

**Elektrochemische Präparation ultradünner Cadmiumsulfid- und
Cadmiumiodid-Filme auf niedrigindizierten
Kupfereinkristallelektroden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

**der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-
Universität Bonn**

vorgelegt von

Sascha Hümann

aus

Andernach

Bonn 2007

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

1. Referent: Prof. Dr. Dr. Klaus Wandelt
2. Referent: Prof. Dr. Helmut Baltruschat

Tag der Promotion: 14.12.2007

Erscheinungsjahr: 2008

„Omnium rerum principia parva sunt.”

— Der Ursprung aller Dinge ist klein. —

(Marcus Tullius Cicero, De finibus)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	11
Kapitel 1.....	15
Struktursensitive Methoden	15
1.1 Beugungsmethoden (reziproker Raum).....	15
1.1.1 Experimentelle Methoden der Oberflächenröntgenbeugung.....	15
1.1.1.1 Qualität einer Röntgenstrahlungsquelle.....	17
1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung.....	18
a) Streuung an einem Elektron.....	18
b) Streuung an einem Atom	19
c) Streuung an einem Kristall.....	20
d) Streuung an Oberflächen und ultradünnen Filmen.....	21
1.1.1.3 Strukturanalyse und Simulation.....	30
a) Struktursimulation und Strukturverfeinerung.....	33
b) Integrierte Intensitäten und Korrekturterme.....	34
1.1.2 Low Energy Electron Diffraction (LEED).....	39
1.2 Mikroskopie (real Raum).....	43
1.2.1 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie.....	43
1.2.1.1 Der Tunneleffekt.....	43
1.2.1.2 Die Rastertunnelmikroskopie.....	45
1.2.1.3 Die in-situ Rastertunnelmikroskopie.....	47
Kapitel 2	49
Chemisch sensitive Methoden.....	49
2.1 Elektronenspektroskopie.....	49
2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	49
2.1.1.1 Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.....	50
2.1.1.2 Qualitative Analyse.....	52
2.1.1.3 Quantitative Analyse.....	53
2.1.1.4 Auswertung der Spektren.....	54
2.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).....	56
Kapitel 3	59
Elektrochemische Methoden.....	59
3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche.....	59
3.2 Zyklische Voltammetrie.....	66
3.3 Einige Grundüberlegungen zur Unter- und Überpotentialabscheidung	69
Die Überpotentialabscheidung.....	69
Die Unterpotentialabscheidung.....	70
Kapitel 4.....	73
Experimenteller Aufbau der verschiedenen Messapparaturen und experimentelle Vorbereitungen.....	73
4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung.....	73
4.2 Experimenteller Aufbau des Solid-Liquid-Analysis-Systems (SoLiAS) bei BESSY II	78

4.3 Experimenteller Aufbau des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops (ECSTM)...	82
4.3.1 Das elektrochemische STM.....	82
4.3.2 Herstellung der Tunnelspitzen.....	87
4.4 Präparation der Cu-Einkristalle durch Elektropolitur.....	88
Kapitel 5.....	89
Charakterisierung der Substrate	89
Die Cu(111)-Elektrode.....	90
Die Cu(100)-Elektrode.....	90
5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111).....	91
5.1.1 Elektrochemische Charakterisierung.....	91
5.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	92
5.1.3 LEED	96
5.1.4 Photoelektronenspektroskopie.....	97
5.2 Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung auf Sulfat auf Cu(111)	103
5.3 Iodid auf Cu(111).....	105
5.3.1 Elektrochemische Charakterisierung	105
5.3.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	106
5.3.3 Photoelektronenspektroskopie – Cu(111) / Iod	109
5.4 Chlorid auf Cu(100).....	122
5.4.1 Elektrochemische Charakterisierung	123
5.4.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	124
5.4.3 In-situ Röntgenbeugung	125
5.5 Iodid auf Cu(100).....	132
5.5.1 Elektrochemische Charakterisierung	132
5.5.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	133
5.5.3 Photoelektronenspektroskopie.....	137
5.5.4 LEED.....	147
5.5.5 In-situ Röntgenbeugung	150
5.6 Sulfid auf Cu(100).....	154
5.6.1 Elektrochemische Charakterisierung	154
5.6.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	156
5.6.3 Photoelektronenspektroskopie	161
Kapitel 6.....	169
Cu(111) – Sulfid – Cadmium.....	169
6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium.....	171
6.1.1 Elektrochemische Charakterisierung	171
6.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	173
6.1.2.1 Reihenfolge - Cu(111) / Sulfid / Cadmium / Sulfid.....	173
6.1.2.2 Reihenfolge - Cu(111) / Cadmium / Sulfid.....	183
6.1.3 Photoelektronenspektroskopie	184
Kapitel 7.....	195
7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium.....	195
7.1.1 Elektrochemische Charakterisierung	195
7.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	197
7.1.3 Photoelektronenspektroskopie	204

Zusammenfassung	213
Anhang	217
Das Synchrotron.....	217
Abbildungsverzeichnis.....	221
Tabellenverzeichnis.....	228
Literaturverzeichnis.....	229
Danksagung.....	235
Lebenslauf.....	237

Einleitung

Die elektrochemische Metallabscheidung ist ein technologischer Prozess, der in der Oberflächenveredlung nicht mehr wegzudenken ist. Zum Beispiel schützen galvanisch erzeugte Schichten Metalle vor Korrosion oder werden auch nur aus ästhetischen Gründen aufgebracht, z.B. Verchromung von Metallen oder Kunststoffteilen in der Automobilindustrie. Auch für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen gewinnen elektrochemische Verfahren zunehmend an Bedeutung. Sie haben den Vorteil gegenüber den aufwändigeren Vakuummethoden zur Präparation von ultradünnen Metallschichten, dass sie unter einfach zu handhabenden Bedingungen arbeiten und nur hochreiner Chemikalien bedürfen. Um allerdings die herkömmlichen Methoden wie Molekularstrahlepitaxie oder Abscheidung aus der Gasphase durch elektrochemische Verfahren zu ergänzen oder zu ersetzen, ist es unerlässlich, zunächst die grundlegenden Vorgänge an den Elektroden (der fest/flüssig-Grenzfläche) zu verstehen.

Im allgemeinen wird bei Metalldepositionen das spätere Wachstumsverhalten von den ersten Schritten der Metalladsorption an der Phasengrenze stark geprägt. Die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Metallen bietet die Möglichkeit, dieses Anfangsstadium der Metallabscheidung systematisch zu untersuchen. Zahlreiche bisherige Untersuchungen haben einen stark strukturierenden Einfluss der Anionen auf das Substrat gezeigt. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit man durch Variation des Anions die Struktur eines UPD-Films beeinflussen kann.

Die Rastersondenmikroskopie ist eine noch relativ junge Methode zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen an solchen Phasengrenzen. 1981 stellten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erstmals den Prototyp ihrer bei der IBM in Zürich entwickelten Erfindung des Rastertunnelmikroskops vor [Bin81][Bin82][Bin83], wofür sie im Jahr 1986 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurden [Bin87a][Bin87b]. Diese Technologie ermöglichte erstmals die Beobachtung von Oberflächenstrukturen (lokal im realen Raum) außerhalb eines Vakuums an Luft oder sogar in Flüssigkeiten, die kleiner sind als die licht-mikroskopisch erfassbaren. Da das detektierende System hierbei elektrische Ströme registriert, beschränkt sich die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie jedoch auf elektrisch leitende (bzw. halbleitende) Proben.

In der Oberflächenanalytik hat sich, nicht zuletzt auf Grund der rasanten Entwicklung der Leuchtstärke moderner Röntgenstrahlungsquellen (siehe Abbildung 1.1.1), auch Röntgenbeugung etabliert. Dabei findet diese nicht nur im UHV Verwendung, sondern auch in nasschemischen Systemen. In der Literatur wird eine Vielzahl von fest-flüssig Systemen beschrieben [Tid93].

Den integralen ex-situ Messmethoden (z.B. Röntgenbeugung) war es möglich, periodische Oberflächenstrukturen aufzuklären. Liegen allerdings Oberflächendefekte vor, die für viele elektrochemische Vorgänge von entscheidender Bedeutung sind, versagen diese Methoden. Genau diese Strukturinformationen werden durch die Rastertunnelmikroskopie zugänglich und ermöglichen eine Charakterisierung der atomaren Oberflächenmorphologie.

Einleitung

Halbleiter gehören zu den wichtigsten Grundstoffen zur Herstellung von elektronischen Bauelementen der modernen Welt. Der Trend geht dabei zu fortschreitender Miniaturisierung der Bauelemente und zur Erhöhung der Integrationsdichte. Die Frage ist nun, welche Eigenschaften besitzt eigentlich ein Halbleiter, wenn er nur noch aus ein paar hundert Atomen besteht und wie verändern sich seine Eigenschaften in Abhängigkeit von der Atomanzahl. So kann man z.B. unterschiedlich große CdSe-Nanopartikel in Lösung mit UV-Licht zur Emission von Licht verschiedener Wellenlänge anregen. Cd als ein Gruppe II-Element stellt eine wichtige Komponente in der Gruppe der Verbindungshalbleiter dar. Die häufigsten Vertreter der Verbindungshalbleiter sind Verbindungen der Gruppen II und VI, z.B.: CdSe, CdS, CdTe, ZnS, HgS. Wichtig sind auch III/V-Verbindungen wie z.B.: InP, InAs, GaAs, GaN.

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Cadmiumsulfid-Verbindungsbildung auf Cu(111) mittels des von Stickney [Sug92] etablierten ECALE-Verfahrens vorgestellt. Dabei werden auch die Unterschiede bei Veränderung der ECALE Startbedingungen aufgezeigt. Desweiteren werden die Grenzen der ECALE- Methode deutlich.

Ein detaillierter Einblick in die Deposition von Iod auf einkristallinen Cu-Oberflächen wird gegeben, um die sich daran anschließende Cd-UPD zu verstehen.

Diese Messungen stehen im engen Zusammenhang mit Arbeiten auf Cu(111)- und Cu(100)-Oberflächen in sulfidhaltiger [Spa04a] und iodidhaltiger Lösung [Hos03][Obl03] und bauen auf den Erkenntnissen zur Cd-UPD auf Cu(111) und Cu(100) aus sulfat- und chloridhaltigem Elektrolyt [Hom02][Hue02][Hue03] auf.

Allgemeiner Teil

Im allgemeinen Teil (Kapitel 1 bis 4) werden zunächst Einblicke in die methodischen Grundlagen und die jeweilig verwendeten apparativen Aufbauten gegeben. Es wird jeweils eine kurze Einführung in die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden und die entsprechende Theorie gegeben. Für ausführlichere Beschreibungen der einzelnen Methoden wird jedoch auf weiterführende Literatur verwiesen. Die genaue Gliederung ist wie folgt:

Kapitel 1: Struktursensitive Methoden

Die Beschreibung der struktursensitiven Methoden beinhaltet sowohl die Beugungsmethoden (reziproker Raum, siehe Kapitel 1.1), als auch die Mikroskopie (realer Raum, Kapitel 1.2). Im Kapitel 1.1 werden die verschiedenen Beugungsmethoden, beginnend mit einer detaillierten Einführung in die Oberflächenröntgenbeugung und anschließender kurzen Einführung in LEED¹, vorgestellt. Kapitel 1.2 befasst sich mit den Grundlagen der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie (ECSTM)².

Kapitel 2: Chemisch sensitive Methoden

Die chemisch sensitiven Messmethoden beinhalten eine Einführung in die Elektronenspektroskopie, die sich aufteilt in die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Kapitel 3: Elektrochemische Methoden

Zunächst wird ein Einblick in die fest/flüssig-Phasengrenze gegeben. Anschließend wird das Prinzip der zyklischen Voltammetrie erläutert. Es schließen sich Informationen zum Substrat und der Unter-/Überpotentialabscheidung an.

Kapitel 4: Experimenteller Aufbau

Der Schluss des allgemeinen Teils ist den apparativen Aufbauten gewidmet.

1 LEED = Low Energy Electron Diffraction

2 ECSTM = Electrochemical Scanning Tunneling Microscope

Auswertung der Messergebnisse

Kapitel 5: Charakterisierung der Substrate

Beginnend mit einer kurzen Vorstellung der für die Untersuchungen verwendeten Substrate (Cu(111) und Cu(100)) werden anschließend die Wechselwirkungen der verwendeten Grundelektrolytsysteme (HCl bzw. H_2SO_4) mit dem Substrat beschrieben (5.1 Cu(111)/Sulfat, 5.4 Cu(100)/Chlorid und 5.6 Cu(100)/Sulfat). Des Weiteren wird der Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung auf eine anionenbedeckte Cu-Oberfläche vorgestellt (5.2 Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung auf das System Sulfat auf Cu(111)/Sulfid/Cadmium).

Die Strukturänderungen bei Veränderung des zu adsorbierenden Anion, z.B. der Austausch gegen stärker adsorbierende Anionen wie Sulfid und Iodid (5.1 Cu(111)/Sulfat-Sulfid, 5.3 Cu(111)/Iodid, 5.5 Cu(100)/Iodid und 5.6 Cu(100)/Sulfat-Sulfid) werden im Detail vorgestellt und analysiert.

Kapitel 6: Cu(111) – Sulfid - Cadmium

Es werden Untersuchungen zur Cd-UPD aus schwefelsaurer Lösung auf Cu(111) und dem sulfidvorbedeckten Cu(111)-Substrat vorgestellt und miteinander verglichen. Die so jeweils erhaltenen Strukturen werden gezeigt und entsprechende Strukturmodelle diskutiert. Desweiteren wird das ECALE³-Verfahren erläutert und dessen praktische Umsetzbarkeit diskutiert.

Kapitel 7: Cu(111) – Iod - Cadmium

Hier wird die Cd-UPD aus iodidhaltiger, schwefelsaurer Lösung als Funktion des angelegten Potentials im Detail analysiert. Die erhaltenen Strukturen werden vorgestellt und entsprechende Strukturmodelle diskutiert.

Zusammenfassung

Zum Schluss folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein kurzer Ausblick. Der Gesamtumfang der Rohdaten beläuft sich auf 12 CD-ROMs zu je ca. 600 MB. Daraus können nur wenige, ausgewählte Stellvertreter exemplarisch aufbereitet und wiedergegeben werden. Das ist ein Problem der Rastersondenmikroskopie, denn die Information über ein (unbekanntes) System lässt sich nur aus der Gesamtheit der Aufnahmen und dem Verhalten bei wechselnden Parametern wie Scanrichtung oder Aufnahmegeschwindigkeit gewinnen.

3 engl.: electrochemical atomic layer epitaxy

Kapitel 1

Struktursensitive Methoden

1.1 Beugungsmethoden (reziproker Raum)

1.1.1 Experimentelle Methoden der Oberflächenröntgenbeugung

Seit der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen durch Knipping, Friedrich und von Laue [Lau13]⁴ hat sich die Röntgenbeugung als eine der wichtigsten Methoden in der Analyse von 2-D und 3-D Kristallstrukturen etabliert [Als01][Gun94][Kit96][War90].

Ein Teilaspekt dieser Arbeit besteht in der Strukturanalyse von elektrochemisch präparierten Oberflächen und deren ultradünnen Anionen- und Kationenadsorptionsschichten auf atomarer Längenskala durch Oberflächenröntgenbeugung⁵.

Das Kernproblem bei derartigen Röntgenexperimenten besteht in der geringen Anzahl von Oberflächenatomen im Vergleich zu den Volumenatomen, die zum Streuprozeß beitragen. Hinzu kommt der sehr kleine, totale Streuquerschnitt von Röntgenphotonen bei der Streuung am Elektron, vgl. Gleichung 1.5. Daher war die Entwicklung der Oberflächenröntgenbeugung von der Entwicklung von Röntgenstrahlungsquellen mit hoher Brillanz und Intensität abhängig. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung seit den 80-iger Jahren wurden Strukturuntersuchungen an Oberflächen möglich [Rob92]. Die Oberflächenempfindlichkeit bei Röntgenbeugungsexperimenten wird durch Messung unter streifendem Einfall⁶ erhöht [Als01][Dos92][Hol98].

In den folgenden Abschnitten werden alle wesentlichen theoretischen und experimentellen Aspekte vorgestellt werden, die für die Oberflächenbeugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit relevant sind.

4 Physik Nobelpreis 1914 – Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen

5 engl. surface x-ray diffraction

6 engl. GID grazing incidence diffraction

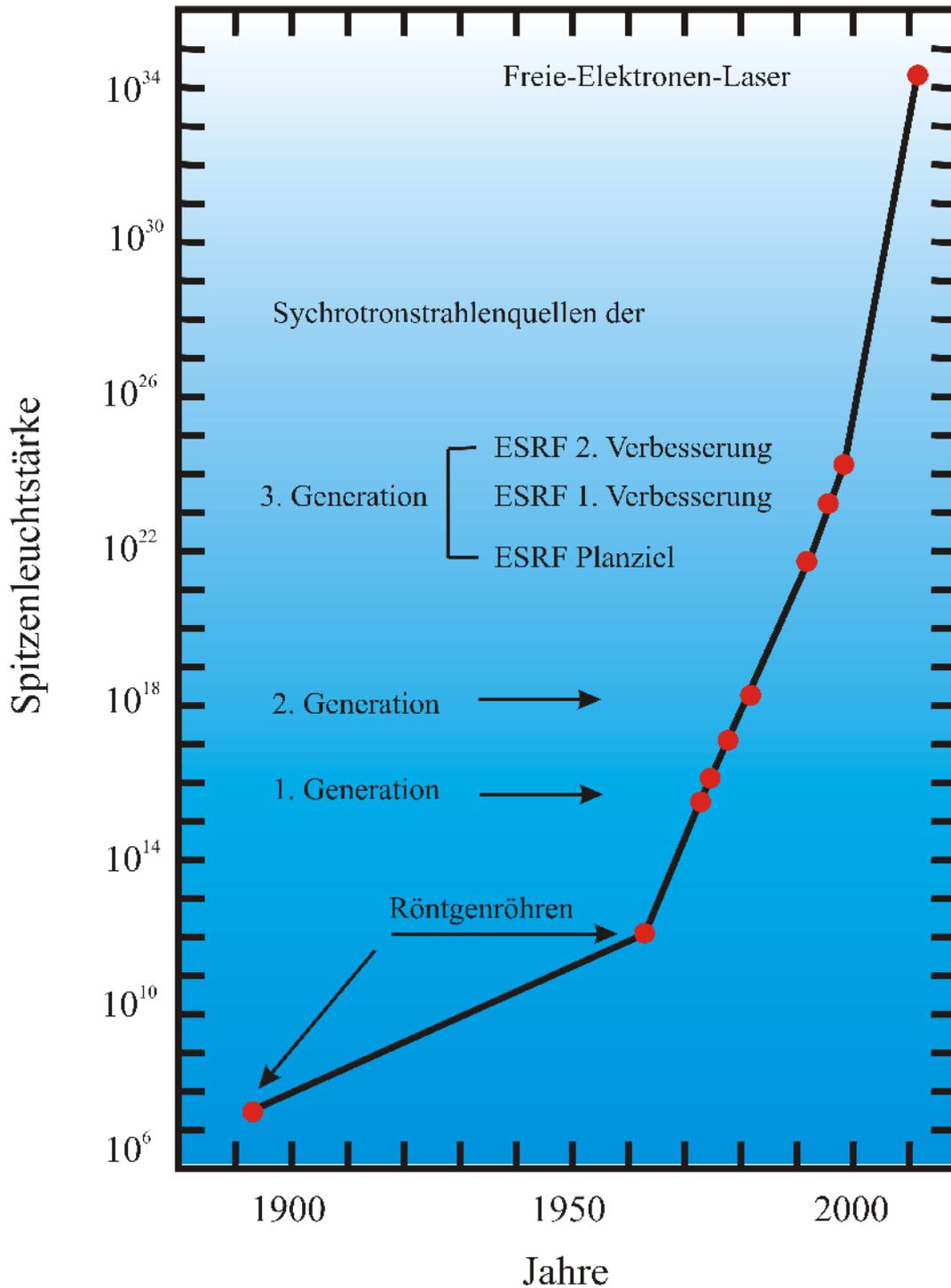


Abbildung 1.1: Die Entwicklung der Quellen für Röntgenstrahlung zeigt, wie rasant sich die Leuchtstärke seit der Entdeckung der Synchrotronstrahlung an Teilchenbeschleunigern erhöht hat. Die Entwicklung des neuen Röntgenlasers bei DESY setzt diesen Aufwärtstrend fort. (ESRF: Europäische Synchrotronstrahlungsquelle in Grenoble). Quelle: www.desy.de

1.1.1.1 Qualität einer Röntgenstrahlungsquelle

Für die Beschreibung einer Strahlungsquelle werden in der Regel die Größen Fluss und Brillanz verwendet. Der Fluss (F)

$$Fluß = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{s \cdot 0.1 \text{ Bandbreite } 1A} \quad (1.1)$$

beschreibt die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde in einem Energieintervall von 0.1% um die verwendete Photonenenergie normiert auf einen Strahlstrom von 1 Ampère [A] emittiert werden. Für Experimente mit einer hohen Ortsauflösung ist dieses jedoch nicht ausreichend, da hier auch die transversale Ausdehnung und die Divergenz des Strahles möglichst klein (punktförmig) sein sollen. Diesen Notwendigkeiten wird bei der Definition der Brillanz Rechnung getragen

$$Brillanz = \frac{F}{4 \pi^2 \epsilon_x \epsilon_y} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{s (\text{mm mrad})^2 0.1 \text{ Bandbreite } 1A} \quad (1.2)$$

Es werden sowohl die Strahldimensionen als auch die Winkeldivergenz berücksichtigt. Um eine möglichst hohe Brillanz erreichen zu können, müssen die Emittanzen⁷ ϵ_x und ϵ_y klein sein.

Die unterschiedliche Brillanz bzw. die Spitzenleuchtstärke von Strahlungsquellen, sowie deren historische Entwicklung ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die vierte Generation von Röntgenquellen, sogenannte Freie-Elektronen-Röntgenlaser (XFEL), werden die besten, derzeit verfügbaren Quellen um einige Größenordnungen bzgl. der Brillanz übertreffen.

⁷ Einheit [mm mrad]

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Im Folgenden soll die Streuung an einem Elektron, Atom und Kristall kurz zusammengefasst werden. Eine detaillierte Beschreibung der kinematischen und dynamischen Streutheorie findet sich in zahlreichen Lehrbüchern [Als01][Dos92][Gun94][Hol98][War90].

a) Streuung an einem Elektron

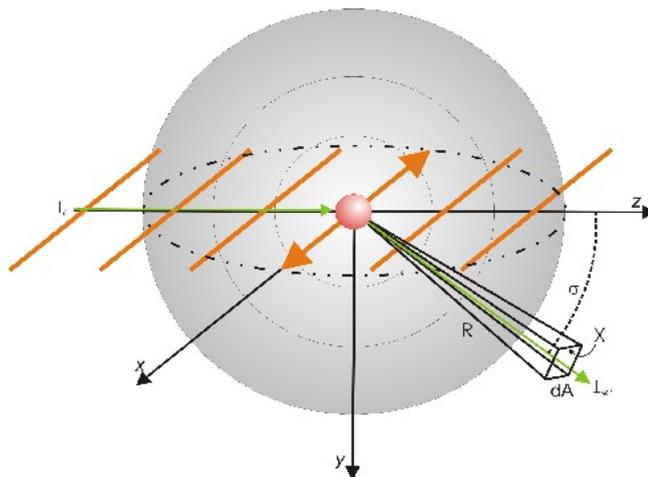


Abbildung 1.1.1: Klassische Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlen an einem Elektron [Als01]

Für die Herleitung der Streueigenschaften eines Elektrons wird eine ebene, elektrische Welle verwendet. Das Elektron führt im elektrischen Feld eine erzwungene Schwingung aus und strahlt eine sphärische Welle (Abbildung 1.1.1) der gleichen Frequenz ab. Die am Elektron gestreute Intensität I_{sc} ist

$$(1.3) \quad I_{sc} = I_0 \Delta \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right),$$

dabei ist I_0 der Fluss des einfallenden Strahles, $\Delta \Omega = dA/R^2$ die Raumwinkelakzeptanz des Detektors und $d\sigma/d\Omega$ der differentielle Streuquerschnitt. Der Streuquerschnitt ist definiert als [Als01]

$$(1.4) \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{\text{Anzahl der gestreuten Photonen pro Sekunde in } \Delta \Omega}{I_0 \Delta \Omega}$$

Der totale Streuquerschnitt

$$(1.5) \quad \sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2 = 0.665 * 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0.665 \text{ barn}$$

ergibt sich aus der Integration des differentiiellen Streuquerschnittes über den gesamten Raumwinkel 4π . Im Folgenden wird die Streuung in den Raumwinkel $\Delta \Omega$ betrachtet.

b) Streuung an einem Atom

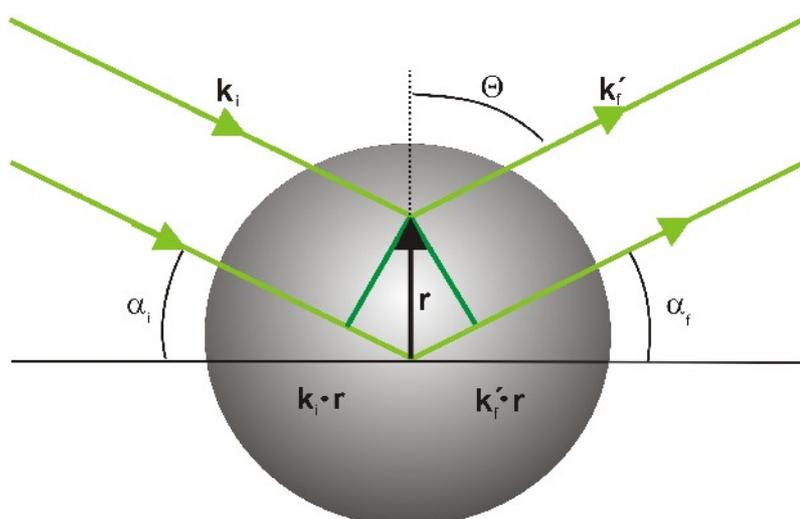


Abbildung 1.1.2: Streuung an einem Atom; einfallender Wellenvektor k ; gestreuter Wellenvektor k' [Als01].

Die Streuung eines monochromatischen Röntgenstrahls an einem Atom wird durch den komplexen Atomformfaktor $f(\vec{q}, E)$ beschrieben, der durch die Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ gegeben ist. Bei der Streuung an zwei unterschiedlichen Volumenelementen derselben Elektronendichteverteilung zeigen die gestreuten Wellen einen Phasenunterschied von [Als01]

$$\Delta\Gamma(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k}') * \vec{r} = \vec{q} * \vec{r} \quad (1.6)$$

Der Impulsübertrag \vec{q} definiert sich aus $|\vec{q}| = 2|\vec{k}|\sin(\frac{2\Theta}{2}) = (\frac{4\pi}{\lambda})\sin(\frac{2\Theta}{2})$, wobei 2Θ der Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' ist. Den Atomformfaktor $f_0(\vec{q})$ erhält man durch Integration der Elektronendichte in Abhängigkeit von der Phasendifferenz.

$$f_0(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.7)$$

Die Streuamplitude eines Atoms lautet

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{r_0}{R} f_0(\vec{q}), \quad (1.8)$$

wobei r_0 den klassische Elektronenradius, R den Abstand zum Beobachter und A_0 die Amplitude der einfallenden Welle darstellen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden bei Energien durchgeführt, die es erlauben Dispersions- und Absorptionskorrekturen für den Atomfaktor

$$f(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(E) + i f''(E) \quad (1.9)$$

zu vernachlässigen.

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

c) Streuung an einem Kristall

Betrachtet man einen dreidimensionalen Kristall mit den Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ parallel zu den Achsen x, y, z des Koordinatensystems, so kann die Position eines jeden Atoms durch den Vektor \vec{R}_n dargestellt werden.

$$(1.10) \quad \vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Die Streuamplitude A des Kristalls mit N_i Atomen ($i = 1, 2, 3$) in Richtung x, y, z setzt sich zusammen aus

$$(1.11) \quad A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{1}{R} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q}(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)}$$

Dabei ist R der Abstand zum Detektor, A_0 die Amplitude der einfallenden Welle und

$$(1.12) \quad F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_C} f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}r_j}$$

die Strukturamplitude der Einheitszelle, dargestellt mit den Atomfaktoren f_j . N_C ist die Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Die gestreute Intensität

$$(1.13) \quad I(\vec{q}) = \left(\frac{r_0}{R} A_0\right)^2 F(\vec{q}) F(\vec{q})^* \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_1 \vec{q} \vec{a}_1)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_1)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_2 \vec{q} \vec{a}_2)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_2)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_3 \vec{q} \vec{a}_3)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_3)}$$

ergibt sich durch Auswertung der endlichen geometrischen Reihe in Gleichung 1.11 und anschließender Multiplikation mit der komplex konjugierten Streuamplitude des Kristalls. Wenn die Laue-Bedingungen

$$(1.14) \quad \begin{aligned} \vec{q} \vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \vec{q} \vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \vec{q} \vec{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned}$$

erfüllt sind ($h, k, l \in \mathbb{Z}$) und $F(\vec{q}) \neq 0$ zeigt $I(\vec{q})$ Maxima mit $I_{max}(\vec{q}) \sim N_1^2 N_2^2 N_3^2$.

Dabei gilt für \vec{q}

$$(1.15) \quad \vec{q} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$$

in Einheiten der reziproken Gittervektoren \vec{b}_i . Die Intensität der Maxima kann dann in Abhängigkeit der Miller-Indizes geschrieben werden [Rob92]

$$(1.16) \quad \underbrace{I(\vec{q})}_{\vec{q}=(hkl)} \equiv I_{hkl} = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3) N_1 N_2 N_3 \right|^2$$

Die Intensitäten zwischen den Bragg-Reflexen sind für große N_i praktisch gleich Null.

d) Streuung an Oberflächen und ultradünnen Filmen

Streuung an einer Monolage

Bei der Streuung an einer Monolage erhält man für die gestreute Intensität an einem zweidimensionalen Gitter

$$I_{2D}(\vec{q}) = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(\vec{q}) N_1 N_2 \right|^2 \quad (1.17)$$

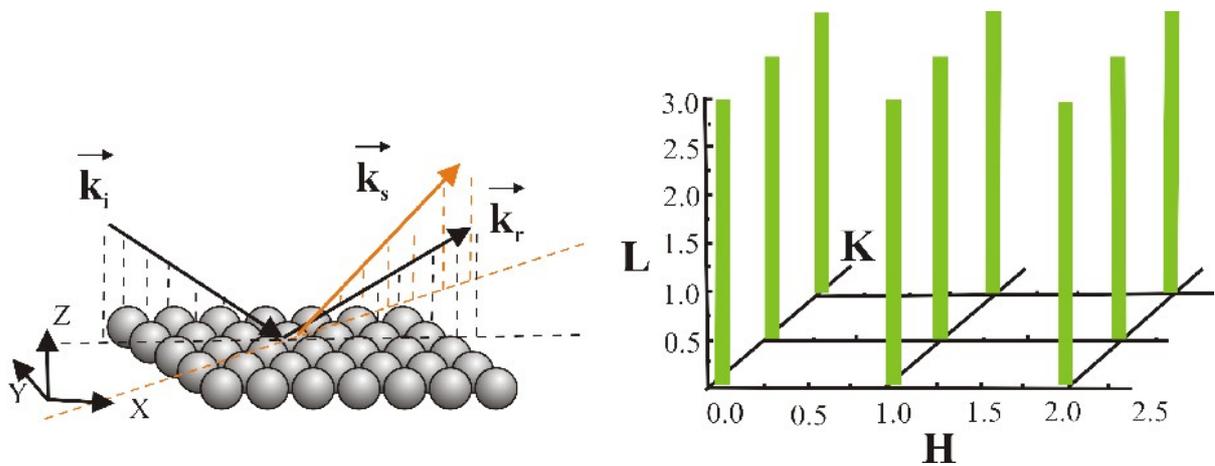


Abbildung 1.1.3: Reziproke Gitterstäbe durch Streuung an einer Monolage [Rob92][Als01]

Dabei ist die gestreute Intensität unabhängig von L (L zeigt in Richtung der Oberflächennormalen), daher werden diese „Stäbe“ auch als reziproke Gitterstäbe bezeichnet [Rob92].

Abbildung 1.1.3 zeigt die Streuung einer Monolage im Realraum (links) mit dem einfallenden, reflektierten und gestreuten Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_r und \vec{k}_s sowie die Intensitätsverteilung im reziproken Raum (rechts).

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Streuung an einem halbunendlichen Kristall mit Oberflächen

Betrachtet man die Streuung an einem Kristall mit Oberfläche, so erhält man für die Strukturamplitude eines reziproken Gitterstabes F_{CTR}

$$(1.18) \quad F_{CTR}(\vec{q}) = A(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{iq_z n_3 a_3} = \frac{A(\vec{q})}{1 - e^{iq_z a_3}} = \frac{A(\vec{q})}{1 - e^{i2\pi l}},$$

wobei $A(\vec{q})$ die Streuamplitude einer Monolage ist und der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche $q_z = \frac{2\pi l}{a_3}$. Die Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes ist dann

$$(1.19) \quad I_{CTR}(\vec{q}) = F_{CTR} \cdot F_{CTR}^* = \frac{|A(\vec{q})|^2}{(1 - e^{i2\pi l})(1 - e^{-i2\pi l})} = \frac{|A(\vec{q})|^2}{4 \sin^2(\pi l)}$$

beziehungsweise

$$(1.20) \quad I_{CTR}(\vec{q}) = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(\vec{q}) N_1 N_2 \right|^2 \frac{1}{4 \sin^2(\pi l)} \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z}$$

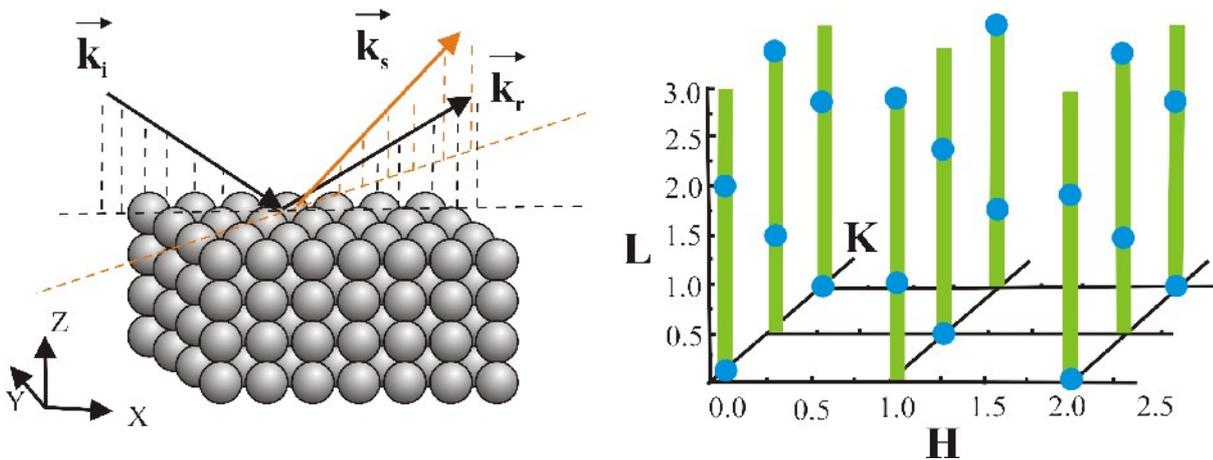


Abbildung 1.1.4: Streuung an einem Kristall mit Oberfläche: Bragg-Reflexe (blau) und Intensität zwischen den Reflexen (grün) in Richtung L

Abbildung 1.1.4 zeigt schematisch die Streubeiträge in Form von Bragg-Reflexen und reziproken Gitterstäben. Obwohl die Intensität in L-Richtung nicht mehr konstant ist, spricht man auch hier von reziproken Gitterstäben⁸. Für kleine Abweichungen Δq_z von q_z kann der Sinus in Gleichung 1.20 entwickelt werden und es zeigt sich die $1/q_z$ Abhängigkeit der Strukturamplitude bzw. die $1/q_z^2$ Abhängigkeit der Intensität [Als01]. Abbildung 1.1.5 zeigt die Strukturamplitude von zwei reziproken Gitterstäben einer kubisch-raumzentrierten Struktur (Abbildung 1.1.5).

⁸ engl. crystal truncation rod, (kurz CTR)

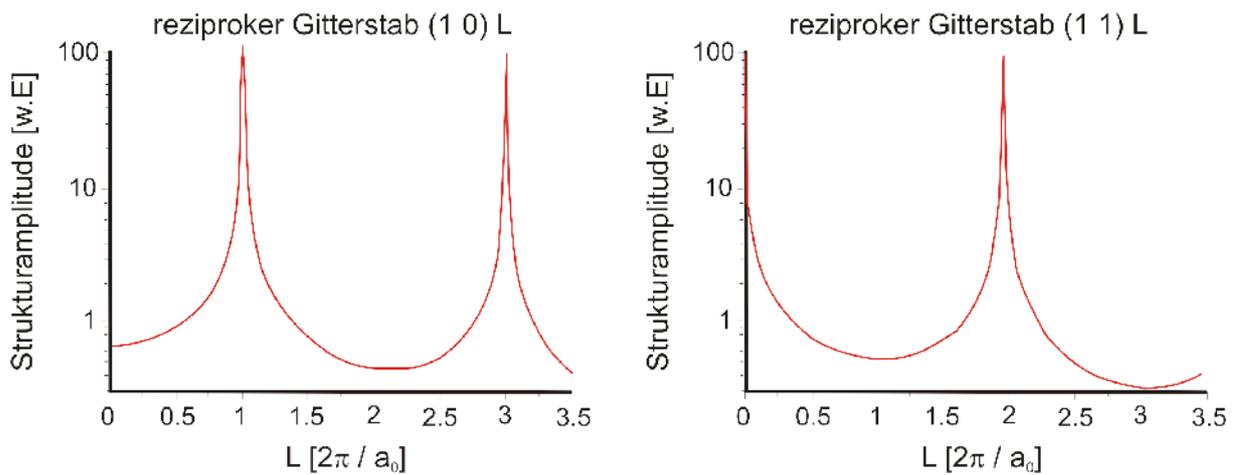


Abbildung 1.1.5: Zwei reziproke Gitterstäbe einer idealen, kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur

Die Strukturamplitude F_{hkl} einer kubisch-raumzentrierten Struktur mit zwei Atomen pro Einheitszelle findet man z.B. bei Wolfram. Die Atome sitzen bei $x_n = y_n = z_n = 0$ und $x_n = y_n = z_n = 0.5$ in Einheiten des Gitterparameters a_0 . Die Strukturamplitude

$$\begin{aligned}
 F(\vec{q}) \big|_{\vec{q}=(hkl)} &\equiv F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = [1 + e^{\pi i(h+k+l)}] f \\
 &= 2f \quad \text{falls } h+k+l = \text{gerade} \\
 &= 0 \quad \text{falls } h+k+l = \text{ungerade}
 \end{aligned}
 \tag{1.21}$$

zeigt die Bedingung für das Auftreten von Bragg-Reflexen. Wie in Gleichung 1.21 ermittelt treten Bragg-Reflexe nur bei geradzahligen Werten von $h+k+l$ auf, siehe Abbildung 1.1.4.

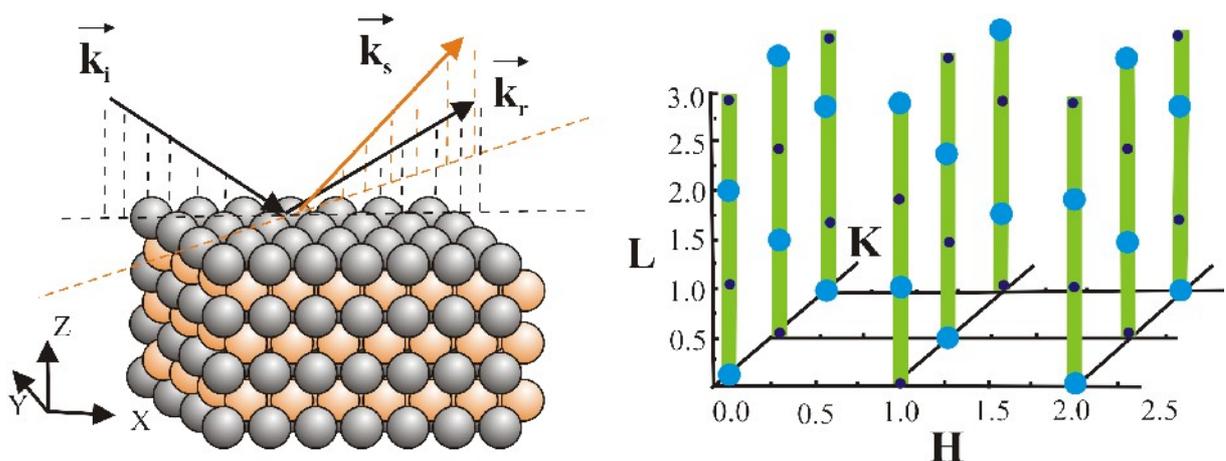


Abbildung 1.1.6: Streuung an einem z.B. CoGa Kristall: Neben den reziproken Gitterstäben gibt es zwei Kategorien von Bragg-Reflexen.

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Einen Spezialfall stellt eine kubisch-raumzentrierte Struktur mit zwei unterschiedlichen Atomen pro Einheitszelle (z.B. CoGa-Einkristall) dar. Besitzt ein Kristall eine B2-Struktur (Abbildung 1.1.6a), so erhält man zusätzliche Reflexe im reziproken Raum (Abbildung 1.1.6b). Die Strukturamplitude F_{hkl} einer B2-Struktur (Abbildung 1.1.6) mit einem Gallium Atom bei $x_n = y_n = z_n = 0$ und einem Kobalt Atom bei $x_n = y_n = z_n = 0.5$ lautet:

$$\begin{aligned}
 (1.22) \quad F_{hkl} &= \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = [f_{Ga} + f_{Co} e^{\pi i(h+k+l)}] \\
 &= f_{Ga} + f_{Co} \quad \text{falls } h+k+l = \text{gerade} \\
 &= f_{Ga} - f_{Co} \quad \text{falls } h+k+l = \text{ungerade}
 \end{aligned}$$

Die Intensität bei ungeradzahliger Summe von $h + k + l$ ist proportional zum Quadrat der Differenz der Atomfaktoren von Gallium und Kobalt

$$(1.23) \quad I_{hkl} \sim (f_{Ga} - f_{Co})^2 \quad (h+k+l = \text{ungerade})$$

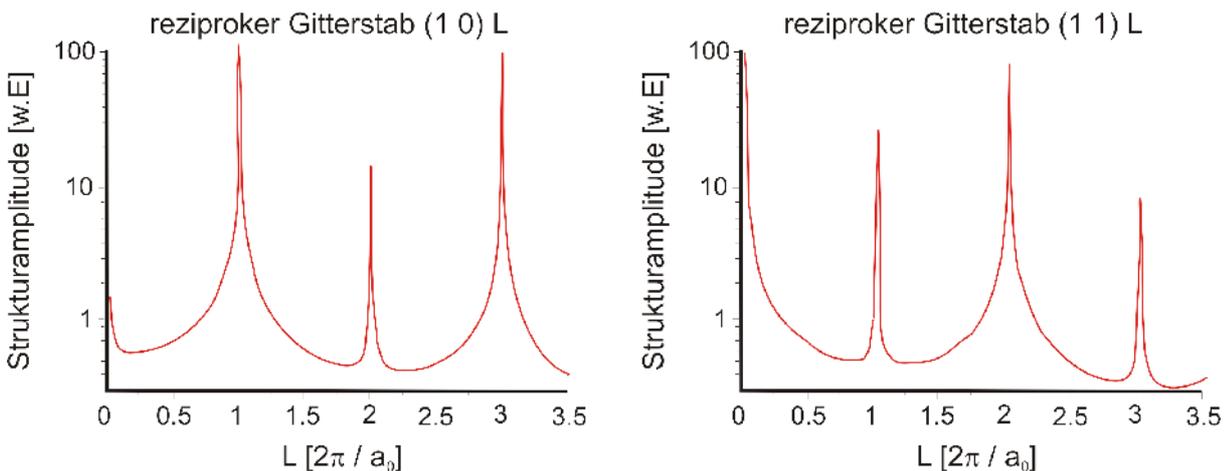


Abbildung 1.1.7: Zwei reziproke Gitterstäbe am Beispiel eines idealen CoGa Kristalls.

und verschwindet daher nicht mehr. Abbildung 1.1.7 zeigt den (1 0) L und den (1 1) L Gitterstab mit den zusätzlichen Reflexen der CoGa Überstruktur. In den Abbildungen 1.1.5 und 1.1.7 wurde der im nächsten Kapitel beschriebene Einfluss der Absorption bereits berücksichtigt.

Absorption

Betrachtet man zusätzlich den Einfluss der Absorption, so zeigt sich ein Einfluss auf die Bragg-Reflexe. Die Strukturamplitude mit Absorption lautet

$$(1.24) \quad A_{CTR}(\vec{q}) = A(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{iq_3 n_3 a_3} e^{-\beta n_3} = \frac{A(\vec{q})}{[1 - e^{iq_3 a_3} e^{-\beta}]}$$

dabei ist β der Absorptionsparameter, der die Absorption pro Atomlage beschreibt [Als01].

e) **Streuung an rekonstruierten Oberflächen und dünnen Schichten**

Bei der Analyse von rekonstruierten⁹ Oberflächen zeigt die Oberflächeneinheitszelle in der Regel eine größere Ausdehnung als die laterale Ausdehnung der Volumeneinheitszelle. Durch die unterschiedliche Größe und deren periodische Anordnung entstehen reziproke Gitterstäbe, die nur von der Oberfläche induziert werden. Sie werden daher auch als Oberflächengitterstäbe bezeichnet und spielen bei der Analyse einer Oberflächenstruktur die Hauptrolle, da sie unabhängig von der Struktur des Substrats sind.

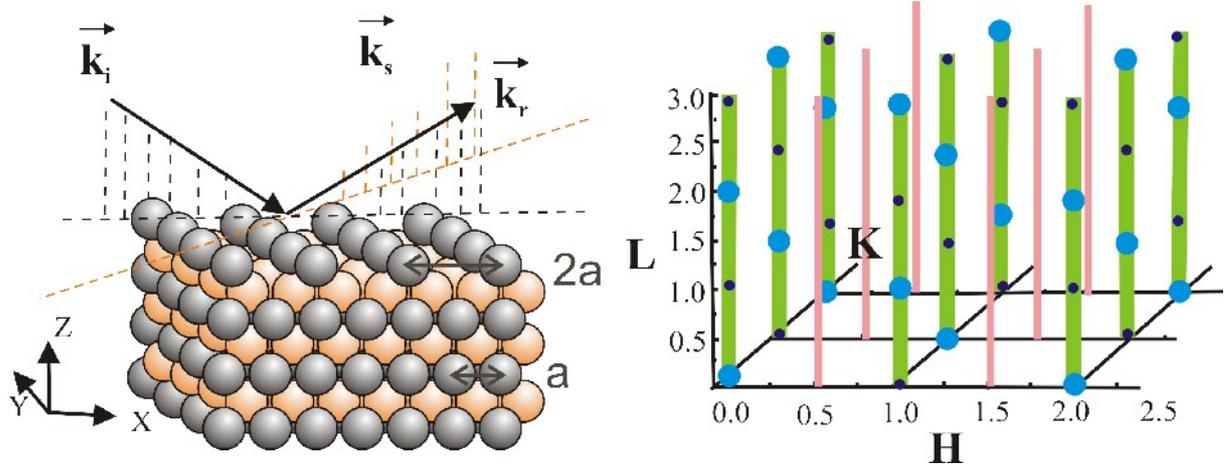


Abbildung 1.1.8: Realraum und reziproker Raum: Rekonstruierte Oberflächen mit unterschiedlicher Periodizität der Oberflächenstruktur verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe

Abbildung 1.1.8 illustriert am Beispiel einer einfachen, rekonstruierten Oberfläche mit $p(2 \times 1)$ Struktur im Realraum, dass zusätzliche reziproke Gitterstäbe bei halbzahligen Werten von H im reziproken Raum auftreten¹⁰. Die Gitterstäbe bei ganzzahligen Werten von H werden durch die Rekonstruktion moduliert.

⁹ In der Röntgenbeugung spricht man im Allgemeinen von einer rekonstruierten Oberfläche sobald diese mit einer Adsorbatlage belegt ist.

¹⁰ engl. Fractional order rods

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

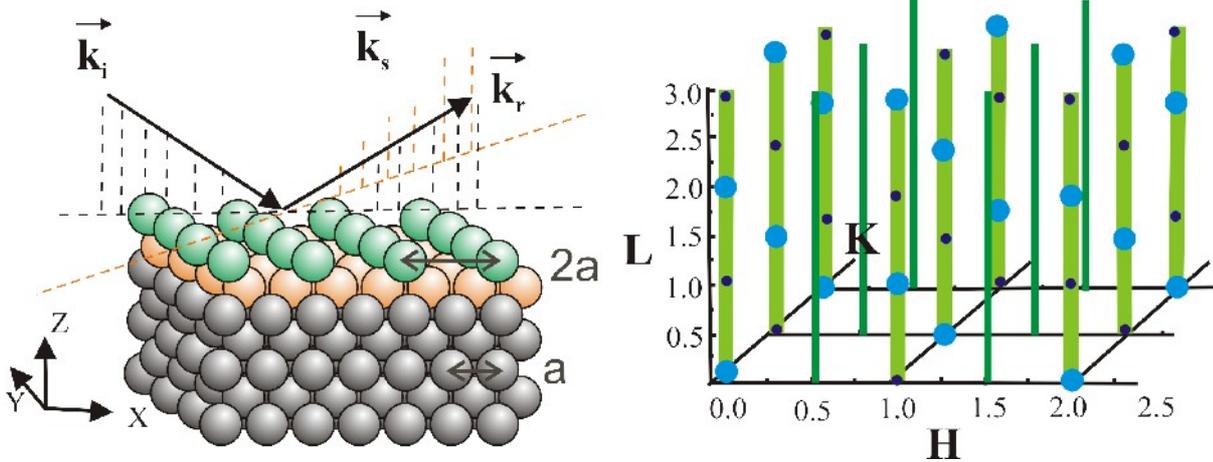


Abbildung 1.1.9: Realraum und reziproker Raum: Oberfläche mit einer halben Monolage - die Oberflächenstruktur führt auf zusätzliche reziproke Gitterstäbe - analog Abbildung 1.1.8.

Abbildung 1.1.9 zeigt eine halbe Monolage einer Adsorbatphase gleicher Symmetrie und $p(2 \times 1)$ -Struktur analog zu Abbildung 1.1.8. Auch hier werden reziproke Gitterstäbe bei halbzahligem Koordinaten von H erzeugt. Aus den unterschiedlichen Struktur Faktoren (siehe Gleichung 1.17) resultieren unterschiedliche Intensitäten entlang der Oberflächengitterstäbe.

Darüber hinaus verursachen Relaxationen in der ersten Lage einer Oberfläche deutliche Unterschiede gegenüber der Intensität der reziproken Gitterstäbe einer idealen Oberfläche.

Der Einfluss der Relaxation wird vergleichend für die Systeme $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2)\text{Cl}$ und $\text{Cu}(100)$ Iod mit einer $(p \times 2)$ Struktur ($p = 2.5$) in Abbildung 1.1.10 gezeigt. Es zeigt sich sehr deutlich die extreme Sensitivität der Oberflächengitterstäbe auf Relaxationen senkrecht zur Oberfläche. In realen

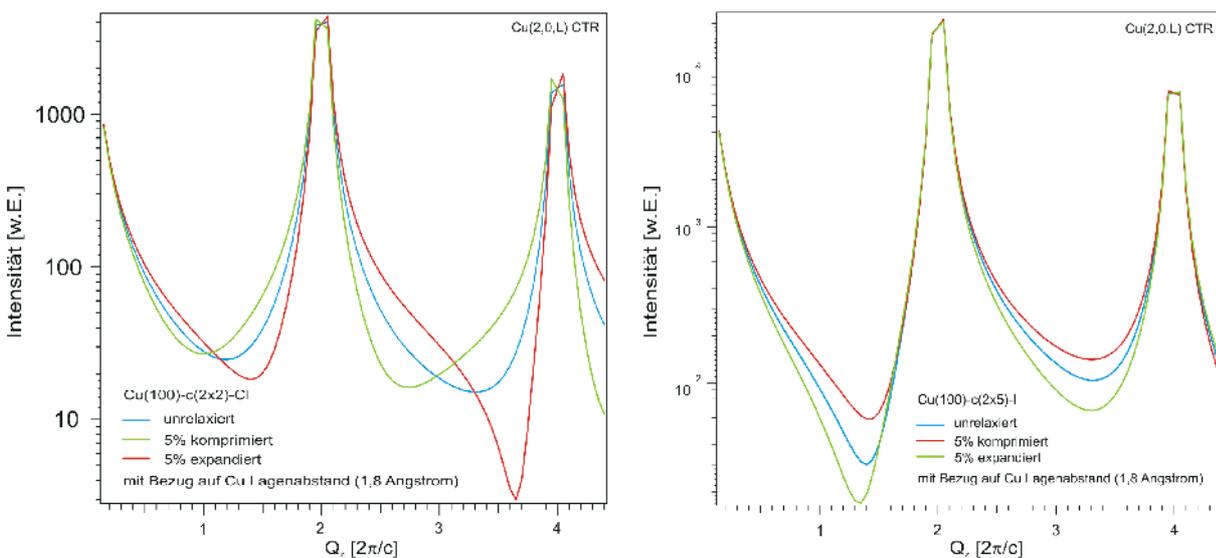


Abbildung 1.1.10: Relaxationen der ersten Lage nach innen u. außen am Beispiel einer $c(2 \times 2)\text{Cl}$ - und $(p \times 2)$ Iod-Überstruktur ($p = 2.5$) auf $\text{Cu}(100)$ - ohne Berücksichtigung einer Rekonstruktion.

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Strukturen müssen Relaxationen in mehreren Lagen berücksichtigt werden.

Des Weiteren haben auch laterale Verschiebungen von Atomen einen Einfluss auf die Oberflächengitterstäbe. Die Position der Oberflächengitterstäbe ergibt die Relation zwischen Volumen und Oberflächenstruktur. Bei einer inkommensurablen, halben Monolage, deren Atome in x-Richtung einen Abstand ungleich $2a$ aufweisen (Abbildung 1.1.11), resultieren reziproke Oberflächengitterstäbe, die nicht mehr bei halbzahligen Werten von H und K liegen. Gitterstäbe bei ganzzahligen H , K – Koordinaten werden deshalb auch als fundamentale, reziproke Gitterstäbe bezeichnet.

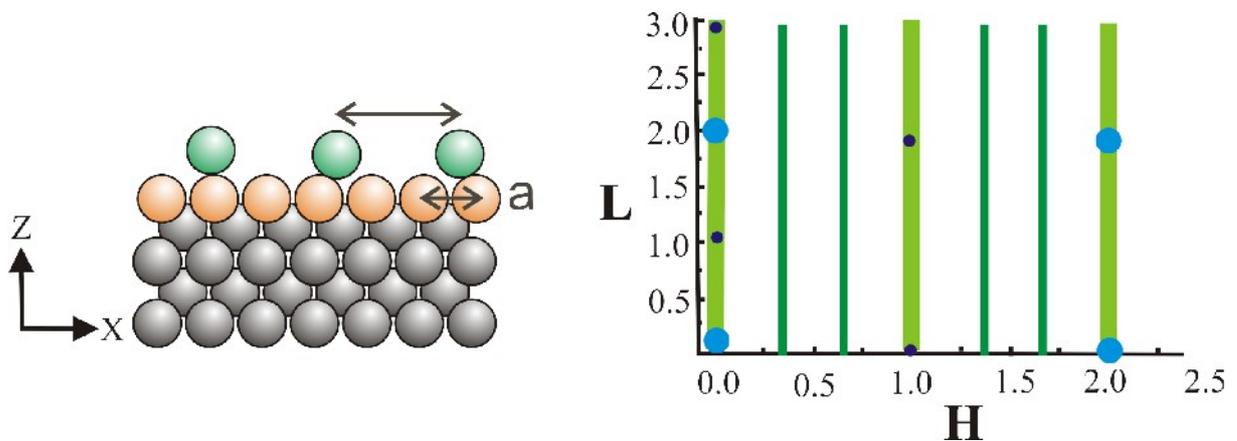


Abbildung 1.1.11: Inkommensurable Schichten oder Monolagen verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe (z.B. CdCl_2 -UPD-Film auf $\text{Cu}(111)$).

Nicht abgesättigte Bindungen und das Bestreben die Oberflächenenergie zu minimieren, führen oft zu deutlichen Strukturunterschieden innerhalb der ersten Lagen an einer Oberfläche im Vergleich zum Volumen. In der Regel findet man eine Relaxation der ersten Lage nach innen (in Richtung Volumen) und der zweiten Lage nach außen [Als01].

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Ultradünne Schichten

Die endliche Schichtdicke verursacht bei ultradünnen Schichten eine modulierte Strukturamplitude in Abhängigkeit von L der reziproken Gitterstäbe. Diese Eigenschaft gibt Aufschluss über die Anzahl der Lagen, die von der Volumenstruktur verschieden sind und kann daher verwendet werden, um die Anzahl der Lagen einer ultradünnen Schicht genau zu bestimmen.

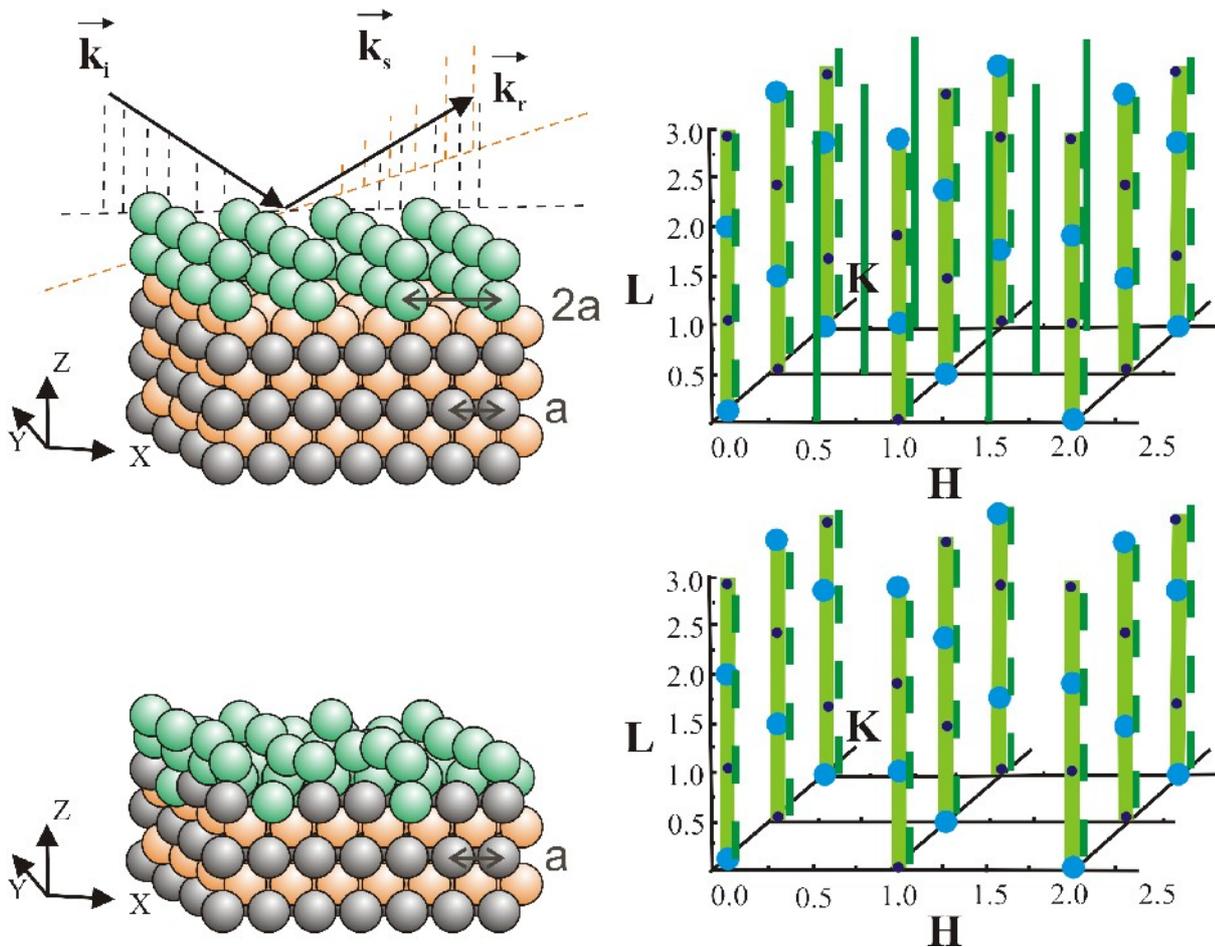


Abbildung 1.1.12: Geordnete (oben) und amorphe (unten) Oxidschicht - Vergleich im realen und reziproken Raum.

Abbildung 1.1.12 (oben) enthält zwei Gruppen von reziproken Gitterstäben. Eine Gruppe bei halbzahligen Koordinaten von H und K im reziproken Raum (Oberflächengitterstäbe), die nur von der Oberfläche bzw. Schicht beeinflusst werden, und die bei ganzzahligen H und K – Koordinaten liegenden fundamentalen, reziproken Gitterstäbe. Zur Analyse einer geordneten, dünnen Schicht werden folglich nur die reziproken Oberflächengitterstäbe verwendet, da diese unabhängig vom Volumenmaterial sind. Bei einer amorphen Schicht (Abbildung 1.1.12 unten) ist dies nicht möglich, da keine Oberflächengitterstäbe vorhanden sind. Allerdings können aus den Messungen der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe (CTRs) Informationen über die Grenzflächenstruktur bzw.

1.1.1.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Rauigkeit zwischen amorpher Schicht und geordnetem Kristall gewonnen werden. Abbildung 1.1.12 zeigt eine stark vereinfachte, ultradünne Oberflächenschicht, die nur aufgrund der einfachen Darstellung gewählt wurde. Die meisten ultradünnen Schichten, z.B. ultradünne Oxidschichten auf Legierungskristallen (Al_2O_3 auf $\text{NiAl}(110)$ [Lay02] oder Al_2O_3 auf Ni_3Al [Deg05]) zeigen erheblich komplexere Strukturen [BOR04].

1.1.1.3 Strukturanalyse und Simulation

Zur Strukturbestimmung von Oberflächen wird im Rahmen dieser Arbeit das Programm ROD [Rod00] verwendet. Mit Hilfe dieses Programms wird die Strukturamplitude

$$(1.25) \quad F_{hkl} = \sum_j f_j \Theta_j e^{-B_j \vec{q}^2 / (16\pi^2)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

bzw. der zur Intensität proportionale Strukturfaktor berechnet (die Nomenklatur der Beschreibung wird aus [Rod00] übernommen). Dabei sind f_j die Atomfaktoren, B_j der Debye-Waller Parameter, \vec{q} der Impulsübertrag, (hkl) die Miller Indizes und $(xyz)_j$ die Koordinaten der Atome innerhalb der Einheitszelle. Dabei wird F^* als Strukturfaktor und F als Strukturamplitude bezeichnet, wobei in der Literatur diese Unterscheidung nicht immer streng eingehalten wird. Üblicherweise beschreiben \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Richtungen in der Oberfläche und \vec{a}_3 die Richtung senkrecht zur Oberfläche, so dass der Miller Index L entlang der Oberflächennormalen liegt.

Zur Berechnung der Strukturamplitude werden Oberfläche und Volumen getrennt von einander betrachtet. Während der Volumenbereich als halbumendlich betrachtet wird, kann die Oberfläche aus einer Submonolage, Monolage oder einer mehrere Lagen umfassenden Schicht bestehen (Abbildung 1.1.13).

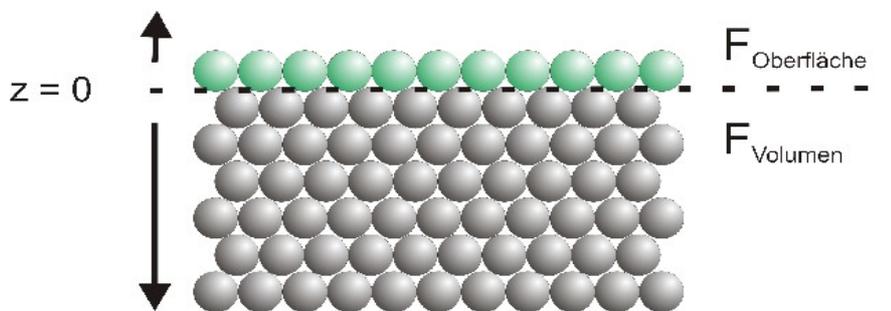


Abbildung 1.1.13: Schematische Abbildung einer Oberfläche auf einem Kristall. Eine Oberfläche kann z.B. aus einer rekonstruierten oder unrekonstruierten Submonolage, Monolage oder auch mehreren Lagen bestehen.

Die Strukturamplitude setzt sich zusammen aus

$$(1.26) \quad F_{\text{Summe}} = F_{\text{Oberfläche}} + F_{\text{Volumen}}$$

Dabei ist (der Debye-Waller Faktor wird im folgenden vernachlässigt)

$$(1.27) \quad F_{\text{Oberfläche}} = \sum_j^{\text{OEZ}} f_j \Theta_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$(1.28) \quad F_{\text{Volumen}} = \sum_{-\infty}^0 F e^{2\pi i l j} e^{j\beta},$$

wobei Θ ein Besetzungsparameter ist, der angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Gitterplatz tatsächlich mit einem Atom besetzt ist ($0 \leq \Theta \leq 1$). β berücksichtigt, dass aufgrund der Absorption (vgl. Gleichung 1.24) nur endlich viele Einheitszellen zur Streuung beitragen. Wie in Abbildung 1.1.13 dargestellt kann eine beliebige Anzahl von Atomen bzw. Lagen im Volumen berücksichtigt werden. Wird andererseits über alle Lagen von Null bis $-\infty$ summiert, so erhält man

$$F_{\text{Volumen}} = \frac{F}{1 - e^{2\pi i l} e^{-\beta}} \quad (1.29)$$

als Beitrag des Volumens zur Streuamplitude eines reziproken Gitterstabes. Für nicht ganzzahlige Werte von L ist der Einfluss von β sehr klein. Die Atompositionen im Volumen werden als fest angenommen.

Bei Oberflächengitterstäben wird der Beitrag von F_{Volumen} Null, da die H, K Koordinaten nicht ganzzahlig sind. Die Konsequenz davon ist, dass die Struktur der Oberfläche unabhängig vom Substrat bzw. Volumen ermittelt werden kann.

