

Anioneneinfluss auf die  
elektrochemische Metallabscheidung:  
Blei auf Kupfer(111)

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Matthias Duisberg

aus

Washington D.C.

Bonn, November 2001

*"... you have to feel electrochemistry"*

*(N.N. Markovic)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>KAPITEL 1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>KAPITEL 2</b>	<b>EXPERIMENTELLER AUFBAU</b>	<b>5</b>
2.1	UHV-APPARATUR	5
2.2	EXTERNE ZELLE	7
<b>KAPITEL 3</b>	<b>METHODISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>9</b>
3.1	UHV-METHODEN	9
3.1.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	9
3.1.2	Ionenstreuung	16
3.1.3	Beugung niederenergetischer Elektronen	18
3.2	IN SITU-METHODEN	20
3.2.1	Zyklische Voltammetrie	20
3.2.2	Potentialsprung	23
3.2.3	Emersions-/Reimmersionsexperiment	24
<b>KAPITEL 4</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DES KUPFERSUBSTRATS</b>	<b>25</b>
4.1	UHV-PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG	25
4.2	ELEKTROCHEMISCHE PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG	28
<b>KAPITEL 5</b>	<b>CU(111) IN WÄSSRIGER PERCHLORSÄURE</b>	<b>31</b>
5.1	LITERATURÜBERSICHT	31
5.2	IN SITU-ERGEBNISSE	33
5.2.1	Zyklische Voltammetrie	33
5.2.2	Emersions-/Reimmersionsexperimente	39
5.2.3	Diskussion	39
5.3	EX SITU-ERGEBNISSE	42
5.3.1	XPS-Ergebnisse	42
5.3.2	Tiefenprofil	48
5.3.3	LEED	50
5.3.4	Diskussion	52
5.4	ZUSAMMENFASSUNG	55

<b>KAPITEL 6</b>	<b>BLEIABSCHEIDUNG AUF CU(111) AUS REINER PERCHLORSÄURE</b>	<b>59</b>
6.1	THEORIE DER UNTERPOTENTIALABSCHEIDUNG	59
6.2	LITERATURÜBERSICHT	61
6.3	REFERENZMESSUNGEN AN BLEI	63
6.4	IN SITU-ERGEBNISSE	64
6.4.1	Zyklische Voltammetrie	64
6.4.2	Sprungexperimente	68
6.4.3	Emersions-/Reimmersionsexperimente	69
6.4.4	Diskussion	70
6.5	EX SITU-ERGEBNISSE	71
6.5.1	Immersion und Emersion bei +200 mV	72
6.5.2	Emersion bei -100 mV	73
6.5.3	Emersionen im Submonolagenbereich	86
6.5.4	Volumenabscheidungen	90
6.6	ZUSAMMENFASSUNG	100
<b>KAPITEL 7</b>	<b>BLEIABSCHEIDUNG AUF CU(111) IN CHLORIDHALTIGEM ELEKTROLYTEN</b>	<b>103</b>
7.1	LITERATURÜBERSICHT	103
7.2	IN SITU-UNTERSUCHUNGEN	104
7.2.1	Zyklische Voltammetrie in $5 \cdot 10^{-4}$ M $Pb^{2+}/5 \cdot 10^{-4}$ M HCl/ $10^{-2}$ M $HClO_4$	104
7.2.2	Variation der Chloridkonzentration	106
7.2.3	Diskussion	108
7.3	EX SITU-MESSUNGEN	108
7.3.1	Emersion bei +90 mV	109
7.3.2	Emersion bei -100 mV	112
7.4	ZUSAMMENFASSUNG	115
<b>KAPITEL 8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>117</b>
<b>KAPITEL 9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>121</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die elektrochemische Metallabscheidung ist ein technologisch bedeutsamer Prozess. Galvanisch erzeugte Schichten schützen Metalle vor Korrosion, und in der Herstellung von integrierten Schaltkreisen gewinnen elektrochemische Abscheidungsprozesse zunehmend an Bedeutung. Diese Verfahren haben gegenüber anderen Methoden den Vorteil, dass sie bei Umgebungsdruck arbeiten und lediglich hochreine Flüssigkeiten benötigen.

Im Elektrolyten grenzt das Substrat nicht an ein Vakuum. Somit beeinflusst die Zusammensetzung des Elektrolyten, insbesondere die anwesenden Anionen, die Eigenschaften der Substratoberfläche. Daher ist ein tiefergehendes Verständnis der Eigenschaften der Fest-flüssig-Phasengrenze zwingend notwendig, um elektrochemische Prozesse gezielt steuern zu können. Bei Metalldepositionen wird das spätere Wachstumsverhalten von den ersten Schritten der Metalladsorption an der Phasengrenze stark geprägt. Die Unterpotentialabscheidung von Metallen bietet die Möglichkeit, dieses Anfangsstadium der Metallabscheidung systematisch zu untersuchen.

Die klassischen elektrochemischen Untersuchungsmethoden, wie Voltammetrie, Coulometrie, Potentialsprungversuche und Impedanzspektroskopie, werden schon lange zur Erforschung dieser Grenzfläche eingesetzt. Diese Methoden liefern allerdings nur makroskopische Aussagen über die Prozesse, die an der Phasengrenze ablaufen. Insbesondere Abläufe auf atomarer oder molekularer Ebene sind nicht erfassbar.

Die moderne elektrochemische Grundlagenforschung hat daher zunehmend spektroskopische und struktursensitive Methoden entwickelt, um ein detailliertes Bild der Vorgänge auf atomarer Eben zu erhalten. Diese Verfahren lassen sich in drei Kategorien einteilen:

***In situ*-Methoden.** Diese werden direkt in der elektrochemischen Zelle angewendet. Sie haben den Vorteil, dass eine Elektrode direkt in der elektroche-

mischen Umgebung untersucht wird. Zu diesen Verfahren zählen: Rastersondenmethoden wie Tunnelmikroskopie und Kraftmikroskopie, optische Verfahren wie Infrarotspektroskopie und nichtlineare Methoden (sum frequency generation, SHG) und Beugungsmethoden wie Röntgenbeugung.

**Ex situ-Methoden.** Dabei wird die Elektrode aus dem Elektrolyten ohne Kontamination (aus der Umgebung) in ein Ultrahochvakuumsystem (UHV) transferiert. Der Vorteil besteht darin, dass eine große Bandbreite der oberflächensensitiven Analytik verwendet werden kann, zum Beispiel: Photoelektronenspektroskopie, Augerelektronenspektroskopie, Schwingungsspektroskopie wie Infrarot- und Elektronenverlustspektroskopie sowie Beugungsmethoden. Die spektroskopischen Methoden bieten die einzige Möglichkeit qualitative und gegebenenfalls quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche zu erhalten.

**Non situ-Untersuchungen.** Hierbei wird die elektrochemische Grenzschicht durch Koadsorptionsexperimente im UHV modellhaft nachgebildet und untersucht. Anhand einer so präparierten Elektrode können theoretische Überlegungen über die Vorgänge an der Grenzschicht und die Beiträge der Einzelkomponenten überprüft werden.

Das Wachstum von Blei auf Kupfer interessiert auf Grund verschiedener Aspekte. Einerseits spielen Blei und Kupfer bei elektrochemischen Prozessen technologisch eine wichtige Rolle. Blei wird in Autobatterien und Kupfer zunehmend zum Aufbau von integrierten Schaltkreisen verwendet.

Andererseits dient Blei im Ultrahochvakuum als *surfactant* beim heteroepitaktischen Wachstum auf Kupfer. Als *surfactant* versteht man dabei eine Substanz, die die Substratoberfläche so modifiziert, dass sich die Wachstums-morphologie eines abzuscheidenden Materials verändert. Es stellt sich die Frage, ob eine elektrochemisch erzeugte Bleischicht einen gleichen Effekt erzielt. Eine solche *surfactant*-Schicht wäre durch die Unterpotentialabscheidung leicht und schnell herzustellen.

Die im Elektrolyten anwesenden Ionen haben einen entscheidenden Einfluss auf die dynamischen Prozesse auf der Elektrodenoberfläche wie Oberflächendiffusion und Stufenorientierung. Die Ionen beeinflussen daher auch das elektrochemische Metallwachstum. Diese Effekte wurden für diese Arbeit in Abhängigkeit von den anwesenden Anionen untersucht. Dabei interessiert der Einfluss eines nur schwach adsorbierenden (Perchlorat) und eines spezifische adsorbierenden Anions (Chlorid) auf die Kupferelektrode.

Die verwendete Apparatur ermöglicht es, die Kupferelektrode *in situ* zu untersuchen und elektrochemisch zu manipulieren und danach kontaminationsfrei ins UHV zu transferieren. *Ex situ* erfolgt dann die Charakterisierung der Elektrodenzusammensetzung.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst der Aufbau (Kapitel 2), die methodischen Grundlagen (Kapitel 3) und die Eigenschaften des Cu(111)-Substrats (Kapitel 4) beschrieben. Es folgt die Charakterisierung der Cu(111)-Oberfläche in Perchlorsäure (Kapitel 5). Anschließend werden die Messungen zum Anioneneinfluss auf die Bleiabscheidung auf Cu(111) vorgestellt und diskutiert (Kapitel 6 und Kapitel 7).



## Kapitel 2

# Experimenteller Aufbau

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich an einer UHV-Transferapparatur durchgeführt. Zusätzlich sind einige elektrochemische Messungen an einer externen Zelle gemacht worden. Im Folgenden sollen die verwendeten Apparaturen kurz beschrieben werden

### 2.1 UHV-Apparatur

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die verwendete UHV-Transferapparatur, die bereits ausführlich beschrieben wurde [Woh93, Ric95] und deshalb hier nur kurz vorgestellt wird.

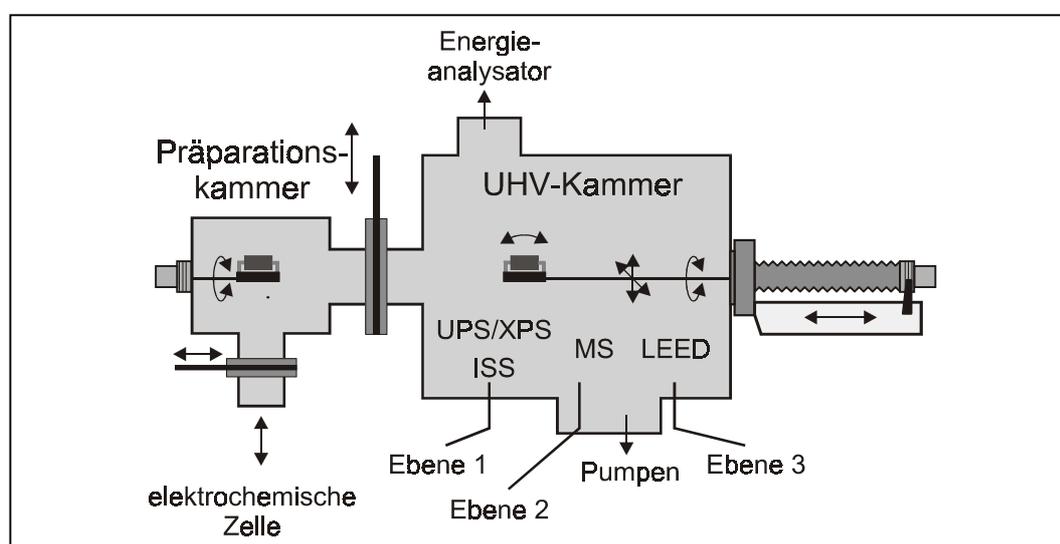


Abbildung 2.1:  
Schematischer  
Aufbau der  
Transferapparatur

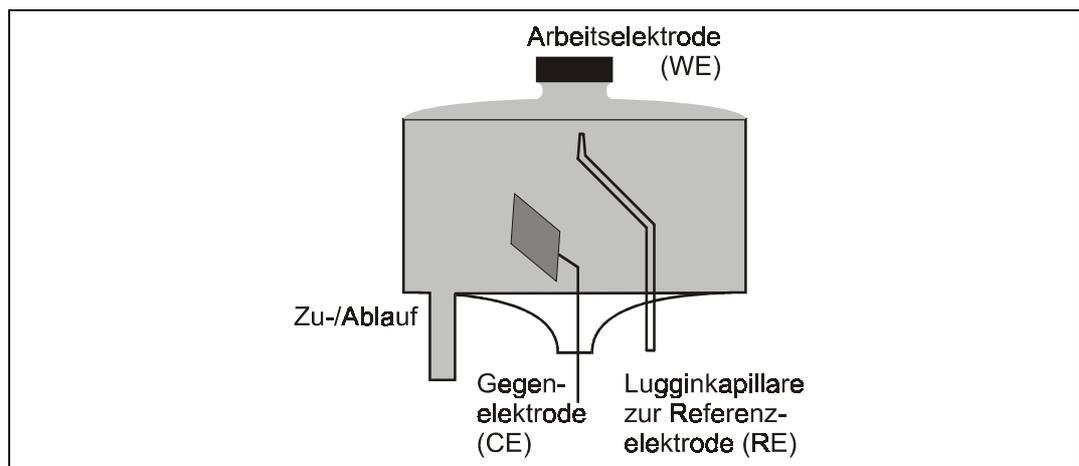
Die Kammer ermöglicht den kontaminationsfreien Transfer der Probe vom Ultrahochvakuum (UHV) in eine Präparationskammer, in die die elektrochemische Zelle eingeführt werden kann. Die Hauptkammer wird mit einer Iongetterpumpe (Leybold IZ450) und einer Titansublimationspumpe (Varian) auf einen Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar evakuiert. In der Hauptkammer können verteilt auf drei Ebenen, Messungen mit folgenden Methoden durchgeführt werden:

In Ebene 1 können Photoelektronenspektroskopie und IonenstreuSpektroskopie durchgeführt werden. Als Photonenquelle steht eine Röntgenröhre mit Doppelanode für unmonochromatisierte Mg  $K_{\alpha}$ - (1253,6 eV) und Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung (1486,6 eV) sowie eine Gasentladungslampe für HeI- (21,21 eV) und HeII-Strahlung (40,8 eV) zur Verfügung. Zudem enthält diese Ebene eine Ionenkanone (Sputtergun), die Edelgasionen für die IonenstreuSpektroskopie und das Reinigen der Oberfläche liefert. Zur Energieanalyse dient ein bipolarer Halbkugelanalysator (Specs EA 10/100), der durch Wechsel der Polarität sowohl Elektronen als auch Ionen detektieren kann.

In Ebene 2 und 3 befinden sich ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse und eine *back view*-LEED-Optik<sup>1</sup> (Specs).

Die Präparationskammer wird über ein Eckventil mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold TMP360) und einer Titansublimationspumpe auf einen Basisdruck von  $1,9 \cdot 10^{-9}$  mbar evakuiert. Sie ist durch ein Plattenventil von der Hauptkammer abgetrennt. Nach Schließen des Eckventils kann die Transferkammer durch ein Dosierventil mit Argon geflutet werden. Nach Öffnen eines weiteren Plattenventils wird die elektrochemische Zelle (Abb. 2.2) eingeführt. Nach Abschluss der Messungen wird durch eine Drehschieberpumpe und eine Kryofalle ein Vorvakuum erzeugt. Bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar wird das Eckventil zur Turbomolekularpumpe geöffnet, um wieder einen Basisdruck von  $10^{-7}$  mbar in der Kammer zu erreichen. Durch diese Methode kann die Turbomolekularpumpe immer im optimalen Drehzahlbereich arbeiten und muss nicht für einen Transfer abgeschaltet werden. Durch diese Methode ist ein Rücktransfer innerhalb von zehn Minuten möglich.

Abbildung 2.2:  
Schematischer  
Aufbau der  
elektrochemischen  
Zelle



<sup>1</sup> Low Electron Energy Diffraction

Die elektrochemische Zelle (Abb. 2.2) erlaubt elektrochemische Messungen in einer Dreielektrodenanordnung. Der Kontakt zur Referenzelektrode und die Elektrolytversorgung werden durch flexible Schläuche sichergestellt. Als Referenzelektrode wird eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet, auf die sämtliche Potentialangaben dieser Arbeit bezogen sind.

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte wurden aus  $\text{HClO}_4$  (Merck, Suprapur<sup>®</sup>),  $\text{HCl}$  (Merck, Suprapur<sup>®</sup>),  $\text{PbO}$  (Alfa, Puratronic 99,999%) und deionisiertem Wasser (Millipore Leitfähigkeit  $>18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) hergestellt.

Das verwendete Argon (AirProducts 6.0) zum Entgasen der Elektrolyten und der Belüftung der Präparationskammer wurde durch einen auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzten Kupferkatalysator von Sauerstoffresten gereinigt. Dadurch beträgt der Restsauerstoffgehalt unter 0,1 vpm.

## 2.2 Externe Zelle

Für die elektrochemischen Messungen in einer externen Zelle wird ebenfalls eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Die externe Zelle besteht aus einem Glaskörper, der neben den Durchführungen für Gegen- und Arbeitselektrode über einen Einlass und einen Abfluss für den Elektrolyten verfügt. Die Referenzelektrode, ebenfalls eine reversible Wasserstoffelektrode, wird über eine Lugginkapillare mit der Messzelle verbunden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit den Elektrolyten innerhalb der Zelle mit Schutzgas zu spülen. Als Gasaustritt dient ein Blasenähler, der ein Zurückströmen sauerstoffhaltiger Luft verhindert.



# Kapitel 3

## Methodische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die oberflächensensitiven Messmethoden vor, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Für ausführlichere Beschreibungen der einzelnen Methoden wird jeweils auf weitergehende Literatur verwiesen.

### 3.1 UHV-Methoden

Bei der Beschreibung der spektroskopischen Experimente liegt ein besonderer Schwerpunkt auf der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS<sup>1</sup>), da ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit auf dieser Technik beruht. Anschließend werden kurz die Ionenstreuung und die Elektronenbeugung an Festkörpern vorgestellt.

#### 3.1.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Eine ausführliche Darstellung dieser Technik und ihrer Anwendungen finden sich bei [Ert85, Bri85, Fad78].

**Prinzip.** Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der photoelektrische Effekt, der 1905 von Einstein [Ein05] gedeutet wurde. Dabei wird ein Photon der Energie  $h\nu$  an einem System mit  $N$  Elektronen und der Anfangsenergie  $E^i(N)$  absorbiert und dabei vernichtet. Dies führt zu einem Endzustand des Systems mit einer Energie  $E^f(N-1, k)$  und einem ungebundenen Photoelektron mit der Energie  $E_{kin}$ , wobei  $k$  das Niveau bezeichnet, aus dem das Photoelektron stammt. Man kann die Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau definieren als:

$$E_B^V(k) = E^f(N-1, k) - E^i(N) \quad (3.1)$$

---

<sup>1</sup> X-ray Photoelectron Spectroscopy

Aus der Energieerhaltung ergibt sich:

$$E^i(N) + h\nu = E^f(N-1, k) + E_{kin}, \quad (3.2)$$

Betrachtet man die Photoemission aus einem metallischen Festkörper, ist das Fermi-niveau ein geeigneter Bezugspunkt für die Energieskala. Zusätzlich zur Bindungsenergie müssen die Elektronen die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Festkörpers überwinden. Somit ergibt sich aus Gleichungen 3.1 und 3.2 für die kinetische Energie der Elektronen:

$$E_{kin,max} = h\nu - E_B^V = h\nu - E_B^F - \Phi \quad (3.3)$$

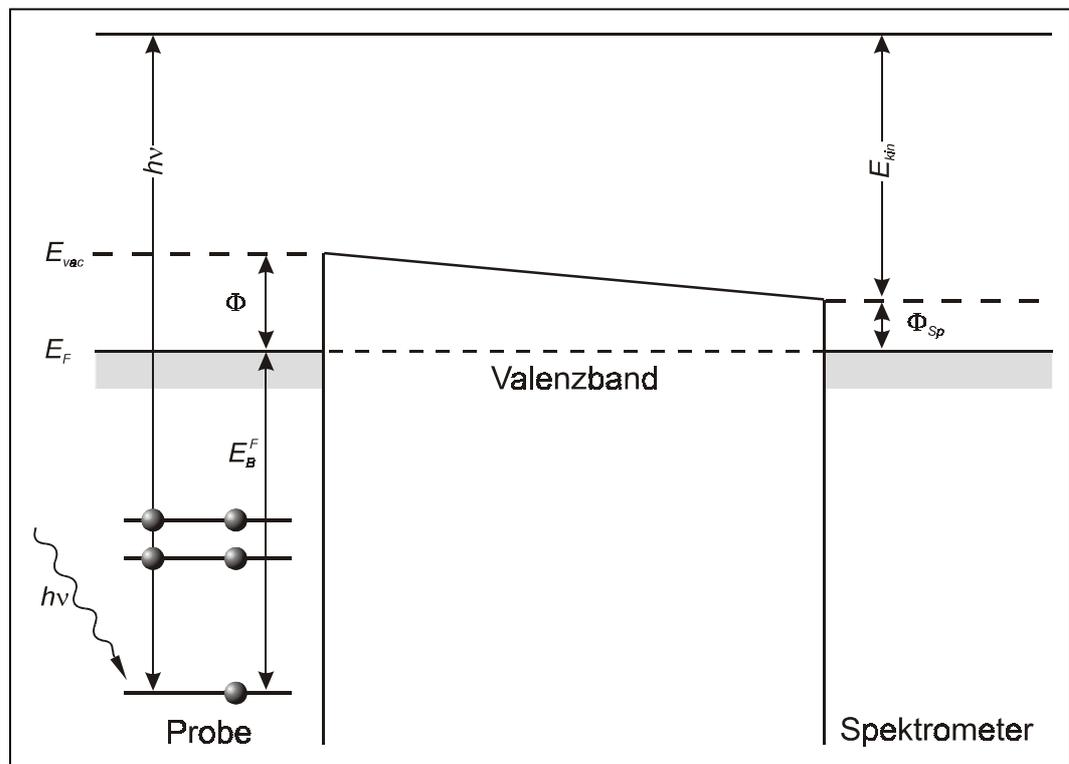
Dabei ist  $E_B^F$  die Bindungsenergie des Rumpfniveaus bezogen auf das Fermi-niveau. Abbildung 3.1 stellt schematisch den Photoionisationsprozess im Energiediagramm des Einelektronenbildes dar.

Die kinetische Energie wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators bestimmt. Dabei müssen die Elektronen die Austrittsarbeit des Analysators überwinden (Abb. 3.1). Damit ist die gemessene kinetische Energie gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_{Sp}, \quad (3.4)$$

da Probe und Spektrometer leitend miteinander verbunden und daher die Fermi-niveaus gekoppelt sind.

Abbildung 3.1:  
Energie-Niveau-Diagramm für die Photoionisation:  
 $E_F$ : Fermi-niveau;  
 $E_{vac}$ : Vakuumniveau;  
 $h\nu$ : Photonenenergie;  
 $E_B^F$ : Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau;  
 $E_{kin}$ : kinetische des Elektrons;  
 $\Phi$ : Austrittsarbeit der Probe;  
 $\Phi_{Sp}$ : Austrittsarbeit des Spektrometers



Auf Grund der begrenzten inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP) [Ert85] von Elektronen im Festkörper ist die Photoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Methode. Wegen der höheren kinetischen Energien in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie verglichen mit der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS<sup>2</sup>) und abhängig vom Emissionswinkel wird eine Informationstiefe von 5-20 Å erreicht.

Um ein XP-Spektrum aufzunehmen, wird die Zählrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen gemessen.

Da eine unmonochromatisierte Röntgenquelle benutzt wird, erhält man nicht nur Photonen der gewünschten Energie, sondern auch solche so genannter Satellitenlinien. Deren Energieverschiebungen und -Intensitäten relativ zur  $K_{\alpha 1}$ -Linie sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Bei der Auswertung der Spektren müssen diese Satelliten, besonders die  $K_{\alpha 3}$ - und  $K_{\alpha 4}$ -Linie, gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Die Energieselektion durch den Halbkugelanalysator kann in zwei verschiedenen Modi erfolgen: Mit konstanter Analysatorenergie (CAE<sup>3</sup>) oder mit konstantem Bremsfaktor (CRR<sup>4</sup>). Beim CAE-Modus bleibt die Transmissionsenergie in der Halbkugel konstant. Dadurch erhält man ein gleichbleibendes Auflösungsvermögen über den gesamten Energiebereich, aber abnehmender Transmission bedingt durch die Transmissionsfunktion des Linsensystems. Beim CRR-Modus bleibt der Bremsfaktor im Linsensystem konstant. Dadurch erhält man eine gleichbleibende Transmission aber mit abnehmender Auflösung über den Energiebereich.

*Tabelle 3.1: Röntgensatelliten einer Mg  $K_{\alpha}$ -Photonenquelle nach [Kla93]. Es sind die Energieverschiebungen und die Intensität relativ zur  $K_{\alpha 1}$ -Linie angegeben*

Linie	Energieverschiebung [eV]	Intensität [%]
$K_{\alpha 1}$	0,0	100,0
$K_{\alpha 2}$	4,5	1,0
$K_{\alpha 3}$	8,4	8,0
$K_{\alpha 4}$	10,2	4,1
$K_{\alpha 5}$	17,5	0,55
$K_{\alpha 6}$	20,0	0,45
$K_{\beta}$	48,5	0,5

<sup>2</sup> Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy

<sup>3</sup> Constant Analyzer Energy

<sup>4</sup> Constant Retard Ratio

**Qualitative Analyse.** Auf Grund der hohen Anregungsenergien werden bei XPS auch Rumpfniveaus angeregt. Da Rumpfelektronen im Gegensatz zu Valenzelektronen lokalisierte Orbitale besetzen, sind die gemessenen Bindungsenergien elementspezifisch und liefern dadurch Informationen über die chemische Identität der Probe. Durch Vergleich mit tabellierten Daten [Mou92, Bri85, Nis01] kann eine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Neben der Analyse der Zusammensetzung einer Probenoberfläche, auch ESCA<sup>5</sup> genannt, kann die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie auch Aussagen über den chemischen Zustand eines Elements liefern. Abhängig von der chemischen Umgebung eines Elements variiert die gemessene Bindungsenergie von einigen meV bis zu zehn eV. Diese Veränderungen, die man in Anlehnung an die Kernspinresonanz chemische Verschiebung nennt, sind für eine Vielzahl von Verbindungen tabelliert [Nis01] und lassen eine exakte qualitative Analyse der Probenoberfläche zu. Eine genaue theoretische Beschreibung und Analyse der chemischen Verschiebungen gibt Egelhoff [Ege87] in einem Übersichtsartikel.

Beim Ionisationsprozess gilt die Energieerhaltung (Gl. 3.1, S. 10). Das Spektrum wird daher sowohl vom Anfangs- als auch vom Endzustand des Systems bestimmt. In den meisten Fällen kann die chemische Verschiebung auf eine Änderung des Anfangszustand zurückgeführt werden [Ege87]. Dabei kann man in erster Näherung ein einfaches elektrostatisches Modell anwenden. An der Bindung eines Atoms sind Rumpfelektronen nicht direkt beteiligt, sondern diese erfolgt über die Valenzelektronen. Werden aber Valenzelektronen ganz oder teilweise auf einen Bindungspartner übertragen, ändert sich die Ladungsverteilung innerhalb des Atoms, und ein Elektron in einem Kernniveau erfährt im Vergleich zum freien Atom eine veränderte Coulombanziehung durch den Atomkern. Durch diese Abschirmung verändert sich seine Bindungsenergie. Im Allgemeinen erhöht ein elektronegativer Partner die Bindungsenergie und ein elektropositiver Partner erniedrigt diese.

In einigen Fällen können die erhaltenen Photoelektronenpeaks nicht allein durch eine Änderung des Anfangszustands erklärt werden, sondern das Spektrum wird auch durch den Endzustand des Systems stark beeinflusst. Nach der Photoionisation relaxiert das System. Durch die frei werdende Relaxationsenergie kann ein Valenzelektron in ein höheres leeres Niveau gehoben werden. Die Energie, die für diese Anregung des Valenzelektrons benötigt wird, steht dann nicht mehr dem Photoelektron zur Verfügung. Dieser Prozess führt zu Satellitenpeaks, die als

---

<sup>5</sup> Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

*shake up*-Peaks bezeichnet werden. Daher erscheint der *shake up*-Satellit bei höherer Bindungsenergie. Intensive Satelliten sind bei einigen Übergangsmetallen zu beobachten, darunter auch Kupfer. Dies nutzt man zur analytischen Unterscheidung von Cu(I)- und Cu(II)-Spezies, da Cu(II) mit  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration *shake up*-Satelliten aufweist, während Cu(I) mit Elektronenkonfiguration  $3d^{10}$  keine Satellitenpeaks zeigt.

**Quantitative Analyse.** Neben der qualitativen ist auch eine quantitative Analyse möglich, da die Photoionisationsquerschnitte für Rumpfelektronen von der chemischen Bindung weitestgehend unabhängig sind. Die Intensität  $I_A$  der austretenden Photoelektronen für eine Spezies  $A$  ist gegeben mit:

$$I_A \sim \sigma_A(h\nu)D(E_A)L_A(\gamma)N_A\lambda_M(E_A)\cos\theta \quad (3.5)$$

$\sigma_A(h\nu)$	Wirkungsquerschnitt von $A$ für die Photoionisation bei einfallenden Photonen der Energie $h\nu$
$D(E_A)$	Transmission des Spektrometers für Elektronen der Energie $E_A$
$L_A(\gamma)$	Emissionswahrscheinlichkeit des Photoelektrons eines Atoms $A$ im Winkel $\gamma$ zum einfallenden Photon
$N_A$	Dichte der Streuer der Sorte $A$
$\lambda_M(E_A)$	inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der Energie $E_A$ in der Matrix $M$
$\theta$	Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Spektrometer

Die meisten Parameter lassen sich experimentell nur schwer bestimmen. Unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit  $L_A(\gamma)$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda_M(E_A)$  kann man die restlichen Faktoren zu einem Sensitivitätsfaktor (ASF<sup>6</sup>) zusammenfassen. Die Sensitivitätsfaktoren sind ebenfalls tabelliert [Bri85, Pow01]. Damit kann eine einfache Relation zwischen der Intensität und der Anzahl der Streuer angegeben werden:

$$I_A \sim ASF_A \cdot N_A, \quad (3.6)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Photoelektronenintensitäten zweier Komponenten:

$$\frac{I_A}{I_B} \sim \frac{ASF_A \cdot N_A}{ASF_B \cdot N_B} \quad (3.7)$$

---

<sup>6</sup> Atomic Sensitivity Factor

beziehungsweise für den Molenbruch einer Komponente

$$\chi_A \sim \frac{\frac{I_A}{ASF_A}}{\sum_i \frac{I_i}{ASF_i}} \quad (3.8)$$

**Auswertung der Spektren.** Zur qualitativen und vor allen Dingen quantitativen Auswertung der XP-Spektren müssen diese bearbeitet werden.

Zunächst wird der Einfluss der Transmission des Analysators korrigiert [Spe90]. Zur Quantifizierung der Spektren muss die Intensität ermittelt werden. Diese ist als Peakfläche definiert. Da ein Teil der emittierten Photoelektronen durch Streuprozesse innerhalb des Festkörpers mit geringerer kinetischer Energie den Festkörper verlässt, ist ein XP-Peak nicht symmetrisch und ist durch einen erhöhten Untergrund bei höherer Bindungsenergie gekennzeichnet. Daher ist ein Abzug des Untergrunds vor einer weiteren Auswertung der Spektren notwendig.

In der Literatur haben sich im Wesentlichen drei verschiedene Methoden durchgesetzt. Zum einen der Abzug eines linearen Untergrundes, zum anderen der Abzug eines Shirley-Untergrundes [Shi72], bei dem das Integral unter dem Peak als Maß für die Anzahl der möglichen inelastisch gestreuten Elektronen dient. Dabei wird zwischen zwei Punkten das Integral des Spektrums ermittelt. Der Intensitätswert an der hochenergetischen Grenze des Spektrums wird durch den entsprechenden Wert der Integralfunktion geteilt. Mit diesem so gewonnenen Faktor wird die Integralfunktion multipliziert und vom Spektrum als Untergrund abgezogen.

Tougaard und Mitarbeiter haben schließlich ein weitergehendes Verfahren entwickelt. Dabei wird versucht, die tatsächlichen Streuprozesse der Elektronen innerhalb eines Festkörpers aufzuklären. Mit Hilfe einer Funktion, die aus Elektronenrückstreuungsmessungen gewonnen werden kann, wird eine Untergrundfunktion für das XP-Spektrum modelliert [Tou82, Tou89]. Dabei muss eine Funktion für den gesamten Energiebereich in einer festen Matrix  $M$  gefunden werden.

Welcher Untergrundabzug benutzt wird, hängt nicht zuletzt von der Anwendung ab. Für absolute Angaben der Zusammensetzung ist die Anwendung einer möglichst genauen Untergrundfunktion nötig. In einem solchen Fall sollte die Methode von Tougaard angewendet werden.

In dieser Arbeit wird zur Untergrundkorrektur die Methode von Shirley verwendet. Da keine absolute Bestimmung, sondern nur eine relative Angabe der Oberflächenzusammensetzung entscheidend ist, hat sich der Shirley-Untergrund in der Literatur als die geeignete Methode durchgesetzt.

Nach dem Untergrundabzug muss für eine quantitative aber auch qualitative Analyse besonders bei sich überlappenden Peaks das Spektrum angepasst werden. Dazu muss eine geeignete Fitfunktion gefunden werden.

Ein XP-Peak setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um die Faltung der Funktion der Röntgenquelle mit der Ionisationsfunktion. Die Faltung der Charakteristik der Röntgenquelle (Gaußfunktion [Llo77]) mit der Funktion der Photoionisation (Lorentzfunktion) führt zu einer Voigtfunktion. Diese ist analytisch nicht lösbar, und so wird häufig eine Gauß-Lorentz-Summen- beziehungsweise Produktfunktion gewählt. Allerdings beschreibt eine Voigtfunktion einen XP-Peak ebenfalls nicht exakt, da zusätzlich die thermische Verbreiterung, die Auflösung des Spektrometers und Streuung eine Rolle spielen. Daher ist die exakte Beschreibung der Linienform schwierig. Doniach et al. [Don70] beschreiben die Linienform eines Photoelektronenpeaks genauer.

Wahl [Wah01] verwendet in seiner Arbeit eine Gauß-Lorentz-Produktfunktion zum Anfitten der Spektren. Ein Vergleich seiner Daten mit Ergebnissen bei Verwendung einer reinen Lorentzfunktion zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede. Daher wird in der vorliegenden Arbeit eine reine Lorentzfunktion verwendet. Die Genauigkeit der Ergebnisse wird dadurch nicht beeinflusst.

Alle XP-Spektren in der vorliegenden Arbeit wurden mit Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung (1253,6 eV) und im CAE-Modus gemessen, da die Transmissionsfunktion [Spe90] bekannt ist und somit ein konstantes Auflösungsvermögen gewährleistet bleibt. Zunächst wird ein Übersichtsspektrum bei geringer Energieauflösung aufgenommen und danach Detailspektren der intensitätsstärksten Linien der zu untersuchenden Elemente mit höherer Energieauflösung. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird der Energiebereich mehrmals abgefahren und die Intensitäten akkumuliert. Dies ist notwendig, weil die zu detektierenden Elemente unterschiedliche Wirkungsquerschnitte der Photoionisation und auch unterschiedliche Konzentrationen an der Oberfläche besitzen. Der Cu 2p- und Pb 4f-Bereich werden jeweils fünfmal, der O 1s- und Cl 2p-Bereich zehnmal abgefahren (sweep). In der vorliegenden Arbeit wurden die hier gezeigten Spektren mit Ausnahme der Übersichtsspektren um die Transmissionsfunktion korrigiert. Anschließend wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen. Um Intensitätsschwankungen der Röntgenröhre zu eliminieren, wurden die Spektren auf die Intensität des Cu 2p<sub>3/2</sub>-Signals normiert.

*Tabelle 3.2: Sensitivitätsfaktoren der in dieser Arbeit untersuchten Elemente um die Analysatorfunktion korrigiert*

Linie	ASF nach [Bri85]	ASF korrigiert
Cu 2p <sub>3/2</sub>	4,2	1,0
Cu 2p <sub>1/2</sub>	2,1	0,47
Pb 4f <sub>7/2</sub>	3,85	3,19
Pb 4f <sub>5/2</sub>	2,85	2,36
Cl 2p <sub>3/2</sub>	0,49	0,38
Cl 2p <sub>1/2</sub>	0,24	0,19
O 1s	0,66	0,35

Die für eine Quantifizierung notwendigen Sensitivitätsfaktoren (ASF) aus der Literatur [Bri85] müssen ebenfalls um die Transmissionsfunktion korrigiert werden. Die für diese Arbeit verwendeten ASF sind in Tabelle 3.2 angegeben. Alle korrigierten Werte sind willkürlich auf den Wert des Cu 2p<sub>3/2</sub>-Werts normiert.

### 3.1.2 Ionenstreuung

Die Methode der Ionenstreuenspektroskopie (ISS<sup>7</sup>) wird hier nur kurz vorgestellt. Für eine ausführliche Darstellung sei auf den Übersichtsartikel von Niehus et al. verwiesen [Nie93].

Bei ISS werden Ionen auf eine Probe beschleunigt, bei LEISS<sup>8</sup> mit einer kinetischen Energie bis typischer Weise 2 keV, und die kinetische Energie der an der Probe gestreuten Ionen detektiert. Bei dieser Methode werden häufig leichte Edelgasionen eingesetzt. Im Gegensatz zu anderen oberflächensensitiven Methoden ist LEISS eine zerstörende Methode. Durch den Beschuss mit Ionen wird die Oberfläche langsam abgetragen. Dies kann man sich durch Aufnahme einer Vielzahl von Spektren zu Nutze machen, da man so ein Tiefenprofil erhält. Dabei müssen jedoch die unterschiedlichen Abtragsraten (Sputterraten) der einzelnen Elemente berücksichtigt werden [Ros62, Sig69, Sme00].

Bei der Streuung verlieren die Ionen Energie. Der Verlust ist abhängig vom Stoßpartner und kann durch die klassische Stoßtheorie beschrieben werden:

<sup>7</sup> Ion Scattering Spectroscopy

<sup>8</sup> Low Energy Ion Scattering Spectroscopy

$$\frac{E_f}{E_i} = \left( \frac{\cos\theta + \sqrt{\left(\frac{m_t}{m_p}\right)^2 - \sin^2\theta}}{1 + \frac{m_t}{m_p}} \right)^2 \quad (3.9)$$

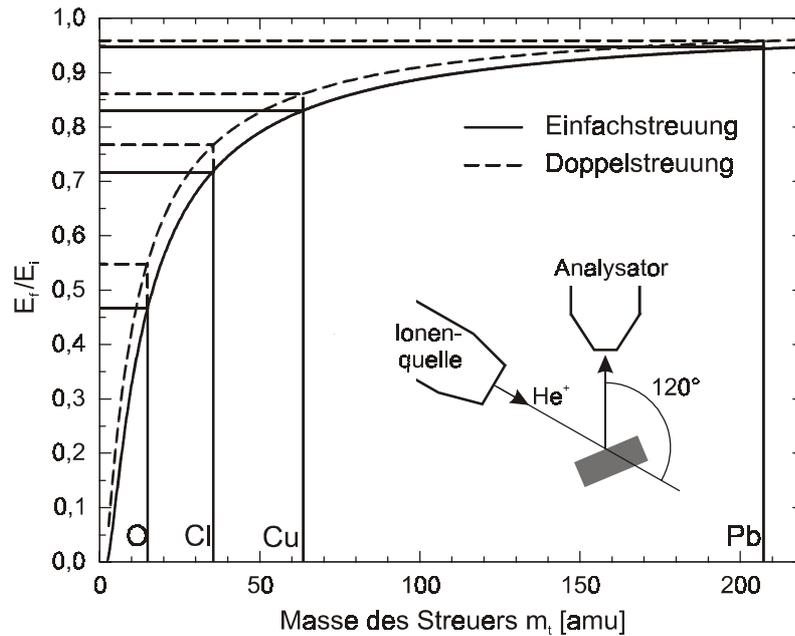
$m_p, m_t$	Masse des Projektils/Targets
$E_i, E_f$	Energie des eingeschossenen/gestreuten Ions
$\theta$	Streuwinkel

Die gestreuten Ionen, die den Analysator erreichen, liefern sehr oberflächensensitive Informationen, da Ionen, die tiefer in den Kristall eindringen, neutralisiert werden und somit nicht mehr nachgewiesen werden. So beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $\text{He}^+$ -Ion bei 1000 eV Primärenergie den Festkörper wieder als Ion verlässt, weniger als 10% [Nie93].

Zusätzlich zu den einfach gestreuten Ionen werden auch Mehrfachstreuungen beobachtet. Es können auch Ionen detektiert werden, die zweimal einen Streuprozess durchlaufen. Die Ionen streuen zweimal unter kleineren Streuwinkel, die in der Summe den Gesamtstreuwinkel ergeben. Bei kleineren Streuwinkeln ist der Energieverlust der primären Ionen kleiner und daher erscheinen die Doppelstreuungen bei einer höheren kinetischen Energie.

Der Gesamtstreuwinkel ist durch die Kammergeometrie auf  $120^\circ$  festgelegt. In dieser Arbeit wurden ausschließlich 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen verwendet, da dabei eine ausreichende Massentrennung bei gleichzeitig geringer Sputterrate möglich ist. Die gestreuten Ionen wurden durch den Halbkugelanalysator im CRR-Modus (siehe Seite 11) energieselektiert und anschließend detektiert, da hierbei die Empfindlichkeit größer ist, auch wenn die Energieauflösung mit zunehmender Energie schlechter wird. Abbildung 3.2 zeigt die Auftragung des Verhältnisses  $E_f/E_i$  gegen die Masse des Streuers berechnet nach der Streuformel (3.9) mit  $\text{He}^+$ -Ionen als Projektil und  $120^\circ$  Streuwinkel für Einfach- und Doppelstreuung. Die Messgeometrie ist ebenfalls schematisch wiedergegeben. Dabei sind auch die Massen und dazugehörigen Streuenergien der in dieser Arbeit relevanten Elemente markiert.

Abbildung 3.2:  
Abhängigkeit der  
Energie eines  
gestreuten Ions von  
der Masse des  
Targetatoms für die  
angegebene  
Messgeometrie



### 3.1.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) [Ert85] ist eine Methode zur Untersuchung der langreichweitigen, periodischen Ordnung von Festkörperoberflächen. Dabei werden Elektronen auf eine Oberfläche gelenkt und die elastisch gestreuten Elektronen detektiert. Elektronen mit einer Energie  $E$  haben nach de Broglie eine Wellenlänge von:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E}} \quad (3.10)$$

Damit haben niederenergetische Elektronen im Bereich von 20 bis 300 eV eine Wellenlänge von 400 bis 100 pm. Dies sind typische interatomare Abstände in Kristallen (z.B. 256 pm bei Cu). Dadurch kann es zu einer Wechselwirkung der Elektronenwelle mit dem Kristallgitter kommen. Zudem ist die Eindringtiefe von Elektronen in den Festkörper in diesem Energiebereich gering, so dass das LEED-Experiment oberflächensensitiv ist.

Durch die Beugung der Elektronenwelle an einem periodischen Gitter entstehen Interferenzen. Bei senkrechtem Einfall der Elektronen ist das Braggsche Reflexionsgesetz anzuwenden [Hen94], das Maxima mit der Beugungsordnung  $n$  bei Winkeln  $\alpha$  erwarten lässt.

$$d_{hk} \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda \quad (3.11)$$

$\alpha$  Winkel zur Oberflächennormalen

$d_{hk}$  Abstand der Gitterlinien

Durch Einsetzen der de Broglie-Beziehung (Gl. (3.10)) in das Bragg'sche Reflexionsgesetz ergibt sich ein direkter Zusammenhang zur Elektronenenergie  $U$ :

$$\sin \alpha \approx \frac{n}{d_{hk}} \cdot \sqrt{1,5} \quad (3.12)$$

Die Richtungen, in der Intensitätsmaxima für die Beugung von Elektronenwellen erwartet werden können, ist durch die Laue-Bedingungen gegeben. Diese besagen, dass die Wellenvektoren Elemente des reziproken Gitters sind. Das mathematische Modell kann geometrisch durch die Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden (Abb. 3.3), die für die Röntgenbeugung entwickelt wurde. Für das LEED-Experiment wird eine Projektion des dreidimensionalen Modells auf die zweidimensionale Fläche vorgenommen. Der Leuchtschirm schneidet die Ewaldkugel. Das aufgenommene Bild ist daher eine Abbildung des reziproken Gitters der Probe. Die Umwandlung der realen in die reziproken Gittervektoren und umgekehrt erfolgt durch eine einfache Abbildungsvorschrift [Ert85].

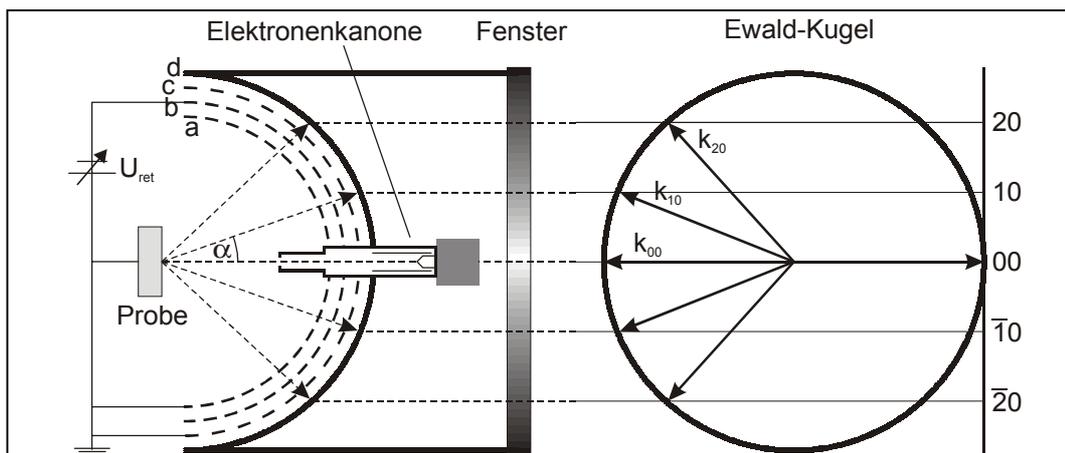


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der LEED-Optik und Beziehung des Beugungsbildes zum reziproken Raum

Abbildung 3.3 zeigt schematisch die Messanordnung. Eine Elektronenkanone erzeugt einen parallelen und monoenergetischen Elektronenstrahl, der auf die Probe gerichtet wird. Die dort gebeugten Elektronen gelangen durch ein Gittersystem auf einen Leuchtschirm. Das innerste Gitter (a) liegt auf gleichem Potential wie die Probe und die zylindrische Abschirmung der Elektronenkanone, damit sich die Elektronen in einem feldfreien Raum ausbreiten können. Das Gitter (b) liegt auf einem Retardierungspotential, um inelastisch gestreute Elektronen herauszufiltern. Das Gitter (c) liegt wiederum auf Probenpotential. Die elastisch gestreuten Elektronen werden dann auf den Leuchtschirm (d) beschleunigt, der auf einem positiven Potential von 5 kV liegt. Der Leuchtschirm ist mit einer phosphoreszierenden Schicht belegt, die das Beugungsbild direkt als Lichtpunkte

sichtbar macht. Dieses kann mit einer CCD<sup>9</sup>-Kamera aufgenommen und ausgewertet werden.

## 3.2 *In situ*-Methoden

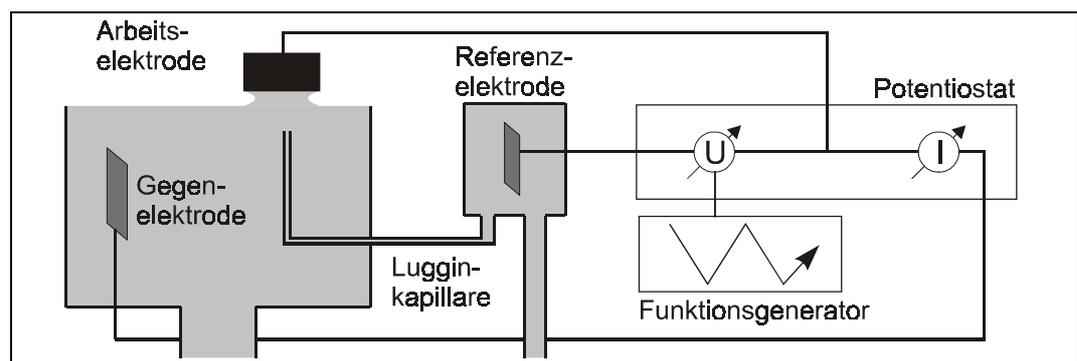
Im Folgenden werden die einzelnen elektrochemischen Methoden kurz erläutert, die verwendet wurden. Dabei wird auf die zyklische Voltammetrie intensiver eingegangen, da dies die hauptsächlich verwendete elektrochemische Methode dieser Arbeit ist.

### 3.2.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ermöglicht die Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Elektrode im Kontakt mit einem Elektrolyten. Die zyklische Voltammetrie ist eine oberflächensensitive Methode, da die Fest-flüssig-Phasengrenze die Wechselwirkungen des Festkörpers mit dem Elektrolyten bestimmt.

Bei der zyklischen Voltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode (AE) zyklisch zwischen zwei Umkehrpunkten mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit  $v$  variiert. Dies geschieht in einer klassischen Dreielektrodenanordnung (Abb. 3.4). Dabei wird die AE in einem hochohmigen Messkreis mit einer Referenzelektrode (RE) geschaltet, um an der AE das Potential exakt einstellen zu können, ohne eine Verfälschung dieser Größe durch den Potentialabfall an der Gegenelektrode (GE).

Abbildung 3.4:  
Schematische  
Darstellung der  
Dreielektroden-  
anordnung



Als Referenzelektroden werden Halbzellen mit vollständig reversiblen Redoxsystemen eingesetzt. Sie besitzen ein konstantes Potential und eine hohe Austauschstromdichte. Dadurch ist sichergestellt, dass das Potential immer gegen einen konstanten Referenzwert bestimmt wird.

<sup>9</sup> Charge Couple Device

Die Gegenelektrode schließt den Stromkreis mit der Arbeitselektrode. Das Potential der Referenzelektrode stellt die feste Bezugsgröße dar, über die der Potentiostat die Ist-Spannung der Arbeitselektrode mit der Soll-Spannung des Funktionsgenerators abgleicht. Der Potentiostat stellt dabei den Strom so ein, dass das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ausgeglichen ist. Dieser Regelkreis steuert dadurch indirekt das Probenpotential bei gleichzeitiger Messung des Stroms durch die Arbeitselektrode. Die Messung erfolgt in einer Geometrie, die einen hängenden Meniskus erzeugt. Dadurch wird gewährleistet, dass nur die zu untersuchende Oberflächenorientierung Kontakt zum Elektrolyten hat und zum zyklischen Voltammogramm (CV<sup>10</sup>) beiträgt.

