen vakuum-ähnlichem Tunneln mit hoher Barriere und Tunneln durch Moleküle mit niedrigerer Barriere unterscheidet, für die Erklärung der DTS Spektren in Ionischen Flüssigkeiten, nicht ausreicht.

Einen anderen Ansatz verwendeten Simeone u.a. [34, 47]. Sie fanden eine Korrelation der lokalen Tunnelbarrierenhöhe mit der Ladungsdichte. Die Untersuchungen wurden an Gold(111) Oberflächen in 0.1 M Schwefelsäure durchgeführt. Dazu wurde die Ladungsdichte mit DFT-Rechnungen für die erwarteten Adsorbatstrukturen auf der Goldoberfläche berechnet und dann mit den gemessenen DTS-Spektren verglichen. Dabei wurden in der Veröffentlichung von 2007 die Maxima der negativen Ladungsdichte, den Maxima in der lokalen Tunnelbarriere zugeordnet [34]. Die Position der Oberfläche wurde anhand der Zuordnung der Extrema in der berechneten Ladungsdichte, zu den Extrema in der Tunnelbarriere festgelegt.

Würde man dieser Zuordnung folgen, bedeutet das für die Grenzschicht in Ionischen Flüssigkeiten, dass Maxima in der lokalen Tunnelbarrierenhöhe in etwa die Positionen der Anionen widerspiegeln könnten, Minima in der lokalen Tunnelbarrierenhöhe könnten in diesem Modell kationenreichen Schichten entsprechen.

In den Flüssigkeiten [BMP][TFSA] und [BMIM][TFSA] sollte die erste Schicht Ionen an der Oberfläche, im negativen Zellpotentialbereich, aus Kationen bestehen. Da in diesen Flüssigkeiten nahe der Oberfläche kein Maximum in der Tunnelbarrierenhöhe auftritt, wäre hier das Modell von Simeone u.a. noch passend.

In den anderen drei untersuchten Flüssigkeiten ([BMP][FSA], [EMIM][TFSA], [EMIM][FSA]) wird bei geringen Abständen und negativem Zellpotential ein deutliches Maximum in der Barrierenhöhe beobachtet. Auch in diesen Systemen wird erwartet, dass die erste Schicht im negativen Zellpotentialbereich hauptsächlich aus Kationen besteht. Nach dem Modell sollte deshalb ein Minimum in der lokalen Tunnelbarriere gemessen werden, tatsächlich tritt jedoch hier ein Maximum in der lokalen Tunnelbarriere auf. Diese Abweichung könnte ihre Ursache in der Festlegung des Abstands von der Oberfläche haben, da dieser wie in Abschnitt 4.3 beschrieben nur aus der Extrapolation des Stroms auf einen Gold-Gold Kontakt festgelegt wurde. Wird der Nullpunkt der Z-Achse um 2-3 Å verschoben, wäre es möglich die Ergebnisse in [EMIM][TFSA] und [EMIM][FSA], mit dem Modell von Simeone u.a. zu beschreiben. In [BMP][TFSA] treten innerhalb von 8 Å drei lokale Maxima und

zwei Minima auf. Um diese mit dem Modell beschreiben zu können, müssten in diesem Bereich drei anionenreiche Schichten und zwei kationenreiche Schichten vorhanden sein, was aufgrund der Maße der Ionen unwahrscheinlich ist. Daher scheint die Korrelation der Tunnelbarrierenhöhe in [BMP][FSA] mit der Ladungsdichte nicht möglich. Allerdings ist die Betrachtung, dass die Ionen eine konstante Ladungsdichte aufweisen noch sehr rudimentär, da sich die Ladungsverteilung innerhalb der Ionen je nach Position am Ion unterscheiden kann. Für eine detailliertere Betrachtung wäre eine Berechnung der Ladungsdichten der Ionen notwendig, um die Korrelation gänzlich ausschließen zu können.

In der weiterführenden Arbeit von Simeone u.a. von 2008 wurde jedoch zusätzlich die Aussage getroffen, dass die Zuordnung von Extrema der Ladungsdichte zu Extrema in der lokalen Tunnelbarrierenhöhe abhängig von der Polarität der angelegten Tunnelspannung sei [47]. Dabei können Maxima in der negativen Ladungsdichte in Abhängigkeit der Richtung der Tunnelspannung entweder Maxima in der lokalen Tunnelbarrierenhöhe oder Minima entsprechen. Da in den durchgeführten Messungen in den Ionischen Flüssigkeiten jedoch keinerlei Abhängigkeit der lokalen Tunnelbarriere von der Polarität der Tunnelspannung festgestellt wird, scheint diese Zuordnung nicht passend.

Bei der Zuordnung der Barrierenhöhe zur Ladungsdichte von Simeone u.a., die sich an den Arbeiten von Schmickler u.a. [42] orientiert, werden für die Interpretation der Barrierenhöhen hauptsächlich die Coulombwechselwirkungen des tunnelnden Elektrons mit dem Medium verwendet. Diese Betrachtungsweise mag für Systeme mit stark lokalisierter Ladung, wie bei den adsorbierten Sulfatmolekülen, eine zutreffende Interpretationsweise sein. Die Arbeiten von Schmickler u.a. [42] greifen dabei auf sogenannte Pseudopotentiale zurück, die von Barnett u.a. beschrieben wurden [43]. Bei Berechnung der Pseudopotentiale von Barnett u.a. [43], die die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Medium beschreiben sollen, gibt es vier Beiträge zu diesem Potential: Coulomb-, Polarisations-, Ausschluss- und Austauschwechselwirkungen. Die Austauschwechselwirkung und die Polarisationswechselwirkung haben nur geringen Einfluss, sodass diese vernachlässigt werden können. Bei genauer Betrachtung ist ersichtlich, dass die Paulirepulsion der dominierende Faktor für die Höhe des Pseudopotentials ist. Die Coulombwechselwirkung ist, bei dem Beispiel Wasser, in den Berechnungen von Schmickler u.a. [42], nur in einem sehr kleinen Abstandsbereich dominant und wirkt sich insgesamt weniger stark auf das Pseudopotential aus. In Ionischen Flüssigkeiten, bei denen die Ladung stark delokalisiert ist, sollte

	[BMP]	[BMIM]	[EMIM]	[TFSA]	[FSA]
Länge /Å	9.1[156];8.0[157]	1.14[154]	7.6[155]	10.9[154];7.46[155]	6
Breite /Å	4.3[156];0.6[157]	5.5[154]	3.8[155]	5.1[154];6.6[155]	5.1[158]
Höhe /Å	2.8;3[157]	2.8	2.2[155]	4.7[154];4.2[155]	4.7[154]
Volumen /Å <sup>3</sup>	221 [158]	196 [158]	156 [158]	232 [158]	143 [136]
n Elektronen	80	76	60	138	90
E-Dichte/Å <sup>-3</sup>	0.36	0.38	0.38	0.59	0.62

Tab. 4.1.: Verwendete Maße, Volumina und aus den Volumina berechnete Elektronendichten

demnach ebenfalls die Elektronendichte und die daraus resultierende Paulirepulsion maßgeblich die lokale Tunnelbarrierenhöhe bestimmen.

Um zu überprüfen, ob die lokale Tunnelbarriere tatsächlich mit der Elektronendichte korreliert, ist es zuerst notwendig die Elektronendichten zu berechnen. Dazu wird für die Ionen eine Elektronendichte aus der Gesamtzahl der Elektronen des Ions und dem Volumen des Ions berechnet. Basierend auf dieser sehr stark vereinfacht berechneten Elektronendichte wird dann diese Elektronendichte auf die Position des Moleküls (aus MD-Simulationen) verteilt. Für die Verteilung wird eine Gaußverteilung gewählt [100]. Die Breite der Gaußverteilung wird dabei so gewählt, dass 98% der Elektronen innerhalb von Höhe, Breite oder Länge des Moleküls liegen. Dabei ist zu beachten, dass die Größe eines Moleküls schwierig zu bestimmen ist und deshalb für manche der Ionen verschiedene Größen in der Literatur diskutiert werden (siehe auch Tabelle 4.1).

Die Elektronendichte wird im Folgenden nur für stark negative Zellpotentiale mit dem Verlauf der lokalen Tunnelbarriere verglichen, da nur bei diesen Zellpotentialen deutliche Variationen der lokalen Tunnelbarriere erkennbar sind. Nach den zuvor getroffenen Überlegungen sollte die Tunnelbarriere mit der Elektronendichte korrelieren, da diese bei der Berechnung der Pseudopotentiale [42, 43] den stärksten Einfluss hat. Demnach sollten Bereiche mit hoher Elektronendichte, eine hohe lokale Tunnelbarrierenhöhe aufweisen und Bereiche mit geringerer Elektronendichte, eine geringere Barrierenhöhe aufweisen.

Der Verlauf von Elektronendichte und lokaler Tunnelbarrierenhöhe gegen den Abstand ist in Abbildung 4.20 für [EMIM][FSA] dargestellt. Für die Darstellung wurde das 3D-Histogramm der erhaltenen Barrierenhöhen gewählt, da darin die Verteilung

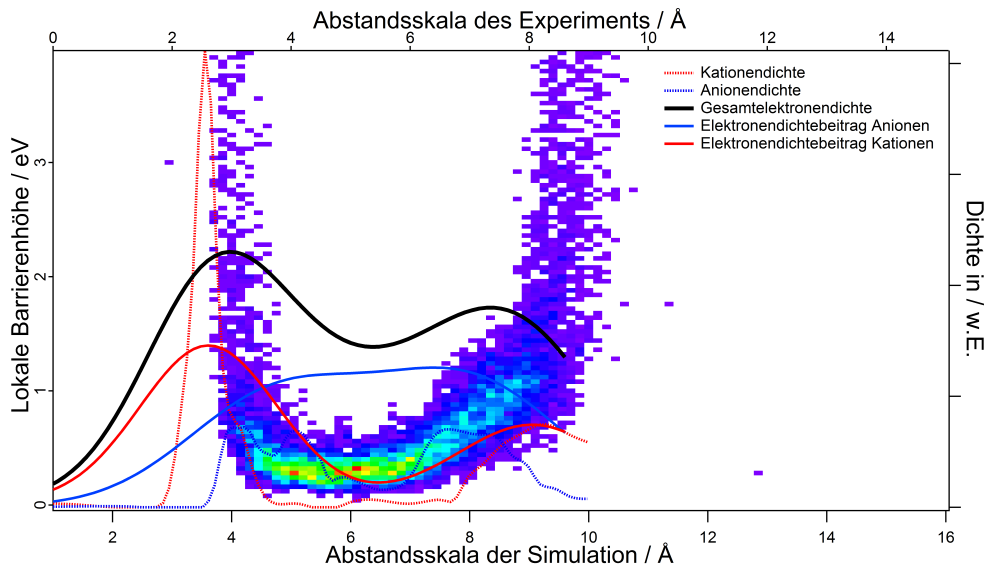


Abb. 4.20.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen für [EMIM][FSA] (Teilchendichte aus [159]) ( $E_{vsPt} = -1.8$  V)

und somit die Signifikanz der erhaltenen Charakteristika direkt deutlich wird. In der molekulardynamischen Simulation [159], aus der die Teilchendichten entnommen wurden, wurde die Verteilung von Ionen an einer Graphitoberfläche anstelle einer Goldoberfläche berechnet. Der Abstand der ersten Lage Ionen ist auf Graphitoberflächen größer als auf Goldoberflächen [160], deshalb ist es notwendig den Abstand der Simulation anzupassen. Die Simulation wurde für ein Zellpotential von  $-1.5$  V in Relation zum PZC durchgeführt, dies entspricht in etwa dem in der Messung verwendeten Zellpotential. Die Breite der Gaußverteilung wird für das Kation mit der Höhe von  $2.2$  Å festgelegt, für das Anion mit der Höhe von  $4.7$  Å. Diese Werte ergeben sich aus der Größe der Ionen (s.a. Tab. 4.1). Sowohl die lokale Tunnelbarriere, wie auch die berechnete Elektronendichte zeigen zwei Maxima mit einem deutlichen Minimum dazwischen. Die Positionen der Extrema der berechneten Elektronendichte sind dabei um  $1$  Å gegenüber der Messung verschoben. Die Orientierung der Ionen kann innerhalb des Modells verändert werden. Eine eindeutige Festlegung der Orientierung ist dadurch aber nicht möglich, da sich die Verteilung der Elektronendichte nicht stark genug verändert, um einen qualitativ anderen Verlauf zu erhalten (Abb. 4.21).

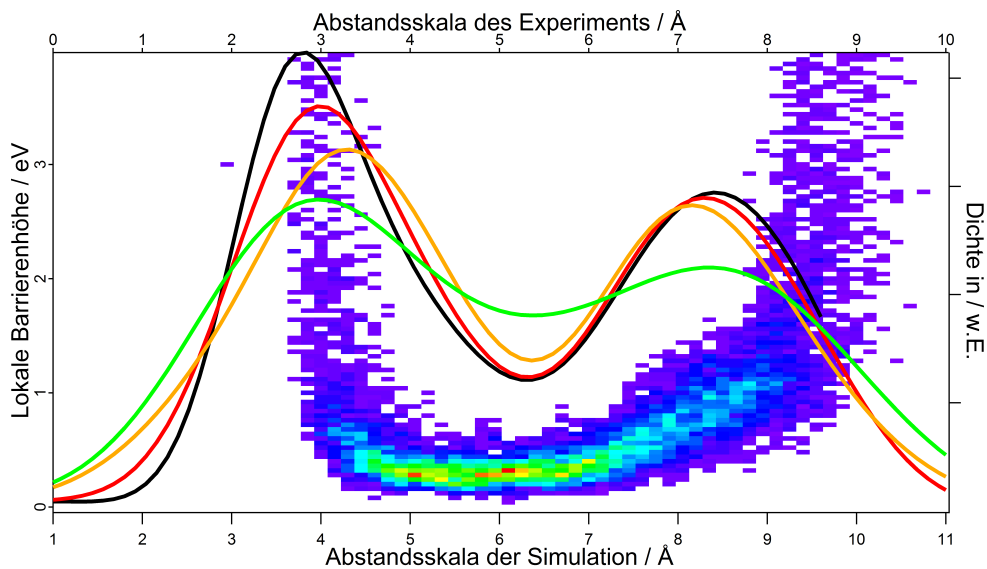


Abb. 4.21.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen für [EMIM][FSA] für verschiedene Orientierungen der Ionen Schwarz: Kation und Anion parallel zur Oberfläche; Rot: Anion senkrecht zur Oberfläche (5.1 Å); Gelb: Kation senkrecht zur Oberfläche (7.6 Å); Grün: Beide Ionen senkrecht zur Oberfläche

Die Messdaten für [BMP][FSA] werden in Abbildung 4.22 mit der berechneten Elektronendichte verglichen. Da keine Simulation für [BMP][FSA] existiert, wurden stattdessen Daten einer molekulardynamischen Simulation mit [PMP][FSA] verwendet [161]. Die Simulation wurde bei stärker negativ polarisierter Elektrode durchgeführt als die STM-Messung (-2.6 V statt -1.8V). [PMP]<sup>+</sup> unterscheidet sich von [BMP]<sup>+</sup> jedoch nur in der Länge der Seitenkette, um die Länge einer Methylgruppe. Deshalb sollte sich die Anordnung der Ionen in [PMP][FSA] im Vergleich zu [BMP][FSA] nur wenig unterscheiden. Allerdings stimmt auch hier der Abstandsnulldpunkt aus der Simulation nicht mit der Messung überein, da auch in dieser Simulation Graphitelektroden verwendet wurden. Sowohl im Verlauf der Barrierenhöhe, als auch im Verlauf der Elektronendichte, treten im untersuchten Abstand drei Maxima auf. Der Abstand musste um 2 Å angepasst werden, damit die Maxima der Elektronendichte mit den Maxima der lokalen Tunnelbarriere übereinstimmen. Besonders hervorzuheben ist, dass hier nur bei einer Korrelation der Elektronendichte mit der lokalen Tunnelbarriere drei Maxima erhalten werden, während bei der Betrachtung der Ladungsdichte nach Simeone u.a. (ohne Berücksichtigung der Ladungsverteilung innerhalb der Ionen) in diesem System nur ein Maximum der negativen Ladung an der Position der Anionen erwartet wird, oder falls die positive Ladungsdichte zu einem Maximum führen sollte, wären zwei Maxima in der lokalen Tunnelbarriere



zu erwarten. Diese Beobachtung unterstreicht, dass die Tunnelbarriere in Ionischen Flüssigkeiten stärker mit der Elektronendichte als mit der Ladungsdichte korreliert.

