

***In situ* STM-Studie zum Anioneneinfluss auf die  
Abscheidung von Cadmium auf  
Kupferelektroden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität  
Bonn

vorgelegt von

**Joerg Hommrich**

aus Port of Spain (Trinidad and Tobago)

Bonn 2003



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt
2. Referent Prof. Dr. H. Baltruschat

Tag der Promotion:

**KAPITEL 1 EINLEITUNG \_\_\_\_\_ 5**

**KAPITEL 2 METHODISCHE GRUNDLAGEN \_\_\_\_\_ 9**

2.1	Die elektrolytische Doppelschicht _____	9
2.2	Grundlagen zur Metallabscheidung _____	12
2.3	Zyklische Voltammetrie _____	16
2.3.1	Allgemeines _____	16
2.3.2	Auswertung zyklischer Voltammogramme _____	18
2.4	In situ Rastertunnelmikroskopie _____	21
2.4.1	Der Tunneleffekt _____	21
2.4.2	Funktionsprinzip in situ STM _____	23
2.4.3	Rastertunnelmikroskopie in wässrigen Lösungen _____	24
2.5	Digitale Bildbearbeitung _____	26
2.5.1	Fourieranalyse und Fourierfilterung _____	26
2.5.2	Das Faltungstheorem _____	31
2.5.3	Der Korrelations-Algorithmus _____	34
2.5.4	Weitere Filter zur Bildbearbeitung _____	36

**KAPITEL 3 EXPERIMENTELLER AUFBAU \_\_\_\_\_ 39**

3.1	Aufbau des elektrochemischen STM _____	39
3.2	Aufbau der elektrochemischen Apparatur _____	42
3.3	Herstellung der Tunnelspitzen _____	43
3.4	Präparation der Elektrodenoberflächen _____	43

**KAPITEL 4 CHARAKTERISIERUNG DER SUBSTRATE 45**

4.1	Die Cu(111)-Elektrode _____	45
4.1.1	Cu(111) in verdünnter HCl _____	46
4.1.2	Cu(111) in verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _____	49
4.2	Die Cu(100)-Elektrode _____	51
4.2.1	Cu(100) in verdünnter HCl _____	52
4.2.2	Cu(100) in verdünnter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _____	53

**KAPITEL 5 CADMIUMABSCHIEDUNG AUF CU(111)\_\_\_ 57**

5.1	Literaturübersicht _____	57
5.2	Abscheidung in chloridhaltigem Elektrolyten _____	61
5.2.1	Elektrochemische Charakterisierung _____	61
5.2.2	<i>In situ</i> STM Untersuchung des Filmwachstums _____	65
5.2.3	<i>In situ</i> STM Untersuchung der Struktur des UPD-Filmes _____	72
5.2.4	Messungen zu Beginn der Volumenabscheidung _____	86
5.2.5	Film-Struktur im UPD-Anfangsbereich _____	88
5.2.6	Zusammenfassung und Diskussion _____	92
5.3	Abscheidung in sulfathaltigem Elektrolyten _____	101
5.3.1	Elektrochemische Charakterisierung _____	101
5.3.2	<i>In situ</i> Untersuchung des Filmwachstums _____	105
5.3.3	Zusammenfassung und Diskussion _____	107

## **KAPITEL 6 CADMIUMABSCHIEDUNG AUF CU(100)\_\_ 109**

6.1	Literaturübersicht _____	109
6.2	Abscheidung in chloridhaltigem Elektrolyten _____	110
6.2.1	Elektrochemische Charakterisierung _____	110
6.2.2	<i>In situ</i> Untersuchung des Filmwachstums _____	114
6.2.3	Auswertung der Struktur des UPD-Films _____	118
6.2.4	Messungen im Bereich der Wasserstoffentwicklung __	126
6.2.5	Auflösung der OPD-Schicht _____	131
6.2.6	Abstreifen der UPD-Schicht _____	134
6.2.7	Zusammenfassung und Diskussion _____	134
6.3	Abscheidung in sulfathaltigem Elektrolyten _____	141
6.3.1	Elektrochemische Charakterisierung _____	141
6.3.2	<i>In situ</i> Untersuchung des Filmwachstums _____	144
6.3.3	Zusammenfassung und Diskussion _____	147

## **KAPITEL 7 ZUSAMMENFASSUNG \_\_\_\_\_ 149**

## **KAPITEL 8 ANHANG: DER MOIRÉ-EFFEKT \_\_\_\_\_ 155**

8.1	Einleitung _____	155
8.2	Modellierung von Moiré-Strukturen _____	157
8.3	Simulation von Moiré-Strukturen _____	160
8.4	Algebraische Beschreibung von Koinzidenzstrukturen _____	162





# Kapitel 1 Einleitung

Die elektrochemische Abscheidung von Metallschichten spielt in einer Vielzahl industriell relevanter Prozesse eine große Rolle. So ist die galvanische Vergütung von Metalloberflächen eine gängige Technik zum Schutz vor Korrosion. Ebenfalls kommt mittlerweile bei der Herstellung von elektronischen Schaltkreisen die elektrochemische Erzeugung von Mikrostrukturen zum Einsatz [IBM, PAD03]. Weiterhin ist die Präparation von ferromagnetischen Schichten mit dem Ziel der Herstellung magnetischer Werkstoffe durch elektrochemische Abscheidung eine vielversprechende Anwendung [SCH97 A/B, SHI02] dieses Prinzips.

Die fortschreitende Miniaturisierung technischer Bauteile motiviert die Untersuchung und die gezielte Beeinflussung elektrochemisch erzeugter Strukturen auf möglichst kleiner Skala. Eine wichtige Fragestellung ist hierbei wie der Prozess der Abscheidung durch in der Lösung vorhandene Stoffe beeinflusst wird. So konnte durch Zugabe von Blei der Abscheidungsprozess von Silber auf Goldelektroden signifikant beeinflusst werden [SIE99, BRA99]: Durch kontinuierliche Abscheidung und Auflösung einer Bleischicht während der Abscheidung des Silbers konnten atomar glatte Silberfilme bis zu einer Schichtdicke von 200 Lagen erzeugt werden.

Ein massiver Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche kann durch die Adsorption von Anionen ausgeübt werden. Bei dem hier verwendeten Kupfer als Substratmaterial wurden insbesondere die Rekonstruktion der ersten Kupferlage (Sulfat/Cu(111)) [BRO99] und die Ausrichtungen der Substratstufen (Chlorid/Cu(100)) [VOG96] beobachtet .

In Ergänzung zu diesen starken Auswirkungen auf die Substratmorphologie wird in dieser Studie der Einfluss der in der Lösung befindlichen Anionen auf die Metallabscheidung untersucht.

Besonders geeignet und interessant sind hier Systeme, die eine sogenannte Unterpotentialabscheidung (UPD<sup>1</sup>) zeigen: Durch die Wechselwirkung des abgeschiedenen Metalls mit dem Substrat kommt es zur Abscheidung einer Monoschicht schon bei Potentialen positiver als das reversible Nernst-Potential. Dies bedeutet für das zu untersuchende System:

- Da nach der vollständigen Abscheidung der UPD-Schicht kein weiteres Wachstum (Volumenabscheidung) der Admetallschicht stattfindet, kann die Metallschicht mit einem hohen Grad an Reproduzierbarkeit untersucht werden. Im Gegensatz zum epitaktischen Wachstum im Ultrahochvakuum (UHV) muss keine Monolagenkalibrierung durchgeführt werden. Allein durch das Einstellen eines geeigneten Elektrodenpotentials entsteht exakt eine Monolage Admetall. Dieser messtechnische Vorteil macht Systeme, die eine Unterpotentialabscheidung zeigen, besonders geeignet für die Untersuchungen mit dem *in situ* Rastertunnelmikroskop (STM<sup>2</sup>).
- Die adsorbierenden Metall-Kationen stehen in Konkurrenz mit den eventuell noch adsorbierten Anionen. Die Struktur und Zusammensetzung ergibt sich somit aus dem Zusammenspiel der Wechselwirkungen der beteiligten Spezies: Hierbei kommt den Bindungsstärken von Substrat/Anion, Substrat/Admetall und Admetall/Anion eine zentrale Bedeutung zu. Da diese Wechselwirkungen zusätzlich von dem Potential der Elektrode abhängen, besteht die Möglichkeit, diese Interaktion der Bindungskräfte mit nur einem Parameter, dem Probenpotential zu beeinflussen.

Die Untersuchung der elektrochemischen Unterpotentialabscheidung stellt somit ein hochinteressantes Modellsystem für die Erforschung von Grenzflächenphänomenen überhaupt dar.

In dieser Studie wurde die Abscheidung von Cadmium auf einkristallinen Kupferelektroden der Orientierung (111) und (100) untersucht. Die Ab-

---

<sup>1</sup> **U**nderpotential **D**eposition

<sup>2</sup> **S**canning **T**unneling **M**icroscope

scheidung erfolgte in chlorid- bzw. in sulfathaltigen wässrigen Lösungen. Für diese Systeme wurden außer den im Rahmen dieser Doktorarbeit entstandenen Ergebnissen noch keine *in situ* STM Daten publiziert. Zur Cadmiumabscheidung auf Cu(111) in verdünnter HCl wurden jedoch bereits spektroskopische *ex situ* Daten veröffentlicht, die eine Aussage über Struktur und Zusammensetzung der Elektrode nach Transfer ins UHV machen. Diesen spektroskopischen Daten werden in dieser Studie *in situ* STM Aufnahmen der Elektrodenstruktur gegenübergestellt. Dies ist interessant, um den Einfluss des Elektrodentransfers, mit dem dabei zwangsläufigen Verlust der Potentialkontrolle, zu untersuchen. Wie sich später zeigen wird, kann gerade durch das Zusammenfassen dieser beiden komplementären Ansätze (*ex situ versus in situ*) eine besonders gute Beschreibung des Systems gegeben werden. Schließlich zeigt hier die *in situ* Rastertunnelmikroskopie ihre Stärken:

- Untersuchung der Elektroden in einer realistischen, elektrochemischen Umgebung.
- Abbildung der Oberflächenstruktur ohne Umweg über eine reziproke Darstellung (wie bei Beugungsmethoden).
- Die Möglichkeit dynamische und lokale Effekte mittels *in situ* STM zu untersuchen, macht diese Methode besonders für die elektrochemische Metallabscheidung interessant.

Neben diesen fundamentalen Fragenstellungen erhält die Untersuchung von Cadmiumfilmen durch die Möglichkeit der Abscheidung von Verbindungshalbleitern (CdS, CdTe, CdSe) eine weitere Motivation. Diese Verbindungshalbleiter zeigen interessante physikalische Eigenschaften. So kann zum Beispiel eine Abhängigkeit der Fluoreszenzstrahlung von der Partikelgröße in kolloidialen Lösungen von CdSe beobachtet werden [COL94]. Als Anwendung können diese Nanopartikel als Markierungen in biologischen Systemen verwendet werden [MIC01]. Weiterhin ist es Lieber et al. gelungen aus CdS-Nanodrähten einen Halbleiterlaser zu entwickeln [DUA03]. Die elektrochemische Präparation solcher Verbindungshalbleiter stellt eine

möglichen Ansatz zu Herstellung ähnlicher Nanostrukturen dar. So können nach einer Studie von Stickney et al. durch die elektrochemische Abscheidung epitaktische Schichten (ECALE<sup>3</sup>) solcher Verbindungsleiter mit relativ wenig Aufwand hergestellt werden [SUG92].

Diese Dissertationsschrift ist in folgende Kapitel gegliedert

**Kapitel 2** gibt eine kurze Zusammenfassung der hier verwendeten Methodik und erläutert grundlegende Konzepte der Elektrochemie. Hier wird auch Wert auf die für die Auswertung von *in situ* STM-Daten wichtige digitale Bildbearbeitung gelegt.

**Kapitel 3** beschreibt die in dieser Arbeit verwendete Apparatur.

**Kapitel 4** widmet sich dem Anioneneinfluss bei den hier verwendeten Grundelektrolyten auf die Substrate. Dieser Abschnitt kann als kurzer Literaturüberblick verstanden werden.

In **Kapitel 5** wird die Unterpotentialabscheidung von Cd auf Cu(111)-Elektroden untersucht. Hierbei wird der Einfluss von Chlorid- und Sulfationen auf den UPD-Prozess untersucht.

**Kapitel 6** präsentiert die *in situ* Messungen zur Unterpotentialabscheidung von Cd auf der Cu(100)-Oberfläche. Auch hier werden die Ergebnisse in verdünnter Schwefelsäure bzw. Salzsäure gegenüber gestellt.

**Kapitel 7** dient der Zusammenfassung und als Ausblick.

Im **Anhang** wird auf ein häufig beobachtetes Phänomen bei der Untersuchung von Oberflächen mittels STM eingegangen: Den Moiré-Effekt.

---

<sup>3</sup> Electrochemical Atomic Layer Epitaxy

# Kapitel 2 Methodische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Grundlagen der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie. Hierzu werden in kurzer Form die verwendeten Messmethoden und die zugrundeliegenden Phänomene und Modelle erläutert.

## 2.1 Die elektrolytische Doppelschicht

Dieser Abschnitt widmet sich der Phasengrenze der Elektrode zum Elektrolyten. Hier finden die für die Eigenschaften der Elektrodenoberfläche entscheidenden Prozesse statt, wie z .B. die Anlagerung von solvatisierten Ionen, die spezifische Adsorption von Ionen oder Desorption vorher adsorbierter Spezies. Darüber hinaus hat die Struktur und Zusammensetzung dieser Grenzfläche einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität der Elektrode. Die Untersuchung der Grenzfläche fest-flüssig ist daher wichtig für das Verständnis elektrochemischer Vorgänge.

Abbildung 2.1 illustriert gängige [HAM98, BOC, SCH96, LIP93] Modellvorstellungen zur elektrolytischen Doppelschicht. Das hier abgebildete Modell kann in drei Bereiche unterteilt werden:

I. Bereich: Hier adsorbieren Anionen und verlieren bei der Adsorption teilweise bis vollständig ihre Solvathülle (*spezifische Adsorption*). Die durch die Ladungsschwerpunkte dieser Anionen definierte Ebene wird in der Literatur *innere Helmholtzfläche* genannt.

II. Bereich: Durch die hier adsorbierenden Kationen wird die sogenannte *äußere Helmholtzfläche* gebildet. Der Unterschied zu Bereich I besteht darin, dass hier die Solvathülle nicht vollständig abgelöst wird.

III. Bereich: Dieser Teil wird die *diffusive Doppelschicht* genannt. Hier ist die Anordnung der Ionen nicht statisch, sondern durch eine Boltzmann-Statistik bestimmt.

Abbildung 2.1:  
Modell der  
Elektrochemischen  
Doppelschicht.

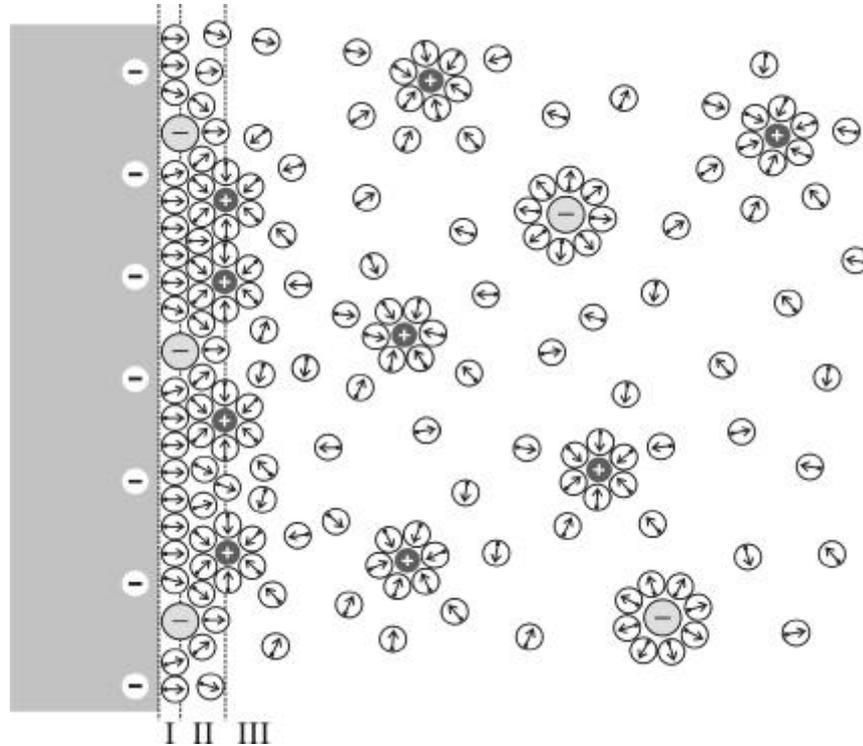


Abbildung 2.1 beschreibt die Verhältnisse an der Elektrodenoberfläche bei der spezifischen Adsorption von Anionen. In dieser Arbeit geht es hingegen um den Anioneneinfluss auf die Metallabscheidung, d.h. auf die Adsorption von Metallkationen. Deswegen wurde in Abbildung 2.2 das eben gezeigte Modell modifiziert, um eine adäquate Beschreibung der Doppelschicht bei negativeren Elektrodenpotentialen zu erzielen. Abbildung 2.2 zeigt ebenfalls eine Elektrodenoberfläche auf der eine Anionenspezies spezifisch adsorbiert ist. Eine solche Situation kann selbst dann auftreten, wenn auf der Elektrode negative Überschussladungen vorherrschen [HAM98]. Als Folge der in Abbildung 2.2 skizzierten negativen Überschussladung lagern sich nun Kationen an die Elektrodenoberfläche an. Bei der hier gezeigten Situation handelt es sich um einen der Metallabscheidung vorangehenden Zustand. Abbildung 2.2 zeigt, warum ein Anioneneinfluss auf die Metalladsorption zu erwarten ist. Stehen die Adsorption der metallischen Kationen und die der spezifisch adsorbierten in Konkurrenz, so hat dies einen Ein-

fluss auf Bildung, Struktur und Zusammensetzung der entstehenden Admetallschicht.

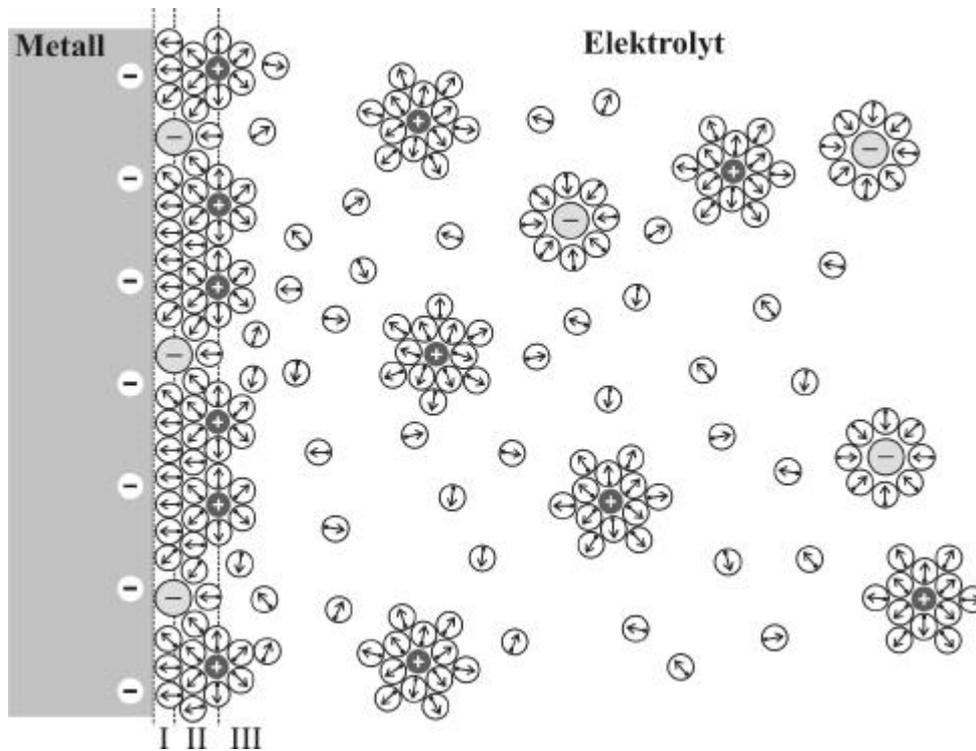


Abbildung 2.2:  
Spezifisch adsorbierte  
Anionen bei gleich-  
zeitiger Anlagerung  
noch solvatisierter  
Kationen [HAN83,  
HAM98]

Aus der im obigen Modell beschriebenen Ladungsverteilung in den Bereichen I bis III ergibt sich folgender, schematischer Potentialverlauf:

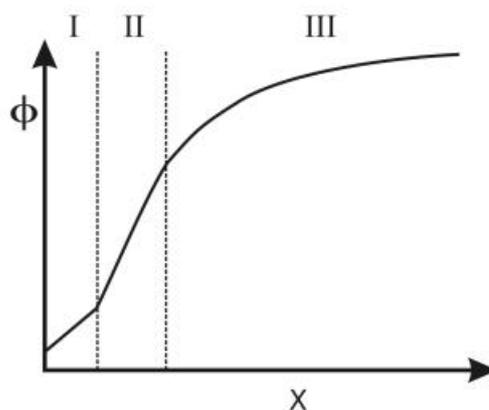


Abbildung 2.3:  
Potentialverlauf  
entsprechend dem  
Modell in Abbildung  
2.1

In Bereich I und II wird der Bereich zwischen den Helmholtzflächen als ladungsträgerfrei idealisiert, so dass nach Integration der Poisson-Gleichung (2.1) ein linearer Potentialverlauf folgt (Gleichung (2.2)).

$$\frac{d^2\mathbf{f}}{dx^2} = -\frac{\mathbf{r}(x)}{\mathbf{e}_r\mathbf{e}_0} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{d\mathbf{f}}{dx} \equiv \text{const} \quad (2.2)$$

Ein Ansatz nach Boltzmann ergibt für die Ionen der Sorte  $i$  im Bereich III folgende Dichteverteilung (Gleichung (2.3)). Die dazugehörige Poisson-Gleichung (Gleichung (2.4)) kann näherungsweise gelöst werden [SCH96] und zeigt einen exponentiellen Verlauf wie in Abbildung 2.3 angedeutet.

$$\mathbf{r}_i(x) = \mathbf{r}_i^0 e^{-z_i e_0 \mathbf{f}(x) / k^{-1} T^{-1}} \quad (2.3)$$

$$\frac{d^2\mathbf{f}}{dx^2} = -\frac{\mathbf{r}(x)}{\mathbf{e}_r\mathbf{e}_0} = \frac{1}{\mathbf{e}_r\mathbf{e}_0} \sum_i \mathbf{r}_i^0 e^{-z_i e_0 \mathbf{f}(x) / k^{-1} T^{-1}} \quad (2.4)$$

## 2.2 Grundlagen zur Metallabscheidung

Taucht man eine metallische Elektrode in eine elektrolytische Lösung besteht in der Regel kein Gleichgewicht zwischen Lösung und Elektrode. Metallatome können von der Elektrode in Lösung gehen. Dadurch kommt es zu einer Aufladung der Elektrode, die dem weiteren Auflösen der Elektrode entgegenwirkt. Um diesen Sachverhalt zu beschreiben, muss das *chemische Potential* (Gleichung (2.5)) um einen weiteren Term zum *elektrochemischen Potential* (Gleichung (2.6)) erweitert werden.

$$\mathbf{m}_i = \mathbf{m}_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{m}_i = \mathbf{m}_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \mathbf{j} \quad (2.6)$$

$\varphi$  bezeichnet hier das elektrische Potential der betreffenden Phase.  $F$  ist die Faradaykonstante und  $a_i$  ist die Aktivität der Spezies  $i$  in Lösung.

Bei den hier beteiligten Phasen handelt es sich um die Elektrolytphase und die metallische Phase der Elektrode. Im Falle des elektrochemischen Gleichgewichts zwischen diesen beiden Phasen (Gleichung (2.7)), ergibt sich als elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung der in Gleichung (2.8) aufgeführte Term.

$$\Delta m = m(Me) - m(Lsg) = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta j = j_{Me} - j_{Lsg} = \frac{\Delta m^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (2.8)$$

Wird das Elektrodenpotential auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE<sup>1</sup>) bezogen<sup>2</sup> beschreibt man diesen Zusammenhang durch die Nernst-Gleichung:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (2.9)$$

Bei regelbarem Elektrodenpotential kann obiges Gleichgewicht aufgehoben werden: Bei hinreichend negativem elektrischen Potential der Elektrode kommt es zur Abscheidung der in der Lösung befindlichen Kationen.

Liegt der Fall vor, dass es sich bei den gelösten Metallionen um die dem Elektrodenmaterial entsprechenden Kationen handelt, dann besteht die neu gebildete Metallschicht aus dem gleichen Material wie das Elektrodenvolumen. Es liegt hier also eine Volumen- oder *Bulk*abscheidung des Metalls vor. Da die bei der Abscheidung auftretenden kinetischen Begrenzungen

---

<sup>1</sup> Normal Hydrogen Electrode

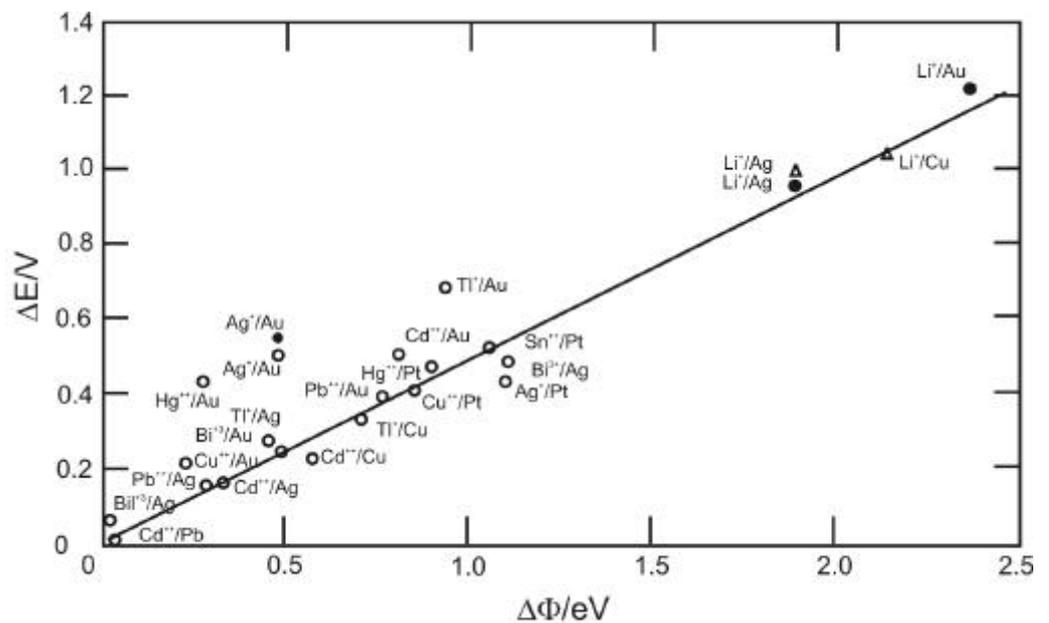
<sup>2</sup> Dies ist nötig, da die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode experimentell nur schwer zugänglich ist.

sich in sogenannten Überspannungen äußern, erfolgt die Metallabscheidung erst bei Potentialen jenseits des Gleichgewichtspotentials, was den Namen *Überpotentialabscheidung* für diese Elektrodenreaktion begründet.

Scheidet man hingegen ein vom Elektrodenmaterial abweichendes Metall ab, kann es durch Wechselwirkungen zwischen Admetall und Elektrodenmaterial zur sogenannten *Unterpotentialabscheidung* kommen. Hierunter versteht man die Abscheidung bei Elektrodenpotentialen, die positiver als das reversible Nernst-Potential sind. Die Verschiebung der Unterpotentialabscheidung hängt von der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten der beteiligten Metalle ab. Dies kann mit zwei Effekten erklärt werden [SCH96]:

- Die Oberflächenenergie von Metallen korreliert mit der Austrittsarbeit. Die Abscheidung eines Metalls mit geringerer Austrittsarbeit ergibt also einen energetischen Vorteil, der sich im Abscheidungspotential äußert.
- Durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten kommt es zu einem Elektronenfluss und einem zusätzlichen Kontaktpotential, was ebenfalls zu einer Absenkung der Gesamtenergie des Systems führt.

Abbildung 2.4:  
Verschiebung der  
Unterpotential-  
abscheidung gegen  
die Differenz der  
Austrittsarbeiten  
nach [KOL74]



Experimentell konnte gezeigt werden, dass diese Verschiebung ( $\Delta E$ ) proportional zur Differenz der Austrittsarbeiten ( $\Delta\Phi$ ) der betreffenden Metalle ist [KOL74, TRA75, TRA76]. Kolb et al. fanden für polykristalline Elektroden den in Abbildung 2.4 skizzierten Zusammenhang [KOL74].

Die in Abbildung 2.4 gezeigte Ausgleichsgerade ergab:

$$\Delta E = 0,5 \cdot \Delta\Phi \quad (2.10)$$

Eine theoretische Herleitung des Zusammenhangs zwischen  $\Delta E$  und  $\Delta\Phi$  fand Leiva basierend auf thermodynamischen Rechnungen [LEI93].

Durch die Unterpotentialabscheidung (UPD<sup>3</sup>) kommt es zur Ausbildung einer Monoschicht des Fremdmetalls.

Die in der Literatur erwähnten UPD-Strukturen können in zwei Klassen unterteilt werden:

- Offene Überstrukturen, die durch koadsorbierende Anionen stabilisiert werden. Wie z.B. Cu/Pt(111) und Cu/Au(111) [SAS91, MIC92, GOM95, MAR95].
- Dichtgepackte Strukturen, die mitunter kleinere interatomare Abstände aufweisen als dies in der entsprechenden Volumenstruktur der Fall ist. Diese Strukturen sind meist zur Unterlage inkommensurabel. Ein Beispiel hierfür ist die Abscheidung von Blei auf Silber [TON92].

Im Gegensatz zur Untersuchung des Wachstums von Metallfilmen im UHV<sup>4</sup> haben hier die in der Lösung vorhandenen Anionen einen strukturierenden Einfluss auf die Admetallschicht.

---

<sup>3</sup> Underpotential Deposition

<sup>4</sup> Ultrahigh Vacuum

## 2.3 Zyklische Voltammetrie

### 2.3.1 Allgemeines

Die zyklische Voltammetrie stellt eine der Standardmethoden der Elektrochemie dar. In zyklischen Voltammogrammen können Elektrodenvorgänge als charakteristische Stromverläufe beobachtet werden. Mit zyklischer Voltammetrie können so elektrochemische Reaktionen auf ihre Reaktionskinetik quantitativ untersucht werden. Auch qualitative Aussagen, wie z.B. über die Präparation der Elektrodenoberfläche können mit dieser Methode getroffen werden.

Bei der zyklischen Voltammetrie wird von einem Funktionsgenerator ein zwischen zwei Umkehrpunkten lineares Potentialprofil (Dreiecksspannung) als Elektrodenpotential vorgegeben (Soll-Wert der Regelung) und vom Potentiostaten regeltechnisch eingestellt. Der hierbei durch die zu untersuchende Elektrode fließende Strom wird gegen das Elektrodenpotential in einem sogenannten Voltammogramm aufgetragen. Wichtige Parameter der hier beschriebenen Messung sind die Umkehrpunkte der Dreiecksspannung (kathodische und anodische Grenzen) und die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den hier verwendeten experimentellen Aufbau. Die zu untersuchende Elektrode wird als Arbeitselektrode (AE) gegen einen Platindraht als Gegenelektrode (GE) geschaltet. Das Elektrodenpotential von AE wird stromlos von der Referenzelektrode gemessen und vom Potentiostaten zur Regelung erfasst (Ist-Wert der Regelung). Durch den Potentiostaten wird der durch die Arbeitselektrode fließende Strom nun so geregelt, dass die Abweichung von der Potentialvorgabe möglichst gering wird. Der in Abbildung 2.5 skizzierte Aufbau entspricht der typischen Dreielektrodenanordnung [HAM98].

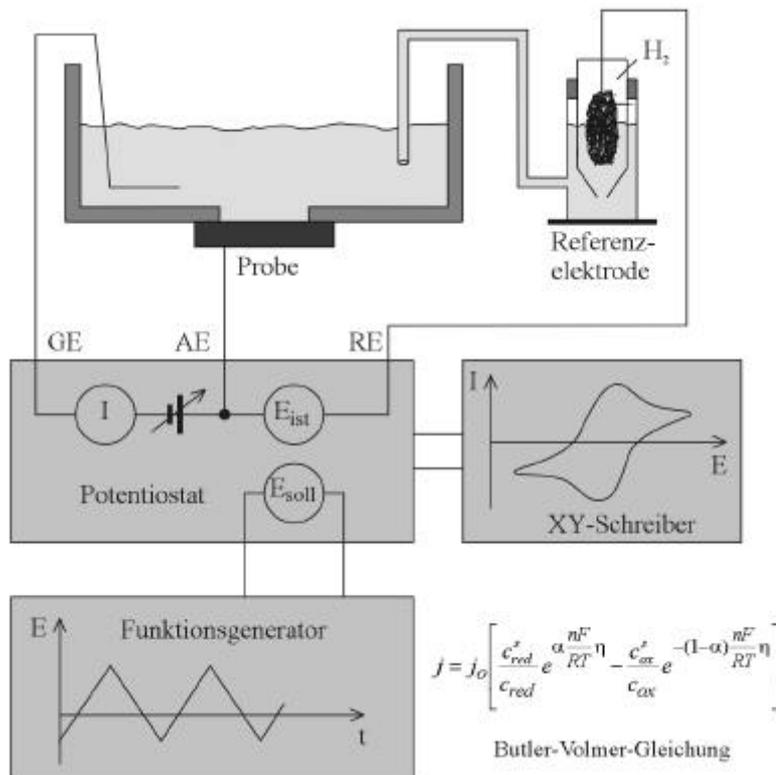
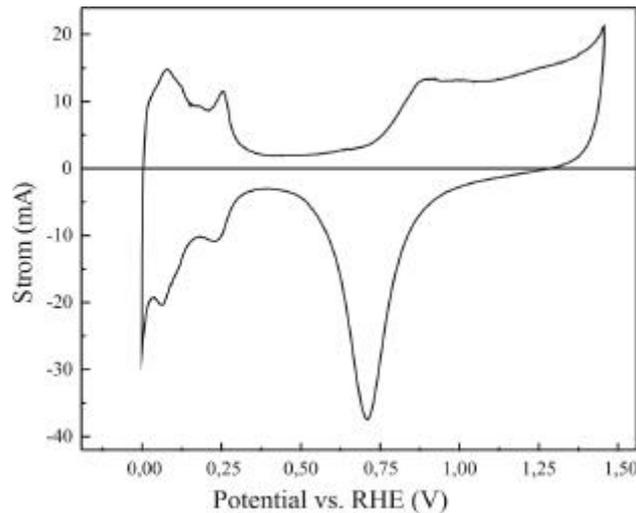


Abbildung 2.5:  
Typische Drei-  
elektrodenanordnung  
bei der zyklischen  
Voltammetrie

Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch das zyklisches Voltammogramm (CV<sup>5</sup>) von polykristallinem Pt in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Geht man von 0,4 V in positive Richtung zeigt sich die Adsorption von Sauerstoff als positiver Strom, welcher bei noch positiveren Potentialen in die Sauerstoffentwicklung übergeht. Wenn sich das Potential wieder zu kleineren Werten bewegt, manifestiert sich die Desorption von Sauerstoff als deutliche Stromspitze. Ab etwa 0,3 V folgt die Adsorption von Wasserstoff, die in die Wasserstoffentwicklung bei 0 V übergeht. Im anodischen Rücklauf beobachtet man im CV die Desorption des zuvor adsorbierten Wasserstoffs. Der strukturlose Bereich zwischen den eben beschriebenen Stromwellen wird als Doppelschichtbereich bezeichnet. Die hier auftretenden Ströme sind nicht Ausdruck einer elektrochemischen Reaktion an der Elektrode, sondern erklären sich durch die Aufladung der Doppelschicht.

<sup>5</sup> Cyclic Voltammetry

Abbildung 2.6:  
Zyklisches  
Voltammogramm  
von polykristallinem  
Platin in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



### 2.3.2 Auswertung zyklischer Voltammogramme

Durch Integration der Stromspitzen im CV wird die ausgetauschte Ladungsdichte  $Q$  bestimmt, die im Potentialintervall  $[U_A, U_K]$  geflossen ist ( $A$  bezeichnet die aktive Fläche der Elektrode):

$$Q = \frac{1}{Av} \int_{U_A}^{U_K} I(U) dU \quad (2.11)$$

Bei bekannter Elektrosorptionswertigkeit  $n$ , welche die Zahl der pro adsorbierenden Ions ausgetauschten Elektronen darstellt, berechnet sich die Bedeckung  $\Gamma$  der Elektrode mit der adsorbierenden Ladung:

$$\Gamma = \frac{Q}{n} \quad (2.12)$$

Die Zahl  $n$  ist allerdings nicht notwendigerweise gleich der Wertigkeit der in der Lösung vorhandenen Ionen, da auch eine nicht vollständige Entladung von Ionen auftreten kann.

Aus der relativen Lage der während der Adsorption bzw. Desorption auftretenden Stromspitzen kann auf die Kinetik des jeweiligen Elektrodenprozesses geschlossen werden.

Nach [BOC] ist eine Elektrodenreaktion **reversibel**, wenn der zugrunde liegende Prozess zu jeder Zeit durch ein Reaktionsgleichgewicht beschrieben werden kann. Das dem entgegengesetzte Extrem liegt vor, wenn keine Rückreaktion stattfinden kann. Dies wird in Ref. [BOC] als eine **irreversible** Reaktion definiert. Zwischen diesen beiden Extremfällen befinden sich Systeme, bei denen eine kinetische Hemmung der Elektrodenreaktion vorliegt, so dass das Einstellen des Gleichgewichts nicht instantan erfolgen kann.

Phänomenologisch betrachtet äußert sich der Grad der Reversibilität einer Elektrodenreaktion in der Lage der Stromspitzen der CVs des elektrochemischen Systems: Bei kinetisch nicht gehemmten Prozessen verändern sich die Peakpotentiale von Adsorption und Desorption nicht mit der Vorschubgeschwindigkeit [HAM98]. Eine kinetische Hemmung zeigt sich hingegen in einer mit der Vorschubgeschwindigkeit zunehmenden Aufspaltung der jeweiligen Peaks im zyklischen Voltammogramm [HAM98].

Um die Abhängigkeit der Voltammogramme von der Vorschubgeschwindigkeit zu untersuchen, werden meist Serien mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen. Hierbei wird beobachtet, wie sich die Lage und Höhe der Stromspitzen verändert, was zu einer weiteren Beschreibung der Elektrodenprozesse verwendet wird: So zeigt sich bei diffusionsbestimmten Elektrodenprozessen eine Abhängigkeit der Peakhöhe  $I_p$  von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Gleichung (2.13)) [SRI66, ANG78].

$$I_p \propto \sqrt{v} \quad (2.13)$$

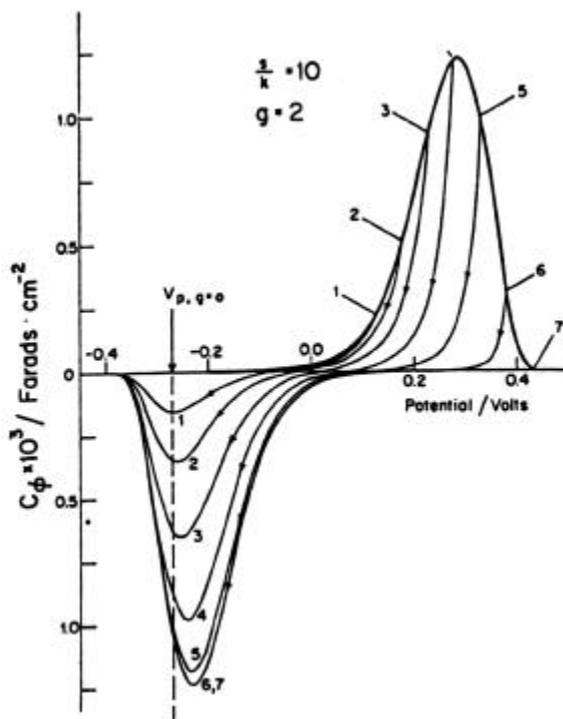
Handelt es sich jedoch um einen durch den Ladungsaustausch einer adsorbierten Spezies kinetisch bestimmten Prozess, so gilt sowohl für reversible als auch nicht reversible Prozesse Gleichung (2.14) [BOC].

$$I_p \propto \nu \quad (2.14)$$

Für nicht reversible Elektrodenprozesse verschiebt sich die Position  $E_p$  der Stromspitzen mit dem Logarithmus der Vorschubgeschwindigkeit, so das gilt [BOC]:

$$E_p(\nu) \propto \ln \nu \quad (2.15)$$

Abbildung 2.7:  
Simulation der  
Abhängigkeit der  
kathodischen  
Peakpotentiale vom  
Umkehrpotential.  
Aus [BOC]



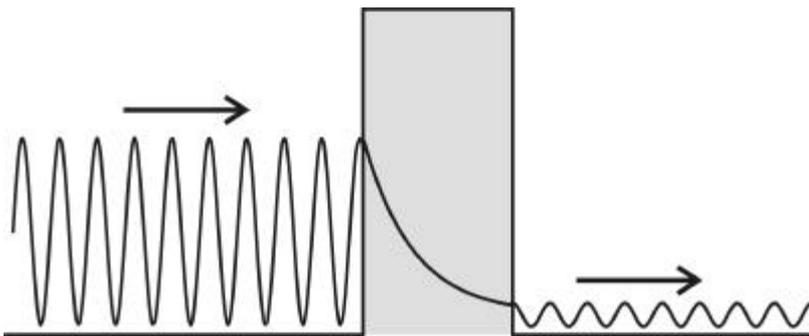
Durch Variation des Umkehrpotentials können Rückschlüsse auf die lateralen Wechselwirkungen der Adsorbatspezies in der Adsorbatschicht gezogen werden [BOC]: Variiert man innerhalb des Bereiches einer Stromwelle die Grenzen der Potentialrampe, so können unterschiedliche (Submonolagen) Bedeckungen der adsorbierten Spezies erzeugt werden. Bei der anschließenden Desorption der Adschicht werden entsprechend unterschiedliche Ladungen detektiert. Im Falle einer lateralen Wechselwirkung innerhalb der Adschicht zeigt sich eine Abhängigkeit von der deponierten Bedeckung [ANG77] (siehe Abbildung 2.7).

## 2.4 In situ Rastertunnelmikroskopie

Die Grundlagen der (*in situ*) Rastertunnelmikroskopie (STM<sup>6</sup>) sind bereits in Lehrbüchern [CHE93, WIE94] und Übersichtsartikeln [BES96, GEW97, ITA98, MOF99, KOL00, TAO00] detailliert beschrieben worden. Hier wird daher lediglich ein kurzer Überblick über die wichtigsten Aspekte gegeben.

### 2.4.1 Der Tunneleffekt

Der Tunneleffekt ist eine Folge der Welle-Teilchen Dualität mikroskopischer Teilchen. Trifft ein solches Teilchen auf eine Barriere, die es eigentlich nach der klassischen Theorie nicht überwinden könnte, so besteht trotzdem eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit, dieses nach der Barriere zu detektieren (siehe Abbildung 2.8).



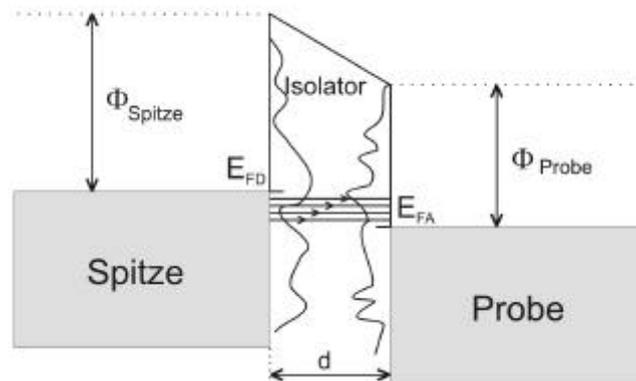
*Abbildung 2.8:  
Wahrscheinlichkeitsamplitude einer quantenmechanischen Wellenfunktion beim Durchtunneln einer Potentialbarriere*

Wie oben illustriert trifft das Teilchen auf einen Potentialanstieg. Da die Höhe des Potentialwalls die Energie des Teilchens übersteigt, wäre nach der klassischen Theorie der graue Bereich für das Teilchen nicht erlaubt. Statt dessen fällt nach den Gesetzen der Quantenmechanik in dem „verbotenen Bereich“ (grauer Kasten), die Wahrscheinlichkeitsamplitude exponentiell ab. Das Prinzip des Tunneleffektes wurde erstmals von G. Gamow 1928 auf den  $\alpha$ -Zerfall angewendet [MAY85]. Obwohl schon lange theoretisch und experimentell untersucht, sorgte der Tunneleffekt noch vor wenigen Jahren für kontroverse Diskussion [NIM98]. Die Kontroverse bestand hier in der Interpretation der Gruppengeschwindigkeit von Wellenpaketen beim Überwinden von Tunnelbarrieren.

<sup>6</sup> Scanning Tunneling Microscope

Der Tunneleffekt ist die Grundlage der in dieser Arbeit zentralen Messmethode, der Rastertunnelmikroskopie. Hierbei wird der elektrische Strom von Elektronen, welche die Potentialbarriere zwischen der Probe und einer Metallspitze tunnelnd überwinden, als Messsignal verwendet. Stellt man sich hier nämlich das System aus Probe und Spitze als Metall-Isolator-Metall-Kontakt vor, so zeigt sich, dass auch hier das Prinzip des Tunneleffekts anwendbar ist: Bei sehr geringem Abstand von Probe und Spitze überlappen sich die Wellenfunktionen von Probe und Spitze über die Potentialbarriere hinweg und Elektronen können zwischen den beiden Metallflächen ausgetauscht werden. Legt man zwischen diesem Tunnelkontakt eine Spannung (Bias-Spannung) an, so kann ein Strom zwischen Spitze und Probe detektiert werden (Tunnelstrom  $I_t$ ). Abbildung 2.9 illustriert diesen Sachverhalt.

Abbildung 2.9:  
Die Tunnelbarriere  
zwischen Spitze und  
Probe als Metall –  
Isolator – Metall  
Tunnelkontakt nach  
Ref. [HEN94]



Nach Bardeen folgt dieser Tunnelstrom aus einer Überlagerung der elektronischen Zustände von Probe und Spitze [BAR61]. Hamann und Tersoff modellierten die elektronische Struktur der Spitze unter der Annahme einer kugelförmigen Spitze in einem s-Wellen-Modell. Sie fanden folgende Proportionalität des Tunnelstromes:

$$I_t \propto U_b e^{-2k(R+z)} \mathbf{r}_P(r_0, E_F) \quad (2.16)$$

$$E = mc^2, \quad k := \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$$

In Gleichung (2.16) taucht nur noch die lokale Elektronendichte  $\rho_P$  der Probe am Fermi-niveau der Elektrode auf. Die Variable  $R$  bezeichnet den Krümmungsradius der Spitze. Gleichung (2.16) zeigt ebenfalls, dass der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand der Spitze zur Probe abhängt. Dank dieses Zusammenhangs ist es möglich, die Spitze über die Regelung des Tunnelstroms sehr nahe (wenige Å [MOF99]) kontrolliert über der Probe zu positionieren. Dieser geringe Abstand ist nötig, da nach Tersoff et al. das Auflösungsvermögen vom Abstand ( $z$ ) abhängt [TER]:

$$L \propto \sqrt{R+z} \quad (2.17)$$

Bei solchen kleinen Abständen treten Wechselwirkungen ähnlich einer Bindung auf [CHE93, WIE94].

### 2.4.2 Funktionsprinzip in situ STM

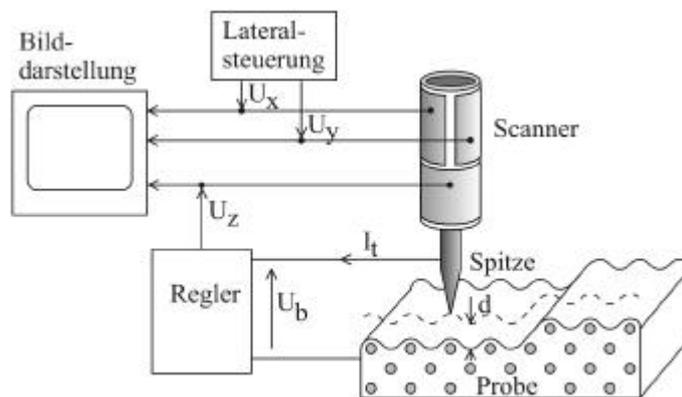
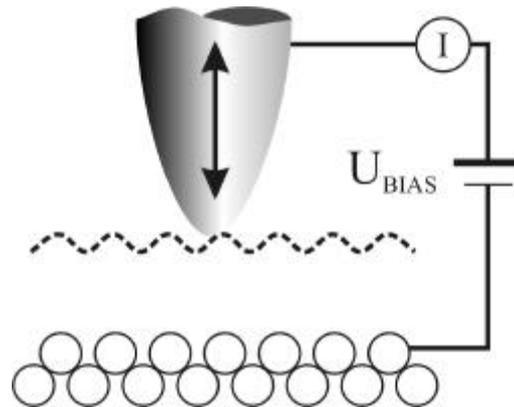


Abbildung 2.10:  
Grundprinzip der  
Rastertunnelmikro-  
skopie [HEN94,  
WIL99A]

Abbildung 2.10 zeigt das Messprinzip der Rastertunnelmikroskopie. Eine Spitze wird mit Hilfe einer Piezokeramik sowohl lateral als vertikal über die Probe bewegt. Der dabei registrierte Tunnelstrom wird von der Elektronik gemessen und kann zur Regelung der Spitzenhöhe verwendet werden. (siehe Abbildung 2.11)

Abbildung 2.11:  
Rastern mit  
konstanten Strom  
und variable  
Spitzenhöhe

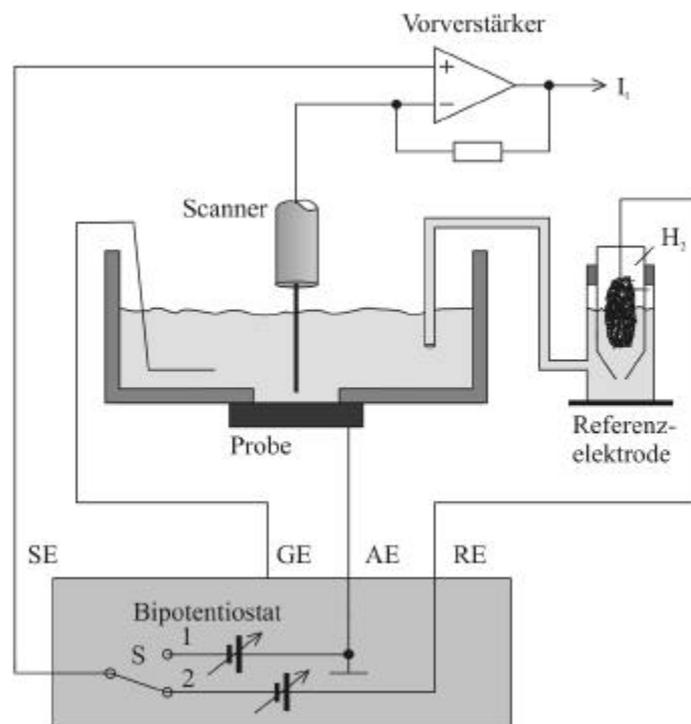
nach [HEN94]



In diesem Konstantstrom-Modus wird die Spitzenhöhe so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant ist. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten STM-Aufnahmen wurden mit diesem Messmodus aufgenommen. Die Regelung des Spitzenabstands erfolgt durch eine PI-Regelung [WIL99A].

### 2.4.3 Rastertunnelmikroskopie in wässrigen Lösungen

Abbildung 2.12:  
Vierelektrodenan-  
ordnung aus  
[WIL99A]



Bei *in situ* Messungen elektrochemischer Systeme stellt die Tunnelspitze ebenfalls eine Elektrode dar. Die klassische Dreielektrodenanordnung wird

so zu einer Vierelektrodenanordnung ergänzt. Mit Hilfe eines Bipotentiostaten kann das Potential von Spitze und Probe unabhängig von einander geregelt werden (siehe Abbildung 2.12). Mit der Tunnelspitze als vierte Elektrode, können nun neben dem Tunnelstrom auch Faradayströme, die von einer Reaktion an der Spitze herrühren, auftreten. Diese Ströme können leicht die Größe möglicher Tunnelströme überschreiten. In der Praxis können diese elektrochemischen Ströme durch eine sorgfältige Isolierung der Spitze und durch die Wahl des Spitzenpotentials unterdrückt werden. Das einfache, eindimensionale Modell des Tunneleffektes im Vakuum, welches oben beschrieben wurde, sagt einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Strom und Spitzenabstand voraus.

$$I \propto e^{-1.025\sqrt{\Phi} \cdot s} \quad (2.18)$$

Im Falle von elektrochemischen *in situ* STM-Messungen stellt sich allerdings die Frage, ob das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Messung hat. Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, haben Lindsay et al. die Höhe  $\Phi$  (Gleichung (2.18)) der Tunnelbarriere bestimmt [PAN93, VAU95]. Hierbei zeigen sich Abweichungen von der in Gleichung (2.18) ausgedrückten exponentiellen Abhängigkeit. Als Barrierenhöhen wurden Werte im Bereich von 1 eV bis 2.5 eV gemessen, welche kleiner sind als die Vakuumbarriere ( $\Phi \approx 4$  eV). Diese Abweichung kann auf einen indirekten Tunnelprozess über Zwischenzustände in der elektrochemischen Doppelschicht (siehe Abbildung 2.1) zurückgeführt werden [HAL95]. Auch bewirkt die Polarisierbarkeit des Wasser ( $\epsilon_r=1,88$ ) ein Absenken der Tunnelbarriere [MOF99]. Eine weitere Abweichung ist die Abhängigkeit der Tunnelbarriere von der Polarität der Biasspannung. So beobachteten Hong et al. eine starke Asymmetrie des Tunnelstromes in Bezug auf die Biasspannung [HON98], welche nach theoretischen Rechnungen mit einer Umorientierung der Wassermoleküle auf der STM-Spitze erklärt werden können [BEN97, TAO00].

## 2.5 Digitale Bildbearbeitung

Da in dieser Arbeit Algorithmen der digitalen Bildverarbeitung verwendet wurden, soll in diesem Kapitel auf die mathematischen Grundlagen der digitalen Filterung und Auswertung von zweidimensionalen Datensätzen eingegangen werden. Durch digitale Filterung können interessante Details hervorgehoben und nicht relevante Bildanteile (wie z.B. Rauschen und linienförmige Artefakte) entfernt werden. Die digitale Bildverarbeitung dient hier also zur Verstärkung der zu einer Aussage herangezogenen Bildmerkmale. Im Vergleich zur Abbildung auf einem Computer-Monitor weisen gedruckte STM-Bilder eine geringere Zahl an Graustufen auf. Daher ist es oft nötig die Bilddaten digital zu bearbeiten. Diese Art der Bildbearbeitung stellt unter Umständen eine starke Manipulation der Bilddaten dar. Deshalb ist es hier notwendig, die wichtigsten Verfahren der digitalen Bildbearbeitung zu erläutern.

In dieser Arbeit wurden Methoden der Bildverarbeitung zur Auswertung verwendet: So wurde das Moiré-Muster, welches bei dem System Cd/Cu(111) in HCl auftritt in hochfrequente und niederfrequente Anteile zerlegt (Fourieranalyse). Anhand des später erläuterten Algorithmus zur Erstellung von Korrelationsbildern, können interatomare Abstände sehr genau ausgewertet werden.

### 2.5.1 Fourieranalyse und Fourierfilterung

Mit Hilfe der Fourieranalyse können die bei den STM-Messungen auftretenden Bilder in Wellen der Form  $e^{i(k_x \cdot x + k_y \cdot y)}$  zerlegt werden. Wobei die Variablen  $k_x$ ,  $k_y$  für die Komponenten des Wellenvektors der ebenen Welle stehen. Der Anteil für die Welle  $e^{i(k_x \cdot x + k_y \cdot y)}$  ergibt sich aus der Fouriertransformierten  $F(k_x, k_y)$ :

$$F(k_x, k_y) = \frac{1}{2p} \iint b(x, y) \cdot e^{-i(k_x \cdot x + k_y \cdot y)} \quad (2.19)$$

Die Funktion  $b(x,y)$  in Gleichung (2.19) stellt die Bilddaten dar. Da diese Bilddaten in der Regel diskrete Daten sind und als sogenannte Pixel in einer Bildmatrix (Bitmap) abgelegt sind, wird hier die diskrete Form der Fouriertransformierten verwendet:

$$F(k_x, k_y) = \frac{1}{2^p} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{M-1} B(k, l) \cdot e^{-i(k_x \cdot x_k + k_y \cdot y_l)} \quad (2.20)$$

In Gleichung (2.20) stellt  $B(k,l)$  die Bildmatrix der Größe  $N \times M$  dar. Die bei den STM - Messungen entstehenden Bildmatrizen sind in der Regel quadratisch (d.h.  $M=N$ ).

Auf Cooley und Tukey geht der Algorithmus der *schnellen Fourier-Transformation (FFT)*<sup>7</sup> zurück [COO65]. Da dieses Rechenverfahren große Einsparungen an Rechenzeit bedeutet, wurden sämtliche Fourier-Transformationen in dieser Arbeit mit diesem Algorithmus berechnet. Die schnelle Fourier-Transformation bildet die Bildmatrix ebenfalls wieder auf eine Bildmatrix ab.

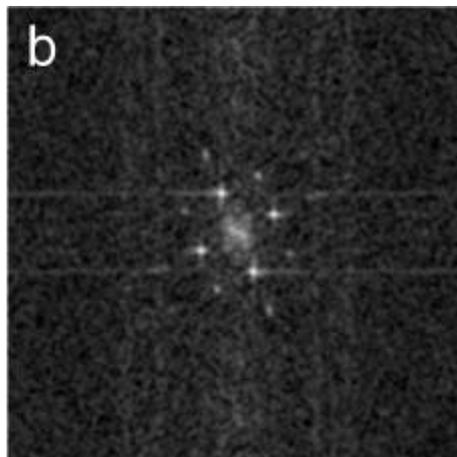
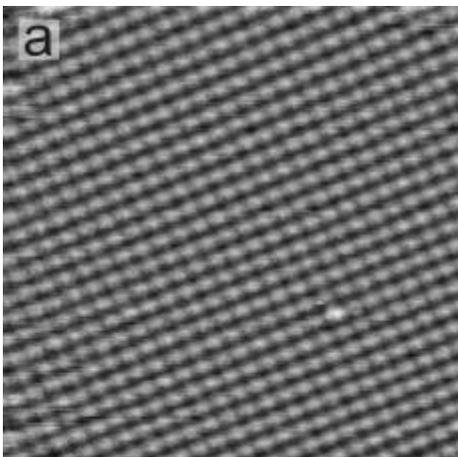


Abbildung 2.13:  
a) Quadratische Chloridstruktur auf Cu(100)  
b) Powerspektrum von Abbildung a)

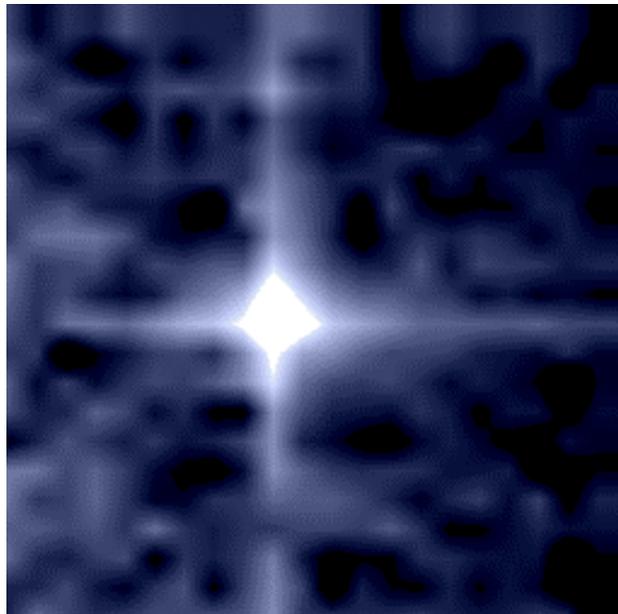
Beide Abbildung sind in Folge von Drift leicht verzerrt

Da die Elemente dieser zweiten Bildmatrix komplexe Zahlen sind, wird die 2D Fourier-Transformierte in der Regel als sogenanntes Leistungsspektrum

<sup>7</sup> Fast Fourier Transformation. Zur weiteren Erklärung dieses Rechenverfahrens siehe z.B. [VRI95]

(auch *Powerspektrum*<sup>8</sup> genannt) visualisiert. Im Powerspektrum befinden sich die Betragsquadrate der komplexwertigen Fourier-Transformierten. Abbildung 2.13 zeigt ein Beispiel für ein Powerspektrum eines STM-Bildes. Deutlich ist zu erkennen, wie sich die quadratische Symmetrie der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ -Struktur von Cl auf Cu(100) im Powerspektrum widerspiegelt. Abbildung 2.13 b) zeigt zum einen helle Impulse entsprechend den reziproken Gittervektoren der Struktur, zum anderen sind auch Linearkombinationen dieser Vektoren zu erkennen. Diese Impulse zeigen die Anteile der höheren Harmonischen in Abbildung 2.13 a). Es fällt auf, dass die Impulse im Powerspektrum sternförmig sind (siehe Abbildung 2.14).

*Abbildung 2.14:  
Ausschnitt einer der  
Hauptspots in  
Abbildung 2.13 b).  
Deutlich ist eine  
sternförmige  
Verzeichnung zu  
erkennen.*



Diese sternförmige Verzeichnung ist Folge des quadratischen Bildausschnitts. Da dieser eine endliche Größe hat, kann man die quadratische Form des Bildes auch als Multiplikation mit einer quadratischen Fensterfunktion interpretieren, was nach dem Faltungstheorem (siehe weiter unten) Auswirkungen auf das Fourierspektrum hat.

---

<sup>8</sup> Diese Bezeichnungen entstammen der Verarbeitung elektromagnetischer Signale: Das Betragsquadrat der Feldstärke einer Welle ist proportional zur Leistungsdichte.

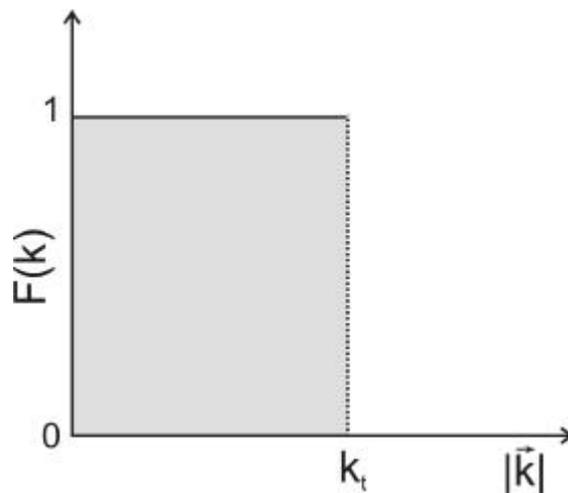
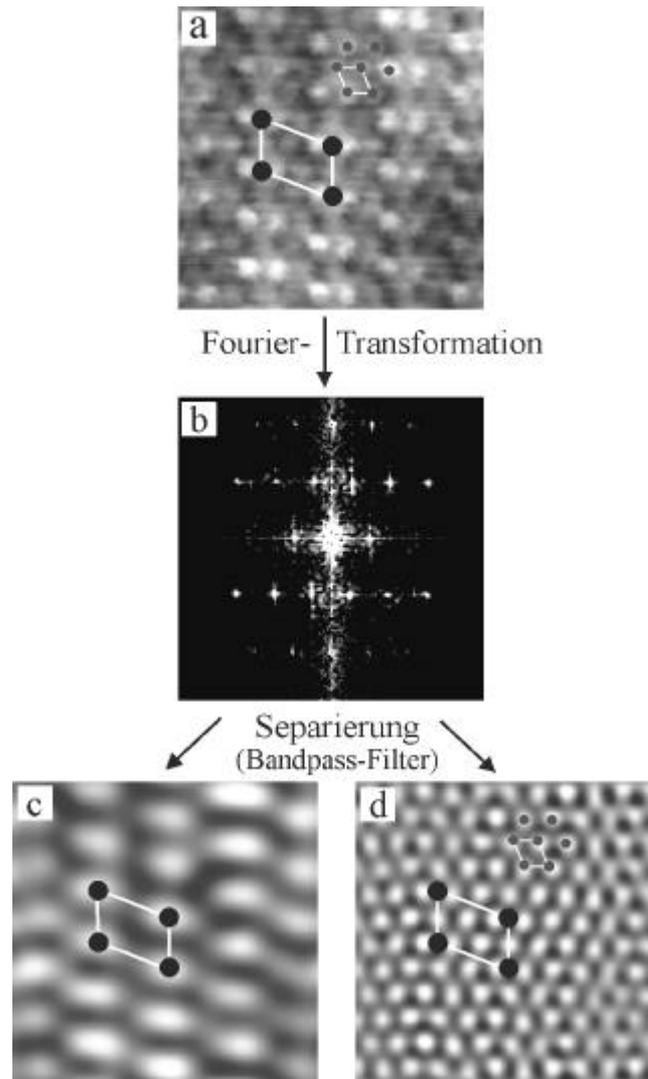


Abbildung 2.15:  
Darstellung der  
Heaviside-Funktion  
als Tiefpass-Filter

Basierend auf der Fourieranalyse können STM-Bilder durch digitale Filterung bearbeitet werden. Hierzu wurde das Programm Wonimag verwendet, welches von Schneider im Rahmen seiner Diplom-Arbeit erstellt wurde [SCH97C]. Durch geeignete Filterfunktionen können spektrale Bereiche aus der Abbildung entfernt werden. Hierbei ist die Ortsfrequenz oder der vektorielle Betrag des  $k$ -Vektors der entscheidende Parameter. Mit einer Filter-Funktion, die von  $k$  abhängig ist, werden nun die Anteile im Fou-rierspektrum gewichtet (multipliziert).