In Abbildung 3.5 ist beispielhaft ein CV einer Cu(111)-Oberfläche in  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M HCl} / 10^{-2} \text{ M HClO}_4$  gezeigt. Man erkennt eine kathodische (negative) und eine anodische (positive) Stromspitze (Peak). Dabei wird bei einer negativen Stromdichte reduziert und bei einer positiven Stromdichte oxidiert. Bei anodischen (positiven) Potentialen ist gut ein schmaler Bereich mit geringer Stromdichte zu erkennen. Dieser wird durch die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen. Bei kathodischen (negativen) Potentialen setzt die Wasserstoffentwicklung ein, erkennbar am exponentiellen Verlauf entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung [Ham98].

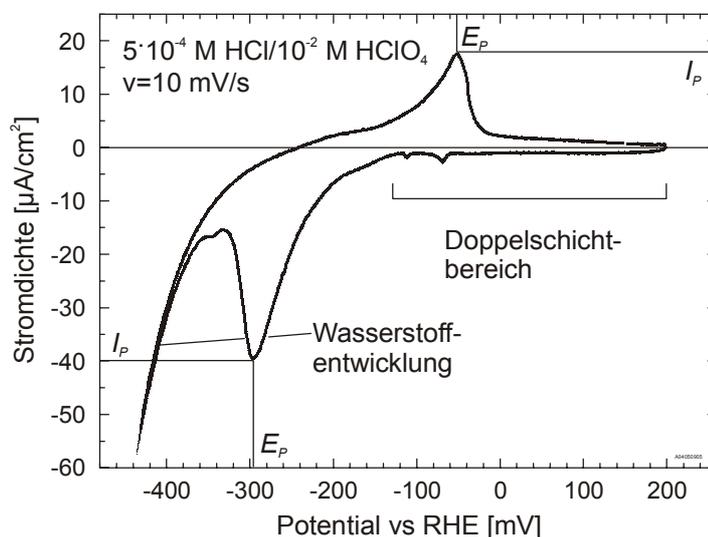


Abbildung 3.5:  
CV von Cu(111) in  
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M HCl} /$   
 $10^{-2} \text{ M HClO}_4$

Aus einem CV lassen sich Aussagen über Prozesse ableiten, die an der Phasengrenze ablaufen. Aus der Integration der Stromspitzen im anodischen beziehungsweise kathodischen Durchlauf kann der Ladungsumsatz bei einer

<sup>10</sup> Cyclic Voltammogram

Adsorption beziehungsweise Desorption bestimmt werden. Dabei dividiert man den Ladungsumsatz durch die Elektrodenoberfläche, um eine Messgröße zu erhalten, die unabhängig von der Messgeometrie ist. Die Elektrosorptionswertigkeit  $n$  ist die Zahl der transferierten Elektronen pro adsorbiertem Ion. Mit ihrer Hilfe kann aus dem Ladungsumsatz  $Q$  die Bedeckung  $\Theta$  berechnet werden:

$$\Theta = \frac{Q}{n} \quad (3.13)$$

$n$  ist dabei nicht unbedingt ganzzahlig oder identisch mit der Ionenladung, da bei der Adsorption keine vollständige Entladung stattfinden muss.

Die zyklische Voltammetrie eignet sich dazu, zwischen reversiblen und irreversiblen Elektrodenprozessen zu unterscheiden. Unter einem reversiblen Prozess versteht man einen kinetisch nicht gehemnten, und unter einem irreversiblen Prozess einen kinetisch gehemnten Prozess. Ein reversibler Elektrodenprozess ist im Voltammogramm dadurch zu erkennen, dass die Peakpotentiale für die kathodische und anodische Stromspitze identisch sind. Bei irreversiblen Prozessen hingegen besteht eine Potentialdifferenz zwischen beiden Peaks. Somit handelt es sich beim Beispiel in Abbildung 3.5 um einen irreversiblen Prozess: um die Chloridadsorption auf Cu(111) [Woh96].

Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit und Auswertung der resultierenden Peakstromdichten  $I_p$  und Positionen  $E_p$  können Aussagen über die Kinetik einer Elektrodenreaktion gewonnen werden.

Für reversible Prozesse ist die Lage der Peakpositionen unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, während man für irreversible Vorgänge folgenden Zusammenhang mit der Vorschubgeschwindigkeit findet:

$$E_p \sim \ln v \quad (3.14)$$

Aus der Abhängigkeit der Peakstromdichte  $I_p$  von der Vorschubgeschwindigkeit lässt sich auf die Art des Elektrodenprozesses schließen. Handelt es sich um einen Ladungsaustausch mit einer adsorbierten Spezies, gilt für reversible wie irreversible Prozesse:

$$I_p \sim v \quad (3.15)$$

Wenn der Elektrodenprozess diffusionsbestimmt ist, findet man für beide Fälle:

$$I_p \sim \sqrt{v} \quad (3.16)$$

### 3.2.2 Potentialsprung

Bei Potentialsprungversuchen wird an ein elektrochemisch aktives System plötzlich ein definiertes Potential angelegt und die Stromantwort in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Aufnahme erfolgt ebenfalls in einer Dreielektrodenanordnung (Abb. 3.4).

Durch Integration der Stromtransienten kann die transferierte Ladungsmenge pro Flächeneinheit  $Q(U)$  bestimmt werden:

$$Q(U) = \frac{1}{A} \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (3.17)$$

Aus dem Verlauf der Stromtransienten lassen sich Aussagen über die Kinetik der Reaktion und gegebenenfalls des Nukleationsmechanismus gewinnen. Die Stromtransiente  $I(t)$  setzt sich aus der Doppelschichtaufladung  $I_{DL}(t)$  und eventuell auftretenden Faradayströmen  $I_F(t)$  zusammen. Die Doppelschichtaufladung erfolgt wie bei einem Kondensator mit einer Zeitkonstanten  $\tau$ :

$$I_{DL}(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.18)$$

Unter der Annahme, dass Diffusion und Nukleation voneinander unabhängige Prozesse sind, kann der Faradaysche Strom  $I_F(t)$  durch einen Nukleationsstrom  $I_N(t)$  und einen durch Diffusion bestimmten Strom  $I_D(t)$  ausgedrückt werden:

$$I_F(t) = I_N(t) + I_D(t) \quad (3.19)$$

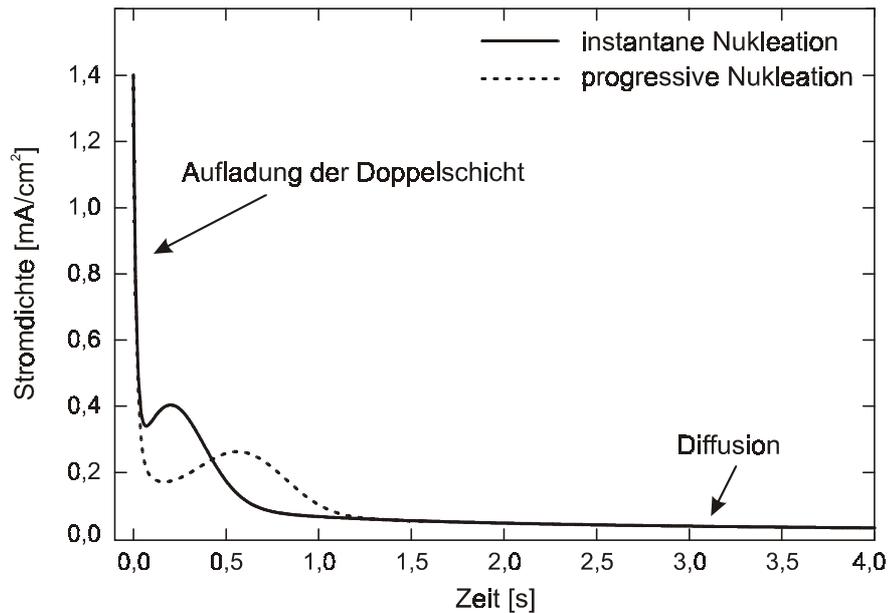
Der Nukleationsstrom kann durch instantane (Gl. 3.20) oder progressive (Gl. 3.21) Nukleation und Wachstum beschrieben werden. Unter instantaner Nukleation versteht man die Bildung vieler Nukleationskeime, wobei der Strom  $I_N(t)$  schnell wächst. Bei einer progressiven Nukleation werden nur wenige Keime gebildet, an denen das Wachstum stattfindet. Dabei steigt der Nukleationsstrom  $I_N(t)$  zunächst langsamer an [Bud96].

$$I_N(t) = -Q_0 k t e^{-kt^2} \quad (\text{instantan}) \quad (3.20)$$

$$I_N(t) = -Q_0 k t^2 e^{-\frac{kt^3}{3}} \quad (\text{progressiv}) \quad (3.21)$$

Der Diffusionsstrom kann über die Lösung der Diffusionsgleichung berechnet werden. Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft die oben beschriebenen Nukleationsmodi an einer Stromtransiente.

Abbildung 3.6:  
Berechnete  
Stromtransiente für  
instantane und  
progressive  
Nukleation nach  
[Wah01]



### 3.2.3 Emersions-/Reimmersionsexperiment

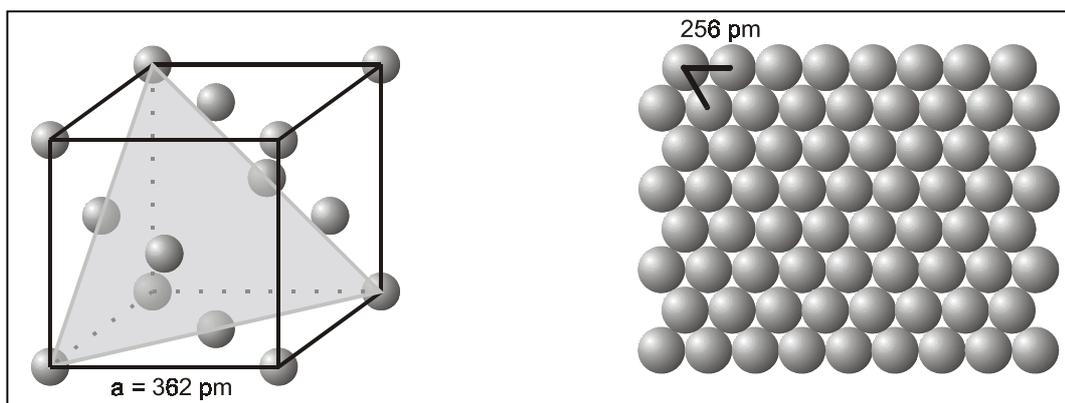
Bei Emersions-/Reimmersionsversuchen wird die Elektrode bei einem konstanten Potential aus dem Elektrolyten herausgezogen (emersiert) und kurze Zeit später beim gleichen Potential wieder eingetaucht (immersiert). Aus dem Verlauf des dabei gemessenen Transienten gewinnt man Informationen über die Prozesse, die während der Emersion an der Elektrodenoberfläche ablaufen. Finden Veränderungen bei der Emersion auf der Oberfläche statt, laufen diese bei Immersion in umgekehrter Richtung ab. Gemessen wird wie bei den Potentialsprungversuchen in einer Dreielektrodenanordnung.

Die Emersions-/Reimmersionsexperimente geben wichtige Informationen über die Qualität einer Emersion, wie Stuve et al. [Stu95, Bor93] herausgestellt haben. Bleibt die Doppelschicht bei der Emersion intakt, fließt bei der Reimmersion praktisch kein Strom. Entlädt sich die Doppelschicht, wird ein Strom gemessen, der die Doppelschicht wieder auflädt. Finden zusätzlich Prozesse wie Reduktionen/Oxidationen, Nachadsorption einer Spezies oder Änderungen der Überstruktur statt, wird ein zusätzlicher Faradaystrom gemessen.

## Kapitel 4

# Charakterisierung des Kupfer- substrats

Das Element Kupfer mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  bildet zusammen mit Silber und Gold die erste Nebengruppe des Periodensystems. Wegen der Korrosionsbeständigkeit dieser Elemente bezeichnet man sie als Münzmetalle. Kupfer besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc). Die Gitterkonstante der Elementarzelle beträgt 362 pm [Hol85]. Abbildung 4.1 zeigt das Modell der Elementarzelle und der untersuchten (111)-Oberfläche.



*Abbildung 4.1:  
Cu-Elementarzelle  
mit Schnitt entlang  
der (111)-Netzebene  
und Struktur der  
(111)-Netzebene*

Die (111)-Oberfläche des Kupfers zeigt keine Rekonstruktion und entspricht der (111)-Netzebene mit einem Abstand von 256 pm [Hol85], wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die Dichte der Atome auf der Oberfläche beträgt  $1,7619 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

### 4.1 UHV-Präparation und Charakterisierung

Die Probe besteht aus einem Cu-Einkristall mit einem Durchmesser von 6,8 mm, der entlang der (111)-Netzebene mit einer Genauigkeit von  $< 0,5^\circ$  geschnitten und mit einer Rautiefe von  $0,3 \mu\text{m}$  poliert wurde (Firma Matek). Zur Reinigung der Oberfläche wird diese zunächst bei 700 K 45 Minuten mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen

beschossen (gesputtert). Dabei beträgt der Ionenstrom auf der Oberfläche  $2,5 \mu\text{A}$ . Anschließend wird die Oberfläche bei  $900 \text{ K}$  zehn Minuten ausgeheilt (getempert). Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis im XP-Spektrum keine Verunreinigungen mehr nachweisbar sind. Eine so hergestellte Cu(111)-Oberfläche wird im weiteren Verlauf als „UHV-präpariert“ bezeichnet. Typische Verunreinigungen des Kupfers sind Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff.

Nach elektrochemischen Experimenten wird zunächst 45 Minuten kalt gesputtert und dann mit dem oben beschriebenen Verfahren begonnen.

Abbildung 4.2:  
Übersichtsspektrum  
der reinen Cu(111)-  
Oberfläche und  
Detailspektren der  
typischen  
Verunreinigungen C,  
S, O. Zusätzlich ist  
der Cu 2p-Bereich  
gezeigt.  
Anregungsenergie  
Mg  $K\alpha$  ( $1253,6 \text{ eV}$ )

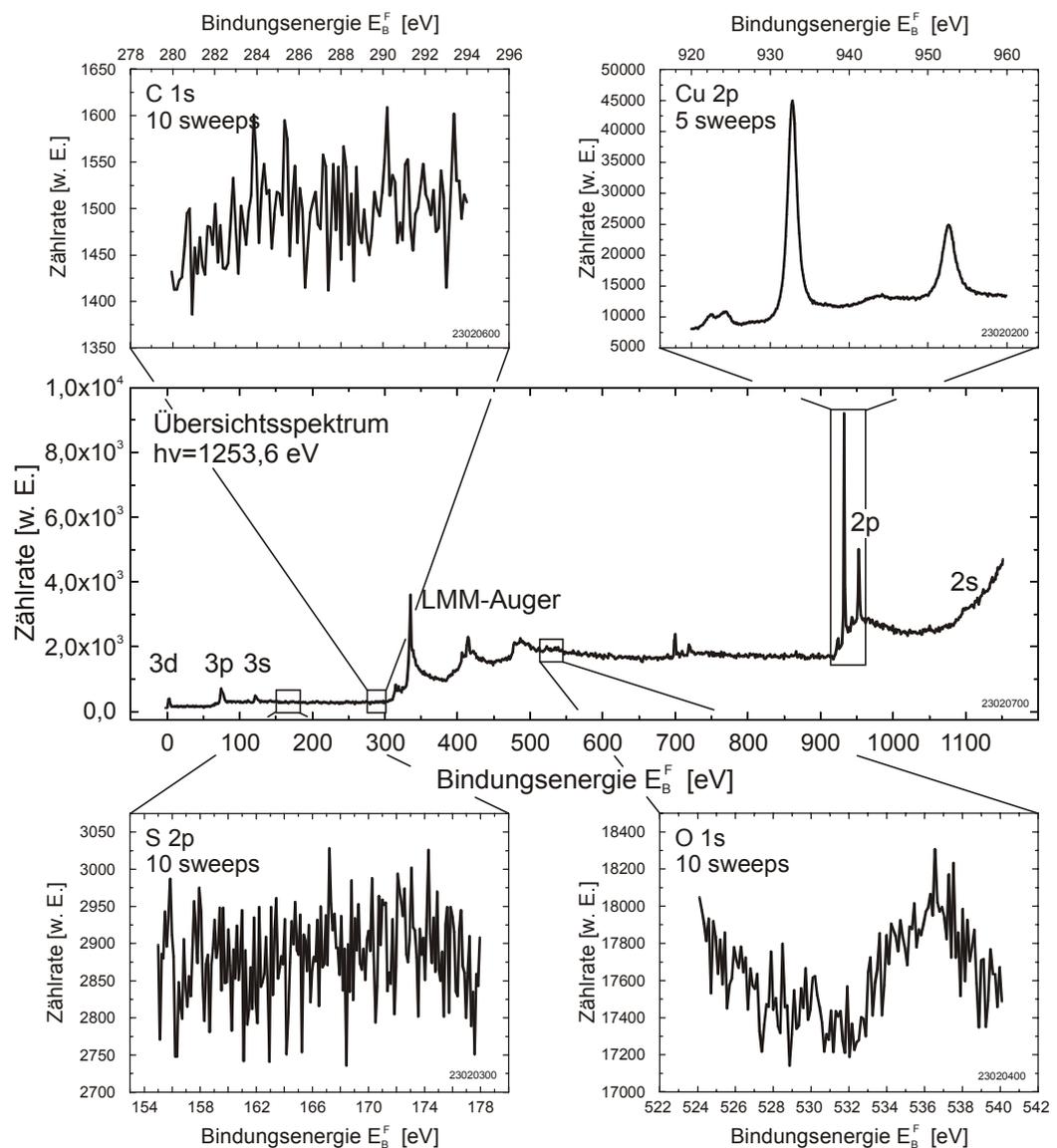


Abbildung 4.2 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum der reinen Cu(111)-Oberfläche. Das stufenweise Ansteigen des Untergrunds (siehe Abschnitt 3.1.1, S. 9) ist deutlich zu sehen. Als Detailausschnitte sind die Energiebereiche gezeigt, bei denen die Verunreinigungen auftreten. Im Bindungsenergiebereich, in dem C 1s- und S 2p- Übergänge erwartet werden, ist nur ein strukturloser Untergrund er-

kennbar. Im Bereich der O 1s-Bindungsenergie liegt ein LMM-Augerübergang des Kupfers. Im Übersichtsspektrum ist gut zu erkennen, dass das Cu 2p-Niveau am intensivsten ist und somit für die Detailspektren (920 – 960 eV) vermessen wird.

In Abbildung 4.3 ist der Cu-Detailbereich noch einmal dargestellt. Zusätzlich ist noch ein Fit mit eingetragen, wobei die einzelnen Fitfunktionen der Übersichtlichkeit wegen gestaffelt dargestellt sind. In allen Spektren dieser Arbeit bei denen Fits gezeigt werden, sind die Fitfunktionen auf diese Weise abgesetzt. Es ist deutlich die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Niveaus in einen  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Peak zu erkennen. Die Peakposition des Cu  $2p_{3/2}$ -Peaks beträgt 932,7 eV und die Aufspaltung zwischen den Peaks 19,9 eV. Die Peakintensitäten  $2p_{3/2}:2p_{1/2}$  verhalten sich wie 2:1. Alle Werte entsprechen den Angaben in der Literatur [Mou92]. Neben den Cu  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Peaks sind deutlich die erwähnten Satelliten zu erkennen, die durch die nicht monochromatisierte Röntgenstrahlung hervorgerufen werden (siehe Abschnitt 3.1.1, S. 9).

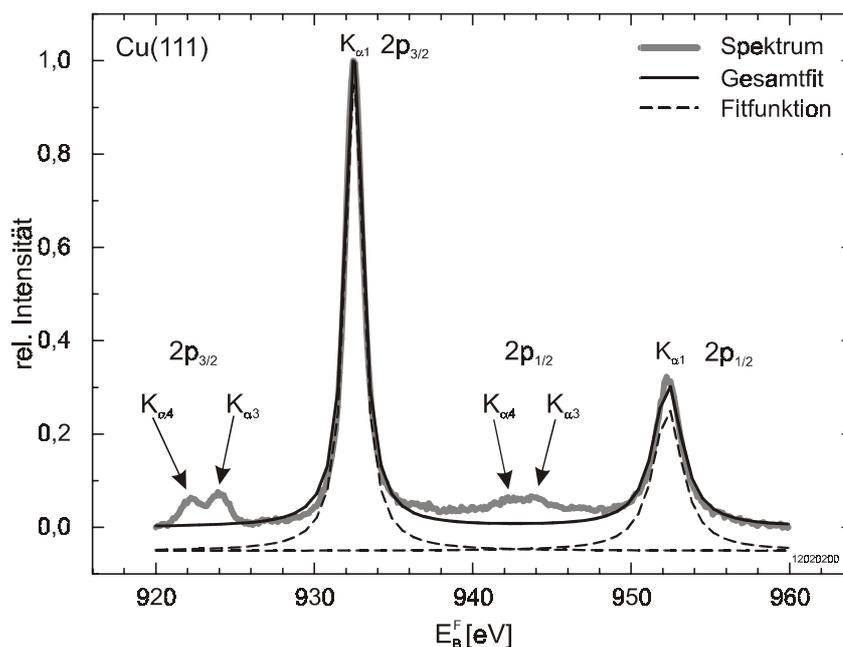
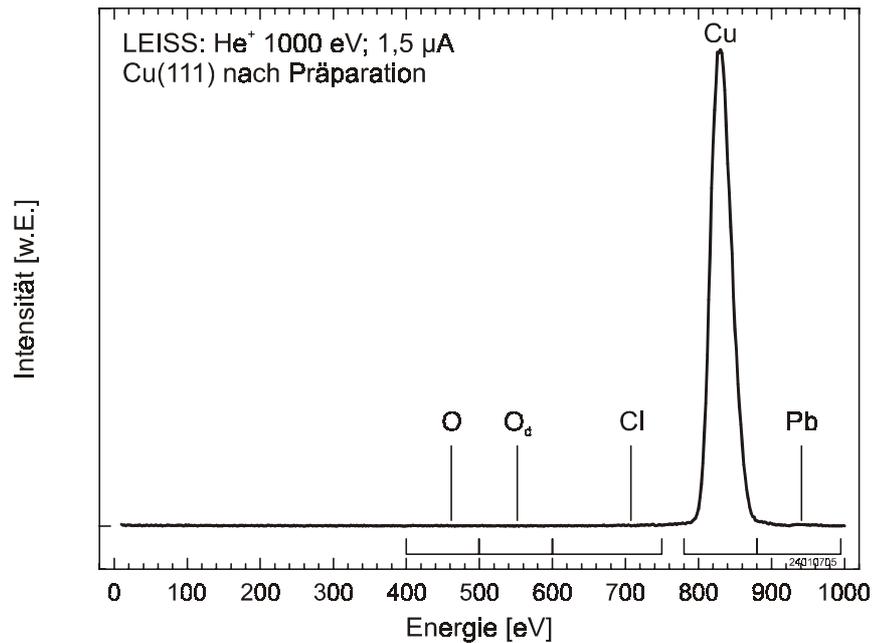


Abbildung 4.3: Detailspektrum des Cu 2p-Bereichs. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die einzelnen Fitkurven gestaffelt dargestellt

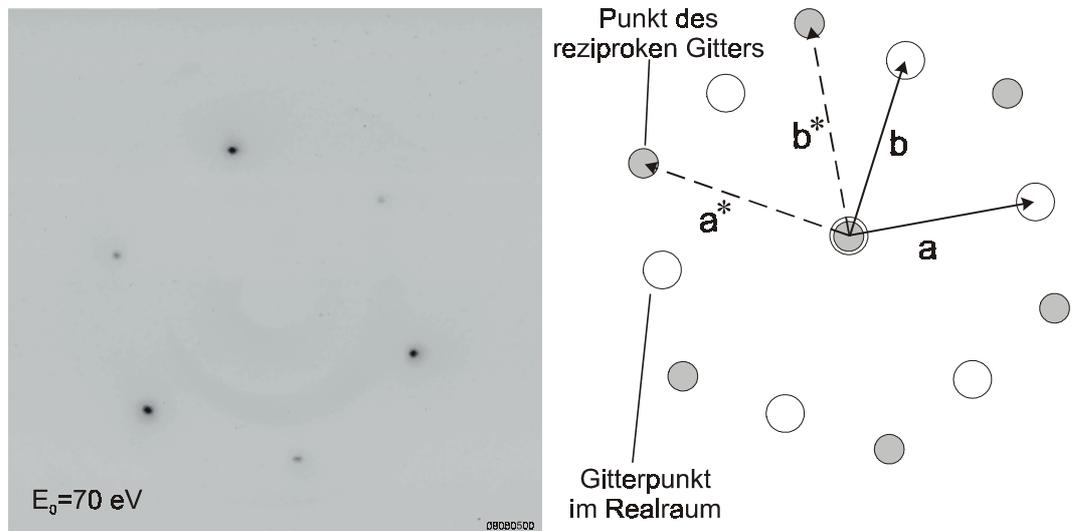
Das LEIS-Spektrum (Abb. 4.4) der reinen Cu(111)-Oberfläche zeigt ein deutliches Signal bei 828 eV, wie nach der Streuformel (Abschnitt 3.1.2, Gl. (3.9), S. 17) zu erwarten ist. Zusätzlich sind die Energiebereiche markiert, bei denen die für diese Arbeit relevanten Elemente auftreten. Die daraus resultierenden Integrationsgrenzen zur Auswertung sind ebenfalls eingezeichnet.

Abbildung 4.4:  
 $\text{He}^+$  LEIS-Spektrum  
 der reinen Cu(111)-  
 Oberfläche  
 $E_{\text{kin}}=1000 \text{ eV}$ ;  $1,5 \mu\text{A}$



Das LEED-Bild der reinen Oberfläche zeigt, wie erwartet, sechs scharfe Substratspots. Die Intensitätsverteilung spiegelt die trigonale Symmetrie der (111)-Fläche wider (Abb. 4.5).

Abbildung 4.5:  
 LEED-Aufnahme und  
 Modell der reinen  
 Cu(111)-Oberfläche  
 $E_0=70 \text{ eV}$



## 4.2 Elektrochemische Präparation und Charakterisierung

Bei Messungen an der externen Zelle wird die Probe durch Elektropolieren gereinigt. Dabei wird die Oberfläche durch Abtragen der obersten Schichten in 50% Phosphorsäure bei 2 V gegen ein Platinblech für 10 s gesäubert. Anschließend wird die Probe mit deionisiertem Wasser gespült, mit einem Tropfen Wasser

vor Verunreinigungen geschützt und in die elektrochemische Zelle eingebaut. Eine so präparierte Cu(111)-Oberfläche wird im Folgenden als „elektrochemisch präpariert“ bezeichnet. In der elektrochemischen Zelle werden Zyklovoltammogramme aufgenommen, bis keine wesentlichen Veränderungen festzustellen sind. Um die Sauberkeit der Probe zu überprüfen, werden die zyklischen Voltammogramme des elektrochemisch präparierten Kristalls mit denen der UHV-präparierten Probe verglichen.

Das Verhalten von Kupfer im Elektrolyten lässt sich anhand eines Pourbaix-Diagramms (Abb. 4.6) erläutern. Dies ist ein Phasendiagramm, das den Gleichgewichtszustand eines Metalls in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Potential veranschaulicht. Anhand des Diagramms wird deutlich, dass bei pH 2, bei dem sämtliche Messungen innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurden, nur metallisches  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Cu}^{2+}$  im Gleichgewichtszustand stabil ist.

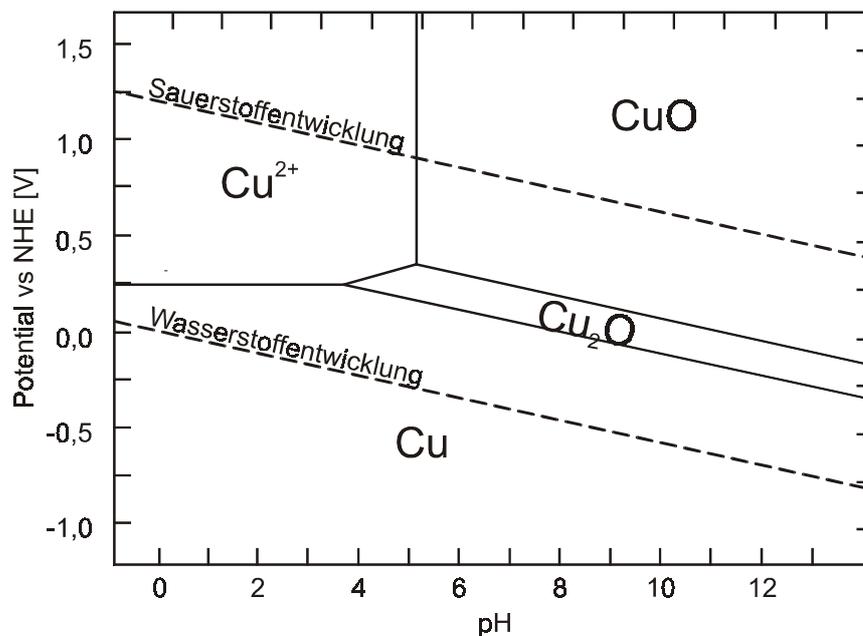


Abbildung 4.6:  
Pourbaix-Diagramm  
von Kupfer nach  
[Chu97]



## Kapitel 5

# Cu(111) in wässriger Perchlorsäure

In diesem Kapitel werden die Messungen zum elektrochemischen Verhalten einer Cu(111)-Elektrode in wässriger Perchlorsäure vorgestellt. Zunächst erfolgt eine Literaturübersicht, dann werden die *in situ*- und *ex situ*-Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Am Ende werden die Ergebnisse zusammengefasst.

### 5.1 Literaturübersicht

Das Verhalten von Kupferelektroden in perchlorathaltigen Lösungen ist eingehend im alkalischen bis neutralen Milieu untersucht worden [Ike95, Chu99, Sch91]. Dabei interessierte besonders das Korrosionsverhalten von Kupfer. Bei einem pH-Wert  $> 4$  kann Kupfer bereits im Elektrolyten oxidieren, wie im Pourbaix-Diagramm zu sehen ist (siehe Abb. 4.6).

Bei kleineren pH-Werten sind die Vorgänge an der Elektrode nicht so gut verstanden, da weit weniger Untersuchungen vorliegen. Alle diese Arbeiten sind mit klassischen elektrochemischen Methoden durchgeführt worden.

Erste Arbeiten mit Cu(111)-Elektroden in perchloratsaurer Lösung wurden von Lierse [Lie79] durchgeführt. Dabei zeigt das zyklische Voltammogramm bei pH 1,5 je einen anodischen und einen kathodischen Peak, die deutlich voneinander getrennt sind. Dieses irreversible Verhalten wird durch die Bildung eines Oxids erklärt. Lierse weist auf die Schwierigkeiten der Reproduktion der CVs auf Grund der elektrochemischen Präparation hin. Vilche und Jüttner [Vil87] untersuchten ebenfalls elektrochemisch präparierte Cu(111)-Elektroden in  $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$ -Lösungen im pH-Bereich von 1,5 – 3,5 mit zyklischer Voltammetrie. Die Ergebnisse sind konsistent mit der Arbeit von Lierse. Die Peakpositionen variieren mit dem pH-Wert und der Vorschubgeschwindigkeit. Die Autoren erklären dies ebenfalls mit der Oxidation und Reduktion einer sauerstoffhaltigen Spezies auf der Oberfläche.

Die Arbeitsgruppe von Richmond [Bra91, Won92] untersuchte elektrochemisch präparierte Cu(111)-Elektroden mit SHG<sup>1</sup>. *In situ*-Experimente wurden in  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> und in Natriumperchloratlösungen bei pH 4 durchgeführt. Zum Vergleich wurde im UHV das SHG-Signal einer reinen Cu(111)-Oberfläche aufgenommen. Im UHV wird ein in den wesentlichen Merkmalen gleiches Signal wie *in situ* nur nach Dosierung von Sauerstoff erhalten. Daraus folgern die Autoren, dass in elektrochemischen Prozessen in Perchlorsäure auf Kupferoberflächen immer eine Sauerstoffspezies adsorbiert ist.

Im Gegensatz zu Lierse und Vilche et al. zeigt das zyklische Voltammogramm bei Brisard et al. [Bri95] von elektrochemisch präparierten Cu(111) in  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> eine andere Charakteristik. Es weist einen anodischen Peak und eine Schulter im Kathodischen auf. Den Unterschied zu den anderen Untersuchungen erklären Brisard et al. mit Chloridverunreinigungen der Elektrolyten bei den Experimenten der anderen Autoren. Auch in dieser Arbeit wird *in situ* die Anwesenheit einer Sauerstoffspezies auf der Kupferoberfläche angenommen.

Ein wiederum ganz anderes elektrochemisches Verhalten von elektrochemisch präpariertem Cu(111) in  $10^{-1}$  M HClO<sub>4</sub> zeigen Wan et al. [Wan97]. Das gezeigte CV weist nur einen Doppelschichtbereich auf, der keinerlei anodische oder kathodische Strukturen zeigt. Dieses Verhalten steht in Gegensatz zu allen anderen Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten von Cu(111) in Perchlorsäure.

Cruickshank et al. [Cru93] finden bei elektropolierten Cu(100)-Elektroden in  $10^{-1}$  M HClO<sub>4</sub> *in situ* mit AFM<sup>2</sup> eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur. Diese wird durch Vergleich mit UHV-Messungen als eine Cu<sub>2</sub>O-Schicht interpretiert. Eine mögliche Chloridverunreinigung wird durch Messungen an Cu(111) ausgeschlossen, da sich dort keine Überstruktur feststellen lässt, sondern nur die reine Cu-Oberfläche zu erkennen ist. Auch AFM-Messungen an Cu(110) bei pH 2,5 werden mit einer *in situ* anwesenden Sauerstoffspezies an der Elektrodenoberfläche interpretiert [Gra95].

Bisher sind keine Untersuchungen mit UHV-präparierten Cu(111)-Oberflächen bekannt. Ebenfalls existieren keine Veröffentlichungen zum *non situ*-Verhalten des Systems HClO<sub>4</sub>/Cu(111).

---

<sup>1</sup> Second Harmonic Generation

<sup>2</sup> Atomic Force Microscopy

## 5.2 In situ-Ergebnisse

### 5.2.1 Zyklische Voltammetrie

Zunächst wurde die Cu(111)-Elektrode in  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Das zyklische Voltammogramm einer UHV-präparierten Elektrode nach Immersion bei +200 mV ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Es zeigt ein reversibles Peakpaar bei +180 mV und einen weiten Doppelschichtbereich bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung bei etwa -250 mV. Ab etwa +100 mV verbreitert sich der Doppelschichtbereich in anodischer Richtung. Bei etwa +260 mV beginnt die Kupferauflösung. Die Potentialdifferenz zwischen den Peaks A<sub>rev</sub> und K<sub>rev</sub> ist mit 4 mV sehr gering, so dass von einem reversiblen Elektrodenprozess ausgegangen wird.

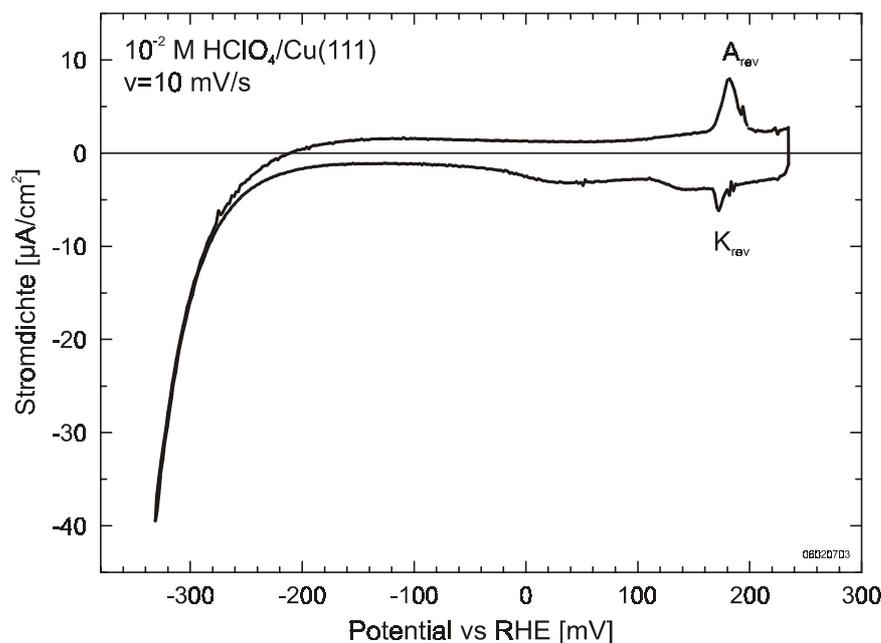


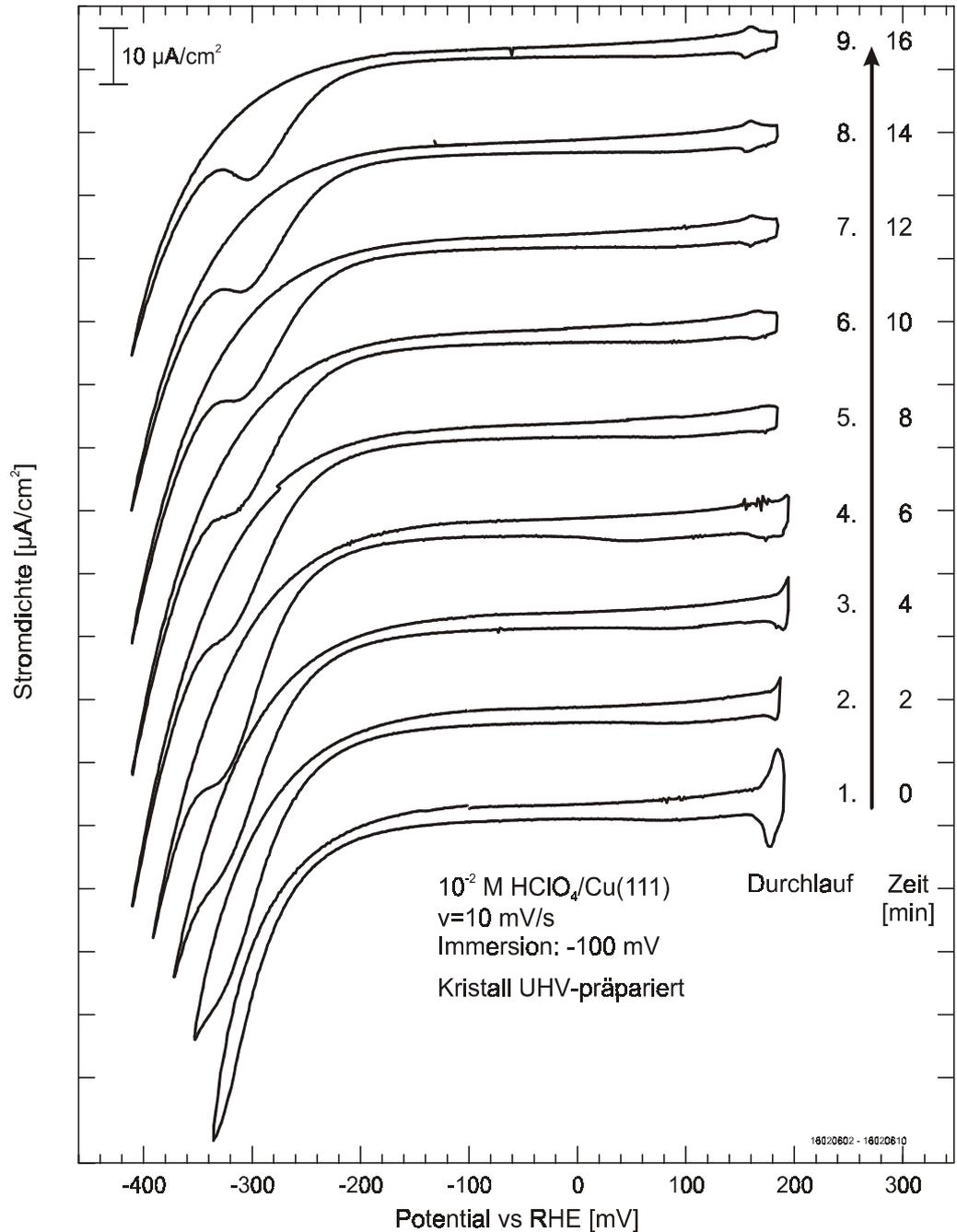
Abbildung 5.1:  
Cu(111) in  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> nach  
Präparation im UHV  
und Immersion bei  
+200 mV

Dieses CV wird im Weiteren als „reversibles CV“ bezeichnet. Es ist nur für eine kurze Zeit stabil und verändert sich innerhalb von wenigen Zyklen. Dabei erfolgt eine schnelle Veränderung innerhalb der ersten CVs und eine langsame Veränderung über einen längeren Zeitraum.

In Abbildung 5.2 ist eine zeitabhängige Serie der ersten Zyklen nach Immersion zu sehen. Man erkennt, dass schnell ein kathodischer Peak im Bereich der ehemaligen Wasserstoffentwicklung entsteht bei gleichzeitiger Verschiebung der Wasserstoffentwicklung zu kathodischeren Potentialen. Die reversiblen Peaks A<sub>rev</sub> und K<sub>rev</sub> verschieben sich um etwa 20 mV zu kathodischeren Potentialen. Die etwas unterschiedlichen anodischen Umkehrpotentiale in Abbildung 5.2 sind auf die Instabilität des Dreieckspannungsgenerators zurückzuführen.

Die Veränderung des ursprünglichen CVs erfolgt während eines Umlaufs, weshalb eine eingehende Untersuchung dieses Elektrodenzustandes *in situ* nur schwer möglich ist. Durch Variation des anodischen Umkehrpotentials verändert sich die Geschwindigkeit, mit der das reversible CV verschwindet. Je anodischer dieses gewählt wird, desto schneller verschwindet das reversible CV. Dieser Effekt ist allerdings nicht systematisch untersucht worden.

Abbildung 5.2:  
Zeitliche Entwicklung  
der zyklischen  
Voltammogramme von  
Cu(111) in  
 $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  nach  
Immersion bei  
 $-100$  mV  
 $v = 10$  mV/s



Wie erwähnt, verändert sich das Voltammogramm nicht nur während der ersten Zyklen sondern auch langsam im weiteren Verlauf der elektrochemischen Messung. Selbst nach etwa fünfeinhalb Stunden Zykeln bei einer Vorschubs-

geschwindigkeit von 10 mV/s erhält man keinen stationären Zustand im CV, wie aus Abbildung 5.3 hervorgeht.

Startet man mit den Voltammogrammen so erfolgt eine starke Verschiebung des kathodischen Peaks zu positiven Potentialen. Nach einigen CVs steigt der Strom am anodischen Umkehrpotential, und ein anodischer Peak entsteht, der sich zu negativeren Potentialen verschiebt. Das Verhalten im Bereich der Wasserstoffentwicklung ist nicht einheitlich. Zunächst findet eine Verschiebung zu negativeren Potentialen statt, wie in Abbildung 5.2 beschrieben. Im Laufe der Messung erfolgt dann aber das Einsetzen der Wasserstoffentwicklung bei anodischeren Potentialen (Abb. 5.3).

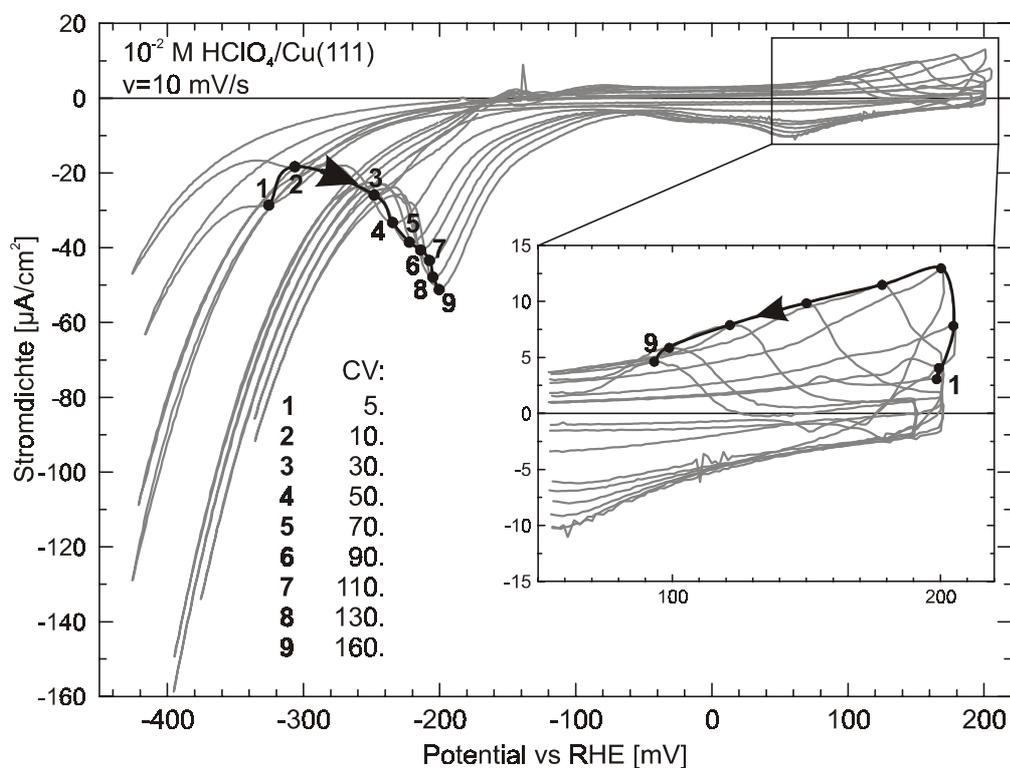


Abbildung 5.3: Zeitliche Entwicklung der CVs von Cu(111) in 10<sup>-2</sup> M HClO<sub>4</sub> bei v = 10 mV/s. Der Inset zeigt die Entwicklung des anodischen Peaks. Die schwarzen Punkte markieren die Minima beziehungsweise Maxima der einzelnen Peaks.

Abbildung 5.4 verdeutlicht noch einmal dieses Verhalten. Es sind im unteren Teil die Peakpositionen in Abhängigkeit von der Anzahl der Umläufe aufgetragen. Im oberen Teil hingegen ist die Stromdichte für jedes CV beim anodischen Umkehrpotential aufgezeichnet. Man erkennt die starke Verschiebung des kathodischen Peaks bis etwa zum 26. CV von anfangs etwa -340 mV zu -260 mV. Danach verändert sich die Peakposition langsamer hin zu anodischeren Potential. Die Stromdichte beim anodischen Umkehrpotential steigt ebenfalls beim 26. CV an und erreicht beim 50. CV ein Maximum. Im weiteren Verlauf sinkt dann die Stromdichte wieder ab. Der entstandene anodische Peak verschiebt sich zu negativeren Potentialen. Selbst nach dem 160. CV, was einer Zeit von etwa 320 Minuten entspricht, ist kein absolut stabiles CV zu erkennen. Die Peakpotentiale verschieben sich weiter, wenn auch nicht mehr so drastisch wie am Anfang der

Serie. Man erhält einen „quasi stationären“ Zustand. Die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Zustand einstellt, hängt wiederum vom anodischen Umkehrpotential ab. Wenn dieses Potential positiver gewählt wird, beschleunigt sich die Einstellung des „quasi stationären“ Voltammogramms.

Abbildung 5.4:  
oben:  
Stromdichte am  
anodischen  
Umkehrpunkt  
unten:  
Peakpositionen des  
kathodischen und  
anodischen Peaks im  
Verlauf aufeinander  
folgender CVs

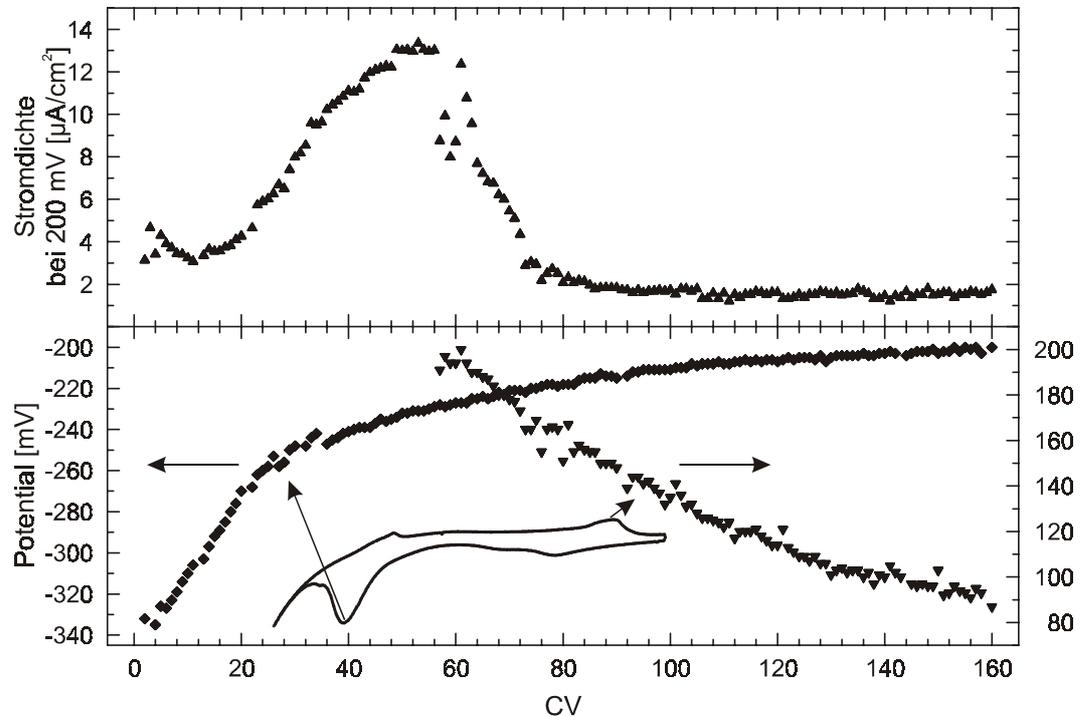
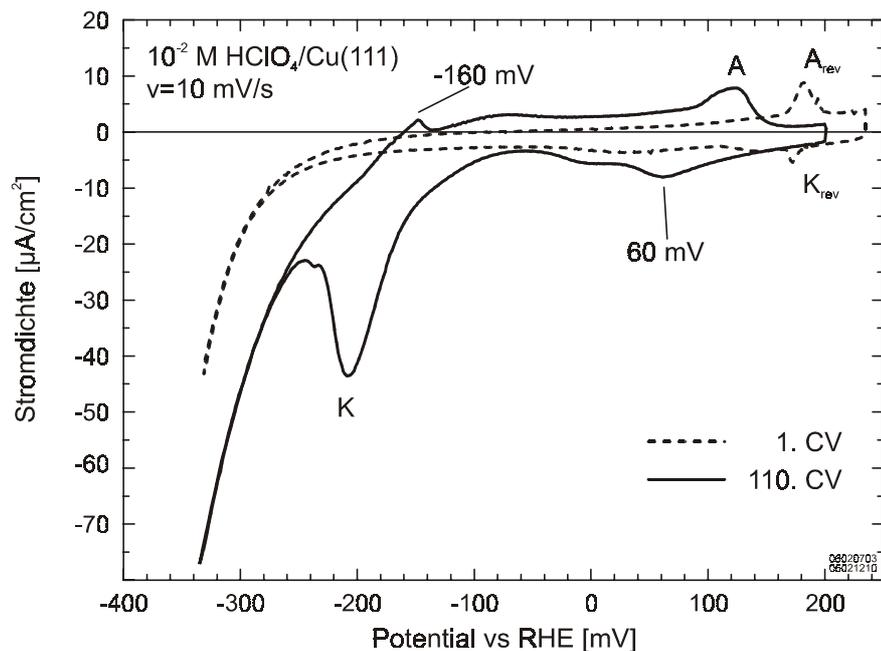


Abbildung 5.5 verdeutlicht die Unterschiede zwischen dem „quasi stationären“ und reversiblen Voltammogramm.