Obige Betrachtungen gelten für ideale Oberflächen. In der Realität sind dies Kristalloberflächen, die auf makroskopischer Skala (μm) perfekt sind. Oft sind diese Bedingungen jedoch nicht erfüllt weil

- die Oberfläche partiell mit einer Schicht bedeckt ist
- unterschiedliche Rekonstruktionen (d.h. Oberflächeneinheitszellen) auf einer Oberfläche existieren
- unterschiedliche Domänen auf der Oberfläche vorhanden sind
- Grenzfläche (Abbildung 1.1.13, $z = 0$) und Oberfläche nicht ideal glatt sind, sondern eine Rauigkeit aufweisen

Um diese Fälle zu berücksichtigen, werden folgende Parameter definiert und für die Berechnung berücksichtigt [Rod00]:

- S – ein Skalierungsfaktor, da keine absoluten Intensitäten gemessen werden,
- R – ein Rauigkeitsparameter ($0 \leq R \leq 1$),
- f_s – Anteil des Kristalls, der mit einer bestimmten Oberflächenstruktur ($0 \leq f_s \leq 1$) abschließt,
- N_d – Anzahl der symmetrischen Domänen auf einer Oberfläche,
- a_j – Besetzungswahrscheinlichkeit der j -ten Domäne ($0 \leq a_j \leq 1$) und
- F_{s_j} – Strukturamplitude der j -ten Domäne der Oberflächeneinheitszelle.

1.1.1.3 Strukturanalyse und Simulation

Für den Fall, dass auch *im* Kristall verschiedene Domänen vorhanden sind muss außerdem die Strukturamplitude $F_{b,j}$ der j-ten Volumen-Domäne berücksichtigt werden.

Die Strukturamplitude lautet dann [Rod00]:

$$(1.30) \quad F_{\text{Oberfläche}} = S \cdot R \left[f_s \sum_j^{N_d} \alpha_j F_{s,j}^2 \right]^{1/2},$$

$$(1.31) \quad F_{\text{Volumen}} = S \cdot R \left[\sum_j^{N_d} \alpha_j F_{b,j}^2 \right]^{1/2}$$

und

$$(1.32) \quad F_{\text{Summe}} = S \cdot R \left[(1-f_s) \sum_j^{N_d} \alpha_j F_{b,j}^2 + f_s \sum_j^{N_d} \alpha_j (F_{s,j}^2 + F_{b,j}^2) \right]^{1/2},$$

wobei angenommen wurde, dass die symmetrischen Domänen unkorreliert sind und somit ihre Streubeiträge inkohärent addiert werden.

Oberflächenrauigkeit führt immer zur Abnahme der Intensität entlang der reziproken Gitterstäbe. Für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurden, spielen die Rauigkeitsmodelle keine Rolle und somit wird der Rauigkeitsparameter R hier nicht weiter diskutiert. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich in [Rod00][Als01].

Symmetriekorrelierte Domänen:

Im Fall von (100) Oberflächen treten häufig symmetriekorrelierte Domänen auf. Auch bei den Sulfid- und Iod-Überstrukturen auf der Cu(100)-Oberfläche treten Domänenstrukturen mit bestimmten Symmetriebeziehungen auf. Zur Berücksichtigung der symmetriekorrelierten Domänen verwendet man Transformationsmatrizen A_n . Bei einer Oberfläche mit N_d Domänen lautet die Strukturamplitude (ohne Atomfaktor und Debye-Waller Term)

$$(1.33) \quad F_{n,\vec{H}} = \sum_j e^{-2\pi i \vec{r}_{n,j} \vec{H}},$$

wobei die Transformationsmatrix A_n ¹¹ die Koordinaten der Atome der symmetrischen Domänen aus einer (gegebenen) Domäne bestimmt. Mit

$$(1.34) \quad \vec{r}_{n,j} = A_n \vec{r}_{1,j}$$

gilt dann

$$(1.35) \quad F_{n,\vec{H}} = \sum_j e^{-2\pi i \vec{r}_{1,j} \vec{H}}$$

¹¹ Die Transformationsmatrix A_n muss in Abhängigkeit der Punktgruppe individuell aufgestellt werden.

Die Anzahl der symmetriekorrelierten Domänen hängt natürlich auch von der Symmetrie der Oberflächeneinheitszelle ab.

a) Struktursimulation und Strukturverfeinerung

Analog zur konventionellen Kristallstrukturanalyse werden im Rahmen dieser Arbeit Oberflächenstrukturen durch den Vergleich von gemessenen und theoretisch berechneten Strukturfaktoren bzw. Strukturamplituden bestimmt. Verschiedene Korrekturterme der Messdaten müssen dabei berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 1.1.3b).

Für eine zuverlässige Strukturanalyse ist eine möglichst große Anzahl von unabhängigen, reziproken Gitterstäben erforderlich, die über einen möglichst großen Bereich von verschiedenen Impulsüberträgen \vec{q} gemessen wurden.

Der reine, nicht mit Adsorbat belegte, Cu(100)-Einkristall wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen als Substrat (Grundmodul) verwendet.

Die entsprechenden Adsorbatschichten wurden entsprechend den aus der Literatur bekannten bzw. aus dem durch ECSTM-Messungen erhaltenen Vorkenntnissen modelliert.

Der wichtigste Einfluss im Strukturfaktor ist durch die Atompositionen der verschiedenen Atome in der Einheitszelle gegeben (im Falle der Struktursimulation und Strukturverfeinerung muss die Elementarzelle 3-dimensional angesehen werden).

Innerhalb der Oberflächeneinheitszelle werden abhängig von der Symmetrie atomare Verschiebungen zugelassen. Das Fit-Programm (ROD) lässt eine Variation dieses Parameters zu. Die Strukturanalyse basiert auf einer Standard χ^2 - Minimierung. Zur Optimierung auf möglichst kleine χ^2 verwendet ROD die Levenberg-Marquardt Methode¹² [Pre88].

Darüber hinaus steht optional die Minimierung der sogenannten Keating-Energie (Gitterenergie) zur Verfügung. Zur Berechnung kann dabei ein Keating [Ped89] oder ein Lenard-Jones Potential

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.36)$$

gewählt werden, wobei r der Abstand zweier Atome ist und ϵ und σ Parameter sind. Die Qualität der Simulation wird durch den Wert von χ^2 bestimmt. Die Definition für χ^2 lautet [Rob92][Tor96]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{h,k,l} \left(\frac{|F_{h,k,l}^{calc}|^2 - |F_{h,k,l}^{exp}|^2}{\sigma_{h,k,l}} \right)^2, \quad (1.37)$$

dabei ist N die Anzahl der Reflexe, P die Anzahl unabhängiger Parameter und $\sigma_{h,k,l}$ die Größe des Fehlerbalkens der integrierten Intensität am Reflex (hkl).

¹² Algorithmus zur Lösung von χ^2 Problemen

1.1.1.3 Strukturanalyse und Simulation

b) Integrierte Intensitäten und Korrekturterme

Die durch Oberflächenröntgenbeugung gewonnenen Daten werden zunächst integriert¹³, dabei sind verschiedene geometrische und auflösungsbedingte Korrekturterme zu berücksichtigen [War90][Rod00][Vli98][Loh93][Vli].

Aktive Probenfläche

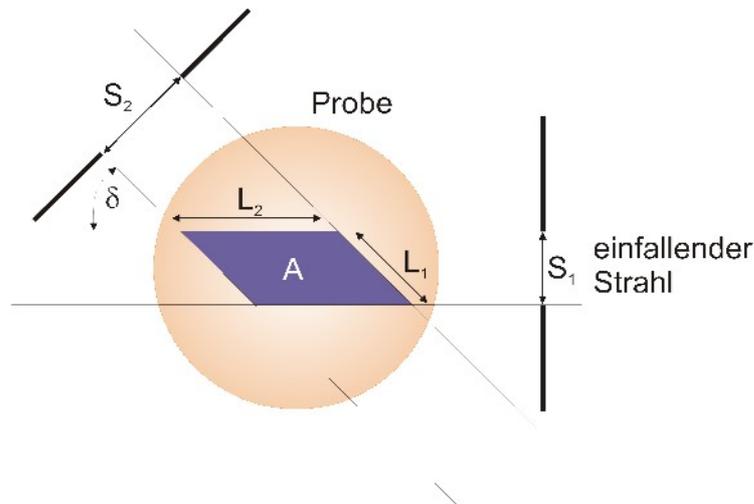


Abbildung 1.1.14: Die aktive Fläche A ist die 'beleuchtete' Fläche, die für den Detektor bei entsprechenden Schlitzstellungen 'sichtbar' ist.

Die vom einfallenden Röntgenstrahl bestrahlte Fläche A auf der Oberfläche hängt von den verwendeten Schlitzstellungen (S_1 , S_2) und der Probengröße ab. S_1 definiert die Eingangsschlitze und S_2 die Detektorschlitze. Abbildung 1.1.14 zeigt den einfallenden Strahl und den Teil des gestreuten Strahls, der vom Detektor erfasst wird. Abhängig von δ entspricht die aktive Fläche¹⁴ einem Parallelogramm auf der Probenoberfläche. Die integrierte Intensität wird mit der aktiven Fläche ($A = l_1 l_2 \cdot \sin \delta = s_1 s_2 \cdot 1/\sin \delta$) normiert. Mit $A_0 = s_1 s_2$ gilt für ein 2×2 -Diffraktometer [69]

$$(1.38) \quad A = A_0 C_F \quad (\gamma=0)$$

$$(1.39) \quad C_F = \cos \frac{\beta_{out}}{\sin \delta},$$

dabei sind β_{out} und γ die Winkel, unter denen die gestreute Strahlung die Probe verlässt (Abb. 1.1.15).

¹³ Verwendung des Programms Peak32 (ID32-ESRF)

¹⁴ Fläche die für den Detektor erfassbar und beleuchtet ist

Polarisation

Die Polarisation P der Synchrotronstrahlung wurde in Abschnitt 1.1.1.2 nicht berücksichtigt. Da aber die Elektronen im Beschleuniger in einer horizontalen Ebene kreisen bzw. beschleunigt werden, ist die Röntgenstrahlung in der Horizontalen linear polarisiert¹⁵. In Abbildung 1.1.15 wird der Streuvorgang mit den Komponenten des elektrischen Feldes \vec{E}_y und \vec{E}_z parallel und senkrecht zur Streuebene schematisch dargestellt. Für den Korrekturterm gibt es zwei Anteile (p_h ist der horizontale Polarisationsanteil):

$$C_p(\gamma, \delta) = p_h P_{hor} + (1 - p_h) P_{ver} \quad (1.40)$$

$$P_{hor} = 1 - (\cos \delta \sin \gamma)^2$$

$$P_{ver} = 1 - \sin^2 \delta$$

Der horizontale Polarisationsfaktor P_{hor} geht für $\delta = 0$ in $\cos^2 2\gamma$ über. Die Positionen des Detektors werden durch δ und γ bestimmt [Vli98].

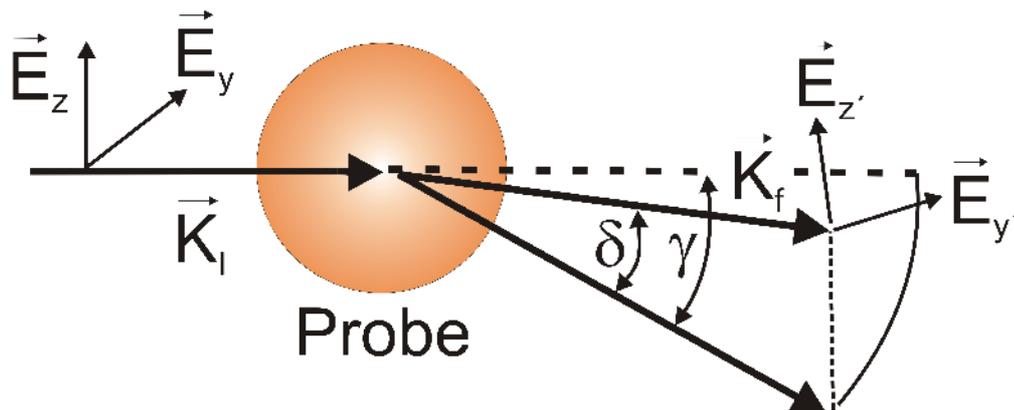


Abbildung 1.1.15: Korrektur aufgrund der Polarisation der Strahlung

¹⁵ Es wird die Strahlebene betrachtet

1.1.1.3 Strukturanalyse und Simulation

Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab

Bei der Integration über einen Gitterstab spielt das Schnittvolumen des reziproken Gitterstabes (Abbildung 1.1.16) und der endlichen Breite der Ewaldkugel eine entscheidende Rolle. Dieses Schnittvolumen wird durch folgende Gleichung (1.41) berücksichtigt:

$$(1.41) \quad C_R(\alpha, \gamma, \delta) = \frac{\cos \alpha}{\sin^2(\alpha - \gamma) \cos \delta + \cos \alpha \cos(\alpha - \gamma)}$$

Abbildung 1.1.16 zeigt einen Schnitt eines Gitterstabes mit der Ewaldkugel. Die Winkelakzeptanz des Detektors $\Delta\gamma$, integriert über den Bereich $\Delta\vec{q}_z * \beta_{out}$, ist eine Funktion von α , γ und δ . Für kleine Winkel von γ bzw. für $\gamma \rightarrow \alpha$ wird dieser Korrekturterm eins.

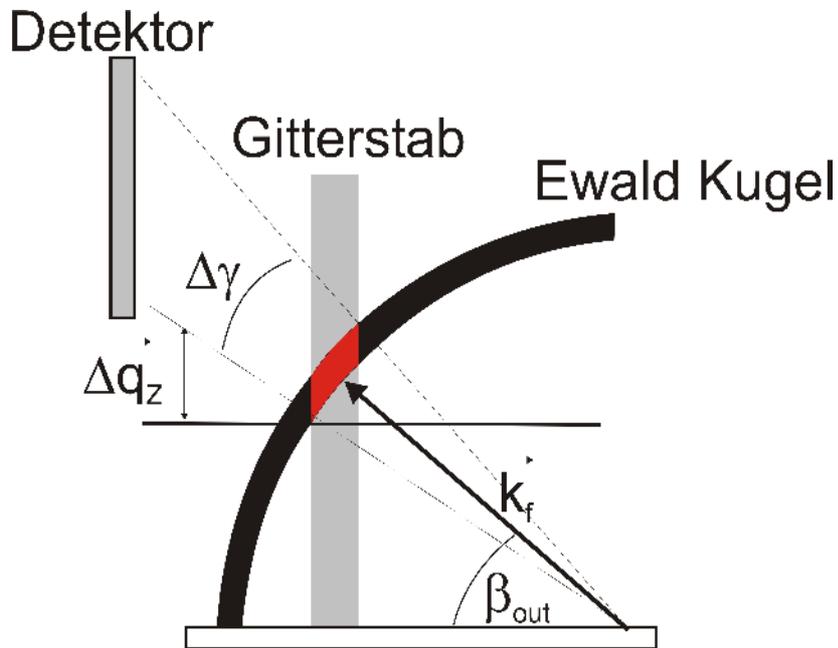


Abbildung 1.1.16: Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab.

Korrektur der Strahldivergenz

Das Auflösungselement Δq im reziproken Raum wird durch die Divergenz von einfallendem Δk_i und gestreutem Strahl Δk_f definiert. Dabei gilt für Δq bei spekularer Streuung $\alpha_i = \alpha_f$ (vgl. Abbildung 1.1.2):

$$\begin{aligned}\Delta q &= \frac{1}{2}(\Delta k_f - \Delta k_i) \sin(2\alpha) \\ &= \frac{1}{2}k \Delta\alpha \sin(2\alpha) \quad ,\end{aligned}\tag{1.42}$$

wobei $\Delta k_i = \Delta\alpha_i k$ und $\Delta k_f = \Delta\alpha_f k$ die Abweichungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung darstellen. Der Winkel $\Delta\alpha$ definiert sich aus $\Delta\alpha = \Delta\alpha_i k - \Delta\alpha_f k$.

Die Übertragung des Integrationsvolumens aus dem Winkelraum in den reziproken Raum wird durch den Lorentz-Faktor beschrieben. Für einen Rocking-Scan¹⁶ der Reflektivität lautet [Vli98] dieser

$$C_L(\alpha) = \frac{1}{\sin(2\alpha)} \quad ,\tag{1.43}$$

für einen beliebigen Rocking-Scan

$$C_L(\alpha, \delta) = \frac{1}{\sin\delta \cos\alpha} \quad .$$

Die Definition des Lorentzfaktors in der Literatur ist nicht einheitlich.

Gesamtkorrektur

Zwischen der experimentell gemessenen Intensität und der berechneten Intensität besteht folgende Beziehung

$$I_{\text{exp}} = I_{\text{calc}} C_{\text{ges}}\tag{1.44}$$

$$C_{\text{ges}} = C_F C_P C_L C_R\tag{1.45}$$

Alle hier vorgestellten Korrekturterme beziehen sich auf ein 2×2 -Diffraktometer und sind in der Software¹⁷ zur Integration der Daten implementiert (Nomenklatur nach [Vli98]).

¹⁶ Alternierende Messungen auf beiden Seiten des CTRs.

¹⁷ Programm Peak32 (ESRF ID32)



1.1.2 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Eine weitere Methode zur Oberflächenanalytik stellt die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) dar. Sie liefert weitere Erkenntnisse zur Symmetrie und der Oberflächenstruktur von leitenden Oberflächen.

Im Gegensatz zu Oberflächenröntgenbeugungsexperimenten können LEED und elektronenspektroskopische Messungen mit einem vergleichsweise geringen zeitlichen Aufwand durchgeführt werden. LEED und Elektronenspektroskopie liefern weitere wichtige Beiträge zur Strukturanalyse und zur Oberflächenzusammensetzung. Bei Metallen und Legierungen sind diese Methoden in der Regel zerstörungsfrei. Bei LEED Untersuchungen nichtleitender Materialien führt der Beschuss mit Elektronen zur Aufladung der Probe.

Das erste Beugungsexperiment mit Elektronen wurde 1927 von C. Davisson und L.H. Germer an einem Nickel Kristall durchgeführt [Dav27]; es war gleichzeitig der experimentelle Nachweis für die Wellennatur des Elektrons.

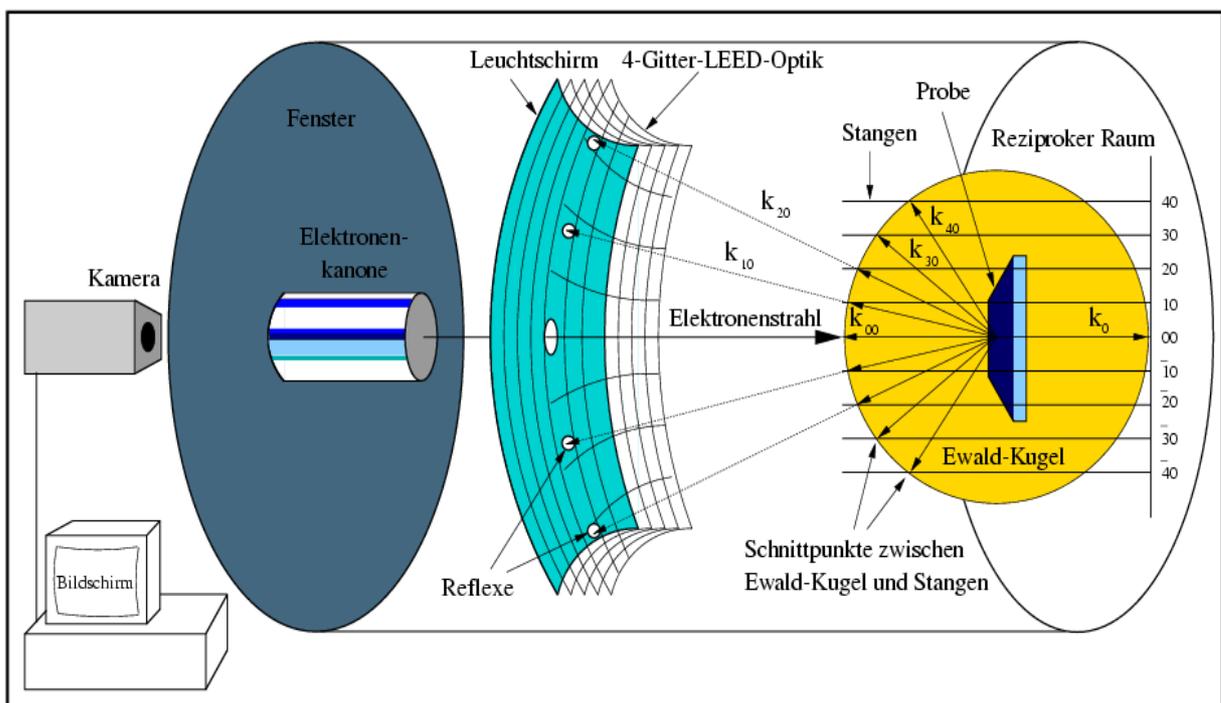


Abbildung 1.1.17: Prinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) Quelle:www.desy.de

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (10-500 eV) wird ein kollimierter, mono-energetischer Elektronenstrahl auf eine Probenoberfläche gerichtet (Abbildung 1.1.17). Die an den ersten Lagen der Probe ($5\text{-}50\text{\AA}$)¹⁸ gebeugten Elektronen, werden durch Nachbeschleunigen an einer vier-

¹⁸ Die Eindringtiefe der Elektronen ist einerseits von der Energie abhängig, andererseits für jedes Elektron unterschiedlich, da Mehrfachstreuungsprozesse nicht vernachlässigbar sind. Weiterhin spielt die mittlere, freie Weglänge der Elektronen (abhängig vom Probenmaterial) eine wichtige Rolle.

1.1.2 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Gitter LEED Optik auf einem sphärischen Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Der Leuchtschirm ist transparent, so dass das Beugungsbild mit einer Kamera¹⁹, die auf den Mittelpunkt des Leuchtschirms zentriert ist, aufgenommen werden kann. Am zweiten Gitter liegt ein Gegenfeld an, um den Untergrund zu minimieren. Das Beugungsbild entspricht der Projektion der Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterstäben, die senkrecht zur Oberfläche des Kristalls stehen. Bei gleichem Radius von Ewald-Kugel und Leuchtschirm entsteht ein unverzerrtes Abbild der Oberfläche im reziproken Raum. Die LEED Bilder geben dann die Periodizität im k -Raum unverzerrt wieder. Mit Erhöhung der Energie wird der Radius der Ewaldkugel vergrößert. Die Winkel zwischen den gebeugten Strahlen werden dabei immer kleiner²⁰, so dass die Reflexe der gebeugten Strahlen in Richtung 00-Reflex wandern, der in der Regel durch die Elektronenkanone verdeckt wird, vgl. Abbildung 1.1.18.

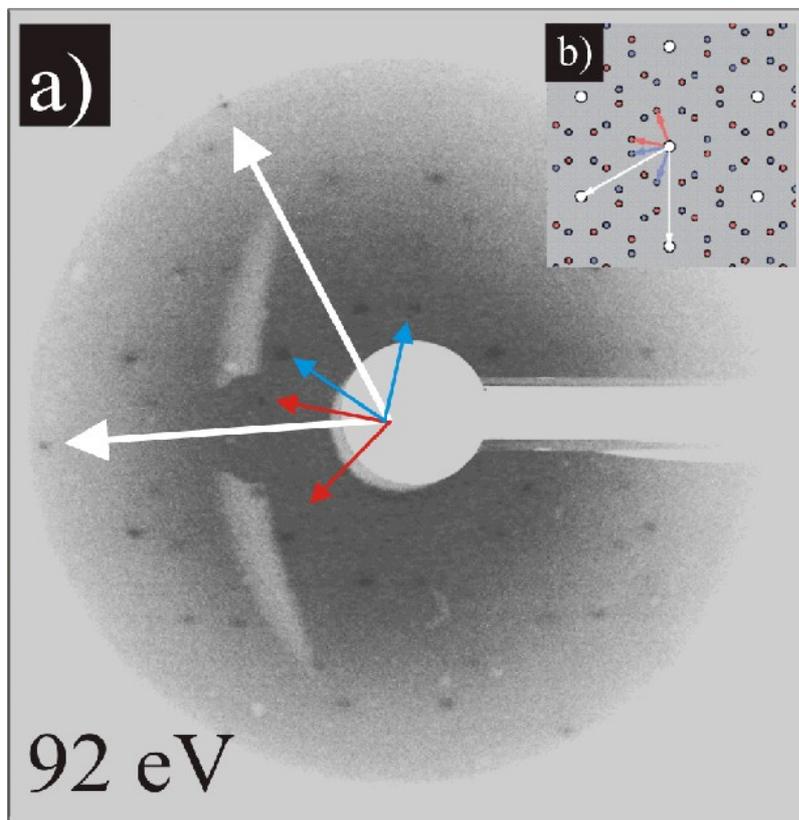


Abbildung 1.1.18: a) LEED Bild einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ Schwefeladsorbatphase auf Cu(111)
b) Simulation des LEED-Bildes [Hov 02].

Die qualitative Beschreibung erfolgt mit einem zweidimensionalen Gitter, daher kommen im Gegensatz zur Röntgenbeugung nur zwei Laue-Gleichungen zur Anwendung,

$$(1.46) \quad \vec{q} \cdot \vec{a}_i = (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_i = 2\pi n_i \quad i = 1, 2,$$

¹⁹ CCD-Kamera (engl.: Charge Couple Device)

²⁰ Die Beugungsbedingung lautet dabei: $a(\sin\varphi - \sin\varphi_0) = n\lambda$. Es gilt: a = Abstand zwischen den Streuzentren, φ, φ_0 = Einfallswinkel- und Beugungswinkel und λ = Wellenlänge.

dabei sind \vec{a}_i die Basisgittervektoren des Oberflächengitters im Realraum, \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren der einfallenden und gebeugten Elektronen, \vec{q} der Streuvektor und n_i ganze Zahlen.

Die reziproken Basisgittervektoren \vec{a}_j^* sind definiert, durch

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{i,j} \quad \delta_{i,j} \text{ Kronecker Symbol} \quad i, j=1,2 \quad (1.47)$$

Ein reziproker Gittervektor \vec{G} (hier Oberflächengittervektor \vec{G}_{\parallel}) lässt sich einfach als Linearkombination der reziproken Basisvektoren ausdrücken,

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* = \vec{G}_{\parallel} \quad m_1, m_2 \in \mathbb{N} \quad (1.48)$$

Der Streuvektor \vec{q} wird in eine Komponente²¹ parallel und eine senkrecht zur Oberfläche aufgeteilt

$$\vec{q} = q_{\parallel} \vec{e}_{\parallel} + q_{\perp} \vec{e}_{\perp} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{e}_{\perp}, \quad (1.49)$$

ein Beugungsreflex tritt auf, wenn der Oberflächengittervektor \vec{G}_{\parallel} und die parallele Komponente des Streuvektors \vec{q}_{\parallel} übereinstimmen.

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{k}_{i\parallel} = \vec{G}_{\parallel} \quad (1.50)$$

Das auf dem Fluoreszenzschirm erzeugte LEED-Bild entspricht der Oberflächensymmetrie der realen Oberfläche in reziproker Darstellung. Aus den reziproken Basisgittervektoren \vec{a}_j^* können die Basisvektoren der Oberflächeneinheitszelle \vec{a}_i bestimmt werden. In erster Näherung reicht die kinematische Theorie, welche nur Einfachstreuereignisse berücksichtigt, aus. Für die Intensität I der gebeugten Elektronen ergibt sich aus der Streuwelle Ψ_0 , die vom 0-ten Atom ausgeht

$$\Psi_0 = f_0(\vec{k}_f, \vec{k}_i, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.51)$$

und der Streuwelle Ψ_j die vom j-ten Atom ausgeht

$$\Psi_j = \Psi_0 e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j}, \quad (1.52)$$

die Wellenfunktion Ψ der gestreuten Elektronen [26], [40] zu:

$$\Psi \sim \sum_j f_j(\vec{k}_f, \vec{k}_i, \vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad \text{mit } |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar}, \quad (1.53)$$

wobei \vec{R}_j die Position der Streuer angibt und f_j die atomaren Streufaktoren sind. Im Fall eines zweidimensionalen, periodischen Gitters können die Strukturamplitude F bzw. der Strukturfaktor F^2 zur Beschreibung des Gitters verwendet werden. Nach Ausführen der Summation für ein zweidimensionales periodisches Gitter ($M_1 \times M_2$) erhält man für die Gesamtintensität der am Detektor ankommenden Welle [Hen94]:

²¹ \vec{e} = Einheitsvektor

1.1.2 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

$$(1.54) \quad I = |\Psi|^2 = \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \left| \underbrace{\sum_{(j=1)}^J \Psi_{0j}}_{\text{Basis}} \right|^2 \cdot \left| \underbrace{\sum_N^{i=1} e^{(i\vec{q}\vec{R}_i)}}_{\text{Gitter}} \right|^2$$

$$(1.55) \quad \begin{aligned} I &= |F|^2 \cdot |G|^2 \\ &= |F|^2 \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} M_1 \vec{a}_1 \vec{q}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{a}_1 \vec{q}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} M_2 \vec{a}_2 \vec{q}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{a}_2 \vec{q}\right)}}_{\text{Gitterfaktor}} \end{aligned}$$

Dabei charakterisiert Ψ_{0j} Wellenfunktionen verschiedener Atome einer Einheitszelle. Die Maxima der gestreuten Intensität sind proportional zu $M_1^2 \cdot M_2^2$.

1.2 Mikroskopie (real Raum)

1.2.1 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

1.2.1.1 Der Tunneleffekt

Der Tunneleffekt als physikalischer Effekt, auf dem das Rastertunnelmikroskop (STM) beruht, ist nunmehr schon länger als 60 Jahre aus der Quantenmechanik bekannt. Es sollte jedoch noch bis Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts dauern, bis sich **Binnig** und **Rohrer** diesen Effekt zu nutze machten und das erste *Rastertunnelmikroskop* konstruierten [Bin81][Bin82]. Die Tragweite ihrer Entdeckung kann man leicht daran abschätzen, dass sie nur wenige Jahre später (**1986**) hierfür den Nobelpreis für Physik erhielten [Bin87a][Bin87b].

Die Quantenmechanik weist Teilchen einen Wellencharakter zu, d.h. das kleine Teilchen im atomaren bzw. subatomaren Bereich durch eine Wellenfunktion beschrieben werden können, die diesen Teilchen Eigenschaften zuweist, die mit der klassischen Physik nicht erklärt werden können. Aus klassischer Sicht darf sich ein Teilchen nur an einem Ort aufhalten, an dem seine potentielle Energie nicht größer als die gesamte Energie des Teilchens ist. Stößt ein „klassisches“ Teilchen auf eine Energiebarriere, so wird es von dieser reflektiert. Trifft ein „nichtklassisches“ Teilchen auf eine endliche Energiebarriere, so fällt die Energie der Wellenfunktion, die dieses Teilchen beschreibt, innerhalb dieser Energiebarriere exponentiell ab, und oszilliert nach Durchtritt der Barriere mit verringerter Amplitude weiter.

Das Quadrat der Wellenfunktion stellt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit dar. Aufgrund dieser Tatsache gibt es eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit für den Fall, dass das Teilchen die Energiebarriere durchdringen kann. Dieser Effekt wird in der Literatur als Tunneleffekt beschrieben [Bar60].

Bringt man zwei Elektroden so nahe zusammen, dass sie nur noch durch eine wenige Ångström breite Isolatorschicht getrennt werden, so kann bei Anlegen eines Potentials (hier der Biasspannung) ein konstanter Tunnelstrom fließen. Die Lösung der eindimensionalen Form der Schrödingergleichung innerhalb einer rechteckigen Potentialbarriere (vgl. Modell eines Teilchen im Kasten) hat folgende Form:

$$\Psi = e^{-kx} \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2m\Theta}{\hbar^2}, \quad (1.57)$$

wobei x den Abstand der beiden Elektroden, m die Elektronenmasse, Θ das Potential der Barriere und

1.2.1 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

κ die inverse Abklinglänge angibt.

Für zwei leitende Festkörper, die bis auf wenige Ångström zueinander angenähert werden, findet eine Überlappung der Wellenfunktionen von Elektronen beider Festkörper statt (Abbildung 1.2.1).

Durch eine Überlappung der Wellenfunktionen können Elektronen diese Potentialbarriere durchdringen. Dabei tunneln bevorzugt Elektronen aus den energetisch höchsten besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-niveaus des einen Festkörpers in die niedrigsten, unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus des anderen Festkörpers. Bei Verwendung leitender Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten kommt es bei einem Tunnelkontakt zunächst zu einem gerichteten Nettostrom bis sich die Fermi-niveaus der beiden Festkörper ausgeglichen haben.

Nach dieser Angleichung tunneln die Elektronen immer noch, jedoch kommt es nicht zu einem nach außen messbaren Nettostrom. Aus diesem ungerichteten Tunnelprozess kann man durch Anlegen einer Potentialdifferenz (Biasspannung) einen gerichteten, messbaren Prozess erzeugen. Dabei werden die Fermi-niveaus beider Materialien dauerhaft gegeneinander verschoben (Abbildung 1.2.1d).

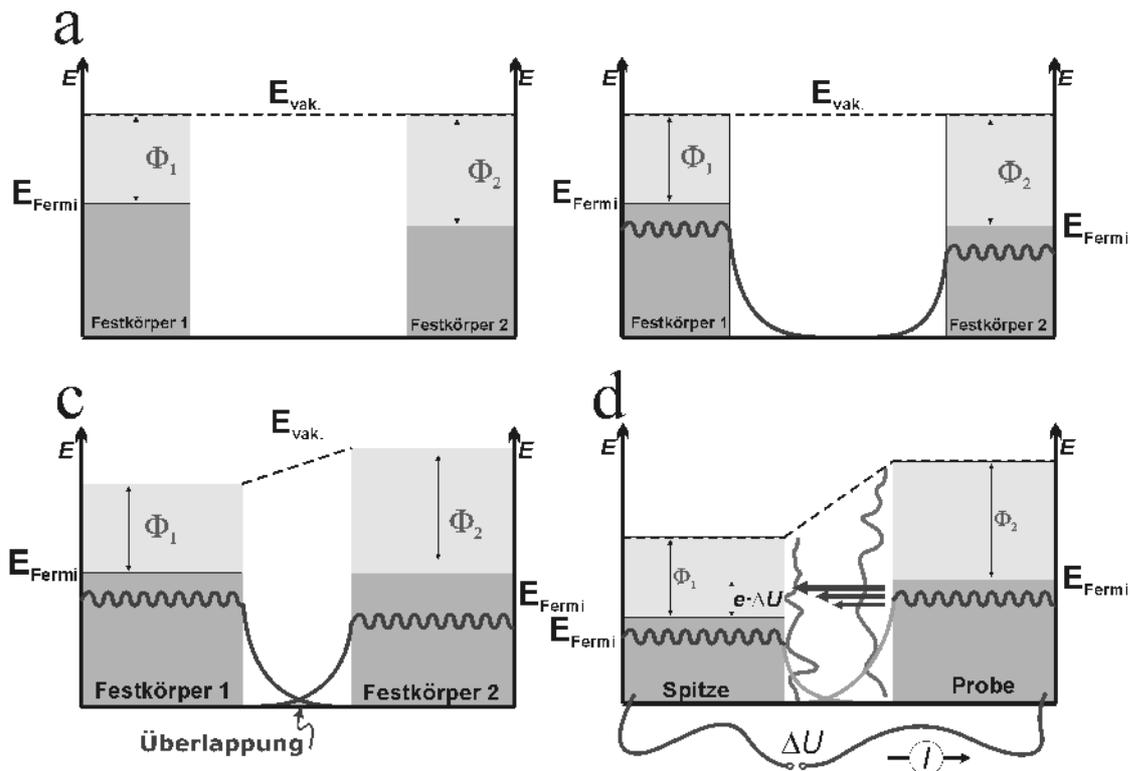


Abbildung 1.2.1: Tunnelkontakt zwischen zwei leitenden Proben, a) klassische Betrachtung; b) quantenmechanische Betrachtung; c) Überlappung der Wellenfunktionen von Spitze und Probe bei kleinem Abstand gemäß des störungstheoretischen Ansatzes nach Bardeen [Bar]; d) stabiler Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe beim Anlegen einer äußeren Spannung

1.2.1.2 Die Rastertunnelmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie unterscheidet sich grundlegend von den anderen mikroskopischen Methoden. Sie ermöglicht die Darstellung der Topographie einer Festkörperoberfläche mittels Messtechniken, die mit Optik oder Fotografie nichts gemeinsam haben. Daher stellt die Rastertunnelmikroskopie eine sehr elegante Möglichkeit für die Oberflächenforschung dar, eine Oberfläche bis hin zur atomaren Auflösung abzubilden. Trotz ihrer inzwischen großen Bekanntheit soll hier noch eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Fakten gegeben werden.

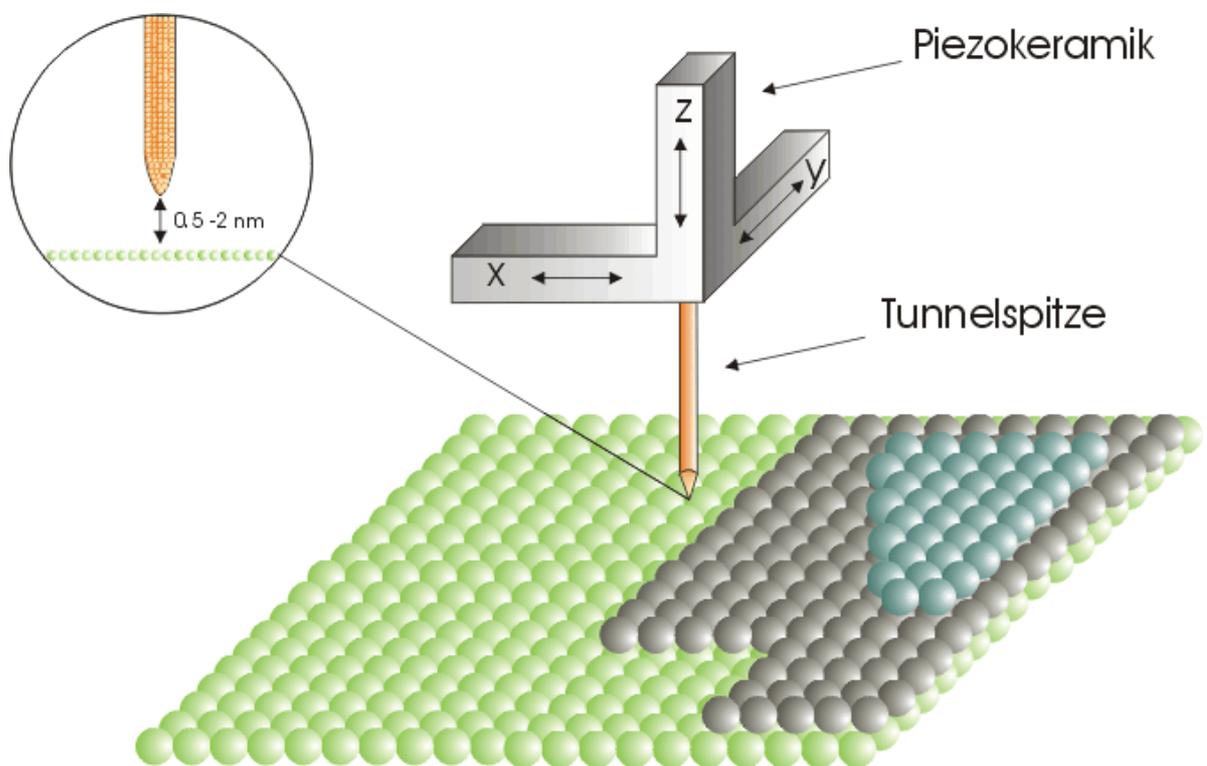


Abbildung 1.2.2: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops (STM)

In Abbildung 1.2.2 kann man das Messprinzip erkennen: Dazu wird eine Metallspitze (hier eine Wolframspitze) mittels piezokeramischer Stellelemente in einen Bereich von 0,5 bis 2 nm so an eine elektrisch leitende Oberfläche angenähert, dass eine Tunnelverbindung entsteht. Legt man nun eine Potentialdifferenz an, so fließt ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe, dessen Stärke exponentiell mit dem Abstand variiert.

Prinzipiell lassen sich zwei Betriebsmodi eines Rastertunnelmikroskops unterscheiden. In Abbildung 1.2.3 sind die Unterschiede schematisch dargestellt:

1.2.1 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

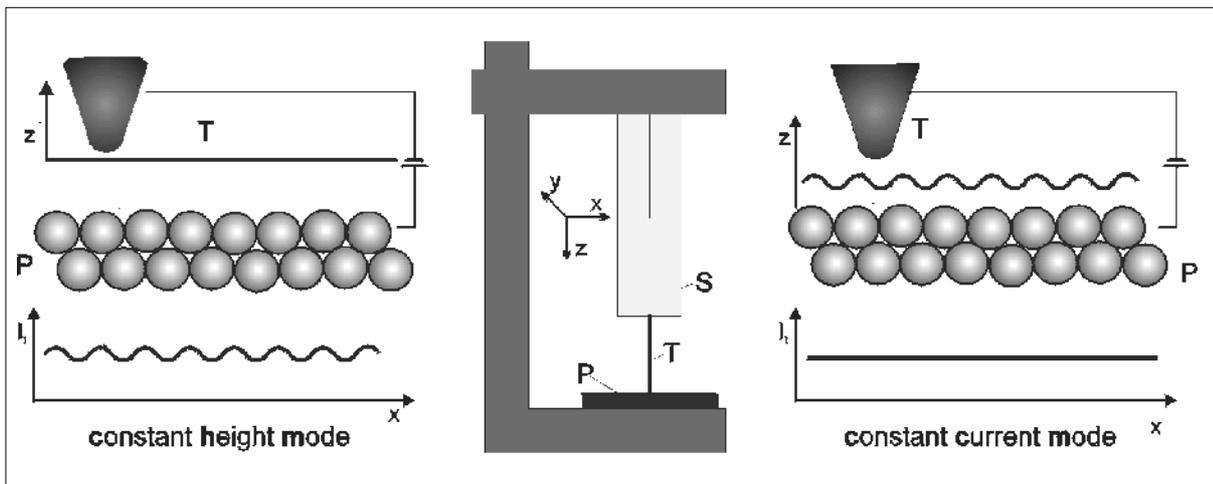


Abbildung 1.2.3: Funktionsprinzipien eines Rastertunnelmikroskops

Im sogenannten **constant height mode** wird mit der Tunnelspitze die Probe in konstanter Abtasthöhe, d.h. ohne vertikale Auslenkung von Piezokeramik und Spitze, Zeile für Zeile abgerastert. Als Messgröße dient in diesem Modus der Tunnelstrom selbst, da dessen Größe lokal in Abhängigkeit der Oberflächenkorruption und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Abstände zwischen Proben und Spitze variiert. Während die z -Auslenkung konstant bleibt (Abbildung 1.2.3), spiegelt die Modulation des Tunnelstroms die Struktur der Oberfläche wieder. Dieser Messmodus eignet sich vor allem zur Abbildung atomar glatter Oberflächen. Bei raueren Oberflächen besteht in diesem Messmodus die Gefahr eines für die Tunnelspitze „zerstörerischen“ Kontaktes zwischen Probe und Spitze.

Im Fall des sogenannten **constant current mode** wird die Spitze mittels einer elektronischen Rückkopplungsschleife bei konstantem Tunnelstrom über die Substratoberfläche gerastert (Abbildung 1.2.3). In diesem Fall enthält die Modulation des sogenannten z -Signals (Auslenkung des Piezos in z -Richtung) die Information über die Oberflächenstruktur, während das Stromsignal konstant bleibt.

1.2.1.3 Die in-situ Rastertunnelmikroskopie

Schon kurze Zeit nach der Entwicklung des STMs [Bin81][Bin82], das für das UHV konstruiert war, stellte man fest, dass man mit dieser Technik auch in einer wässrigen Lösung messen kann. Aus diesem Grund begannen Elektrochemiker sehr schnell mit der Modifikation des STM, um auch den Ansprüchen einer in-situ Messung gerecht zu werden.

Der entscheidende Unterschied zwischen Rastertunnelmikroskopie im UHV und im Elektrolyten besteht in der Tatsache, dass man zur Messung in Lösung die Tunnelspitze entsprechend isolieren muss, um die Faradayströme auf ein Minimum zu senken.

Während eine „klassische“ elektrochemische Zelle drei Elektroden beinhaltet (vgl. Kapitel 3.2 Zyklische Voltametrie; Abb. 3.2.1), wird diese Dreielektrodenanordnung bei der in-situ Rastertunnelmikroskopie (ECSTM²²) um eine weitere Elektrode, die Tunnelspitze, ergänzt (Abb.1.2.4). Zur Untersuchung der mit dem Elektrolyt in Kontakt stehenden Probenoberfläche (Arbeitselektrode (AE)) wird diese (die Tunnelspitze (SE)) in den Elektrolyt getaucht.

Aufgrund der angelegten Tunnelspannung hat die Tunnelspitze ein bestimmtes Potential gegenüber

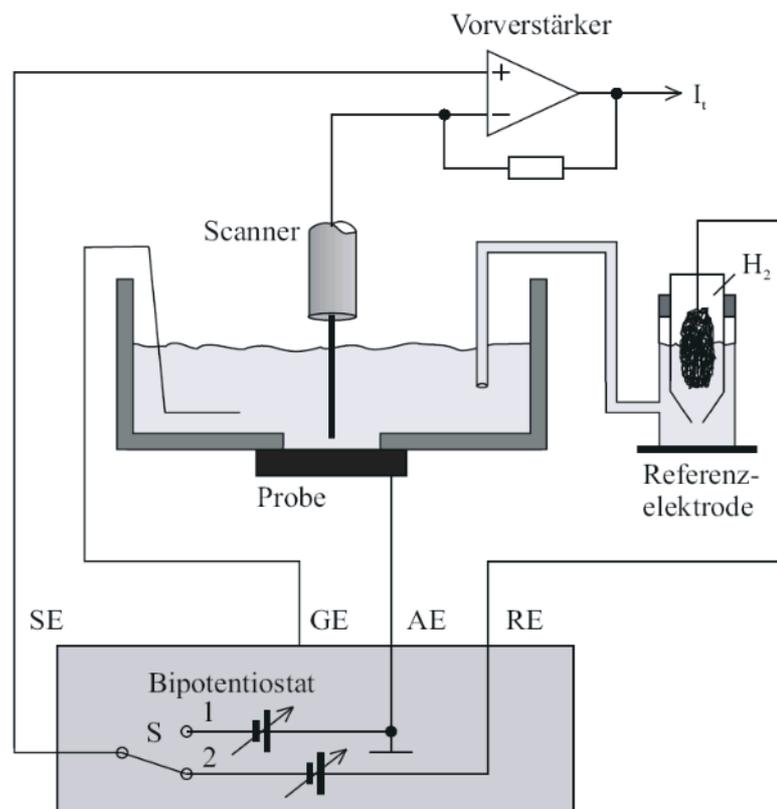


Abbildung 1.2.4: Vierelektrodenanordnung bei In-situ Rastertunnelmikroskopie (ECSTM);
 AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode, SE = Spitzenelektrode.

22 engl.: electrochemical scanning tunneling microscope

1.2.1 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

der Referenzelektrode (RE) bzw. gegenüber dem Elektrolyten. Dadurch können an der Spitzenelektrode (SE) elektrochemische Prozesse stattfinden. Sollte dabei der resultierende Strom an der Tunnelspitze den Tunnelstrom um Größenordnungen übersteigen, wird die STM stark beeinträchtigt, wenn nicht so gar verhindert. Aus diesem Grund müssen insbesondere die faradayschen Ströme minimiert werden, wozu es zwei Möglichkeiten gibt. Eine Möglichkeit besteht darin, das Potential der Spitze gegenüber dem Elektrolyten so zu wählen, dass man sich im Doppelschichtbereich des Spitzen-Elektrolyt-Systems befindet. Bei diesen Potentialen finden keine elektrochemischen Reaktionen an der Spitze statt und es treten daher auch keine faradayschen Ströme auf. Mit Hilfe eines Bipotentiostaten kann das Spitzenpotential wahlweise gegenüber der Probe oder, unabhängig vom Potential der Arbeitselektrode, gegenüber der Referenzelektrode eingestellt werden (Abb. 1.2.4).

Eine andere Möglichkeit den faradayschen Strom zu minimieren besteht in der Reduktion der, dem Elektrolyten ausgesetzten, Oberfläche der Tunnelspitze. Dazu wird der Tunneldraht mittels Piezowachs, Nagellack, Heisskleber, etc. (vgl. Kapitel 4.3.2) isoliert. Bei all den zuvor genannten Isolationsmöglichkeiten wird aufgrund des extrem kleinen Krümmungsradius das vordere Ende der Tunnelspitze nicht benetzt und erlaubt so weiterhin die Ausbildung eines Tunnelkontaktes, während der größte Teil der Spitzenelektrode gegenüber dem Elektrolyten isoliert ist.

Trotz aller Vorteile darf man aber auch die Grenzen der Rastertunnelmikroskopie nicht unberücksichtigt lassen. Der schwerwiegendste Nachteil der Rastertunnelmikroskopie begründet sich in der Problematik, dass die Rastertunnelmikroskopie zunächst nicht chemisch sensitiv ist. Das stellt bei der Adsorption von einzelnen Teilchen oder Molekülen schon ein Problem dar, welches auch bei der UPD-Abscheidung präsent ist. Die Frage ist immer, ob es die Anionen oder die Kationen sind, die abgebildet werden. Ein weiteres Problem stellt auch die thermische Drift dar. So ist die Präzision bei der Aufklärung von atomaren Strukturen bei STM um einen Faktor 100 schlechter als bei hochauflösenden Beugungsmethoden.

Des Weiteren muss man sehr vorsichtig sein, wenn man die Ergebnisse der STM-Messungen auf die aus elektrochemischen Messungen erhaltenen Ergebnisse übertragen will, da man bei der Rastertunnelmikroskopie relativ kleine Bereiche (ca. $100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) abrastert und somit nur lokale Effekte untersucht. Die Möglichkeit lokale Effekte zu untersuchen, stellt aber umgekehrt den größten Vorteil gegenüber den Beugungsmethoden dar.

Kapitel 2

Chemisch sensitive Methoden

2.1 Elektronenspektroskopie

Ein weiterer Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente liegt auf der Photoelektronenspektroskopie (PES)²³. Die in dieser Arbeit präsentierten PES-Ergebnisse wurden mittels Synchrotron²⁴-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (SXPS)²⁵ bei BESSY 2²⁶ gewonnen.

Die ebenfalls erhaltenen Auger-Elektronen-Spektren (AES) wurden während des regulären Messbetriebs aufgezeichnet, sofern deren Energielage innerhalb des Messbereichs des SXPS liegt. Aus diesem Grunde wird im Abschnitt 2.1.2 auch das Prinzip der Auger-Elektronen-Spektroskopie kurz erläutert.

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS²⁷) ist eine der zur Zeit am häufigsten eingesetzten Methoden zur Oberflächenanalyse. Man erhält damit Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand der Elemente.

Um XPS zur Analyse einsetzen zu können, werden an die zu untersuchende Probe einige grundsätzliche Anforderungen gestellt, so z.B. Verträglichkeit mit Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen und Stabilität gegenüber der anregenden Röntgenstrahlung. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich Proben aus einer Vielzahl verschiedener Bereiche untersuchen: Metalle und Legierungen, Oxide, Keramiken, organische Festkörper, Polymere und auch biologische Proben. Die Informationstiefe liegt dabei im Bereich bis zu 3 nm in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Ein Nachteil der Methode besteht in der mangelnden lateralen Auflösung aller gängigen Spektrometer, so dass jeweils nur der Mittelwert der Zusammensetzung der Probenoberfläche in einem Bereich von 0,5 bis 1 μm^2 zu ermitteln ist. Eine ausführliche Darstellung der Photoelektronenspektroskopie und ihrer Anwendung findet man in [Ert85][Bri85][Fad78].

23 engl. Photoelectron Spectroscopy (PES)

24 Eine kurze Einführung in die Funktionsweise eines Synchrotronrings findet sich im Anhang

25 engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

26 Berliner Elektronen Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.

27 engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

2.1.1.1 Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Der erstmals von H. Hertz beobachtete „Photoelektrische Effekt“ muss als erster Grundstein der Photoelektronenspektroskopie angesehen werden. Durch Bestrahlung von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung können aus diesen Elektronen emittiert werden. Nach der Einführung des Photons durch Planck postulierte Albert Einstein 1905 [Ein05] die Energieerhaltung beim photoelektrischen Effekte. Je nach Anregungsquelle unterscheidet man zwischen XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Anregung mit Röntgenstrahlung, $h\nu > 100$ eV) und UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Anregung mit UV-Strahlung, $h\nu < 100$ eV). Obwohl mit Synchrotronstrahlung heutzutage eine kontinuierlich durchstimmbare Anregungsquelle zur Verfügung steht, wird diese Unterscheidung beibehalten, da man bei UPS vor allem die Valenzelektronen untersucht, während man bei XPS die Rumpfelektronen spektroskopiert. Die erhaltenen Informationen sind charakteristisch unterschiedlich. XPS-Experimente werden dabei häufig zur chemischen Analyse herangezogen, wodurch sich der alternativ verwendete Name ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ergibt.

Bei dem photoelektrischen Effekt wird ein Photon der Energie $h\nu$ an einem System mit N Elektronen und der Anfangsenergie $E^i(N)$ absorbiert und dabei vernichtet. Dies führt zu einem Endzustand des Systems mit einer Energie $E^f(N-1, k)$ und einem ungebundenen Photoelektron der Energie E_{kin} , wobei k das Niveau bezeichnet, aus dem das Photoelektron stammt. Man kann die Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau definieren als:

$$(2.1) \quad E_B^v(k) = E^f(N-1, k) - E^i(N)$$

Aus der Energieerhaltung ergibt sich:

$$(2.2) \quad E^i(N) + h\nu = E^f(N-1, k) + E_{kin}$$

Betrachtet man die Photoemission aus einem metallischen Festkörper stellt, das Fermi-niveau einen geeigneten, experimentell leicht zugänglichen Bezugspunkt der Energieskala dar. Zusätzlich zur Bindungsenergie müssen die Elektronen die Austrittsarbeit Φ des Festkörpers überwinden.

Aus den Gleichungen 2.1 und 2.2 kann so die maximale kinetische Energie der Elektronen erhalten werden:

$$(2.3) \quad E_{kin, max} = h\nu - E_B^v = h\nu - E_B^F - \Phi$$

E_B^F bedeutet die Bindungsenergie der Rumpfniveaus bezogen auf das Fermi-niveau. Die kinetische Energie wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators bestimmt. Dabei müssen die Elektronen die Austrittsarbeit des Analysators überwinden (Abbildung 2.1.1). Die gemessene kinetische Energie ergibt sich aus:

$$(2.4) \quad E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_{Sp}$$

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Gleichung (2.4) ist nur dann gültig, wenn Probe und Spektrometer leitend miteinander verbunden sind²⁸.

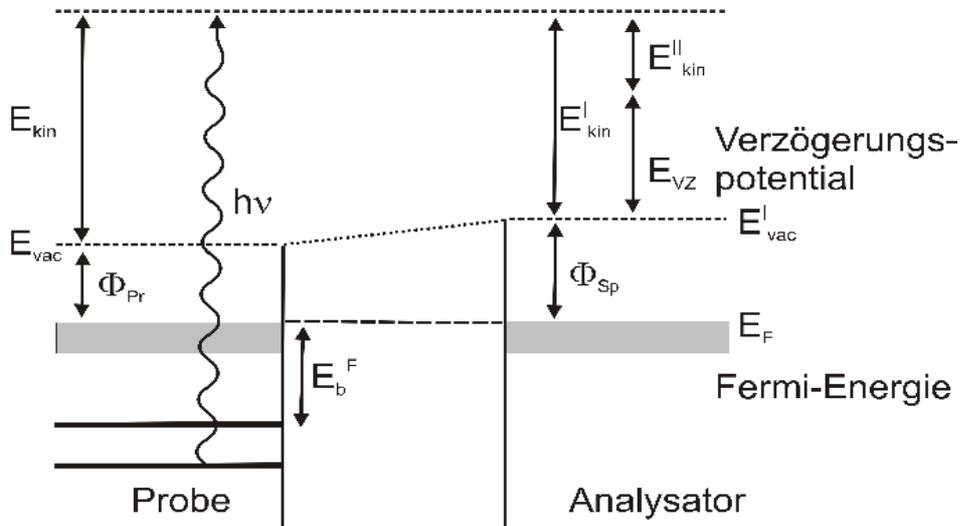


Abbildung 2.1.1: Schematisches XPS-Energiediagramm. Die Elektronen verlassen die Probe mit E_{kin} , treten mit E'_{kin} in den Analysator ein und werden mit $E''_{kin} = E'_{kin} - E_{VZ}$ im Detektor nachgewiesen [OLD07].

In Abbildung 2.1.2 ist schematisch die idealisierte Photoemission eines Atoms bzw. Moleküls und einer Festkörperoberfläche dargestellt.

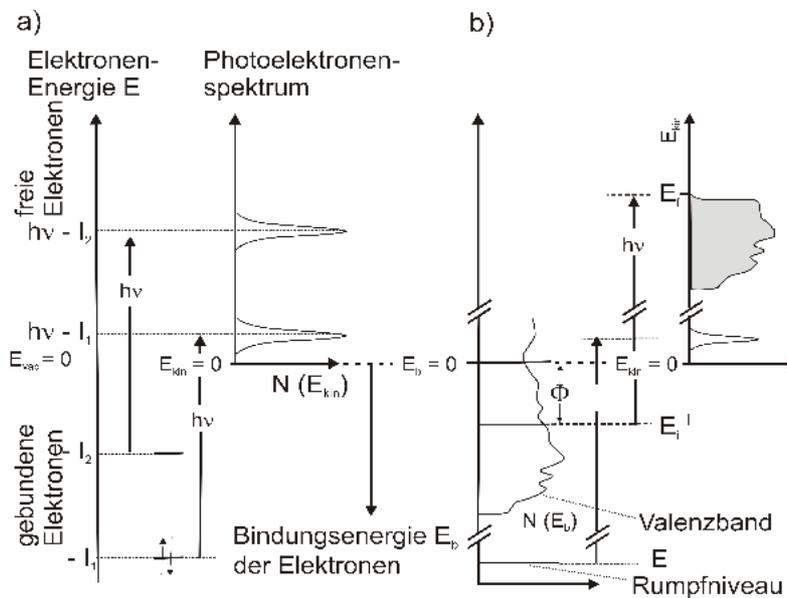


Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung der idealisierten Photoemission a) eines Atoms bzw. Moleküls und b) eines Festkörpers [OLD07].

28 = Kopplung der Fermi-niveaus von Probe und Spektrometer

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um ein XP-Spektrum aufzunehmen, wird die Zählrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen gemessen. Abbildung 2.1.3 zeigt ein typisches Übersichtsspektrum einer Festkörperoberfläche. Neben den XPS-Peaks sind noch weitere Strukturen und Informationen zu erkennen.

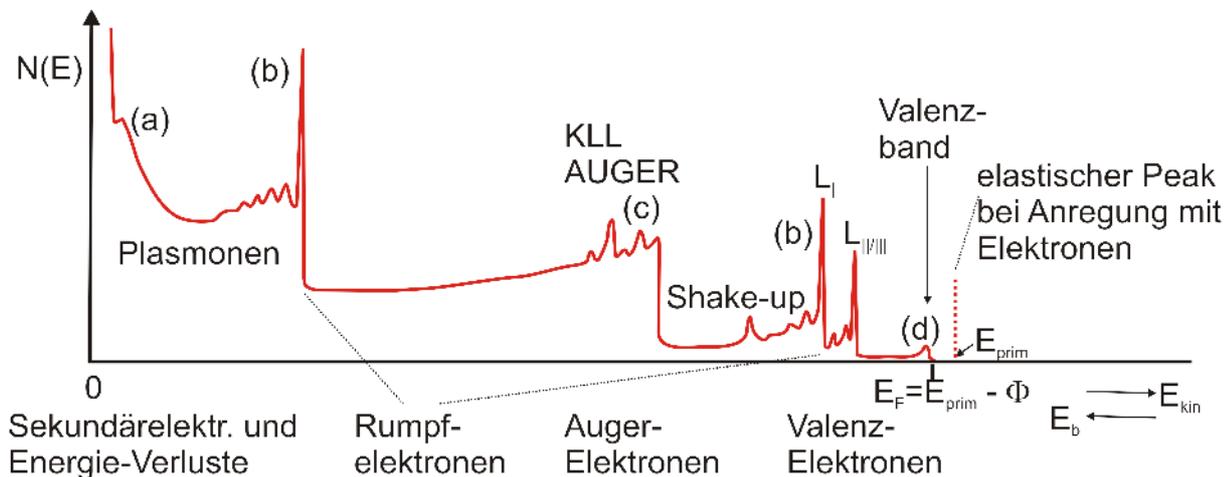


Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums [OLD07].

Im Bereich hoher kinetischer Energien der Elektronen treten zunächst typische Strukturen durch Photoemission aus dem Valenzband auf (Abbildung 2.1.3d), die charakteristisch sind für die Bindungen der Atome nahe der Festkörperoberfläche. Bei niedrigeren kinetischen Energien (Abbildung 2.1.3b,c) erscheinen die Rumpfelektronen z.B. aus den L- bzw. K-Schalen, die häufig Satellitenpeaks durch Plasmonanregung oder Shake-up Prozesse besitzen. Außerdem treten in diesem Bereich auch Augerpeaks auf, da der Augerprozess ein Folgeprozess der Photoemission ist. Auf der niederenergetischen Seite (Abbildung 2.1.3a) werden Sekundärelektronen und Elektronen, die durch elektronische oder vibronische Anregungen Energie verloren haben, registriert.

In den folgenden Abschnitten, b) bis d), soll dargestellt werden, welche Informationen man aus einem solchen Spektrum erhalten kann.

2.1.1.2 Qualitative Analyse

Auf Grund der hohen Anregungsenergien werden bei XPS auch Rumpfniveaus angeregt. Da Rumpfelektronen im Gegensatz zu Valenzelektronen lokalisierte Orbitale besetzen, sind die gemessenen Bindungsenergien elementspezifisch und liefern daher Informationen über die chemische Identität der Probe. Eine eindeutige Zuordnung kann durch Vergleich der Messdaten mit tabellierten Werten getroffen werden [Mou92][Bri85][Nis06][Las].

Neben der Analyse der Zusammensetzung einer Probenoberfläche kann die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie auch Aussagen über den chemischen Zustand eines Elements liefern. In

Abhängigkeit der chemischen Umgebung eines Elements variiert die gemessene Bindungsenergie von einigen meV bis zu zehn eV. In Anlehnung an die Kernspinresonanz NMR²⁹ nennt man diese Veränderung chemische Verschiebung³⁰. Diese chemischen Verschiebungen sind ebenfalls für eine Vielzahl von Verbindungen tabelliert [Nis06] und ermöglichen damit eine exakte qualitative Analyse der Probenoberfläche. Eine genaue theoretische Beschreibung und Analyse der chemischen Verschiebung gibt Egelhoff [Ege87] in einem Übersichtsartikel.

Beim Ionisationsprozess gilt das Prinzip der Energieerhaltung (Gl. 2.1), daher bestimmen sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand des Systems das aufgezeichnete Spektrum. In den meisten Fällen kann die chemische Verschiebung auf eine Änderung des Anfangszustand zurückgeführt werden [Ege87]. Dabei kann man in erster Näherung ein einfaches elektrostatisches Modell anwenden. Es wird davon ausgegangen, dass an der Bindung eines Atoms die Rumpfelektronen nicht direkt beteiligt sind, sondern dass die Bindung nur durch die Valenzelektronen realisiert wird. Werden aber Valenzelektronen ganz oder teilweise auf einen Bindungspartner übertragen, ändert sich die Ladungsverteilung innerhalb des Atoms und ein Elektron in einem Kernniveau erfährt im Vergleich zum freien Atom eine veränderte Coulombanziehung durch den Atomkern. Diese elektrostatische Wechselwirkung bedingt eine Veränderung der Bindungsenergie E_B . Im Allgemeinen bewirkt ein elektronegativer Bindungspartner eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie und ein elektropositiverer Bindungspartner verschiebt die Bindungsenergie zu niedrigeren Werten.

Es gibt aber Fälle, in denen können die erhaltenen Photoelektronenpeaks nicht allein durch eine Änderung des Anfangszustands erklärt werden. Hier wird das XP Spektrum auch stark durch den Endzustand beeinflusst, da das System nach der Photoionisation relaxiert. Durch die frei werdende Relaxationsenergie kann ein Valenzelektron in ein höheres leeres Energieniveau gehoben werden. Die zur Anregung eines Valenzelektrons benötigte Energie steht dann den Photoelektronen nicht mehr zur Verfügung und führt zu höherer Bindungsenergie verschobenen Satellitenpeaks, die daher auch als *shake-up-Peaks* bezeichnet werden. Intensive Satelliten sind bei einigen Übergangsmetallen zu beobachten, dabei ist speziell das Kupfer von besonderem Interesse. Dies nutzt man zur analytischen Unterscheidung von Cu(I)- und Cu(II)-Spezies, da für Cu(II) mit $3d^9$ -Elektronenkonfiguration shake-up Satelliten zu erwarten sind, wohingegen Cu(I) mit der Elektronenkonfiguration $3d^{10}$ keine Satellitenpeaks zeigt [Wan82].

2.1.1.3 Quantitative Analyse

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

$$I_A \sim \sigma_A(h\nu) D(E_A) L_A(\gamma) N_A \lambda_M(E_A) \cos \Theta \quad (2.5)$$

29 engl. Nuclear Magnetic Resonance

30 in engl.: chemical shift

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

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

Die meisten Parameter lassen sich experimentell nur schwer bestimmen. Unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit $L_A(\gamma)$ und der mittleren freien Weglänge $\lambda_M(E_A)$ kann man die restlichen Faktoren zu einem Sensitivitätsfaktor (ASF³¹) zusammenfassen. Die ASF sind ebenfalls tabelliert [Bri85][Pow01]. Damit kann eine einfache Relation zwischen Intensität und der Anzahl der Streuer angegeben werden:

$$(2.6) \quad I_A \sim ASF_A \cdot N_A$$

Das Verhältnis der Photoelektronenintensitäten zweier Komponenten ergibt sich zu:

$$(2.7) \quad \frac{I_A}{I_B} \sim \frac{ASF_A \cdot N_A}{ASF_B \cdot N_B}$$

Alternativ ergibt sich der Molenbruch einer Komponente zu:

$$(2.8) \quad X_A \sim \frac{\frac{I_A}{ASF_A}}{\sum_i \frac{I_i}{ASF_i}}$$

2.1.1.4 Auswertung der Spektren

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

Als Erstes wird der Einfluss der Transmission des Analysators berücksichtigt [Spe02]. Zur Quantifizierung der Spektren muss die Intensität ermittelt werden. Diese ist als die Peakfläche definiert. Da ein Teil der emittierten Photoelektronen durch Streuprozesse innerhalb des Festkörpers mit geringerer kinetischer Energie den Festkörper verlässt, ist ein XP-Peak immer unsymmetrisch und

31 Engl. Atomic Sensitivity Factor

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

durch einen erhöhten Untergrund bei höherer Bindungsenergie gekennzeichnet. Daher ist ein Abzug des Untergrunds vor einer weiteren Auswertung der Spektren zwingend notwendig.