Dieses modifizierte, gefilterte Spektrum wird dann mit der inversen Fou-riertransformation in Realraumdaten zurücküberführt. Abbildung 2.15 zeigt ein Beispiel für einen solche Filter. Alle Werte mit Ortsfrequenzen größer  $k_t$  werden unterdrückt, alle anderen bleiben unverändert. Somit stellt diese Filterfunktion einen sehr scharfen Tiefpass dar. In der Regel werden in der digitalen Bildbearbeitung jedoch weichere Filter, bei denen die Frequenz-anteile nicht abrupt herausgeschnitten werden verwendet. Mit einem sol-chen Tiefpass kann zum Beispiel hochfrequentes Rauschen entfernt werden.

Abbildung 2.16:  
Bestimmung der  
Adsorptionsgeometrie  
von Sulfat auf  
Cu(111). (aus  
[BRO00])



Eine weitere Anwendung der Fourierfilterung ist die Zerlegung von Bild-  
daten in bestimmte Frequenzanteile. Dies wurde z.B. bei der Bestimmung  
der Adsorptionsgeometrie von Sulfat-Anionen auf der Cu(111)-Oberfläche  
durchgeführt [BRO00]. Broekmann hat in seiner Dissertation mit Hilfe von  
Hoch- und Tiefpass-Filtern folgende Auswertung durchgeführt: Durch die  
richtige Wahl der Tunnelparameter konnte die Struktur der ersten Cu-Lage  
und die Struktur des Sulfats in einem Bild abgebildet werden (Abbildung  
2.16 a)). Durch Anwendung entsprechender Bandpass-Filter konnte dieses  
Mischbild in die einzelnen Komponenten zerlegt werden (Abbildung 2.16  
c) und d)). Aus der Überlagerung der beiden Komponenten schloss Broek-  
mann auf die Adsorption des Sulfats in zweifachen Brückenplätzen.

## 2.5.2 Das Faltungstheorem

Das Faltungstheorem setzt die mathematische Operation der Faltung in Zusammenhang mit der Fouriertransformation. Folgende Gleichung definiert die Faltung zweier Funktionen  $F(x)$  und  $G(x)$ <sup>9</sup>:

$$(F \otimes G)(x) := \int F(\mathbf{c}) \cdot G(x - \mathbf{c}) d\mathbf{c} \quad (2.21)$$

Die Faltung ist nach Gleichung (2.21) wieder eine Funktion der Ortsvariable  $x$ , die Integration über  $\chi$  erfolgt über den gesamten zweidimensionalen Raum. Wie sich leicht zeigen lässt [VRI95] gilt hier das Faltungstheorem (Gleichung (2.22)):

$$\frac{1}{\sqrt{2\mathbf{p}}} \int e^{-ikx} (F \otimes G)(x) dx = f(k) \cdot g(k) \quad (2.22)$$

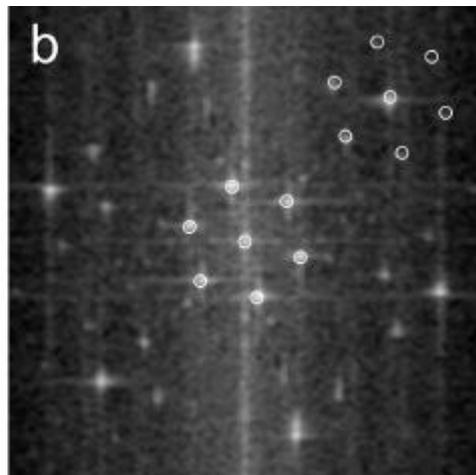
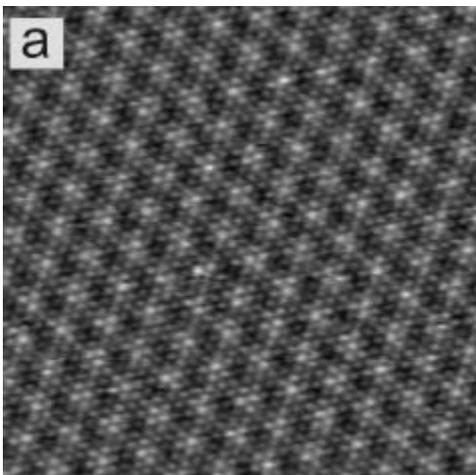


Abbildung 2.17:  
Moiré-Muster von  
Cd/Cu(111) in HCl  
und dazugehöriges  
Powerspektrum

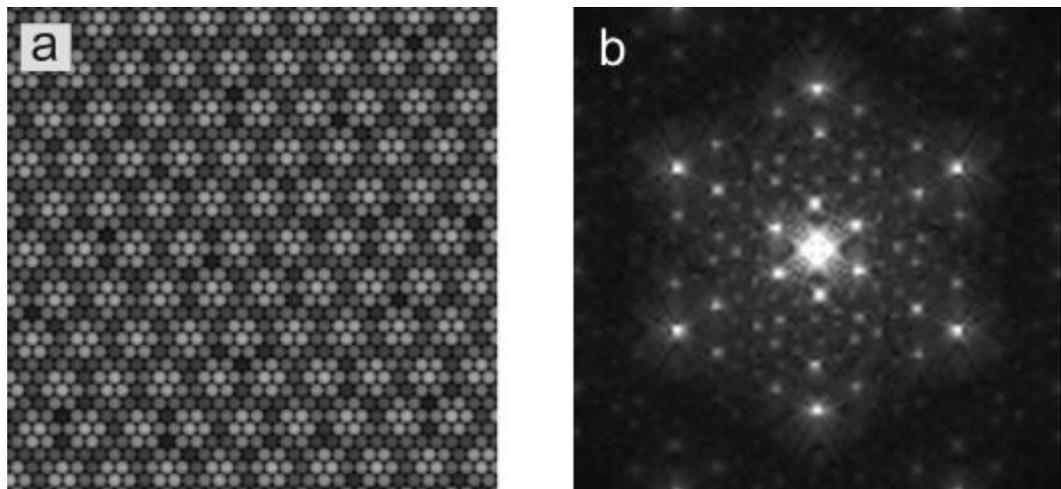
Wobei  $f(k)$  und  $g(k)$  die Fouriertransformierten der Funktionen  $F(x)$  und  $G(x)$  sind. Gleichung (2.22) lässt sich wie folgt verstehen: Werden Funktionen im Frequenzraum multipliziert, so stellt dies eine Faltung im Ortsraum dar. Dies bedeutet z.B. für die Fourierfilterung, dass die Multiplikation mit der Filterfunktion im Frequenzraum als Faltung im Ortsraum verstanden werden kann. Auf der anderen Seite lässt sich analog zeigen, dass eine

<sup>9</sup> Aus Gründen der Übersicht wurde hier auf eine Vektorschreibweise verzichtet.

Multiplikation im Ortsraum einer Faltung im Frequenzraum entspricht. Es folgt eine direkte Anwendung dieser Erkenntnis für die Erklärung eines in dieser Arbeit diskutierten Powerspektrums:

Abbildung 2.17 zeigt das bei dem System Cd/Cu(111) in HCl beobachtete Moiré-Muster und das dazugehörige Powerspektrum. Im Zentrum von Abbildung 2.17 befindet sich eine hexagonale Anordnung von Impulsen die den Moiré-Spots im Realraum zugeordnet werden können. Wie durch die kreisförmigen Markierungen angedeutet wiederholt sich dieses hexagonale Muster an den Stellen im  $k$ -Raum, die der Korrugation auf atomarer Skala zugeordnet werden können. Wie man im Powerspektrum deutlich sehen kann, sind die Impulse, die den reziproken Vektoren des Cd-Gitters entsprechen, von Satellitenspots umgeben. Diese zusätzlichen Spots wurden oft mit Variationen der interatomaren Abstände in der Adsorbatschicht in Verbindung gebracht [STA02,BUD96]. Allerdings treten ähnliche Satellitenspots ebenfalls bei simulierten Moiré-Bildern auf, bei denen der interatomare Abstand konstant gesetzt wurde (siehe Abbildung 2.18). Deswegen soll hier eine andere Erklärung der Satellitenspots vorgeschlagen werden:

Abbildung 2.18:  
Simuliertes Moiré-  
Muster und das  
dazugehörige  
Powerspektrum



Das Auftreten dieser Satellitenimpulse lässt sich unter Anwendung des Faltungstheorems erklären. Das in Abbildung 2.17 gezeigte Moiré-Muster lässt sich als Modulation der Korrugation auf atomarer Skala interpretieren. Da diese Modulation den Charakter einer multiplikativen Verknüpfung im Ortsraum hat, entspricht dies einer Faltung im Frequenzraum. Bei dieser Faltung werden die Fouriertransformierte der Korrugation auf atomarer

Skala und die Fouriertransformierte der Moiré-Reflexe miteinander verknüpft. Durch die Faltung der punktförmigen Impulsmuster dieser beiden Fouriertransformierten kommt es zu der beobachteten Überlagerung im Powerspektrum.

Sei  $a(k)$  die Fouriertransformierte des Adsorbattgitters und  $m(k)$  die Fouriertransformierte der Moiré -Spots:

$$\begin{aligned} a(k) &= \sum_i a_i \mathbf{d}(k - k_i), \\ m(k) &= \sum_j m_j \mathbf{d}(k - k_j) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die Deltafunktionale in Gleichung (2.23) deuten den Impulscharakter der Spots in Powerspektrum an. Für die Faltung im Frequenzraum gilt dann:

$$\begin{aligned} (a \otimes m)(k) &= \int \sum_i a_i \mathbf{d}(\tilde{k} - k_i) \sum_j m_j \mathbf{d}(\tilde{k} - k_j - k) d\tilde{k} \\ &= \sum_{i,j} a_i m_j \int \mathbf{d}(\tilde{k} - k_i) \mathbf{d}(\tilde{k} - k_j - k) d\tilde{k} \\ &= \begin{cases} a_i m_j, & \text{wenn } k = k_i - k_j \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die Faltung in Gleichung (2.24) liefert nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn gilt:

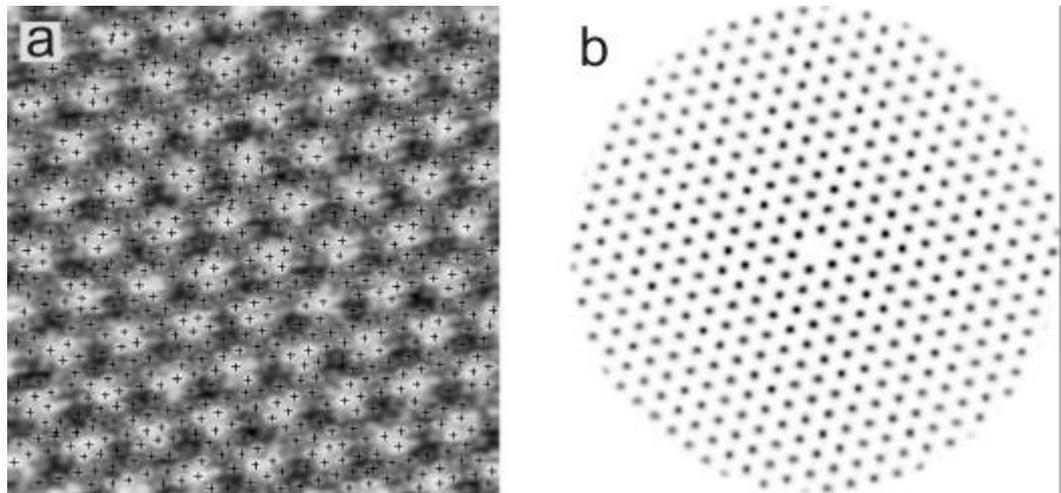
$$k = k_i - k_j \quad (2.25)$$

Gleichung (2.25) erklärt somit das Zustandekommen der zusätzlichen Impulse im Powerspektrum: Für jede Spotposition im Powerspektrum des hexagonalen Substratgitters  $k_i$  entstehen durch jeden Spot des Moiré-Gitters  $k_j$  neue Impulse im  $k$ -Raum (wie in Abbildung 2.17 angedeutet wurde).

### 2.5.3 Der Korrelations-Algorithmus

In dieser Arbeit werden Bilder mit Hilfe eines Korrelations-Algorithmus ausgewertet. Dieser wurde im Rahmen der Dissertation von W. Raberg programmiert [RAB98]. Bei diesem Algorithmus werden die Positionen der atomaren Spots bestimmt und zur weiteren Auswertung herangezogen. Zum einen kann so eine Statistik über die Abstände der Atome erstellt werden (Abstandskorrelation). Zum anderen kann ein sogenanntes Korrelationsbild erstellt werden. Hierzu wird das STM-Bild auf ein Punktmuster entsprechend der Spotpositionen reduziert (siehe Abbildung 2.19a ).

Abbildung 2.19:  
a) Bestimmung der  
Spotpositionen  
b) Korrelationsbild



Aus diesem Punktmuster wird das Korrelationsbild erstellt: Für jede Atomposition wird das Punktmuster so verschoben, dass die ausgewählte Position in der Mitte des Bildes liegt. Diese Verschiebung wird auf jede gefundene Atomposition angewendet. Alle so verschobenen Punktmuster werden überlagert und ergeben so das Korrelationsbild (siehe Abbildung 2.19 b)). Dieses Korrelationsbild kann durch Anfertigung von Linienprofilen weiter ausgewertet werden. Im Vergleich zur Auswertung des Originalbildes bietet die Auswertung der Korrelationsbilder große Vorteile:

- Durch die Überlagerung der verschobenen Bilder wird eine Statistik über die Positionen erstellt. Dadurch haben lokale Schwankungen und Verzerrungen viel weniger Einfluss auf die gemessenen Abstände.
- Die Reduktion der STM-Bilder auf ein Punktmuster wird eine große Kontrasterhöhung erzielt. Die Korrelationsbilder liefern sehr scharfe Maxima in den Linienprofilen.
- Bei der Bestimmung der Spotpositionen können Höhenbereiche ausgewählt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit bestimmte Gruppen von Spots auszuwählen.

Der hier erläuterte Korrelationsalgorithmus kann zur Auswertung streifenförmiger Muster verwendet werden. Hierbei dienen die Korrelationsbilder zur Bestimmung von Koinzidenzlängen.

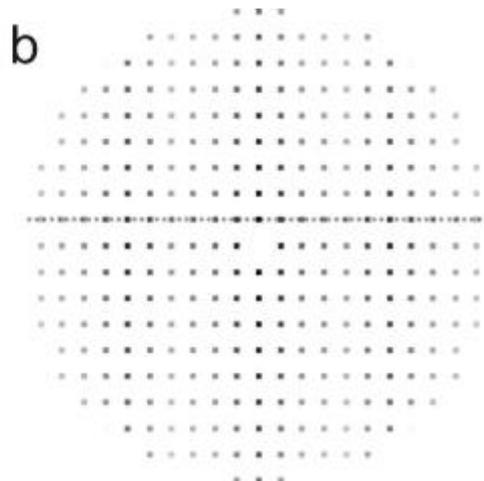
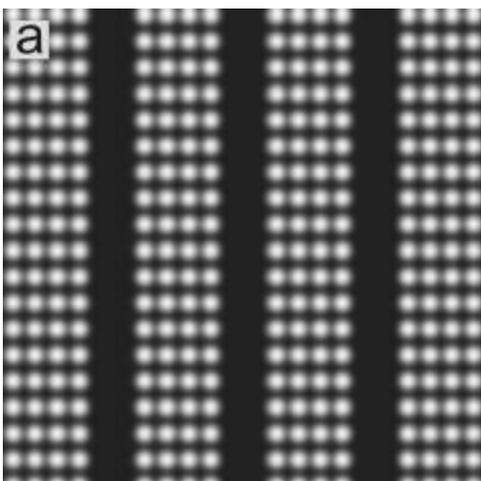


Abbildung 2.20:  
Simulierte Streifenstruktur(a) und zugehöriges Korrelationsbild (b). Die gestrichelt Linie in (b) deutet die Position des Linienprofils in der folgenden Abbildung an.

Abbildung 2.20 a) zeigt ein simuliertes Streifenmuster, welches mit dem Korrelationsverfahren ausgewertet wurde. Die Punktreihen haben äquidistante Abstände. Alle vier Reihen treten zwei Fehlreihen auf. Diese Struktur spiegelt sich in dem Linienprofil des Korrelationsbildes wider.

Abbildung 2.21:  
Linienprofil aus  
Abbildung 2.20 b)

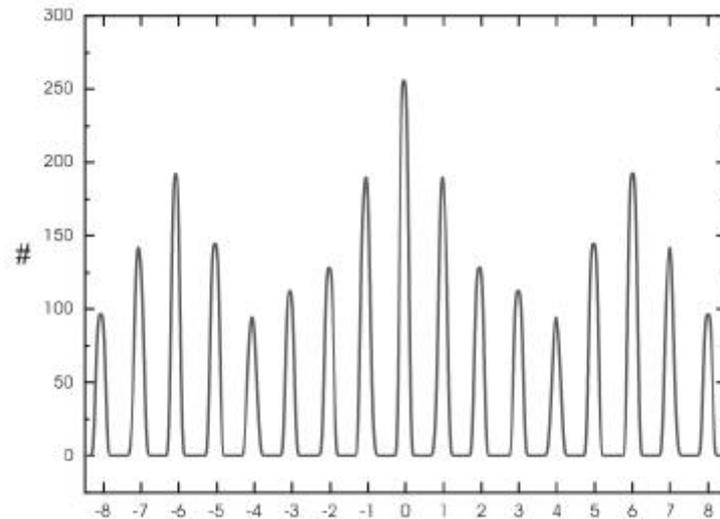


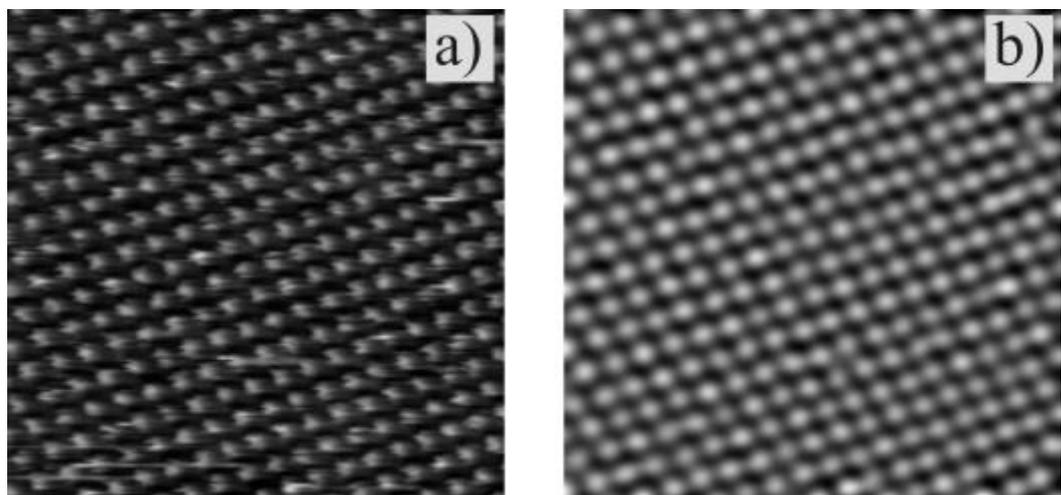
Abbildung 2.21 zeigt zum einen den äquidistanten Charakter der Streifen, zum anderen ist zu erkennen, dass sich die Streifenstruktur alle 6 Positionen wiederholt. Dies äußert sich in der Überhöhung jeder sechsten Position. Diese ist sowohl im Korrelationsbild, als auch im Linienprofil zu erkennen.

## 2.5.4 Weitere Filter zur Bildbearbeitung

### Glättungsfilter

Bei dieser Art der Filter wird für jeden Bildpunkt der Bildmatrix der Mittelwert aus benachbarten Bildpunkten berechnet. Je nach Größe der hierbei berücksichtigten Umgebung ändert sich der beobachtete Glättungseffekt (siehe Abbildung 2.22).

Abbildung 2.22:  
Anwendung des  
Glättungsfilters:  
a) Original-Auf-  
nahme  
b) gefilterte Auf-  
nahme



Oft werden auch gewichtete Mittelwerte errechnet, wobei die Wichtungsfaktoren mit zunehmendem Abstand vom zu berechnenden Bildpunkt abnehmen (z.B. Gaußscher Weichzeichnungs-Filter).

### Filter durch Differenzbildung

Einen zum vorigen Filter entgegengesetzten Effekt haben Filter die den Bildpunkt durch die Ableitung an der Position des Bildpunktes ersetzen. Da diese Ableitung auf einer diskreten Menge durchgeführt wird berechnet sich diese durch Differenzbildung benachbarter Punkte. Durch die Wahl der Nachbarpunkte gibt man die Richtung vor, in der die Ableitung durchgeführt wird (siehe Abbildung 2.23). Durch diese Art der Filterung werden in den STM-Bildern konstante Höhenbeträge eliminiert und Änderungen wie z.B. Stufenkanten stark hervorgehoben.

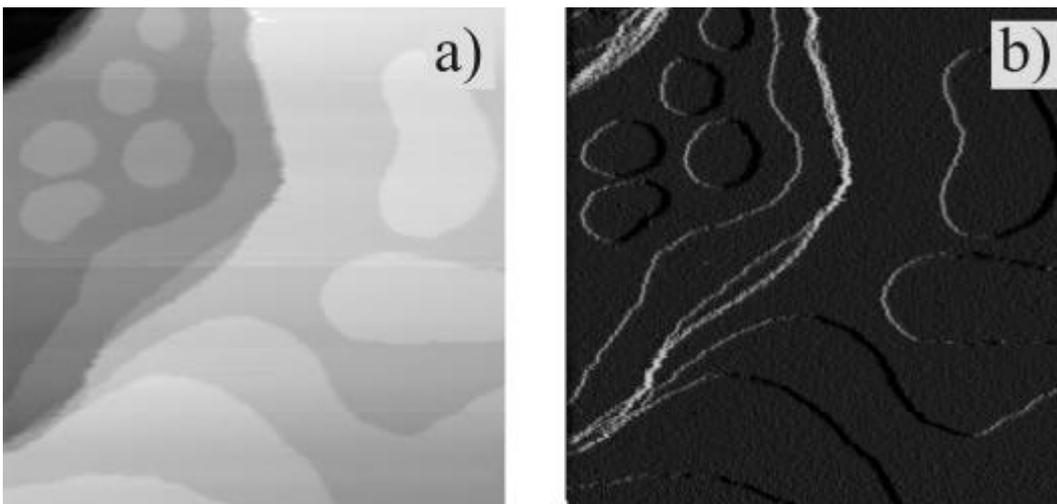
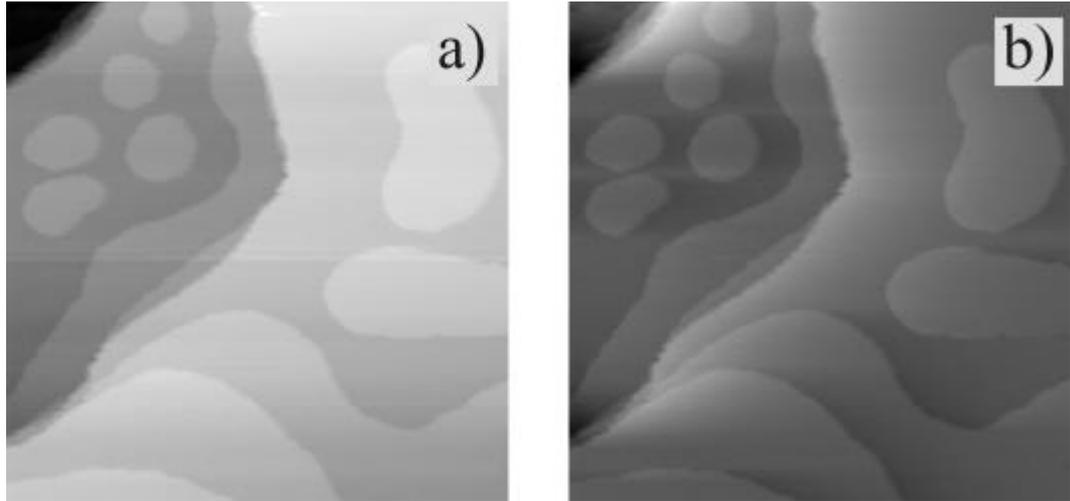


Abbildung 2.23:  
Anwendung Differenzfilter:  
a) Original-Aufnahme  
b) Ableitung in horizontaler Richtung

Ein ähnliches Ziel verfolgt der sogenannte Schmidt-Filter: Dieses Filter geht auf M. Schmidt zurück [SCH95]. Bei diesem Filter werden von dem zu bearbeitenden Bildpunkt die Werte der vorangehenden Bildpunkte abgezogen. Dadurch wird ebenfalls erreicht, dass Höhenänderungen stärker betont werden.

Abbildung 2.24:  
Anwendung  
Schmidt-Filter:  
a) Original-Auf-  
nahme  
b) gefilterte Auf-  
nahme

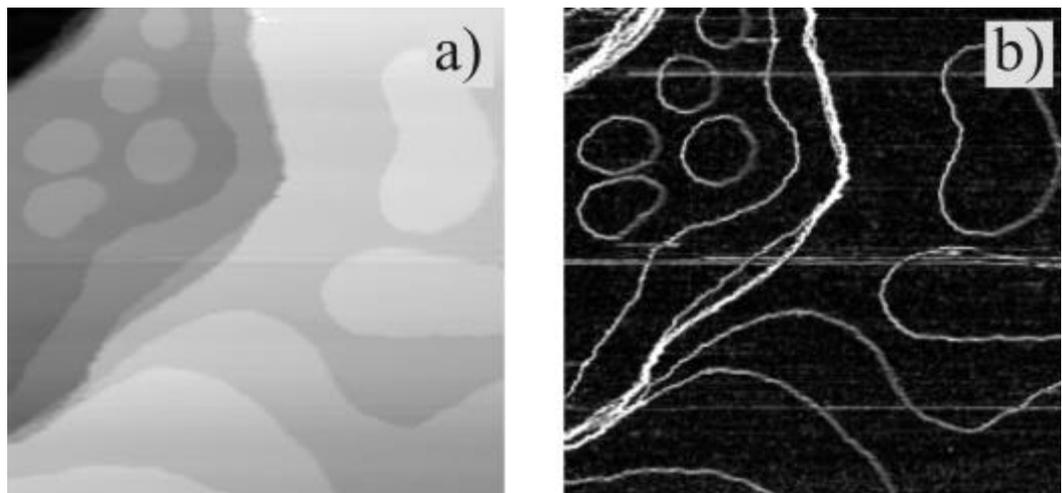


Durch einen Wichtungsfaktor kann aber dieser Effekt variiert werden (siehe Abbildung 2.24). Ein weiterer Filter, der auf Differenzbildung basiert, ist der sogenannte Gradient-Filter. Hier wird für jeden Bildpunkt der Betrag des zweidimensionalen Gradienten berechnet:

$$\text{Gradient}(x, y) = \sqrt{(b(m, n) - b(m + 1, n))^2 + (b(m, n) - b(m, n + 1))^2}$$

Wobei  $b(m, n)$  die Bildmatrix darstellt. Eine Anwendung des Gradienten – Filters zeigt die folgende Abbildung.

Abbildung 2.25:  
Anwendung  
Gradient-Filter:  
a) Original-Auf-  
nahme  
b) gefilterte Auf-  
nahme

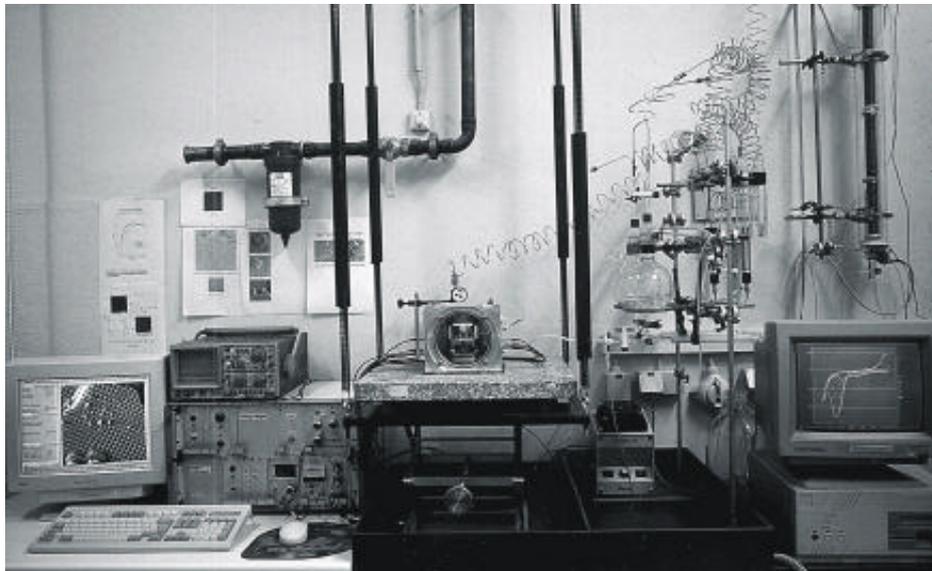


Im obigen Beispiel betont der Gradient-Filter sehr stark die Stufenkanten und Inselränder.

# Kapitel 3 Experimenteller Aufbau

## 3.1 Aufbau des elektrochemischen STM

In diesem Kapitel wird der Aufbau des hier verwendeten elektrochemischen Rastertunnelmikroskops (kurz ECSTM<sup>1</sup>) kurz beschrieben. Bei der hier verwendeten Messanordnung handelt es sich um einen exakten Nachbau einer bereits in früheren Doktorarbeiten [KRU97, WIL99A, BRO00] erfolgreich eingesetzten Apparatur. Für einen detaillierten Einblick in den mechanischen und elektronischen Aufbau des ECSTM sei hier deshalb auf [WIL99A, WIL99B] verwiesen.



*Abbildung 3.1:  
Aufbau ECSTM  
Messstand*

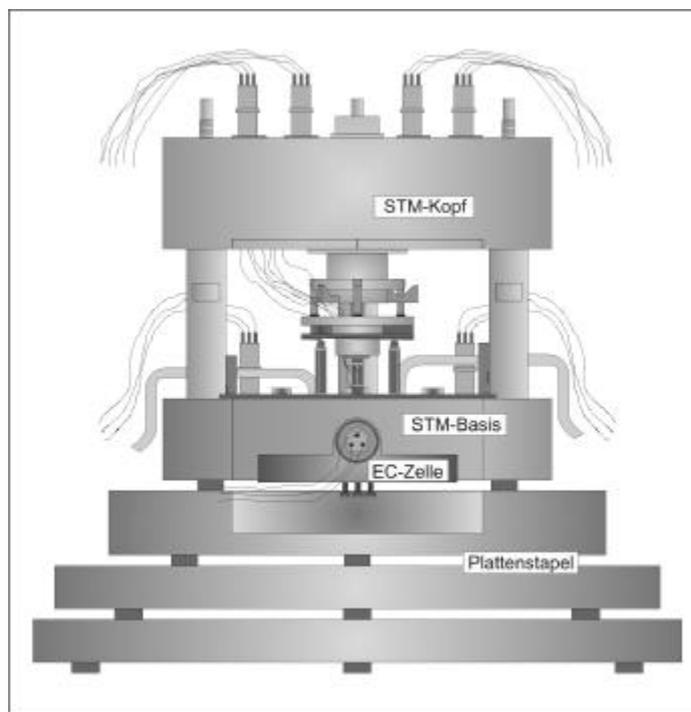
Abbildung 3.1 zeigt ein Foto mit dem typischen Aufbau der in unserem Arbeitskreis verwendeten ECSTM-Apparatur. In der Mitte der Abbildung befindet sich eine gasdichte Aluminiumkammer in der sich die eigentliche

---

<sup>1</sup> ElectroChemical Scanning Tunneling Microscope

STM-Einheit (Scanner, Vorverstärker) und die elektrochemische Zelle mit Probe befinden. Diese Kammer schützt das Experiment vor Schallschwingungen und ermöglicht die Arbeit in Schutzgasatmosphäre. Zur Entkoppelung von Gebäudeschwingungen steht das STM auf einer schweren Marmorplatte, die durch Spiralfedern an der Decke befestigt ist. Durch diese Anordnung werden die niederfrequenten Anteile der mechanischen Störungen bei der Messung unterdrückt. Eine zusätzliche Dämpfung der höherfrequenten Vibrationen wird durch einen Stapel von Messingplatten, welche durch kleine Gummiblöcke getrennt sind, erreicht (siehe Abbildung 3.2)

Abbildung 3.2:  
Gesamtansicht der  
STM-Einheit aus  
[WIL99A]



Auf der linken Seite von Abbildung 3.1 befindet sich die Steuerungselektronik des STM und die Mess-EDV zur Steuerung und Datenakquisition bei den STM-Messungen. Rechts von der STM-Einheit befindet sich die Elektrolytversorgung und die Gasnachreinigung. Diese Gasnachreinigung entfernt Restsauerstoff aus dem Inertgas. Zur Gasnachreinigung wird das Schutzgas (hier Argon 5.0) durch ein auf 80° Celsius geheiztes Glasrohr geleitet, welches mit BTS-Katalysator-Pellets<sup>2</sup> [SCH58] gefüllt ist. In der rechten unteren Ecke von Abbildung 3.1 befindet sich der Messrechner zur Erfassung der elektrochemischen Daten. Dieser ist verbunden mit dem Bi-

<sup>2</sup>BTS-Katalysator, Fa. Merck

potentiostaten und dem Dreiecksspannungsgenerator (beide nicht abgebildet). Die Anordnung von Rechner, Potentiostat, Rampengenerator und elektrochemischer Zelle ermöglichen elektrochemische Messungen in der STM-Einheit. Da die hier verwendete Zelle (siehe Abbildung 3.3) ein relativ großes Volumen an Elektrolyt aufnehmen kann, sind klassische elektrochemische Methoden (z.B. Zyklische Voltammetrie) in einer reproduzierbaren Weise möglich. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber vielen kommerziell erhältlichen ECSTM, die nur ein kleines Elektrolytvolumen aufnehmen können. Ein Vergleich mit Experimenten, die in einer separaten Glasapparatur durchgeführt wurden, zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen der in situ Zelle [WIL99A].

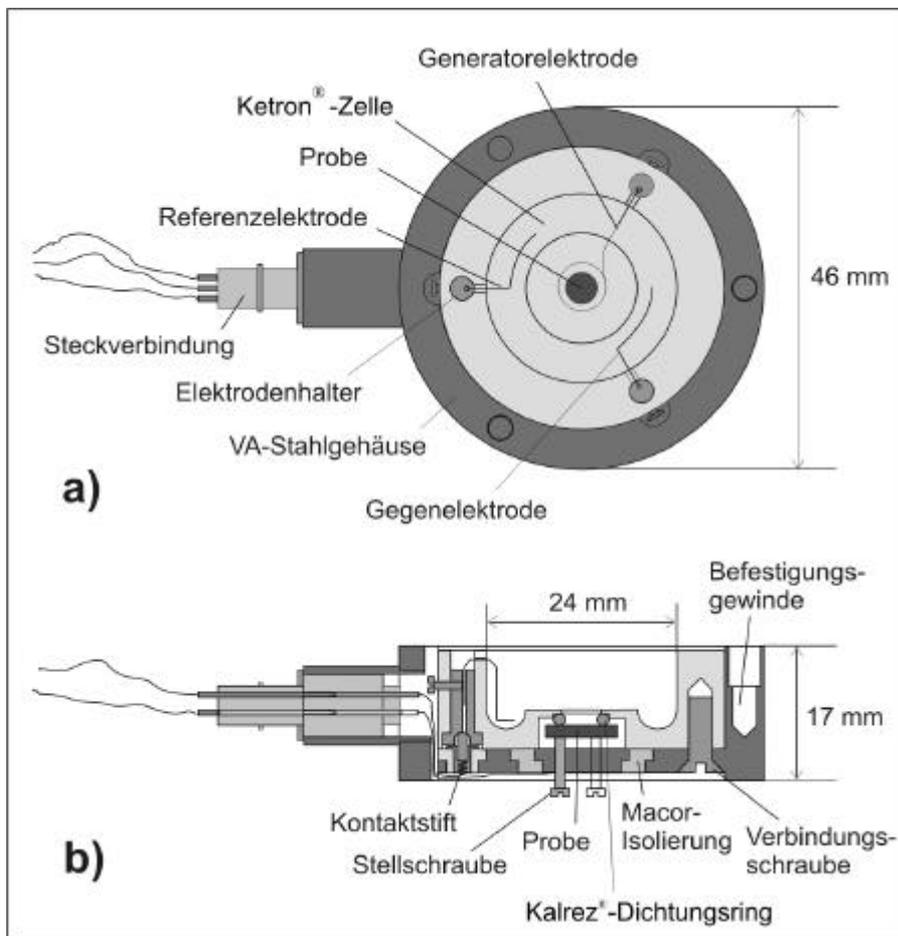


Abbildung 3.3:  
Schematischer Aufbau  
der elektrochemischen  
Zelle nach [WIL99A]

Mit Hilfe eines Bypasses [HUE02B] können die Versorgungsschläuche durchgespült werden, ohne das Elektrolyt durch die Messzelle läuft. Diese Änderung war nötig, da die versorgenden Schläuche sich als gering luftdurchlässig erwiesen haben. Im Laufe des Experiments kann somit Sauerstoff durch die Schlauchwand den Elektrolyten kontaminieren. Soll nun der

in der Zelle befindliche Elektrolyt ausgetauscht werden (z.B. zum Hinzufügen von  $\text{Cd}^{2+}$ -Kationen) spült der Experimentator die Schläuche über den hinzugefügten Bypass mit entgastem Elektrolyt und vermeidet so das Eindringen von  $\text{O}_2$ . Durch diese Vorgehensweise kann der Elektrolyt schnell und reproduzierbar ausgetauscht werden.

### 3.2 Aufbau der elektrochemischen Apparatur

Der Aufbau des ECSTM wurde bereits in den Abbildungen 2.5 und 2.12 skizziert. Ein wichtiger Bestandteil ist hier der elektrochemische Regelkreis. Durch den Bipotentiostaten wird sowohl das Potential der Probe und der Spitze in Bezug auf die Referenzelektrode konstant geregelt. Als Referenzelektrode wurde die reversible Wasserstoffelektrode (RHE<sup>3</sup>) verwendet. Diese besteht aus einem platinieren Palladiumnetz als eigentliche Elektrode, welche über einen Platindraht kontaktiert in einer Glashalterung eingeschweißt ist. Diese Glashalterung ist über einen Schliff dicht mit dem Elektrolytbehälter der RHE verbunden. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Potentiale beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf diese RHE. Als Elektrolyte wurden hier je nach Art der im Grundelektrolyten vorkommenden Anionen 1M HCl oder 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet.

Über dem Elektrolytspiegel der RHE befindet sich durch Elektrolyse erzeugter Wasserstoff. Die RHE ist über eine Glas-Fritte vom übrigen elektrochemischen Aufbau abgetrennt. In Hinblick auf Stabilität und Handhabung hat sich die RHE bewährt [KRU97], jedoch wurde öfter bei der Verwendung der RHE ein Einkoppeln von Störsignalen in den Tunnelstrom beobachtet. Diese konnten aber durch Ablassen des Elektrolyts über den Bypass (siehe Abschnitt 3.1) unterdrückt werden. Offenbar können über die Elektrolytversorgung Störsignale einkoppeln, die den zu messenden Tunnelstrom völlig überdecken. Die hier beschriebene Abkoppelung der Messzelle führte jedoch zum Verschwinden dieser Störungen des Tunnelstroms.

---

<sup>3</sup> Reversible Hydrogen Electrode

### 3.3 Herstellung der Tunnelspitzen

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Spitzen wurden aus Wolframdraht gefertigt. Hierzu wird ein 0,25 mm dicker Wolfram in einer 2M wässrigen KOH-Lösung geätzt. Mit Hilfe einer Platindrahtschleife (Durchmesser 6 mm) wird eine Flüssigkeitslamelle aus KOH-Lösung erzeugt. Durch diese Flüssigkeitslamelle wird der Wolframdraht geführt. Die Drahtschleife kann somit als Gegenelektrode zum Wolframdraht geschaltet werden und eine Rechteckspannung wird appliziert. Als geeignetes Rezept zur Herstellung von Tunnelspitzen hat sich folgendes Verfahren etabliert: Zuerst wird der Wolframdraht mit einer Amplitude von  $\pm 4$  V und einer Frequenz von 100 Hz behandelt. Hierbei wird die Flüssigkeitslamelle drei Mal erneuert. Hiernach wird die Amplitude der Rechteckspannung auf  $\pm 1,8$  V erniedrigt. Nach einer gewissen Zeit reißt das Stück Wolframdraht ab und wird von einem bereitgestellten Teflonblock aufgenommen. Anschließend erfolgt die Reinigung der frisch erzeugten Spitzen mit destilliertem Wasser. Um den Einfluss faradayscher Ströme auf die Regelung des Tunnelstroms gering zu halten, müssen die Spitzen isoliert werden. Hierzu werden die Spitzen mehrmals durch einen Tropfen Nagellack geführt. Die äußerste Bereich der Spitze bleibt dabei unbedeckt. Durch die Oberflächenspannung des Nagellacks wird außerdem das Ende der Spitze nicht benetzt, so dass nur noch ein sehr kleiner Teil der Elektrode direkt dem Elektrolyt ausgesetzt ist. Nach ausreichender Trockenzeit (ca. 1h) kann die Spitze dann verwendet werden.

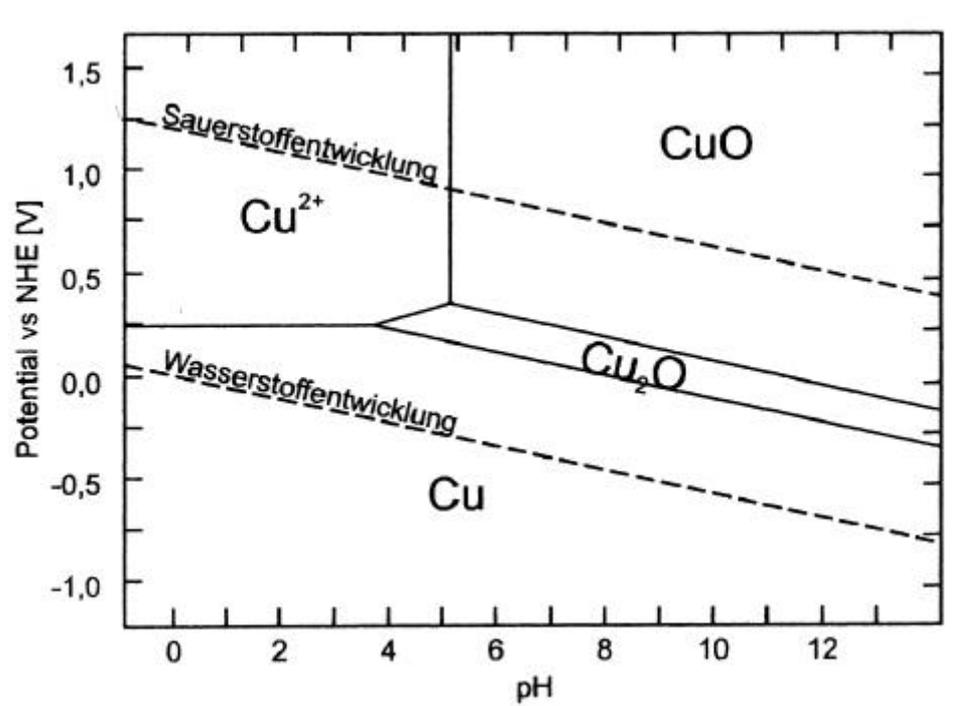
### 3.4 Präparation der Elektrodenoberflächen

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle stammen von der Firma MaTech aus Jülich. Die Einkristalloberflächen sind bis auf eine Rautiefe von  $0,3 \mu\text{m}$  poliert und weisen eine Orientierungsgenauigkeit kleiner  $0,5^\circ$  auf.

Vor jeder Messung wird der zu vermessende Kristall neu elektropoliert. Hierzu wird die Kristalloberfläche in 50-prozentige Phosphorsäure getaucht. Zwischen dem Kristall und einem Platinblech als Gegenelektrode wird eine Spannung von 2,1V angelegt. Damit die einsetzende Gasentwicklung nicht die Politur beeinträchtigt, wird die Kristalloberfläche in kreisender Bewegung durch die Phosphorsäure bewegt. Durch dieses Ver-

fahren gelingt es, eine spiegelnd glatte Kristalloberfläche zu präparieren. Diese wird direkt nach der Politur mit entgastem Elektrolyt abgespült und so vor weiterer Kontamination durch Luftsauerstoff geschützt. Wie das Pourbaix-Diagramm in Abbildung 3.4 zeigt, sind bei hier verwendeten Potentialen und pH-Werten ( $\text{pH} \approx 2$ ) Oxide nicht stabil. Durch eine Vielzahl experimenteller Arbeiten ist die Reproduzierbarkeit und die Güte dieser Präparationsmethode belegt worden [KRU97A, WIL99A, BRO00]. Allerdings stellt dieses Verfahren keine verschleißfreie Methode dar, da bei jeder Politur Material vom Kristall abgetragen wird. Zusätzlich wurde eine Abnahme der mittleren Terrassenbreite auf der Kristalloberfläche beobachtet [KRU97A].

Abbildung 3.4:  
Pourbaix-Diagramm  
von Kupfer nach  
[Chu97]



## Kapitel 4 Charakterisierung der Substrate

### 4.1 Die Cu(111)-Elektrode

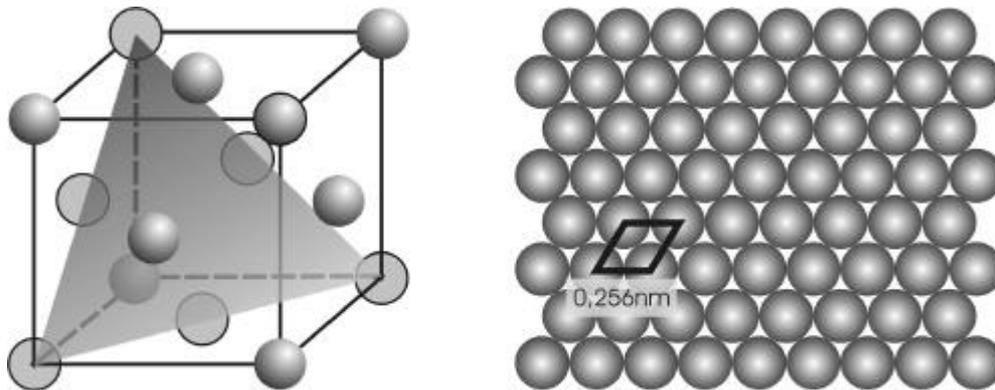


Abbildung 4.1: Die Cu(111)-Oberfläche (rechts) als Schnittfläche der fcc-Struktur (links)

Kupfer kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc-Struktur). Die Gitterkonstante dieses fcc-Gitters beträgt  $3,62 \text{ \AA}$  [HAN]. Wie die Darstellung der Schnittfläche mit (111)-Orientierung zeigt (Abbildung 4.1), liegt eine hexagonale Anordnung von Atomen mit einem interatomaren Abstand von  $2,56 \text{ \AA}$  vor. Der Abstand benachbarter Netzebenen beträgt  $2,1 \text{ \AA}$ . Aus UHV-Experimenten ist keine Rekonstruktion der adsorbatfreien, reinen Cu(111)-Oberfläche bekannt. Wie in den folgenden Absätzen gezeigt wird, wird die Struktur der Elektrodenoberfläche im Elektrolyten allerdings stark durch die Adsorption von Anionen beeinflusst.

### 4.1.1 Cu(111) in verdünnter HCl

Abbildung 4.2:  
Zyklisches Voltammogramm der  
Cu(111)-Elektrode  
in 10 mM HCl

Potentialvor-  
schub: 10 mV/s

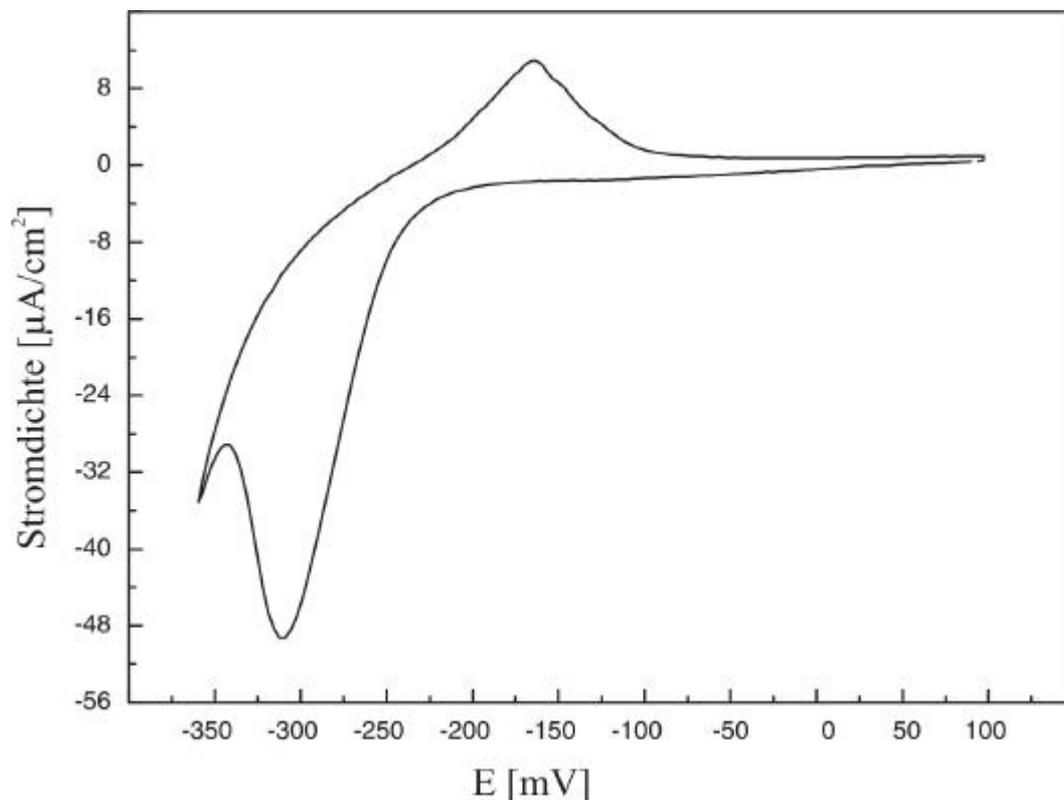


Abbildung 4.2 zeigt das zyklische Voltammogramm der Cu(111)-Elektrode in 10 mM HCl. Man erkennt eine deutlich ausgeprägte, kathodische Stromwelle. Mit *ex situ* Methoden und auch durch *in situ* STM [RIC95, KRU97B] konnte diese Stromentwicklung mit der Desorption von Chlorid von der Cu(111)-Oberfläche erklärt werden. Vergleicht man allerdings den Desorptionspeak mit dem entsprechenden anodischen Peak der Chloridadsorption, so stellt man einen deutlichen Unterschied der transferierten Ladung zugunsten des Desorptionspeaks fest. Der größere kathodische Strom erklärt sich als Überlagerung von zwei Elektrodenprozessen. Hierbei handelt es sich neben der Chloriddesorption um eine vorgelagerte Wasserstoffentwicklung an der noch chloridbedeckten Fläche [WOH96]. Ab einem Potential von etwa  $-330$  mV erkennt man den charakteristischen exponentiellen Stromverlauf der Wasserstoffentwicklung.

Zur Struktur der mit Chlorid bedeckten Cu(111)-Elektrode sind in der Literatur einige *in situ* und *ex situ* Studien publiziert. Die exakte Struktur der Adsorbatschicht wurde hingegen über Jahre kontrovers diskutiert: So

schlugen Suggs und Bard zunächst eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für die chloridbedeckte Oberfläche vor [SUG94]. *Ex situ* Untersuchungen der transferierten Elektrode ergaben LEED-Muster, welche entsprechend einer  $(12 \times 12)R30^\circ$ -Struktur aufgespalten sind. *In situ* STM Messungen ergaben hingegen Hinweise auf eine einfach kommensurable,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (siehe Abbildung 4.3) [KRU97A/B]. Insbesondere zeigten die in den zuletzt genannten Studien publizierten Bilder keine langwellige Überstruktur entsprechend der von Suggs und Bard angenommenen Adsorbatstrukturen. In seiner Dissertation räumt Kruft [KRU97A] jedoch ein, eine langwellige Schwebung beobachtet zu haben. Die zur Zeit neueste Studie zu diesem Thema aus dem Arbeitskreis von Itaya stellt sehr präzise Messungen (LEED, *in situ* STM) zum hier besprochenen System vor [INU98]. In dieser Studie zeigt die Chlorid-Struktur eine deutlich ausgeprägte uniaxiale Kompression entsprechend einer  $c(p \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (siehe Abbildung 4.3). Eine Auswertung dieser Kompression als Funktion des Elektrodenpotentials ergab eine lineare Abnahme von  $p$  mit steigendem Potential. Hier wurden Werte von 2,53 (-550 mV vs. SCE<sup>4</sup>) bis 2,48 (-5 mV vs. SCE) für  $p$  beobachtet.

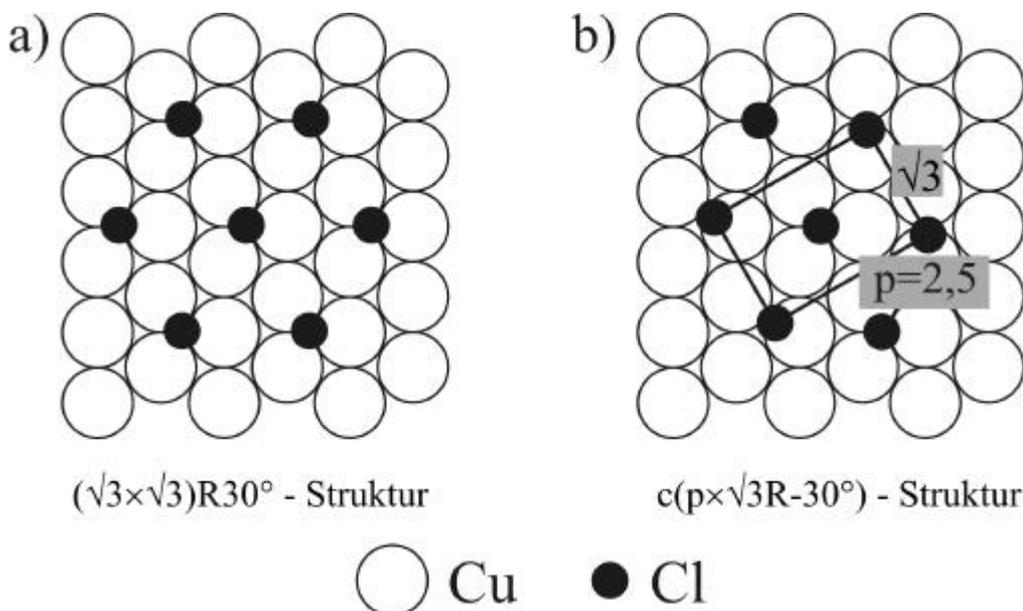


Abbildung 4.3:  
Strukturvorschläge  
a) nach [KRU97A/B]  
b) nach [INU98]

Die Kugelradien sind  
aus Gründen der  
Übersichtlichkeit nicht  
maßstabsgerecht dar-  
gestellt

<sup>4</sup> Standard Calomel Electrode

An diesem Beispiel zeigen sich die prinzipiellen Grenzen von STM-Studien zur Strukturbestimmung. Es besteht stets die Gefahr, driftinduzierte Artefakte für reale Strukturen der Kristalloberfläche zu halten und umgekehrt. Andererseits können Beugungsmuster wie bei dem hier besprochenen System ebenfalls vielfältig interpretiert werden.

Auch wenn die Klärung dieser Kontroverse nicht das Thema dieser Arbeit darstellt, favorisieren im Rahmen dieser Studie durchgeführte Messungen eindeutig das von Inukai, Osawa und Itaya vorgeschlagene Modell.

Abbildung 4.4:  
a) Chloridbedeckte  
Cu(111)-Oberfläche

b) Korrelationsbild  
von a)

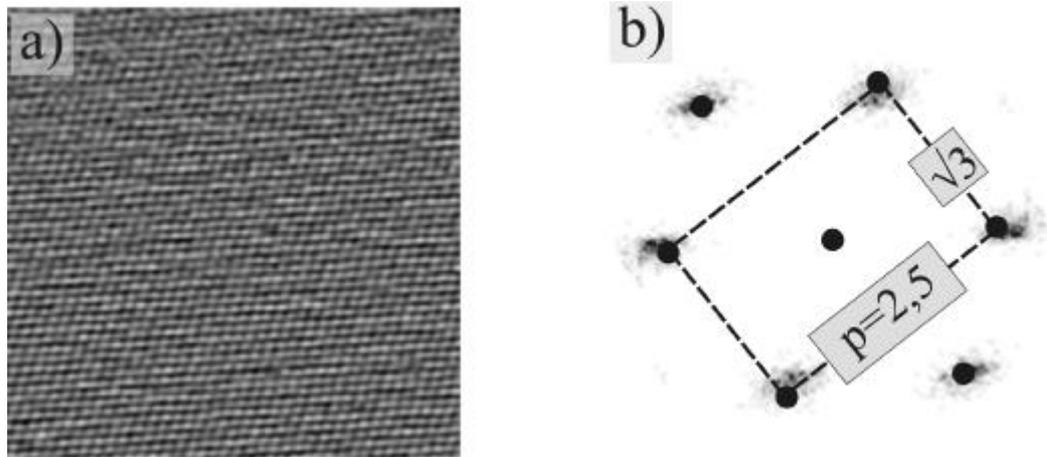


Abbildung 4.4 zeigt eine *in situ* STM-Aufnahme der mit Chlorid bedeckten Cu(111)-Oberfläche. Das Korrelationsbild in Abbildung 4.4b) zeigt eine deutliche Verzerrung der Chlorid-Struktur, die eine gute Übereinstimmung mit den von Inukai publizierten Werten zeigt (das eingezeichnete Rechteck deutet die entsprechenden Seitenverhältnisse an). Bei der hier gezeigten Aufnahme wurde mit hoher Abtastgeschwindigkeit gemessen (520 nm/s) um den Drifteinfluss möglichst gering zu halten. Zusätzlich wurde keine Drift in y-Richtung („*langsame Scan-Richtung*“) beobachtet. In x-Richtung wurde die Drift durch Beobachtung einer Serie von STM-Bilder mit 0,5 nm/s abgeschätzt, was einen vergleichsweise kleinen Wert darstellt und damit die Güte der hier gezeigten Messung unterstreicht.

Die Adsorption von Chlorid hat enorme Auswirkungen auf die Morphologie der Probenoberfläche. So zeigt sich deutlich, dass Stufenkanten entlang der dichtgepackten Chlorid-Reihen ausgerichtet sind (siehe Abbildung 4.5a)).

Weiterhin zeigen die Stufenkanten ausgeprägte Fluktuationen (siehe Abbildung 4.5b)), was für eine hohe Mobilität der Kupferatome in der ersten Substratlage spricht.

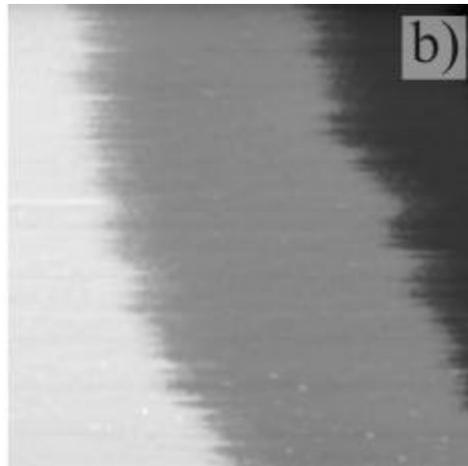
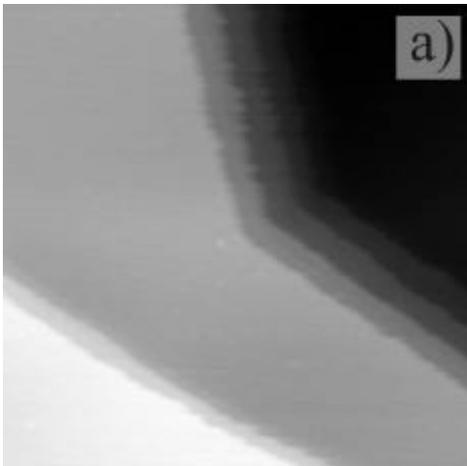


Abbildung 4.5:  
Morphologie der Cl-  
bedeckten Cu(111)-  
Oberfläche

a) bevorzugte  
Ausrichtung der  
Stufenkanten

b) Fluktuationen an  
den Stufenkanten

#### 4.1.2 Cu(111) in verdünnter $\text{H}_2\text{SO}_4$

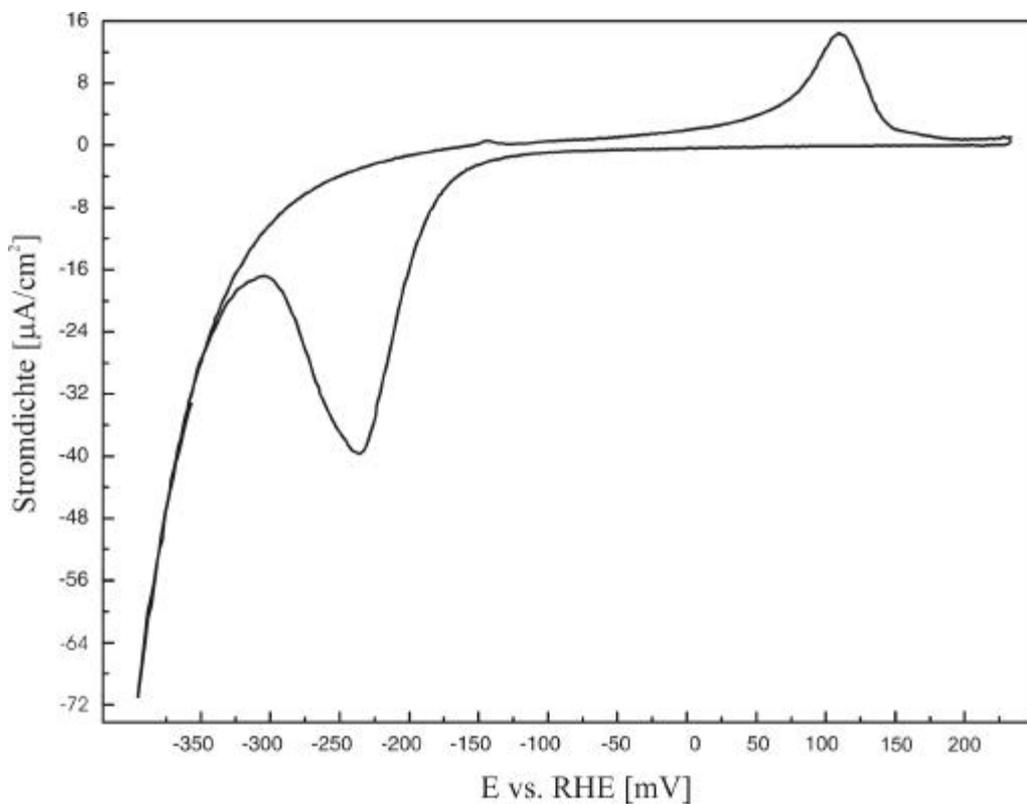


Abbildung 4.6: Zyklisches Voltammogramm der Cu(111)-Elektrode in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Potentialvorschub:  
10mV/s  
aus [BRO00]

Abbildung 4.6 zeigt das CV der Cu(111)-Elektrode in 5 mM Schwefelsäure. Die anodische Stromwelle konnte der Adsorption von Sulfat zugeordnet werden, die Desorption des Sulfats äußert sich als kathodischer Peak, gefolgt von der für die Wasserstoffentwicklung typischen Stromentwicklung.