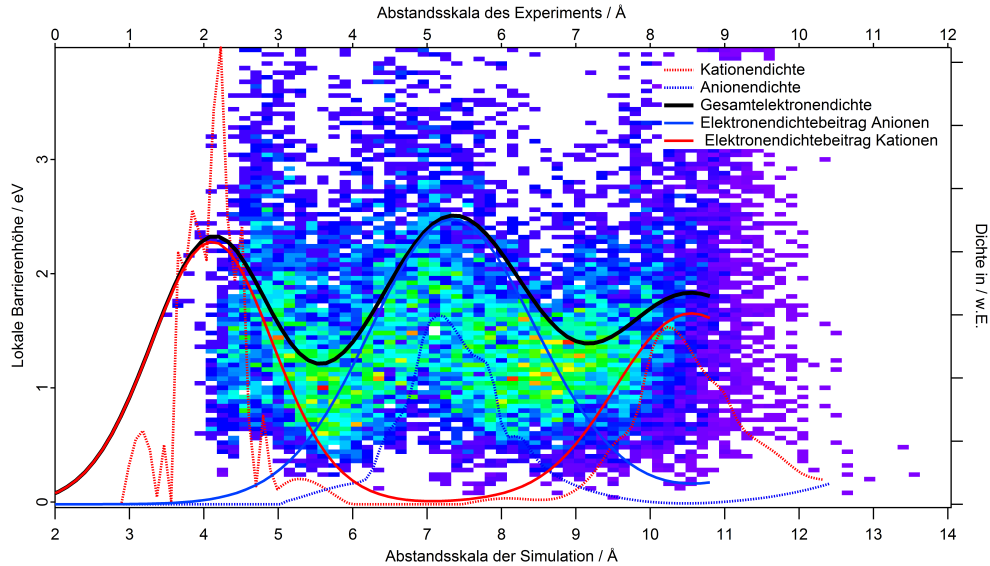


Abb. 4.22.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen für [BMP][FSA] (Teilchendichte aus [159]) ( $E_{vsPt} = -1.8$  V)

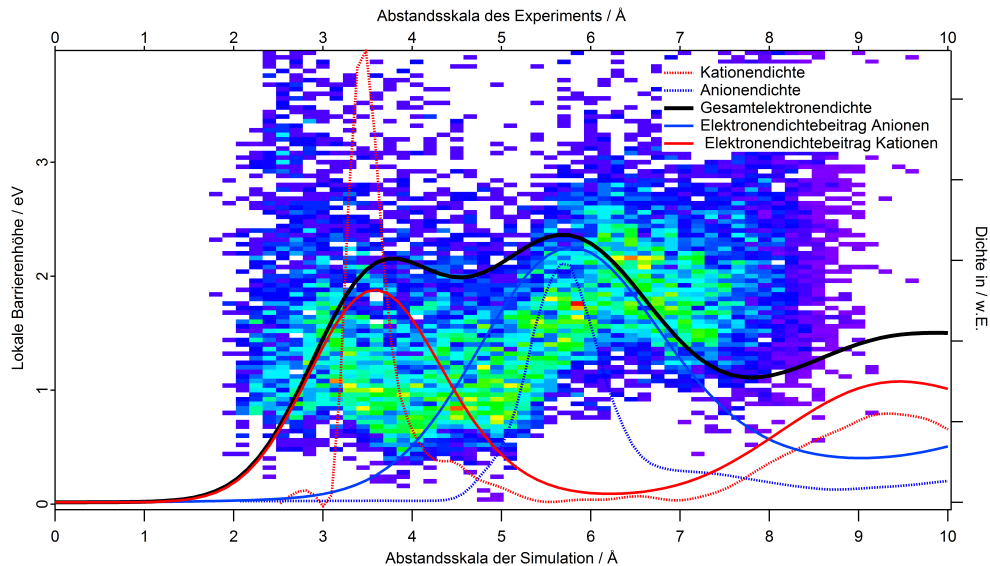


Abb. 4.23.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen im System [EMIM][TFSA] (Teilchendichte aus [162]) ( $E_{vsPt} = -1.5$  V)

Der Verlauf der Barrierenhöhe in [EMIM][TFSA] bei einem Zellpotential von -1.5 V ist in Abbildung 4.23 zusammen mit der Ionendichteverteilung und der daraus be-

rechneten Elektronendichteverteilung in Abhängigkeit vom Abstand dargestellt. Die Ionenverteilung für [EMIM][TFSA] wurde einer Molekulardynamik Simulation, in der [EMIM][TFSA] auf einer Graphitelektrode bei einem Zellpotential von -1.5 V relativ zum PZC simuliert wurde, entnommen [162]. Die Barrierenhöhe und die Elektronendichte zeigen im Bereich zwischen 2 Å und 8 Å zwei Maxima. Dabei liegen die Maxima der Elektronendichte etwas näher zusammen als die Maxima der Barrierenhöhe.

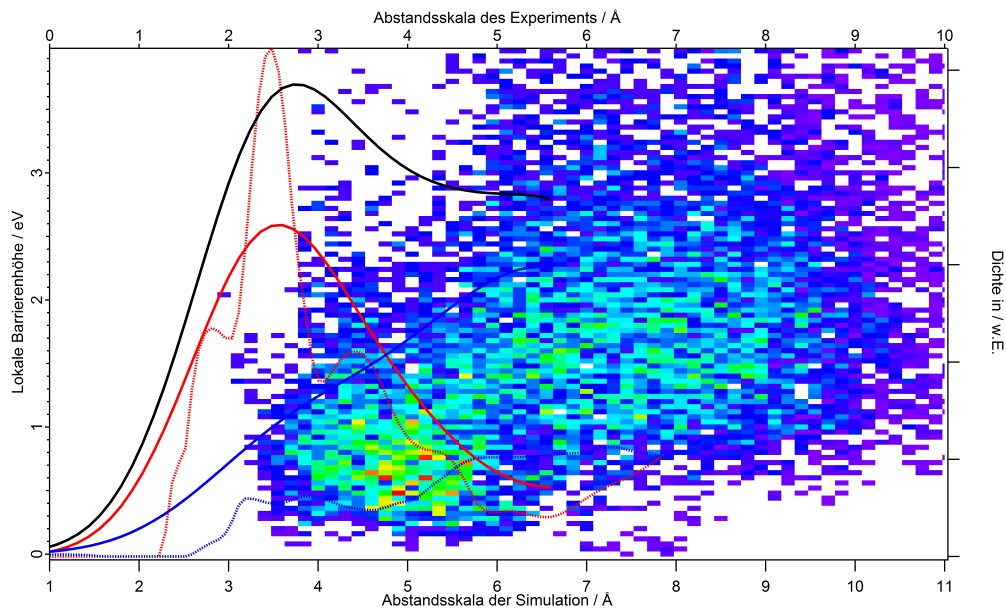


Abb. 4.24.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen im System [BMIM][TFSA] Teilchendichte aus [163]) ( $E_{vsPt} = -1.5$  V)

Der in [BMIM][TFSA] gemessene Barrierenverlauf, sowie die lokale Ionendichteverteilung und die daraus berechnete lokale Elektronendichte sind in Abhängigkeit vom Abstand in Abbildung 4.24 visualisiert. Die Ionenverteilung für [BMIM][TFSA] wurde aus einer Molekulardynamik Simulation auf einer Graphitoberfläche, durchgeführt bei einem Zellpotential von -1.5 V relativ zum PZC, entnommen [163]. Nach Anpassung des Abstands liegt das Maximum der Elektronendichte knapp außerhalb des untersuchten Bereichs, das darauffolgende lokale Minimum passt zu der beobachteten geringen Barrierenhöhe. Der Anstieg der Barrierenhöhe ab 6 Å korreliert mit dem Anstieg der Elektronendichte bei diesem Abstand.

Die Messdaten für [BMP][TFSA] werden in Abbildung 4.25 mit der berechneten Elektronendichte verglichen. Die Ionendichteverteilung ist ebenfalls in der Abbildung 4.25 dargestellt. Die Ionenverteilung für [BMP][TFSA] wurde auf einer Goldoberfläche für Zellpotentiale zwischen -2.6 V und +2.6 V relativ zum PZC simuliert [160], um die Ionenverteilung zur Berechnung der Elektronendichten zu erhalten wurden die Daten für ein Zellpotential von  $\approx -1.3$  V relativ zum PZC ausgewählt. Der Barrierenverlauf zeigt bei diesem Zellpotential lediglich einen leichten Anstieg bei steigendem Abstand, während die Elektronendichte ein Doppelmaximum mit darauffolgendem Minimum für die untersuchten Abstände zeigt. Hier ist eine Korrelation von Barrierenhöhe und Elektronendichte nicht zu erkennen, allerdings ist die Streuung der Messwerte in [BMP][TFSA] sehr groß. Außerdem kann es in [BMP][TFSA] ab einem Zellpotential von  $\approx -1.2$  V (vs Ag/AgCl) schon zur Zersetzung des Kations kommen (Ablösen der Butylkette) [127]. Dieser Zersetzungsprozess könnte starke Störungen bei der Strommessung verursachen und damit sowohl die Streuung der Messwerte, als auch die schlechte Übereinstimmung mit dem Modell erklären.

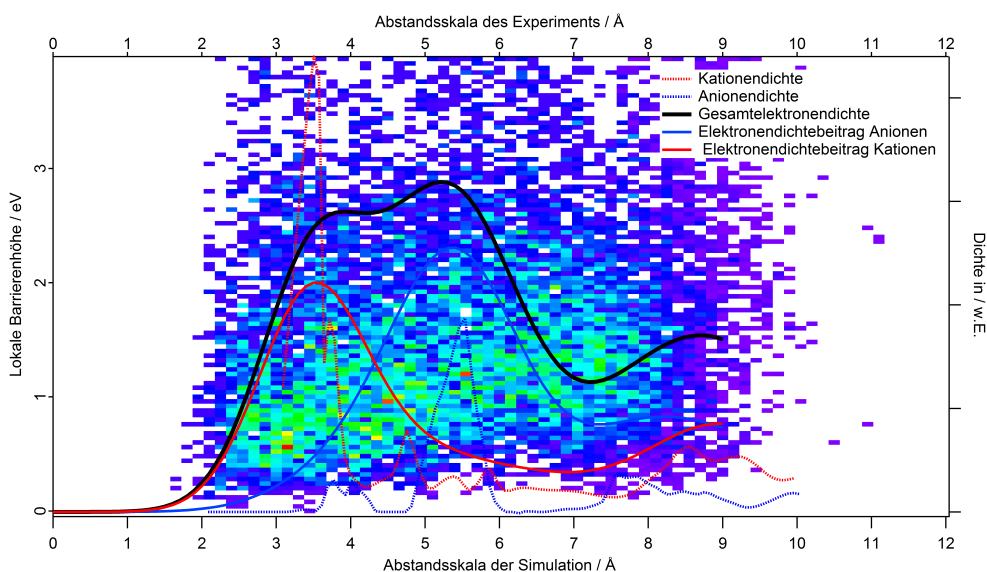


Abb. 4.25.: Vergleich der berechneten Elektronendichten mit gemessenen lokalen Barrierenhöhen im System [BMP][TFSA] (Teilchendichte aus [160]) ( $E_{vsPt} = -1.5$  V)

Für alle drei [TFSA]-haltigen Ionischen Flüssigkeiten ist die Korrelation der Tunnelbarrierenhöhe mit der Elektronendichte weniger deutlich (Abb. 4.24, 4.23, 4.25). In diesen Systemen ist die Streuung der gemessenen lokalen Elektronentunnelbarrieren jedoch deutlich größer als in den [FSA]<sup>-</sup>-haltigen Systemen. Ein weiterer mög-

cher Grund für die weniger deutliche Korrelation könnte auch die, in diesem Fall, geringere Elektronendichtedifferenz zwischen Anionen und Kationen sein. Bedingt durch die geringeren Elektronendichteunterschiede ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Schichten geringer. Da die Berechnung der Elektronendichten auf Simulationsergebnissen beruht, wäre es ebenfalls möglich, dass die Simulationen das Verhalten der [TFSA]-Anionen nicht korrekt beschreiben.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Diskussion der erhaltenen Barrierenhöhe diskutiert werden muss, ist die Streuung der Messwerte, die in den 3D-Histogrammen sichtbar wird. Eine triviale Erklärung der Streuung könnten mechanische Einflüsse darstellen. Da die Streuung jedoch stark von der verwendeten Flüssigkeit und dem Zellpotential abhängt, müssen auch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Die Aufnahme des Tunnelstroms erfolgt mit einer Frequenz von 10 kHz, die Einzelmessungen bei einem Zellpotential waren meist nach 1 min bis 5 min abgeschlossen. Bei deutlich schnelleren Prozessen würde nur die dadurch bedingte mittlere Barriere beobachtet werden. Deutlich langsamere Prozesse hätten keinen Einfluss auf die Streuung der Messwerte. Damit es also zu einer Streuung der Messwerte, verursacht durch die Grenzschicht, kommen kann, müssen die Prozesse, die die Streuung verursachen, auf einer Zeitskala von 0.1 ms bis 5 min ablaufen.