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

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

Die Art des gewählten Untergrundabzuges hängt im Prinzip von der Anwendung ab. Für eine quantitative Auswertung der Zusammensetzung ist eine möglichst genaue Untergrundfunktion nötig, so dass in diesem Fall die Methode von Tougaard Verwendung finden sollte.

Bei den Spektren innerhalb dieser Arbeit wurde die Untergrundkorrektur mittels der Tougaard Methode durchgeführt. Dieses ermöglicht den präzisen Vergleich der erhaltenen Spektren innerhalb des vermessenen, elektrochemisch präparierten Systems, aber auch den Vergleich mit anderen elektrochemischen Systemen. In letzterem Fall müssen die Spektren zusätzlich noch auf eine in beiden Spektren gemeinsam enthaltene Spezies normiert werden.

Nach dem Untergrundabzug müssen bei einer qualitativen und auch bei einer quantitativen Analyse der Spektren, besonders bei einer Überlappung von Peaks, die Spektren angepasst werden. Dieses wird durch die Anwendung einer entsprechenden Fit-Funktion gemacht.

Ein XP-Peak setzt sich aus verschiedenen Beträgen zusammen. Im wesentlichen handelt es sich dabei um eine Faltung der Funktion der Röntgenquelle mit der Ionisationsfunktion. Wenn man die Charakteristik der Röntgenquelle (Gaußfunktion [Llo77]) mit der Funktion der Photoionisation (Lorentzfunktion) faltet, erhält man eine Voigtfunktion. Diese hat aber den Nachteil, dass sie analytisch nicht lösbar ist. Aus diesem Grund verwendet man häufig eine Gauß-Lorentz-Summen- beziehungsweise Produktfunktion. Aber auch die Voigtfunktion kann ein XP-Spektrum nicht exakt beschreiben, da es zu einer thermischen Verbreiterung der Peaks kommen kann. Desweiteren spielen auch noch die Auflösung des Spektrometers und Streuung eine nicht unwesentliche Rolle, so dass eine exakte Beschreibung der Linienform schwierig ist. Eine genauere Beschreibung der Linienform eines Photoelektronensignals kann in Doniach et al. [Don70] gefunden werden.

2.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Um die chemische Zusammensetzung einer Substanz zu bestimmen, benötigt man eine elementspezifische Analysemethode. In vielen Fällen bietet sich hier die Spektroskopie angeregter Atome an, die durch Emission von Röntgenstrahlung in den Grundzustand übergehen. Zur Untersuchung von Oberflächen ist diese Methode jedoch ungeeignet, da Röntgenquanten in Materie eine zu große Reichweite besitzen (1000 Å für Photonen der Energie 1 keV in Silber). Daher tragen zum Meßsignal fast ausschließlich Röntgenquanten bei, die tief aus dem Inneren des Festkörpers stammen.

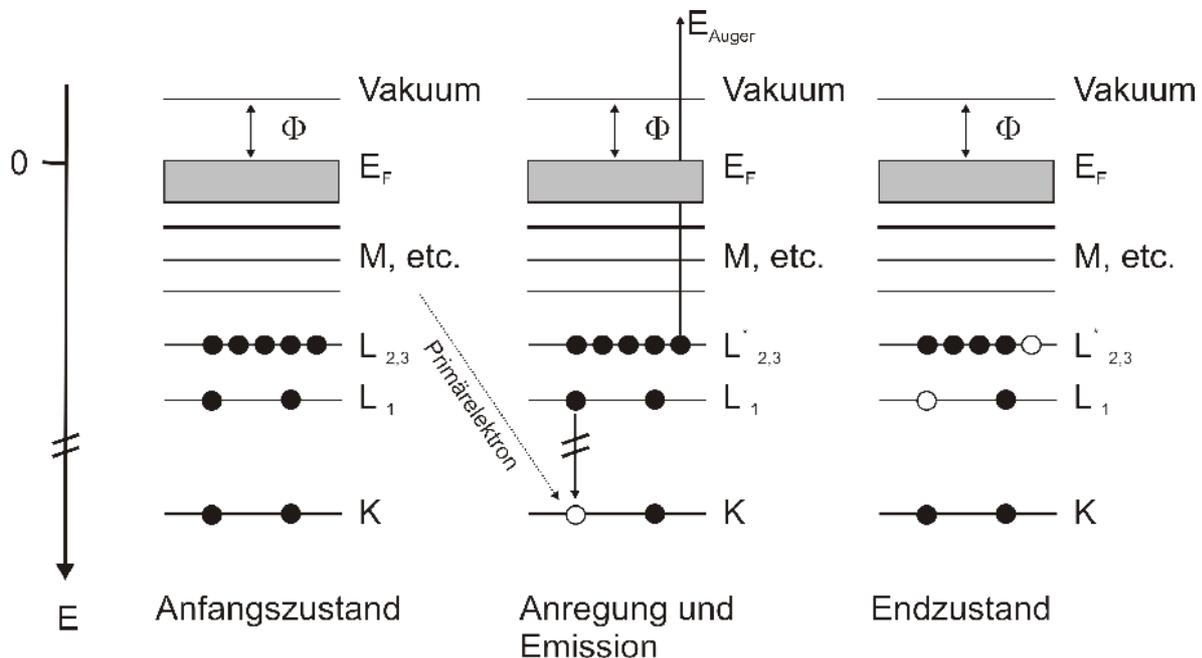


Abbildung 2.1.4: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Augerprozess.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn man statt dessen die Elektronen spektroskopiert, die aufgrund des mit der Röntgenemission konkurrierenden Augereffekts ausgesandt werden. Die Reichweite dieser niederenergetischen Elektronen (20-2000 eV) beträgt im Festkörper nur etwa 10 Å. Deshalb tragen in diesem Fall zum Messsignal nur Elektronen bei, die aus den äußersten Schichten des Festkörpers stammen. Abbildung 2.1.4 zeigt schematisch den Entstehungsmechanismus der Augerelektronen. Zunächst wird aus einer inneren Schale des Atoms ein Elektron herausgeschlagen (z. B. durch ein Photon oder einen Elektronenstoß). Das entstandene „Loch“ wird durch ein Elektron aus einem höheren Niveau wieder aufgefüllt. Die bei dem Übergang freiwerdende Energie kann in Form von Strahlung abgegeben (Röntgenquant) oder auf ein drittes Elektron übertragen werden, welches dann das Atom mit einer definierten, für das Element typischen kinetischen Energie verlässt (Augerelektron). Die Quantenausbeute für Elektronenemission sinkt mit wachsender Kernladungszahl Z des Atoms stark ab, so dass bei den schwereren Elementen ($Z > 35$) die Emission von

2.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Röntgenstrahlung der dominierende Prozess ist [Hak87]. Zur qualitativen Analyse eines Spektrums vergleicht man Energie und Form der auftretenden Linien mit tabellierten Referenzspektren [Bri85]. Hierdurch lassen sie sich bestimmten chemischen Elementen zuordnen. Die quantitative Analyse wird u. a. dadurch erschwert, dass weitere Parameter eingehen, die von der untersuchten Kombination aus Adsorbat und Substrat abhängen [Bri85].

Kapitel 3

Elektrochemische Methoden

3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche

Werden zwei leitende Phasen unterschiedlichen (chemischen) Potentials miteinander in Kontakt gebracht, bildet sich an deren Grenzfläche eine Ladungsdoppelschicht aus. Solche Ladungsdoppelschichten entstehen an flüssig/flüssig-, fest/flüssig- und fest/fest-Grenzflächen. In dieser Arbeit stehen die Grenzflächen zwischen Kupfereinkristallen der Orientierungen (111) und (100) mit einem flüssigen Elektrolyten im Mittelpunkt des Interesses.

In der Elektrochemie wird die Ladungsdoppelschicht an der fest/flüssig-Phasengrenze auch als *elektrochemische Doppelschicht* bezeichnet. Die Eigenschaften dieser Doppelschicht sind von folgenden Parametern abhängig:

1. Der Art des Elektrodenmaterials, der Art und Konzentration der sich in Lösung befindlichen Ionen sowie vom Lösungsmittel selbst (polar, unpolar) [Ham98][Bre94][Sou90].
2. Dem einstellbaren Elektrodenpotential bzw. der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt.

3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche

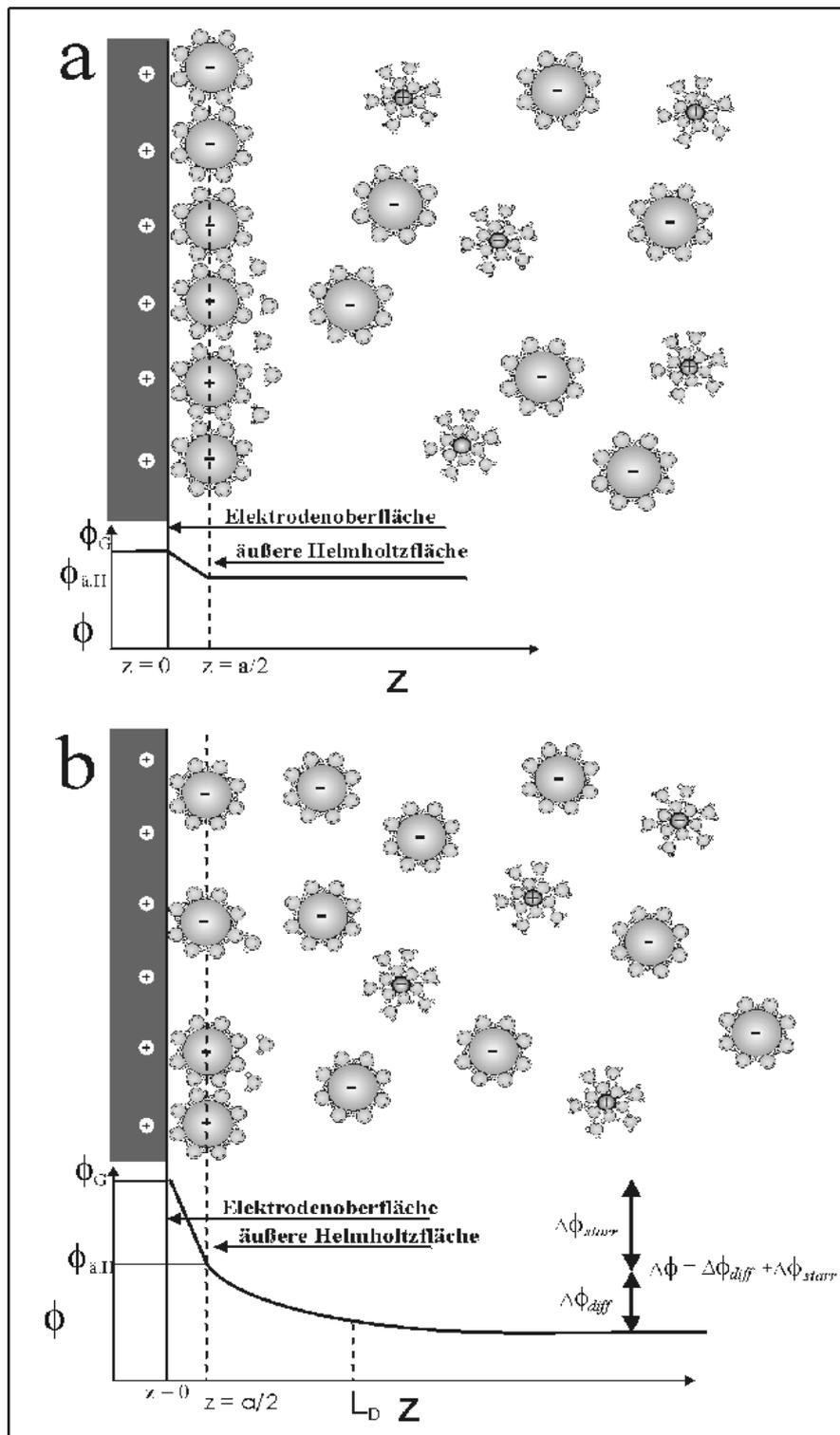


Abbildung 3.1.1: Struktur der elektrochemischen Doppelschicht; a) Starre Doppelschicht nach Helmholtz; b) Gouy-Chapman-Stern-Modell der Doppelschicht.

Für eine Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche existiert ein charakteristisches Potential, das sogenannte

Nullladungspotential (pzc^{32}), bei dem sich vor der Elektrodenoberfläche auf der Elektrolytseite keine freien ionischen Überschussladungen befinden. Dieses Potential muss nicht zwangsläufig mit dem Potential im Inneren des Elektrolyten übereinstimmen [Ham98].

Weicht das Elektrodenpotential vom Nullladungspotential ab, so führt dies zum Aufbau einer entsprechenden Schicht aus Anionen oder Kationen auf der Elektrolytseite. Die entsprechenden Oberflächenladungen auf der Elektrodenseite weisen prinzipiell ein entgegengesetztes Vorzeichen auf. Durch gezielte Wahl des Probenpotentials ist es möglich, die Struktur und die Eigenschaften der fest/flüssig-Phasengrenze zu beeinflussen.

Der einfachste Fall einer elektrolytischen Doppelschicht liegt dann vor, wenn diese auf der Elektrolytseite nur aus hydratisierten Ionen aufgebaut ist und eine „spezifische“ Adsorption ausgeschlossen werden kann. Desweiteren soll keine chemische Reaktion (Ionentransferreaktion, Elektronentransferreaktion) an der Phasengrenze stattfinden. Eine Phasengrenze, deren Potential man verändern kann, ohne dass eine Zersetzungsreaktion des Elektrolyten stattfindet, wird als *ideal polarisierbar* bezeichnet. Der Potentialbereich, in dem die Elektrode ideal polarisiert ist, wird auch als Potentialfenster [Sch86] bezeichnet.

Wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind, kann die elektrochemische Doppelschicht durch das klassische Helmholtz-Modell (1879) beschrieben werden. In Abbildung 3.1.1a sieht man eine schematische Darstellung dieses Modells für den Fall einer positiven Polarisierung der Elektrode. Es ergibt sich eine Ausrichtung der Raumladungen in zwei starre, zueinander parallele Schichten, deren Abstand dem halben Durchmesser der hydratisierten Anionen entspricht ($d = a/2$). Ohne Verlust der Hydrathülle ist es den Ionen nicht möglich, sich der Oberfläche weiter zu nähern. Die Bildung der Ladungsdoppelschicht an der Grenzfläche erfolgt im Rahmen dieses Modells ausschließlich über elektrostatische Wechselwirkungen.

Formal lassen sich die elektrischen Eigenschaften der sogenannten *starrten Doppelschicht* mit der Physik eines Plattenkondensators (Plattenabstand $d = a/2$) beschreiben. Die Fläche durch die Schwerpunkte der lösungsseitigen, hydratisierten Ionen wird auch als *äußere Helmholtzfläche* bezeichnet [Ham98][Bre94][Sou90]. Für die Elektrodenseite wird in diesem Modell angenommen, dass sich die Kompensationsladungen auf einer strukturlosen, glatten Oberfläche befinden.

Die Poisson-Gleichung (3.1) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Raumladungsdichte $\rho(z)$ und dem ortsabhängigen Potential $\Gamma(z)$.

$$\frac{d^2 \Gamma(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.1)$$

³² engl. **P**otential of **z**ero **c**harge

3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche

ϵ bezeichnet in dieser Gleichung die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten, ϵ_0 die des Vakuums.

In Analogie zu einem Plattenkondensator lässt sich die Doppelschicht durch eine Kapazität C charakterisieren. Allgemein definiert man sie als $C=Q/U$, wobei Q der Ladungsmenge entspricht, die man für eine Spannung U (in Volt) auf den Kondensatorflächen speichern kann. Die Kapazität C wird in Farad F angegeben [$1 F = 1 \text{ As/V}$]. Zur Abschätzung der Kapazitätswerte einer Helmholtzfläche muss man bedenken, dass sich die Kapazität eines Plattenkondensators proportional zur Fläche, jedoch umgekehrt proportional zum Abstand der Platten verhält. Da der Abstand der äußeren Helmholtzfläche zur Elektrodenfläche nur wenige \AA beträgt, lassen sich Kapazitätswerte von bis zu $240 \mu\text{F/cm}^2$ abschätzen [Kol96].

Diese theoretisch vorhergesagten Werte sind jedoch um eine Größenordnung über den gemessenen, was man durch die Tatsache erklären kann, dass die Doppelschichtkapazitäten eine komplexe Abhängigkeit vom Elektrodenpotential aufweisen. Als Folge dieser komplexen Abhängigkeiten muss das einfache Helmholtz-Modell modifiziert werden, so dass man zur sogenannten differentiellen Doppelschichtkapazität C_d (3.2) gelangt:

$$(3.2) \quad C_d = \frac{dQ}{d\varphi}$$

Das Helmholtz-Modell hat den Nachteil, dass es nicht die Konzentrationsabhängigkeit der Doppelschichtstruktur erklären kann. Die Raumladungsschicht in der Lösung ist um so ausgedehnter, je geringer die Konzentration der hydratisierten Ionen ist. Den ordnenden elektrostatischen Wechselwirkungen, die unter anderem von der Ladungsdichte abhängen, wirkt die thermische Bewegung der Ionen entgegen. Durch eine Kombination der rein elektrostatischen Betrachtungen aus dem Helmholtz-Modell mit Ansätzen der statistischen Mechanik gelang es **Gouy (1910)** [Gou10] und **Chapman (1913)** [Cha13] unabhängig voneinander dafür ein Modell zu entwickeln. Sie berechneten die Verteilung der Ionen an der Grenzfläche, unter Berücksichtigung ihrer thermischen Eigenbewegung. **Gouy** und **Chapman** setzen voraus, dass es sich in der Lösung um punktförmige Ionen in einem dielektrischen Kontinuum handelt. Aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung erhält man einen exponentiellen Abfall der Raumladung mit zunehmender Entfernung zur Elektrode. Im Gegensatz zur starren Doppelschicht wird diese (wegen der Bewegung der Ionen) als *diffuse Doppelschicht* bezeichnet. Dieses Modell beinhaltet allerdings den Nachteil, dass die Ionen als Punktladungen angenommen werden und es diesen möglich sein sollte, sich der Oberfläche beliebig anzunähern.

Um dieses Problem zu überwinden, kombinierte Stern (1924) das Helmholtz-Modell mit dem Gouy-Chapman-Modell der diffusen Doppelschicht (Abbildung 3.1.1b). Dazu postulierte Stern, dass die Doppelschicht aus einem starren und einem diffusen Anteil besteht. Das Potential fällt in der starren

Doppelschicht linear ab und nähert sich dann exponentiell dem Potential im Elektrolytinnern. Daher lässt sich die Kapazität der Doppelschicht in zwei Teile separieren:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (3.3)$$

Es kommt aber außer der rein elektrostatischen Wechselwirkung unter gewissen Umständen zu chemischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Elektrodenoberfläche. Im Allgemeinen neigen gerade Anionen dazu unter partiellem oder vollständigem Abstreifen ihrer Hydrathülle auf der Elektrodenoberfläche zu elektrosorbieren. Bei der Anionenadsorption gibt es zwei verschiedene Fälle:

1. Die Anionen adsorbieren unter Abgabe ihrer Hydrathülle, man nennt dies *spezifische Anionenadsorption*.
2. Die Anionen adsorbieren ohne zuvor ihre Hydrathülle abzustreifen. Dieses führt zu einer *nichtspezifischen Adsorption*.

Der Prozess der spezifischen Anionenadsorption ist mit einem Ladungstransfer von den Ionen zur Elektrodenoberfläche verbunden. Durch das partielle oder vollständige Abstreifen der Hydrathülle befinden sich spezifisch adsorbierte Ionen dichter an der Elektrodenoberfläche als die hydratisierten Ionen in der *äußeren Helmholtzfläche*. Die Fläche durch die Schwerpunkte der spezifisch adsorbierten Ionen wird auch als *innere Helmholtzfläche* bezeichnet [Ham98][Bre94][Sou90]. **Graham (1947)** integrierte die spezifische Anionenadsorption in das bis dahin bestehende Modell der elektrolytischen Doppelschicht [Gram47].

Der Potentialverlauf setzt sich in diesem Fall aus drei verschiedenen Anteilen zusammen:

- 1) Einem linearen Potentialverlauf zwischen Elektrodenoberfläche und innerer Helmholtzschicht.
- 2) Einem weiteren, ebenfalls linearen, Potentialverlauf zwischen innerer und äußerer Helmholtzschicht.
- 3) Einem exponentiellen Potentialverlauf zwischen äußerer Helmholtzschicht und Elektrolytinnerem (Abbildung 3.1.1a). Entsprechend dem Potentialverlauf ändert sich auch die Zusammensetzung der Doppelschichtkapazität.

3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche

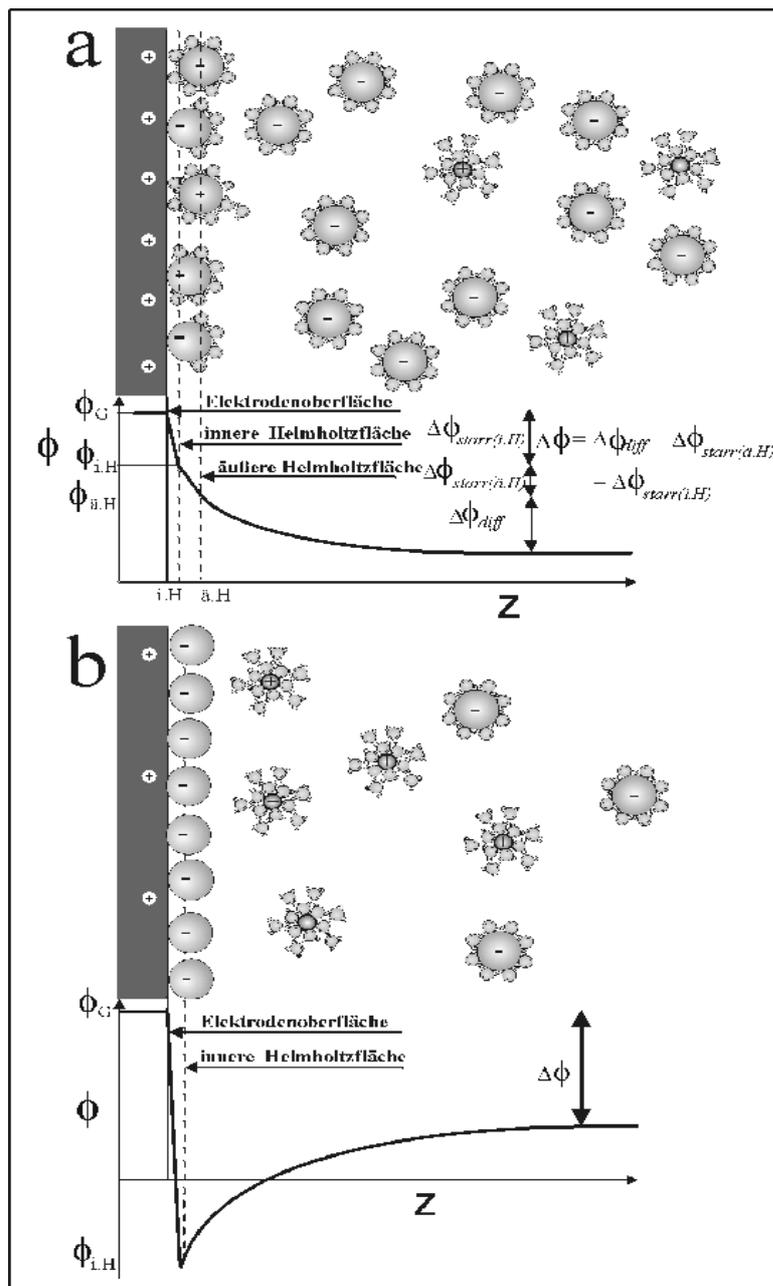


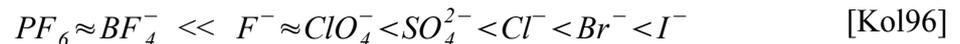
Abbildung 3.1.2: a) Struktur der elektrochemischen Doppelschicht nach Graham;
 b) Struktur der elektrochemischen Doppelschicht bei starker Anionenadsorption [SOU90]

Es muss allerdings beachtet werden, dass die Struktur der Doppelschicht und der Potentialverlauf entscheidend durch die Stärke der Anionenadsorption beeinflusst werden [Sou90]. Neben der chemischen Wechselwirkung zwischen Ionen in Lösung und der Elektrode hat die Hydratationsenergie der spezifisch adsorbierenden Ionen einen großen Einfluss, da durch diese die Kinetik der spezifischen Anionenadsorption beeinflusst wird. Der Prozess der spezifischen Anionenadsorption beginnt mit dem

3.1 Die fest/flüssig-Phasengrenzfläche

Abstreifen eines Teils oder der kompletten Hydrathülle (s.o.), dem zufolge hat die Bindungsstärke des Zentralions zur Hydrathülle einen entscheidenden Einfluss. Ist die Aktivierungsenergie zum Abstreifen der Hydrathülle zu groß, so findet keine spezifische Adsorption statt.

Dies ist der Fall bei Kationen und kleinen Anionen, da die Ladungsdichte hier jeweils sehr hoch ist. Die nachfolgende Reihe beschreibt die zunehmende Tendenz von Anionen zu spezifischer Adsorption:



Aufgrund des zuvor beschriebenen Sachverhaltes kommt man zu der Schlussfolgerung, dass die Struktur der inneren Helmholtzfläche durch die Stärke der chemischen Wechselwirkung der Elektrode zu spezifisch adsorbierten Anionen bestimmt wird. Ist das Elektrodenpotential negativ genug, so ist die Oberfläche frei von spezifisch adsorbierten Anionen. Die gesamte Bedeckung resultiert nur aus den Lösungsmittelmolekülen. Wird das Elektrodenpotential positiver, so verdrängen teilweise hydratisierte Anionen die unsolvatisierten Anionen. Wenn die spezifische Adsorption nur schwach ist, kann die positive Ladung der Elektrode nur teilweise durch die Ladung der inneren Helmholtz-Schicht abgeschirmt werden (vgl. Abbildung 3.1.2a). Ist die Metall-Ionen-Wechselwirkung stark, kann dies zu einer Ladungsumkehr an der äußeren Helmholtzschicht führen. Das Resultat ist eine diffuse Doppelschicht solvatisierter Kationen vor der positiv polarisierten Elektrode [Sou90].

3.2 Zyklische Voltammetrie

In der Elektrochemie ist die zyklische Voltammetrie eine der am häufigsten verwendeten Messmethoden. Das Elektrodenpotential (Arbeitspotential) wird mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten verändert. Während dieser Änderung wird der Strom in Abhängigkeit vom Arbeitspotential aufgezeichnet. Man verwendet dazu eine sogenannte Dreielektrodenanordnung (Abbildung 3.2.1). Die zu untersuchende Elektrode wird als Arbeitselektrode (AE) bezeichnet. Als Referenzelektrode (RE) verwendet man Halbzellen mit vollständig reversiblen Redoxsystemen, da sie eine hohe Austauschstromdichte sichern und ein konstantes Potential aufweisen. Ein Potentiostat misst stromlos das Potential zwischen RE und AE. Weicht dieses vom durch den Spannungsgenerator vorgegebenen Potential ab, so fließt solange ein Strom zwischen Gegenelektrode (GE) und AE, bis das vorgegebene Potential erreicht ist. Durch die Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik können Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, Phasenübergänge und irreversible Reaktionen auf der Oberfläche als Funktion des Elektrodenpotentials untersucht werden.

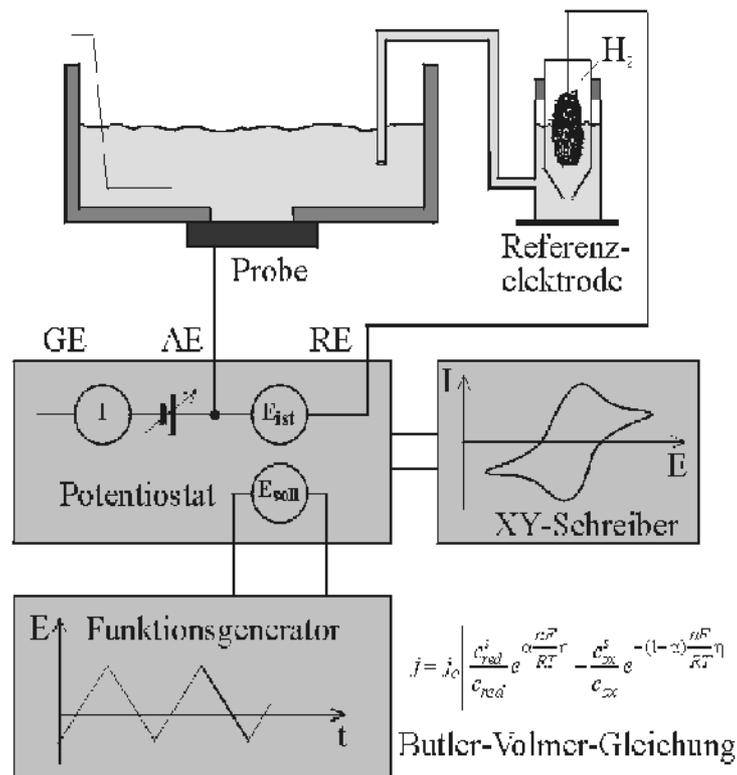


Abbildung 3.2.1: Klassische Dreielektrodenanordnung

Nimmt man ein zyklisches Voltammogramm (CV) eines reversiblen Redoxsystems $Ox^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Red$ (oxidierte, reduzierte Spezies) auf, bei dem sich Reaktanden und Produkte nur in der Lösung befinden, können die bei der Reaktion auftretenden Peakstromdichten I_p nach Randles, Sevcik und Nicholson [Ran48][Sev58][NIC64] mit der Randles-Sevcik-Gleichung für die planare Diffusion angegeben werden.

$$I_p = -0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} C_{Ox}^{\infty} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

- I_p : Peakströme
- C_{Ox}^{∞} : Konzentration an Ox in der Lösung (mol/cm³)
- D : Diffusionskonstante (cm²/s)
- v : Potentialvorschubgeschwindigkeit (V/s)
- n : Molzahl (mol)
- F : Faradaykonstante (C/mol)

Sind Spezies im Elektrolyten erhalten, bei denen nur die adsorbierte Form elektrochemisch aktiv ist, wird die Stromdichte für diesen Prozess als Deckschichtstrom I_D bezeichnet. I_D kann durch Gleichung (3.5) beschrieben werden.

$$I_D = \frac{n^2 F^2 \Gamma_s v}{4RT} \quad (3.5)$$

- Γ_s : Anfangsbedeckung von S auf der Elektrodenoberfläche

In einem zyklischen Voltammogramm wird außer dem Faradaystrom ein kapazitiver Strom (I_{dl}) beobachtet, der aus der Doppelschichtaufladung resultiert.

$$I_{dl} = C_{dl} v \quad (3.6)$$

- C_{dl} : Kapazität der Doppelschicht (F)

Abbildung 3.2.2 zeigt das zyklische Voltammogramm einer polykristallinen Platinelektrode in 1N H₂SO₄. Anhand dieses Beispiels können mehrere in einem zyklischen Voltammogramm (CV) auftretende Merkmale veranschaulicht werden.

Wird das Potential ausgehend von 0.4 V erhöht, adsorbiert Sauerstoff ab ca. 0.67 V an der Platinoberfläche. Bei weiterer Erhöhung des Potential würde bei ca. 1.6 V die Sauerstoffentwicklung einsetzen. Erniedrigt man das Potential wieder, so beginnt bei ca. 0.7 V die Reduktion des Platins und ab ca. 0.3 V adsorbiert Wasserstoff aus dem Elektrolyten. Diese Wasserstoffbelegung der Elektrodenoberfläche wird bei Erhöhung des Potentials wieder abgebaut und man beobachtet den so-

3.2 Zyklische Voltammetrie

nannten Doppelschichtbereich, bei dem die Elektrode adsorbatfrei ist und der Strom nur durch die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht zustande kommt.

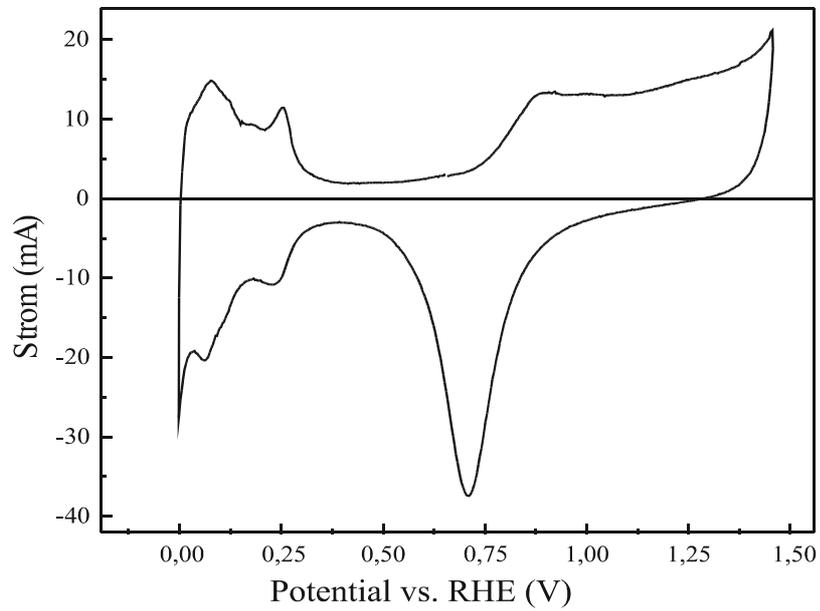


Abbildung 3.2.1: Zyklisches Voltammogramm an polykristallinem Platin in 1N H₂SO₄

3.3 Einige Grundüberlegungen zur Unter- und Überpotentialabscheidung

Betrachtet man die elektrolytische Metallabscheidung auf einem Fremdmetall, so muss man zwischen zwei Prozessen unterscheiden:

- 1) Einer *Volumenabscheidung* (engl. Bulk deposition oder **overpotential deposition, OPD**), die man auch auf einer arteigenen Unterlage beobachten kann.
- 2) Der Abscheidung von einer Monoschicht eines Fremdmetalls, die sogenannte *Unterpotentialabscheidung* (**underpotential deposition, UPD**).

Die Überpotentialabscheidung

Die Volumenabscheidung wird durch die Nernst-Gleichung bestimmt. Diese beschreibt die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials E_r für die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche von der Konzentration an Metallionen in der Lösung:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (3.7)$$

E_0 Standardpotential des Redoxpaares Me/Me^{z+}

$a_{Me^{z+}}; a_{Me}$ Aktivitäten der Metallionen bzw. des Metalls
(=1 für eine reine Phase)

z Ionenladung

F Faradaykonstante

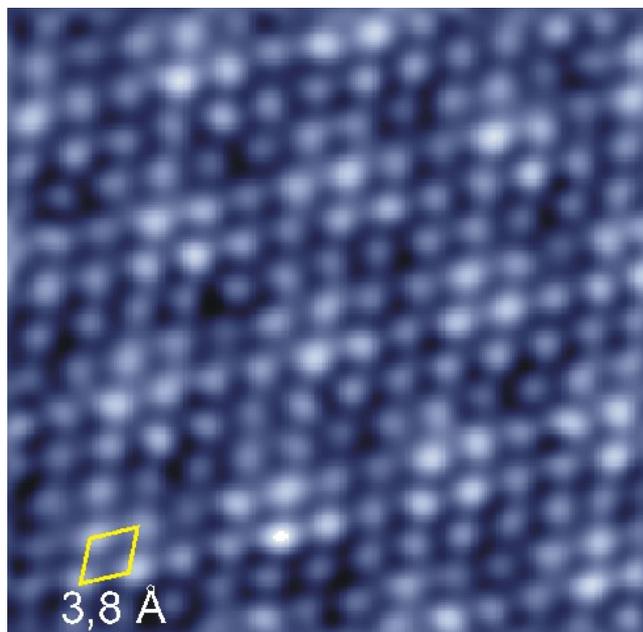
Bei Potentialen negativ gegenüber E_r werden die Metallionen der Lösung reduziert und Metall wird abgeschieden. Bei Potentialen positiv gegenüber E_r wird Metall aufgelöst. Abscheidung und Auflösung laufen solange weiter, bis die Metallionenkonzentration wieder der Nernst-Gleichung für das neue Gleichgewichtspotential genügt. Die Volumenabscheidung kann jedoch auch verzögert und zu negativerem Potential verschoben sein. Dies wird durch kinetische Effekte wie eine Kristallisationsüberspannung oder andere kinetische Barrieren erklärt [Bud96].

3.3 Einige Grundüberlegungen zur Unter- und Überpotentialabscheidung

Die Unterpotentialabscheidung

Betrachtet man die Abscheidung eines Metalls auf einer artfremden Unterlage (z.B. Cadmium auf Kupfer), so beginnt diese schon bei Potentialen positiv vom Nernst-Potential. Allerdings wird in den meisten Fällen nur eine einzige Monolage, in sehr seltenen Fällen zwei Monolagen (z.B. Ag auf Au(111)), so abgeschieden. Die Ursache für diese Unterpotentialabscheidung ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen abgeschiedenem Metall und Substrat als zwischen den Atomen des abgeschiedenen Metalls [Kol93]. Formal lässt sich die UPD durch $a_{\text{Me}} < 1$ in der Nernst-Gleichung beschreiben. Abscheidung von weiteren Monolagen oder dreidimensionalen Clustern benötigt dann im Allgemeinen eine Überspannung, d.h. ein Potential negativ vom Nernst-Potential.

Für die Struktur der UPD-Schicht spielt das Verhältnis zwischen der Gitterkonstanten von abgeschiedenem und Substratmetall eine entscheidende Rolle. Sind die Atome des abzuscheidenden Metalls kleiner als die des Substrats (z.B. Cu auf Au), so wird die Monolage in der Regel pseudomorph aufwachsen, d.h. die Atome der Monolage orientieren sich an der Gitterstruktur der Unterlage. Im umgekehrten Fall (z.B. Pb auf Cu) werden sich die Adatome unabhängig von der Struktur [Dui01] der Unterlage anordnen. Auch Koadsorption von Anionen führt oft zu charakteristischen Strukturen, wie es im Fall von Cd auf Cu(111) in chloridhaltigem Elektrolyten [Hom02] gezeigt wurde. Ein weiteres, sehr interessantes Beispiel stellt die Cu-Au(111) Honeycomb-Struktur, hervorgerufen durch eine Cu + SO₄-Koadsorption, dar [Bem92].



*Abbildung 3.3.1: Cd-Moiré auf Cu(111)[Hom02]
 $W = -283 \text{ mV}$, $I_T = 18 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 425 \text{ mV}$.*

3.3 Einige Grundüberlegungen zur Unter- und Überpotentialabscheidung

In einem solchem Fall kann das Anion sogar strukturbestimmend werden, wie es in Abbildung 3.3.1 für eine chloridbedeckte Monolage von Cadmium auf Cu(111) dargestellt ist [Hom02]. Dies ist ein Beispiel für einen Fall, in dem die Adatome (Cd) größer sind als die Substratome. Aufgrund dieses Größenunterschiedes (Gitterfehlpassung) können sie nicht jeden Gitterplatz der Unterlage (Cu) einnehmen. Hier haben die Cadmiumatome, bedingt durch die Cd-Cl-Wechselwirkungen, Abstände von 0.381 nm³³. Unterschiedliche Höhen der aufliegenden Cadmiumatome sind die Folge dieser „inkommensurablen“ Anordnung. Dieses bedingt eine langreichweitige Wellung der Struktur und es bildet sich ein Moiré-Muster aus (Abbildung 3.3.1).

33 Der Bulk-Abstand des Cd beträgt 0.298 nm.

3.3 Einige Grundüberlegungen zur Unter- und Überpotentialabscheidung

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau der verschiedenen Messapparaturen und experimentelle Vorbereitungen

Dieses Kapitel widmet sich der Beschreibung der drei Apparaturen, an denen die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Daten gewonnen wurden. Im Anschluss daran wird noch die allgemeine Probenvorbereitung beschrieben, die bei allen Experimenten, trotz des doch sehr verschiedenen Aufbaus, immer in der selben Art und Weise stattgefunden hat.

4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

Die ersten Experimente dieser Arbeit zur Oberflächenröntgenbeugung wurden an der Beamline ID 23 am NSLS der BNL in Brookhaven New York USA durchgeführt. Ein Muster der dort von Ben Ocko verwendeten Röntgenbeugungszelle diente als Vorlage zur Konstruktion der in den weiteren Experimenten verwendeten elektrochemischen Röntgenbeugungszelle.

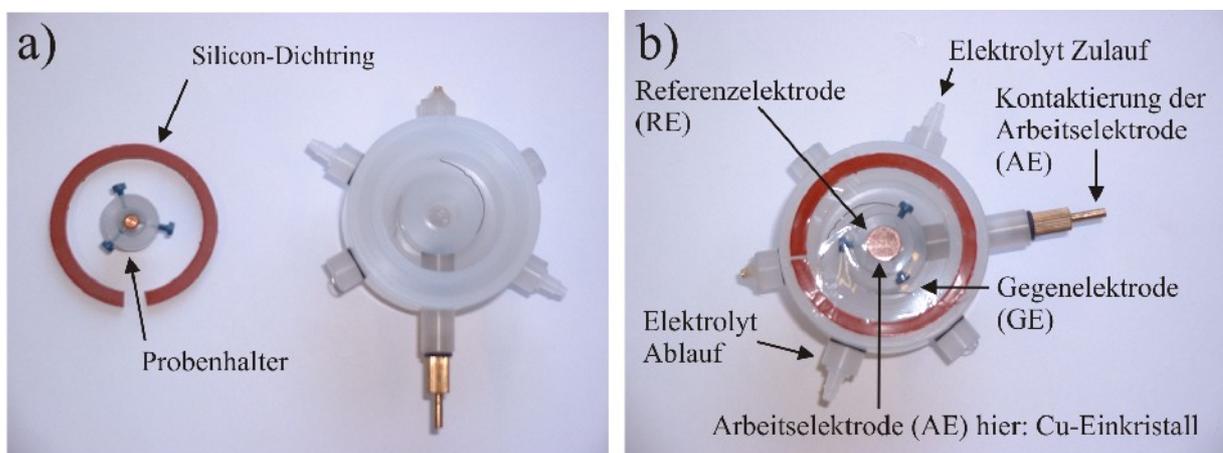


Abbildung 4.1.1: Elektrochemische Zelle zur Röntgenbeugung; (a) in Einzelteile zerlegt; (b) zusammengesetzt für das SXR-Experiment.

Abbildung 4.1.1 zeigt die Röntgenbeugungszelle, bestehend aus der Zellenbasis (rechts), dem Probenhalter (links), und einem Silicondichtring zur Fixierung der Polypropylenfolie (Abbildung 4.1.1a). Abbildung 4.1.1b zeigt die Röntgenbeugungszelle in dem für das Experiment fertig montierten Zustand. Man erkennt den zentrisch montierten Cu-Einkristall, der von der

4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

Polypropylenfolie überspannt wird. Die Abdeckhaube, mit einer Kaptonfolie als Fenster, wurde aus Anschauungsgründen noch nicht montiert. Abbildung 4.1.2 zeigt einen Querschnitt der elektrochemischen Zelle.

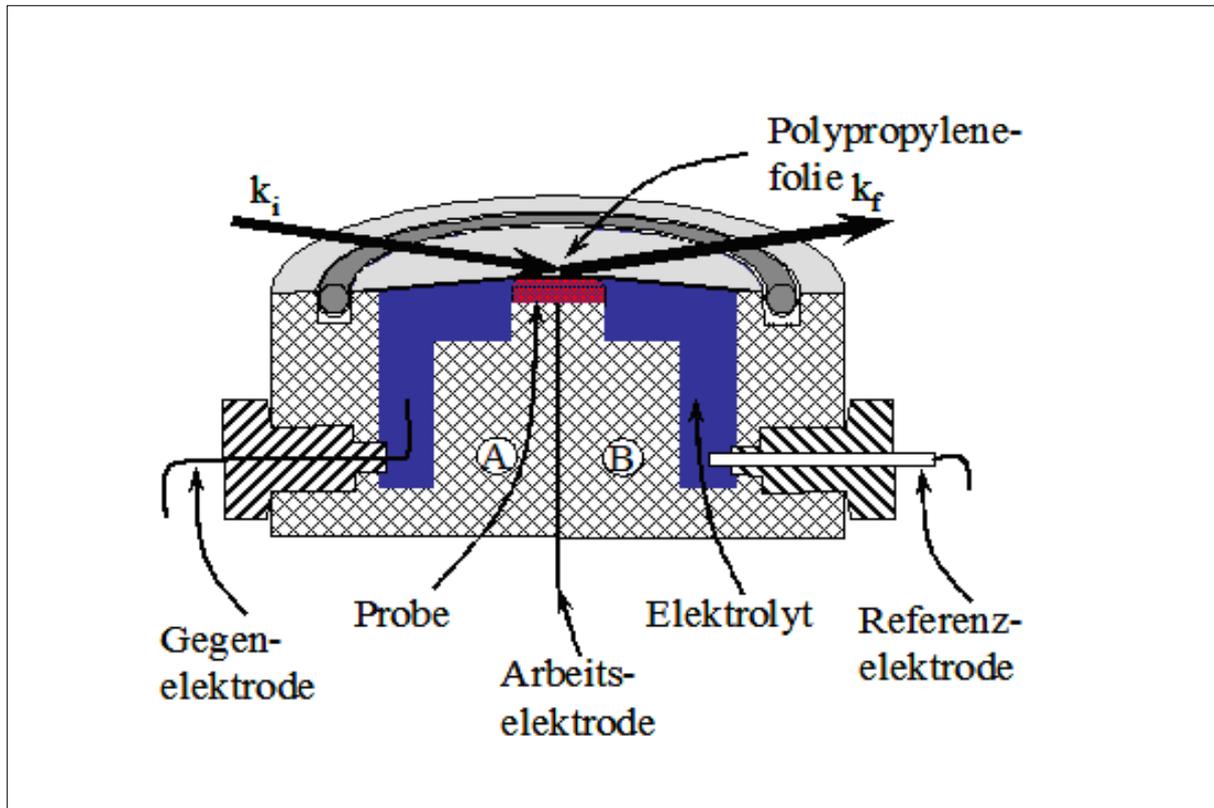


Abbildung 4.1.2: Querschnitt der elektrochemischen Zelle.

Der Klemmmechanismus zur Befestigung der Polypropylenfolie mittels Silicondichtring lässt sich einfach erkennen. Ferner wird auch ein Eindruck über die Menge an Elektrolyt innerhalb der Zelle und die Art der elektrochemische Kontaktierung gegeben.

Die Vorteile der für die XRD-Experimente verwendeten elektrochemischen Zelle sind folgende:

1. Einfach zu reinigen
2. Möglichkeit des Elektrolytaustausches unter Potentialkontrolle (prinzipiell auch während des Röntgenbeugungsexperiments)
3. Geringes Gewicht und keiner Aufbau
4. Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre durch Kapton©-Haube
5. Kontaktierung der Probe durch den Probenhalter ohne Elektrolytkontakt
6. Reproduzierbare Probenposition durch eingeschraubten Probenhalter
7. Einfache und schnelle Montage der Polypropylenabdeckfolie

4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

8. Hohe Betriebssicherheit durch einfachsten Austausch verschlissener Bauteile
9. Messung sowohl mit interner als auch mit externer Referenzelektrode möglich

Abbildung 4.1.3 zeigt ein HUBER Sechs-Kreis- Diffraktometer, wie er auch an der Beamline ID32 an der ESRF Verwendung findet. Die Beschreibung der jeweils zu verfahrenen Größen entspricht der Nomenklatur des Steuerungsprogramms.

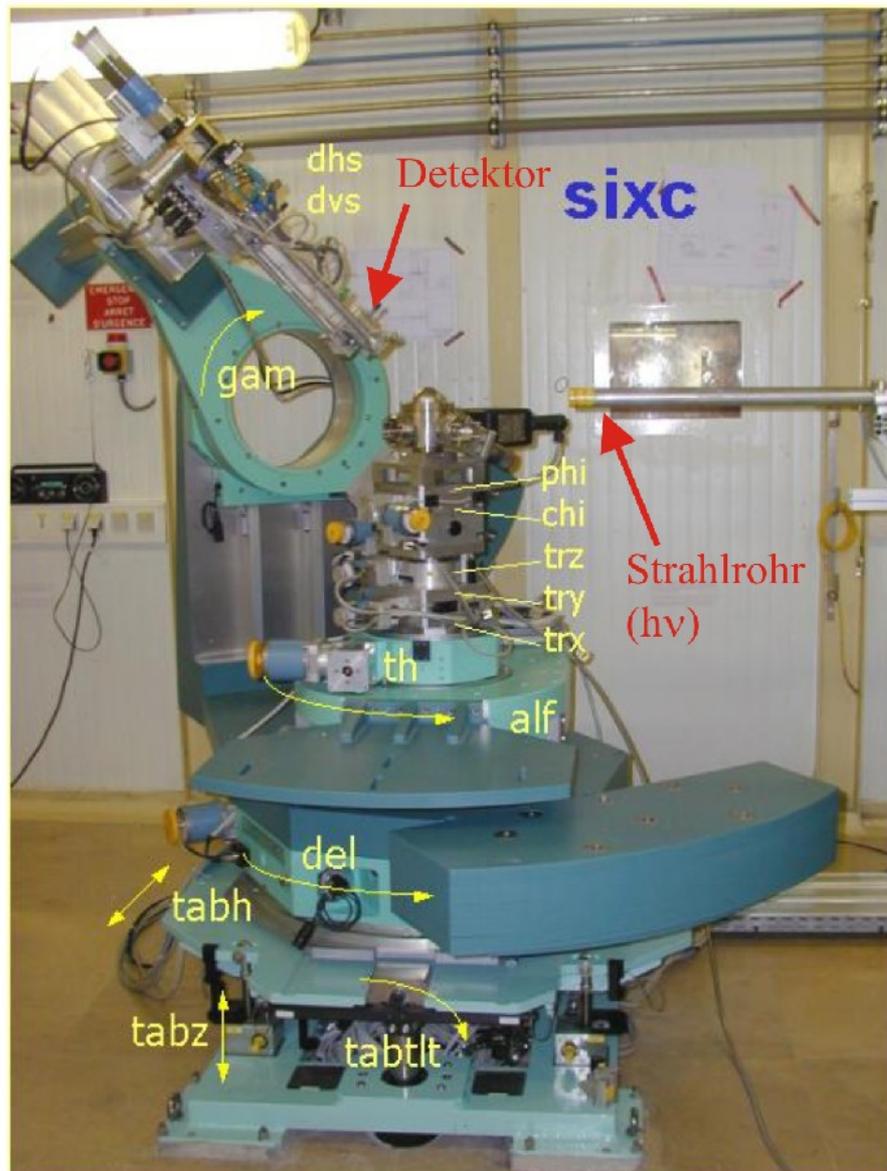
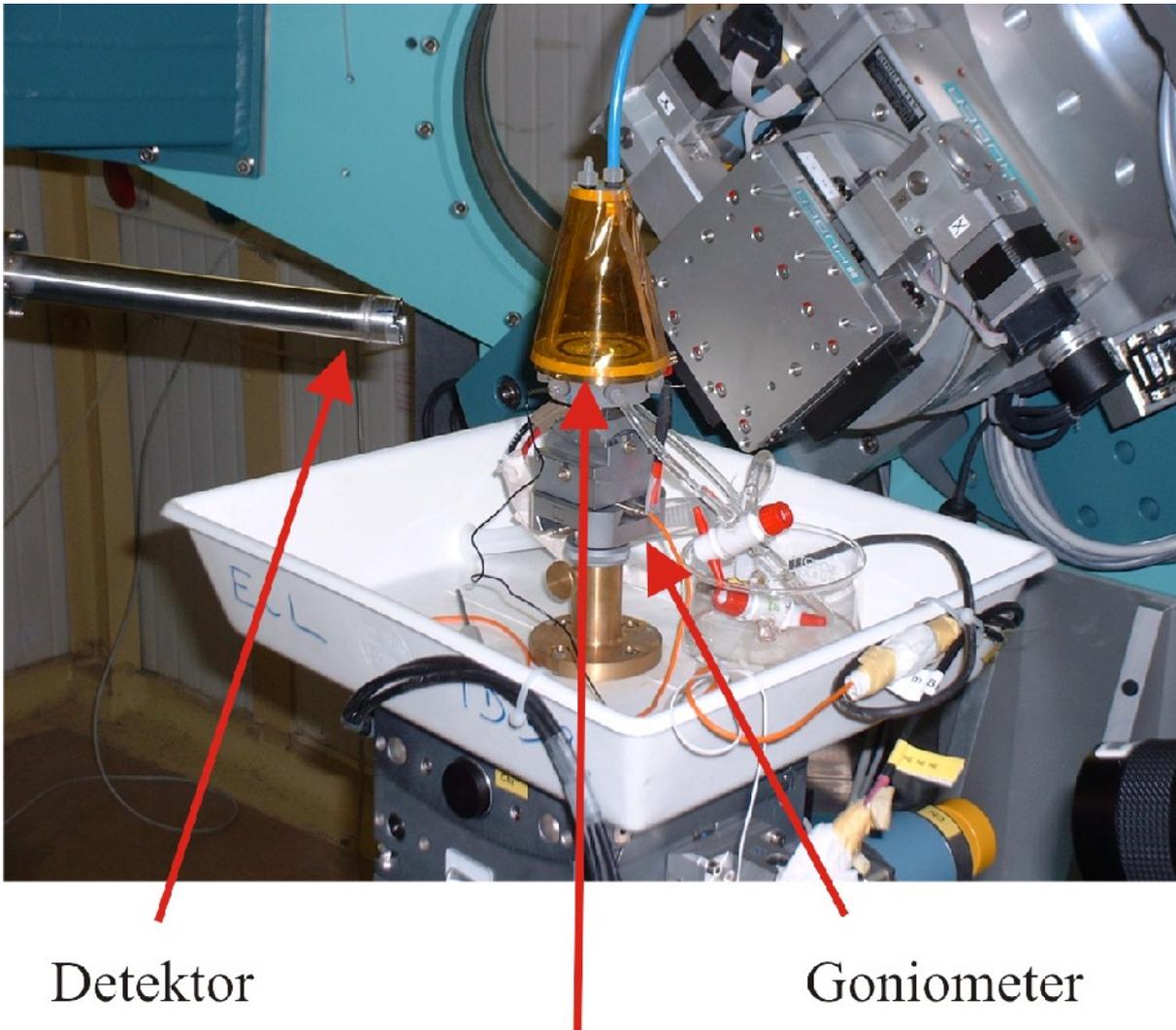


Abbildung 4.1.3: HUBER Sechs-Kreis-Diffraktometer; $d \hat{=}$ Drehung, $tr \hat{=}$ Translation, $tab \hat{=}$ table, phi , chi , gam , alf , $th \hat{=}$ Winkel.

In Abbildung 4.1.4 ist der Aufbau der elektrochemischen Zelle im Messbetrieb gezeigt. Man erkennt die Haube aus Kapton©-Folie als Schutz gegen eine Sauerstoffkontamination. Ebenso kann man den

4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

prinzipiellen Aufbau der Elektrolyt- Ver- und -Entsorgung erkennen. Der Elektrolyt-Zu- und -Ablauf kann prinzipiell über den hydrostatischen Druck geregelt werden, wurde aber bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Messungen mittels 20 ml Einmalspritzen (Zulauf) und eines Absperrhahns (Ab-
lauf) realisiert. Daher muss die Elektrolytversorgung bei den SXRD-Messungen vom Experiment getrennt werden.



Detektor

Goniometer

Schutzhaube aus
Kapton-Folie

Abbildung 4.1.4: Aufbau der elektrochemischen Zelle im Messbetrieb.

Abbildung 4.1.5a zeigt die Frontansicht der Elektrolytversorgung in einer Kunststoffschutzwanne. Ein detaillierteres Bild der Elektrolytversorgung (Abbildung 4.1.5b) zeigt die 500 ml Zweihalskolben, die mit einer Gaseinleitung (über eine Glasfritte) versehen sind. In der unteren Hälfte des Bildes sind die zum Elektrolyttransfer verwendeten Einmalspritzen abgebildet. Durch die Verwendung von

4.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

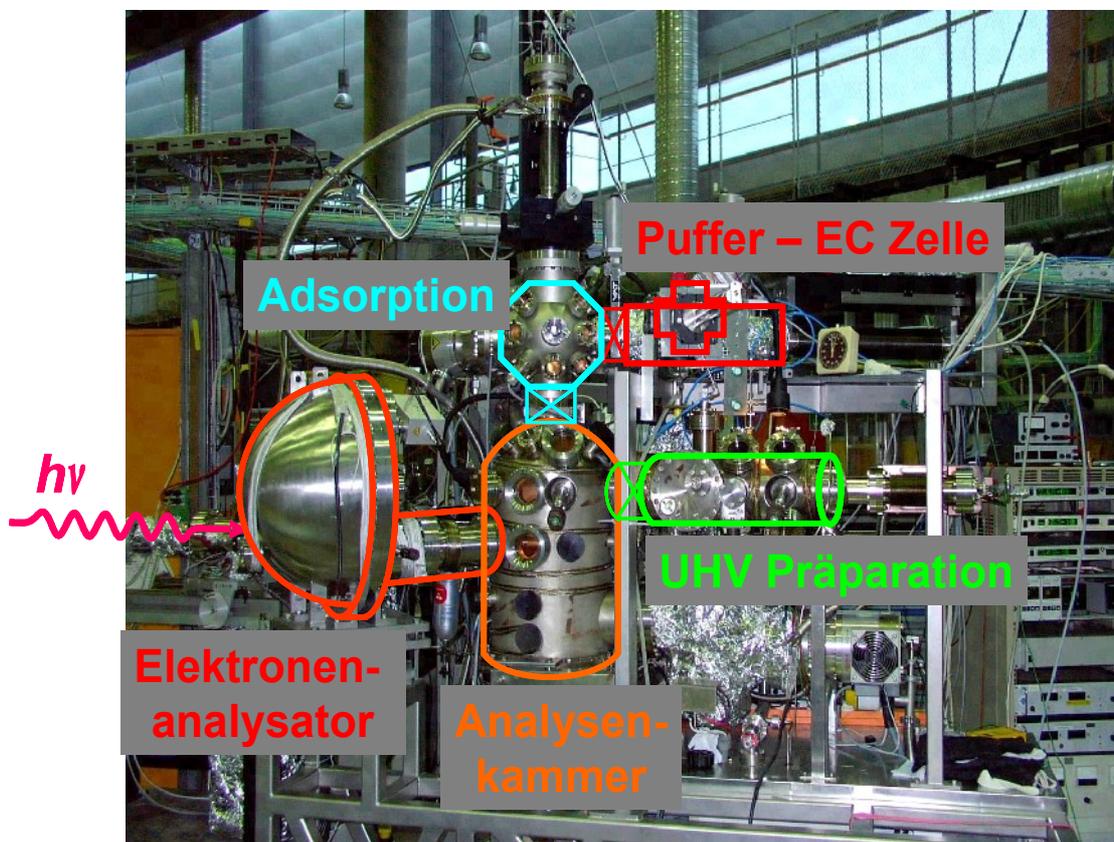
Einmalspritzen ist es ohne großen finanziellen Aufwand möglich ein extrem kontaminationsarmes Elektrolytversorgungssystem zu realisieren. Zum Schutz der verwendeten Elektrolyte sind der Gaseinleitung zwei Sicherheitswaschflaschen vorgeschaltet.



Abbildung 4.1.5: Aufbau der Elektrolytversorgung inkl. der Entgasung; (a) Frontansicht; (b) Detailansicht von oben.

4.2 Experimenteller Aufbau des Solid-Liquid-Analysis-Systems (SoLiAS) bei BESSY II

Die SoLiAs-Anlage wurde entwickelt, um in Lösung präparierte Probenoberflächen mittels spektroskopischer Methoden zu untersuchen. Durch dieses Vorgehen kann der Vorteil der schnellen und präzise gesteuerten Probenpräparation in Lösung auch unter elektrochemischen Bedingungen mit den Vorteilen der Photoelektronenspektroskopie (im UHV) kombiniert werden. Desweiteren steht auch noch LEED als weiteres oberflächensensitives Verfahren zur Verfügung. Abbildung 4.2.1 zeigt ein Photo der SoLiAs-Anlage [May03].



SoLiAS = Solid-Liquid-Interface Analysis System

Abbildung 4.2.1: Bild der SoLiAS-Apparatur an der Beamline U49/PGM2 bei BESSY II (Berlin).

Sie läßt sich in folgende Bereiche unterteilen:

1. EC-Zelle: Probenpräparation unter elektrochemischer Kontrolle.
2. Pufferzelle: Abpumpen der Restfeuchtigkeit

4.2 Experimenteller Aufbau des Solid-Liquid-Analysis-Systems (SoLiAS) bei BESSY II

3. Adsorptions-Kammer: Weitere Probenpräparation mittels Verdampfer oder Molekularstrahl-Epitaxy (keine Anwendung bei diesen Messungen).
4. Analysen-Kammer incl. LEED-Optik; daran angeschlossen: Elektronenanalysator (SPECS Phoibos 150) (XPS) und Strahlungsquelle (BESSY II (hv)).
5. UHV-Präparation: Sputtern und Tempern der Probe.

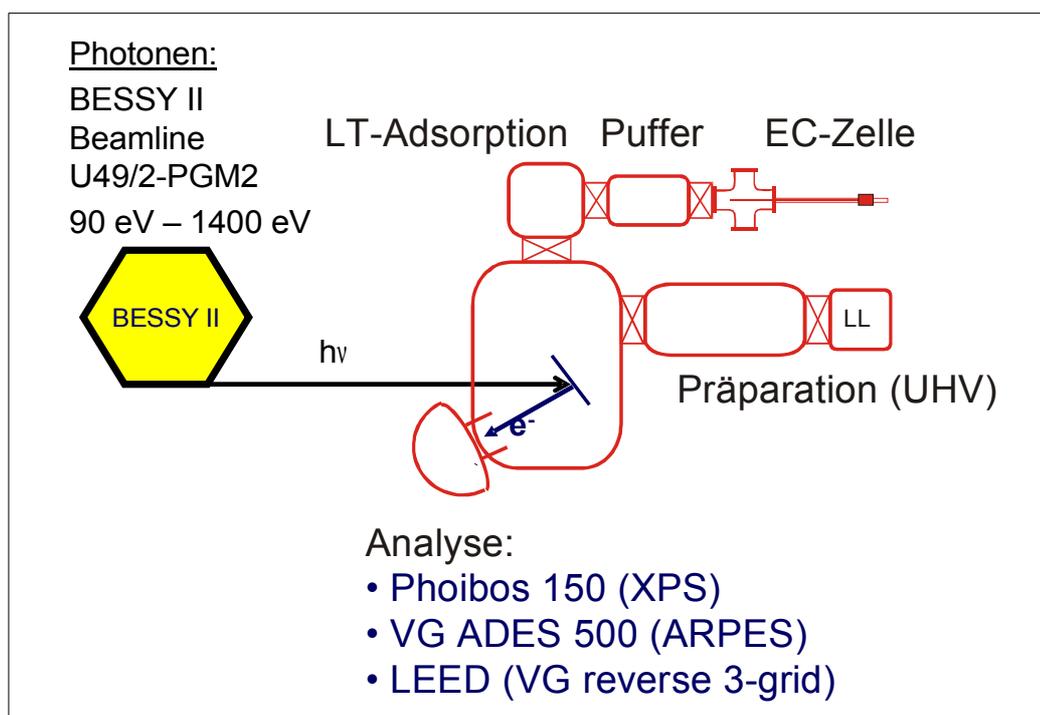


Abbildung 4.2.2: Schematische Darstellung der SoLiAS-Anlage.

Das Kammer-System der SoLiAS-Anlage ermöglicht einen nahezu kontaminationsfreien Transfer der Probe vom UHV in die elektrochemische Zelle. Alle Teilbereiche der SoLiAS-Anlage, außer der elektrochemischen Zelle, sind durch Plattenventile voneinander getrennt und werden jeder für sich mit einer eigenen magnetgelagerten Turbopumpe evakuiert. Der Basisdruck der Analysenkammer beträgt $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Aufbau der elektrochemischen Zelle wird im Folgenden genauer erläutert.

Die eigentliche elektrochemische Zelle befindet sich in einem Teflonhalter, der von unten in ein 3-dimensionales Glasskrenz mit sechs äquivalenten Öffnungen eingeschoben wird. Sowohl dieser Teflonhalter als auch alle anderen Anbauteile werden mit Kunststoffschellen gesichert. Abbildung 4.2.3a zeigt das 3-dimensionale Glasskrenz inklusive der elektrochemischen Zelle, der Magnetschubstange mit Probenhalter und Probe für Proben-transfer, und der Kapillare zur Schutzgaseinleitung zum Trocknen der Probe nach der Emersion. Die elektrochemische Zelle besteht auf dem Teflonhalter, in den die eigentliche Glaszelle eingesetzt werden kann (Abbildung 4.2.3b), zwei Glaskapillaren³⁴ und 34 Elektrolyt-Zu- und -Ablauf, wobei der Elektrolytzulauf gleichzeitig als Verbindung zur Referenzelektrode

4.2 Experimenteller Aufbau des Solid-Liquid-Analysis-Systems (SoLiAS) bei BESSY II

der Gegenelektrode³⁵. Eine weitere, freie elektrische Verbindung erlaubt, sofern gewünscht, die Verwendung einer internen Referenzelektrode³⁶.