Abbildung 4.7:  
Durch Adsorption von Sulfat induzierte Struktur der Cu(111) Oberfläche in 5 mM  $H_2SO_4$  aus [BRO01]

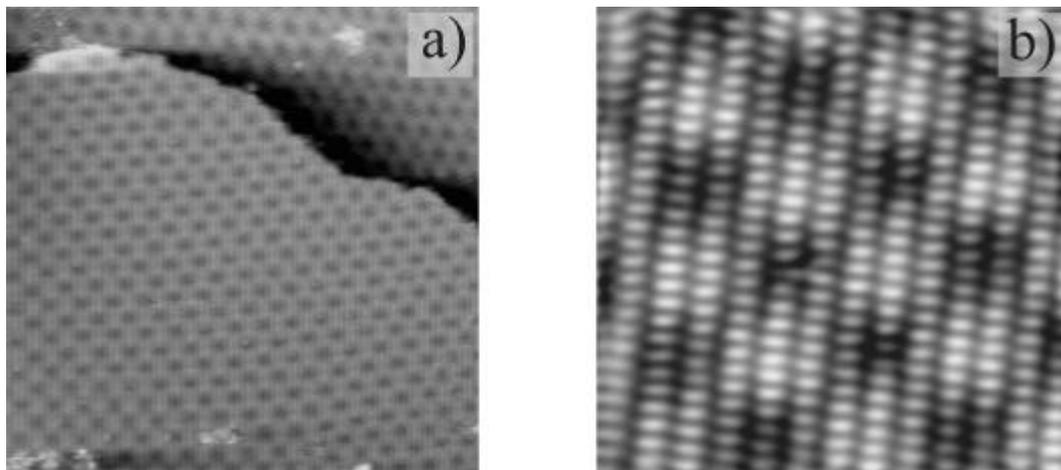
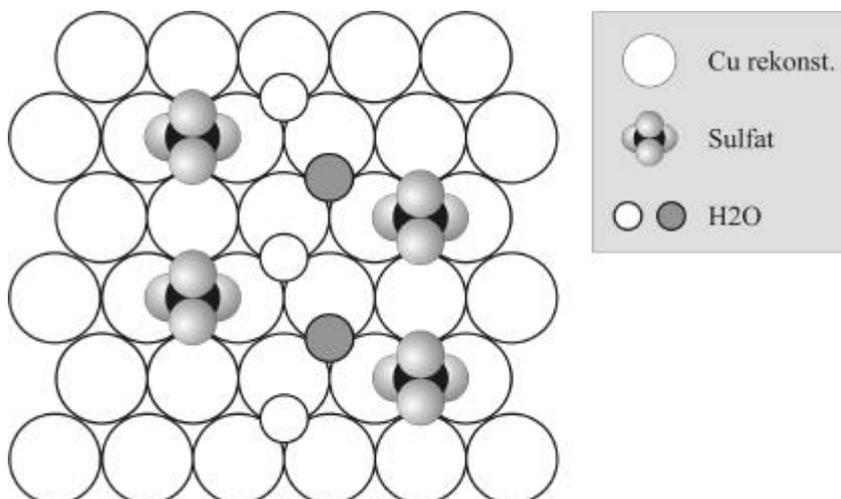


Abbildung 4.7 zeigt die wohlbekannte Struktur der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche. Neben der Strukturierung auf atomarer Skala erkennt man eine langreichweitige, niederfrequente Modulation der Abbildungshöhen – eine Moiré-Struktur. *In situ* STM-Messungen von Broekmann [BRO00] ergaben, dass dieser Überstruktur eine Rekonstruktion der ersten Kupferlage zugrunde liegt. Hierbei ist die oberste Kupferlage aufgeweitet, so dass die hier gefundene Moiré-Struktur mit der Fehlanpassung der ersten Kupferlage zur Volumen-Struktur erklärt werden kann.

Abbildung 4.8: Adsorptionsgeometrie des Sulfats nach [BRO01]



Durch diese Aufweitung der Kupferstruktur entstehen neue Kupferinseln, da die rekonstruierte Oberfläche weniger Kupferatome enthält [WIL98]. Das im CV abgebildete Peaksystem zeigt eine wesentlich größere Verschiebung zwischen der Adsorption bzw. Desorption der beteiligten Anionen als es beim System Cd/Cl/Cu(111) der Fall ist. Diese stärkere Irreversibilität erklärt sich durch den gravierenden Einfluss der Sulfatadsorption auf die Struktur der Elektrode und den damit verbundenen Massetransport. Abbildung 4.8 zeigt das von Broekmann entwickelte Strukturmodell für die Sulfatadsorption auf der rekonstruierten Cu(111)-Oberfläche.

## 4.2 Die Cu(100)-Elektrode

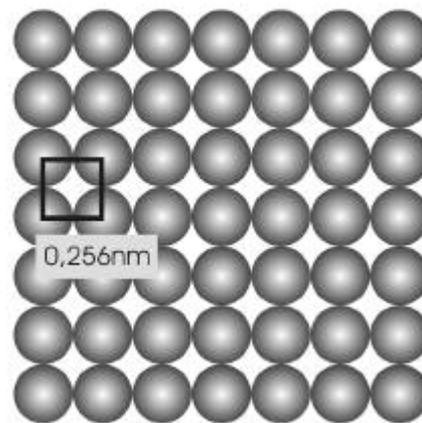
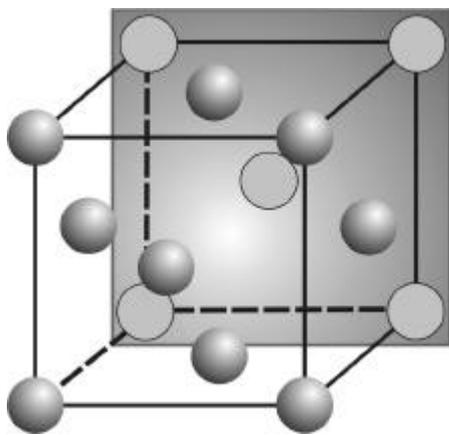


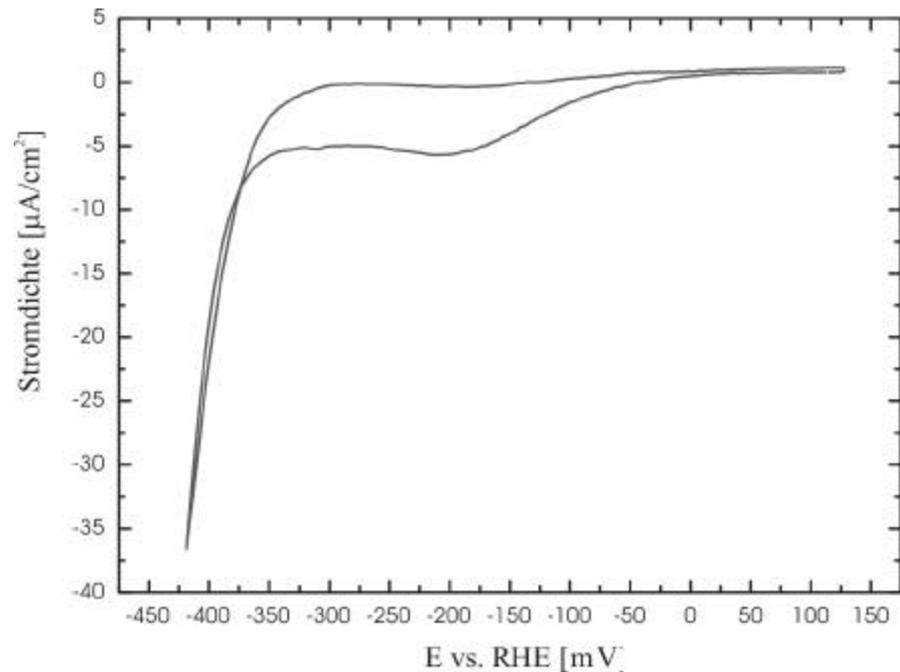
Abbildung 4.9: Die Cu(100)-Oberfläche (rechts) als Schnittfläche der fcc-Struktur (links)

Die zweite in dieser Arbeit untersuchte Elektrode stellt die Cu(100)-Oberfläche dar. Wie aus Abbildung 4.9 ersichtlich ist, hat die Cu(100)-Oberfläche eine quadratische Symmetrie. Der Abstand der Kupferatome beträgt  $2,56 \text{ \AA}$ . Der Abstand benachbarter Netzebenen beträgt  $1,81 \text{ \AA}$ .

### 4.2.1 Cu(100) in verdünnter HCl

Abbildung 4.10 zeigt das CV der Cu(100)-Elektrode in 10 mM HCl. Im Gegensatz zu den vorhergehenden CV zeigt dieses System keine deutlich ausgeprägten Stromspitzen. Dies ist konsistent mit bereits publizierten elektrochemischen Messungen von Vogt et. al. [VOG96,98].

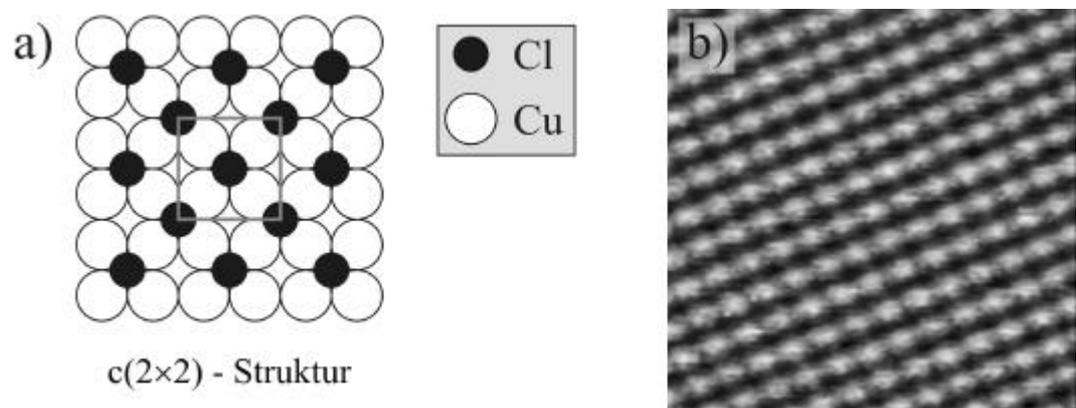
Abbildung 4.10:  
Zyklisches Voltammogramm der  
Cu(100)-Elektrode  
in 10 mM HCl



Mittels *in situ* STM haben Suggs und Bard die Struktur der mit Chlorid belegten Cu(100)-Elektrode untersucht [SUG95]. Hierbei stellten sie eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur der Oberfläche fest (siehe Abbildung 4.11a)). In dieser haben die adsorbierten Chlorid-Ionen einen Abstand von  $2 \cdot 2,56 \text{ \AA} = 3,62 \text{ \AA}$ .

Abbildung 4.11:  
a)  
 $c(2 \times 2)$ -Struktur der  
chloridbedeckten  
Cu(100)-Oberfläche  
nach [SUG94]

b)  
*in situ* STM-Auf-  
nahme



Auch hier hat die Anionenadsorption deutlichen Einfluss auf die Morphologie der Elektrodenoberfläche. Wie Abbildung 4.12 zeigt, sind die Stufenkanten bevorzugt in Richtung der dichtgepackten Chloridreihen orientiert.

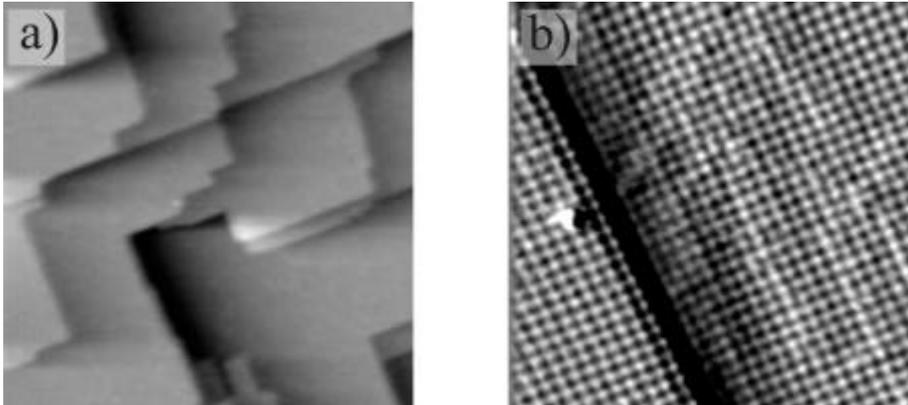


Abbildung 4.12:  
a) Morphologie der chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche.

b) Ausrichtung der Stufenkanten entlang der dichtgepackten Cl-Reihen

Vogt et. al. berichten, dass es in 1mM HCl bei einem Potential von  $-400$  mV vs. Ag/AgCl (KCl sat.)<sup>5</sup> zur Desorption der Chlorid-Spezies kommt [VOG96]. Sie belegen dies durch potentiodynamische STM Messungen, die ein Verschwinden der  $c(2\times 2)$ -Struktur zeigen. Es ist allerdings erstaunlich, dass sich diese Desorption nicht in einem deutlichen Ladungstransfer äußert. Leider sind in der Literatur keine spektroskopischen (*ex situ*) Messungen publiziert, die eine vollständige Desorption des Chlorids eindeutig belegen.

#### 4.2.2 Cu(100) in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

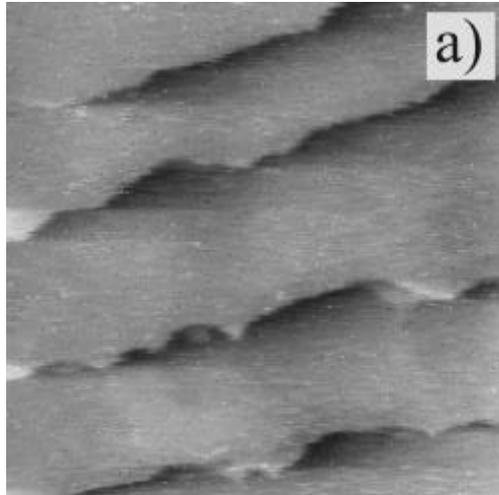
In verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden mit *in situ* STM keine geordneten Adsorbatstrukturen auf der Cu(100)-Oberfläche beobachtet [VOG98]. Es konnte lediglich die adsorbatfreie Cu(100)-Oberfläche beobachtet werden (siehe Abbildung 4.13b)). Entsprechend dieser fehlenden Strukturierung auf atomarer Skala zeigt die Cu(100)-Elektrode keine bevorzugte Orientierung

<sup>5</sup> Bezogen auf die verwendete reversible Wasserstoffelektrode (RHE) entspricht dieser Wert einem Potential von etwa  $-200$  mV [PAU98, HAM98].

der Stufenkanten (siehe Abbildung 4.13a)), wie dies z.B. in chloridhaltigem Elektrolyten der Fall ist.

Abbildung 4.13:

a) Morphologie der Cu(100) Oberfläche in  $10^{-2}M H_2SO_4$  ( $78nm$ )<sup>2</sup>,  $E=-140mV$ ,  $U_B=46mV$ ,  $I_T=1nA$



b) Cu(100) Gitter in  $10^{-2}M H_2SO_4$

( $7,6 nm$ )<sup>2</sup>,  $E=-350mV$ ,  $U_B=13mV$ ,  $I_T=1nA$

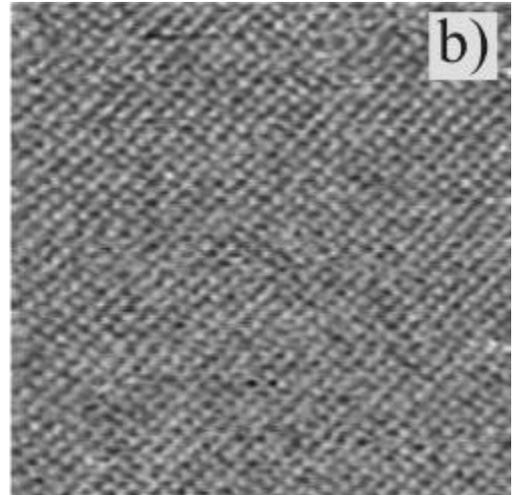
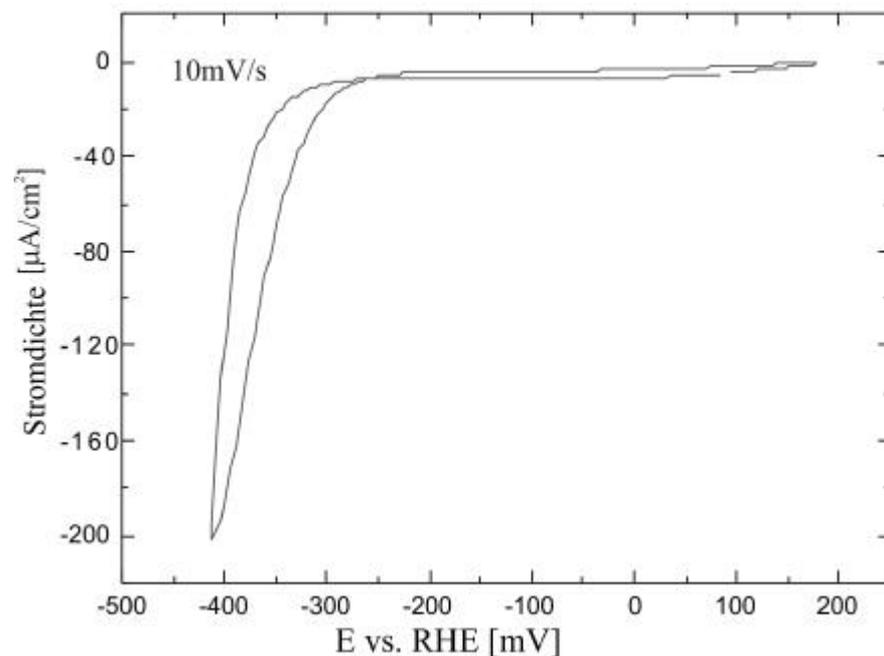


Abbildung 4.14:  
Zyklisches Voltammogramm der Cu(100)-Elektrode in  $10^{-2}M H_2SO_4$



Ähnlich wie die Cu(100) in verdünnter HCl zeigt das zyklische Voltammogramm in Abbildung 4.14 keine ausgeprägten Stromspitzen. Es wurde lediglich eine starke kathodische Stromentwicklung ab  $-300 mV$  aufge-

zeichnet, die den exponentiellen Verlauf der Wasserstoffentwicklung besitzt. Das in Abbildung 4.14 abgebildete CV zeigt in der Wasserstoffentwicklung einen deutlichen Unterschied zwischen Hinlauf und Rücklauf. In positiver Richtung zeigt sich ein deutlich stärker ausgeprägter kathodischer Strom, als in negativer Richtung bei gleichem Potential der Fall ist. Dies kann als Hinweis gedeutet werden, dass sich während der Wasserstoffentwicklung die Zusammensetzung nahe bzw. an der Elektrodenoberfläche ändert und die Wasserstoffentwicklung noch von einem weiteren Prozess überlagert wird. Über die genaue Ursache der oben beschriebenen Hysterese kann jedoch zum jetzigen keine weiteren Angaben gemacht werden.



# Kapitel 5 Cadmiumabscheidung auf Cu(111)

## 5.1 Literaturübersicht

Zur Unterpotentialabscheidung (UPD<sup>1</sup>) von Metallen auf Silber, Platin und Gold sind in der Literatur bereits zahlreiche Studien veröffentlicht worden [KOL78, KOL88, SAS91, MAG91, MIC92]. Der UPD-Effekt an einkristallinen Kupferelektroden hingegen wurde weitaus seltener untersucht. Dieser Abschnitt soll einen Überblick über bereits veröffentlichte Studien zur Unterpotentialabscheidung auf Cu(111) geben, damit diese später mit den im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Ergebnissen vergleichend diskutiert werden können.

Ge und Gewirth [Ge95] haben die Abscheidung von Cadmium auf Cu(111) in Perchlorsäure untersucht. Die Struktur der elektrochemisch deponierten Filme wurde dabei mit *in situ* Kraftmikroskopie (AFM<sup>2</sup>) studiert. Sie fanden eine (4 × 4)-Überstruktur des adsorbierten Cd (siehe Abbildung 5.1). In dieser (4 × 4)-Struktur beträgt der Cd-Cd-Abstand 3,43 Å. Im Vergleich zum kleinstmöglichen Cd-Cd-Abstand in kristallinem Cadmium (2,98 Å), kann diese Struktur deshalb als offen bezeichnet werden. Als treibende Kraft für diese Aufweitung der Cadmiumstruktur wurde eine nicht vollständige Entladung der Cadmiumionen verantwortlich gemacht. Die daraus resultierenden Coulomb-Kräfte bewirken eine repulsive Wechselwirkung in der Cd-Schicht. Ge und Gewirth haben keine Koadsorption von Anionen im UPD-Film beobachtet. Obwohl in der (4 × 4)-Struktur das adsorbierte Cad-

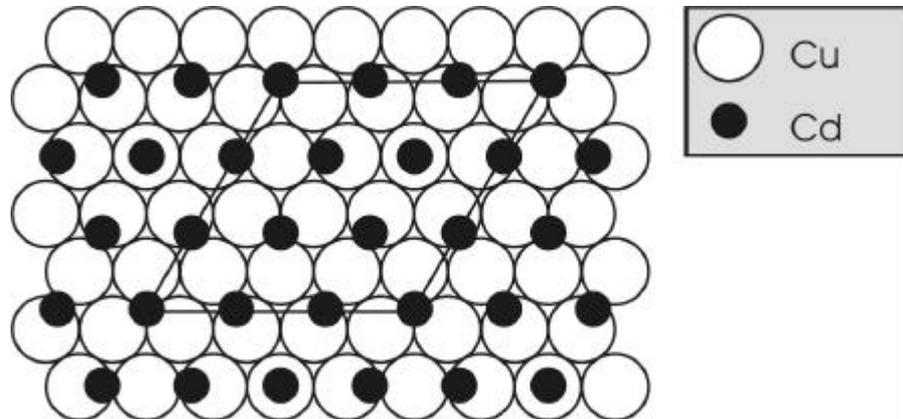
---

<sup>1</sup> Underpotential Deposition

<sup>2</sup> Atomic Force Microscopy

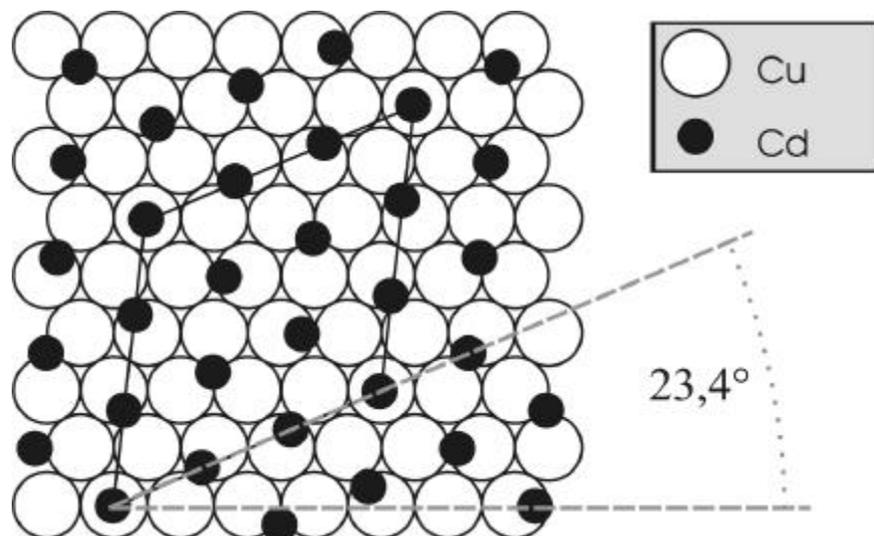
mium in unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gebunden ist (siehe Abbildung), konnte mit AFM keine zusätzliche langwellige Überstruktur (moiré-artige Struktur) beobachtet werden.

Abbildung 5.1: Cd UPD Struktur in verdünnter Perchlorsäure nach [Ge95]



Die Unterpotentialabscheidung von Cadmium in verdünnter Salzsäure wurde von Stuhlmann et. al mit *ex situ* Methoden untersucht [STU98, STU99]. Die Untersuchung der Oberflächenstruktur nach Transfer ins UHV durch LEED<sup>3</sup> ergab ein Beugungsmuster der mit Cd bedeckten Elektrode, welches einer  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -Struktur zugeordnet wurde (siehe Abbildung 5.2).

Abbildung 5.2: Cd UPD Struktur in verdünnter HCl nach [STU98]



Die chemische Zusammensetzung des Cd-UPD Films wurde mittels XPS<sup>4</sup> untersucht (siehe Abbildung 5.3). Bei diesen XPS-Messungen wurde nach

<sup>3</sup> Low Energy Electron Diffraction

<sup>4</sup> X-Ray Photoelectron Spectroscopy

der Unterpotentialabscheidung ein Cl 2p Signal detektiert. Quantitativ wurde sogar ein Anstieg der Chlor-Intensität im XPS nach der Unterpotentialabscheidung nachgewiesen. Dies beweist eine zusätzliche Adsorption von Chlor im UPD Film. Darüber hinaus können durch diese XPS-Messungen die Stromwellen A1 und C1 eindeutig der Abscheidung und dem Abstreifen von UPD-Cadmium zugeordnet werden. Es ist bemerkenswert, dass nur eine komplette Monolage Cd ins UHV<sup>5</sup> transferiert werden konnte: Der Transfer von Submonolagen und Multilagern war nicht erfolgreich [PAR00].

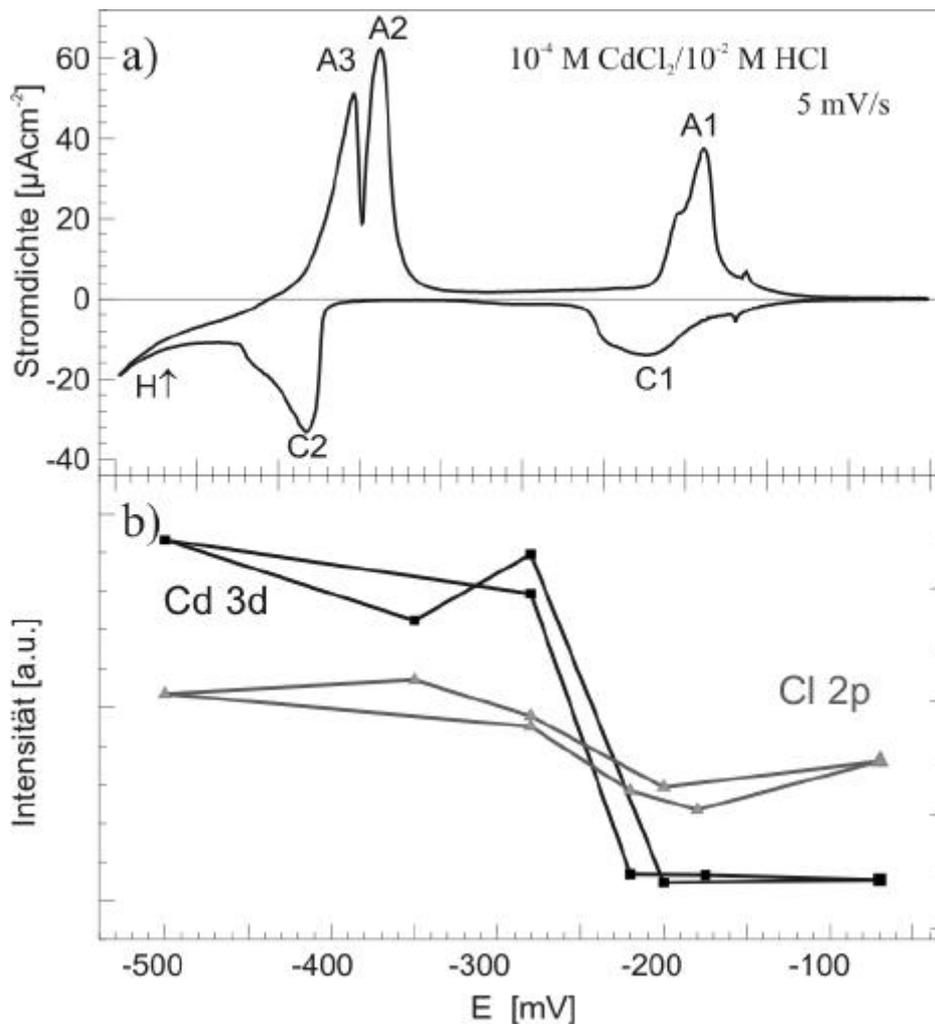


Abbildung 5.3:  
a) Zyklisches Voltammogramm Cd UPD auf Cu(111) in verdünnter Salzsäure.

b) XPS Intensitäten des Cd 3d- und Cl 2p-Signals nach Transfer bei angegebenen Potentialen

nach [STU98]

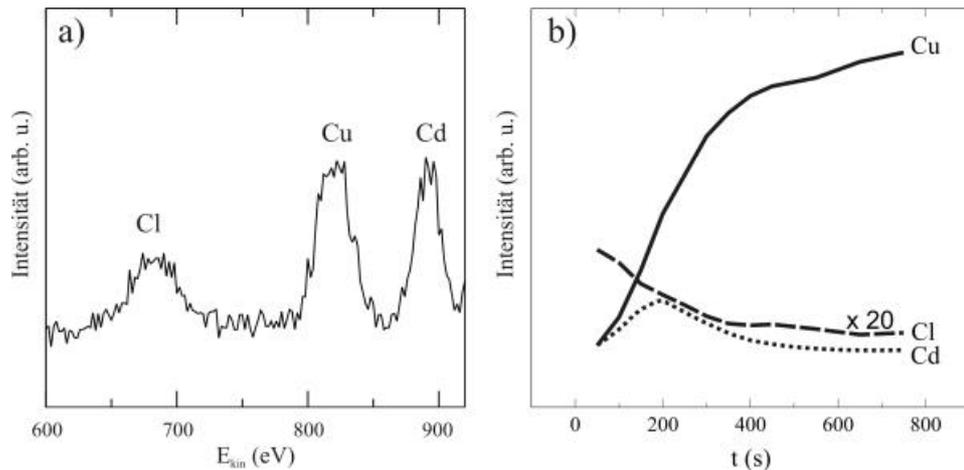
Weitere Aussagen über Struktur und Zusammensetzung der UPD-Schicht konnten mit Helium-Ionenstreu-spektroskopie (He-LEISS<sup>6</sup>) getroffen werden: Durch den Materialabtrag, der durch den Ionenbeschuss während der

<sup>5</sup> Ultrahoch Vakuum

<sup>6</sup> Low Energy Ion Scattering Spectroscopy

LEISS-Messung stattfindet, ist es möglich eine sehr oberflächensensitive Tiefenfilmmessung vorzunehmen. Der zeitliche Verlauf der LEISS-Intensitäten (Abbildung 5.4b) ergibt damit folgendes Bild von dem UPD-Film: Die erste Lage der Elektrodenoberfläche besteht aus einer Lage Chlor. Danach folgt das bei Unterpotential auf das Kupfer-Substrat abgeschiedene Cadmium (siehe Abbildung 5.5).

Abbildung 5.4:  
a) Die element-spezifischen Signale im He-LEIS-Spektrum nach Transfer der Elektrode im UPD-Bereich  $E_{\text{initial}} = 1 \text{ keV}$ .

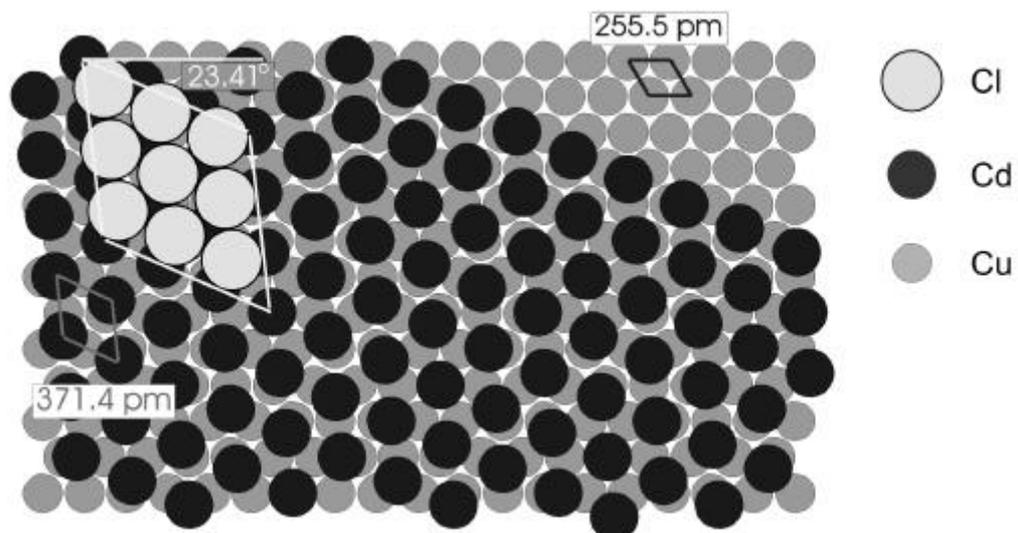


b) zeitlicher Verlauf der LEISS-Intensitäten

nach [STUH98]

Aus diesen *ex situ* Messungen ergibt sich die in Abbildung 5.5 abgebildete Struktur des UPD-Films:

Abbildung 5.5:  
Struktur der Cd-UPD Schicht in verdünnter HCl nach [STU98]



Der Cadmium-UPD-Film besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Lagen, wobei das Cadmium sich in einer Art *Sandwich-Struktur* zwischen dem un-

rekonstruierten Cu(111)-Substrat und der Chloridlage befindet. Laut Stuhlmann et. al. hat diese Chloridschicht eine (1×1) -Struktur bezogen auf die Cadmium-Struktur. Diese 1 zu 1 Stöchiometrie wurde qualitativ aus den beobachteten LEED-Mustern gefolgert und ist auch quantitativ im Einklang mit den beobachteten XPS-Intensitäten [STU99].

Jovic und Jovic untersuchten die elektrochemische Cd-Abscheidung in verdünnter HCl mit Methoden der klassischen Elektrochemie [JOV01]. Die Bestimmung des Ladungstransfers bei der Unterpotentialabscheidung mittels zyklischer Voltammetrie führte zu einer Bestätigung des bereits von Stuhlmann et. al. [STU98] publizierten Wertes von etwa  $220 \mu\text{Ccm}^{-2}$ .

## 5.2 Abscheidung in chloridhaltigem Elektrolyten

### 5.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

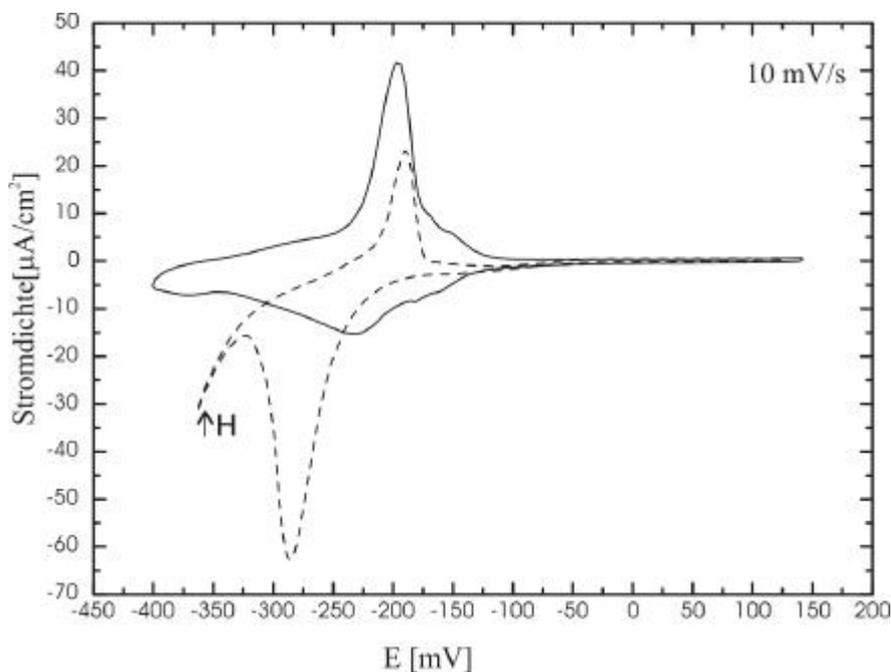


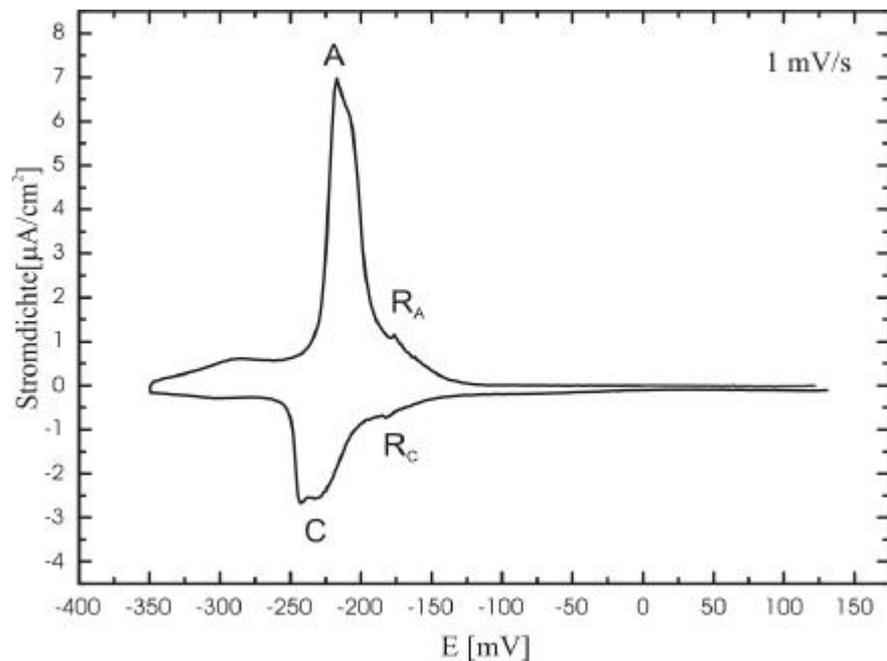
Abbildung 5.6: Vergleich der zyklischen Voltammogramme in  $10^{-2}M$  HCl (gestrichelte Linie) und  $10^{-4}M$   $\text{CdCl}_2/10^{-2}M$  HCl

Die Abbildung 5.6 stellt die bei der Unterpotentialabscheidung in cadmiumhaltigen Elektrolyten auftretenden Stromwellen der zyklischen Voltam-

metrie in cadmiumfreier Salzsäure (gestrichelter Graph) vergleichend gegenüber. Da hier die charakteristische Stromentwicklung der Wasserstoffentwicklung fehlt, wird ersichtlich, dass durch das abgeschiedene Cadmium die Wasserstoffentwicklung unterdrückt ist. Die oben abgebildeten CVs wurden, im Gegensatz zu dem in Abbildung 5.3a) gezeigten, in der EC-STM-Apparatur aufgenommen. Der Vergleich mit dem Voltammogramm in Abbildung 5.3a) zeigt, dass auch mit der in dem STM-Aufbau integrierten elektrochemischen Zelle valide elektrochemische Messungen durchgeführt werden können<sup>1</sup>.

Bei positiven Potentialen ( $E > -175$  mV) deutet sich ein Peakpaar an, welches bei kleinerer Vorschubgeschwindigkeit noch deutlicher ausgeprägt ist ( $R_A$  und  $R_C$  in Abbildung 5.7).

Abbildung 5.7:  
zyklisches  
Voltammogramm in  
 $10^{-4}M$   $CdCl_2$  /  
 $10^{-2}HCl$  mit einem  
Potentialvorschub  
von  $1mV/s$



Die geringe Verschiebung der Stromspitzen  $R_A$  und  $R_C$  zueinander deuten einen reversiblen Prozess an und wurden von Jovic und Jovic als Phasenänderung des adsorbierten Chlorids gedeutet. Die Stromwellen A und C sind hingegen stärker getrennt, was bei höher Potentialänderungsrate noch deutlicher wird (Abbildung 5.8). Dies spricht daher für einen irreversiblen Prozess.

<sup>1</sup> Die in Abbildung 5.3a) abgebildete Schulter am Peak A1 fehlt in der obigen Messung, da diese nur nach der Überpotentialabscheidung beobachtet wird [PAR00]

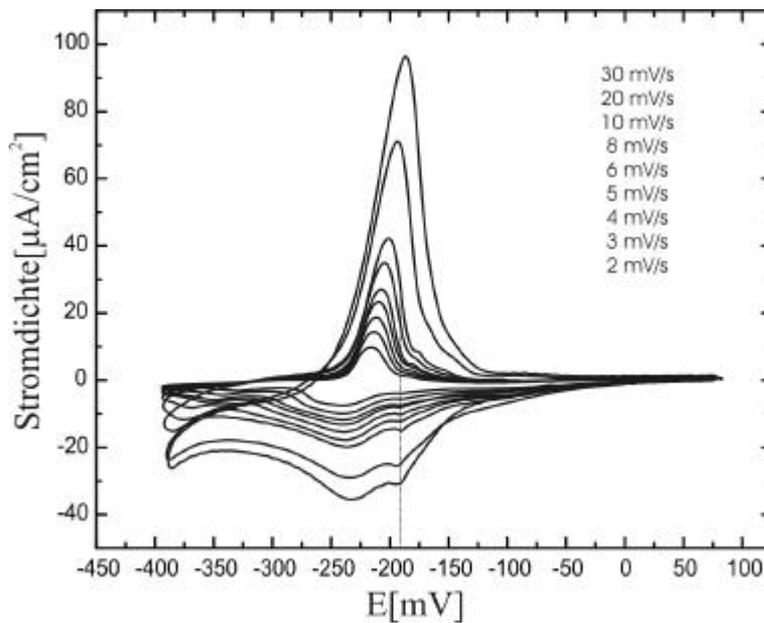


Abbildung 5.8:  
Zyklische Voltammogramme bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit in  $10^{-4} \text{ M CdCl} / 10^{-2} \text{ HCl}$ . Die aufgeführten Vorschubgeschwindigkeiten sind entsprechend der Peakhöhen zugeordnet (große Peakhöhe  $\circ$  hoher Geschwindigkeit)

Zusätzliche Aufschlüsse über die Kinetik der Cadmiumabscheidung gibt die Aufnahme der zyklischen Voltammogramme als Funktion der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Abbildung 5.8 zeigt eine Serie von Voltammogrammen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

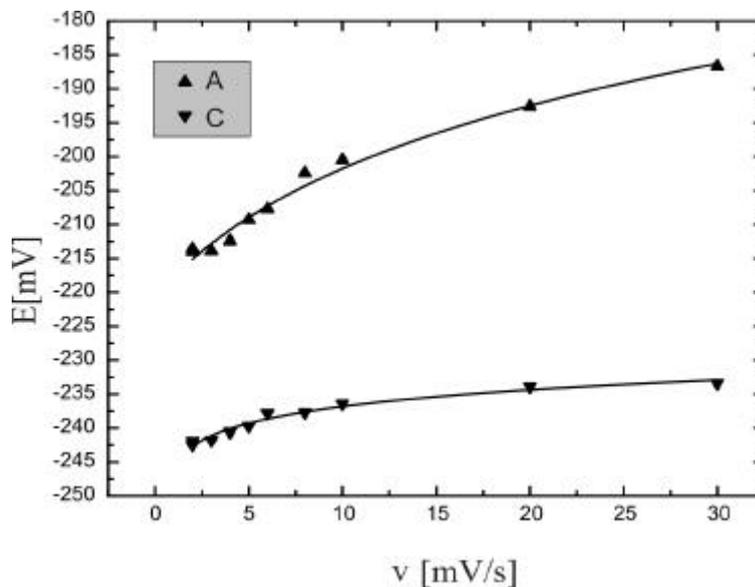
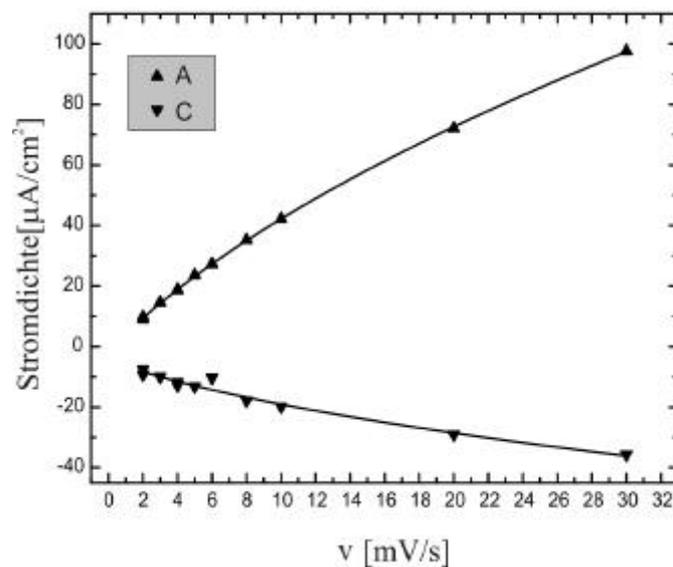


Abbildung 5.9: Peakpositionen als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit. Die durchgezogen dargestellten Ausgleichskurven zeigen die logarithmische Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit.

In dieser Serie kann nun die Position und die Amplitude der Stromspitzen A, C,  $R_A$ ,  $R_C$  als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit ausgewertet werden (siehe Abbildung 5.7). Die Peakpositionen der mit A und C bezeichneten Stromspitzen sind in Abbildung 5.9 abgebildet. Es äußert sich die für

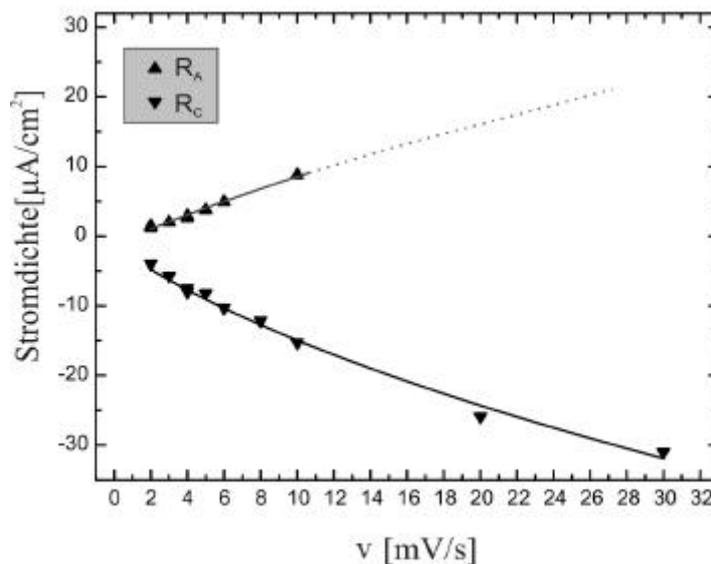
einen irreversiblen Elektrodenprozess zu erwartende logarithmische Abhängigkeit [BOC]. Die Stromspitzen  $R_A$  und  $R_C$  zeigen, wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Dies ist, neben der geringen Verschiebung der beiden Peaks zueinander, ein weiterer Hinweis auf einen reversiblen Prozess an der Elektrode [BOC]. Ab  $v > 10$  mV überlagern sich A und  $R_A$ , so dass eine weitere Auswertung der Stromspitze  $R_A$  nicht sinnvoll ist. Aus diesem Grund und weil die Peakpotentiale sich kaum verändern wurde hier auf eine Auftragung der Peakpotentiale der Stromwellen  $R_A$  und  $R_C$  verzichtet. Abbildung 5.10 zeigt die Spitzenstromdichten der Stromwellen A und C.

Abbildung 5.10:  
Spitzenstromdichten  
der Stromwellen A  
und C. Die durch-  
gezogen dargestellte  
Ausgleichsfunktion  
zeigt den wurzel-  
förmigen Verlauf der  
Messpunkte



Die entsprechenden Stromdichten der Peaks  $R_A$  und  $R_C$  sind in Abbildung 5.11 ausgewertet.

Abbildung 5.11:  
Spitzenstromdichten  
der Stromwellen  $R_A$   
und  $R_C$ . Die durch-  
gezogen dargestellte  
Ausgleichsfunktion  
zeigt den wurzel-  
förmigen Verlauf der  
Messpunkte



Sowohl das reversible Peakpaar als auch die Peaks der Adsorption und Desorption des Cadmiums zeigen einen Verlauf, der sich mit einer wurzelförmigen Funktion ausdrücken lässt. Dies lässt auf eine durch Diffusion bestimmte Kinetik des Adsorptions- und Desorptionsprozess schließen [SRI66, ANG78]. Eine solche Kinetik stellt für einen Auflösungsprozess ein überraschendes Ergebnis dar. Die zeitliche Integration der bei der Unterpotential auftretenden Stromwellen ergibt eine ausgetauschte Ladungsdichte von  $(220 \pm 15) \mu\text{C cm}^{-2}$  [STU98]. Dieser Ladungsaustausch wurde quantitativ von Jovic [JOV01] bestätigt und deckt sich mit den hier gezeigten Werten. Durch die Vielzahl an Parametern (Elektrosorptionsvalenz, Koadsorption von Chlorid, Cd-Bedeckung) kann dieser Ladungswert alleine noch keine eindeutigen Aussagen über den Cd-UPD Film liefern. Auf diesen Punkt soll in der abschließenden Diskussion noch ausführlicher eingegangen werden.

### 5.2.2 *In situ* STM Untersuchung des Filmwachstums

In diesem Abschnitt werden *in situ* STM Messungen zum Wachstum der Cd-UPD-Filme vorgestellt. Aus messtechnischen Gründen konnte allerdings diese Abscheidung nur bei relativ kleinen Faradayströmen mit *in situ* STM untersucht werden. Die zeitliche Auflösung, die durch das Abrastern des Probenbereiches vorgegeben ist, machte eine detaillierte Untersuchung bei negativeren Elektrodenpotentialen und damit höheren Depositionsraten unmöglich. Die Abscheiderate muss daher entsprechend klein gewählt werden, um das Wachstum der Admetallinseln verfolgen zu können. Die folgenden Messungen zum Filmwachstum wurden in drei verschiedene Gruppen eingeteilt, wobei diese Einteilung entsprechend der beobachteten Abscheiderate durchgeführt wurde. Wie sich zeigen wird, hängt die Art und Weise wie die Cadmiuminseln auf der Cu(111)-Elektrode wachsen stark von der Abscheiderate ab:

#### 1) *Wachstum bei sehr kleiner Depositionsrate*

Im Potentialbereich 100 mV bis -130 mV zeigt die Cu(111)-Elektrode in  $10^{-2}$  M HCl /  $10^{-4}$  M CdCl<sub>2</sub> die typische Chlorid-Struktur [INU98]. Erst ab

einem Potential unter  $-150$  mV konnten Strukturänderungen auf der Elektrode mit *in situ* STM verfolgt werden:

Abbildung 5.12:  
Dekoration der  
Stufenkanten bei  
 $E = -150$  mV vs.  
RHE

$U_{Bias} = 296$  mV  
 $I_T = 0,4$  nA  
( $86$  nm)<sup>2</sup>  
Zur Kontrastver-  
besserung wurden  
die Aufnahmen mit  
dem Schmidfilter  
bearbeitet

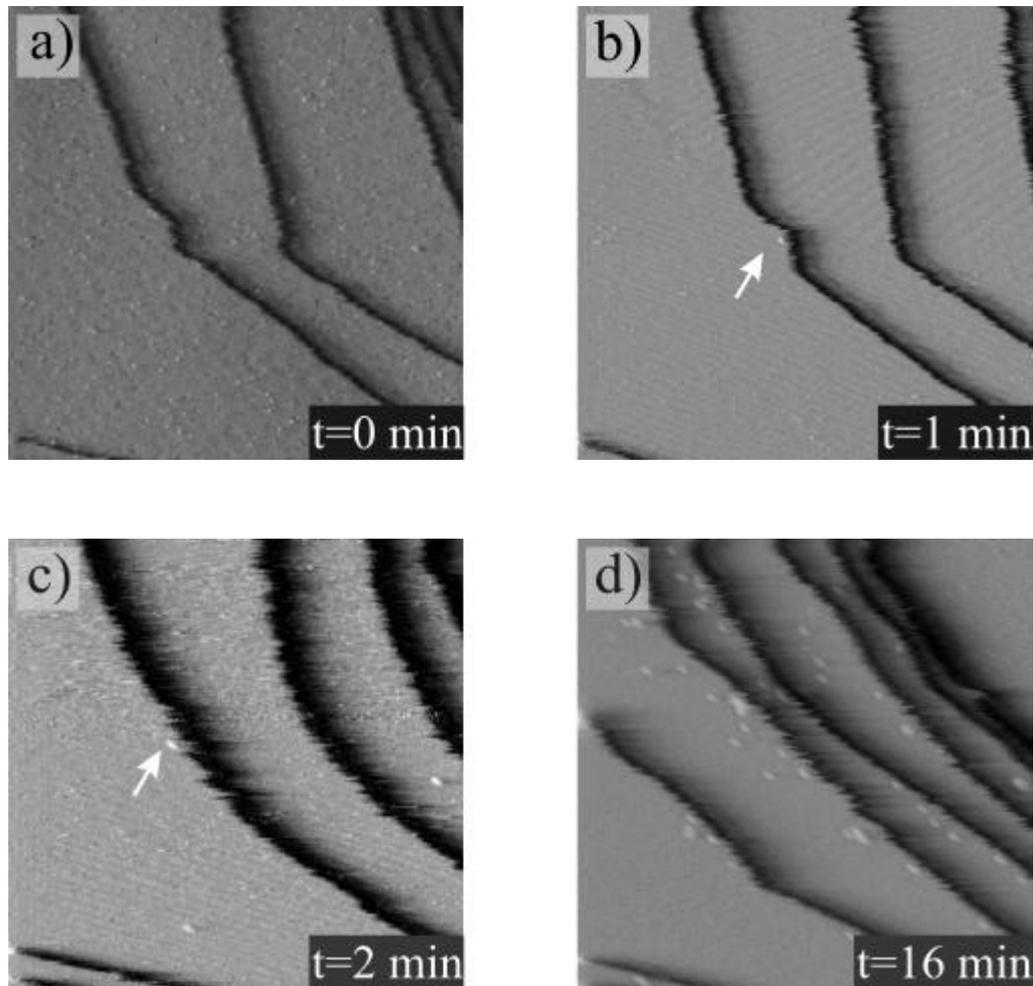


Abbildung 5.12a) zeigt die cadmiumfreie, chloridbedeckte Cu(111)-Oberfläche. Die ausgefranst abgebildeten Stufenkanten deuten auf eine hohe Mobilität der Atome an den Stufenkanten des Substrats hin. In Abbildung 5.12b) ist eine Ausbuchtung der Stufenkante zu sehen, in deren Zentrum sich ein kleiner heller abgebildeter Bereich (Pfeil) befindet. Im nächsten Bild ist diese Ausbuchtung verschwunden, der helle Fleck hingegen ist weiterhin von Substratmaterial umgeben. Nach rund 16 Minuten hat sich die Anzahl der hell abgebildeten Einschlüsse auf der Probenoberfläche stark vergrößert. Zusätzlich zeigen die Stufenkanten eine noch stärkere Abweichung vom ehemals geradlinigen Verlauf (Abbildung 5.12d). Die hier beschriebene Dekoration der Stufenkante wurde nur in cadmiumhalti-

gen Elektrolyten beobachtet und ist deshalb auf die Abscheidung von Cadmium zurückzuführen.

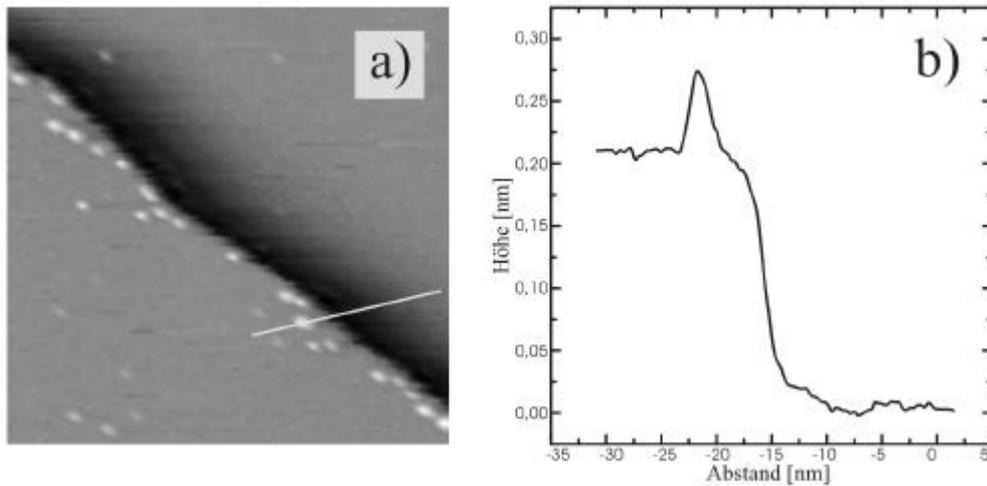


Abbildung 5.13:  
a)  $(66 \text{ nm})^2$ ,  $U_{\text{Bias}} = 296 \text{ mV}$ ,  $I_T = 0,4 \text{ nA}$ ,  $E = -150 \text{ mV}$   
(Schmidt-Filter)

b) Höhenprofil entsprechend der in Abbildung a) eingezeichneten Linie. Das Höhenprofil wurde an einer ungefilterten Aufnahme erstellt

Abbildung 5.13b) zeigt ein Höhenprofil an einer mit Cd dekorierten Stufenkante. Es zeigt sich, dass die in Abbildung 5.13a) hell dargestellten Punkte etwa  $0,7 \text{ \AA}$  höher abgebildet werden, als eine Stufe des Cu(111)-Substrats. Der hier abgebildete Höhenunterschied spricht daher eher für in die erste Cu-Lage eingebettete Cd-Inseln, als für auf dem Cu-Substrat befindliches Cd.

Hier muss allerdings einschränkend gesagt werden, dass sich Höhenunterschiede unterschiedlicher Spezies mittels STM schlecht vergleichen lassen. Dies liegt zum einen an der unterschiedlichen elektronischen Struktur der adsorbierenden Spezies, zum anderem am Einfluss der Doppelschicht auf den Tunnelstrom. Es ist zu erwarten, dass unterschiedliche Spezies einen Unterschied in der Struktur der Doppelschicht verursachen, was eine spezifische Einschränkung von *in situ* STM-Messungen darstellt. Die oben vermutete Einbettung der Cd-Inseln bedarf also weiterer Argumentation.

Die in der obigen Abbildung auffällige Häufung der Cd-Cluster an den Stufenkanten ist ein weiterer Hinweis auf einen Einschluss der Cd-Partikel in die oberste Cu-Lage, welcher nach folgendem Mechanismus erklärt werden kann: Auf einem sehr mobilen Substrat können kleine an der Stufenkante entstandene Adsorbatinseln von Substratmaterial eingeschlossen werden. Somit wird das deponierte Material nicht über einen direkten Platzwechsel,

sondern an Stufenkanten durch Umfließen mit Substratmaterial in die oberste Substratlage inkorporiert. Ein ähnliches Verhalten, wie das durch Abbildung 5.12 beschriebene, wurde von Sano et al. quantitativ untersucht [SAN02]. Hierbei handelte es sich um das System Zn/Cu(111). Nach Deposition von Submonolagenbedeckungen Zn bei Raumtemperatur im UHV wurde ein Einschluss von Zn-Clustern in die oberste Cu(111)-Lage festgestellt. Durch eine genaue statistische Auswertung des Abstands der Zn-Cluster relativ zur Stufenkante belegte Sano den eben geschilderten Mechanismus.

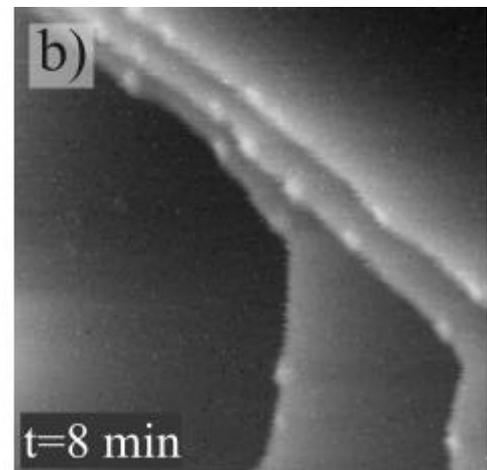
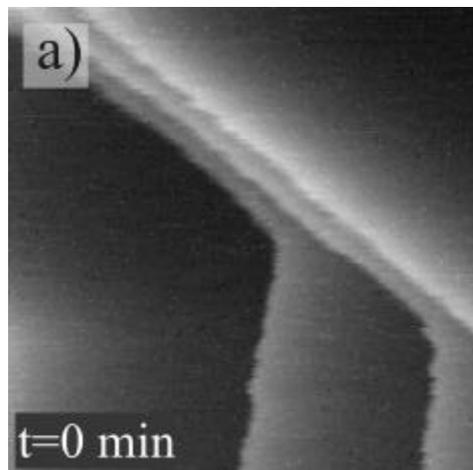
In den Abbildungen 5.12 b) und c) kann der Einschluss eines Cd-Partikels direkt beobachtet werden. Offenbar lagern sich Kupferatome, die entlang der Stufenkante diffundieren um den Cd-Partikel. Der hier entstandene Cd-Keim wirkt hier als eine Art *pinning center* für das an den Stufenkanten mobile Substratmaterial.

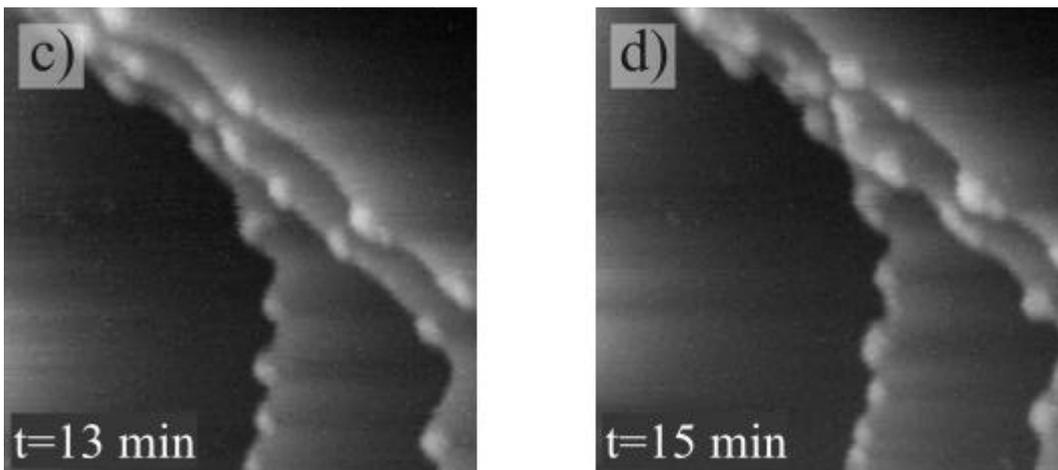
## II) Wachstum bei kleiner Depositionsrate

Abbildung 5.14 zeigt erneut die Dekoration der Cu(111)-Stufenkanten im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung. Hier haben sich jedoch größere zweidimensionale Cd-Inseln gebildet und es wird eine höhere Wachstumsrate sichtbar. Es zeigt sich kein Einschluss der Cd-Inseln in die erste Kupferlage. Offenbar wachsen die Cd-Inseln nun zu schnell, um vom Substratmaterial umschlossen zu werden. Stattdessen findet weiteres Wachstum der Cd-Inseln auf der unteren Substratterrasse statt.

Abbildung 5.14:  
Dekoration der  
Stufenkanten mit  
größeren Cd –  
Clustern

$(81,7 \text{ nm})^2$   
 $E = -162 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 148 \text{ mV}$   
 $I_T = 0,35 \text{ nA}$





Es zeigt sich auch hier eine starke Auswirkung auf die Morphologie der Stufenkanten. An den Stellen, wo die hell abgebildeten Inseln entstehen, sind Ausbuchtungen in den Substratterassen auffällig. Die hier beobachteten Auswirkungen können als Verlagerung von Substratmaterial zu den neu entstanden Cd-Inseln interpretiert werden.