Aufgrund der Zeitauflösung der Messung kann ein Einfluss von Molekülschwingungen und Rotation der Ionen ausgeschlossen werden. Die Diffusion der Ionen in Ionischen Flüssigkeiten liegt in der Volumenphase in der Größenordnung von 10 bis  $10^2$   $\text{mm}^2/\text{s}$  [164] und ist damit ebenfalls zu schnell um einen Einfluss auf die Streuung ausüben zu können. Dadurch, dass die Ionen starke Wechselwirkungen mit der geladenen Oberfläche ausbilden, kann es zu einer deutlich verringerten Beweglichkeit der Ionen kommen, dadurch könnte die Diffusion der Ionen die Messung beeinflussen. Die Streuung der Messwerte könnte somit durch die Beweglichkeit der Schichten erklärt werden. AFM-Messungen konnten zeigen, dass [BMIM]<sup>+</sup> deutlich weniger starre Schichten als [EMIM]<sup>+</sup> ausbildet [21]. In [BMIM][TFSA] scheint vor allem die zweite Ionenlage, im Vergleich zu [EMIM][TFSA], deutlich weniger starr zu sein. Die Messung in [BMIM][TFSA] wird zusätzlich durch die Aufrauung der Oberfläche erschwert. In [BMP][TFSA] wurden in Video-STM Aufnahmen, Fluktuationen in der Anordnung der IL an der Oberfläche, auf einer Zeitskala im Millisekundenbereich beobachtet, die die starke Streuung der Messwerte erklären könnten. In [BMP][TFSA] könnte bei stark negativen Zellpotentialen auch die Zer-

setzung des Kations die Messung stark stören [127].

Die mittels der DTS-Messung und durch Interpretation mittels der Elektronendichteverteilung erhaltenen Schichtdicken werden in Tabelle 4.2 mit den Schichtdicken aus Rasterkraftmessungen verglichen. Die in Tabelle 4.2 angegebenen Schichtdicken aus AFM-Messungen wurden für die jeweilige Ionische Flüssigkeit auf Gold bestimmt. Dabei wurden die Schichtdicken aus dem Abstand zwischen dem Kraftmaximum bei der Annäherung, das der Oberfläche zugeordnet wurde, und dem darauffolgendem Maximum, das der ersten Schicht Moleküle zugeordnet wurde, festgelegt. Für die Systeme, in denen mittels Rasterkraftmessungen nur für eine Schicht, bestehend aus einer Doppellage Ionen (Anion+Kation) die Schichtdicken bestimmt werden konnten, ist dies gekennzeichnet. Die Dicke einer Schicht aus den DTS-Daten liegt bei den lokalen Minima in der Barrierenhöhe. Mit den DTS-Daten ist es im Rahmen des Modells zusätzlich möglich die Dicke der innersten Schicht, die überwiegend aus Kationen besteht, zu bestimmen.

	[BMP] [TFSA]	[BMIM] [TFSA]	[EMIM] [TFSA]	[BMP] [FSA]
DTS-Messung /Å	≈4-5	≈3-4	≈4-5	≈6-7
AFM-Messung /Å	4.7[165]	3.2*[166]	6.5[155]	6.7[96]
Zellpotential	-1.5 V	-1.0 V	-0.4 V	-1.0 V
der AFM-Messung	vs Pt	vs Pt	vs Pt	vs Pt
Schicht aus:	Kation	Kation	Kation+Anion	Kation+Anion

\*mit FAP Anion

Tab. 4.2.: Vergleich der Schichtdicken der innersten Schicht von AFM-Messungen mit den Schichtdicken die durch das angewendete Modell bei stark negativer Polarisierung der Oberfläche erhalten werden (für [EMIM][FSA] sind keine AFM Messungen vorhanden)

Im positiven Zellpotentialbereich wurden in Simulationen ebenfalls Oszillationen der Ionenverteilung ermittelt, diese führen zu Oszillationen der Elektronendichte. Die Variationen in der Elektronendichte sollten dann im Rahmen des Modells zu Variationen der lokalen Tunnelbarrierenhöhe führen. Diese Variationen der lokalen Tunnelbarrierenhöhe konnten jedoch nicht beobachtet werden. Deshalb stellt sich die Frage warum diese Änderungen nicht beobachtet werden konnten?

Dazu gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten, die jede einzeln für sich oder die in Kombination dazu führen könnten, dass die Oszillationen nicht beobachtet wurden. Zum Einen ist die Tunnelbarriere in diesem Zellpotentialbereich sehr gering, deshalb könnten Änderungen in der lokalen Tunnelbarriere nicht messbar sein.

Zum Anderen werden in manchen AFM-Messungen [125, 166], bei positiven Zellpotentialen geringere Kräfte für die Durchdringung der inneren Ionenschichten gemessen, daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Schichten weniger starr sind. Da die Messungen nur das zeitliche Mittel der Ionenverteilung abbilden, könnten die Maxima durch eine größere Beweglichkeit so stark verbreitert werden, dass sie nicht mehr erkennbar sind. Außerdem bilden die Kationen stärkere Wechselwirkungen mit der Goldoberfläche aus als die Anionen [167], daher ist dies nicht unerwartet. Weiterhin zeigen die AFM Messungen, dass die Schichten umso starrer werden, je weiter das Zellpotential vom PZC entfernt ist [168]. Das PZC liegt in den meisten Ionischen Flüssigkeiten im Bereich von  $\pm 200$  mV (vgl.  $PZC_{[BMP][TFSa]} = -100$  mV [168],  $PZC_{[EMIM][TFSa]} = 0$  mV [169]). Die durchgeführten Messungen sind im negativen Zellpotentialbereich somit bis zu 1000 mV weiter vom PZC entfernt als die, im positiven Zellpotentialbereich durchgeführten. Daher kommt als Erklärung für das Ausbleiben der Oszillationen eine erhöhte Beweglichkeit der Ionen in Betracht. Messungen bei positiveren Zellpotentialen, um diesen Effekt näher zu untersuchen, waren aufgrund der einsetzenden Instabilität des Tunnelkontakts (vermutlich als Folge der Goldoxidation) nicht möglich.

Eine Wechselwirkung der Ionen mit der STM-Spitze kann, da die Spitze ähnlich wie die Oberfläche polarisiert wird, nicht vollständig ausgeschlossen werden. In dieser Arbeit wird jedoch davon ausgegangen, dass aufgrund der rauen Struktur der Spitze, keine stabilen Ionenschichten an der Spitze gebildet werden.

Insgesamt kann die Korrelation der Elektronendichte und der Tunnelbarriere als ein sinnvoller Ansatz zur Interpretation der Messwerte im negativen Zellpotentialbereich gesehen werden. Im negativen Zellpotentialbereich können im Rahmen der verwendeten Interpretation bis zu drei Schichten alternierender Ionen, beginnend mit einer Lage Kationen, gemessen werden (siehe Abb.4.22). Auch die Ergebnisse bei positiven Zellpotentialen stehen dazu nicht in Widerspruch. Im positiven Zellpotentialbereich scheint die Schichtbildung mit dieser Methode jedoch nicht nachweisbar. Aufgrund der geringen Barrierenhöhe kann aber zumindest für die erste Schicht, bei positiven Zellpotentialen, die Aussage getroffen werden, dass es sich um eine anionenreiche

Schicht handeln sollte.

Um weitere Erkenntnisse aus den gemessenen Daten zu gewinnen, ist eine Verbesserung des Modells notwendig. Ein erster Schritt dazu wäre die Berechnung der Elektronendichte mittels Dichte-Funktional-Theorie. Des Weiteren wäre es möglich, die in dieser Interpretation nicht berücksichtigten Beiträge, durch Austauschwechselwirkungen, Korrelationswechselwirkungen sowie Coulombwechselwirkungen hinzuzufügen. Schlussendlich wäre dann die Bildung einer Potentialhyperfläche und die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen notwendig.

#### 4.4.2. Ergebnisse und Diskussion der STM-Bilder

In allen untersuchten Systemen war die Aufnahme von STM-Bildern im Modus konstanten Tunnelstroms möglich. Ziel war es laterale Strukturen in Abhängigkeit des Zellpotentials zu untersuchen.

Die Qualität der STM-Bilder nimmt dabei im positiven Zellpotentialbereich stark ab. Bei  $> 500$  mV Zellpotential zeigt sich in allen Flüssigkeiten ein starkes Rauschen. Bei negativeren Zellpotentialen konnten verschiedene Strukturen je nach verwendeter Flüssigkeit und in Abhängigkeit des Zellpotentials beobachtet werden.

STM-Bilder können sehr verschiedene Informationen liefern, je nachdem ob die Goldoberfläche abgebildet wird oder die Adsorbatstruktur. Ebenso ist eine Überlagerung beider Informationen möglich. Welche Informationen abgebildet werden, ist dabei nicht immer eindeutig feststellbar. Bei sehr mobilen Adsorbatschichten, sowie bei sehr kleinen Abständen wird meist die Struktur der Goldoberfläche abgebildet. Bei starren Adsorbatstrukturen und Abständen die größer als die Adsorbatmoleküle sind, können die Strukturen des Adsorbats oder Überstrukturen abgebildet werden.

Alle folgenden STM-Bilder wurden zwischen den Einzelmessungen für die DTS-Messungen aufgenommen. Soweit nicht anders vermerkt, wurde das Zellpotential zunächst auf  $+500$  mV eingestellt und dann für jeweils 10 min bei diesem Zellpotential gehalten. Dann wurden bei diesem Zellpotential die DTS-Messungen durchgeführt und die Bilder aufgenommen. Anschließend wurde das Zellpotential um 100 mV verringert und wieder 10 min gewartet, bevor die nächsten Messungen durchgeführt wurden. Auf diese Weise wurde der untersuchte Zellpotentialbereich „abgetastet“. Die Bilder wurden typischerweise mit  $500 \times 500$  Punkten aufgezeichnet, die Aufnahme eines Bilds dauerte 50 s.



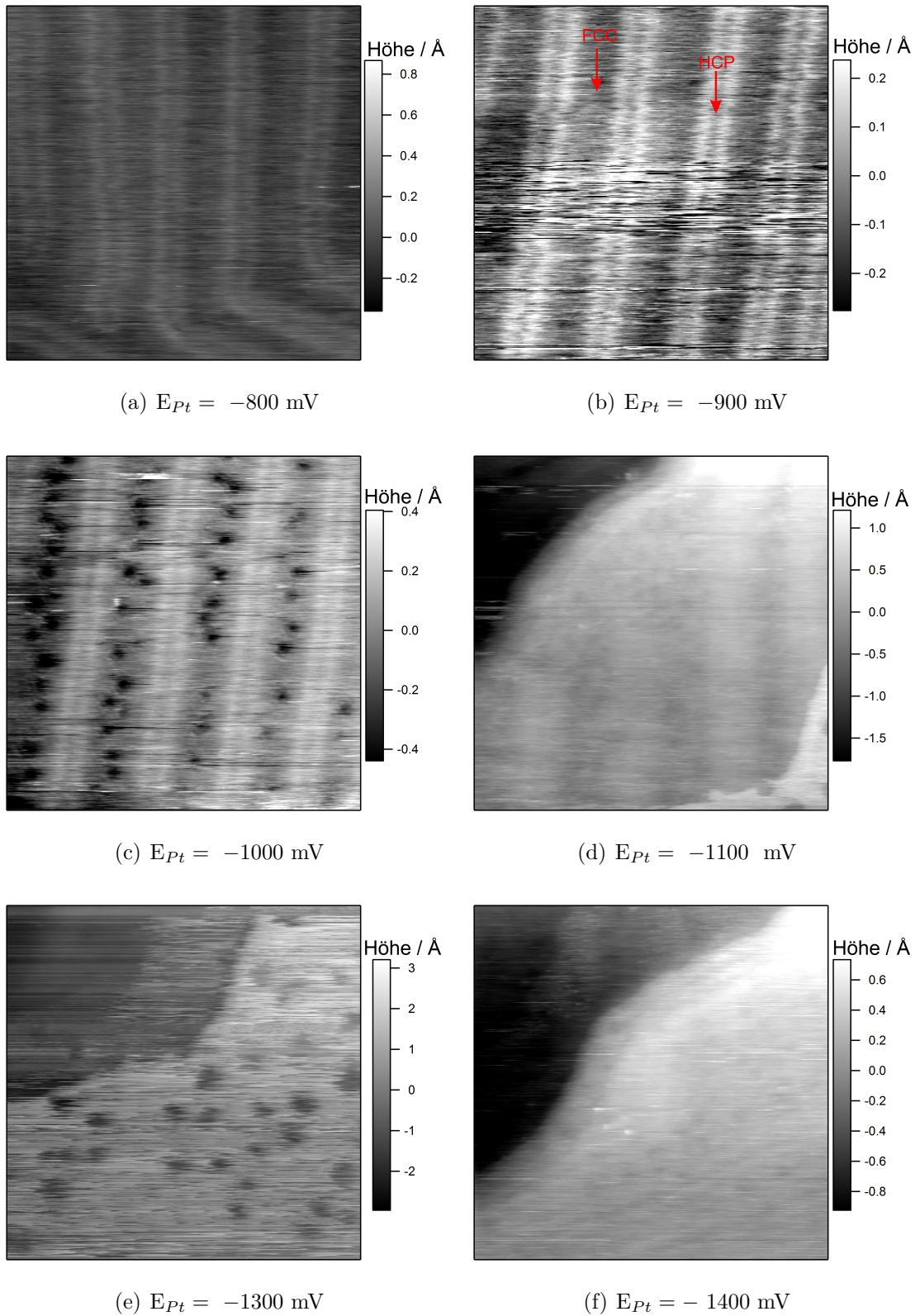


Abb. 4.26.: STM-Bilder aufgenommen in [BMP][TFSA] in der zeitlichen Abfolge von a) bis f) : Größe 70x70 nm;  $U_T=100$  mV;  $I_T \approx 1$  nA

Die Bilderserie in Abbildung 4.26 zeigt eine Sequenz, die in [BMP][TFSA] aufgenommen wurde. Die Sequenz wurde beginnend mit dem größten Zellpotential aufgenommen, als letztes Bild wurde das Bild bei einem Zellpotential von -1400 mV aufgenommen.

Bei Zellpotentialen  $\leq -800$  mV konnte die  $22 \times \sqrt{3}$  Struktur („Herringbone“) beobachtet werden. Bei Zellpotentialen  $> -800$  mV wurde keine rekonstruierte Oberfläche beobachtet. Die Rekonstruktion besteht aus flächenzentriert kubischen (FCC) Flächen und hexagonal dichtest gepackte (HCP) Oberflächen [170]. Die beiden verschiedenen Flächen sind in Abb.4.26 b) markiert. Bei -1000 mV Zellpotential bilden sich in [BMP][TFSA] auf den FCC-Flächen der Rekonstruktion Löcher mit einer gemessenen Tiefe von  $\geq 0.6$  Å und einem Durchmesser zwischen  $\approx 17$  und  $33$  Å. Durch die geringe Ausdehnung der Löcher in X und Y Richtung und die verwendete Scangeschwindigkeit, ist die gemessene Tiefe möglicherweise geringer als die topographische. Bei einem Zellpotential von  $-1100$  mV ist die  $22 \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion kaum mehr erkennbar, jedoch sind die Löcher noch auf die ehemaligen FCC-Flächen beschränkt. Die Tiefe der Löcher bei  $-1300$  mV ist mit  $\geq 2+$  Å fast so tief wie das Fehlen einer Monolage Gold ( $\approx 2.3$  Å [171]). Die  $22 \times \sqrt{3}$  Struktur kann nicht mehr beobachtet werden. Bei Zellpotentialen von  $-1400$  mV sind nur noch geringe Höhenunterschied innerhalb der Oberfläche zu erkennen. Stufenkanten sind immer doch deutlich zu erkennen.