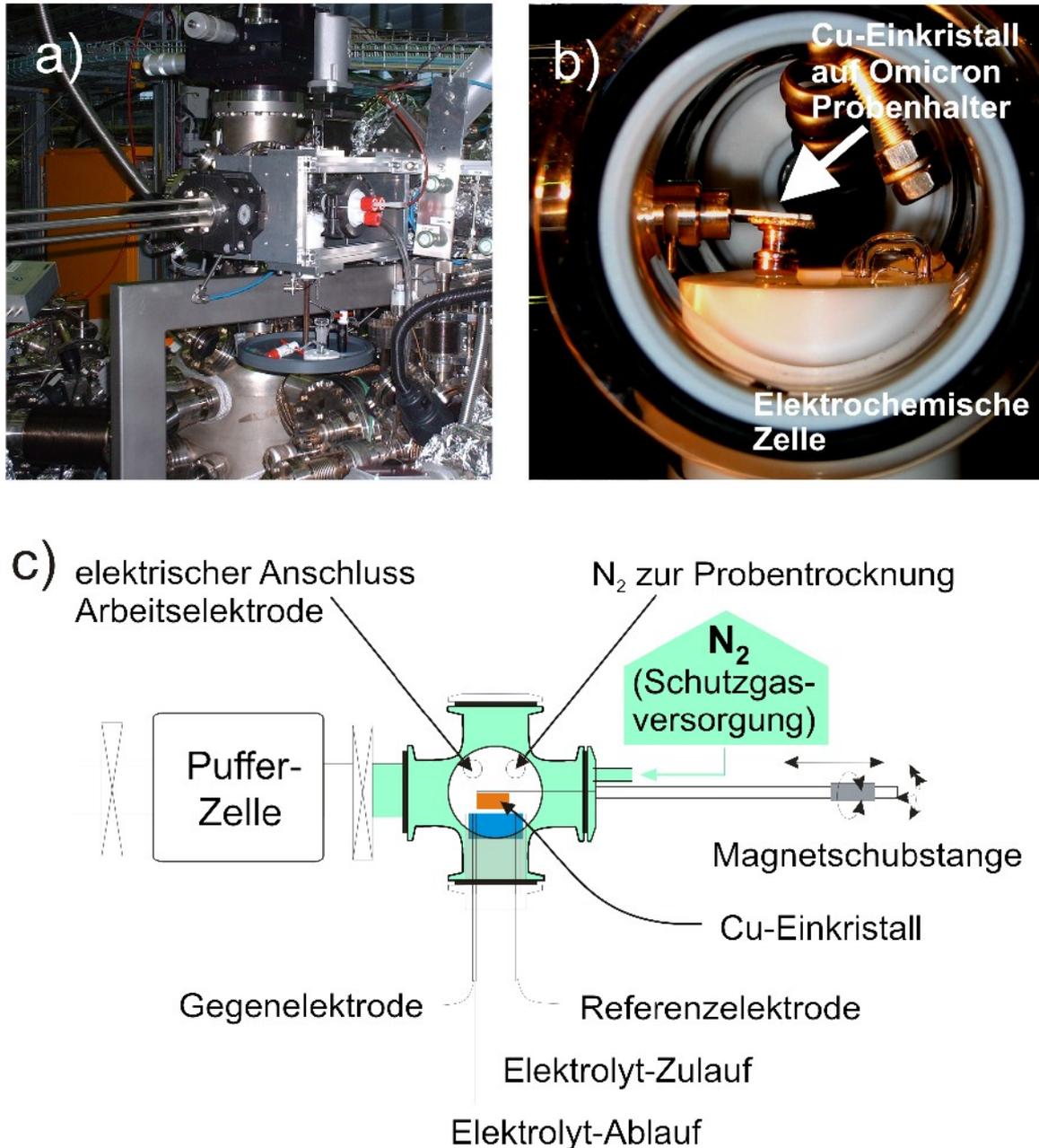


Abbildung 4.2.3: (a) Bild der elektrochemischen Zelle in 6-flanschigem Glaskreuz; (b) Detailansicht der elektrochemischen Zelle mit an „hängendem Elektrolittropfen“ kontaktiertem Cu-Einkristall; (c) schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle.

In Abbildung 4.2.3c ist der Aufbau der gesamten elektrochemischen Zelle schematisch dargestellt. Der

dient

35 hier: Platindraht mit 4 cm Länge

36 z.B.: Silberdraht → Ag/AgX [X = SCN, Cl, Br, I]

4.2 Experimenteller Aufbau des Solid-Liquid-Analysis-Systems (SoLiAS) bei BESSY II

Elektrolyt-Zu- und -Ablauf kann prinzipiell über den hydrostatischen Druck geregelt werden, wurde aber bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Messungen mittels 20 ml Einmalspritzen (Zulauf) und einer Rotationsschlauchpumpe (Ablauf) realisiert. Die Elektrolytversorgung bei den Messungen an der SoLiAs-Anlage muss, wie auch schon zuvor für die SXR-D-Messungen beschrieben, vom Experiment getrennt werden (siehe Kapitel 4.1 – Abbildung 4.1.4).

4.3 Experimenteller Aufbau des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops (ECSTM)

4.3.1 Das elektrochemische STM

Eine detaillierte Beschreibung des technischen Aufbaus und der Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten *elektrochemischen Rastertunnelmikroskops* (ECSTM: ElectroChemical Scanning Tunneling Mikroscope) sowie der dazugehörigen Auswertesoftware findet sich in [Wil99a][Wil99b][Kru97].

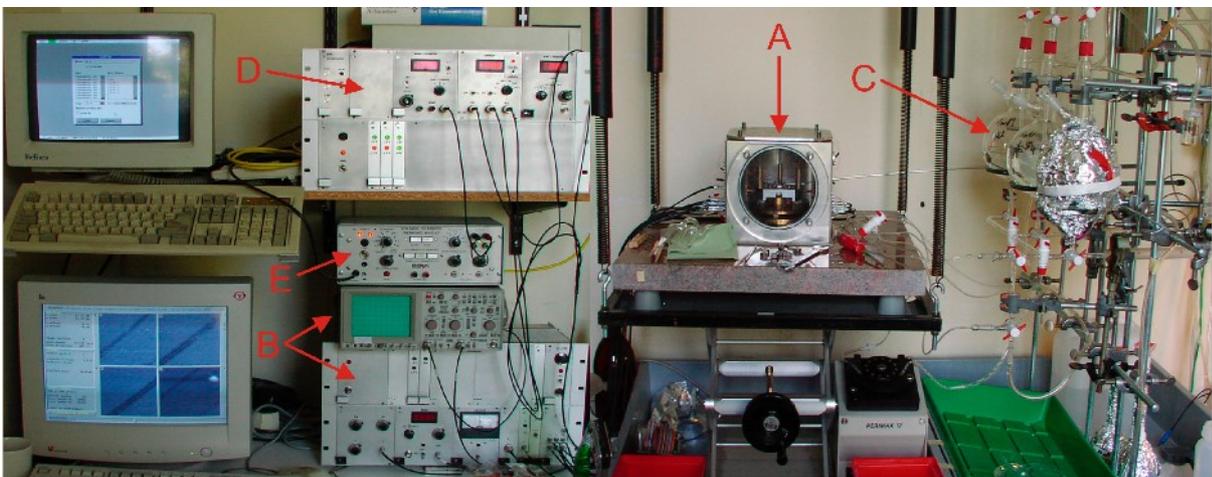


Abbildung 4.3.1: Gesamtbild des ECSTM Messstandes.

Die Messeinheit des ECSTM befindet sich zum Schutz vor akustischen Störungen in einer gasdichten Aluminiumkammer, die auch das Arbeiten in einer Schutzgasatmosphäre ermöglicht. Um mit dem Rastertunnelmikroskop arbeiten zu können, muss man den Abstand zwischen Probe und Spitze auf mindestens 10^{-2} nm genau ansteuern können, was eine sehr ausgewogene Schwingungsdämpfung nötig macht. Um die bei einem STM-Experiment störenden niederfrequenten Gebäudeschwingungen, deren Frequenzen zwischen 6 und 20 Hz liegen (bei einer Amplitude von bis zu $1 \mu\text{m}$), abzdämpfen, steht der Aluminiumblock mit dem ECSTM auf einer schweren Granitplatte, die ihrerseits über vier Stahlfedern an der Labordecke befestigt ist. Zur Dämpfung der höherfrequenten Schwingungen (> 100 Hz) befindet sich das STM innerhalb des Aluminiumwürfels auf einem pyramidal angeordneten Stapel von Messingplatten, die untereinander mittels Weichgummisegmenten verbunden sind.

Abbildung 4.3.1 zeigt den experimentellen Aufbau, bestehend aus dem Aluminiumblock mit STM im Inneren (A), der Steuerelektronik mit Oszilloskop (B) und der Elektrolytversorgung (C). Zur Aufnahme der zyklischen Voltammogramme stehen ein Rechnersystem, ein Potentiostat (D) und ein Dreiecksspannungsgenerator (E) zur Verfügung.

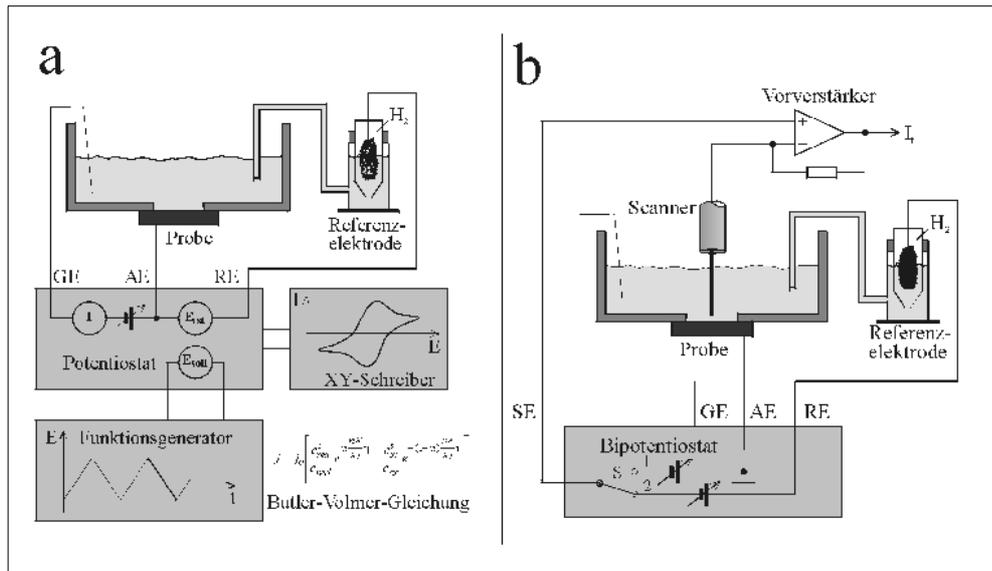


Abbildung 4.3.2: Schematischer Aufbau des ECSTM's nach [Wil99a]

- a) Klassische Dreielektrodenanordnung
 b) Durch die Tunnelspitze erweiterte Vierelektrodenanordnung
 (GE = Gegenelektrode, AE = Arbeitselektrode,
 RE = Referenzelektrode, SE = Spitzenelektrode)

Zur Durchführung der zyklischen Voltammetrie (Abbildung 4.3.2a) benötigt man in der Dreielektrodenanordnung [Ham98] neben der Gegenelektrode (GE), die den Stromkreis zur Arbeitselektrode (AE = Probe) schließt, eine sogenannte Referenzelektrode (RE), die hochohmig an den Stromkreis angekoppelt wird. Diese Vorgehensweise ermöglicht es die Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode stromlos zu messen. Bei Kombination mit der Rastertunnelmikroskopie wird der Einsatz einer sogenannten Vierelektrodenanordnung notwendig. Abbildung 4.3.2b zeigt diese Vierelektrodenanordnung mit der Tunnelspitze, die sich auch im Elektrolyten befindet. Da die Spitze eine weitere Elektrode darstellt, muss ihr Potential gegenüber der Arbeits- bzw. der Referenzelektrode ebenfalls kontrolliert werden, was die Verwendung eines Bipotentiostaten notwendig macht.

Das Potential der Referenzelektrode ist fest definiert in Bezug auf das Potential im Elektrolyten, so dass es möglich ist daraus die Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyttinneren zu bestimmen. Der messbare Wert der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode unterscheidet sich von der eigentlich interessierenden Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und dem Elektrolyttinneren nur durch einen konstanten Offset, der sich aus der Potentialdifferenz zwischen Referenzelektrode und Elektrolyttinneren ergibt.

Bei Messungen in halogenidhaltigem oder sulfidhaltigem Elektrolyt besteht die Möglichkeit der Verwendung von zwei verschiedenen Referenzelektroden. Zum einen eine interne Ag/AgX-Elektrode³⁷ oder die hier ausschließlich verwendete externe reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als

³⁷ z.B.: Silberdraht \rightarrow Ag/AgX [X = SCN, Cl, Br, I]

4.3.1 Das elektrochemische STM

Referenzelektrode. Zur störungsfreien Verwendung der RHE, die über eine Kapillare mit der elektrochemischen Zelle verbunden ist, muss eine Entkopplung von der Elektrolytversorgung möglich sein. Um dieses zu ermöglichen wird nach erfolgreichem Elektrolyttausch das Schlauchsystem zwischen der RHE und der Elektrolytversorgung komplett entleert. Dabei verhindert ein Dreiwegehahn das Auslaufen der Zelle und ermöglicht zusätzlich ein gezieltes Spülen der Leitungssysteme. Diese Entkopplung ermöglicht es elektromagnetische Störungen, die ein Rauschen bis zur Größenordnung des Tunnelstromes induzieren, auf ein Minimum zu reduzieren. So ist ein störungsfreier Messbetrieb mit der RHE gewährleistet.

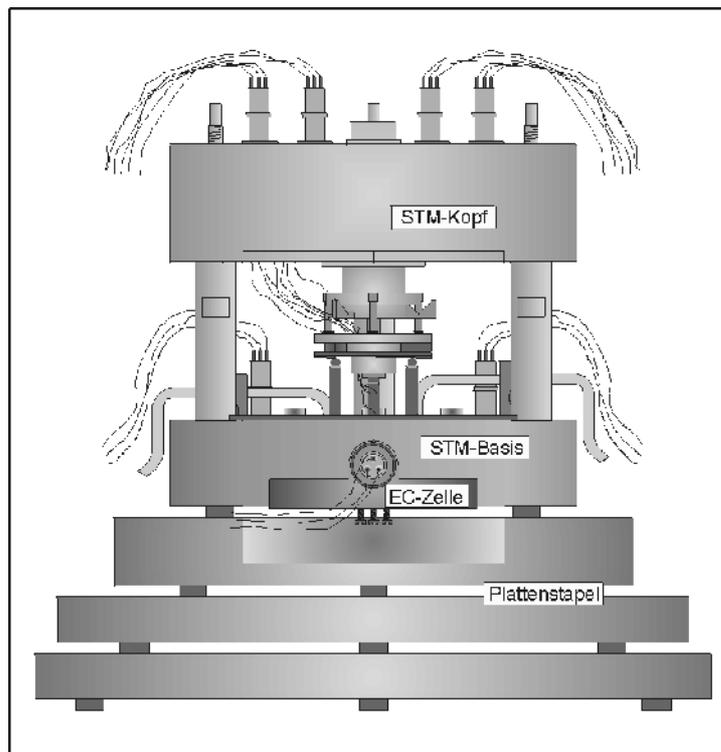


Abbildung 4.3.3: ECSTM auf schwingungsdämpfendem Plattenstapel nach [Wil99a][Wil99b].

Abbildung 4.3.3 zeigt das ECSTM im zusammengesetzten Zustand, bestehend aus der elektrochemischen Zelle, der STM-Basis und dem STM-Kopf. In Abbildung 4.3.4 ist das STM in einer Explosionszeichnung dargestellt. Die Konstruktion der eigentlichen Tunneleinheit beruht auf dem von Besocke [Bes87] entwickelten „beetle“-Konzept, jedoch mit dem Unterschied, dass bei dieser Apparatur die Positionen der Scannereinheit und der Probe vertauscht wurden.

Vor dem Messbeginn muss die STM-Einheit zusammengesetzt werden. Dazu wird die elektrochemische Zelle (Abbildung 4.3.5) an der Unterseite der STM-Basis verschraubt. Die Elektrolytzufuhr wird durch zwei Kapillaren gewährleistet. Die eine Kapillare dient gleichzeitig zur Kontaktierung der RHE. Die zweite Kapillare dient nur zur schnellen Zufuhr an Elektrolyt.

4.3.1 Das elektrochemische STM

Bei früheren Messungen hat sich gezeigt, dass der im Schlauch verbliebene Elektrolyt stark mit Sauerstoff angereichert ist. Durch das Einfügen eines Bypasses vor der elektrochemischen Zelle konnte das Totvolumen des im Schlauch befindlichen Elektrolyten auf ein Minimum von ca. 0.1 ml reduziert werden.

Aus der geringeren Restkontamination mit Sauerstoff resultieren deutlich bessere und leichter zu reproduzierende CVs.

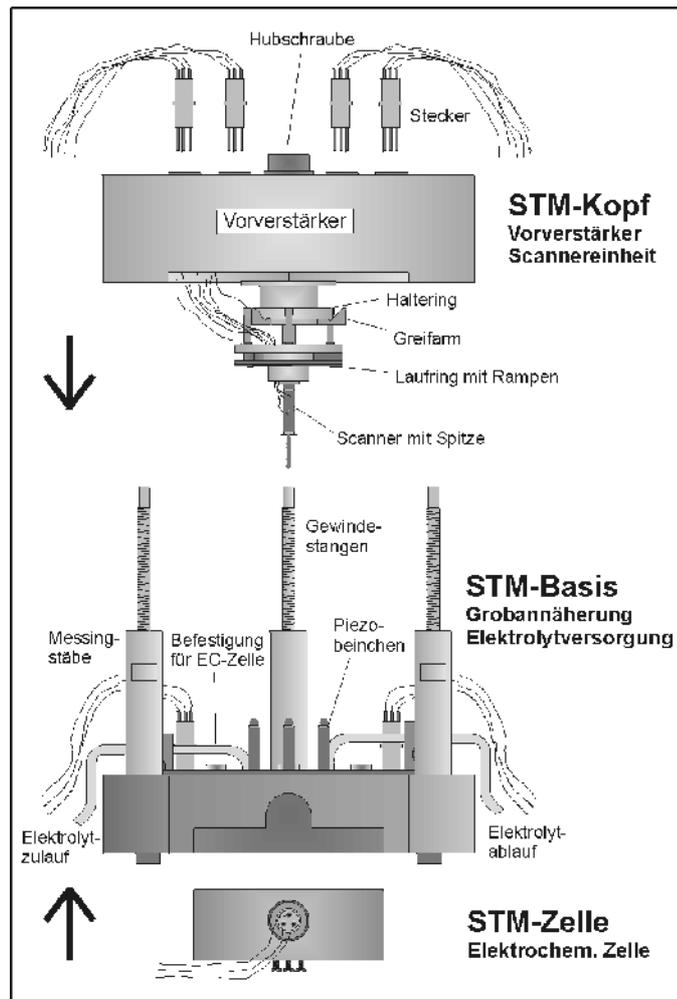


Abbildung 4.3.4: Explosionszeichnung der Tunnelmikroskops nach [Wil99a][Wil99b].

An der STM-Basis sind die drei Piezoelemente, die für die Grobannäherung der Scannereinheit an die Probe verantwortlich sind. Der STM-Kopf enthält sowohl die elektronischen Komponenten (z.B. Vorverstärker) als auch die sogenannte Scannereinheit, bestehend aus einer in alle Raumrichtungen ansteuerbaren Piezokeramik, der Tunnelspitze und dem Lauftring.

Zur Messung wird der STM-Kopf auf drei Messingstäbe abgesetzt. Anschließend senkt man den Scanner mittels einer Hubschraube mit dem Lauftring auf die drei tangential zueinander angeordneten,

4.3.1 Das elektrochemische STM

mit Edelmetalkugeln versehenen, Piezobeinchen ab. Die Scannereinheit ist nun vom STM-Kopf entkoppelt und liegt nur noch auf dem Laufring auf. Durch die elektronische Ansteuerung dieser drei Piezokeramiken erfolgt die Grobannäherung der Scannereinheit an die Probe über einen Trägheits-Gleit-Mechanismus [Wil99a][Wil99b]. Die Feinannäherung der Tunnelspitze erfolgt durch eine vertikale Auslenkung der Scannerpiezokeramik. Ein Vorteil der hier entwickelten EC-STM-Einheit gegenüber den kommerziell erhältlichen Geräten liegt in der Größe der elektrochemischen Zelle. Durch das große Elektrolytvolumen (ca. 2.3 ml) ist es möglich, in derselben Zelle Tunnelmikroskopie und zyklische Voltammetrie zu betreiben. Des weiteren ist ein Eintrocknen des Elektrolyten und eine damit verbundene Drift des Elektrodenpotentials eher unwahrscheinlich.

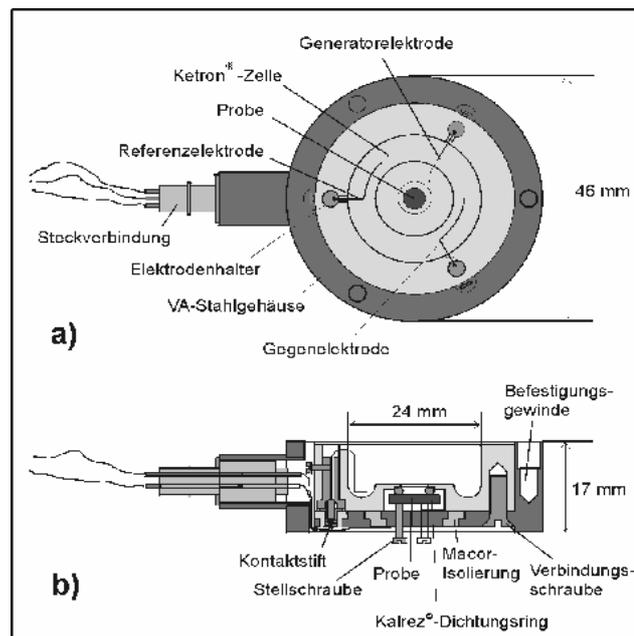


Abbildung 4.3.5: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle nach [[Wil99a][Wil99b]].

Abbildung 4.3.5 zeigt die elektrochemische Zelle. Diese besteht aus einem Zellengehäuse aus Edelstahl, einer Ketron®-Zelle und der Probe. Die Probe wird mittels drei Stellschrauben von unten gegen eine Öffnung in der Ketron®-Zelle gedrückt und durch einen Kalrez®-Ring abgedichtet.

Das Reaktionsvolumen der elektrochemischen Zelle wird von der Probenoberfläche (als Arbeitselektrode geschaltet) und der Ketron®-Zelle, in der sich die Gegenelektrode und ggfs. die Referenzelektrode³⁸ befinden, umschlossen.

38 in Form einer Ag/AgX-Elektrode (X = Halogenid bzw. Pseudohalogenid)

4.3.2 Herstellung der Tunnelspitzen

Die Präparation der Spitzen ist bereits an anderer Stelle ausführlich dokumentiert [KRU 97, BRO 97], so dass hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben wird.

Bei den ECSTM-Untersuchungen finden ausschließlich elektrochemisch geätzte Wolframspitzen Verwendung. Bei der Verwendung der Wolframspitzen ist deren hohe Festigkeit von Vorteil, jedoch ist Wolfram sehr unedel, wodurch es im Elektrolyten leicht oxidiert werden kann. Diese leichte Oxidierbarkeit ist sehr wahrscheinlich für die kurze Lebensdauer im Elektrolyten von nur 2 bis 3 Stunden verantwortlich. Im Gegensatz dazu können Wolframspitzen im Vakuum bis zu einige Monaten verwendet werden.

Für das Auflösungsvermögen sind die Spitzenform und die chemische Identität der vordersten Atome von entscheidender Bedeutung. Es wird davon ausgegangen, dass sich bei einer idealisierten Tunnelspitze ein Atom am Ende eines konisch zulaufenden Drahtes befindet. In der Realität ist dies jedoch nicht immer gegeben, so dass sich mehrere Spitzen am Ende des Drahtes ausbilden. Über diejenige, die der Probe am nächsten ist, fließt der größte Teil des Tunnelstroms. Um mechanische Schwingungen der Spitze selbst zu vermeiden, sollte diese am vorderen Ende nicht zu dünn sein.

Hergestellt werden diese Spitzen aus einem 0.25 mm dicken, polykristallinen Wolframdraht. Hierzu wird der Draht zentriert durch eine runde Platinschleufe ($\varnothing \sim 6$ mm) geführt, so dass die Länge des Wolframdrahtes unterhalb der Platinöse etwa 9 mm beträgt. Von unten wird die Schleufe mit einer Ätzlösung (2M KOH) benetzt, wobei sich aufgrund der Oberflächenspannung innerhalb der Schleufe eine Flüssigkeitslamelle von ungefähr einem Millimeter Dicke ausbildet. Zum groben Anätzen wird zwischen dem Wolframdraht und der Platinöse im ersten Schritt eine Rechteckspannung mit einer Amplitude von ~ 4 V und einer Frequenz von 100 Hz für drei Minuten angelegt. Danach wird die Ätzlösung getauscht und die Amplitude der Rechteckspannung auf ~ 1.8 V gesenkt, um so den Ätzzvorgang zu verlangsamen. Wird der Wolframdraht schließlich so dünn, dass er sein Eigengewicht nicht mehr halten kann, reißt er ab und fällt in einen Auffangbehälter. Die Spitze wird mit destilliertem Wasser gespült und zum Trocknen weggestellt.

Um im Messbetrieb Faradayströme an der Spitze zu minimieren, muss die Kontaktfläche zum Elektrolyten klein gehalten werden. Dazu wird die Spitze in einem letzten Arbeitsschritt mit einem Polymer (Heisskleber) isoliert. Aufgrund des kleinen Krümmungsradius bleibt der vorderste Teil der Wolframspitze vom Polymer unbenetzt, so dass der Tunnelstrom nur durch eine winzige Öffnung an der Spitze fließt.

4.4 Präparation der Cu-Einkristalle durch Elektropolitur

Bei den für die Experimente verwendeten Einkristallen handelt es sich um kommerziell erhältliche, mechanisch vorpolierte Cu-Einkristalle der Firma MaTeck aus Jülich.

Die Kristalloberfläche muss vor jeder Messung neu präpariert werden, um diese so von einer dünnen, amorphen Oxidschicht zu befreien. Die Präparation erfolgt durch Elektropolitur des Kupfereinkristalls in 50-prozentiger Phosphorsäure bei einem Potential von 2.1 V und einer Stromdichte von ca. 200 mA/cm² über einen Zeitraum von etwa 20-30 Sekunden. Bei dieser Elektrolyse wird der Cu-Einkristall als Anode und ein Platinblech als Kathode geschaltet. Nach der Elektropolitur wird der Kristall mit destilliertem Wasser abgespült und anschließend mit einem Tropfen frisch entgastem Elektrolyt bedeckt, um ihn so vor erneuter Oxidation zu schützen. Die hohe Affinität zwischen Halogenidionen und Cu vermag oxidischen Sauerstoff von der Oberfläche zu verdrängen [STI 84].

Kapitel 5

Charakterisierung der Substrate



Elementares Kupfer in Form eines Kupfer-Nuggets

Kupfer (Cu: lat. cuprum) steht wie die beiden anderen Münzmetalle Silber und Gold in der ersten Nebengruppe im Periodensystem der Elemente. Es hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Es ist ein weiches, duktiles Metall, das empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen ist. Die hellrote Farbe des zum Teil auch in der Natur elementar vorkommenden Halbmetalls resultiert aus der Tatsache, das Kupfer (wie auch Gold, Cäsium, Kalzium, Strontium und Barium) das sichtbare Licht nicht vollständig reflektiert [Hol85]. Kupfer kristallisiert kubisch-flächenzentriert³⁹ mit einer Gitterkonstanten von 362 pm und ist auch Namensgeber dieses Kristalltyps (Cu-Typ).

Trotz der großen Verbreitung von Kupfer in der Elektronik gibt es im Vergleich zu elektrochemischen Untersuchungen an einkristallinen Gold-, Platin- und Silberoberflächen nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl an Arbeiten die sich mit der Elektrochemie an Kupferoberflächen beschäftigen. Der Grund für diese geringe Zahl liegt in der Reaktivität des Kupfers, die die Präparation einer einkristallinen Elektrodenoberfläche unter Atmosphärenbedingungen erschwert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich die niedrigindizierten Kristalloberflächen mit fcc(111)- und fcc(100)-Orientierung⁴⁰ untersucht.

³⁹ Gitterkonstante der Elementarzelle: 362 pm [Hol85]

⁴⁰ Firma MaTek, Jülich

Die Cu(111)-Elektrode

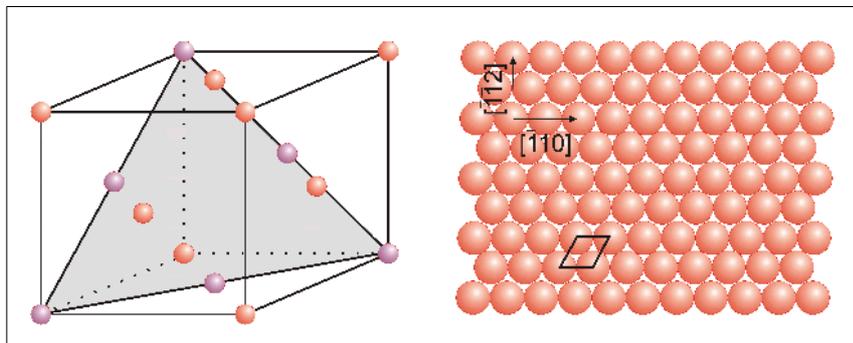


Abbildung 5.1: Cu-fcc-Elementarzelle mit Schnitt parallel zur (111)-Netzebene sowie die Struktur der (111)-Netzebene

Die adsorbatfreie (111)-Oberfläche des Kupfers zeigt weder im UHV noch in einer elektrochemischen Umgebung eine Rekonstruktion und entspricht der (111)-Netzebene mit einem interatomaren Abstand von 2.56 Å [Hol85] (Abbildung 5.1). Die Oberflächendichte beträgt $1.762 \cdot 10^{15}$ Atome pro cm^2 . Neben den on-top-Plätzen bieten sich als bevorzugte Adsorptionsplätze zweifach Brückenplätze und dreifach fcc- und hcp-Muldenplätze an. Der Netzebenenabstand ist $d_{(111)} = a / \sqrt{3}$ und damit 0.208 nm.

Die Cu(100)-Elektrode

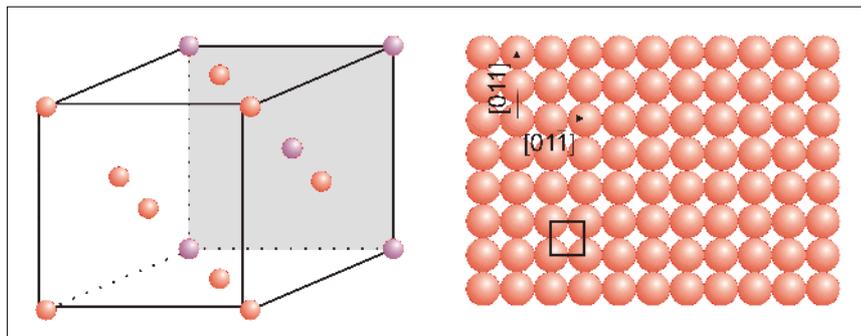


Abbildung 5.2: Cu-fcc-Elementarzelle mit Schnitt parallel zur (100)-Netzebene sowie die Struktur der (100)-Netzebene

Der Atomabstand innerhalb der Ebene beträgt ebenfalls $a_{(100)} = 2.56$ Å. Der Abstand zwischen zwei benachbarten fcc(100)-Flächen berechnet sich zu $d_{(100)} = 1.81$ Å für nicht relaxierte Ebenen im Kupfervolumen. Neben den on-top-Plätzen bieten sich Brückenplätze und vierfach-Muldenplätze als Adsorptionsplätze an. Unter den vierfach-Muldenplätzen befindet sich in der zweiten Cu-Lage ein weiteres Cu-Atom. Anders als für die Pt(100), Pt(111), Au(100)- und Au(111) sind für die reine Cu(100)-Fläche weder im UHV noch unter elektrochemischen Bedingungen Rekonstruktionen beobachtet worden [Kol96].

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

5.1.1 Elektrochemische Charakterisierung

An dieser Stelle wird eine kurze Einführung für das System Cu(111) in saurem, sulfidhaltigem Elektrolyt gegeben. Da alle Experimente mit einer 5 mM H_2SO_4 als Grundelektrolyt durchgeführt wurden, wird das System Cu(111)/Sulfat ebenfalls detailliert erläutert. Der pH-Wert der sulfidhaltigen Lösung beträgt etwa 4. Abbildung 5.1.1 zeigt die charakteristischen zyklischen Voltammogramme für Cu(111) in Schwefelsäure (Grundelektrolyt⁴¹), sowie für eine schwefelsaure Natriumsulfidlösung⁴².

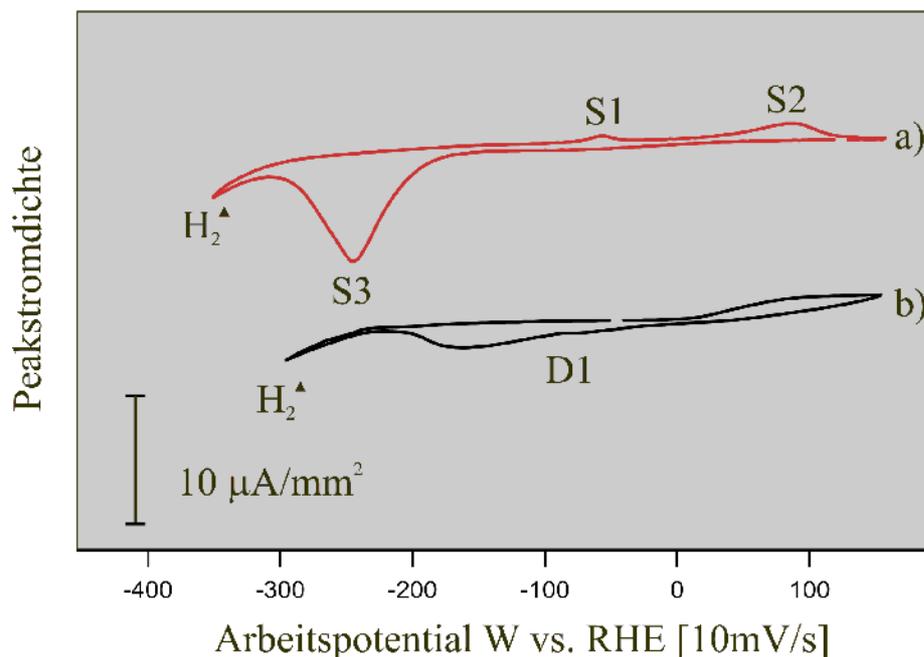


Abbildung 5.1.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(111) in (a) 5 mM H_2SO_4 und (b) einer Mischung aus 5 mM H_2SO_4 und 1 mM Na_2S

Das CV der Cu(111)-Oberfläche in $0,5 \cdot 10^{-2}$ M Schwefelsäure (Abbildung 5.1.1a) wurde bereits in der Literatur [Bro01] ausgiebig beschrieben und diskutiert, so dass an dieser Stelle nur die drei charakteristischen Merkmale aufgezeigt werden:

- 1) Der Potentialbereich zwischen -80 mV und +90 mV, durch S1 und S2 markiert, kann der Sulfatadsorption und der Bildung der geordneten Sulfat/Wasser-Koadsorbatphase zugeordnet werden (anodischer Lauf). Bei Potentialen oberhalb von +140 mV würde Cu anodisch oxidiert und in Lösung gehen.

41 Konzentration Grundelektrolyt: $c = 0,5 \cdot 10^{-2}$ M H_2SO_4

42 Konzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M Na_2S -Lsg. in $0,5 \cdot 10^{-2}$ M H_2SO_4

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

- 2) Der Potentialbereich zwischen -200 mV und -300 mV, markiert durch S3, beschreibt den Zusammenbruch der geordneten Sulfatadsorbatphase mit der sich daran anschließenden Sulfatdesorption (kathodischer Lauf).
- 3) Der Potentialbereich < -350 mV, durch $\text{H}_2\uparrow$ markiert, kann dem Beginn der Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden.

Nach dem Austausch des Grundelektrolyten gegen die sulfidhaltige Lösung fällt auf, dass alle charakteristischen Details des Sulfat-CVs durch das zugegebene Sulfid unterdrückt werden da die stärker adsorbierenden Sulfidanionen die Sulfatanionen von der Elektrodenoberfläche verdrängen.

5.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Um den Zustand der Oberfläche und Tunnelspitze zu überprüfen, wurde zunächst die Cu(111)-Kristallobersfläche im reinen Grundelektrolyt charakterisiert. In Abbildung 5.1.2 werden zwei verschiedene Probenzustände eines Cu(111)-Kristalls in $0.5 \cdot 10^{-2}$ M Schwefelsäure gezeigt.

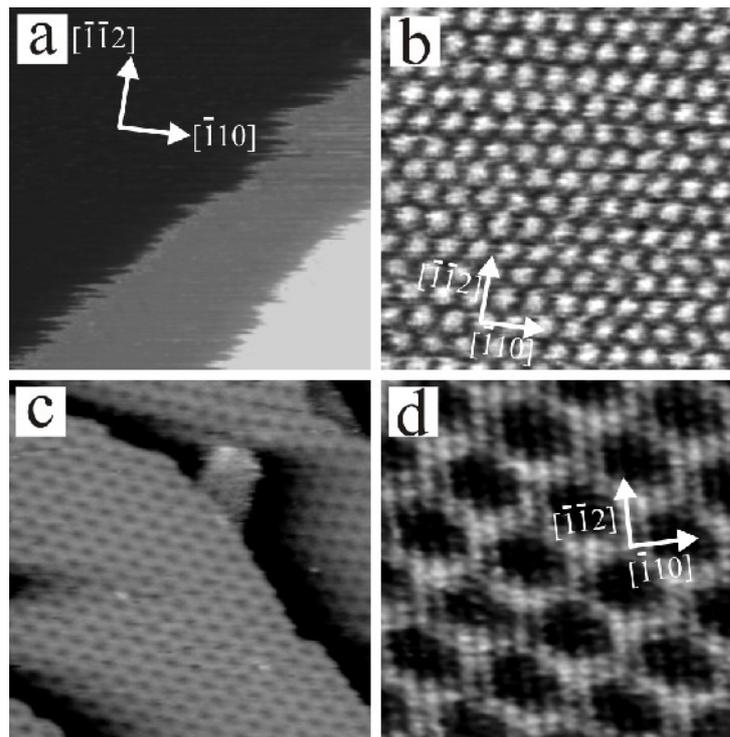


Abbildung 5.1.2: (a) Morphologie einer adsorbatfreien Cu(111)-Oberfläche, $23 \text{ nm} \times 23 \text{ nm}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 13 \text{ mV}$, $W = -350 \text{ mV}$; (b) STM Bild der reinen Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung, $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 13 \text{ mV}$, $W = -350 \text{ mV}$; (c) STM Bild der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche, $48 \text{ nm} \times 48 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 79 \text{ mV}$, $W = -139 \text{ mV}$; (d) Atomar aufgelöstes STM Bild der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche, $11.8 \text{ nm} \times 11.8 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 79 \text{ mV}$, $W = -139 \text{ mV}$ [Hai07].

Abbildung 5.1.2a zeigt die adsorbatfreie, reine Cu(111)-Oberfläche. Man erkennt monoatomar hohe Stufe, die im STM-Experiment „ausgefranst“ erscheinen. Dieses Verhalten ist typisch für Cu-Stufen in Elektrolyten in Abwesenheit eines anionischen Adsorbats und ist auf eine erhöhte Stufenranddiffusion von Cu-Atomen, die schneller ist als die Scangeschwindigkeit des STMs, zurückzuführen. Abbildung 5.1.2b zeigt ein ECSTM-Bild der adsorbatfreien Cu(111) mit atomarer Auflösung der typischen hexagonalen Struktur. In Abbildung 5.1.2c/d erkennt man die charakteristische Moiré-Struktur der Sulfat-Wasser-Koadsorbatphase auf Cu(111) [Bro99]. Die Stufenrandmobilität ist gegenüber der adsorbatfreien Cu(111)-Oberfläche in Gegenwart von Sulfat stark reduziert (Abbildung 5.1.2a und Abbildung 5.1.2c). Routinemäßig wurde der Austausch des Grundelektrolyten gegen den sulfidhaltigen Elektrolyten bei Potentialen um $W = -380$ mV ausgeführt. Bei dieser Vorgehensweise erhält man ausschließlich eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatstruktur.

Abbildung 5.1.3a zeigt ein Phasendiagramm mit drei von fünf in der Literatur bekannten Sulfidphasen auf Cu(111) und den entsprechenden hochaufgelösten ECSTM Bildern.

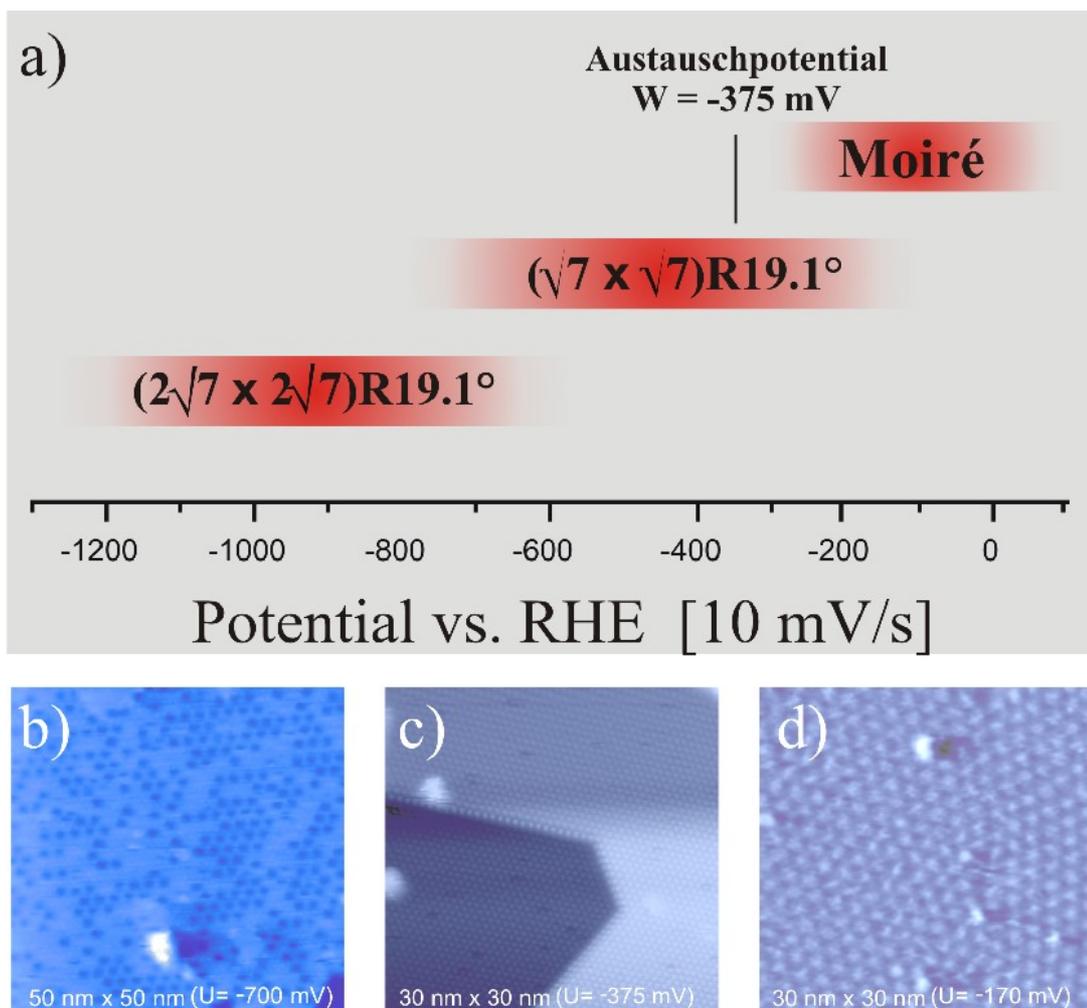


Abbildung 5.1.3: Unterschiedliche Sulfid-Adsorbat-Phasen auf Cu(111) in 5 mM H_2SO_4 /1 mM Na_2S als Funktion des angelegten Potentials [Spa04].

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

Die in Abbildung 5.1.3d gezeigte Sulfid-Moiré-Struktur ist elektrokompressibel. Die Struktur verändert sich potentiodynamisch⁴³ bei Potentialerniedrigung von $W = +50$ mV bis $W = -270$ mV. Im Endstadium bildet sich eine pseudo hexagonale Sulfid-Moiré-Struktur aus. Bei Potentialerniedrigung kann diese in eine kommensurable $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Phase überführt werden, die über einen sehr großen Potentialbereich (von -150 mV bis -780 mV) stabil ist (Abbildung 5.1.3c). Nach weiterer Erniedrigung des angelegten Potentials wandelt sich die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase in eine $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase um (Abbildung 5.1.3b). Der Phasenübergang konnte aufgrund der langsamen Kinetik mittels ECSTM zeitaufgelöst untersucht werden [Spa04]. Bei Arbeitspotentialen negativer als -1140 mV desorbiert das Sulfid fast vollständig, es kann keine geordnete Struktur mehr beobachtet werden.

Insgesamt zeigt sich für den beobachteten Potentialbereich von +50 mV bis hin zu -1140 mV eine stetige Abnahme der Sulfidbedeckung bedingt durch eine partielle Sulfiddesorption als Funktion der Potentialerniedrigung.

Für die in Kapitel 6 beschriebene Synthese der ultradünnen CdS-Filme⁴⁴ sollte als Startbedingung eine Schwefeladsorbatphase als Templat für das sich daran anschließende Wachstum ultradünner CdS-Filme dienen. Eine genaue Analyse der verschiedenen Schwefeladsorbatphasen und deren Stabilitätsbereiche führte letztendlich zu der Entscheidung, die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Schwefeladsorbatphase, die in einem Potentialbereich von -325 mV bis etwa -470 mV defektfrei hergestellt werden kann, als geeignetes Templat zu verwenden.

Wie man in Abbildung 5.1.4a erkennen kann, bilden sich mit der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidstruktur große, atomar glatte Terrassen. Die Terrassenbreite beträgt im Mittel etwa 50 nm [Spa04][Spa04a]. Ähnlich wie bei der Adsorption von Halogeniden induziert die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ S-Phase eine ausgeprägte Stufenfacettierung (Abbildung 5.1.4b).

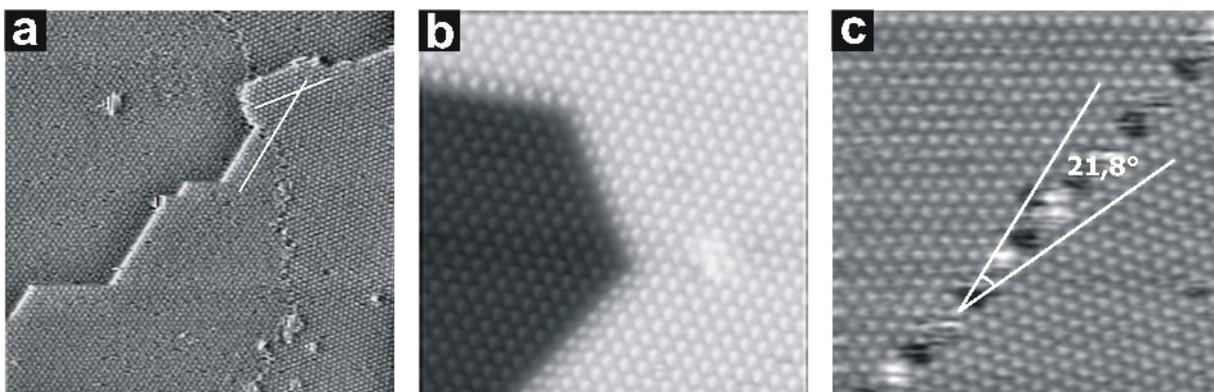


Abbildung 5.1.4: Hochaufgelöste ECSTM Bilder der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase auf Cu(111), (a) $44 \text{ nm} \times 44 \text{ nm}$, $U_B = 296 \text{ mV}$, $I_T = 1 \text{ nA}$, $W = -375 \text{ mV}$, (b) $14.5 \text{ nm} \times 14.5 \text{ nm}$, $U_B = 100 \text{ mV}$, $I_T = 1 \text{ nA}$, $W = -375 \text{ mV}$, (c) $12.3 \text{ nm} \times 12.3 \text{ nm}$, $U_B = 60 \text{ mV}$, $I_T = 1 \text{ nA}$, $W = -375 \text{ mV}$, [Spa04].

⁴³ Verschiebung der zu beobachtenden Moiré-Maxima in Abhängigkeit des angelegten Arbeitspotentials.

⁴⁴ Projekt im Rahmen des SFB 624: Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung

Dabei entspricht die Vorzugsrichtung der Stufen den dicht gepackten S-Reihen der $\sqrt{7}$ -Phase, d.h. den Hauptsymmetrierichtungen parallel zur Elementarzelle der S-Phase. Anders als bei der Halogenidadsorption zeigt sich hier aber kein „step-bunching“. Abbildung 5.1.4c zeigt die hexagonale Struktur der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ $R19.1^\circ$ -Sulfidphase, die in zwei Spiegeldomänen auftritt. Beide Domänen schließen einen Winkel von 21.8° ein.

Abbildung 5.1.5 zeigt die Abhängigkeit der Abbildungseigenschaft der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ $R19.1^\circ$ -Sulfidphase von den Tunnelparametern. Es wurde jeweils dieselbe Stelle mit unterschiedlichen Tunnelparametern abgebildet, wobei die zwei gezeigten hochaufgelösten ECSTM-Bilder der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ $R19.1^\circ$ -Sulfidphase aus einem hohem Tunnelstrom (Abbildung 5.1.5a) bzw. aus einem niedrigen Tunnelstrom (Abbildung 5.1.4b) resultieren. Als charakteristisches Merkmal erkennt man nebeneinander liegende zick-zack-förmige Schwefelketten (Abbildung 5.1.5b). Bei genauer Analyse der Bilddaten der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ $R19.1^\circ$ S-Einheitszelle (als Raute eingezeichnet in Abbildung 5.1.5b) fällt auf, dass diese durch zwei Teilchen mit unterschiedlicher Korrugation aufgebaut zu sein scheint. Das ebenfalls eingezeichnete Dreieck dient der Illustration der Tatsache, dass sich dieses zweite Teilchen innerhalb der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle nicht symmetrisch im Schwerpunkt der Halbzelle befindet [Spa04]. Abweichend von den durch Spänig et al. veröffentlichten Ergebnissen wird von Wan et al. [Wan02] ein Modell mit zwei, symmetrisch innerhalb der Einheitszelle positionierten, Teilchen in der Elementarzelle diskutiert.

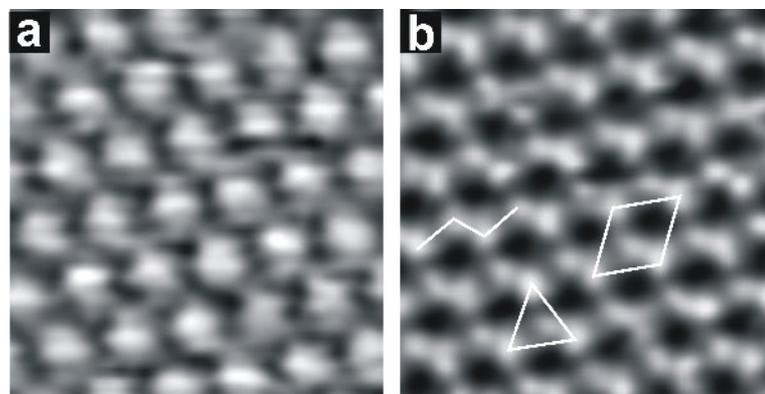


Abbildung 5.1.5: Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ $R19.1^\circ$ -Sulfidphase auf Cu(111) von den Tunnelparametern, (a) $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$, $U_B = 50\text{ mV}$, $I_T = 1\text{ nA}$, $W = -375\text{ mV}$, (b) $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$, $U_B = 50\text{ mV}$, $I_T = 10\text{ nA}$, $W = -375\text{ mV}$, [Spa04].

Zur weiteren Analyse der exakten chemischen Zusammensetzung und der Bindungssituation der im Folgenden als Templat zu verwendenden „ $\sqrt{7}$ -Sulfidphase“ wurden sowohl Transferexperimente an der SoLiAS-Anlage⁴⁵ bei BESSY II in Berlin, als auch Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotronröntgenstrahlung durchgeführt. Letztere waren aber auf Grund der schlechten Strukturparameter des Kupfers und des schlechten Streuquerschnitts des Schwefels nicht aussagekräftig.

⁴⁵ Beamline U49/PGM2 bei BESSY II

5.1.3 LEED

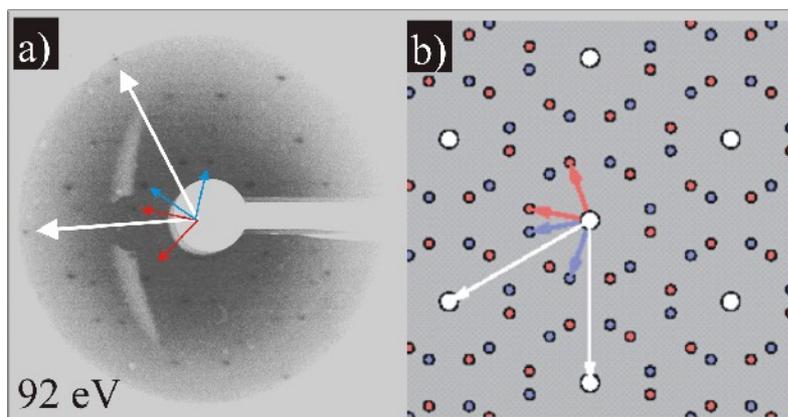


Abbildung 5.1.6: LEED und Simulation [Hov 02].

Für die PES musste zunächst die Stabilität der elektrochemisch präparierten Sulfidphase gegenüber einem Transfer in das UHV geklärt werden. Diese Fragestellung ist insofern nicht trivial, da z.B. eine elektrochemisch präparierte Sulfatschicht zwar ins UHV transferiert werden kann [Par00], diese aber im Vakuum zusammenbricht, da das koadsorbierte und strukturstabilisierende Wasser partiell desorbiert. Abbildung 5.1.6a zeigt ein bei einer Elektronenenergie von 92 eV gemessenes LEED-Bild einer elektrochemisch präparierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase nach trockener Emersion⁴⁶. Das Emersionspotential lag bei $W = -375$ mV.

Die starke Hintergrundstreuung resultiert aus der elektrochemischen Präparation der Cu-Probe. Die zur Reinigung des Cu(111)-Einkristalls durchgeführte Elektropolitur bedingt eine Aufrauung der Oberfläche. Das nach dem Transfer in das UHV erhaltene LEED-Bild der Sulfidphase zeigt sechs Spots, die dem Kupfersubstrat zugeordnet werden können (großes Hexagon, durch lange, helle Pfeile markiert). Zusätzlich ist ein komplexes Muster von Überstrukturenreflexen zu erkennen.

Der Vergleich mit einem simulierten LEED-Bild (Abbildung 5.1.6b) zeigt, dass es sich hier eindeutig um eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Struktur handelt (sechs Doppelspots markiert durch rote und blaue Pfeile). Die Ursache für die Doppelspots liegt in den Spiegeldomänen der Sulfidadsorbatphase begründet (s. Abb. 5.1.4c). Eine genaue Analyse der Längenverhältnisse und der im LEED-Bild erkennbaren Winkel ergibt folgende, für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase typische Daten (Tabelle 5.1.1).

Gitterkonstanten		Winkel	
Cu(111)-Substrat	Schwefeladsorbatphase	α zwischen den Rotationsdomänen	γ zwischen Substrat- und Adsorbatvektoren
$a = b = 0.2556$ nm	$a = b = 0.667$ nm	21.8°	19.1°

Tabelle 5.1.1: Strukturdaten der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Schwefeladsorbatphase bei einem Arbeitspotential von $W = -375$ mV vs. RHE.

⁴⁶ Unter idealen Emersionsbedingungen verbleibt *kein* Elektrolyt auf der Oberfläche.

5.1.4 Photoelektronenspektroskopie

Nach Spänig et al. [Spa04a] enthält die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase zwei verschiedene Schwefelspezies innerhalb der Elementarzelle.

Wenn es möglich wäre, diese zwei Schwefelspezies aufgrund ihrer unterschiedlichen Adsorptionsplätze im PES-Experiment zu unterscheiden, so sollten zwei Signale gleicher Intensität erhalten werden. Ein Signalverhältnis von 2 zu 1 hingegen würde dem von Wan et al. aufgestellten Modell einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase entsprechen. Alle von diesen Intensitätsverhältnissen abweichende Messergebnisse lassen sich nicht durch Adsorption auf der Oberfläche erklären (Ausnahme: Verunreinigungen und Defekte).

Durch die systematische Variation der Anregungsenergie hat man einen direkten Einfluss auf die Oberflächensensitivität der PES-Experimente. So wird bei geringen Anregungsenergien (z.B. bei $h\nu = 245$ eV) oberflächensensitiver gemessen, als bei hohen Anregungsenergien (z.B. bei $h\nu = 1040$ eV) aufgrund der erhöhten Ausdringtiefe der Photoelektronen.

Abbildung 5.1.7 zeigt die PES-Übersichtsspektren für die sulfatbedeckte und die sulfidbedeckte Cu(111)-Oberfläche bei Anregungsenergien von 245 eV (Abbildung 5.1.7a), von 650 eV (Abbildung 5.1.7b) und von 1040 eV (Abbildung 5.1.7c). Die PES-Übersichtsspektren beinhalten die O1s-, Cu3p-, CuMVV-, Na2p-, S2p- und die Kupfer-Valenz-Band -Emissionen. Desweiteren wird auch die C1s-Emission detektiert. Trotz der nicht unerheblichen Menge an koadsorbiertem Kohlenstoff, resultierend aus einer Verunreinigung der Probe während des Probentransfers, hat dieser keinen Einfluss auf die eigentlich zu untersuchende Adsorbatlage⁴⁷. Ein weiteres in den Spektren zweifelsfrei zu erkennendes und ebenfalls sehr interessantes Detail stellt die Na2p-Emission bei 31.4 eV dar. Sie kann in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt detektiert werden und stellt damit ein gewisses Maß über die Menge an eingetrocknetem und nicht spezifisch adsorbiertem Elektrolyt auf der Oberfläche dar. Ein Vergleich der Signalintensität der Na1s-Emission mit der der Cu3p-Emission ergibt eine relative Bedeckung an eingetrocknetem Elektrolyt von weniger als 3%. Zur Berechnung der Bedeckung bezieht man die Signalintensitäten (hier Na2p-Emission) auf die des Cu3p-Emissionssignals der Cu-Atome der Substratoberflächen.

Eine genaue Analyse der O1s-Emission (Abbildung 5.1.9b) zeigt, dass sich auf der Oberfläche nach Emersion aus dem schwefelsauren Grundelektrolyt stets mindestens zwei verschiedene, sauerstoffhaltige Adsorbate befinden. Bei der einen Spezies handelt es sich um Sauerstoff aus koadsorbiertem Wasser (534.1 eV), bei der anderen um den Sauerstoff aus der zuvor adsorbierten Sulfatmonolage (531.1 eV).

⁴⁷ Siehe Abbildung 5.1.5a: LEED-Bild einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatstruktur auf Cu(111)

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

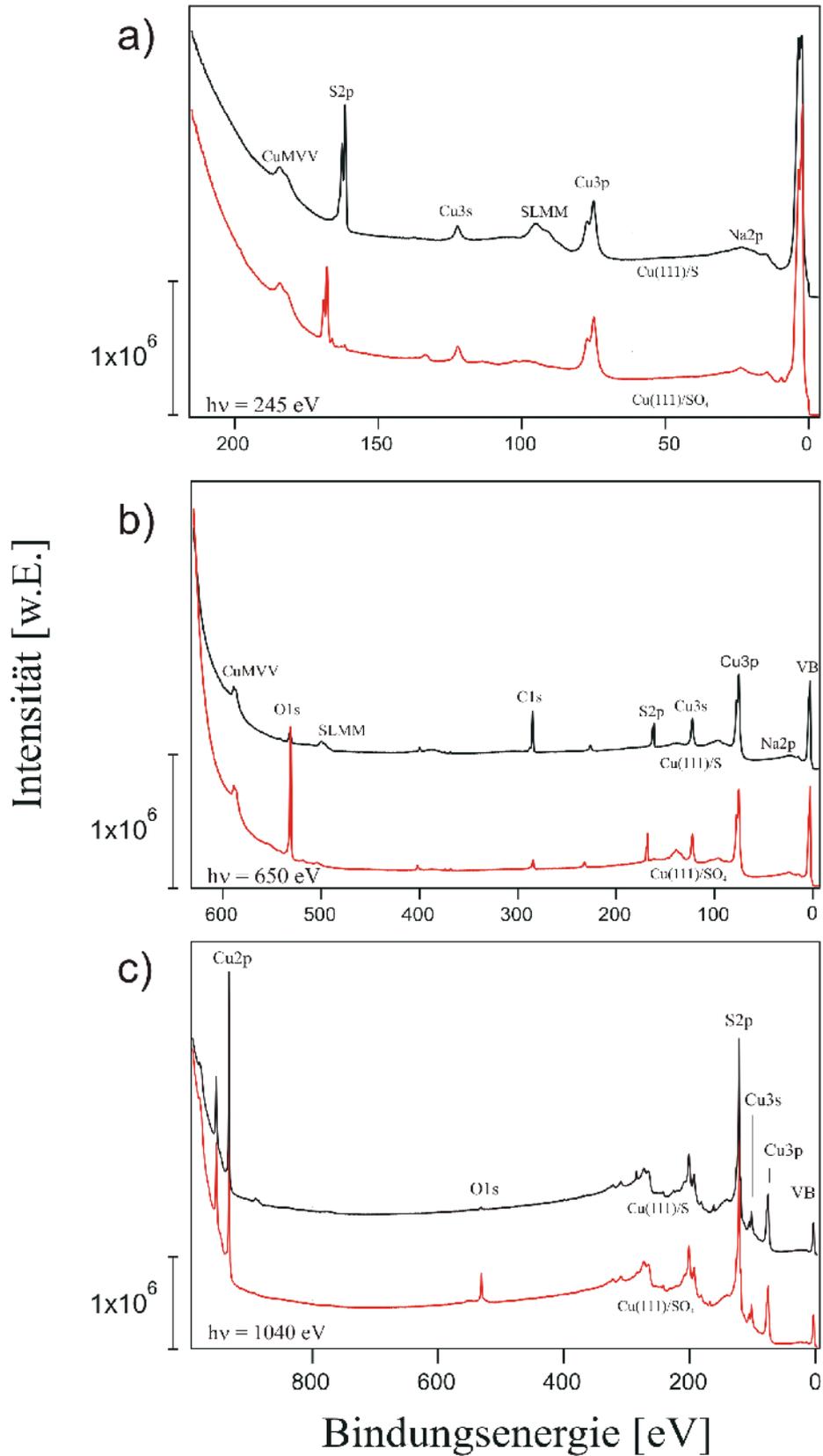


Abbildung 5.1.7: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245 \text{ eV}$, (b) $h\nu = 650 \text{ eV}$; (c) $h\nu = 1040 \text{ eV}$.

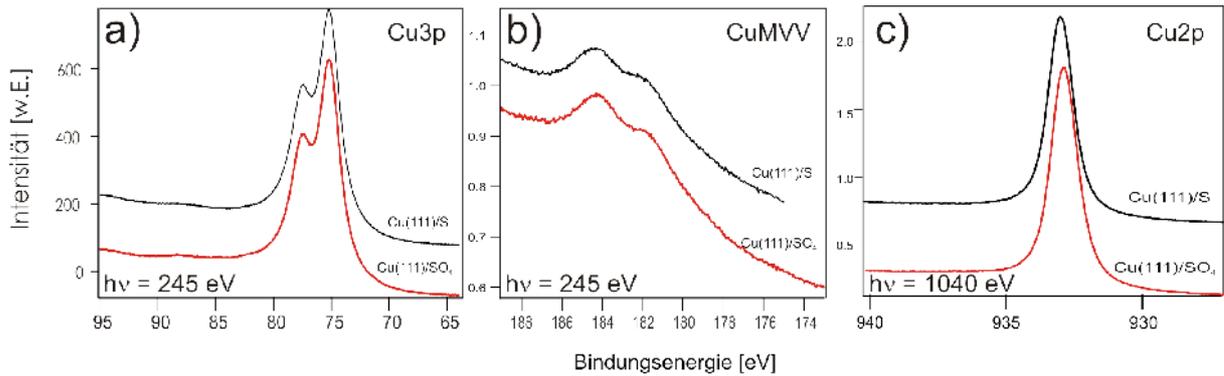


Abbildung 5.1.8: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche; (a) Cu3p-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) CuMVV AUGER-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (c) Cu2p-Emission bei $h\nu = 1040$ eV.

Die PES-Spektren des Cu(111)-Substrats sind unspezifisch (Abbildung 5.1.8a-c). Die Cu3p-Signale (Abbildung 5.1.8a) bzw. die Cu2p_{3/2}-Signale (Abbildung 5.1.8.c) in Gegenwart von Sulfat oder Sulfid sind bis auf eine geringe Schwankungen ihrer absoluten Intensität für alle Messungen nahezu identisch. Das spinbahnaufgelöste Signal der Cu2p_{3/2}-Emission zeigt bei höherer Bindungsenergie keine „shake up“-Satelliten (Abbildung 5.1.7c). Auch die Analyse der entsprechenden CuMVV-AUGER-Emissionen (Abbildung 5.1.8.b) zeigt keinen signifikanten Einfluss der anionischen Adsorbatphasen auf das Substrat. Als Konsequenz muss festgestellt werden, dass die Cu-Emissionen offensichtlich ungeeignet sind, um die Zustände der Adsorbatlagen zu charakterisieren.

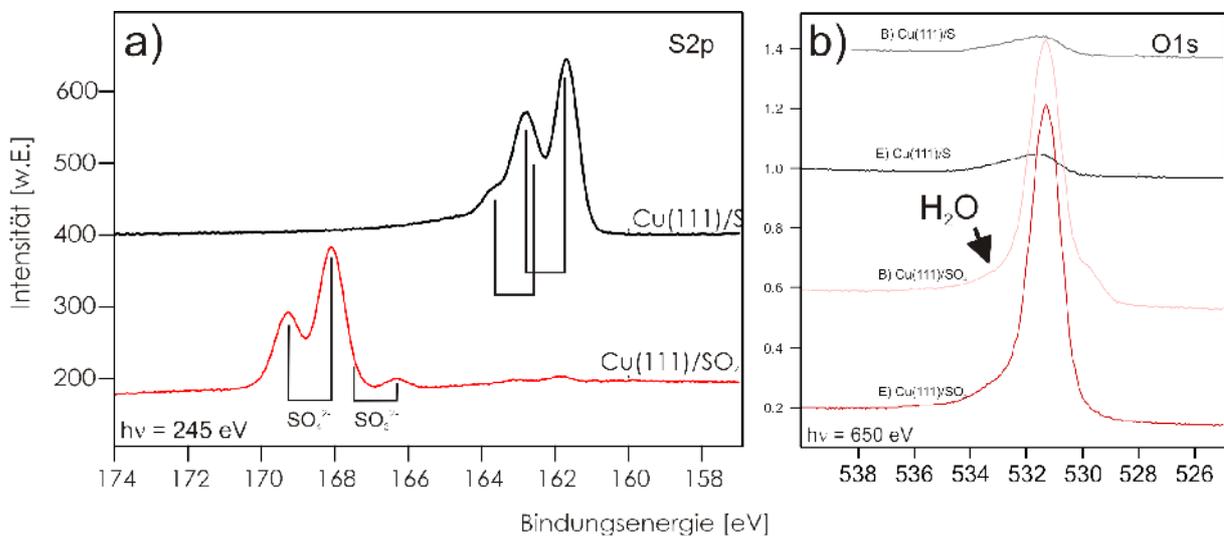


Abbildung 5.1.9: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche; (a) S2p-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) O1s-Emission bei $h\nu = 650$ eV.