### III) Wachstum bei höherer Depositionsrate

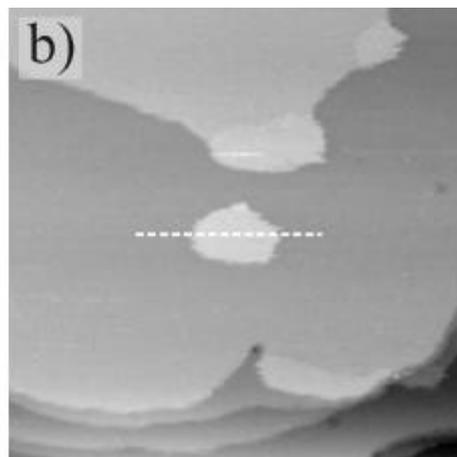
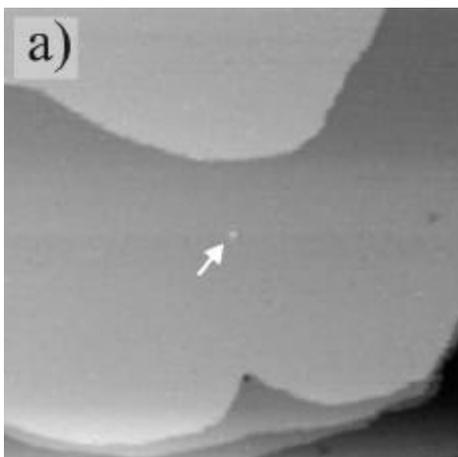
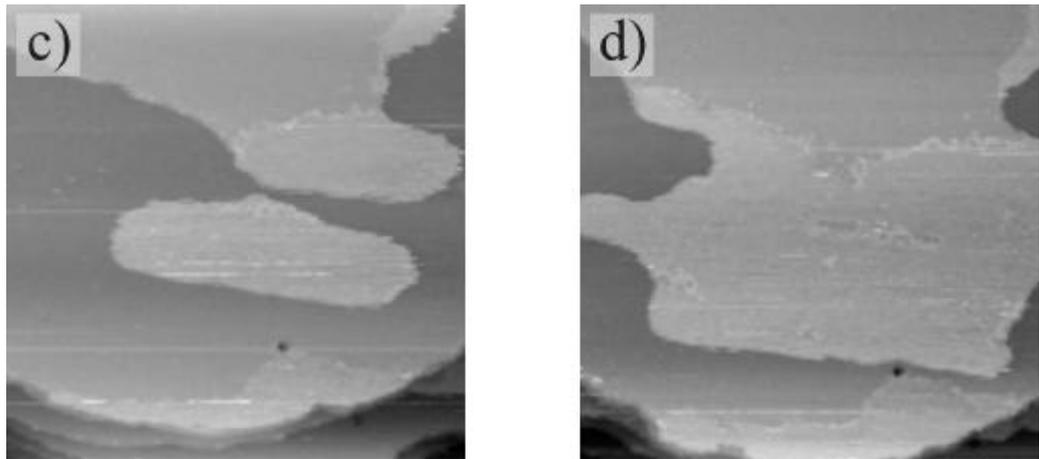


Abbildung 5.15:  
Filmwachstum an  
Stufenkanten und an  
einem Defekt (Pfeil in  
Abbildung a))

$E = -153 \text{ mV vs RHE}$   
 $U_{\text{Bias}} = 300 \text{ mV}$   
 $I_T = 0,4 \text{ nA}$   
 $(142 \text{ nm})^2$

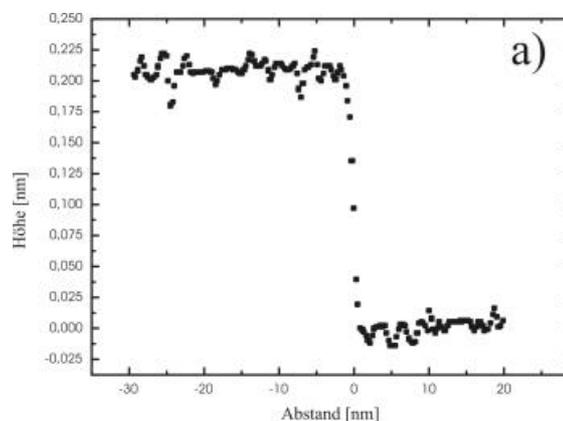
Zwischen den  
Aufnahmen a) und d)  
liegen 15 min.



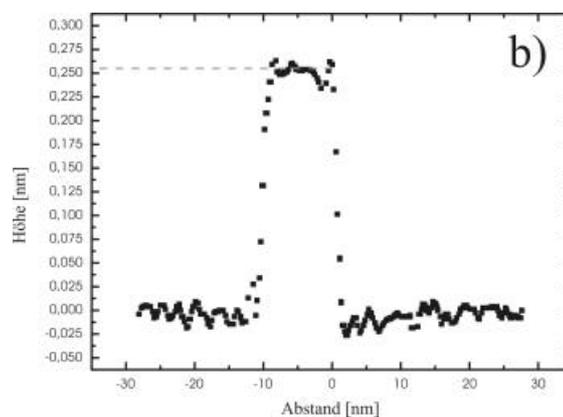
Es zeigen sich auch hier (Abbildung 5.15) deutlich höher abgebildete, neu entstandene Inseln. Das Wachstum beginnt hier an Stufenkanten und an einem Defekt (mit Pfeil markiert). Es ist auch hier auffällig, dass sich die Form der ursprünglichen Stufenkanten, welche durch das chloridbedeckte Cu(111)-Substrat gegeben sind, an den Stellen ändert, wo das Wachstum stattfindet.

Abbildung 5.16:  
Höhenprofile aus  
Abbildung 5.15b):

a) Abgebildete Höhe  
einer Cu(111) Stufe



b) Terrassenhöhe  
der neu gebildeten  
Insel entsprechend  
der gestrichelten  
Linie in Abbildung  
5.15b)



Eine Analyse der hier gezeigten Struktur auf atomarer Skala zeigte keine geordnete Struktur. Dies geht mit der Beobachtung einher, dass Submonolagenbedeckungen sehr mobil sind: Nur bei moderaten Tunnelparametern und damit relativ großem Abstand zur Probe konnte obiges Inselwachstum beobachtet werden. Bei den für ein hohes Auflösungsvermögen nötigen Messparametern konnten die hier abgebildete Submonolagen-Bedeckungen nicht untersucht werden, was als spitzeninduzierter Effekt durch die STM-Spitze interpretiert werden kann. Abbildung 5.16 zeigt die Höhenprofile einer Substratstufe (a) und einer Stufe der neu entstandenen Inseln (b). Für die durch Unterpotential entstandenen Inseln ergibt sich eine im Vergleich zu einer Cu(111)-Stufe ( $2,1 \text{ \AA}$ ) deutlich höher abgebildete Stufe von  $(2,52 \pm 0,05) \text{ \AA}$ . Bei weiteren Messungen im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung wurde ein starker Einfluss auf die Morphologie der Stufenkanten festgestellt.

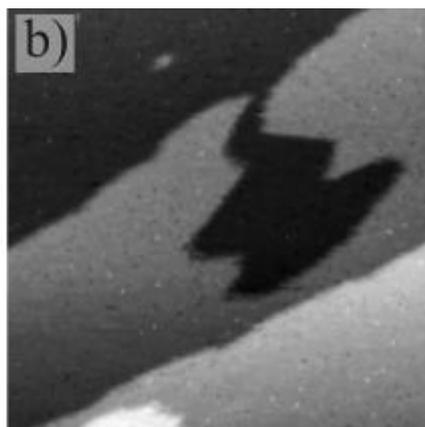
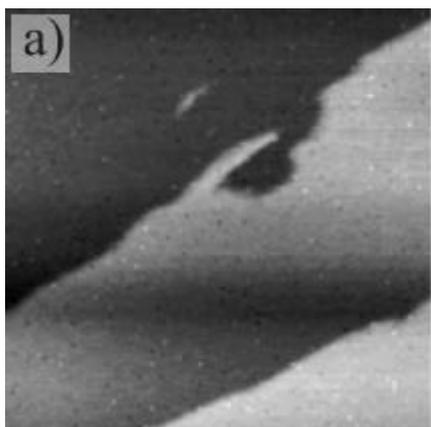


Abbildung 5.17:  
a)-b)  
 $(67.25 \text{ nm})^2$   
 $E = -180 \text{ mV vs RHE}$   
 $U_{\text{Bias}} = 400 \text{ mV}$   
 $I_T = 0,5 \text{ nA}$

Die eben gezeigten Abbildungen demonstrieren die Strukturierung der Oberfläche bei drei verschiedenen Abscheidungsrate. Die hier ersichtliche Abhängigkeit der Strukturierung an den Stufenkanten von der Depositionsrate ist typisch für System dieser Art [MAR00].

In der Literatur finden sich weitere Beispiele für den Einfluss von metallischen Adsorbaten im Submonolagenbereich auf die Stufenmorphologie. So führt die Abscheidung von Kobalt auf Cu(111) bei 170 K zu einer vergleichbaren Dekoration der Stufenkanten. Zusätzlich wurde das Entstehen zusätzlicher Leerstelleninseln beobachtet werden [SPE98], was bei dem hier untersuchten System ebenfalls beobachtet werden kann (siehe Abbildung 5.17).

Auch die elektrochemische Abscheidung von Ni auf Ag(111), Ru auf Au(111) und Ag auf Au(111) zeigt ähnliche Veränderungen der Substratstufen im Anfangsbereich der Metallabscheidung [MAR00, LEE02].

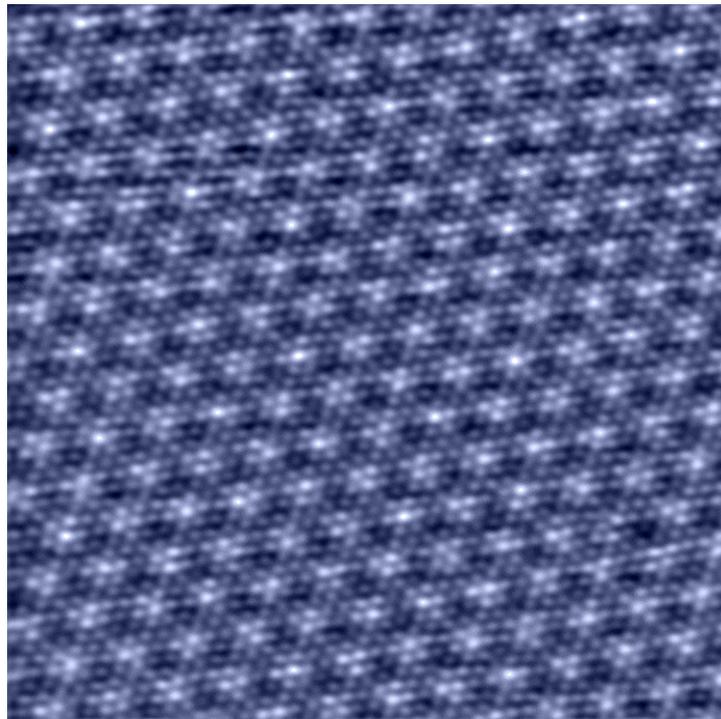
Laut [MAR00] müssen für die hier beschriebene Strukturierung der Stufenkanten folgende Kriterien erfüllt sein:

- **Kinetisches Kriterium:** Eine hinreichend hohe Mobilität der Substrat-Atome entlang der Stufenkanten konnte beobachtet werden. Dies wird auch in Abbildung 5.12 dieser Arbeit deutlich.
- **Energetisches Kriterium:** Eine gewisse Affinität zwischen Admetall und Substrat muss vorhanden sein. Im Fall Cd auf Cu(111) ist eine solche Wechselwirkung gegeben, welche hier auch für die Unterpotentialabscheidung ursächlich ist.

### 5.2.3 *In situ* STM Untersuchung der Struktur des UPD-Filmes

Abbildung 5.18:  
STM-Aufnahme des  
Cadmium UPD-  
Films

$(16,63 \text{ nm})^2$   
 $E = -294 \text{ vs. RHE}$   
 $U_{\text{Bias}} = 308 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$



Im Folgenden wird die Struktur einer kompletten UPD-Schicht untersucht. Nach der Präparation des UPD-Filmes auf der Cu(111)-Elektrode durch einen Potentialsprung von +100 mV auf  $-294 \text{ mV}$  konnte die in Abbildung 5.18 abgebildete Struktur aufgelöst werden.

Die oben abgebildete Struktur zeigt eine hexagonale Anordnung auf atomarer Skala. Zusätzlich zur Korrugation auf atomarer Skala erkennt man eine langwellige, moiréartige Modulation der Abbildungshöhen. Ein solches Moirémuster ist ein direkter Hinweis auf eine nicht einfache Kommensurabilität der Adsorbatstruktur in Bezug auf das Cu(111)-Substrat [BUD96]. Im Experiment wurde obige Struktur in einem Bereich von  $-290$  mV bis  $-390$  mV mit *in situ* STM beobachtet. Bei der Untersuchung des Cd-Films erweist es sich als irrelevant, ob der UPD-Film vor oder nach dem Annähern der STM-Spitze abgeschieden wird. Dies schließt einen geometrischen Abschirmeffekt durch die Spitze auf die hier beobachtete Struktur aus. Obwohl derartige Moiré-Strukturen sehr empfindlich auf kleinste Veränderung der Gitterabstände reagieren, zeigten die *in situ* STM Messungen keine Anzeichen für eine Elektrokompensation der hier gezeigten UPD-Struktur, da keine Veränderung des Moiré-Musters beobachtet wurde.

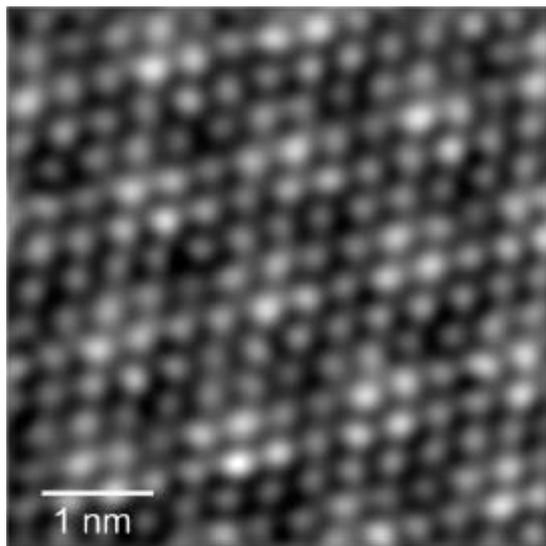


Abbildung 5.19:  
Abbildung der UPD-  
Struktur mit höherer  
Vergrößerung

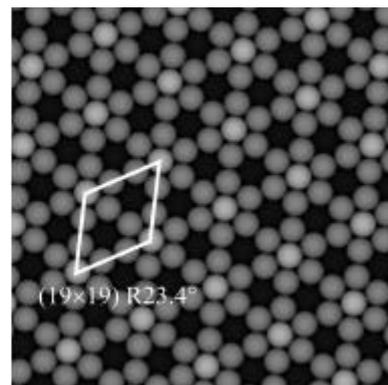
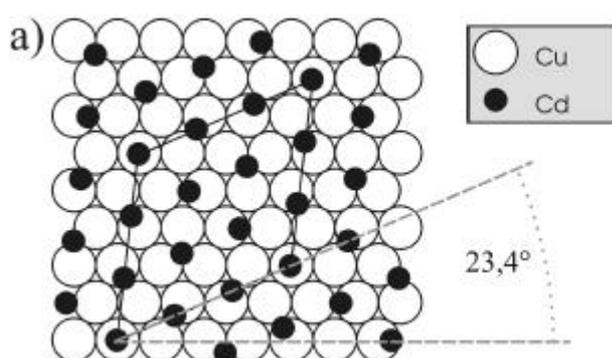
Wie man in Abbildung 5.19 sieht, sind die Abbildungshöhen in der atomaren Anordnung nicht symmetrisch um die Zentren der Moiré-Reflexe verteilt. Dies widerspricht der Vermutung, wie man auf den ersten Blick aus Abbildung 5.18 schließen könnte, dass die Moiré-Reflexe auch gleichzeitig die zweidimensionale Einheitszelle der UPD-Struktur markieren. Dies ist konträr zu den Strukturen der UPD-Schicht, wie sie von Stuhlmann et. al bzw. Ge und Gewirth [STU98, GE95] vorgeschlagen wurden. Durch den Vergleich von Abbildung 5.19 mit den simulierten Moiré-Mustern in Abbildung 5.20 wird dies verdeutlicht. Es ist dort zu erkennen, dass sich die

Struktur nach jeder Moiré-Einheit exakt wiederholt. Die unterschiedliche Translationssymmetrie der hier beobachteten UPD-Struktur lässt somit auf eine wesentlich größere Einheitszelle des UPD-Filmes schließen.

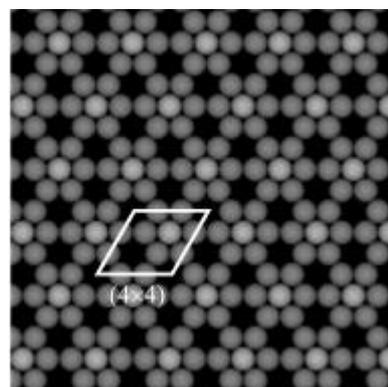
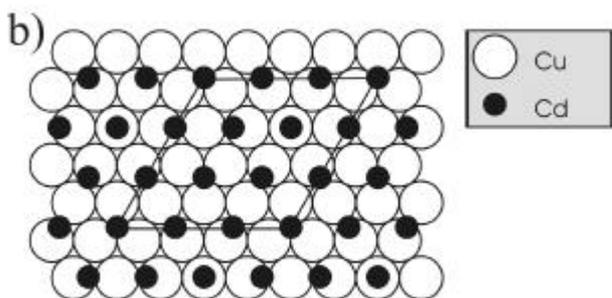
Um diese bestimmen zu können, werden weitere, möglichst genaue Aussagen über die Struktur der Adsorbatschicht benötigt. Um die Abstände auf atomarer Skala zu messen, wurde die UPD-Struktur unter Variation der Abtastrichtung untersucht. Um den Einfluss der Drift zu verringern, wurden nur die dichtgepackten Reihen ausgewertet, die am ehesten in der Horizontalen lagen. Da die Bildhorizontale in Richtung des Abtastvorgangs liegt, wird in dieser der Einfluss der Drift deutlich verringert. Die Auswertung der Linienprofile dieser dichtgepackten Reihen ergab einen Abstand von  $(0,38 \pm 0,01)$  nm. Die recht geringe Differenz der in den dichtgepackten Reihen gemessenen Abstände deutet auf eine hexagonale Symmetrie der beobachteten Struktur hin.

Abbildung 5.20:  
UPD-Struktur als  
Kugelmodell und  
Simulation des ent-  
sprechenden Moiré-  
Musters

a) Struktur nach  
[STU98]



b) Struktur nach  
[GE95]



Neben dem interatomaren Abstand ist der epitaktische Winkel, das heißt der Winkel zwischen den Hauptsymmetrie-Richtungen des Adsorbatfilms und des zugrundeliegenden Substrats, eine charakteristische Messgröße für das Moiré. Um diesen wichtigen Parameter für die Aufklärung des Moiré-Struktur zu bestimmen, wurde folgendes Verfahren angewandt: Nach einer Aufnahme des UPD-Films wurde durch einen Potentialsprung die chloridbedeckte, cadmiumfreie Oberfläche abgebildet. Hierbei wurde vor allem auf eine möglichst geringe Drift geachtet, da die stets vorhandene Driftverzerrung einen starken Einfluss auf die Winkelmessung hat. Abbildung 5.21 zeigt den Cd-UPD-Film (Abbildungen a) u. c)) im Vergleich zu der cadmiumfreien chloridbedeckten Fläche (Abbildungen b) u. d).

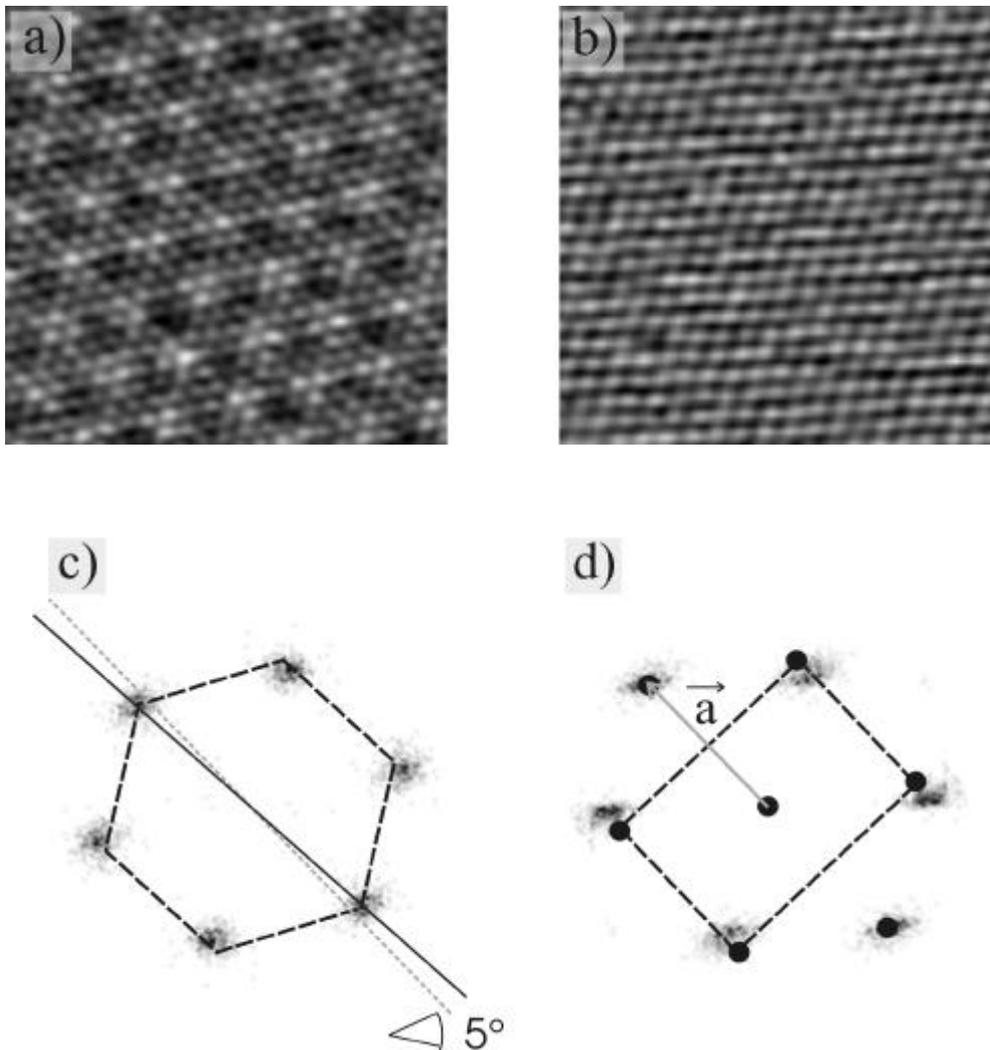


Abbildung 5.21:  
Direkter Vergleich der  
UPD-Struktur mit der  
cadmiumfreien chlo-  
ridbedeckten Cu(111)-  
Fläche

a)  $(7,69 \text{ nm})^2$ ,  
 $E = -333 \text{ mV}$   
 $U_{\text{BIAS}} = 199 \text{ mV}$

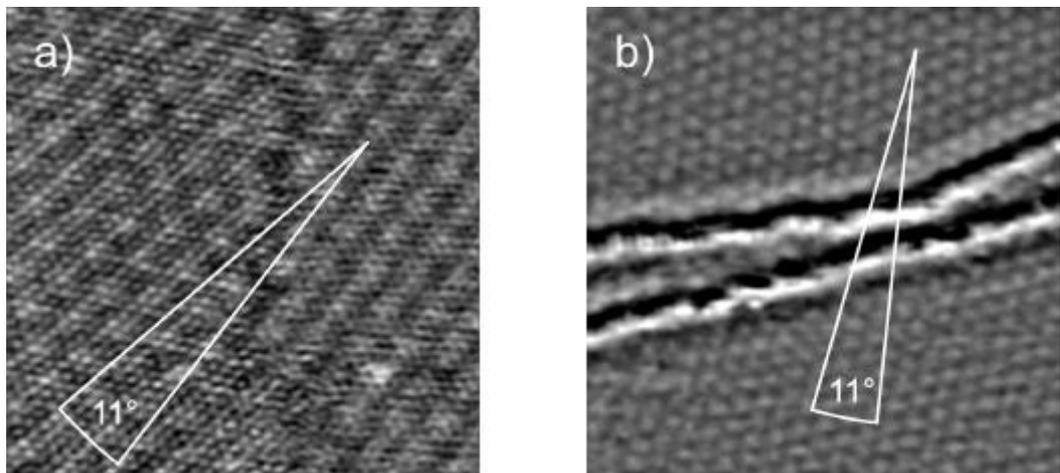
$I_T = 10 \text{ nA}$   
b)  $(7,16 \text{ nm})^2$   
 $E = -4 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 157 \text{ mV}$

$I_T = 10 \text{ nA}$   
c) Korrelationsbild zu  
a). Das Hexagon ver-  
deutlicht die fast ideal  
abgebildete hexago-  
nale Symmetrie, was  
auf eine sehr geringe  
Drift hinweist. Die  
gestrichelte Linie ver-  
deutlicht die Rotation  
der beiden Strukturen  
zueinander.

d) Korrelationsbild zu  
b) Der Vektor  $a$  weist  
die Richtung in der  
keine Kompression  
stattfindet aus.

Das Korrelationsbild in Abbildung 5.21 c) zeigt eine fast ideal hexagonale Anordnung von Impulsen. Wie in Kapitel 4 erläutert wird, weist die Chlorid-Überstruktur auf der Cu(111)-Oberfläche (Abbildung 5.21 b)) eine uniaxiale Kompression auf [INU98]. Im entsprechenden Korrelations-Diagramm der Chloridüberstruktur (Abbildung 5.21 d)) ist daher eine deutliche Kompression zu erkennen, die quantitativ mit den in [INU98] publizierten Werten übereinstimmt. Die geringen Abweichungen der in den Abbildungen 5.21 c) und d) abgebildeten Impulse von den eingezeichneten idealen Strukturen, ist auf den Einfluss der relativ geringen Drift zurückzuführen. Wie die Abbildung 4.3 im vorigen Kapitel andeutet besteht zwischen dem Vektor  $\mathbf{a}$  und der nächsten Hauptsymmetrierichtungen der Cu(111)-Oberfläche ein Winkel von  $30^\circ$ . Die Achse, in deren Richtung keine Kompression vorliegt (in Richtung von Vektor  $\mathbf{a}$ ), ist somit in Bezug auf die Struktur der Cu(111)-Fläche um  $30^\circ$  rotiert. Zwischen dem Hexagon in Abbildung 5.21 c) und dieser Achse kann eine Verdrehung von  $(5 \pm 1)^\circ$  beobachtet werden (wie in Abbildung 5.21 c) angedeutet). Es ergibt sich somit rechnerisch ein Winkel von  $(25 \pm 1)^\circ$  der Adsorbatstruktur in Bezug auf das Cu(111)-Substrat.

Abbildung 5.22: Zueinander rotierte Bereiche der Moiré-Struktur.  
 a) Rotationsdomäne auf einer Substratterrasse,  
 b) zueinander rotierte Bereiche auf unterschiedlichen Terrassen (Bandpaß gefiltert)



Eine solche Drehung der Adsorbatlage gegen die Substratstruktur sagt die Existenz von Rotationsdomänen der Adsorbatsstruktur voraus. In der Tat können solche Domänen gefunden werden, die entsprechend zueinander rotiert sind (Abbildung 5.22). Zwischen den zueinander rotierten Moiré – Mustern misst man einen Winkel von  $(11 \pm 1)^\circ$ . Interpretiert man obige

Domänen als zueinander spiegelsymmetrische Strukturen, so bestätigt dieser Winkel den oben bestimmten epitaktischen Winkel der obersten Adsorbatlage in Bezug auf die Cu(111)-Oberfläche von  $(5 \pm 1)^\circ$ .

Neben diesen Rotationsdomänen wurden auch Translationsdomänen beobachtet. Abbildung 5.23 a) und b) zeigen die Probenoberfläche nach einer sprunghaften Änderung des Probenpotentials von +100 mV nach -290 mV. In Abbildung a) erkennt man durch hell abgebildete Grenzen abgetrennte, dreieckige Bereiche. In Abbildung b) sieht man bei höherer Vergrößerung, dass innerhalb dieser Bereiche die Moiré-Struktur um einen interatomaren Abstand verschoben ist. Die hier präsentierten Messwerte (interatomarer Abstand, epitaktischer Winkel) liegen in der Nähe der auf der Basis von *ex situ*-Messungen vorgeschlagenen  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur [STU98]. Nur auf der Basis dieser beiden Werte ist es sicherlich schwer, die hier gefundene Struktur von der  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur abzugrenzen.

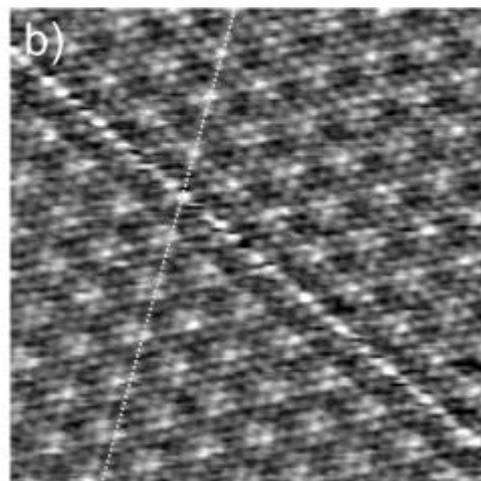
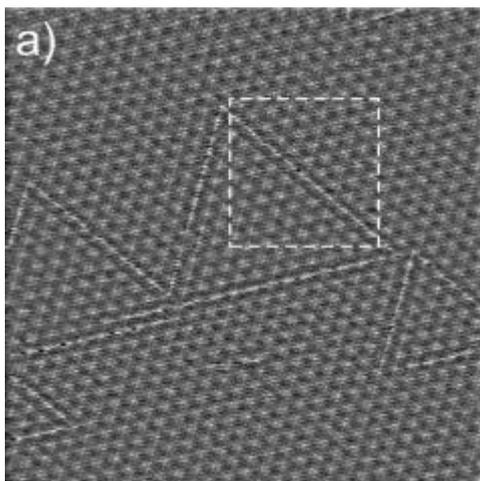


Abbildung 5.23:

$E = -290 \text{ mV}$

$U_{\text{Bias}} = 208 \text{ mV}$

$I_T = 10 \text{ nA}$

a)  $(34 \text{ nm})^2$

b) Ausschnitt aus Abbildung a)  $(10,5 \text{ nm})^2$

Leider führen experimentelle Schwierigkeiten, die für STM-Untersuchungen typisch sind, zu relativ großen Ungenauigkeiten bei der Strukturbestimmung. Hier sei vor allem auf die Drift hingewiesen. Diese Drift ist zum einen auf minimale Ausdehnungen/Stauchungen in der Apparatur bei der thermischen Equilibration („thermische Drift“) und zum anderen auf ein plastisches Fließen des Dichtungsringes in der elektrochemischen Zelle zurückzuführen. Bei *in situ* STM Messung führt die Drift zu mehr oder weniger stark verzerrten Strukturen und beeinflusst die Messung der interatomaren Abstände. Häufig werden Fehler bis zu 10 % beobachtet [BRO02].

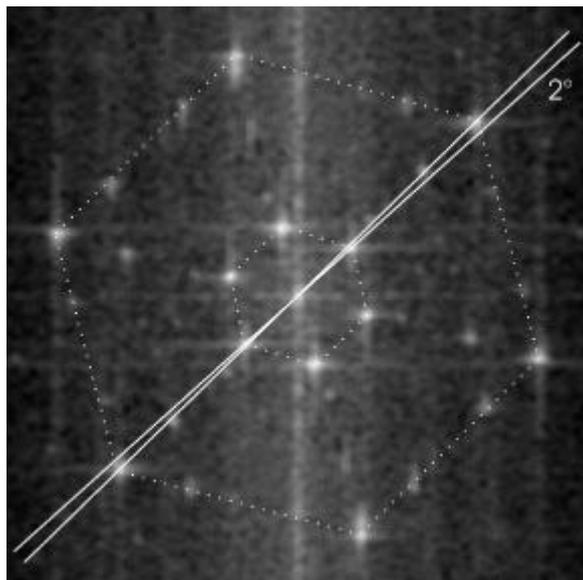
Die Analyse der Translationssymmetrie des Moirés hat allerdings einen ganz klaren Unterschied zwischen den *ex situ* Ergebnissen von Stuhlmann et al. [STU98] hier vorgestellten *in situ* Messungen erbracht: Abbildung 5.18 zeigt eindeutig, dass die dort gezeigten Moiré-Reflexe nicht die Einheitszelle markieren, was ganz klar gegen eine  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur spricht. Statt dessen liegt hier eine deutlich größere Einheitszelle vor. Das Auftreten der hier gezeigten Domänenstrukturen weist auf einen festen Bezug der Adsorbatstruktur zur Unterlage hin. Offenbar kommt es zu einem „Einrasten“ der UPD-Struktur an festen Koinzidenzpunkten des Substrats.

Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, werden weitere, möglichst von der Drift unabhängige Parameter der Adsorbatstruktur benötigt.

Ein mittlerweile sehr etabliertes Verfahren zur Auswertung von periodischen Strukturen stellt die zweidimensionale Fouriertransformation dar. Da die Ergebnisse der Fouriertransformation im Allgemeinen komplexe Zahlen sind, wird in der Regel das Betragsquadrat oder der Betrag der Fouriertransformation, das sogenannte Leistungsspektrum<sup>1</sup> („Powerspektrum“) visuell dargestellt. Sämtliche in der STM-Aufnahme vorkommenden Periodizitäten reduzieren sich im Powerspektrum zu punktförmigen Impulsen. Eine Auswertung der relativ komplizierten Moiré-Struktur erscheint deswegen im Frequenzraum sinnvoll.

Abbildung 5.24:  
Powerspektrum der  
Moiré-Struktur der  
UPD-Schicht

Die gestrichelt dargestellten Linien markieren die Spots des Moirés (kleines Hexagon) und der Korrugation auf atomarer Skala (großes Hexagon)



<sup>1</sup> In der Signaltheorie ist das Amplitudenquadrat der Feldstärke proportional zur Leistung. Das Betragsquadrat der Fouriertransformierten ist also proportional zur spektralen Leistungsdichte.

Abbildung 5.24 zeigt das entsprechende Spektrum der hier vorgestellten UPD-Struktur. Man erkennt ein inneres Hexagon von Impulsen, welches von einer ebenfalls hexagonalen Anordnung von Impulsen mit höherer Ortsfrequenz umgeben ist. Die Zuordnung dieser Impulse erfolgt unter Zuhilfenahme geeigneter Filter (Hoch- und Tiefpassfilterung): So ist es möglich die einzelnen Bestandteile des Spektrums aus den STM-Bildern zu trennen und mit dem Originalbild zu vergleichen. Separiert man, wie in Abbildung 5.25 angedeutet, die Frequenzanteile entsprechend dem inneren Hexagon vom Rest des Spektrums, so ergibt sich folgende Interpretation des Powerspektrums: Das innere Hexagon wird durch die niederfrequente, moiréartige Schwebung verursacht. Die höherfrequenten Impulse am Rande des Spektrums sind hingegen auf die Korrugation auf atomarer Skala zurückzuführen, wie man leicht durch den direkten Vergleich in Abbildung 5.25 erkennen kann.

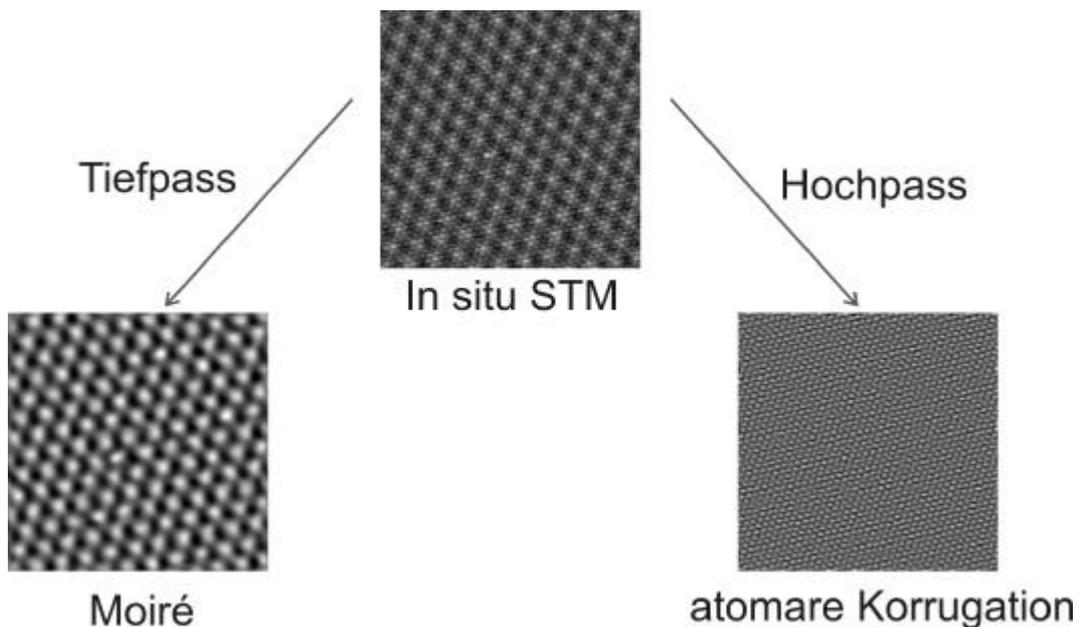


Abbildung 5.25:  
Fourieranalyse der  
STM-Aufnahme

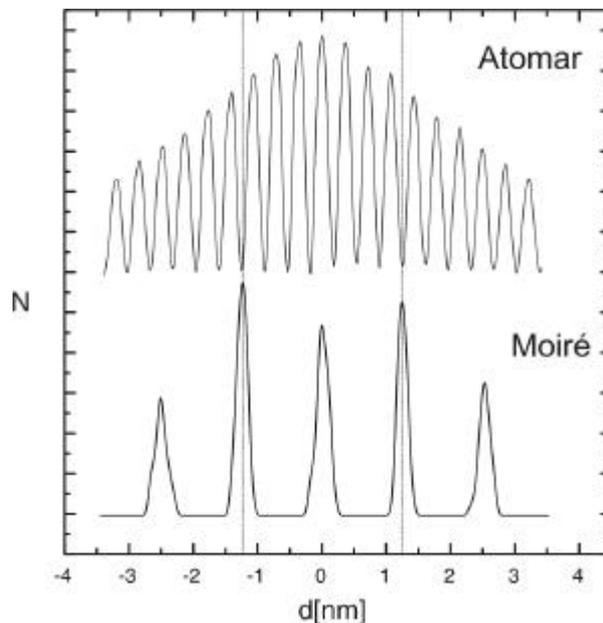
Interessanterweise wiederholt sich das im Zentrum vorkommende Hexagon an jedem Punkt des äußeren Hexagons, welcher der Periodizität auf atomarer Skala zugeordnet ist. Diese Satellitenspots sind allerdings kein Beweis für eine zusätzliche Oszillation der interatomaren Abstände, sondern können mit rein mathematischen Gründen erklärt werden (siehe Kapitel 2). Ein

entscheidendes Detail im obigen Powerspektrum ist die Rotation der beiden Hexagons um  $2^\circ$  zueinander. Dies entspricht im Realraum ebenfalls einer Rotation des Moiré-Gitters gegen das atomare Gitter um  $2^\circ$ . Diese geringe Rotation ist in den Realraumbildern nur schwer zu erkennen. An dieser Stelle zeigt sich, dass die Darstellung der Periodizitäten als 2D-Powerspektrum eine sehr gut geeignete Methode ist, um periodische Strukturen zu analysieren. Neben dem relativen Winkel lässt sich auch das Verhältnis der Längen der reziproken Gittervektoren bestimmen. Die Auswertung des Leistungsspektrums ergibt dabei ein Verhältnis der reziproken Gittervektoren von :

$$\frac{|\vec{r}_{\text{Moiré}}|}{|\vec{r}_{\text{atomar}}|} = 3,5 \pm 0,1$$

Dies entspricht in diesem Fall<sup>2</sup> dem Kehrwert der Längen der Gittervektoren im Realraum. Wertet man die beiden in Abbildung 5.25 separierten Strukturen mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Korrelationsalgorithmus aus, so erhält man folgendes Diagramm (Abbildung 5.26) welches ebenfalls das Verhältnis von 3,5 zwischen den Periodizitäten der beiden Strukturen bestätigt.

Abbildung 5.26:  
Abstandskorrelationen  
des Moiré-Musters  
und der Korrugation  
auf atomarer Skala.



<sup>2</sup> Da beide Strukturen hexagonal sind, gilt diese Aussage über den Quotienten in der obigen Formel. Unterscheiden sich die Strukturen in ihrer Symmetrie, gilt dieser einfache Sachverhalt jedoch nicht.

Die folgende Tabelle fasst die eben vorgestellten Ergebnisse zusammen. Dabei stellt  $a$  den interatomaren Abstand,  $\mathbf{j}$  den epitaktischen Winkel,  $\alpha$  die Rotation zwischen Moiré und atomarem Gitter und  $r$  das Verhältnis der Längen der Gittervektoren von Moiré bzw. atomarem Gitter dar.

$a$ [nm]	$\varphi$ [°]	$\alpha$ [°]	$r$
$0,38 \pm 0,01$	$25 \pm 1$	2	3,5

Auf der Basis dieser Ergebnisse wird das im Anhang beschriebene Verfahren zur Modellierung und Simulation von Moiré-Strukturen angewendet. Hierbei kann die beobachtete Struktur durch Überlagerung von zwei Kugellagen modelliert werden. Diese Vorgehensweise basiert auf mehreren Annahmen über die beobachtete Struktur:

- Als unterste Kugellage wird die (unrekonstruierte) Cu(111)-Oberfläche eingesetzt. Dies ist durch die Beobachtung gerechtfertigt, dass LEED Aufnahmen der ins UHV transferierten UPD-Struktur die Beugungsreflexe der unrekonstruierten Cu(111)-Oberfläche zeigen [STU98].
- Für die hier verwendeten Formeln wird eine Koinzidenzstruktur zugrunde gelegt. Diese ist, wie schon oben angedeutet, durch die beobachteten Domänen begründet.
- Die Modellierung eines UPD-Films, der ja eigentlich aus drei Lagen besteht (Substrat, Cadmium, koadsorbiertes Chlor), durch 2 Kugellagen geschieht in Analogie zu dem in [STU98] getroffenen Vorschlag einer (1×1)-Struktur des Chlors. In diesem Fall reichen zwei Kugellagen, um die hier beobachtete UPD-Struktur zu simulieren.

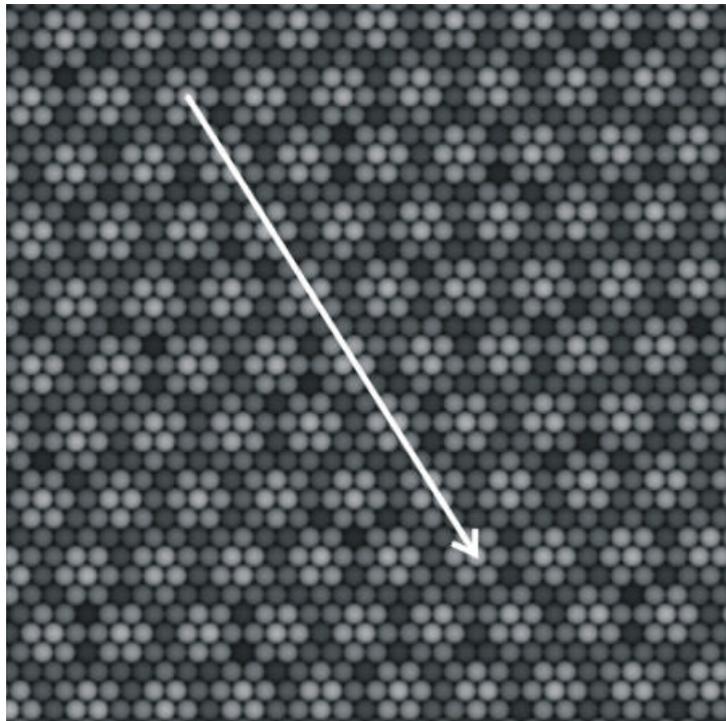
Wie im Anhang erläutert, führt ein algebraisches Modell für Koinzidenzstrukturen zu folgenden Gleichungen für den epitaktischen Winkel  $\mathbf{j}$  und den interatomaren Abstand  $a$  in der Adsorbatlage:

$$\mathbf{j} = \arctan\left(\frac{\sqrt{3} \cdot (m_a \cdot n_s - n_a \cdot m_s)}{2 \cdot n_a \cdot n_s + 2 \cdot m_a \cdot m_s + n_a \cdot m_s + m_a \cdot n_s}\right)$$

$$a = \frac{s \cdot \sqrt{(m_a^2 + m_a \cdot n_a + n_a^2)(m_s^2 + m_s \cdot n_s + n_s^2)}}{m_a^2 + m_a \cdot n_a + n_a^2}$$

Hierbei steht der Parameter  $s$  für den Abstand der Kupferatome in der Cu(111)-Oberfläche. Um nun eine Koinzidenzstruktur zu finden, welche die *in situ* Beobachtungen reproduziert, wurden die ganzzahligen Linearfaktoren<sup>3</sup>  $m_s$ ,  $n_s$ ,  $m_a$  und  $n_a$  von -50 bis 50 variiert und die Werte für  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{a}$  nach obigen Gleichungen berechnet. Als mögliche Kandidaten für die beobachtete Moiré-Struktur kommen nur die Quadrupel  $(m_s, n_s, m_a, n_a)$  in Betracht, die zu Werten für  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{a}$  führen, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

Abbildung 5.27:  
Simulierte Moiré-  
Struktur, der Pfeil  
bezeichnet den  
Koinzidenzvektor



<sup>3</sup> Die Indizes  $a$  und  $s$  deuten an, dass es sich um die Linearfaktoren des Adsorbat- bzw. Substratgitters handelt (siehe Anhang).

Zusätzlich zu den Parametern  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{a}$  spielen noch die Eigenschaften des Moirés  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{r}$  eine große Rolle. Unglücklicherweise gibt es keinen einfachen analytischen Zusammenhang zwischen  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{s}$  und den Parametern des Moirés. Deswegen wird hier das im Anhang beschriebene Visualisierungsverfahren verwendet. Bei dem hier verwendeten Kugelmodell handelt es sich sicherlich um eine grobe Vereinfachung der Prozesse bei der STM-Bildgebung, trotzdem gibt das hier verwendete Simulationsverfahren exakt die Translationssymmetrie der Überstruktur wieder. Aus den Überstrukturen, die im Einklang mit den beobachteten Werten für  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{a}$  stehen, wurden nun die Überstrukturen simuliert und die Werte für  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{r}$  mit der Messung verglichen. Durch diesen Vergleich mit den Daten der *in situ* Messungen wird die Struktur mit den Linearfaktoren  $m_s=26$ ,  $n_s=16$ ,  $m_a=1$ ,  $n_a=24$  als Lösung gefunden. Eine grafische Darstellung der aus diesen Linearfaktoren resultierenden Koinzidenzvektoren, befindet sich in Abbildung 5.29. Die Symmetrieeigenschaften dieser Struktur sind in folgender Tabelle den experimentellen Daten gegenübergestellt.

	a[nm]	$\varphi$ [°]	$\alpha$ [°]	r
Modell	0,383	24,2	2,02	3,50
Experiment	0,38±0,01	25±1	2	3,5

Abbildung 5.27 zeigt die von der Visualisierungssoftware simulierte Struktur. Die Gegenüberstellung von Experiment und Simulation in Abbildung 5.28 zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Simulation (b) und Experiment (a).

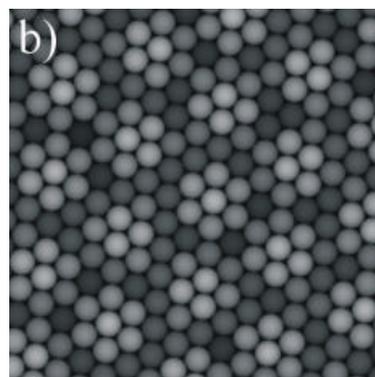
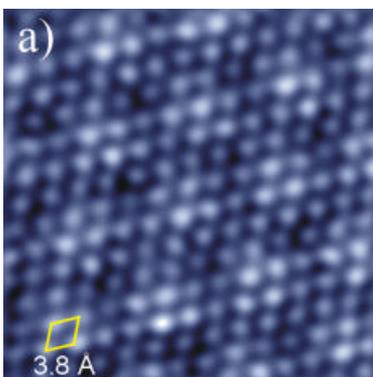
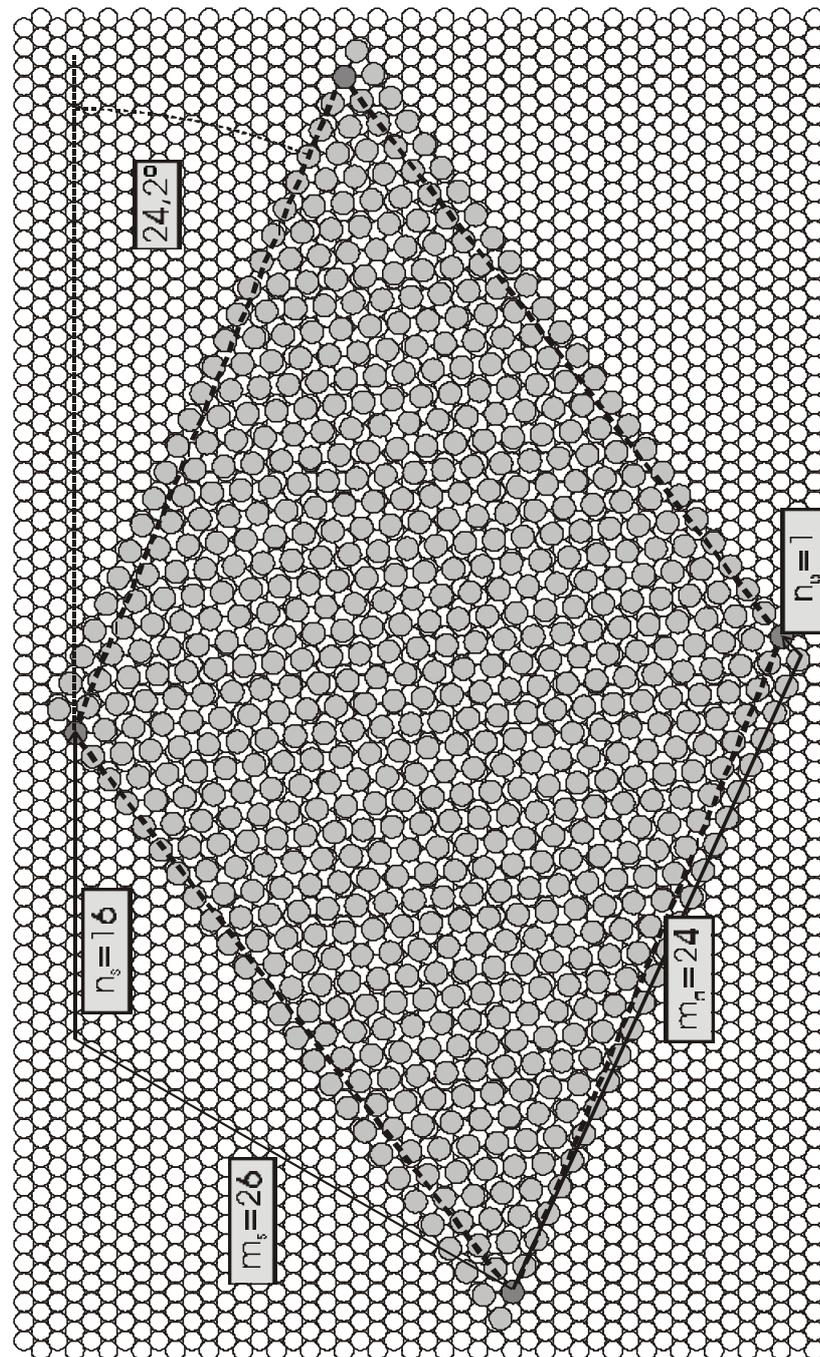


Abbildung 5.28:  
Vergleich von Experiment (a) und Simulation (b)

Abbildung 5.29:  
Darstellung des  
Koinzidenzvektors  
als Linearkombination der Substratgittervektoren ( $m_s, n_s$ ) bzw. der Adsorbatgittervektoren ( $m_a, n_a$ )



Basierend auf den nun gewonnenen Linearfaktoren  $m_a, n_a$  für das Adsorbatgitter lässt sich die Einheitszelle durch Abzählen der Werte für  $m_a, n_a$  direkt im atomar aufgelösten STM-Bild bestimmen. Die Einheitszelle der beobachteten UPD-Struktur ist in Abbildung 5.30 eingezeichnet:

Wie der Vergleich von Modell und Messung zeigt, konnte das mit dem *in situ* STM gemessene Moirémuster durch die Überlagerung von zwei Oberflächengittern erfolgreich modelliert werden. Hier stellt sich spätestens die Frage, welche Spezies mit dem Rastertunnelmikroskop in den hier gezeigten STM-Messungen abgebildet wird. In vorangegangenen Studien konnten durch Variation des Tunnelstromes selektiv unterschiedliche Spezies abgebildet werden. So konnte z.B. Krufit durch Variation des Tunnelstromes bei dem System Cl/Cu(111) wahlweise das adsorbierte Chlorid bzw. das darunter liegende Cu(111)-Substrat abbilden [KRU97]. Bei dem hier vorliegenden System ergab die Variation der Tunnelbedingungen keine neuen Strukturen, sondern lediglich eine Änderung der Qualität (Kontrast und Schärfe) der Abbildung. Experimente, bei denen die Bildgebung durch Variation der Tunnelparameter beeinflusst wurde, geben also keine Hinweise auf eine weitere Struktur. Dies ist im Einklang mit der (1×1)-Struktur, die bereits aufgrund von *ex situ* Messungen vorgeschlagen wurde. In der im Abschluss folgenden Diskussion wird auf diesem Punkt noch weiter eingegangen.

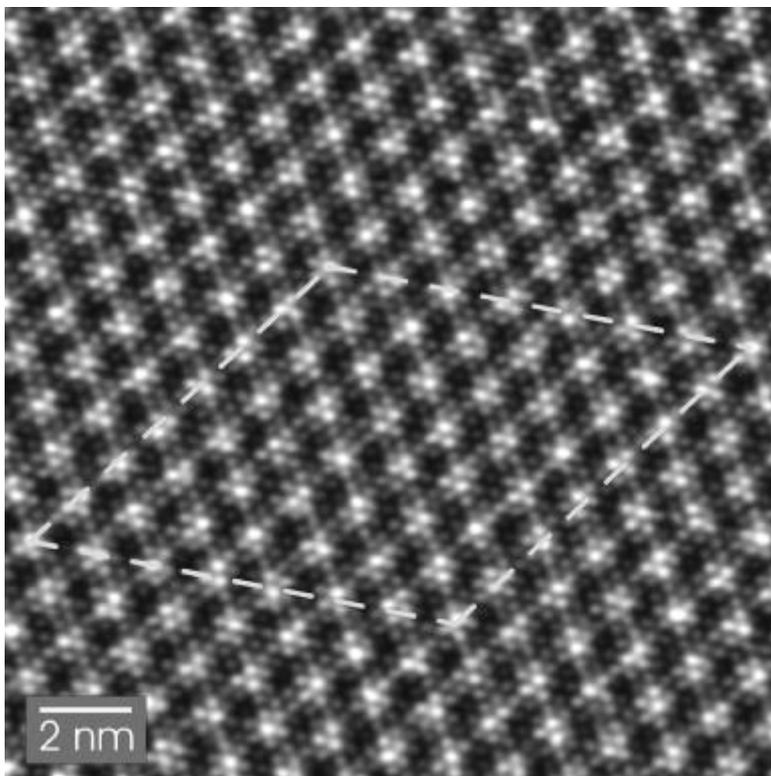
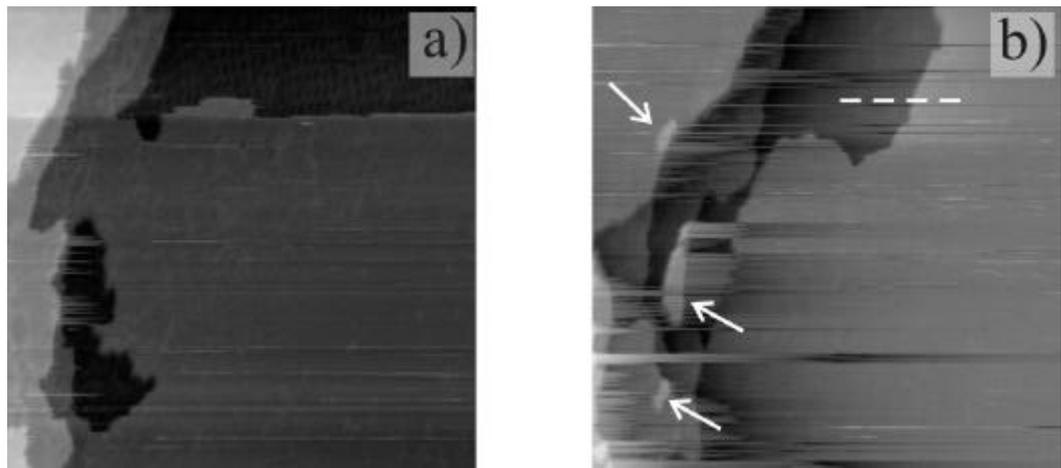


Abbildung 5.30: Einheitszelle entsprechend der berechneten Koinzidenzstruktur

### 5.2.4 Messungen zu Beginn der Volumenabscheidung

Abbildung 5.31 zeigt das Filmwachstum während der Überpotentialabscheidung. Die Durchführung von Messungen im Überpotentialbereich erweist sich als schwierig. Die Abscheidung erfolgt sehr schnell verglichen mit dem zeitlichen Auflösungsvermögen einer STM-Aufnahme. Zusätzlich kommt es durch den massiven Materialtransport zur Elektrode leicht zu einem Kontakt zwischen Probe und Tunnelspitze. Bei der hier gezeigten Aufnahme (Abbildung 5.31) wurde deshalb wie folgt verfahren: Der gewünschte Potentialwert im OPD-Bereich wurde erst nach dem Start der eigentlichen STM-Messung eingestellt. Im weiteren Verlauf der zeilenweisen Rasteraufnahme kann dann das Wachstum des OPD-Films beobachtet werden.

*Abbildung 5.31:  
Filmwachstum bei  
der Überpotential-  
abscheidung  
( $108 \text{ nm}^2$ )  
 $E = -400 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = -450 \text{ mV}$   
 $I_T = 0.4 \text{ nA}$ .  
a) und b) zeigen  
zwei  
aufeinanderfolgende  
Aufnahmen nach  
dem im Text  
beschriebenen  
Verfahren*



Wie das Linienprofil in Abbildung 5.32 zeigt, ist die Stufenhöhe (gestrichelte Linie in Abbildung 5.31b)) deutlich höher als eine Cu(111)-Stufe. Es kann also davon ausgegangen werden, dass hier eine Cadmiuminsel abgebildet wird. Entsprechend des zeitlichen Verlaufs des Rasterprozesses zeigen obige Aufnahmen eine Zunahme an abgeschiedenem Material, wenn man die Rasterzeilen von oben nach unten verfolgt. Im Verlauf der weiteren Abscheidung entstehen neue Inseln (durch Pfeile markiert). Die streifen-

förmigen Störungen um diese neuen Inseln deuten die schon erwähnte problematische Bildaufnahme an.

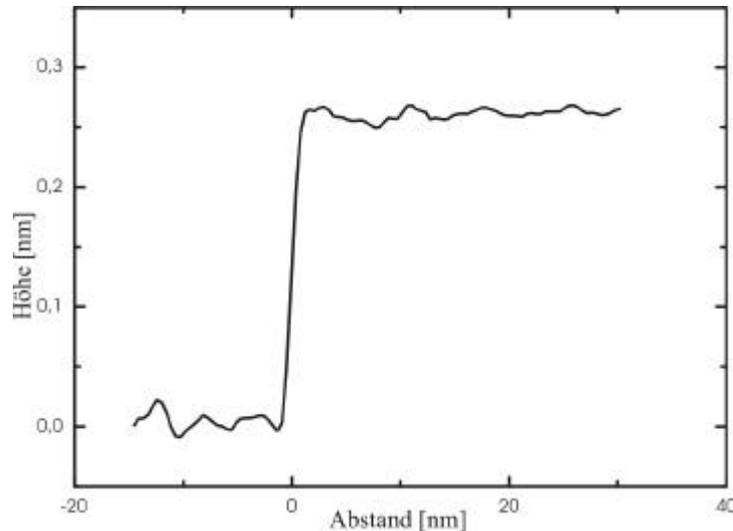
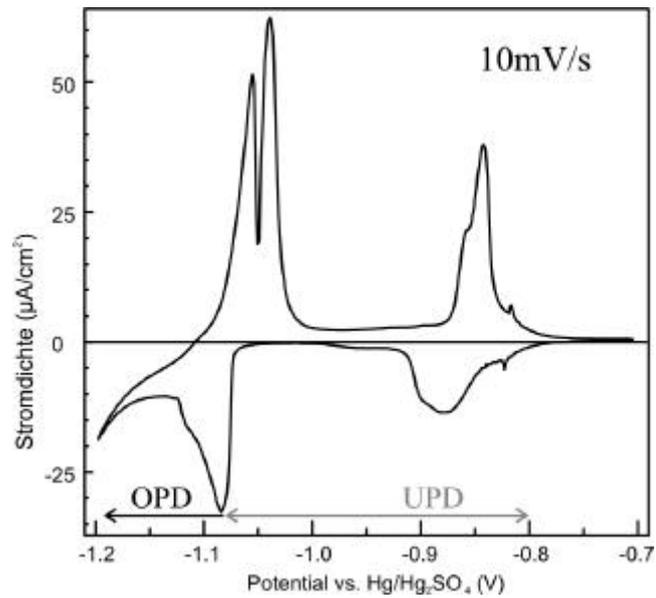


Abbildung 5.32:  
Linienprofil an einer  
Cadmiumstufe  
(entsprechend der ge-  
strichelte Linie in  
Abbildung 5.31b)

Auf Grund der hier geschilderten Einschränkungen ist es nicht gelungen, mehr als das Wachstum bis zur zweiten OPD-Lage (die mit Pfeilen markierten Inseln) zu beobachten. Es ist jedoch auffällig, dass sich Inseln in der zweiten OPD-Lage erst relativ spät bilden. Offenbar ist die 1. OPD Schicht energetisch bevorzugt. Dies ist im Einklang mit den CV-Messungen (siehe Abbildung 5.33). Hier zeigte sich beim anodischen Abstreifen der OPD-Schichten eine Aufspaltung in mehrere Desorptionsspeaks. Diese wurden dem „Abstreifen“ unterschiedlicher Lagen zugeordnet. Im anodischen Rücklauf des CV konnte also die 1. OPD Schicht von den Multilagen unterschieden werden [PAR00]. Dies spiegelt neben den oben gezeigten STM-Aufnahmen eine energetische Bevorzugung der 1. OPD-Schicht wider.

Laut [Ge97] führen Experimente im OPD-Bereich zu einer Aufrauung der Probe. Dies wurde auch bei den hier vorgestellten Messungen festgestellt. Neben den schon erwähnten Schwierigkeiten stellt dies ebenfalls ein entscheidendes Hindernis bei der Untersuchung der Überpotentialabscheidung dar. Für hochauflösende *in situ* STM-Messungen ist ein möglichst glatter Kristall mit möglichst großer Terrassenweite erforderlich. Aus diesem Grund wurde in dieser *in situ* Studie das Hauptaugenmerk auf die Unterpotentialabscheidung gelegt.