Abbildung 4.27 zeigt eine Bildsequenz in [BMP][FSA], die in der gezeigten Reihenfolge von a) bis e) aufgenommen wurde.

Bei den Bildern bei -2000 mV und bei -1500 mV Zellpotential wird eine rekonstruierte Oberfläche, deren Rekonstruktion der  $22 \times \sqrt{3}$  Struktur ähnelt, beobachtet. Nach der Aufnahme bei -1500 mV Zellpotential wurde das Zellpotential auf 500 mV umgestellt, woraufhin die rekonstruierte Oberfläche sofort nicht mehr beobachtbar war. Die Oberfläche weist dann im Zellpotentialbereich von 500 mV bis -400 mV leichte Erhöhungen mit einer Höhe von  $\approx 1$  Å auf. Im Bereich von -400 mV bis -800 mV Zellpotential wird eine glatte unrekonstruierte Oberfläche abgebildet. Ab Zellpotentialen  $\leq -900$  mV wird erneut eine rekonstruierte Oberfläche beobachtet.

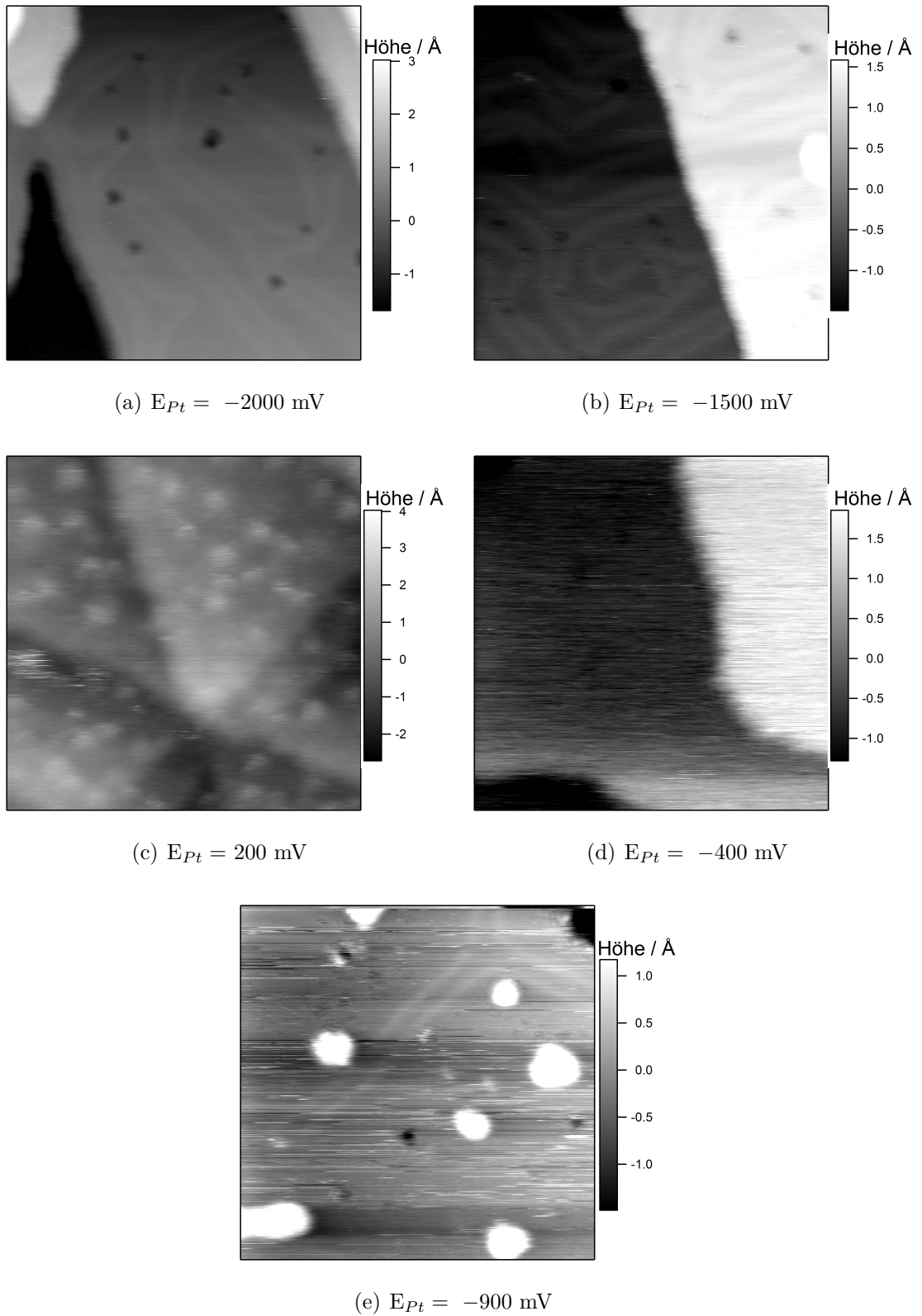


Abb. 4.27.: STM-Bilder aufgenommen in [BMP][FSA] in der zeitlichen Abfolge von a) bis d) : Größe 70x70 nm;  $U_T=100$  mV;  $I_T \approx 1$  nA

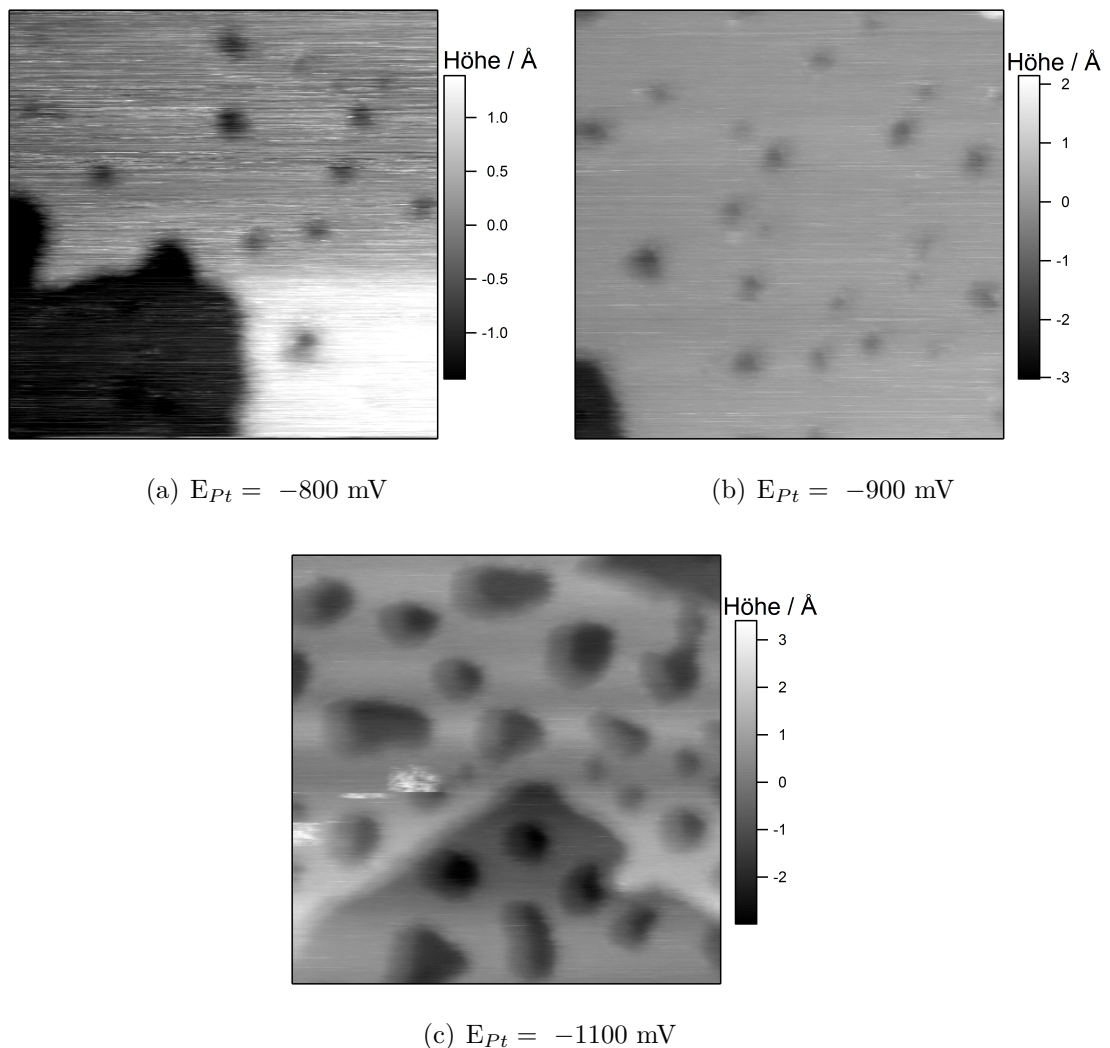


Abb. 4.28.: STM-Bilder aufgenommen in [BMIM][TFSA] in der zeitlichen Abfolge von a) bis c) : Größe 70x70 nm;  $U_T=100 \text{ mV}$ ;  $I_T \approx 1 \text{ nA}$

In Abbildung 4.28 ist eine Abfolge von STM-Bildern, die in der gezeigten Reihenfolge(a,b,c) in [BMIM][TFSA] aufgenommen wurden, dargestellt.

Bei Bildern in [BMIM][TFSA] wurden im gesamten negativen Zellpotentialbereich typischerweise kleine Löcher mit einer Tiefe von  $\approx 2 \text{ \AA}$  in der Oberfläche beobachtet. Bei Zellpotentialen  $\leq -1100 \text{ mV}$  werden die Löcher größer und tiefer(bis  $\approx 5 \text{ \AA}$ ).

Eine Abfolge von STM-Bildern, aufgenommen in [EMIM][TFSA], aufgenommen in der Reihenfolge a, b, c, ist in Abbildung 4.29 gezeigt.

In den STM-Bildern in [EMIM][TFSA] (siehe Abb.4.29)verändert sich die Oberflächenstruktur ab einem Zellpotential von  $-900 \text{ mV}$ . Die vorher glatte Oberfläche

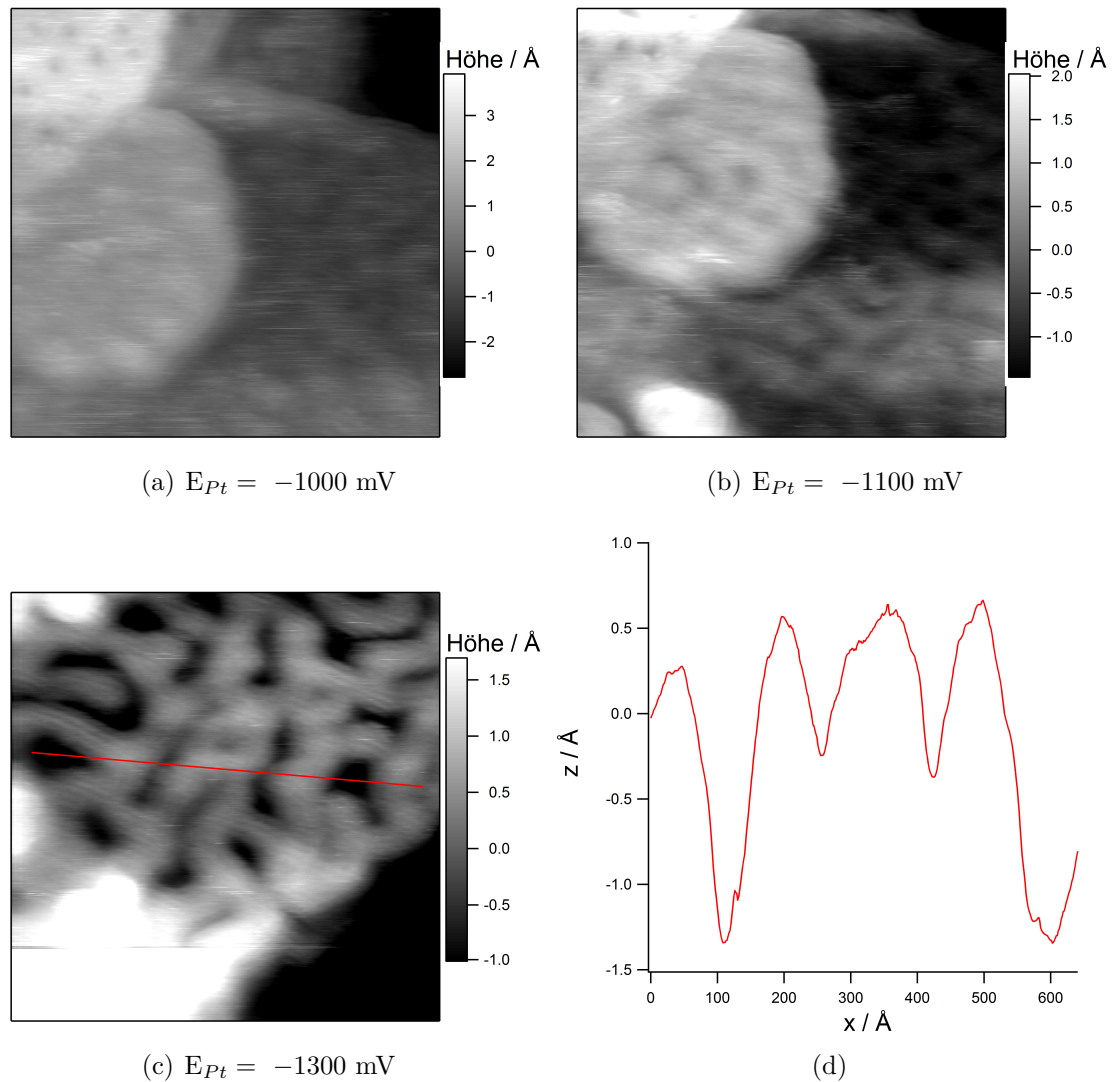


Abb. 4.29.: STM-Bilder aufgenommen in [EMIM][TFSA] in der zeitlichen Abfolge von a) bis c): Größe 70x70 nm;  $U_T=100 \text{ mV}$ ;  $I_T \approx 1 \text{ nA}$ ; (d) Höhenprofil zu (c)

zeigt ab diesem Zellpotential leichte Erhöhungen und Vertiefungen ( $< 1 \text{ \AA}$ ). Ab  $-1000 \text{ mV}$  sind kleinere Löcher und größere Erhöhungen zu erkennen. Wird das Zellpotential weiter verringert bildet sich zuerst eine schwach ausgeprägte wurmartige Struktur, die ab einem Zellpotential von  $-1300 \text{ mV}$  deutlich hervortritt, die Höhe der „Würmer“ ist mit bis zu  $2 \text{ \AA}$  nahe an der Höhe einer Monolage Goldatome. In der Bachelorarbeit von P. Lavrova wurden identische Strukturen beobachtet [172]. Innerhalb der Würmer ist eine streifenförmige Substruktur, deren Streifen  $\approx 10 \text{ \AA}$  breit sind, zu erkennen.