Die Intensitäten der O1s-Emissionen, die aus koadsorbiertem Wasser resultieren, verringern sich aufgrund des Strahlungseinflusses der verwendeten Synchrotronstrahlung. Man erkennt dieses sehr einfach bei genauem Vergleich der Spektren eines Probenzustandes zu Beginn (B) und am Ende (E) der Messung (vgl. Abbildung 5.1.9b 534.1 eV). Eine detaillierte Betrachtung dieses Phänomens wird im Kapitel 5.2 „Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung“ gegeben.

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

Die auffälligsten Unterschiede ergeben sich bei der Analyse der S2p-Spektren (Abbildung 5.1.9a). Während Sulfat-Adsorption Signale zwischen 166 und 170 eV erzeugt erkennt man eine Verschiebung der S2p-Emission um 6.4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie nach der Adsorption von Sulfid.

Dieses Verhalten kann über die Oxidationsstufe des Schwefels in der jeweiligen Adsorbatspezies

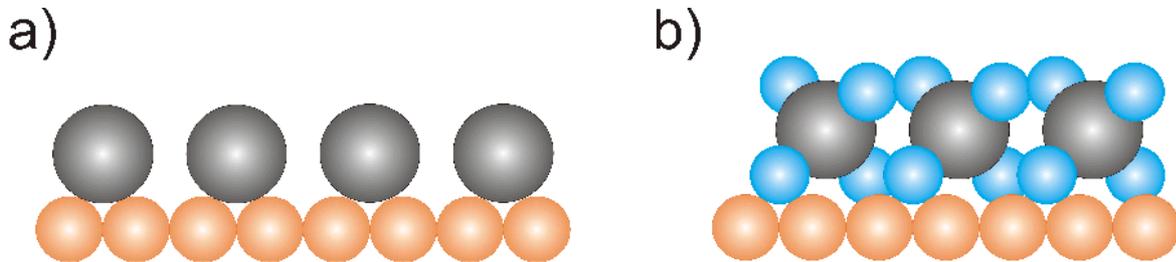


Abbildung 5.1.10: Hartkugelmodelle zur Beschreibung der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse von (a) Sulfid und (b) Sulfat zum Cu-Substrat.

erklärt werden (formal: -2 im Sulfid, aber $+6$ im Sulfat). Anhand von Abbildung 5.1.10 erkennt man die Unterschiede bezüglich der Bindung der Anionen zum Kupfersubstrat. Beim Sulfid bindet der Schwefel direkt an das metallische Substrat, wohingegen bei Sulfat (SO_4^{2-}) die Bindung zum Substrat über den Sauerstoff erfolgt.

Das S2p-Emissionsspektrum des Sulfats besteht aus drei Peaks mit einer maximalen Intensität bei etwa 168 eV, die der $\text{S}2p_{3/2}$ -Emission des Sulfats zugeordnet wird (Abb. 5.1.9a). Zur genaueren

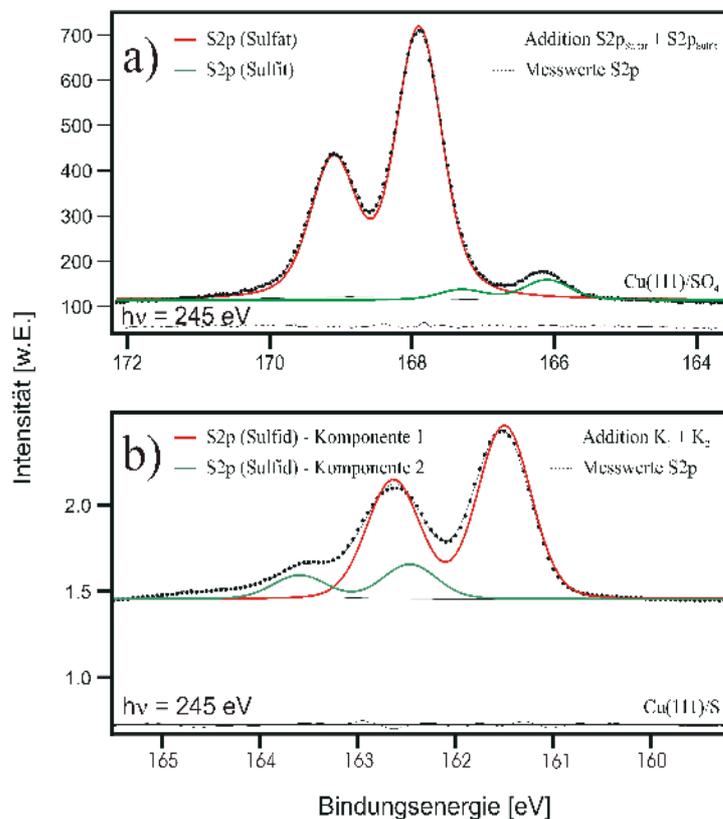


Abbildung 5.1.11: Entfaltete SXPS-Spektren von (a) Cu(111)/SO₄ (b) Cu(111)/S.

Interpretation der Messergebnisse muss das Spektrum der S2p-Emission in die Einzelkomponenten zerlegt werden.

Das Ergebnis der Zerlegung der S2p-Emission ist in Abbildung 5.1.11a dargestellt. Das S2p-Emissionsspektrum hat seinen Ursprung in einer Überlagerung der S2p-Emissionen der chemisch sehr ähnlichen Spezies Sulfat (SO_4^{2-}) und Sulfit (SO_3^{2-}) mit den entsprechenden S2p_{3/2}-Emission bei 167.9 eV (SO_4^{2-}) und 166.7 eV (SO_3^{2-}). Die Lage der S2p_{3/2}-Emission des Sulfits wurde von Brion et al. beschrieben [Bri80]. In dieser Studie beschreibt Brion das Verhalten verschiedener Schwefelverbindungen im UHV und an Luft. Es wird zwar die Existenz der S2p_{3/2}-Emission des Sulfits bei 166 eV diskutiert, jedoch gibt es in dieser Studie keine weiteren Hinweise auf deren Herkunft (wie strahlungsinduzierte Reduktionsreaktionen s. Abschnitt 5.2).

Das experimentelle PES-Spektrum der Sulfidphase (Abbildung 5.1.11b) zeigt ein Duplet mit dem Maximum für die S2p_{3/2}-Emission bei 161.7 eV. Bedingt durch den 3. Emissionspeak muss auch dieses Spektrum in Einzelkomponenten zerlegt werden, da es sich auch hier nicht um ein einkomponentiges System handeln kann. Nach der Zerlegung der Signale erkennt man als Hauptkomponente die S2p_{3/2}-Emission der Sulfidspezies bei 161.52 eV. Die S2p_{3/2}-Emission einer zweiten Komponente, mit einer weitaus geringeren Intensität liegt bei 162.25 eV [Tab. 5.1.2]. Die Natur dieser zweiten Komponente ist nicht eindeutig geklärt. Den Ergebnissen aus den ECSTM-Studien von Spänig et al. [Spa05] zufolge könnte es sich bei dieser zweiten Schwefelspezies um das zusätzliche Teilchen innerhalb der ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19. 1° Sulfidelementarzelle handeln.

Koeffizienten	a) Sulfat auf Cu(111)	b) Sulfid auf Cu(111)
Komponente 1 (K1)[eV]	167.906	161.518
Intensität K1	543705	946822
Komponente 2 (K2)[eV]	166.163	163.577
Intensität K2	55638	60814
I_{K1}/I_{K2}	0.102	0.064
ΔE [eV]	-1.743	2.059
Gaussweite = 0.69; Lorentzweite = 0.0628 Spin-Bahnaufspaltung = 1.2 eV; Aufspaltungsverhältnis = 0.5		

Tabelle 5.1.2: Ergebnis der Zerlegung der SXPS-Spektren von (a)Cu(111)/SO₄ (b) Cu(111)/S.

Allerdings zeigt ein genauer Vergleich der Intensitäten des zerlegten PES-Spektrums, dass die zweite Schwefelspezies nur eine Intensität in der Größenordnung von etwa 6.4% der Hauptkomponente aufweist. Dieser Umstand bedingt, dass es sich bei der zweiten Schwefelspezies entweder um eine Adsorption an Stufenkanten oder aber um eine Schwefelspezies im Volumen handeln könnte. Die Tatsache, dass die Intensität einer Photoelektronenemission durch eine weitere Adsorbatlage um bis zu 50% gedämpft sein kann, lässt auch diese Möglichkeit plausibel erscheinen. Eine Bulkverunreinigung

5.1 Sulfat - Sulfid auf Cu(111)

kann ausgeschlossen werden, da keine äquivalente Menge Sulfid im S2p-Emissionsspektrum des Sulfats erkennbar ist (Abbildung 5.1.9a). Die Intensitätsverhältnisse lassen aber kein weiteres Schwefelteilchen, und auf gar keine Fall -wie von Wan et al. [Wan02] beschrieben- zwei Schwefelteilchen, innerhalb der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidelementarzelle auf der Oberfläche zu. Diese Erkenntnisse führen letztendlich wieder zu einer Modellvorstellung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Struktur, die der des von Spänig aufgestellten Strukturmodells für eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase auf Cu(111) mit *einem* weiteren Teilchen innerhalb der Elementarzelle sehr ähnlich ist, nur dass in dem modifizierten Strukturmodell dieses **nicht auf** der ersten Kupferlage, sondern **zwischen** der ersten und der zweiten Kupferlage in einem hcp-Platz (Oktaederlücke) sitzen müsste (Abbildung 5.1.12).

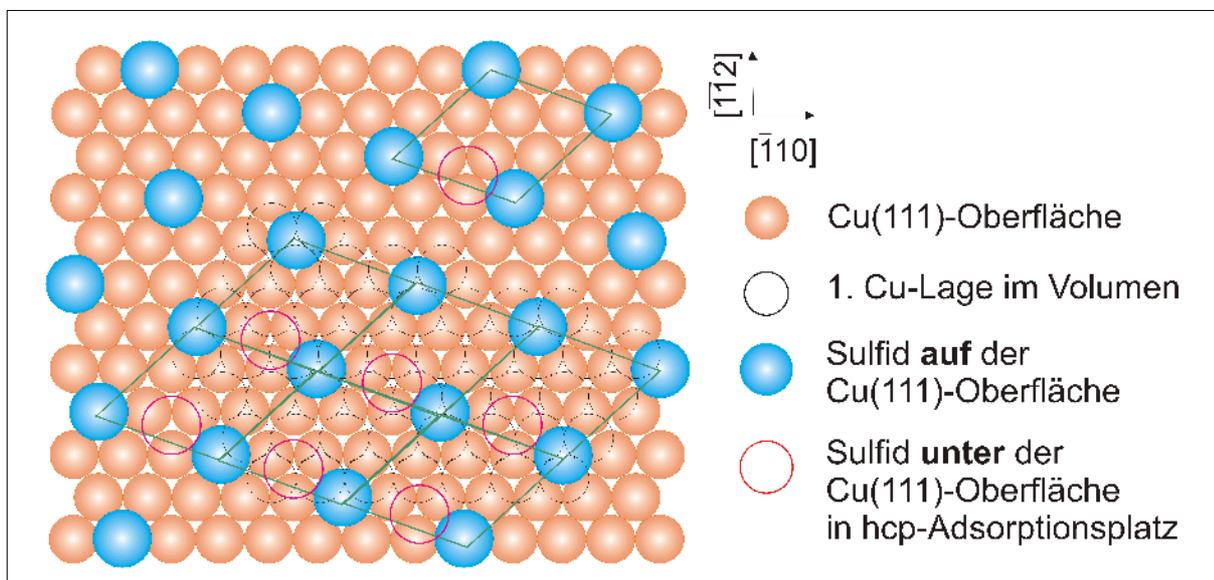


Abbildung 5.1.12: Modifiziertes Kugelmodell der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Struktur.

5.2 Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung auf Sulfat auf Cu(111)

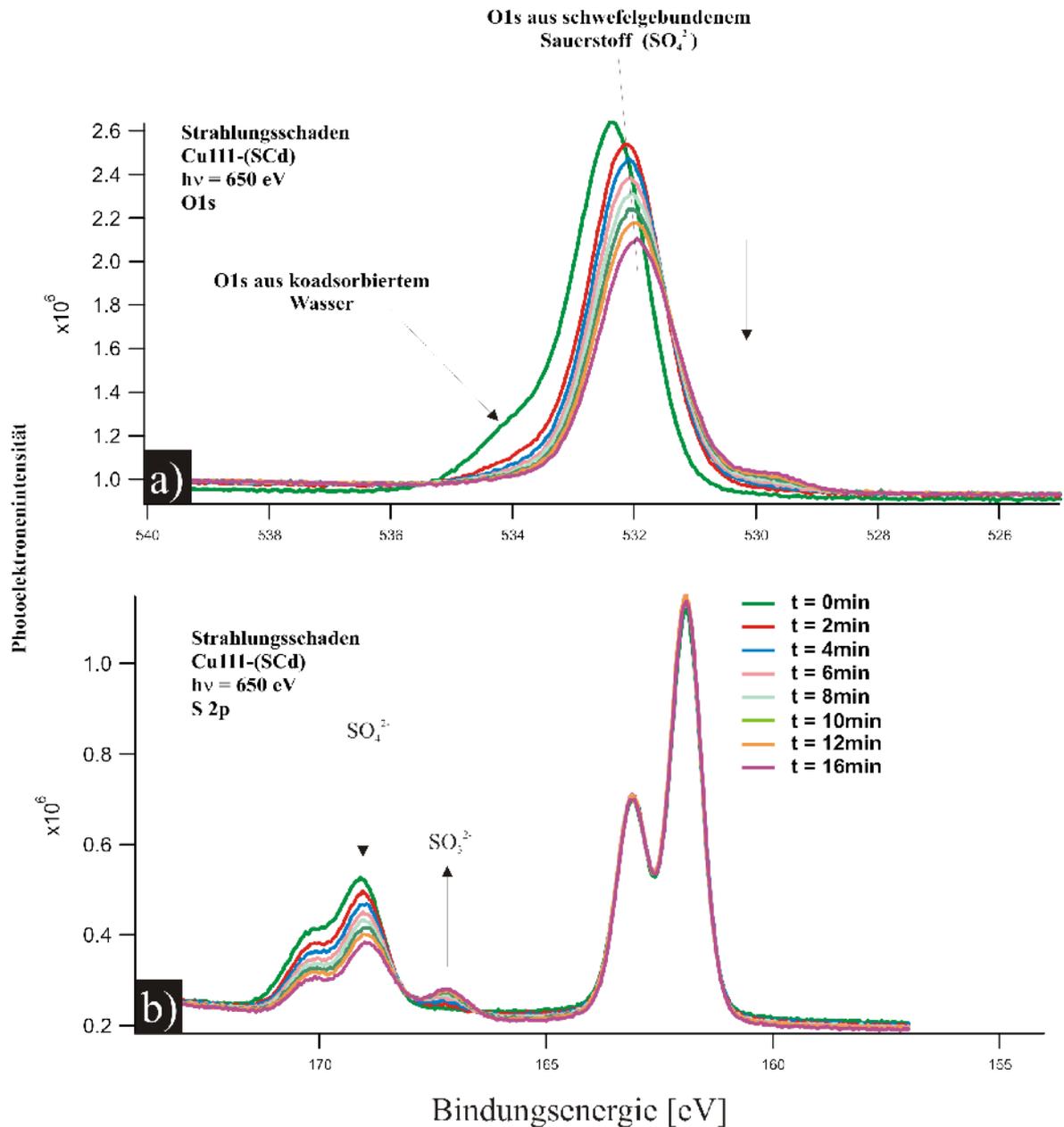


Abbildung 5.2.1: Strahlungsinduzierte Reduktion von SO_4^{2-} . PES-Spektren der (a) O1s-Emission bei $h\nu = 650$ eV, (b) S2p-Emission bei $h\nu = 650$ eV.

Abbildung 5.2.1 zeigt zeitlich aufgelöst den Einfluss der Synchrotronstrahlung auf die zuvor elektrochemisch präparierte Oberfläche (hier: Cu(111)/S/Cd/ SO_4 , näheres siehe Kapitel 6.1). Dazu wurde auf einem noch nicht bestrahlten Bereich der Probe sowohl die O1s- als auch die S2p-Emission bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 650$ eV in konstanten zeitlichen Abständen von jeweils 2 min

5.2 Einfluss der Synchrotronröntgenstrahlung auf Sulfat auf Cu(111)

vermessen. In Abbildung 5.2.1a sind die Ergebnisse für die O1s-Emission dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das gemessene Spektrum von zwei verschiedenen Sauerstoffspezies gebildet. Man erkennt das Peakmaximum bei 532.2 eV, verursacht durch eine schwefelgebundene Sauerstoffspezies. Desweiteren ist eine Schulter bei 534 eV zu erkennen, die ihren Ursprung in koadsorbiertem Wasser hat. Die große Verschiebung der O1s-Emissionen von der grünen Kurve ($t = 0$ min) und der roten Kurve ($t = 2$ min) korreliert mit der Desorption des koadsorbierten Wassers (die Schulter bei 534 eV verschwindet fast komplett). Die sich daran anschließende Reduktion des Schwefels bedingt eine weitere Verschiebung der O1s-Emission zu niedrigerer Bindungsenergie. Die Ursache des neuen Signals bei ~ 530 eV ist noch nicht geklärt. Es fällt auf, dass das O1s-Signal während der Messzeit von 16 min 36% an Intensität verliert. Dieses Verhalten kann nur durch eine Desorption von weiterem Sauerstoff, über den aus dem koadsorbierten Wasser hinaus, erklärt werden. Um die genaue Ursache des weiteren Sauerstoffverlustes zu finden, wurden auch die S2p-Emissionen als Funktion der Bestrahlungszeit gemessen.

Der strahlungsbedingte Einfluss auf die S2p-Emissionen des Sulfats in der obersten Lage und des sich darunter befindlichen Sulfids ist in Abbildung 5.2.1b dargestellt. Man erkennt für den Zeitpunkt $t = 0$ zwei Duplets. Das erste Duplet, bestehend aus der S2p_{3/2}-Emission bei 167.9 eV, der S2p_{1/2}-Emission bei 169.2 eV und einer daraus resultierenden Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.2 eV, wird von der adsorbierten Sulfatlage verursacht. Das zweite Duplett mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.1 eV, bestehend aus der S2p_{3/2}-Emission bei 161.52 eV⁴⁸ und der S2p_{1/2}-Emission bei 162.62 eV, resultiert aus Sulfid in direktem Kontakt zum metallischen Kupfer. Im weiteren zeitlichen Verlauf des Experiments bildet sich eine dritte Komponente, mit einer S2p_{3/2}-Emission bei 166.16 eV. Diese S2p-Emission kann der reduktiven Bildung von Sulfit (SO_3^{2-}) aus Sulfat unter dem Einfluss von Synchrotronröntgenstrahlung zugeordnet werden. Das Signal der S2p_{3/2}-Emission des Sulfits (SO_3^{2-}) wächst im selben Maße an, wie sich das der O1s-Emission verkleinert, d.h. nach einer Bestrahlungszeit von $t = 16$ min hat sich das Signal der S2p_{3/2}-Emission des Sulfits auf 36% vergrößert. Für das in Kontakt mit dem Kupfer befindliche Sulfid zeigt sich kein Einfluss der Bestrahlung bezüglich der Intensität oder der chemischen Natur.

Im Rahmen der Messungen zum Strahlungseinfluss der verwendeten Synchrotronstrahlung wurden ebenfalls die Cd3d-Emissionen gemessen (die Spektren werden nicht gezeigt). Auch hier zeigt sich, in Analogie zum Schwefel kein Strahlungseinfluss bezüglich der Intensität oder der chemischen Natur.

⁴⁸ Die exakte Angabe der Bindungsenergien mit zwei Nachkommastellen wird durch das Fitten der Spektren ermöglicht.

5.3 Iodid auf Cu(111)

5.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

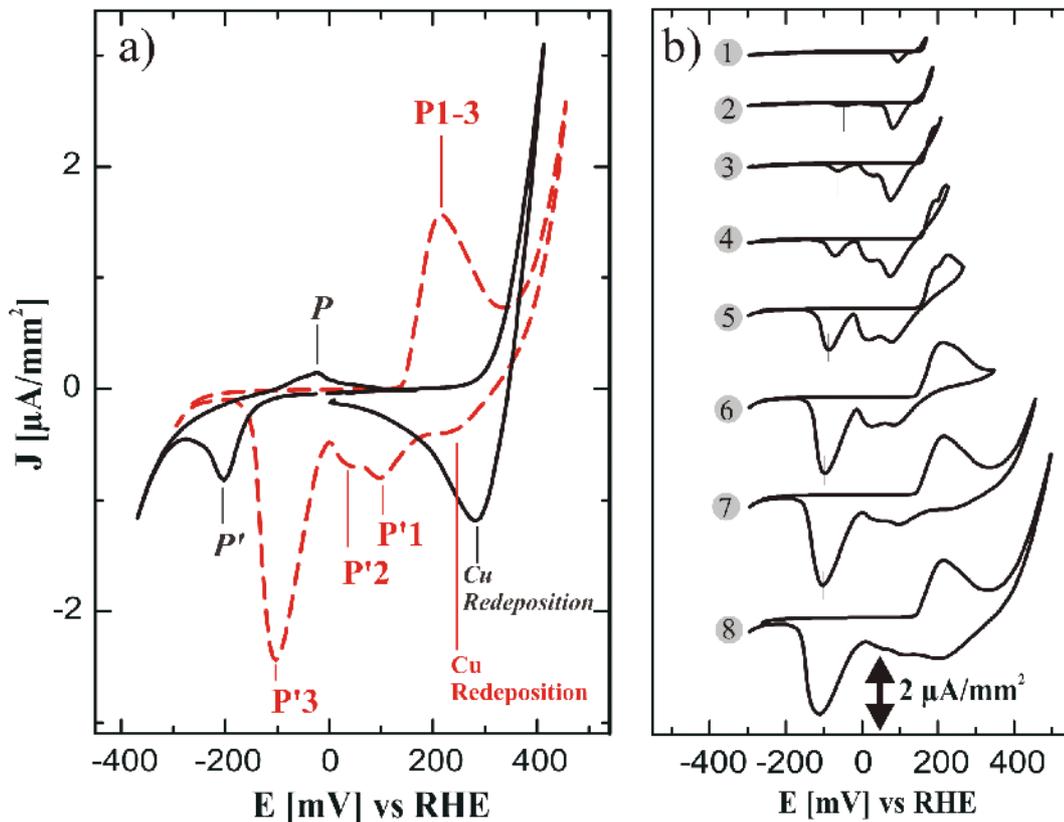


Abbildung 5.3.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(111) in Schwefelsäure und kaliumiodidhaltiger Schwefelsäure, Vorschubgeschwindigkeit $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ [Bro06b], (a) Vergleich der CVs von Cu(111) in $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (durchgezogene Linie) mit Cu(111) in $1 \text{ mM KI} / 5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (gestrichelte Linie), (b) CVs von Cu(111) in $1 \text{ mM KI} / 5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ mit stetiger Vergrößerung des Potentialfensters in positiver Richtung (Nr. 1 bis 8).

Abbildung 5.3.1a zeigt ein zyklisches Voltammogramm von Cu(111) in einer 1 mM Kaliumiodid-Lösung in 5 mM Schwefelsäure (gestrichelte Linie) sowie das CV der reinen 5 mM Schwefelsäure⁴⁹ (durchgezogene Linie). Innerhalb des Iodid-CVs zeigen sich vier charakteristische Stromwellen, die im Weiteren erklärt werden. Die Stromwelle P1-3 ($W \sim +210 \text{ mV}$) wird verursacht durch die Bildung eines 2-dimensionalen CuI-Films, bzw. bei noch positiveren Potentialen einer 3-dimensionalen CuI-Phase, bei gleichzeitiger lokaler Kupferauflösung. Man kann dieses als eine CuI-UPF (**u**nder**p**otential **f**ormation) bezeichnen. Bei den Signalen P'1, P'2 und P'3 handelt es sich um die korrespondierenden Reduktionsstromwellen der entsprechenden CuI-Filme (in Analogie zur UPF handelt es sich hier um eine OPF (**o**ver**p**otential **f**ormation)). Um dieses Reaktionsverhaltens genauer aufzuklären, wurde eine CV-Serie (CV 1 bis 8) mit stetiger Vergrößerung des Potentialbereichs in positiver Richtung bis hin in die Kupferkorrosion aufgezeichnet (Abbildung 5.3.1b). Dabei fällt auf, dass das Maximum der

⁴⁹ Grundelektrolyt für alle iodhaltigen Elektrolyte

5.3 Iodid auf Cu(111)

Stromwelle der CuI-Bildung in der kathodischen Stromwelle, zuvor als P'1 bezeichnet, konstant bei +140 mV zu finden ist, sofern im anodischen Lauf ein Potential von +180 mV nicht überschritten wurde. Bei Potentialen im anodischen Lauf größer als + 180 mV entstehen im kathodischen Rücklauf zum einen das bei konstantem Potential liegende Signal P'2 und das in Abhängigkeit der zuvor deponierten CuI-Menge zu niedrigerem Potential schiebende Signal P'3. Letzteres Signal kann eindeutig der Auflösung einer die Elektrodenoberfläche passivierenden, 3-dimensionalen CuI-Phase zugeschrieben werden (siehe Abb. 5.3.4a) [Bro06b].

5.3.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

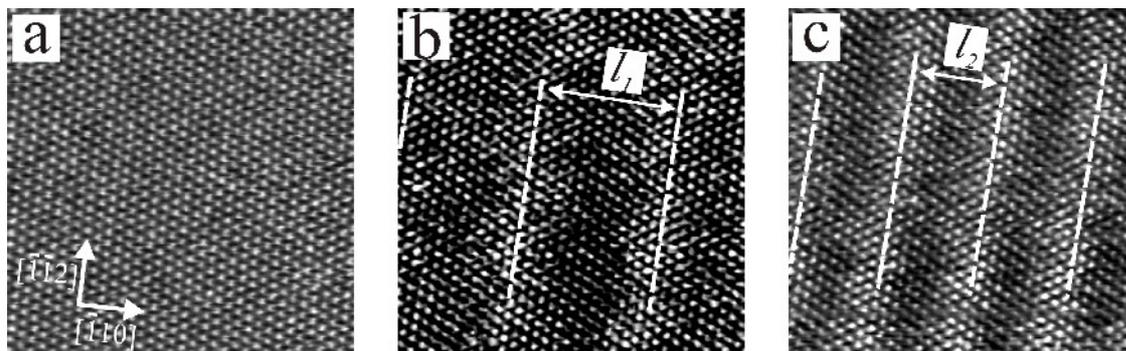


Abbildung 5.3.2: Kommensurable und uniaxial inkommensurable Iodidstrukturen auf Cu(111) als Funktion des Arbeitspotentials. (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iod Überstruktur nahe der Wasserstoffentwicklung, 13.3 nm x 13.3 nm, $U_B = 14$ mV, $I_T = 1$ mA, $W = -100$ mV, (b) Iodidüberstruktur mit uniaxialer Kompression, Streifenabstand l_1 etwa 6.1 nm, 13.3 nm x 13.3 nm, $U_B = 14$ mV, $I_T = 2.6$ nA, $W = 10$ mV, (c) Iodidüberstruktur mit uniaxialer Kompression, Streifenabstand l_2 etwa 3.9 nm, 13.3 nm x 13.3 nm, $U_B = 12$ mV, $I_T = 2$ nA, $W = 50$ mV, [Bro06b].

Die in Abbildung 5.3.2a gezeigte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodüberstruktur mit einer Bedeckung von $\Theta = 0.33$ ML entspricht derjenigen, die man im Potentialbereich von -100 mV bis -300 mV (nahe der Wasserstoffentwicklung) beobachtet [Obl03][Bro06b]. Abbildungen 5.3.2b und 5.3.2c zeigen das Phänomen einer uniaxialen Kompression, die durch eine Potentialänderung in positiver Richtung verursacht wird. Bei diesem Prozess entsteht eine Streifenstruktur deren Streifenabstand mit dem angelegten Potential direkt korreliert ist⁵⁰. Je positiver das angelegte Arbeitspotential W , desto geringer der Streifenabstand l (vgl. l_1 und l_2 in Abbildung 5.3.2b/c). So findet man bei einem Arbeitspotential von 10 mV einen Streifenabstand von 6.1 nm, der sich bei der Vergrößerung des Arbeitspotentials bis zu einem Abstand von 3.9 nm bei $W = +120$ mV verringert. Die Iodidbedeckung erhöht sich im Verlauf der uniaxialen Kompression von $\Theta = 0.33$ ML bis $\Theta = 0.357$ ML [BRO07].

Der bei weiterem Potentialvorschub in positive Richtung eintretende Effekt ist in Abbildung 5.3.3 dargestellt. Die anfänglich zu beobachtende lokale Cu-Auflösung wird durch das Aufwachsen eines 2-dimensionalen CuI-Films⁵¹ überlagert (Abbildung 5.3.3d).

⁵⁰ Je positiver das angelegte Arbeitspotential W , desto attraktiver ist die Oberfläche für Anionen.

⁵¹ 2-dimensionaler CuI-Film wird im weiteren als 2-D-CuI-Film abgekürzt.

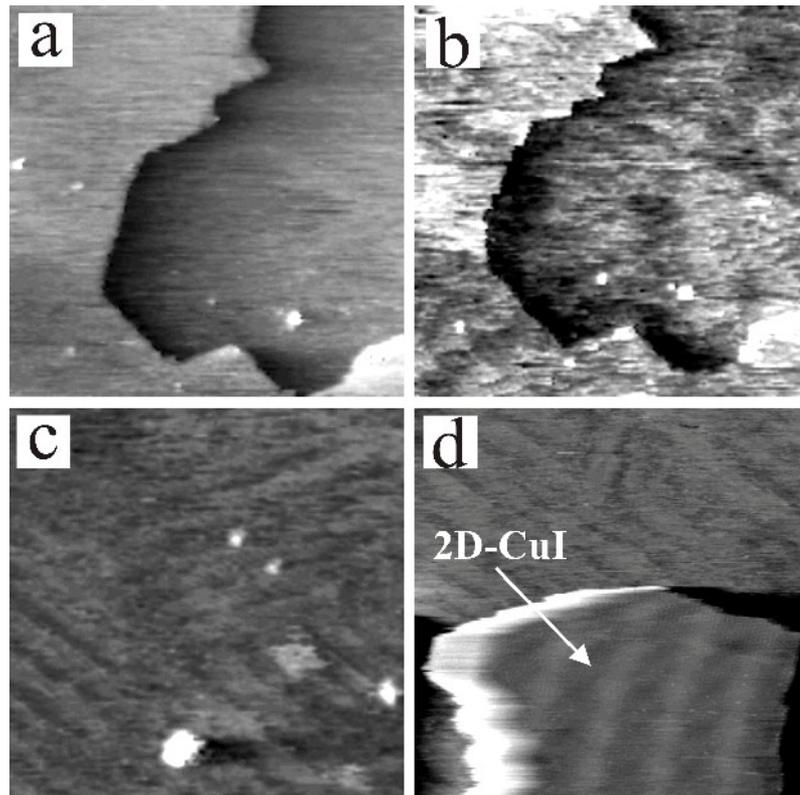


Abbildung 5.3.3: Bildung einer 2-D-CuI-Phase, (a) $68 \text{ nm} \times 68 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 12 \text{ mV}$, $I_T = 2 \text{ nA}$, $W = +110 \text{ mV}$; (b) $27 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 125 \text{ mV}$, $I_T = 2 \text{ nA}$, $W = +110 \text{ mV}$; (c) $27 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 125 \text{ mV}$, $I_T = 2 \text{ nA}$, $W = +110 \text{ mV}$; (d) $27 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 125 \text{ mV}$, $I_T = 2 \text{ nA}$, $W = +110 \text{ mV}$; [Bro06b].

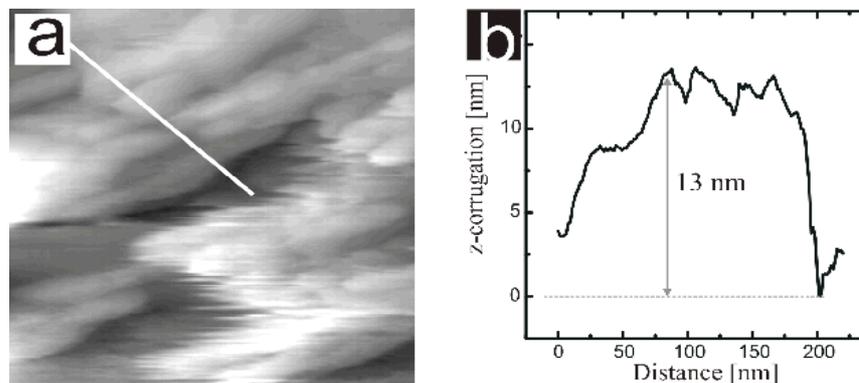


Abbildung 5.3.4: Detailanalyse des 3-D-CuI-Films auf Cu(111), (a) $293 \text{ nm} \times 293 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 100 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $W = +170 \text{ mV}$; (b) diagonales gelegtes Höhenprofil [Bro06b].

Erst eine drastische Erhöhung des angelegten Arbeitspotentials auf $W > +165 \text{ mV}$ führt zur Ausbildung eines 3-dimensionalen Kupferiodidfilms⁵² (Abbildung 5.3.4a). Die Analyse des Höhenprofils des 3-D-CuI-Films⁵³ ergibt eine Filmdicke von bis zu 13 nm.

⁵² 3-dimensionaler CuI-Film wird im weiteren als 3-D-CuI-Film abgekürzt.

⁵³ Zur Erzeugung des 3-D-CuI-Films wurde das Arbeitspotential W für einen Zeitraum von $t = 5 \text{ min}$ auf einen Wert von $W = +250 \text{ mV}$ gehalten und anschließend zur STM-Messung auf $W = +170 \text{ mV}$ erniedrigt.

5.3 Iodid auf Cu(111)

Abbildung 5.3.5 zeigt eine schematische Darstellung der CuI-UPF. Dabei entspricht Prozess 1 der Abscheidung einer Monolage Iodid auf einem Cu-Substrat⁵⁴ (Abb. 5.3.5a). Im weiteren Verlauf der CuI-Abscheidung bei positiven Potentialen werden anfangs die iodidbedeckten Terrassen mit einer weiteren CuI-Lage bedeckt. Die dabei zu detektierenden Höhen der Stufenkanten entsprechen denen einer einfachen Cu-Stufe (Abb. 5.3.5b/c). Erst nach vollständiger Bedeckung des Substrats mit einem CuI-Film auf dem iodidbedeckten Cu-Substrat beginnt nach weiterer Potentialerhöhung eine Rekonstruktion der Oberfläche, resultierend in einer hochgeordneten CuI-Phase auf den iodidbedeckten Cu-Substrat. Hier findet man eine Verdopplung der Stufenhöhe, resultierend aus der Bildung einer Tripelphase (Cu/I/Cu/I).

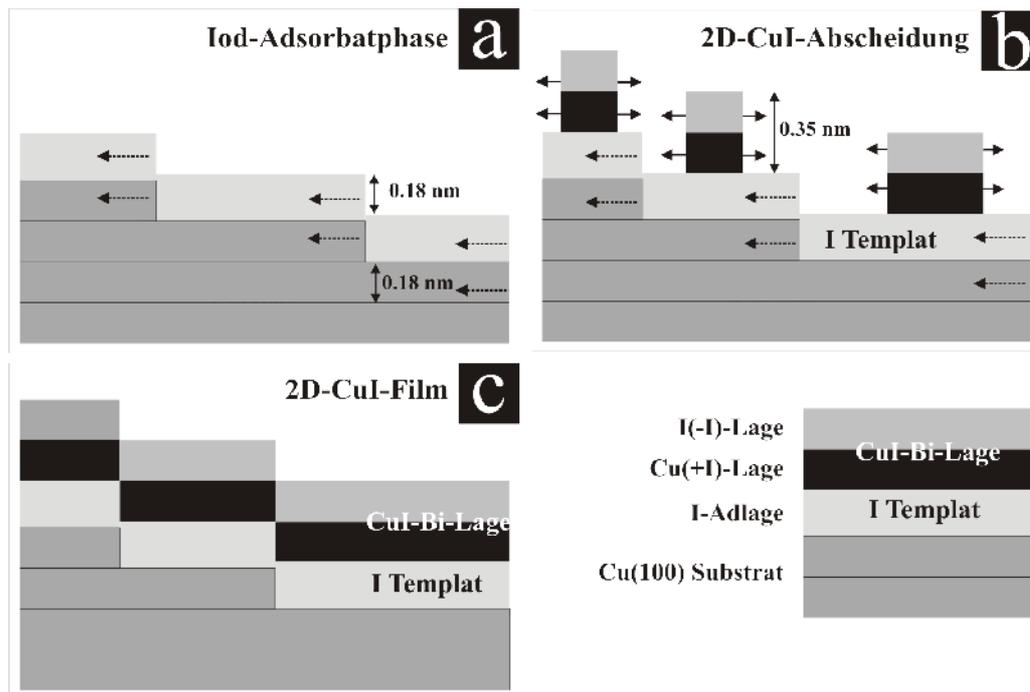


Abbildung 5.3.5: Schematische Darstellung der UPF von CuI auf iodidbedecktem Cu(hkl); (a) Monolage Iodid auf Cu(hkl), (b) (c) CuI-bedecktes Cu(hkl) (einfache Stufen) [Bro06b].

54 Das vorgestellte Modell gilt für CuI auf iodidbedecktem Cu(111) sowie auf iodidbedecktem Cu(100).

5.3.3 Photoelektronenspektroskopie – Cu(111) / Iod

Auf Grund der STM-Ergebnisse zu den Iod- bzw. CuI-Phasen könnte man 3 verschiedene Iod-Spezies erwarten:

- 1) Auf dem Substrat adsorbiertes Iod/Iodid. Unter den für die PES gewählten Präparationsbedingungen, nämlich Emersion einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodüberstruktur bei einem Potential von $W = -100$ mV, wird nur eine Iodspezies erwartet. Aber selbst für die uniaxial komprimierten Iodphasen würde man nicht erwarten, dass die unterschiedlichen Adsorptionsplätze des Iods eine signifikante chemische Verschiebung verursachen könnten. D.h. im Rahmen der Messgenauigkeit des PES-Experiments wird nur ein PES-Emissionssignal für eine Monolage Iod (Abbildung 5.3.2) erwartet.
- 2) Ferner sollte im 2-D-CuI-Film eine zweite Iod-Spezies detektierbar sein und zwar die den 2-D-CuI-Film terminierende Iod-Spezies (Abbildung 5.3.3). Dabei kann vermutet werden, dass sich die Emissionenergien der Iodspezies, die sich im direkten Kontakt mit dem Cu-Substrat befindet, ebenfalls ändert sobald sich der 2-D-CuI-Film bildet.
- 3) Iod-Spezies im 3-D-CuI-Film (Abbildung 5.3.4) haben eventuell ebenfalls eine andere chemische Verschiebung als im 2-D-CuI-Film. Hier erwartet man ein mindestens zweikomponentiges PES-Spektrum verursacht von zwei verschiedenen Iod-Spezies. Prinzipiell könnte man hier auch ein drei komponentiges System erwarten, wenn man bedenkt, dass sich das CuI im 3-D-CuI-Film elektronisch anders verhalten wird, als das Iod an der Oberfläche des 3-D-CuI-Films.

Die Probenpräparation für die an der SoLiAS-Anlage durchgeführten PES-Experimente erfolgte ausschließlich im Elektrolyt. Für die Diskussion der erhaltenen Spektren werden die Probenzustände in der weiteren Diskussion als S1 bis S3 bezeichnet:

S1: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodüberstruktur, Emersion bei $W = -100$ mV⁵⁵

S2: 2-D-CuI-Film, Emersion bei $W = +120$ mV

S3: 3-D-CuI-Film, Emersion bei $W = +170$ mV

Die Präparation der entsprechenden Probenzustände S1, S2 und S3 entspricht:

1. Eintauchen der Cu(111)-Oberfläche in den Elektrolyt bei $W = -100$ mV,
2. Arbeitspotential W ggfs. auf den gewünschten Wert einstellen,

⁵⁵ Bei diesem Potential findet man keine uniaxiale Kompression der Iodüberstruktur.

5.3 Iodid auf Cu(111)

3. Probe bei konstantem Arbeitspotential W 15 min im Elektrolyt eingetaucht lassen,
4. Emersion aus dem iodidhaltigen Elektrolyt bei jeweiligem Potential W (S1 bis S3).

Die sich daran anschließenden PES-Messungen wurden, wie auch schon in Kapitel 5.1 beschrieben, immer in der gleichen Reihenfolge durchgeführt, um bei einem eventuellen Strahlungsschaden ein Vergleich der Messergebnisse zu ermöglichen. Auch hier wurden die Anregungsenergien und damit die Ausdringtiefe der Photoelektronen systematisch variiert, um so zwischen Oberflächen- und Volumeneffekten unterscheiden zu können.

In Abbildung 5.3.6 sind die Übersichtsspektren der Probenzustände S1 bis S3 bei 245 eV (Abbildung 5.3.6a) und 720 eV (Abbildung 5.3.6b) gezeigt.

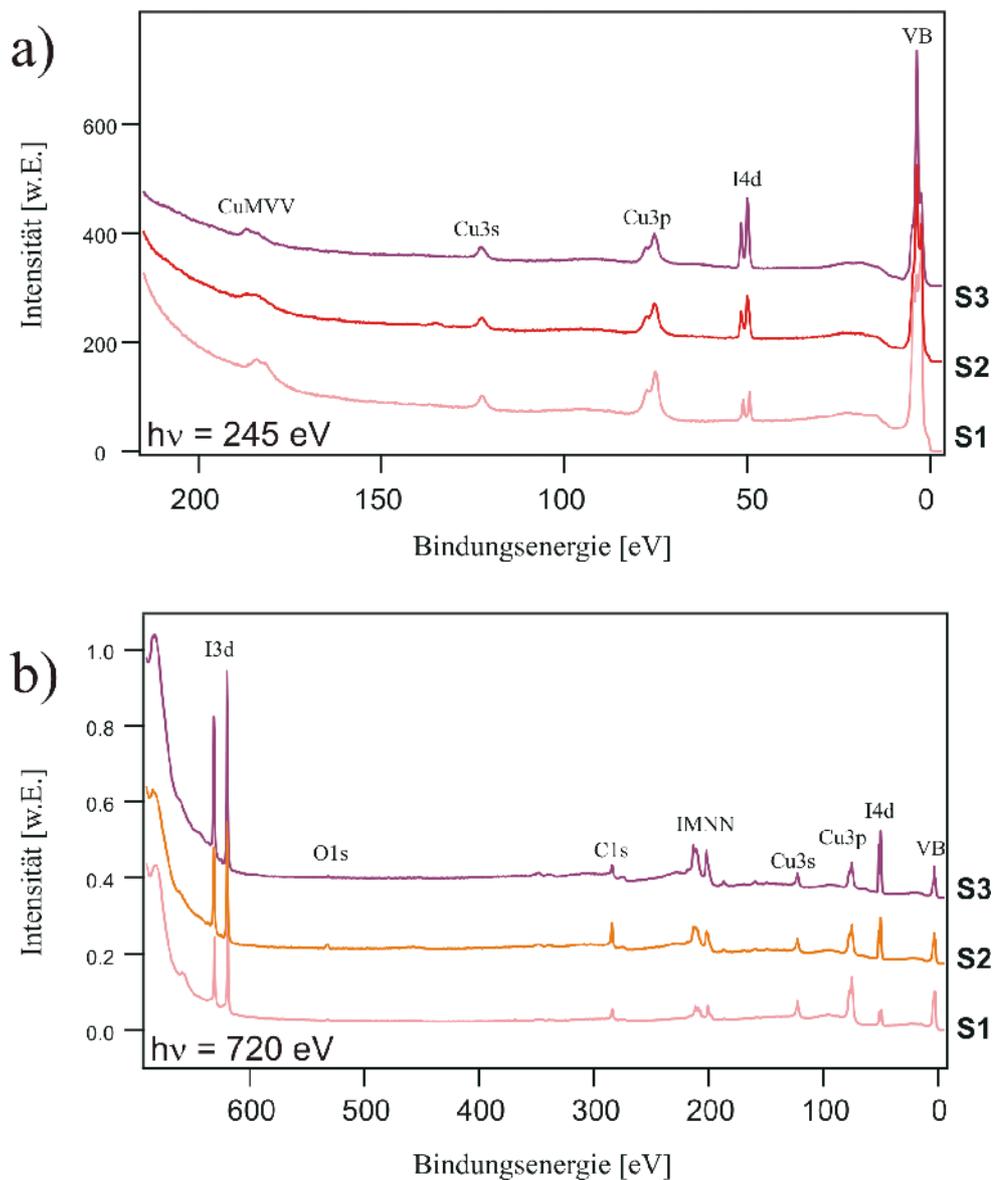


Abbildung 5.3.6: Übersichtsspektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245$ eV, (b) $h\nu = 720$ eV; S1: $W = -100$ mV; S2: $W = +120$ mV; S3: $W = +170$ mV.

Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV können die Cu3s- (~120 eV), Cu3p- (~ 75 eV), I4d- (~50 eV) und die Valenzband-Emissionen erhalten werden. Desweiteren befindet sich auch noch die CuMVV-Auger-Emission (~180 eV) im detektierten Bereich (Abbildung 5.3.6a). Nach einer Erhöhung der Anregungsenergie auf $h\nu = 720$ eV können zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Emissionen auch noch die I3d- (~621 eV), O1s- (~532 eV), und C1s-Emission (~285 eV) erhalten werden (Abbildung 5.3.6b). Die IMNN-Auger-Emission findet man in Abbildung 5.3.6b bei ~210 eV.

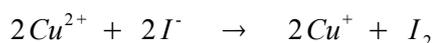
Als allgemeinen Trend erkennt beim Vergleich der Übersichtsspektren der Monolage Iod (S1), des 2-D-Iod-Films und des 3-D-Iod-Films erwartungsgemäß eine Dämpfung der metallischen Cu-Signale bei einer gleichzeitigen Zunahme der iodspezifischen Emissionen.

Der Spektrensatz in Abbildung 5.3.7 zeigt die Detailspektren der Cu3p-Emission (a) bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV. Die Spektren der Cu2p-Emission (b) und der CuMVV-Augeremission (c) wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 1040$ eV aufgezeichnet.

Generell ist aus der Literatur bekannt, dass sich die Lage der Cu-Emissionen für verschiedene Oxidationszustände des Kupfers in seinen Verbindungen (0, +1, +2) nur geringfügig ändern. Um so erstaunlicher ist es, dass man für die CuI-Bildung sehr wohl detektierbare Effekte bei den verschiedenen untersuchten Cu-Emissionen nachweisen kann (Abbildung 5.3.6 a,b,c).

Es ergibt sich eine Verschiebung der Cu3p_{3/2}-Emission um 0.25 eV in Richtung höherer Bindungsenergie von 75.1 eV für die Monolage Iod (S1) über 75.25 eV für den 2-D-CuI-Film hin zu 75.35 eV für 3-D-CuI (Abbildung 5.3.6a). Dieser Trend spricht eindeutig für die Gegenwart oxidierter Cu-Spezies, die kovalenter gebunden sind (-> geringere Relaxation). Die Dämpfung der Signalintensität der Cu-Emissionen erklärt sich aus der Zunahme der CuI-Schichtdicke und der damit verbundenen Dämpfung der metallischen Cu-Signale (aus dem Cu-Volumen). Desweiteren ist es eine Tatsache, dass die Cu-Konzentration (pro Fläche) in CuI geringer ist, als in metallischem Cu.

Die Spektren der Cu2p-Emission (Abbildung 5.3.7b) zeigen ein analoges Verhalten. Hier ist eine Verschiebung der Cu2p_{3/2}-Emissionen von 932.8 eV (S1) über 933 eV hin zu 933.05 eV zu erkennen. Das Resultat ist ebenfalls eine Gesamtverschiebung der Cu2p-Emissionen um 0.25 eV zu höherer BE. Eine Unterscheidung zwischen Cu⁺ und Cu²⁺ erweist sich allerdings als schwierig. Die Abwesenheit der charakteristischen „shake up“-Satelliten⁵⁶ (Abb 5.3.7b) kann die Anwesenheit von Cu(I)-Spezies und die Abwesenheit von Cu(II)-Spezies bedeuten. Allerdings würde man keine Cu(II)-Spezies in Gegenwart von Iodid erwarten, da Cu²⁺ in Gegenwart von Iodid in wässrigen Lösungen instantan zu Cu⁺ reduziert werden würde⁵⁷.



⁵⁶ Sofern vorhanden sind diese 6 bis 10 eV zu höherer BE verschoben [Wan82].

⁵⁷ Cu(II)-Verbindungen des Iods (CuI₂) sind im Gegensatz zu den leichteren Halogeniden deshalb nicht stabil [HOL85].

5.3 Iodid auf Cu(111)

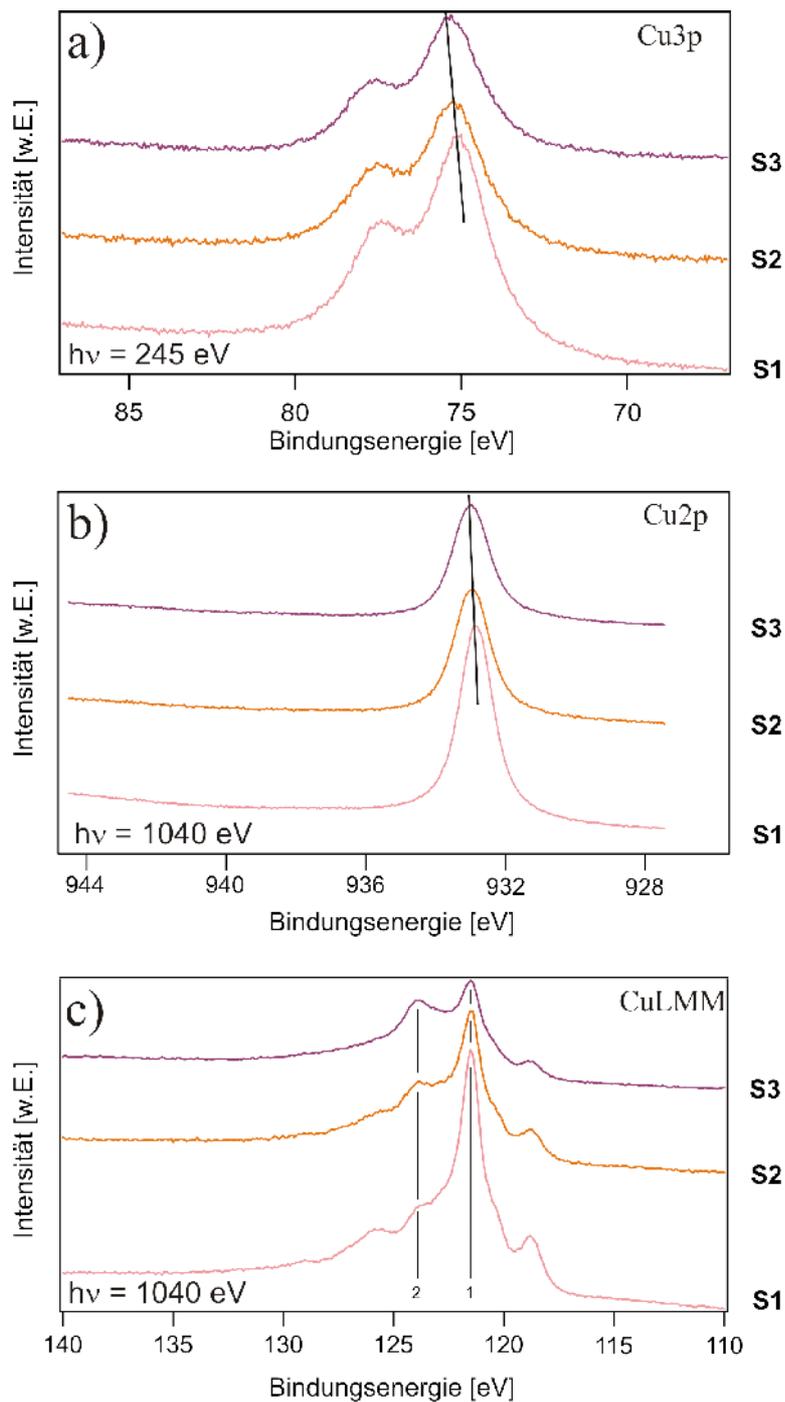


Abbildung 5.3.7: XPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche (a) Cu3p-Emission bei $h\nu = 245 \text{ eV}$, (b) Cu2p-Emission bei $h\nu = 1040 \text{ eV}$, (c) CuLMM-Auger-Emission bei $h\nu = 1040 \text{ eV}$; S1: $W = -100 \text{ mV}$; S2: $W = +120 \text{ mV}$; S3: $W = +170 \text{ mV}$.

Die CuLMM-Augerspektren (Abbildung 5.3.7c) zeigen ebenfalls ein analoges Verhalten. So erkennt man zweifelsfrei die Verlagerung von Intensität zu höherer Bindungsenergie (vgl. (1) bei $121.5 \text{ eV} \equiv$

918.5 eV KE und (2) bei 124 eV BE⁵⁸ \equiv 916 eV KE⁵⁹).

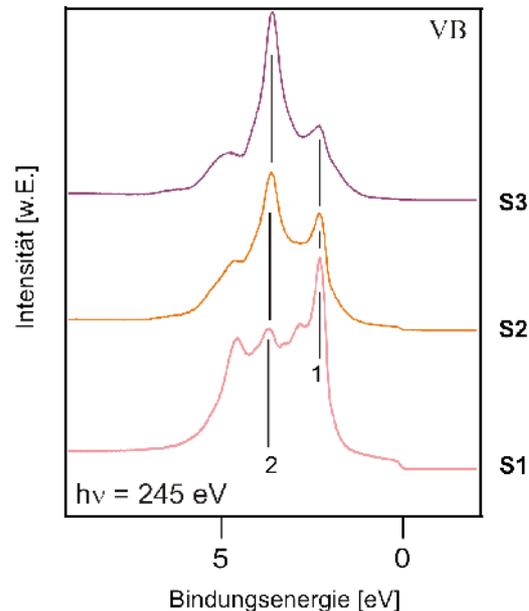


Abbildung 5.3.8: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche; Valenzband-Emission bei $h\nu = 245$ eV; S1: $W = -100$ mV; S2: $W = +120$ mV; S3: $W = +170$ mV.

Die exakte Analyse wird später gezeigt (siehe Abb. 5.3.12). Eine Analyse der Valenzbandspektren (Abbildung 5.3.8) zeigt ein Verschwinden der genau definierten Fermikante ($E_F = 0$ eV) nach der Abscheidung des 3-D-CuI-Films (vgl. S1 und S3). Ein weiteres sehr interessantes Detail ist die Dämpfung des Cu-d-Band (1) bei 2.3 eV und das Entstehen einer neuen d-Band-Emission (2) bei 3.6 eV. Dabei wird die Struktur (1) zusammen mit der genau definierten Fermi-Kante dem metallischen Kupfer (S1) zugeordnet, wohingegen (2) ihren Ursprung in dem 3-D-CuI (S3), einem Isolator, hat.

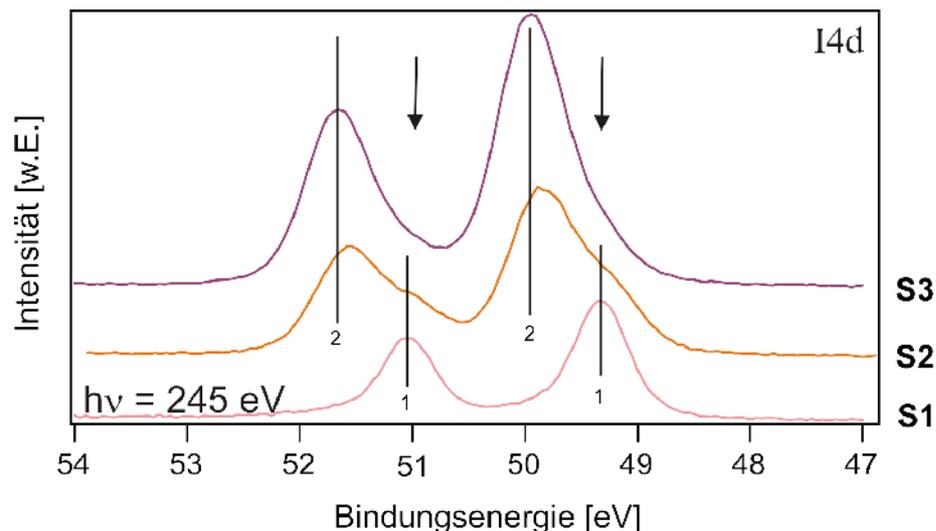


Abbildung 5.3.9: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche; I4d-Emission bei $h\nu = 245$ eV; S1: $W = -100$ mV; S2: $W = +120$ mV; S3: $W = +170$ mV.

58 BE = Bindungsenergie
59 KE = kinetische Energie

5.3 Iodid auf Cu(111)

Die iodspezifischen PES-Emissionsspektren zeigen einen eindeutigen Unterschied zwischen einer Iodmonolage (S1) und Iod in einem 2-D- bzw. 3-D-CuI-Film (S2 bzw. S3). Abbildung 5.3.9 zeigt das I4d-Emissionsspektrum bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV. Das I4d-Emissionsspektrum des Probenzustands S1 ist eindeutig einkomponentig (1), bestehend aus einem Duplet mit der I4d_{5/2}-Emission bei 49.35 eV und einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.7 eV und entspricht so dem für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodüberstruktur mit nur einem spezifischen Adsorptionsplatz erwarteten Spektrum. Die Emissionsspektren der Probenzustände S2 und S3 hingegen sind komplexer und resultieren aus Mehrkomponentensystemen bestehend aus der Iodidadsorbatphase (1) und dem Iodid aus dem 2-D- bzw. 3-D-CuI-Film. Der Probenzustand S2 ist eindeutig zweikomponentig, wobei der hier detektierte Überschuss an Komponente (2) durch das Messprinzip begründet wird, d.h. das Signal der Komponente (1) wird durch den darüberliegenden 2-D-CuI-Film gedämpft (Abbildung 5.3.9). Basierend auf den ECSTM-Ergebnissen erwartet man prinzipiell für den 2-D-CuI-Film etwa gleiche Mengenverhältnisse an Iod aus der erste Iodidlage (1) und an Iod aus CuI (2), vgl. auch Abb. 5.3.5. Der Probenzustand S3 zeigt einen großen Überschuss der Iodspezies (2) mit einer I4d_{5/2}-Emission bei 49.95 eV, allerdings ist der Einfluss der Komponente (1), hervorgerufen durch Iodid in der Monolage immer noch erkennbar (Pfeil in Abb. 5.3.9).

Der zweite Spektrensatz (Abbildung 5.3.10) zeigt eine Gegenüberstellung der I3d- und I4d-Spektren (Abbildung 5.3.10a/c) und das IMNN-Auger-Emissionsspektrum (Abbildung 5.3.10b) bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 720$ eV. Aufgrund der bei dieser Anregungsenergie stark erhöhten Ausdringtiefe der Photoelektronen ist selbst für die 3-D-CuI-Filme gewährleistet, dass der gesamte CuI-Film einschließlich des Substrats gemessen werden kann. Die Spektren des Iodids zeigen dieselben Charakteristika wie bereits zuvor diskutiert.

In Abbildung 5.3.10a erkennt man bei dem I3d-Signal eine Verschiebung des I3d_{5/2} um 0.65 eV von 619.4 eV (S1) nach 620.05 eV (S3). Die Spektren der I4d-Emission zeigen dieselbe Verschiebung von 0.65 eV (das I4d_{5/2}-Signal verschiebt von 49.45 eV (S1) nach 50.1 eV (S3)). Die Spektren der IM₄N₄₅N₄₅-Auger-Emission (Abbildung 5.3.10b) vervollständigen das Bild, so zeigt sich auch hier ein Entstehen einer neuen Komponente bei 213.65 eV und die Dämpfung der Iodid/Cu(111)-Komponente bei 212.05 eV.

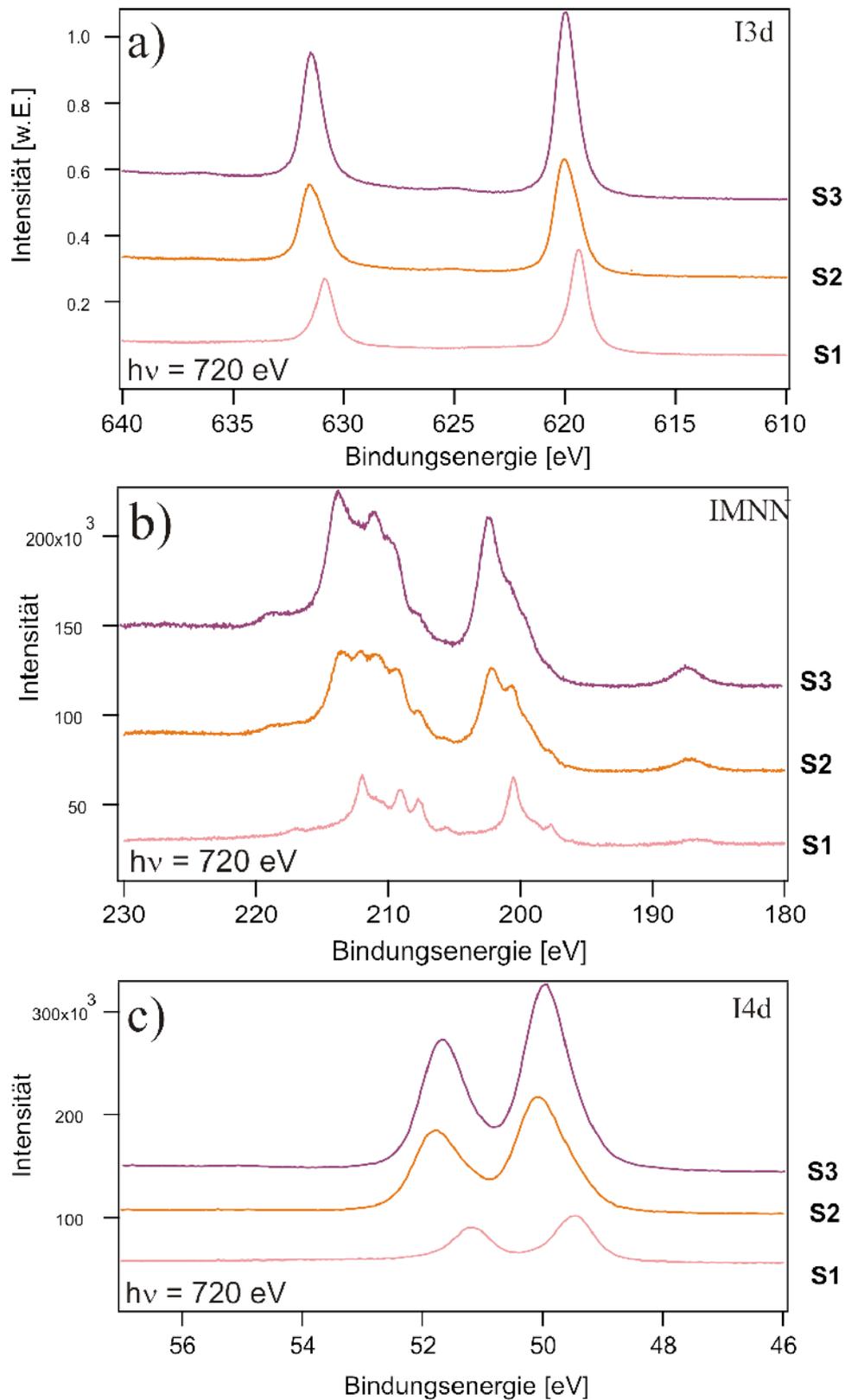


Abbildung 5.3.10: XPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(111)-Oberfläche (a) I3d-Emission bei $h\nu = 720$ eV, (b) IMNN-Auger-Emission bei $h\nu = 720$ eV, (c) I4d-Emission bei $h\nu = 720$ eV; S1: $W = -100$ mV; S2: $W = +120$ mV; S3: $W = +170$ mV.

5.3 Iodid auf Cu(111)

Zur Ergänzung und auch zur Überprüfung der Reinheit und der Güte der Emersion wurde auch die O1s-Emission gemessen (Abb. 5.3.11). Man erkennt in Analogie zu den in Kapitel 5.1 vorgestellten und ausgiebig diskutierten Ergebnissen ein Emissionssignal bei 532.4 eV mit einer Schulter bei höherer Bindungsenergie, was auf eine Restmenge an adsorbiertem Wasser, z.B. an Oberflächendefekten, schließen lässt. Dennoch kann die Güte der Emersion als exzellent angesehen werden, da die relative Signalintensität des O1s-Signals nur 5% der des I3d_{5/2}-Signals beträgt. Dieses Verhalten ist im Einklang mit dem stark hydrophoben Charakter iodbedeckter Oberflächen. Der Probenzustand S2 ist wider Erwarten weniger hydrophob als der der Iodidmonolage (S1), allerdings kann dieses Verhalten aus den Beobachtungen der ECSTM-Messungen erklärt werden, da noch immer eine relativ hohe Defektdichte im 2-D-CuI-Film vorhanden ist. Diese Defekte stellen die bevorzugten Adsorptionsplätze für Wasser selbst auf hydrophoben Oberflächen dar.

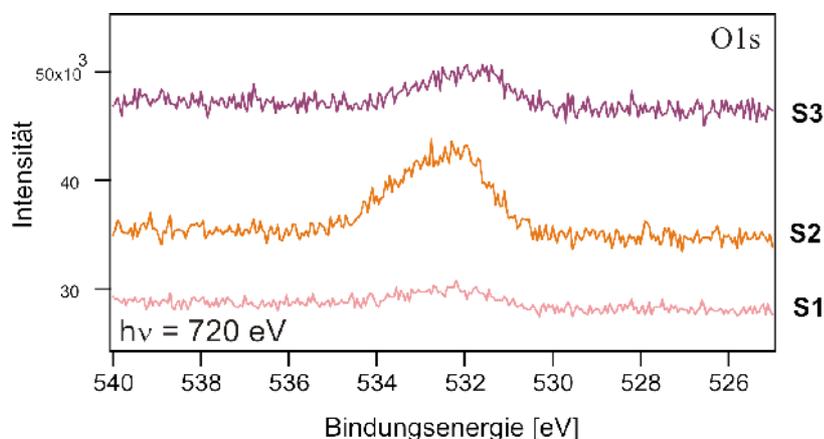


Abbildung 5.3.11: SXPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(111)-Oberfläche; O1s-Emission bei $h\nu = 720$ eV; S1: $W = -100$ mV; S2: $W = +120$ mV; S3: $W = +170$ mV.

Vor Beginn der Interpretation der iodspezifischen PES-Emissionsspektren soll hier eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse gegeben werden.