Abbildung 5.33:  
zyklisches Voltam-  
mogramm in  $10^{-4}M$   
 $CdCl_2/10^{-2}M HCl$   
[PAR00]



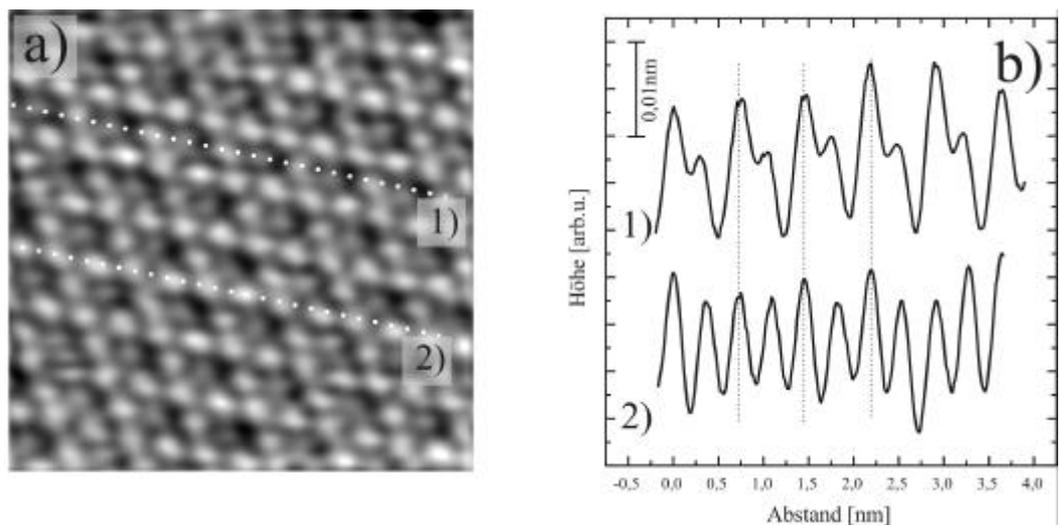
### 5.2.5 Film-Struktur im UPD-Anfangsbereich

Neben der in Abschnitt 5.2.3 ausgewerteten Moiré-Struktur, konnte eine weitere Struktur mittels *in situ* STM beobachtet werden (Abbildung 5.34a).

Abbildung 5.34:

a)  $E = -260 mV$ ,  
 $U_{Bias} = 399 mV$ ,  
 $I_T = 10 nA$

b) Linienprofil  
entsprechend der  
Linien in a)



Diese Struktur unterscheidet sich in deutlicher Weise von der vorher gezeigten atomaren Anordnung:

Die Translationssymmetrie der in Abbildung 5.34 gezeigten Struktur deutet auf eine wesentlich kleinere Einheitszelle hin. Wie man leicht erkennen kann, wiederholt sich die Anordnung auf atomarer Skala alle zwei Spots. Die oben gezeigte Struktur zeigt eine hexagonale Anordnung, da innerhalb der Einheitszelle eine Spezies dunkler abgebildet wird, hat die Struktur ein wabenartiges Erscheinungsbild. Die Abstände benachbarter Spots (laut Liniennprofil 2) in Abbildung 5.34b) von rund 0,36 nm sind deutlich kleiner als in der bisher ausgewerteten Moiré-Struktur. Die hier gezeigte Struktur bedeckt meist nur relativ kleine Bereiche, während die vorher gezeigte Moiré-Struktur hingegen meist die komplette Oberfläche bedeckt. Wie Abbildung 5.35 zeigt, können beide Strukturen gleichzeitig beobachtet werden. Dies belegt, dass es sich in der Tat um eine andere Struktur des UPD-Films handeln muss.

Die hier gezeigte Struktur trat nur dann auf, wenn die Elektrode im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung untersucht wurde. Bei hohen Abscheidungsraten und schnellem Wechsel zu Potentialen unter  $-220$  mV, liegt ausschließlich die vorher ausführlich diskutierte Moiré-Struktur vor.

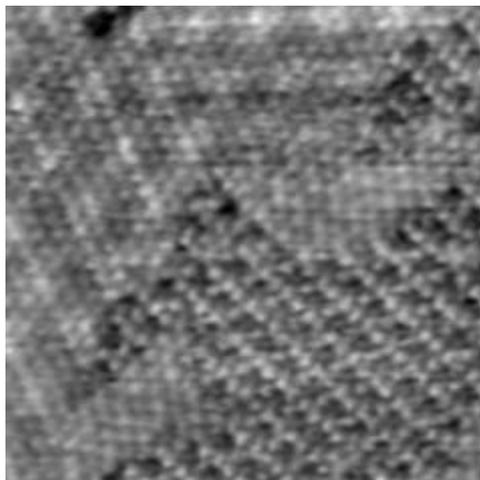


Abbildung 5.35:  
 $(9,4\text{nm})^2$   
 $E = -253$  mV,  
 $U_{\text{Bias}} = 235$  V.  
 $I_T = 5$  nA,

Mit Hilfe der oben gezeigten Koexistenz der beiden Strukturen können die interatomaren Abstände beider Strukturen auf einander bezogen werden. Dies erlaubt eine genauere, driftunabhängige Bestimmung der Abstände innerhalb der neuen, wabenartigen Struktur. Die Auswertung ergibt einen korrigierten Wert von 0,34 nm für den Abstand der Adsorbatpositionen ent-

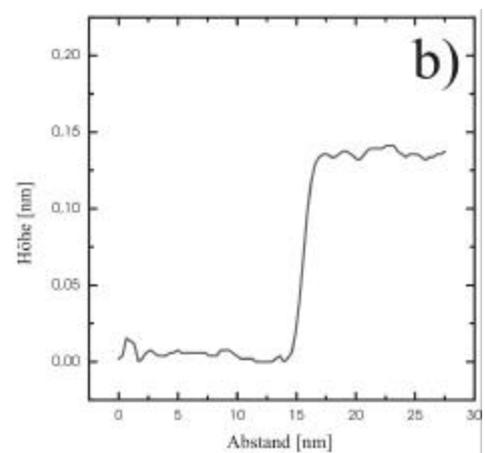
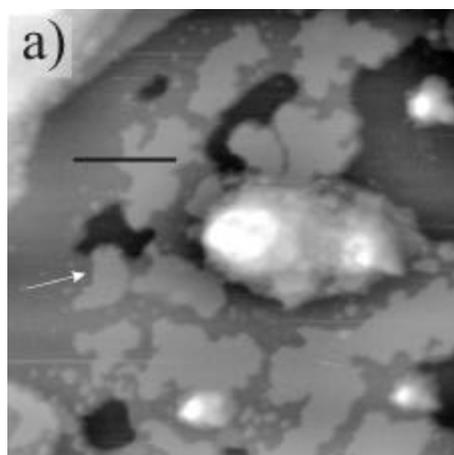
sprechend dem 2. Linienprofil in Abbildung 5.34. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem von Ge und Gewirth publizierten Wert von 0,343 nm für die  $(4 \times 4)$ -Struktur des Cd-UPD in Perchlorsäure.

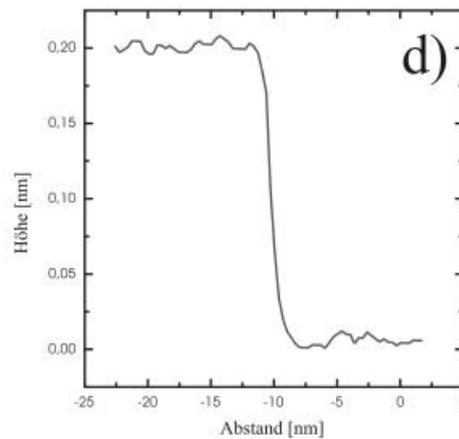
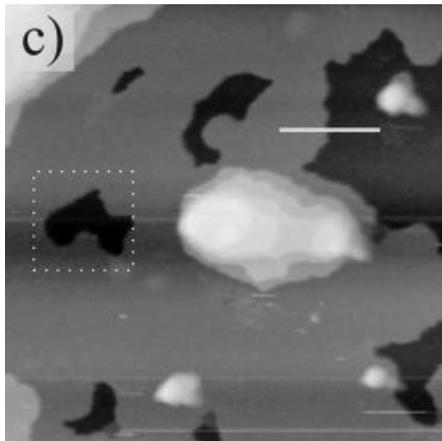
Um den Entstehungsprozess der hier beobachteten, wabenartigen Struktur genauer zu beobachten, wurde das Filmwachstum bei relativ positiven Potentialen im Anfangsbereich der UPD-Stromwelle untersucht. Abbildung 5.36 zeigt neu entstandene Inseln bei  $-175$  mV. Die Terrassenhöhe dieser Inseln ist deutlich kleiner als die einer Cu(111)-Stufe. Die hier gezeigten Inseln unterscheiden sich damit deutlich von dem in Abbildung 5.15 gezeigten Filmwachstum. Deshalb ist anzunehmen, dass hier eine von der eben gezeigten UPD-Struktur Form des UPD-Films vorliegt. Bei einem Potential von  $-175$  mV konnte die Filmstruktur der neu entstandenen Inseln nicht mit einer Auflösung auf atomarer Skala untersucht werden. Mit entsprechenden Vergrößerungen und Tunnelparametern war eine Abbildung der Struktur innerhalb der Inseln nicht erfolgreich, was vermutlich auf eine zu große Mobilität der hier gezeigten Submonolagenbedeckungen zurückzuführen ist. Dies änderte sich jedoch nach einem Potentialsprung auf  $-253$  mV. Bei diesem Potential ist die Elektrode komplett mit dem UPD-Film bedeckt (siehe Abbildung 5.36c)). Die hier gemessene Stufenhöhe entspricht der des Cu(111)-Substrates.

Abbildung 5.36:

a)  
 $(100\text{nm})^2$   
 $E = -175$  mV,  
 $U_{\text{Bias}} = 244$  mV,  
 $I_T = 5$  nA,

b)  
 Linienprofil aus a)





c)  
 $(100\text{nm})^2$   
 $E = -253\text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 244\text{ mV}$ ,  
 $I_T = 5\text{ nA}$ ,

d)  
 Linienprofil aus c)

Untersucht man nun die Filmstruktur in den Bereichen, wo in Abbildung 5.36 a) noch die heller abgebildeten Inseln (z.B. an der mit einem Pfeil markierten Stelle) vorlagen, so erkennt man, dass in diesen Bereichen die Wabenstruktur vorliegt. Die Umgebung dieser Bereiche hingegen weist hingegen die vorher besprochene Moiré-Struktur auf. Die in diesem Unterkapitel vorgestellte, wabenartige Struktur kann somit dem Wachstum einer UPD-Struktur im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung zugeordnet werden. Die bei diesen relativ positiven Potentialen entstehende Struktur bleibt auch bei negativeren Potentialen stabil. Es wurde keine Umwandlung der Wabenstruktur zur Moiré-Struktur beobachtet.

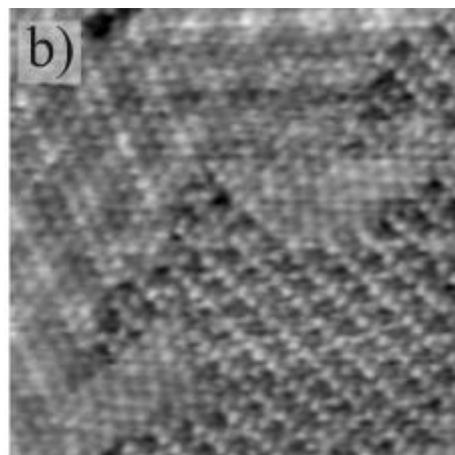
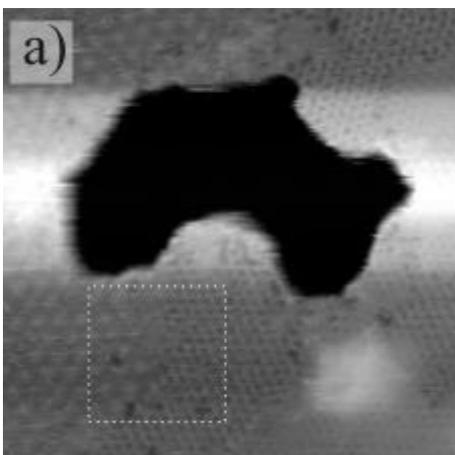


Abbildung 5.37:  
 a) vergrößerter Bereich aus Abbildung 5.36 c)

$(26,7\text{nm})^2$   
 $E = -235\text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 244\text{ mV}$ ,  
 $I_T = 5\text{ nA}$

b) Detailvergrößerung aus a)

### 5.2.6 Zusammenfassung und Diskussion

Die Abscheidung von Cadmium auf der Cu(111)-Oberfläche wurde zunächst mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Die Aufnahme des CV mit der in der *in situ* STM-Apparatur integrierten elektrochemischen Zelle reproduzierte bereits publizierte Messungen, die in Apparaturen der klassischen Elektrochemie durchgeführt wurden [PAR00, JOV01]. Die Auswertung der bei der Unterpotentialabscheidung auftretenden Stromspitzen liefert Hinweise auf zwei verschiedene Elektrodenprozesse: Einen Prozess reversibler und einen Prozess irreversibler Natur. Der irreversible Prozess konnte hier in Übereinstimmung mit *ex situ* Messungen [PAR00] mit der Adsorption von Cadmium in Verbindung gebracht werden. Im Gegensatz dazu gaben die *in situ* STM-Messungen keine neuen Hinweise auf die Natur des reversiblen Elektrodenprozess. Beide Peaksysteme zeigen eine Kinetik, die durch Diffusionsprozesse limitiert ist. Die durch Integration des CV bestimmte, bei der Unterpotentialabscheidung ausgetauschte Ladung ergibt eine Ladungsdichte von  $(220 \pm 15) \mu\text{C cm}^{-2}$ , was im Einklang mit vorangehenden Messungen ist [PAR00, JOV01].

Das Wachstum des UPD-Films konnte mittels *in situ* STM beobachtet werden. Bei diesem Prozess können in Abhängigkeit von der Depositionsrate drei verschiedene Wachstumsmodi unterschieden werden:

1. Wachstum von zweidimensionalen Cd-Inseln an Stufenkanten. Durch die große Mobilität der Substratome kommt es zum Einschluss dieser Cd-Inseln durch das Substratmaterial. Das Wachstum und damit auch die Struktur der Elektrodenoberfläche hängt hier stark von der Abscheidungsgeschwindigkeit ab. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Cd-Inseln und die Mobilität der Substratome, die zum Einschluss der Inseln führt, stehen sich hier konkurrierend gegenüber.
2. Der sprunghafte Wechsel des Potentials auf Werte deutlich nach Beginn der Unterpotentialabscheidung, erzeugt einen kompletten Cadmium UPD-Film. Dieser UPD-Film zeigt sich als hexagonale

Struktur, der von einer moiréartigen Schwebung überlagert wird. Dieses Moiré ermöglicht hier eine sehr genaue Auswertung der Struktur der Adsorbatschicht.

3. Bei relativ positiven Potentialen zu Beginn der Unterpotentialabscheidung wird das Wachstum von Inseln beobachtet. Die mit STM beobachtete Terrassenhöhe dieser neu entstanden Bereiche ist deutlich kleiner als die einer Substratstufe, was auf eine weitere Adsorbatstruktur hinweist. Hierauf wird in der später folgenden Diskussion noch einmal eingegangen. Nach einem Potential-sprung zu negativeren Potentialen, kann diese Struktur in den Regionen des vorher beobachteten Inselwachstums „eingefroren“ und auf atomarer Skala untersucht werden. Die so beobachtete wabenartige Struktur unterscheidet sich deutlich von der zuvor besprochenen Moiré-Struktur.

Weiterhin wurde die beginnende Überpotentialabscheidung untersucht. Die hier gezeigten STM-Bilder erklären die in dem CV auftretende Aufspaltung der OPD-Desorptionspeaks. Offenbar ist die erste OPD-Lage energetisch bevorzugt und löst sich erst bei anodischeren Potentialen auf.

Die unter dem Aufzählungspunkt 2 geschilderten Ergebnisse können in Zusammenhang mit bereits publizierten *ex situ* Ergebnissen vergleichend diskutiert werden: Ähnlich wie bei den *ex situ* Messungen wird für die hier besprochene Struktur ein Modell vorgeschlagen, bei dem eine Cd-Monochicht von einer Chloridschicht mit 1:1 Stöchiometrie bedeckt ist („*bi-layer-Modell*“). Da sich die unter Punkt 2 zusammengefasste Struktur nur sehr langsam bildet und nach Ref. [PAR00] nur komplette Cd-UPD-Schichten transferiert werden können, ist es naheliegend, dass den *ex situ* Messungen die hier geschilderte Moiré-Struktur zu Grunde liegt. Wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, sind auch die in Ref. [STU98] publizierten Werte für den epitaktischen Winkel  $\alpha$  und den interatomaren Abstand  $a$  durchaus ähnlich.

	a[nm]	$\phi$ [°]
<i>in situ</i> (Modell)	0,383	24,2
<i>ex situ</i> (Modell)	0,371	23,4

Abbildung 5.38:

a) LEED-Muster des Cd-UPD Films aus [PAR00]

b) kinematische Simulation des Beugungsmusters basierend auf den *in situ* STM Messungen

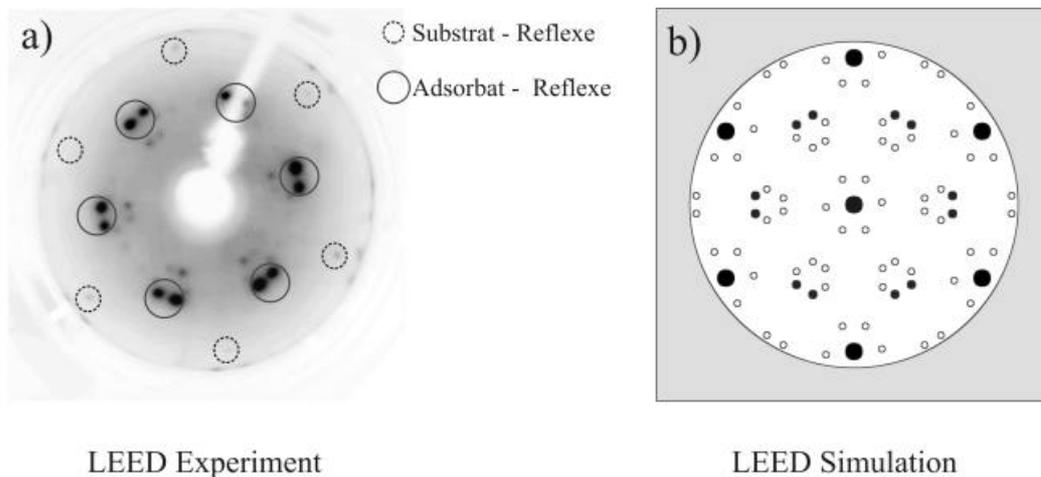
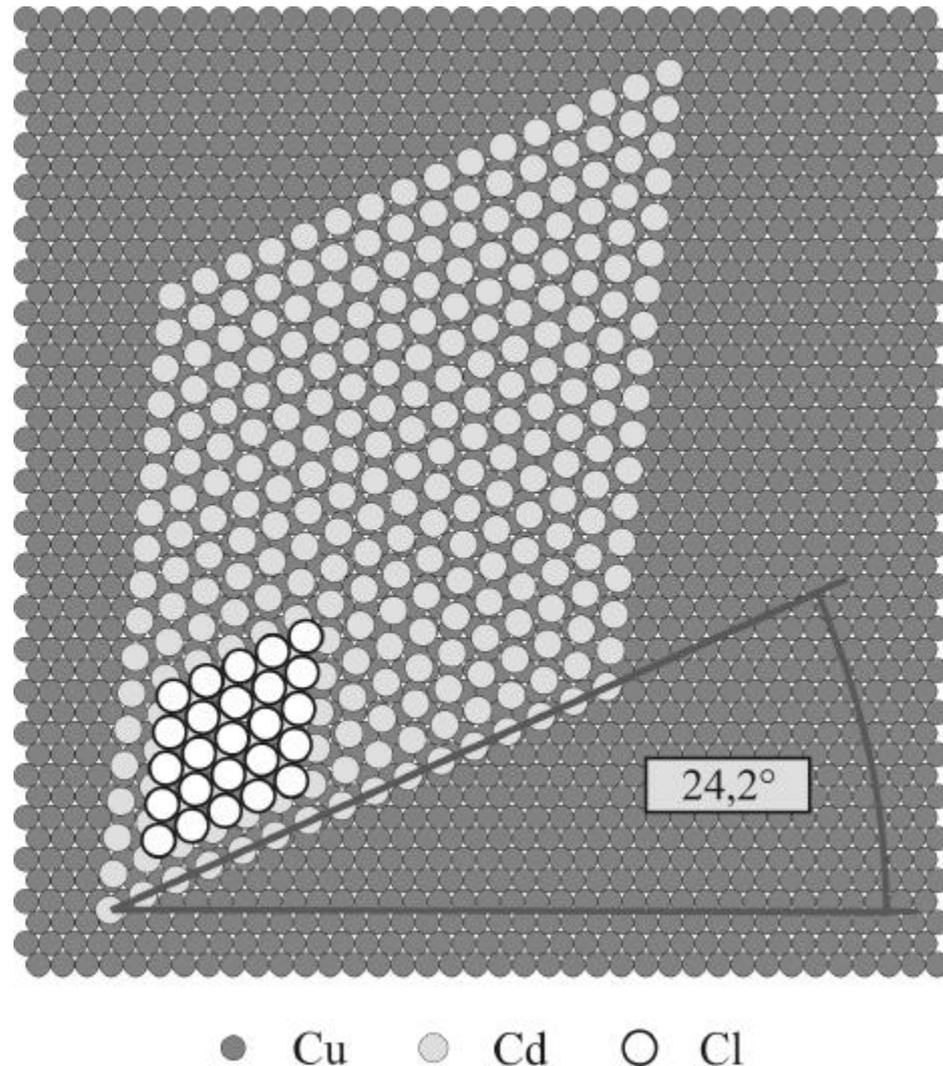


Abbildung 5.38a) zeigt das LEED-Muster des transferierten UPD-Films. Man erkennt eine hexagonale Anordnung von intensiven, doppelt aufgespaltenen Reflexen, die dem UPD-Film zugeordnet wurden. Weniger intensiv zeichnen sich die Substrat-Reflexe ab. Die Beobachtung der unter dem UPD-Film liegenden Cu(111)-Oberfläche ist hier wichtig, da somit eine Rekonstruktion der Cu(111)-Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Die Verhältnisse und die Orientierung der reziproken Gittervektoren wurden aus dem in Abbildung 5.38a) gezeigten Beugungsmuster bestimmt. Auf Grund dieser Verhältnisse und Winkel wurde die kleinstmögliche Koinzidenzstruktur, die mit diesen Messwerten konsistent ist vorgeschlagen. Hier-nach liegt der Cadmium UPD-Film als  $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur vor. Es ist allerdings auffällig, dass diese  $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur keine beobachtbaren Beugungsreflexe im LEED-Muster erzeugt. Die in Ref. [STU98, PAR00] vorgestellte Auswertung, erfolgte nämlich nur anhand der reziproken Gittervektoren entsprechend den interatomaren Abständen von Substrat- und Adsorbatgitter. Das Beugungsmuster der eigentlichen  $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Einheitszelle hingegen konnte hier nicht zur Auswertung

verwendet werden, da es nicht beobachtet wurde. Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Auswertung von elektrochemisch abgeschiedenen Metallfilmen mittels LEED experimentell schwierig ist. Im Vergleich zur Präparation von Metallfilmen im UHV, haben hier die LEED-Muster in der Regel eine wesentlich schlechtere Qualität. Sowohl die Breite der Reflexe als auch der Kontrast der Aufnahme machen eine Auswertung schwierig.

Im Rahmen der hier vorgestellten *in situ* STM-Messungen hingegen, kann das Fehlen der  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Reflexe als Indiz für eine wesentlich größere Einheitszelle gewertet werden. Die Auswertung der *in situ* Experimente ergibt einen Basisvektor der Einheitszelle, welcher rund 8,4 mal größer ist (9,4 nm) als der von der  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur. Es ist anzunehmen, dass bei einer derart großen Einheitszelle keine Überstruktureflexe beobachtet werden können. Berücksichtigt man die interatomaren Abstände der hier diskutierten Strukturen, kann man die Messgenauigkeit abschätzen, die zur Unterscheidung beider Strukturen nötig wäre. Geht man von der Auflösung von 256 mal 256 Bildpunkten (Pixel) der bei den LEED-Messungen verwendeten CCD-Kamera aus, so ergibt sich ein benötigtes Auflösungsvermögen, das kleiner als 2 Pixel ist. Daraus folgt allerdings, wenn man die deutlich größere Unschärfe der Adsorbat-Reflexe einbezieht, dass eine Unterscheidung zwischen den beiden Strukturen anhand der LEED-Messungen nicht möglich ist. Die kinematische Simulation in der mit *in situ* STM bestimmten Struktur reproduziert alle im Experiment vorkommenden Eigenschaften des Beugungsbildes (siehe Abbildung 5.38 b)). Die durch *in situ* STM gewonnenen Daten sind damit im Rahmen der Messgenauigkeit konsistent mit den hier zitierten Beugungsexperimenten. Die in dieser Arbeit vorgestellte Auswertung der *in situ* STM-Bilder kann jedoch als wesentlich genauer bewertet werden. Das liegt zum einen an der schon erwähnten Unschärfe der LEED-Reflexe. Zum anderen wurden bei der Auswertung der hier gezeigten STM-Bilder zusätzliche Symmetrieparameter des Moirés verwendet. Da die Struktur des Moiré-Musters sehr empfindlich auf kleinste Änderungen der Gittervektoren reagiert, weist die hier verwendete Methode einen hohen Grad an Genauigkeit auf.

Abbildung 5.39:  
Modell der Cd-UPD  
Struktur basierend  
auf *in situ* STM Mes-  
sungen. Die hier  
eingezeichneten  
Strukturen geben  
nur einen Teil der in  
Abbildung 5.29  
abgebildeten Ein-  
heitszelle wieder



Auf der Basis der *ex situ* und *in situ* Messungen wird also folgendes Strukturmodell für beobachtete Moiré-Struktur vorgeschlagen: Auf dem unrekonstruierten Cu(111)-Substrat befindet sich zuerst eine hexagonal dichtgepackte Cadmiumschicht. Der Abstand benachbarter Cd-Atome beträgt 0,383 nm und der epitaktische Winkel der Cd-Schicht in Bezug auf das Cu(111)-Substrat beträgt  $24,2^\circ$ . Dieser Cadmiumfilm ist wiederum mit einer Schicht aus adsorbierten Chlorid bedeckt (siehe Abbildung 5.39).

Zwischen Cadmium und Chlor herrscht eine 1:1 Stöchiometrie, die Struktur des Chlors in Bezug auf das Cadmium stellt eine (1×1)-Struktur dar. Diese 1:1 Stöchiometrie ist quantitativ im Einklang mit den gemessenen XPS-Daten [STU99], den LEED-Mustern und der durch CV gemessenen Ladung. Die Tatsache, dass bei den STM-Messungen keine Abhängigkeit der Struktur vom Bias-Potential beobachtet wurde, spricht ebenfalls für die oben geschilderte Struktur. Neben diesen Messergebnissen spricht auch ein

Vergleich mit dem  $\text{CdCl}_2$ -Gitter für die hier vorgeschlagene Struktur. Die hier beschriebene Schicht ähnelt stark der Anordnung wie sie in der  $\text{CdCl}_2$ -Struktur vorliegt. Bei der  $\text{CdCl}_2$ -Struktur handelt es sich um eine kubisch dichtgepackte Anordnung von Chloridatomen, in der die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht mit einem Cadmiumatom besetzt sind. Der Abstand benachbarter Cadmium- bzw. Chloridatome in einer Schicht beträgt 0,384 nm [HAN], was in sehr guter Übereinstimmung mit den hier gemessenen Abständen ist.

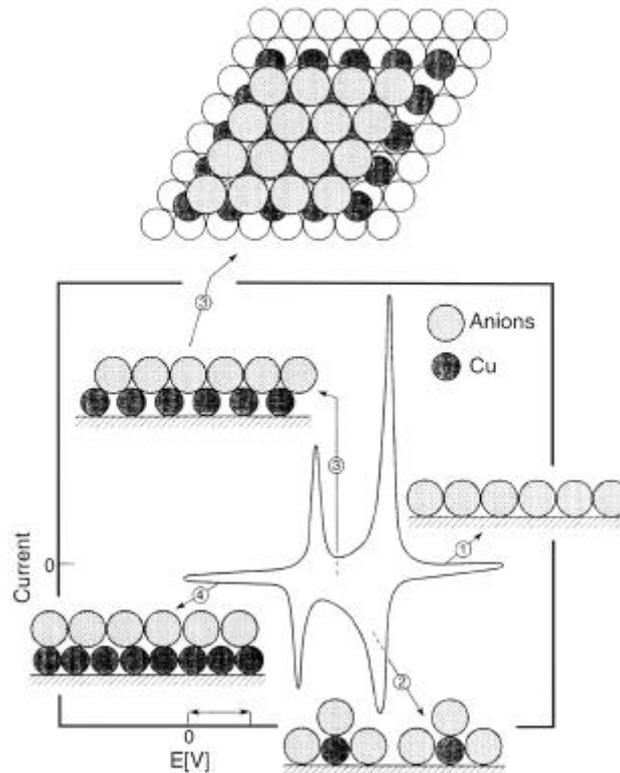
Eine solche salzähnliche Lagenstruktur wurde auch für andere Admetal-Halogenid-Systeme gefunden: So wurden bei der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) in Anwesenheit von Chlorid [HOT95] bzw. Bromid [HER98] Strukturen für die UPD Schicht gefunden, die der Schichtstruktur in den entsprechenden Admetal-Halogenidverbindungen entsprechen. Laut Wu ist eine solche Struktur sogar typisch für Systeme die eine starke Wechselwirkung zwischen Anion und Metall zeigen [WU95].

Die Tatsache, dass das Cadmium unter das Chlorid kriecht und so die hier geschilderte Schichtstruktur bildet, legt nahe, dass die Bindung Cd-Cl gegenüber der Bindung Cu-Cl energetisch bevorzugt ist. Dies bestätigt auch ein Vergleich der Bindungsstärken pro Bindung für  $\text{CuCl}_2$  (-26 kcal/mol) oder  $\text{CuCl}$  (-16 kcal/mol) mit  $\text{CdCl}_2$  (-46 kcal/mol) [HAN].

Eine wichtige Fragestellung ist, welchen Ladungszustand die adsorbierten Spezies besitzen. Analog zu der in Ref. [STU98] vorgestellten Rechnung, kann auch hier die gemessene Ladungsdichte auf die in Abbildung 5.39 abgebildeten Struktur bezogen werden. Entsprechend der hier vorliegenden Cadmiumbedeckung von 0,446 ML (relativ zum Cu(111)-Substrat) und der gemessenen Ladung von  $(220 \pm 15) \mu\text{C cm}^{-2}$  ergibt sich ein Ladungstransfer von  $(1,7 \pm 0,1)$  Elementarladungen (e) pro Cd-Atom. Allerdings ändert sich nach dem hier vorgestellten Modell für den UPD-Film die Chloridbedeckung während der Unterpotentialabscheidung. Entsprechend der 1:1 Stöchiometrie des Chlorids liegt hier ebenfalls eine Chloridbedeckung von 0,446 ML vor. Nach Ref. [INU98] hat die chloridbedeckte Cu(111)-Oberfläche eine mittlere Chloridbedeckung von 0,40 Monolagen. Korrigiert man die obige Ladungsbilanz um den resultierenden Ladungstransfer durch das zusätzlich adsorbierende Chlorid, so ergibt sich ein Wert von  $(1,9 \pm 0,1)e$

pro Cadmiumatom. Nach diesen Werten liegt folglich eine fast vollständig entladene Cadmiumspezies vor.

Abbildung 5.40:  
UPD-Strukturen von  
Cu auf Pt(111) in  
Anwesenheit von  
Halogeniden nach  
[MAR97]



Neben der eben besprochenen Anordnung wurde allerdings noch eine weitere UPD-Struktur gefunden. Im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung wurde eine kommensurable Überstruktur mit einem interatomaren Abstand von rund 0,34 nm beobachtet. Da über diese Struktur keine spektroskopischen Untersuchungen vorliegen, ist eine Deutung dieser Struktur schwierig. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei dem hier vorliegenden Potential der Platzwechsel zwischen Chlor und Cadmium nicht vollständig möglich ist. In diesem Potentialbereich wäre demnach das Chlorid noch zu stark gebunden, als dass es von dem bereits adsorbierenden Cadmium verdrängt werden kann. Die hier beobachtete Struktur nimmt deshalb eine Art Zwischenzustand ein. Aus der Literatur sind Systeme bekannt, die eine ähnliche Potentialabhängigkeit zeigen:

Lee et al. haben die Abscheidung von Silber auf der Au(111)-Oberfläche in Anwesenheit von Chlorid untersucht [LEE02]. In dieser Studie wurde zu Beginn der Unterpotentialabscheidung eine ähnliche wabenförmige Struk-

tur mit STM beobachtet wie im vorliegenden Fall. Bei negativeren Potentialen wurde hingegen eine  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R37^\circ$ -Struktur<sup>4</sup> festgestellt.

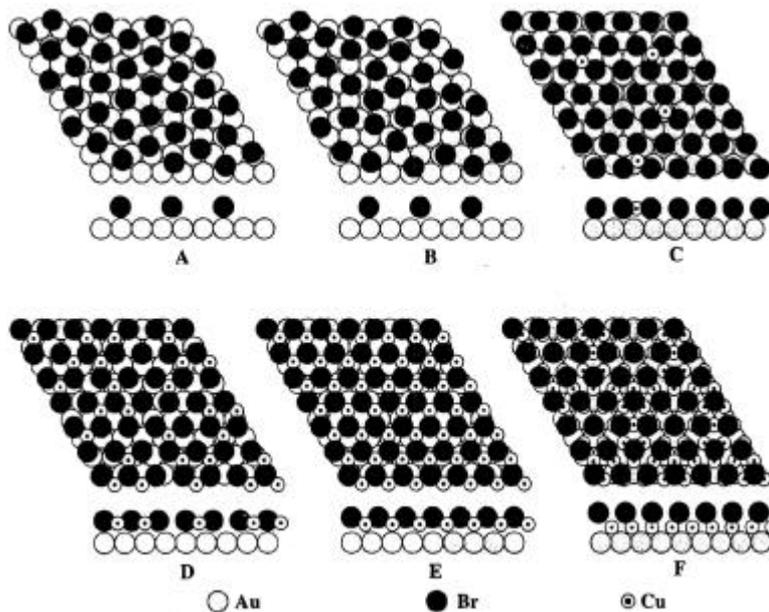


Abbildung 5.41:  
Verschiedene UPD-  
Strukturen  
Cu/Br/Au(111) nach  
[HER98]

Sehr genaue Erkenntnisse über die Unterpotentialabscheidung von Cu basieren auf Experimenten mit Röntgenbeugung. So wurde für das System Cu/Pt(111) in Anwesenheit von  $\text{Br}^-$  [MAR97] oder  $\text{Cl}^-$  [GOM95] festgestellt, dass zu Beginn der Unterpotentialabscheidung sowohl die adsorbieren Anionen und als auch die Admetallatome direkt auf der Substratoberfläche adsorbieren (siehe Abbildung 5.40). Bei der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) in bromidhaltigem Elektrolyten wurde eine ähnliche Potentialabhängigkeit der Wachstumsmodi beobachtet (siehe Abbildung 5.41). Bei dem System Cu/Br/Au(111) variiert die Struktur des UPD-Films stark mit dem Elektrodenpotential. So berichten Herrero et al. [HER98] von Strukturen in denen sowohl Halogenidion und als auch Admetall direkt auf dem Substrat adsorbieren (Abbildung 5.41 c) und d) bei Potentialen von 550 bis 320 mV vs. Ag/AgCl). Diese Struktur geht über in eine Anordnung, die eine 1:1 Stöchiometrie zwischen Cu und Br darstellt, und von den Abständen dem  $\text{CuBr}_2$ -Salz ähnelt (Abbildung 5.41 e) bei Potentialen von 320 bis 290 mV vs. Ag/AgCl). Bei noch kleineren Potentialen formiert sich ein

<sup>4</sup> Die  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R37^\circ$  - Struktur ist äquivalent zu einer  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23^\circ$ -Struktur

Cu-Film der eine pseudomorphe (1×1)-Struktur aufweist. Dieser Cu-Film ist von einer (4×4)-Struktur des Bromids bedeckt ist.

Da für das in dieser Arbeit besprochene System keinerlei spektroskopische Daten über die neue, rautenartige Struktur zu Beginn der Unterpotentialabscheidung vorliegen, können hier keine detaillierten Aussagen über die genaue Struktur und Zusammensetzung in dieser UPD-Struktur gemacht werden. Es erscheint jedoch plausibel, für die hier vorgestellten STM-Bilder eine Struktur ähnlich wie die in Abbildung 5.41 e) vorzuschlagen. Hiernach spielt die potentialabhängige Bindungsstärke des Chlorids für die Struktur eine entscheidende Rolle. Bei relativ positiven Potentialen ist das Chlorid noch zu stark auf der Cu(111)-Oberfläche gebunden, als dass die Umkehrung der Adsorptionsplätze zwischen Cadmium und Chlor möglich wäre. Es ist auffällig, dass weder eine Umwandlung der ersten Struktur zur zweiten, noch eine Elektrokompression der Moiré-Struktur beobachtet wurde. Dies unterstreicht den strukturierenden Effekt des Chlorids, welcher die beobachteten Strukturen stabilisiert.

Die hier geschilderte Struktur des UPD-Films zu Beginn der Unterpotentialabscheidung wurde bei den vorhergehenden *ex situ* Untersuchungen nicht gefunden. Dies zeigt, dass ein kombinierter Einsatz von *ex situ* und *in situ* Techniken sehr gewinnbringend ist, da so die komplementären Stärken der Untersuchungsmethoden sich hervorragend zu einem Gesamtbild zusammenfügen. Liegt bei der *ex situ* Spektroskopie der Vorteil in der chemischen Sensitivität, so können mit STM lokale und zeitabhängige Vorgänge *in situ* beobachtet werden.

## 5.3 Abscheidung in sulfathaltigem Elektrolyten

### 5.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

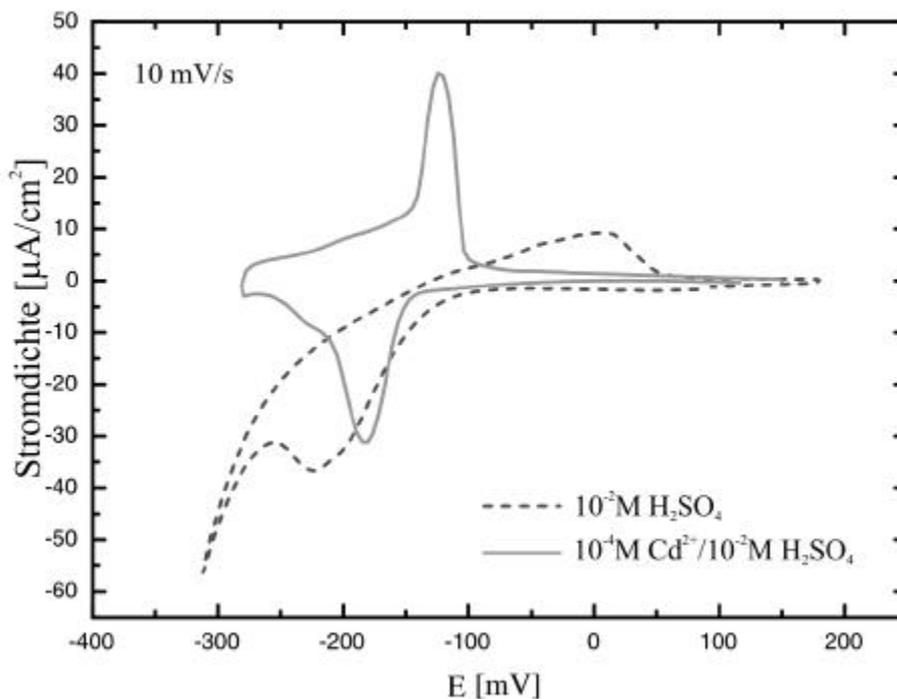


Abbildung 5.42:  
CV in  $10^{-2}$  N  $H_2SO_4$   
bzw.  $10^{-4}$  M  $CdSO_4$  in  
 $10^{-2}$  N  $H_2SO_4$

Abbildung 5.42 stellt dem CV in verdünnter Schwefelsäure ( $10^{-2}$  N  $H_2SO_4$  in wässriger Lösung) das CV in cadmiumhaltigem Elektrolyten ( $10^{-4}$  M  $CdSO_4$  /  $10^{-2}$  N  $H_2SO_4$ ) gegenüber. Im cadmiumhaltigen Elektrolyten zeigen sich im CV zwei ausgeprägte Stromwellen, die sich deutlich von denen im cadmiumfreien Elektrolyten unterscheiden. Es ist insbesondere auffällig, dass die anodische Stromwelle, welche der Sulfatadsorption zugeordnet wird [BRO00], durch die Zugabe von  $Cd^{2+}$ -Ionen unterdrückt wird. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass sich durch die Unterpotentialabscheidung von Cadmium das Desorptionspotential von Sulfat zu negativeren Potentialen verschiebt.

Abbildung 5.43:  
Serie zyklischer  
Voltammogramme in  
 $10^{-4} \text{ M CdSO}_4 / 10^{-2}$   
 $\text{N H}_2\text{SO}_4$  unter Va-  
riation des Umkehr-  
potentials

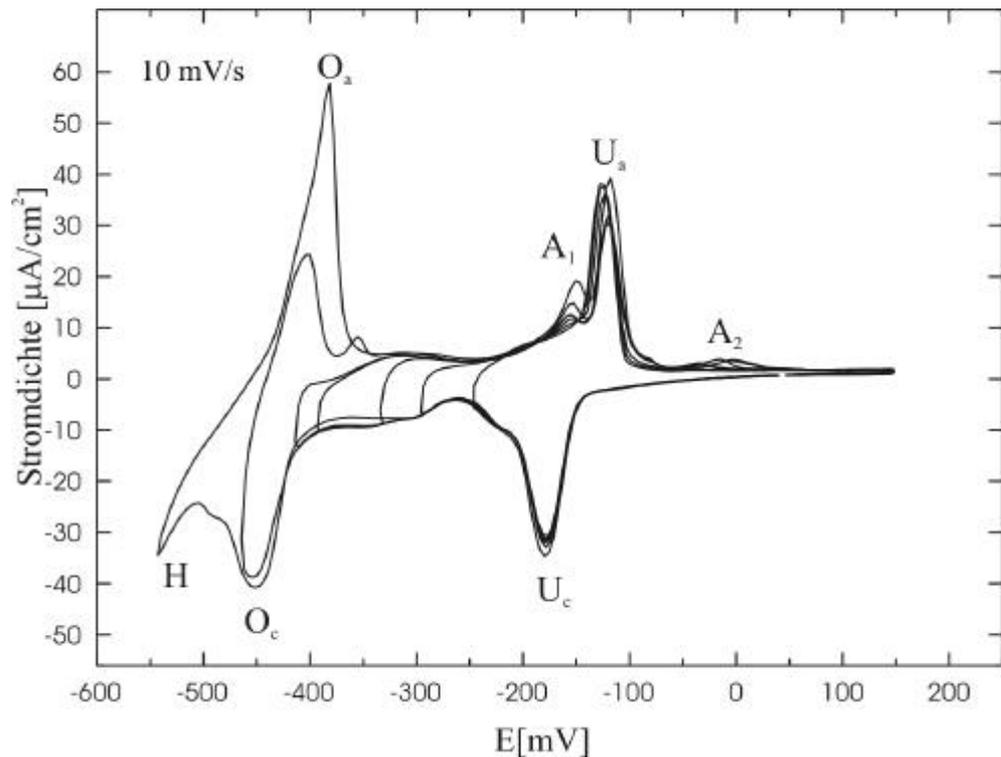


Abbildung 5.43 zeigt eine Serie zyklischer Voltammogramme, die unter Variation des negativen Umkehrpotentials nacheinander aufgenommen wurden. Ab einem Umkehrpotential von etwa  $-250 \text{ mV}$  kann ein weiterer anodischer Strompeak ( $\text{A}_1$ ) bei etwa  $-150 \text{ mV}$  beobachtet werden, der mit sinkendem Umkehrpotential weiter ansteigt. Die genaue Ursache dieser zusätzlichen Stromwelle ist zur Zeit unbekannt. Möglicherweise findet bei hinreichend negativen Potentialen eine Änderung der Sulfatbedeckung im UPD-Film statt. Der zusätzliche anodische Strom im Potentialrücklauf könnte entsprechend als Readsorption des Sulfats gedeutet werden. Verschiebt man den negativen Umkehrpunkt weiter in negativer Richtung, so wird ab etwa  $-400 \text{ mV}$  eine weitere kathodische Stromwelle ( $\text{O}_c$ ) sichtbar. Diese kann auf Grund ihrer Lage der Überpotentialabscheidung von Cadmium zugeordnet werden. Entsprechend dieser Adsorption von Cadmium zeigt sich im anodischen Rücklauf die Desorption des OPD-Cadmiums als anodischer Strom ( $\text{O}_a$ ). Parallel zu diesem OPD-Peakpaar zeigt sich in den anodischen Rückläufen der entsprechenden CVs ein zusätzlicher anodischer Strom ( $\text{A}_2$ ) in der Nähe von  $0 \text{ mV}$ . Diese Stromentwicklung kann von ihrer Lage als Readsorption von Sulfatanionen auf der nun cadmiumfreien Oberfläche interpretiert werden.

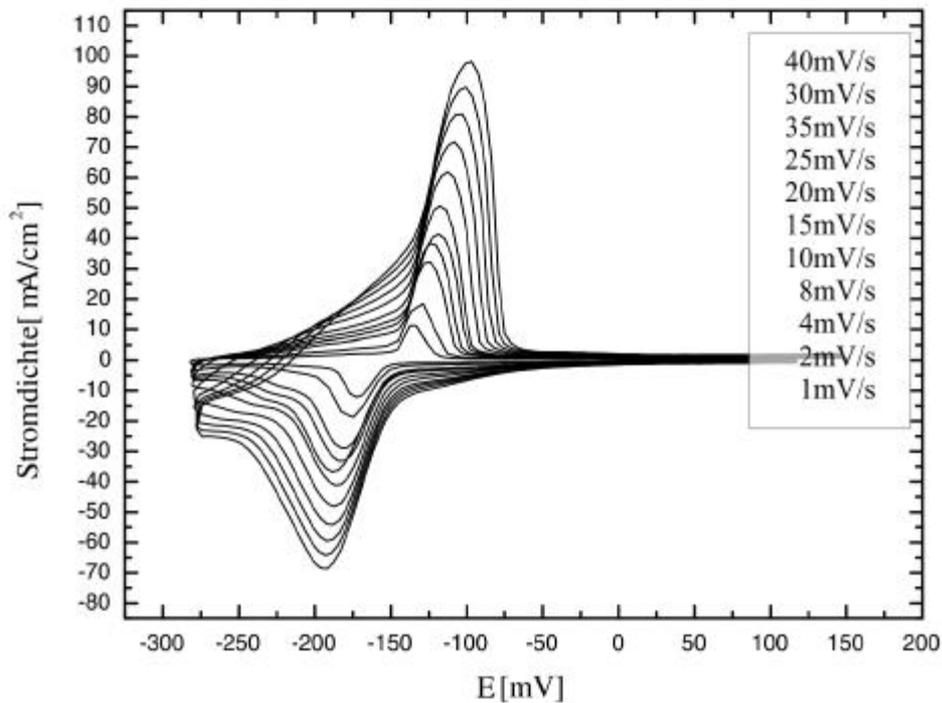
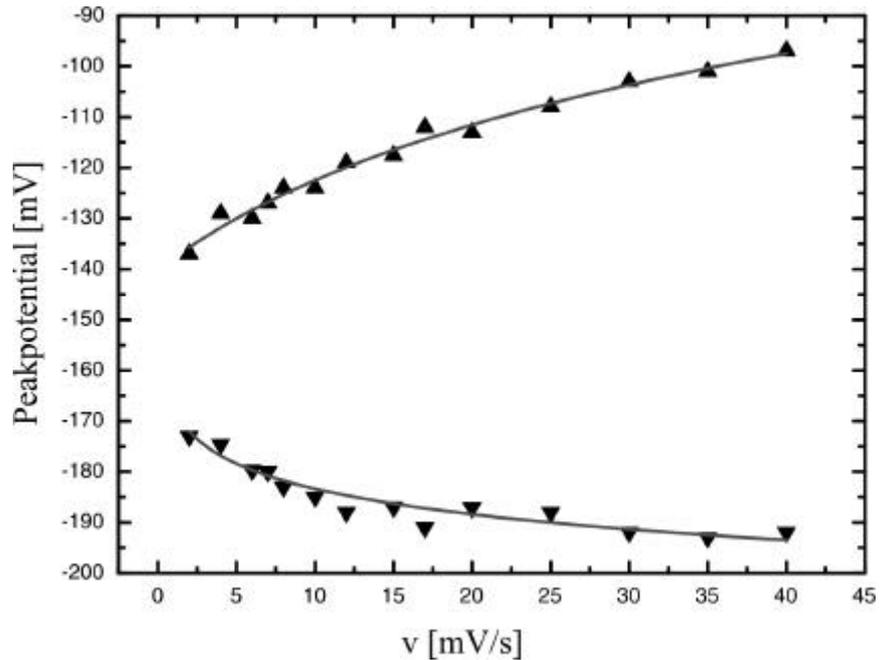


Abbildung 5.44:  
CV-Serie mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit

Die aufgeführten Vorschubgeschwindigkeiten sind entsprechend der Peakhöhen zugeordnet (große Peakhöhe = hoher Geschwindigkeit)

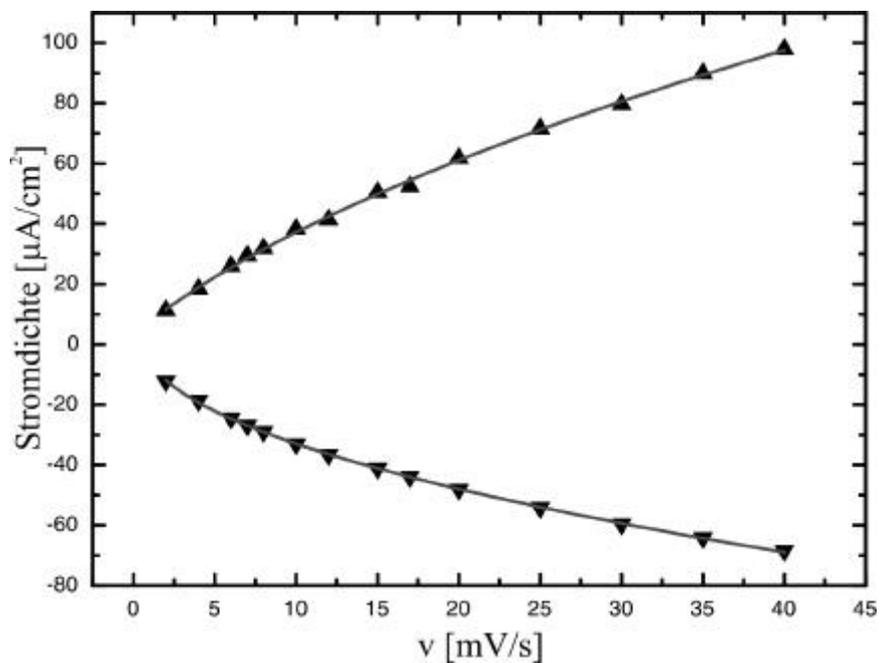
Zur Untersuchung der Adsorptionskinetik wurden CVs mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen (siehe Abbildung 5.44). Wie die Auftragung der Peakpositionen in Abbildung 5.45 gegen die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  zeigt, verschieben die Positionen der Adsorptionspeaks von rund  $-175$  mV bei  $2$  mV/s bis unter  $-190$  mV bei  $40$  mV/s. Die bei der Desorption auftretenden Stromspitzen verschieben auf dem gleichen Geschwindigkeitsintervall von  $-145$  mV bis über  $-100$  mV. Für beide Verläufe der Peakpositionen lässt sich eine logarithmische Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit anpassen, was auf einen irreversiblen Elektrodenprozess hindeutet.

Abbildung 5.45:  
Auftragung der  
Peakpotentiale als  
Funktion der  
Vorschubge-  
schwindigkeit



Die Untersuchung der Peakstromdichten (Abbildung 5.46) als Funktion von der Vorschubgeschwindigkeit ergibt einen wurzelförmigen Zusammenhang mit der Vorschubgeschwindigkeit. Dies deutet auf eine diffusionslimitierte Adsorptionskinetik hin.

Abbildung 5.46:  
Beobachtete Peak-  
stromdichten als  
Funktion der Vor-  
schubge-  
schwindigkeit



### 5.3.2 *In situ* Untersuchung des Filmwachstums

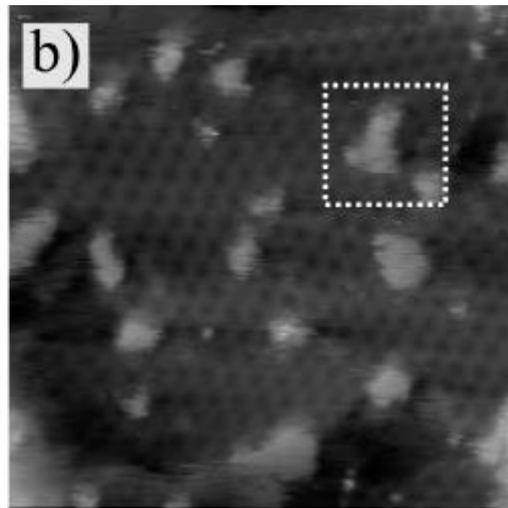
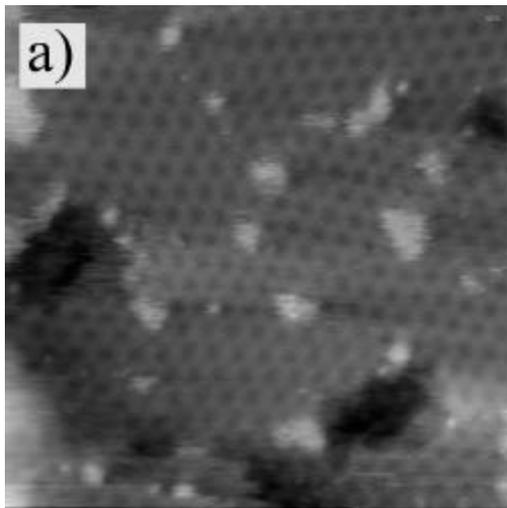
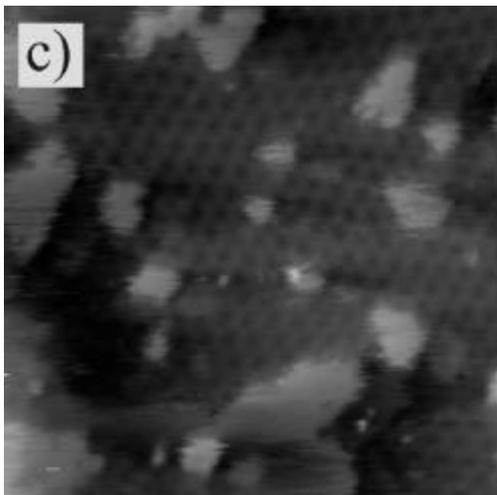


Abbildung 5.47:  
*In situ* STM-Serie zur  
Untersuchung des  
Filmwachstums

$(63\text{nm})^2$ ,  
 $U_{\text{Bias}}=127\text{ mV}$ ,  
 $I_T=1\text{ nA}$

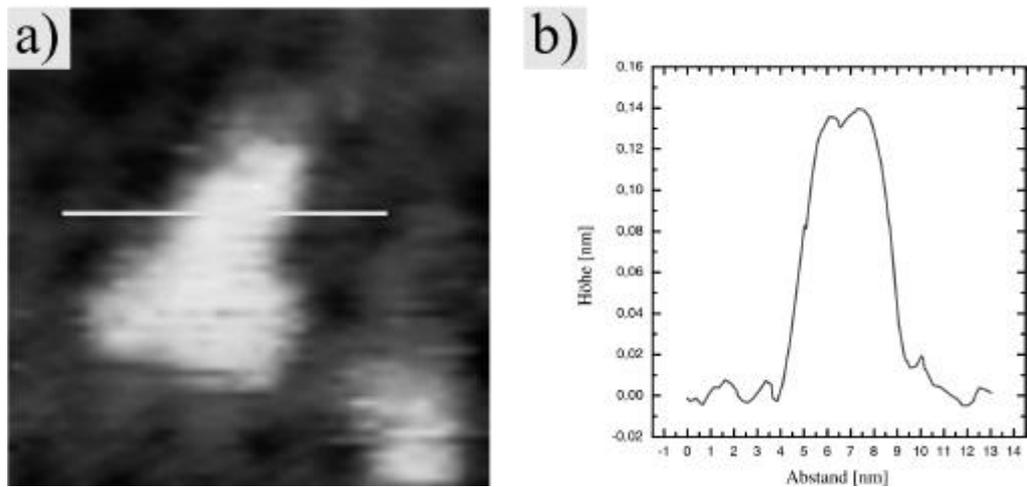
a)  $E=-88\text{mV}$   
b)  $E=-90\text{mV}$



c)  $E=-90\text{mV}$   
d)  $E=-100\text{mV}$

Abbildung 5.47 zeigt eine Serie von *in situ* STM-Bildern, bei denen das Elektrodenpotential sukzessiv in negative Richtung verändert wurde. In den Bildern a) bis c) ist deutlich das Moiré der sulfatbedeckten Oberfläche zu erkennen. Zusätzlich wachsen in den STM-Bildern Bereiche, an denen das sulfatinduzierte Moiré der Cu(111)-Oberfläche verschwindet. In Abbildung 5.47d) dominieren diese Bereiche die Struktur der Oberfläche. Es ist bekannt, dass die sulfatbedeckte Oberfläche tiefer abgebildet wird als die sulfatfreie Oberfläche [BRO00]. Broekmann gibt in seiner Dissertation für die abgebildete Tiefe einer Sulfatinsel den Wert 0,07 nm an. Broekmann macht für diese kontraintuitive Abbildungseigenschaft des Sulfats Änderungen in der elektronischen Struktur der Oberfläche verantwortlich [BRO00].

Abbildung 5.48:  
Linienprofil entlang  
einer Insel aus  
Abbildung 5.47b). a)  
entspricht dem in  
Abbildung 5.47b)  
markierten Abschnitt



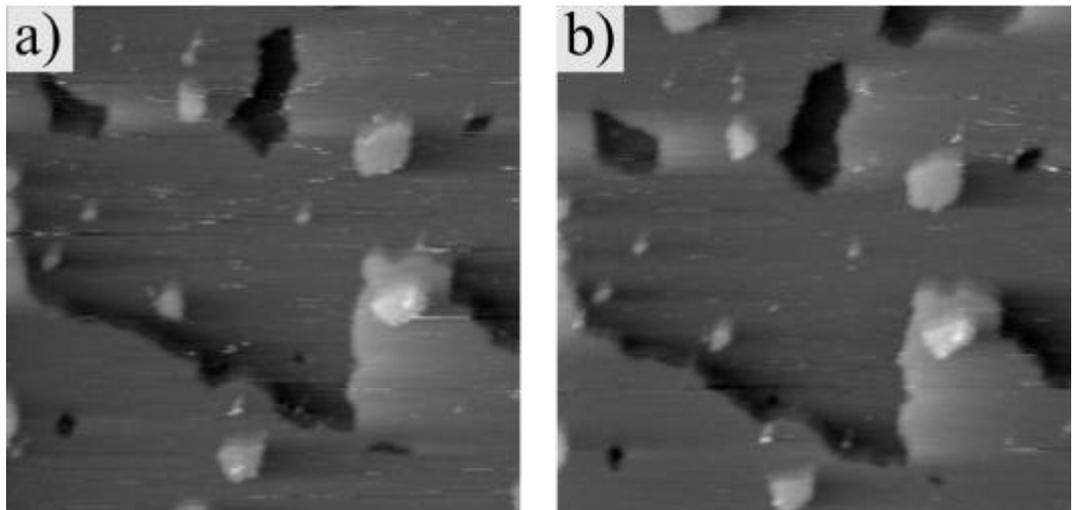
Wie Abbildung 5.48 zeigt wird bei dem hier vorliegenden System eine wesentlich höher Stufenhöhe von 0,14 nm bei den neu entstehenden Inseln gemessenen. Dies spricht dafür, dass es sich bei dem Verschwinden der Moiré-Struktur in Abbildung 5.47 tatsächlich um das Aufwachsen der Cd-Struktur handelt.

Abbildung 5.49 a) bis d) zeigen eine STM-Serie zur Auflösung des UPD-Films:

Abbildung 5.49: In-  
situ STM Serie zur  
Auflösung des  
UPD-Films

$(63\text{nm})^2$ ,  
 $U_{\text{Bias}}=127\text{ mV}$ ,  
 $I_T=1\text{ nA}$

a)  $E=-250\text{mV}$   
b)  $E=-160\text{mV}$



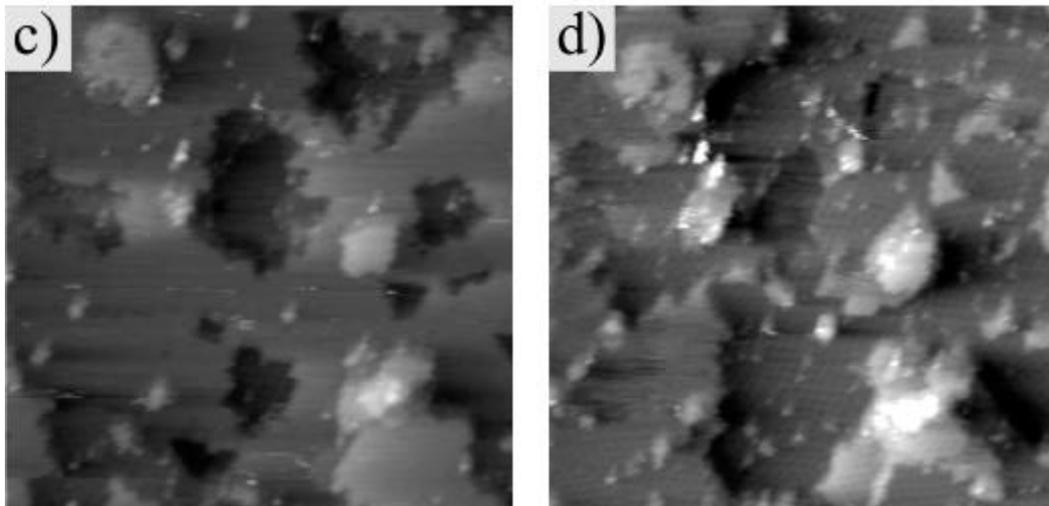


Abbildung 5.49

c)  $E = -80\text{mV}$ d)  $E = -70\text{mV}$ 

In der oben abgebildeten Serie erscheinen mit zunehmendem Probenpotential Leerstelleninseln, die ebenfalls eine Stufenhöhe von 0,14 nm aufweisen. In diesen dunkler abgebildeten Bereichen kann wieder das sulfatinduzierte Moiré beobachtet werden. Weiterhin ist eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit auffällig.

### 5.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Unterpotentialabscheidung von Cd auf Cu(111) in sulfathaltigem Elektrolyten wurde mittels zyklischer Voltammetrie und *in situ* STM untersucht. Die Aufnahme verschiedener Voltammogramme unter Variation des negativen Umkehrpunkts ergab Hinweise auf die Koadsorption von Sulfat und Cadmium. Eine Serie von voltammetrischen Kennlinien unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit ergab, dass sowohl die Adsorption, als auch die Desorption bei dem hier beobachteten System eine diffusionslimitierte Kinetik aufweist. Die Variation der Position der entsprechenden Stromspitzen mit der Vorschubgeschwindigkeit deutet auf einen thermodynamisch irreversiblen Elektrodenprozess hin. Messungen mit *in situ* STM zeigen während der Unterpotentialabscheidung das Verschwinden der für die Sulfatadsorption typischen Moiréstruktur. Nach wiederholtem Abscheiden und Auflösen des UPD-Cadmiumfilms wurde eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche beobachtet, was auf eine Aufhebung der sulfatinduzierten Rekonstruktion der Cu(111)-Oberfläche hindeutet. Hochaufgelöste *in situ* STM-Aufnahmen ergaben keinen Hinweis auf eine geordnete Adsor-

batstruktur. Leider ergaben *ex situ* Messungen zu diesem System keine gesicherten Hinweise auf die Zusammensetzung des UPD-Films. Wie Park in seiner Dissertation [PAR00] berichtet führt der Transfer der UPD-Schicht zu keinen reproduzierbaren Daten. LEED-Messungen an diesem System ergaben ebenfalls keine Hinweise auf eine geordnete Adsorbatschicht [PAR00]. In einer neuen Studie zur Unterpotentialabscheidung von Cadmium auf Au(111) in sulfathaltigen Elektrolyten berichten Stickney et al von Hinweisen auf eine CdSO<sub>4</sub>-Bilagen-Struktur [LAY03]. In Analogie zu dieser Untersuchung ist auch in dem vorliegenden Fall von einer adsorbierten Sulfatspezies auszugehen. In Anlehnung an eine von Ito et al. durchgeführte Studie zur Abscheidung von Thallium und Kupfer in sulfathaltigem Elektrolyten [ODA96] könnte eine Untersuchung mittels *in situ* FTIR<sup>5</sup>-Spektroskopie Hinweise auf den UPD-Mechanismus bei diesem System geben: Durch die Beobachtung der Sulfatbanden während des Cd-UPD-Prozesses könnte die auf den CVs basierende Vermutung der Sulfatkoadsorption überprüft werden.