Abbildung 5.5:  
Vergleich des 1. und  
des 110. CVs von  
Cu(111) in  
 $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  bei  
 $v = 10$  mV/s



Während das reversible Voltammogramm durch das reversible Peakpaar  $A_{rev}$  und  $K_{rev}$  und einen strukturlosen Doppelschichtbereich gekennzeichnet ist, weist das „quasi stationäre“ CV deutliche Strukturen auf. Neben den Peaks A (+120 mV) und K (-200 mV) sind noch eine kathodische Struktur bei +60 mV und eine anodische Struktur bei -160 mV sichtbar. Diese Peaks entstehen im Laufe der Zyklen und verändern ihre Position im Gegensatz zu den A und K nicht.

In Abbildung 5.6 wird das „quasi stationäre“ Voltammogramm des UHV-präparierten Kristalls mit einem CV verglichen, das in einer elektrochemischen Zelle mit einem elektropolierten Kristall aufgenommen wurde. Man erkennt ein in wesentlichen Punkten ähnliches CV: Es sind ebenfalls ein kathodischer und ein anodischer Peak bei gleichen Potentialen zu erkennen. Der elektrochemisch präparierten Kristalls zeigt sofort das Voltammogramm mit ausgeprägter anodischer und kathodischer Stromspitze. Die Peakpositionen variieren nicht mit der Dauer der elektrochemischen Messung. Die Unterschiede in den Peakpositionen zwischen den in Abbildung 5.6 Voltammogrammen lassen sich dadurch erklären, dass beim UHV-präparierten Kristall noch nicht ein stationärer Zustand erreicht wurde.

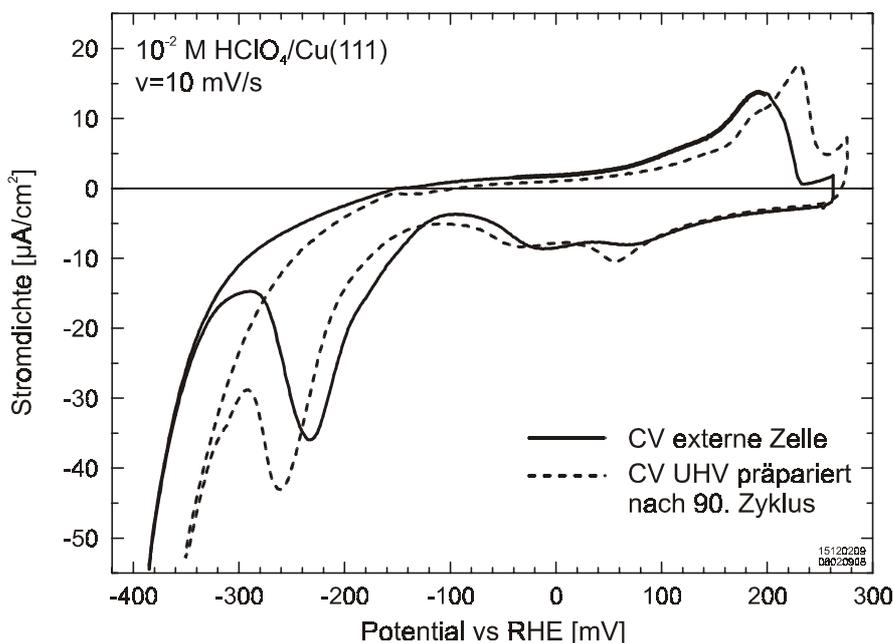
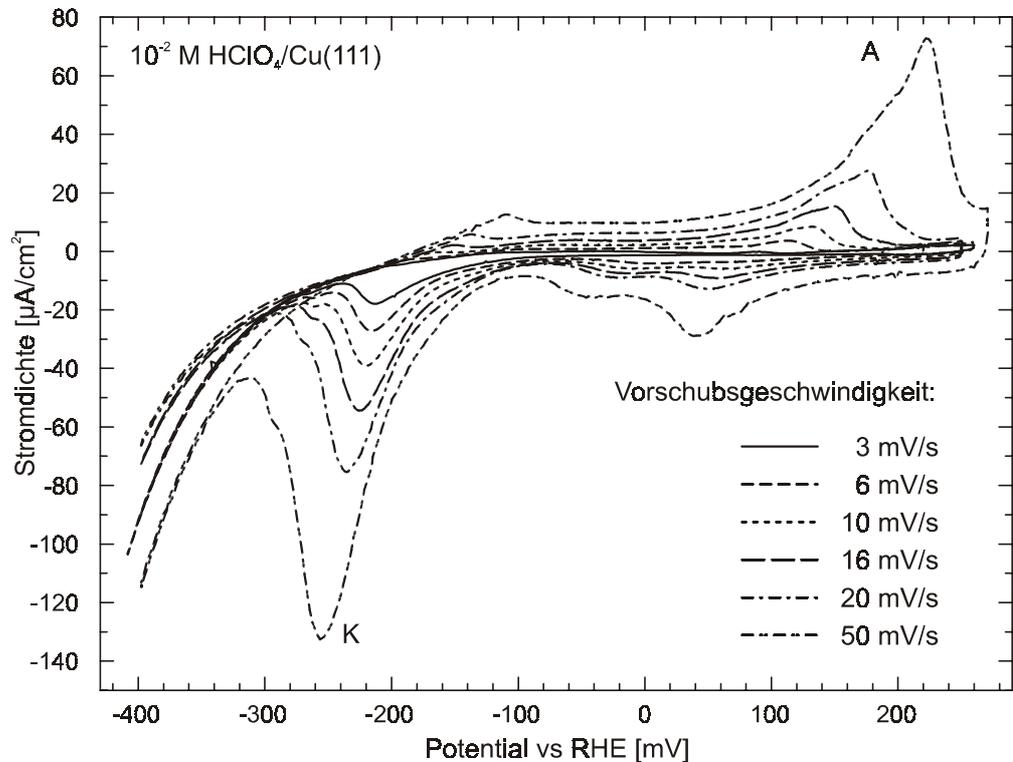


Abbildung 5.6:  
Vergleich von CVs  
von elektropolierten  
und UHV  
präparierten Cu(111)  
in 10<sup>-2</sup> M HClO<sub>4</sub>,  
v = 10 mV/s

Eine Untersuchung der Kinetik der Elektrodenreaktion durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit setzt ein stabiles Voltammogramm voraus. Auch wenn mit einer UHV-präparierten Probe dieses nicht erhalten werden konnte, wird die Kinetik auf diese Weise untersucht. Dazu wurde solange gezykelt, bis das „quasi stationäre“ Voltammogramm erhalten wurde. Anschließend wurde die Vor-

schubsgeschwindigkeit im Bereich von 1 – 75 mV/s variiert. Die Veränderung der Voltammogramme in Abhängigkeit von der Vorschubsgeschwindigkeit ist in Abbildung 5.7 wiedergegeben.

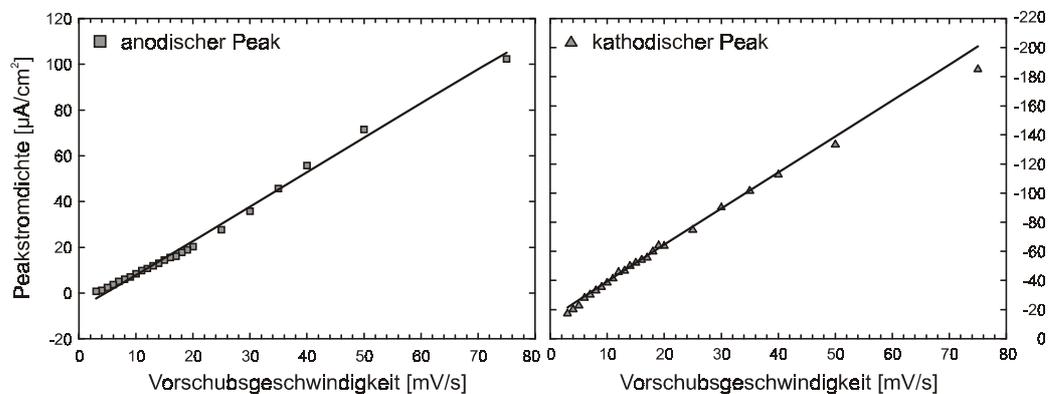
Abbildung 5.7:  
Cu(111) in  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub>:  
Variation der  
Vorschubsgeschwindigkeit



Deutlich ist eine starke Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Vorschubsgeschwindigkeit zu erkennen. Der kathodische Peak verschiebt sich zu negativeren Potentialen, während der anodische Peak deutlich zu positiven Potentialen verschiebt.

Eine Analyse der Peakstromdichten des anodischen und des kathodischen Peaks in Abhängigkeit von der Vorschubsgeschwindigkeit zeigt für beide Peaks einen linearen Zusammenhang (Abb. 5.8).

Abbildung 5.8:  
Cu(111) in  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub>:  
Abhängigkeit der  
Peakstromdichten von  
der Vorschubsgeschwindigkeit



Das bedeutet, dass die elektrochemisch aktive Spezies adsorbiert ist [Sri66]. Die große Potentialdifferenz zwischen dem anodischen und kathodischen Peak und

der lineare Zusammenhang zwischen Peakstromdichte und Vorschubgeschwindigkeit zeigen, dass es sich um einen irreversiblen Elektrodenprozess handelt.

### 5.2.2 Emersions-/Reimmersionsexperimente

Die Emersions-/Reimmersionsversuche wurden an der externen Zelle durchgeführt. Repräsentative Stromtransienten für die Reimmersion sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Bei einer Reimmersion bei  $-300$  mV erkennt man eine deutliche Entladung der Doppelschicht und einen Faradayschen Strom.

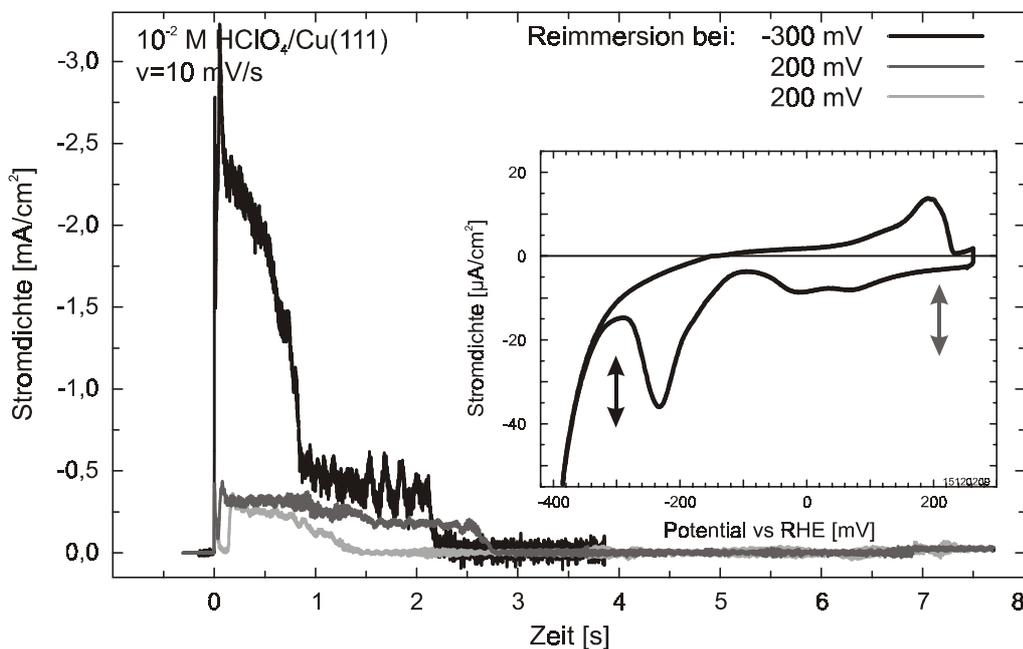


Abbildung 5.9: Reimmersionsstromtransienten von Cu(111) aus  $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$ , gemessen in der externen Zelle

Bei Reimmersionen bei  $+200$  mV ist die Entladung der Doppelschicht nicht so stark ausgeprägt. Es ist nur ein geringerer Faradayscher Strom zu messen. Man erkennt anhand der unterschiedlichen Transienten für eine Reimmersion bei  $+200$  mV, dass die Ergebnisse nicht exakt zu reproduzieren sind. Die Reimmersionstransiente hängt von der Vorgeschichte der Elektrode ab. Unter elektrochemischer Vorgeschichte wird hier unter anderem die Präparation, die Dauer des Verbleibs der Elektrode im Elektrolyten und das angelegte Potential verstanden.

Qualitativ beobachtet man bei der Emersion, dass eine trockene Emersion nicht gelingt. Es verbleibt immer ein deutlich erkennbarer Flüssigkeitsfilm auf der Elektrodenoberfläche.

### 5.2.3 Diskussion

Als Ergebnis der Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie ist das CV der UHV-präparierten Cu(111)-Oberfläche herauszuheben (Abb. 5.1). Dieses CV ist

bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Es stellt das Voltammogramm einer reinen Cu(111)-Oberfläche in  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> dar. Das reversible Peakpaar bei +180 mV kann als Adsorption und Desorption von Perchlorationen interpretiert werden. Dies scheint gerechtfertigt, da Perchlorat im Allgemeinen in der Elektrochemie nicht als spezifisch adsorbiert angesehen wird [Ham98] und nur wenig mit der Oberfläche wechselwirkt. Somit sollte keine kinetische Hemmung für eine Adsorption/Desorption vorliegen, was durch das reversible Peakpaar wiedergegeben wird. Bei der Adsorption kommt es vermutlich zu einer teilweisen Entladung des Ions. Da sich dieses Voltammogramm schnell in das „quasi stationäre“ verändert, ist eine eingehende Untersuchung des reinen Zustandes mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht möglich.

Das reversible Voltammogramm wird nur erhalten, wenn der Kristall im UHV sorgfältig präpariert wurde. Insbesondere ist eine längere Temperzeit von 15 Minuten im Vergleich zur Standardvorschrift (10 Minuten siehe Kapitel 4.1, S. 25) nötig. Dadurch heilen Defektstellen des Kristalls besser aus, und man erhält eine sehr glatte Oberfläche. Das reversible Voltammogramm wurde nie nach elektrochemischer Präparation des Kristalls erhalten. Durch diese Präparation ist durch das angelegte Potential die Oberfläche oxidiert. Zusätzlich hat die Oberfläche eine deutlich höhere Defektdichte.

Die Identität der Spezies, die die kathodischen und anodischen Stromspitzen im „quasi stationären“ CV verursachen, kann nicht allein auf Grund des zyklischen Voltammogramms geklärt werden. Eine Verunreinigung des Elektrolyten mit Chlorid, die ein ähnliches CV ergeben würde (siehe Abb. Abbildung 3.5), erscheint aus zwei Gründen unwahrscheinlich: Zum einen ist die Potentialdifferenz zwischen anodischem und kathodischem Peak mit etwa 300 mV (bei 10 mV/s) deutlich größer als bei Messungen in reiner Salzsäure mit etwa 160 mV (bei 10 mV/s) [Woh96]. Zum anderen zeigt eine elektropolierte Cu(111)-Fläche sofort ein ähnliches CV wie das „quasi stationäre“ CV des UHV-präparierten Kristalls (Abb. 5.6). Eine Diffusion von Chloridverunreinigungen aus dem Elektrolytinneren an die Oberfläche, die zur langsamen Bildung eines „Chlorid CVs“ führen würde, müsste genauso in der externen Zelle stattfinden. Da aber diese Messungen sofort „quasi stationäre“ Voltammogramme liefern, kann Chlorid als elektrochemisch aktive Spezies in diesem Fall ausgeschlossen werden.

Wahrscheinlicher ist eine Sauerstoffspezies. Die Messungen von Richmond et al. [Bra91, Won92] legen nahe, dass sich auf der Kupferoberfläche im Elektrolyten eine Sauerstoffspezies bildet. Bei den Bedingungen der Elektropolitur entsteht

eine Sauerstoffverunreinigung auf der Elektrodenoberfläche, die offensichtlich ein gleiches CV in Perchlorsäure bedingt wie die *in situ* erzeugte Sauerstoffspezies auf dem UHV-präparierten Kristall. Damit ist auch erklärt, warum das an der externen Zelle gemessene CV sofort die „quasi stationäre“ Form annimmt. Die gemessenen CVs gleichen, oder ähneln zumindest, den Literaturdaten von Lierse und Vielche et al. [Lie79, Vil87] beziehungsweise Brisard et al. [Bri95], die ihre Ergebnisse ebenfalls mit einer adsorbierten Sauerstoffspezies erklären.

Um welche Sauerstoffspezies es sich dabei handelt, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Eine Integration der transferierten Ladungsmengen ergibt kein einheitliches Bild, da diese in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit variieren. In jedem Fall ist die Ladung beim kathodischen Hinlauf um etwa das Doppelte größer als im anodischen Rücklauf, wie von Wahl in seiner Arbeit gezeigt wird [Wah01].

Die Geschwindigkeit, mit der sich das reversible in das „quasi stationäre“ Voltammogramm umwandelt, hängt mit der Wahl des anodischen Umkehrpotentials zusammen. Dabei befinden sich die reversiblen Peaks bei +180 mV bei einem Potential nur wenig negativer als das Potential der Kupferauflösung. Es ist bekannt, dass auch vor Erreichen der Kupferauflösung die Mobilität der Kupferatome erhöht ist [Azi97, Bro00]. Dies wird durch eine teilweise Auflösung und anschließende Abscheidung des Kupfers erklärt. Da Perchlorat keinen strukturbildenden Einfluss hat, führt diese partielle Auflösung zu einer Erhöhung der Anzahl der Defektstellen. Daher nimmt die Anzahl der Defektstellen zu, je positiver das Umkehrpotential gewählt wird. Vermutlich adsorbiert die Sauerstoffspezies bevorzugt an diesen Defektstellen. Durch die ständige Variation des Potentials heilt die Oberfläche nicht aus und die Defektstellendichte nimmt weiter zu.

Die Ergebnisse von Wan et al. [Wan97] konnten nicht reproduziert werden. Da diese Arbeitsgruppe als einzige von einem Voltammogramm bestehend nur aus einem Doppelschichtbereich ohne jede Struktur berichtet, muss davon ausgegangen werden, dass es sich um eine fehlerhafte Arbeit handelt.

Die diskutierten Messdaten zeigen, dass die Kupferelektrode *in situ* mit einer sauerstoffhaltigen Spezies belegt ist. Dies führt zu der beobachteten Veränderung des zyklischen Voltammogramms. Generell zeichnet sich dieses System durch Schwierigkeiten bei der exakten Reproduktion der elektrochemischen Ergebnisse aus. So hat die Präparation und die elektrochemische Vorgeschichte der

Elektrode, wie etwa Verweildauer im Elektrolyten und Umkehrpotentiale, einen sehr starken Einfluss auf das zyklische Voltammogramm.

## 5.3 *Ex situ*-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messungen nach Emersion und Transfer ins UHV gezeigt und diskutiert. Es werden nur *ex situ*-Untersuchungen an quasi stationären Voltammogrammen durchgeführt, da dadurch eine Reproduzierbarkeit gewährleistet wird. Zunächst werden die XPS-Experimente und daran anschließend die Messungen mit Ionenstreuung vorgestellt.

### 5.3.1 XPS-Ergebnisse

#### 5.3.1.1 Emersion bei verschiedenen Potentialen

Nach Emersion bei  $-100$  mV aus  $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  und Transfer ins UHV erhält man die in Abbildung 5.10 gezeigten XP-Detailspektren. Die Spektren werden nach der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Methode angefitet, um Peakpositionen und Intensitäten zu bestimmen. Die Summe der Fitfunktionen wird als Gesamtfit bezeichnet.

Wie nach der feuchten Emersion zu erwarten, erkennt man im O 1s- und Cl 2p-Bereich deutliche Signale. Man sieht einen Peak bei 532,1 eV (Perchlorat-O) und einen Spin-Bahn aufgespaltenen Peak bei 207,4 eV für Cl 2p<sub>3/2</sub> und 208,9 eV für Cl 2p<sub>1/2</sub> (Perchlorat-Cl). Diese Bindungsenergien können eindeutig Perchlorat zugeordnet werden [Coe94]. Am markantesten ist dabei die starke chemische Verschiebung für das Perchlorat-Cl von +9 eV gegenüber Chlorid. Das Intensitätsverhältnis  $I_{\text{O}}/I_{\text{Cl}} = 4,4$  ist etwas höher als das erwartete mit 3,7, was auf die zusätzliche Anwesenheit von Wasser deutet. Dies erhöht die scheinbare Peakintensität des Perchlorat-O, da die chemische Verschiebung von adsorbiertem Wasser im gleichen Bindungsenergiebereich liegt. Dies durch einen weiteren Peak im Spektrum anzufitten, liefert keine reproduzierbaren Ergebnisse und erscheint daher als nicht sinnvoll.

Im Cl 2p-Bereich befindet sich zusätzlich bei 198,4 eV (2p<sub>3/2</sub>) ein Peak, der eindeutig Chlorid zugeordnet werden kann [Kis74, Woh96]. Im Sauerstoffbereich ist neben dem Perchlorat-O auch eine Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie zu erkennen. Diese hat mit einer chemischen Verschiebung von 530,1 eV einen typischen Wert für Sauerstoff in einem Metalloxid [Pan85, Wan82, Mci81]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieser Peak „oxidischer Sauerstoff“ bezeichnet.

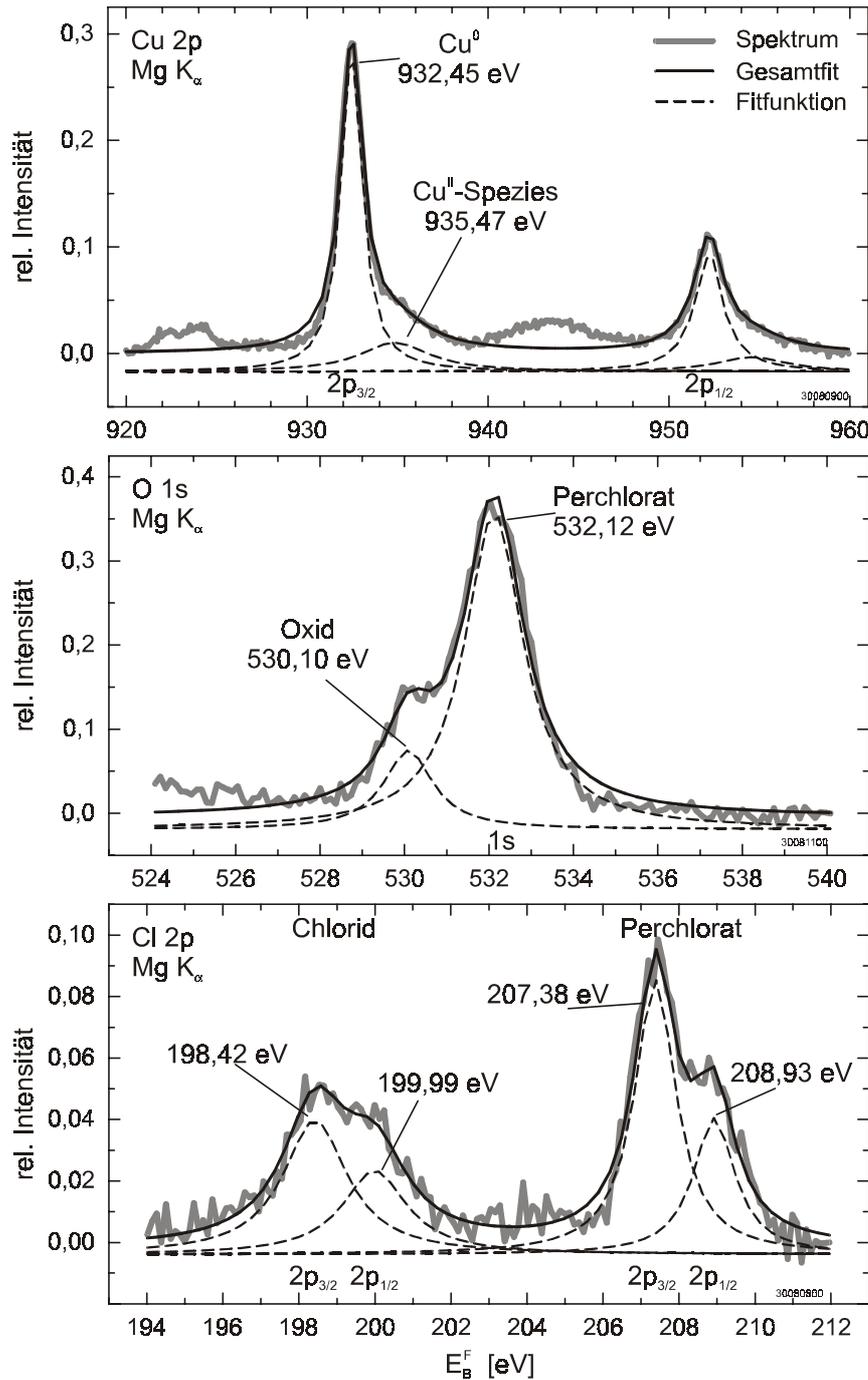


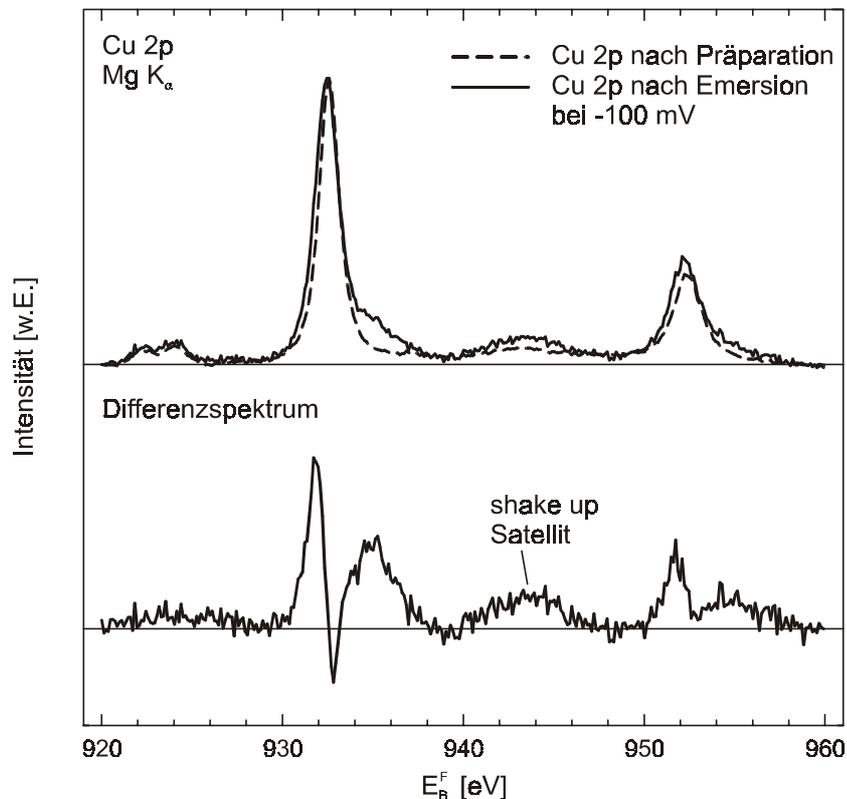
Abbildung 5.10:  
XP-Spektren nach  
Emersion bei  $-100\text{ mV}$   
aus  $10^{-2}\text{ M HClO}_4$

Man erkennt im Cu 2p-Bereich die in 2p<sub>3/2</sub> und 2p<sub>1/2</sub> Spin-Bahn aufgespaltenen Peaks des Substrats. Deutlich ist im Bereich des 2p<sub>3/2</sub>-Peaks eine Schulter bei etwa 935,5 eV zu erkennen. Diese wird von einem *shake up*-Satelliten bei 944 eV begleitet. Damit lässt sich die Schulter als eine Cu<sup>II</sup>-Spezies identifizieren. Der Substratpeak ist zu kleinerer Bindungsenergie verschoben (um -0,1 eV), was Abbildung 5.11 verdeutlicht. Darin sind die Maxima für das Cu 2p-Detailspektrum der präparierten Oberfläche und dem Spektrum nach der Emersion jeweils auf eins normiert. Im oberen Teil erkennt man beim 2p<sub>3/2</sub>-Peak die zusätzliche Peakstruktur im Bereich höherer Bindungsenergie. Auch wird deutlich, dass

die Struktur im Bereich von 944 eV nicht allein durch die Röntgensatelliten des  $2p_{1/2}$ -Peaks verursacht wird. Es ist die zusätzliche Intensität auf Grund des *shake up*-Satelliten erkennbar.

Abbildung 5.11:  
oben:  
Cu 2p-Bereich nach  
Präparation und  
Emersion aus  
 $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$ , jeweils  
auf eins normiert.

unten:  
Differenz der oberen  
Spektren



Noch deutlicher wird dies im Differenzspektrum im unteren Teil der Abbildung. Es erscheint ein von null verschiedenes Signal bei 944 eV verursacht vom *shake up*-Satelliten. Zudem wird die Verschiebung des Substratpeaks deutlich, da ein positives Signal bei 932,5 eV zu sehen ist. Eine um 0,1 eV im Vergleich zum Kupfersubstrat niedrigere Bindungsenergie wird beispielsweise für  $\text{Cu}_2\text{O}$  berichtet [Mci81].

Außer bei  $-100$  mV wurden auch bei anderen Potentialen Emersionen durchgeführt. Dabei ergibt sich keine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung vom Emersionspotential, wie aus Abbildung 5.12 deutlich wird. Die Menge an Perchlorat auf der Probe variiert nicht wesentlich und ist in jedem Fall hoch, da immer eine feuchte Emersion stattfindet. Die Oxid- und Chlorid-Konzentration ist nach Emersionen bei kathodischen Potentialen etwas größer, es kann aber keine deutliche Potentialabhängigkeit festgestellt werden. Die Zusammensetzung unterscheidet sich nicht wesentlich, ob eine potentiodynamische oder potentiostatische (Immersion-/Emersionsexperiment) Messung durchgeführt wurde. Bei jeder Emersion entsteht eine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies, deren Konzentration unabhängig vom Emersionspotential ist.

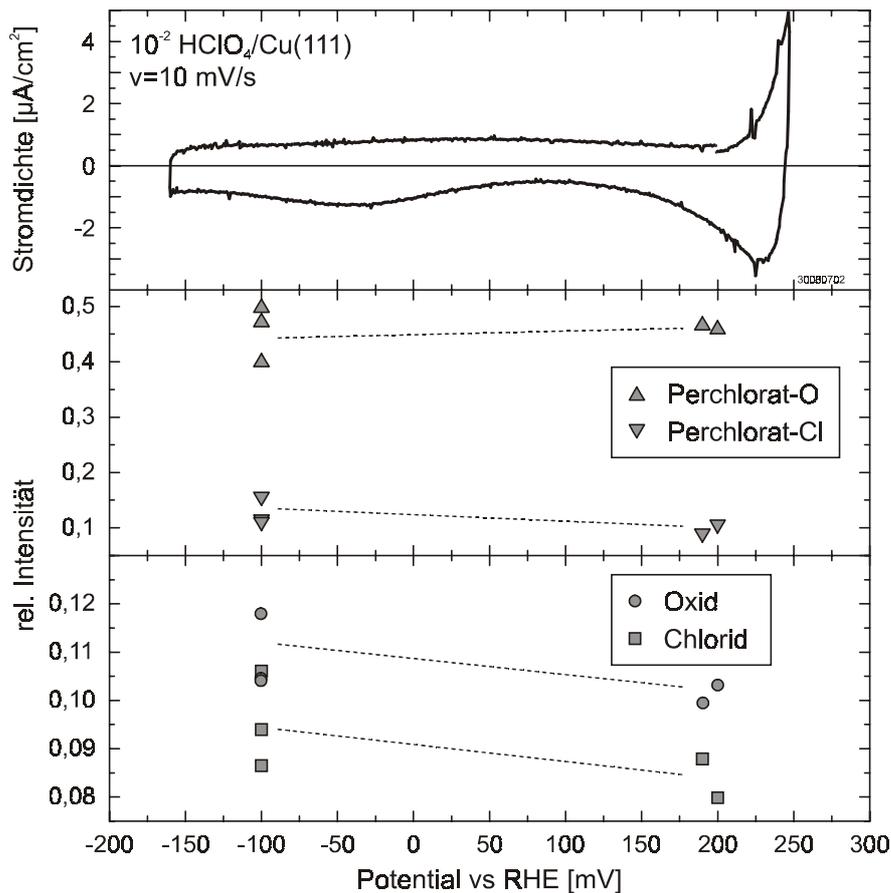


Abbildung 5.12:  
Zusammensetzung der  
Elektrode in  
Abhängigkeit vom  
Emersionspotential

Die Oberflächenzusammensetzung und vor allen Dingen die Menge an Perchlorat auf der Oberfläche ändert sich nur signifikant mit der Verweilzeit der Elektrode im Elektrolyten. Bei den oben beschriebenen Experimenten ist die Elektrode auch bei zuvor durchgeführten Voltammogrammen bis zur Emersion maximal einige Minuten in Kontakt mit dem Elektrolyten. Wenn allerdings die Kupferoberfläche lange in der Perchlorsäure verweilt, dann ergibt sich ein anderes Bild, wie in Abbildung 5.13 für den O 1s- und Cl 2p-Bereich gezeigt ist.

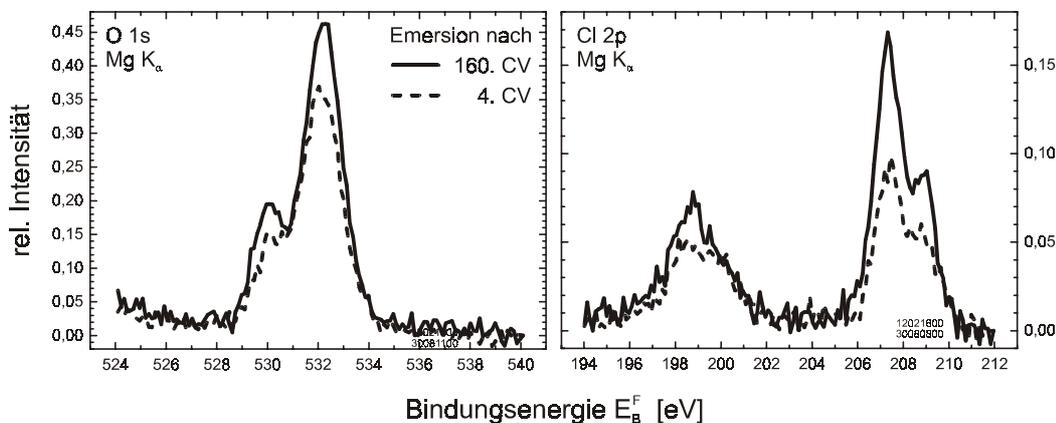


Abbildung 5.13:  
O 1s- und Cl 2p-  
Bereich nach  
Emersion nach 4. und  
160. CV

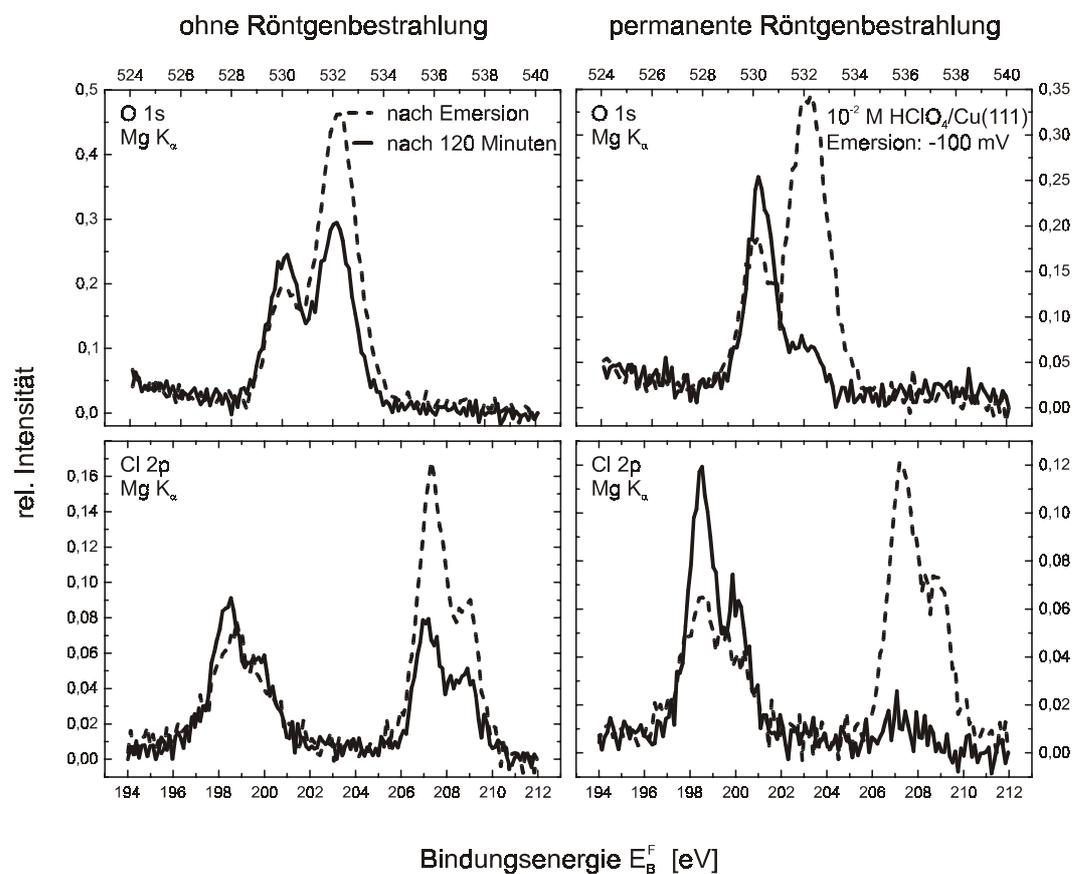
Nach über fünf Stunden (160 Zyklen) Verbleib im Elektrolyten hat sich sowohl die Menge an Perchlorat als auch an Chlorid und Oxid auf der Oberfläche erhöht.

Zum Vergleich sind die entsprechenden Spektren aus Abbildung 5.10 mit wiedergegeben.

### 5.3.1.2 Stabilität von Perchlorat unter Röntgenbestrahlung

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich das Perchloration unter dem Einfluss von Röntgenstrahlung zersetzt [Col61, Heg97]. Für auf Oberflächen adsorbiertes Perchlorat wird dies ebenfalls beobachtet. So berichten Sung et al. [Sun95], dass sich auf Rh(111) aus Perchlorat unter Bestrahlung Chlorid bildet. Wohlmann [Woh96] gibt Hinweise für ein ähnliches Verhalten für Perchlorat auf der Cu(111)-Fläche.

Abbildung 5.14:  
Vergleich der O 1s-  
und Cl 2p-XP-  
Spektren mit und ohne  
permanente  
Röntgenbestrahlung  
nach Emersion aus  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub>



Zur Überprüfung, ob Perchlorat auf einer Kupferoberfläche durch Röntgenstrahlung reduziert wird, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Nach Emersion aus Perchlorsäure und Transfer ins UHV wurde ein Satz XP-Spektren aufgenommen, bestehend aus Detailspektren des Chlor-, Sauerstoff-, Kupfer- und Valenzbandbereichs und einem Übersichtsspektrum. Nach zwei Stunden Warten bei ausgeschalteter Röntgenquelle wurde erneut ein gleicher Satz Spektren gemessen. Die Aufnahme eines Satzes Spektren dauert circa 35 Minuten, während dessen die Probe der Röntgenstrahlung ausgesetzt ist. In einem zweiten Experiment wurde die Röntgenquelle nach Aufnahme des ersten Satzes nicht ausge-

schaltet, und nach zwei Stunden weitere Sätze aufgenommen. Die Detailbereiche für Chlor und Sauerstoff sind in Abbildung 5.14 gezeigt.

Beim Warten ohne Röntgenbestrahlung gehen die typischen Signale für Perchlorat sowohl im Sauerstoff- als auch im Chlorbereich zurück. Beide Signale bei 532,1 eV und 207,4 eV sind allerdings nach zwei Stunden noch vorhanden. Bleibt für diese Zeit die Röntgenquelle an, verschwinden die entsprechenden Signale fast vollständig. Gleichzeitig nimmt die Intensität für Chlorid (198,4 eV) und oxidischen Sauerstoff (530,1 eV) zu (Abb. 5.14).

Noch deutlicher wird dies bei der quantitativen Auswertung der Intensitäten, wie sie in Abbildung 5.15 vorgenommen worden ist. Dabei werden die Intensitäten für Perchlorat-O und -Cl (532,1 eV und 207,4 eV) und für Chlorid (198,4 eV) und Oxid (530,1 eV) ermittelt und für die erste Messserie jeweils auf eins normiert.

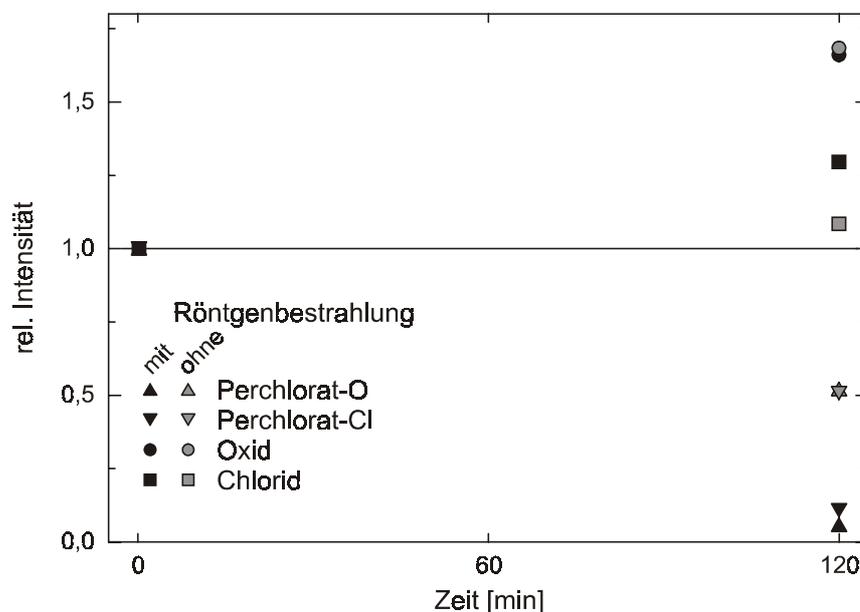


Abbildung 5.15: Quantifizierung der XP-Spektren aus Abb. 5.14. Alle Werte zum Zeitpunkt  $t = 0$  (nach Emersion) sind auf eins normiert.

Es zeigt sich deutlich, dass nach 120 Minuten die Perchloratintensität bei permanenter Röntgenbestrahlung fast auf null sinkt, während sie sich ohne Bestrahlung nur etwa halbiert. Die Menge Chlorid verändert sich weniger drastisch. Ohne Bestrahlung steigt sie nur leicht an. Bei permanenter Bestrahlung steigt sie allerdings deutlich an. Nur die Intensität des Oxidsignals zeigt keinen Unterschied, unabhängig von der Bestrahlung der Probe. In beiden Fällen ist eine deutliche Erhöhung der ermittelten Oxidmenge zu sehen.

Diese Ergebnisse kann man folgendermaßen interpretieren. Auf der Oberfläche verbleibendes Perchlorat desorbiert im Vakuum teilweise, womit die Abnahme der jeweiligen Intensitäten in XP-Spektren zu erklären ist. Unter Röntgenbestrahlung geht die Perchloratintensität deutlich zurück. Gleichzeitig nimmt die Chlo-

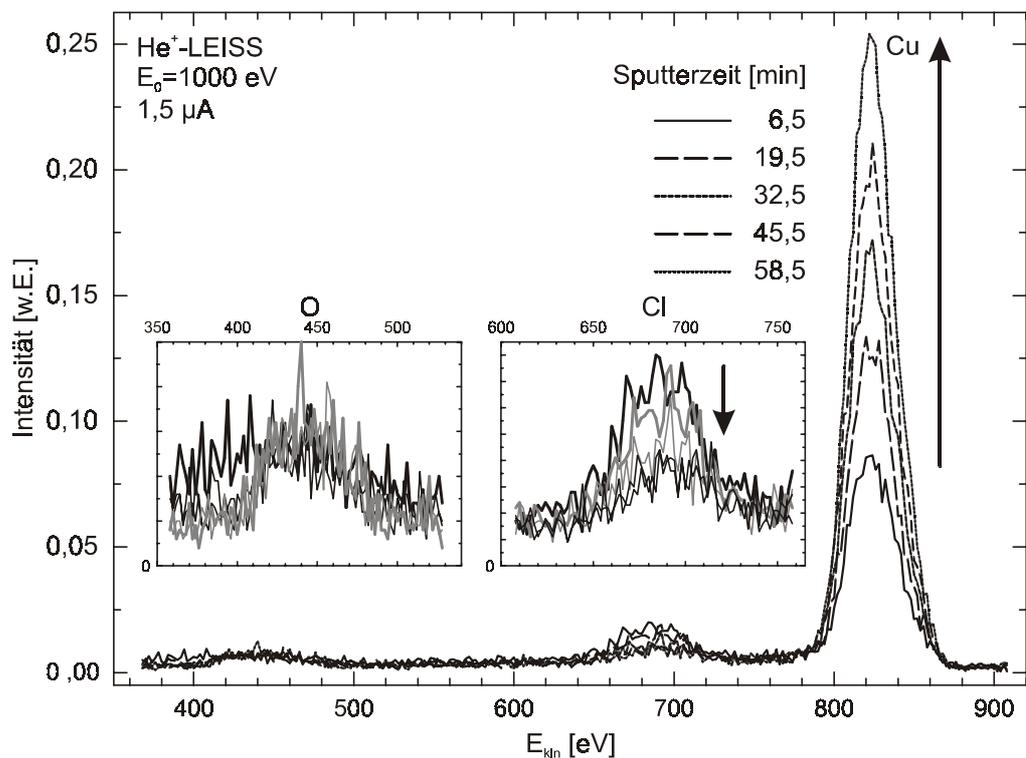
ridmenge auf der Oberfläche zu. Daher kann man davon ausgehen, dass es zu einer Reduktion und nicht zu einer photoinduzierten Desorption von Perchlorat auf der Kupferoberfläche kommt. Dies stimmt mit den Daten aus der Literatur überein [Col61].

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen hat dieser Befund insofern keine Relevanz, da immer ein gleicher Messablauf gewählt wurde. Sowohl die Reihenfolge der gemessenen Detailspektren als auch die Zeit von der Emersion bis zum ersten Spektrum sind immer gleich.

### 5.3.2 Tiefenprofil

Zur Aufnahme eines Tiefenprofils werden Ionenstrommessungen vorgenommen. Die Entwicklung der Spektren ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Die Energiebereiche der Streuung an Sauerstoff und Chlor sind vergrößert dargestellt. Das Kupfersignal ist von Beginn an erkennbar und steigt im Laufe der Messungen kontinuierlich an. Das Chlorsignal verringert sich während der Messungen, verschwindet aber nicht vollständig, wohingegen das Sauerstoffsignal konstant bleibt.

Abbildung 5.16:  
LEIS-Spektren nach  
Emersion bei  $-100\text{ mV}$   
aus  $10^{-2}\text{ M HClO}_4$ .  
Vergrößert:  
Sauerstoff- und  
Chlorbereich



Eine Restintensität von Chlor und Sauerstoff ist auch in XP-Spektren zu erkennen, die regelmäßig zwischen den LEIS-Spektren aufgenommen werden (Abb. 5.17). Nach kurzer Sputterzeit sind keine Anzeichen für Perchlorat auf der Oberfläche zu sehen. Allerdings werden Spuren von Chlorid detektiert, während die Oxidintensität auch nach drei Stunden He<sup>+</sup>-Sputtern deutlich messbar bleibt.

Im Cu 2p-Bereich (Abb. 5.17 oben) ist gut zu erkennen, dass nach der ersten Serie LEIS-Spektren keine Cu<sup>II</sup>-Spezies mehr detektieren wird. Eine Reduktion von Cu<sup>II</sup> zu Cu<sup>I</sup> durch Ionenbeschuss wird auch von Panzer et al. [Pan85] beobachtet, und entsprechend der höheren Bildungsenthalpie von Cu<sub>2</sub>O (-168,6 kJ · mol<sup>-1</sup>) im Vergleich zu CuO (-157,3 kJ · mol<sup>-1</sup>) erklärt.