Für eine Monolage Iod auf einer Cu(111)-Oberfläche (S1) erhält man ein einkomponentiges Iod-Emissionsspektrum. Selbst bei einer inkommensurablen Struktur würde man bestenfalls eine Signalverbreiterung, aber keineswegs ein weiteres Iodemissionssignal erwarten [And02].

Die Spektren des 2-D-CuI-Films sind komplexerer Natur und müssen noch weiter im Detail analysiert werden. Sie zeigen aber dennoch das bereits vorhergesagte Verhalten eines Zweikomponentensystems bestehend aus der Adsorbatphase (Monolage Iod auf Cu(111)) und dem Iodid aus dem 2-D-CuI-Film.

Für den Probenzustand S3 erkennt man ein analoges Verhalten zu S2, jedoch werden die PES-Emissionsspektren hier von dem Iodid aus dem 3-D-CuI-Film stark dominiert.

Man erkennt den eindeutigen Trend einer Verschiebung der iodspezifischen PES- und AES-Emissionssignale zu höherer Bindungsenergie.

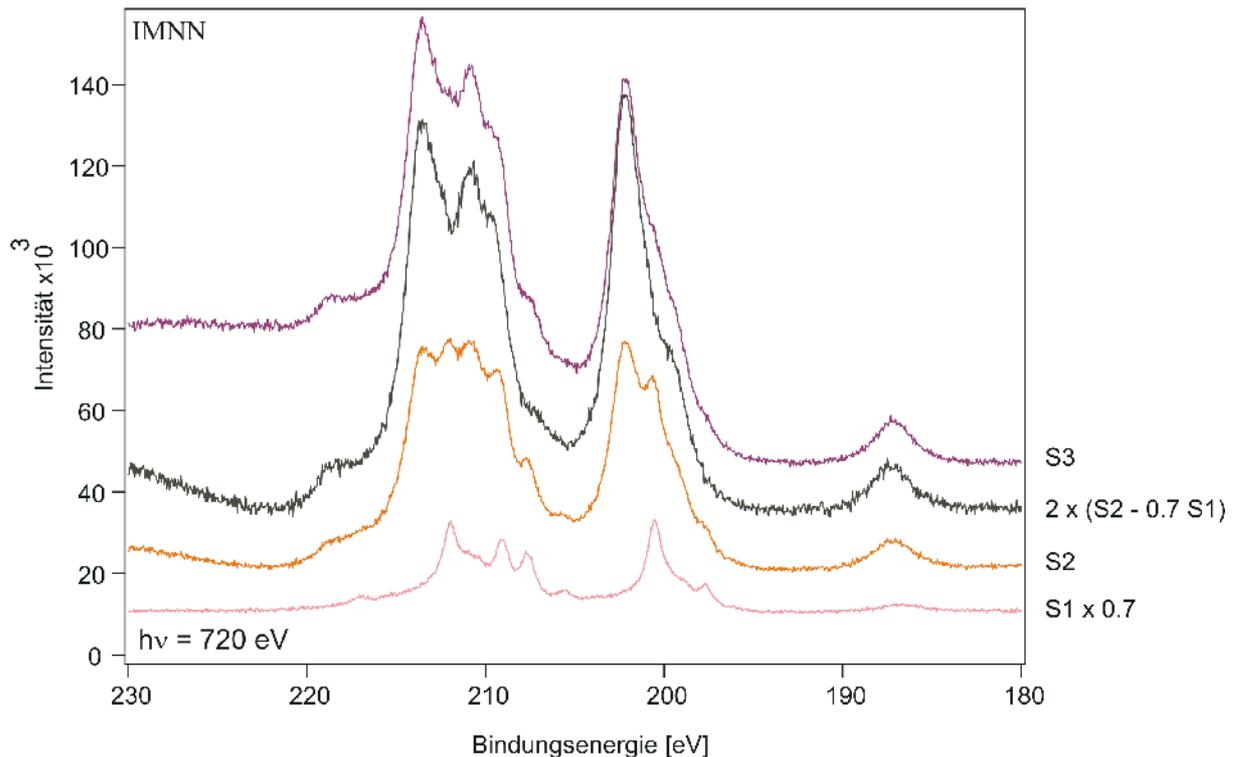


Abbildung 5.3.12: Vergleich der $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionsspektren ($h\nu = 720 \text{ eV}$) – Simulation des $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionsspektrums für S3 mit Hilfe eines Differenzspektrums aus S2 und $0.7 \times S1$; S1: $W = -100 \text{ mV}$; S2: $W = +120 \text{ mV}$; S3: $W = +170 \text{ mV}$.

Abbildung 5.3.12 zeigt den Vergleich der $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionsspektren für S3 und dessen Simulation. Diese wurde durch Bildung eines Differenzspektrums aus dem Auger-Emissionsspektrum von S2 und dem, der Dämpfung entsprechend niedriger gewichtete⁶⁰, Spektrum von S1 erzeugt. Das so erhaltene Spektrum entspricht dem des Probezustandes S3 in Abbildung 5.3.10b und entspricht einem weiteren, eindeutigen Indiz für die Bildung eines kovalent gebundenen Iods innerhalb der 3-D-CuI-Phase (vgl. auch Abbildung 5.3.14). Wesentlicher ist jedoch die Erkenntnis, dass die 2-D-CuI-Phase und die 3-D-CuI-Phase bzgl. ihrer chemischen Identität identisch sind. Ein Intensitätsabgleich, d.h. eine Multiplikation des erhaltenen Differenzspektrums mit einem Faktor 2, ergibt das in Abbildung 5.3.12 gezeigte Spektrum. Wenn man eine Dämpfung von etwa 30% pro CuI-Lage annimmt so erhält man für die hier präparierte Schicht S3 etwa 3 CuI-Lagen oberhalb der Iodidlage auf dem Cu(111)-Substrat.

Abbildung 5.3.13 zeigt die Zerlegung der I4d-Spektren (Anregungsenergie $h\nu = 720 \text{ eV}$) für die Probezustände S1 bis S3. Ein genauer Vergleich der Spektren und der in Tabelle 5.3.1 dargestellten Ergebnisse ergibt, wie auch schon zuvor bei der Analyse der IMNN-Auger-Emissionen (Abbildung 5.3.12), dass die 2-D-CuI-Filme (S2) und die 3-D-CuI-Filme (S3) eindeutig zwei Iodspezies enthalten. Für Iodspezies 1, bei der Entfaltung der Spektren als BE1 benannt, befindet sich das Maximum der $I4d_{5/2}$ -Emission bei 49.47 eV . Die Intensitäten für Iodspezies 1 ergeben sich zu 46200 (S1), 33380 (S2)

⁶⁰ Multiplikation mit einem Faktor 0.7

5.3 Iodid auf Cu(111)

und 31720 (S3) entsprechend $S1 = 1$ Lage der Iodspezies 1, $S2 = 0.72$ Lagen Iodspezies 1 und $S3 = 0.69$ Iodspezies 1. Aus diesen Intensitäten lässt sich ein Dämpfungsfaktor von 0.767 für die Intensität der Iodspezies 1 nach dem Aufwachsen des 2-D-CuI-Films berechnen. Das Maximum der $I4d_{5/2}$ -Emission der Iodspezies 2 befindet sich bei 50 eV (S3) was dem Emissionswert eines ideal kovalent gebundenen Iods [Bri85] entspricht.

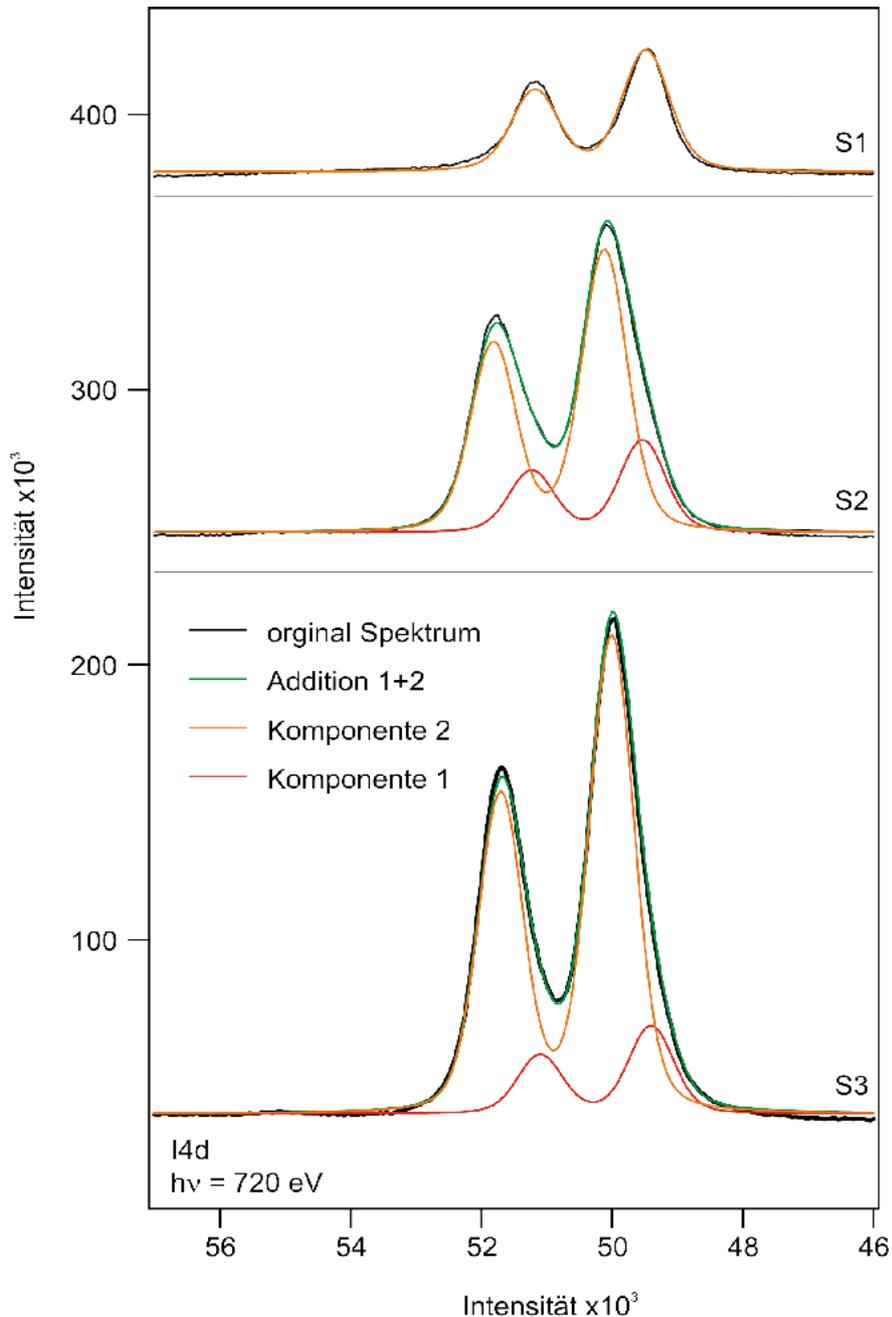


Abbildung 5.3.13: Entfaltung der $I4d$ XPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3; S1: $W = -100mV$; S2: $W = +120 mV$; S3: $W = +170mV$.

Koeffizienten	S3 I4d	S2 I4d	S1 I4d
Komponente 1 (K1)[eV]	50.0055	50.1161	0
Intensität K1	172373	102021	0
Komponente 2 (K2)[eV]	49.4019	49.5332	49.4789
Intensität K2	31727	33377	46195
I_{K1}/I_{K2}	0.184062	0.327156	0
ΔE [eV]	-0.603617	-0.583629	0
Gaussweite = 0.7; Lorentzweite = 0.09858; Spin-Bahnaufspaltung = 1.7 eV; Aufspaltungsverhältnis = 0.667			

Tabelle 5.3.1: Ergebnisse der Entfaltung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3.

Bei der Zusammenfassung der PES-Ergebnisse für die verschiedenen I-Zustände (S1, S2, S3) auf Cu(111) können folgende Punkte herausgestellt werden. Die Emissionen des Kupfers (Cu2p, Cu3p) zeigen im Gegensatz zu den Spektren mit adsorbiertem Sulfat oder Sulfid eine deutliche Verschiebung von 0.25 eV zu höherer Bindungsenergie (Abbildung 5.3.6a).

Die iodspezifischen Emissionsspektren des Probenzustands S1 sind, wie es für eine Adsorbatspezies mit nur einem spezifischen Adsorptionsplatz zu erwarten war, eindeutig einkomponentig.

Die iodspezifischen Emissionsspektren der Präparation S2 sind komplexerer Natur. Hier erkennt man, dass die Spektren aus zwei verschiedenen Komponenten aufgebaut sind. Es ist möglich, zwischen der Adsorbatsphase (Monolage Iodid auf der Cu(111)-Oberfläche) und dem Iodid aus dem 2-D-CuI-Film zu unterscheiden. Die Tatsache das man die beiden Iod-Spezies in den PES-Emissionsspektren unterscheiden kann bedeutet gleichzeitig, dass die zuvor (in S1) aufgebrachte Iodmonolage als Pufferschicht zwischen dem Metall und dem aufwachsenden 2-D-CuI-Film erhalten bleibt (siehe Modell der CuI-UPF in Abb. 5.3.5). Es findet keine wirkliche Reaktion zwischen der zuvor adsorbierten Spezies mit Cu⁺-Ionen statt. Die nach der Entfaltung der I4d-Spektren erkennbare, geringfügige Verschiebung der Komponente 1 zu höherer BE geht auf die veränderte Umgebung in Gegenwart des 2D-CuI-Films zurück.

Die iodspezifischen Emissionsspektren des Probenzustands S3 sind scheinbar noch komplexerer Natur als die von Probenzustand S2. Eine detaillierte Untersuchung der 4Id-Emissionsspektren (Abbildung 5.3.13, Tab. 5.3.1) und der IMNN-Auger-Spektren (Abbildung 5.3.12) zeigt allerdings, dass die S3-Spektren denen von S2 doch sehr ähnlich sind und mittels zweier Komponente hinreichend genau beschrieben werden können. Die Entfaltung der PES-Spektren, exemplarisch am I4d-Zustand durchgeführt, zeigt eine intakte Monolage Iod (Komponente 1) als Pufferschicht zwischen dem Metall (Cu-Substrat) und dem darüber aufgewachsenen CuI-Film. Die Signalintensität der Komponente 2, die Iodid aus dem 3D-CuI-Film zugeordnet wird, steigt weiter an, die chemische Verschiebung bleibt aber mit der von S2 identisch. D.h. es kann kein Unterschied bezüglich der chemischen Natur des

5.3 Iodid auf Cu(111)

„terminalen“ Iodids des 2D-CuI-Films und des Iodids im 3-D-CuI mittels PES festgestellt werden. Die Frage ob nun der 2D-CuI-Film auch noch nach dem Aufwachsen einer 3D-CuI-Phase intakt bleibt bleibt indes ungeklärt.

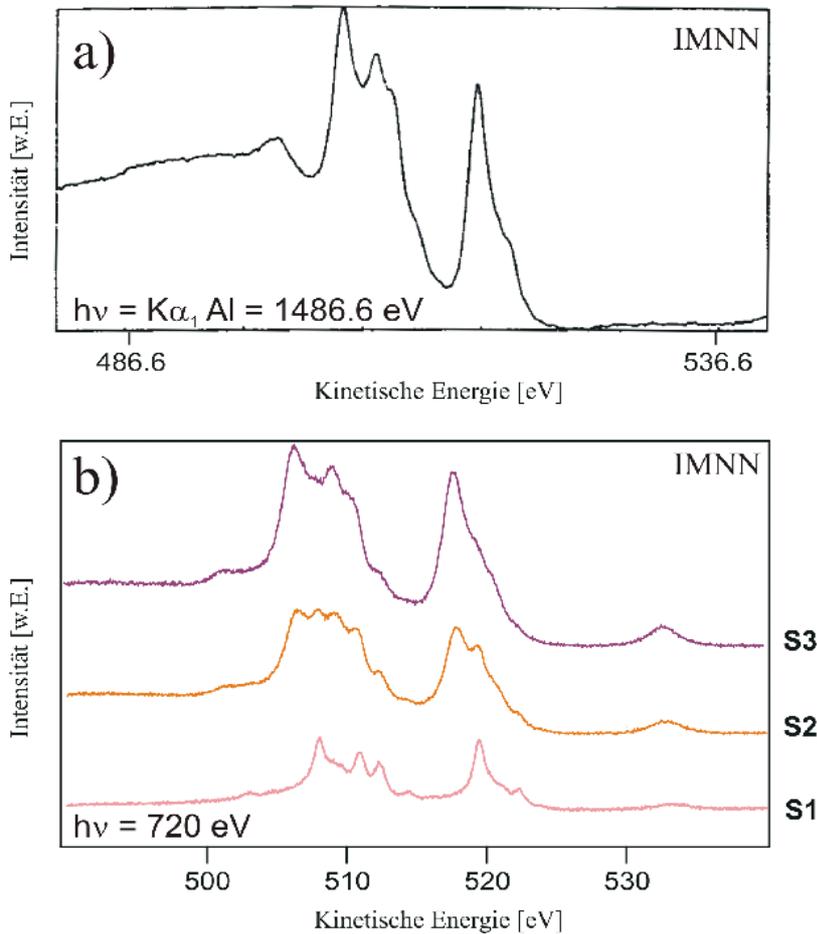


Abbildung 5.3.14: Vergleich der $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionsspektren (a) Literatur KI ($K\alpha_1 Al$) [Mou92], (b) CuI- $IM_4N_{45}N_{45}$ AUGER-Emission bei $h\nu = 720 eV$; S1: $W = -100mV$; S2: $W = +120 mV$; S3: $W = +170mV$.

Compound Type	3d _{5/2} Binding Energy (eV)						
	618	619	620	621	622	623	624
I ₂							
Alkali iodides							
AgI							
NiI ₂							
NiI ₂ · 6H ₂ O							
NaIO ₃							
NaIO ₄							
H ₅ IO ₆							
I ₂ O ₅							
ICl							
ICl ₃							

Tabelle 5.3.2: Vergleich der I3d_{5/2}-Emissionen [Mou92]

Abbildung 5.3.14 zeigt einen Vergleich der gemessenen $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionsspektren des 3-D-CuI (S3) mit einem entsprechenden Literaturspektrum von KI [Mou92]. Die $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Spektren des 3-D-CuI und des Kaliumiodids sind nahezu identisch, hier nur besser aufgelöst. Das Spektrum des Probenzustands S2 ist scheinbar sowohl von dem der adsorbierten Monolage als auch von dem des 3-D-CuI-

Films verschieden.

Die Verschiebung zu höherer Bindungsenergie, die mit der Bildung des 2-D-CuI- bzw. des 3-D-CuI-Films korreliert ist, beträgt für die I3d- und I4d-Spektren 0.65 eV. Für die Monolage Iod erhält man Spektren, die dem Iodid zugeordnet werden können, wohingegen die Spektren des 3-dimensionalen CuI mit Emissionswerten von 620 eV (I4d_{5/2}) und 49.95 eV bzw. 50.1 eV (I3d) eher den Charakter eines kovalent gebundenen Iods zeigen (Literaturwert für elementares Iod: 50eV [Bri85]).

Abweichend von der Literatur [Bri83], in der man bei 50 eV (I3d) bzw. 620 eV (I4d) elementares Iod erwartet (Tab. 5.3.2), kann man bei den aufgewachsenen 3-D-CuI-Filmen von einer Verbindung mit kovalenter Bindungscharakteristik ausgehen.

5.4 Chlorid auf Cu(100)

Das System Chlorid auf Cu(100) in saurem Elektrolyt wurde in der Vergangenheit in der Literatur ausgiebig diskutiert [Sug95][Vog96][Vog98]. Deshalb soll es an dieser Stelle nur kurz vorgestellt werden. In der Literatur findet man in-situ STM Studien von Suggs und Vogt, die jeweils eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Chlorid-Überstruktur für Cu(100) in salzsaurer Lösung beobachten. Ehlers [Eh190] konnte mittels Transferexperimenten und anschließender Augerelektronenspektroskopie eine Oberflächenbedeckung von 1/2 Monolage (ML) Chlor detektieren, welches in gutem Einklang mit den Studien von Suggs und Vogt steht.

Die Gegenwart spezifisch adsorbierten Chlorids bewirkt folgendes:

- 1) Das Chlorid verursacht eine erhöhte Oberflächenmobilität, was zu einem Ausheilen der Defekte durch Oberflächendiffusion von Kupfermaterial führt, d.h. es kommt zu einer unmittelbaren Abnahme der Defektdichte (elektrochemischer Ausheileffekt⁶¹ [Sug95][Vog96]).
- 2) Das Chlorid beeinflusst die Stufenenergetik, dadurch kommt es zu einer Reorganisation der Oberfläche, einhergehend mit einer Stabilisierung der Stufenkanten entlang der {100}-Richtung, und damit dicht gepackter Cl-Reihen.
- 3) Als Folge dieser Stufenfacettierung beobachtet man ein „Step-bunching“. Die <100>-Facetten wachsen senkrecht zur ursprünglichen (100)-Ebene.

Eine Studie von Villegas [Vil90] berichtet von der Neuordnung einer, durch Sputtern zerstörten, Cu(100)-Oberfläche in verdünnter Salzsäure. Auf mikroskopischer Ebene wurde ein ähnlicher Effekt mittels in-situ STM beobachtet (s.o.).

61 engl. electrochemical annealing

5.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

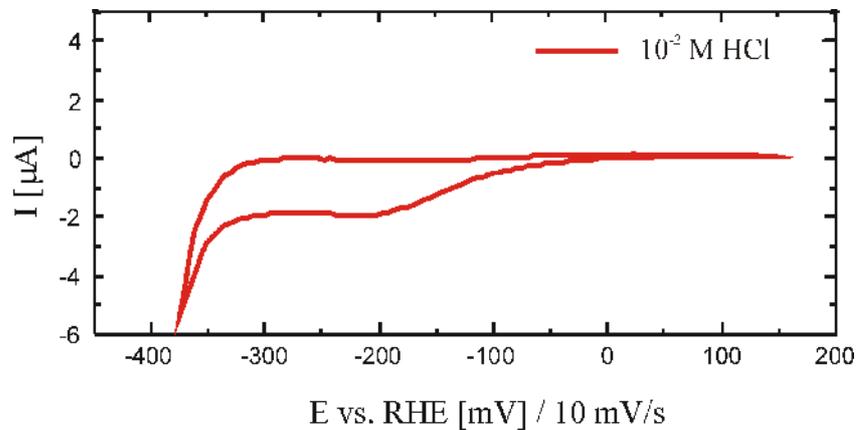


Abbildung 5.4.1: Zyklisches Voltammogramm (CV) der Cu(100)-Oberfläche in 10 mM HCl

Abbildung 5.4.1 zeigt ein zyklisches Voltammogramm (CV) der Cu(100)-Oberfläche in 10 mM HCl. Alle in dieser Arbeit gezeigten CV wurden gegen die reversible Wasserstoffelektrode aufgenommen, sofern im Text nicht anderes erwähnt. Die CVs in salzsaurer Lösung wurden in einen Potentialbereich zwischen +140 mV und -380 mV aufgenommen. Die beiden Umkehrpunkte wurden so gewählt, dass sich das Potential zwischen der beginnenden Wasserstoffentwicklung (negative Grenze) und der Kupferkorrosion (positive Grenze) befindet.

Das CV zeigt anfangs einen ausgeprägten Doppelschichtbereich (bis etwa 0 mV). Anschließend zeigt sich ein erst schwacher Anstieg des Reduktionsstromes, der ab -300 mV deutlich in einen exponentiellen Anstieg übergeht. Dieser exponentielle Anstieg des Reduktionsstromes resultiert aus der einsetzenden Wasserstoffentwicklung.

5.4.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Hält man das Potential der Cu(100)-Elektrode über einen längeren Zeitraum in einem Potentialbereich hoher Stufenmobilität, so ist zu erkennen, dass die Oberfläche ausheilt, d.h. es findet eine Restrukturierung der Oberfläche mit einer Facettierung senkrecht zur (100)-Ebene statt (siehe Kapitel 5.4 1). Nach entsprechend langer Wartezeit (etwa 2 h für ein ECSTM-Experiment) ist eine deutliche Reorganisation der Cu(100)-Oberfläche zu erkennen [MAG]. Dieses zeigt sich in einer Verringerung der Anzahl der einfachen Stufen und einer starken Zunahme der Doppel- oder Mehrfachstufen. Die Ursache ist die hohe Mobilität der Kupferatome und der strukturierende Einfluss des Chlorids [Sug95].

Wenn man das Arbeitspotential auf $W \sim 40$ mV verschiebt kann, aufgrund der nun reduzierten Oberflächenmobilität, die chloridbedeckte Cu(100)-Oberfläche störungsfrei, atomar aufgelöst abgebildet werden. Bei dem in Abbildung 5.4.2 gezeigten ECSTM-Bild handelt es sich um ein leicht durch Drift verzerrtes Bild der chloridbedeckte Cu(100)-Oberfläche. Man erkennt eindeutig die in der Literatur mehrfach beschriebene $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Überstruktur. Der Abstand der adsorbierten Chloridatome ergibt sich zu 3.61 Å.

Das in Abbildung 5.4.3 gezeigte Strukturmodell dient zum einen der Illustration des $\sqrt{2}$ -Abstands bezüglich des Kupfersubstrats. Zusätzlich erkennt man die Adsorption des Chlorids in Vierfachmuldenplätzen.

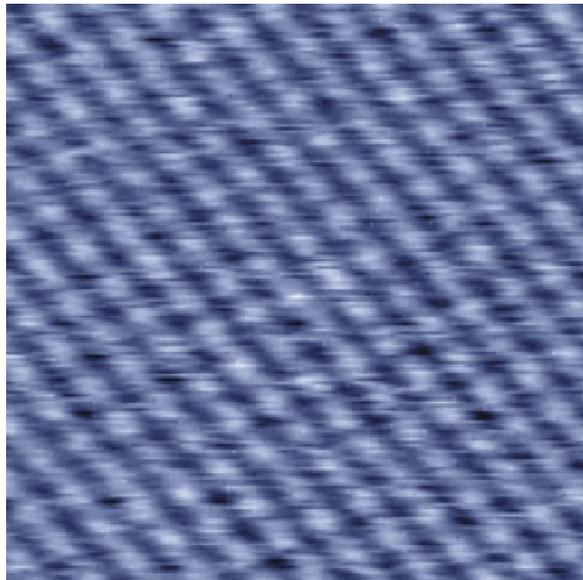


Abbildung 5.4.2: Chloridbedeckte Cu(100)-Oberfläche, $4.4 \text{ nm} \times 4.4 \text{ nm}$ $W = 40 \text{ mV}$, $U_{\text{Bias}} = 20 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$

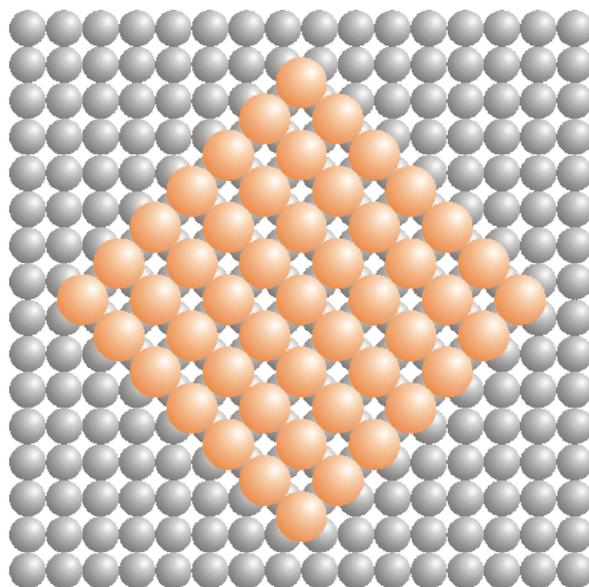


Abbildung 5.4.3: Modell einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ Chloridüberstruktur auf Cu(100)

5.4.3 In-situ Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsexperimente an einer chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche wurden, wie schon in Kapitel 4.1 erwähnt, an der Beamline ID32 an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Die vorausgehenden CVs und die daraus resultierenden Arbeitspotentiale wurden dort gegen eine **interne Ag/AgCl-Elektrode** gemessenen. Die Messung der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs in 10mM HCl lieferten für die Arbeitspotentiale $W = +95$ mV und $W = +260$ mV insgesamt jeweils 67 CTR-Reflexe. Für ein Arbeitspotential von $W = -330$ mV wurden nur (2,0,L)-CTRns gemessen.

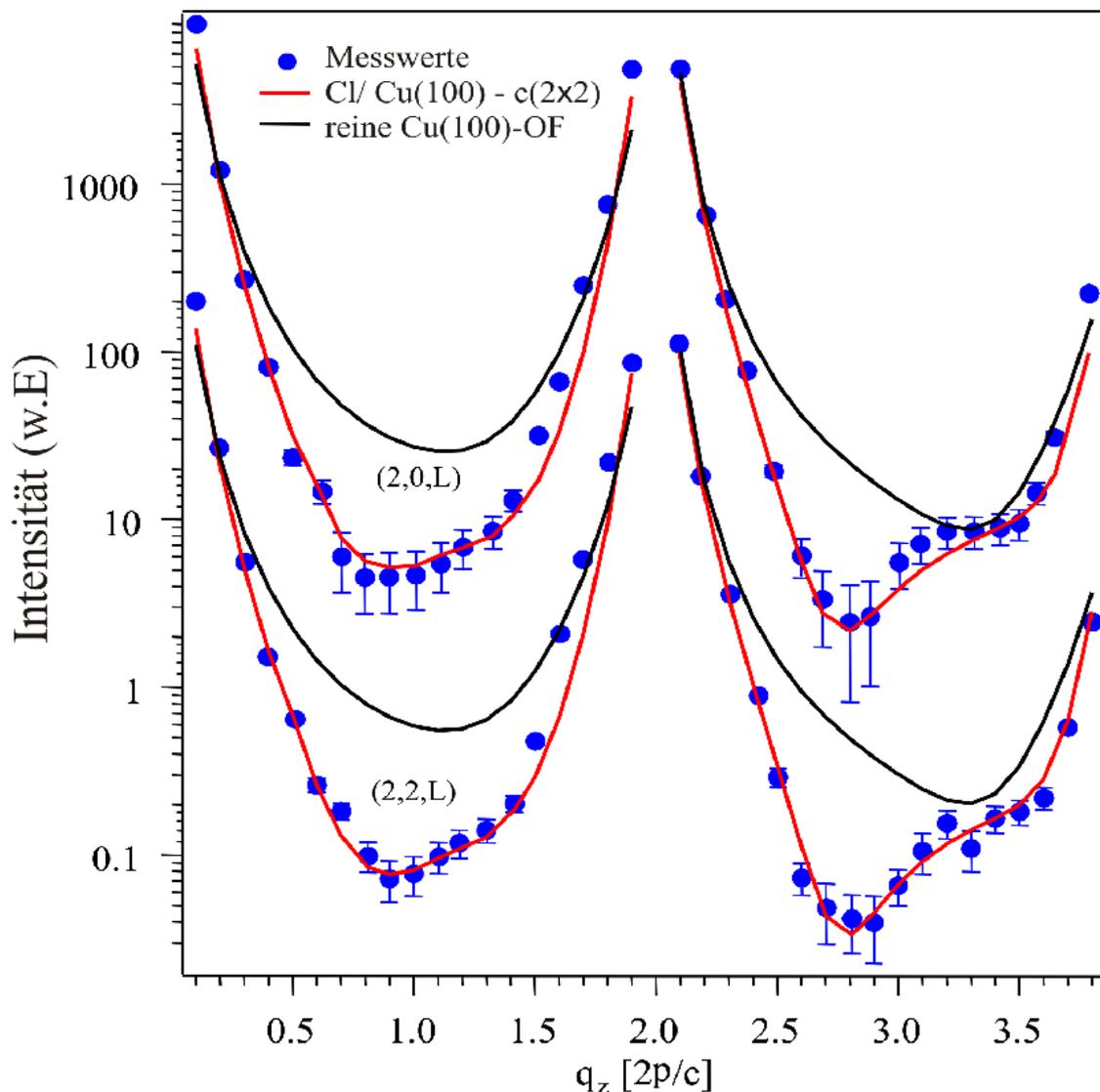


Abbildung 5.4.4: Auftragung der Intensitätsverteilung entlang der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs bei einem Arbeitspotential von $W = +260$ mV / $+95$ mV. Die blauen Punkte entsprechen den experimentell ermittelten Intensitätswerten. Die durchgezogene rote Linie entspricht dem Ergebnis des besten Fits (Modell der OF in Abbildung 5.4.7). Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einer berechneten Intensitätsverteilung für eine unbedeckte, relaxierte Cu(100)-Oberfläche im Vakuum.

Überstrukturreflexe eines chloridbedeckten Cu(100)-Kristalls konnten nicht gemessenen werden.

5.4 Chlorid auf Cu(100)

Dieses begründet sich aus der Problematik, dass bei dem von uns gewählten experimentellen Aufbau die die Probe bedeckende Polypropylenfolie genau in dem Bereich des reziproken Raums, in dem Oberflächenüberstrukturreflexen der Chlorid-Phase erwartet werden, Streuintensitäten liefert. Ein weiteres Problem besteht in der zu erwartenden Intensität der Überstrukturreflexe, die hier nur etwa ein Promille des diffusen Untergrundes der Folien beträgt, so dass deren präzise Messung unmöglich ist. Die Analyse der zwei symmetrisch nicht äquivalenten Cu(100)-CTRs (Abbildung 5.4.4), die bei Arbeitspotentialen $W = +260$ mV und $W = +95$ mV gemessen wurden, bestätigen die Anwesenheit einer $c(2 \times 2)$ -Chlorid-Überstruktur mit P4mm-Symmetrie. Die Fitparameter des $c(2 \times 2)$ -Cl-Strukturmodells beinhalten eine Oberflächenrauigkeit, die sich aus der statistischen Betrachtung unabhängiger Stufen begründet [Rob86], die Bedeckung durch die Überstruktur und die Oberfläche des Cu(100)-Substrats, sowie die ersten beiden Volumenlagen des Cu(100)-Substrats. Die Parameter der laterale Position wurden während der Optimierung auf Grund von Symmetrieverboten nicht verändert. Da bei jeder experimentellen Veränderung die Bragg-Reflexe des Cu(100) erneut gemessen wurden, können für die Fitparameter des Modells auch absolute Größenordnungen verwendet werden, wodurch wiederum die Zuverlässigkeit der gefitteten Datensätze zwischen den Bragg-Reflexen für die verschiedenen Präparationsschritte entscheidend verbessert werden kann. Die Fitparameter wurden durch ein Programm erzeugt, in das ein „fast-simulated re-annealing algorithm“ implementiert ist [Ing89][Ing90]. Des weiteren kann eine große Anzahl an verschiedenen Oberflächenzuständen mit Bezug zu den experimentellen Beugungsintensitäten berechnet werden. Um eine Dominanz der starken CTR-Reflexe bei der Optimierung der Fitparameter zu vermeiden, wurden die logarithmierten gemessenen Intensitäten und die theoretisch zu erwartenden Intensitäten jeweils quadriert und gemäß Gleichung 5.4.1 miteinander verrechnet.

$$(5.4.1) \quad R_w(\log[I]) = \frac{\sum_{hkl} \left| \log_{10} \left[|F_{hkl}^{OBS}|^2 \right] - \log_{10} \left[|F_{hkl}^{CALC}|^2 \right] \right|}{\sum_{hkl} \log_{10} \left[|F_{hkl}^{OBS}|^2 \right]}$$

mit

$$|F_{hkl}^{OBS}|^2 := \text{gemessene Intensität}$$

$$|F_{hkl}^{CALC}|^2 := \text{theoretische Intensität}$$

In Tabelle 5.4.1 sind die Ergebnisse der Fit-Routinen dargestellt. Die Zahlen in Klammern geben den jeweiligen Fehler der Fitparameter bezüglich der letzten angegebene Stelle an. Wenn kein Fehler angegeben ist, wurden die entsprechenden Parameter während des Optimierungsprozesses nicht verändert. Die Gesamtabweichung der Struktursimulation ergibt sich aus Gleichung 5.4.1 zu 5%.

Ergebnisse der SXRD-Experimente: Cl/Cu(100)-c-(2x2) in 10 mM HCl Arbeitspotential $W = +260 \text{ mV} / +95 \text{ mV}$			
[Å]	$d_{\text{ad-atom-Cu}}$	Cu- d_{12}	Cu- d_{23}
d-Abstand [c/2]	1.08 (2)	1.022 (4)	1.0
laterale Verschiebung [Å]	-	-	-
Bedeckung [ML]	0.4 (1)	1.0	1.0
σ_{RMS} [Å]	3.0 (1)		
Datensätze	67		
$R_w(\text{Log}_{10}(I))$	5.0%		

Tabelle 5.4.1: Ergebnisse der SXRD-Experimente für Cl/Cu(100)- c(2x2) in 10 mM HCl in einem Potentialbereich von $W = +260 \text{ mV}$ bis $+95 \text{ mV}$

Im Gegensatz zu einer reinen im UHV präparierten Cu(100)-Oberfläche, die eine leichte Relaxation der beiden obersten Lagen um 1% bezüglich der (100)-Schichtabstände im Cu-Volumen zeigt, finden man für einer elektrochemisch in 10mM Salzsäure präparierten eine Expansion des Abstands der ersten beiden Lagen von 2.2% [Abu86][Lin87]. Die weiteren Lagenabstände entsprechen denen des Cu-Volumens. Aus verschiedenen Gründen ist diese inverse Relaxation der obersten Lagen für einen Cu(100)-Kristall in 10mM HCl unter elektrochemischer Kontrolle nicht überraschend. Die positiv polarisierte und chloridbedeckte Kupferoberfläche bei einem Probenpotential von $W = +95 \text{ mV}$ verursacht einen Elektronenmangel zwischen den ersten Kupferlagen. Dies führt zu einer schlechteren Abschirmung der positiven Kupferatomrümpfe und damit zu einer Abstandsvergrößerung durch elektrostatische Repulsion. Der beobachtete extrem große Abstand der ersten Kupferlagen ist ein eindeutiges Indiz für eine Bindungsschwächung der ersten Kupferlage zu den darunterliegenden Kupferlage des Volumens. Diese Abschwächung der Kupfer-Kupfer-Wechselwirkung der ersten Lagen in Kombination mit einer stark komplexierenden Spezies wie Chlorid kann als die entscheidende Voraussetzung für den „elektrochemischen Ausheilprozess“⁶² angesehen werden.

Interessanter Weise ist das Maximum dieser Kupferrelaxation (Lagenabstand) bereits bei einem Potential von $W = +95 \text{ mV}$ erreicht, selbst ein weiterer Anstieg des Arbeitspotentials bis $W = +260 \text{ mV}$, bedingt keine weiteren strukturellen Veränderungen. Der genaue Vergleich der bei beiden Potentialen aufgezeichneten CTRs zeigt, dass diese identisch sind. Dieses stellt ein eindeutiges Indiz für die starke Dominanz des Chlorids bzgl. der atomaren Strukturen dar.

Die weitere Analyse der Daten ergibt einen Kupfer-Chlorid-Lagenabstand von 1.88 \AA . Mit diesem so erhaltenen Kupfer-Chlorid-Abstand und der Tatsache, dass die „inplane“ Struktur der Chloridphase auf Cu(100) bekannt ist, sind alle nötigen Informationen bekannt, um die exakten interatomaren Abstände auf der Oberfläche berechnen zu können. Zur Diskussion der exakten Geometrie der

62 engl.: electrochemical annealing

5.4 Chlorid auf Cu(100)

Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Chlorid-Phase wird diese sowohl mit den Ergebnissen anderer Studien als auch mit den Geometrien der bekanntesten Kristallstrukturen des CuCl und CuCl₂ verglichen. Die stabilste Kristallstruktur von Kupfer-(I)-Chlorid stellt der Nanokit, mit einer der Zinkblende verwandten Struktur, dar. Die Bindungslänge der Kupfer–Chlorid–Bindung beträgt hier 2.48Å [Mon55]. Die Kupfer-Chlorid-Bindungslänge auf Cu(100) ergibt sich hier zu 2.61Å und ist damit um 5% größer als im Nanokit. In beiden Strukturen ist das Chlorid von vier Kupferatomen als nächste Nachbarn koordiniert, wenn auch in verschiedenen Geometrien. So adsorbiert das Chlorid auf der Cu(100)-Oberfläche in Vierfachmulden, wohingegen es im Nanokit tetraedrisch von Kupfer koordiniert ist. Für die bekannten Hochdruckmodifikationen des Kupfer-(I)-Chlorids, die in einer der Natriumchlorid verwandten Struktur kristallisieren, beträgt der Kupfer-Abstand 2.46Å und ist damit um nochmals 0.02Å kleiner als der im Nanokit [Hul94]. In den Kupfer-(II)-Salzen ist der Kupfer–Chlorid–Abstand dramatisch verkleinert, und beträgt beispielsweise im Tolbachit nur 2.26Å [Bur93]. Aus den zuvor geschilderten Erkenntnissen kann eindeutig gefolgert werden, dass es weder in CuCl noch in CuCl₂ einen so großen Kupfer-Chlorid-Abstand gibt wie er hier für Chlorid auf Cu(100) unter elektrochemischen Bedingungen bei Arbeitspotentialen von $W = +95$ bis $W = +260$ mV gefunden wurde. Um genauer zu klären, ob es sich bei dieser extremen Vergrößerung des Lagenabstands um einen Ladungsdichteeffekt an der ersten Kupferlage handelt, oder aber ob es sich hier um eine spezifische Charakteristik der Kupfer-Chlorid-Wechselwirkung handelt, werden die experimentellen Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente mit den Ergebnissen aus UHV-Studien, in denen Chlor auf Cu(100) adsorbiert wurde verglichen [Nak97][Nak98]. Da Chlor dissoziativ adsorbiert bildet sich die selbe „*inplane*“- $c(2 \times 2)$ -Struktur wie bei der spezifischen Adsorption aus der Lösung. Allerdings wird in der Literatur für unter UHV-Bedingungen präparierte Chlorschichten ein maximaler Kupfer-Chlor-Lagenabstand von 2.41Å berichtet. Dieser ist 3% kleiner als der in Nanokit und sogar 8% kleiner als der Kupfer-Chlorid-Lagenabstand bei elektrochemisch deponiertem Chlorid auf Cu(100) bei positiven Potentialen [Jon83][Pat89][Wan91].

Der direkte Vergleich der Strukturparameter einer im UHV präparierten Chlorid-Struktur auf Cu(100) mit einer elektrochemisch präparierten zeigt, dass beide als Gemeinsamkeit dieselbe *inplane* Struktur besitzen, aber es wird auch deutlich, dass die Natur der chemischen Bindung beider Adsorbatspezies verschieden ist. So ist der ionische Charakter der Kupfer-Chlorid-Bindung nach der elektrochemischen Oberflächenpräparation für eine Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl-Struktur deutlich ausgeprägter als nach der Präparation im UHV, d.h. die Chloridanionen behalten nach der Adsorption aus der Lösung fast ihre gesamte negative Ladung. Aus den gefitteten Daten errechnet sich eine Bedeckung der Cu(100)-Oberfläche mit einer $c(2 \times 2)$ -Chlorid-Struktur von 0.4 ML. Diese fällt um 20% geringer aus als die in der Literatur beschriebene und von daher erwartete Bedeckung von 0.5 ML [Sug95][Vog96][Vog98][Mag02]. Die Minderbedeckung kann aber dem zuvor beschriebenen Phänomen des „*electrochemical annealing*“ zugeschrieben werden, das durch *in-situ* STM-Studien untersucht und in der Literatur ausgiebig beschrieben wurde [Bro99]. Eine genauere Analyse aller während des Röntgenbeugungsexperiments gemachten Beobachtungen zeigt zusätzlich zu dem zuvor beschriebenen „*natürlichen Ausheilprozess*“ auch noch einen weiteren, durch die eingestrahnten

Photonen induzierten, Oberflächenprozess. So entsteht während des mehrere Stunden dauernden Experiments an der Beugungsposition auf dem Kristall ein Strahlungsschaden in der Art, dass sich eine Vertiefung im Kristall bildet. Diese kann durch eine strahlungsbedingte Bildung von Chlorradikalen erklärt werden.

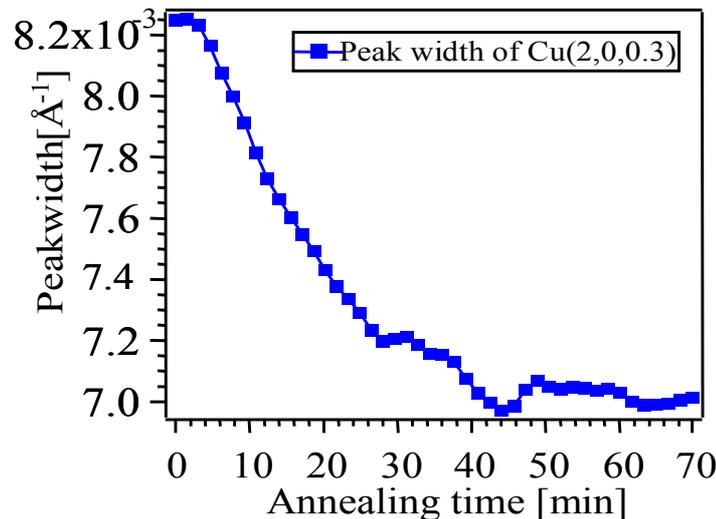


Abbildung 5.4.5: Plot der Peakbreite des (2,0,0.3)-Reflexes (kleiner schwarzer Kreis Abbildung 5.4.4) gegen die Zeit. Die Abnahme der Intensität spiegelt eindeutig eine Vergrößerung der einzelnen Domänen wider. $t = 0$ entspricht dem Startzeitpunkt des elektrochemischen Ausheilprozesses und gleichzeitig dem Zeitpunkt, an dem der Beam Shutter geöffnet wurde. Die CTR Daten wurden über einen Zeitraum $t > 70$ min aufgenommen.

Abbildung 5.4.5 zeigt die Änderung der Peakbreite des oberflächensensitiven Cu(2,0,0.3)-Reflexes als eine Funktion der Bestrahlungszeit mit Synchrotronröntgenstrahlung. Es ist eine Abnahme der Peakbreite um 20% innerhalb einer Bestrahlungszeit von 40 min bei einem Arbeitspotential von $W = +260$ mV zu verzeichnen. Dieser Prozess zeigt einen „Photonen unterstützten“ elektrochemischen Ausheilprozess mit dem Resultat einer im Mittel um 20% angewachsene Domänengröße. Die dabei detektierte Oberflächenrauigkeit ist mit einem Faktor σ_{RMS} von nur 3.0Å sehr klein.

Eine Verschiebung des Arbeitspotentials zu negativerem Potential, hier $W = -330$ mV, führt zu der Desorption der spezifisch adsorbierten Chloridmonolage von der Cu(100)-Oberfläche [Vog98]. In Abbildung 5.4.6 sind sowohl die experimentellen Daten für ein Arbeitspotential von $W = -330$ mV als auch der entsprechende Fit dargestellt.

5.4 Chlorid auf Cu(100)

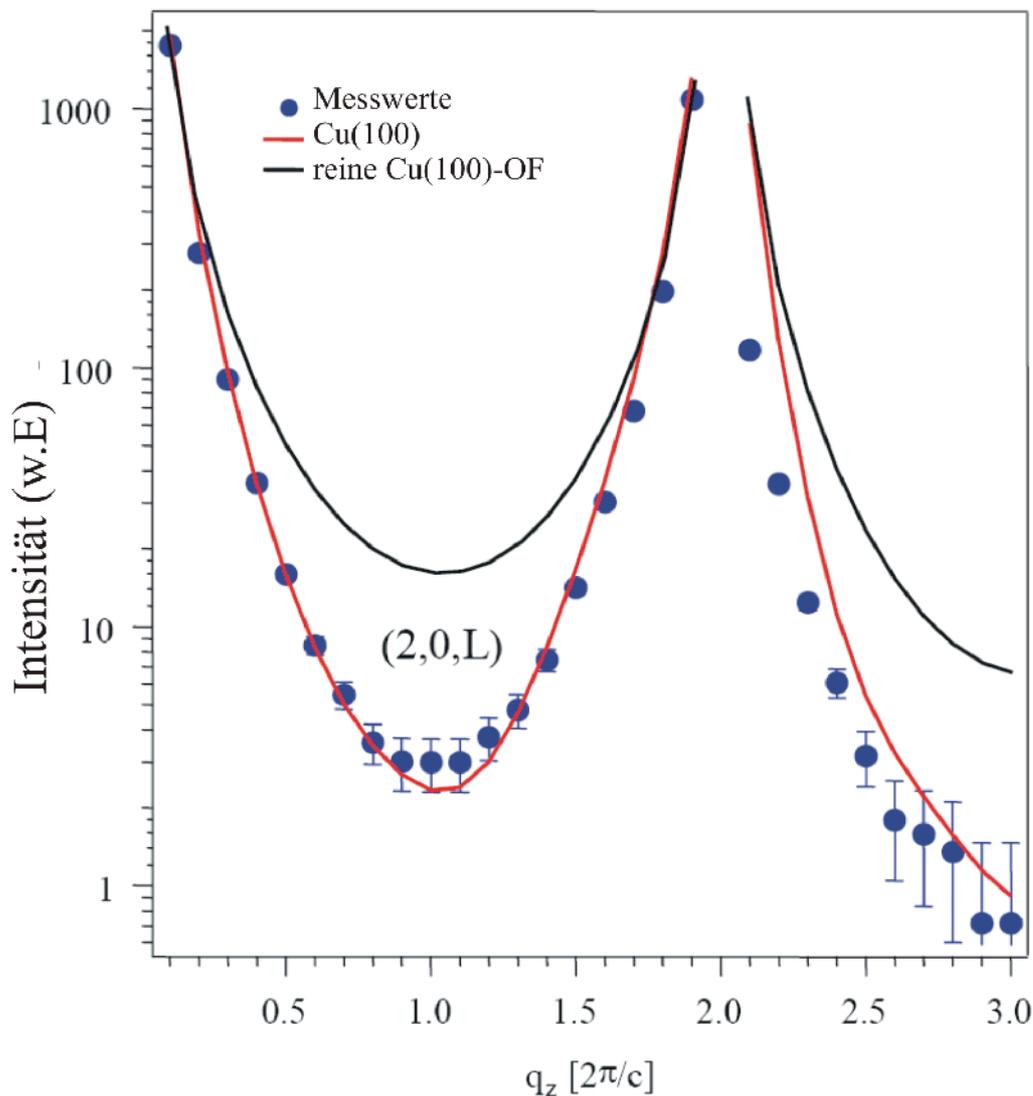


Abbildung 5.4.6: Plot der Intensitätsverteilung der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs bei einem Arbeitspotential $W = -330$ mV. Die blauen Kreise entsprechen den experimentell ermittelten Intensitätswerten. Die durchgezogene rote Linie entspricht dem Ergebnis des besten Fits (Modell der OF in Abbildung 5.4.7). Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einer berechneten Intensitätsverteilung für eine unbedeckte, relaxierte Cu(100)-Oberfläche im Vakuum.

Die genaue Analyse des (2,0,L) CTRs mit einer gefitteten Kurve für eine 0 ML Chloridbedeckung zeigt, dass kein Chlorid auf dem Kupfersubstrat adsorbiert ist (vgl. Tabelle 5.4.2). Im Vergleich zu der elektrochemisch ausgeheilten Probe bei $W = +95$ mV zeigt sich eine Aufrauung der Oberfläche bei $W = -330$ mV um 26% durch die einsetzende Wasserstoffentwicklung. Der daraus resultierende Wert für die Oberflächenrauigkeit σ_{RMS} ergibt sich zu 3.8\AA . Die Hauptursache für die Abweichung der experimentellen Werte von den berechneten Werten für eine perfekt glatte Cu(100)-Oberfläche (Abbildung 5.4.6: schwarze, durchgezogene Kurve) liegt im Anstieg der Oberflächenrauigkeit. Eine genaue Analyse der in Tabelle 5.4.2 aufgelisteten Ergebnisse der angefitteten Daten zeigt erstaunlicherweise eine Expansion des äußersten Kupferlagenabstands von 1.8 % bei negativem Potential.

Ergebnisse der SXRD-Experimente: Cl/Cu(100)-c-(2x2) in 10 mM HCl Arbeitspotential $W = -330 \text{ mV}$			
[Å]	$d_{\text{ad-atom-Cu}}$	Cu- d_{12}	Cu- d_{23}
d-Abstand [c/2]	-	1.018 (9)	1.0
laterale Verschiebung [Å]	-	-	-
Bedeckung [ML]	0.0 (1)	0.8 (2)	1.0
σ_{RMS} [Å]	3.8 (2)		
Datensätze	37		
$R_w(\text{Log}_{10}(I))$	4.8%		

Tabelle 5.4.2: Ergebnisse der SXRD-Experimente für Cl/Cu(100)- c(2x2) in 10 mM HCl für ein Arbeitspotential von $W = -330 \text{ mV}$

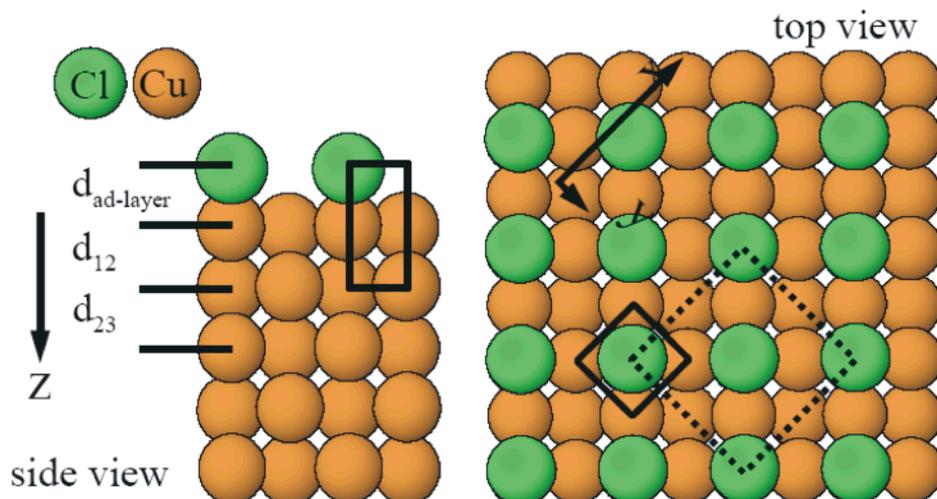


Abbildung 5.4.7: Seiten- und Oberflächenansicht eines Cu(100)- c(2x2) -Cl Modells. Die Seitenansicht zeigt eine Serie von Schichten und deren Nummerierung in Analogie zum Text. Die Rechtecke in beiden Ansichten beschreiben die gewählte Einheitszelle in Bezug zur Cu(100)-Oberfläche. Das gepunktete Quadrat zeigt die c(2x2) -Chlorid-Überstruktur, die Pfeile dienen der Illustration der kristallographischen Richtungen.

Der Elektronentransfer, der nötig ist um die Hydronium-Ionen⁶³ zu molekularem Wasserstoff zu reduzieren, kann als wichtiger Aspekt zum Verständnis des Verhaltens der Cu(100)-Oberfläche während der Wasserstoffentwicklung angesehen werden. Die während dieses Prozesses als Elektronenakzeptoren fungierenden Hydronium-Ionen verursachen einem lokalen Anstieg der positiven Aufladung der obersten Schichten des Cu(100)-Einkristalls. Diese Aufladung führt zu einer, wenn auch nur kleinen, bemerkbaren Aufweitung der obersten beiden Schichten im Cu(100), wohingegen der Schichtenabstand der weiter unten liegenden Kupferschichten nicht beeinflusst ist und dem des Kupfervolumens (Abbildung 5.4.7) entspricht.

⁶³ Hydronium-Ionen: hydratisierte Protonen (H^+_{aq})

5.5 Iodid auf Cu(100)

5.5.1 Elektrochemische Charakterisierung

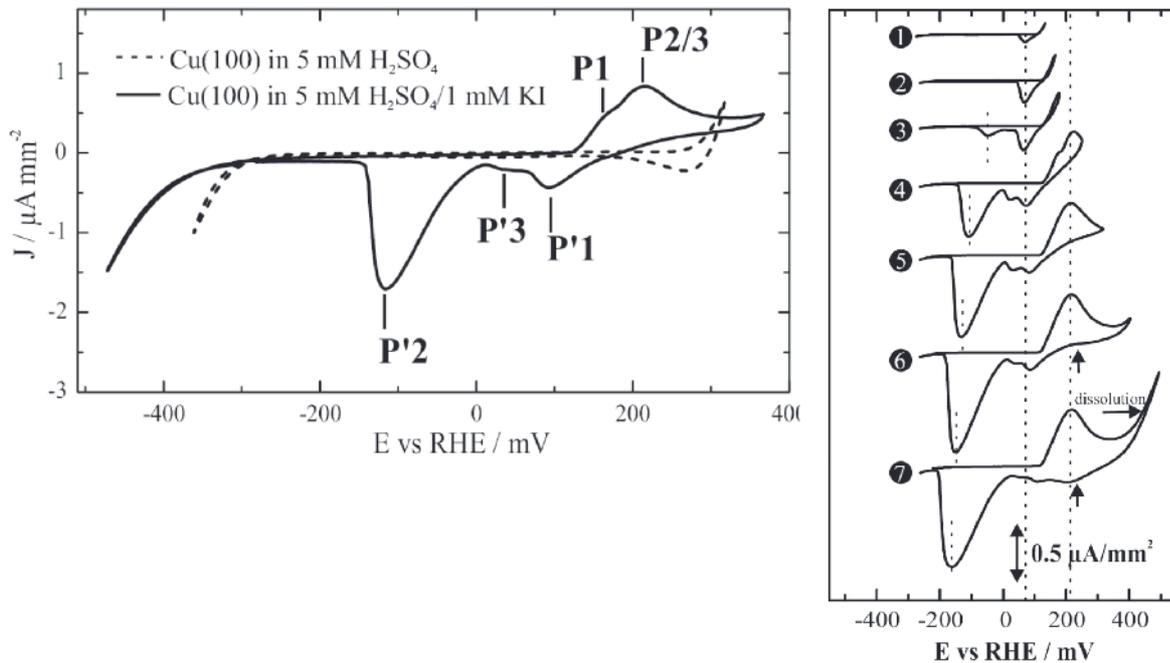


Abbildung 5.5.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(100) in Schwefelsäure und kaliumiodidhaltiger Schwefelsäure, Vorschubgeschwindigkeit $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$; (a) Vergleich der CVs von Cu (100) in $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (gestrichelte Linie) mit Cu (100) in $1 \text{ mM KI} / 5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (durchgezogene Linie); (b) CVs von Cu (100) in $1 \text{ mM KI} / 5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ mit stetiger Vergrößerung des Potentialfensters in positiver Richtung (Nr. 1 bis 7) [Bro06a].

Abbildung 5.5.1a zeigt ein zyklisches Voltammogramm einer 1 mM Kaliumiodid-Lösung in 5 mM Schwefelsäure (durchgezogene Linie) und zum Vergleich das in reiner 5 mM Schwefelsäure⁶⁴ (gestrichelte Linie). Grundsätzlich sind die CVs von Cu(111) und Cu(100) in iodidhaltigen Elektrolyten nahezu identisch, sofern man Potentialbereiche zwischen Kupferauflösung und Wasserstoffentwicklung wählt (vergleiche Abb. 5.3.1).

Innerhalb des Iodid-CVs befinden sich sechs charakteristische Stromwellen. P1 ($W = +175 \text{ mV}$) und P2/3 ($W \sim +215 \text{ mV}$) resultieren aus der Bildung eines 2-D- (P1) bzw. 3-D-CuI-Films (P2/3). Die dazu korrespondierenden Stromwellen P'1, P'2 und P'3 können der Reduktion der jeweiligen CuI-Phase zugeordnet werden. Zur genaueren Zuordnung der anodischen und der kathodischen Stromwellen wurde eine CV-Serie (CV 1 bis 7) mit stetiger Vergrößerung des Potentialbereichs bis in die Kupferauflösung aufgezeichnet (Abbildung 5.5.1b). Dabei fällt auf, dass das Maximum des Peaks der CuI-Bildung in der kathodischen Stromwelle P'1 bei $W = +140 \text{ mV}$ zu finden ist, sofern im anodischen Lauf ein Potential von $+180 \text{ mV}$ nicht überschritten wurde. Bei Potentialen im anodischen

⁶⁴ Grundelektrolyt für alle iodidhaltige Elektrolyte

Lauf größer als $W = +180$ mV (P2 und P3) entstehen im kathodischen Rücklauf zum einen die bei konstantem Potential liegende Stromwelle P'3 und der in Abhängigkeit der zuvor entstandenen CuI-Menge ein Peak P'2, der zu niedrigerem Potential verschiebt. Letztere Stromwelle kann eindeutig der Auflösung des die Elektrodenoberfläche passivierenden 3-D-CuI-Films zugeordnet werden.

5.5.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Abbildung 5.5.2 zeigt die Cu(100)-Oberfläche in Abwesenheit eines stark adsorbierenden Anions. Deutlich zu erkennen ist der fehlende strukturierende Einfluss von stark adsorbierenden Anionen wie z.B. den Halogeniden [Mag02] auf die Oberflächenmorphologie (Abbildung 5.5.2a), bzw. die Fluktuation der Stufenkanten. Abbildung 5.5.2b zeigt die freie Cu(100)-Oberfläche mit einer NND⁶⁵ von 2.56 Å.

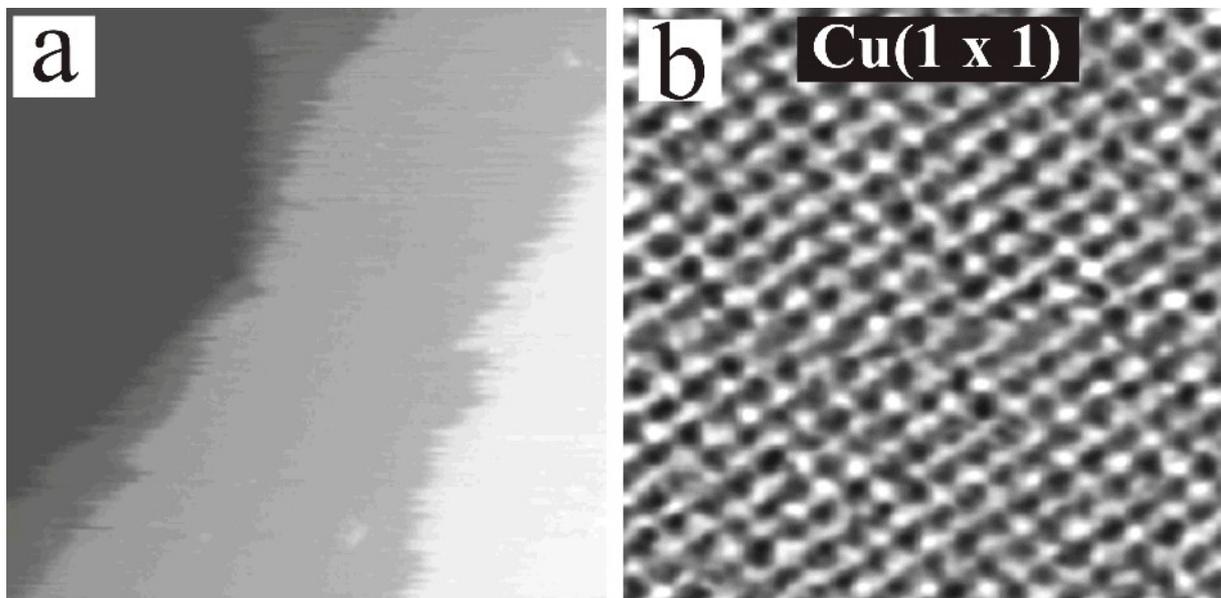


Abbildung 5.5.2: Oberflächenmorphologie und atomare Struktur von Cu(100) in 5 mM H_2SO_4 ; (a) 43 nm \times 43 nm, $I_t = 5$ nA, $U_{Bias} = 35$ mV, $W = +100$ mV; (b) 3.8 nm \times 3.8 nm, $I_t = 5$ nA, $U_{Bias} = 35$ mV, $W = +90$ mV

Eine detaillierte Strukturbeschreibung aller mit ECSTM charakterisierten, potentialabhängigen Iod-Phasen auf der Cu(100)-Oberfläche findet sich in [Bro02][Hom03][Bro06a]. Während man für Chlorid und Bromid auf Cu(100)-Oberflächen kommensurable $c(2 \times 2)$ -Überstrukturen unabhängig von der experimentellen Umgebung (UHV; Elektrochemie) vorfindet, passt das Iod/Iodid aufgrund seines größeren van der Waals-Abstands nicht mehr in diese $c(2 \times 2)$ -Anordnung. Vielmehr beobachtet man für Iodid auf Cu(100) eine lateral geordnete Adsorbatphase, die man in erster Näherung durch eine uniaxiale Expansion einer $c(2 \times 2)$ -Phase parallel zu einem der Basisvektoren dieser Struktur beschreiben kann.

⁶⁵ engl.: nearest-neighbor distance

5.5 Iodid auf Cu(100)

Als Konsequenz hieraus beobachtet man Iodidteilchen, die anders als in der ursprünglichen $c(2 \times 2)$ -Phase, nicht mehr in äquivalenten Adsorptionsplätzen (Vierfachmuldenplätzen) sitzen. Hieraus resultiert eine langreichweitige Höhenmodulation, die der atomaren Korrugation überlagert ist.

Im STM-Experiment (Abbildung 5.5.3) erkennt man deutlich eine Streifenstruktur mit einer langreichweitigen Höhenmodulation in $[01\bar{1}]$ -Richtung. In der Literatur wurde diese Iod-Phase in Analogie zur $c(2 \times 2)$ -Phase durch eine $c(p \times 2)$ -Einheitszelle mit $p > 2a_{Cu}$ beschrieben, basierend auf einer gleichmäßigen und kontinuierlichen Expansion (Vergrößerung von p !) mit kleiner werdenden Potentialen (Abbildung 5.3.3c).