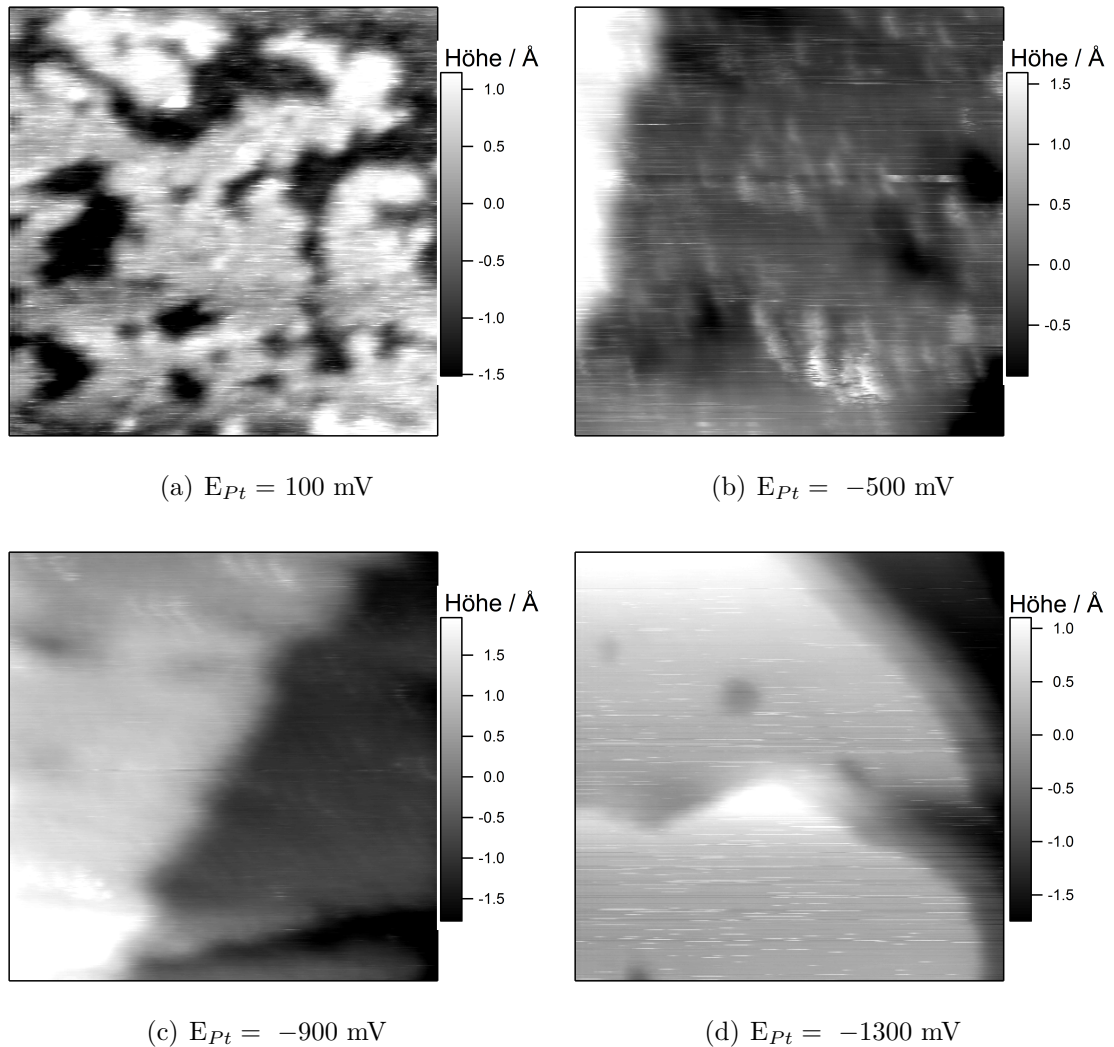


Abb. 4.30.: STM-Bilder aufgenommen in [EMIM][FSA] in der zeitlichen Abfolge von a) bis d): Größe 70x70 nm;  $U_T=100 \text{ mV}$ ;  $I_T \approx 1 \text{ nA}$

Die in Abbildung 4.30 gezeigten STM-Bilder, sind ausgewählte Bilder mit repräsentativen Oberflächenstrukturen die in [EMIM][FSA] beobachtet wurden. Die Bilder wurden in der gezeigten Reihenfolge vom positivsten Zellpotential bis zum negativsten Zellpotential aufgenommen.

Bei einem Zellpotential von 100 mV ist eine wurmartige Struktur zu erkennen, die der in [EMIM][TFSA] ähnelt. Die Höhendifferenz zwischen den Erhöhungen und den Vertiefungen beträgt 2-3 Å. Wird das Zellpotential verringert, wird die Struktur aufgelöst und bei Zellpotentialen zwischen -500 mV und -1200 mV sind leichte Erhöhungen zu erkennen, die Erhöhungen sind 0.1 -0.4 Å hoch (exemplarisch sind zwei Bilder aus diesem Zellpotentialbereich gezeigt). Bei Zellpotentialen  $\leq -1300 \text{ mV}$

wird eine glatte Oberfläche abgebildet.

In den aufgenommenen STM-Bildern ist eine Gemeinsamkeit der Flüssigkeiten mit  $[\text{BMP}]^+$  Kation erkennbar. Sowohl in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$ , als auch in  $[\text{BMP}][\text{FSA}]$  konnte die  $22 \times \sqrt{3}$  Struktur bei negativen Zellpotentialen beobachtet werden. Die rekonstruierte Oberfläche weist eine um 4% höhere Dichte, im Vergleich zur Volumenphase auf [173]. Die dazu benötigten Atome müssen entweder aus der Oberfläche oder von Stufenkanten stammen, dadurch könnte es bei der Bildung der Rekonstruktion zu monoatomar tiefen Löchern kommen, allerdings wurde in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  keine Lochbildung bei der Ausbildung der Rekonstruktion beobachtet. Bevor die Rekonstruktion beobachtet werden konnte, wurden in beiden Flüssigkeiten glatte unrekonstruierte Oberflächen beobachtet. Aus den Bildern geht nicht hervor, ob die Oberfläche sich rekonstruiert oder die rekonstruierte Oberfläche nur bei bestimmten Zellpotentialen sichtbar wird. In  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  (s. Abb. 4.26) wird die Rekonstruktion im Zellpotentialbereich von -800 mV bis einschließlich -1200 mV beobachtet. Die  $22 \times \sqrt{3}$  Oberflächenstruktur wurde an Gold(111)-Oberflächen in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  bereits zuvor beobachtet [129, 174].

In  $[\text{BMP}][\text{FSA}]$  konnte die  $22 \times \sqrt{3}$  Oberflächenstruktur nur in einem Experiment dieser Arbeit beobachtet werden. Dabei wurde die Rekonstruktion bei -2000 mV beobachtet, die Struktur konnte anschließend auch nach einer Erhöhung des Zellpotentials auf -1500 mV weiterhin beobachtet werden. Bei einer Änderung des Zellpotentials auf 500 mV war die  $22 \times \sqrt{3}$  Oberflächenstruktur sofort nicht mehr beobachtbar, stattdessen traten die Erhöhungen, die in Abbildung 4.27 c) gezeigt sind auf. Diese Erhöhungen könnten teilweise, auf die aus der Auflösung der  $22 \times \sqrt{3}$  Oberflächenstruktur stammenden Goldatome, zurückzuführen sein. Bei erneuter Verringerung des Zellpotentials wurde die  $22 \times \sqrt{3}$  Oberflächenstruktur bereits bei -900 mV beobachtet.

In den Flüssigkeiten mit  $[\text{EMIM}]^+$  Kation sind jeweils wurmartige Strukturen erkennbar. In anderen Arbeiten wurden solche Strukturen auch in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  beobachtet [93], dies konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Die Höhe der Struktur in  $[\text{EMIM}][\text{TFSA}]$  ermöglicht die Interpretation, dass es sich bei der Struktur um die Goldoberfläche handelt, dagegen spricht jedoch die innerhalb der „Würmer“ auftretende streifenförmige Substruktur (siehe Abb. 4.29 c)), sowie die Reversibilität bei positiveren Zellpotentialen. Die Streifen innerhalb der „Würmer“ sind ca. 10 Å breit, es könnte sich bei den Streifen also um je zwei Ka-

tionen oder zwei Anionen handeln. Es dauert mehrere Stunden um die Strukturen bei positivem Zellpotential wieder aufzulösen und wieder eine glatte Oberfläche zu erhalten. Auch die zuvor gebildeten flacheren Erhöhungen und Vertiefungen, deuten eher auf Variationen in der Zusammensetzung oder in Variationen der Ausrichtung der Ionen in der Grenzschicht hin, die mit zunehmender negativer Polarisierung der Oberfläche weiter zunehmen. Wie Tabelle 4.1 entnommen werden kann, würde der Wechsel von einer senkrechten Ausrichtung, zu einer planaren Ausrichtung, bei der der Ring parallel zur Oberfläche steht, eine Höhendifferenz von 1.6 Å verursachen. Die gemessene Höhendifferenz ist zwar etwas höher, allerdings ist die Abweichung nicht so groß, dass diese nicht durch weitere Effekte (Veränderung der Barriere, veränderter Abstand zur Oberfläche) erklärt werden könnte. Diese Umorientierung des Kations ist bereits in der Literatur diskutiert [175]. Das Aussehen und die Bildung der wurmartigen Struktur ist nahezu identisch zu einem, durch spinodale Entmischung gebildeten, 2-Phasensystem [176, 177]. Eine spinodale Entmischung ist dann möglich, wenn das untersuchte System schnell aus dem Gleichgewichtszustand gebracht wird, dabei muss die Diffusion ausreichend gehemmt sein, um das Wachstum von Keimen zu verhindern. Da die Beweglichkeit der Ionen an der Oberfläche stark eingeschränkt ist, könnte eine solche Entmischung in diesem System möglich sein. Die zwei Phasen könnten in diesem Fall aus Domänen von aufgerichteten Kationen und parallel zur Oberfläche ausgerichteten Kationen bestehen. Mittels der DTS-Messung war keine Unterscheidung der Würmer und Vertiefungen möglich, die Präzision der X-Y Position ist möglicherweise nicht ausreichend um die circa 5 nm breiten Strukturen getrennt zu untersuchen.

In den STM-Bildern in [EMIM][FSA] ist eine ähnliche Struktur wie in [EMIM][TFSA] bereits bei einem Zellpotential von 100 mV zu erkennen (siehe Abb.4.30). Die Struktur unterscheidet sich von der Struktur in [EMIM][TFSA] dadurch, dass die „Würmer“ weniger uniform sind. Die Höhendifferenz zwischen den Erhöhungen und den Vertiefungen beträgt 2-3 Å und ist damit etwas größer als in [EMIM][TFSA]. Da die Struktur schon bei positiven Zellpotentialen auftritt, könnte die Struktur trotz der Ähnlichkeit zu der Struktur in [EMIM][TFSA] eine andere Ursache haben. Bei diesem Zellpotential ist es noch möglich, dass sich sowohl Anionen als auch Kationen auf der Goldoberfläche befinden. In diesem Fall könnten die Erhöhungen und Vertiefungen entweder nur aus Kationen oder nur aus Anionen bestehen. Welche Ionen als Erhöhungen und welche als Vertiefung abgebildet werden, ist nicht eindeutig bestimmbar, da die Höhe der Abbildung zum einen von der Orientierung, aber zum Anderen auch von der Tunnelbarrierehöhe beeinflusst wird. Wird das Zellpotential



verringert, wird die Struktur aufgelöst und es sind leichte Erhöhungen zu erkennen, die Erhöhungen sind mit 0.1 -0.4 Å deutlich unter der Höhe einer Monolage Gold und damit möglicherweise durch die Ionische Flüssigkeit verursacht. Die Anzahl der Erhöhungen nimmt mit sinkendem Zellpotential ab. Auch hier kommt als Ursache der Erhöhungen eine aufrechtere Orientierung des Imidazolrings, bei nur schwach negativen Zellpotentialen, in Betracht. Bei einem Zellpotential von -1300 mV ist nur noch eine glatte Oberfläche zu beobachten. Auch in dieser Flüssigkeit zeigt sich, wie auch schon in den [BMP]-haltigen Flüssigkeiten ein Unterschied bei Wechsel des Anions, obwohl im negativen Zellpotentialbereich hauptsächlich Kationen mit der Oberfläche wechselwirken sollten.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal der Bilder in Ionischen Flüssigkeiten ist die Beobachtung von Löchern in der Oberfläche bei negativen Zellpotentialen, allerdings könnten die Löcher verschiedene Ursachen haben.

Eine Ursache für die Bildung der Löcher könnte die Auflösung von Gold sein.

Da die Löcher bei negativen Zellpotentialen auftreten, könnte es sich um eine kathodische Auflösung von Gold handeln. Eine solche kathodische Auflösung von Gold konnte in wässrigen Elektrolyten nach vorheriger anodischer Goldoxidation nachgewiesen werden [178–180]. Dabei wird bei der Reduktion der anodisch gebildeten Goldoxide und Goldhydroxide, Gold aus der Oberfläche gelöst. Eine Auflösung von Gold nach diesem Mechanismus ist jedoch aus zwei Gründen, in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, unwahrscheinlich. Erstens wurden die Experimente unter Schutzgas und möglichst wasserfrei durchgeführt, wodurch die Bildung der Oxide und Hydroxide unwahrscheinlich ist und zweitens wurde der Zellpotentialbereich auf 500 mV im positiven Bereich begrenzt. Dabei wurde keine Oxidation der Goldoberfläche beobachtet. Deshalb müssen andere Mechanismen diskutiert werden. Ein weiterer Mechanismus zur Auflösung von Gold wurde in Anwesenheit von Radikalen beobachtet. Dabei führten Thiolradikale zur Auflösung von Goldoberflächen [179, 180]. Dieser Prozess könnte auch mit anderen Radikalen stattfinden. Der Prozess selbst ist nicht potentialgesteuert, könnte aber, wenn die Bildung der Radikale elektrochemisch erfolgt, bei definierten Zellpotentialen beobachtet werden.

Eine Flüssigkeit in der dieser Prozess vorstellbar wäre ist [BMIM][TFSA], vor allem da die Lochbildung in dieser Flüssigkeit irreversibel war, während in den anderen untersuchten Flüssigkeiten die Löcher reversibel gebildet wurden. Die Irreversibilität deutet auf eine Veränderung der Goldoberfläche hin, da Umorientierungen der

Ionen reversibel sein sollten. Die kathodische Zersetzung von  $[\text{BMIM}]^+$  verläuft über ein  $[\text{BMIM}]$ -Radikal [181]. Das  $[\text{BMIM}]$ -Radikal könnte analog zum Thioloradikal zur Auflösung von Gold führen, dadurch wäre die kathodische Goldauflösung möglicherweise erklärbar. Allerdings sollte die Zersetzung von  $[\text{BMIM}]^+$  erst bei negativeren Zellpotentialen auftreten [182].

Eine andere Ursache für das Auftreten der Löcher in den STM-Bildern könnte die Abbildung der Adsorbatstruktur und mögliche Veränderungen ebendieser sein.