---

<sup>5</sup> Fourier Transform Infrared

# Kapitel 6 Cadmiumabscheidung auf Cu(100)

## 6.1 Literaturübersicht

Zur Struktur von Cadmiumfilmen auf der Cu(100)-Oberfläche sind bis auf die hier präsentierten Ergebnisse bisher keine weiteren Studien veröffentlicht worden [HUE02A/B]. Zur Unterpotentialabscheidung auf Cu(100) sind lediglich Experimente zur Abscheidung von Blei publiziert: Wu und Yau beobachteten in Schwefelsäure eine  $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur des Pb-UPD Films [Wu01] (siehe Abbildung 6.1). Moffat untersuchte die Pb-Abscheidung hingegen in Salzsäure. Diese Studie ergab kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich der genauen Struktur des UPD-Films. Es handelt sich hier laut [MOF98] um eine sehr defektreiche  $c(2 \times 2)$ -oder  $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur oder um einen ungeordneten Film.

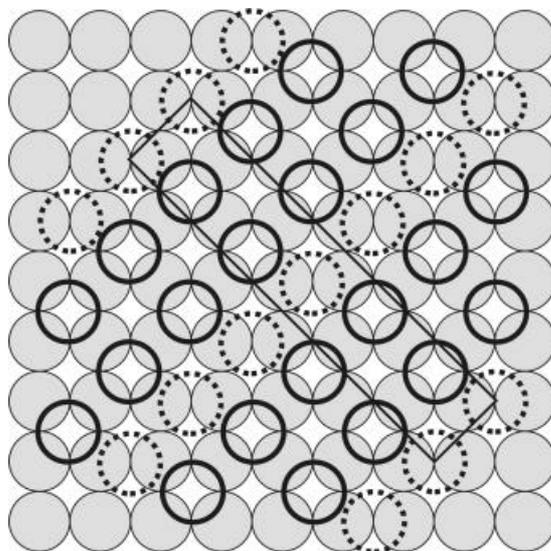
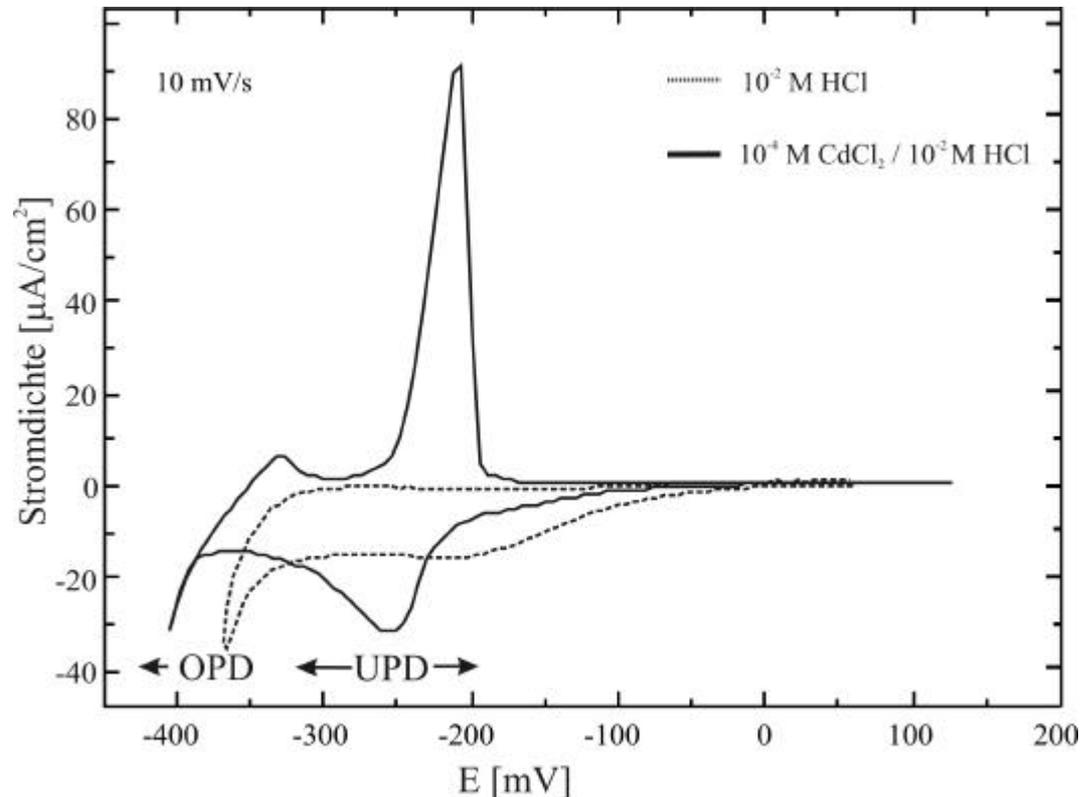


Abbildung 6.1:  
 $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -  
Struktur Pb UPD in  
 $H_2SO_4$  nach Wu  
[Wu01].  
Die gestrichelten  
Kreise dienen zur  
Unterscheidung der in  
zweifach Brücken-  
plätzen gebundenen  
Spezies von dem in  
vierfach Mulden  
liegenden Adsorbat.

## 6.2 Abscheidung in chloridhaltigem Elektrolyten

### 6.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

Abbildung 6.2: CV von Cu(100) in  $10^{-4}\text{M CdCl}_2$  in  $10^{-2}\text{M HCl}$  und in cadmiumfreiem Elektrolyten



In Abbildung 6.2 ist das zyklische Voltammogramm einer Cu(100) Elektrode in verdünnter HCl (gestrichelte Linie) dem CV in cadmiumhaltigem Elektrolyten (durchgezogene Linie) gegenübergestellt. Das CV in  $10^{-4}\text{M CdCl}_2/10^{-2}\text{M HCl}$  zeigt im Gegensatz zu dem in cadmiumfreiem Elektrolyten zusätzliche, deutlich ausgeprägte Stromspitzen: Bei einem Potential von etwa  $-100\text{ mV}$  entwickelt sich im Potentialhinlauf ein kathodischer Strom, der bei  $-250\text{ mV}$  seinen Spitzenwert erreicht. Dieser Strom wird der Unterpotentialabscheidung (UPD) von Cadmium zugeordnet. Ab einem Potential von etwa  $-380\text{ mV}$  zeigt sich ein weiterer Anstieg des kathodischen Stromes, der im Gegensatz zu der UPD-Stromwelle keine diffusionsbedingte Strombegrenzung zeigt, was auf die nun einsetzende Wasserstoffentwicklung hinweist. Im Vergleich zur cadmiumfreien Oberfläche erkennt man eine deutliche Verschiebung (ca.  $50\text{ mV}$ ) der Wasserstoffentwicklung hin

zu negativeren Potentialen. Im anodischen Rücklauf beobachtet man ab rund  $-350$  mV eine anodische Stromwelle, die als das Abstreifen von OPD Cadmium gewertet werden kann. Die ab etwa  $-380$  mV einsetzende Stromentwicklung resultiert demnach aus zwei unterschiedlichen Prozessen, der Wasserstoffentwicklung und dem OPD-Prozess. Bei einem Potential von  $-205$  mV erscheint eine weitere anodische Stromspitze, die durch die Desorption des Cadmium-UPD-Films verursacht wird.

Fertigt man eine Serie zyklischer Voltammogramme an, in der nach jedem CV der negative Umkehrpunkt weiter zu negativeren Potentialen verschoben wird, erhält man die in Abbildung 6.3 abgebildete Kurvenschar.

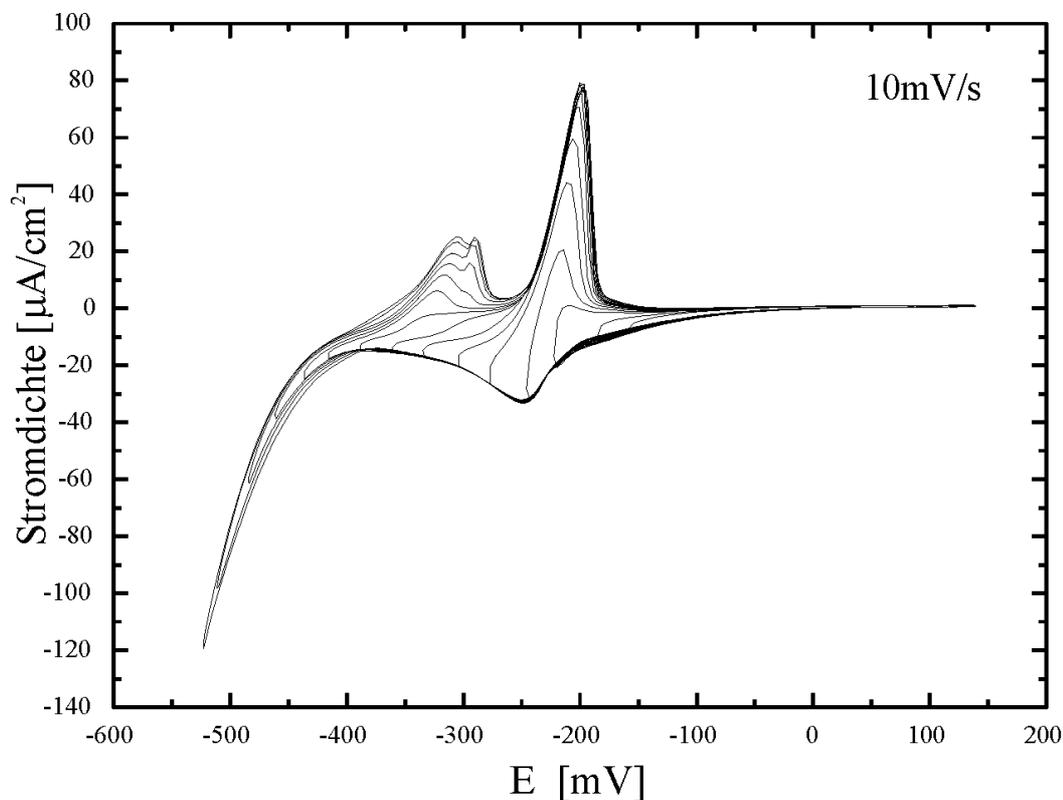


Abbildung 6.3: Serie zyklischer Voltammogramme in  $10^{-4}\text{M}$   $\text{CdCl}_2$  /  $10^{-2}\text{M}$   $\text{HCl}$  unter Variation des Umkehrpotentials

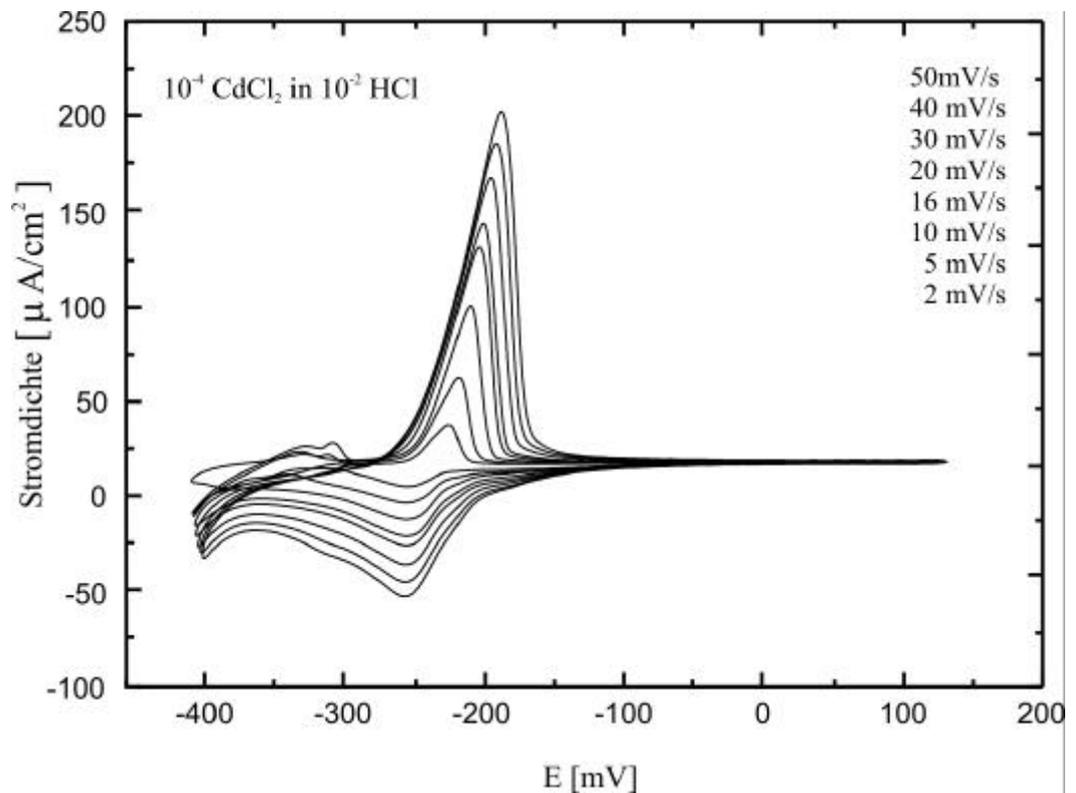
In Abbildung 6.3 kann zuerst die Ausbildung des UPD-Peakpaars (bei  $-250$  mV bzw.  $-205$  mV) beobachtet werden. Ab einem Umkehr-Potential von etwa  $-400$  mV erscheint eine anodische Stromwelle, die wie bereits oben erwähnt dem Abstreifen des OPD-Cadmiums zugeordnet werden kann. Ab etwa  $-430$  mV weist diese Stromwelle eine zusätzliche Stromspitze auf, die auf einen zusätzlichen Prozess an der Elektrode hinweist. Die im anodischen Rücklauf fließenden Ströme, die durch das Abstreifen des UPD-

Films entstehen, weisen ein interessantes Detail auf: Offenbar variiert die Form der Anstiegsflanke nur wenig mit dem Potential-Umkehrpunkt. Dies deutet auf eine nur sehr kleine Abhängigkeit der Desorptionsrate von der deponierten (Submonolagen-) Bedeckung hin.

Zur weiteren elektrochemischen Charakterisierung der Unterpotentialabscheidung wurden zyklische Voltammogramme mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit des Potentials aufgenommen (Abbildung 6.4):

Abbildung 6.4: CV-Serie mit variabler Vorschubgeschwindigkeit

Die aufgeführten Vorschubgeschwindigkeiten sind entsprechend der Peakhöhen zugeordnet (große Peakhöhe = hoher Geschwindigkeit)



Die in Abbildung 6.4 dargestellte Abhängigkeit der Ströme von der Vorschubgeschwindigkeit wird in den folgenden Diagrammen ausgewertet. Abbildung 6.5 zeigt eine Auftragung der Positionen der beobachteten Stromspitzen gegen die Vorschubgeschwindigkeit. Wie die Ausgleichsfunktionen (durchgezogene Linien) demonstrieren, zeigen die Peakpotentiale eine logarithmische Abhängigkeit von der Potential-Vorschubgeschwindigkeit  $v$ .

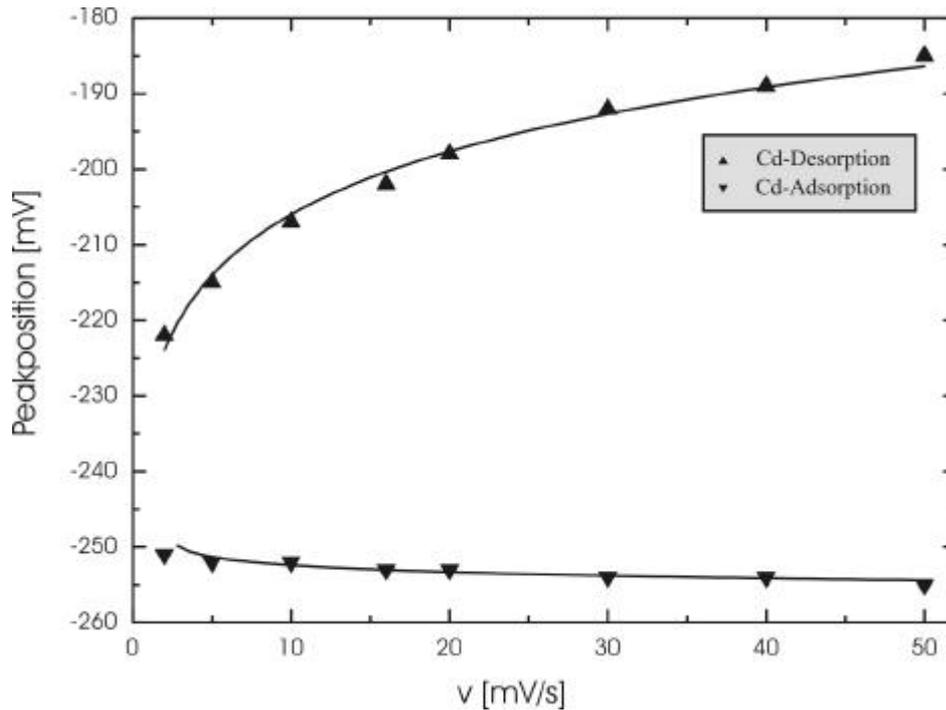
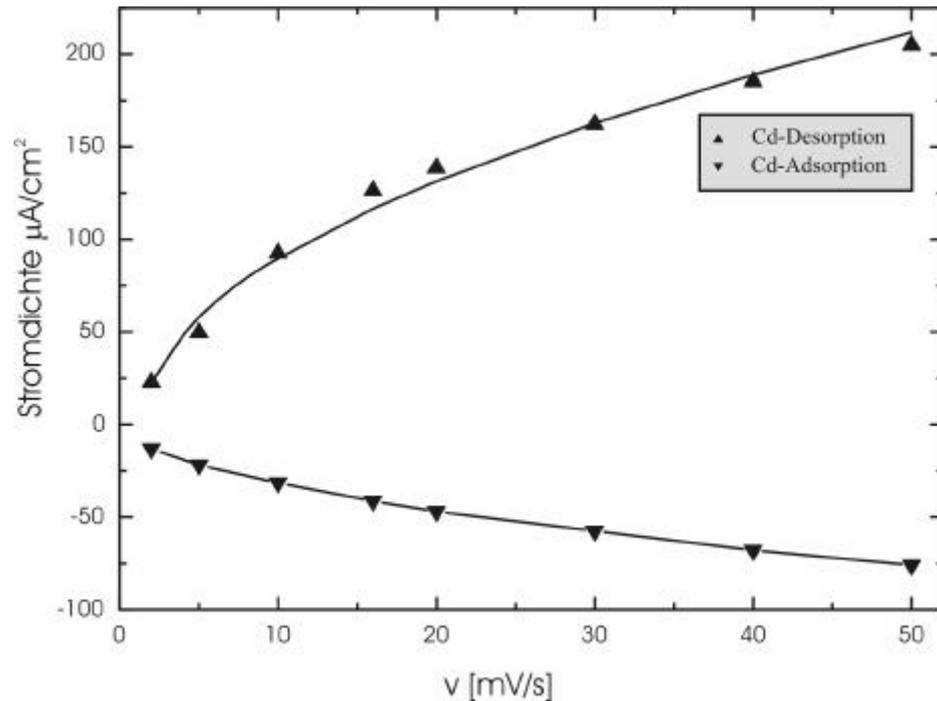


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Peakpositionen mit der Vorschubgeschwindigkeit  $v$

Die Peakpositionen der anodischen Stromwellen verschieben mit steigender Vorschubgeschwindigkeit  $v$  von  $-235$  mV bei  $2$  mV/s auf  $-185$  mV bei  $40$  mV/s. Die kathodischen Peaks variieren hingegen wesentlich schwächer mit der Vorschubgeschwindigkeit (etwa um  $5$  mV). Als Ausgleichsfunktion wurde auch hier ein logarithmischer Zusammenhang angepasst, was auf einen irreversiblen Elektrodenprozess hindeutet.

Für die Abscheidung des Cadmiums zeigt sich eine Änderung der Peakstromdichten, die sich proportional zur Wurzel der Änderung der Vorschubgeschwindigkeit verhält (durchgezogene Linie). Nach einer genauen Untersuchung nach der Fehlerquadratmethode ( $\chi^2$  – Minimierung) ergibt sich eine Wurzelfunktion als „best fit“ für den gemessenen Verlauf der Messpunkte.

Abbildung 6.6:  
Änderung der  
Peakstromdichte mit  
der Vorschub-  
geschwindigkeit  $v$



Diese Wurzelabhängigkeit spricht dafür, dass bei der zugrundeliegenden Kinetik die Diffusion von Material in das Elektrolytvolumen eine limitierende Rolle spielt [SRI66, ANG78]. Diese Kinetik stellt für den Desorptionsprozess ein überraschendes Ergebnis dar. Die Integration der während der Unterpotentialabscheidung auftretenden Stromdichten ergibt eine Ladungsdichte von  $(270 \pm 10) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Aufgrund der Komplexität des Systems ist hieraus jedoch keine definitive Aussage über die Cd-Bedeckung möglich. So ist z. B. an dieser Stelle unklar, ob sich während der Unterpotentialabscheidung die Chloridbedeckung ändert. Eine Änderung der Chloridbedeckung hätte gewichtigen Einfluss auf die Ladungsbilanz. Weiterhin zeigen viele Systeme nicht ganzzahlige Elektrosorptionswertigkeiten. Unter der Annahme einer konstanten Cl-Bedeckung und einer Elektrosorptionsvalenz von 2 des adsorbierenden Cd, entspricht dieser Wert einer Bedeckung von etwa einer halben Monolage in Bezug auf das Cu(100)-Substrat.

### 6.2.2 *In situ* Untersuchung des Filmwachstums

Im Potentialbereich +150mV bis -150mV zeigen *in situ* STM-Messungen die schon bekannte  $c(2 \times 2)$ -Struktur der chloridbedeckten Cu(100)-Oberflä-

che. Dies zeigt, dass bei diesen Potentialen die Struktur der Elektrode nicht durch das in der Lösung befindliche Cadmium beeinflusst wird.

Erst ab  $-150$  mV kann eine Änderung auf der Elektrodenoberfläche beobachtet werden: Die deutlichen Fluktuationen von Material an den Stufenkanten und innerhalb der Terrassen (siehe Abbildung 6.7a) und b)) sprechen für eine schon adsorbierte, aber noch sehr mobile Spezies. Erst ab negativem Potential von  $-240$  mV entstehen einzelne Inseln. Wie Abbildung 6.7 zeigt, konnten das Wachstum des UPD-Filmes von einer äußerst kleinen Submonolagen-Bedeckung bis zur fast vollständigen Komplettierung des Filmes mittels *in situ* STM untersucht werden. Die Abbildungen 6.7 b) bis j) zeigen eine zeitaufgelöste Serie von STM-Messungen bei einem Probenpotential von  $-240$  mV. Auffällig ist hier, dass das Wachstum der Inseln entlang zweier zueinander orthogonalen Vorzugsrichtungen stattfindet. Bei kleinen Bedeckungen erweisen sich die neu entstehenden Inseln jedoch als sehr mobil. So zeigen Abbildung 6.7 c) und d) wie eine Insel (Pfeil) verschwindet und im nächsten Bild an derselben Stelle eine neue, um  $90^\circ$  gedrehte Insel entstanden ist.

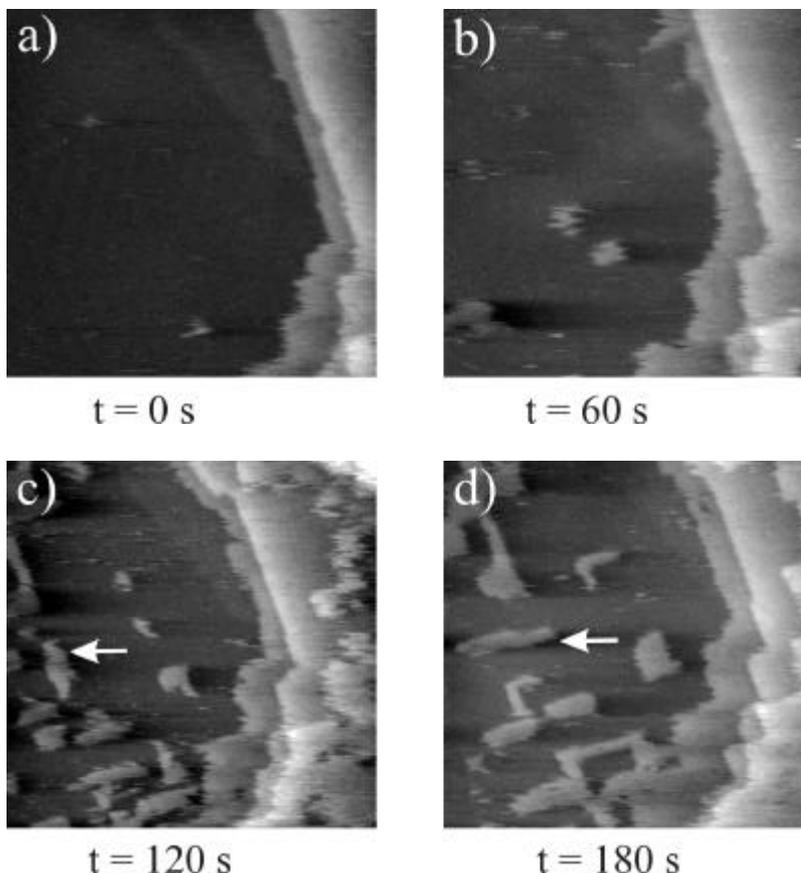


Abbildung 6.7:  
zeitaufgelöste Serie  
von *in situ* STM zur  
Unterpotentialab-  
scheidung von  
Cadmium  
( $96 \text{ nm}$ )<sup>2</sup>

a)  $E = -150 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 147 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$

b)-d)

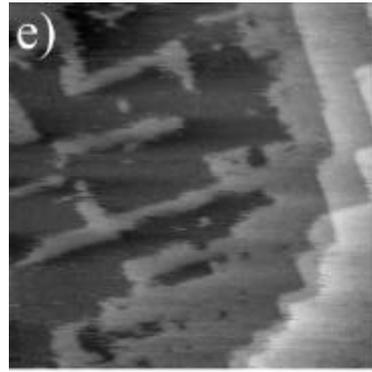
$E = -240 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 147 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$

e)-j)

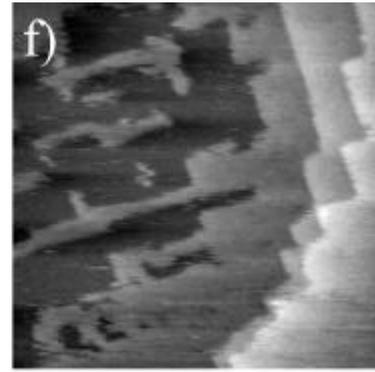
$$E = -240 \text{ mV}$$

$$U_{\text{Bias}} = 147 \text{ mV}$$

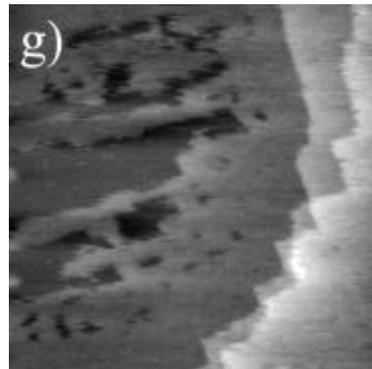
$$I_T = 10 \text{ nA}$$



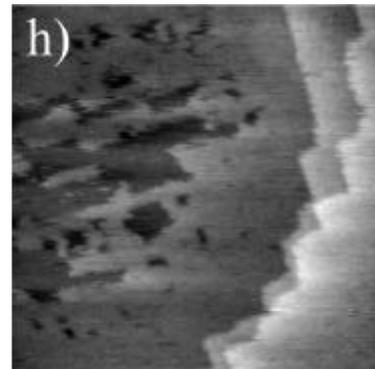
t = 360 s



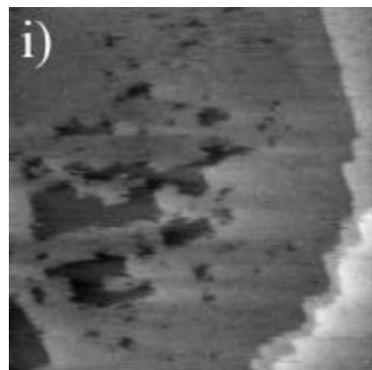
t = 420 s



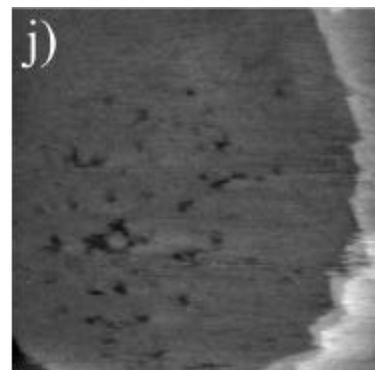
t = 600 s



t = 660 s



t = 780 s



t = 900 s

Es kann sowohl Wachstum innerhalb der Terrasse (homogene Nukleation), als auch an Stufenkanten (heterogene Nukleation) beobachtet werden.

Die Ausbreitung der Inseln offenbart eine augenfällige Anisotropie: Die Stufenkanten der Inseln verlaufen exakt entlang der dichtgepackten Chloridreihen ([010]- und [001]-Richtung). Weiterhin weisen die Inseln jeweils eine streifenartige Inselform auf. Diese Anisotropie des Inselwachstums gibt bereits, ohne Kenntnis der atomaren Struktur, erste Hinweise auf eine Anisotropie in der mikroskopischen Struktur des Filmes.

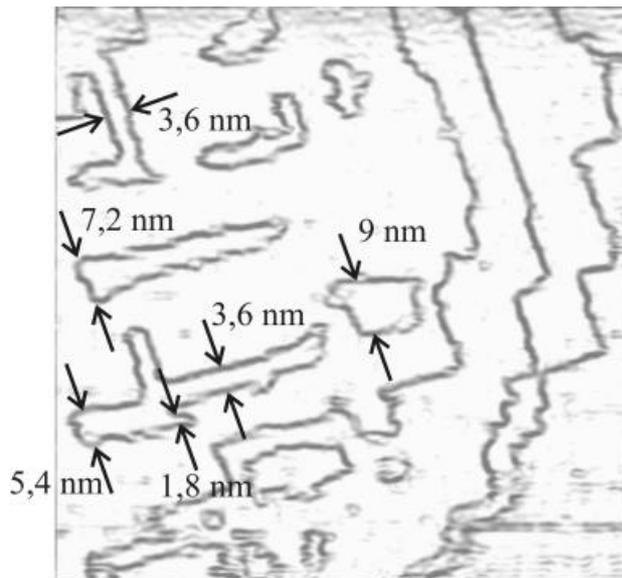


Abbildung 6.8:  
Quantisierung der  
Inselbreite  $(93\text{nm})^2$

$E = -150\text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 147\text{ mV}$   
 $I_T = 10\text{ nA}$

Um die Inselränder  
hervorzuheben, wurde  
diese Aufnahme mit  
dem Gradient-Filter  
behandelt und an-  
schließend invertiert.

Eine weitere Besonderheit zeigt sich in der Breite der Inseln. Wertet man die Breite der entstehenden Streifen aus, fällt eine Quantisierung der gemessenen Werte auf (Abbildung 6.8). Offenbar sind nur Inseln mit einer Breite entsprechend eines ganzzahligen Vielfachen von etwa 1,8 nm stabil.

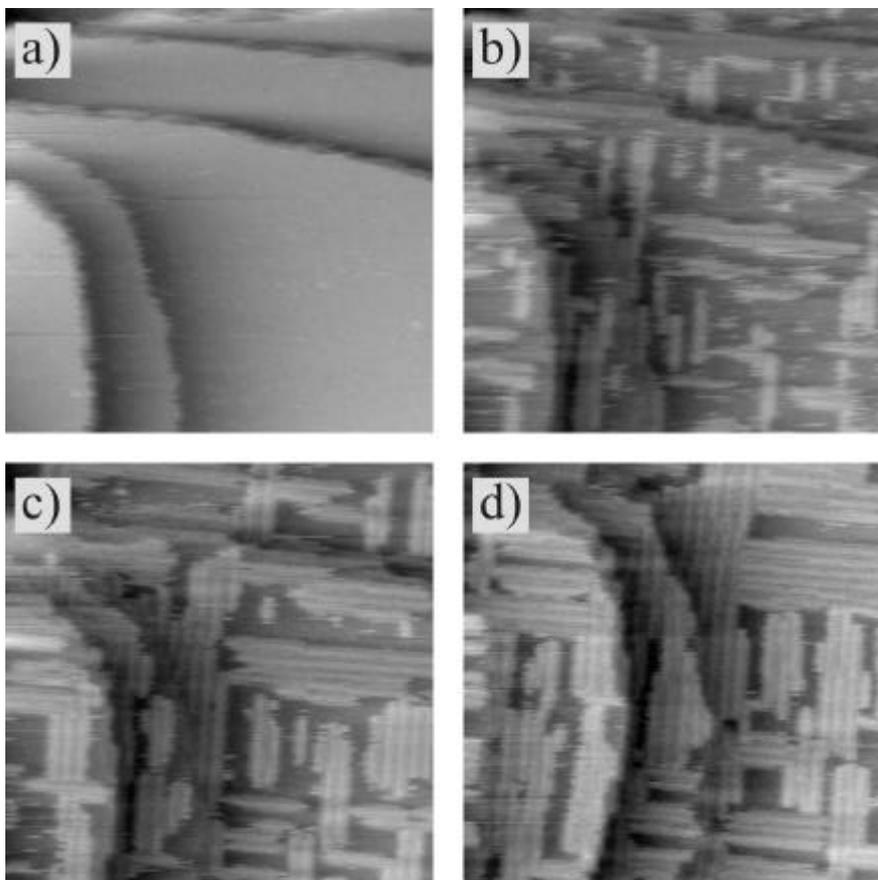


Abbildung 6.9:  
Filmwachstum bei hö-  
herer Vergrößerung

$(85\text{ nm})^2$

$E = -223\text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 49\text{ mV}$   
 $I_T = 3\text{ nA}$

Der Grund für diese Quantisierung ist in Abbildung 6.9 zu erkennen. Es ist deutlich sichtbar, dass innerhalb der streifenförmigen Inseln eine linienförmige Unterstruktur vorliegt. Diese Linien verlaufen in der bevorzugten Wachstumsrichtung der jeweiligen Inseln. Bei den in Abbildung 6.9 beobachteten, senkrecht zueinander orientierten Inselgruppen handelt es sich offensichtlich um Rotationsdomänen dieser linienförmigen Struktur. Senkrecht zu der bevorzugten Ausbreitungsrichtung kann die Insel in streifenförmige Untereinheiten von etwa 1,8 nm unterteilt werden. Diese Inseln erklären sich also als ganzzahlige Vielfache dieser Unterstruktur. Auf dieser Größenskala ist in Abbildung 6.9 entlang dieser Streifen keine weitere, feinere Strukturierung zu erkennen. Durch geeignete Tunnelbedingungen und stärkere Vergrößerung ist es jedoch möglich, diese streifenförmige Struktur auf atomarer Skala zu untersuchen.

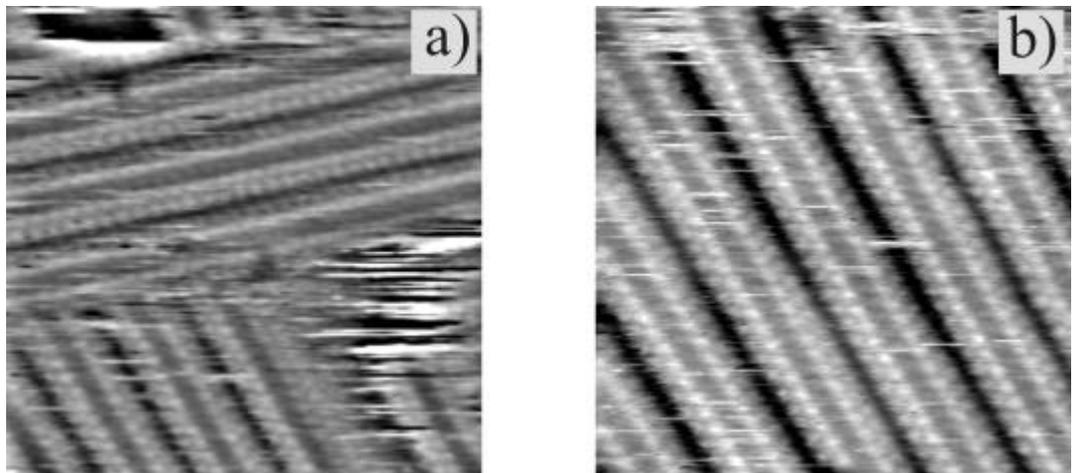
### 6.2.3 Auswertung der Struktur des UPD-Films

Abbildung 6.10 zeigt die Struktur des UPD-Films mit einer Auflösung auf atomarer Skala.

Abbildung 6.10:  
Atomar aufgelöste  
in situ STM-  
Aufnahme der Cd  
UPD-Struktur.  
 $E = -240 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 23 \text{ mV}$   
 $I_T = 0,8 \text{ nA}$

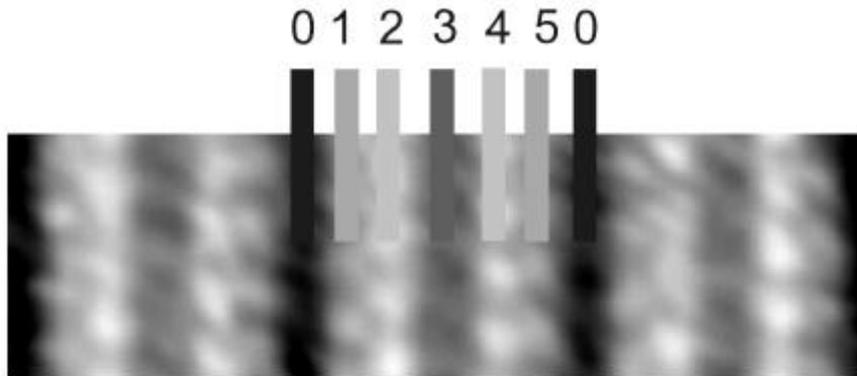
a)  $(9,2 \text{ nm})^2$

b)  $(8 \text{ nm})^2$



Die in Abbildung 6.10 abgebildete Streifenstruktur zeigt sich hier zusammengesetzt aus unterschiedlich hell (hoch) abgebildeten atomaren Reihen. Hierbei können zwei zueinander um  $90^\circ$  rotierte Domänen unterschieden werden (Abbildung 6.10a). Im Folgenden soll nun die Struktur dieses Streifenmusters genau untersucht werden. Abbildung 6.11 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 6.10, der so gedreht wurde, dass die atoma-

ren Reihen vertikal verlaufen. Um für die folgende Diskussion eine Nomenklatur des hier beobachteten Streifensystems zu finden, wurden die Atomreihen entsprechend Abbildung 6.11 nummeriert.



*Abbildung 6.11:  
Ausschnitt aus  
Abbildung 6.10.  
Nummerierung der  
einzelnen atomaren  
Reihen innerhalb der  
Streifen.*

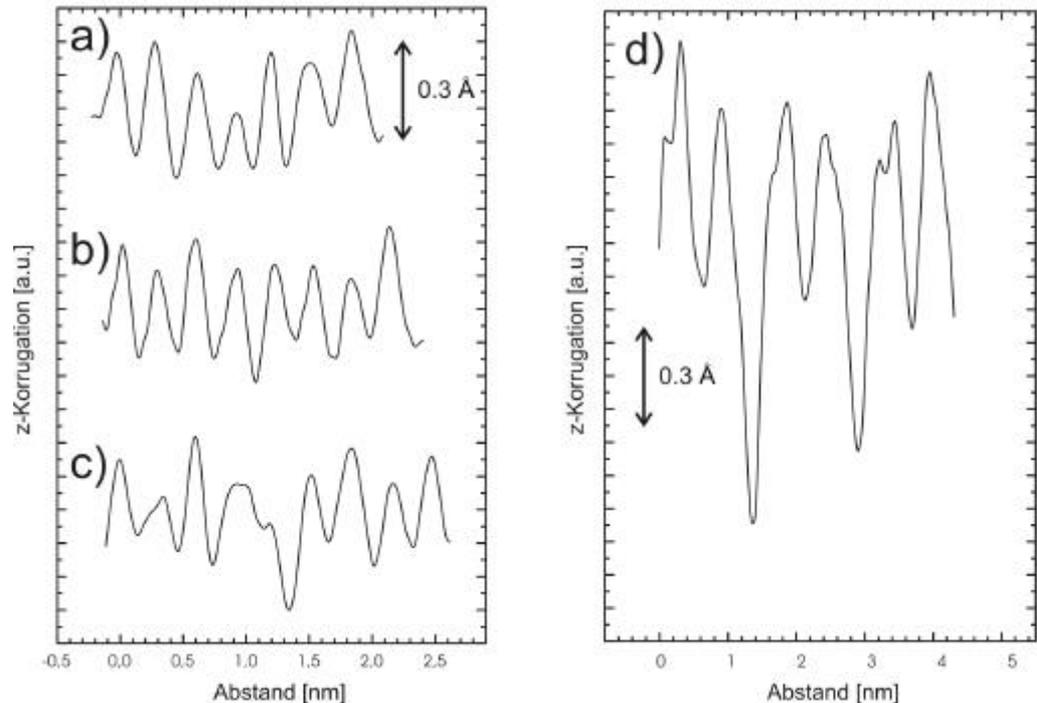
Wie die Nummerierung in Abbildung 6.11 andeutet setzt sich die Einheitszelle der hier abgebildeten UPD-Struktur aus 5 Atomreihen zusammen. Die Reihe mit dem Index Null entspricht der schon in Abbildung 6.9 gezeigten dunklen Linien und wird hier als Leerstellen-Reihe („missing row“) interpretiert. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Reihen 1 und 5, bzw. die Reihen 2 und 4 mit derselben Helligkeit abgebildet werden. Die Reihe 3 wird dunkler abgebildet, jedoch wesentlich heller als die Fehlreihe (Index 0). Es kann auf Grund der gemessenen Modulation der Abbildungshöhen daher von 3 verschieden gebundenen Spezies ausgegangen werden. Abbildung 6.12 zeigt die Korrugation aus Bild 6.10 entlang (Graph a) bis Graph c)) und senkrecht (Graph d)) zu den atomaren Reihen. Es zeigt sich, dass die Korrugation der 3 Spezies entlang der Reihen etwa gleich groß ist. Entlang der Reihen tritt keine zusätzliche, periodische Modulation der abgebildeten Höhen auf. Im Gegensatz dazu erkennt man senkrecht zu den Reihen einen deutlichen Höhenunterschied. Diese Höhenmodulationen sprechen für eine einfach kommensurable Überstruktur in Richtung der Streifen („kommensurable Richtung“) und damit in der bevorzugten Wachstumsrichtung der Inseln. Senkrecht zur kommensurablen Richtung kann von einer Struktur mit einer Kommutabilität von höherer Ordnung ausgegangen werden. Aus den Abbildungen 6.11 und 6.12d) ist weiterhin zu erkennen, dass die Abstände der Reihen zueinander nicht äquidistant

sind, was ebenfalls auf unterschiedliche Adsorptionsplätze der hier beobachteten Spezies hinweist.

Abbildung 6.12:  
Höhenmodulationen  
in Abbildung 6.10. :

- a) Spezies 2/4
- b) Spezies 1/5
- c) Spezies 3
- d) Korrugation senkrecht zu den Streifen

Es sei hier auf den unterschiedlichen Maßstab der Abszissen hingewiesen



Um die Periodizität senkrecht zu der „kommensurablen Richtung“, d.h. senkrecht zu den Streifen zu untersuchen, wurde folgendes Verfahren angewandt: Nacheinander werden Aufnahmen der cadmiumbedeckten und der cadmiumfreien Fläche aufgenommen. Durch Vermessen der dichtgepackten Reihen der  $c(2 \times 2)$ -Struktur des Chlorids auf der Cu(100)-Oberfläche direkt nach der Aufnahme des UPD-Filmes, können die Abstände der Streifen genau ausgemessen werden. Dies erlaubt eine genaue Bestimmung der Streifenabstände ohne Einfluss von Drift, da davon ausgegangen werden kann, dass die Drift zwischen zwei Aufnahmen nahezu unverändert bleibt. Aus dem Vergleich der dichtgepackten Chloridreihen mit der Streifenstruktur ergibt sich sofort, dass die „kommensurable Richtung“ der UPD-Struktur entlang der dichtgepackten Chloridreihen der  $c(2 \times 2)$ -Struktur verläuft. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung in Abbildung 6.8, dass die dunklen Linien innerhalb der Inseln parallel zu den Stufenkanten der chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche verlaufen, da diese Stufen vorzugsweise in Richtung der dichtgepackten Chloridreihen orientiert sind. Weiterhin

zeigt Abbildung 6.13, dass sich die Struktur senkrecht zu den Streifen alle fünf Chloridpositionen wiederholt. Da entlang der atomaren Reihen von einer einfachen Kommensurabilität ausgegangen werden kann, demonstriert Abbildung 6.13, dass hier eine  $(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur vorliegt.

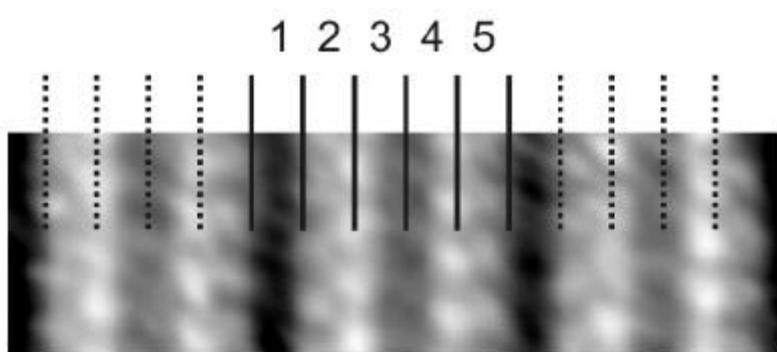
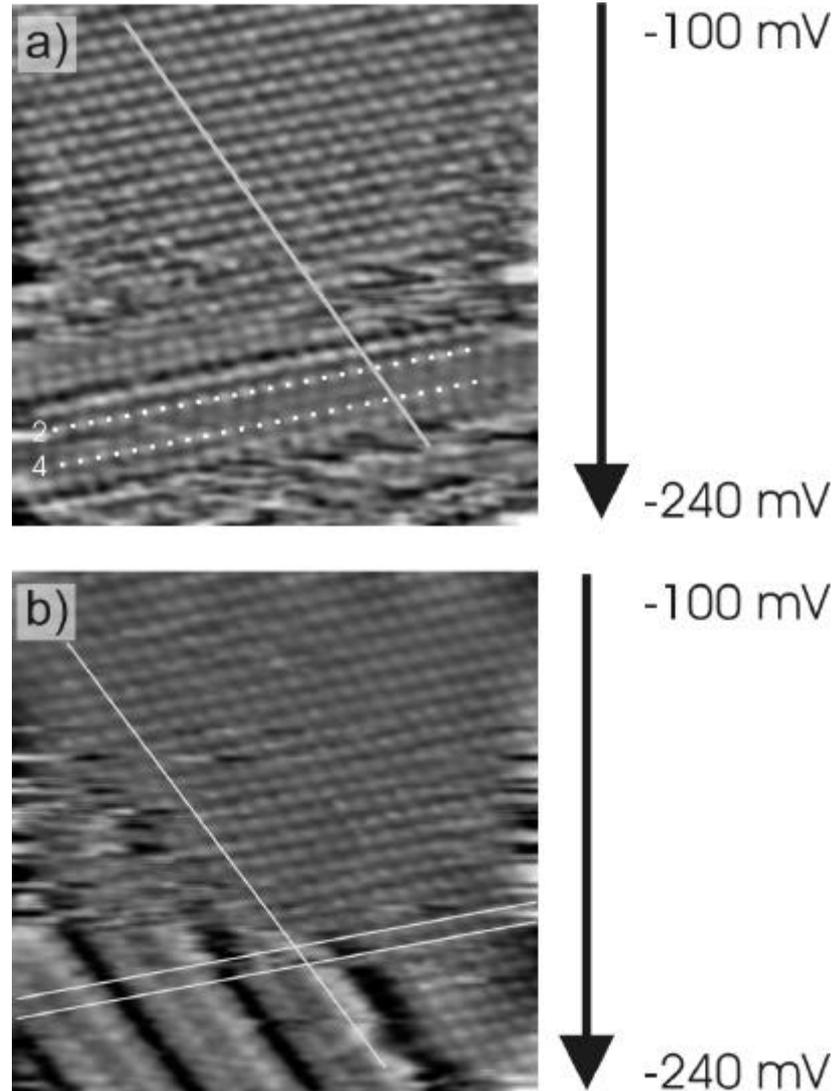


Abbildung 6.13:  
Abstände  
dichtgepackter  
Chloridreihen im  
Vergleich zu den  
atomaren Reihen in  
der UPD-Struktur

Wegen der stets vorhandenen Drift zwischen zwei Messungen ist eine absolute Positionierung der Chloridgitterpunkte in Bezug auf die Cd-UPD-Struktur mit der beschriebenen Methode nicht möglich. Statt dessen müssen hier Bilder ausgewertet werden, die sowohl die Chloridstruktur, als auch die Cd-UPD-Struktur beinhalten. So werden zum einen die Abstände intrinsisch geeicht, zum anderen können die absoluten Positionen genau aufeinander bezogen werden. Allerdings ist eine Auswertung solcher Bilder oft problematisch, da hier geringe Höhenunterschiede (Korrugation auf atomarer Skala) über mehrere Terrassen noch aufgelöst werden müssen. Dies erfordert in der Regel sorgfältiges Filtern der Rohdaten. Insbesondere zeigt sich hier der sogenannte Schmidt-Filter (siehe Anhang) als wenig geeignet, da er ansteigende und abfallende Flanken sehr stark betont. Dadurch wird die Verteilung der Graustufen derart ungünstig beeinflusst, dass die genaue Position oft nicht deutlich zu erkennen ist. Zusätzlich haben Filter, bei denen wie beim Schmidt-Filter eine Differenzbildung zugrunde liegt, Auswirkungen auf die Phaseninformation der Bilder. Deswegen wurden die Bilder in Abbildung 6.14 lediglich Tiefpass gefiltert. Ein weiteres Problem ist, dass Bedeckungen im Submonolagenbereich sehr mobile Strukturen erzeugen, die somit schlecht atomar aufgelöst beobachtet werden können. Offenbar werden zu kleine Cd-Inseln durch die Wechselwirkung mit der Spitze verschoben.

Abbildung 6.14:  
 Potentiodynamische  
 Messungen.  
 $(12,3\text{nm})^2$   
 $E = -100\text{ mV bis } -240$   
 $\text{mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 99\text{ mV}$   
 $I_T = 5\text{ nA}$



Aus diesem Grund wurde hier der potentiodynamische Messmodus verwendet. Hierbei wird während der Bildaufnahme das Elektrodenpotential variiert. Da bei hinreichend negativen Potential die cadmiumbedeckten Flächen stabil genug sind, können diese so auf atomarer Skala untersucht werden. Abbildung 6.14 zeigt sogenannte potentiodynamische Messungen. In den oberen Teilen von Abbildung 6.14 ist die cadmiumfreie, chloridbedeckte Oberfläche abgebildet. Im Laufe des weiteren Potentialverlaufes beginnt die Unterpotentialabscheidung von Cadmium. Im unteren Teil der Abbildung haben sich Cadmiuminseln gebildet, die mit STM atomar aufgelöst werden können. Die Aufnahmen in Abbildung 6.14 zeigen zwei zueinander um  $90^\circ$  rotierten Domänen der  $(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur. Die gestrichelten Linien in Abbildung 6.14a) deuten die Positionen entsprechend der Reihen 2 und 4 (siehe Abbildung 6.11) an. Die durchgezogenen

Linien sind an den dichtgepackten Chloridreihen der  $c(2 \times 2)$ -Struktur ausgerichtet. Es zeigt sich das die Atome der Reihen 2 und 4 auf den Gitterpunkten der Chloridstruktur liegen. Damit sitzen sie in der Position von vierfachen Cu-Muldenplätzen des Substrats.

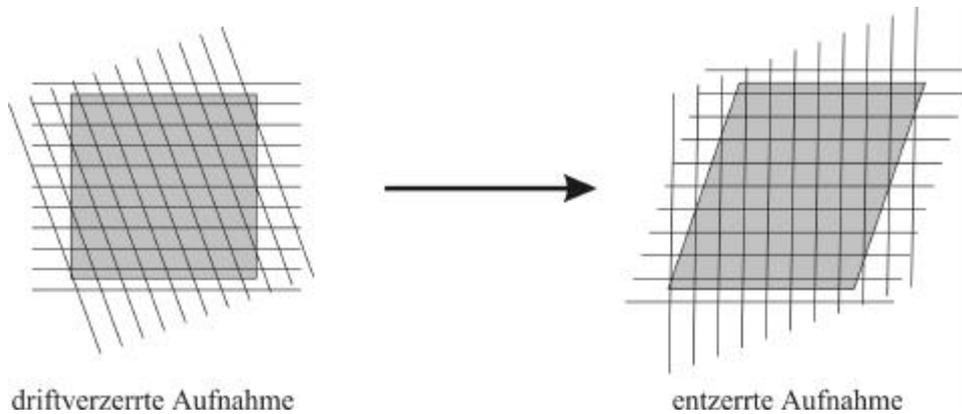


Abbildung 6.15:  
Korrektur der  
driftinduzierten  
Verzerrung der STM  
Bilder.

Mithilfe der in Abbildung 6.14 geschilderten Positionierung des Chloridgitters kann nun die UPD-Struktur weiter ausgewertet werden. Da nun bekannt ist, dass die Spots der Spezies 2 und 4 auf den Positionen des  $\text{Cl}^-$ -Gitters und damit über vierfachen Muldenplätzen des Substrats liegen, kann die UPD-Struktur durch das bei anodischen Potentialen aufgenommene Chloridgitter genau ausgewertet werden. Das Chloridgitter dient hier zur Entzerrung der driftverzerrten STM-Aufnahmen, wie in Abbildung 6.15 illustriert wird. Das driftverzerrte Chloridgitter wird durch Scheren und Stauchen in ein quadratisches, unverzerrtes Gitter überführt. Das ebenfalls driftverzerrte STM-Bild wird exakt den gleichen Transformationen unterworfen, was zu einer unverzerrten Abbildung des UPD-Films führt.

Abbildung 6.16 zeigt das Ergebnis dieses Verfahrens. Die Spezies in den Reihen 2 und 4 befinden sich hiernach über den vierfach Muldenplätzen der  $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche. Für die Spezies in den Reihen 1 und 5 hingegen kommt diese Adsorptionsgeometrie nicht in Betracht. Durch Vergleich mit dem Chloridgitter, handelt es sich hier eher um eine über zweifach Brückenplätzen abgebildete Spezies.

Abbildung 6.16:  
Entzerrte STM  
Aufnahme der  
Streifenstruktur. Das  
Chloridgitter ist  
durch weiße Linien  
angedeutet.

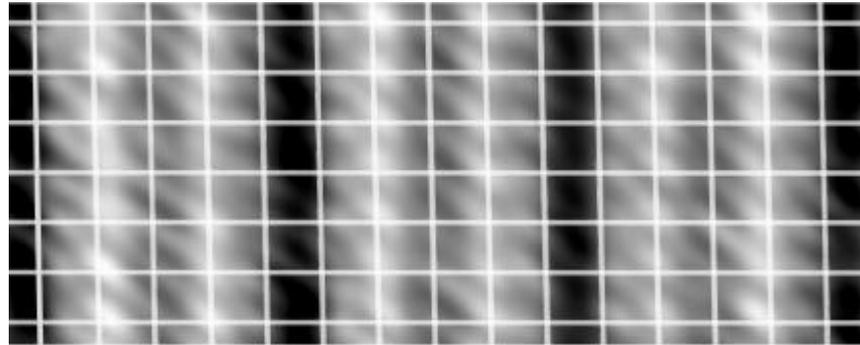
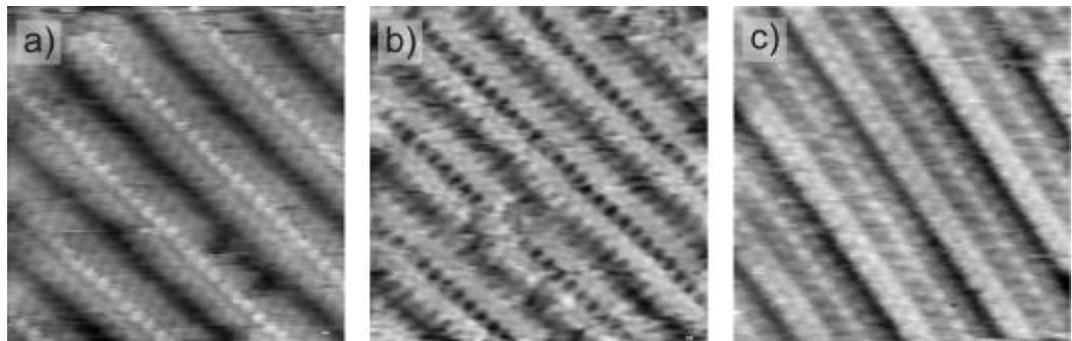


Abbildung 6.17:  
Abhängigkeit der  
Abbildung der  
UPD-Struktur von  
den Tunnelpara-  
metern



a)  $(8 \text{ nm})^2$   
 $E = -240 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 85 \text{ mV}$   
 $I_T = 50 \text{ nA}$

b)  $(8 \text{ nm})^2$   
 $E = -240 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 85 \text{ mV}$   
 $I_T = 20 \text{ nA}$

c)  $(5.9 \text{ nm})^2$   
 $E = -240 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 99 \text{ mV}$   
 $I_T = 5 \text{ nA}$

Die hier gezeigte UPD-Struktur weist eine starke Abhängigkeit von den Tunnelparametern auf. Wie man in Abbildung 6.17 erkennt, wird je nach Einstellung der Tunnelparameter die mittlere Reihe (Index 3) verschieden hoch abgebildet. Wie der Vergleich der Abbildungen 6.17 a) und b) zeigt, kann durch Variation der Tunnelbedingungen sogar eine Inversion der Korugation hervorgerufen werden. Die Reihen 1/5 bzw. 2/4 zeigen hingegen nur geringe Abhängigkeit von den Parametern der Messung. Dies spricht für eine andere Bindungsgeometrie der in Reihe 3 beobachteten Spezies. Diese Tatsache motiviert die Annahme einer „on top“-Geometrie für die Atome in Reihe 3 [HUE02A/B]. Tatsächlich zeigt Abbildung 6.18 on top Positionen für die dritte Reihe.

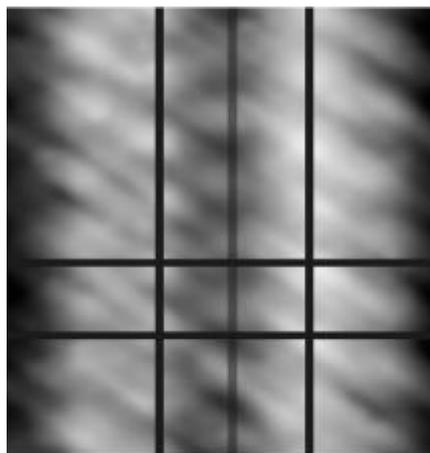


Abbildung 6.18: Spot-Positionen in Reihe 3: Die schwarzen Linien deuten das Chloridgitter an, die etwas heller dargestellte Linie markiert Reihe 3. Dies Aufnahme wurde ebenfalls wie oben erläutert drift-entzerrt.

Auf Grundlage der hier vorgestellten Auswertung werden folgende Adsorptionsplätze der mit *in situ* STM beobachteten Spezies in Bezug auf das Cu(100)-Gitter (siehe Abbildung 6.19) vorgeschlagen: In den Reihen 2 und 4 hingegen sitzt die adsorbierte Spezies über den vierfachen Muldenplätzen der Cu(100)-Oberfläche. In den mit 1 und 5 bezeichneten Reihen liegen die beobachteten Spots über Brückenplätzen. Für die mittlere Reihe wird eine on-top Position bezogen auf das Cu(100)-Gitter festgelegt

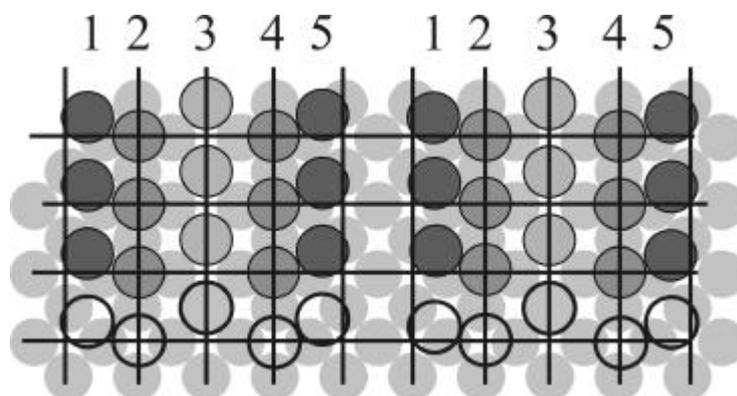


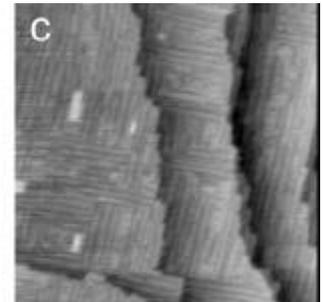
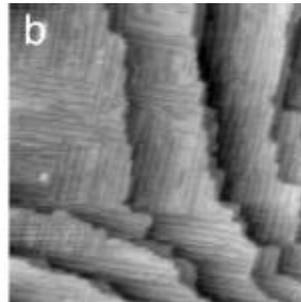
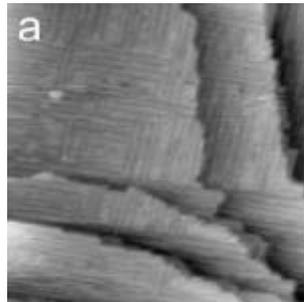
Abbildung 6.19: Modell für die *in situ* STM Messungen beobachteten Struktur

Da zur Zeit noch keine spektroskopischen Daten über die genaue Zusammensetzung der UPD-Schicht vorliegen, erscheint eine Festlegung der chemischen Identität der mit STM beobachteten Spezies schwierig. Hierzu würde sich eine *ex situ* Analyse, analog zum System Cd/Cu(111), anbieten. Auf der Basis der hier vorgestellten *in situ* Messungen soll bei der später folgenden Diskussion ein Strukturmodell vorgeschlagen werden.