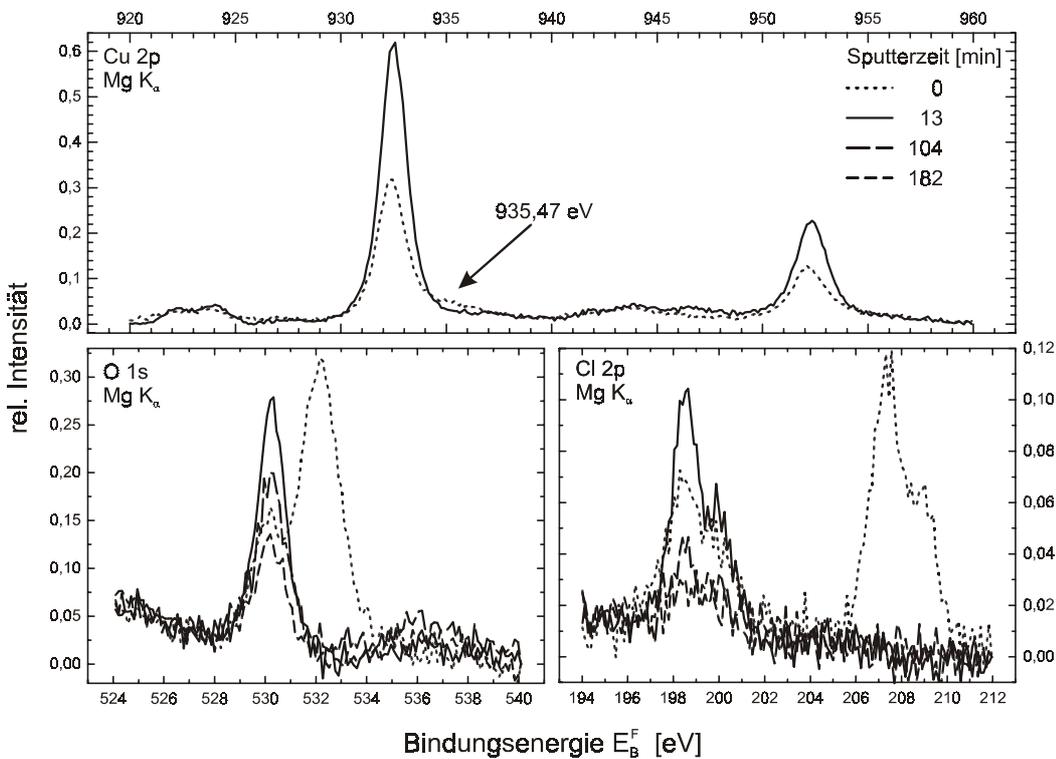


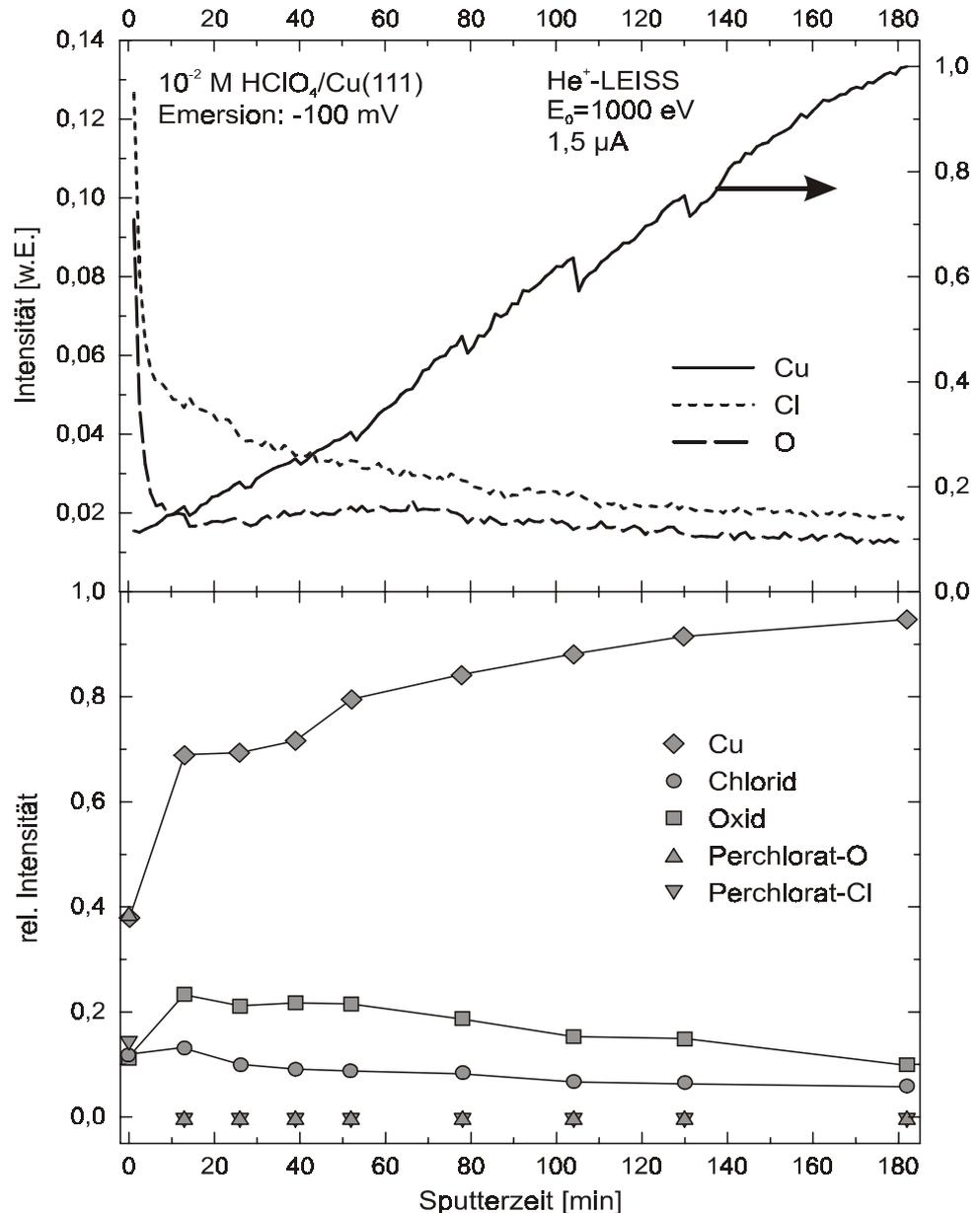
Abbildung 5.17: XP-Spektren des Cu 2p-, O 1s- und Cl 2p-Bereichs nach He<sup>+</sup>-Sputtern

Die Integration der Spektren über die für die Elemente spezifischen Energiebereiche liefert ein Tiefenprofil (Abb. 5.18). Wie auch in den LEIS-Spektren zu sehen, steigt die Kupferintensität über die gesamte Messzeit kontinuierlich an und erreicht keinen Sättigungswert. Die Chlor- und Sauerstoffintensitäten fallen nach kurzer Zeit stark ab. Im Folgenden sinkt die Chlorintensität kontinuierlich, geht aber auch nach drei Stunden Sputterzeit nicht auf null zurück. Die Sauerstoffintensität bleibt nach dem anfänglichen Abfall fast auf einem gleichmäßigen Niveau. Es ist über die gesamte Messzeit keine merkliche Abnahme festzustellen.

Der Verlauf der XPS-Intensitäten der jeweiligen Elemente ist ebenfalls in Abbildung 5.18 angegeben. Wie auch in Abbildung 5.17 zu sehen ist, verschwindet das Perchloratsignal im XPS vollständig nach der ersten LEISS-Serie. Dies korreliert mit dem starken Abfall im Chlor- und Sauerstoffbereich am Anfang der LEIS-Spektren. Offensichtlich wird Perchlorat rasch von der Oberfläche abgetragen. Die detektierten Chlorid- und Oxidmengen steigen nach der Emersion etwas an, um dann kontinuierlich abzufallen. Allerdings verschwinden beide Signale nicht. Man beobachtet eine erhebliche Restintensität im XPS-Experiment. Die Kupfer-

intensität steigt wie im LEISS-Experiment im Laufe der XPS-Messungen ebenfalls kontinuierlich an.

Abbildung 5.18:  
oben:  
Tiefenprofil aus  
LEISS-Serie  
unten:  
XPS-Tiefenprofil



### 5.3.3 LEED

Nach Emersion ist im LEED kein Beugungsbild, sondern nur diffuser Untergrund zu sehen. Erst nach kurzzeitigem Aufheizen der Probe auf 600 K und Abkühlen auf Raumtemperatur (Flash) ist ein Beugungsbild zu erkennen (Abb. 5.19). Im Realraum entspricht dieses Beugungsbild einer  $(12\sqrt{3} \times 12\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Dieses LEED-Bild stimmt überein mit Beugungsbildern, die für eine Chloridüberstruktur aus der Literatur bekannt sind und entspricht einer Chloridbedeckung von 0,4 ML. So findet Park [Par00] nach Emersion aus chloridhaltiger Schwefelsäure

ein identisches LEED-Bild. Auch eine Adsorption von Chlor auf Cu(111) im UHV führt zu dieser Überstruktur [God77].

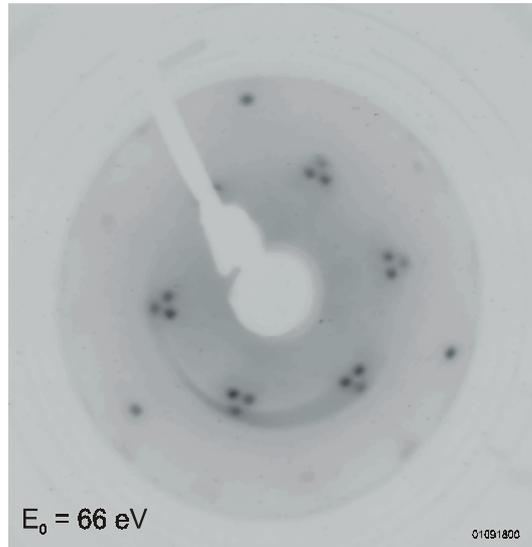


Abbildung 5.19:  
LEED-Überstruktur  
nach Flash der Probe  
auf 600 K

Der Aussagewert des LEED-Experiments wird allerdings durch die nötige Erwärmung der Probe in Frage gestellt. Durch diesen Prozess wird die Adsorbatstruktur sicherlich verändert.

Nach Flash ist sämtliches Perchlorat desorbiert, wie die XPS-Messung zeigt (Abb. 5.20). Die Chlorid- und Oxidintensitäten verändern sich nicht. Da das auf der Oberfläche befindliche Perchlorat die Intensität der darunter liegenden Elemente dämpft, nehmen daher die Chlorid- und Oxidmenge leicht zu nach Flash der Probe auf 600 K.

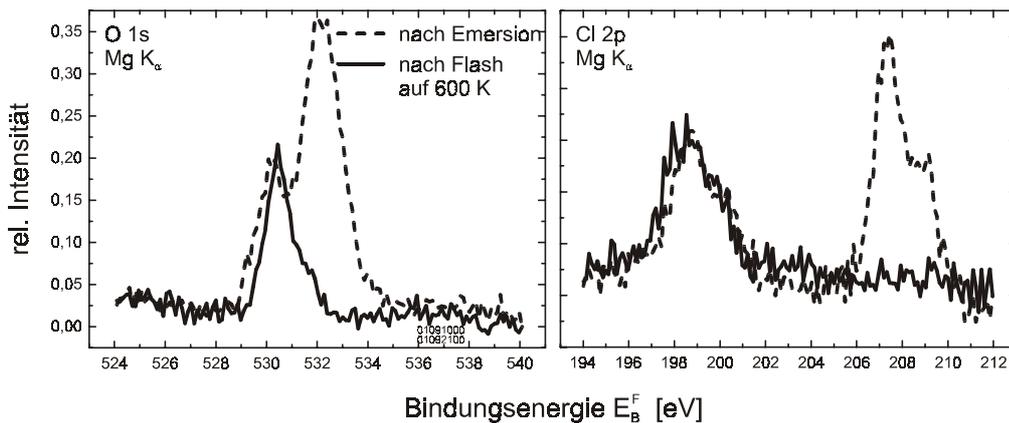


Abbildung 5.20:  
Vergleich des O 1s-  
und Cl 2p-Bereichs  
nach Emersion aus  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> und  
nach Flash auf 600 K

Es bleibt festzuhalten, dass sich nach Emersion und Flash auf 600 K eine Chloridüberstruktur ausbildet wie nach einer Emersion aus chloridhaltiger Schwefelsäure. Inwieweit das LEED-Bild die Überstruktur des Chlorids direkt nach Emersion wiedergibt, kann nicht ermittelt werden.

### 5.3.4 Diskussion

Nach Emersion aus Perchlorsäure und Transfer ins UHV befinden sich auf der Kupferelektrode verschiedene chemische Spezies. Wie nach der feuchten Emersion zu erwarten, wird eine große Menge Perchlorat ins UHV transferiert, was anhand der Bindungsenergien für Sauerstoff mit 532,1 eV und Chlor mit 207,4 eV zu erkennen ist. Eine quantitative Analyse der Intensitäten ergibt, dass auch Wasser adsorbiert und transferiert wird. Da größere Mengen des wässrigen Elektrolyten auf der Oberfläche verbleiben, zeigt die Elektrode einen hydrophilen Charakter

Zusätzlich zum Perchlorat befindet sich auf der Elektrode noch eine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies. Grundsätzlich könnte es sich dabei um  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  handeln, da die jeweiligen Gegenionen auch mittels XPS beobachtet werden. Die genaue Lage und Intensität des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Peaks ist schwer zu bestimmen, da nur eine Schulter auf der hochenergetischen Seite des  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Substratpeaks zu sehen ist, der deutlich intensiver ist. Da die Bindungsenergie in jedem Fall größer als 935 eV ist, kann die Existenz von  $\text{CuO}$  ausgeschlossen werden. In der Literatur [Pan85, Mci81] wird eine Bindungsenergie von 933,8 eV für  $\text{CuO}$  angegeben. Die Entscheidung, ob es sich bei der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies um  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  handelt, kann nicht allein auf Grund der Verschiebung des  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Signals entschieden werden, da diese für beide Substanzen mit etwa 935,2 eV angegeben wird [Kis74, Mci81]. Auch die Analyse der in Betracht kommenden Gegenionen gibt keine eindeutigen Hinweise. Die  $\text{Cl } 2p_{3/2}$ -Peaklage ist mit 198,4 eV um 1 eV niedriger als für  $\text{CuCl}_2$  angegeben und entspricht dem  $\text{CuCl}$ -Wert, für den eine Kupferbindungsenergie von 932,2 eV angegeben ist [Kis74].

Für  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wird ein Peak bei 531,2 eV angegeben [Mci81]. Dieser Peak ist nicht zu erkennen. Er kann sich aber unter dem intensiven Signal verbergen, das durch Perchlorat hervorgerufen wird. Dadurch wäre auch die erwähnte zu hohe Sauerstoffintensität in der quantitativen Bestimmung des Perchlorats zu erklären. Somit handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies um  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Das gemessene Oxid im O 1s-Bereich korreliert gut mit der leichten Verschiebung des  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Hauptpeaks zu niedriger Bindungsenergie. Dies ist charakteristisch für Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [Pan85].

Nach der Emersion befinden sich demnach folgende Substanzen auf der Oberfläche:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es stellt sich die Frage, wie und zu welchem Zeitpunkt die im UHV analysierten Verbindungen entstehen. Grundsätzlich sind zwei Wege denkbar. Zum einen im Elektrolyten und zum anderen bei der Emersion und dem damit verbundenen Verlust der Potentialkontrolle. Die Emersions-/Reimmersionsexperimente in Abschnitt 5.2.2 zeigen, dass die Emersion nicht ideal verläuft, da bei der Reimmersion nicht nur ein Strom zur Aufladung der Doppelschicht sondern auch ein Faradaystrom fließt. Denkbar wäre daher, dass es beim Verlust der Potentialkontrolle zu einer Reduktion des Perchlorats unter Bildung von Chlorid und Kupferoxid kommt. Restliches nicht reduziertes Perchlorat verbleibt dabei an der Oberfläche. Die nach der Emersion nachgewiesenen Substanzen bilden sich dann ausschließlich beim Verlust der Potentialkontrolle. Die UHV-präparierte Kupferelektrode erfahre dabei keine Veränderung im Elektrolyten.

Gegen dieses Bild sprechen allerdings experimentelle Befunde. Wie aus den CV-Serien in Abschnitt 5.2.1 hervorgeht, verändert sich die Elektrode im Elektrolyten im Vergleich zur reinen UHV-präparierten Oberfläche drastisch. Dies lässt sich mit der Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies auf der Oberfläche deuten, was im Einklang mit den Arbeiten von Richmond et al [Bra91, Won92] steht, deren vergleichende SHG-Untersuchungen die Adsorption einer Sauerstoffspezies auf der Elektrodenoberfläche zeigen. Die Autoren vergleichen allerdings ihre UHV-Messungen nicht mit UHV-Arbeiten anderer Gruppen am System O/Cu(111).

Die Adsorption von Sauerstoff im UHV auf Cu(111) zeigt ein komplexes Verhalten. Adsorbiert man Sauerstoff bei Raumtemperatur findet Niehus eine geringe Rekonstruktion von ungefähr 30 pm der Kupferoberfläche, bei der von Richmond et al. angegebenen Dosis. Fadley et al. [Fad80] und Matsumoto et al. [Mat01] zeigen, dass die Sauerstoffadsorption an Defekten einsetzt. Wird weiter Sauerstoff angeboten erhalten die Autoren eine ungeordnete Adsorbatschicht. Die Existenz von *sub surface*-Sauerstoff wird nicht beobachtet, kann aber ausdrücklich von den Autoren nicht ausgeschlossen werden. Eindeutig wird *sub surface*-Sauerstoff erst bei leicht erhöhter Temperatur oder einer sehr hohen Sauerstoffdosis im UHV nachgewiesen [Jud86, Blo98].

Folgt man dem Analogieschluss von Richmond et al. ergibt sich, dass die Elektrode *in situ* bereits oxidiert ist. Es werden sowohl  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gebildet, die nach dem Transfer nachgewiesen werden. Wegen der höheren Hydratationsenergie [Hol85] von löslichen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verbindungen in wässriger Lösung entsteht  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , da  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Verbindungen disproportionieren. Nur das schwer lösliche  $\text{Cu}_2\text{O}$  zersetzt sich nicht. Dieses entsteht bevorzugt auf Grund der höheren Bildungsenthalpie ( $-168,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich zu  $\text{CuO}$  ( $-157,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Das Tiefenprofil gibt Hinweise auf Sauerstoff zumindest innerhalb der ersten Kupferlage. Auch nach einer langen Sputterzeit bleibt die Sauerstoffintensität im XPS nahezu unverändert. Dies lässt sich nur durch einen Einbau in die oberste Kupferlage oder sogar in tiefere Lagen erklären, da die Informationstiefe von XPS einige Å beträgt. Helium dagegen trägt vorwiegend die oberste Lage [Nie93] ab, so dass eine konstante XPS Intensität bei fortwährendem Abtragen der obersten Lage ein *sub surface*-Sauerstoff nahe legt. Dazu passt die Beobachtung, dass nach Experimenten in reiner Perchlorsäure die Präparation der Kupferoberfläche mehr Zeit in Anspruch nahm als bei anderen Experimenten, was auch von anderen Gruppen berichtet wird [Mat01, Sch00].

Wenn eine Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies auch im Elektrolyten zu einer leichten Rekonstruktion führt, wie sie von Niehus [Nie85] im UHV beobachtet wird, und die Adsorption bevorzugt an Kristalldefekten beginnt [Mat01], dann kann die Veränderung des Voltammogramms ebenfalls mit diesen Effekten erklärt werden. Eine anfängliche geringe Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies an immer vorhandenen Kristalldefekten führt zu einer geringen Rekonstruktion, die als eine leichte Aufrauung der Oberfläche interpretiert werden kann. Diese Aufrauung erzeugt weitere Defekte, die als Adsorptionsplätze für die Sauerstoffspezies dienen. Dadurch erhält man einen sich selbst verstärkenden Effekt. Durch die Veränderung des Potentials wird dieser Prozess noch beschleunigt, bis die gesamte Oberfläche oxidiert ist. Dieses Modell erklärt ebenfalls, warum nach langem Verbleib der Elektrode in wässriger Perchlorsäure mehr Perchlorat, Oxid und Chlorid gemessen wird. Die Oberfläche oxidiert weitgehend und wird dadurch rauer. Bei der Emersion läuft der Elektrolyt schlechter von der Elektrode ab, und daher ist die detektierte Menge Perchlorat wesentlich höher.

Offenbar verdrängt die Adsorption der sauerstoffhaltigen Spezies die reversible Adsorption von Perchlorat auf der Elektrode. Daher beobachtet man nur bei einer weitestgehend defektfreien Oberfläche das reversible Voltammogramm (siehe Abb. 5.1, S. 33). Dies erklärt auch warum bisher das reversible CV nicht beobachtet worden ist, da bei elektrochemischer Präparation von Kupfer eine raue Elektrode entsteht. Dies zeigt sich zum Beispiel in der verringerten Reflektivität bei *in situ*-ellipsometrischen Untersuchungen [Len00].

Für die Anwesenheit von Chlorid auf der Elektrode nach dem Transfer sind mehrere Erklärungsmöglichkeiten denkbar. Eine Verunreinigung des Elektrolyten mit Chlorid in stärkerem Maße kann durch den Vergleich mit in der externen Zelle gemessenen Voltammogrammen weitestgehend ausgeschlossen werden

(Abschnitt 5.2.3). Eine weitere Möglichkeit ist, dass Perchlorat entweder *in situ* oder beim Verlust der Potentialkontrolle reduziert wird. Da nicht sicher ist, welches Potential die Elektrode dabei annimmt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Reduktionspotential für Perchlorat erreicht wird. Von Hotlos et al. [Hot95] wurde allerdings auch berichtet, dass  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Lösung zur Reduktion von Perchlorat zu Chlorid führen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erlauben nur zu spekulieren, wie die gemessenen Chloridintensitäten zustande kommen.

Eine höhere Konzentration von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, die die Perchloratreduktion katalysieren, erscheint allerdings zweifelhaft. Es wird nach Immersions-/Emersionsversuchen, bei der die Elektrode nur maximal eine Minute im Kontakt mit dem Elektrolyten steht, eine gleich große Menge Chlorid gemessen, wie nach Verbleib der Elektrode im Elektrolyten für einige Minuten. Es ist unwahrscheinlich, dass sich nach kurzer Zeit und weitestgehend unabhängig vom Potential eine hinreichende Menge Kupferionen gebildet hat. Auch ist von Hotlos et al. die von Kupfer katalysierte Reduktion erst nach längerer Wartezeit von einigen Tagen festgestellt worden. Für eine Reduktion *in situ* spricht die Tatsache, dass mehr Chlorid gemessen wird, je länger die Elektrode im Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Dadurch können mehr  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen *in situ* entstehen, die die Reduktion katalysieren.

Wahrscheinlich spielen sowohl die Reduktion bei Verlust der Potentialkontrolle als auch die durch  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen katalysierte Reduktion des Perchlorats beim Entstehen des nachgewiesenen Chlorids eine Rolle. In jedem Fall reicht die auf der Oberfläche adsorbierte Menge Chlorid aus, um die durch LEED gemessene  $(12\sqrt{3} \times 12\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur zu erzielen.

Die durch Röntgenstrahlung ausgelöste Reduktion von Perchlorat (Abschnitt 5.3.1.2) ist vernachlässigbar, da immer der Chloridbereich zuerst aufgenommen wurde und sofort eine Chloridintensität sichtbar ist.

## 5.4 Zusammenfassung

Ein UHV-präparierter Kristall zeigt ein Voltammogramm, das durch ein reversibles Peakpaar gekennzeichnet ist. Von diesem wird hier zum ersten Mal berichtet. Dieses Peakpaar entspricht der reversiblen Adsorption und Desorption von Perchlorat auf der Cu(111)-Oberfläche. An Defektstellen adsorbiert eine sauerstoffhaltige Spezies, die das Perchlorat verdrängt. Durch die Adsorption dieser Spezies werden neue Defektstellen erzeugt, die weitere Adsorptionsplätze

darstellen. Dadurch verändert sich das reversible in das „quasi stationäre“ Voltammogramm.

Bei der adsorbierten Sauerstoffspezies handelt es sich um  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , das direkt nach der Emersion mittels XPS nachzuweisen ist. Darüber hinaus führt die Adsorption der sauerstoffhaltigen Spezies *in situ* zur Bildung einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht, die durch XPS detektiert wird. Auf Grund der höheren Bildungsenthalpie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird kein  $\text{CuO}$  gebildet. Das Tiefenprofil gibt Hinweise auf die Bildung eines *sub surface*-Sauerstoff.

Die Elektrode zeigt bei jedem untersuchten Emersionspotential hydrophiles Verhalten. Eine trockene Emersion gelingt nicht. Dies verdeutlichen auch die *ex situ*-Ergebnisse, bei denen unabhängig vom Emersionspotential eine hohe Perchloratintensität nachgewiesen wird. Das Perchlorat befindet sich auf der Oberfläche.

Im gesamten Potentialbereich von 300 mV, der *ex situ* untersucht wurde, ist keine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung vom Potential der Emersion festzustellen. Allerdings wurden keine Emersionen durchgeführt bei einem kathodischeren Potential als  $-100$  mV.

Das *ex situ* detektierte Chlorid entsteht vermutlich aus zwei sich überlagernden Prozessen. Nach langem Verbleib der Elektrode in der wässrigen Perchlorsäure kommt es zu einer durch  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen katalysierten Reduktion von Perchlorat. Der Hauptanteil entsteht aber durch die Reduktion von Perchlorat bei Verlust der Potentialkontrolle. Dies führt zu deutlich messbaren Faradayschen Strömen bei den Reimmersionsexperimenten.

Nachdem die Probe erhitzt wird und somit Perchlorat desorbiert, wird eine  $(12\sqrt{3} \times 12\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur in LEED-Messungen beobachtet. Diese Struktur ist identisch mit Untersuchungen in salzsaurer Lösung.

Die Bestrahlung mit Röntgenquanten führt ebenfalls zu einer Reduktion von Perchlorat auf der  $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche, wie in einem vergleichenden Experiment eindeutig nachgewiesen werden konnte. Da der Messablauf immer gleich gewählt wurde und der Chlorbereich immer zuerst vermessen wurde, ist dies aber für die übrigen getroffenen Aussagen nicht relevant.

---

Das elektrochemische Verhalten der Kupferelektrode reagiert empfindlich auf die Präparation und die Vorgeschichte der Cu(111)-Oberfläche.



# Kapitel 6

## Bleiabscheidung auf Cu(111) aus reiner Perchlorsäure

In diesem Kapitel wird die elektrochemische Bleiabscheidung aus reiner Perchloratlösung beschrieben. Zunächst wird kurz auf die Theorie der Unterpotentialabscheidung eingegangen. Darauf folgt eine Literaturübersicht und die Charakterisierung des Systems durch Referenzmessungen. Es schließen sich die *in situ*- und *ex situ*-Ergebnisse an. Zum Abschluss folgt eine kurze Zusammenfassung.

### 6.1 Theorie der Unterpotentialabscheidung

Es soll hier nur kurz auf die wesentlichen Aspekte der Unterpotentialabscheidung eingegangen werden. Zur tiefer gehenden Beschreibung sei hier auf weiterführende Literatur verwiesen [Bud96, Ham98, Sch96].

Taucht man eine Metallelektrode in eine metallsalzhaltige Lösung, entsteht ein Gleichgewicht an der Grenzfläche. Es bildet sich ein elektrochemisches Potential an der Grenzfläche. Dieses Gleichgewicht wird durch das reversible Nernstpotential beschrieben. Legt man von außen ein Potential an und fährt dieses in kathodische Richtung so scheiden sich die Metallionen durch Reduktion ab (Volumen- oder Bulkabscheidung). Durch kinetische Hemmungen bei der Abscheidung ist im Allgemeinen ein negativeres Potential als das reversible Nernstpotential notwendig. Daher spricht man von Überpotentialabscheidung (OPD<sup>1</sup>).

Betrachtet man den Fall, dass die Elektrode aus einem anderen Metall als das abgeschiedene besteht, kommt es bei der ersten Adsorbatlage zur Bindung zwischen zwei verschiedenen Metallen. Die Stärke dieser Bindung unterscheidet sich von der Bindungsstärke zwischen Atomen des gleichen Metalls. Im Falle, dass die

---

<sup>1</sup> Overpotential Deposition

Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat größer als die zwischen den benachbarten Adsorbateilchen ist, kann das Adsorbat auf einem Fremdmetall schon im positiveren Potentialbereich als dem Nernstpotential abgeschieden werden. Es kommt zur Unterpotentialabscheidung (UPD<sup>2</sup>). Im Allgemeinen können dadurch eine, in manchen Fällen bis zu drei Metalllagen [Bud96] bei Potentialen positiv vom Nernstpotential abgeschieden werden.

Das Potential  $U_{UPD}$ , bei dem es zu einer Abscheidung einer Monolage kommt, kann durch Gleichung 6.1 beschrieben werden. Dabei muss statt der Aktivität des Volumenmetalls diejenige der Monolage in die Nernstsche Gleichung eingesetzt werden. Dabei ist  $f_{Me,ML}$  abhängig von der Bedeckung und muss kleiner als die Aktivität des Volumenmetalls sein, damit eine UPD möglich ist. Damit ist  $U_{UPD}$  positiver als das Nernstpotential der Volumenabscheidung:

$$U_{UPD} = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{Me}^{z+} \cdot c_{Me}^{z+}}{f_{Me,ML} \cdot \theta} \quad (6.1)$$

$U_{00}$	Standardpotential des Redoxsystems gegen NHE
$f_{Me}$	Aktivitätskoeffizient der Kationen
$c_{Me}$	Konzentration der Kationen
$f_{Me,ML}$	Aktivitätskoeffizient der Metallmonolage
$\theta$	Bedeckung der Monolage, $0 \leq \theta \leq 1$

Der Unterschied zwischen  $U_{UPD}$  und  $U_0$ , dem reversiblen Potential der Bulkabscheidung, wird als Unterpotentialverschiebung  $\Delta U_{UPD}$  bezeichnet. Bei der Abscheidung auf polykristallinen Substraten findet man einen linearen Zusammenhang (Gl. 6.2) zwischen  $\Delta U_{UPD}$  und der Differenz der Austrittsarbeiten des Substrats und Adsorbats  $\Delta\Phi = \Phi_{Sub} - \Phi_{Ad}$  [Kol74].

$$\Delta U_{UPD} = \frac{1}{2} \Delta\Phi \quad (6.2)$$

Auf Grund thermodynamischer Überlegungen findet Leiva [LEI93] einen Zusammenhang zwischen der Unterpotentialverschiebung  $\Delta U_{UPD}$  und der Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\Phi$ , der nicht auf polykristalline Proben beschränkt ist.

---

<sup>2</sup> Underpotential Deposition

## 6.2 Literaturübersicht

Blei ist ein Element der vierten Hauptgruppe. Es kristallisiert in kubisch-dichtester Kugelpackung mit einem nächsten Pb-Pb-Abstand von 349 pm und ist damit um 36% größer als Kupfer [Hol85]. Als unedles Metall oxidiert Blei leicht zu Bleioxid. Auf Grund des Größenunterschieds zwischen Blei und Kupfer gibt es keine stabilen Volumenlegierungen [Lan94].

Das Wachstum von Pb auf Cu(111) ist im UHV bereits gut charakterisiert [Hen72, Raw78, Bar79, Arg84, Mey88]. Dabei bildet sich bei Raumtemperatur eine  $p(4 \times 4)$ -Überstruktur bei einer Pb-Bedeckung von 0,56 ML bezogen auf das Substrat [Hen72, Mey88]. Bei weiterer Deposition ergeben AES-Messungen [Bar79] ein Lagenwachstum in der zweiten Lage.

Untersuchungen von Nagl et al. mit STM [Nag94], de Beauvais et al. [Bea96] mit TEAS<sup>3</sup> und Xu et al. durch Photoemission [Xu01] zeigen die Bildung einer Oberflächenlegierung im Submonolagenbereich bei etwa einem Zehntel einer Monolage. In STM-Bildern sind lokal Bereiche mit  $p(2 \times 2)$ - und  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu erkennen.

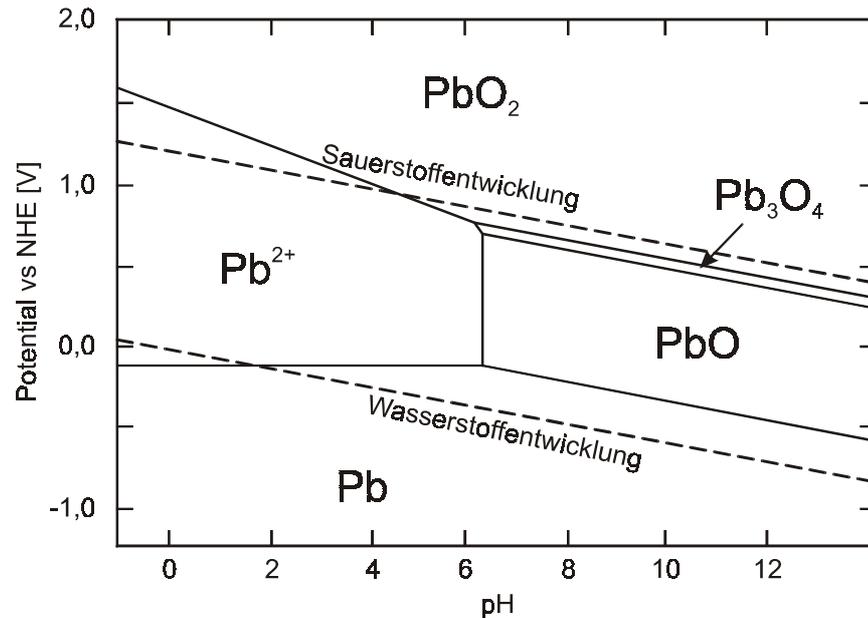
Das System Pb/Cu(111) findet wieder mehr Interesse, da Blei als *surfactant* bei der Epitaxie von Co [Asc96, Kuc97, Pri00], Fe [Pas00] und Cu auf Cu(111) dient. In all diesen Fällen beobachtet die Gruppe von Miranda, dass das heteroepitaktische Metallwachstum durch eine Monolage Blei drastisch verändert wird [Fer00]. Die Bleischicht „schwimmt“ dabei auf der Oberfläche und befindet sich immer auf der obersten Metalllage. Dies ist auch bei der Deposition von Cu auf Pb(111) zu beobachten, bei der die Kupferinseln durch eine Monolage Blei bedeckt werden [Nag95, Chl97].

Blei löst sich schlecht in den meisten gängigen Elektrolyten der Elektrochemie. So wird der bleihaltige Elektrolyt durch Lösen von PbO (Alfa, Puratronic 99,999%) in  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> hergestellt. In wässriger Lösung ist Blei beim verwendeten pH 2 nur als Pb<sup>2+</sup>-Ion oder als Metall stabil, wie das Pourbaix-Diagramm in Abbildung 6.1 zeigt.

---

<sup>3</sup> Thermal Energy Atom Scattering

Abbildung 6.1:  
Pourbaix-Diagramm  
von Blei in wässriger  
Lösung [Boc70]



Die ersten elektrochemischen Untersuchungen zur Abscheidung von Blei auf Cu(111) in Perchlorsäure stammen von Bewick et al. [Bew77]. Darin untersuchen die Autoren das System mit zyklischer Voltammetrie und Potentialsprungversuchen, woraus sie über die Bleibedeckung eine Überstruktur ableiten. Aus einer Diskontinuität der Bedeckungsisothermen schließen die Autoren auf einen Phasenübergang höherer Ordnung. Lierse [Lie79] konnte dieses Ergebnis nicht bestätigen. Er misst einen Ladungsumsatz von  $360 \pm 20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  für eine Bleimonolage und vermutet einen gleichzeitig ablaufenden Kosorptionsprozess.

Muller et al. [Mul83] bestimmen ellipsometrisch die Dicke der Pb-UPD Schicht auf  $4,1 \text{ \AA}$ .

Siegenthaler und Jüttner [Sie84] haben Polarisationsexperimente und Messungen an Dünnschichtzellen aus Natriumperchlorat-Lösungen bei pH-Werten von 0,5 – 3,5 durchgeführt. Unter Polarisation verstehen die Autoren das Einstellen eines bestimmten Potentials und Halten für eine bestimmte Zeit. Anschließend werden Zyklovoltammogramme aufgenommen. Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit der CVs vom Polarisationspotential, was die Autoren mit der Kosorption einer Sauerstoffspezies erklären. Die Messung der Ladungsisotherme bestätigt die Ergebnisse von Lierse. Vilche und Jüttner [Vil87] untersuchen den Einfluss verschiedener Anionen auf die Bleiabscheidung, wobei sie auch die kinetische Hemmung der UPD-Bildung mit einer Oxidschicht auf der bleifreien Oberfläche erklären.

Allerdings zeigen alle bis dahin durchgeführten Untersuchungen Voltammogramme, die auf eine mehr oder weniger starke Chloridverunreinigung schließen lassen, worauf auch Brisard et al. [Bri95] in ihren RRDE<sup>4</sup>-Untersuchungen hinweisen. Diese Autoren ermitteln einen Ladungsumsatz von  $380 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Sie errechnen eine Bedeckung von 0,53 ML, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Bedeckung einer im UHV präparierten Monolage entspricht. Dafür ist ein Ladungsumsatz von  $299 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  notwendig. Der überschüssige Ladungsumsatz von etwa  $80 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  wird durch eine Kosorption erklärt. Diese Untersuchung ist die erste, bei der elektrochemisch abgeschiedene Pb-UPD-Schichten ins UHV transferiert wurden. Dabei wurde die elektrochemische Abscheidung aus verdünnter Flusssäure vorgenommen. Augerspektren zeigen eine deutliche Kontamination mit Sauerstoff. LEED-Aufnahmen zeigen nach kurzem Erhitzen der Oberfläche [Mar00] die von Meyer et al. [Mey88] beobachtete  $p(4 \times 4)$ -Struktur.

Chu et al. [Chu97] haben *in situ* mit XRD<sup>5</sup>-Messungen die Überstruktur der Pb-UPD-Schicht auf Cu(111) untersucht. Die Adsorbatstruktur wird als nicht rotierte, dicht gepackte hexagonale Pb-Schicht beschrieben. Dabei zeigt sich ein potentialabhängiger Abstand zwischen den Bleiatomen von 339 – 345 pm. Allerdings deuten die gezeigten CVs wiederum auf eine Chloridverunreinigung des Elektrolyten hin.

Moffat [Mof98] hat die Bleiabscheidung unter Einfluss von Chlorid auf Cu(100) mit *in situ*-STM untersucht. In seinen Messungen ist die Bildung einer Oberflächenlegierung am Anfang der Adsorption zu erkennen. Bei weiterer Adsorption hin zu einer Monolage hebt sich die Oberflächenlegierung wieder auf. Diese Beobachtung deckt sich mit Messungen im UHV von Nagl et al [Nag94].

## 6.3 Referenzmessungen an Blei

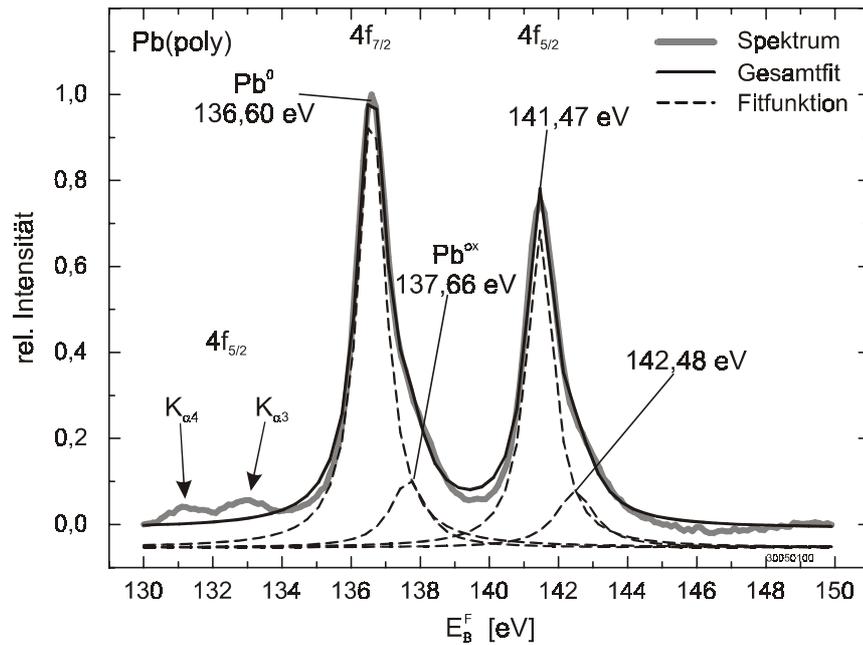
Als Referenzmessungen für Blei wurden XPS- und LEISS-Experimente an einer polykristallinen Pb-Folie durchgeführt. Diese wurde durch wiederholtes Sputtern gereinigt. Das XP-Spektrum der so behandelten Oberfläche ist in Abbildung 6.2 gezeigt.

---

<sup>4</sup> Rotating Ring Disk Electrode (rotierende Scheibe-Ring-Elektrode)

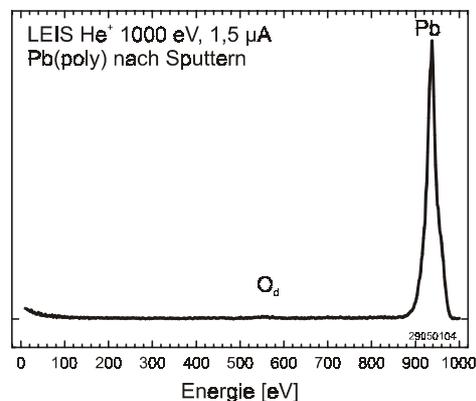
<sup>5</sup> X-Ray Diffraction

Abbildung 6.2:  
Detailspektrum des  
Pb 4f-Bereichs. Zur  
besseren  
Übersichtlichkeit sind  
die einzelnen  
Fitkurven gestaffelt  
dargestellt



Man erkennt den in  $4f_{7/2}$  und  $4f_{5/2}$  Spin-Bahn aufgespaltenen Bleipeak bei 136,6 eV und 141,5 eV. Bei höherer Bindungsenergie ist jeweils deutlich eine Schulter zu erkennen. Wegen eines Signals im O 1s-Bereich bei 529,6 eV kann man diese Schulter bei 137,7 eV beziehungsweise 142,5 eV PbO zuordnen. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten [Mor73, Wag80]. Bei niedriger Bindungsenergie sind die durch Röntgensatelliten angeregten  $4f_{5/2}$ -Peaks zu sehen.

Abbildung 6.3: LEIS-Spektrum einer polykristallinen Bleifolie.  
 $E_{kin} = 1000 \text{ eV}; 1,5 \mu\text{A}$



Die LEISS-Messung in Abbildung 6.3 zeigt einen deutlichen Peak bei 940 eV mit einer Schulter bei höherer Energie, die von doppelt gestreuten Ionen herrührt (953 eV). Es ist nur ein sehr kleiner Sauerstoffpeak zu erkennen, da der Streuquerschnitt von Sauerstoff im Verhältnis zu Blei sehr gering ist. Im Vergleich mit Abbildung 4.4 (S. 28), der

Messung der reinen Kupferfläche, sieht man die gute Unterscheidbarkeit des Cu- und Pb-Signals im LEIS-Spektrum.

## 6.4 In situ-Ergebnisse

### 6.4.1 Zyklische Voltammetrie

Abbildung 6.4 zeigt das zyklische Voltammogramm einer im UHV-präparierten Cu(111)-Elektrode nach Immersion bei +200 mV in

$5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}/10^{-2} \text{ M HClO}_4$ . Wenn nichts anderes erwähnt wird, wurde immer bei diesem Potential immersiert. Da sich in diesem Bereich nur die elektrochemische Doppelschicht auflädt, fließen bei Immersion keine großen Ströme.

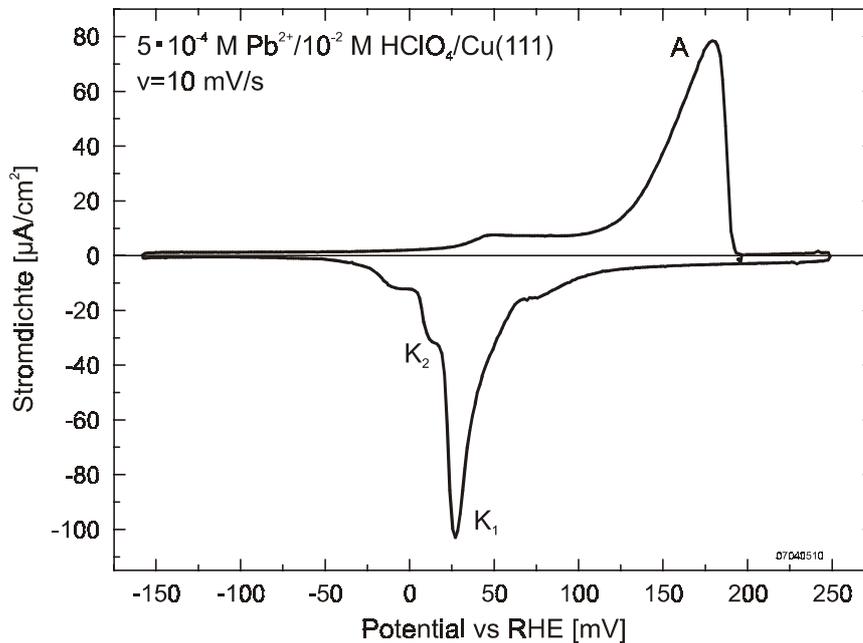
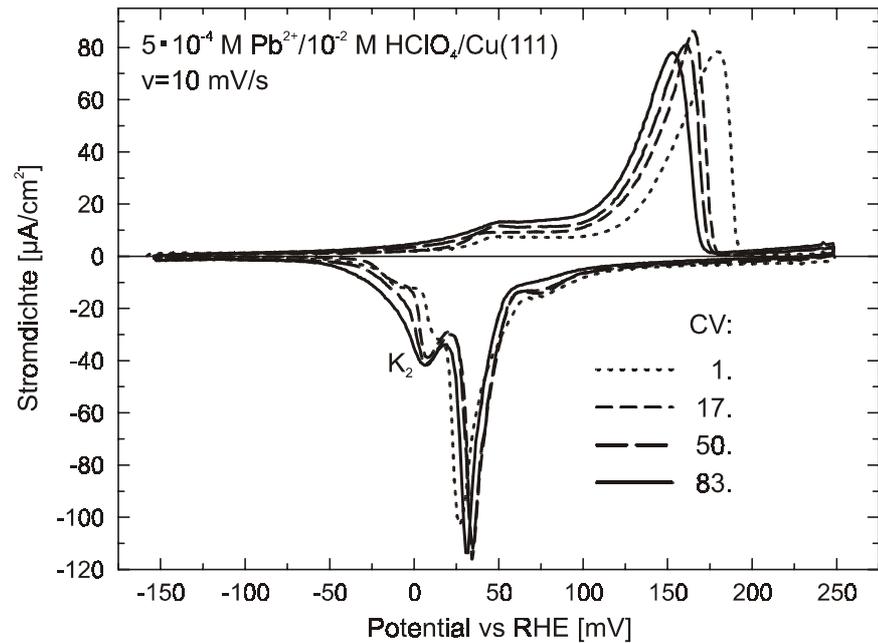


Abbildung 6.4:  
Cu(111) in  
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2} \text{ M HClO}_4$  nach  
Präparation im UHV;  
Immersion bei  
 $+200 \text{ mV}$ ,  $v = 10 \text{ mV/s}$

Man erkennt einen kathodischen Peak ( $K_1$ ) mit einer Schulter ( $K_2$ ) bei negativeren Potential. Im anodischen Rücklauf ist ein anodischer Peak (A) zu sehen, dem ein Plateau bei kathodischem Potential vorgelagert ist. Zusätzlich ist ein schmaler Doppelschichtbereich zu erkennen. Die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peak beträgt 155 mV (bei 10 mV/s) und lässt auf einen kinetisch gehemmten Elektrodenprozess schließen. Die Integration ergibt als umgesetzte Ladungsmenge  $360 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , was im Rahmen der Messgenauigkeit mit den von Lierse [Lie79] und Brisard et al. [Bri95] gemessenen Werten übereinstimmt.

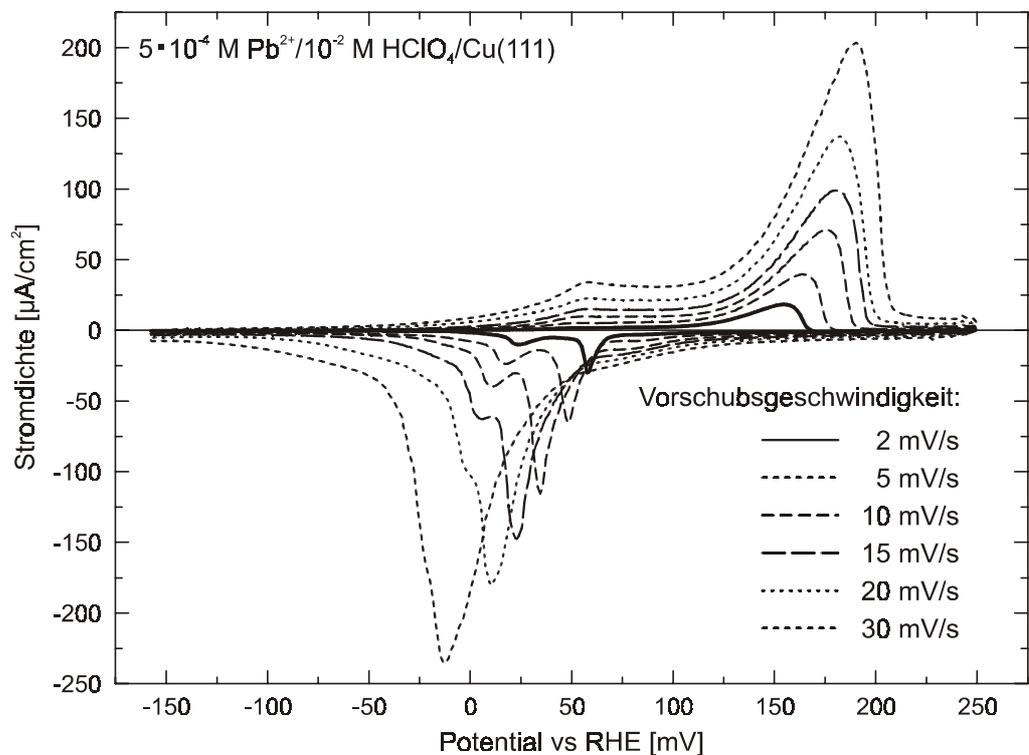
Dieses CV ist nicht langzeitstabil, wenn auch die Veränderungen nicht so dramatisch sind, wie in reiner Perchlorsäure. Dies wird aus Abbildung 6.5 deutlich. Im Laufe der Messungen bildet sich aus der Schulter  $K_2$  ein kathodischer Peak. Der Peak  $K_1$  verschiebt sich leicht um etwa 5 mV in anodische und der Peak A um 25 mV in kathodische Richtung.

Abbildung 6.5:  
Langzeitentwicklung  
von Cu(111) in  
bleihaltiger Lösung



In Abbildung 6.6 ist die Entwicklung der Voltammogramme bei Variation der Vorschubsgeschwindigkeit  $v$  zu sehen, wobei das irreversible Verhalten deutlich wird. Bei langsamen Vorschubsgeschwindigkeiten sind die beiden kathodischen Peaks  $K_1$  und  $K_2$  bereits deutlich voneinander getrennt.

Abbildung 6.6:  
Variation der  
Vorschubsgeschwindigkeit



Mit zunehmender Vorschubsgeschwindigkeit verschieben der Peak A in anodische und die Peaks  $K_1$  und  $K_2$  in kathodische Richtung. Dabei verschiebt besonders  $K_1$  stärker während sich das Potential von A und  $K_2$  nicht so stark

verändert. Dies gibt Hinweise auf unterschiedliche kinetische Prozesse, die den Peaks  $K_1$  und  $K_2$  zugrunde liegen. Durch die unterschiedliche Abhängigkeit von  $K_1$  und  $K_2$  von der Vorschubsgeschwindigkeit überlappen bei 30 mV/s beide Peaks, so dass sie nicht mehr zu trennen sind.