Für die Ursache der beobachteten Lochbildung können in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden. Es könnte sich bei den Löchern in der Oberfläche um das Zersetzungsprodukt der  $[\text{BMP}]$ -Ionen, das nach dem Ablösen der Butylkette entstehende Methylpyrrolidinium, handeln [127]. Wenn bei diesem Zellpotential, wie von Wen u.A. berichtet [130], die Butylketten senkrecht zur Oberfläche stünden, könnten die Löcher durch das Ablösen der Seitenketten erklärt werden, es könnte sich andererseits aber auch um Bereiche handeln in denen sich die Butylketten noch nicht aufgerichtet haben. Die Anzahl der Löcher nimmt bei weiterer Verringerung des Zellpotentials jedoch zunächst zu, die senkrechte Ausrichtung der Butylketten der Kationen sollte aber bei steigendem Zellpotential zunehmen. Das Verschwinden der Löcher bei negativerem Zellpotential würde jedoch wieder zum Ausrichten der Seitenketten passen, da, sobald die Seitenketten alle aufgerichtet sind wieder eine homogene Oberfläche beobachtet werden sollte. Auch das Ablösen der Seitenketten würde zuerst zu einer Zunahme der Löcher führen, aber zu einer homogeneren Oberfläche, sobald sich nur noch Methylpyrrolidiniumionen an der Oberfläche befänden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit in  $[\text{BMP}][\text{TFSA}]$  wäre, dass die Moleküle bei den Zellpotentialen, bei denen die Rekonstruktion sichtbar ist, noch sehr mobil auf der Oberfläche sind und damit die Goldoberfläche abgebildet wird. Wird das Zellpotential weiter verringert, könnten die Moleküle auf der Oberfläche festgesetzt werden und dabei zuerst Inseln bilden, die als Löcher abgebildet werden. Ist dies der Fall, scheint die Adsorption auf FCC-Flächen bevorzugt zu sein. Erst bei noch negativer polarisierter Oberfläche werden dann auch die anderen Flächen bedeckt. Die vollständige Bedeckung würde dann bei Zellpotentialen  $< -1400$  mV erreicht. Die leichten Höhenunterschiede die bei Zellpotentialen  $< -1400$  mV auftreten, ähneln den von Uhl u.a. beobachteten glasartigen Strukturen in UHV-Experimenten an aufgedampften Monolagen bei tiefen Temperaturen [156]. Die von Uhl u.a. beobachteten Strukturen wurden jedoch einer Lage, aus sowohl Anionen wie auch Kationen in gleichem Verhältnis zugeordnet. Die Oberfläche sollte bei Zellpotentialen von

$< -1400$  mV nahezu vollständig durch Kationen bedeckt sein. Aufgrund des Tunnelabstands ist es jedoch auch möglich, dass in den in dieser Arbeit aufgenommenen STM-Bildern die zweite Schicht beobachtet wird. Der Tunnelabstand kann anhand der aufgenommenen DTS-Spektren bestimmt werden und beträgt  $\approx 5-8$  Å.

Die Bilder die in [BMP][FSA] aufgenommen wurden, scheinen dazu im Widerspruch zu stehen, da in [BMP][FSA] im negativen Zellpotentialbereich nur sehr vereinzelt Löcher beobachtet wurden obwohl das Kation sich ähnlich verhalten sollte. Allerdings könnte der Wechsel des Anions diesen Unterschied möglicherweise verursachen. Die Bilder in [EMIM][TFSA] und [EMIM][FSA] zeigen kleinere und relativ flache Löcher  $\leq 1$  Å vor der Ausbildung der wurmartigen Strukturen, deren Ursache bei der Bildung der Struktur bereits diskutiert wurde.

Aus den STM-Bildern wird deutlich, dass die Grenzflächen von Ionischen Flüssigkeiten auch lateral eine Zellpotentialabhängigkeit der beobachteten Strukturen aufweisen. Eine eindeutige Identifikation der beobachteten Strukturen war nicht möglich.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die elektrischen Eigenschaften von Octandithiol und Ferrocenhexanthiol in Mesitylen mit der STM-Bruchkontaktmethode auf Goldoberflächen untersucht. Außerdem wurde die Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten an 111-texturierten Goldoberflächen mittels Distanztunnelspektroskopie-Messungen vertikal zur Oberfläche sowie mit Rastertunnelmikroskopie horizontal zur Oberfläche untersucht.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Octandithiol diente dabei als Prüfmarke für den verwendeten Aufbau und die verwendete Software. Dazu wurden Leitfähigkeitsmessungen und spannungsspektroskopische Untersuchungen an Einzelmolekülkontakten durchgeführt. Die so erhaltenen Leitfähigkeiten und die aus der Spannungsspektroskopie erhaltene Transitionvoltage, stimmen mit den Ergebnissen anderer Gruppen überein und können damit die Funktionsfähigkeit beweisen. Ferrocenhexanthiol wurde ebenfalls durch Leitfähigkeitsmessungen und Spannungsspektroskopie untersucht, dabei wurden für Ferrocenhexanthiol zwei mögliche Leitfähigkeiten bestimmt:  $0.3 G_0$  und  $0.6 G_0$ . Da die größere Leitfähigkeit genau doppelt so hoch ist, wie die geringere Leitfähigkeit, wird davon ausgegangen, dass diese durch eine parallele Kontaktierung zweier Ferrocenhexanthiole verursacht wird. Die große Leitfähigkeit deutet darauf hin, dass der Kontakt nur durch die Ferroceneinheit gebildet wird. Die aus der Spannungsspektroskopie erhaltene Transitionvoltage von  $0.8 \text{ V}$  wird durch einen Anstieg der Zustandsdichte verursacht, der aus der Lage des HOMOs der Ferroceneinheit resultiert.

Bei der Untersuchung der Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten an Gold 111-texturierten Oberflächen konnte die Tunnelbarrierenhöhe in Abhängigkeit des Abstands und des Zellpotentials für fünf verschiedene Ionische Flüssigkeiten gemessen werden.

Für alle Ionischen Flüssigkeiten konnte eine Verringerung der Tunnelbarrierenhöhe für positive Potentiale gefunden werden, die durch eine anionenreiche Schicht an der Oberfläche erklärt werden kann.

Zur Interpretation der gemessenen abstandsabhängigen Tunnelbarrierenhöhenvariationen bei stark negativen Zellpotentialen wurden, mit Ionendichten aus Simulationen, Elektronendichten berechnet. Die so berechneten Elektronendichten konnten

für negative Potentiale mit der gemessenen Tunnelbarrierenhöhe korreliert werden. Dabei traten Maxima der lokalen Barrierenhöhe bei Maxima der Elektronendichte auf. Durch diese Interpretation konnte die Lagenbildung in Ionischen Flüssigkeiten bestätigt werden. Die Lagen bestehen bei stark negativen Potentialen alternierend aus kationenreichen und anionenreichen Schichten, wobei die erste Schicht überwiegend aus Kationen besteht.

Die STM-Bilder zeigen eine Potentialabhängigkeit der lateral auftretenden Strukturen, wobei eine Aufklärung der Zusammensetzung der beobachteten Strukturen nicht möglich war.

Sowohl aus den DTS-Messungen, als auch den Bildern geht hervor, dass die Struktur der Grenzschicht von Ionischen Flüssigkeiten an 111-texturierten Goldoberflächen nicht von einem der Ionen bestimmt wird, sondern aus dem komplexen Zusammenwirken von Kationen und Anionen.



# Literaturverzeichnis

- [1] I. Ferain, C. A. Colinge und J.-P. Colinge. „Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors“. *Nature* 479.7373 (2011), S. 310–316.
- [2] L. Filipovic und T. Grasser. „Editorial for the Special Issue on Miniaturized Transistors“. *Micromachines* 10.5 (2019).
- [3] R. W. Keyes. „Physical limits of silicon transistors and circuits“. *Reports on Progress in Physics* 68.12 (2005), S. 2701–2746.
- [4] J. Robertson. „High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors“. *Reports on Progress in Physics* 69.2 (2006), S. 327–396.
- [5] A. Aviram und M. A. Ratner. „Molecular rectifiers“. *Chemical Physics Letters* 29.2 (1974), S. 277–283.
- [6] F. L. Carter. „Molecular level fabrication techniques and molecular electronic devices“. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 1.4 (1983), S. 959.
- [7] F. L. Carter. „The molecular device computer: Point of departure for large scale cellular automata“. *Physica D: Nonlinear Phenomena* 10.1 (1984), S. 175–194.
- [8] A. Aviram. „Molecules for memory, logic, and amplification“. *Journal of the American Chemical Society* 110.17 (1988), S. 5687–4692.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Physical Review Letters* 49.1 (1982), S. 57–61.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscope“. *Physical Review Letters* 56.9 (1986), S. 930–933.
- [11] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour und P. S. Weiss. „Are Single Molecular Wires Conducting?“ *Science* 271.5256 (1996), S. 1705–1707.
- [12] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R. P. Andres und R. Reifenberger. „Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure“. *Physical Review B* 52.12 (1995), S. 9071–9077.

- [13] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin und R. Reifenberger. „Coulomb Staircase at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanostructure“. *Science* 272.5266 (1996), S. 1323–1325.
- [14] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. Burgin und J. Tour. „Conductance of a Molecular Junction“. *Science* 278.5336 (1997), S. 252–254.
- [15] A. Yazdani, D. M. Eigler und N. D. Lang. „Off-Resonance Conduction Through Atomic Wires“. *Science* 272.5270 (1996), S. 1921–1924.
- [16] M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour und P. S. Weiss. „Insertion, Conductivity, and Structures of Conjugated Organic Oligomers in Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au(111)“. *Journal of the American Chemical Society* 120.12 (1998), S. 2721–2732.
- [17] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler. „Spectroscopy of a single adsorbed atom“. *Physical Review B* 48.4 (1993), S. 2851–2854.
- [18] R. M. Metzger, T. Xu und I. R. Peterson. „Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes“. *The Journal of Physical Chemistry B* 105.30 (2001), S. 7280–7290.
- [19] B. Xu und N. J. Tao. „Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions“. *Science* 301.5637 (2003), S. 1221–1223.
- [20] C. Huang, A. V. Rudnev, W. Hong und T. Wandlowski. „Break junction under electrochemical gating: Testbed for single-molecule electronics“. *Chemical Society reviews* 44.4 (2015), S. 889–901.
- [21] H. Li, F. Endres und R. Atkin. „Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)-ionic liquid interface as a function of potential“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15.35 (2013), S. 14624–14633.
- [22] B. Capozzi, Q. Chen, P. Darancet, M. Kotiuga, M. Buzzeo, J. B. Neaton, C. Nuckolls und L. Venkataraman. „Tunable charge transport in single-molecule junctions via electrolytic gating“. *Nano letters* 14.3 (2014), S. 1400–1404.



- [23] M. Baghernejad, D. Z. Manrique, C. Li, T. Pope, U. Zhumaev, I. Pobelov, P. Moreno-García, V. Kaliginedi, C. Huang, W. Hong, C. Lambert und T. Wandlowski. „Highly-effective gating of single-molecule junctions: An electrochemical approach“. *Chemical communications (Cambridge, England)* 50.100 (2014), S. 15975–15978.
- [24] K. Luka-Guth, S. Hambsch, A. Bloch, P. Ehrenreich, B. M. Briechele, F. Kilibarda, T. Sendler, D. Sysoiev, T. Huhn, A. Erbe und E. Scheer. „Role of solvents in the electronic transport properties of single-molecule junctions“. *Beilstein journal of nanotechnology* 7 (2016), S. 1055–1067.
- [25] E. G. McRae. „Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts“. *The Journal of Physical Chemistry* 61.5 (1957), S. 562–572.
- [26] N. J. Kay, S. J. Higgins, J. O. Jeppesen, E. Leary, J. Lycoops, J. Ulstrup und R. J. Nichols. „Single-molecule electrochemical gating in ionic liquids“. *Journal of the American Chemical Society* 134.40 (2012), S. 16817–16826.
- [27] M. Deetlefs, M. Faselow und K. R. Seddon. „Ionic liquids: The view from Mount Improbable“. *RSC Advances* 6.6 (2016), S. 4280–4288.
- [28] C. J. Chen. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. 2. ed., repr. with corr. Bd. 64. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013.
- [29] J. Tersoff. „Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States“. *Physical Review Letters* 57.4 (1986), S. 440–443.
- [30] J. Bardeen. „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. *Physical review letters* 6.2 (1961), S. 57–60.
- [31] J. Tersoff und D. Hamann. „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Physical review letters* 50.25 (1983), S. 1998–2001.
- [32] N. D. Lang. „Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope“. *Physical Review Letters* 56.11 (1986), S. 1164–1167.
- [33] V. A. Ukraintsev. „Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy“. *Physical Review B* 53.16 (1995), S. 11176–11185.
- [34] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam und T. Jacob. „Die Au(111)-Elektrolyt-Grenzschicht: Eine Tunnelspektroskopie- und DFT-Untersuchung“. *Angewandte Chemie* 119.46 (2007), S. 9061–9064.

- [35] N. D. Lang. „Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy“. *Physical Review B* 37.17 (1988), S. 10395–10398.
- [36] J. Tersoff. „Sample-dependent resolution in scanning tunneling microscopy“. *Physical Review B* 39.2 (1989), S. 1052–1057.
- [37] J. Pan, T. W. Jing und S. M. Lindsay. „Tunneling Barriers in Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy“. *The Journal of Physical Chemistry* 98.16 (1994), S. 4205–4208.
- [38] G. Nagy. „Structure of platinum/water interface as reflected by STM measurements“. *Electrochimica Acta* 40.10 (1995), S. 1417–1420.
- [39] G. Nagy, D. Mayer und T. Wandlowski. „Distance tunnelling characteristics of solid/liquid interfaces: Au(111)/Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>“. *PhysChemComm* 5.17 (2002), S. 112.
- [40] M. Hugelmann und W. Schindler. „Tunnel barrier height oscillations at the solid/liquid interface“. *Surface Science* 541.1-3 (2003), S. L643–L648.
- [41] W. Schindler, M. Hugelmann und P. Hugelmann. „In situ scanning probe spectroscopy at nanoscale solid/liquid interfaces“. *Electrochimica Acta* 50.15 (2005), S. 3077–3083.
- [42] W. Schmickler. „Tunneling of electrons through thin layers of water“. *Surface Science* 335 (1995), S. 416–421.
- [43] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland und J. Jortner. „Electron localization in water clusters. I. Electron–water pseudopotential“. *The Journal of Chemical Physics* 88.7 (1988), S. 4421–4428.
- [44] I. Benjamin, D. Evans und A. Nitzan. „Electron tunneling through water layers: Effect of layer structure and thickness“. *The Journal of Chemical Physics* 106.16 (1997), S. 6647–6654.
- [45] U. Peskin, Å. Edlund, I. Bar-On, M. Galperin und A. Nitzan. „Transient resonance structures in electron tunneling through water“. *The Journal of Chemical Physics* 111.16 (1999), S. 7558–7566.
- [46] J. Halbritter, Repphun, Vinzelberg, staikov und Lorenz. „Tunneling mechanism in electrochemical STM-distance and voltage tunneling spectroscopy“. *Electrochimica Acta* 40.10 (1995), S. 1385–1394.
- [47] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam und T. Jacob. „Tunneling behavior of electrified interfaces“. *Surface Science* 602.7 (2008), S. 1401–1407.