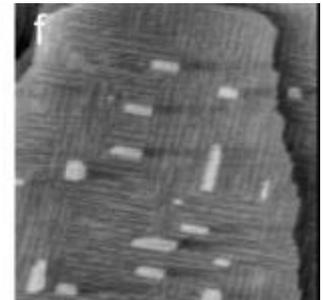
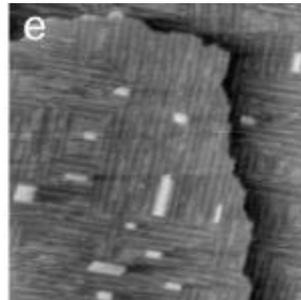
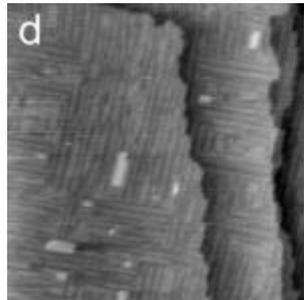
### 6.2.4 Messungen im Bereich der Wasserstoffentwicklung

Wie im Unterkapitel „Elektrochemische Charakterisierung“ bereits erwähnt, zeigt das CV ab etwa  $-390$  mV den typischen Verlauf der Wasserstoffentwicklung. Da im anodischen Rücklauf ab diesem Potentialwert anodische Stromwellen auftauchen, ist es naheliegend mindestens einen weiteren Prozess in diesem Potentialbereich zu vermuten. Abbildung 6.20 zeigt die Struktur der Elektrode beim Wechsel des Elektrodenpotentials in Richtung der Wasserstoffentwicklung:

Abbildung 6.20:  
Wachstum von  
Inseln nahe des  
reversiblen  
Nernstpotentials der  
Cd-Abscheidung

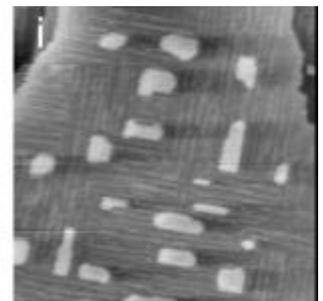
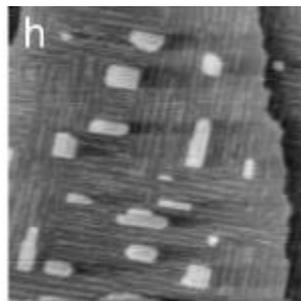
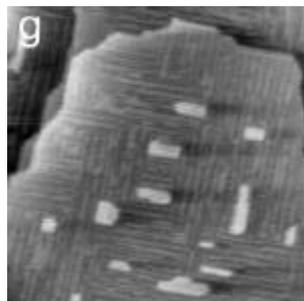


a)  $(85 \text{ nm})^2$   
 $E = -276 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 11 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$

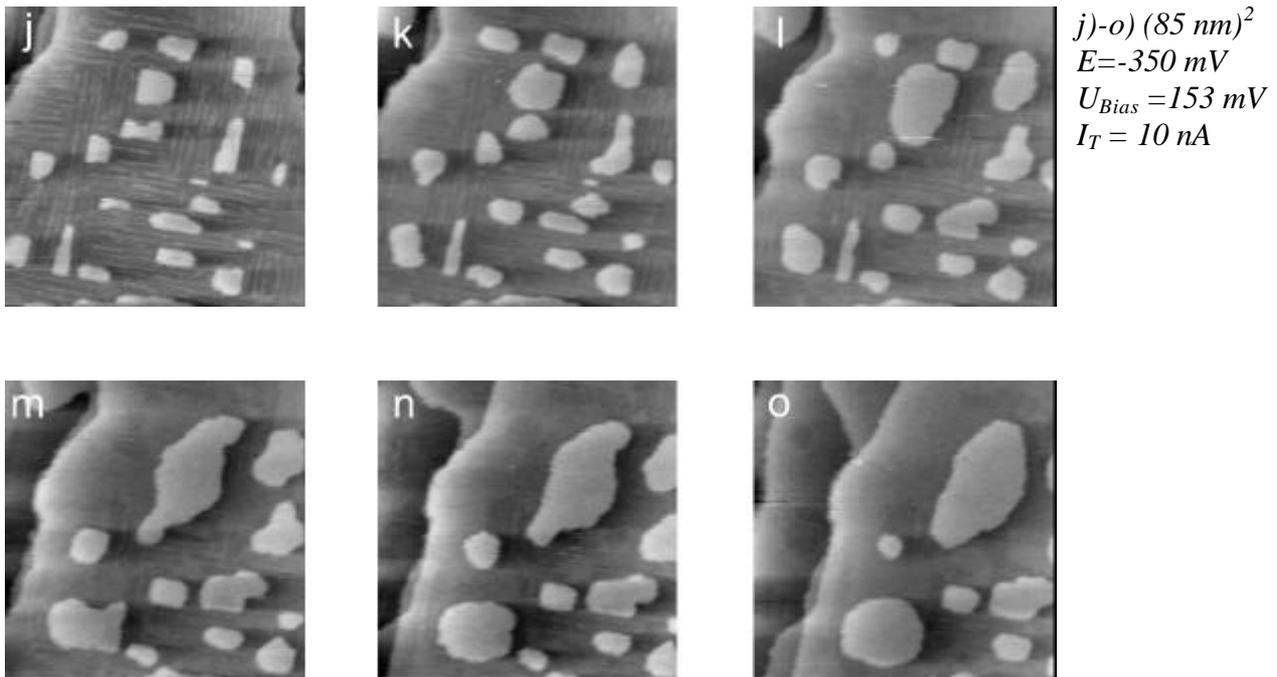


b)  $(85 \text{ nm})^2$   
 $E = -276 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 11 \text{ mV}$   
 $I_T = 1 \text{ nA}$

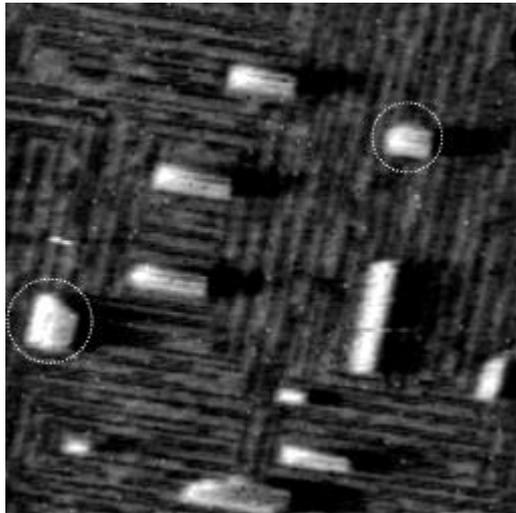
c)  $(85 \text{ nm})^2$   
 $E = -330 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 150 \text{ mV}$   
 $I_T = 1 \text{ nA}$



d) bis i)  $(85 \text{ nm})^2$   
 $E = -340 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 153 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$



Wie obige Abbildungen zeigen, kann ab etwa  $-330$  mV das Entstehen neuer Inseln beobachtet werden. Ähnlich wie bei der vorher beobachteten Unterpotentialabscheidung der ersten Cadmiumlage, haben die Inseln zunächst eine rechteckige, meist streifenförmige Morphologie. Ebenfalls kann auch hier eine strenge Ausrichtung der Inselkanten entlang der  $[010]$ - bzw.  $[001]$ -Richtung beobachtet werden



*Abbildung 6.21:  
Neu auf dem Cd-  
UPD-Film  
entstandene Inseln.  
Die Kreise markieren  
eher quadratische  
Inseln.*

Interessanterweise weisen nicht alle Inseln eine gleich stark ausgeprägte Vorzugsrichtung auf. Wie die mit Kreisen markierten Inseln in Abbildung 6.21 zeigen, gibt es auch Inseln, die eher quadratische Form haben, was auf eine schwächer ausgeprägte Anisotropie des Wachstums hinweist.

Wie der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 6.22 demonstriert, haben die Inseln eine Unterstruktur, die ähnlich wie die Struktur des UPD-Films als atomare, dichtgepackte Reihen interpretiert werden kann. Es können hier zwei Orientierungen für diese Struktur unterschieden werden: Die Struktur der OPD-Inseln kann orthogonal oder parallel zur Strukturierung der UPD-Schicht liegen. Im Gegensatz zu den eher länglichen Inselformen, ist die Struktur der quadratischen Inseln um  $90^\circ$  zur Unterlage rotiert (siehe Abbildung 6.22). Offenbar beeinflusst die Struktur der Unterlage das Wachstum dieser neu entstehenden Inseln. Das Wachstum ist bei dem in Abbildung 6.22 geschilderten Fall in Richtung der linearen Struktur weniger favorisiert. Die Symmetrie der Unterlage hat also ganz klar einen strukturierenden Effekt auf das weitere Wachstum dieser Inseln.

Abbildung 6.22:  
 Insel mit zur  
 Unterlage recht-  
 winklig angeord-  
 neter Struktur  
 ( $12 \text{ nm}$ )<sup>2</sup>  
 $E = -340 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 153 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$

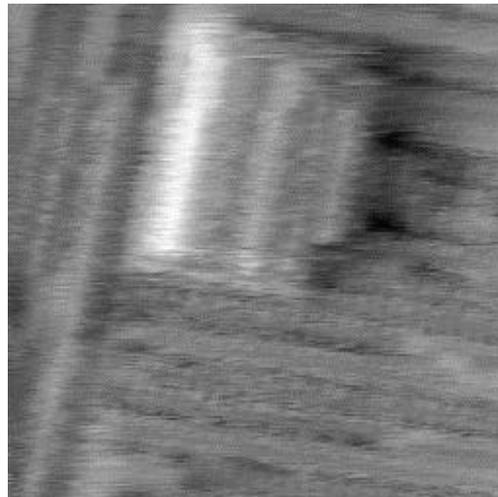
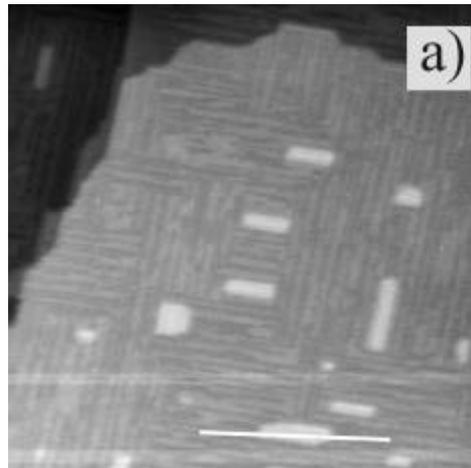
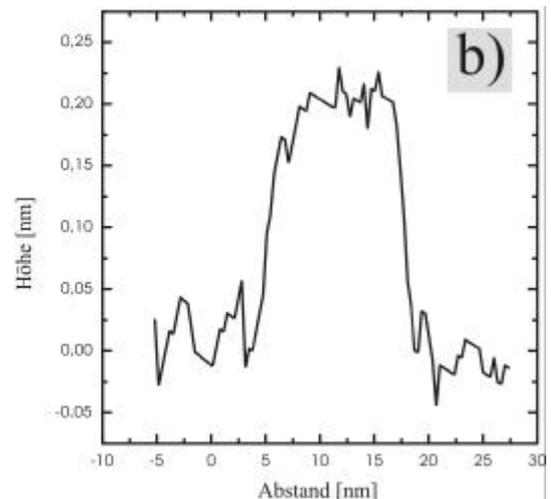


Abbildung 6.23: a)  
 ( $85 \text{ nm}$ )<sup>2</sup>  
 $E = -340 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 153 \text{ mV}$   
 $I_T = 10 \text{ nA}$



b) Das Linienprofil  
 einer neu ent-  
 standenen Insel



Linienprofile der hier neu entstandenen Inseln zeigen im Vergleich zum Cu(100)-Substrat (0,181 nm) eine deutlich höhere Stufenhöhe (Abbildung 6.23). Entsprechend dieser deutlichen Anhebung der Stufenhöhe liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen neu entstandenen Inseln um Cadmium-Inseln handelt. Die hier neu entstandenen Cd-Inseln markieren also die beginnende Überpotentialabscheidung. Die im CV bei etwa -330 mV beobachteten Stromwellen können somit als das Abstreifen des OPD-Films bewertet werden. Ab -340 mV ändert sich die Morphologie der oben neu beobachteten Inseln dramatisch: Die vorher streng rechteckige Form der Inseln weicht einer eher runden Ausprägung der Inseln. Das Wachstum erfolgt nun schneller als bei positiveren Potentialen und weist keine Vorzugsrichtungen mehr auf. Abbildung 6.24 zeigt die Elektrodenoberfläche bei -350 mV. Wie das Linienprofil zeigt, ist auch hier die Terrassenhöhe deutlich größer als im Falle einer Cu(100)-Stufe.

Neben der Änderung der Inselform verschwindet ebenfalls die Strukturierung auf atomarer Skala. Sowohl innerhalb der neu entstandenen Inseln, als auch auf dem ursprünglichen UPD-Film wachsen unstrukturierte Bereiche und die charakteristische Linienstruktur verschwindet. Das isotrope Inselwachstum geht also mit einem Verlust der anisotropen Struktur auf atomarer Skala einher. Wie Abbildung 6.25 zeigt können sowohl geordnete als auch ungeordnete Bereiche in der UPD-Schicht beobachtet werden.

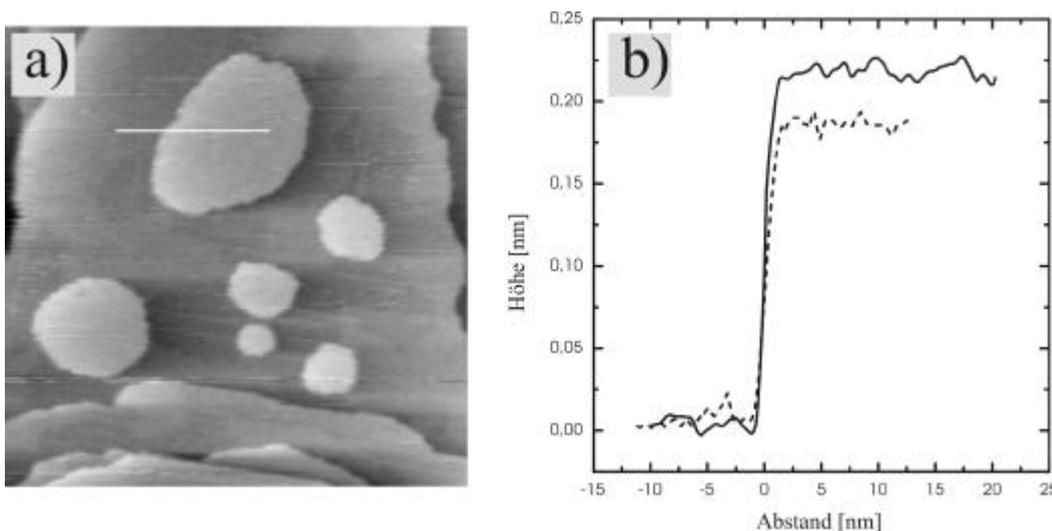


Abbildung 6.24:

a) Isotropes Inselwachstum

b) Linienprofil entsprechend der Linie in Abbildung a) im Vergleich zur Substratstufenhöhe

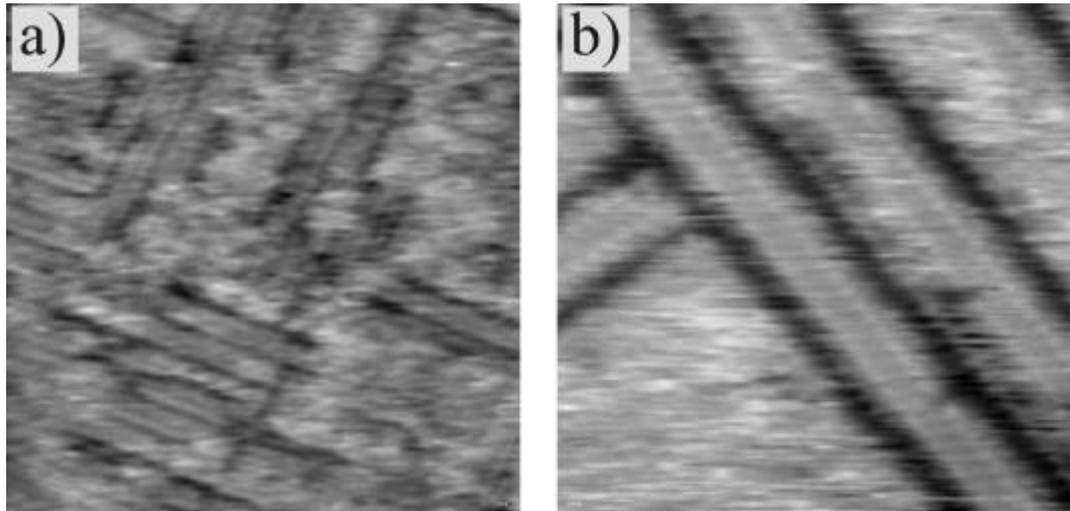
$(100,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -350 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 137 \text{ mV}$ ,  $I_T = 8 \text{ nA}$

— Insel aus Abb. a)  
 - - - - - Cu(100) - Stufe

Abbildung 6.25:  
Koexistenz ge-  
ordneter und unge-  
ordneter Bereiche

a)  $(27 \text{ nm})^2$ ,  
 $E = -320 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = -216 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 4 \text{ nA}$

b)  $(10 \text{ nm})^2$ ,  
 $E = -320 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = -267 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 30 \text{ nA}$



Wie man in Abbildung 6.3 erkennen kann, erscheint im zyklischen Voltammogramm bei hinreichend negativ gewählten Umkehrpunkt eine zusätzliche Schulter in der anodischen Stromwelle. Diese könnte mit der hier beobachteten Strukturänderung in Verbindung stehen. Ein möglicher Erklärungsansatz für die hier beschriebenen Strukturänderungen ist, dass beim Übergang zu Elektrodenpotentialen in der Nähe der Wasserstoffentwicklung drei Prozesse gleichzeitig ablaufen:

- Die Volumenabscheidung des in der Lösung befindlichen Cadmiums.
- Die Wasserstoffentwicklung an der cadmiumbedeckten Elektrode.
- Die Desorption des adsorbierten Chlorids.

Der letzte Punkt kann allerdings im Rahmen einer reinen *in situ* STM-Studie nicht nachgewiesen werden. Hierzu wären spektroskopische Messungen der Elektrodenzusammensetzung nötig. Messungen mit z.B. XPS nach Transfer der Elektrode in Analogie zu den Messungen von Park [PAR00] könnten klären, ob es zu einer Desorption des Chlorids kommt. Der hier geschilderte Übergang zu einer ungeordneten Struktur erklärt sich nach obiger Modellvorstellung als Auswirkung der Desorption des Chlorids. Die beobachteten Strukturen von UPD und OPD Cadmiumschichten unterliegen demnach einem sehr starken, strukturierenden Einfluss des Chlorids. Auf

diesen Sachverhalt soll noch einmal in der Zusammenfassung und Diskussion dieses Kapitels eingegangen werden.

### 6.2.5 Auflösung der OPD-Schicht

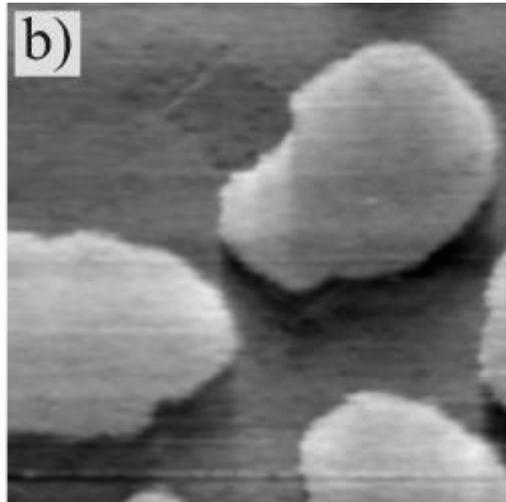
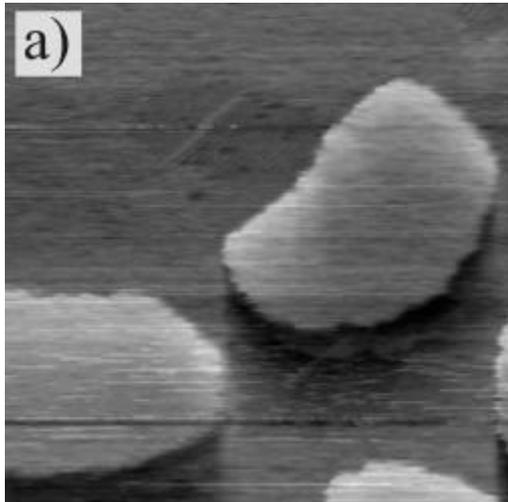


Abbildung 6.26 a-b)  
(48 nm)<sup>2</sup>,  
 $E = -340$  mV,  
 $U_{Bias} = 240$  mV;  
 $I_T = 30$  nA

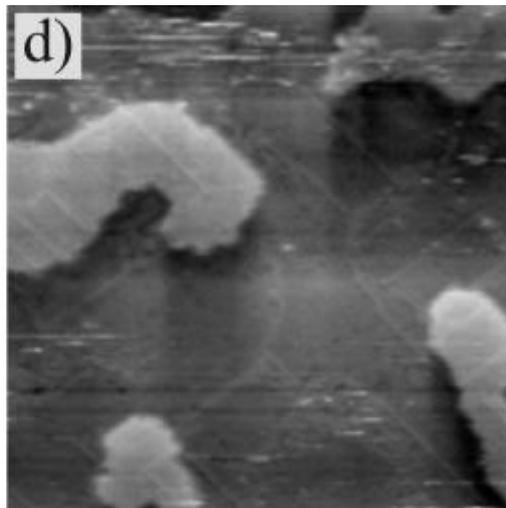
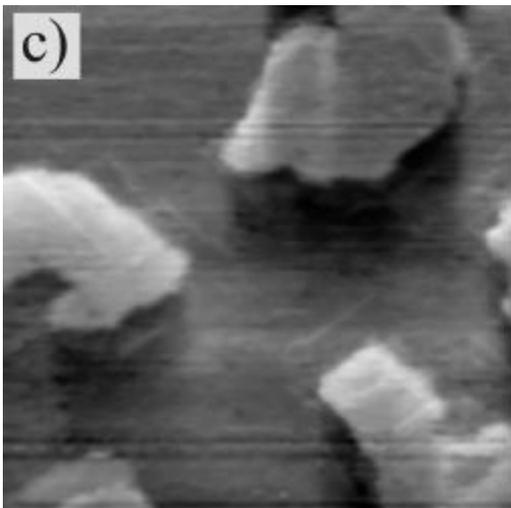
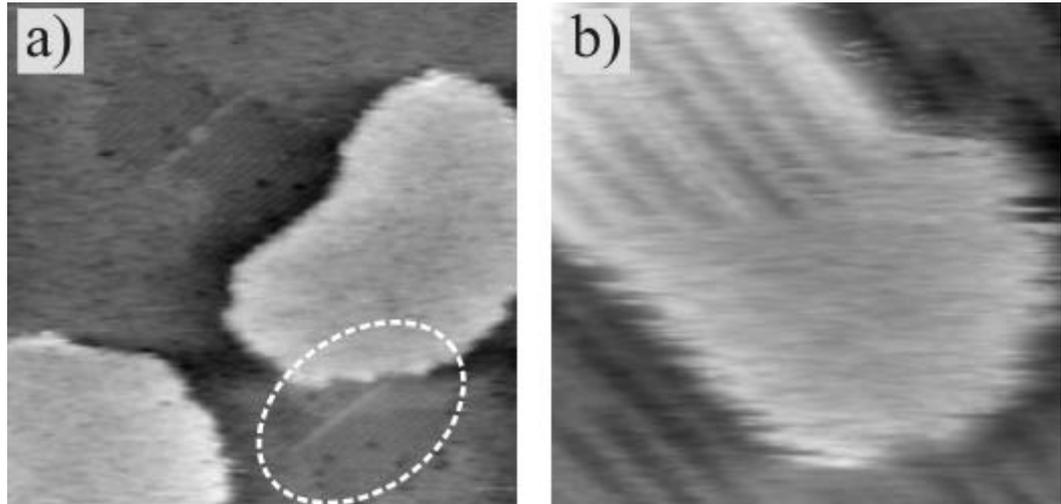


Abbildung 6.26 c)d)  
(48 nm)<sup>2</sup>,  
 $E = -320$  mV,  
 $U_{Bias} = 240$  mV;  
 $I_T = 30$  nA

Im anodischen Rücklauf des CV konnte eine Stromwelle beobachtet werden, die der Auflösung der OPD-Schicht zugeordnet wurde. In der Tat zeigen *in situ* STM-Aufnahmen im anodischen Rücklauf die Auflösung der gerade entstandenen OPD-Inseln (siehe Abbildung 6.26a-d)). Zusätzlich erkennt man eine Strukturierung der vorher amorph wirkenden Inseln. Bei dieser Restrukturierung kommt es zu einer Facettierung der vorher noch runden Inselgrenzen (Abbildung 6.27).

Abbildung 6.27:  
 Refacettierung der  
 vorher runden  
 Inselnformen.  
 $E = -350 \text{ mV}$   
 $U_{\text{Bias}} = 250 \text{ mV}$   
 $I_T = 30 \text{ nA}$



Zusätzlich zu diesen Veränderungen der Stufenmorphologie findet eine Restrukturierung auf atomarer Skala statt. Wie Abbildung 6.28 zeigt, besteht diese neue Struktur aus dichtgepackten atomaren Reihen, die in [010]- bzw. [001]-Richtung des Cu(100)-Substrats verlaufen. Der interatomare Abstand entlang dieser dichtgepackten Reihen beträgt  $(0,24 \pm 0,03) \text{ nm}$ . Die Reihen wiederum haben einen Abstand von etwa  $0,65 \text{ nm}$ . Wie man in Abbildung 6.28 d) jedoch deutlich erkennen kann erscheinen in der hier beobachteten Struktur auch deutlich heller abgebildete Strukturen, welche aus dichter gepackten, atomaren Doppelreihen bestehen. Sieht man von diesen heller abgebildeten Linien ab, werden in dieser Struktur alle Spots mit gleicher Höhe abgebildet, was auf eine kommensurable Überstruktur deutet. Wie Abbildung 6.29 zeigt, weisen die Inseln nach der Restrukturierung eine Stufenhöhe von rund  $0,23 \text{ nm}$  auf. Diese neue Strukturierung zeigt sich sowohl auf der UPD-Cd-Schicht als auch auf den OPD-Inseln der zweiten Cd-Lage.

Ein großes Problem bei der Deutung der oben vorgestellten Strukturänderungen stellt die Unkenntnis der genauen Oberflächenzusammensetzung dar. Sollte hier eine chloridbedeckte Cadmiumschicht vorliegen, so sind hier unter Umständen lediglich Informationen über die adsorbierte Chloridstruktur mit STM zugänglich. Die Frage, welche Spezies in obigen STM-Aufnahmen beobachtet wird, kann deshalb hier nicht eindeutig geklärt werden. Hierzu empfehlen sich weitere spektroskopische Messungen. Es er-

scheint aber unter Berücksichtigung des bisher Gesagten stringent, die oben beschriebene Restrukturierung der Readsorption des Chlorids zuzuordnen.

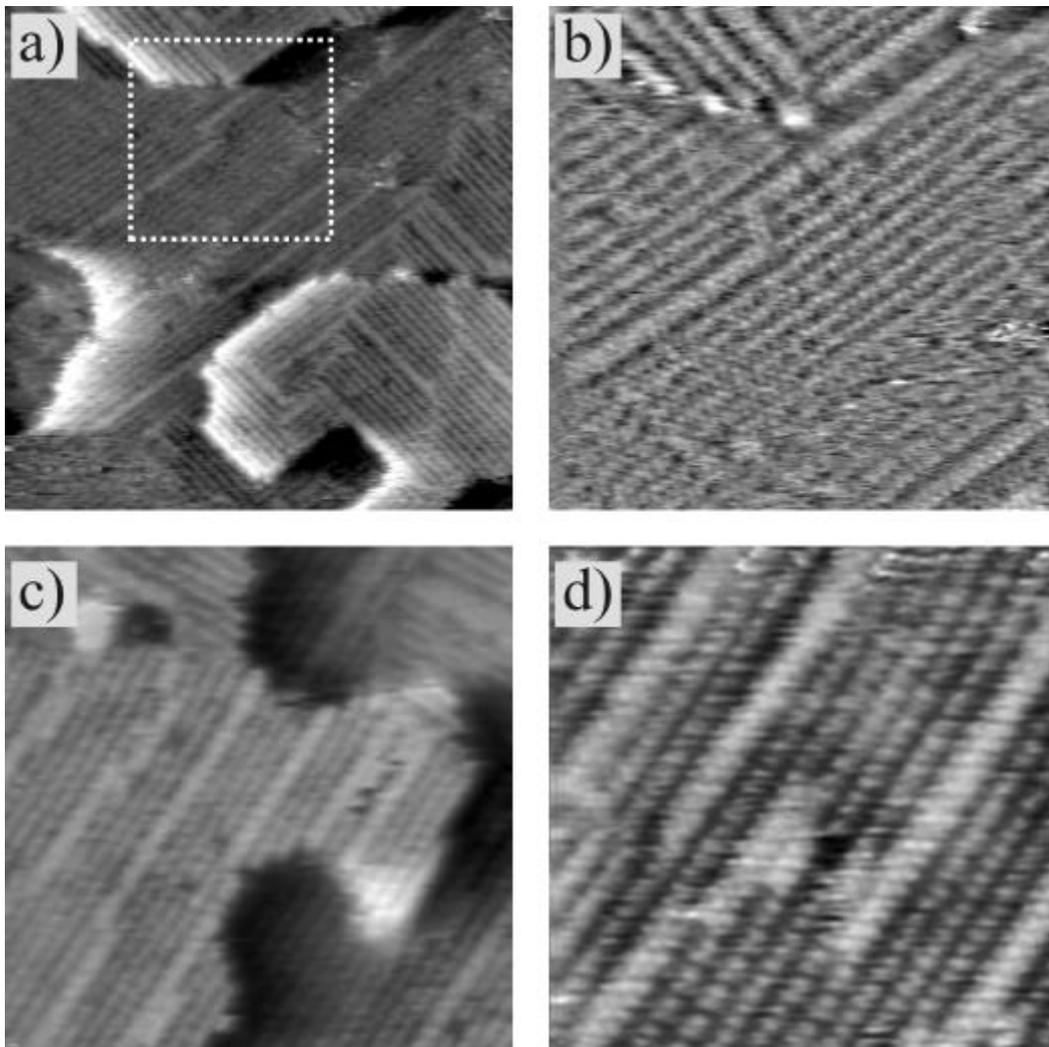


Abbildung 6.28:  
Elektrodenstruktur  
nach Restrukturierung  
 $E = -320 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 240 \text{ mV}$ ,

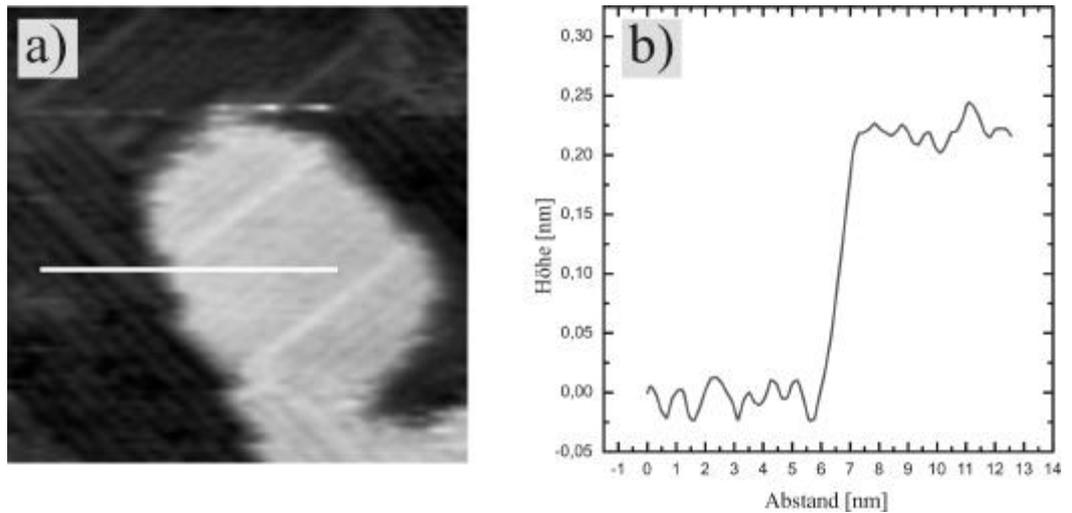
a)  $(32 \text{ nm})^2$ ,  $I_T = 30 \text{ nA}$   
b)  $(12 \text{ nm})^2$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$   
c)  $(21 \text{ nm})^2$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$   
d)  $(11 \text{ nm})^2$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$

Es ist auffällig, dass das hier beschriebene System einen eindeutig irreversiblen Charakter zeigt: Nach der oben beschriebenen Restrukturierung unterscheidet sich die Struktur der Elektrodenoberfläche deutlich von der UPD-Struktur, welche im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Offensichtlich hängt die Struktur der Elektrodenoberfläche stark von der Polarisationsvorgeschichte ab. Die hier gezeigte Streifenstruktur kann bis zum Abstreifen des UPD-Filmes bei  $-205 \text{ mV}$  beobachtet werden. Eine Umwandlung der in Abbildung 6.28 vorliegenden Streifenstruktur zu der ursprünglichen UPD-Struktur, welche im Hinlauf des CV auftrat, wurde hingegen nicht beobachtet.

Abbildung 6.29:

a)  $(16 \text{ nm})^2$ ,  
 $E = -320 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 240 \text{ mV}$ ;  
 $I_T = 30 \text{ nA}$

b) Linienprofil  
entsprechend a)

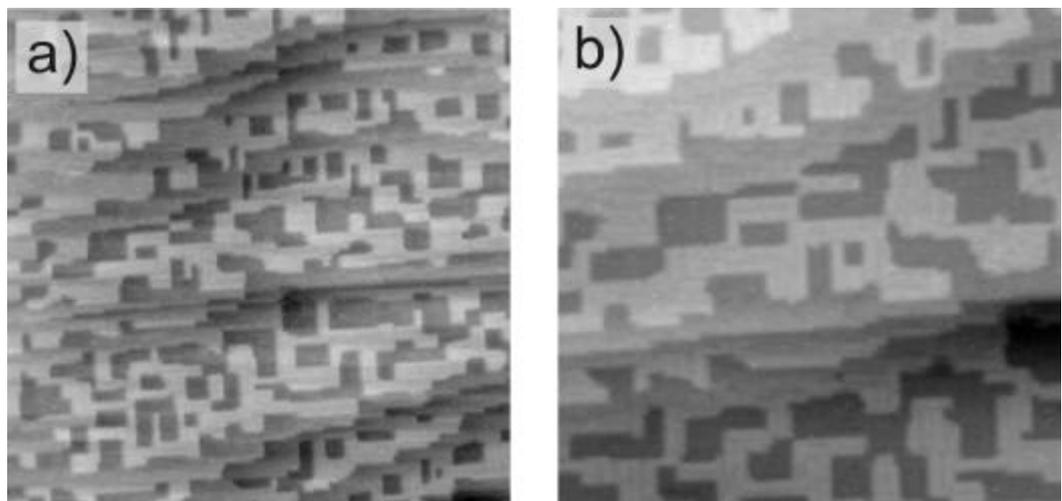


### 6.2.6 Abstreifen der UPD-Schicht

Abbildung 6.30 zeigt die Probenoberfläche während des Abstreifens der Cadmium-Monoschicht. Nach dem Abstreifen des Cadmiumfilms liegt wieder die  $c(2 \times 2)$ -Struktur der chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche vor.

Abbildung 6.30:

Auflösen der  
Cadmiumschicht  
 $(32 \text{ nm})^2$ ,  
 $E = -210 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 240 \text{ mV}$ ;  
 $I_T = 20 \text{ nA}$



### 6.2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Die Abscheidung von Cadmium auf der Cu(100)-Oberfläche aus verdünnter HCl wurde mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Stromwellen der Un-

terpotentialabscheidung zeigen die Charakteristika einer irreversiblen, diffusionslimitierten Elektrodenreaktion. Ab Potentialen negativer als  $-350$  mV kann man den für die Wasserstoffentwicklung typischen Stromanstieg beobachten. Im anodischen Rücklauf des CVs zeigt sich das Abstreifen von OPD-Cadmium als anodische Stromwellen. Ab einem negativen Umkehrpotential von etwa  $-430$  mV wird eine zusätzliche Struktur in dieser anodischen Stromwelle beobachtet, die im Rahmen der oben besprochenen Messungen mit einer vorangehenden Desorption von Chlorid in Verbindung gebracht werden kann.

Mit Hilfe von *in situ* STM konnte das UPD-Filmwachstum von Submonolagenbedeckungen bis hin zum kompletten Film untersucht werden. Die Ausrichtung der Stufenkanten und die bevorzugte Ausbreitungsrichtung der hierbei entstehenden Inseln in Richtung der dichtgepackten Chloridreihen der  $c(2\times 2)$ -Chlorid-Struktur sind ein deutliches Zeichen für den strukturierenden Einfluss der Chlorid-Ionen. Innerhalb der durch UPD entstandenen Inseln wurde die Struktur auf atomarer Skala vermessen. Der UPD-Film offenbart hier eine  $(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur in Bezug auf das Cu(100)-Substrat.

STM-Messungen im Bereich der Wasserstoffentwicklung konnten das Entstehen neuer Inseln als Beginn der Überpotentialabscheidung von Cadmium belegen. Diese Inseln haben bis zu einem Potential von  $-350$  mV eine rechteckige Form und weisen eine Strukturierung ähnlich der UPD-Schicht auf. Ab Potentialen negativer als  $-350$  mV verlieren diese Inseln ihre rechteckige Form. Neben dieser Änderung der Morphologie der Inseln, verschwindet auch die Strukturierung der Elektrodenoberfläche auf atomarer Skala.

Im anodischen Rücklauf findet die fortschreitende Auflösung der OPD-Schicht statt. Gleichzeitig ist eine Re-Facettierung von Stufenkanten entlang der [010]- bzw. [001]-Richtung des Cu(100)-Substrats erkennbar. Auf atomarer Skala entsteht eine Struktur, die sich deutlich von der zuerst vorherrschenden UPD-Struktur unterscheidet. Diese neue Struktur konnte bis zum Abstreifen der Monoschicht Cadmium beobachtet werden.

Eine bis jetzt offene Fragestellung ist die genaue Struktur und Zusammensetzung der UPD-Schicht. An ein gutes Strukturmodell müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

- Die Struktur soll die Positionen der atomaren Anordnung, wie sie sich im STM-Bild darstellt, nachbilden können.
- Die aus dem Modell sich ergebenden Bedeckungen der an der Schicht beteiligten Spezies soll mit den gemessenen Ladungsbilanzen kompatibel sein.
- Bei der Cd-Abscheidung auf Cu(111) in verdünnter HCl wurde eine Struktur beobachtet, die große Ähnlichkeit mit der CdCl<sub>2</sub>-Struktur zeigt. Sollte auch hier eine Koadsorption von Chlorid vorliegen, so wäre auch in diesem Fall ein stark strukturierender Einfluss ähnlich der CdCl<sub>2</sub>-Struktur zu erwarten.
- Das hier vorgeschlagene Strukturmodell sollte einen Erklärungsansatz für den oben beschriebenen „Restrukturierungsprozess“ anbieten.
- Aus dem Modell müssen sich Schlussfolgerungen ergeben, die in weiterführenden Experimenten überprüfbar sind.

Diesen Anforderungen stehen eine Reihe an limitierenden Faktoren gegenüber:

- Da keine spektroskopischen Daten über die chemische Zusammensetzung der Schicht vorliegen, kann ein Modell im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bewiesen werden. Dies liegt an der Vielzahl der beteiligten Spezies und der daraus resultierenden Komplexität der Elektrodenvorgänge.
- Abstände in den STM-Messungen sind nicht zwangsläufig ein gutes Maß für die Bindungslängen in der beobachteten Struktur. Durch die Bildgebung mittels STM wird eine Art zweidimensionale Projektion der Oberflächenstruktur erzeugt: Da elektronische Effekte und die geometrische Form der Tunnelspitze einen maßgeblichen Einfluss auf die Bildgebung haben, ist die Abbildungshöhe (z-Signal) nicht gleichbedeutend mit der tatsächlichen vertikalen Position der Atome. Zusätzlich wird mit STM in der Regel nur die in der obersten Lage gebundene Spezies beobachtet. Bei zweilagigen Systemen ist die unterste Schicht i.a. also nicht direkt beobachtbar.

Die Elektrosorptionsvalenz der Cadmiumadsorption beträgt nicht notwendigerweise +2. Über den Ladungszustand der am Filmwachstum beteiligten Spezies liegen keine Informationen vor. Die hier vorliegende Ladungsbilanz stellt damit keine exakten Aussagen über die Filmstruktur zur Verfügung.

Zur Metallabscheidung auf Cu(100)-Oberflächen gibt es nur wenig ausführlich erforschte Systeme. Die in Abschnitt 6.1 genannten Publikationen zur Abscheidung auf Cu(100) treffen keine genaue Aussage über die Filmzusammensetzung. Ein Analogieschluss basierend auf ähnlichen Systemen ist daher hier auch nicht möglich.

Obigen Einschränkungen zum Trotz soll in diesem Teil ein Strukturvorschlag zur Diskussion gestellt werden: Wie STM-Messungen gezeigt haben, ist zu Beginn der Cadmiumabscheidung bei  $-240$  mV die Cu(100)-Elektrode noch mit der  $c(2 \times 2)$ -Struktur des adsorbierten Chlorids bedeckt<sup>1</sup>. Es ist daher anzunehmen, dass eine Koadsorption von Chlorid den UPD-Film bestimmt: Analog zum System Cd/Cl/Cu(111) kann auch hier von einer chloridbedeckten Cadmiumschicht ausgegangen werden. Dies trägt vor allem dem Energiegewinn Rechnung, den eine solche Schichtfolge aufweist. Ein Vergleich der Bindungsstärken pro Bindung ergibt für  $\text{CuCl}_2$  ( $-26$  kcal/mol) oder  $\text{CuCl}$  ( $-16$  kcal/mol), hingegen für  $\text{CdCl}_2$  ( $-46$  kcal/mol) [HAN]. Die in den STM-Bildern abgebildete Spezies ist hiernach das auf dem Cadmium adsorbierte Chlorid. Die senkrecht zu den Streifen gemessenen Korruption beträgt, nach hier vorgestellten Messung, etwa  $0,1$  nm, was unter Berücksichtigung des messtechnisch bedingten Faltung mit der Spitzengeometrie die in Abbildung 6.11 mit 0 indizierten Reihen vereinbar mit einer linearen Anordnung atomaren Fehlstellen macht. Verfolgt man die Anstiegsflanke einer monoatomaren Stufe auf ähnlichen lateralen Größenskalen, so erhält man typischer Weise ähnliche Abbildungshöhen. In dem hier vorgestellten Strukturmodell werden die in den Bildern dunkel erscheinenden Linien entsprechend als Fehlstellenreihen („*missing row*“) gedeutet.

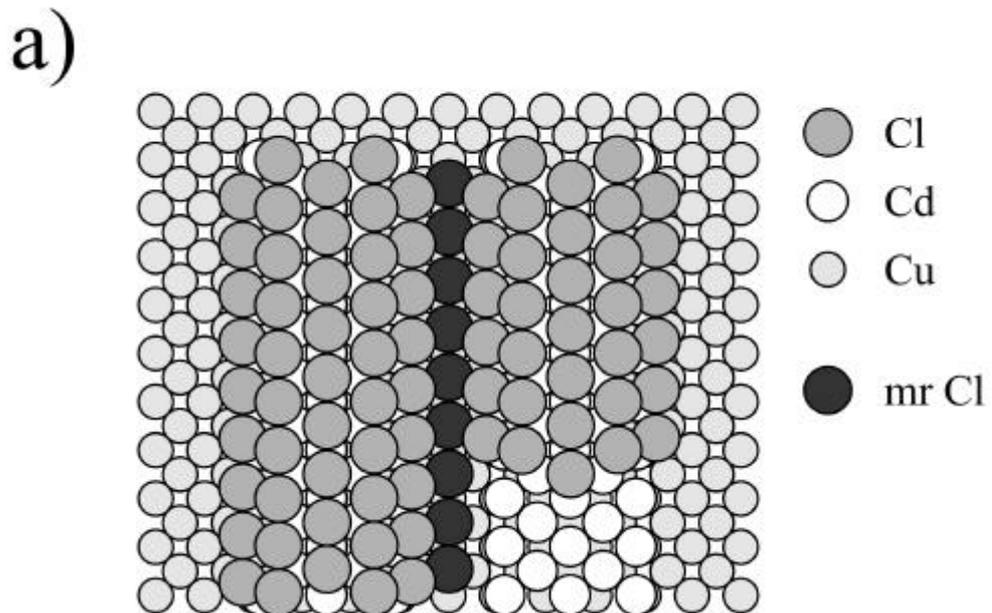
---

<sup>1</sup> Im Gegensatz hierzu findet man in [VOG96], dass Chlorid bei  $-200$  mV vs RHE bereits desorbiert ist. Dieser Unterschied könnte allerdings durch eine geringere Chloridkonzentration ( $1$  mM) bei dem Experiment in [VOG96] verursacht sein.

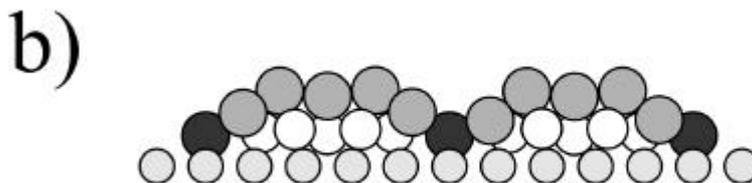
Abbildung 6.31 zeigt den hier zur Diskussion gestellten Modellvorschlag. Wie man im dort abgebildeten Kugelmodell sehen kann, liegt das Cadmium in einer streifenförmigen Anordnung vor. Obwohl es dafür keinen direkten experimentellen Beleg gibt, wurde hier eine quasihexagonale Anordnung des Cadmiums vorgeschlagen.

Abbildung 6.31:  
Strukturvorschlag  
für den Cd-UPD-  
Film: die Kugel-  
radien entsprechen  
maßstabgerecht den  
metallischen Radien  
(Cu, Cd), bzw. dem  
van der Waals  
Radius (Cl)

a) Modell in Auf-  
sicht



b) Schematische  
Seitenansicht des  
Strukturvorschlags



Die in den STM-Bildern vorgestellte Leerstellenreihe ist in obigem Modell nicht mit Cadmium besetzt, sondern durch adsorbiertes Chlorid belegt. Entsprechend sind diese Adsorptionsplätze durch das Chlorid blockiert und können nicht von Cadmium eingenommen werden. Das in der *missing row* (**mr**) adsorbierte Chlorid sitzt im obigen Modell in Vierfach-Mulden, was der generischen Adsorptionsgeometrie entsprechend der vorhergehenden  $c(2 \times 2)$ -Struktur des Chlorids entspricht. Wie die schematische Seitenan-

sicht in Abbildung 6.31b) andeutet, ist dies vereinbar mit dem van der Waals Radius des Chlors. Zwar ist die Struktur und Zusammensetzung der Fehlstellenreihe aus den STM-Messungen nicht zu bestimmen, trotzdem sprechen einige Indizien für die vorgeschlagene Adsorption:

Nach dem hier vorgestellten Modell adsorbieren hier in einem Bereich der Breite  $5\sqrt{2} \cdot d_{\text{Cu}}$  fünf Reihen Cadmium und sechs Reihen Chlorid. Berechnet man für obige Struktur die Ladungsbilanz, indem man von einer vollständigen Entladung aller Spezies ausgeht, so kommt man auf eine umgesetzte Ladungsdichte von rund  $270 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  was dem von Hümann gemessenen Wert  $270 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [HUE02]) entspricht. Weiterhin gibt die vorgestellte Struktur einen Erklärungsansatz für die beobachtete Strukturänderung nach Aufenthalt im Bereich der Wasserstoffentwicklung. Kommt es bei hinreichend negativen Potentialen zu einer Desorption des Chlorids, was das beobachtete Verschwinden der Streifenstruktur nahe legt, so wären zusätzliche Adsorptionsplätze für das Cadmium frei. Die durch das Chlor blockierten Positionen in der „missing row“ könnten nun durch das Cadmium belegt werden. Eine Umwandlung der Cadmiumstruktur wäre demnach naheliegend. Readsorbiert nun auf diesem veränderten Cadmiumfilm wieder Chlorid, so wäre es denkbar, dass diese Chloridadsorption die neue Struktur des Cadmiumfilmes nicht aufhebt. Möglicherweise ist die zu Beginn der Unterpotentialabscheidung vorherrschende Streifenstruktur nur ein metastabiler Zustand.

Möglicherweise ist das vollständige Ablösen des Chlorids, was ja eine Voraussetzung für den Platzwechsel zwischen Cadmium und Chlor ist, kinetisch stark gehemmt, so dass sich zuerst diese Streifenstruktur bildet. Im Gegensatz zur Cu(111)-Oberfläche konnte auf der Cu(100)-Oberfläche Chlorid während der Unterpotentialabscheidung beobachtet werden, was für eine stärker Bindung des Chlorids spricht. Weiterhin spricht die Tatsache, dass das Filmwachstum auf der Cu(100)-Fläche wesentlich einfacher mit *in situ* STM zu untersuchen war als auf Cu(111)-Fläche, für eine starke kinetische Hemmung des Platzwechsels bei der Unterpotentialabscheidung. Um die oben geäußerten Hypothesen zu untermauern sind weiterführende (*ex situ*) Messungen wünschenswert. Insbesondere über die chemische Zusammensetzung der UPD-Schicht als Funktion des Elektrodenpotentials wären spektroskopische Verfahren geeignet. Mit einer Transfer-XPS Serie,

ähnlich wie bei dem System Cl/Cd/Cu(111), wären die hier vorgeschlagenen Mechanismen überprüfbar. Wie in Ref. [STU99] berichtet wird, können mit XPS die Änderungen der Chloridbedeckung im Submonolagenbereich quantitativ ausgewertet werden. Der hier angenommene Anstieg der Chloridbedeckung und die Desorption des Chlorids sollten demnach messbar sein. Weiterhin könnten LEISS-Messungen zur Überprüfung der Stapelfolge hilfreich sein. Sehr detaillierte Strukturinformationen zu vergleichbaren Bilagen-Systemen wurden mit Röntgenbeugung erzielt [MAR95]. Durch Variation der Photonenenergie können hier zusätzliche Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gewonnen werden (anormale Röntgenstreuung [TID95]).

## 6.3 Abscheidung in sulfathaltigem Elektrolyten

### 6.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

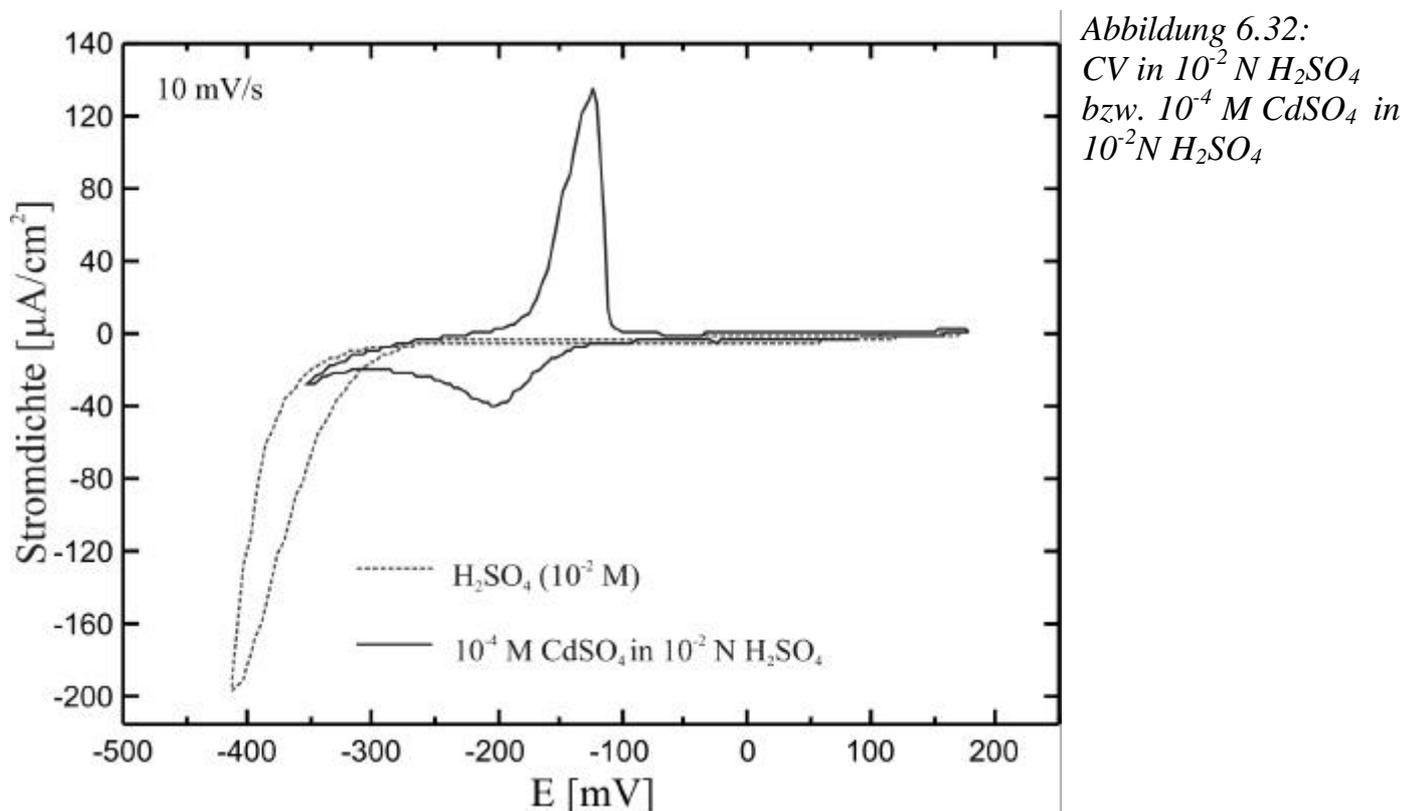


Abbildung 6.32:  
CV in  $10^{-2}$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
bzw.  $10^{-4}$  M  $\text{CdSO}_4$  in  
 $10^{-2}$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

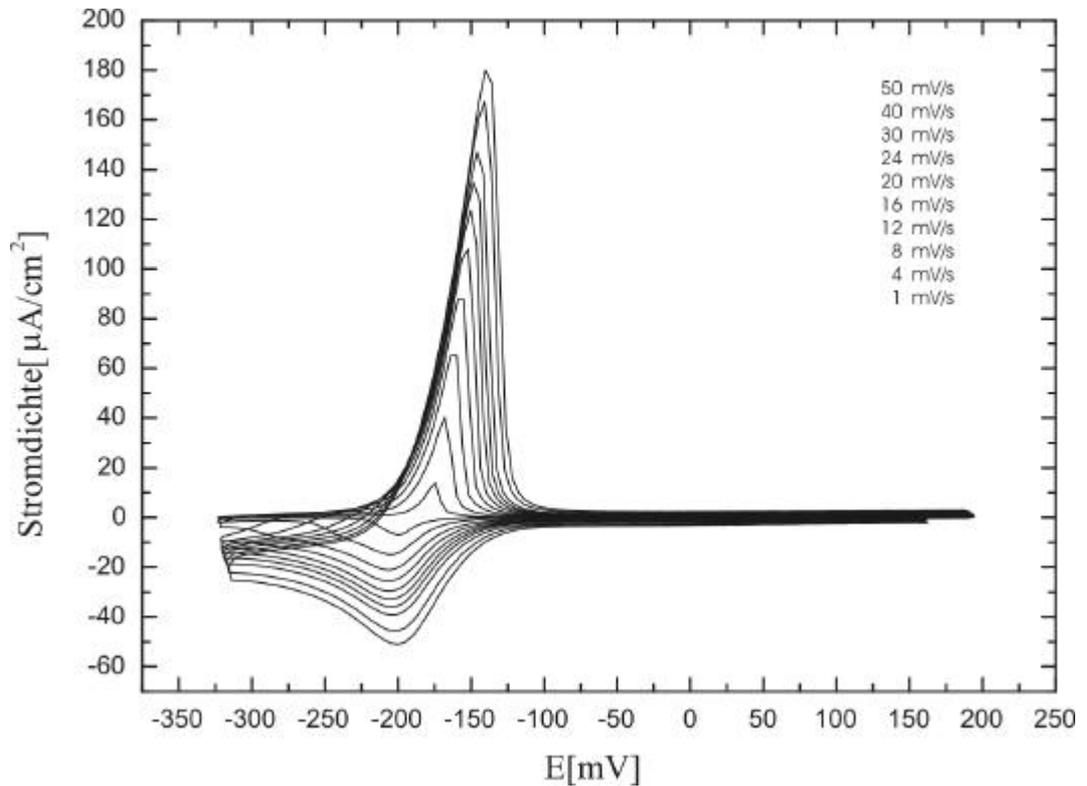
Abbildung 6.32 stellt das CV des Grundelektrolyten ( $10^{-2}$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wässriger Lösung) dem cadmiumhaltigen Elektrolyten ( $10^{-4}$  M  $\text{CdSO}_4$  in  $10^{-2}$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gegenüber. Hierbei zeigen sich, durch den Zusatz von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen bedingt, zwei deutliche Stromwellen, die auf die Unterpotentialabscheidung von Cadmium zurückzuführen sind. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10mV/s erscheint eine kathodische Stromspitze bei etwa  $-200$  mV, im anodischen Rücklauf beobachtet man einen entspre-

chenden Peak bei etwa  $-130$  mV. Das CV des Grundelektrolyten hingegen zeigt keine ausgeprägten Stromspitzen.

Zur Untersuchung der Kinetik des UPD-Prozesses wurde eine Serie zyklischer Voltammogramme mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen:

Abbildung 6.33:  
CV-Serie mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit

Die aufgeführten Vorschubgeschwindigkeiten sind entsprechend der Peakhöhen zugeordnet (große Peakhöhe  $\circ$  hoher Geschwindigkeit)



Wertet man die Höhen und Positionen der Stromspitzen aus, ergeben sich folgende Abhängigkeiten von der Vorschubgeschwindigkeit: In Abbildung 6.34 zeigen die Peakpotentiale der Cd-Desorption einen logarithmischen Zusammenhang mit der Vorschubgeschwindigkeit. Die Werte variieren hier im Bereich zwischen  $-170$  mV und  $-135$  mV. Für die Cd-Abscheidung hingegen wurde nur eine geringe Variation beobachtet, für die sich aber ebenso eine logarithmische Ausgleichsfunktion anpassen lässt.

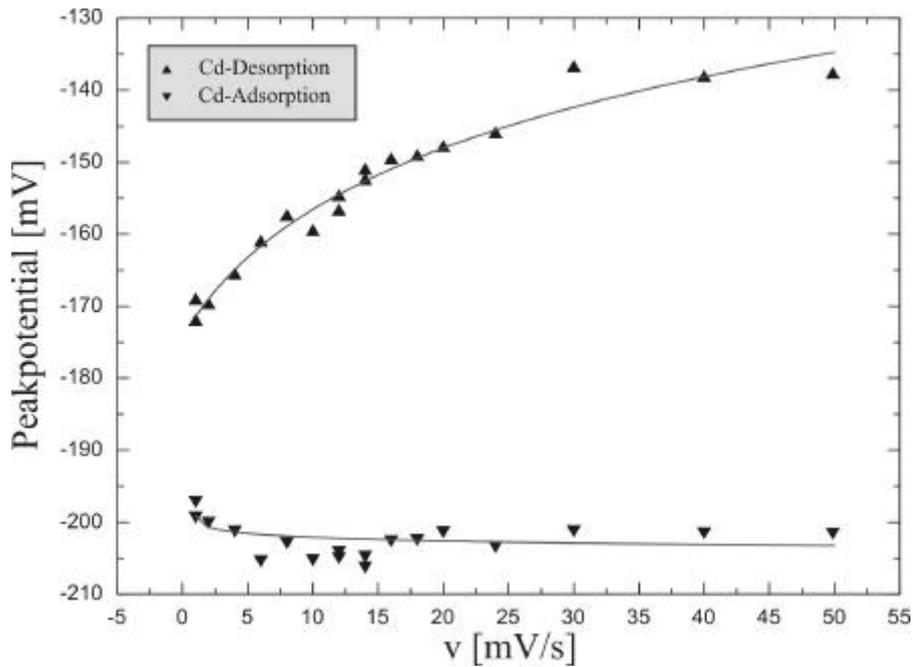


Abbildung 6.34:  
Auftragung der Peak-  
potentiale als Funk-  
tion der Vorschubge-  
schwindigkeit

Abbildung 6.35 zeigt die Höhe der Stromspitzen als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit. Für die beobachteten Werte der Stromdichte lässt sich ein wurzelförmiger Verlauf anpassen.

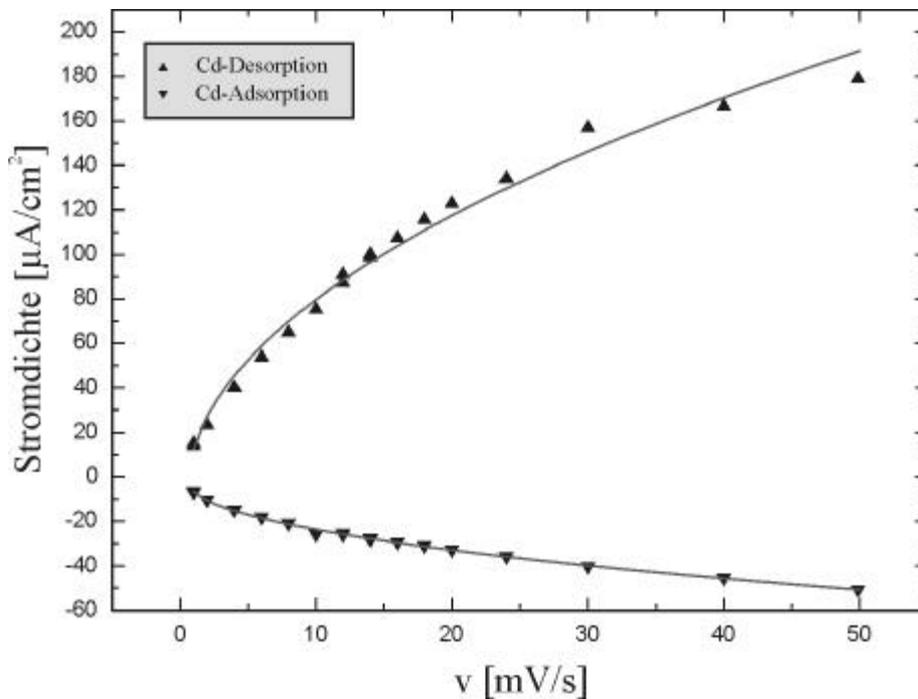


Abbildung 6.35:  
Beobachtete Peak-  
stromdichten als  
Funktion der Vor-  
schubgeschwindigkeit

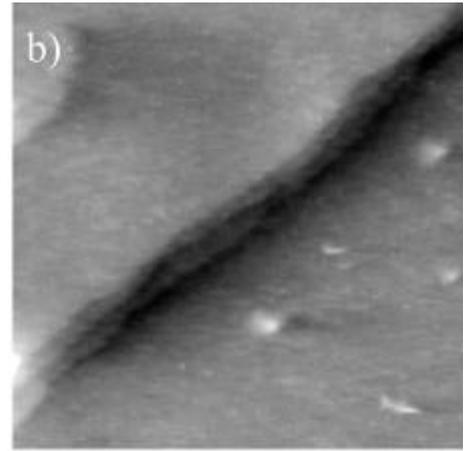
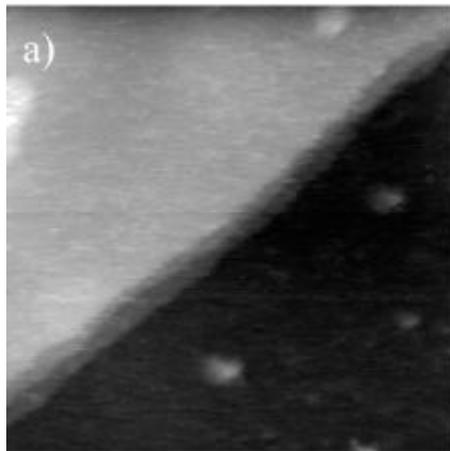
Die Auswertung der hier beobachteten Abhängigkeiten von der Vorschubgeschwindigkeit deutet auf einen irreversiblen Elektrodenprozess hin, der durch Diffusion zur Elektrode kinetisch limitiert ist.

### 6.3.2 *In situ* Untersuchung des Filmwachstums

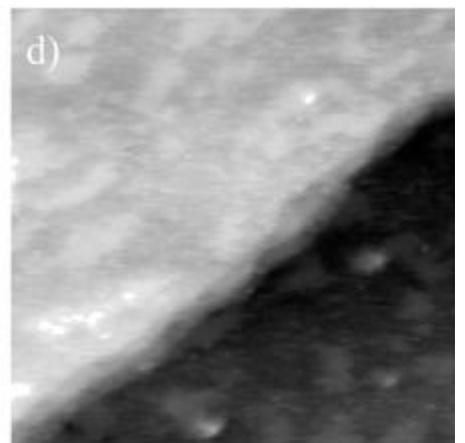
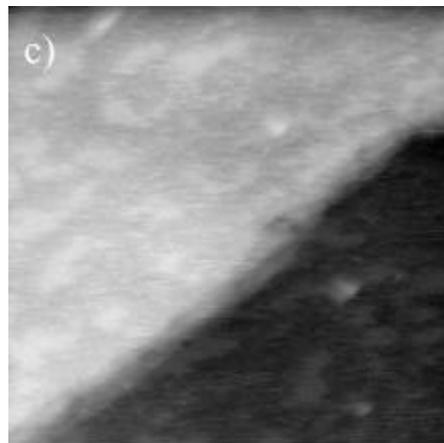
Abbildung 6.36 zeigt eine Serie von *in situ* STM-Aufnahmen zur Unterpotentialabscheidung von Cadmium in sulfathaltigem Elektrolyten. Die Abbildungen 6.36 a) und b) zeigen die noch cadmiumfreie Oberfläche. In den Abbildungen 6.36 c) und d) hingegen ist das Wachstum heller abgebildeter Inseln zu erkennen. Bei den relativ positiven Probenpotentialen (-108 bis -174mV) konnte hier mittels *in situ* STM keine geordnete Struktur auf atomarer Skala beobachtet werden. Dies liegt zum einen daran, dass die sulfatbedeckte Cu(100)-Oberfläche keine geordnete Struktur zeigt, zum anderen weisen die neugebildeten Inseln eine hohe Mobilität auf (vgl. Abbildung c und d). Das Wachstum der Adsorbatinseln findet auf der gesamten Substratterrasse statt. Es wird keine selektive Dekoration der Stufenkanten beobachtet.