Die Peakstromdichten der betreffenden Peaks sind in Abbildung 6.7 gegen die Vorschubsgeschwindigkeit aufgetragen. Sowohl bei A als auch  $K_2$  besteht eine lineare Abhängigkeit, die auf einen Ladungsaustausch mit einer adsorbierten Spezies zurückzuführen ist. Der kathodische Peak  $K_2$  kann nur bis zu einer Vorschubsgeschwindigkeit von 18 mV/s exakt bestimmt werden, da ab 19 mV/s dieser Peak nur als eine Schulter des Hauptpeaks  $K_1$  erscheint. Dieser zeigt keine lineare Abhängigkeit, sondern ist proportional zu  $\sqrt{v}$ . Dies zeigt, dass  $K_1$  durch einen diffusionskontrollierten Prozess bestimmt wird.

Die transferierten Ladungsmengen sind im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Vorschubsgeschwindigkeit, was belegt, dass die Voltammogramme von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen bestimmt sind.

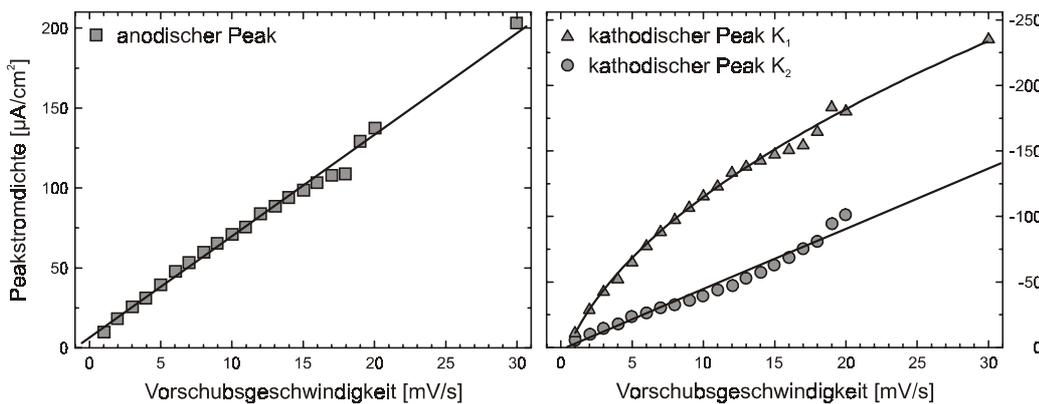
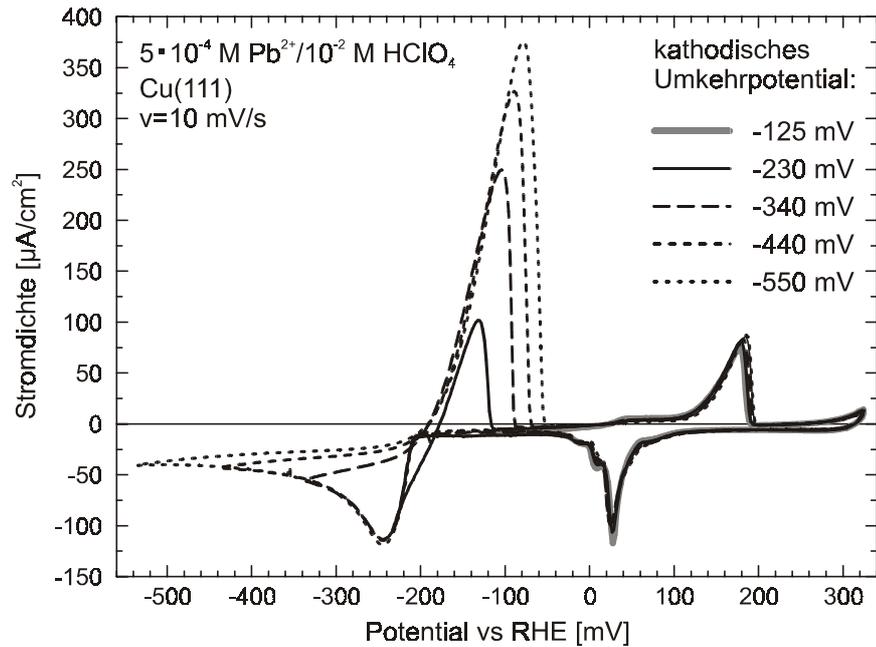


Abbildung 6.7:  
Abhängigkeit der  
Peakstromdichte von  
der Vorschubs-  
geschwindigkeit

Erweitert man den kathodischen Umkehrpunkt zu negativeren Potentialen, so setzt ab  $-200$  mV die Volumenabscheidung ein (Abb. 6.8). Bei  $-245$  mV ist ein kathodischer Peak zu sehen. Je negativer das kathodische Umkehrpotential gewählt wird desto mehr Blei wird abgeschieden. Dadurch wächst die Größe des anodischen Auflösungspeaks und verschiebt sein Maximum zu positiven Potential. Das Voltammogramm verändert sich im UPD-Bereich nur unwesentlich.

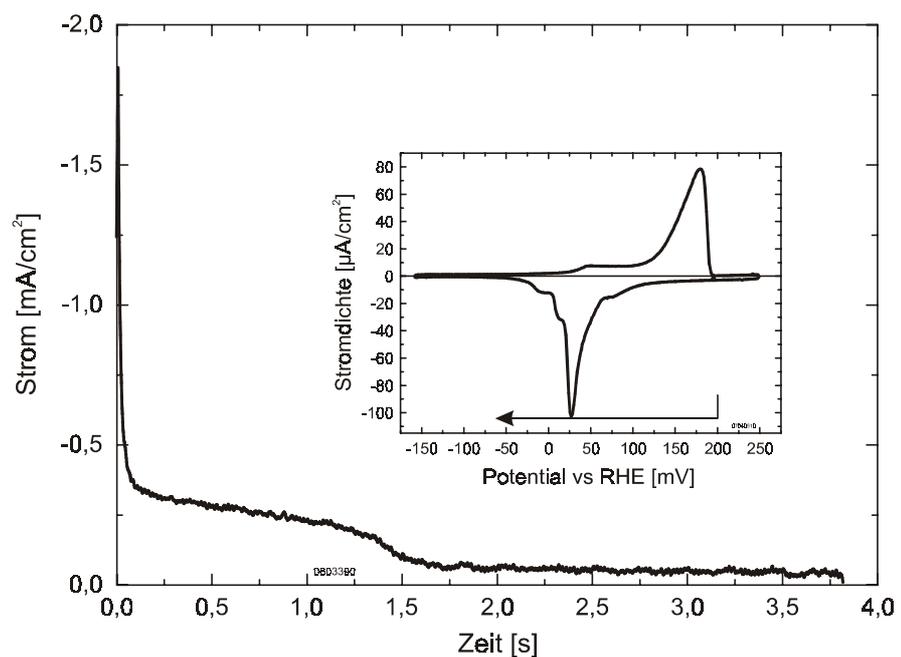
Abbildung 6.8:  
Volumenabscheidung  
von Pb auf Cu(111)



### 6.4.2 Sprungexperimente

Um Aussagen über die Abscheidungskinetik treffen zu können, wurden Sprungversuche durchgeführt. Dabei wurde jeweils von +200 mV auf ein kathodischeres Potential gesprungen. Zwischen den Sprüngen wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen, um zu überprüfen, ob immer gleiche elektrochemische Ausgangsbedingungen herrschen. Abbildung 6.9 zeigt die Transiente bei Sprung in den Pb-UPD-Bereich. Die Transiente deutet auf einen Beitrag von instantaner Nukleation hin.

Abbildung 6.9:  
Stromtransiente nach  
Sprung von +200 mV  
nach -60 mV



Durch Integration wird der Ladungsumsatz bestimmt, wobei die ermittelte Doppelschichtaufladung (ungefähr  $30 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) abgezogen wird. Die so gewonnene Adsorptionsisotherme ist in Abbildung 6.10 wiedergegeben. Für die Abscheidung der Pb-UPD-Schicht ergibt sich dabei ein Wert für den Ladungsumsatz von  $-368 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , was im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Integration des Voltammogramms übereinstimmt. Die Ladungsisotherme ist identisch mit den Literaturdaten [Lie79, Bri95].

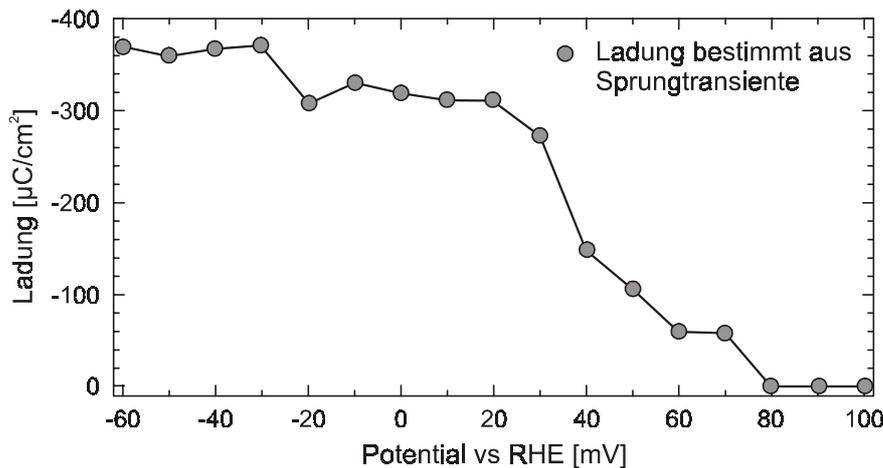


Abbildung 6.10:  
Adsorptionsisotherme  
für die Pb-  
Abscheidung

### 6.4.3 Emersions-/Reimmersionsexperimente

Die beim Herausziehen des Kristalls beobachtete Qualität der Emersion ist abhängig vom Potential, bei dem sie durchgeführt wird.

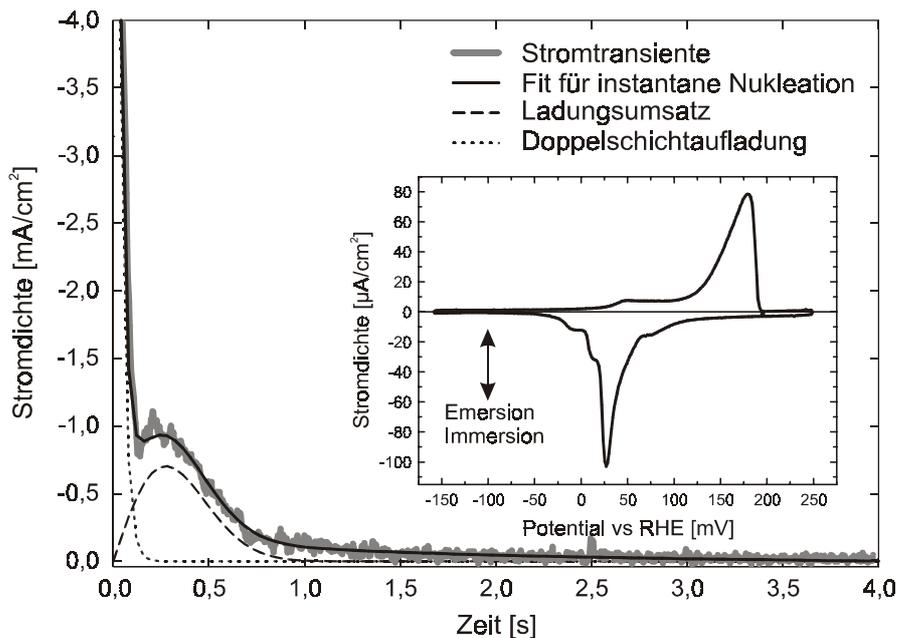


Abbildung 6.11:  
Reimmersions-  
transiente bei  $-100 \text{ mV}$

Bei  $+200 \text{ mV}$  gelingt keine trockene Emersion. Die Elektrode ist wie in reiner Perchlorsäure hydrophil. Wird allerdings bei  $-100 \text{ mV}$  eine Emersion

durchgeführt, so läuft der Elektrolyt leicht und vollständig von der Kupferoberfläche ab. Die Elektrode zeigt hydrophobes Verhalten.

Die Reimmersionstransiente bei  $-100$  mV ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Zusätzlich ist der Fit für eine instantane Nukleation mit den Anteilen der Doppelschichtaufladung und dem Ladungsumsatz gezeigt. Der Ladungsumsatz beträgt  $-304 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Unter der Annahme einer Bedeckung von 0,53 ML, wie von Chu et al. *in situ* mit XRD bestimmt [Chu97], entspricht dies einem Ladungsaustausch von etwa zwei Elektronen pro Bleiatom.

#### 6.4.4 Diskussion

Die elektrochemische Bleiabscheidung im UPD-Bereich zeigt ein zyklisches Voltammogramm, das durch eine Differenz von etwa 150 mV (bei 10 mV/s) zwischen dem Depositions- und Desorptionspeak geprägt ist. Über dieses stark irreversible Verhalten wird auch von Brisard et al. [Bri95] berichtet, wenn auch die Peakpotentiale nicht vollständig übereinstimmen. Die Autoren beobachten ebenfalls eine Schulter im kathodischen Peak, sehen diesen aber nicht so ausgeprägt wie in den hier vorgestellten Messungen. Diese Abweichungen können auf die Elektropolitur des Einkristalls in der Arbeit von Brisard et al. zurückgeführt werden.

Das irreversible Verhalten wird zusätzlich durch die starke Abhängigkeit der Peakstromdichten von der Vorschubsgeschwindigkeit erkennbar. Aus der genauen Auswertung ergibt sich, dass die beiden kathodischen Stromspitzen durch unterschiedliche Prozesse ausgelöst werden. Der anodischere Peak  $K_1$  zeigt eine  $\sqrt{v}$ -Abhängigkeit von der Vorschubsgeschwindigkeit. Die Kinetik dieser Stromspitze ist durch die Diffusion der elektroaktiven Spezies zur Oberfläche bestimmt. Die zweite Stromspitze zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Vorschubsgeschwindigkeit, was auf die Reduktion einer an der Oberfläche adsorbierten Spezies schließen lässt.

Das CV ist nicht langzeitstabil, wenn auch die Veränderungen deutlich geringer sind als in reiner Perchlorsäure. So verschiebt sich mit zunehmender Messdauer der Desorptionspeaks wenig in kathodische Richtung und der Depositionspeak  $K_1$  zu anodischeren Potentialen. Diese Verschiebungen betragen um die 25 mV beziehungsweise 5 mV (jeweils bei 10 mV/s). Die auffälligste Änderung ist die Entwicklung der zweiten kathodischen Stromspitze  $K_2$  von einer Schulter zu einem Peak.

Siegenthaler und Jüttner [Sie84] haben ein ähnliches Verhalten bei Polarisationsexperimenten festgestellt. Zunächst zeigen die Autoren ein CV, das deutlich

Chloridverunreinigungen aufweist. Dieses verändert sich nach Halten des Potentials (Polarisation) für eine halbe Stunde im UPD-Bereich drastisch. Das darauf folgende CV hat qualitativ eine hohe Ähnlichkeit mit dem hier vorgestellten (Abb. 6.4). Die Autoren erklären diese Veränderung dadurch, dass eine Sauerstoffspezies auf der Oberfläche adsorbiert ist. Durch veränderte Polarisationsbedingungen wird die Kinetik der Desorption und Adsorption dieser Spezies verändert. Durch diese Veränderung in der Sauerstoffkinetik kommt es dann auch zu einer Veränderung in der Bleiabscheidungskinetik, die sich als Ergebnis in einem veränderten Zyklovoltammogramm ausdrückt.

Wie in Kapitel 5 festgestellt, adsorbiert auf der freien Kupferoberfläche in reiner Perchlorsäure eine Sauerstoffspezies. Während der Bleiabscheidung kommt es zu einem Austausch dieser Spezies durch Blei. Bedingt durch diesen Kosorptionsprozess ist der gemessene Ladungsaustausch größer als die für die Abscheidung von 0,53 ML Blei benötigte Ladung von  $299 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Beim Verschieben des kathodischen Umkehrpotentials in den Bereich der Bulkabscheidung verändert sich der UPD-Bereich nur wenig. Bei  $-245 \text{ mV}$  zeigt sich ein ausgeprägter kathodischer Peak. Selbst bei kathodischeren Potentialen bis zu den hier eingestellten  $-550 \text{ mV}$  ist kein Anzeichen für eine beginnende Wasserstoffentwicklung zu sehen. In reiner Perchlorsäure beginnt dieser Bereich bereits bei spätestens  $-300 \text{ mV}$ .

Die Emersion der bleibedeckten Kupferelektrode ist im Sinne der von Stuve [Stu95] aufgestellten Kriterien als eine dynamische zu bezeichnen. Nach Emersion findet auf der Oberfläche neben der Entladung der Doppelschicht ein Ladungsumsatz statt, wie die gegenläufige Stromtransiente nach Reimmersion zeigt. Der Ladungsumsatz bei der Reimmersion beträgt  $304 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  und entspricht bei einer Bleibedeckung von 0,53 ML dem Austausch von ungefähr zwei Elektronen pro Bleiatom. Ob ein ähnliches Verhalten bei einer Emersion aus Flusssäure auftritt, wie sie von Brisard et al. [Bri95] durchgeführt wird, ist von den Autoren nicht untersucht worden und bleibt daher offen.

## 6.5 *Ex situ*-Ergebnisse

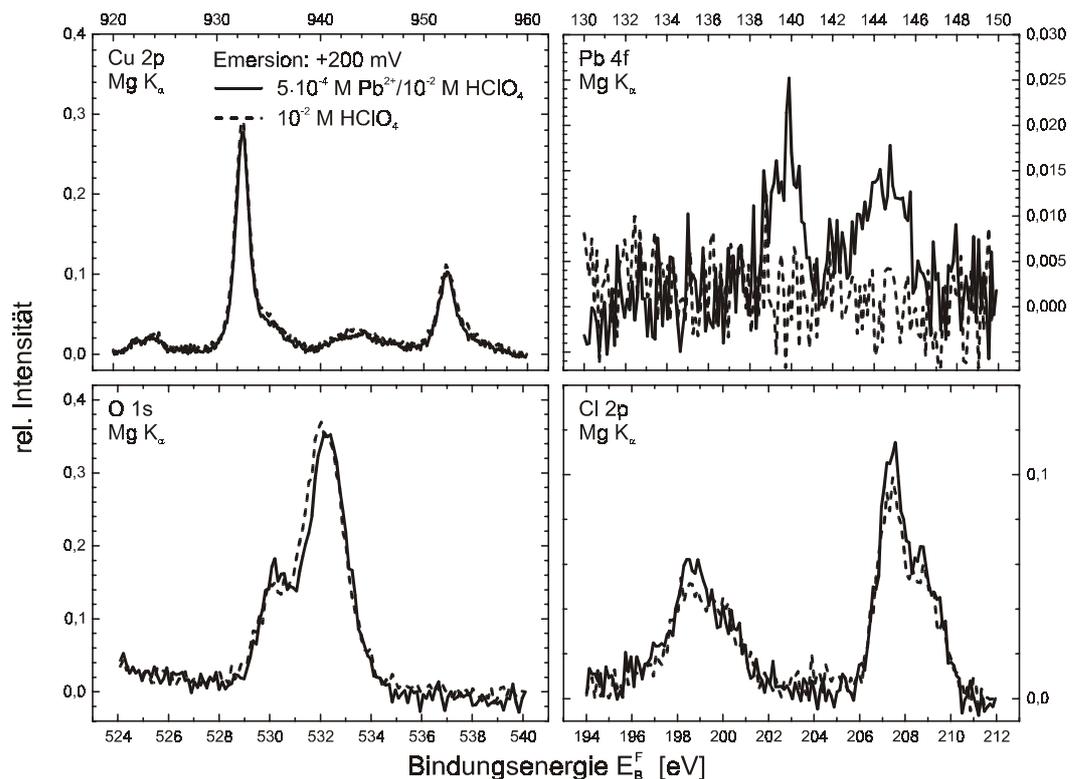
In diesem Kapitel werden die *ex situ*-Messungen nach Transfer ins UHV vorgestellt und diskutiert. Dabei werden zunächst Emersionen im Potentialbereich bis zur UPD-Schicht behandelt, wobei der Schwerpunkt auf der Bleimonolage liegt. Im Anschluss daran wird die Volumenabscheidung untersucht.

### 6.5.1 Immersion und Emersion bei +200 mV

Um die Messungen aus bleihaltigem und bleifreiem Elektrolyten zu vergleichen, wird die UHV-präparierte Oberfläche nach Aufnahme des zyklischen Voltammogramms bei +200 mV emersiert. Die gemessenen XP-Detailspektren von Kupfer, Blei, Sauerstoff und Chlor sind in Abbildung 6.12 wiedergegeben. Zum Vergleich sind die gleichen Bereiche nach Emersion bei +200 mV aus  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> mit eingezeichnet.

In den Peaklagen stimmen beide Messungen überein, mit Ausnahme des Pb 4f-Bereichs. Bei einer Emersion aus bleihaltiger Lösung sind sehr intensitätsschwache Signale bei etwa 140 eV Bindungsenergie zu beobachten. Dabei ist die unterschiedliche Skalierung zu den anderen Detailbereichen zu beachten. Durch die feuchte Emersion und gestützt auf die hohe Perchloratintensität, gemessen mit XPS, kann diese Pb-Intensität durch Blei erklärt werden, das im Restelektrolyten vorhanden ist und welches nicht auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die hohe chemische Verschiebung dieses Peaks unterstützt diese Vermutung.

Abbildung 6.12:  
XP-Spektren nach  
Emersion bei  
+200 mV aus  
 $5 \cdot 10^{-4}$  M Pb<sup>2+</sup>/  
 $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub>



Die Emersion bei +200 mV ist ansonsten identisch mit der Emersion aus reiner Perchlorsäure. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.1 treffen auch auf die Elektrode bei +200 mV in bleihaltiger Perchlorsäure zu.

## 6.5.2 Emersion bei $-100$ mV

Die Abscheidung der Pb-UPD-Schicht wurde unter zwei verschiedenen Versuchsbedingungen vorgenommen und untersucht. Zum einen erfolgte eine potentiodynamische Metallabscheidung durch Immersion bei  $+200$  mV, gefolgt von einer Potentialänderung zum Emersionspotential von  $-100$  mV. Im anderen Fall wurde eine potentiostatische Abscheidung vorgenommen. Dabei wird bei  $-100$  mV immersiert und dann die Elektrode ohne Potentialveränderung emersiert.

### 6.5.2.1 Potentiodynamische Bleiabscheidung bei $-100$ mV

#### 6.5.2.1.1 XPS-Ergebnisse

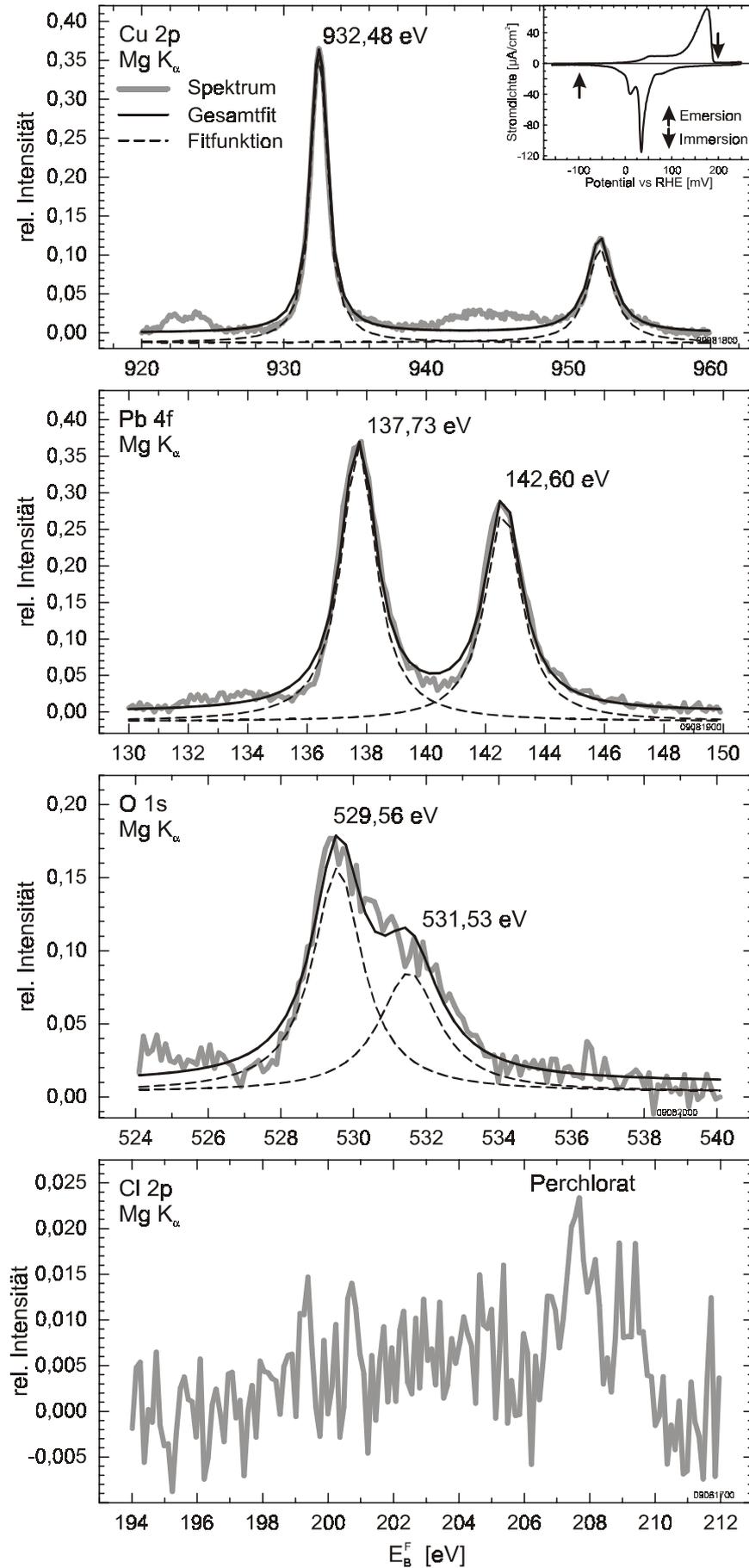
Die Detailbereiche der XP-Spektren nach Emersion bei  $-100$  mV sind in Abbildung 6.13 wiedergegeben. Dabei wurde die Elektrode bei  $+200$  mV immersiert.

Der Kupfer-Bereich zeigt einen einzelnen Spin-Bahn aufgespaltenen Peak bei  $932,5$  eV ( $2p_{3/2}$ ), der im Vergleich zur unbedeckten Fläche leicht ( $-0,1$  eV) zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist. Der Blei-Bereich weist ebenfalls ein einzelnes Spin-Bahn aufgespaltenes Peaksystem mit einer Bindungsenergie von  $137,7$  eV ( $4f_{7/2}$ ) auf. Betrachtet man die Bindungsenergie so erkennt man, dass kein metallisches  $Pb^0$  transferiert wird, wie ein Vergleich mit der Referenzmessung zeigt (Abb. 6.2). Ein Vergleich mit den Literaturdaten [Mor73, Nef80] deutet auf ein Bleioxid hin.

Im Sauerstoff- und Chlor-Detailpektrum zeigt sich das bei der Emersion beobachtete hydrophobe Verhalten der Elektrode, da nur sehr wenig Perchlorat auf der Oberfläche detektiert wird. Es ist nur eine Schulter im O 1s-Bereich bei  $531,5$  eV und eine schwache Intensität im Cl 2p-Spektrum um  $208$  eV zu erkennen.

Zusätzlich stellt man im O 1s-Spektrum einen Peak bei  $529,6$  eV fest. Dieser kann einem Metalloxid zugeordnet werden. Auf Grund der Peak-Position unterhalb von  $530$  eV kann man von einem Bleioxid ausgehen [Mor73, Nef80].

Abbildung 6.13:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei  $-100\text{ mV}$   
 aus  $5 \cdot 10^{-4}\text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2}\text{ M HClO}_4$ .  
 Als Inset ist ein CV  
 mit den Potentialen  
 der Immersion und  
 Emersion eingetragen.



## 6.5.2.1.2 LEISS-Ergebnisse

Die mit 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen aufgenommenen LEISS-Spektren sind in Abbildung 6.14 abgebildet. Im oberen Teil sind die ersten Spektren nach der Emersion im gesamten Energiebereich von 0 – 1000 eV wiedergegeben. Man erkennt im ersten Durchlauf Intensität sowohl für Kupfer bei 825 eV als auch für Blei bei 940 eV. Zudem sieht man Intensität im Bereich von Chlor (709 eV) und Sauerstoff (460 eV und 550 eV für die Doppelstreuung).

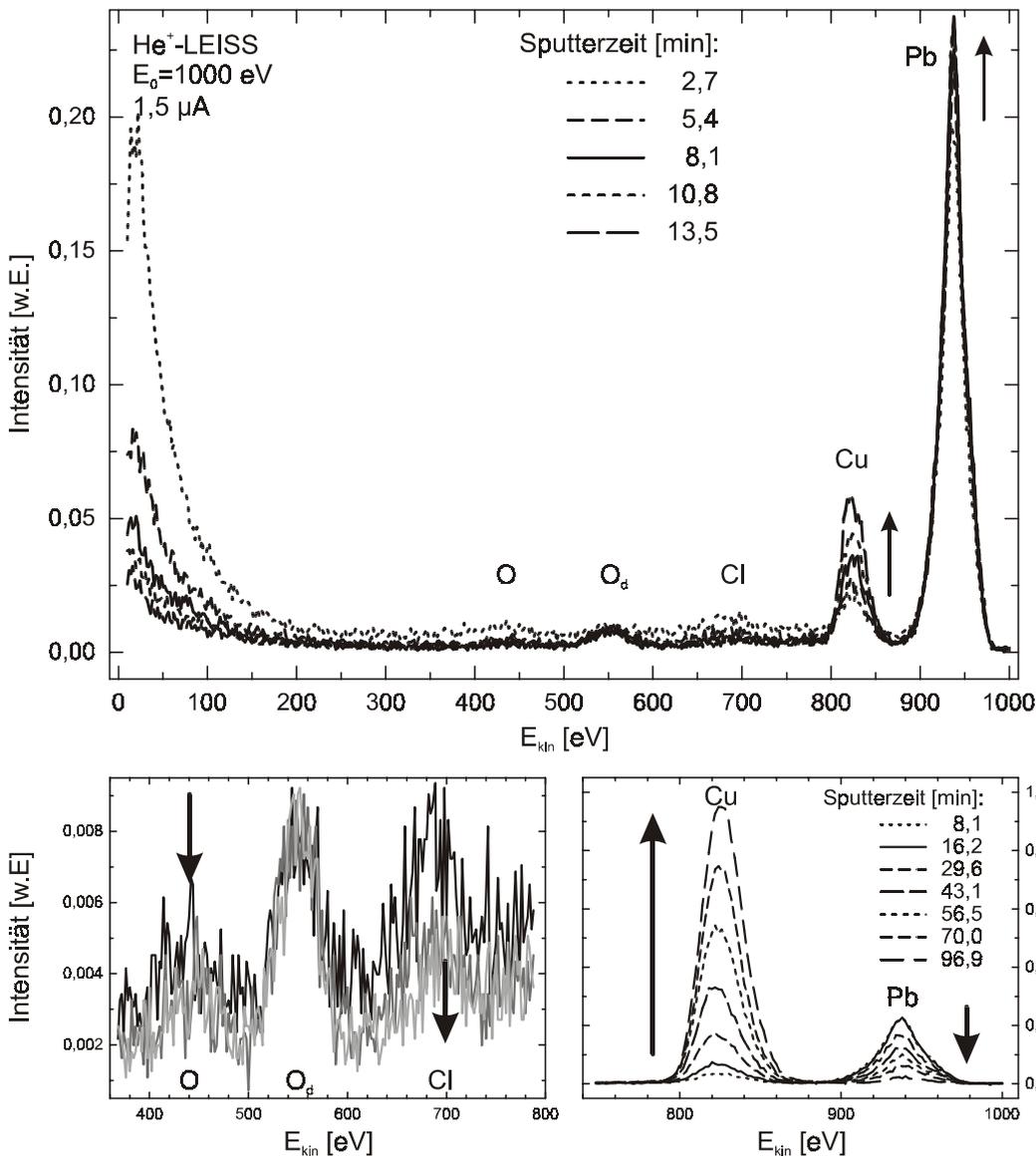


Abbildung 6.14:  
LEISS-Spektren der Pb-  
UPD-Schicht aus  
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2} \text{ M HClO}_4$   
 $E_{\text{kin}}(\text{He}^+) = 1000 \text{ eV};$   
 $1,5 \mu\text{A}$

oben:  
Erste Spektren nach  
der Emersion

unten links:  
Vergrößerung des  
Energiebereichs von  
360 – 800 eV aus den  
oben gezeigten  
Spektren

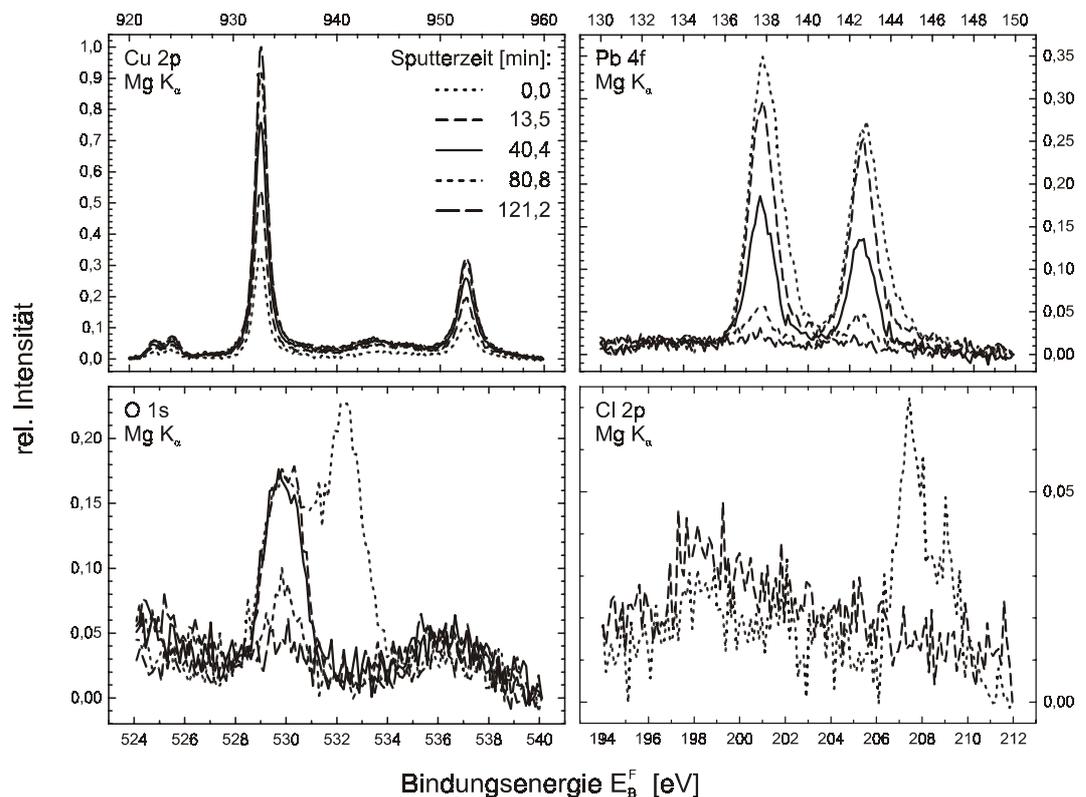
unten rechts:  
Weiterer Verlauf des  
Cu- und Pb-Signals

Bei den darauf folgenden Spektren erkennt man, dass sowohl die Kupfer- als auch die Bleiintensität ansteigen. Die Intensität des Bleipeaks steigt bis zum neunten Spektrum an, was einer Sputterzeit von 12 Minuten entspricht. Gleichzeitig verringert sich während der ersten Messungen die Chlor- und die Sauerstoffintensität (Abb. 6.14 unten links). Im niederenergetischen Bereich sieht man, dass zu Beginn der Messungen ein großer Anteil mehrfachgestreuer Ionen detektiert

wird, der schnell absinkt. Dies weist auf eine anfänglich raue Oberfläche hin. Im unteren rechten Teil der Abbildung ist der weitere Verlauf der Intensitäten für Kupfer und Blei abgebildet. Während die Kupferintensität immer weiter zunimmt, geht das Bleisignal bis auf null zurück.

In regelmäßigen Abständen werden zwischen den LEISS-Messungen XP-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.15 zu sehen. Im Verlauf des Sputterns nimmt die Kupferintensität zu, während die Intensitäten von Blei, Perchlorat-O, Perchlorat-Cl und oxidischen Sauerstoff abnehmen. Nach den ersten LEISS-Aufnahmen ist kein Perchlorat mehr zu beobachten. Dies verhält sich analog zum Tiefenprofil bei der Emersion aus reiner Perchlorsäure. Bei keinem XP-Peak ist durch das Sputtern eine Änderung der Bindungsenergie festzustellen. Beim Ende der Messung ist keine Pb-Intensität im Spektrum zu sehen, während eine sehr geringe Intensität des oxidischen Peaks verbleibt.

Abbildung 6.15:  
XP-Spektren  
während der  
Erstellung des  
Tiefenprofils der Pb-  
UPD-Schicht mit  
 $\text{He}^+$ -LEISS



Der obere Teil von Abbildung 6.16 zeigt das Tiefenprofil der Elektrode ermittelt aus den LEIS-Spektren. Zusätzlich sind im unteren Teil der Abbildung die relativen Intensitäten der XP-Spektren mit eingetragen.

Die Pb-Intensität steigt zunächst leicht an und erreicht nach 12 Minuten Sputtern ein Maximum. Danach fällt die Intensität monoton ab und erreicht nach 100 Minuten Ionenbeschuss ein Minimum. Die Kurve geht nicht auf Null zurück, da

beim Integrieren der vorhandene Untergrund des LEIS-Signals mit berücksichtigt wird. Die Cu-LEISS-Intensität steigt erst langsam, dann schneller bis zum Maximalwert an. Der Anstieg ändert sich beim Maximum der Pb-Intensität. Die jeweiligen XPS-Intensitäten spiegeln das Verhalten wider, wenn auch auf Grund der unterschiedlichen Informationstiefe nicht exakt. Die detektierte Blei-Menge sinkt kontinuierlich ab, bis beim Ende der Messungen keine Intensität mehr festzustellen ist. Die Kupfermenge steigt zunächst stark an, um sich ab circa 25 Minuten Sputterzeit nur noch langsam dem Wert der reinen Fläche anzunähern.

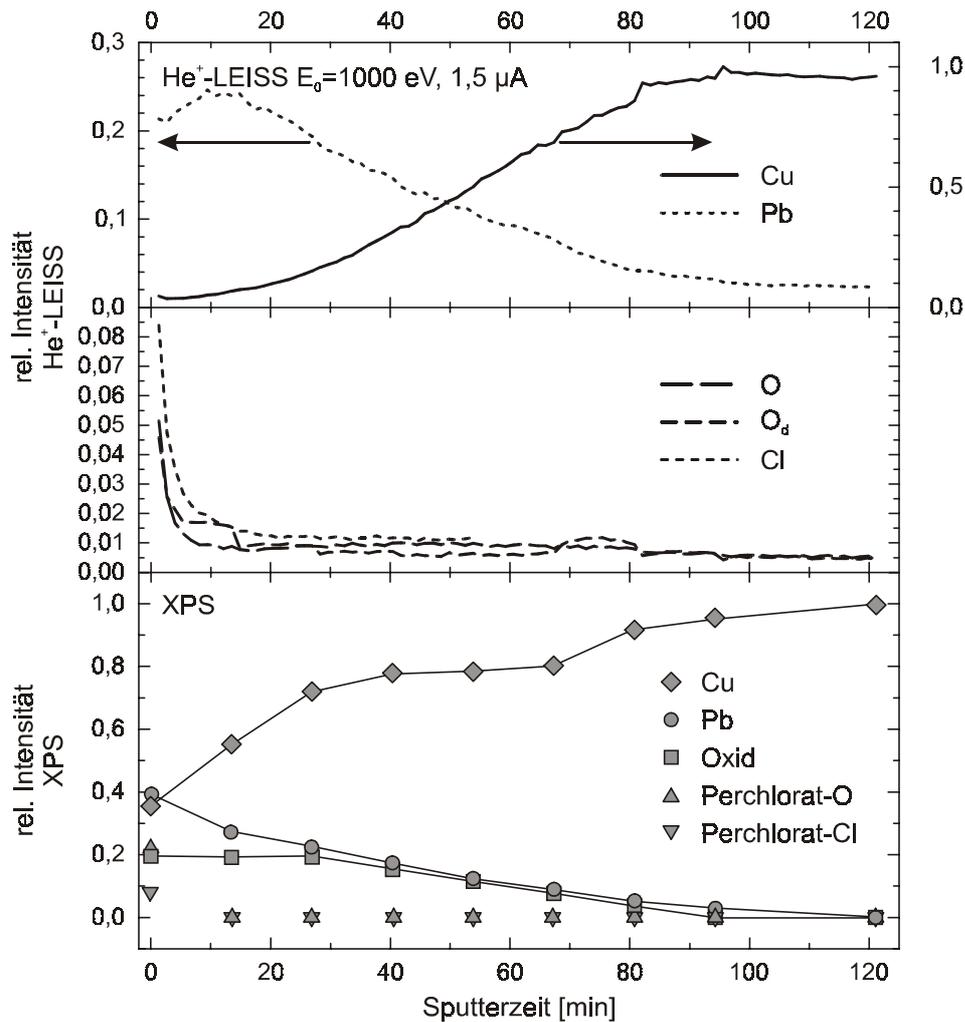


Abbildung 6.16:  
Tiefenprofil der Pb-  
UPD-Schicht.  
 $E_{kin}(He^+) = 1000 \text{ eV}$ ;  
 $1,5 \mu\text{A}$

oben:  
Verlauf der  
Peakintensitäten der  
LEIS-Spektren,  
ermittelt durch  
numerische  
Integration

unten:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten für die  
einzelnen  
Komponenten in  
Abhängigkeit der  
Sputterzeit

Die Sauerstoff- und Chloridintensitäten fallen in den LEISS-Messungen innerhalb der ersten Messungen stark ab und sinken weiter. Mit XPS erkennt man, dass der starke Abfall im LEISS-Experiment mit dem Abtragen von Perchlorat korreliert, da die entsprechenden Komponenten im XPS dann nicht mehr nachweisbar sind.

### 6.5.2.1.3 Diskussion

Wie nach der trockenen Emersion erwartet, zeigen sich nur geringe Spuren des Lösungsmittels auf der Oberfläche. Dabei ist die Menge offenbar von der *in situ*-Vorbehandlung der Elektrode abhängig. Vergleicht man die O 1s- und Cl 2p-

Spektren in Abbildungen 6.13 und 6.15, erkennt man deutliche Unterschiede in den Perchloratmengen. Im ersten Beispiel war die Elektrode nur weniger als eine Minute in Kontakt mit dem Elektrolyten, da das Potential nur einmal von der Immersion (+200 mV) zur Emersion (-100 mV) verändert wurde. Beim zweiten Beispiel wurden zwischen Immersion und Emersion mehrere zyklische Voltammogramme aufgenommen. Dieser Effekt ist nicht systematisch untersucht worden.

Denkbar ist, dass nach mehreren Voltammogrammen die Elektrode eine andere Oberflächenmorphologie besitzt. So ist bekannt, dass bei der Cadmiumabscheidung auf Cu(111) nach Verbleib der Elektrode im OPD-Bereich die Elektrode bei anodischen Potentialen einzelne Kupferinseln aufweist. [Hom01]. Dieses Verhalten ist verständlich, da Kupfer und Cadmium miteinander legieren. Die Adsorbatschicht liegt nicht auf dem Kupfersubstrat, sondern die Metalle vermischen sich. Bei der Cadmiumauflösung müssen daher zahlreiche Defektstellen in der Substratschicht behoben werden. Dies erfordert einen starken Massetransport des Kupfers. Bei den Messungen im chloridhaltigen Elektrolyten geschieht dies in der Regel problemlos, wegen des starken ordnenden Effekts des Chlorids [Kru97].

*In situ* beobachtet Moffat [Mof98] bei der Bleiabscheidung auf der Cu(100)-Oberfläche einen potentialabhängigen Legierungs-Entlegierungs-Prozess. Aus UHV-Untersuchungen ist bekannt, dass Blei bei niedrigen Bedeckungen eine Oberflächenlegierung mit Cu(111) bildet [Nag94, Bea96], die sich bei Erreichen einer höheren Bedeckung wieder auflöst. Es ist wahrscheinlich, dass sich *in situ* ebenfalls eine Oberflächenlegierung bei kleiner Bleibedeckung bildet. Beim Zykeln wird ständig eine so geringe Menge Blei abgeschieden, dass sich die Oberflächenlegierung bilden kann. Da sich aber das Potential weiter verändert, wird die kritische Bleibedeckung erreicht, bei der sich die Legierung wieder auflöst. Dies führt zu einem ständigen Massetransport von Kupfer aus der obersten Substratlage heraus und bei Auflösung der Legierung wieder hinein. Es ist wahrscheinlich, dass durch diesen wiederholten Prozess die Anzahl der Oberflächendefekte zunimmt, da Perchlorat keinen ordnenden Einfluss auf die Oberfläche ausübt, im Gegensatz zum Chlorid. Im Gegenteil führt Perchlorat auf der freien Kupferoberfläche ebenfalls zu einer Aufrauung (siehe Kapitel 5)

Durch die Erhöhung der Anzahl der Defekte wird die Abscheidung einer glatten Pb-UPD-Schicht gestört. Man erhält eine rauere Elektrodenoberfläche. Dies verursacht die unterschiedlichen Mengen Perchlorat, die bei der Emersion auf der Elektrode verbleiben.

In jedem Fall wird deutlich weniger Perchlorat ins UHV transferiert und detektiert, als auf einer nicht von Blei bedeckten Oberfläche. Das Perchlorat befindet sich auf der Oberfläche und wird schnell durch  $\text{He}^+$ -Ionenbeschuss abgetragen.

Außer der transferierten Perchloratmenge ist kein Unterschied festzustellen, ob die Elektrode nach mehreren Voltammogrammen oder nach nur einer Potentialänderung von der Immersion zur Emersion untersucht wird. Ebenfalls ist keine Änderung feststellbar, wenn die Vorschubgeschwindigkeit für die Metallabscheidung verändert wird.

Die Bleischicht ist oxidiert und es ist kein metallisches Blei ( $\text{Pb}^0$ ) vorhanden. Auf Grund der Bindungsenergie von 137,7 eV kann man davon ausgehen, dass sich ein Bleioxid gebildet hat. Die Bindungsenergie des Sauerstoffsignals mit 529,6 eV ist im Einklang mit den Literaturwerten für Bleioxid [Mor73, Nef80]. Dies wird auch durch das Tiefenprofil belegt. In Abbildung 6.16 sieht man, dass die Blei- und Sauerstoffintensitäten, ermittelt aus XPS, während des  $\text{He}^+$ -Sputterns in gleichem Maß zurückgehen. Wenn kein Blei mehr nachweisbar ist, dann ist auch kein Sauerstoff mehr zu erkennen.

Will man Aussagen über die genaue Art des Bleioxids treffen, muss allerdings beachtet werden, dass es problematisch ist bei einer Monolage eines Metalls von einem stöchiometrischen Oxid zu sprechen. Somit darf streng genommen nur eine Aussage über den Oxidationsgrad der Pb-UPD-Schicht getroffen werden. Von den chemischen Verschiebungen betrachtet ist eine Aussage über die chemische Identität des Bleioxids schwer zu treffen. Die Bindungsenergien für den Pb  $4f_{7/2}$ -Peak sind für die Bleioxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ) fast identisch, wobei für  $\text{PbO}_2$  eine um etwa 100 meV niedrigere Bindungsenergie dokumentiert ist als für  $\text{PbO}$  [Mor73]. Eine quantitative Auswertung des Blei-Sauerstoff-Verhältnisses führt ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis. Das gemessene Verhältnis ergibt einen Wert von  $I_{\text{Pb}}/I_{\text{O}} = 4,2$ . Die Werte für die Bleioxide liegen zwischen  $I_{\text{Pb}}/I_{\text{O}} = 9,1$  für  $\text{PbO}$  und  $I_{\text{Pb}}/I_{\text{O}} = 4,6$  für  $\text{PbO}_2$ . Sie sind in jedem Fall zu hoch. Ein Grund für den zu niedrigen Wert des Blei-Sauerstoff-Verhältnisses kann nicht gefunden werden. Nach der chemischen Verschiebung des O 1s-Peaks (529,6 eV) zu urteilen, ist allerdings anzunehmen, dass es sich beim Bleioxid um  $\text{PbO}$  handelt. Auf Grund der Bindungsenergien des Blei- und Sauerstoffpeaks wird davon ausgegangen, dass die Bleischicht zu  $\text{Pb}^{2+}$  oxidiert ist. Dies wird durch den ermittelten Ladungsumsatz bei den Reimmersionsexperimenten unterstützt, der einem Elektronentransfer von zwei Elektronen pro Bleiatomen entspricht.

Es stellt sich die Frage, ob die Pb-UPD-Schicht *in situ* oder bei Verlust der Potentialkontrolle oxidiert. Für eine Oxidation *in situ* ist vorstellbar, dass eine Abschei-

derung von Blei auf einer Kupferoxidoberfläche wegen der höheren Bildungsenthalpie von Bleioxid ( $\text{PbO}$ :  $-216,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich zu Kupferoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ :  $-168,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) zur *in situ*-Bildung von Bleioxid führt. Dagegen sprechen die Reimmersionsversuche mit einem Ladungsaustausch von  $304 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei der Emersion. Diese Ladung entspricht gerade dem Umsatz von zwei Elektronen pro Bleiatom bei einer Bedeckung von 0,53 ML. Die Reaktion wird durch auf der Oberfläche verbleibendes Perchlorat als Oxidationsmittel ausgelöst. Dieses ist einfach, da Blei als ein unedles Metall (Normalpotential  $E_0 = -0,13 \text{ V}$ ) leicht oxidierbar ist. Zudem wird der *in situ*-Ladungsüberschuss von etwa  $60 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , der bei den Voltammogrammen und Sprungexperimenten gemessen wird, durch eine Verdrängung der sauerstoffhaltigen Spezies durch das abgeschiedene Blei erklärt. Daher wird im Gegensatz zur Kupferoxidbildung in reiner Perchlorsäure, welche *in situ* erfolgt (Kapitel 5), das Bleioxid überwiegend beim Verlust der Potentialkontrolle gebildet.

Die von Brisard et al. [Bri95] aus verdünnter Flusssäure transferierte Bleischicht zeigt ein deutliches Sauerstoffsignal im Augerspektrum. Die Autoren interpretieren dieses Augersignal als Sauerstoff aus dem Elektrolyten, was allerdings bezweifelt werden muss, da das Signal intensiv ist und adsorbiertes Wasser nicht eine solch hohe Intensität erzeugen würde. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die UPD-Schicht ebenfalls oxidiert ist. Die Autoren zeigen aber keine Reimmersionsexperimente, die weiteren Aufschluss über das Verhalten der Elektrode beim Potentialverlust geben könnten.