- [48] X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay und N. Tao. „Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule-Electrode Contacts“. *Journal of the American Chemical Society* 128.6 (2006), S. 2135–2141.
- [49] M. Kiguchi und S. Kaneko. „Single molecule bridging between metal electrodes“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15.7 (2013), S. 2253–2267.
- [50] T. Hines, I. Diez-Perez, J. Hihath, H. Liu, Z.-S. Wang, J. Zhao, G. Zhou, K. Müllen und N. Tao. „Transition from tunneling to hopping in single molecular junctions by measuring length and temperature dependence“. *Journal of the American Chemical Society* 132.33 (2010), S. 11658–11664.
- [51] Z. Xie, I. Bâldea, C. E. Smith, Y. Wu und C. D. Frisbie. „Experimental and Theoretical Analysis of Nanotransport in Oligophenylene Dithiol Junctions as a Function of Molecular Length and Contact Work Function“. *ACS nano* 9.8 (2015), S. 8022–8036.
- [52] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie und J. G. Kushmerick. „Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions“. *Physical review letters* 97.2 (2006), S. 026801.
- [53] J. G. Simmons. „Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film“. *Journal of Applied Physics* 34.6 (1963), S. 1793–1803.
- [54] M. Araidai und M. Tsukada. „Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin“. *Physical Review B* 81.23 (2010), S. 235114.
- [55] I. Bâldea. „Interpretation of stochastic events in single-molecule measurements of conductance and transition voltage spectroscopy“. *Journal of the American Chemical Society* 134.18 (2012), S. 7958–7962.
- [56] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinye, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi und G. M. Whitesides. „Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers“. *Journal of the American Chemical Society* 123.21 (2001), S. 5075–5085.
- [57] B. Mann und H. Kuhn. „Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers“. *Journal of Applied Physics* 42.11 (1971), S. 4398–4405.

- [58] M. Manolova, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, A. Romanyuk und P. Oelhafen. „Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine SAM“. *Surface Science* 590.2-3 (2005), S. 146–153.
- [59] V. Obersteiner, D. A. Egger und E. Zojer. „Impact of Anchoring Groups on Ballistic Transport: Single Molecule vs Monolayer Junctions“. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.36 (2015), S. 21198–21208.
- [60] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin und S. Palacin. „Electron transport through a metal-molecule-metal junction“. *Physical Review B* 59.19 (1999), S. 12505–12513.
- [61] R. Frisenda, G. D. Harzmann, J. A. Celis Gil, J. M. Thijssen, M. Mayor und van der Zant, Herre S. J. „Stretching-Induced Conductance Increase in a Spin-Crossover Molecule“. *Nano Letters* (2016).
- [62] Y. Li, N. L. Haworth, L. Xiang, S. Ciampi, M. L. Coote und N. Tao. „Mechanical Stretching-Induced Electron-Transfer Reactions and Conductance Switching in Single Molecules“. *Journal of the American Chemical Society* 139.41 (2017), S. 14699–14706.
- [63] V. B. Engelkes, J. M. Beebe und C. D. Frisbie. „Length-dependent transport in molecular junctions based on SAMs of alkanethiols and alkanedithiols: Effect of metal work function and applied bias on tunneling efficiency and contact resistance“. *Journal of the American Chemical Society* 126.43 (2004), S. 14287–14296.
- [64] S. Guo, J. Hihath, I. Díez-Pérez und N. Tao. „Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier height“. *Journal of the American Chemical Society* 133.47 (2011), S. 19189–19197.
- [65] S. A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, M. S. Fuhrer und L. R. Sita. „Near-perfect conduction through a ferrocene-based molecular wire“. *Physical Review B* 71.24 (2005), S. 2677.
- [66] Q. Lu, C. Yao, X. Wang und F. Wang. „Enhancing Molecular Conductance of Oligo( p -phenylene ethynylene)s by Incorporating Ferrocene into Their Backbones“. *The Journal of Physical Chemistry C* 116.33 (2012), S. 17853–17861.

- [67] C. Bickmann. „STM break-junction Messung an funktionalisiertem Ferrocen“. unveröffentlichte Masterrarbeit KIT, 2016.
- [68] H. Vazquez, R. Skouta, S. Schneebeli, M. Kamenetska, R. Breslow, L. Venkataraman und M. S. Hybertsen. „Probing the conductance superposition law in single-molecule circuits with parallel paths“. *Nature nanotechnology* 7.10 (2012), S. 663–667.
- [69] I. Báldea, Z. Xie und C. D. Frisbie. „Uncovering a law of corresponding states for electron tunneling in molecular junctions“. *Nanoscale* 7.23 (2015), S. 10465–10471.
- [70] W. Sheng, Z. Y. Li, Z. Y. Ning, Z. H. Zhang, Z. Q. Yang und H. Guo. „Quantum transport in alkane molecular wires: Effects of binding modes and anchoring groups“. *The Journal of Chemical Physics* 131.24 (2009), S. 244712.
- [71] H. Häkkinen. „The gold-sulfur interface at the nanoscale“. *Nature chemistry* 4.6 (2012), S. 443–455.
- [72] C. M. Kim und J. Bechhoefer. „Conductive probe AFM study of Pt-thiol and Au-thiol contacts in metal-molecule-metal systems“. *The Journal of Chemical Physics* 138.1 (2013).
- [73] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold und F. Evers. „Charge transport in single Au / alkanedithiol / Au junctions: Coordination geometries and conformational degrees of freedom“. *Journal of the American Chemical Society* 130.1 (2008), S. 318–326.
- [74] W. Haiss, S. Martín, E. Leary, H. van Zalinge, S. J. Higgins, L. Bouffier und R. J. Nichols. „Impact of Junction Formation Method and Surface Roughness on Single Molecule Conductance“. *The Journal of Physical Chemistry C* 113.14 (2009), S. 5823–5833.
- [75] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li und N. J. Tao. „Measurement of single-molecule conductance“. *Annual review of physical chemistry* 58 (2007), S. 535–564.
- [76] X. D. Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. Primak, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris und S. M. Lindsay. „Making electrical contacts to molecular monolayers“. *Nanotechnology* 13.1 (2001), S. 5–14.
- [77] J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie und J. G. Kushmerick. „Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy“. *ACS nano* 2.5 (2008), S. 827–832.

- [78] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee und N. R. Armstrong. „Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV–Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols“. *The Journal of Physical Chemistry B* 107.42 (2003), S. 11690–11699.
- [79] S. Afsari, Z. Li und E. Borguet. „Orientation-controlled single-molecule junctions“. *Angewandte Chemie (International ed.)* 53.37 (2014), S. 9771–9774.
- [80] F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang und N. Tao. „Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules“. *Journal of the American Chemical Society* 128.49 (2006), S. 15874–15881.
- [81] R. K. Bohn und A. Haaland. „On the molecular structure of ferrocene,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ “. *Journal of Organometallic Chemistry* 5.5 (1966), S. 470–476.
- [82] T. Uehara, R. V. Belosludov, A. A. Farajian, H. Mizuseki und Y. Kawazoe. „Electronic and Transport Properties of Ferrocene: Theoretical Study“. *Japanese Journal of Applied Physics* 45.4B (2006), S. 3768–3771.
- [83] Y.-Y. Sun, Z.-L. Peng, R. Hou, J.-H. Liang, J.-F. Zheng, X.-Y. Zhou, X.-S. Zhou, S. Jin, Z.-J. Niu und B.-W. Mao. „Enhancing electron transport in molecular wires by insertion of a ferrocene center“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16.6 (2014), S. 2260–2267.
- [84] W. Liu, F. Maaß, M. Willenbockel, C. Bronner, M. Schulze, S. Soubatch, F. S. Tautz, P. Tegeder und A. Tkatchenko. „Quantitative Prediction of Molecular Adsorption: Structure and Binding of Benzene on Coinage Metals“. *Physical review letters* 115.3 (2015), S. 036104.
- [85] V. Bhatt. „Chapter 7 - Basic Organometallic Chemistry“. In: *Essentials of Coordination Chemistry*. Hrsg. von V. Bhatt. Academic Press, 2016, S. 173–190.
- [86] L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, H. J. W. Zandvliet, M. Homberger, U. Simon und R. Waser. „Field-emission resonances at tip/alpha,omega-mercaptopalkyl ferrocene/Au interfaces studied by STM“. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 5.4 (2009), S. 496–502.
- [87] G. Zhang, H. Zhang, M. Sun, Y. Liu, X. Pang, X. Yu, B. Liu und Z. Li. „Substitution effect on the geometry and electronic structure of the ferrocene“. *Journal of computational chemistry* 28.14 (2007), S. 2260–2274.

- [88] Y. Yokota, S. Akiyama, Y. Kaneda, A. Imanishi, K. Inagaki, Y. Morikawa und K.-i. Fukui. „Density Functional Theory Investigations of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Electronic State Changes Induced by Electric Dipole Field of Coadsorbed Species“. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.16 (2016), S. 8684–8692.
- [89] A. A. Kornyshev. „Double-layer in ionic liquids: Paradigm change?“ *The journal of physical chemistry B* 111.20 (2007), S. 5545–5557.
- [90] R. G. Horn, D. F. Evans und B. W. Ninham. „Double-layer and solvation forces measured in a molten salt and its mixtures with water“. *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 3531–3537.
- [91] S. Perkin, T. Albrecht und J. Klein. „Layering and shear properties of an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, confined to nano-films between mica surfaces“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 12.6 (2010), S. 1243–1247.
- [92] S. Perkin. „Ionic liquids in confined geometries“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14.15 (2012), S. 5052–5062.
- [93] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko und F. Endres. „AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA Ionic Liquids with Au(111)“. *The Journal of Physical Chemistry C* 113.30 (2009), S. 13266–13272.
- [94] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. el Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber und B. Roling. „An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)tri fluoro phosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13.15 (2011), S. 6849–6857.
- [95] T. Carstens, R. Hayes, S. Z. E. Abedin, B. Corr, G. B. Webber, N. Borisenko, R. Atkin und F. Endres. „In situ STM, AFM and DTS study of the interface 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111)“. *Electrochimica Acta* 82 (2012), S. 48–59.
- [96] T. Carstens, A. Ispas, N. Borisenko, R. Atkin, A. Bund und F. Endres. „In situ scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM) and quartz crystal microbalance (EQCM) studies of the electroche-

- mical deposition of tantalum in two different ionic liquids with the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation“. *Electrochimica Acta* 197 (2016), S. 374–387.
- [97] Y.-X. Zhong, J.-W. Yan, M.-G. Li, X. Zhang, D.-W. He und B.-W. Mao. „Resolving Fine Structures of the Electric Double Layer of Electrochemical Interfaces in Ionic Liquids with an AFM Tip Modification Strategy“. *Journal of the American Chemical Society* 136.42 (2014), S. 14682–14685.
- [98] S. Bovio, A. Podestà, C. Lenardi und P. Milani. „Evidence of extended solidlike layering in BmimNTf<sub>2</sub> ionic liquid thin films at room-temperature“. *The journal of physical chemistry B* 113.19 (2009), S. 6600–6603.
- [99] C. Rodenbücher, K. Wippermann und C. Korte. „Atomic Force Spectroscopy on Ionic Liquids“. *Applied Sciences* 9.11 (2019), S. 2207.
- [100] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann und H. Dosch. „Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface“. *Science (New York, N. Y.)* 322.5900 (2008), S. 424–428.
- [101] P. Reichert, K. S. Kjær, T. van Brandt Driel, J. Mars, J. W. Ochsmann, D. Pontoni, M. Deutsch, M. M. Nielsen und M. Mezger. „Molecular scale structure and dynamics at an ionic liquid/electrode interface“. *Faraday discussions* 206 (2017), S. 141–157.
- [102] R. Atkin und G. G. Warr. „Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids“. *The Journal of Physical Chemistry C* 111.13 (2007), S. 5162–5168.
- [103] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. „Ionic liquid near a charged wall: Structure and capacitance of electrical double layer“. *The journal of physical chemistry B* 112.38 (2008), S. 11868–11872.
- [104] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. „Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids“. *Electrochimica Acta* 53.23 (2008), S. 6835–6840.
- [105] N. Georgi, A. A. Kornyshev und M. V. Fedorov. „The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions: Electrostriction vs. lattice saturation“. *Journal of electroanalytical Chemistry* 649.1-2 (2010), S. 261–267.



- [106] M. V. Fedorov, N. Georgi und A. A. Kornyshev. „Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance“. *Electrochemistry Communications* 12.2 (2010), S. 296–299.
- [107] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. „Ionic liquids at electrified interfaces“. *Chemical reviews* 114.5 (2014), S. 2978–3036.
- [108] G. Feng, X. Jiang, R. Qiao und A. A. Kornyshev. „Water in ionic liquids at electrified interfaces: The anatomy of electrosorption“. *ACS nano* 8.11 (2014), S. 11685–11694.
- [109] Z. A. Goodwin, G. Feng und A. A. Kornyshev. „Mean-Field Theory of Electrical Double Layer In Ionic Liquids with Account of Short-Range Correlations“. *Electrochimica Acta* 225 (2017), S. 190–197.
- [110] M. Chen, Z. A. Goodwin, G. Feng und A. A. Kornyshev. „On the temperature dependence of the double layer capacitance of ionic liquids“. *Journal of electroanalytical Chemistry* 819 (2018), S. 347–358.
- [111] K. Shimizu, B. S. J. Heller, F. Maier, H.-P. Steinrück und J. N. Canongia Lopes. „Probing the Surface Tension of Ionic Liquids Using the Langmuir Principle“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 34.14 (2018), S. 4408–4416.
- [112] J. Vatamanu, O. Borodin und G. D. Smith. „Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes“. *Journal of the American Chemical Society* 132.42 (2010), S. 14825–14833.
- [113] C. Merlet, D. T. Limmer, M. Salanne, R. van Roij, P. A. Madden, D. Chandler und B. Rotenberg. „The Electric Double Layer Has a Life of Its Own“. *The Journal of Physical Chemistry C* 118.32 (2014), S. 18291–18298.
- [114] J. Jiang, D. Cao, D.-e. Jiang und J. Wu. „Kinetic Charging Inversion in Ionic Liquid Electric Double Layers“. *The journal of physical chemistry letters* 5.13 (2014), S. 2195–2200.
- [115] D. Henderson, S. Lamperski, Z. Jin und J. Wu. „Density functional study of the electric double layer formed by a high density electrolyte“. *The journal of physical chemistry B* 115.44 (2011), S. 12911–12914.
- [116] D. Henderson und J. Wu. „Electrochemical properties of the double layer of an ionic liquid using a dimer model electrolyte and density functional theory“. *The journal of physical chemistry B* 116.8 (2012), S. 2520–2525.