Abbildung 6.36: *In situ* STM-Serie zur Cd-Unterpotentialabscheidung  
 $U_{Bias}=115\text{mV}$   
 $I_T=1\text{nA}$   
 $(95\text{ nm})^2$

a)  $E=-108\text{ mV}$   
 b)  $E=-139\text{ mV}$



c)  $E=-174\text{ mV}$   
 d)  $E=-174\text{ mV}$



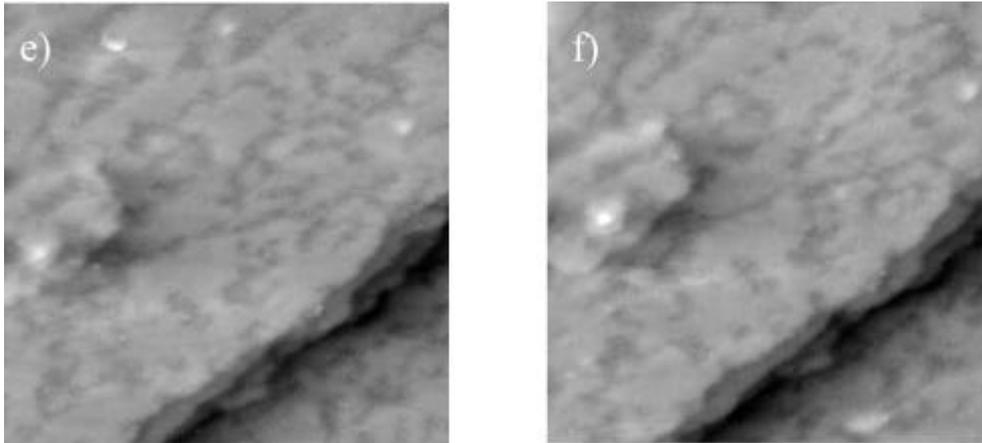


Abbildung 6.36  
 e)  $E = -207 \text{ mV}$   
 f)  $E = -207 \text{ mV}$

Bei negativeren Potentialen findet eine fortschreitende Bedeckung der Oberfläche statt (Abbildungen e und f).

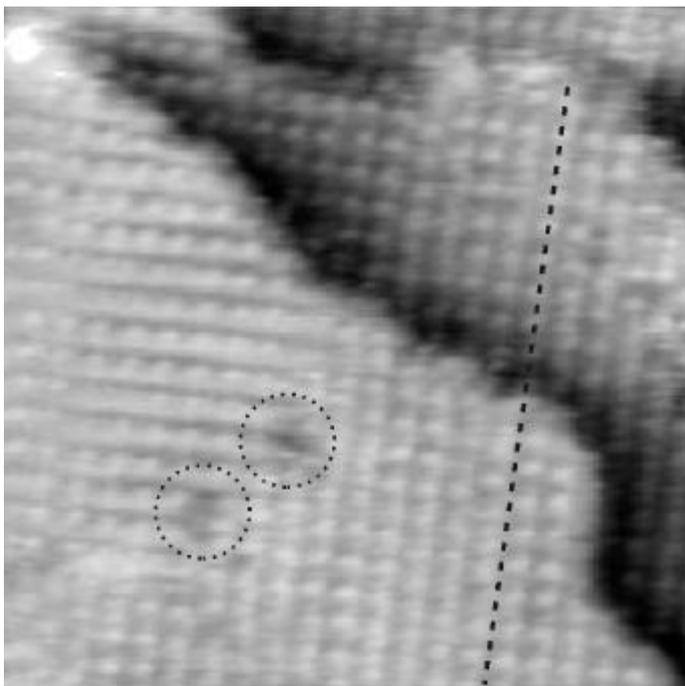


Abbildung 6.37:  
 Hochaufgelöste STM-  
 Aufnahme des UPD-  
 Films. Die Kreise  
 markieren Leerstellen-  
 defekte. Die ge-  
 strichelte Linie ver-  
 deutlicht den Versatz  
 der Strukturen auf  
 benachbarten  
 Terrassen

$(15 \text{ nm})^2$   
 $E = -250 \text{ mV}$ ,  
 $U_{\text{Bias}} = 254 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 20 \text{ nA}$

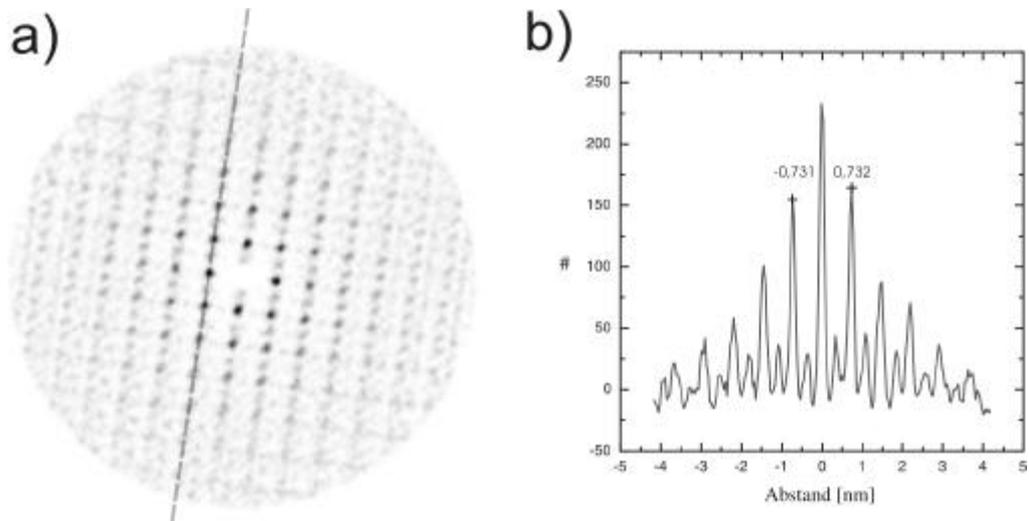
Abbildung 6.37 zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme der Probenoberfläche bei  $-250 \text{ mV}$ . Es kann eine Strukturierung auf atomarer Skala beobachtet werden. Bei der hier vorliegenden Struktur fallen die in Abbildung 6.37 mit Kreisen markierten Fehlstellen auf. Ein Vergleich der Struktur der Terrassen zeigt, dass zwischen den Strukturen ein Phasenversatz von einer halben Periodizität herrscht, wie die gestrichelte Linie andeutet. Zur Bestimmung

der Abstände der in den hochaufgelösten Aufnahmen beobachteten Punkte wurde ein Korrelationsbild berechnet (Abbildung 6.38a)

Abbildung 6.38:

a) Korrelationsbild entsprechend der in Abbildung 6.37 gezeigten Struktur

b) Linienprofil entlang der in a) eingezeichneten Linie



Die Auswertung durch das Korrelationsbild zeigt eine quadratische Struktur von Impulsen, deren Intensität alterniert: Wie Abbildung 6.38b) zeigt, folgt auf einen intensiven Impuls direkt eine schwächer ausgeprägte Spitze. Der Abstand der höher ausgebildeten Impulse entspricht dem Abstand nächster Nachbarn in Abbildung 6.37 und beträgt rund 0,731 nm. Zwischen den beiden Hauptsymmetrierichtungen in Abbildung 6.38a) herrscht eine Differenz der Abstände von 3% Prozent, was neben der beobachteten Orthogonalität auf eine geringe Drift hindeutet. Die in Abbildung 6.38 festzustellenden Aufspaltung der Impulse ist die Folge eines Versatzes von einer halben Periodizität der Struktur auf benachbarten Terrassen der adsorbatbedeckten Oberfläche. Bei genauer Betrachtung können sogar innerhalb der Terrassen Versetzungen ausgemacht werden (siehe Markierungen in Abbildung 6.39a). Hierbei hat es zudem den Anschein, dass zueinander versetzte Reihen ineinander verschränkt sind.

Die hier beobachtete Adsorbatstruktur ist in Bezug auf die freie Cu(100)-Oberfläche um  $45^\circ$  rotiert (bestimmt durch vergleichende Messung der Cu(100)-Struktur der adsorbatfreien Oberfläche in  $10^{-2}$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Da keine niederfrequente Schwebung der Abbildungshöhen existiert, werden für die beobachtete Adsorbatspezies äquivalente Adsorptionsplätze angenommen. Die gemessenen Abstände sind im Rahmen der Messgenauigkeit konform

mit einer  $(2 \times 2 \times 2)R45^\circ$ -Struktur. Abbildung 6.39b) zeigt ein entsprechendes Kugelmodell, welches sowohl die Versetzungsstrukturen, als auch die Leerstellendefekte der Adsorbatstruktur beinhaltet. Die Adsorbatspezies ist im Modell hell dargestellt

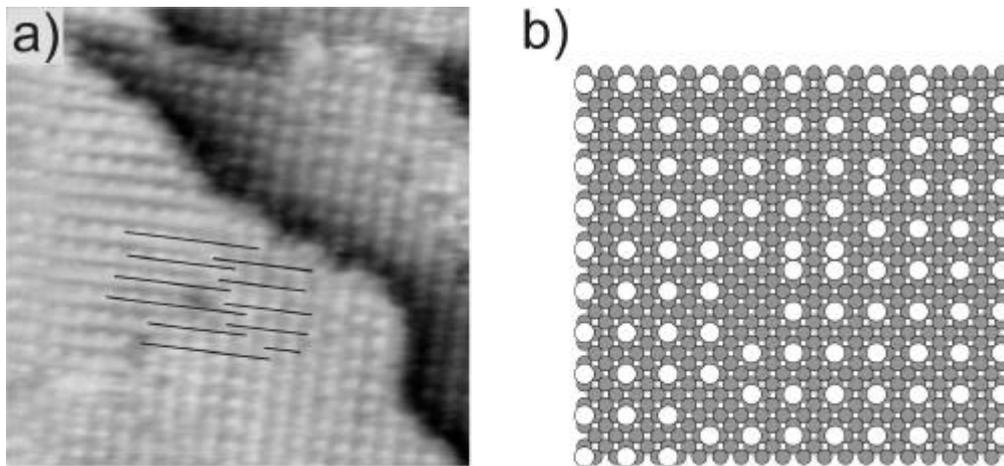


Abbildung 6.39:  
a) Durch Linien verdeutlichte Versetzungen innerhalb einer Terrasse

b) Kugelmodell für die hier beobachtete UPD-Struktur

### 6.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Kinetik der Unterpotentialabscheidung von Cd auf Cu(100) in sulfathaltiger Lösung wurde mittels zyklischer Voltammetrie untersucht. Hierbei ergab sich, dass die Unterpotentialabscheidung einen diffusionslimitierten, irreversiblen Prozess darstellt.

Das Filmwachstum wurde mittels *in situ* STM untersucht. Im Gegensatz zu dem System Cd/Cu(100)/HCl wurde hier keine ausgeprägte Anisotropie des Filmwachstums beobachtet. Hoch aufgelöste *in situ* STM-Aufnahmen zeigten eine im Vergleich zur Cu(100)-Oberfläche relativ offene, quadratische Struktur mit einem Abstand benachbarter Spots von 0,73nm. Dies führt zusammen mit der beobachteten Orientierung der Adsorbatstruktur zur Feststellung einer  $(2 \times 2 \times 2)R45^\circ$ -Struktur der adsorbierten Spezies. Eine solche, offene UPD-Struktur ist wahrscheinlich durch die Koadsorption von Sulfat bedingt. Wie in vorhergehenden Publikationen berichtet wurde führt die Koadsorption von Anionen typischerweise zu offenen Adsorbatstrukturen [SAS91, MIC92, GOM95, MAR95]. Unglücklicherweise liegen z.Z. keine spektroskopischen Messdaten zur Oberflächenzusammensetzung vor. Da sich bei dem System Cd/Cu(111) in  $H_2SO_4$  gezeigt hat,

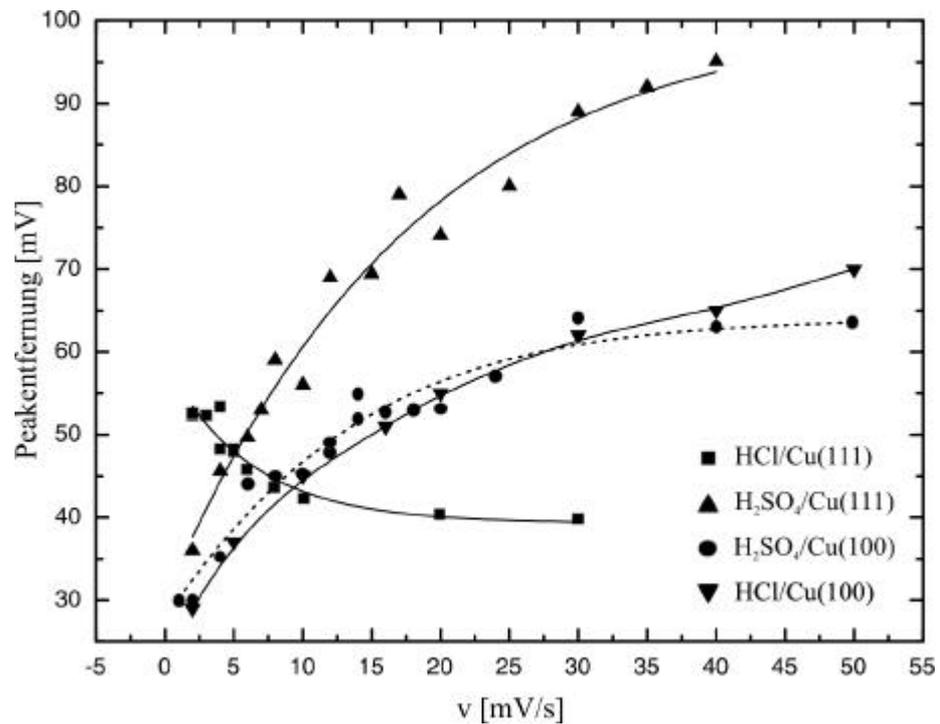
dass der Transfer ins UHV zu keinen validen Messwerten führt [PAR00], erscheinen hier die Möglichkeiten der *in situ* Spektroskopie eher vielversprechend (z.B. Untersuchung mit *in situ* FTIR-Spektroskopie). In Ermangelung spektroskopischer Daten, soll hier auf eine chemische Zuordnung der mit STM beobachteten Spezies verzichtet werden.

## Kapitel 7 Zusammenfassung

In dieser Studie wurde die elektrochemische Abscheidung von Cadmium auf Kupferelektroden der Orientierung (111) und (100) untersucht. Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Einfluss der in der Lösung befindlichen Anionenspezies auf die Struktur und Zusammensetzung der durch Unterpotentialabscheidung hergestellten Schichten. Als Grundelektrolyte wurden in dieser Studie verdünnte, wässrige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  benutzt. Auf diesem Wege konnte die Auswirkung von Sulfat- und Chloridionen auf die Abscheidung von Cadmium untersucht werden. Als Untersuchungsmethoden standen hier zyklische Voltammetrie und *in situ* STM zur Verfügung.

Bei der Auswertung der zyklischen Voltammogramme wurden die bei der Adsorption und Desorption auftretenden Stromwellen des UPD-Prozesses berücksichtigt. Alle hier untersuchten CVs zeigen die Charakteristika einer irreversiblen Elektrodenreaktion. Bei den untersuchten Systemen ist die Diffusion von Material zur Elektrodenoberfläche der kinetisch bestimmende Faktor. Die Differenz der Peakpotentiale von Adsorptions- und Desorptionspeak kann man als Maß für die kinetische Hemmung eines Elektrodenprozess sehen [HAM98]. Es ist daher möglich, die kinetische Hemmung bei den hier untersuchten Systemen zu vergleichen: Hierzu trägt man die Entfernung der Desorptions- und Adsorptionspeaks als Funktion der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  und der Elektrolytzusammensetzung auf und erhält so Abbildung 7.1. Es ist zu erkennen, dass sich die Kurven für die Unterpotentialabscheidung auf Cu(100) kaum unterscheiden. Dies ist im Einklang mit der großen Ähnlichkeit, welche die Form der voltammetrischen Kurven beider Systemen aufweist. Die CVs in sulfathaltigem Elektrolyten erscheinen lediglich um einen gewissen Betrag in positiver Richtung verschoben (rund 50 mV bei 10 mV/s).

Abbildung 7.1:  
Aufspaltung der  
beim Cd-UPD auf-  
tretenden Strom-  
wellen als Maß für  
die kinetische  
Hemmung



Wesentlich stärker unterscheiden sich die Kurven für die Cu(111)-Oberfläche. Die Abscheidung in sulfathaltigem Elektrolyten zeigt hier die größte Abhängigkeit von  $v$ . Dies kann mit den drastischen Änderungen an der Cu(111)-Elektrode, welche die Sulfatadsorption induziert, erklärt werden. Wie Broekmann in seiner Dissertationsschrift beschreibt, findet durch die Sulfatadsorption eine Aufweitung der obersten Kupferlage statt [BRO00]. Diese Rekonstruktion wird nach den in dieser Arbeit vorgestellten STM-Messungen bei der Unterpotentialabscheidung aufgehoben. Neben dem Ablösen der adsorbierten Sulfatschicht, muss also die sulfatinduzierte Rekonstruktion aufgehoben werden, was eine zusätzliche kinetische Hemmung bedeutet. Der UPD-Prozess unter Chlorideinfluss auf Cu(111) zeigt hingegen die geringste Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Dies deutet darauf hin, dass hier der bei der Unterpotentialabscheidung stattfindende Wechsel zwischen Anion und Admetall einfacher möglich ist als bei den drei anderen Systemen.

Neben der Kinetik der Cadmiumadsorption wurden ebenfalls Messungen zur Struktur auf atomarer Skala mittels *in situ* STM durchgeführt. Die Untersuchungen in chloridhaltigem Elektrolyten ergaben einen starken Einfluss der Anionen auf die Struktur des UPD-Films. Da, wie in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit begründet, von einer chloridbedeckten

Cadmiumlage ausgegangen werden kann, findet bei der Unterpotentialabscheidung ein Platzwechsel zwischen bereits adsorbiertem Chlorid und adsorbierendem Cadmium statt. Dies beeinflusst die Struktur der Oberfläche in doppelter Weise:

- Zum einen spielt die Bindungsstärke des Chlorids auf der Elektrode eine große Rolle.
- Zum anderen wird die Struktur des UPD-Films durch das auf dem Cadmium adsorbierte Chlorid entscheidend definiert.

Der im ersten Aufzählungspunkt erwähnte Faktor spielt bei den Strukturen, die bei dem UPD-Prozess im System HCl/Cu(111) auftreten, eine große Rolle. Im Anfangsbereich der Unterpotentialabscheidung, also bei relativ positivem Potential kommt es zu einer wabenartigen Oberflächenstruktur, die möglicherweise auf eine Koadsorption von Cadmium und Chlorid in der gleichen Lage zurückgeführt werden kann. Diese kann in der Potentialabhängigkeit der Chloridbindung begründet sein. Offenbar kann bei diesem Potential der erforderliche Platztausch nicht durchgeführt werden und es bildet sich eine Struktur, die sich deutlich vom UPD-Film der bei negativeren Potentialen wächst, unterscheidet. Auf der Cu(100)-Oberfläche zeigt sich ein noch stärkerer Einfluss auf die Unterpotentialabscheidung, da hier die Abscheidung des Cadmiums in einem Potentialbereich stattfindet, bei dem die Oberfläche noch chloridbedeckt ist. Entsprechend findet man ein vergleichsweise langsames Wachstum der Cadmiuminseln. Diese Inseln haben eine bevorzugte Ausrichtung entlang der dichtgepackten Chloridreihen. Die in dieser Arbeit vorgestellten STM-Messung weisen Fehlstellenreihen auf, die als nicht von Cadmium belegte Adsorptionsplätze gedeutet werden können. Diese Fehlstellen sind dann wahrscheinlich durch noch auf der Cu(100)-Oberfläche gebundenes Chlorid besetzt. Das hier in dieser Arbeit vorgestellte Modell für diesen Cd-UPD-Film sieht für diese auf dem Kupfer adsorbierte Chloridspezies die Adsorptionsplätze vor, die denen der Chlorid-Struktur im cadmiumfreien Elektrolyten entsprechen (die Vierfach-Mulden der  $c(2 \times 2)$ -Struktur). Auf der Cu(100)-Oberfläche findet also ein viel stärkerer Einfluss der Chlorid-Ionen statt, als auf der Cu(111)-Oberfläche. Bei der Cu(100)-Oberfläche handelt sich um eine vergleichsweise of-

fene Struktur, das bedeutet für die oberste Cu-Lage eine wesentlich geringere Koordination der Oberflächenatome als auf der Cu(111)-Fläche. Dies könnte die beobachtete stärkere Bindung des Chlorids auf der Cu(100)-Oberfläche begründen.

Erst im Bereich der Wasserstoffentwicklung, wo nach den hier gezeigten Messungen die Desorption des Chlorids vermutet wird, kommt es zu einem Auffüllen der oben erwähnten Leerstellenreihen. Readsorbiert nun das Chlorid im anodischen Rücklauf, findet man eine UPD-Struktur vor, die sich deutlich von der vorher beobachteten unterscheidet.

Der in der obigen Aufzählung im zweiten Punkt erwähnte strukturierende Effekt des Chlorids zeigt sich sehr deutlich auf der Cu(111)-Oberfläche. Das im Rahmen dieser Studie entwickelte Modell für den UPD-Film im System Cl/Cd/Cu(111) weist eine Struktur auf, die der Bulk-Struktur von CdCl<sub>2</sub> ähnelt. Hierbei handelt es sich um eine hexagonal angeordnete Cd-Schicht, die von einer ebenfalls hexagonalen Chlor-Schicht bedeckt ist. Die interatomaren Abstände und die 1:1 Stöchiometrie zwischen Cl und Cd weisen darauf hin, dass das adsorbierte Chlor die Cd-Schicht entsprechend der Schichtfolge im CdCl<sub>2</sub>-Kristall stabilisiert. Bei der Unterpotentialabscheidung auf Cu(100) ändert sich mit der Desorption des Chlorids auch die Struktur des Cd-Films. Die für das System typische Streifenstruktur verschwindet, ebenso die bevorzugte Orientierung der Stufenkanten, so dass amorph wirkende Cd-Inseln entstehen.

Zum Einfluss des Sulfats kann zusammengefasst werden, dass es auf Grund der hier gemachten Messungen Hinweise auf eine Koadsorption des Sulfats gibt. Die zyklische Voltammetrie auf der Cu(111)-Oberfläche deutet darauf hin, dass das Sulfat erst relativ spät von der Elektrode desorbiert. Der Cd-UPD-Film muss also auch hier unter dem Einfluss des koadsorbierten Sulfats stehen. Entsprechend dieser Überlegung findet man auf der Cu(100)-Oberfläche eine sehr offene (2 × 2)R45°-Struktur des UPD-Films. Auf der Cu(111)-Oberfläche wurden hingegen keine geordneten Strukturen beobachtet. Insgesamt ist der strukturierende Einfluss der Sulfationen im Vergleich zu Chlorid also als schwächer zu beurteilen.

Die in dieser Studie vorgestellten Messungen auf der Cu(111)-Oberfläche wurden durch die Erkenntnisse, die durch *ex situ*-Techniken gewonnen wurden [STU98], sehr bereichert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte für die

---

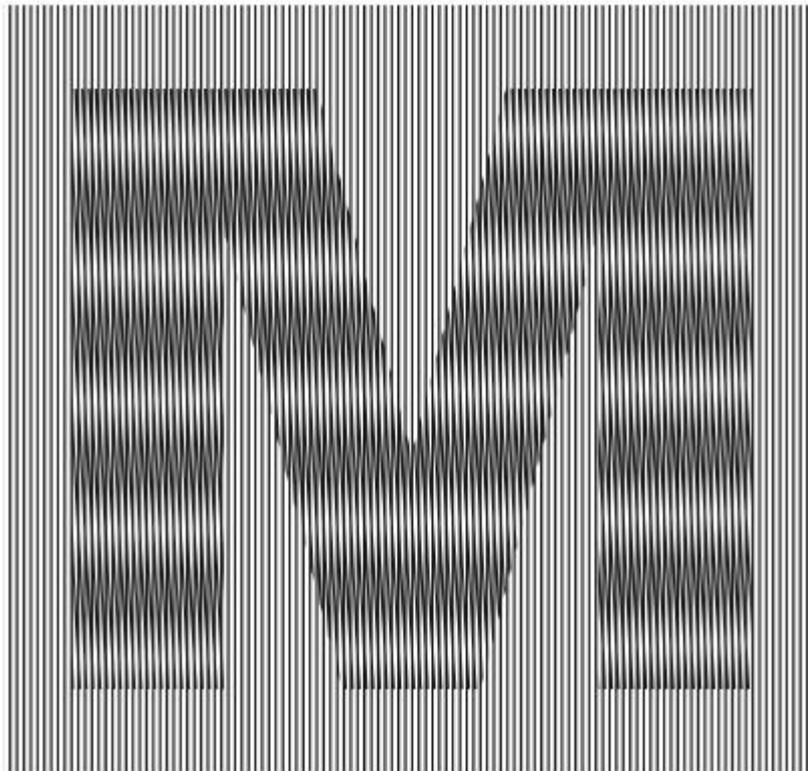
Unterpotentialabscheidung auf Cu(111) in verdünnter Salzsäure ein Modell entwickelt werden, das nicht nur im Einklang mit den *ex-situ* spektroskopischen Messungen ist, sondern dass durch die genaue Auswertung der STM-Messungen wesentlich präzisere Aussagen über den UPD-Film macht. Es ist daher zu wünschen, dass weitere Transferexperimente an diesem System gemacht werden. Insbesondere das System Cd/Cl/Cu(100) erscheint für solche Messungen besonders geeignet, da sich die in dieser Arbeit vorgestellten Hypothesen über die chemische Zusammensetzung der Schicht mit z.B. XPS und LEISS leicht überprüfen ließen. Leider zeigte sich die Cd-Abscheidung in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weniger für eine analoge Vorgehensweise geeignet. Hier erscheint eine Untersuchung mit den Methoden der *in situ* Spektroskopie geeigneter. Insbesondere die Schwingungsbanden des adsorbierten Sulfats, wären für eine Untersuchung mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie geeignet.



# Kapitel 8 Anhang: Der Moiré-Effekt

## 8.1 Einleitung

Der Moiré-Effekt tritt auf, wenn periodische Strukturen überlagert werden. Er zeigt sich als neue Struktur, die den überlagerten Strukturen zusätzlich aufgeprägt wird: Es entsteht eine niederfrequente Schwebung, die sich im Auftreten von helleren und dunkleren Bereichen äußert (siehe Abbildung 8.1).

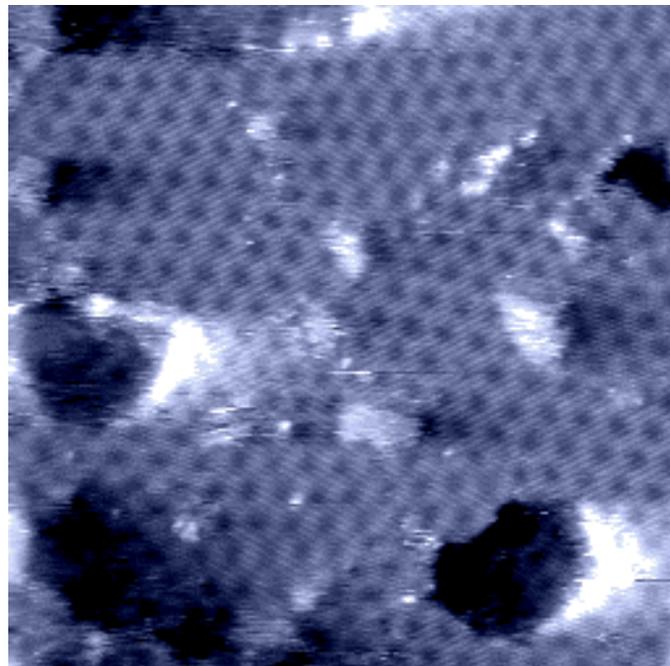


*Abbildung 8.1: Moiré-Effekt durch Überlagerung zweier äquidistanter Strichgitter. Die Periodizität der beiden Gitter ist gleich. Das zweite Gitter (in Form eines M) ist um 3 Grad rotiert.*

Das Wort Moiré stammt ursprünglich vom englischen Wort mohair ab [BROCKHAUS], was seinen Ursprung in der Textilherstellung verrät. In der Tat wurde bereits im antiken China der Moiré-Effekt benutzt, um in Seidenstoffen Muster zu erzeugen [AMI00]. Der Moiré-Effekt kann im alltäglichen Leben beobachtet werden. So beruht die Schwebung, die man an Geländern von Autobahnbrücken entdeckt, auf genau diesem Effekt. Zweidimensionale Moirés beobachtet man oft beim Digitalisieren („Einscannen“) von bereits gerasterten Abbildungen. Dabei stellt das Moiré-Phänomen einen unerwünschten Effekt dar. Da moiréartige Muster extrem sensitiv auf kleinste Änderungen der Periodizität und Orientierung sind wird der Moiré-Effekt oft zu messtechnischen Zwecken ausgenutzt. So werden kleinste Winkel, Abweichungen oder Verschiebungen durch den Moiré-Effekt leicht messbar.

Bei der Untersuchung von Einkristalloberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) kommt es ebenfalls zu einer Art Moiré-Effekt. Ein Beispiel hierfür stellen STM-Abbildungen der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche dar (siehe Abbildung 8.2).

*Abbildung 8.2: Sulfatinduziertes Moiré auf der Cu(111)-Oberfläche*



In Abbildung 8.2 erkennt man deutlich eine leicht verzerrte hexagonale, periodische Schwebung, welche zusätzlich zur Korrugation auf atomarer Skala gemessen wird. Diese moiréartige Struktur konnte von Broekmann auf eine durch das adsorbierte Sulfat hervorgerufene Aufweitung der ersten

Kupferlage erklärt werden [BRO00, BRO01]. Durch diese Aufweitung gibt es unterschiedliche Adsorptionsplätze für die Kupferatome in der ersten Kupferlage. Diese Unterschiede in der Bindung äußern sich in unterschiedlichen Abbildungshöhen in der STM-Aufnahme. Ähnlich wie bei dem anfangs beschriebenen Moiré-Effekt, kommt es hier ebenfalls durch die Überlagerung von zwei Gittern zu einer niederfrequenten Modulation. Mit dem Unterschied, dass der eigentliche Überlagerungsmechanismus komplizierter ist: Im ersten Fall führt eine einfache Multiplikation der Graustufenwerte [AMI00] zu dem Moiré. Bei der STM-Messung hingegen führen die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien der Atome zu unterschiedlichen vertikalen Positionen der beobachteten Spezies. Die unterschiedlichen Adsorptionsplätze können ebenfalls zu einem Unterschied in den elektronischen Eigenschaften des Atoms führen, was einen starken Einfluss auf die Abbildung der Oberflächenstruktur haben kann. Diese beiden Auswirkungen lassen sich in der Regel bei der STM-Messung nicht unterscheiden. Im Folgenden soll nun erklärt werden, wie das Entstehen des Moirés modelliert werden kann und wie die Parameter des Moirés als zusätzliche Symmetrieeigenschaften der beobachteten Überstruktur genutzt werden können.

## 8.2 Modellierung von Moiré-Strukturen

Abbildung 8.3 zeigt ein eindimensionales Kugelmodell einer kommensurablen Überstruktur. Wie durch die gestrichelten Linien angedeutet befindet sich das Adsorbat alle 5 Adsorbatpositionen in einem äquivalenten Bindungsplatz.

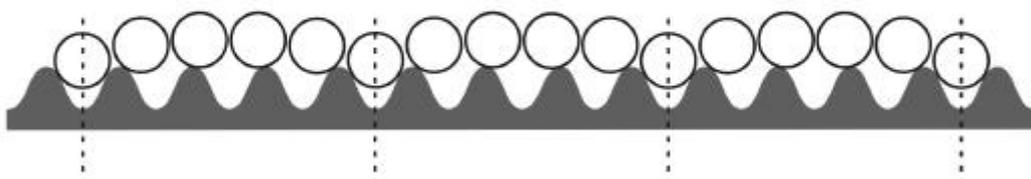


Abbildung 8.3:  
Kugelmodell einer in  
höherer Ordnung  
kommensurablen  
Überstruktur nach  
[BUD96]

Die in der Abbildung angedeutete Variation der Höhen der Adsorbatatome erfolgt hier aus rein geometrischen Überlegungen. Diese sehr vereinfachte Überlegung zu den im STM beobachteten Abbildungshöhen vernachlässigt jedoch elektronische Effekte die beim Tunneleffekt und damit im Abbildungsprozess eine Rolle spielen könnten. Für den in Abbildung 8.3 beschriebenen eindimensionalen Fall gilt die Formel für die Periodizität des Moiré  $d_{\text{Moiré}}$ :

$$d_{\text{Moiré}} = \frac{d_{\text{Adsorbat}} \cdot d_{\text{Substrat}}}{|d_{\text{Adsorbat}} - d_{\text{Substrat}}|} \quad (8.1)$$

wobei  $d_{\text{Adsorbat}}$  und  $d_{\text{Substrat}}$  den interatomaren Abstand von Adsorbat bzw. Substrat bezeichnet.

Wie oben für den eindimensionalen Fall angedeutet, erlaubt der Zusammenhang zwischen Moiré und Substratstruktur Aussagen über das Verhältnis von Adsorbat und Substrat. Deswegen besteht ein Interesse an einer ähnlichen Formel für den allgemeinen zweidimensionalen Fall, denn obige Formel kann nur in dem Spezialfall angewendet werden, wenn Substrat- und Adsorbatstruktur gleiche Symmetrie besitzen und nicht rotiert sind. Toney et al. benutzen folgende Formeln für das System Pb/Ag(111) in perchlorathaltiger Lösung [TON94]:

$$\Lambda = \frac{d_{\text{Substrat}} \cdot d_{\text{Adsorbat}}}{\sqrt{d_{\text{Substrat}}^2 + d_{\text{Adsorbat}}^2 - 2 \cdot d_{\text{Adsorbat}} \cdot d_{\text{Substrat}} \cdot \cos \Omega}} \quad (8.2)$$

$$\alpha = \Omega + \arcsin \left[ \frac{\Lambda}{d_{\text{Adsorbat}}} \cdot \sin \Omega \right] \quad (8.3)$$

wobei  $\Lambda$  der Abstand der Moiré-Zentren,  $\alpha$  der Winkel des Moiré bezüglich der Korrugation auf atomarer Skala und  $\Omega$  der epitaktische Winkel zwischen Substrat- und Adsorbatgitter bezeichnet.

Diese Gleichungen erweisen sich jedoch bei näherer Betrachtung als problematisch. So wenden Toney et al. die Formeln auf zwei hexagonale

Strukturen an, in der Gleichung für  $\Lambda$  geht diese Symmetrie jedoch nicht ein. Der Kosinus-Term in dieser Formel hat nämlich eine Periodizität, die nicht mit einer hexagonalen Anordnung vereinbar ist. Außerdem liefern oben genannte Formeln für bekannte Strukturen keine korrekten Ergebnisse.

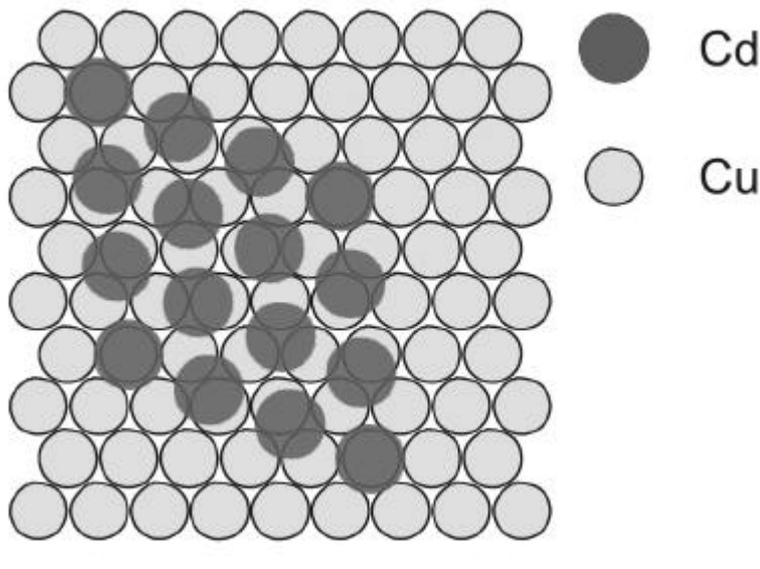


Abbildung 8.4:  
Einheitszelle der  
( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°-  
Struktur (nach  
[PAR00])

Wie in Abbildung 8.4 zu erkennen ist, wiederholt sich bei der ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°-Struktur die Adsorbatstruktur alle 3 Adsorbatabstände [STU98, PAR00]. Wendet man obige Formel mit den Werten  $d_{\text{Substrat}}=0,2556$  und  $d_{\text{Adsorbat}}=\sqrt{19}/3 \cdot d_{\text{Substrat}}=0,3714$  nm auf diese Struktur an, ergibt sich folgende Winkelabhängigkeit (Abbildung 8.5).

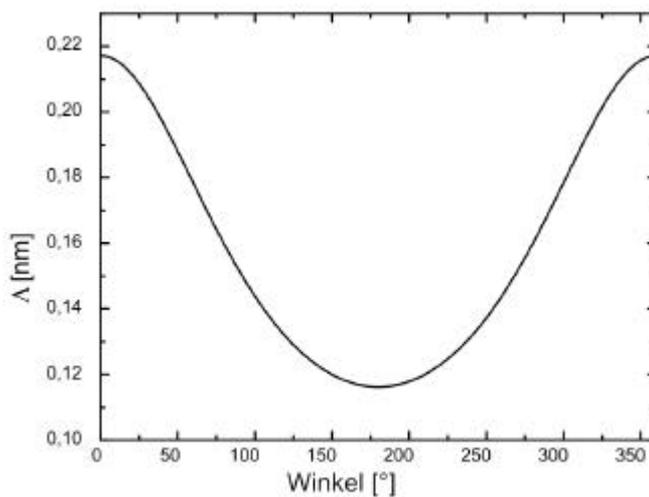


Abbildung 8.5:  
Winkelabhängigkeit der  
Moiréperiodizität von  
 $L$  nach [TON94]

Die eigentliche Periodizität der Moiréstruktur, nämlich  $3 \cdot 0,3714 \text{ nm} = 1,1142 \text{ nm}$  wird bei keinem Winkel erreicht. Dies wird verständlich, wenn der Ursprung der Gleichungen berücksichtigt wird. Laut Amidror [AMI00] beschreiben diese Formeln die Moiré-Bildung bei der Überlagerung zweier Strichgitter. Da es sich hierbei um lineare Strukturen handelt, muss dieser Sachverhalt auf zweidimensionale Punktgitter verallgemeinert werden, da die Linearität des Strichgitters eine wesentlicher Vereinfachung der Koinzidenzbedingung darstellt. Statt diesem Ansatz wird in dieser Arbeit ein anderer Weg zur Analyse der auftretenden Moirés verwendet, welcher im folgenden Abschnitt erläutert werden soll.

### 8.3 Simulation von Moiré-Strukturen

In Anlehnung an Abbildung 8.3 wurde eine Software entwickelt, die Kugelmodelle für Moiré-Strukturen erstellt. Hier werden sowohl die Substrat- als auch die Adsorbatschicht als Anordnungen von Kugeln betrachtet. Die horizontalen Positionen der Kugeln innerhalb der jeweiligen Lagen werden durch die Definition zweidimensionaler Basisvektoren festgelegt. Die beiden Kugellagen werden unter einem definierten Relativ-Winkel  $\varphi$  übereinander gelegt. Die vertikalen Positionen werden nun durch die geometrische Bedingung, dass jede Kugel der Adsorbatschicht auf der Substratschicht berührend aufliegt, variiert. Wie in Abbildung 8.6 zu sehen ist, ergibt sich hieraus eine zusätzlich Korrugation  $h$ , welche in Graustufen dargestellt werden kann.

Abbildung 8.6:  
Veranschaulichung  
der Simulations-  
prozedur

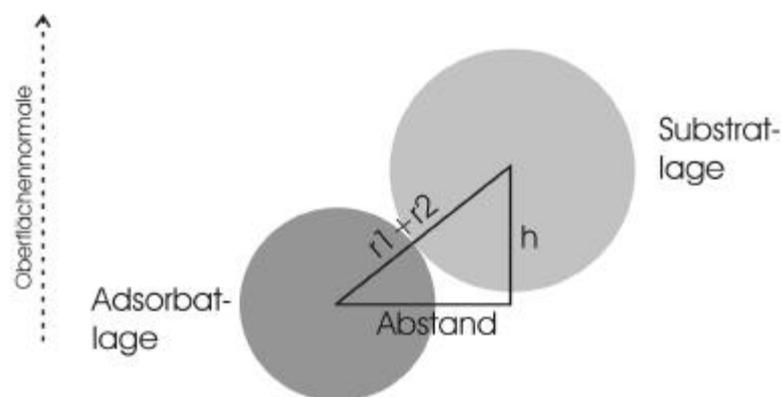


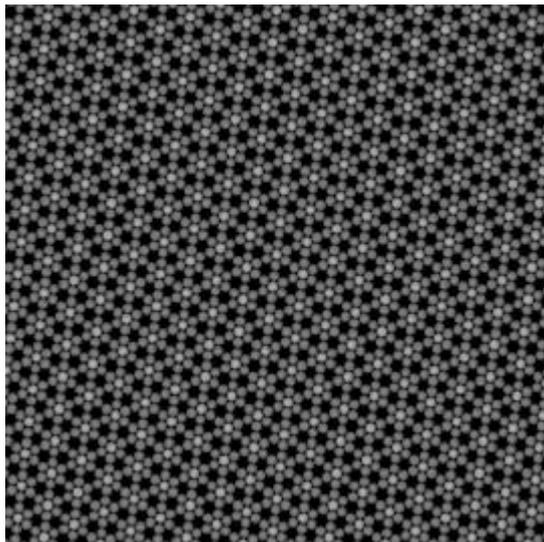
Abbildung 8.7 zeigt eine Visualisierung der in Abbildung 8.4 dargestellten  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich das Moirémuster nach jedem dritten Adsorbatatom wiederholt.

Mit Hilfe dieser Visualisierungsmethode können nun Moiré-Strukturen zum Vergleich mit gemessenen STM-Bildern erzeugt werden. Das hier beschriebene Verfahren stellt, wie bereits angedeutet, eine grobe Vereinfachung dar:

Es werden elektronische Effekte, die den Tunnelstrom beeinflussen könnten, ignoriert.

Die Annahme, dass die horizontalen Abstände konstant sind, ist nicht realistisch. In Wirklichkeit sagen Rechnungen auf Basis des SDW<sup>1</sup>-Modells eine zusätzliche, leichte Modulation der atomaren Abstände in der Horizontalen voraus [NOV77].

Trotz dieser Einschränkung stellt dieses Verfahren eine praktische Methode dar, die Eigenschaften einer nicht einfach kommensurablen Struktur zu veranschaulichen. Die charakteristischen Eigenschaften wie die Orientierung und die Translationsymmetrie des Moirés können durch das hier wiedergegebene Verfahren jedoch sehr gut beschreiben werden.



*Abbildung 8.7:  
Visualisierung der  
 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -  
Struktur*

---

<sup>1</sup> Static Distortion Waves

## 8.4 Algebraische Beschreibung von Koinzidenzstrukturen

Im Folgenden werden Atompositionen in einer Substratstruktur und in einer Adsorbatstruktur als zweidimensionale, hexagonale Punktgitter dargestellt. Legt man diese unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$  übereinander, so gilt im Falle der Koinzidenz beider Gitter die Gleichung (8.4). Die linke Seite von Gleichung (8.4) drückt das Substratgitter aus, wobei die Spaltenvektoren der Matrix für die Basisvektoren des Substratgitters stehen. Die Variable  $s$  stellt die Gitterkonstante des Substratgitters dar. Diese Matrix wird mit einem Vektor multipliziert, der die ganzzahligen Linearfaktoren  $m_s$ ,  $n_s$  enthält, welche das Substratgitter aufspannen. Auf der rechten Seite von Gleichung (8.4) befindet sich entsprechend das Adsorbatgitter ( $a$  stellt hier die Gitterkonstante dar), welches über eine Drehung um den Winkel  $\varphi$  mit dem Substratgitter verknüpft ist.

$$\begin{pmatrix} s & \frac{1}{2}s \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_s \\ n_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{j}) & \sin(\mathbf{j}) \\ -\sin(\mathbf{j}) & \cos(\mathbf{j}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a & \frac{1}{2}a \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_a \\ n_a \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

Obige Gleichung kann nach  $a$  und  $\varphi$  aufgelöst werden:

$$a = \frac{s \cdot \sqrt{(m_a^2 + m_a \cdot n_a + n_a^2)(m_s^2 + m_s \cdot n_s + n_s^2)}}{m_a^2 + m_a \cdot n_a + n_a^2} \quad (8.5)$$

$$\mathbf{j} = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3} \cdot (m_a \cdot n_s - n_a \cdot m_s)}{2 \cdot n_a \cdot n_s + 2 \cdot m_a \cdot m_s + n_a \cdot m_s + m_a \cdot n_s} \right) \quad (8.6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (8.5) und (8.6) können nun mögliche Koinzidenzstrukturen errechnet werden. Durch Variation der Linearfaktoren bei bekanntem Substratgitter erhält man Werte für  $a$  und  $\varphi$ , die mit der Messung verglichen werden können. Sollten diese Werte im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, erhält man somit einen Strukturvorschlag für die beobachtete Struktur. Allerdings muss bei einer großen Einheitszelle über sehr viele Werte  $m_a$ ,  $n_a$ ,  $m_s$ ,  $n_s$  iteriert werden. In Kombination mit den so gut wie immer vorhandenen Messungenauigkeiten durch die Driftverzerrung von STM-Bildern kommt es oft zu einer Vielzahl von möglichen Lösungen, wenn man nur die Werte  $a$  und  $\varphi$  berücksichtigt. Durch zusätzliche Berücksichtigung der Eigenschaften der beobachteten Moiré-Struktur kommen jedoch zwei zusätzliche Auswahlkriterien hinzu, welche die Menge der möglichen Strukturmodelle einschränken können: Die Periodizität des Moirés und der Winkel des Moirés in Bezug auf die atomare Korugation stellen wichtige weitere Strukturparameter dar, die aus den STM-Messungen entnommen werden können. Diese werden dann mit den Eigenschaften der aus dem algebraischen Modell berechneten Strukturen verglichen. Dies wird durch zwei Tatsachen erschwert:

Die Koinzidenzpunkte von Strukturen mit großer Koinzidenzlänge behalten in der Regel nicht alle Moiré-Reflexe (vergleiche Abbildung 8.7 mit Abbildung 8.8)

Die Gleichungen (8.2) und (8.3) liefern keine korrekte Beschreibung der Moiré-Strukturen

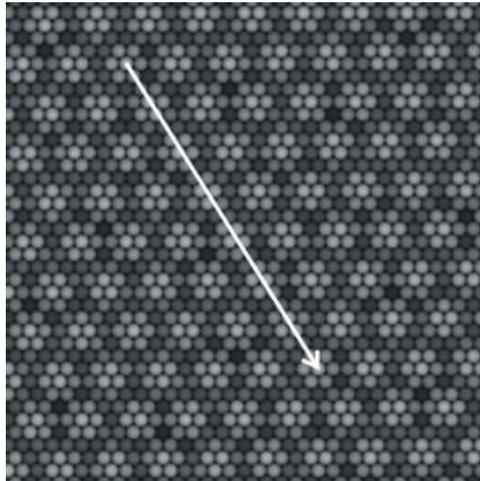
Deswegen wurden in dieser Arbeit Koinzidenzstrukturen mit Hilfe des im vorigen Abschnitt erläuterten Visualisierungsverfahrens berechnet.

Die Strukturparameter des Moirés werden dann aus den simulierten STM-Bildern abgelesen und können zum Vergleich mit den gemessenen Bildern herangezogen werden. Hierbei werden aus den jeweiligen Moiré-Mustern folgende Eigenschaften ermittelt:

Der Winkel um den das Moiré-Gitter gegen das Substratgitter verdreht ist (obige Abbildung zeigt den Fall, in dem das Moiré um gut  $2^\circ$  gegen das Adsorbatgitter verdreht ist).

Die Periodizität des Moirés. Wie obiges Beispiel zeigt, liegen auf der Koinzidenzlänge sieben Moiré-Reflexe. Setzt man den Abstand dieser Moiré-Reflexe in Relation zum interatomaren Abstand der Adsorbatstruktur, so ergibt sich ein Verhältnis von 3,50

*Abbildung 8.8:  
Visualisierung einer  
Koinzidenzstruktur.  
Der in der  
Abbildung  
abgebildete Pfeil  
stellt die  
Koinzidenzlänge  
dar.*



## Kapitel 9 Literaturverzeichnis

- [AMI00] I. Amidror, *The theory of the moiré phenomenon*, Kluwer Academic Publishers London, **2000**
- [ANG77] H. Angerstein-Kozłowska, J. Klinger, B.E: Conway, *Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep. II. Sequential reactions of adsorbed species*, J. Electroanal. Chem., 75 (1977) 45
- [ANG78] H. Angerstein-Kozłowska, B.E: Conway, J. Klinger, *Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep: Part III. Monolayer formation by nucleation and growth mechanism*, J. Electroanal. Chem., 78 (1978) 301
- [BAR61] J. Bardeen, *Tunnelling from many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett., 6 (1961) 57
- [BEN97] I. Benjamin, D. Evans, A. Nitzan, *Asymmetric tunneling through ordered molecular layers*, J. Chem. Phys. 106 (1997) 1291
- [BES96] F. Besenbacher, *Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1737
- [BOC] J.O'M. Bockris, S.U.M. Kahn, *Surface electrochemistry-a molecular level approach*, Plenum Press New York & London

- [BRA99] S. R. Brankovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Surfactant mediated electrochemical deposition of Ag on Au(111)*, *Electrochem. Sol. State. Lett.* 2 (9) (1999) 443
- [BRO00] P. Broekmann, *Atomare Struktur und Dynamik von Kupfer/Elektrolyt-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 2000
- [BRO01] P. Broekmann, M. Wilms, A. Spaenig, K. Wandelt, *Morphological aspects of sulfate-induced reconstruction of Cu(111) in sulphuric acid solution: in situ STM study*, *Progress in Surf. Sci.* 67 (2001) 59
- [BRO02] P. Broekmann, *Persönliche Mitteilung*
- [BRO99] P. Broekmann, M. Wilms, M. Krufft, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *In situ STM investigation of specific anion adsorption on Cu(111)*, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 307
- [BROCKHAUS] *Brockhaus Multimedial 2000*, Brockhaus Verlag, 2000
- [BRON91] I.N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, 1991
- [BUD96] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorentz, *Electrochemical phase formation and growth*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1996
- [CHE93] C.J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press. New York, 1993
- [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

- [COL94] V.L. Colvin, M.C. Schlamo, A.P. Alivisatos, *Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*, Nature, 370 (1994) 354
- [COO65] Cooley, Lewis, *The fast Fourier transform and its applications*, IEEE Transactions E-12, 1965
- [DUA03] X. Duan, Y. Huang, R. Argarwai, C.M Lieber, *Single-nanowire electrically driven lasers*, Nature 421 (2003) 241
- [GE95] M. Ge, A.A. Gewirth, *In situ atomic force microscopy of under- and overpotentially deposited cadmium on Cu(111)*, Surf. Sci. 324 (1995) 140
- [GEW97] A.A. Gewirth, B. K. Niece, *Electrochemical Applications of in situ scanning probe microscopy*, Chem. Rev. 97 (1997) 1129
- [GOM95] R. Gomez, H.S. Yee, G.M. Bommarito, J.M. Feliu, H.D. Abruna, *Anion effects and the mechanism of Cu UPD on Pt(111): X-ray and electrochemical studies*, Surf. Sci. 335 (1995) 101
- [HAL95] J. Halbritter, G. Repphuhn, S. Vinzelberg, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Tunneling mechanisms in electrochemical STM – distance and voltage spectroscopy*, Electrochim. Acta 40 (1995) 1385
- [HAM98] C.H. Haman, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage Wiley-VCH, (1998)
- [HAN] *Handbook of Chemistry and Physics*, 63<sup>rd</sup> Edition, Edt. Robert C. Weast, M.J. Astle, CRC Press, Boca Raton Florida

- [HAN83] W.N. Hansen, *The emersed double layer*, J. Electroanal. Chem, 150 (1983) 133
- [HEN94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner Stuttgart **1994**
- [HER98] E. Herrero, S. Glazier, H. Abruna, *X-ray and electrochemical studies of Cu UPD on Au(111) single-crystal electrodes in the presence of bromide*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 9825
- [HON98] Y.A. Hong, J.R. Hahn, H. Kang, *Electron transfer through interfacial water layer studied by scanning tunneling microscopy*, J. Chem. Phys. 108 (1998) 4367
- [HOT95] J. Hotlos, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Effect of trace amounts of Cl<sup>-</sup> in Cu underpotential deposition on Au(111) in perchlorate solutions: an in-situ scanning microscopy study*, Surf. Sci. 335 (1995) **129**
- [HUE02A] S. Hümam, *Anioneneinfluss auf die Unterpotentialabscheidung von Cadmium auf Cu(100) - eine in situ STM Studie*, Diplomarbeit Universität Bonn 2002
- [HUE02B] S. Hümam, J. Hommrich, K. Wandelt, *Underpotential deposition of cadmium, bei Thin solid films zur Veröffentlichung akzeptiert.*
- [IBM] <http://www.research.ibm.com/journal/rd/425/intro/html>
- [INU98] J. Inukai, Y. Osawa, K. Itaya, *Adlayer structures of chlorine, bromine and iodine on Cu(111) electrode in solution: In situ STM ex situ LEED studies*, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10034
- [ITA98] K. Itaya, *In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions*, Prog. Surf. Sci. 58 (1998) 121

- [JOV01] V.D. Jovic, B.M. Jovic, *Underpotential deposition of Cadmium onto Cu(111) and Cu(110) from chloride containing solutions*, J. Serb. Chem. Soc. 66 (2001) 345
- [KOL00] D.M. Kolb, *Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2387
- [KOL74] D.M. Kolb, M. Pryasnyski, H. Gerischer, *Underpotential deposition of metals and work function differences*, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 54 (1974) 25
- [KOL78] D.M. Kolb, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Wiley, 11 (1978) 125
- [KOL88] D. M. Kolb, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 92 (1988) 1175
- [KRU97A] M. Kruft, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Einkristallelektroden mit der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Universität Bonn, 1997
- [KRU97B] M. Kruft, B. Wohlmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Chloride adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HCl solutions*, Surf. Sci. 377 (1997) 601
- [LAY03] M. D. Lay, K. Varazo, N. Srisook and J.L. Stickney, *Cd underpotential deposition (upd) from a sulfate electrolyte on Au(111): studies by in situ STM and UHV-EC*, J. Electroanal. Chem., z.Z. im Druck (2003)

- [LEE02] J. Lee, I. Oh, S. Hwang, J. Kwak, *Scanning tunneling microscopy upon Au(111) in presence of chloride*, Langmuir 18 (2002) 8025
- [LIP93] J. Lipkowski, P.N. Ross, *Structure of electrified interfaces*, VCH Publishers (1993), S: 201
- [MAG91] O. M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Atomic structure of ordered copper adlayers on single-crystalline gold electrodes*, J. Vac. Sci. Technol. B, 9 (1991) 969
- [MAR00] F. Maroun, S. Morin, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Admetal-induced substrate surface restructuring during metal-on metal electrochemical deposition studied by in situ scanning tunneling microscopy*, Surf.Sci. 460 (2000) 249
- [MAR95] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, C.A. Lucas, I.M. Tidswell, P.N. Ross, *The effect of chloride on the underpotential deposition of copper on Pt(111)*, Surf. Sci. 355 (1995) 91
- [MAR97] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, C.A. Lucas, I.M. Tidswell, P.N. Ross, *The structure of adsorbed bromide concurrent with the underpotential deposition (UPD) of Cu on Pt(111)*, Surf. Sci. 372 (1997) 239
- [MAY85] T. Mayer Kuckuk, *Kernphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart 1985
- [MIC01] X. Michalet, F. Pinaud, T.D. Lacoste, M. Dahan, M.P. Bruchez, A.P. Alivisatos, S. Weiss, *Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application in biological labelling*, Single Molecules, Wiley-VCH, 2 (2001) 261

- [MIC92] R. Michaelis, M. S. Zei, R. S. Zhai, D. M. Kolb, *The effect of halides on structure of copper underpotential-deposited onto Pt(111): a low-energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy study*, J. Electroanal. Chem., 339 (1992) 229
- [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) 10021
- [MOF99] T.P. Moffat, *Scanning tunneling microscopy studies of metal electrodes*, Electroanal. Chem. 21 (1999) 211
- [MOT93] K. Motai, T. Hashizuma, H. Lu, D. Jeon, T. Sakurai, H.W. Pickering, *STM measurements of the Cu(111) 1x1 Surface and its exposure to chlorine and sulfur*, Appl. Surf. Sci, 67 (1993) 246
- [NIM98] Nimtz G., *Superluminal signal velocity*, Ann. Phys., vol.7, no.7- 8, (1998), 618
- [NOV77] A.D. Novaco, *Orientational epitaxy-the orientational ordering of incommensurate structures*, Phys. Rev. Lett, 38 (1977) 1286
- [ODA96] I. Oda, Y. Shingaya, H. Matsumoto, M. Ito, *Upd mechanisms of copper and thallium on a Pt(111) electrode studied by in situ IRAS and EC-STM*, J. Electroanal. Chem 409 (1996) 95
- [PAD03] D. Padhi, S. Gandikota, HB. Nguyen, C. McGuirk, S. Ramanathan, J. Yahalom, G. Dixit, *Electrodeposition of copper-tin alloy thin films for microelectronic applications*, Electrochim. Acta 48 (8) (2003) 935

- [PAN93] J. Pan, T.W. Jing, S.M. Lindsay, *Nonexponential tunneling in water near an electrode*, J. Phys. Chem. **98** (1993) 4205
- [PAR00] Z. Park, *Zum Einfluß von Anionen und Oberflächensammensetzung an der Fest-Flüssig- Grenzfläche*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**
- [PAU98] M. Paunovic, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley and Sons New York, **1998**
- [RAB98] W. Raberg, *Untersuchung zur Rastersondenmikroskopie an Oberflächen niederdimensionaler, quasi-kristalliner und amorpher Festkörper*, Shaker Verlag Aachen, **1998**
- [RIC95] F. Richarz, B. Wohlmann, U. Vogel, H. Hoffschulz, K. Wandelt, *Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys*, Surf. Sci. **335** (1995) 361
- [SAN02] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *Formation Process of a Cu-Zn surface alloy on Cu(111) investigated by STM*, J.Phys.Chem. B., **106** (2002) 7627
- [SAS91] K. Sashikata, N. Furuya, K. Itaya, *In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition of copper on platinum(111) in sulfuric acid solutions*, J. Electroanal. Chem., **316** (1991) 361
- [SCH58] M. Schütze, *Feinreinigung von Gasen mit einem hochaktiven Kupferkatalysator*, Angew. Chem. **70** (1958) 97

- [SCH95] M. Schmidt, *Ein neuer methodischer Ansatz zur Untersuchung des Wachstums metallischer Filme: Kombination von Austrittsarbeitsmessungen und Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Universität Bonn, 1995
- [SCH96] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden (1996)
- [SCH97A] W. Schindler, O. Scheider, J. Kirschner, *Electrodeposition of ultrathin magnetic films of Fe and Co*, J. Appl. Phys. 81 (1997) 3915
- [SCH97B] W. Schindler, J. Kirschner, *Ultrathin magnetic films: Electrochemistry versus molecular-beam epitaxy*, Phys. Rev. B 55 (4) (1997) 55
- [SCH97C] J. Schneider, *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Pd/Graphit - Trägerkatalysatoren*, Diplomarbeit, Universität Bonn (1996)
- [SHI02] M. Shima, L. Salamanca-Riba, R.D. McMichael, TP. Moffat, *Magnetic properties of ultrathin laminated Co/Cu films prepared by electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 149 (9) (2002), C439
- [SIE99] K. Sieradzki, S.R. Brankovic, N. Dimitrov, *Electrochemical defect-mediated thin-film growth*, Science 284 (1999) 138
- [SPE98] S. Speller, S. Degroote, J. Dekoster, G. Langouche, J.E. Ortega, A. Nürmann, *Low-temperature deposition of Co on Cu(111): effects on step etching*, Surf.Sci., 405 (1998) L542

- [SRI66] S. Srinivasan, E. Gileadi, *The potential-sweep method: A theoretical analysis*, *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 321
- [STA02] G. Staikov, *Mitteilung auf dem 68ten AGEF Seminar „Structure and reactivity at solid/liquid interfaces“*, Jülich 2002
- [STU98] C. Stuhlmann, Z. Park, C. Bach, K. Wandelt, *An ex-situ study of Cd underpotential deposition on Cu(111)*, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 993
- [STU99] C. Stuhlmann, H. Hoffschulz, *Properties of bimetallic electrodes: Spectroscopic characterisation and electrocatalysis*, *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc. New York (1999) 805
- [SUG92] D.W. Suggs, I. Villegas, B.W. Gregory, J.L. Stickney, *Formation of compound semiconductors by electrochemical atomic layer epitaxy*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 886
- [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
- [SUG95] D.W. Suggs, A.J. Bard, *Scanning tunneling microscopic study with atomic resolution of dissolution of Cu(100) in aqueous chloride solutions*, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 8349
- [TAO00] N.J. Tao, C.Z. Li, H.X. He, *Scanning tunneling microscopy applications in electrochemistry-beyond imaging*, *J. Electroanal. Chem.*, **492** (2000) 81

- [TER] J. Tersof, D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B 31 (1985) 805
- [TID95] I.M. Tidswell, C.A. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surface-structure determination using anomalous x-ray scattering: Underpotential deposition of copper on Pt(111)*, Phys. Rev. B 51 (1995) 10205
- [TON92] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.W. Melroy, D. Yee, L.B. Sorensen, *Superstructures of Pb monolayers electrochemically deposited on Ag(111)*, Phys. Rev. B 45 (1992) 9362
- [TON94] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.W. Melroy, D. Yee, L.B. Sorensen, *Reply to "Comment on 'Superstructures of Pb monolayers electrochemically deposited on Ag(111)'"*, Phys. Rev. B 49 (1994) 7795
- [TRA75] S. Trasatti, *Effects of anions on the potentials of zero charge of metals*, J. Phys. Chem. 79 (22) (1975) 2452
- [TRA77] S. Trasatti, in H. Gerischer and C.W. Tobias *"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"*, Vol. 10, Wiley 1977, 213
- [VAU95] A. Vaught, T.W. Jing, S.M. Lindsay, *Nonexponential tunneling in water near an electrode*, Chem. Phys. Lett. 236 (1995) 306
- [VOG96] M.R. Vogt, F.A. Möller, C.M. Schilz, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Adsorbate induced step faceting of Cu(100) – electrodes in HCl*, Surf. Sci. 367 (1996) L33

- [VOG98] M.R. Vogt, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulphuric and hydrochloric acid solution*, Surf. Sci. **399** (1998) 49
- [VRI 95] P. L. DeVries, *Computerphysik*, Spektrum Verlag Heidelberg Berlin Oxford, **1995**
- [WAL96] W.K. Walter, D.E. Manolopoulos, R.G. Jones, *Chlorine adsorption and diffusion on Cu(111)*, Surf. Sci. **348** (1996) 115
- [WED97] Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley VCH, (1997)
- [WIE94] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*, Cambridge University Press, **1994**
- [WIL98] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *In-situ STM investigation of adsorbate structures on Cu(111) in sulfuric acid solutions*, Surf. Sci., **416** (1998) 121
- [WIL99A] M. Wilms, *Potentiodynamische Rastertunnelmikroskopie an Fest/Flüssig-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 1999
- [WIL99B] M. Wilms, M. Kruft, G. Bermes, K. Wandelt, *A new and sophisticated electrochemical scanning tunnelling microscope design for the investigation of potentiodynamic processes*, Rev. Sci. Instrument., **70** (1999) 3641
- [WOH96] B. Wohlmann, *Elektrochemische und oberflächenspektroskopische Messungen an wasserstoffaktiven Elektroden*, Dissertation, Universität Bonn, 1996

- 
- [WU01] H.C. Wu, S.L. Yau, *In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition of lead on Cu(100) in sulphuric acid solutions*, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 6965
- [WU95] S. Wu, J. Lipkowski, T. Tyliczak, A.P. Hitchcock, *Effect of anion adsorption on early stages of copper electrocrystallization at Au(111) surface*; Prog. Surf. Sci., 50 (1995) 227
- [YEE94] D.Yee, L. B. Sorensen, *Comment on "Superstructures of Pb monolayers electrochemically deposited on Ag(111)"*, Phys. Rev. B 49 (1994) 7793