Die XPS- und LEISS-Messungen liefern Intensitäten für Blei mit unterschiedlicher Informationstiefe. Eine Korrelation dieser Werte gibt Aufschlüsse über die Morphologie des Adsorbatsfilms [Bar91, Jim99, Yub00]. Eine solche Auftragung zeigt Abbildung 6.17. Zunächst steigt im LEISS das Signal an, während es im XPS absinkt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zunächst auf der Oberfläche verbliebenes Perchlorat abgetragen wird, und somit die darunter liegende Bleischicht nicht für LEISS, wohl aber für XPS zu detektieren ist. Danach zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen LEISS- und XPS-Intensität. Bei sehr kleiner Restbleimenge weichen die LEISS-Werte davon ab, da dann der mit integrierte Untergrund das Ergebnis verfälscht. Der Verlauf ist typisch für eine zweidimensionale Schicht. Das bedeutet, dass bei der potentiodynamischen Abscheidung nur eine geschlossene Monolage Blei und keine Inseln einer zweiten Adsorbatschicht gebildet werden.

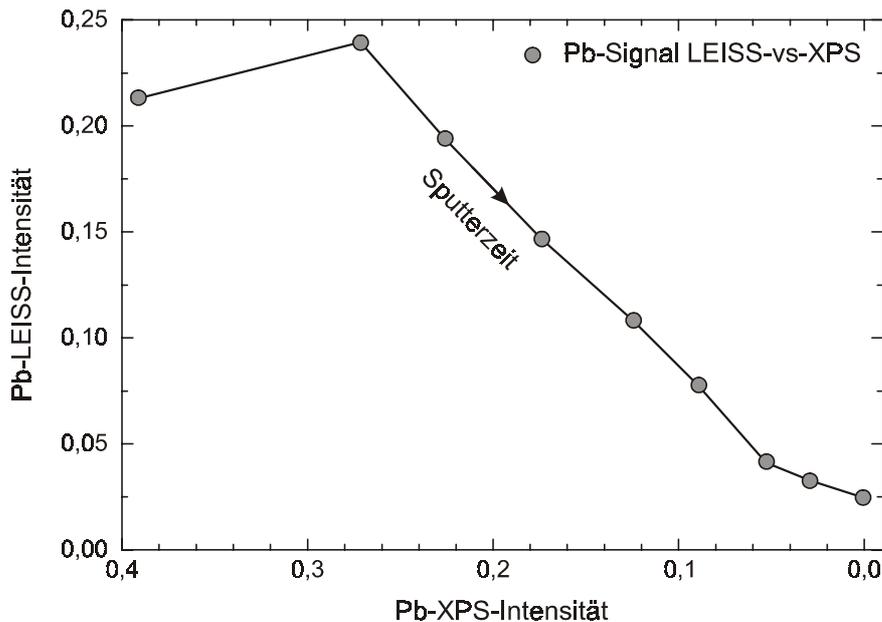


Abbildung 6.17:  
Korrelation der Pb-  
Intensitäten ermittelt  
aus LEISS und XPS

### 6.5.2.2 Potentiostatische Bleiabscheidung bei $-100$ mV

#### 6.5.2.2.1 XPS-Ergebnisse

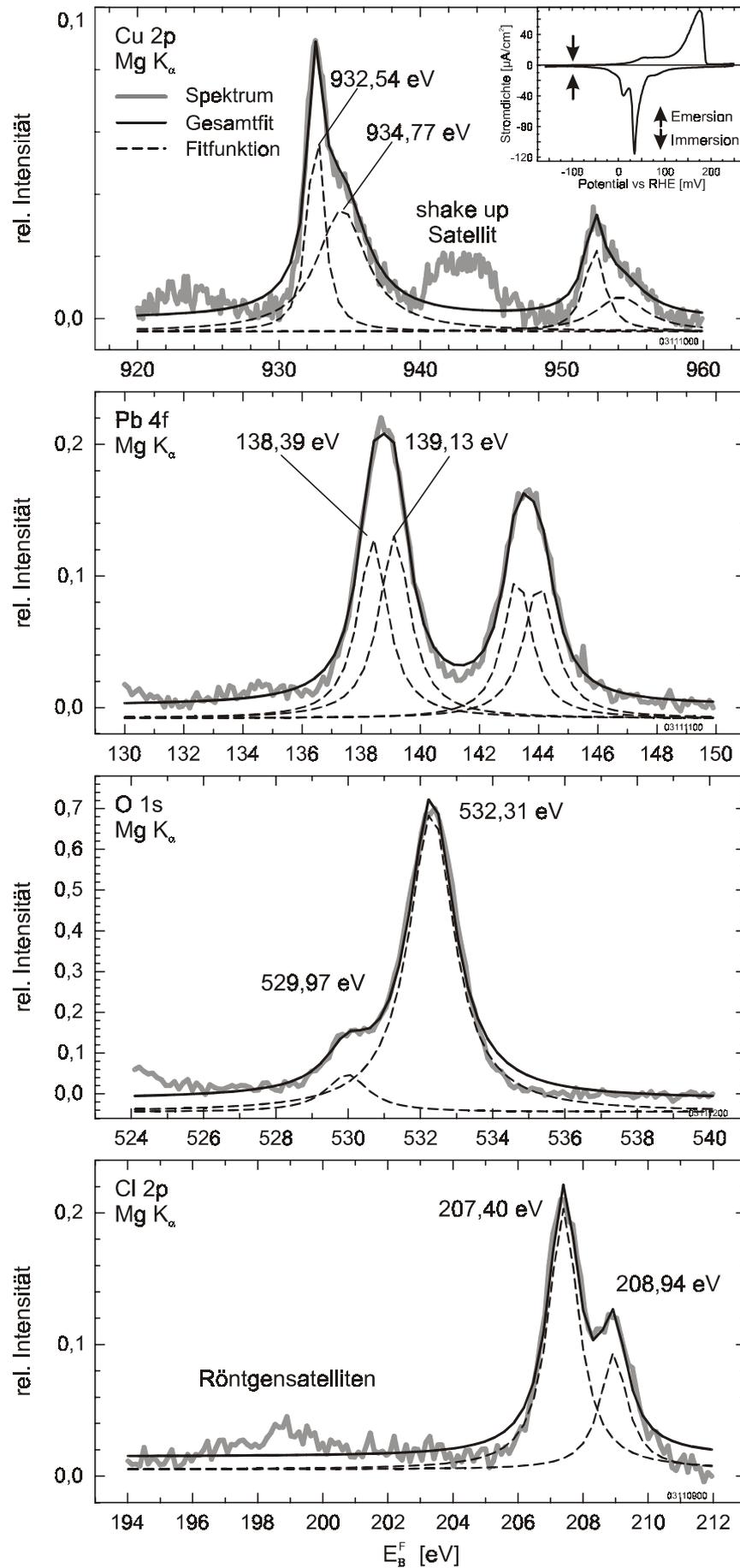
Bei einer potentiostatischen Abscheidung bei  $-100$  mV ergibt sich ein unterschiedliches Bild, wie aus Abbildung 6.18 deutlich wird.

Im Gegensatz zu einer potentiodynamischen Abscheidung weist der Cu-Bereich zwei Peakssysteme bei  $932,5$  eV und  $934,8$  eV (jeweils  $2p_{3/2}$ ) auf. Zusätzlich ist deutlich der *shake up*-Satellit zu sehen, der typisch für  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies ist. Ebenfalls ist die Gesamtintensität sehr gering. Nach der Bindungsenergie zu schließen und entsprechend dem in Abschnitt 5.3 Gesagten, handelt es sich bei der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies um  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Entsprechend der beobachteten feuchten Emersion bei diesen Immersions/Emersionsexperimenten befindet sich sehr viel Perchlorat auf der Oberfläche, wie die O 1s- und Cl 2p-Detailspektren belegen. Das Intensitätsverhältnis  $I_{\text{O}}/I_{\text{Cl}}$  beträgt  $3,5$  und ist im Bereich des theoretisch ermittelten Wertes von  $3,7$ .

Das gemessene Pb-Spektrum lässt sich am besten durch zwei Peakssysteme anfitzen, da sowohl der  $4f_{7/2}$ - als auch der  $4f_{5/2}$ -Peak deutlich verbreitert sind. Man erhält dadurch Peaks mit  $138,4$  eV beziehungsweise  $139,1$  eV Bindungsenergie (jeweils  $4f_{7/2}$ ). Eine Bindungsenergie von  $138,4$  eV findet man bei Untersuchungen an  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und  $\text{PbO}$  [Nef80], so dass das eine Peakssystem ebenfalls Bleioxid zuzuordnen ist. Das korreliert gut mit der Oxidbindungsenergie im O 1s-Bereich. Für Bleioxide ist eine Bindungsenergie von etwa  $530,0$  eV dokumentiert.

Abbildung 6.18:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei  $-100\text{ mV}$   
 aus  $5 \cdot 10^{-4}\text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2}\text{ M HClO}_4$ .  
 Als Inset ist ein CV  
 mit den Potentialen  
 der Immersion und  
 Emersion eingetragen



Das zweite Peakssystem weist mit 139,1 eV eine sehr hohe chemische Verschiebung auf. Eine Bindungsenergie von über 139 eV ist für Bleiverbindungen mit sehr elektronegativen Partnern dokumentiert, wie zum Beispiel  $\text{PbF}_2$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [Nis01]. Als einziges Gegenion mit vergleichbarer Elektronegativität kommt in diesem Fall nur Perchlorat in Frage, da im Cl 2p-Bereich kein Chlorid-signal zu detektieren ist. Die geringe Intensität im Cl 2p-Bereich bei 199 eV ist durch die Röntgensatelliten bedingt. Auf Grund der feuchten Emersion und der damit verbundenen hohen Perchloratintensität kann von einem  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  auf der Oberfläche ausgegangen werden.

#### 6.5.2.2.2 LEISS-Ergebnisse

Das Tiefenprofil der nach Immersion/Emersion bei  $-100$  mV erzeugten Elektrode ist in Abbildung 6.19 wiedergegeben. Die Messungen zwischen der 52. und 80. Minute  $\text{He}^+$ -Sputtern fehlen und sind linear interpoliert. Während der Aufnahme des Tiefenprofils wurden nur am Anfang und am Ende der LEISS-Messung XP-Spektren aufgenommen.

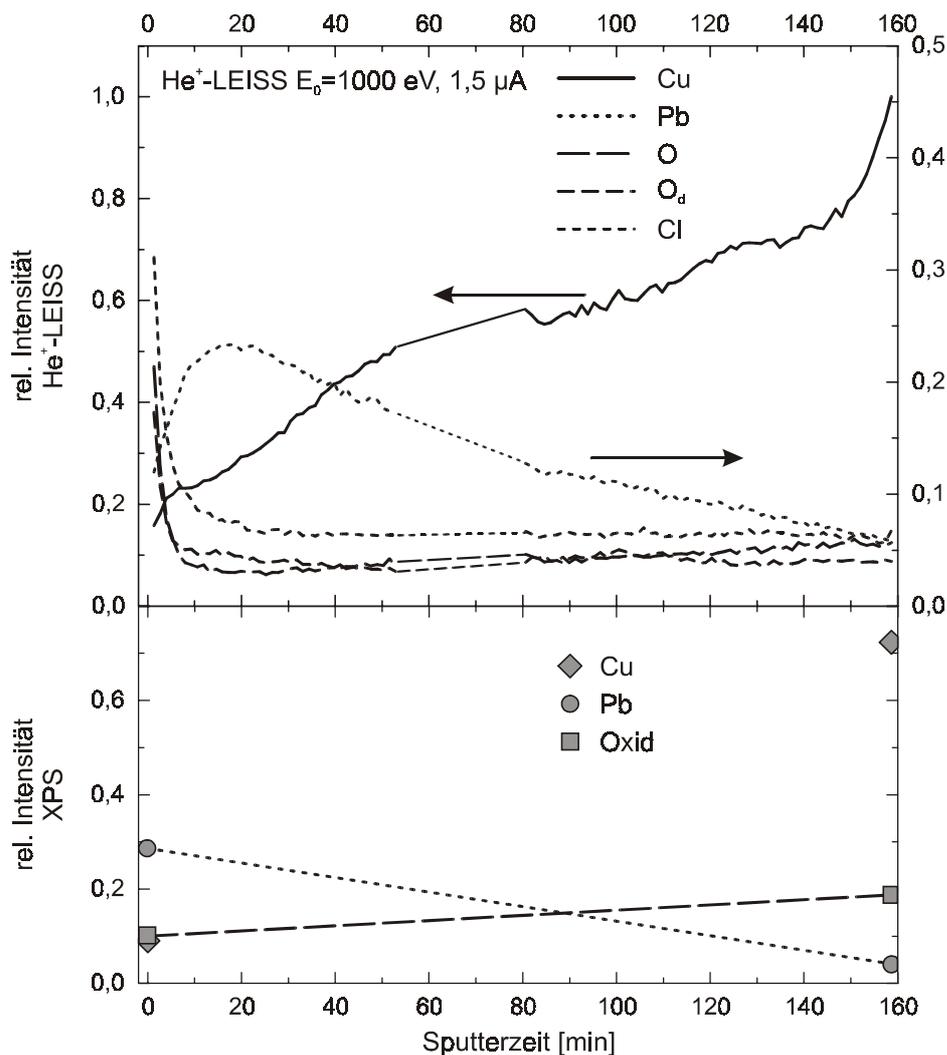


Abbildung 6.19:  
Tiefenprofil der Pb-  
UPD-Schicht nach  
Immersion/Emersion  
bei  $-100$  mV;  
 $E_{\text{kin}}(\text{He}^+) = 1000$  eV;  
 $1,5 \mu\text{A}$

oben:  
Verlauf der  
Peakintensitäten der  
LEIS-Spektren,  
ermittelt durch  
numerische  
Integration

unten:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten für die  
einzelnen  
Komponenten in  
Abhängigkeit von der  
Sputterzeit

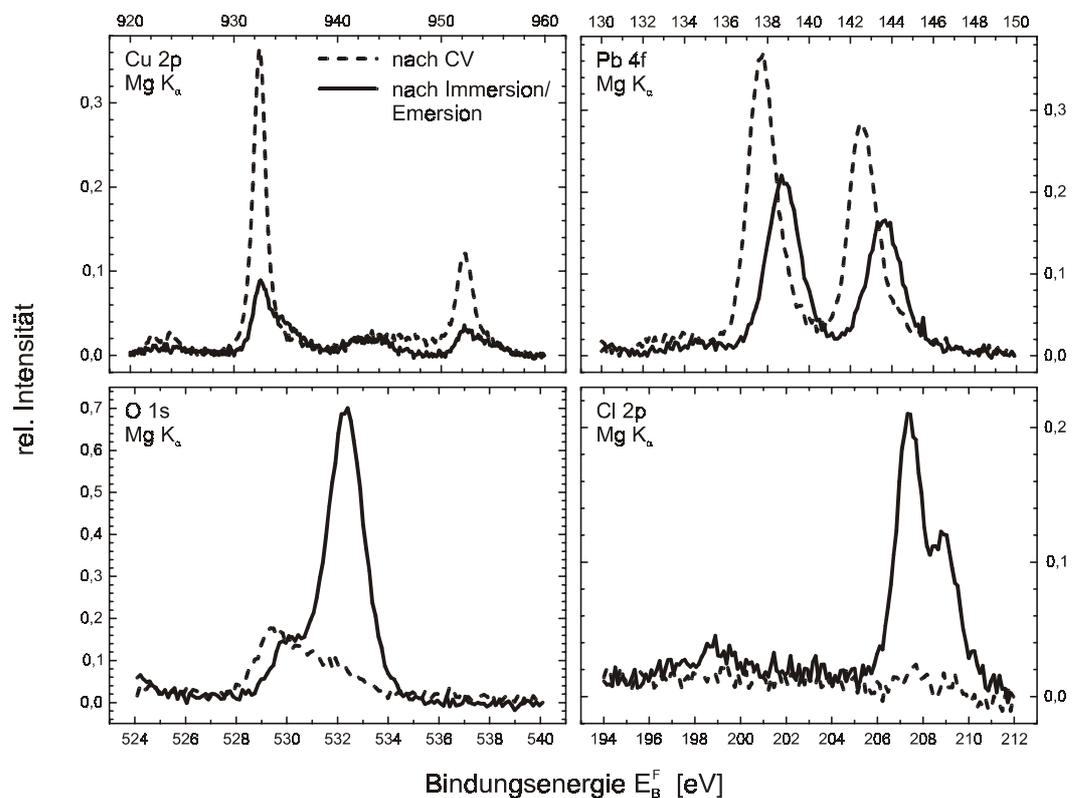
Das Tiefenprofil hat eine andere Charakteristik als das in Abbildung 6.16 gezeigte. Von Beginn an ist eine hohe Kupfermenge zu detektieren, die gleichmäßig ansteigt. Selbst nach drei Stunden erreicht der Cu-LEISS-Peak nicht sein Maximum, sondern steigt sogar ab 150 Minuten deutlich stärker an als vorher. Die Bleiintensität steigt zunächst an, um nach etwa 20 Minuten Messzeit ein Maximum zu erreichen. Danach fällt die Kurve langsam ab, und es ist auch am Ende der Messzeit noch Intensität detektierbar. Die Sauerstoff- und Chlorintensitäten fallen während der ersten Minuten Messzeit drastisch ab, verbleiben aber auf einem hohen Wert. Die Sauerstoffintensitäten steigen sogar im Laufe der Zeit leicht an. In jedem Fall sind am Ende der Messung noch alle Komponenten nachweisbar.

Dies zeigt sich auch in den XPS-Ergebnissen. Die Intensität des Sauerstoffpeaks bei 530,0 eV ist am Ende größer als direkt nach der Emersion. Das bedeutet, dass sich zusätzlich zum Bleioxid ein Kupferoxid gebildet hat, welches während der Aufnahme des Tiefenprofils zum Sauerstoffsignal beiträgt. Blei ist nach drei Stunden Sputtern immer noch detektierbar.

#### 6.5.2.2.3 Diskussion

Die Emersionen einer Kupferelektrode aus  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}/10^{-2} \text{ M HClO}_4$  bei  $-100 \text{ mV}$  nach potentiostatischer und potentiodynamischer Metallabscheidung ergeben unterschiedliche Ergebnisse. Ein Vergleich der nach der Emersion aufgenommenen XP-Spektren verdeutlicht dies noch einmal (Abb. 6.20).

Abbildung 6.20:  
Vergleich der XP-Spektren nach Emersion bei  $-100 \text{ mV}$  aus  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Pb}^{2+}/10^{-2} \text{ M HClO}_4$ , nach potentiostatischer und potentiodynamischer Metallabscheidung



Ein offensichtlicher Unterschied besteht darin, dass bei der potentiostatischen Abscheidung keine trockene Emersion gelingt. Im Gegenteil wird im XPS ein großer Anteil Perchlorat detektiert, der beim  $\text{He}^+$ -Sputtern zunächst abgetragen wird und zu einem raschen Abfall der Chlor- und Sauerstoffintensitäten innerhalb des Tiefenprofils führt.

Das Pb 4f-Peaksystem ist zu höherer Bindungsenergie verschoben und deutlich verbreitert. Daher müssen zwei Signale angefitzt werden. Die beiden Komponenten werden als Bleioxid und Bleiperchlorat identifiziert. Wegen der feuchten Emersion bei der potentiostatischen Abscheidung tritt im Gegensatz zur trockenen Emersion  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  auf. Es wird wie bei der potentiodynamischen Messung kein metallisches  $\text{Pb}^0$  ins UHV transferiert.

Zusätzlich bildet sich auch Kupferoxid, wie die Verschiebung zu höheren Bindungsenergie des Oxidsignals zeigt. Das Signal um 530 eV beinhaltet Beiträge des Blei- und Kupferoxids, kann aber auf Grund der hohen Intensität des benachbarten Perchloratpeaks nicht durch zwei Funktionen angefitzt werden. Der Intensitätsverlauf des Sauerstoffsignals während der LEISS-Messungen bestätigt die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung. Das Signal steigt kontinuierlich an während Blei abgetragen wird. Im XPS wird nach Beendigung der Messungen eine höhere Oxid-Intensität gemessen als am Anfang. Dabei verschiebt das Peakmaximum von 530,0 eV zu 530,2 eV. Diese O 1s-Bindungsenergie ist charakteristisch für  $\text{Cu}_2\text{O}$  [Mci91].

Ein weiterer deutlicher Unterschied ist der Nachweis einer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies, die als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  identifiziert wird. Auch ist das Substratsignal extrem schwach, was auf die ungewöhnlich große Menge von Perchlorat zurückzuführen ist. Dieses bedeckt die Oberfläche und führt zu einer Dämpfung der XP-Intensitäten der darunter liegenden Elemente.

Das Ergebnis des Tiefenprofils legt nahe, dass sich keine geschlossene Bleischicht bei einer Immersion bei -100 mV bildet. Dies wird durch die hohe Anfangsintensität des Kupfersignals im LEIS-Spektrum gestützt. Zudem tritt eine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies im XPS nur bei Kontakt des Kupfers mit dem Elektrolyten auf.

Zusammengefasst kann davon ausgegangen werden, dass die potentiostatische Abscheidung bei -100 mV zu einer stark ungeordneten Elektrodenoberfläche führt, bei der freie Kupfer- neben Bleiflächen vorliegen. Dieses unterschiedliche Verhalten zu der potentiodynamischen Abscheidung kann mit den unterschiedlichen Adsorptionskinetiken erklärt werden: Kupfer ist *in situ* mit einer Sauerstoffspezies bedeckt, wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 belegen. Durch die *in situ*-Untersuchungen in bleihaltiger Perchlorsäure ist bekannt, dass die UPD-Abscheidung über zwei Stufen abläuft (Abschnitt 6.4.1) und deren kinetische Hemmung

durch einen Kosorptionsprozess erklärt wird. Dadurch kommt es bei einer Immersion im Bereich der Metallabscheidung zu zwei konkurrierenden Reaktionen: der Adsorption von einer Sauerstoffspezies und der Adsorption und Reduktion von Bleiionen. Offenbar ist die Adsorption einer Sauerstoffspezies spontan und die Reduktion erfolgt auf einer sauerstoffbedeckten Kupferoberfläche. Dadurch, dass das Potential nicht variiert wird und die Zeit im Elektrolyten kurz ist ( $< 1$  Minute), kann der oben erwähnte Kosorptionsprozess nicht vollständig ablaufen.

Ein gleiches Verhalten ist von Álvarez et al. [Alv01] beim System Pd/Pt festgestellt worden. Bei einer potentiostatischen Abscheidung im UPD-Bereich erhalten die Autoren ebenfalls keine geschlossene Metalladsorbatlage. In diesem Fall wachsen Palladiuminseln in der zweiten Lage bevor die erste Schicht komplettiert ist. Es wird dabei keine geschlossene Palladiumschicht auf Platin erzeugt.

Die Methode der Immersion im Potentialbereich der Metallabscheidung eignet sich augenscheinlich nicht dazu, eine glatte, wohlgeordnete Bleilage zu erzeugen.

### 6.5.3 Emersionen im Submonolagenbereich

In diesem Kapitel werden Messungen vorgestellt von Emersionen positiver als  $-100$  mV. In allen Messungen wurde die UHV-präparierte Kupferelektrode bei  $+200$  mV immersiert. Beispielhaft werden eine Emersion bei einem Abscheidungs- und einem Auflösungspotential (kathodische beziehungsweise anodische Richtung) vorgestellt.

#### 6.5.3.1 Kathodische Richtung

Abbildung 6.21 zeigt die Ergebnisse nach Emersion bei  $+30$  mV aus  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Pb}^{2+}/10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  in kathodische Richtung. Zusätzlich sind die jeweiligen Spektren der vollständigen Pb-UPD-Schicht mit eingezeichnet.

Man erkennt einen deutlichen Unterschied in den Spektren. Im Cu 2p-Bereich ist die zusätzliche Schulter bei 935 eV zu sehen, die eine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies kennzeichnet. Die Peakposition im Pb 4f-Spektrum ist zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die Intensität ist deutlich geringer. Entsprechend der feuchten Emersion ist Perchlorat in Cl 2p- und O 1s-Spektren zu erkennen. Zusätzlich kann Chlorid detektiert werden. Die Bindungsenergie des Oxid-Signals ist im Vergleich zur kompakten UPD-Schicht zu höheren Werten verschoben, was auf die zusätzliche Bildung von Kupferoxid hindeutet.

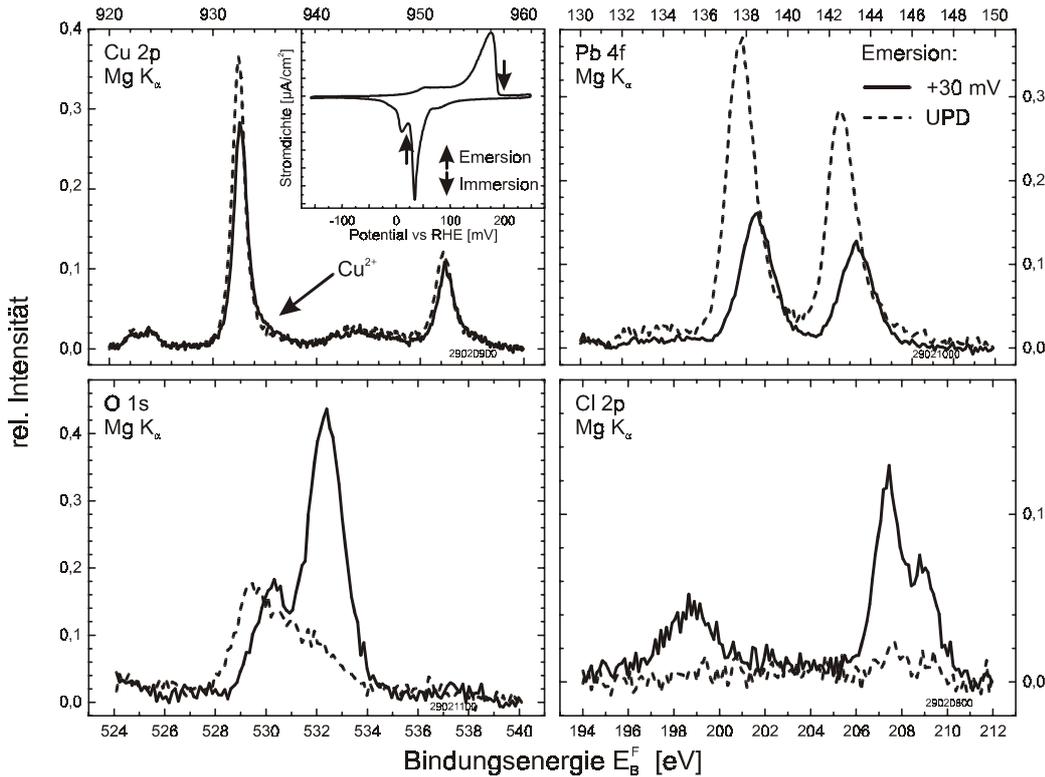


Abbildung 6.21: XP-Spektren nach Emersion bei +30 mV in kathodische Richtung. Zum Vergleich sind die Spektren der kompakten UPD-Schicht mit eingetragen.

### 6.5.3.2 Anodische Richtung

Nach Immersion bei +200 mV wurde im bleihaltigen Elektrolyten gezykelt und beim anodischen Rücklauf die Emersion durchgeführt.

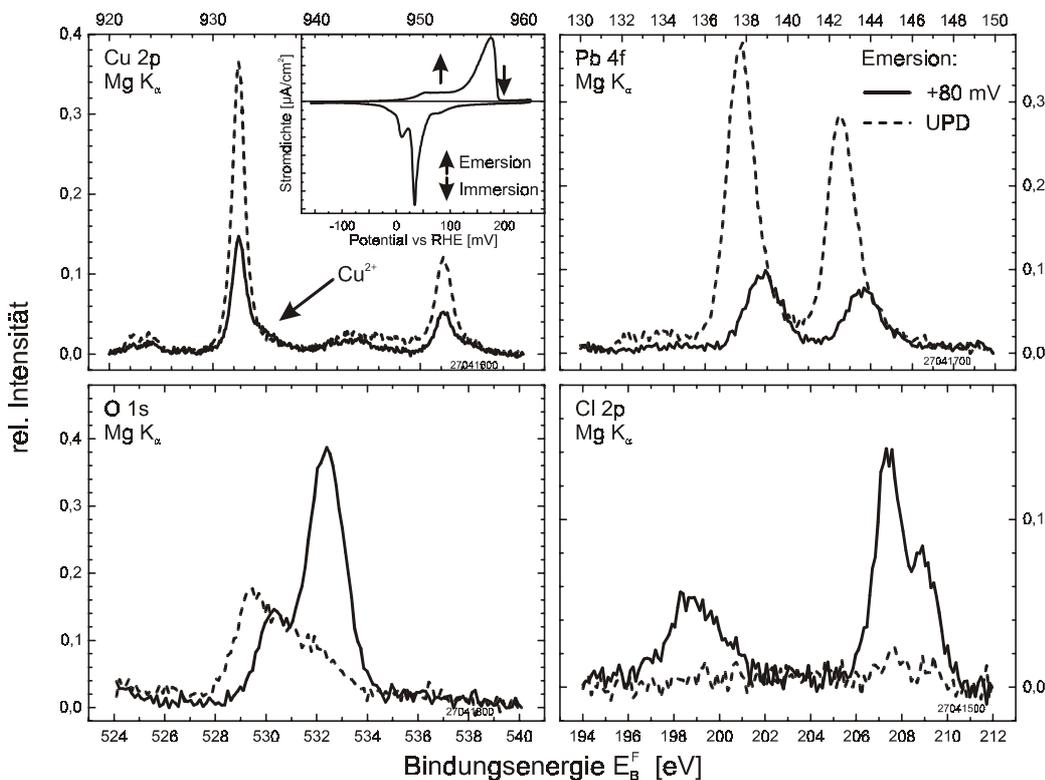


Abbildung 6.22: XP-Spektren nach Emersion bei +80 mV in kathodische Richtung. Zum Vergleich sind die Spektren der kompakten UPD-Schicht mit eingetragen.

Beispielhaft ist die Emersion bei +80 mV in anodischer Richtung zu sehen. Dies entspricht einem Potential am Anfang des Plateaus der Bleiauflösung, wie im Voltammogramm in Abbildung 6.22 zu erkennen ist. Es treten neben Perchlorat auch eine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies, oxidiertes Blei und Oxid auf.

### 6.5.3.3 Diskussion

Wie aus den Abbildungen 6.21 und 6.22 deutlich wird, führt eine Emersion im Potentialbereich, bei dem die UPD-Schicht noch nicht oder nicht mehr komplett vorliegt, zu anderen Resultaten als wenn die komplette UPD-Schicht untersucht wird. Zum einen ist keine trockene Emersion möglich was durch einen hohen Perchloratanteil im XPS belegt wird. Dies macht auch die Vergleichbarkeit der Messungen schwierig, da das Perchlorat die Intensitäten der darunter befindlichen Elemente schwächt. Zum anderen weisen alle Messungen auf den Elektrodenoberflächen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nach. Das zeigt, dass offensichtlich „freie“ Kupferoberfläche existiert, die einer Oxidation zugänglich ist.

Der für ein Metalloxid typische O 1s-Peak (um 530 eV) ist zu höherer Bindungsenergie im Vergleich zur kompakten UPD-Schicht verschoben. Dies kann mit der Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  neben einem Bleioxid erklärt werden, da bei  $\text{Cu}_2\text{O}$  das Sauerstoffsignal im Vergleich zum Bleioxid zu höherer Bindungsenergie verschoben ist.

Sobald keine kompakte UPD-Schicht vorliegt, wird wie im Fall der Emersion aus reiner Perchlorsäure auch Chlorid gemessen. In Abbildung 6.23 sind die Intensitäten von Blei, Perchlorat, oxidischem Sauerstoff und Chlorid in Abhängigkeit vom Emersionspotential gezeigt. Dabei sind die Intensitäten nicht wie in der übrigen Arbeit auf das Cu  $2p_{3/2}$ -Signal der reinen Fläche, sondern auf das Cu  $2p_{3/2}$ -Signal nach der Emersion normiert. Dadurch soll die unterschiedlich starke Dämpfung der Photoelektronen durch die verschiedenen Mengen an Perchlorat auf der Oberfläche ausgeglichen werden.

Es ist gut zu erkennen, dass die abgeschiedene Bleimenge durch das Emersionspotential eingestellt werden kann. Es gelingt auch Bruchteile einer Monolage ins UHV zu transferieren, was im Gegensatz zur UPD-Abscheidung von Cd auf Cu(111) steht. Dabei kann nur eine Monolage transferiert werden, da diese durch eine Chloridadsorbatschicht stabilisiert wird [Bac97, Par00]. Eine Emersion im Bereich zwischen den beiden kathodischen Peaks des Voltammogramms zeigt keine signifikante Änderung der Oberflächenzusammensetzung, so dass die unterschiedliche Natur dieser zwei Peaks nicht mit den in dieser Arbeit verwendeten *ex situ*-Methoden aufgeklärt werden kann.

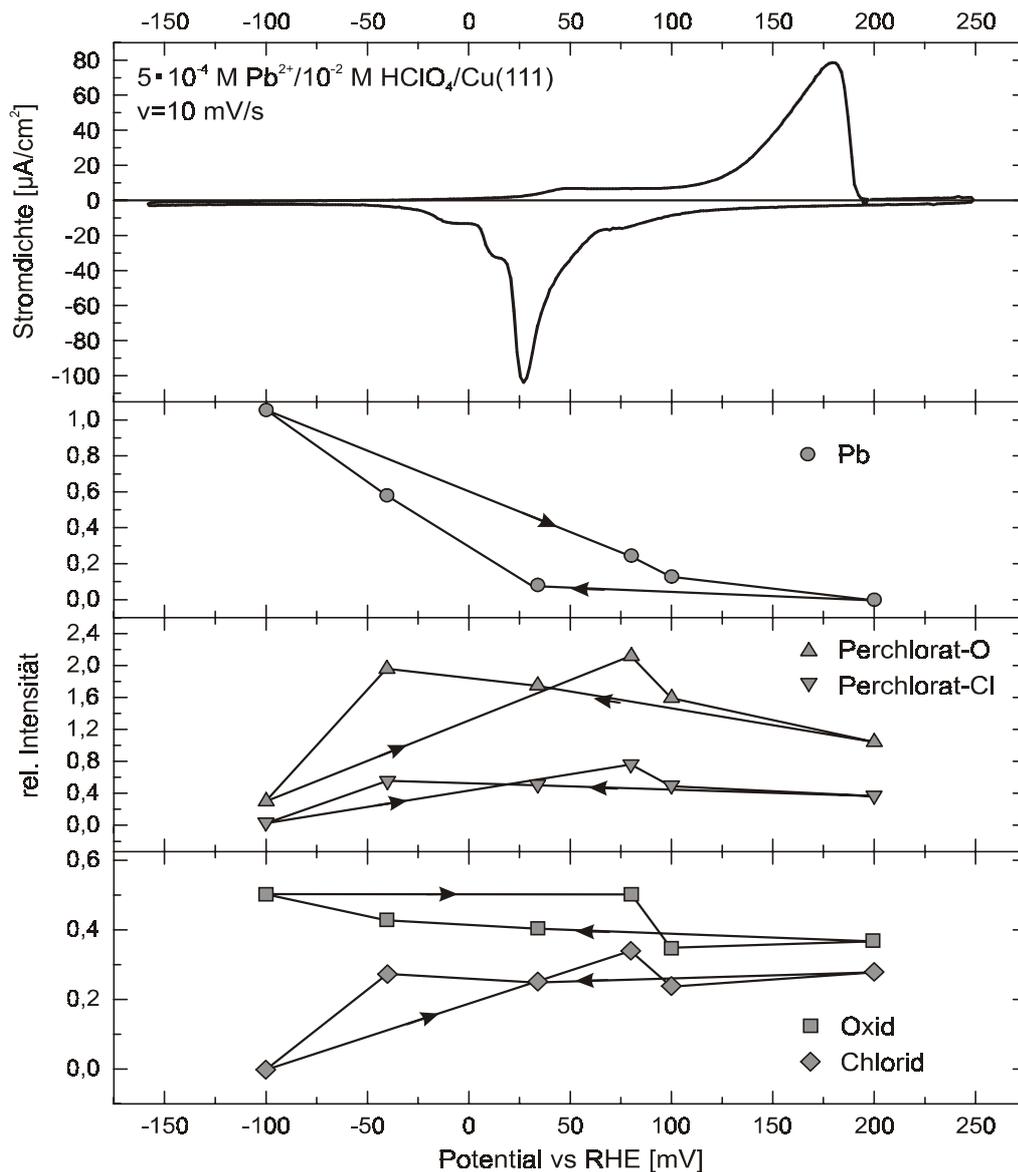


Abbildung 6.23:  
Abhängigkeit der  
Peakintensitäten vom  
Emersionspotential.  
Die Intensitäten sind  
auf das Cu  $2p_{3/2}$ -  
Signal nach der  
Emersion normiert.

Die Menge Perchlorat kann nicht direkt mit dem Emersionspotential korreliert werden. Es ist nur auffällig, dass die „reine“ Kupferoberfläche (+200 mV) und die Pb-UPD-Schicht (-100 mV) weniger Perchlorat aufweisen als bei Emersionspotentialen zwischen diesen Werten. Auf der Pb-UPD-Schicht adsorbiert deutlich weniger Perchlorat, als auf der „reinen“ Kupferoberfläche, was sich auch im unterschiedlichen Emersionsverhalten zeigt. Es ist herauszuheben, dass durch die Adsorption nur einer Monolage Blei die Hydrophilie der Elektrode völlig verändert wird.

Die Menge des gebildeten Metalloxids weist keinen eindeutigen Trend in Abhängigkeit vom Emersionspotential auf. Es handelt sich allerdings um unterschiedliche Spezies von Oxiden. Das abgeschiedene Blei und das Kupfersubstrat ist oxidiert. Durch den geringen Unterschied in den Bindungsenergien ist ein Anfitzen von zwei Peaks für die unterschiedlichen Oxidspezies neben dem intensitätsstarken Perchlorat-O Signal nicht möglich.

Auch die Chloridintensität folgt keinem eindeutigen Trend. Nur bei der Emersion der Pb-UPD-Schicht ist kein Chlorid nachweisbar. Dies ist im Einklang mit Messungen anderer Arbeitsgruppen, die ebenfalls feststellen, dass auf einer Pb-Monolage kein Chlorid ins UHV transferiert wird [Bri95].

### 6.5.4 Volumenabscheidungen

Zum Abschluss sollen Abscheidungen im OPD-Bereich vorgestellt werden. Dabei wurde jeweils die UHV-präparierte Probe bei +200 mV immersiert und dann zyklische Voltammogramme bis in den Bereich der Volumenabscheidung aufgenommen. Es wurde jeweils bei -400 mV emersiert, das eine Mal in kathodischer Richtung und das andere Mal im anodischen Rücklauf. Dadurch wird die abgeschiedenen Bleimenge variiert. Im Folgenden werden die beiden Fälle als „kathodische Volumenabscheidung“ und „anodische Volumenabscheidung“ bezeichnet.

#### 6.5.4.1 Kathodische Volumenabscheidung bei -400 mV

##### 6.5.4.1.1 XPS-Ergebnisse

Die XP-Spektren nach Emersion bei -400 mV in kathodischer Richtung und Transfer ins UHV sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Der Cu 2p-Bereich zeigt ein Peaksystem bei 932,7 eV ( $2p_{3/2}$ ). Im Bleibereich werden durch eine Schulter auf der niederenergetischen Seite des Hauptpeaks zwei Peaksysteme ermittelt. Mit 136,7 eV handelt es sich um metallisches Blei ( $Pb^0$ ), wie ein Vergleich mit den Referenzmessungen (Abb. 6.2) zeigt. Der Hauptpeak hat eine Bindungsenergie von 137,7 eV, was wiederum einem Bleioxid zugeordnet wird.

Im Sauerstoffbereich ist mit geringer Intensität ein Signal für Perchlorat-O zu sehen (532,5 eV). Zusätzlich erkennt man einen Peak bei 529,5 eV, der dem oxidischen Sauerstoff zuzuordnen ist. Im Cl 2p-Bereich ist ebenfalls nur ein schwaches Signal für Perchlorat zu sehen (um 208 eV). Auffällig ist der hohe Untergrund um 201 eV. Dieser rührt von inelastischen Stößen von Photoelektronen der Pb 4f-Peaks bei 136,9 eV ( $4f_{7/2}$ ) her.

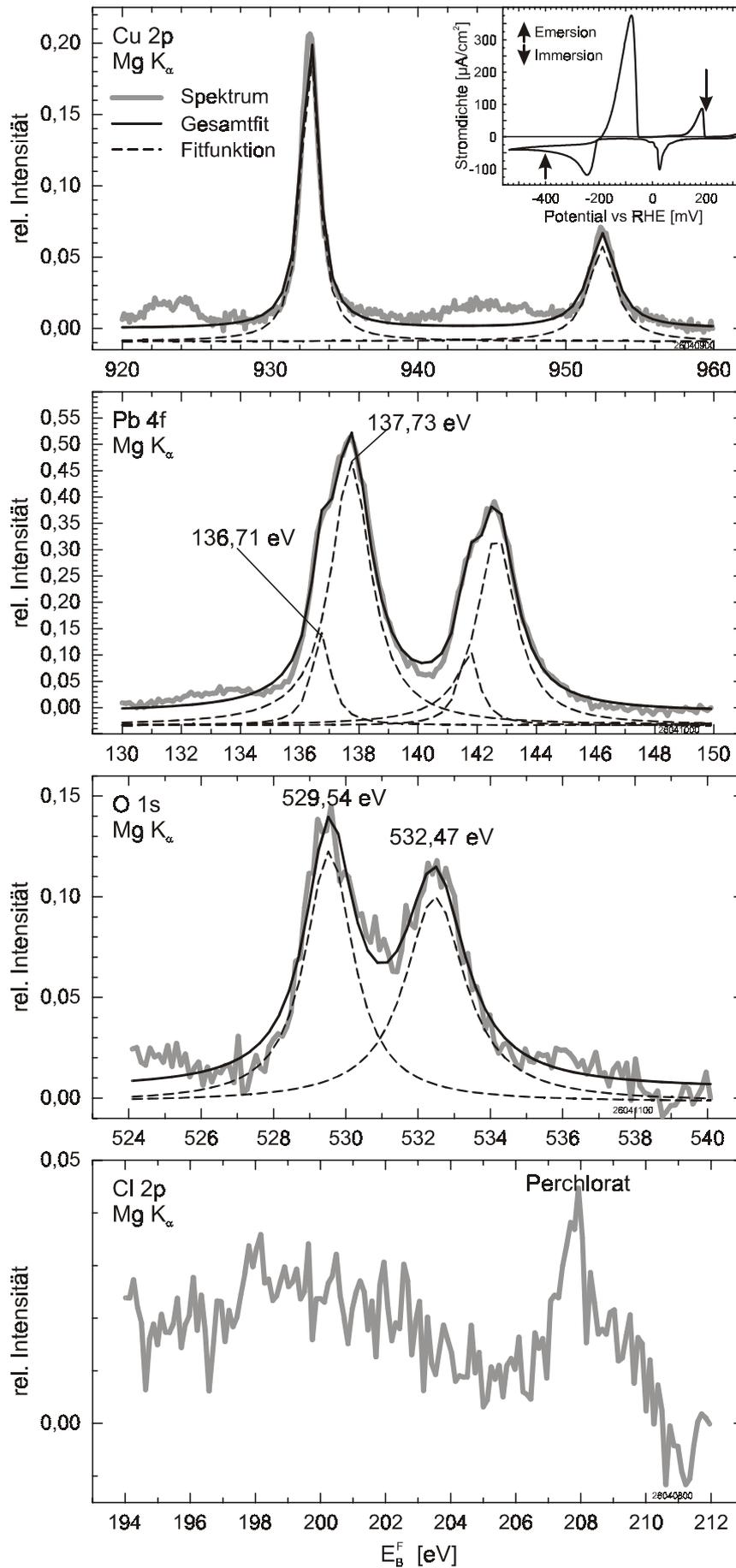
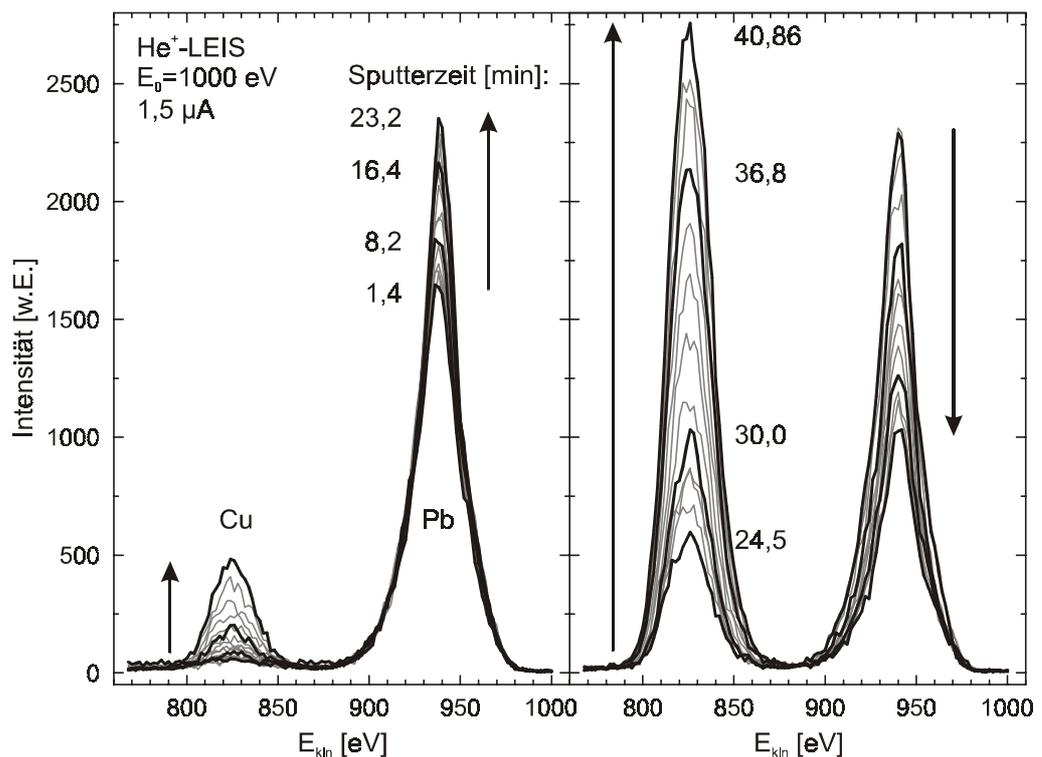


Abbildung 6.24:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei  $-400\text{ mV}$   
 in kathodischer  
 Richtung aus  
 $5 \cdot 10^{-4}\text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2}\text{ M HClO}_4$

## 6.5.4.1.2 LEISS-Messungen

LEIS-Spektren nach Emersion bei  $-400$  mV im Energiebereich zwischen  $810$  eV und  $1000$  eV sind in Abbildung 6.25 gezeigt. Die Gesamtspektren zeigen zu niedrigeren Energien hin gleiches Verhalten wie bei der Pb-UPD-Schicht (Abb. 6.14) und sind deshalb hier nicht mit abgebildet. Man erkennt gut, dass bis zu einer Sputterzeit von  $23$  Minuten sowohl die Blei- als auch die Kupferintensitäten zunehmen. Danach fällt die Bleiintensität ab während das Kupfersignal weiter ansteigt.

Abbildung 6.25:  
LEIS-Spektren nach  
Emersion bei  $-400$  mV  
aus  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ /  
 $10^{-2}$  M  $HClO_4$ .  
Entwicklung der  
Kupfer- und  
Bleibereiche.  
 $E_{kin}(He^+) = 1000$  eV;  
 $1,5 \mu A$ .



Die in gleichmäßigen Abständen zwischen den LEISS-Messungen aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 6.26 zu sehen. Auch hier ist nach der ersten Serie von LEIS-Spektren kein Perchlorat auf der Oberfläche mehr vorhanden. In den Bleispektren erkennt man gut, dass zunächst der Peak des oxidierten Bleis abnimmt und das metallische Blei deutlicher zu erkennen ist. Nach  $55$  Minuten sind beide Anteile stark abgesunken, jedoch selbst nach fast vier Stunden Sputtern kann Blei im XPS nachgewiesen werden. Parallel dazu verläuft die Abnahme des Sauerstoffsignals. Allerdings ist auch hier am Ende der Messung noch Oxid sichtbar.

Auch im Tiefenprofil (Abb. 6.27) erkennt man ein Maximum der Pb-LEISS-Intensität nach  $23$  Minuten Sputtern. Danach sinkt die Intensität langsam ab. Dieses spiegelt sich auch in der XPS-Gesamtintensität des Bleisignals wieder. Untersucht man den Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten des Pb-

Signals, so zeigt sich, dass der Anteil des metallischen Bleis ( $\text{Pb}^0$ ) zunächst ansteigt. Dies geschieht bis zum Erreichen des Maximums in der Pb-LEISS-Intensität. Danach fällt die Intensität wieder ab und verbleibt immer unterhalb der  $\text{Pb}^{\text{OX}}$ -Intensität, die von Anfang an zurück geht. Dies zeigt, dass nur die Oberfläche des Bleis oxidiert ist, und sich darunter metallisches Blei befindet. Insgesamt gelingt es auch nach fast vier Stunden  $\text{He}^+$ -Ionenbeschuss nicht, sämtliches Blei von der Oberfläche zu entfernen.

Dies kann auf Effekte beim Sputtern zurückgeführt werden [And79, Sme00]. Beim Ionenbeschuss kommt es nicht nur zum Abtragen von Targetatomen. Das eintreffende Edelgasion führt zu einer Stoßkaskade, bei der die kinetische Energie der Ionen auf die Targetatome übertragen wird. Dabei kann es zu einer Durchmischung der Atome im Oberflächenbereich kommen (*sputter induced surface mixing*). Dieser Effekt ist im Allgemeinen beim leichten  $\text{He}^+$ -Ion nicht stark ausgeprägt. Bei der langen Sputterzeit, die bei der hohen Bleibedeckung nach Volumenabscheidung nötig ist, reicht dieser Effekt allerdings aus, dass am Ende der Messung immer noch Spuren von Blei nachzuweisen sind.