- [117] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai und D. M. Kolb. „The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: An ex situ approach to the immersion technique“. *Journal of electroanalytical Chemistry* 414.1 (1996), S. 85–89.
- [118] M. T. Alam, J. Masud, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. „Differential Capacitance at Au(111) in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Based Room-Temperature Ionic Liquids“. *The Journal of Physical Chemistry C* 115.40 (2011), S. 19797–19804.
- [119] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. „Capacitance Measurements in a Series of Room-Temperature Ionic Liquids at Glassy Carbon and Gold Electrode Interfaces“. *The Journal of Physical Chemistry C* 112.42 (2008), S. 16600–16608.
- [120] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. „Measurements of Differential Capacitance at Mercury/Room-Temperature Ionic Liquids Interfaces“. *The Journal of Physical Chemistry C* 111.49 (2007), S. 18326–18333.
- [121] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne und T. Rodopoulos. „Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature“. *The Journal of Physical Chemistry C* 112.19 (2008), S. 7486–7495.
- [122] F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins und C. M. Pereira. „The electrical double layer at the [BMIM][PF6] ionic liquid/electrode interface – Effect of temperature on the differential capacitance“. *Journal of electroanalytical Chemistry* 622.2 (2008), S. 153–160.
- [123] R. Costa, C. M. Pereira und F. Silva. „Double layer in room temperature ionic liquids: Influence of temperature and ionic size on the differential capacitance and electrocapillary curves“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 12.36 (2010), S. 11125–11132.
- [124] M. Z. Bazant, B. D. Storey und A. A. Kornyshev. „Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding“. *Physical review letters* 106.4 (2011), S. 046102.
- [125] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres und R. Atkin. „Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111) Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation“. *The Journal of Physical Chemistry C* 115.14 (2011), S. 6855–6863.

- [126] H. Li, R. J. Wood, F. Endres und R. Atkin. „Influence of alkyl chain length and anion species on ionic liquid structure at the graphite interface as a function of applied potential“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.28 (2014), S. 284115.
- [127] D. Alwast, J. Schnaidt, Y. T. Law und R. J. Behm. „A Novel Approach for Differential Electrochemical Mass Spectrometry Studies on the Decomposition of Ionic Liquids“. *Electrochimica Acta* 197 (2016), S. 290–299.
- [128] V. Ivaništšev, S. O’Connor und M. V. Fedorov. „Poly(a)morphic portrait of the electrical double layer in ionic liquids“. *Electrochemistry Communications* 48 (2014), S. 61–64.
- [129] N. Borisenko, S. Zein El Abedin und F. Endres. „In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“. *The journal of physical chemistry B* 110.12 (2006), S. 6250–6256.
- [130] R. Wen, B. Rahn und O. M. Magnussen. „Potential-Dependent Adlayer Structure and Dynamics at the Ionic Liquid/Au(111) Interface: A Molecular-Scale In Situ Video-STM Study“. *Angewandte Chemie (International ed.)* 54.20 (2015), S. 6062–6066.
- [131] R. Wen, B. Rahn und O. M. Magnussen. „In Situ Video-STM Study of Adlayer Structure and Surface Dynamics at the Ionic Liquid/Au (111) Interface“. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.29 (2016), S. 15765–15771.
- [132] M. Gnahn, C. Müller, R. Répánszki, T. Pajkossy und D. M. Kolb. „The interface between Au(100) and 1-butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphate“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13.24 (2011), S. 11627–11633.
- [133] S. Rivera-Rubero und S. Baldelli. „Surface Spectroscopy of Room-temperature Ionic Liquids on a Platinum Electrode: A Sum Frequency Generation Study“. *The Journal of Physical Chemistry B* 108.39 (2004), S. 15133–15140.
- [134] J. B. Rollins, B. D. Fitchett und J. C. Conboy. „Structure and orientation of the imidazolium cation at the room-temperature ionic liquid/SiO<sub>2</sub> interface measured by sum-frequency vibrational spectroscopy“. *The journal of physical chemistry B* 111.18 (2007), S. 4990–4999.

- [135] S. Tsuzuki, K. Hayamizu und S. Seki. „Origin of the low-viscosity of emim-(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N ionic liquid and its lithium salt mixture: Experimental and theoretical study of self-diffusion coefficients, conductivities, and intermolecular interactions“. *The journal of physical chemistry B* 114.49 (2010), S. 16329–16336.
- [136] O. Borodin, W. Gorecki, G. D. Smith und M. Armand. „Molecular dynamics simulation and pulsed-field gradient NMR studies of bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) and bis(trifluoromethyl)sulfonylimide (TFSI)-based ionic liquids“. *The journal of physical chemistry B* 114.20 (2010), S. 6786–6798.
- [137] J. B. Haskins, W. R. Bennett, J. J. Wu, D. M. Hernández, O. Borodin, J. D. Monk, C. W. Bauschlicher und J. W. Lawson. „Computational and Experimental Investigation of Li-Doped Ionic Liquid Electrolytes: [pyr14][TFSI], [pyr13][FSI], and [EMIM][BF<sub>4</sub>]“. *The Journal of Physical Chemistry B* 118.38 (2014), S. 11295–11309.
- [138] L. A. Nagahara, T. Thundat und S. M. Lindsay. „Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies“. *Review of Scientific Instruments* 60.10 (1989), S. 3128–3130.
- [139] C. Noh und Y. Jung. „Understanding the charging dynamics of an ionic liquid electric double layer capacitor via molecular dynamics simulations“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21.13 (2019), S. 6790–6800.
- [140] R. S. Anareddy und S. K. Shaw. „Long-Range Ordering of Ionic Liquid Fluid Films“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 32.20 (2016), S. 5147–5154.
- [141] K. Motobayashi, N. Nishi, Y. Inoue, K. Minami, T. Sakka und M. Osawa. „Potential-induced restructuring dynamics of ionic liquids on a gold electrode: Steric effect of constituent ions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy“. *Journal of electroanalytical Chemistry* 800 (2017), S. 126–133.
- [142] N. Borisenko, S. Zein El Abedin und F. Endres. „An in situ STM and DTS study of the extremely pure EMIMFAP/Au(111) interface“. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 13.7 (2012), S. 1736–1742.
- [143] N. Prokopuk, K.-a. Son und C. Waltz. „Electron Tunneling through Fluid Solvents“. *The Journal of Physical Chemistry C* 111.17 (2007), S. 6533–6537.

- [144] W. M. Sachtler, G. J. Dorgelo und A. A. Holscher. „THE WORK FUNCTION OF GOLD“. *Surface Science* 5.2 (1966), S. 221–229.
- [145] I. Nechaev, V. Sokova, A. Vvedenskii und S. Grushevskaya. „Electronic Structure of Five-Atomic Thickness Cu, Ag, Au and Pd Films with Adsorbed Chloride Anion“. *AIP Conference Proceedings* 963.2 (2007), S. 488–490.
- [146] R. W. Zehner, B. F. Parsons, R. P. Hsung und L. R. Sita. „Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from X-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-]<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SH ( n = 0, 1, 2; X = H, F, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, and OCH<sub>3</sub>)“. *Langmuir* 15.4 (1999), S. 1121–1127.
- [147] H. Weingärtner. „The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids“. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220.10 (2006), S. 1395–1405.
- [148] E. I. Izgorodina, M. Forsyth und D. R. MacFarlane. „On the components of the dielectric constants of ionic liquids: Ionic polarization?“ *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 11.14 (2009), S. 2452–2458.
- [149] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott und H. Weingärtner. „How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy“. *The journal of physical chemistry B* 109.36 (2005), S. 17028–17030.
- [150] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, S. Dai, B. G. Sumpter und V. Meunier. „The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13.3 (2011), S. 1152–1161.
- [151] H. B. Akkerman und B. d. Boer. „Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.1 (2007), S. 013001.
- [152] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki und S. Yamamoto. „Local Tunneling Barrier Height Measurement on Au(111)“. *Japanese Journal of Applied Physics* 42.Part 1, No. 7B (2003), S. 4898–4900.
- [153] Olesen, Brandbyge, Sorensen, Jacobsen, Laegsgaard, Stensgaard und Besenbacher. „Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy revisited“. *Physical review letters* 76.9 (1996), S. 1485–1488.
- [154] S. Perkin, L. Crowhurst, H. Niedermeyer, T. Welton, A. M. Smith und N. N. Gosvami. „Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids“. *Chemical communications* 47.23 (2011), S. 6572–6574.

- [155] H.-W. Cheng, P. Stock, B. Moeremans, T. Baimpos, X. Banquy, F. U. Renner und M. Valtiner. „Characterizing the Influence of Water on Charging and Layering at Electrified Ionic-Liquid/Solid Interfaces“. *Advanced Materials Interfaces* 2.12 (2015), S. 1500159.
- [156] B. Uhl, F. Buchner, D. Alwast, N. Wagner und R. J. Behm. „Adsorption of the ionic liquid BMPTFSA on Au(111) and Ag(111): Substrate effects on the structure formation investigated by STM“. *Beilstein journal of nanotechnology* 4 (2013), S. 903–918.
- [157] M. Jitvisate und J. R. T. Seddon. „Direct Measurement of the Differential Capacitance of Solvent-Free and Dilute Ionic Liquids“. *The journal of physical chemistry letters* 9.1 (2018), S. 126–131.
- [158] J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert und I. Krossing. „How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach“. *Angewandte Chemie* 119.28 (2007), S. 5480–5484.
- [159] J. Vatamanu, L. Cao, O. Borodin, D. Bedrov und G. D. Smith. „On the Influence of Surface Topography on the Electric Double Layer Structure and Differential Capacitance of Graphite/Ionic Liquid Interfaces“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2.17 (2011), S. 2267–2272.
- [160] R. Wang, S. Bi, V. Presser und G. Feng. „Systematic comparison of force fields for molecular dynamic simulation of Au(111)/Ionic liquid interfaces“. *Fluid Phase Equilibria* 463 (2018), S. 106–113.
- [161] J. Vatamanu, L. Cao, O. Borodin, D. Bedrov und G. D. Smith. „On the Influence of Surface Topography on the Electric Double Layer Structure and Differential Capacitance of Graphite/Ionic Liquid Interfaces“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2.17 (2011), S. 2267–2272.
- [162] J. Vatamanu, D. Bedrov und O. Borodin. „On the application of constant electrode potential simulation techniques in atomistic modelling of electric double layers“. *Molecular Simulation* 43.10-11 (2017), S. 838–849.
- [163] H. Miyamoto, Y. Yokota, A. Imanishi, K. Inagaki, Y. Morikawa und K.-i. Fukui. „Potential dependent changes in the structural and dynamical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide on graphite electrodes revealed by molecular dynamics simulations“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 20.29 (2018), S. 19408–19415.

- [164] H. Jin, G. A. Baker, S. Arzhantsev, J. Dong und M. Maroncelli. „Solvation and rotational dynamics of coumarin 153 in ionic liquids: Comparisons to conventional solvents“. *The journal of physical chemistry B* 111.25 (2007), S. 7291–7302.
- [165] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin und F. Endres. „The Au(111)/IL interfacial nanostructure in the presence of precursors and its influence on the electrodeposition process“. *Faraday discussions* 206 (2018), S. 459–473.
- [166] C. Li, V. Stepanenko, M.-J. Lin, W. Hong, F. Würthner und T. Wandlowski. „Charge transport through perylene bisimide molecular junctions: An electrochemical approach“. *physica status solidi (b)* 250.11 (2013), S. 2458–2467.
- [167] K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka und M. Osawa. „Hysteresis of Potential-Dependent Changes in Ion Density and Structure of an Ionic Liquid on a Gold Electrode: In Situ Observation by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.18 (2013), S. 3110–3114.
- [168] Y. Zhong, J. Yan, M. Li, L. Chen und B. Mao. „The Electric Double Layer in an Ionic Liquid Incorporated with Water Molecules: Atomic Force Microscopy Force Curve Study“. *ChemElectroChem* 3.12 (2016), S. 2221–2226.
- [169] N. M. Vargas-Barbosa und B. Roling. „Time-resolved determination of the potential of zero charge at polycrystalline Au/ionic liquid interfaces“. *The Journal of Chemical Physics* 148.19 (2018), S. 193820.
- [170] H. Ibach. „The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures“. *Surface Science Reports* 29.1 (1997), S. 192–263.
- [171] J.-P. Bucher, L. Santesson und K. Kern. „Thermal Healing of Self-Assembled Organic Monolayers: Hexane- and Octadecanethiol on Au(111) and Ag(111)“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 10.4 (1994), S. 979–983.
- [172] P. Lavrova. „Untersuchungen zur Potentialabhängigkeit der Tunnelbarrierrhöhe und der Struktur in der Grenzschicht [EMIm][TFSA]/Au(111)“. unveröffentlichte Bachelorarbeit KIT, 2018.
- [173] R. J. Needs, M. J. Godfrey und M. Mansfield. „Theory of surface stress and surface reconstruction“. *Surface Science* 242.1 (1991), S. 215–221.

- [174] S. Herzog. „Rastertunnelspektroskopische Untersuchungen der Grenzschicht [BMP][TFSA] | Au(111)“. unveröffentlichte Bachelorarbeit KIT, 2017.
- [175] S. Baldelli. „Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface“. *Accounts of chemical research* 41.3 (2008), S. 421–431.
- [176] J. W. Cahn. „Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems“. *The Journal of Chemical Physics* 42.1 (1965), S. 93–99.
- [177] R. Schuster, D. Thron, M. Binetti, X. Xia und G. Ertl. „Two-dimensional nanoscale self-assembly on a gold surface by spinodal decomposition“. *Physical review letters* 91.6 (2003), S. 066101.
- [178] S. Cherevko, A. A. Topalov, A. R. Zeradjanin, I. Katsounaros und K. J. J. Mayrhofer. „Gold dissolution: Towards understanding of noble metal corrosion“. *RSC Advances* 3.37 (2013), S. 16516.
- [179] J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonenberger und L. G. J. Fokink. „Formation of Holes in Alkanethiol Monolayers on Gold“. *Journal of Physical Chemistry* 98.27 (1994), S. 6826–6834.
- [180] T. A. Dreier und C. J. Ackerson. „Radicals Are Required for Thiol Etching of Gold Particles“. *Angewandte Chemie (International ed.)* 54.32 (2015), S. 9249–9252.
- [181] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters und G.-J. Witkamp. „Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing“. *Green Chemistry* 8.3 (2006), S. 241–245.
- [182] Q. Li, J. Jiang, G. Li, W. Zhao, X. Zhao und T. Mu. „The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents“. *Science China Chemistry* 59.5 (2016), S. 571–577.



## A. Verwendete Chemikalien und Materialien

	Reinheit	Hersteller
Mesitylen	98 %+	Alfa Aesar
Octandithiol	98 %	Sigma Aldrich
6-(Ferrocenyl)hexanthiol		Sigma Aldrich
Schwefelsäure 95-97 %	p.a.	Merck
Wasserstoffperoxid 30%	zur Synthese	Merck
[BMP][TFSA]	>99 %	Merck
[BMP][FSA]	99.9 %	Solvionic
[BMIM][TFSA]	99.9 %	Solvionic
[EMIM][TFSA]	99.9 %	Solvionic
[EMIM][FSA]	99.9 %	Solvionic
Golddraht 0.25mm	99.999 %	Wieland Edelmetalle GmbH
Viton O-Ring		C.Otto Gehrckens GmbH & Co. KG
Apiezon Wax W		M&I Materials Ltd.