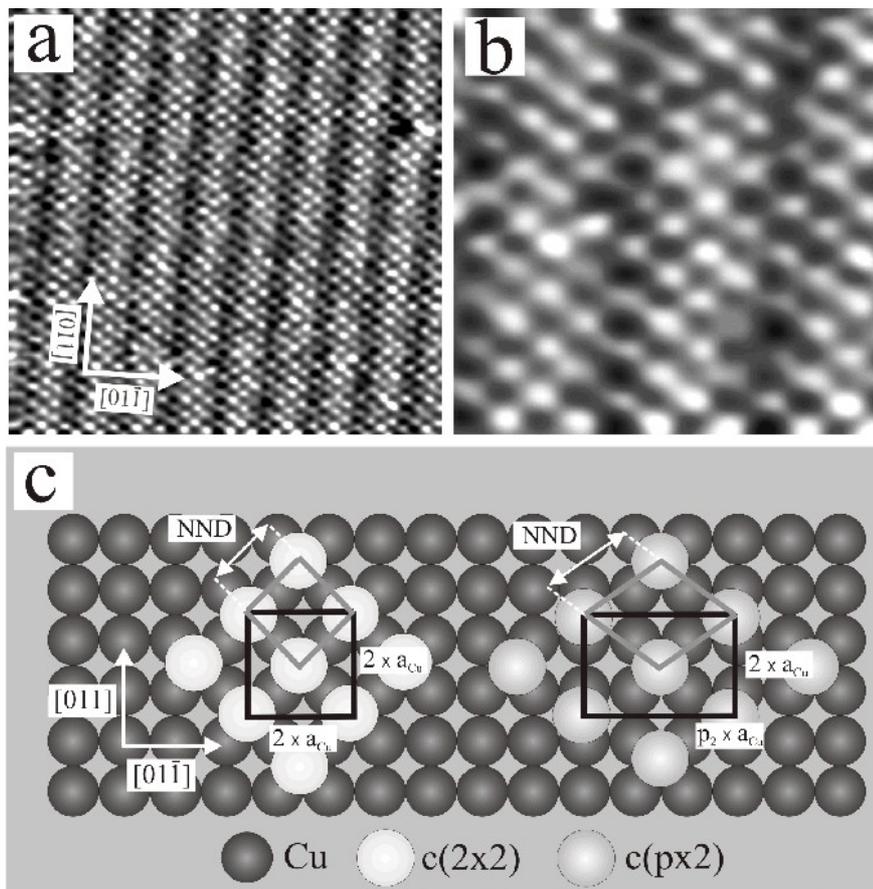


Abbildung 5.5.3: (a) Struktur der $c(p \times 2)$ -I Lage kurz vor der Cu-Auflösung, $15.1 \text{ nm} \times 15.1 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 1 \text{ mV}$, $W = +80 \text{ mV}$; (b) $4.7 \text{ nm} \times 4.7 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 1 \text{ mV}$, $W = +80 \text{ mV}$; (c) Hartkugelmodell der $c(p \times 2)$ -I Lage für $p = 2.5$ bei $W = +80 \text{ mV}$ [Bro06a].

Zum besseren Verständnis der SXRD- und SXPS-Ergebnisse wird im folgenden die $c(p \times 2)$ -Iodid-Phase anhand von ECSTM-Bildern ausführlich vorgestellt. Nach dem Elektrolytaustausch mit einer Lösung aus 1 mM Kaliumiodid-Lösung in 5 mM Schwefelsäure erhält man bei einem Arbeitspotential von $W \leq +95 \text{ mV}$ eine spezifisch adsorbierte Iodphase mit einer $c(5 \times 2)$ -Struktur. In der Literatur [Bro02][Hom03][And02][And03][Spa04a] wird auch noch über weniger dicht gepackte Strukturen berichtet, wie z.B. $p(2 \times 2)$, $c(6 \times 2)$ und $c(8 \times 2)$ Iodphasen, die sowohl im Vakuum als auch in

elektrochemischer Umgebung hergestellt werden können. Abbildung 5.5.3 zeigt ECSTM Bilder einer $c(5 \times 2)$ -Iod-Struktur auf Cu(100) bei einem Arbeitspotential von $W = +80$ mV [Bro06a]. Die $c(5 \times 2)$ -Iodphase scheint, obwohl auf einem quadratischen Substrat aufgewachsen, eine verzerrt hexagonale Symmetrie aufzuweisen. Dieses ist das Resultat einer uniaxialen Expansion der quadratischen Einheitszelle entlang der $[01\bar{1}]$ -Richtung (Periodizität 5 in $[011]$ -Richtung \rightarrow Abstand von $d = 13$ Å, siehe Abbildung 5.5.3a)). Ein Hartkugelmodell basierend auf den aus den ECSTM-Messungen erhaltenden Daten ist in Abbildung 5.5.3c dargestellt. Es ergibt sich eine Bedeckung von $\Theta = 0.44$ ML.

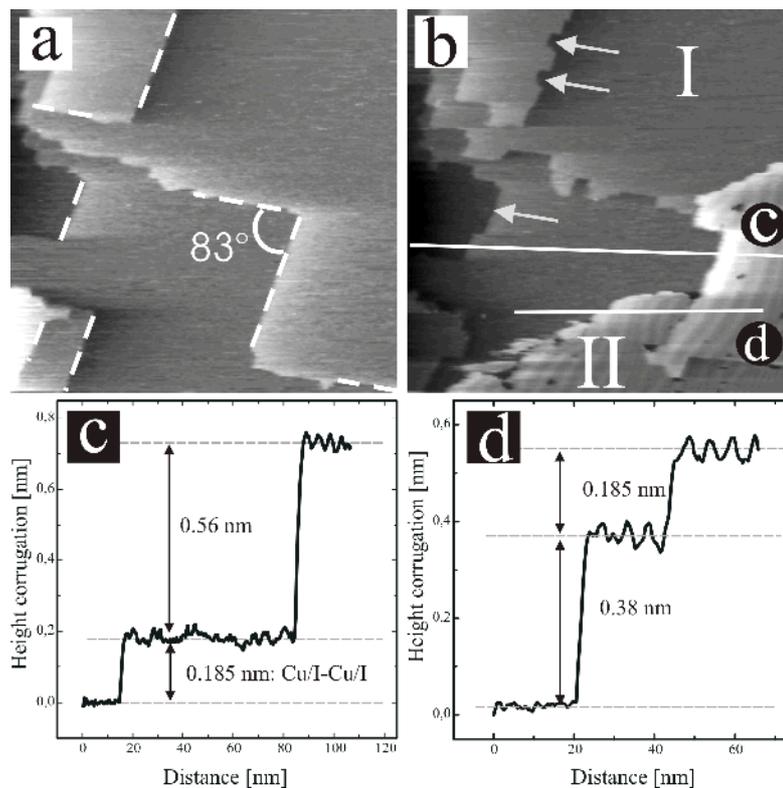


Abbildung 5.5.4: Simultan auftretende Kupferkorrosion und gleichzeitige Bildung eines 2-dimensionalen CuI-Films; (a) 108 nm \times 108 nm, $I_t = 0.25$ nA, $U_{bias} = 224$ mV, $W = +110$ mV; (b) 108 nm \times 108 nm, $I_t = 0.25$ nA, $U_{bias} = 224$ mV, $W = +120$ mV; (c) Höhenprofil entlang der Linie c; (d) Höhenprofil entlang der Linie d [Bro06a]

Der Winkel zwischen zwei sich kreuzenden Stufenkanten weicht aufgrund der reduzierten Symmetrie der $c(p \times 2)$ I-Phase deutlich von 90° ab (Abbildung 5.5.4a). Eine Potentialerhöhung von $W = +80$ mV auf $W = +110$ mV verursacht eine lokale Kupferauflösung bei gleichzeitiger Bildung eines 2-D- bzw. 3-D-CuI-Films (verursacht durch das kleine Löslichkeitsprodukt von CuI⁶⁶). Bei sauren Lösungen der leichteren Halogenide⁶⁷ hingegen kann dieses Verhalten aufgrund des größeren

66 Löslichkeitsprodukt CuI: $L_{CuI} = 5.1 \cdot 10^{-12}$

67 Löslichkeitsprodukt CuBr: $L_{CuBr} = 4.2 \cdot 10^{-8}$

Löslichkeitsprodukt CuCl: $L_{CuCl} = 1.0 \cdot 10^{-6}$

5.5 Iodid auf Cu(100)

Löslichkeitsprodukts der Reaktionsprodukte (Cu-Ionen in Lösung und Cl⁻ bzw. Br⁻) nicht beobachtet werden. Abbildung 5.5.4b zeigt das Aufwachsen einer 2-D-CuI-Phase als Resultat der lokalen Kupferauflösung [Bro06a]. Der 2-D-CuI-Film besteht im wesentlichen aus einer hexagonalen Phase, die allerdings nicht entlang der kommensurablen Richtung der Iod-Phase, aufwächst. In Abbildung 5.5.4b erkennt man, dass synchron zum Aufwachsen der hochgeordneten 2-D-CuI-Phase Kupfer entlang der Stufenkanten aufgelöst wird. Wie im Falle der kommensurablen Cl-Phase hat auch die Iodid-Phase, obwohl inkommensurabel, einen Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche, resultierend in einer Orientierung der Stufenkanten entlang der dichtgepackten Iodidreihen. Die Linescans in Abbildung 5.5.4c/d zeigen deutlich, dass die Stufenhöhe der 2-D-CuI-Phase mit $0.38 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$ deutlich von der Höhe einer einfachen Kupferstufe abweicht ($0.18 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$), und vielmehr die schon in Abschnitt 5.3. beschriebene Cu-I Bilage auf der adsorbierten Iodidschicht repräsentiert (siehe Abb. 5.3.5).

Eine weitere Erhöhung des Arbeitspotentials auf $W = +350 \text{ mV}$ führt zur einer drastischen Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit. Es wachsen sehr schnell 3-D-CuI-Cluster auf. Abbildung 5.5.5a⁶⁸ zeigt eine der wenigen erfolgreichen Abbildungen dieser Clusterbildung auf der stark aufgerauten Oberfläche. Es gibt nur noch wenige, kleine Bereiche die unbedeckt sind (durch Pfeile markiert). Die hier detektierte Höhe der 3-D-CuI-Cluster beträgt bis zu 8.6 nm (Abbildung 5.5.5b).

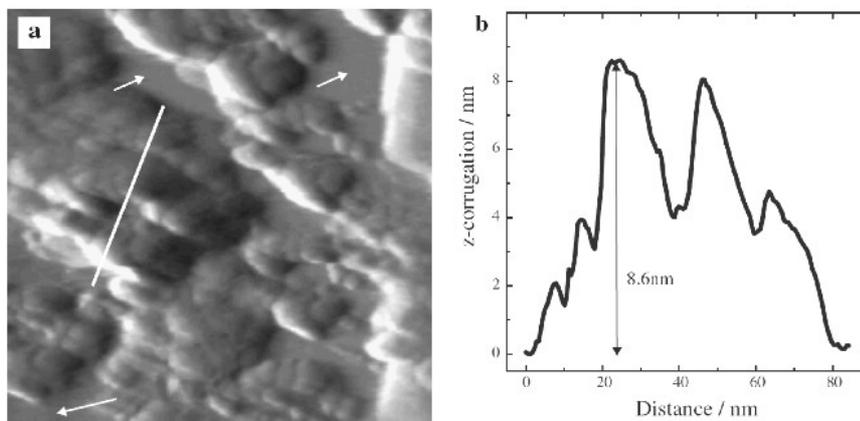


Abbildung 5.5.5: 3D-CuI-Cluster nach massiver Cu-Auflösung,
(a) $142 \text{ nm} \times 142 \text{ nm}$, $I_t = 1.7 \text{ nA}$, $U_{\text{bias}} = 93 \text{ mV}$, $W = +110 \text{ mV}$;
(b) Höhenprofil entlang der weiß eingetragenen Linie in (a) [Bro06a].

Aufgrund der großen Potentialhysterese der 3-D-CuI-Bildung / Auflösung (vgl. Cvs in Abb. 5.5.1) gelingt eine Stabilisierung der 3-D-CuI-Cluster unter weniger reaktiven Bedingungen ($W = +110 \text{ mV}$), d.h. die Präparation der Schichten wird bei Potentialen von $W = +350 \text{ mV}$ vorgenommen, für die anschließende ECSTM-Messungen wird das Potential auf $W = +110 \text{ mV}$ gesenkt.

68 Zur Präparation wurde die Cu(100)-Probe ca. 10 min bei einem Arbeitspotential von $+350 \text{ mV}$ gehalten.

5.5.3 Photoelektronenspektroskopie

Bei den zuvor präsentierten Ergebnissen der ECSTM-Studien [Bro06a] wird angenommen, dass es sich bei den beobachteten Strukturen um Cu-Iod-Verbindungen auf dem Kupfersubstrat handelt. Man erwartet ein dem System Cu(111)-Iodid gleichendes spektroskopisches Verhalten für die Adsorption von Iod auf Cu(100). Dies ist zunächst einmal eine Arbeitshypothese, die durch eine chemisch sensitive Methode nachgewiesen werden muss. Deshalb wurden ebenfalls entsprechende PES-Messungen an diesem System durchgeführt.

Für die weitere Diskussion werden die drei verschieden präparierten Probenoberflächen in Analogie zu Kapitel 5.3 wie folgt benannt:

- S1 $c(5 \times 2)$ -Iod auf Cu(100); Emersion bei $W = +55$ mV
- S2 2-D-CuI-Phase; Emersion bei $W = +142$ mV
- S3 3-D-CuI-Phase; Emersion bei $W = +360$ mV.

Die Präparation der entsprechenden Iodadsorbatphasen S1, S2 und S3 gleicht dem bereits in Kapitel 5.3 beschriebenen Ablauf:

1. Eintauchen der Cu(100)-Oberfläche in den Elektrolyt bei $W = -100$ mV,
2. Arbeitspotential W auf den gewünschten Wert einstellen,
3. Probe bei konstantem Arbeitspotential W für $t = 15$ min im Elektrolyt eingetaucht lassen,
4. Emersion aus dem iodidhaltigen Elektrolyt bei entsprechendem Potential W .

Abbildung 5.5.6 zeigt die gemessenen PES-Übersichtsspektren der Probenzustände S1 bis S3 für Anregungsenergien von (a) $h\nu = 245$ eV, (b) $h\nu = 720$ eV, (c) $h\nu = 1040$ eV. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV können die Cu3s- (~ 120 eV), Cu3p- (~ 75 eV), I4d- (~ 50 eV) sowie die Valenzband-Emissionen in hoher Auflösung erhalten werden. Desweiteren befindet sich auch noch die CuM_{VV}-Auger-Emission (~ 180 eV) im detektierten Bereich (siehe Abbildung 5.3.5a). Nach einer Erhöhung der Anregungsenergie auf $h\nu = 720$ eV können ebenfalls die zuvor beschriebenen Emissionen beobachtet werden (Abbildung 5.5.6b). Zusätzlich befinden sich noch die I3d- (~ 621 eV), O1s- (~ 532 eV), und C1s-Emission (~ 285 eV) im detektierten Bereich.

5.5 Iodid auf Cu(100)

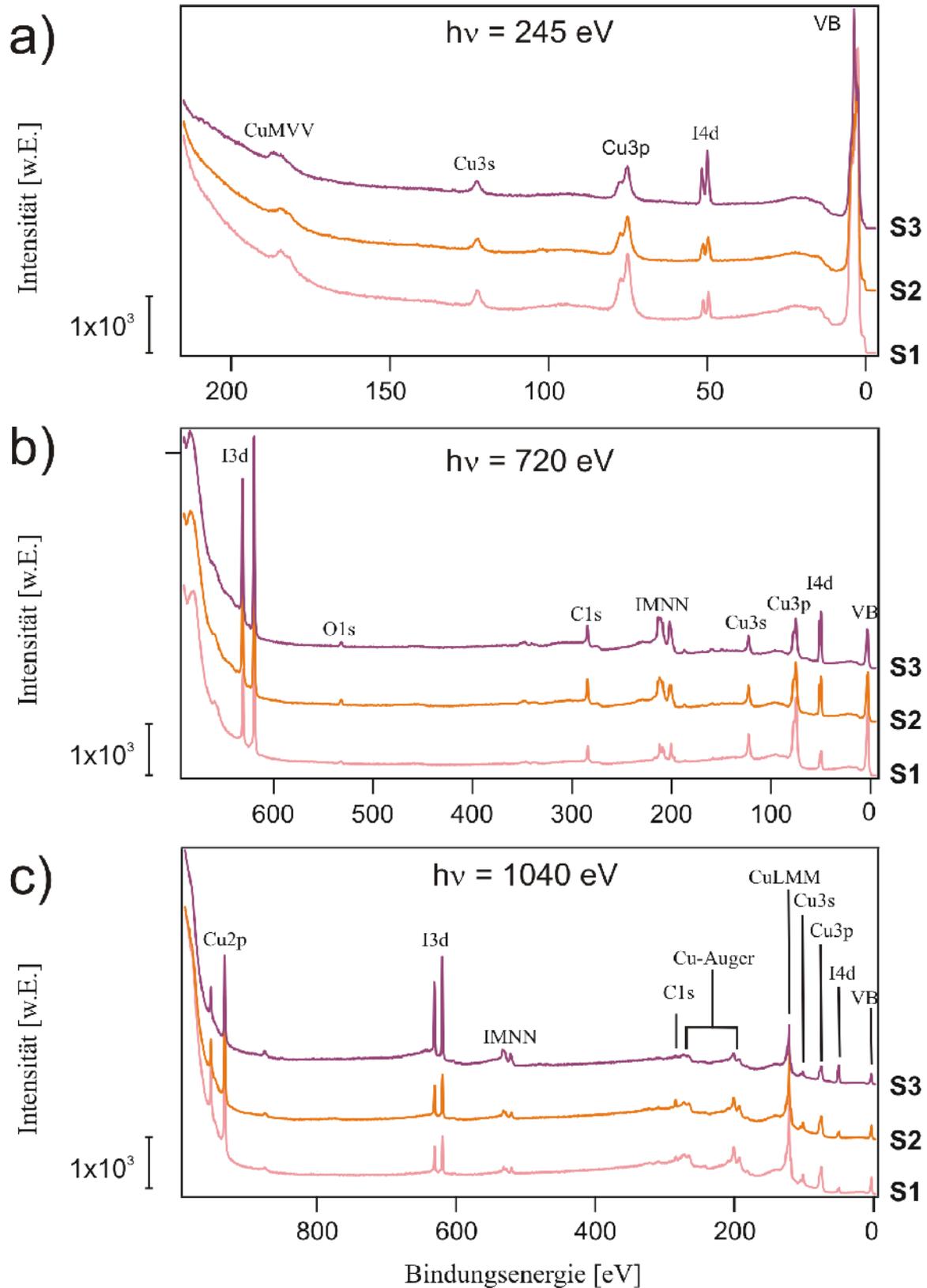


Abbildung 5.5.6: Übersichtsspektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245 \text{ eV}$; (b) $h\nu = 720 \text{ eV}$; (c) $h\nu = 1040 \text{ eV}$; S1: $W = +55 \text{ mV}$; S2: $W = +142 \text{ mV}$; S3: $W = +360 \text{ mV}$.

Die IMNN-Auger-Emission findet man in Abbildung 5.5.6b bei ~ 210 eV. In Abbildung 5.5.6c sind die Übersichtsspektren bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 1040$ eV dargestellt. Die Cu2p-Emission mit den $p_{3/2}$ - und $p_{1/2}$ -Übergängen ohne „shake-up“-Satelliten-Peaks wird bei Sauerstoffverbindungen als eindeutiges Indiz für Cu(I)-Ionen angesehen [Wan82]. In der Literatur wurde ein analoges Verhalten auch für Schwefelverbindungen berichtet [Bri80], bezüglich der Halogenide wurde keine davon abweichende Studien gefunden.

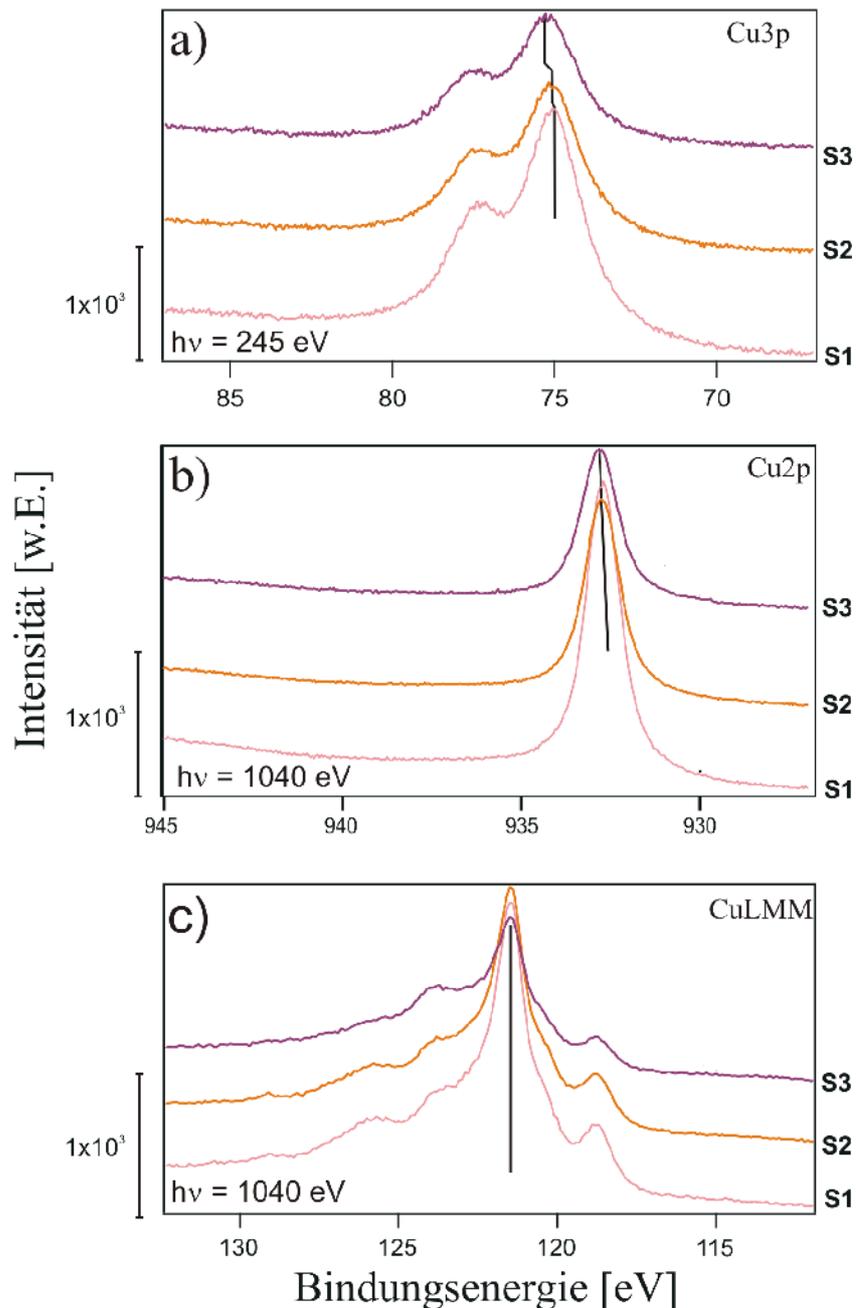


Abbildung 5.5.7: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche (a) Cu3p-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) Cu2p-Emission bei $h\nu = 1040$ eV, (c) CuLMM-Auger-Emission bei $h\nu = 1040$ eV, S1: $W = +55$ mV; S2: $W = +142$ mV; S3: $W = +360$ mV.

Bei genauer Analyse der Spektren des Valenzbands (Abbildung 5.5.8) erkennt man eine definierte Fermikante für alle Probenzustände S1 bis S3. Das Vorhandensein einer Fermikante nach der Abscheidung des 3-D-Kupferiodids ist ein Indiz für einen nicht geschlossenen Film, denn nur in vom 3-D-CuI-Film unbedeckten Bereichen können Emissionen aus dem Cu-Volumen erfolgen. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit den von Broekmann et al. [Bro06a] durchgeführten ECSTM-Studien. Hier wurde gezeigt, dass es sich bei den durch das ECSTM abgebildeten flachen Bereichen nach der Cu-Clusterbildung (vgl. Pfeile in Abbildung 5.5.5a) um Iodid aus der Monolage handelt. Man sieht aber bei allen Spektren eine starke Veränderung der Intensitätsverteilung innerhalb des d-Bandes bei 2.17 eV. Ein weiteres sehr interessantes Detail ist das Verschwinden des d-Band-Anteils (1) bei 2.88 eV und das Entstehen eines weiteren d-Bandanteils (2) bei 3.62 eV. Dieses Verhalten zeigt eindeutig eine Veränderung von metallischem Charakter (S1) zu kovalent gebundenen Cu-Spezies (S3).

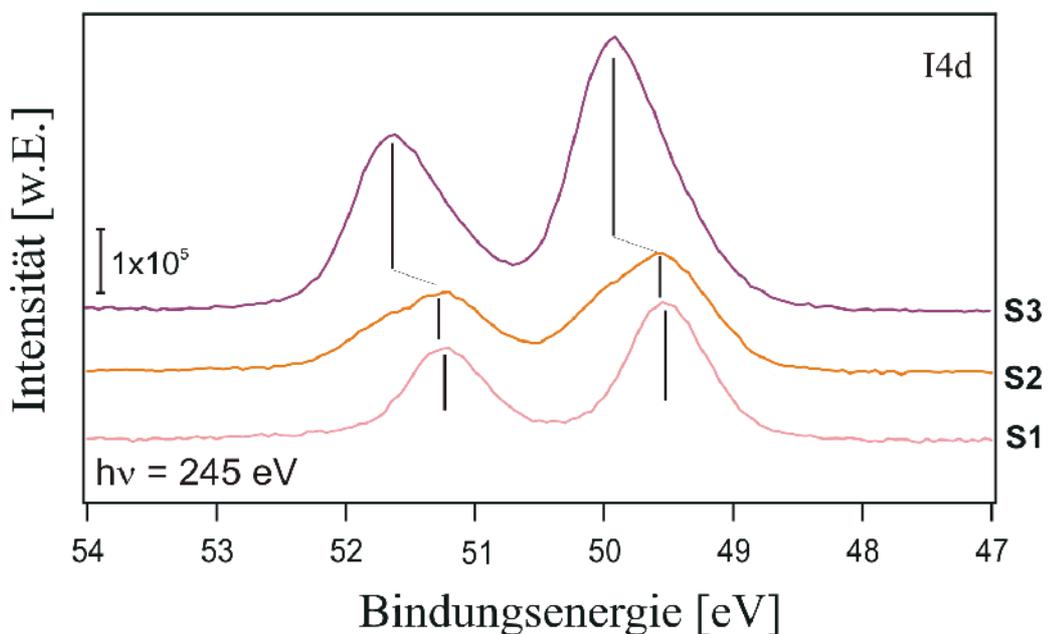


Abbildung 5.5.9: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche, I4d-Emission bei $h\nu = 245$ eV; S1: $W = +55$ mV; S2: $W = +142$ mV; S3: $W = +360$ mV.

Die I4d Spektren in Abbildung 5.5.9 hingegen zeigen ein Zweikomponentensystem, d.h. es sind mindestens zwei elektronisch verschiedene Iod-Spezies vorhanden.

Der Probenzustand S1 ist einkomponentig, d.h. das detektierte Dublet der I4d_{5/2}-Emission bei 49.55 eV und einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.7 eV (Komponente 1 in Abb. 5.5.9) lässt keine Unterscheidung zwischen Iodid in verschiedenen Adsorptionsplätzen der $c(5 \times 2)$ -Struktur zu.

Der Probenzustand S2 besteht eindeutig aus zwei Iod-Spezies. Der scheinbare Überschuss der detektierten Iod-Spezies 2 ist wieder durch das Messprinzip begründet, da das Emissionssignal der Iod-Spezies 1 (Abbildung 5.5.9) durch das darüberliegende 2-D-CuI gedämpft wird. Bei einem 2-D-CuI-Film sollten erwartungsgemäß die ehemals erste Iodidlage und das Iod aus dem CuI in einer etwa

5.5 Iodid auf Cu(100)

gleichen Größenordnung vorliegen. Der Probenzustand S3 wird von der Iod-Spezies zwei, mit einem $d_{5/2}$ -Signal bei 49.9 eV (Spin-Bahnaufspaltung ebenfalls 1.7 eV), dominiert.

Der Abbildung 5.5.10 zeigt eine Gegenüberstellung der I3d- und I4d-Spektren (Abbildung 5.5.10a/c), ergänzt um das, IMNN-Auger-Emissionsspektrum (Abbildung 5.5.10b).

In Abbildung 5.5.10a erkennt man bei dem I3d-Signal eine Verschiebung des $I3d_{5/2}$ um 0.45 eV von 619.4 eV (S1) nach 619.85 eV (S3). Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 11.5 eV. Die Spektren der

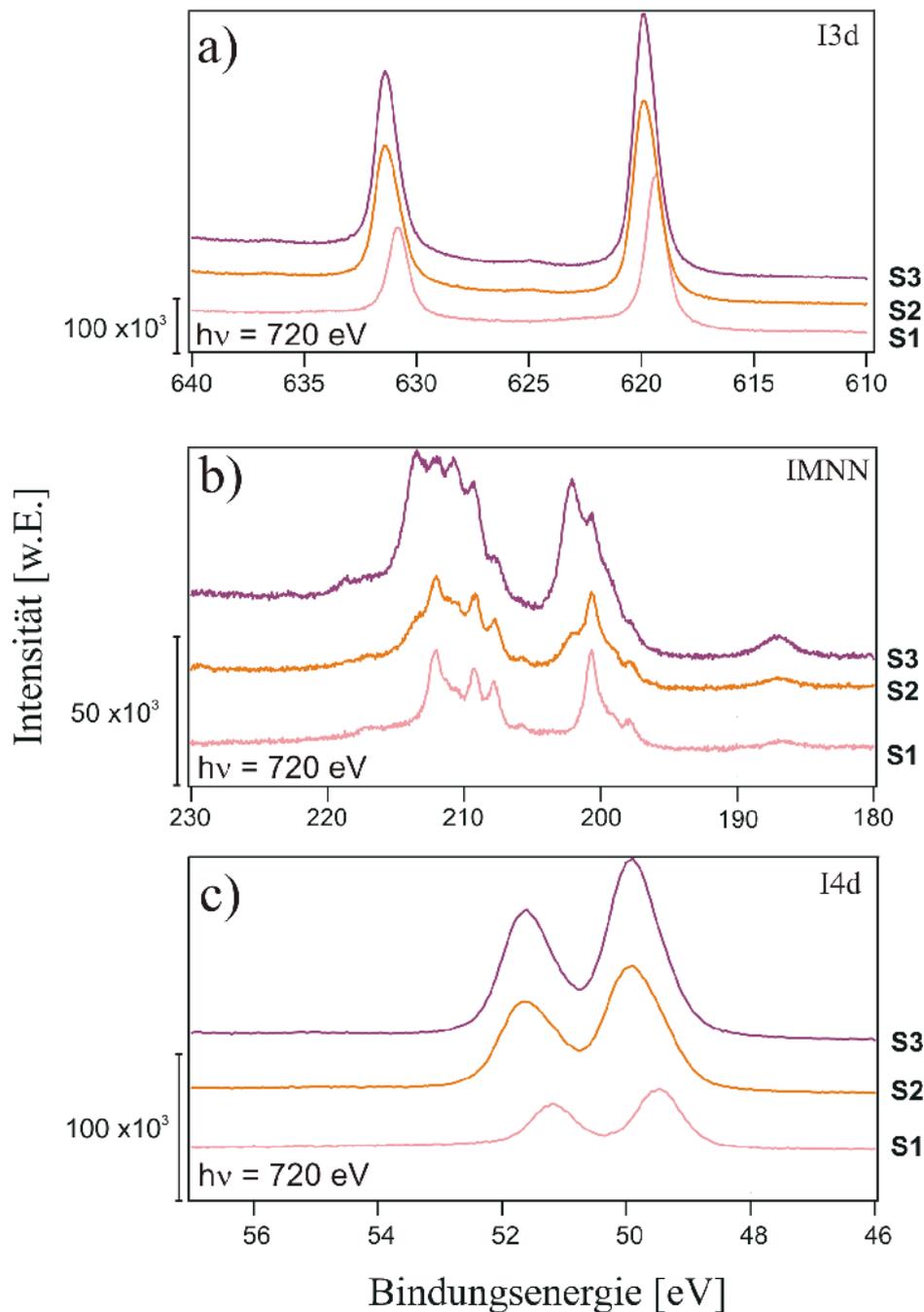


Abbildung 5.5.10: SXPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche (a) I3d-Emission bei $h\nu = 720$ eV, (b) IMNN- AUGER-Emission bei $h\nu = 720$ eV, (c) I4d-Emission bei $h\nu = 720$ eV; S1: $W = +55$ mV; S2: $W = +142$ mV; S3: $W = +360$ mV.

I4d-Emission (Abbildung 5.5.10c) zeigen dieselbe Verschiebung von 0.45 eV (das I4d_{5/2}-Signal verschiebt von 49.5 eV (S1) nach 49.95 eV (S3) Spin-Bahn-Aufspaltung = 1.7 eV). Die Spektren der IM₄N₄₅N₄₅-Auger-Emission (Abbildung 5.5.10b) vervollständigen das Bild, so zeigt sich auch hier eine weitere Iod-Spezies bei 213.65 eV (Spin-Bahn-Aufspaltung 11.5 eV) und der Verlust der Iodid/Cu(100)-Komponente bei 212.1 eV.

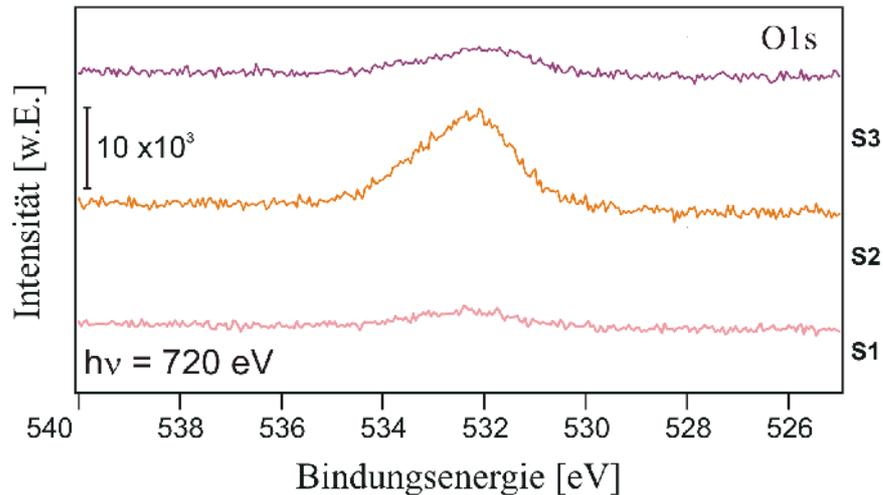


Abbildung 5.5.11: XPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; O1s-Emission bei $h\nu = 720$ eV; S1: $W = +55$ mV; S2: $W = +142$ mV; S3: $W = +360$ mV.

Das O1s-Emissionsspektrum (Abbildung 5.5.11) zeigt ein Signal bei 532.3 eV mit einer Schulter bei höherer Bindungsenergie, was auf koadsorbiertes Wasser schließen lässt. Für die Probenzustände S1 und S3 errechnet sich eine relative O1s Intensität⁷¹ von nur 1.4% der des I3d_{5/2}-Signals. Diese geringe Intensität der O1s-Emission beweist, dass es sich bei den iodidbedeckten Cu-Oberflächen um stark hydrophobe Oberflächen handelt. Bei der Probe S2 verbleibt mehr koadsorbiertes Wasser (relative Intensität 6%) nach der Emersion auf der Oberfläche. Auch hier zeigt der 2-D-CuI-Film eine deutlich erhöhte Affinität, Wasser zu adsorbieren (vgl. Kapitel 5.3C).

Es kann wieder mittels des in Abbildung 5.5.12 gezeigten Vergleichs der IM₄N₄₅N₄₅-Auger-Emissionsspektren von S1 und S2 gezeigt werden, dass der Probenzustand S3 keine weitere, zusätzliche Iod-Spezies beinhaltet. Dazu wurde durch Bildung eines Differenzspektrums aus dem Auger-Emissionsspektrum von S2 (Abb. 5.5.12-S2) und dem, durch Dämpfung entsprechend niedriger gewichteten⁷², Spektrum von S1 (Abb. 5.5.12-S1) ein neues Spektrum erzeugt. Das so erhaltene Spektrum (Abb. 5.5.12) entspricht in seinen Charakteristika dem des Probenzustandes S3 (Abb. 5.5.12-S3) und wird als weiteres eindeutiges Indiz für die Bildung eines kovalent gebundenen CuI innerhalb der 3-dimensionalen CuI-Phase (vgl. auch Abbildung 5.3.9) angesehen. Ein Intensitätsabgleich, d.h. eine Multiplikation des erhaltenen Differenzspektrums mit einem Faktor 4.15, ergibt das in Abbildung 5.5.12 gezeigte Spektrum S3.

71 Unter Berücksichtigung der jeweiligen Wirkungsquerschnitte (Iod, Sauerstoff)

72 Multiplikation mit einem Faktor 0.7

5.5 Iodid auf Cu(100)

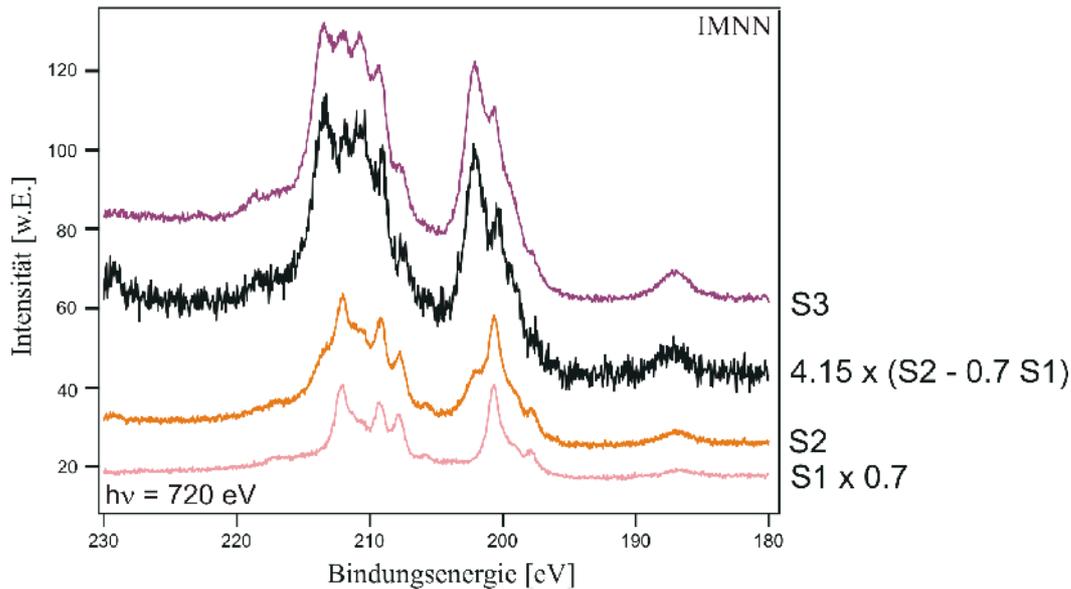


Abbildung 5.5.12: Vergleich der $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionspektren ($h\nu = 720 \text{ eV}$) – Simulation des $IM_4N_{45}N_{45}$ -Auger-Emissionspektren für S3 mit Hilfe eines Differenzspektrums aus S2 und $0.7 \times S1$; S1: $W = +55 \text{ mV}$; S2: $W = +142 \text{ mV}$; S3: $W = +360 \text{ mV}$.

Abbildung 5.5.13 zeigt die Zerlegung der I4d-Spektren (Anregungsenergie $h\nu = 720 \text{ eV}$) für die Probenzustände S1 bis S3. Ein genauer Vergleich der Spektren und der in Tabelle 5.5.1 dargestellten Ergebnisse ergibt, wie auch schon zuvor bei der Analyse der IMNN-Auger-Emissionen (Abbildung 5.5.12) gesehen, dass es sich bei den 2-D-CuI-Filmen (S2) und den 3-D-CuI-Filmen (S3) eindeutig um Systeme bestehend aus zwei Iod-Spezies handelt. Der Emissionsenergie der Iod-Spezies 1 ($h\nu = 49.48 \text{ eV}$) wurde für die Entfaltung konstant gehalten. Es ergeben sich folgende Intensitäten für die Iod-Spezies 1: 40300 (S1), 31000 (S2) entsprechend 0.77 Adsorbatlagen und 31900 (S3) Diese Werte entsprechen einer detektierten Iod-Adsorbatlage der Iodspezies1 für S1, einer Detektion von 77% der Iodspezies 1 der ersten Adsorbatlage für S2 und einer Detektion von 79% der Iodspezies 1 in Adsorbatlagen für S3.

Der Probenzustand S1 resultiert aus der I4d-Emission einer einzelnen Iod-Spezies (Iod-Spezies 1). Das Maximum der $I4d_{5/2}$ -Emission befindet sich bei 49.48 eV . Ein Vergleich mit Literaturdaten [Bri85] zeigt, dass es sich hier um spezifisch adsorbiertes Iod handelt.

Nach der Bildung eines 2-D-CuI-Films (S2) erhält man ein zweikomponentiges I4d-Emissionsspektrum. Hier kann ein Maximum der $I4d_{5/2}$ -Emission für eine Iod-Spezies 2 (BE2) bei 49.98 eV (S2) nach der Entfaltung gefunden werden. Dieser Emissionswert entspricht dem eines ideal, kovalent gebundenen Iods [Bri85]. Die Intensität des für die Entfaltung bei 49.48 eV konstant gehaltenen I4d-Emissionssignals der Iod-Spezies 1 ist deutlich gedämpft. Es lässt sich ein Dämpfungsfaktor von 0.769 für die Intensität der Iod-Spezies 1 nach dem Aufwachsen des 2-D-CuI-Films berechnen. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass die spezifisch adsorbierte Iod-Spezies der Monolage selbst nach Aufwachsen des 2-D-CuI-Films intakt bleibt.

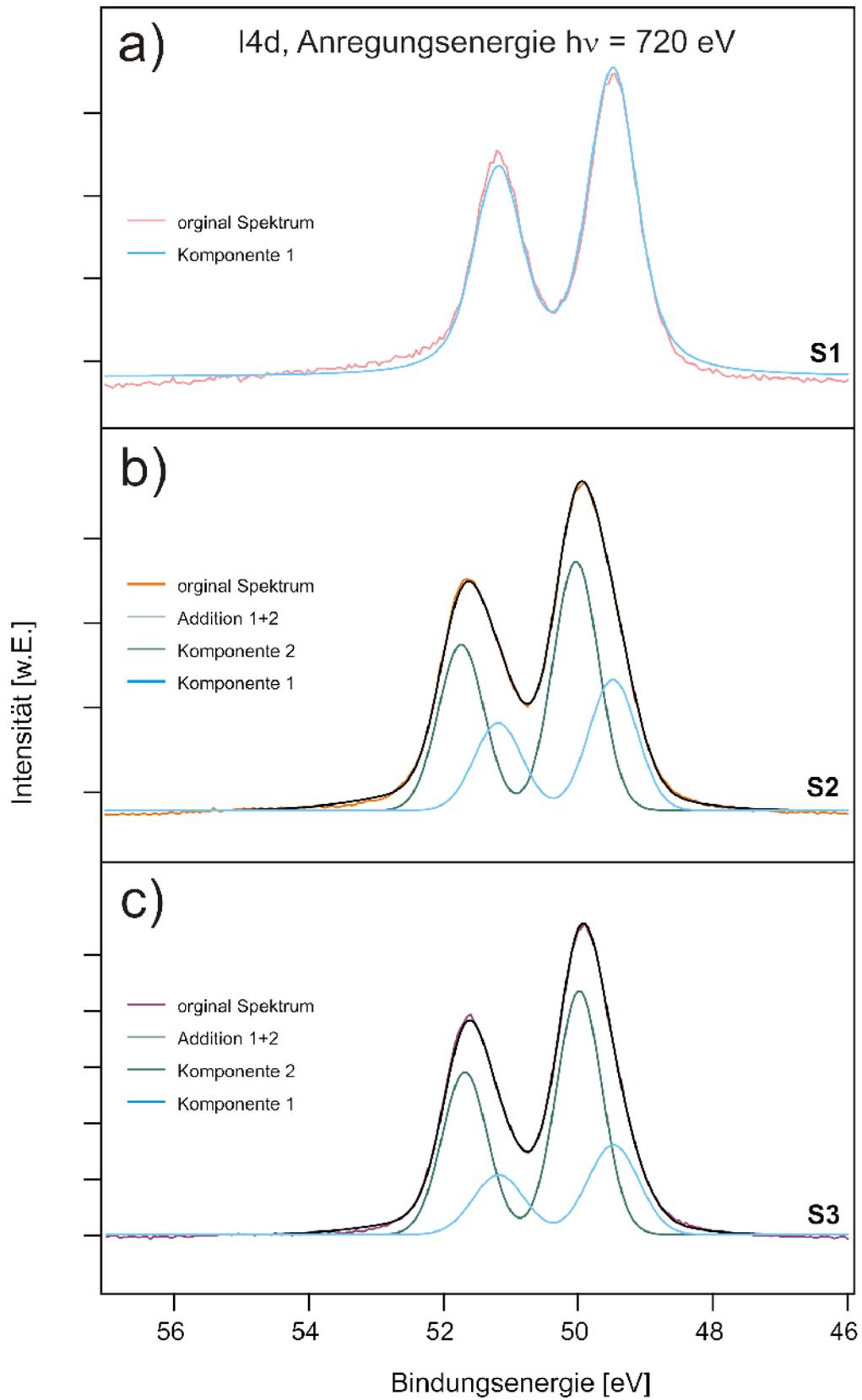


Abbildung 5.5.13: Entfaltung der I_{4d} SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3; S1: $W = +55$ mV; S2: $W = +142$ mV; S3: $W = +360$ mV.

5.5 Iodid auf Cu(100)

Koeffizienten	S3 I4d	S2 I4d	S1 I4d
Komponente 1 (K1)[eV]	49.4835	49.48	49.48
Intensität K1	40315	31015	31895
Komponente 2 (K2)[eV]	0	50.0292	49.9845
Intensität K2	0	58966	86882
I_{K1}/I_{K2}	0	1.9012	2.7242
ΔE [eV]	0	0.5492	0.5045
Gaussweite = 0.7; Lorentzweite = 1.12 Spin-Bahnaufspaltung = 1.7 eV; Aufspaltungsverhältnis = 0.667			

Tabelle 5.5.1: Ergebnisse der Zerlegung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3.

Des Weiteren zeigt sich, dass es sich bei dem Iod aus dem terminierenden CuI-Film um kovalent gebundenes Iod handelt. Für den Probenzustand S3 erhält man ein dem Probenzustand S2 analoges Verhalten bezüglich der im PES-Experiment detektierten I4d-Spezies. Das Maximum der I4d_{5/2}-Emission der Iod-Spezies 2 befindet sich hier ebenfalls bei 49.98 eV (S3) entsprechend einer ideal, kovalent gebundenen Iodspezies [Bri85]. Der Unterschied zu dem Probenzustand S2 besteht lediglich in den Intensitätsverhältnissen. Diese sind zu Gunsten des kovalent gebundenen Iods verschoben. Aber auch hier bleibt die Adsorbatschicht (spezifisch adsorbiertes Iod auf Cu(100)) erhalten.

Es kann mittels PES-Experimenten nicht zwischen Iod aus dem 2-D- und Iod aus dem 3-D-CuI-Film unterschieden werden. Sehr wohl wird aber für alle Probenzustände eine intakte Iodadsorbatphase gefunden, die trotz der Bildung einer 2-D- bzw. 3-D-CuI-Phase unverändert bleibt, d.h. es findet keine Reaktion der Adsorbatphase mit der CuI-Volumenphasen statt⁷³. Die CuI-Phase wächst auf einer spezifisch adsorbierten Iodphase auf und nicht direkt auf dem Kupfer. Dieses Verhalten läßt sich nur über eine sehr starke Wechselwirkung zwischen dem metallischen Cu und Iod erklären.

⁷³ Eine freiliegenden Iodadsorbatphase kann bei den gewählten Präparationsbedingungen ausgeschlossen werden.

5.5.4 LEED

Bei der Untersuchungen der Probenzustände S1 bis S3 mittels LEED konnten nur für die Monolage Iodid auf der Cu(100)-Oberfläche aussagekräftige LEED-Bilder erhalten werden.

Abbildung 5.5.14 zeigt zwei repräsentative LEED-Bilder bei Energien von 91 eV (a) und 124 eV (b) sowie ein berechnetes reziprokes Gitter welches dem experimentellen Ergebnis entspricht [Hov02].

Der Vergleich der Winkel und der Abstandsverhältnisse ergibt einen Winkel Φ von 90° zwischen den Vektoren $a_s = 0.5112$ nm und $b_s = 0.7668$ nm der Überstruktur.

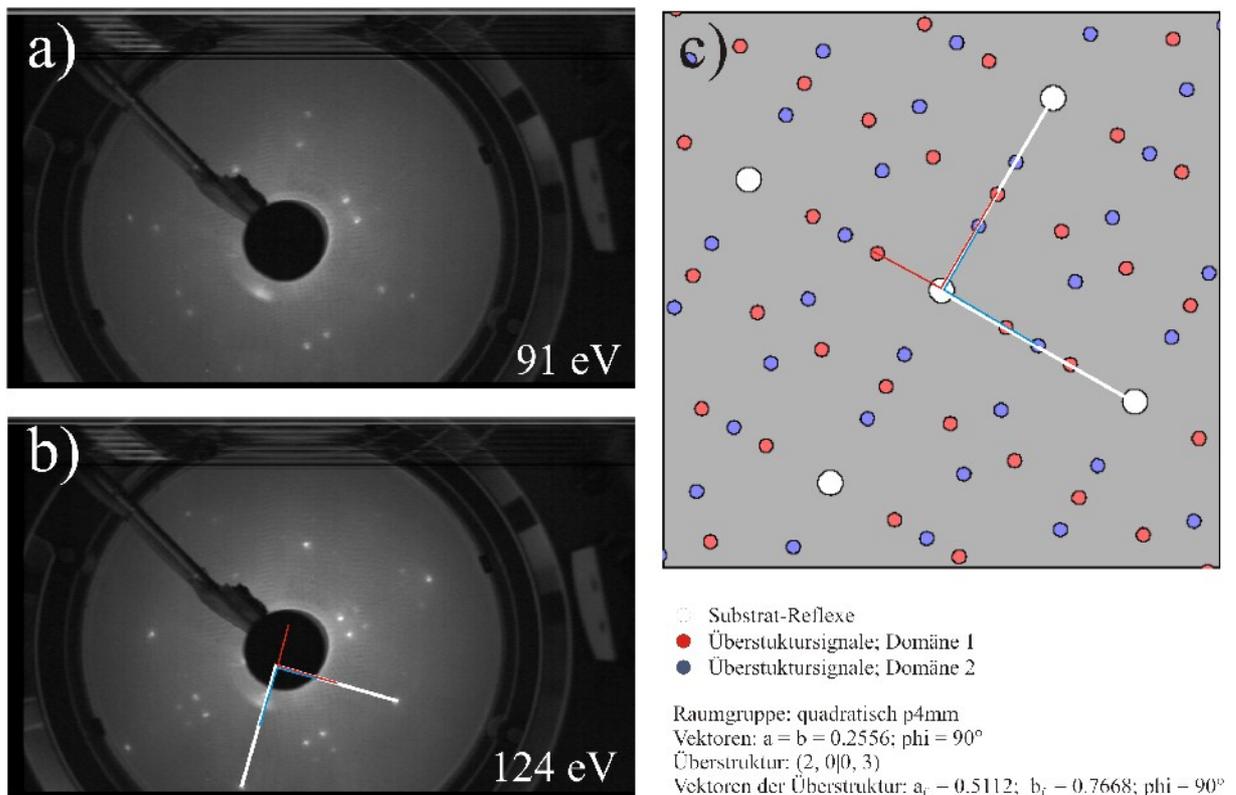


Abbildung 5.5.14: LEED-Bilder einer iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche (a) $E = 91$ eV; (b) $E = 124$ eV; (c) Simulation einer $c(3 \times 2)$ -Überstruktur [Hov 02].

Diese Ergebnisse deuten auf eine $c(3 \times 2)$ -Struktur der Iodid(mono)lage auf Cu(100) hin. Die Diskrepanz zwischen den in Lösung erhaltenen Strukturdaten ($c(5 \times 2)$ -Iod-Phase⁷⁴) und der bei LEED beobachteten $c(3 \times 2)$ -Struktur kann durch Strahlungseinfluss erklärt werden. Um dieses Phänomen weiter zu verifizieren, wurde eine zeitaufgelöste Serie von LEED-Bildern im Zeitraum von 0 bis 180 s aufgezeichnet (Abbildung 5.5.15) in deren Verlauf das Entstehen der hochgeordneten $c(3 \times 2)$ -Struktur beobachtet wurde. Nach Deposition einer Monolage Iod auf der Cu(100)-

74 Die $c(5 \times 2)$ Iod-Phase wird sowohl bei ECSTM, als auch bei SXRDMessungen erhalten

5.5 Iodid auf Cu(100)

Oberfläche bei einem Arbeitspotential von $W = +55$ mV und anschließender trockener Emersion findet man ein diffuses, nur Substratsignale enthaltendes LEED-Bild (Abbildung 5.5.15a). Bereits nach 30 Sekunden sind die ersten Überstrukturreflexe einer $c(3 \times 2)$ -Struktur zu erkennen (Abbildung 5.5.15b). Im weiteren zeitlichen Verlauf des Experiments heilt die Oberfläche unter Strahlungseinfluss aus.

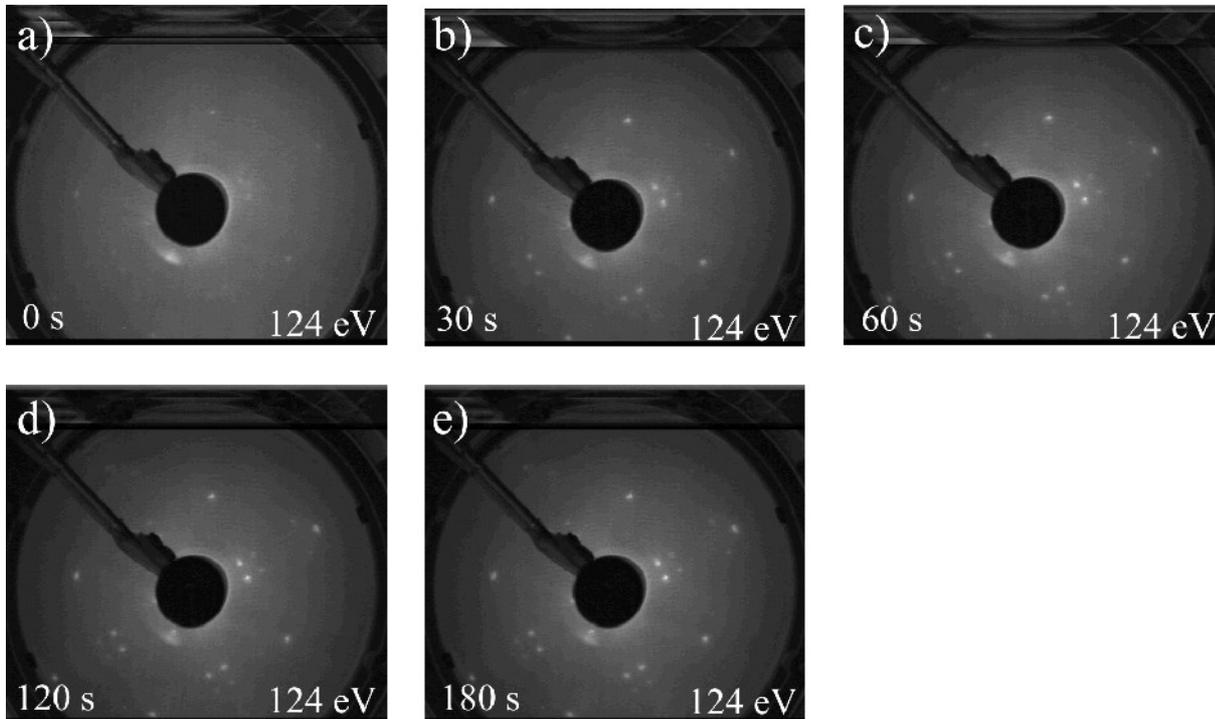


Abbildung 5.5.15: LEED-Bilder einer iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche $E = 124$ eV nach (a) 0s; (b) 30s; (c) 60s; (d) 120s; (e) 180s.

Die Strukturänderung bzw. die Diskrepanz zwischen in-situ- und ex-situ-Experimenten kann verschiedene Ursachen haben. Als augenscheinlichste Ursache kann ein Strahlungsschaden während des LEED-Experiments angesehen werden, d.h. bedingt durch den Elektronenstrahl dampft Iod von der Cu(100)-Oberfläche ab, bis man letztendlich zu einer unter diesen Bedingungen tabilen (3×2) -Iodüberstruktur gelangt. Eine andere Möglichkeit besteht in einer Strukturänderung während der Emersion. Dieses könnte man als Emersions-Artefakt bezeichnen. In diesem Fall würde die Strukturänderung auch von einem Strahlungsschaden begleitet.

Der genaue Mechanismus der Umstrukturierung einer $c(5 \times 2)$ -Iod-Phase in die während des LEED-Experiments entstehende $c(3 \times 2)$ -Iodüberstruktur ist nicht bekannt. Abbildung 5.5.16 zeigt ein Hartkugelmodell beider, aus den Messungen bekannten Iod-Adsorbatphasen. In der linken Hälfte erkennt man die im ECSTM [Bro06a] genau untersuchte $c(5 \times 2)$ -Iod-Phase. Andryshechkin et al. [And04] berichten ebenfalls über eine $c(5 \times 2)$ -Iod-Phase, allerdings wurde diese im UHV präpariert. Bei den hier durchgeführten Studien an elektrochemisch präparierten Iodidfilmen auf Cu(100) zeigt

sich ein anderes Bild als das bisher aus der Literatur bekannte. Unabhängig von der zuvor elektrochemisch präparierten Oberfläche erhält man im LEED-Experiment immer dieselbe, hochgeordnete $c(3 \times 2)$ -Iodüberstruktur (rechte Hälfte in Abbildung 5.5.13).

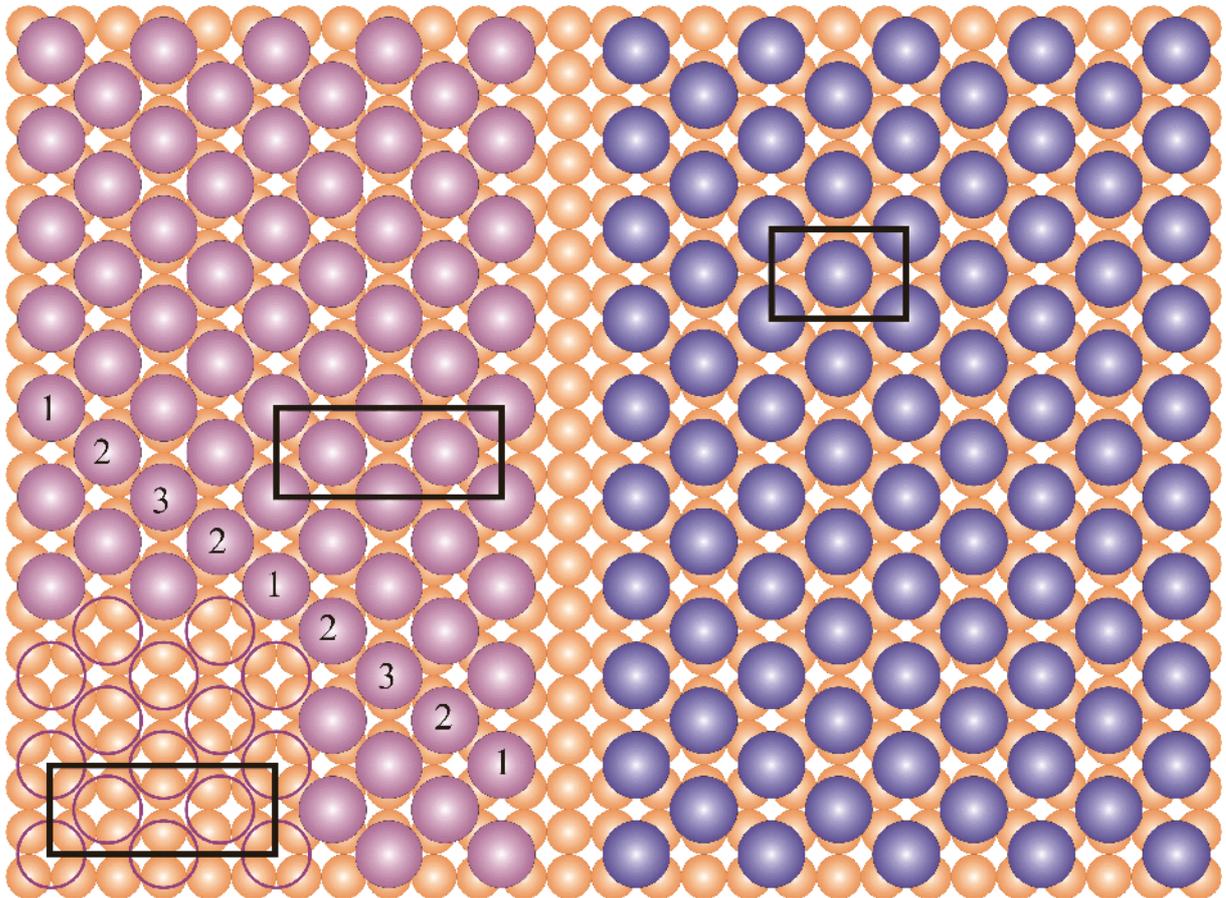


Abbildung 5.5.16: Hartkugelmodelle einer (a) dichtgepackten $c(5 \times 2)$ -Iod-Phase (linke Bildhälfte); (b) geringere Bedeckung bei $c(3 \times 2)$ -Iodüberstruktur (rechte Bildhälfte).

5.5.5 In-situ Röntgenbeugung

Da sich bei positiveren Arbeitspotentialen als +95 mV auf Grund einer anodischen Kupferauflösung 2-D- und 3-D-CuI-Phasen bilden, wurde dieser Potentialbereich bei der Durchführung der SXRD-Experimente strikt vermieden. Für die im folgenden präsentierten SXRD-Messungen wurde ein Arbeitspotential W eingestellt, das sich kurz vor Beginn der anodischen Stromwelle P1 (Abb. 5.5.1) befindet. Unter diesen Bedingungen erwartet man eine Iodidsättigungsbedeckung von $\Theta = 0.44$ ML mit einer $c(p \times 2)$ -Überstruktur mit $p = 2.5$.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells war mittels Röntgenbeugungsexperimenten möglich. Die Ergebnisse der SXRD-Messungen zeigen klar die Bildung einer hochgeordneten, kommensurablen $c(5 \times 2)$ -I-Phase an. Die erhaltenen SXRD-Daten sind in Abbildung 5.5.17 dargestellt.

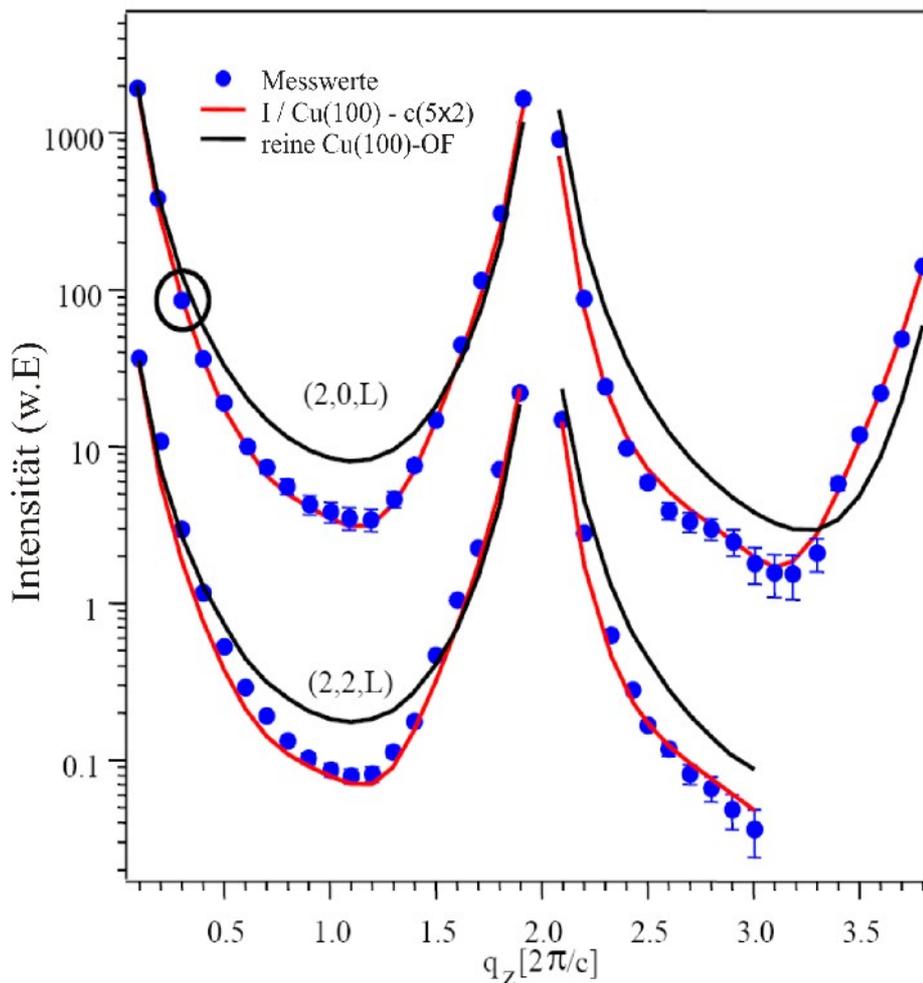


Abbildung 5.5.17: Auftragung der Intensitätsverteilung der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs bei einem Arbeitspotential $W = +95$ mV. Die blauen Kreise entsprechen den experimentell ermittelten Intensitätswerten. Die durchgezogene rote Linie entspricht dem Ergebnis des besten Fits (Modell der OF in Abbildung 5.5.15). Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einer berechneten Intensitätsverteilung für eine unbedeckte, relaxierte Cu(100)-Oberfläche im Vakuum.

Die zu der Messung gehörenden Fit-Ergebnisse befinden sich in Tabelle 5.5.2. Es ergibt sich eine Fehlanpassung von nur 9.4%. Unter „Bedeckung“ wird der maximal erlaubte Wert der Oberflächenbedeckung als Startbedingung der Fitroutine (hier: $\Theta = 0.5$ ML) angegeben.

Das Vorhandensein der zuvor erwähnten weniger dicht gepackten Iod-Phasen [Bro02][Hom03][And02][And03] kann auf Grund der Beugungsdaten ausgeschlossen werden. Die besten Anpassungen dieser Iodphasen⁷⁵ ergeben nach der Berechnung des quadratischen Fehlers (Gleichung 5.4.1) eine Fehlanpassung von +14 bis +25%.

Die im Folgenden präsentierte Strukturverfeinerung basiert auf der gezielten Optimierung der internen Struktur einer $c(5 \times 2)$ -I Einheitszelle mit P2mm Symmetrie. Die Fit-Parameter des Strukturmodells beinhalten die Cu-I Bindungsabstände, den Abstand der Cu-Lagen in den ersten Volumenlagen, die Rauigkeit, die jeweiligen Bedeckungen sowie die laterale Verschiebung der Iodatome entlang der [100]-Richtung⁷⁶.