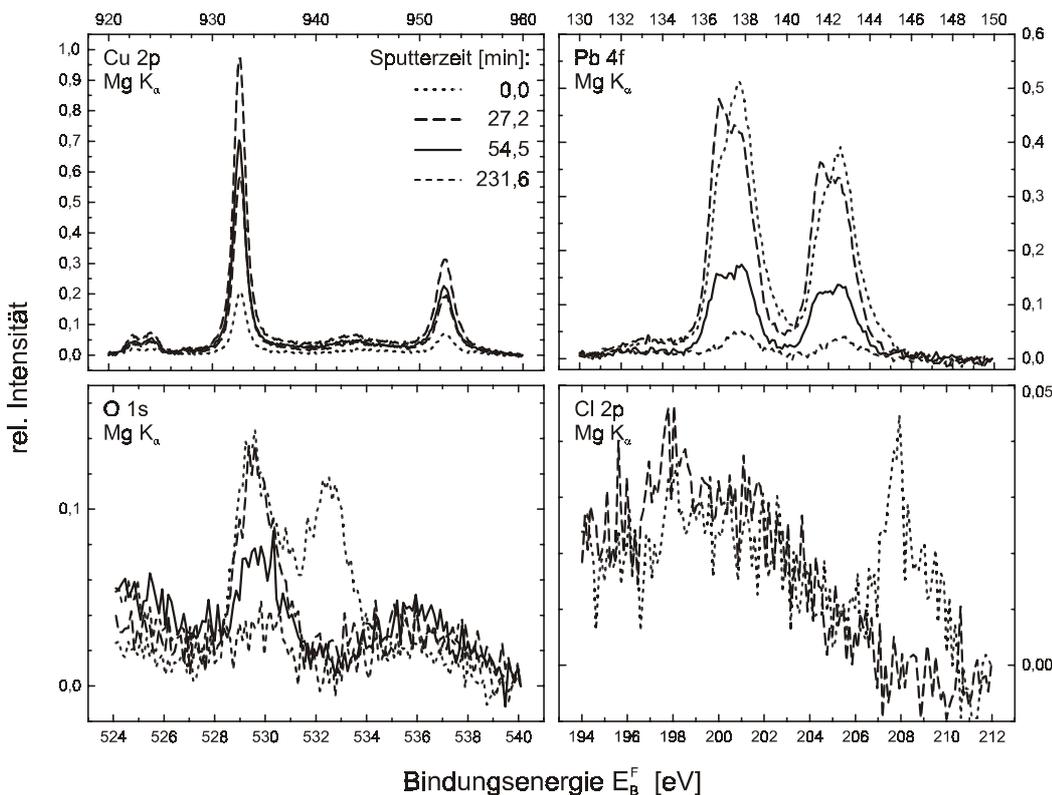


Abbildung 6.26:  
Entwicklung der XP-  
Spektren während des  
 $\text{He}^+$ -Sputterns

Die Cu-LEISS-Intensität ist nach der Emersion sehr gering und bleibt niedrig, bis das Maximum der Pb-LEISS-Intensität erreicht wird. Danach steigt das Cu-Signal schnell bis 40 Minuten an und nähert sich dann langsam dem Sättigungswert an, der nach etwa 100 Minuten erreicht wird. Auch dieser Verlauf spiegelt sich in der XPS-Intensität wieder.

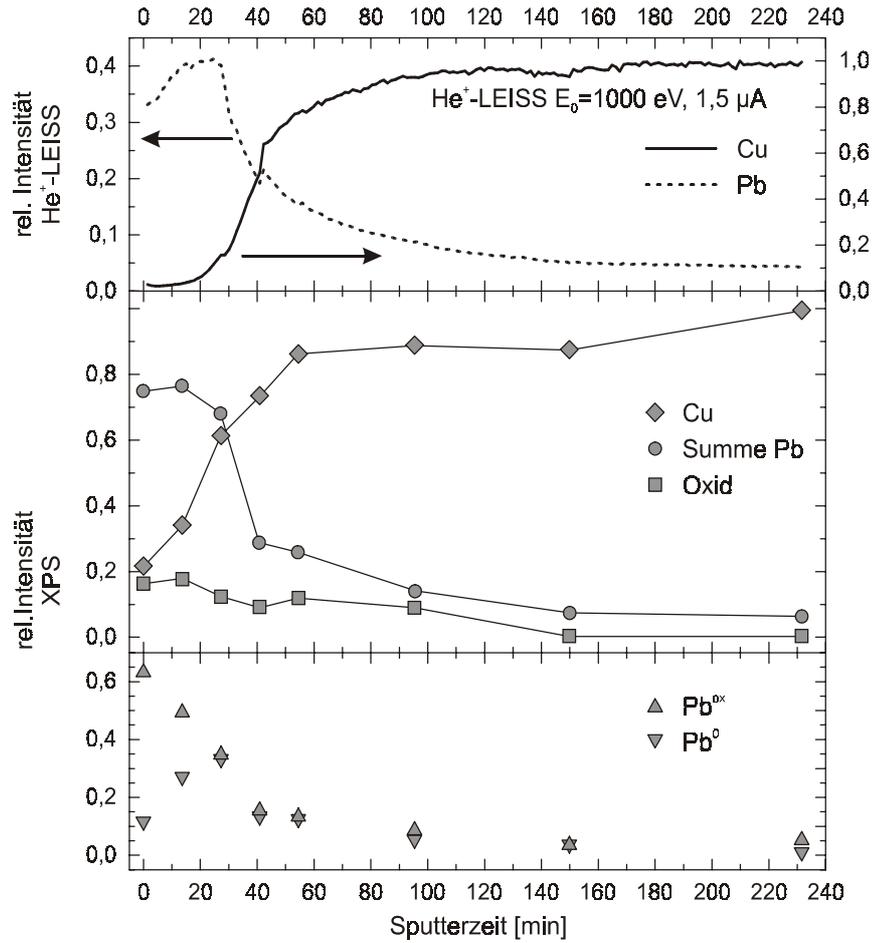
Abbildung 6.27:  
Tiefenprofil der Pb-  
OPD-Schicht.

$E_{kin}(He^+) = 1000\text{ eV}$ ;  
 $1,5\ \mu\text{A}$

oben:  
Verlauf der Cu- und  
Pb-Peakintensitäten  
der LEIS-Spektren,  
ermittelt durch  
numerische  
Integration.

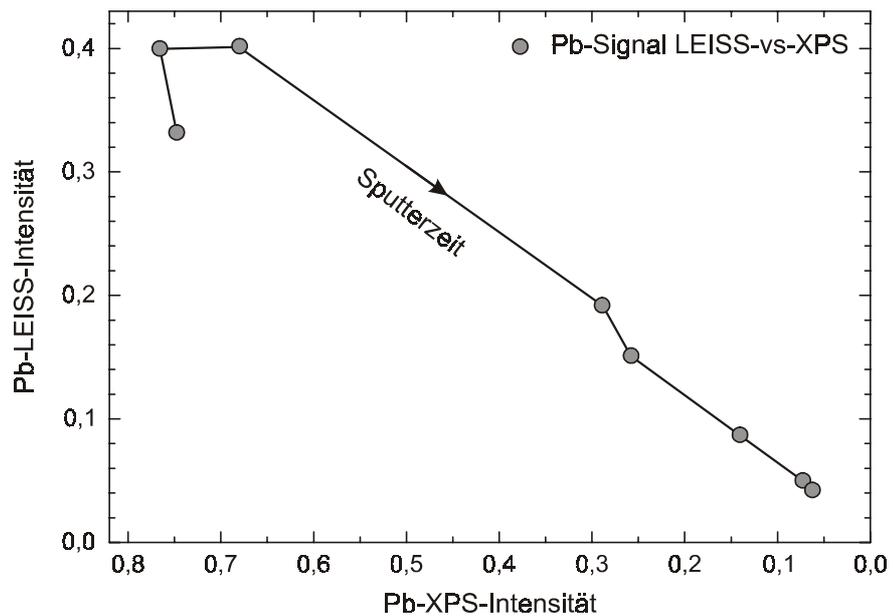
mitte:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten für die  
einzelnen  
Komponenten in  
Abhängigkeit der  
Sputterzeit.

unten:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten von  $Pb^0$   
(136,7 eV) und  $Pb^{ox}$   
(137,7 eV).



Der Sauerstoffpeak bei 529,5 eV sinkt während des He<sup>+</sup>-Sputterns nur sehr langsam. Erst ab 55 Minuten Messzeit fällt dieses Signal gleichmäßig mit dem Pb-Signal ab.

Abbildung 6.28:  
Korrelation der Pb-  
Intensitäten ermittelt  
aus LEISS und XPS



Die Auftragung der LEISS- gegen die XPS-Intensitäten der Bleisignale zeigt, dass zunächst die LEISS-Intensität ansteigt (Abb. 6.28). Dies kann durch eine dem Stranski-Krastanov-Modus äquivalente Morphologie erklärt werden. Dabei folgen auf eine Monolage des Adsorbats dreidimensionale Cluster. Da es dann durch den schrägen Einfall der Heliumionen zu Abschattungseffekten kommt und LEISS nur die oberste Lage detektiert, ist die effektive Messfläche gering. Durch Abtragen der obersten Lage der Cluster vergrößert sich dann die Oberfläche, die der LEISS-Messung zugänglich ist, während durch XPS, das ein Oberflächenvolumen detektiert, keine wesentliche Veränderung der Bleimenge ermittelt wird. Der leichte Anstieg in der XPS-Intensität erfolgt durch das anfängliche Abtragen von verbliebenem Perchlorat.

Der weitere Verlauf in Abbildung 6.28 bestätigt das Modell eines Clusterwachstums auf der Pb-UPD-Monolage, wie es typisch für Metallwachstumsprozesse ist [Bud96]. Die LEISS-Intensität bleibt konstant, während das XPS-Signal abnimmt, da die Gesamtschichtdicke der Pb-Schicht geringer wird. Zum Schluss ist wie bei der UPD-Schicht ab einer relativen Intensität von 0,3 (Abb. 6.17) ein linearer Zusammenhang zu sehen.

#### 6.5.4.2 Anodische Abscheidung bei $-400$ mV

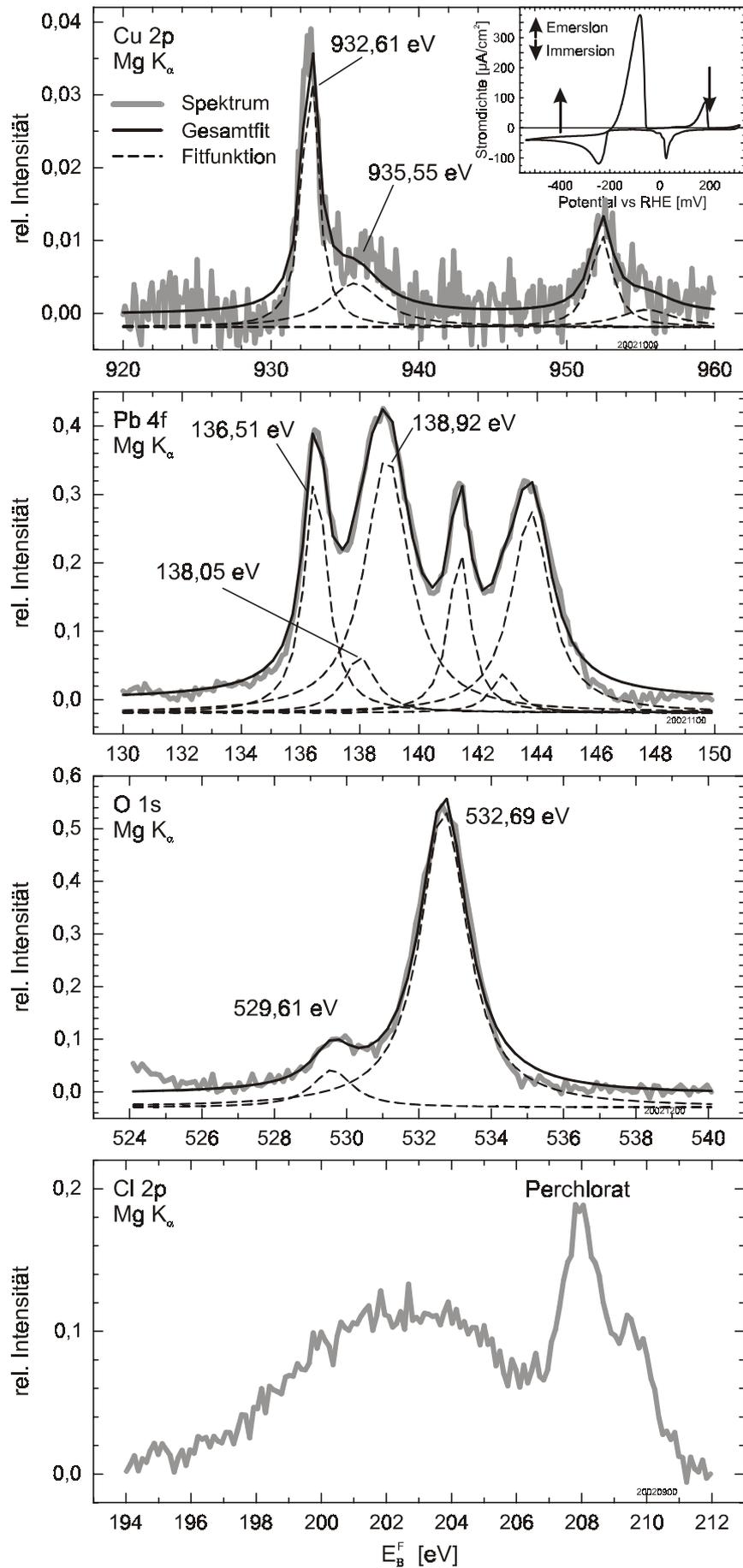
Bei einer Emersion im anodischen Rücklauf befindet man sich immer noch im Bereich der Volumenabscheidung, so dass eine dickere Schicht als bei der Abscheidung in kathodischer Richtung erwartet wird.

##### 6.5.4.2.1 XPS-Ergebnisse

Abbildung 6.29 zeigt die XP-Spektren nach Emersion bei  $-400$  mV in anodischer Richtung und Transfer ins UHV.

Das Kupfersignal ist sehr schwach, was unter anderem am schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis sichtbar wird. Neben dem Cu  $2p_{3/2}$ -Peak bei 932,6 eV ist auch eine sehr intensitätsschwache Schulter bei 935,6 eV zu erkennen, die Cu(OH)<sub>2</sub> zugeordnet wird. Nur bei dieser hohen Bleibedeckung wird diese oxidierte Kupferspezies detektiert. Es ist zu vermuten, dass diese Spezies immer in kleiner Konzentration vorliegt und nur auf Grund des großen Substratpeaks bei 932,5 eV bei allen anderen Messungen nicht zu erkennen ist. Erst bei der starken Dämpfung des Substratpeaks, zu der es bei dieser Messung kommt, kann diese schwache Schulter wahrgenommen werden.

Abbildung 6.29:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei  $-400\text{ mV}$   
 in anodischer  
 Richtung aus  
 $5 \cdot 10^{-4}\text{ M Pb}^{2+}/$   
 $10^{-2}\text{ M HClO}_4$



Weiter erkennt man eine sehr hohe Perchloratintensität, was die feuchte Emersion bestätigt. Im Chlorbereich ist wiederum eine Struktur zu sehen, die der inelastischen Streuung von Elektronen des Pb 4f-Bereichs zugeordnet werden kann. Dadurch ist eine genaue Bestimmung des Perchlorat-Cl-Anteils nicht möglich. Wie bei allen vollständig mit Blei bedeckten Elektrodenoberflächen ist kein Chlorid zu detektieren.

Im Sauerstoffbereich erkennt man zusätzlich einen Peak bei 529,6 eV, der einem Bleioxid zugeordnet werden kann.

Die auffälligste Veränderung zur Emersion in kathodischer Richtung zeigt sich im Bleibereich. Es sind zwei deutlich voneinander getrennte Peakssysteme bei 136,5 eV und um 138,5 eV für  $4f_{7/2}$  zu beobachten. Beim ersten handelt es sich um das Signal von metallischem Blei, während beim zweiten Peakssystem eine genaue Analyse ergibt, dass dieses wiederum aus zwei weiteren Peakssystemen besteht. Der intensitätsärmere Peak bei 138,1 eV ist einem Bleioxid zuzuordnen, was in Übereinstimmung mit der ermittelten Bindungsenergie von 529,6 eV im Sauerstoffbereich ist. Der weitaus intensitätsstärkere Peak mit einer Bindungsenergie von 138,9 eV kann nur durch die Anwesenheit von  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  erklärt werden, wie bei einer so hohen Perchloratintensität zu erwarten (siehe potentiostatische Abscheidung bei  $-100$  mV, Abschnitt 6.5.2.2, S. 81).

#### 6.5.4.2.2 LEISS-Ergebnisse

Der Verlauf der LEIS-Spektren entspricht dem der Emersion in kathodischer Richtung und ist hier nicht gesondert dargestellt. Bei den XP-Spektren, die zwischen den LEISS-Aufnahmen gemacht werden, fällt allerdings besonders die drastische Veränderung des Bleibereichs ins Auge. In Abbildung 6.30 ist das Spektrum nach Emersion dem Spektrum nach 13,4 Minuten  $\text{He}^+$ -Sputtern gegenübergestellt.

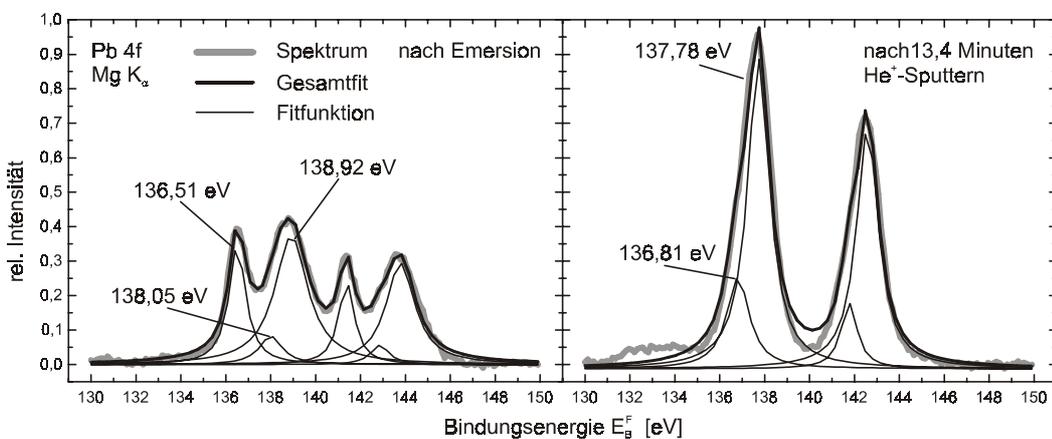
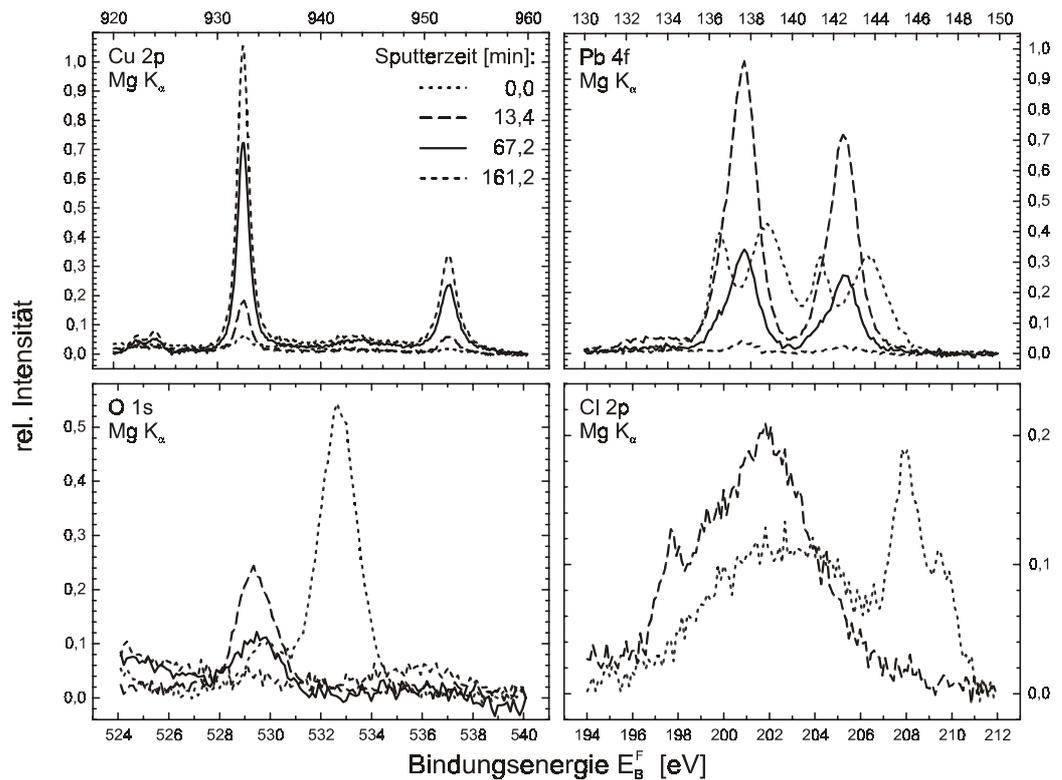


Abbildung 6.30: Vergleich der XP-Spektren des Bleibereichs direkt nach Emersion bei  $-400$  mV in anodischer Richtung und nach 13,4 Minuten  $\text{He}^+$ -Sputtern

Die auffälligste Veränderung ist das Verschwinden des intensiven Peaks bei 138,9 eV und das Auftreten eines sehr intensitätsstarken Peaks bei 137,8 eV. Dieses Signal wird durch ein Bleioxid erzeugt. Durch das Sputtern wird Perchlorat von der Oberfläche abgetragen, und die oxidierte Bleispezies verschiebt zu niedrigerer Bindungsenergie, bleibt aber weiterhin oxidiert. Diese Erklärung wird auch von den XP-Detailspektren der übrigen Bereiche gestützt, bei denen man sieht, dass nach 13,4 Minuten  $\text{He}^+$ -Sputtern sämtliches Perchlorat von der Oberfläche verschwunden ist (Abb. 6.31).

Abbildung 6.31:  
Entwicklung der XP-  
Spektren während  
 $\text{He}^+$ -Sputtern



Nach Abtragen des Perchlorats wird eine deutlich höhere Oxidmenge (O 1s = 529,6 eV) detektiert, was gut mit dem Ansteigen des Bleipeaks bei 137,8 eV korrespondiert. Es ist im Chlorbereich besonders nach 13,4 Minuten  $\text{He}^+$ -Sputtern der erhöhte Untergrund auf Grund der hohen Bleibedeckung deutlich zu erkennen.

Das Tiefenprofil in Abbildung 6.32 fasst diese Ergebnisse noch einmal zusammen. Aus den LEISS-Messungen ergibt sich ein Maximum der Bleiintensität bei einer Sputterzeit von 20 Minuten. Bei dieser Zeit erreicht auch die Gesamtintensität des Bleisignals im XPS ihr Maximum. Danach fällt die LEISS-Intensität langsam bis zum Ende der Messzeit ab, verschwindet aber nicht komplett. Durch XPS ist am Ende der Messung ebenfalls noch ein Rest Bleiintensität zu detektieren. Dies ist genauso durch ein *surface intermixing* zu erklären, wie bei der Emersion in kathodischer Richtung.

Das  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Signal bei 138,9 eV ist nur im ersten XP-Spektrum nach der Emersion zu detektieren. Die Intensität von Bleioxid (um 138 eV) steigt sprunghaft im zweiten XP-Spektrum an und fällt dann gleichmäßig bis zum Ende hin ab, was das Abtragen der OPD-Schicht durch  $\text{He}^+$ -Ionenbeschuss zeigt. Die detektierte  $\text{Pb}^0$ -Menge steigt zunächst leicht an, verbleibt bis 40 Minuten auf einem konstanten Niveau und fällt dann ebenfalls bis zum Ende der Messung hin ab. Der anfängliche Anstieg lässt sich durch das Abtragen von Perchlorat erklären, das die Intensität der darunter liegenden Schichten dämpft.

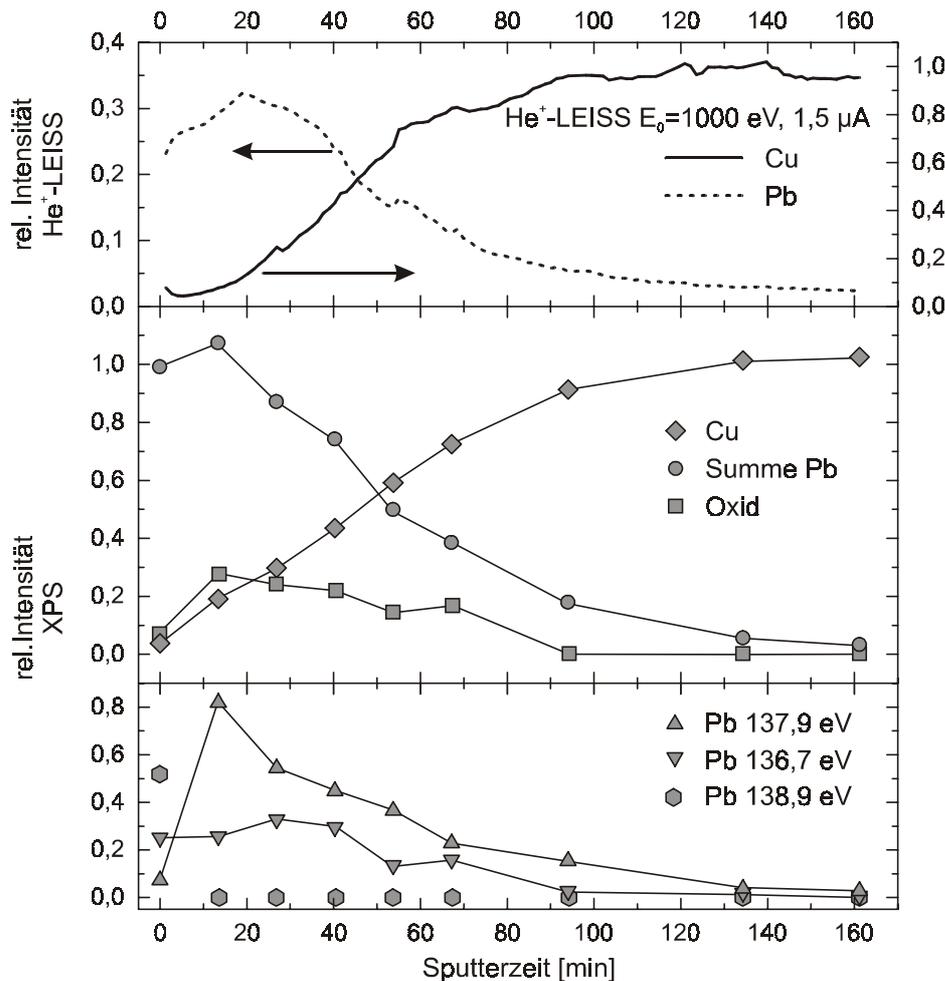


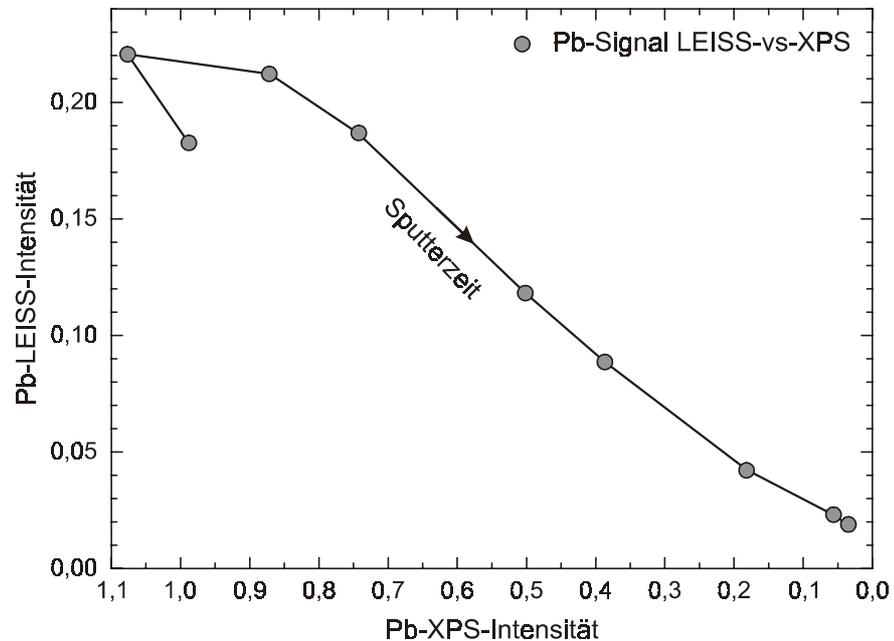
Abbildung 6.32:  
Tiefenprofil der Pb-  
OPD-Schicht nach  
Emersion bei  $-400\text{ mV}$   
in anodischer  
Richtung  
 $E_{\text{kin}}(\text{He}^+) = 1000\text{ eV}$ ;  
 $1,5\ \mu\text{A}$   
oben:  
Verlauf der Pb- und  
Cu-LEISS-Intensitäten  
mitte:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten der  
einzelnen  
Komponenten  
unten:  
Verlauf der XPS-  
Intensitäten der  
unterschiedlichen Pb-  
Spezies

Das Oxid-Signal zeigt ein Maximum im zweiten XP-Spektrum, das ebenfalls durch das Abtragen von darüber befindlichen Perchlorat während der ersten LEISS-Spektren zu erklären ist. Ansonsten folgt der Verlauf der Oxid-XPS-Intensität im Wesentlichen der Entwicklung des entsprechenden Bleisignals.

Das Kupfersignal der LEISS-Messung steigt nach etwa 15 Minuten  $\text{He}^+$ -Beschuss langsam an und erreicht nach 100 Minuten einen Sättigungswert. In den XP-Spektren erkennt man einen gleichmäßigen Anstieg des Substratsignals bis ebenfalls etwa 100 Minuten Sputterzeit. Danach verlangsamt sich der Anstieg, bis nach 135 Minuten ein Sättigungswert erreicht wird.

Eine Auftragung der Blei-Gesamtintensitäten ermittelt aus LEISS- und XPS-Messungen verdeutlicht, wie in Abbildung 6.28 schon gezeigt, eine Stranski-Krastanov-Morphologie (Abb. 6.33). Der anfängliche Anstieg sowohl im XPS- als auch im LEISS-Experiment ist wiederum auf das anfängliche Abtragen von Perchlorat zurückzuführen.

Abbildung 6.33:  
Korrelation der Pb-  
Intensitäten ermittelt  
aus LEISS und XPS



Durch fortwährendes Abtragen der OPD-Schicht wird die Bleischicht dünner. Daher nimmt das XPS-Signal ab, während die LEISS-Intensität annähernd konstant bleibt. Ein linearer Zusammenhang ist dann erst ab einer relativen Pb-XPS-Intensität von 0,2 zu erkennen. Dies stimmt gut mit den vorgestellten Messungen an den UPD-Schichten überein, die eine relative Pb-XPS-Intensität von ungefähr 0,3 aufweisen (Abb. 6.17 auf Seite 81).

## 6.6 Zusammenfassung

Die elektrochemische Bleiabscheidung aus reiner Perchlorsäure ist durch ein stark irreversibles Verhalten geprägt. Der kathodische Depositionspeak weist deutlich eine Schulter bei negativen Potentialen auf. Eine genaue Analyse des Verhaltens der kathodischen Peaks durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit ergibt, dass die Abscheidung in zwei Stufen verläuft. Der erste Schritt ist durch die Diffusion der aktiven Spezies an die Oberfläche und der zweite Schritt durch die Entladung der adsorbierten Spezies bestimmt. Bei der Metallabscheidung wird eine höhere Ladung ausgetauscht als für eine Bedeckung von 0,53 ML nötig ist, die *in situ* von Chu et al. [Chu97] bestimmt wurde. Dies erklärt sich durch einen

parallel verlaufenden Sorptionsprozess der vorher adsorbierten Sauerstoffspezies, die vom Blei verdrängt wird. Die Abscheidung kann anhand der Sprungexperimente durch eine instantane Nukleation gut beschrieben werden.

Das zyklische Voltammogramm ist nicht langzeitstabil. Die Stromspitzen der Adsorption und Desorption verändern mit der Zeit ihr Potential, indem sie sich aufeinander zu bewegen. Dies kann durch eine Aufrauung der Oberfläche wegen der ständigen Abscheidung und Auflösung der UPD-Schicht erklärt werden. Dies deutet auf die Bildung einer Oberflächenlegierung bei kleinen Bedeckungen hin, wie sie im UHV zum Beispiel von Nagl et al. [Nag94] und *in situ* von Moffat [Mof98] auf der (100)-Oberfläche nachgewiesen wurden.

Die Emersion der UPD-Schicht verläuft trocken, was durch die geringe Menge an Perchlorat gezeigt ist, das mittels XPS nachgewiesen wird. Die Kupferelektrode wechselt durch die Abscheidung einer Monolage Blei ihr Emersionsverhalten von hydrophil zu hydrophob. Die Reimmersionstransiente zeigt allerdings, dass die Emersion dynamisch verläuft. Bei der Emersion fließt ein Oxidationsstrom, der durch einen Ladungstransfer von zwei Elektronen pro Bleiatom erklärt wird, was einem Übergang von  $\text{Pb}^0$  zu  $\text{Pb}^{2+}$  entspricht. XPS-Messungen zeigen, dass die Bleischicht vollständig zu  $\text{PbO}$  oxidiert ist, was in Übereinstimmung mit den Reimmersionsmessungen ist.

Wenn die UPD-Schicht durch potentiodynamische Abscheidung erzeugt wird, dann bildet sich eine kompakte Monolage aus. Das Substrat ist nicht oxidiert und ein Tiefenprofil zeigt, dass eine glatte Lage des Adsorbats abgeschieden wird. Wird die UPD-Schicht durch Immersion und Emersion bei  $-100$  mV erzeugt, erhält man eine offene Struktur. Es wird keine glatte und geschlossene Bleischicht gebildet. Das Kupfersubstrat ist oxidiert und eine Sauerstoffspezies ist weiterhin auf dem freien Kupfer adsorbiert. Die Elektrode zeigt ein hydrophiles Verhalten.

Es ist möglich, weniger als eine Monolage Blei abzuscheiden und zu transferieren. Sobald keine geschlossene Bleischicht erzeugt wird, gelingt keine trockene Emersion. Es wird sowohl oxidiertes Blei als auch Kupfer nachgewiesen. Erst die Abscheidung genau einer Bleimonolage führt zu einer vollständigen Verdrängung der adsorbierten Sauerstoffspezies vom Kupfer. Sobald freie Kupferoberfläche im Kontakt zum Elektrolyten verbleibt, zeigt die Elektrode ein hydrophiles Verhalten. Zusätzlich wird Kupferoxid nachgewiesen.

Die Abscheidung von mehr als einer Monolage führt zum in der Elektrochemie erwarteten Wachstum von dreidimensionalen Clustern auf der Pb-UPD-Schicht. Wenn viel Blei abgeschieden wird, dann verbleibt ein hoher Anteil Elektrolyt auf der Oberfläche.

# Kapitel 7

## Bleiabscheidung auf Cu(111) in chloridhaltigem Elektrolyten

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Chloridionen auf die Abscheidung von Blei auf Cu(111) untersucht. Zunächst wird kurz auf die relevante Literatur eingegangen. Es schließen sich die eigenen *in situ*- und *ex situ*-Ergebnisse an. Zum Schluss folgt eine kurze Zusammenfassung.

### 7.1 Literaturübersicht

Es ist bekannt, dass Chlorid auf Cu(111) spezifisch adsorbiert. Stickney et al. [Sti89] finden nach Transfer mit LEED eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, die auch von Wohlmann et al. [Kru97, Woh98] mit *in situ*-STM bestätigt wird. Im Gegensatz dazu berichten Suggs et al. [Sug94] von einer  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, die sie mit *in situ*-STM gefunden haben. Inukai et al. [Inu98] berichten hingegen von einer  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ -Struktur gemessen mit *in situ*-STM und *ex situ*-LEED. Dies entspricht einer Kompression der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Es muss betont werden, dass die elektrochemischen Ergebnisse, insbesondere die Voltammogramme, von Suggs et al. und Stickney et al. von den Messungen der anderen Arbeitsgruppen stark abweichen. In jedem Fall zeigt sich aber eine spezifische Adsorption von Chlorid auf der Kupferelektrode.

Der Anioneneinfluss auf die Bleiabscheidung ist zunächst von Vilche und Jüttner [Vil87] systematisch untersucht worden. Durch Zugabe von Acetat und Chlorid zum perchlorathaltigen Elektrolyten wurde die Veränderung der zyklischen Voltammogramme untersucht. Die Zugabe von spezifisch adsorbierenden Anionen zum Elektrolyten verändert dabei die Halbwertsbreite der Depositions- und Desorptionspeaks. Je höher die Adsorptionsstärke des Anions ist, desto kleiner wird die beobachtete Halbwertsbreite.

Brisard et al. [Bri95] weisen allerdings darauf hin, dass in der Untersuchung von Vilche und Jüttner auch die Messung in reiner Perchlorsäure durch Chlorid verunreinigt ist. Brisard et al. ermitteln eine Bleibedeckung von 0,53 ML bezogen auf das Substrat, was nur geringfügig unterhalb der maximalen Bleibedeckung von 0,56 ML ist. Sie zeigen zudem, dass die Metallabscheidung mit einer Verdrängung des adsorbierten Chlorids von der Oberfläche einhergeht. Nach Emerision und Transfer ins UHV aus chloridhaltiger Flusssäure beobachten die Autoren eine nichtrotierte hexagonale Überstruktur mit LEED. Dieses Ergebnis wird allerdings erst nach kurzzeitigem Erhitzen der Oberfläche erzielt [Mar00]. Das Augerspektrum zeigt kein Chlorid auf der Oberfläche, was durch den *in situ* beobachteten Austauschprozess erklärt wird. Allerdings deutet die von den Autoren mit AES bemerkte Sauerstoffkontamination auf eine Oxidation der Oberfläche hin. Vermutlich handelt es sich dabei um PbO.

Es gibt keine Untersuchung, bei der systematisch die Chloridkonzentration variiert wird und die Auswirkung auf die elektrochemische Bleiabscheidung untersucht wird. Des Weiteren muss darauf hingewiesen werden, dass viele Untersuchungen zur Bleiabscheidung aus reiner Perchlorsäure, auf die in Abschnitt 6.2 eingegangen worden ist, offensichtlich durch Chloridkontaminationen verfälscht sind. Auf diese „unsystematischen“ Untersuchungen des Einflusses von Anionen auf die Unterpotentialabscheidung wird hier nicht näher eingegangen.

## 7.2 *In situ*-Untersuchungen

Die gewünschte Chloridkonzentration wurde durch Zusatz von entsprechenden Mengen HCl (Merck Suprapur<sup>®</sup>) zum Elektrolyten eingestellt. Durch die Verwendung von Salzsäure wird sichergestellt, dass der Einfluss anderer Kationen auf die Bleiabscheidung ausgeschlossen wird. Als maximale Chloridkonzentration wurde  $5 \cdot 10^{-4}$  M HCl gewählt.

### 7.2.1 Zyklische Voltammetrie in $5 \cdot 10^{-4}$ M Pb<sup>2+</sup>/ $5 \cdot 10^{-4}$ M HCl/ $10^{-2}$ M HClO<sub>4</sub>

Das zyklische Voltammogramm von Cu(111) im chloridhaltigen Elektrolyten ist in Abbildung 7.1 wiedergegeben. Das CV ist im UPD-Bereich durch einen scharfen kathodischen Peak bei  $-25$  mV und einen scharfen anodischen Peak bei  $+35$  mV gekennzeichnet. Ansonsten weist das CV nur einen sehr schmalen Doppelschichtbereich auf. Die Volumenabscheidung beginnt wie beim chloridfreien Elektrolyten bei  $-220$  mV.

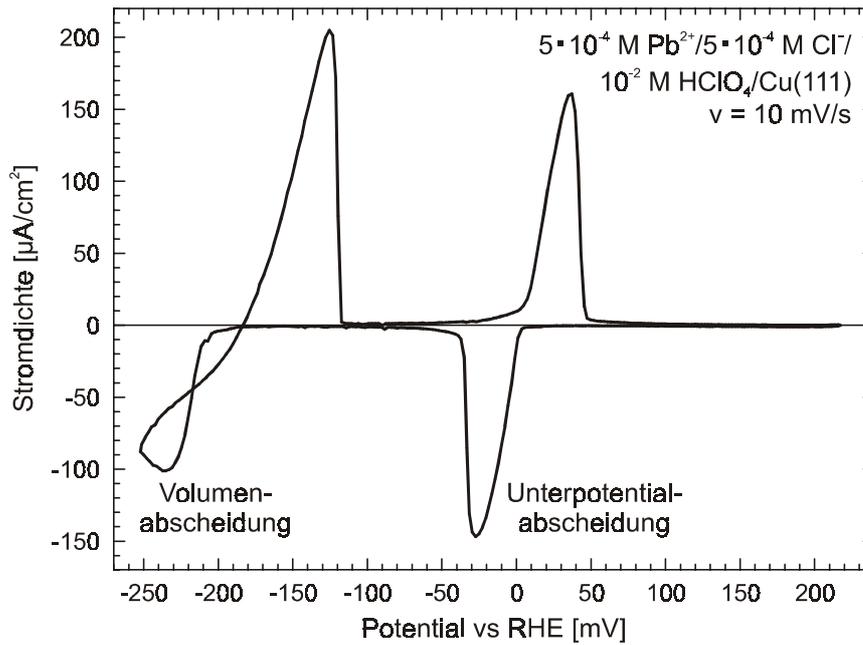


Abbildung 7.1:  
Cu(111) in  
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+} /$   
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Cl}^- /$   
 $10^{-2} \text{ M HClO}_4$  nach  
Präparation im UHV  
und Immersion bei  
 $-200 \text{ mV}$ ;  $v = 10 \text{ mV/s}$

Die Potentialdifferenz zwischen den Peaks ist mit 60 mV (bei 10 mV/s) deutlich kleiner als beim chloridfreien Elektrolyten (155 mV bei 10 mV/s). Die ausgetauschte Ladung beträgt  $375 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  und liegt im Bereich dessen, was Brisard et al. [Bri95] gefunden haben. Wie auch beim chloridfreien Elektrolyten kann die Differenz in der Ladung, die nötig ist, um eine Monolage abzuscheiden ( $299 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), durch einen Kosorptionsprozess des Chlorids erklärt werden.

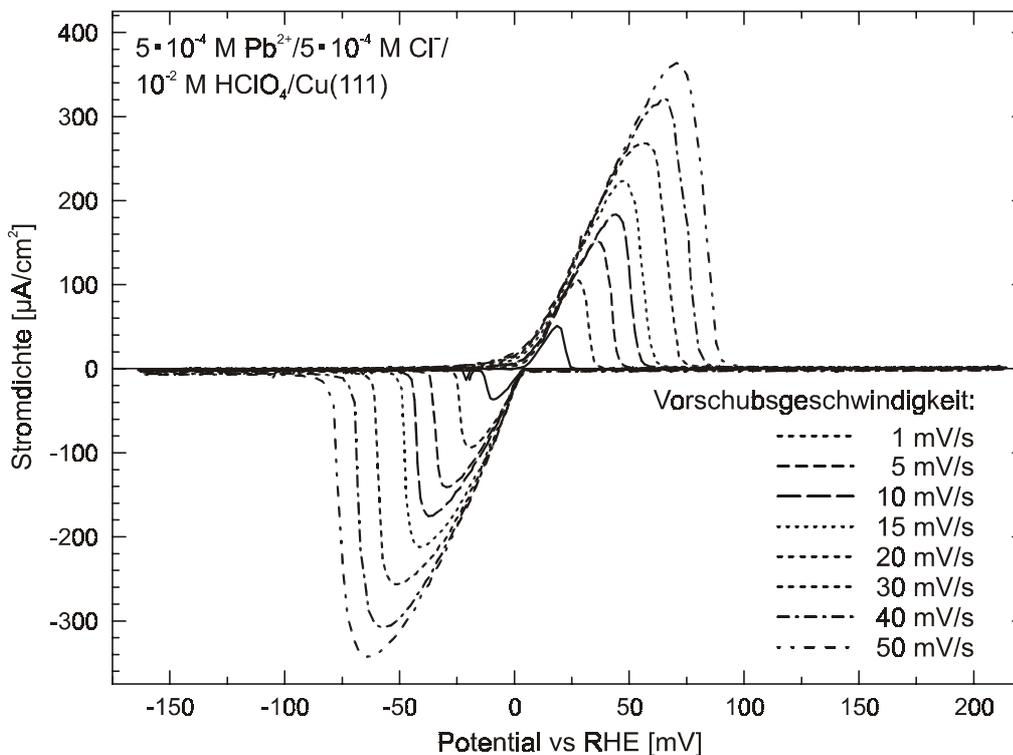
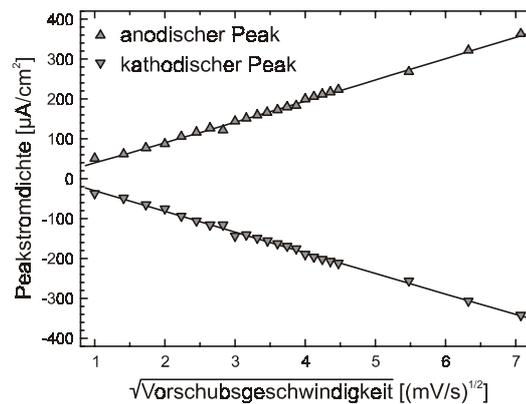


Abbildung 7.2:  
Variation der  
Vorschub-  
geschwindigkeit

Bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s – 75 mV/s, ergeben sich keine neuen Peaks, wie aus Abbildung 7.2 zu entnehmen ist. Mit Zunahme der

Vorschubsgeschwindigkeit verschieben der kathodische und der anodische Peak in kathodische beziehungsweise anodische Richtung. Eine Auswertung der Peakstromdichten ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Die Stromdichte ist proportional  $\sqrt{v}$ . Daraus lässt sich schließen, dass die Metallabscheidung allein über einen diffusionsbestimmten Schritt abläuft. Das System Pb/Cu(111) in chloridhaltigem Elektrolyten zeigt irreversibles Verhalten, wenn auch die Peakpotentiale nicht so stark mit der Vorschubsgeschwindigkeit verschieben wie im chloridfreien Elektrolyten. Auch bleibt die Potentialdifferenz zwischen dem anodischen und kathodischen Peak bei hoher Vorschubsgeschwindigkeit vergleichsweise klein.

Abbildung 7.3:  
Abhängigkeit der  
Peakstromdichte von  
der Vorschubsgeschwindigkeit



## 7.2.2 Variation der Chloridkonzentration

Durch Variation der Chloridkonzentration kann der Einfluss des stark adsorbierenden Chlorids auf den Metallabscheidungsprozess untersucht werden. Dabei werden nur die Veränderungen der zyklischen Voltammogramme betrachtet. Die CVs wurden zum großen Teil in der externen Zelle aufgenommen, was jeweils vermerkt ist. Dadurch ist der Vergleich etwas erschwert, da durch die elektrochemische Präparation die Kristalloberfläche aufgeraut ist und sich daher die Separation der anodischen und kathodischen Peaks unterscheidet.

In Abbildung 7.4 sieht man, dass durch Zugabe von bereits  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Cl}^-$  eine deutliche Veränderung zum Voltammogramm in reiner Perchlorsäure auftritt. Der kathodische Peak verschiebt in negative Richtung und zeigt nur eine Schulter bei positiverem Potential. Erhöht man die Chloridkonzentration weiter, so verschwindet die Schulter bei anodischem Potential und eine Schulter bei negativeren Potential entwickelt sich.

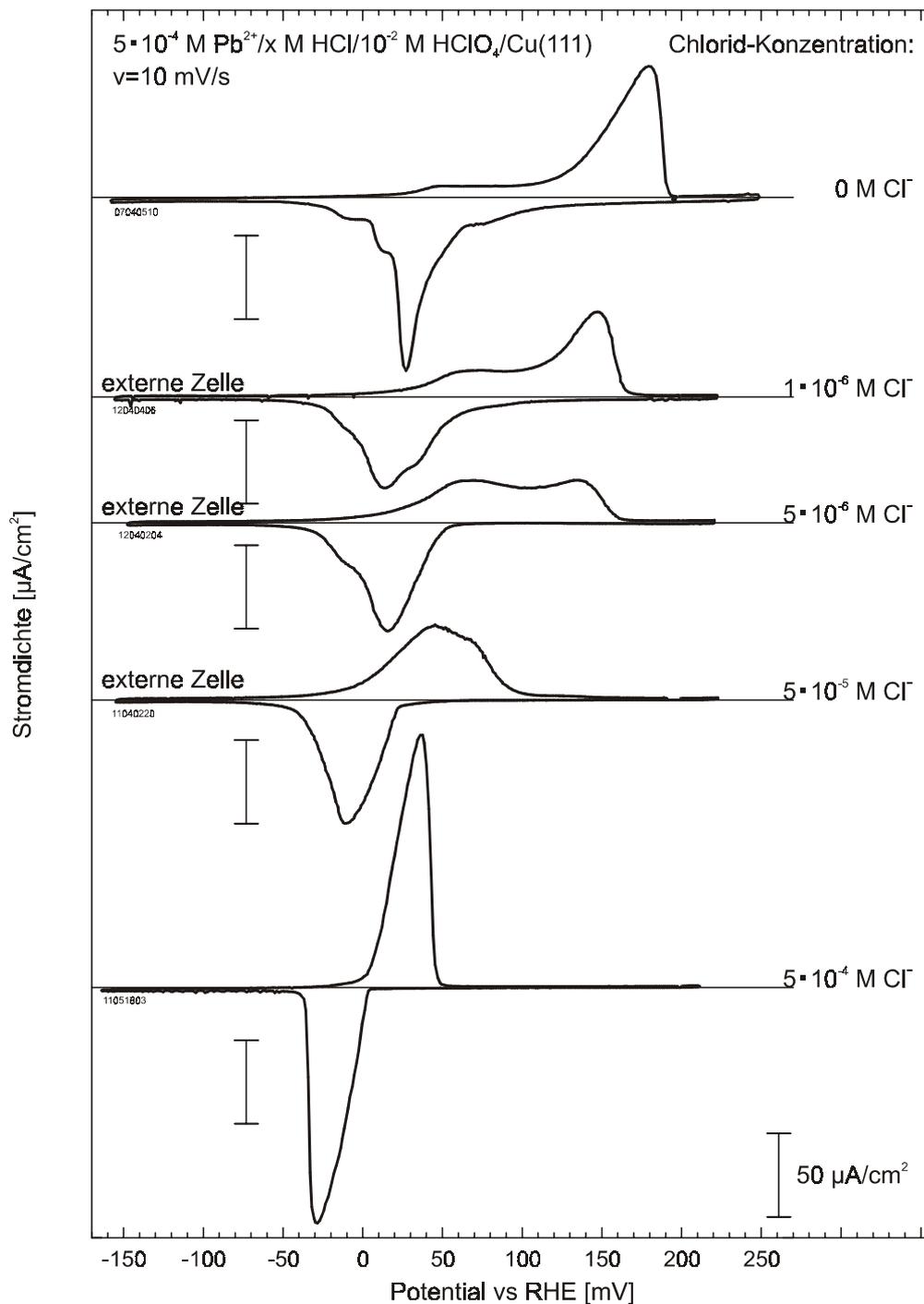


Abbildung 7.4:  
 zyklische  
 Voltammogramme von  
 Cu(111) bei Variation  
 der  
 Chloridkonzentration.  
 Messungen in der  
 externen Zelle sind  
 gekennzeichnet.

Die auffälligste Veränderung erfolgt allerdings im anodischen Rücklauf. Ist bei  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  der Verlauf noch sehr ähnlich mit dem chloridfreien Elektrolyten, so ist bei einer fünfmal so hohen Konzentration an Chlorid ein Auflösungspeak bei  $+65 \text{ mV}$  zu erkennen. Wird die Chloridkonzentration verzehnfacht, so verschwindet der Auflösungspeak bei positivem Potential (um  $+150 \text{ mV}$ ) vollständig, der das CV in chloridfreiem Elektrolyten prägt. Stattdessen erhält man nur noch einen breiten Peak um  $+45 \text{ mV}$ . Die Peakpositionen dieses CVs stimmen im Wesentlichen mit denen des CVs mit einer Chloridkonzentration von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Cl}^-$  überein. Der Übergang vom Voltammogramm in reiner Perchlorsäure zum Vol-

tammogramm mit einer Chloridkonzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  M erfolgt also nicht abrupt, sondern stufenlos.

### 7.2.3 Diskussion

Die UPD-Bleiabscheidung aus chloridhaltigem Elektrolyten zeigt ein anderes elektrochemisches Verhalten als aus reiner Perchlorsäure. Dies zeigt sich in einem deutlich veränderten zyklischen Voltammogramm. Bei einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  M ist ein scharfes Peakpaar zu sehen, das im Vergleich zum CV in reiner Perchlorsäure zu kathodischeren Potentialen verschoben ist. Da bei anodischen Potentialen die Kupferoberfläche mit einer spezifisch adsorbierten Chloridschicht bedeckt ist [Kru97, Woh98], muss bei der Bleiabscheidung zunächst Chlorid desorbieren. Dies führt zu einem kathodischeren Abscheidungspotential im Vergleich zur reinen Perchlorsäure. Andererseits ist auch die thermodynamisch begünstigte Bildung dieser Chloridschicht dafür verantwortlich, dass der Desorptionspeak noch stärker zu kathodischeren Potentialen verschoben ist. Somit ist die Potentialdifferenz von 60 mV (bei 10 mV/s) zwischen Abscheidungs- und Auflösungspeak geringer als im chloridfreien Elektrolyten. Wie aus der Variation der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 7.3) hervorgeht, ist dieser Prozess durch die Diffusion der Bleiionen bestimmt.

Durch Verringern der Chloridkonzentration geht das Voltammogramm in Mischformen der chloridfreien und chloridhaltigen ( $5 \cdot 10^{-4}$  M HCl) CVs über. Der Wechsel der Voltammogramme ist nicht sprunghaft. Bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-6}$  M erhält man ein Voltammogramm, das in wesentlichen Punkten einem Voltammogramm in chloridfreiem Elektrolyten sehr ähnlich ist. Die Peakpositionen stimmen nicht überein, wobei dies auch auf die elektrochemische Präparation des Einkristalls in der externen Zelle zurückgeführt werden kann. Es ist anzunehmen, dass bei einer noch geringeren Konzentration an Chlorid und einem UHV-präparierten Kristall ein mit dem in reiner Perchlorsäure aufgenommenem Voltammogramm identisches Voltammogramm erhalten wird. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich diese Untersuchungen durchzuführen.

## 7.3 *Ex situ*-Messungen

Für die *ex situ*-Messungen wurde der UHV-präparierte Kristall bei +150 mV im Doppelschichtbereich in  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Pb}^{2+}$ / $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Cl}^-$ / $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  immersiert.

### 7.3.1 Emersion bei +90 mV

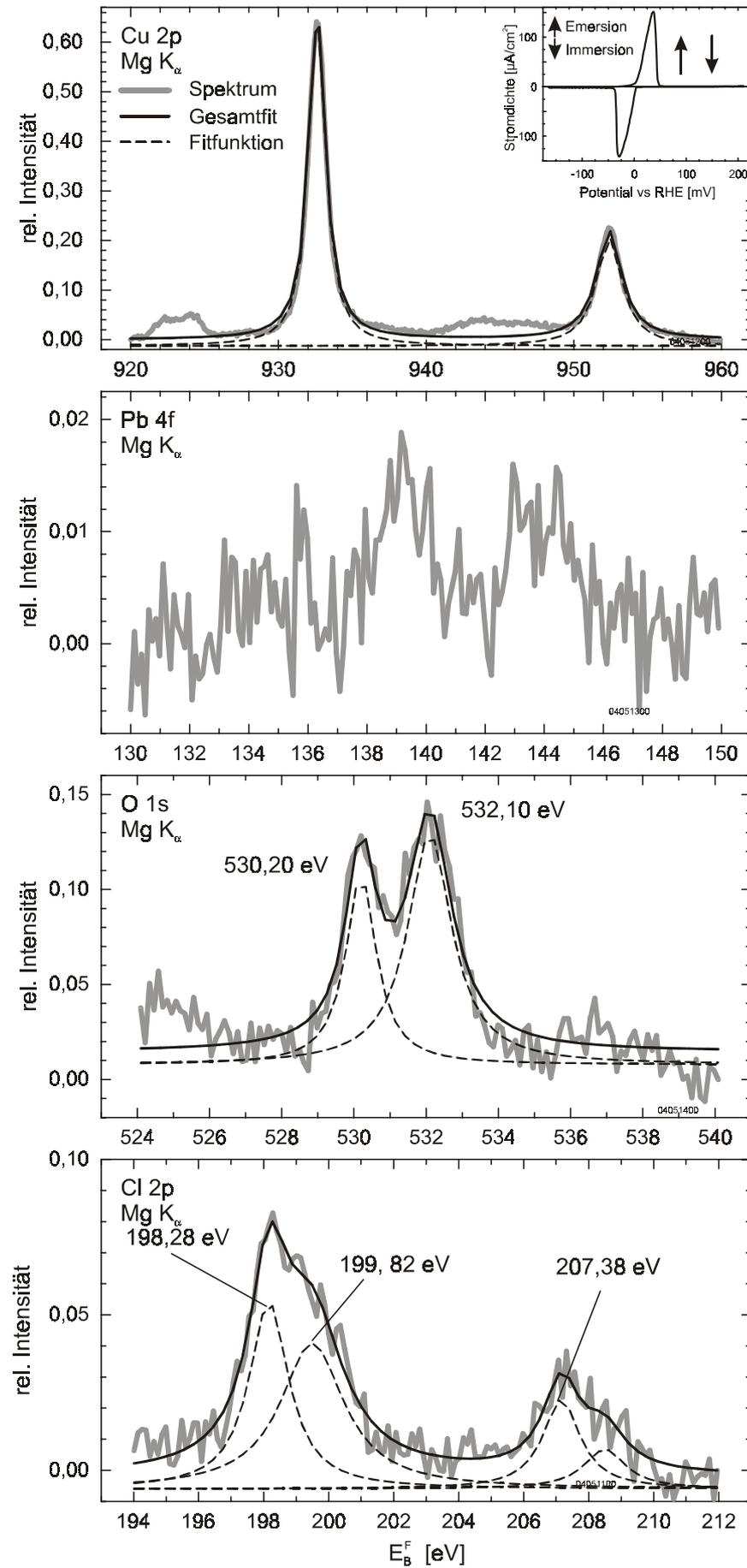
Auf Grund der Lage des Auflösungspeaks bei +35 mV kann die Emersion der mit Blei unbedeckten Elektrode bereits im Doppelschichtbereich bei +90 mV erfolgen. Die nach Transfer ins UHV gemessenen XP-Spektren sind in Abbildung 7.5 zu sehen.

Man sieht ein einzelnes Peakssystem im Cu 2p-Bereich bei 932,6 eV. Es ist keine Schulter bei höherer Bindungsenergie oder ein *shake up*-Peak zu erkennen. Im Bleibereich sind sehr schwache Peaks zu sehen, die durch verbleibende Elektrolytreste zustande kommen.

Die Emersion verläuft trocken, was auch an der geringen Perchloratmenge, die im Cl 2p- und O 1s-Bereich detektiert wird, zu erkennen ist. Der Peak im O 1s-Bereich bei 530,2 eV weist Cu<sub>2</sub>O nach.

Im Cl 2p-Bereich ist ein intensives Signal für Chlorid (Cl 2p<sub>3/2</sub> = 198,3 eV) zu sehen. Diese Bindungsenergie ist in Übereinstimmung mit Messungen in reiner Salzsäure [Woh96, Kru97, Woh98], bei denen eine Bindungsenergie von 198,2 eV gemessen wird.

Abbildung 7.5:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei +90 mV  
 aus  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}/$   
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Cl}^-/$   
 $10^{-2} \text{ M HClO}_4$



Ein Vergleich der XP-Spektren mit Aufnahmen nach Emersion bei +200 mV aus reiner Perchlorsäure zeigt die deutlichen Unterschiede, die durch die Adsorption von Chlorid auftreten (Abb. 7.6). Am auffälligsten ist dabei der niedrige Perchloratanteil bei einer Emersion aus chloridhaltigem Elektrolyten.

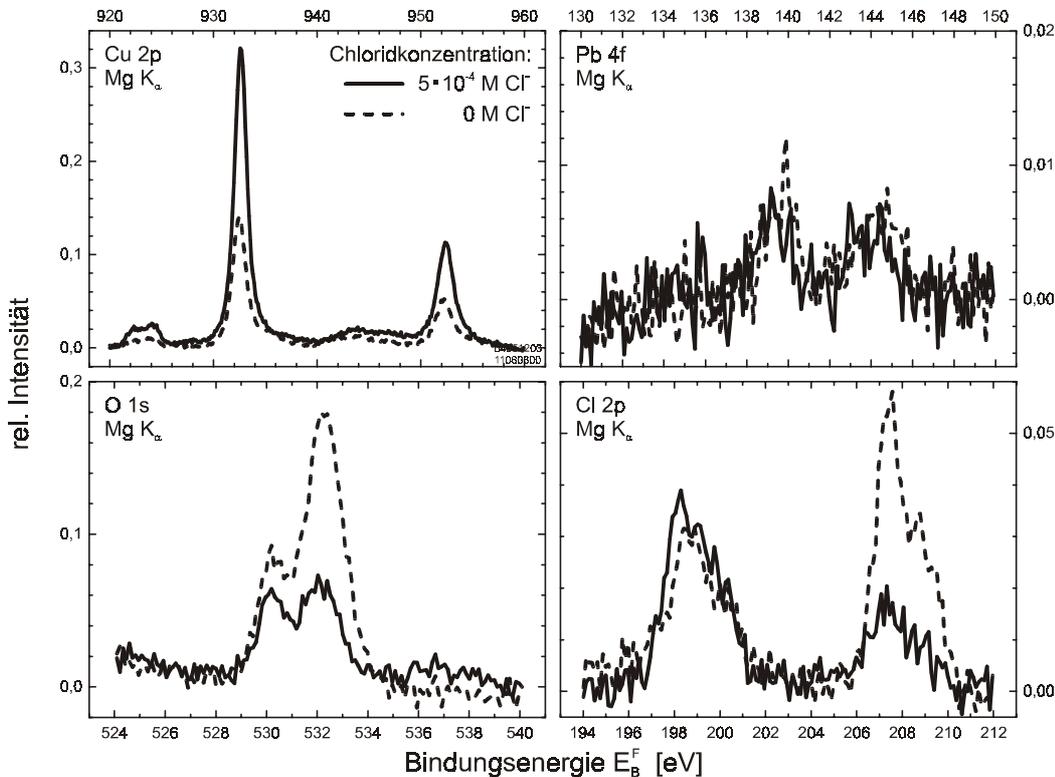


Abbildung 7.6: Vergleich der Xp-Spektren nach Emersion im anodischen Doppelschichtbereich aus chloridhaltigem (+90 mV) und chloridfreiem (+200 mV) Elektrolyten

Erstaunlich ist, dass die detektierte Chloridmenge nach Emersion aus beiden Elektrolyten nahezu identisch ist.

Es wird zudem deutlich, dass im chloridhaltigen Elektrolyten wie in reiner Perchlorsäure auch Kupferoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) entsteht. Im Gegensatz dazu findet sich keine  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies im chloridhaltigen Elektrolyt, wohingegen sie in reiner Perchlorsäure gut zu sehen ist. Daraus lässt sich schließen, dass das spezifisch adsorbierende Chlorid die Elektrode nicht vollständig vor einer Oxidation des Kupfers schützt. Allerdings verhindert die Chloridschicht eine Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies, die nach der Emersion als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nachweisbar wäre. Auch führt die Chloridschicht dazu, dass die Emersion nicht so feucht erfolgt wie in reiner Perchlorsäure.

Die Menge des gebildeten Oxids ist im chloridhaltigen Elektrolyten deutlich geringer als im chloridfreien. Dies erklärt sich durch eine gewisse „Schutzwirkung“ des adsorbierten Chlorids. Wegen der Aufnahme mehrerer zyklischen Voltammogramme kommt es erst zur  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung. Dabei ist teilweise freie Kupferoberfläche im Kontakt mit dem perchlorathaltigen Elektrolyten, was dann

zur Oxidation führt. Dies geschieht analog der *in situ* Oxidbildung in reiner Perchlorsäure (Kapitel 5).

Sowohl in reiner als auch in chloridhaltiger Perchlorsäure kann nach der Emersion aus dem anodischen Doppelschichtbereich eine geringe Intensität an Blei gemessen werden, die auf zurückbleibenden Elektrolyten bei der Emersion zurückgeführt werden kann.

### 7.3.2 Emersion bei $-100$ mV

Nach Immersion bei  $+150$  mV wurde die Elektrode in kathodischer Richtung aus dem Elektrolyten bei  $-100$  mV analog den Messungen an der UPD-Schicht in reiner Perchlorsäure emersiert.

Abbildung 7.7 zeigt die XP-Spektren nach Transfer ins UHV. Die Emersion verläuft nicht trocken, was auch an der großen Menge Perchlorat zu erkennen ist, die detektiert wird.

Im Cu 2p-Bereich kann mit sehr geringer Intensität am  $2p_{3/2}$ -Hauptpeak eine Schulter bei höherer Bindungsenergie gesehen werden. Ein Fit ergibt eine Bindungsenergie von  $934,1$  eV. Die genaue Identität dieser  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies zu klären ist schwierig, da durch die im Vergleich zum Hauptpeak geringe Intensität die genaue Peakposition schwer festzustellen ist. Es könnte sich um  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  handeln. Dabei spricht die ermittelte hohe Bindungsenergie gegen  $\text{CuO}$ . Ob es sich um  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  handelt, kann nicht entschieden werden. Die chemische Verschiebung des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Signals ist für beide Verbindungen ähnlich. Auch ist ein schwaches Chlorid-Signal im entsprechenden Spektrum zu sehen. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich unter dem intensiven Perchlorat-O-Peak ( $532,3\text{eV}$ ) noch ein weiteres Signal verbirgt, das einem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  zuzuordnen ist.

Die deutliche Verbreiterung der Pb 4f-Peaks kann nur durch zwei Peakssysteme erklärt werden. Das Peakssystem bei  $138,9$  eV kommt durch  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  zustande. Dies deckt sich mit den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, bei denen bei einer feuchten Emersion mit einem hohen Perchloratanteil auch diese Bindungsenergie gefunden wird (siehe Abb. 6.29, S. 96). Der zweite Peak bei  $138,1$  eV kann wiederum einem Bleioxid zugeordnet werden, was sich mit dem Auftreten eines O 1s-Peaks bei  $529,9$  eV deckt.

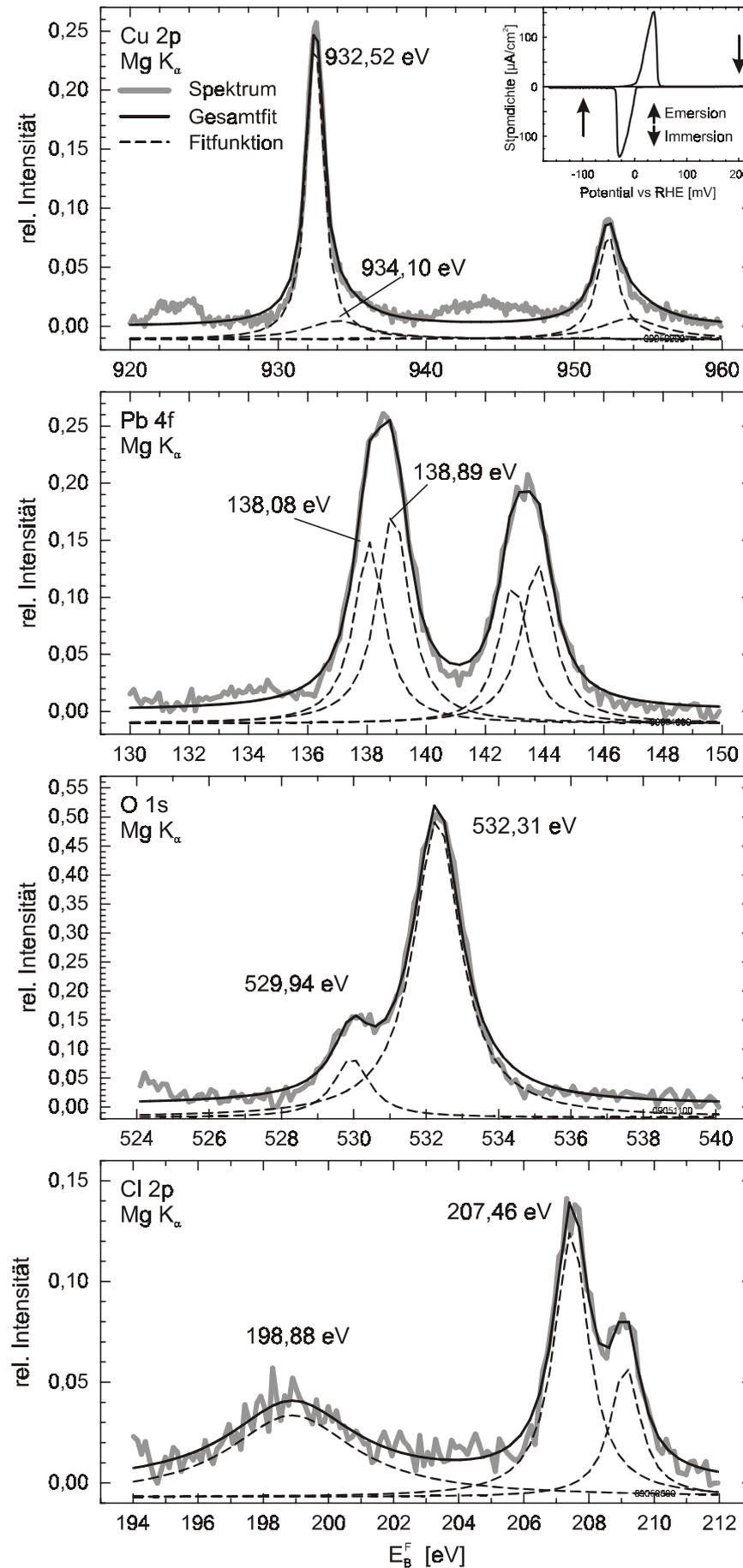
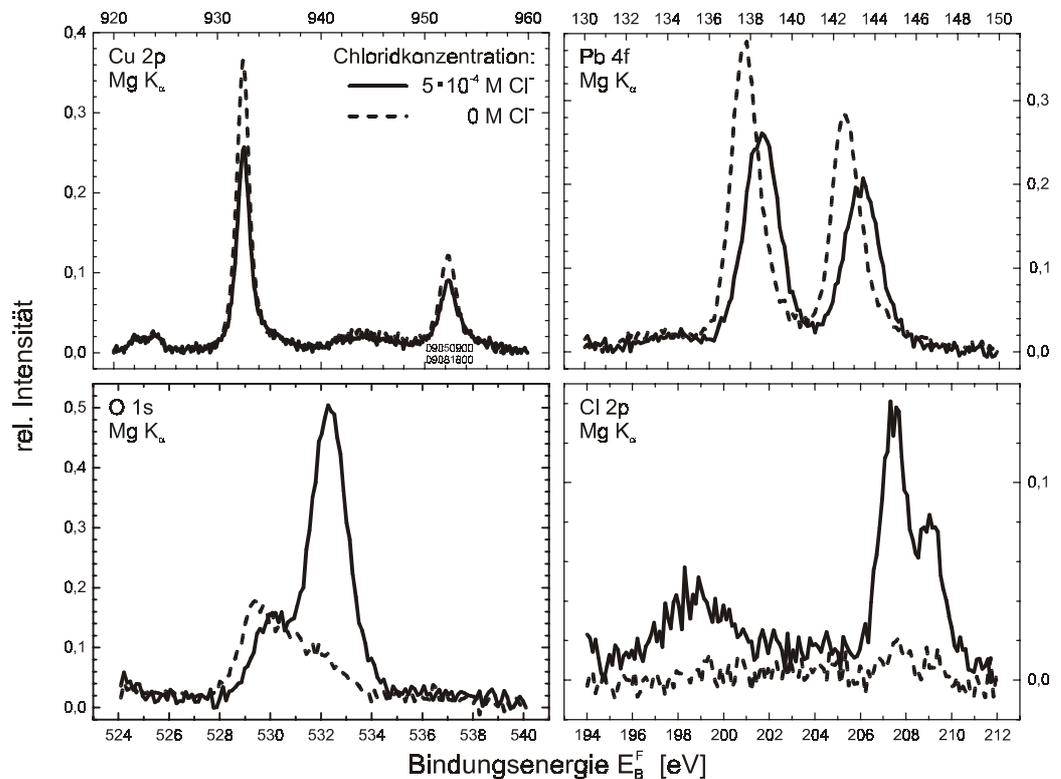


Abbildung 7.7:  
 XP-Spektren nach  
 Emersion bei  $-100$  mV  
 aus  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Pb}^{2+}/$   
 $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Cl}^-/$   
 $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$

Im Chlorbereich ist neben dem Perchloratpeak auch noch ein unstrukturierter Peak bei 198,9 eV zu erkennen, der nicht mit zwei Funktionen angefitet werden kann. Vermutlich handelt es sich um Spuren von Chlorid aus dem auf der Oberfläche verbliebenen Elektrolyten. Zusätzlich verbergen sich unter dieser Struktur auch die Röntgensatellitenlinien auf Grund der unmonochromatischen Quelle. Daher kann die genaue Identität nicht eindeutig festgestellt werden. Die geringe Chloridintensität bestätigt die von Brisard et al. [Bri95] gemachte Vermutung, dass sich keine Bleichloridschicht bildet, sondern dass es bei der Metalldeposition zu einem Austausch der spezifisch adsorbierten Chlor- gegen die Bleischicht kommt.

Ein Vergleich der Spektren der Pb-UPD-Schicht zwischen Abscheidung aus chloridhaltigem und chloridfreiem Elektrolyten verdeutlicht die Unterschiede (Abb. 7.8). Zunächst fällt der Gegensatz in der Hydrophilie der Schichten auf. In reiner Perchlorsäure ist die Elektrode hydrophob und daher gelingt eine sehr trockene Emersion, was durch den sehr geringen Perchloratanteil in den XP-Spektren bestätigt wird. Durch den hohen Perchloratanteil nach Emersion aus chloridhaltigem Elektrolyten sind die Intensitäten des Kupfer- und Bleisignals gedämpft, was einen direkten Intensitätsvergleich mit den anderen Spektren erschwert. Die Peakpositionen sind davon nicht betroffen.

Abbildung 7.8:  
Vergleich der XP-Spektren nach Emersion bei  $-100\text{ mV}$  aus chloridhaltigem und chloridfreiem Elektrolyten



Deutlich fällt die Verschiebung der Bleipeaks zu höherer Bindungsenergie und die Verbreiterung der Peaks bei Emersion aus chloridhaltigem Elektrolyten ins Auge.

Bei der Emersion aus reiner Perchlorsäure ist nur ein Peakssystem mit kleiner Halbwertsbreite zu sehen, da sich im Gegensatz zum chloridhaltigen Elektrolyt kein  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  auf der Oberfläche befindet.

Beiden Schichten ist gemeinsam, dass Blei in einer oxidierten Form vorliegt. Es ist keinerlei Anteil metallisches Blei zu detektieren.

## 7.4 Zusammenfassung

Die Bleiabscheidung auf Cu(111) in chloridhaltiger Lösung unterscheidet sich erheblich von dem Verhalten in reiner Perchlorsäure. Die Potentialdifferenz zwischen kathodischer und anodischer Stromspitze ist deutlich geringer, wenn auch eine Abhängigkeit der Peakstromdichte von der Vorschubgeschwindigkeit festzustellen ist. Die Abscheidung ist diffusionsbestimmt. Das Abscheidungspotential der UPD-Schicht ist leicht zu kathodischeren Werten verschoben, da die von Blei unbedeckte Kupferoberfläche mit spezifisch adsorbiertem Chlorid bedeckt ist. Dadurch muss zunächst die starke Bindung zwischen Chlor und Kupfer gelöst werden, bevor Blei abgeschieden werden kann.

Durch eine Variation der Chloridkonzentration ergibt sich ein fließender Übergang zum Voltammogramm in reiner Perchlorsäure. Ab einer Chloridkonzentration von  $10^{-6}$  M ist nur noch ein leichter Unterschied festzustellen. Es ist anzunehmen, dass bei noch geringerer Konzentration ein identisches Voltammogramm erhalten wird wie in reiner Perchlorsäure.

Eine Emersion der UPD-Schicht zeigt ein hydrophiles Verhalten, was sich in einer hohen Perchloratkonzentration gemessen mit XPS ausdrückt. Die Bleischicht ist ebenfalls oxidiert. Zusätzlich ist durch den hohen Elektrolytanteil auf der Oberfläche gelöstes Blei ( $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ) zu detektieren. Es kann auch eine Oxidation des Kupfersubstrats nachgewiesen werden. Die Abscheidung der Bleilage hat im Gegensatz zur UPD-Schicht in reiner Perchlorsäure keinerlei Schutzwirkung auf das darunter liegende Substrat.

Bei einer Emersion bei anodischen Potentialen ist hingegen eine trockene Emersion zu erkennen. Die Kupferoberfläche ist durch eine kompakte Schicht Chlorid bedeckt, die zu einer hydrophoben Oberfläche führt. Allerdings ist das Chlorid offensichtlich auf einem Kupferoxid adsorbiert, wie der Nachweis im Sauerstoffbereich zeigt.



## Kapitel 8

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt den Anioneneinfluss auf die elektrochemische Bleiabscheidung auf eine Kupfer(111)-Oberfläche. Zunächst wurde das Verhalten der Elektrode im Grundelektrolyten verdünnte Perchlorsäure charakterisiert. Anschließend wurde die Bleideposition in Abhängigkeit vom Chloridgehalt des Elektrolyten untersucht.

In der Elektrochemie gilt verdünnte Perchlorsäure im Allgemeinen als inaktiver Elektrolyt. Allerdings gab es bisher nur Untersuchungen an elektrochemisch (*in situ*) präparierten Einkristallen. Eine im Ultrahochvakuum, das heißt *ex situ*, präparierte Cu(111)-Elektrode hingegen zeigt hier im Voltammogramm zum ersten Mal tatsächlich ein reversibles Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Perchlorat. Dieser Effekt konnte nur auf einer sehr sorgfältig präparierten und daher defektarmen Oberfläche beobachtet werden.

Nach kurzem Verbleib der Elektrode in Perchlorsäure verändert sich das Voltammogramm jedoch drastisch durch eine irreversible Adsorption einer Sauerstoffspezies an Defektstellen. Durch die Adsorption kommt es zur Aufrauung der Oberfläche, was weitere Defektstellen und damit weitere Adsorptionsplätze erzeugt. Dieser sich selbst verstärkende Effekt führt zu der beobachteten über fünf Stunden andauernden Veränderung des Voltammogramms. Der Endzustand ähnelt schließlich einem Voltammogramm, das man nach elektrochemischer Präparation des Kristalls sofort erhält.

Bei der üblichen *in situ*-Präparation von Kupfer, der Elektropolitur, raut die Oberfläche auf und es entsteht eine Oxidschicht. Daher kann das reversible Perchlorat-Voltammogramm nicht beobachtet werden.

Zusätzlich entsteht *in situ* ein Kupferoxid, das nach Transfer ins UHV nachgewiesen werden konnte. Es gibt Hinweise auf die Bildung einer *sub surface*-Sauerstoffspezies. Dies ist insofern erstaunlich, als im sauren Elektrolyten die Volumenoxidation von Kupfer thermodynamisch nicht möglich ist.

Bei Messungen in nicht spezifisch adsorbierenden Elektrolyten, wie Perchlorsäure, wird die Kupferelektrode mit einer Sauerstoffspezies belegt, und zusätzlich eine Oxidschicht gebildet. Es kommt nicht wie in chloridhaltigem Elektrolyt zu einer Verdrängung der Sauerstoffspezies von der Oberfläche durch das spezifisch adsorbierende Anion. Die spezifisch adsorbierenden Anionen führen darüber hinaus zu einer Reorganisation der Oberflächenmorphologie.

Die übliche elektrochemische Präparation von Kupfereinkristallen ist für Experimente in nicht spezifisch adsorbierenden Elektrolyten ungeeignet.

Bei der Unterpotentialabscheidung von Blei erfolgt ein Austausch mit der auf der Kupferelektrode adsorbierten Spezies. Die Art dieser Spezies beeinflusst maßgeblich die Kinetik der Metalldeposition: Im chloridfreien Elektrolyten ist der Abscheidungs- und Auflösungsprozess kinetisch stark gehemmt. Die Deposition erfolgt über einen zweistufigen Mechanismus unter Bildung einer Monolage Blei. Die Auflösung dieser Schicht erfolgt bei deutlich positiverem Potential als die Abscheidung. Bei Zugabe von Chlorid beeinflusst die Stabilität der spezifisch adsorbierten Anionenschicht die Potentiale der Metallabscheidung und -auflösung. Durch das stark adsorbierende Chlorid wird einerseits die Bleideposition erschwert. Andererseits erleichtert die Bildung der Chloridschicht die Auflösung der Bleimonolage, so dass die Metallabscheidung und -auflösung im gleichen Potentialbereich stattfindet.

Unter keinen Abscheidebedingungen konnte eine metallische Bleimonolage ins UHV transferiert werden. *Ex situ* konnte immer nur Bleioxid nachgewiesen werden. Eine *in situ*-Oxidation von Blei auf der Kupferoxidfläche erscheint auf Grund der höheren Bildungsenthalpie von Bleioxid möglich. In den Reimmersionsversuche hat sich aber gezeigt, dass die Bleischicht bei der Emerision und dem damit verbundenen Verlust der Potentialkontrolle oxidiert.

Die Abscheidebedingungen bestimmen darüber, ob die Bleimonolage geschlossen ist oder nicht. Eine kompakte Bleischicht wurde bei potentiodynamischer Abscheidung aus chloridfreiem Elektrolyten erreicht. Nur unter diesen Bedingungen kann es zum notwendigen Austauschprozess mit der adsorbierten Sauerstoffspezies kommen. Im Gegensatz zu elektrochemisch abgeschiedenen Cadmium auf Kupfer ist es möglich, beliebige Mengen Blei ins UHV zu transferieren.

Das Adsorbat auf der Kupferoberfläche beeinflusst entscheidend die Hydrophilie der Elektrode: In reiner Perchlorsäure zeigt die Kupferfläche ein hydrophiles Verhalten, wohingegen die Abscheidung nur einer Monolage Blei eine hydrophobe Elektrode erzeugt. Im chloridhaltigen Elektrolyten zeigt sich ein gegen-

sätzliches Verhalten. Das adsorbierte Chlorid erzeugt eine hydrophobe und die Bleischicht eine hydrophile Oberfläche.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die Anionen im Elektrolyten den Metalldepositionsprozess entscheidend beeinflussen. Durch das Anion wird das Substrat unterschiedlich modifiziert und dadurch die Kinetik der Abscheidung und die Morphologie des Metallfilms verändert.



## Kapitel 9

### Literaturverzeichnis

- [Alv01] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J.M. Feliu, *Anion adsorption on Pd-Pt(111) electrodes in sulphuric acid solution*, J. Electroanal. Chem., 497 (2001) 125
- [And79] H.H. Andersen, *The depth resolution of sputter profiling*, Appl. Phys., 18 (1979) 131
- [Arg84] C. Argile, M.-G. Barthès-Labrousse, G.E. Rhead, *Secondary electron emission changes due to metal monolayer adsorption*, Surf. Sci., 138 (1984) 181
- [Asc96] H. Ascolani, J.R. Cerda, P.L. de Andreas, J.J. de Miguel, R. Miranda, K. Heinz, *Detecting stacking faults during epitaxial growth by low energy electron diffraction*, Surf. Sci., 345 (1996) 320
- [Azi97] S.G. Aziz, M.E. Vela, G. Andersen, R.C. Salvarezza, A. Hernández-Creus, A.J. Ariva, *Sequential in situ STM imaging of electrodepositing copper single-crystal domains in aqueous perchloric acid: Kinetics and mechanism of the interface evolution*, Phys. Rev. B, 56 (7) (1997) 4166
- [Bac97] C. Bach, *Untersuchung der Anioneneinflüsse bei der Unterpotentialabscheidung von Cadmium auf der Kupfer(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1997
- [Bar79] M.-G. Barthès, G.E. Rhead, *Adsorption and desorption of lead on low-index and stepped copper surfaces*, Surf. Sci., 60 (1979) 421
- [Bar91] U. Bardi, *Determination of the growth mechanism of overlayers on solid surfaces: A method based on combined XPS and LEISS measurements*, Appl. Surf. Sci., 51 (1991) 89
- [Bea96] C. de Beauvais, Y. Girard, C. Pérard, B. Crosset, B. Mutaftschiev, *Surface alloying of Pb on Cu(111): A TEAS study*, Surf. Sci., 367 (1996) 129
- [Bew77] A. Bewick, J. Jovicevic, B. Thomas, *Phase formation in the Underpotential Deposition of Metals*, Faraday Symposia of the Chemical Society, 12 (1977) 24

- [Blo98] J. Bloch, D.J. Bottomley, S. Janz, H.M. van Driel, R.S. Timsit, *Kinetics of oxygen adsorption, absorption, and desorption on the Cu(111) surface*, J. Chem. Phys., 98 (11) (1998) 9167
- [Boc70] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Volume 2. Plenum Press, New York, 1. edition, 1970
- [Bor93] R.L. Borup, D.E. Sauer, E.M. Stuve, *An ex situ study of electrodeposited lead on platinum (111): I Examination of the surface redox behavior of lead and dynamic emersion*, Surf. Sci., 293 (1993) 10
- [Bra91] R.A. Bradley, K.A. Friedrich, E.K.L. Wong, G.L. Richmond, *A comparative second harmonic study of Cu(111) in UHV and in solution*, J. Electroanal. Chem., 309 (1991) 319
- [Bri85] D. Briggs, M.P. Seah, editors, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Volume 1, John Wiley and Sons, New York, 2. Edition, 1985
- [Bri95] G.M. Brisard, E. Zenati, H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross, *Underpotential deposition of lead on copper(111): A study using a single-crystal rotating ring disk electrode and ex situ low-energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy*, Langmuir, 11 (1995) 2221
- [Bri00] G. Brisard, N. Bertrand, P.N. Ross, N.M. Marković, *Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(hkl) surfaces*, J. Electroanal. Chem., 480 (2000) 219
- [Bro00] P. Broekmann, *Atomare Struktur und Dynamik von Kupfer/Elektrolyt-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 2000
- [Bud96] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorentz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [Chl97] J. Chladek, G. Betz, *Deposition of Cu atoms on a Pb single crystal surface*, Rad. Effects Def. Sol., 142 (1997) 51
- [Chu97] Y.S. Chu, I.K. Robinson, A.A. Gewirth, *Properties of an electrochemically deposited Pb monolayer on Cu(111)*, Phys. Rev. B, 55 (12) (1997) 7945
- [Chu99] Y.S. Chu, I.K. Robinson, A.A. Gewirth, *Comparison of aqueous and native oxide formation on Cu(111)*, J. Chem. Phys., 110 (12) (1999) 5952
- [Coe94] F.P. Coenen, M. Kästner, G. Pirug, H.P. Bonzel, U. Stimming, *Characterization of coadsorbed H<sub>2</sub>O/HClO<sub>4</sub> on Au(111) by X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Phys. Chem., 98 (1994) 7885

- [Col61] T. Cole, *Paramagnetic defects in irradiated  $NH_4ClO_4$* , J. Chem. Phys., 35 (4) (1961) 1169
- [Cru93] B.J. Cruickshank, D.D. Sneddon, A.A. Gewirth, *In situ observations of oxygen adsorption on a Cu(100) substrate using atomic force microscopy*, Surf. Sci. Lett., 281 (1993) L308
- [Don70] S. Doniach, M. Sunjic, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, J. Phys. C: Solid St. Phys., 3 (1970) 285
- [Ege87] W.F. Eglhoff Jr., *Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids*, Surf. Sci. Reports, 6 (1987) 253
- [Ein05] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys., 17 (1905) 132
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [Fad78] C.S. Fadley, in: *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications*, C.R. Brundle, A.D. Baker (editor), academic press, London, New York, San Francisco, 1978
- [Fad80] C.S. Fadley, S. Kono, J.T. Lloyd, K.A. Thompson, *Surface atomic geometry determinations from core-level X-ray photoelectron angular distributions*, Proc. 4th ECOSS, 1 (1980) 665
- [Fer00] J. Ferrón, L. Gómez, J.M. Gallego, J. Camarero, J.E. Prieto, V. Cros, A.L. Vázquez de Parga, J.J. de Miguel, R. Miranda, *Influence of surfactants on atomic diffusion*, Surf. Sci., 459 (2000) 135
- [God77] P.J. Goddard, R.M. Lambert, *Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111)*, Surf. Sci., 67 (1977) 180
- [Gra95] J.R. LaGraff, A.A. Gewirth, *In-situ observation of oxygen adlayer formation on Cu(110) electrode surfaces*, Surf. Sci. Lett., 326 (1995) L461
- [Ham98] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 3. Auflage, 1998
- [Heg97] B.G. Hegde, A. Rastogi, R. Damle, R. Chandamani, S.V. Bhat, *An electron spin-resonance study of  $ClO_3$  radicals in  $NH_4ClO_4$  single crystals*, J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997) 3219
- [Hen72] J. Henrion, G.E. Rhead, *LEED studies of the first stages of deposition and melting of lead on low index faces of copper*, Surf. Sci., 29 (1972) 20

- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1994**
- [Hol85] F.A. Hollemann, N. Wieberg (Ed.), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 33. Edition 91.-100. Auflage, de Gruyter, **1985**
- [Hom01] J. Hommrich, persönliche Mitteilung, **2001**
- [Hot95] J. Hotlos, O.M. Magnusen, R.J. Behm, *Effect of trace amounts of Cl in Cu underpotential deposition on Au(111) in perchlorate solutions: An in-situ scanning tunneling microscopy study*, Surf. Sci., **335 (1995)** 129
- [Inu98] J. Inukai, Y. Osawa, K. Itaya, *Adlayer structures of chloride, bromide, and iodine on Cu(111) electrode in solution: in-situ STM and ex-situ LEED studies*, J. Phys. Chem. B, **102 (1998)** 10034
- [Ike95] N. Ikemiya, T. Kubo, S. Hara, *In situ AFM observations of oxide film formation on Cu(111) and Cu(100) surfaces under aqueous alkaline solutions*, Surf. Sci., **323 (1995)** 81
- [Jim99] V.M. Jiménez, J.P. Espiós, A.R. González-Elipe, *Determination of thin film growth mechanisms of deposited metal oxides by a combined use of ISS and XPS*, Appl. Surf. Sci., **141 (1999)** 186
- [Jud86] R.W. Judd, P. Hollins, J. Pritchard, *The interaction of oxygen with Cu(111): Adsorption, incorporation and reconstruction*, Surf. Sci., **171 (1986)** 643
- [Kis74] K. Kishi, S. Ikeda, *X-ray photoelectron spectroscopic study of the reaction of evaporated metal films with chlorine gas*, J. Phys. Chem., **78 (2) (1974)** 107
- [Kla93] C. Klauber, *Magnesium  $K_{\alpha}$  X-ray line structure revisited*, Appl. Surf. Sci., **70/71 (1993)** 35
- [Kol74] D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *Underpotential deposition of metals and work function differences*, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., **54 (1974)** 25
- [Kru97] M. Kruff, B. Wohlmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Chloride adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HCl solutions*, Surf. Sci., **377 (1997)** 601
- [Kuc97] W. Kuch, A. Dittschar, M.-T. Lin, M. Salvietti, M. Zharnikov, C.M. Schneider, J. Kirschner, J. Camarero, J.J. de Miguel, R. Miranda, *Direct evidence for complete antiferromagnetic coupling between Co films epitaxially grown on Cu(111) using Pb as surfactant*, J. Magnetism Mag. Materials, **170 (1997)** L13
- [Lan94] Landoldt-Börnstein; New Series, *Numerical data and functional relationship in science and technology*, Volume IV/5d, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, London, **1994**

- [Len00] M. Lennartz, *Vergleichende in situ und ex situ spektroskopische Untersuchungen elektrochemischer Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**
- [Lei93] E.P.M. Leiva, *Thermodynamic derivation and model calculations of the metal underpotential dependence on electron work function differences*, J. Electroanal. Chem., 350 (**1993**) 1
- [Lie79] C. Lierse, *Zur Bildung von zweidimensionalen Bleiadsorbatschichten auf Cu(111)-Einkristalloberflächen*, Diplomarbeit, TU Karlsruhe, **1979**
- [Llo77] J. Lloyd, *Some lineshape transformations for Fourier transform resolution enhancement of photoelectron spectra*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12 (**1977**) 213
- [Mar00] N.M. Marković, persönliche Mitteilung, **2000**
- [Mat01] T. Matsumoto, R.A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowke, *Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu(111)*, Surf. Sci., 471 (**2001**) 225
- [Mci81] N.S. McIntry, S. Sunder, S.W. Shoesmith, F.W. Stanchell, *Chemical information from XPS-applications to the analysis of electrode surfaces*, J. Vac. Sci. Technol., 18 (3) (**1981**) 714
- [Mey88] G. Meyer, M. Michailov, M. Henzler, *LEED studies of the epitaxy of Pb on Cu(111)*, Surf. Sci., 202 (**1988**) 125
- [Mof98] T.P. Moffat, *Oxidative chloride adsorption and Lead UPD on Cu(100): Investigations into surfactant-assisted epitaxial growth*, J. Phys. Chem. B, 102 (**1998**) 10020
- [Mor73] W.E. Morgan, J.R. van Wazer, *Binding energy shifts in the X-ray photoelectron spectra of a series of related group IV-a compounds*, J. Phys. Chem., 77 (7) (**1973**) 964
- [Mou92] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editor J. Chastain, Perkin Elmer Corporation, Minnesota, **1992**
- [Nag94] C. Nagl, O. Haller, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, *Submonolayer growth of Pb on Cu(111): Surface alloying and de-alloying*, Surf. Sci., 321 (**1994**) 237
- [Nag95] C. Nagl, E. Platzgruber, M. Schmid, P. Varga, S. Speller, W. Heiland, *Direct observation of a new growth mode: Subsurface island growth of Cu on Pb(111)*, Phys. Rev. Lett., 75 (16) (**1995**) 2976
- [Nef80] V.I. Nefedov, Y.V. Salyn, P.M. Solozhenkin, G.Y. Pulatov, *X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals*, Surf. Interface Anal., 2 (5) (**1980**) 170

- [Nie83] H. Niehus, *Surface reconstruction of Cu(111) upon oxygen adsorption*, Surf. Sci., **130** (1983) 41
- [Nie93] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Low-energy ion scattering at surfaces*, Surf. Sci. Reports, **17** (1993) 213
- [Nis01] NIST, *Standard Reference Database 20*, Version 3.1 (Web Version), <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>, April, **2001**
- [Pan85] G. Panzer, B. Egert, H.P. Schmidt, *The stability of CuO and Cu<sub>2</sub>O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES*, Surf. Sci., **151** (1985) 400
- [Par00] Z. Park, *Zum Einfluß von Anionen und Oberflächenzusammensetzung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**
- [Pas00] M.C.G. Passeggi Jr., J.E. Prieto, R. Miranda, J.M. Gallego, *A scanning tunneling microscopy view of the surfactant-assisted growth of iron on Cu(111)*, Surf. Sci., **462** (2000) 45
- [Pow01] C.J. Powell, A. Jablonski, A. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.M. Conny, J.R. Rumble Jr., *NIST data resources for surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **114** (2001) 1097
- [Pri00] J.E. Prieto, C. Rath, K. Heinz, R. Miranda, *Structure and morphology of epitaxial Cu/Co bilayers grown on Cu(111) with Pb as surfactant*, Surf. Sci., **454** (2000) 736
- [Raw78] K.J. Rawlings, M.J. Gibson, P.J. Dobson, *The epitaxial growth of lead and thallium on (111) silver and copper*, J. Phys. D: Appl. Phys., **11** (1978) 2059
- [Ric95] F. Richarz, *Elektrochemisch erzeugte Pt, Ru und PtRu-Elektroden: Charakterisierung und Elektrooxidation von Kohlenmonoxid*, Dissertation, Universität Bonn, **1995**
- [Ros62] D. Rosenberg, G.K. Wehner, *Sputtering yields for low energy He<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, and Xe<sup>+</sup>-ion bombardment*, J. Appl. Phys., **33** (5) (1962) 1842
- [Sch91] D.T. Schwarz, R.H. Muller, *Oxidation films on copper in alkaline media: intensity modulated photoelectrochemical and Raman spectroscopy studies*, Surf. Sci., **248** (1991) 349
- [Sch96] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**
- [Sch00] T. Schedl-Niedrig, T. Neisius, I. Böttger, E. Kitzelmann, G. Weinberg, D. Demuth, R. Schlögl, *Copper (sub)oxide*

*formation: A surface sensitive characterization of model catalysts*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 2407

- [Shi72] D.A. Shirley, *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*, Phys. Rev. B, 5 (12) (1972) 4709
- [Sie84] H. Siegenthaler, K. Jüttner, *Voltammetric investigation of Lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates*, J. Electroanal. Chem., 163 (1984) 327
- [Sig69] P. Sigmund, *Theory of sputtering. I. Sputtering of amorphous and polycrystalline targets*, Phys. Rev., 184 (2) (1969) 383
- [Sme00] V.S. Smentkowski, *Trends in sputtering*, Prog. Surf. Sci., 64 (2000) 1
- [Spe90] Specs, *Transmission Characteristics of the Leybold-Heraeus Analyzer EA 10/100*. Technical Report, Leybold-Heraeus
- [Sri66] S. Srinivasan, E. Gileadi, *The potential-sweep method: A theoretical analysis*, Electrochim. Acta, 11 (1966) 321
- [Sti89] J.L. Stickney, C.B. Ehlers, *Surface chemistry of electrodes: Cu(111) in aqueous HCl*, J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (3) (1989) 1801
- [Stu95] E.M. Stuve, A. Krasnopolder, D.E. Sauer, *Relating the in-situ, ex-situ, and non-situ environments in surface electrochemistry*, Surf. Sci., 335 (1995) 177
- [Sug94] D.W. Suggs, A.J. Bard, *Scanning tunneling microscopic study with atomic resolution of dissolution of Cu(111) in aqueous chloride solutions*, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 10725
- [Sun95] Y.-E. Sung, S. Thomas, A. Wieckowski, *Characterization of the Rh(111) electrode by CEELS, AES, LEED, and voltammetry. Adsorption of (Bi)sulfate, Perchlorate, and Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem., 99 (1995) 13513
- [Tou82] S. Tougaard, P. Sigmund, *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*, Phys. Rev. B, 25 (7) (1982) 4452
- [Tou89] S. Tougaard, *Practical algorithm for background subtraction*, Surf. Sci., 216 (1989) 343
- [Vil87] J.R. Vilche, K. Jüttner, *Anion effects on the underpotential deposition of Lead on Cu(111)*, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1567
- [Wag80] C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, *Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis*, Anal. Chem., 52 (1980) 1445

- [Wah01] P. Wahl, *Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Blei auf Kupfer(111)*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2001**
- [Wan82] K. Wandelt, *Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers*, Surf. Sci. Reports, 2 (**1982**) 1
- [Wan97] L.-J. Wan, K. Itaya, *In situ scanning tunneling microscopy of Benzene, Naphtalene, and Anthracene adsorbed on Cu(111) in solution*, Langmuir, 13 (**1997**) 7173
- [Woh93] B. Wohlmann, *Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an elektrochemisch erzeugten Pt/Ru-Modellelektroden*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1993**
- [Woh96] B. Wohlmann, *Elektrochemische und oberflächenspektroskopische Messungen an wasserstoffaktiven Elektroden*, Dissertation, Universität Bonn, **1996**
- [Woh98] B. Wohlmann, Z. Park, M. Kruff, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *An in-situ and ex-situ study of chloride adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HCl solutions*, Colloids Surfaces A, 134 (**1998**) 15
- [Won92] E.K.L. Wong, K.A. Friedrich, J.M. Robinson, R.A. Bradley, G.L. Richmond, *Comparison of Cu(111) in aqueous electrolytes and in ultrahigh vacuum: An optical second harmonic generation study*, J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (5) (**1992**) 2985
- [Yub00] F. Yubero, A.R. González-Elipe, S. Tougaard, *Determination of growth mechanisms by X-ray photoemission and ion scattering spectroscopies: Application to thin iron oxide films deposited on SiO<sub>2</sub>*, Surf. Sci., 457 (**2000**) 24
- [Xu01] M.C. Xu, H.J. Qian, F.Q. Liu, K. Ibrahim, W.Y. Lai, S.C. Wu, *Ultrathin Pb film growth on Cu(111) studied by photoemission*, Solid State Commun., 117 (**2001**) 327

Abschließend möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Professor Dr. Klaus Wandelt für die Möglichkeit diese Arbeit in großer Eigenverantwortung anzufertigen und auf internationalen Tagungen vorzustellen,

Herrn Professor Dr. Moritz Sokolowski für die freundliche Übernahme des Korreferats,

Herrn Professor Dr. Helmut Baltruschat für die spontane Bereitschaft als Zweitprüfer einzuspringen und damit den angestrebten Prüfungstermin zu retten,

Peter Wahl für die sehr gute und schöne Zusammenarbeit. Die Diskussionen mit ihm und die daraus resultierenden Anregungen haben einen wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit,

Dr. Zin Park für die sehr ausführliche Einarbeitung in die Transferapparatur. Der Zusammenarbeit mit ihm verdanke ich wichtige Erfahrungen in der Transfertechnik,

Matthias Arenz für die kritische Korrektur der Arbeit, die dadurch klarer und verständlicher wurde. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für die gute Arbeitsatmosphäre im Büro,

Jörg Hommrich für einen wirklich interdisziplinären Meinungs austausch während meiner gesamten Zeit in der Abteilung und die stetige Bereitschaft zur Diskussion über vielfältige wissenschaftliche Themen,

Dr. Frauke Zbikowski für die kritische Durchsicht des Manuskripts und Glättung sprachlicher Mängel,

Dr. Michael Lennartz für die Einführung in die Elektrochemie und die gute Aufnahme ins Büro, die auch außerhalb des Instituts intensiviert wurde,

Daniel Rauprich für die Durchsicht der Arbeit auf Lesbarkeit,

und abschließend meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.