Ergebnisse der SXRD-Experimente: I/Cu(100): $c(5 \times 2)$ in 1mM KI Arbeitspotential $W = +95$ mV			
[Å]	$d_{\text{ad-atom-Cu}}$	Cu- d_{12}	Cu- d_{23}
d-Abstand [c/2]	I(3): 1.19 (6) I(2): 1.04 (6) I(1): 0.94 (6)	0.97 (4)	1.02 (2)
laterale Verschiebung [Å]	0.21 (4)	-	-
Bedeckung [ML]	0.5 (1)	1.0	1.0
σ_{RMS} [Å]	4.3 (2)		
Datensätze	67		
$R_w(\text{Log}_{10}(\text{I}))$	9.4%		

Tabelle 5.5.2: Ergebnisse der SXRD-Experimente für I/Cu(100)- $c(5 \times 2)$ in 1 mM KI für ein Arbeitspotential von $W = +95$ mV

In Abbildung 5.5.18 sind sowohl die Seitenansicht als auch die Draufsicht des auf den Beugungsdaten basierenden Modells gezeigt. Hochaufgelöste STM-Bilder der Sättigungs-Iodid-Struktur deuten schon auf eine geringfügige laterale Verzerrung hin (Abbildung 5.5.3a/b) [Bro02][Hos03][Bro06]. Damit muss das ursprüngliche Strukturmodell ($c(p \times 2)$ -Überstruktur mit $p = 2.5$), das auf einer gleichmäßigen Expansion einer $c(2 \times 2)$ -Elementarzelle beruht, modifiziert werden.

Wenn man während der Fit-Routine die Parameter des Iods frei (in den durch das ECSTM gegebenen

⁷⁵ $p(2 \times 2)$, $c(6 \times 2)$, $c(8 \times 2)$

⁷⁶ Auf Grund der reduzierten Symmetrie der Adsorbatlage von P4mm zu P2mm müssen zwei Rotationsdomänen berücksichtigt werden. Dieses wird gewährleistet durch die Implementierung eines inkohärenten Mittelwertes über alle erhaltenen Intensitäten.

5.5 Iodid auf Cu(100)

Wertebereichen) variiert, so wandert das Iod vom ursprünglichen Zentrum der $c(p \times 2)$ -Elementarzelle (Zwischengitterplatz) in Richtung energetisch günstigerem Vierfachmuldeplatz (gekennzeichnet durch die gepunkteten und durchgezogenen Kreise in Abbildung 5.5.18). Dieser Bruch der Symmetrie verursacht eine weitere Vergrößerung der Elementarzelle.

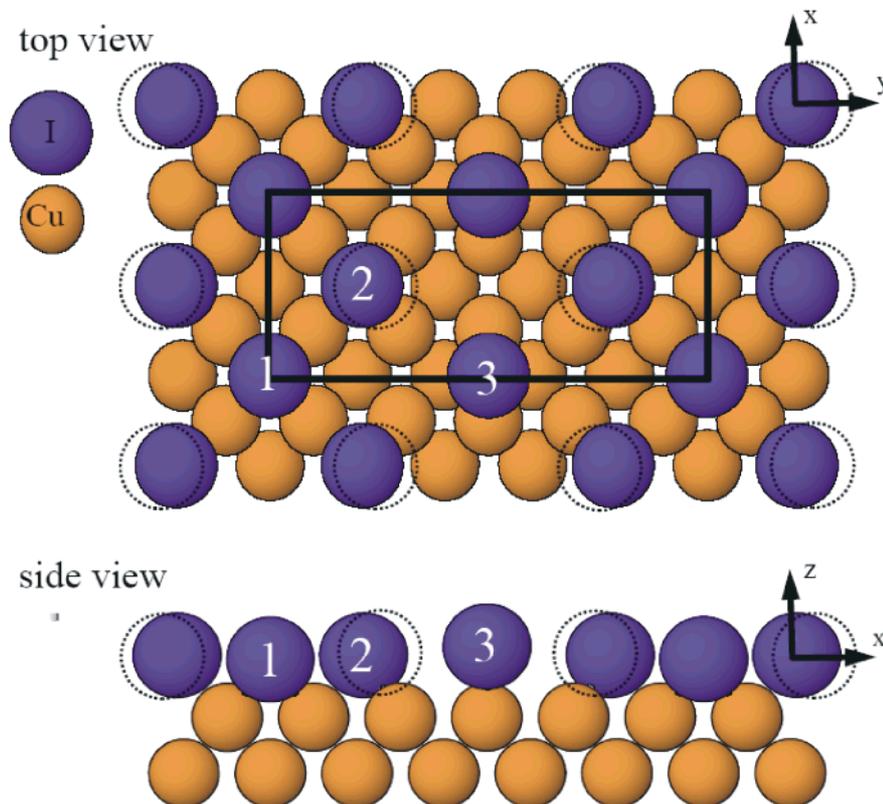


Abbildung 5.5.18: Seiten- und Oberflächenansicht eines Cu(100)- $c(p \times 2)$ -Iod-Modells. Das eingezeichnete Rechteck zeigt die Elementarzelle einer $c(5 \times 2)$ -Iod-Phase. Die gepunkteten Kreise zeigen die Adsorptionsplätze des Iods vor der Datenanpassung. Die Zahlen 1, 2 und 3 bezeichnen Iod-Atome in verschiedenen Adsorptionsplätzen (Vierfachmulden- (1), Zwischengitter- (2) und Brückenplatz (3)).

Dadurch verbessert sich der Wert der quadratischen Abweichung um 6%-Punkte auf 9.4%. Die Startbedingungen der Fit-Routinen zur Strukturverfeinerung verlangen ein Maximum an Symmetrie. Dieses wird realisiert durch Iodatome in Zwischengitterplätzen (gepunktete Kreise in Abbildung 5.5.18) mit den Atompositionen $(x,y) = (0.25, 0.5)$. Die ECSTM- und SXR-Daten zeigen aber, dass sich das Iod nicht auf dieser Position befinden kann, sondern deutlich im näheren Bereich der vierfach Mulde zu finden ist, was eine x -Komponente von 0.2 zur Folge hätte. Im Endeffekt führt die Fit-Routine zu einem x -Wert von 0.216(4), der seinerseits zwischen dem der Startparameter und dem der Vierfach-Mulde liegt. Die Tatsache, dass das Iodatome (Nr. 2 in Abbildung 5.5.18) nicht den vierfach Muldenplatz mit $x = 0.2$ erreichen kann, begründet sich aus der Verringerung des Abstandes zum

nächsten Iodatome (Nr. 1 in Abbildung 5.5.18) auf 3.61 \AA ⁷⁷, der allerdings für Iod zu gering ist. Der Abstand zwischen (1) und (2) nach der Fit-Routine ist mit 3.81 \AA deutlich größer als der zuvor beschriebene Abstand im Falle einer Verschiebung des Iods in die vierfach Mulde. Obwohl der in dieser SXR-Untersuchung gefundene Iod-Iod-Abstand der geringste ist, den man bisher für CuI-Phasen gefunden hat, befindet er sich noch immer in der richtigen Größenordnung.

Nachdem man ein schlüssiges Modell zur *inplane*-Struktur der $c(5 \times 2)$ I-Phase auf Cu(100) aufgestellt hat, muss zur vollständigen Beschreibung auch die *out-of-plane*-Struktur exakt bestimmt werden. Dazu werden die Abstände der ersten drei Lagen einschließlich der Iodadsorptionsphase in die Fit-Routine der Strukturanpassung implementiert. Ein gravierendes Problem bei dieser Vorgehensweise stellen die unterschiedlichen Adsorptionsplätze des Iods dar⁷⁸, da man nicht von einer einfachen Kupferlage ausgehen kann, die anschließend mit Iod besetzt wird. Um die Anzahl der Parameter für die Strukturanpassung gering zu halten, aber dennoch ein physikalisch sinnvolles und vertrauenswürdigeres Strukturmodell zu erhalten, wurden folgende Einschränkung gemacht: Es wird postuliert, dass sich Iodatome auf der Cu(100)-Oberfläche wie Hartkugeln verhalten, was eine einheitliche Bindungslänge zwischen Iod und Cu bedingt. Mit dieser Modellvorstellung kann ein Bindungsabstand von $2.51(7) \text{ \AA}$ zwischen Kupfer und Iod berechnet werden. In der unteren Hälfte von Abbildung 5.5.18 ist die Seitenansicht des zuvor berechneten Strukturmodells dargestellt. Die genaue Analyse der erhaltenen Strukturparameter ergibt, im Gegensatz zu chloridbedeckten Cu(100)-Oberflächen (dort kommt es zu einer Aufweitung des Cu-Lagen-Abstands), eine Verringerung des Lagenabstands der ersten beiden Kupferlagen um 3% relativ zum idealen Kupferabstand im Volumen für eine iodbedeckte Cu(100)-Oberfläche. In der Literatur wurde auch schon für das System Brom auf Pt(111) eine ähnliche Einwärts-Relaxation der ersten Metalllagen nach erfolgter Adsorption beschrieben [Luc96]. Im Gegensatz zu den ersten beiden Kupferlagen, die eine Verringerung des Lagenabstandes zeigen, wird der Lagenabstand für die Kupferlagen zwei und drei um 2% vergrößert. Eine Erweiterung des Parametersatzes auf mehr als drei Lagen oberhalb des Kupfervolumens verbessert die Güte der aus der Fit-Routine erhaltenen Strukturparameter nicht.

⁷⁷ Dieser Iod-Iod Abstand wäre in dieser Anordnung um 19% geringer als der im Marshit, der häufigsten CuI-Phase mit zinkblendenartiger Struktur unter Normalbedingungen.

⁷⁸ Adsorptionsplätze des Iods innerhalb der $c(p \times 2)$: On-top-, Brücken- und quasi Brückenplätze

5.6 Sulfid auf Cu(100)

5.6.1 Elektrochemische Charakterisierung

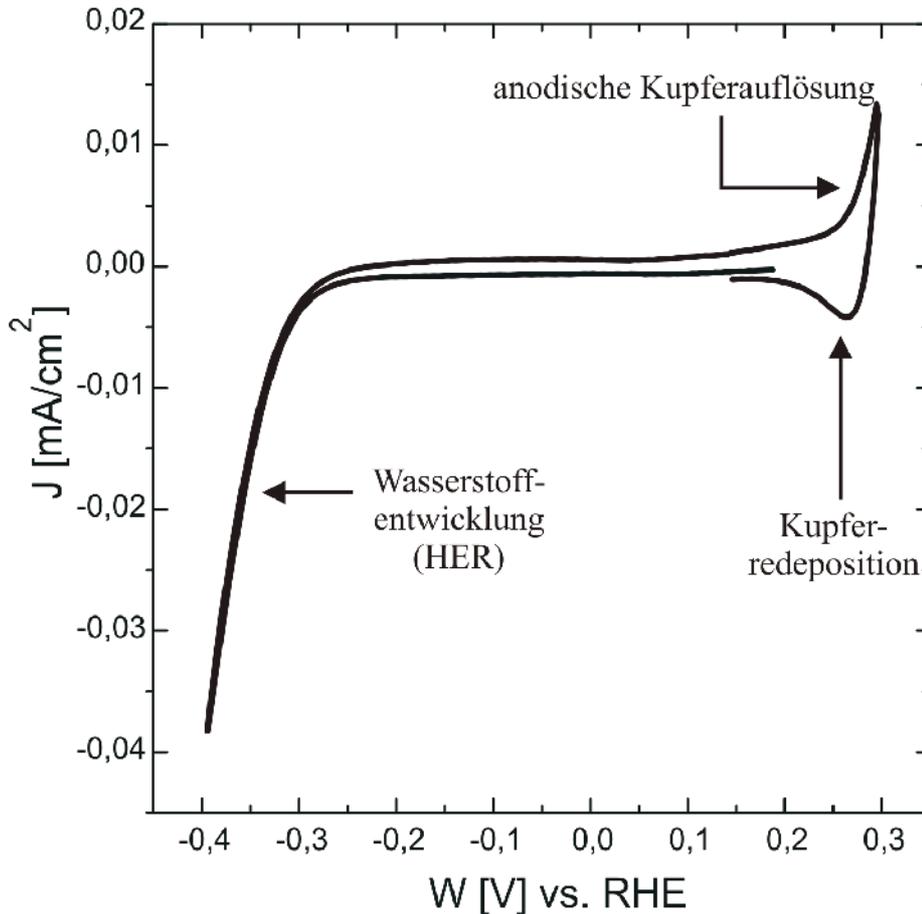


Abbildung 5.6.1: Zyklisches Voltammogramm eines Cu(100)-Einkristalls in 5 mM H₂SO₄.

Abbildung 5.6.1 zeigt ein typisches zyklisches Voltammogramm eines Cu(100)-Einkristalls in 0,5 mM Schwefelsäure. Das CV wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s aufgenommen. Es zeigt drei wichtige Merkmale. So erkennt man bei negativen Potentialen ab etwa -300 mV die einsetzende Wasserstoffentwicklung (kathodischer Lauf). Im anodischen Rücklauf erkennt man den Beginn der Kupferauflösung bei etwa +180 mV. Nach Passieren des Potentialumkehrpunkts ist im kathodischen Lauf der Peak der Kupferreposition (+250 mV) zu erkennen. Diese Aufnahme des zyklischen Voltammogramms in Schwefelsäure dient der Prüfung der Oberflächenreinheit vor dem anschließenden Elektrolytaustausch gegen einen Schwefelsäure/Natriumsulfid Mischelektrolyten.

Bei den Messungen der Sulfidadsorbatphasen auf der Cu(100)-Oberfläche wurde entgegen der bisher

geschilderten Versuchsdurchführung **nicht** die RHE, sondern eine interne **Ag/AgS-Elektrode**⁷⁹ verwendet.

Da die entsprechenden Phasenübergänge des Sulfids auf der Cu(100)-Oberfläche im Gegensatz zur Cu(111) nicht reversibel sind, lässt sich kein CV für Cu(100)/S im Schwefelsäure/Natriumsulfid Mischelektrolyt aufzeichnen⁸⁰. Die Adsorption von Sulfid auf der Cu(100)-Oberfläche verursacht eine verminderte Reaktivität der Elektrode in Bezug auf die Wasserstoffentwicklung. Als Resultat erkennt man eine deutliche Verschiebung der Wasserstoffentwicklung zu stark negativen Potentialen.

Spänig [Spa04] berichtet von einer $p(2 \times 2)$ -Struktur bei sehr negativen Potentialen ($W < -770$ mV). Die Bedeckung ergibt sich zu $\theta = 0.25$ ML. Je nach Sulfidkonzentration im Elektrolyt steht diese $p(2 \times 2)$ -Sulfidstruktur in Konkurrenz zu einer $c(6 \times 2)$ -Struktur ($\theta = 0.33$ ML).

Die $c(6 \times 2)$ -Struktur hingegen kann ohne weiteres als reine Phase hergestellt und untersucht werden. Eine Potentialveränderung hin zu positiven Potentialen führt zur Bildung von verschiedenen Sulfid-Rekonstruktionen (α -, β -, γ -Phase). Diese können als Oberflächenkupfersulfidschicht, resultierend aus einer Reaktion des Adsorbats mit der Kupfersubstratoberfläche, angesehen werden.

Für die im Folgenden beschriebenen Messungen wurde der in [Spa04] dargestellte Präparationsweg in nachstehender Art modifiziert. Da es sich bei der Phasenumwandlung der verschiedenen Sulfidstrukturen auf der Cu(100)-Elektrode um irreversible Prozesse handelt, müssen alle Messungen bei sehr negativen Potentialen starten. Nach der Aufzeichnung von zwei bis drei zyklischen Voltammogrammen einer frisch elektropolierten Cu(100)-Oberfläche in reiner 0.5 mM Schwefelsäure wird ein Potential von -880 mV für den anschließenden Elektrolytaustausch gegen eine 1:1 Mischung von 0.5 mM Schwefelsäure und 1mM Natriumsulfidlösung gewählt. Auch nach diesem Elektrolytaustausch befindet man sich noch immer im Bereich starker Wasserstoffentwicklung (Abbildung 5.6.1) welche eine ECSTM-Messung unmöglich macht. Aus messtechnischen Gründen, und auch zur Vergrößerung des Potentialfensters tauscht man nach der zuvor beschriebenen Sulfiddeposition im sauren Elektrolyt (pH \sim 4) den Elektrolyt gegen eine 1mM Natriumsulfidlösung bis man eine neutrale Lösung in der Zelle erhält. Der dabei an der Cu(100) durch Wasserstoffentwicklung fließende Strom⁸¹ sinkt dabei von ca. -200 μ A (1:1 Mischelektrolyt) auf unter 1 μ A (**1mM** Natriumsulfidlösung) und ermöglicht so die nachfolgend präsentierten ECSTM-Messungen.

79 Bei der Ag/AgS-Elektrode handelt es sich um eine Pseudo-Referenzelektrode. Für die hiermit bestimmten Potentiale ergibt sich eine Verschiebung von ca. 300 mV zu negativen Potentialen gegenüber RHE.

80 Es würde sich um ein CV von CuS in sulfidhaltiger Schwefelsäure handeln.

81 Das Arbeitspotential wird während des gesamten Elektrolytaustauschs bei $W = -880$ mV gehalten.

5.6.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Abbildung 5.6.2a zeigt ein hochaufgelöstes ECSTM-Bild einer frisch präparierten Sulfidphase ($W = -815 \text{ mV}^{82}$). Die dichtgepackten Adsorbatreihen folgen den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen des Substrats. Das Autokorrelationsbild in Abbildung 5.6.2b zeigt nochmals die quadratische Struktur dieser Sulfidadsorbatlage und ermöglicht eine genaue Strukturaufklärung. Aus der Analyse des Autokorrelationsbildes ergibt sich ein NND-Wert von 0.54 nm . Dieser entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit des STMs dem zweifachen Wert des NND von Kupfer an der Oberfläche eines Cu(100)-Einkristalls⁸³. Daraus lässt sich folgern, dass es sich um eine $p(2 \times 2)$ -Sulfid-Adsorbatphase auf der Cu(100)-Oberfläche handelt.

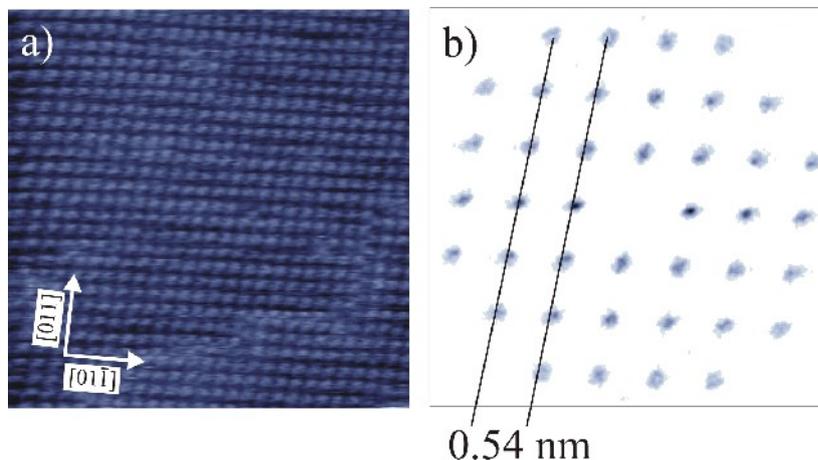


Abbildung 5.6.2: (a) ECSTM-Bild der nahezu perfekten $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase, $14.9 \text{ nm} \times 14.9 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 63 \text{ mV}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $W = -815 \text{ mV}$.

In Abbildung 5.6.3 ist die $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase mit einer höheren Auflösung gezeigt. Das in Abbildung 5.6.3b eingezeichnete Quadrat zeigt die Elementarzelle. Aufgrund der besonderen Stabilität der Cu_4S -Baueinheiten $[\text{Woo}01][\text{Dri}01]$ mit gleichmäßiger Koordinierung des Schwefels durch Kupfer wird von einem Vierfachmuldenplatz als spezifischem Adsorptionsplatz ausgegangen. Die Stufenkanten sind entlang der Hauptsymmetrierichtungen in $[011]$ -Richtung ausgerichtet (Abbildung 5.6.3a). In Abbildung 5.6.3a erkennt man ein weiteres strukturelles Merkmal der Sulfidphasen auf der Cu(100)-Oberfläche. So erkennt man eine sogenannte super schwere Domänenwand⁸⁴ (helles Rechteck), die als Diagonale durch das ECSTM-Bild verläuft (siehe Markierung der $[0\bar{1}\bar{1}]$ Richtung). Diese SHDWs resultieren aus dem Zusammentreffen zweier $p(2 \times 2)$ -Translationsdomänen mit einer Phasenverschiebung der Länge eines Kupferabstands⁶⁷. Eine schematische Darstellung findet sich in

82 Der Austausch der reinen Schwefelsäure gegen den Schwefelsäure-Natriumsulfid-Mischelektrolyt erfolgt bei $W = -880 \text{ mV}$. Eine Messung mittels ECSTM kann aber wegen der bei diesem Potential noch sehr starken Wasserstoffentwicklung erst bei $W = -815 \text{ mV}$ erfolgen.

83 $d = a_{\text{Cu}(100)} = 0.2556 \text{ nm}$

84 engl.: super heavy domain wall (SHDW)

dem Hartkugelmodell in Abbildung 5.6.3c. Man erkennt das Entstehen der SHDW durch die entsprechende Phasenverschiebung um einen Kupferabstand entlang der [011]-Richtung. Der NND des Sulfids wird dabei von $2d_{\text{Cu}(100)}$ im Idealfall auf das $\sqrt{2}$ -fache⁸⁵ des $d_{\text{Cu}(100)}$ reduziert. Tatsächlich werden die Sulfidteilchen der S-Adsorbatphasen innerhalb der SHDWs etwas aus den Vierfachmuldenplätzen gedrängt. Dadurch bedingt beobachtet man eine leichte Relaxierung der Domänenwand (siehe Pfeile in Abbildung 5.6.3c).

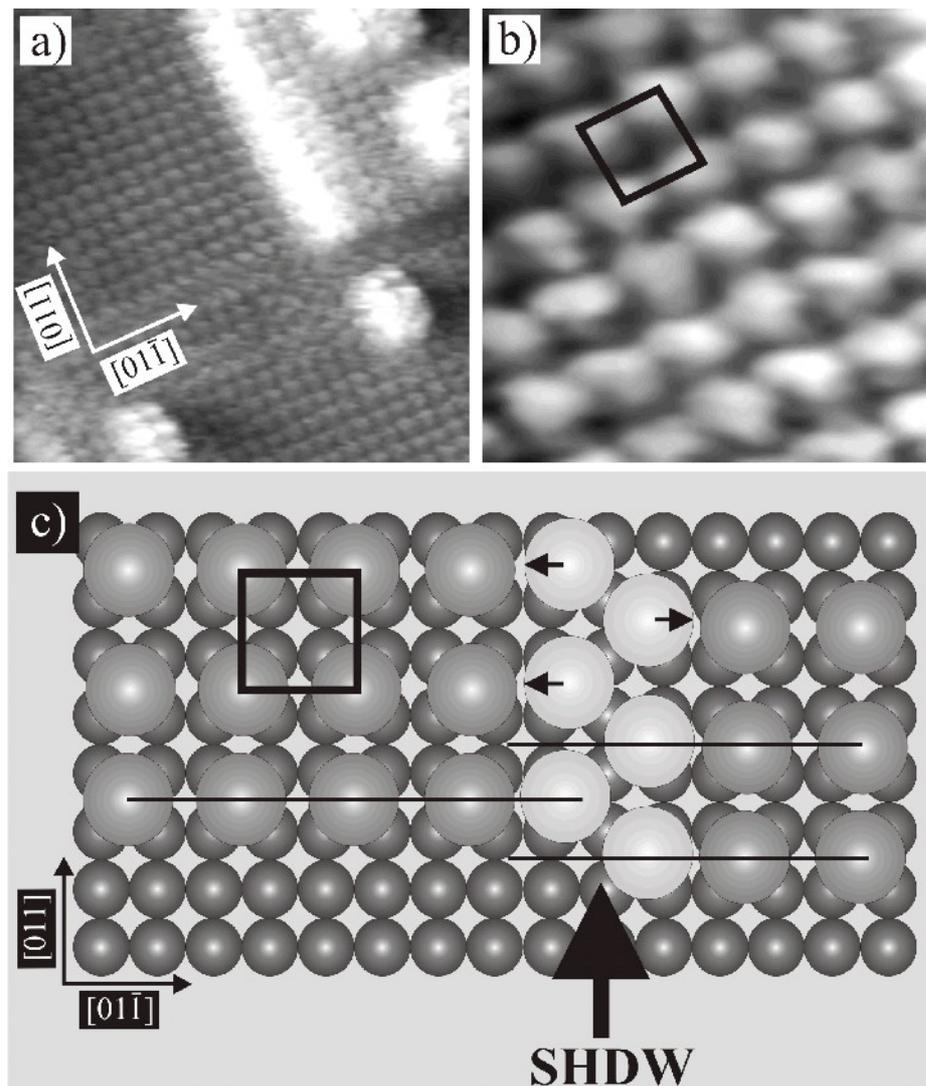


Abbildung 5.6.3: (a) ECSTM-Bild der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase mit Domänengrenzen, $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 36 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $W = -712 \text{ mV}$; (b) Hochaufgelöstes ECSTM-Bild der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase, $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 36 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $W = -712 \text{ mV}$; (c) Modell der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase mit Einheitszelle und einer super schweren Domänengrenze (SHDW).

Eine Potentialerhöhung führt zu einer Zunahme der Sulfidbedeckung. Die dabei auftretende Strukturänderung lässt sich auf einen Einbau von Domänenwänden zurückführen (Abbildung 5.6.4).

⁸⁵ $d = \sqrt{2} * a_{\text{Cu}(00)} = 0.361 \text{ nm}$

5.6 Sulfid auf Cu(100)

Es bilden sich zick-zack-Ketten entlang der $\langle 011 \rangle$ -Richtungen, die aber, anders als bei der SHDW innerhalb der Sulfidlage gebildet werden und nur leicht erhöht abgebildet werden (Abbildung 5.6.4a).

Die Bildung einer $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase erfolgt durch eine langreichweitige Ordnung der Domänenwände.

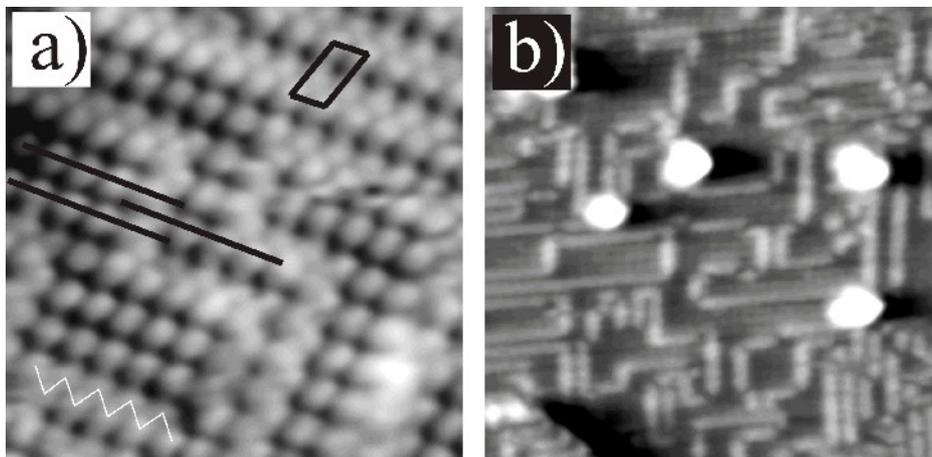


Abbildung 5.6.4: Ausbildung der $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase in Anwesenheit der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase; (a) ECSTM-Bild der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase mit deutlich erkennbaren, höher abgebildeten Domänengrenzen, $6.62 \text{ nm} \times 6.62 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 36 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $W = -650 \text{ mV}$; (b) ECSTM-Bild der koexistierenden $p(2 \times 2)$ - und $c(6 \times 2)$ -Sulfidphasen, $16 \text{ nm} \times 16 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 36 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -650 \text{ mV}$.

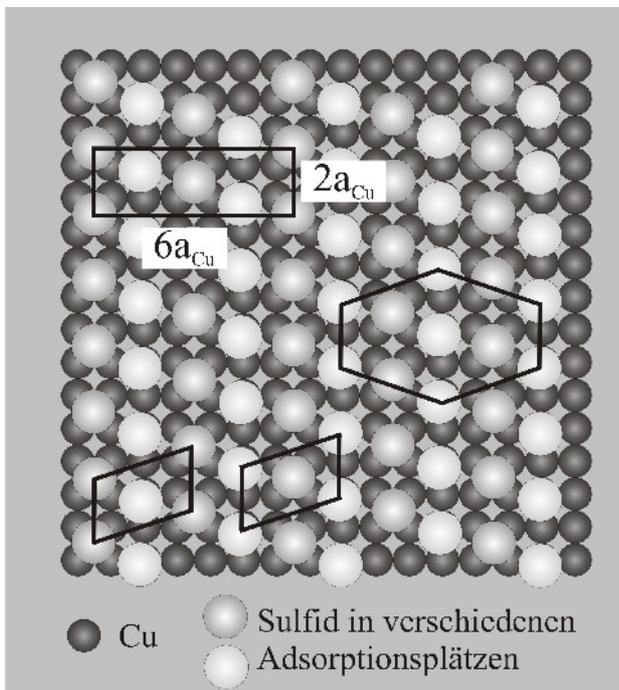


Abbildung 5.6.5: Kugelmodell der $c(6 \times 2)$ -Struktur mit Sulfid in verschiedenen Adsorptionsplätzen.

Die ursprüngliche $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase wird durch den Einbau weiterer Domänenwände schrittweise durch die dichter gepackte $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase ersetzt⁸⁶. Abbildung 5.6.4b zeigt die Koexistenz der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase und $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase (die heller (erhöht) abgebildeten Bereiche entsprechen der $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase). Das in Abbildung 5.6.5 gezeigte Modell der $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase erklärt die Struktur durch die Adsorption des Sulfids in Vierfachmulden- und quasi Brückenplätzen. Das große Rechteck zeigt die Elementarzelle der $c(6 \times 2)$ -Sulfidstruktur (Abbildung 5.6.5). Die Reihen mit einem $2d_{\text{Cu}(100)}$ -Abstand innerhalb der Sulfidadsorbatphase verlaufen hier, wie auch bei der $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase, entlang der $\langle 011 \rangle$ -Richtung. Zum besseren Erkennen des Strukturmotivs wurden sowohl

⁸⁶ Nachdiffusion von Sulfid aus dem Elektrolyt.

in Abbildung 5.6.4a als auch in Abbildung 5.6.5 Rauten eingezeichnet. Die $c(6 \times 2)$ -Sulfidphase kann auch als eine periodische, hochgeordnete Anordnung von Domänenwänden verstanden werden.

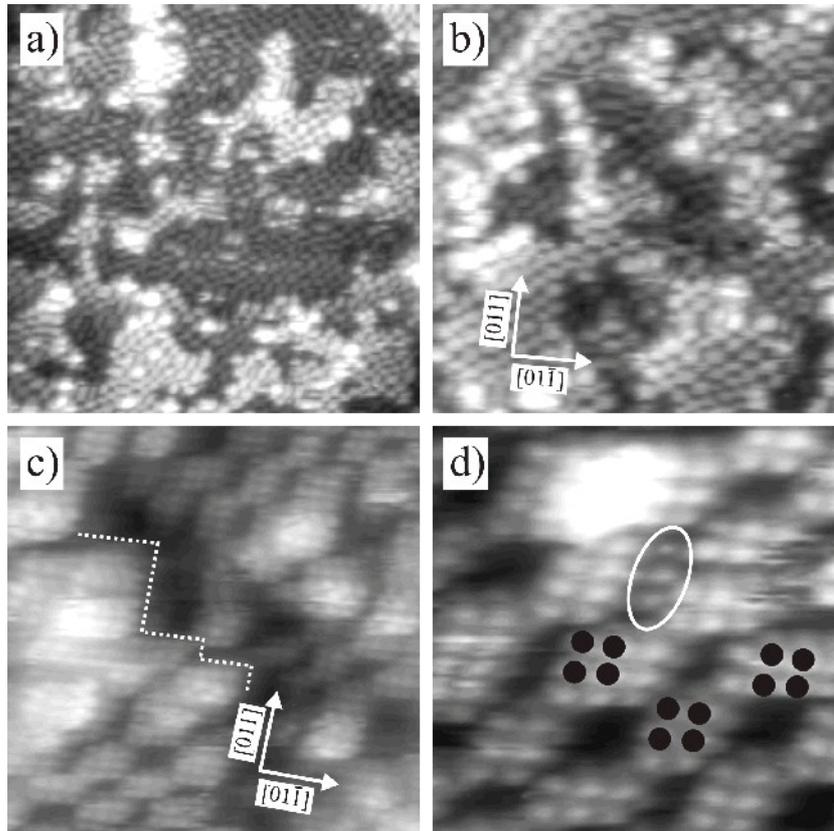


Abbildung 5.6.6: Morphologie der vollständig rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche; (a) 57.92 nm x 57.92 nm, $U_{Bias} = 58$ mV, $I_T = 20$ nA, $W = -460$ mV; (b) 30.73 nm x 30.73 nm, $U_{Bias} = 58$ mV, $I_T = 20$ nA, $W = -460$ mV; (c) 15.36 nm x 15.36 nm, $U_{Bias} = 58$ mV, $I_T = 20$ nA, $W = -460$ mV; (d) 5.02 nm x 5.02 nm, $U_{Bias} = 58$ mV, $I_T = 20$ nA, $W = -460$ mV.

Eine weitere Potentialerhöhung auf $W = -460$ mV führt zur Bildung einer pseudo- $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, von Spänig als α -Rekonstruktion bezeichnet [Spa04a]. Die Abbildungen 5.6.7a-d zeigen die Veränderung der Morphologie der Cu(100)-Oberfläche durch Bildung der α -Rekonstruktionsphase (Abbildung 5.6.7a/b). Bei der Phasenbildung beobachtet man einen Massentransport von Kupfer aus der ersten Lage an die Oberfläche. Die hochauflösenden Bilder der Cu(100)-Oberfläche (Abbildung 5.6.7c/d) zeigen zum einen, dass sich die Stufenkanten der rekonstruierten CuS-Oberfläche entlang den $\langle 011 \rangle$ -Richtungen ausrichten (siehe weiße Punkte in Abbildung 5.6.6c). Zum anderen erkennt man eine mittlere Inselgröße von 2×3 bzw. 3×3 Sulfidteilchen. Ein Bruch der Translationssymmetrie bedingt das Entstehen einer Versetzungsstruktur. Man kann dieses Phänomen trotz der leichten Driftverzerrung in Abbildung 5.6.6d erkennen. Die weiße Ellipse in Abbildung 5.6.6d verdeutlicht, dass zwischen den Inseln der α -Rekonstruktionsphase weitere Sulfidspezies zu erkennen sind. Die genaue Bildanalyse der α -rekonstruierten Cu(100)-Sulfidphase ist in Abbildung 5.6.7 dargestellt. Abbildung 5.6.7a zeigt die exakte Orientierung der α -Rekonstruktionsphase entlang der $\langle 011 \rangle$ -Richtungen. Die Eichung bzw. Bestimmung der

5.6 Sulfid auf Cu(100)

Hauptsymmetrierichtungen erfolgte vor dem Beginn der α -Rekonstruktion an der $c(2 \times 6)$ -Sulfidphase. Das entstandene Versetzungsnetzwerk besteht aus quadratischen bzw. rechteckigen Inseln.

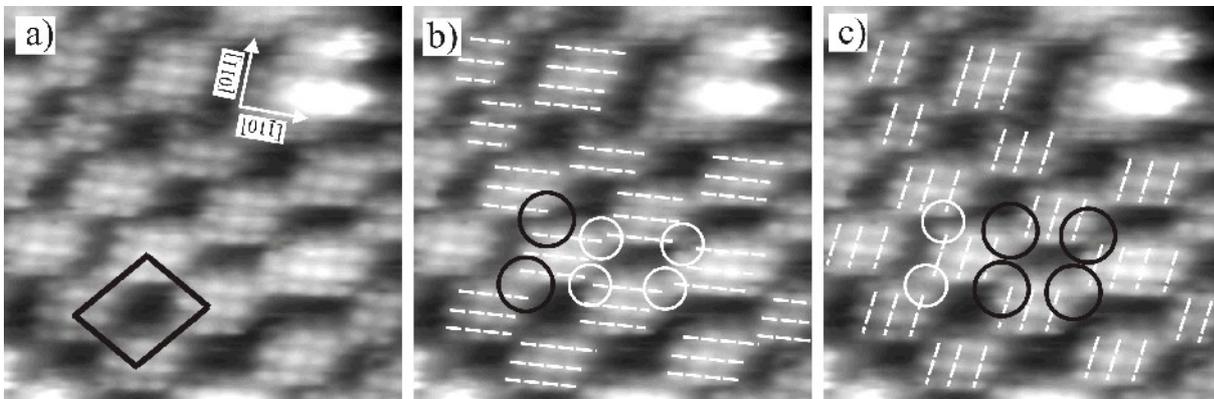


Abbildung 5.6.7: Illustration verschiedener struktureller Merkmale einer vollständig rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche; (a) bis (c) $7.02 \text{ nm} \times 7.02 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 58 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -460 \text{ mV}$.

Die Abbildungen 5.6.7b/c verdeutlichen mittels der hell eingezeichneten, den Hauptsymmetrierichtungen folgenden, dichtgepackten Atomreihen innerhalb der Rekonstruktionsinseln, dass es sich bei dem versetzten Arrangement der α -Rekonstruktionsphase keinesfalls um ein Artefakt aufgrund thermischer, elektronischer oder mechanischer Drift handelt, sondern dass dieses in der Tat aus der Struktur des Versetzungsnetzwerks resultiert. Man erkennt dies sehr deutlich an den unterschiedlichen Abständen der einzelnen rechteckigen Sulfidinseln zueinander. Die weißen Kreise in Abbildung 5.6.7b/c zeigen einen in Relation zum NND innerhalb der CuS-Insel verkleinerten Abstand an, und die schwarz eingezeichneten Kreise zeigen Bereiche mit vergrößertem Inselabstand. Abbildung 5.6.8b zeigt eine Höhenprofil entlang der in Abbildung 5.6.8a weiß eingezeichneten Linie. Für die 3×3 -Inseln (bestehend aus 9 Sulfidteilchen) ergibt sich ein Inselabstand d von 2.5 nm . Die Höhenkorrigation beträgt im Mittel 0.12 nm .

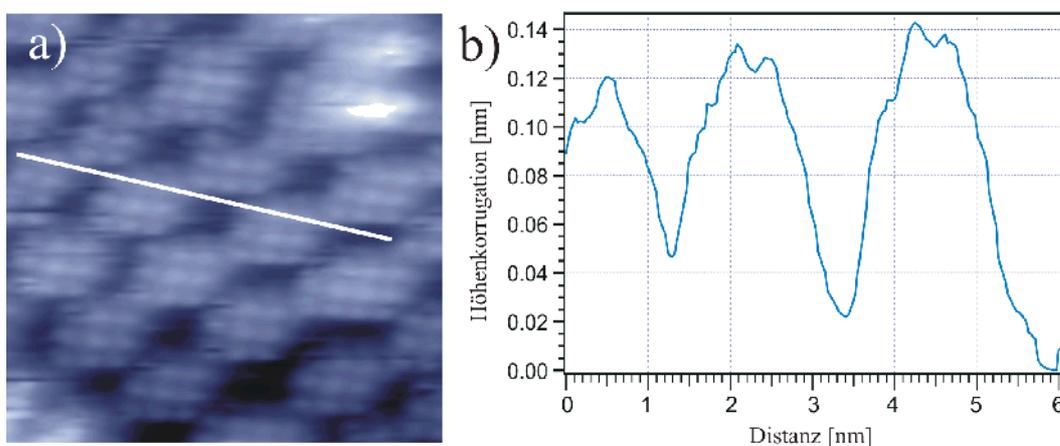


Abbildung 5.6.8: Vollständig rekonstruierte Cu(100)-Oberfläche; (a) $7.02 \text{ nm} \times 7.02 \text{ nm}$, $I_T = 1.7 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 93 \text{ mV}$, $W = +110 \text{ mV}$; (b) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie in (a).

5.6.3 Photoelektronenspektroskopie

Um weitere Aussagen bezüglich der genauen chemische Natur der abgeschiedenen und mittels ECSTM untersuchten Sulfidstrukturen zu erhalten wurden PES-Messungen an dem System Cu(100) – Sulfid durchgeführt. Ergänzend zum Vergleich der verschiedenen Sulfidphasen wurde auch die sulfatbedeckte Cu(100)-Oberfläche (Emersion bei $W = -250$ mV aus schwefelsaurem Elektrolyt) untersucht (Abbildung 5.6.9). Alle angegebenen Potentiale wurden gegen eine **RHE** gemessen.

Die Präparation der entsprechenden Sulfidadsorbatphasen S1, S2, S3 und S4 folgt dem bereits in Kapitel 5.3 beschriebenen Ablauf:

1. Eintauchen der Cu(100)-Oberfläche in den Elektrolyt bei $W = -450$ mV,
2. Arbeitspotential W (ggfs. auf den gewünschten Wert) einstellen,
3. Probe bei konstantem Arbeitspotential W für eine Zeit t_x (sek.) im Elektrolyt eingetaucht lassen,
4. Emersion aus dem Elektrolyt.

Für die weitere Diskussion werden die unterschiedlich präparierten Kupferproben entsprechend der bisherigen Vorgehensweise (vgl. Kapitel 5.3) wie folgt benannt:

- S1 $p(2 \times 2)$ -Sulfidphase auf Cu(100); Emersion bei $W = -430$ mV
 S2 2-D-CuS-Phase; Emersion bei $W = -150$ mV nach $t_1 = 30$ s
 S3 2-D-CuS-Phase; Emersion bei $W = -150$ mV nach $t_2 = t_1 + 180$ s
 S4 3-D-CuS-Phase; Emersion bei $W = -150$ mV nach $t_3 = t_2 + 600$ s

Abbildung 5.5.9 zeigt die gemessenen PES-Übersichtsspektren der Probenzustände S1 bis S4 bei Anregungsenergien von (a) $h\nu = 245$ eV, (b) $h\nu = 650$ eV, (c) $h\nu = 1040$ eV. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV können die S2p (~ 161 eV), Cu3s- (~ 120 eV), Cu3p- (~ 75 eV), Na2p- (~ 31 eV) und die Valenzband-Emissionen mit hoher Präzision erhalten werden. Desweiteren befinden sich auch noch die CuMVV- (~ 180 eV) und die SLMM-Auger-Emissionen (~ 95 eV) im detektierten Bereich (Abbildung 5.6.8a). Nach einer Erhöhung der Anregungsenergie auf $h\nu = 650$ eV können ebenfalls die zuvor beschriebenen Emissionen beobachtet werden (Abbildung 5.6.8b). Ergänzend dazu werden auch noch die O1s- (~ 532 eV) und die C1s-Emission (~ 285 eV) aufgezeichnet. Ein Vergleich der Signalintensitäten der C1s-Emissionen bei $h\nu = 650$ eV und $h\nu = 1040$ eV zeigt keine Änderungen bezüglich der Intensitäten bei Vergleich der verschiedenen Probenzustände S1 bis S4, und auch keine Vergrößerung des Emissionssignals nach Erhöhung der Eindringtiefe. Diese Beobachtungen erlauben folgende Aussagen bezüglich des adsorbierten Kohlenstoffs: Erstens die Menge an adsorbierten Kohlenstoff ist konstant, und zweitens es handelt

5.6 Sulfid auf Cu(100)

sich um eine Verunreinigung der Probe an der Oberfläche und nicht im Volumen. In Abbildung 5.6.8c sind die Übersichtsspektren bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 1040$ eV dargestellt. Das spinbahnaufgelöste Signal der Cu2p-Emission zeigt keine „shake up“-Satelliten (Abbildung 5.6.8c und 5.6.10c) und so kann eine Anwesenheit von Cu(II)-Ionen ausgeschlossen werden [Wan82].

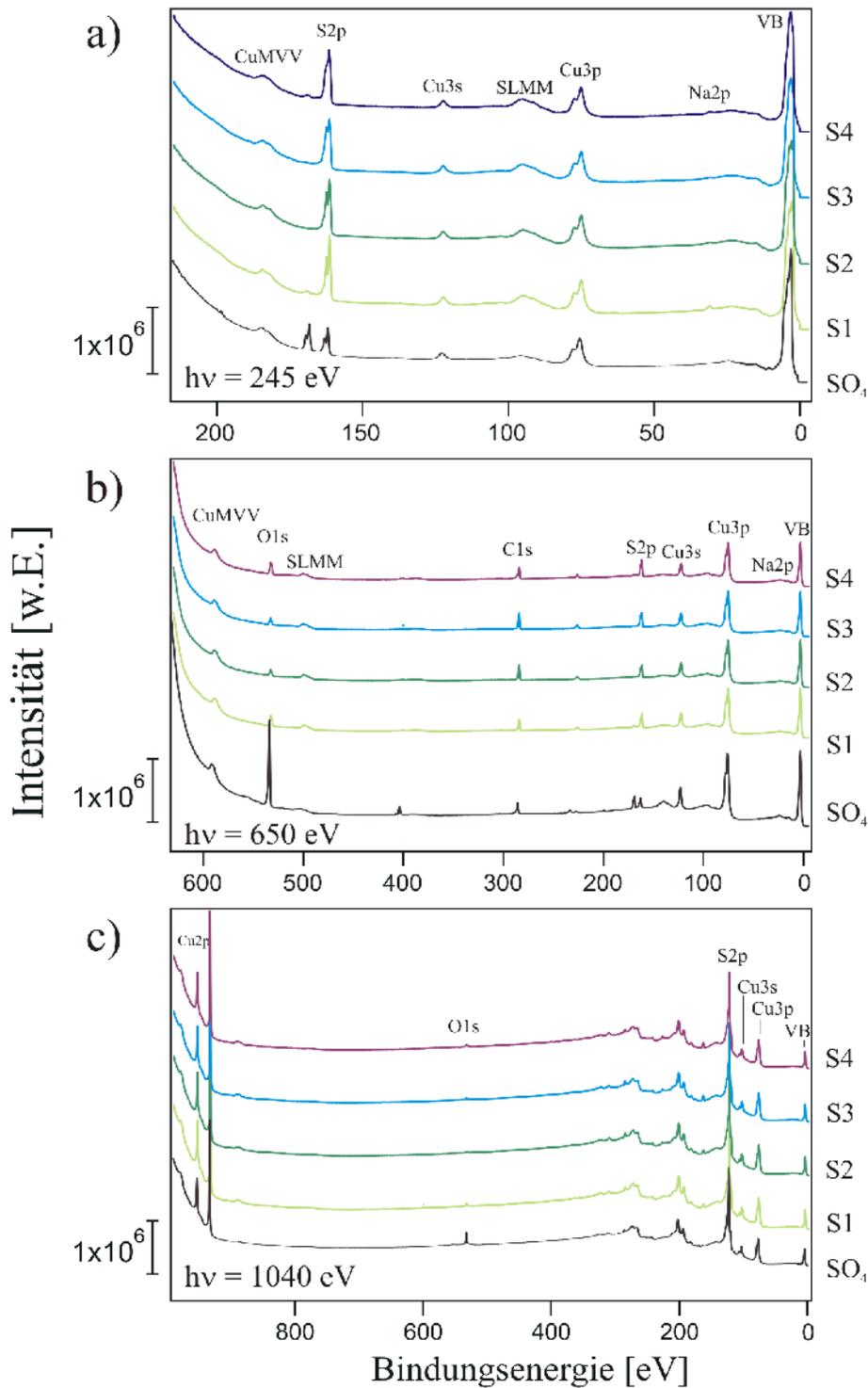


Abbildung 5.6.9: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245$ eV; (b) $h\nu = 720$ eV; (c) $h\nu = 1040$ eV.

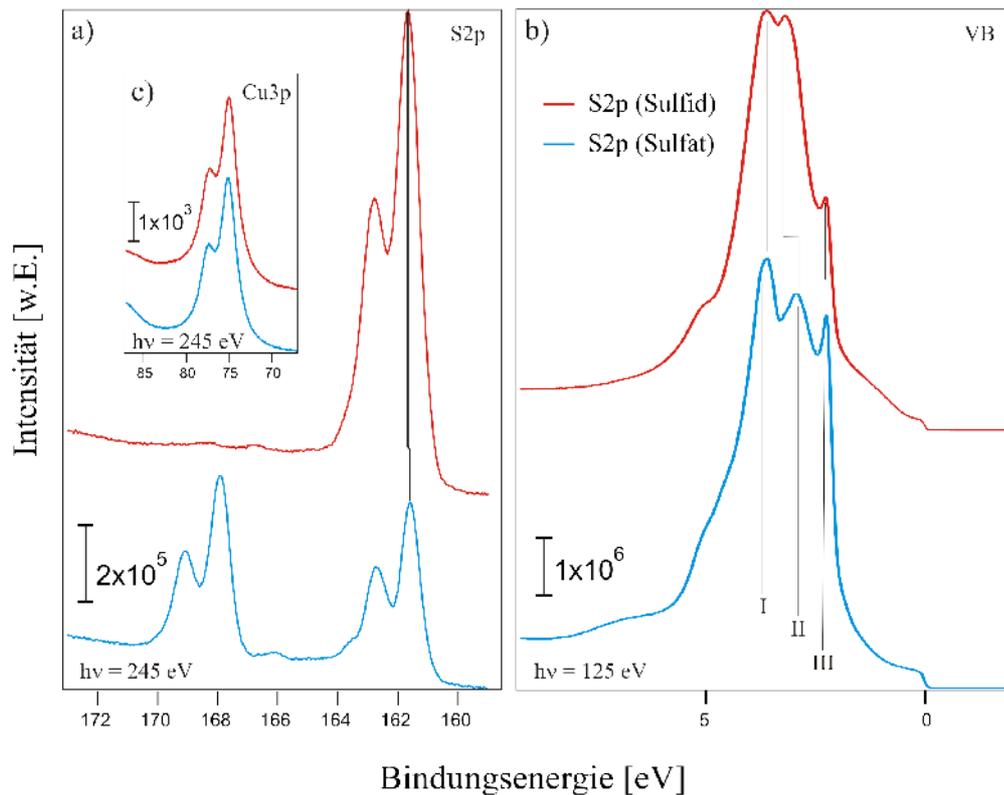


Abbildung 5.6.10: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) S2p-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) Valenzband-Emission bei $h\nu = 125$ eV, (c) Cu3p-Emission bei $h\nu = 245$ eV.

Abbildung 5.6.10 zeigt eine Auswahl repräsentativer PES-Spektren zur Analyse des Verhaltens der Cu(100)-Oberfläche bei Veränderung des adsorbierten Anions (Austausch von Sulfat gegen Sulfid). Die gezeigten Spektren entsprechen im wesentlichen den bereits in Abb. 5.1.4 gezeigten und diskutierten. Ein Vergleich der S2p-Emissionen (Abbildung 5.6.10a) zeigt eine Verschiebung des S2p-Emissionssignals von 167.95 eV (Sulfat) um 6.3 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergien nach erfolgreicher Adsorption von Sulfid (161.65 eV). Auch hier kann dieses Verhalten über die Änderung der Oxidationsstufe des Schwefels in der jeweiligen Adsorbatspezies erklärt werden (formal: **-2** im Sulfid, aber **+6** im Sulfat). Das Spektrum der S2p-Emission des Sulfats zeigt einen nicht geringen Anteil an Sulfid, der aus einer Verunreinigung des Cu-Einkristalls resultiert⁸⁷. Hier ist das S2p-Signal nochmals um 0.05 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Die Spektren der Cu3p-Emission (Abbildung 5.6.11a) bei 75.05 eV zeigen keinen Einfluss des Anionenaustauschs auf die Signallage. Einzig im Bereich des Valenzbandes erkennt man einen deutlichen Einfluss der adsorbierten Anionen auf das Emissionsverhalten.

Der direkte Vergleich der Valenzbandemissionen (Abb. 5,6,10b) zeigt diesen unterschiedlichen Einfluss der beiden Anionadsorbatschichten (Sulfat – Sulfid). Im wesentlichen erkennt man drei verschiedene Emissionen im Cu-d-Band (I, II, III), die durch die Bindung des Kupfers über Sauerstoff

⁸⁷ Bei den untersuchten Cu-Proben handelt es sich um kommerzielle, nur elektrochemisch präparierte Einkristalle.

5.6 Sulfid auf Cu(100)

(Sulfat) bzw. mit Schwefel (Sulfid) unterschiedlich stark beeinflusst werden. Nach Sulfatadsorption findet man folgende Emissionen im Cu-d-Band: I bei 3.66 eV, II bei 2.94 eV und III bei 2.26 eV. Es existieren zwei weitere Emissionssignale im Bereich höherer Bindungsenergien bei 6.76 eV und 10 eV, die aber nach Sulfidadsorption verschwinden. Nach Sulfidadsorption auf dem Cu(100)-Substrat zeigt sich eine Verschiebung des Emissionssignals II um 0.26 eV zu höherer Bindungsenergie (II bei 3.2 eV). Es sind zwei weitere Emissionssignale bei 5.14 eV und 1.2 eV zu erkennen.

Das S2p-Spektrum des Sulfats (Abb. 5.6.10a) besteht bei einer Adsorption auf der Cu(100)-Oberfläche, wie auch bei Cu(111), aus einer Überlagerung zweier S2p-Dupletts mit einer maximalen Intensität bei 167.95 eV, die der S2p_{3/2}-Emission des Sulfats zugeordnet wird. Allerdings ist auf der Cu(100)-Oberfläche die Tendenz zur strahlungsinduzierten Sulfitbildung deutlich geringer ausgeprägt als auf der Cu(111)-Oberfläche.

Das PES-Spektrum der Sulfidphase (Abbildung 5.6.10a) zeigt, in Analogie zu den Beobachtungen auf der Cu(111)-Oberfläche (Kapitel 5.1), ein Duplet mit dem Maximum für die S2p_{3/2}-Emission bei 161.65 eV. In der weiteren Diskussion werden die Spektren der Sulfidadsorbatphasen unterschiedlicher Bedeckung (S1 bis S4) diskutiert.

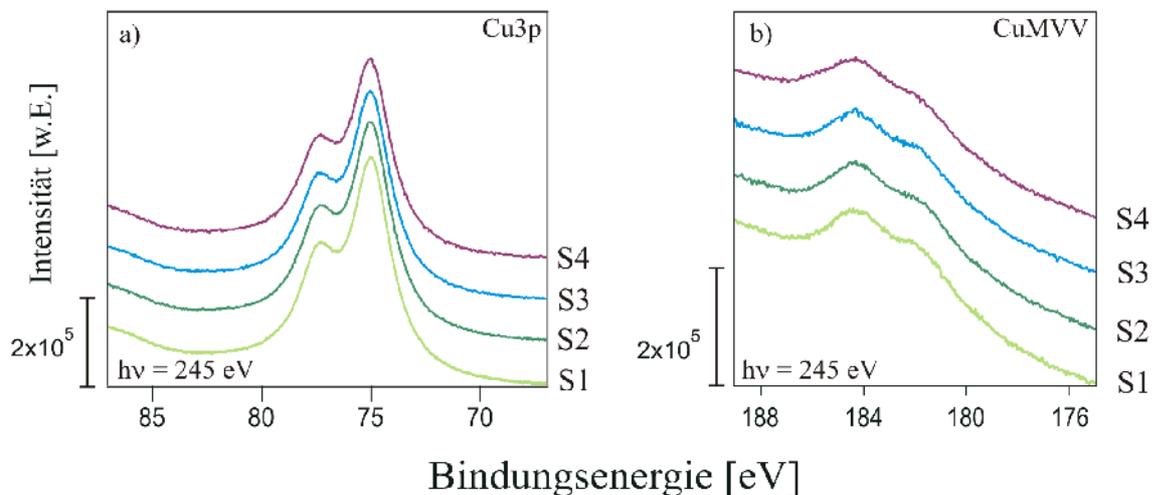


Abbildung 5.6.11: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) Cu3p-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) CuMVV AUGER-Emission bei $h\nu = 245$ eV.

Die PES-Spektren der Cu3p-(Abbildung 5.6.11a), Cu2p-Emissionen (Abbildung 5.6.12c) und CuMVV-Auger-Emissionen (Abbildung 5.6.11b) sind unspezifisch (vgl. Kapitel 5.1). Die Cu3p_{3/2}-Signale (Abbildung 5.6.11a) bzw. die Cu2p_{3/2}-Signale (Abbildung 5.6.12c) in Gegenwart von Sulfid sind bis auf geringe Schwankungen bezüglich ihrer absoluten Intensität für alle Messungen identisch. Auch die Analyse der entsprechenden CuMVV-AUGER-Emissionen (Abbildung 5.6.11b) ergibt keinen signifikanten Einfluss dieser unterschiedlichen anionischen Adsorbatphasen auf das Substrat. Die O1S-PES-Spektren (Abb. 5.6.12a) zeigen für alle Probenzustände (S1 bis S4) das gleiche

Verhalten. Bei Vergleich der Spektren zu Anfang der Messungen SX_A^{88} mit denen PES-Spektren am Ende der jeweiligen Messung SX_E^{89} erkennt man einen Shift von 0.35 eV zu niedrigerer Bindungsenergie ($SX_A = 532.7$ eV, $SX_B = 532.35$ eV), der durch die Desorption von koadsorbiertem Wasser verursacht wird.

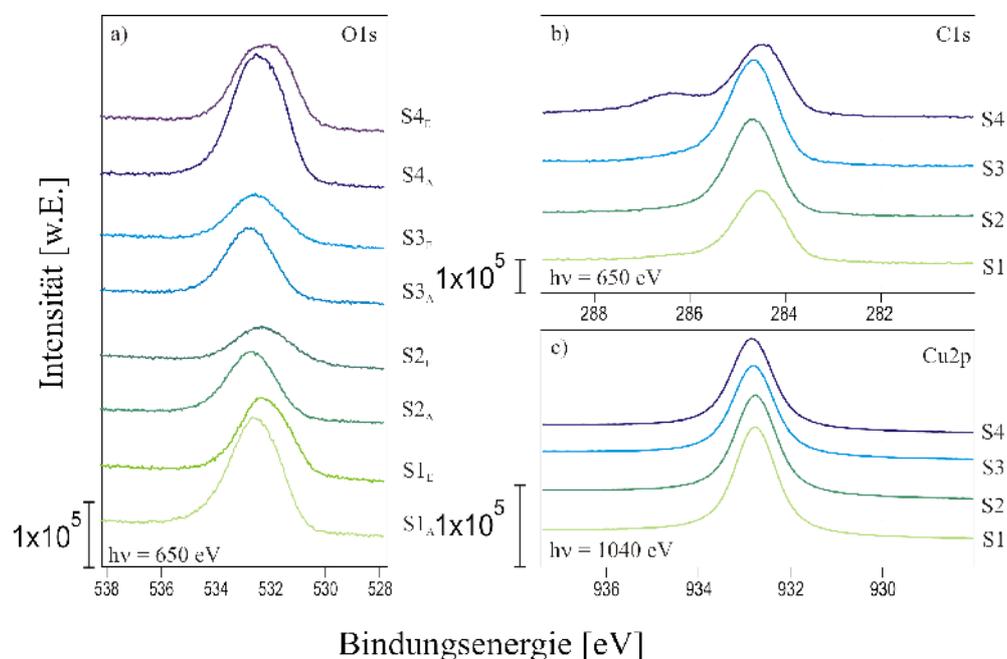


Abbildung 5.6.12: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) O1s-Emission bei $h\nu = 650$ eV, (b) C1s bei $h\nu = 650$ eV; (c) Cu2p bei $h\nu = 1040$ eV.

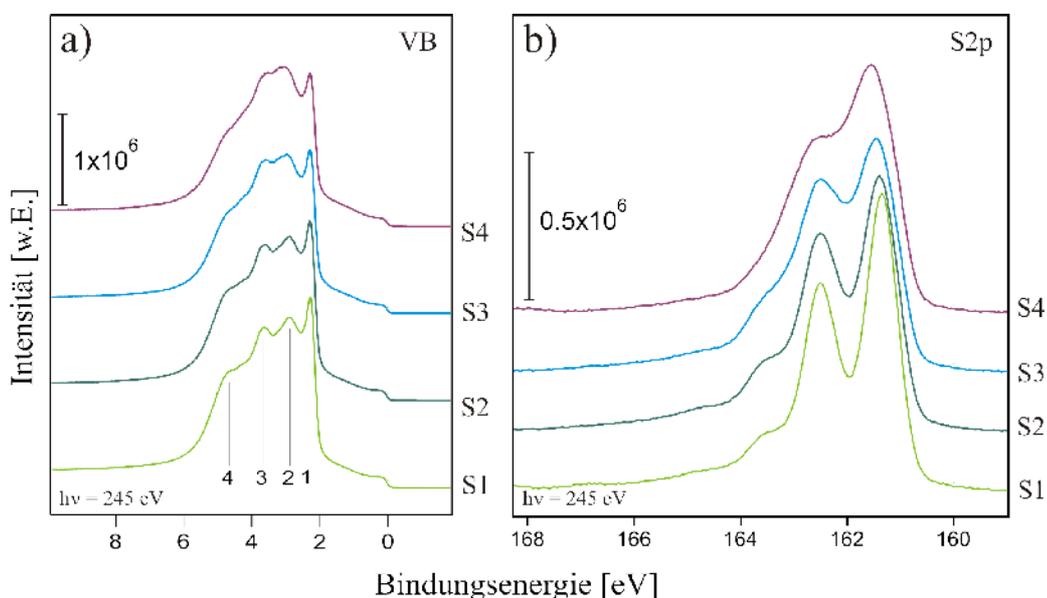


Abbildung 5.6.13: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) VB-Emission bei $h\nu = 245$ eV, (b) S2p bei $h\nu = 245$ eV.

88 Probenzustände SX_A für X = 1 bis 4

89 Probenzustände SX_E für X = 1 bis 4

5.6 Sulfid auf Cu(100)

Eine Analyse des C1s-Signals (Abbildung 5.6.12b) zeigt eine leichte Verschiebung der C1s-Emission um 0.15 eV zu höherer Bindungsenergie (von 284.5 eV (S1) nach 284.65 eV (S3)). Der Probenzustand S4 zeigt ein anderes Verhalten. Hier können zwei verschiedene Kohlenstoffspezies im Spektrum identifiziert werden. Es fällt auf, dass die Hauptkomponente, bedingt durch die üblichen Kohlenstoffkontaminationen, hier ihr Maximum bei 284.5 eV hat. Eine weitere Komponente, die vermutlich von Kohlenwasserstoffen verursacht wird, findet man bei 286.5 eV.

Abbildung 5.6.13a zeigt den Bereich der Valenzband-Emission der Probenzustände S1 bis S4. Die PES-Spektren aller Probenzustände zeigen eine klar definierte Fermikante. Der Bereich des Valenzbands wird durch vier Hauptbestandteile, (1) bei 2.28 eV, (2) bei 2.86 eV, (3) bei 3.6 eV und (4) bei 4.66 eV, bestimmt. Die auffälligsten Unterschiede der VB-Spektren (S1 bis S4) bestehen in einer Dämpfung des Emissionssignals (1) bei gleichzeitiger Vergrößerung des Emissionssignals (3). Dieses Verhalten kann als erstes Indiz für den verstärkt kovalenten Bindungscharakter eines 2-D- bzw. 3-D-CuS-Films angesehen werden.

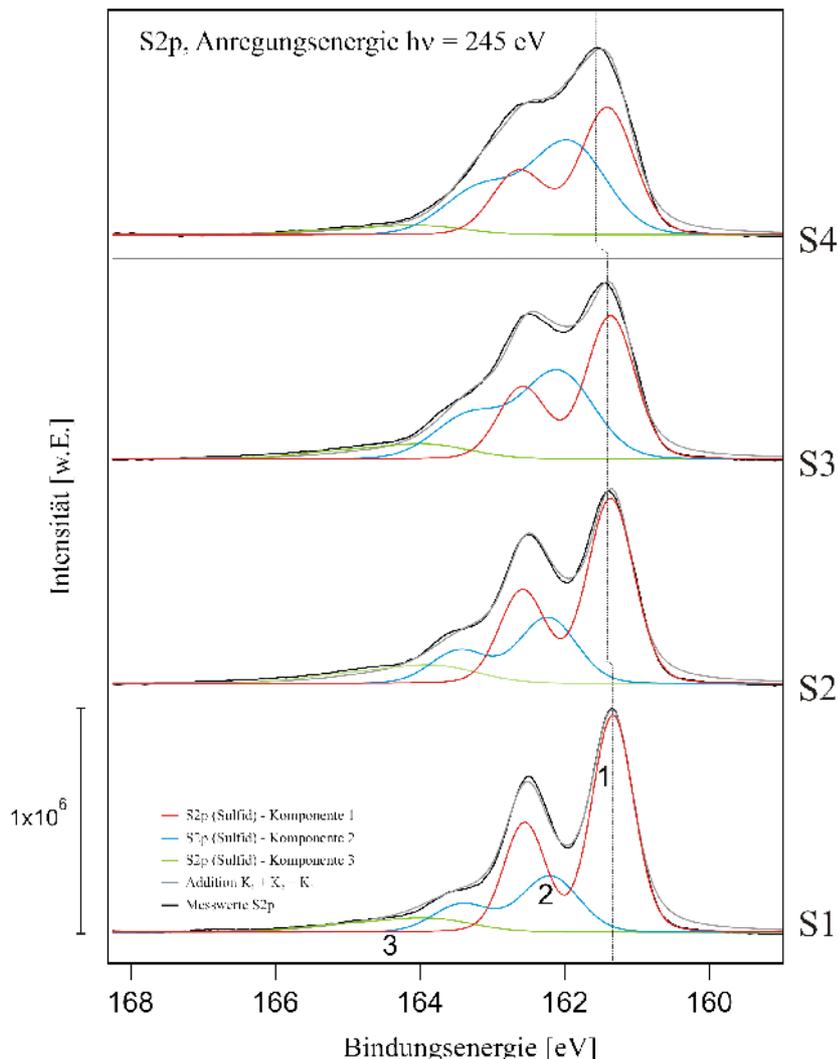


Abbildung 5.6.14: Zerlegung der S2p SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2, S3 und S4.

Die S2p-PES-Spektren der Sulfidphase (Abbildung 5.6.13b) zeigen ein Duplet dessen Maximum für die S2p_{3/2}-Emission von 161.35 eV für die p(2×2)-Sulfidphase (S1) über 161.4 eV (S2) und 161.45 eV (S3) für einen 2-D-CuS-Film nach 161.55 eV für einen dicken, 3-D-CuS-Film verschiebt. Bedingt durch die Asymmetrie der S2p-Emissionspeaks müssen diese zerlegt werden um weitere Informationen über die Sulfidadsorbatphasen zu erhalten. Das Ergebnis der Zerlegung ist in Abbildung 5.6.14 dargestellt.

Um ein möglichst gutes Ergebnis für die Kurvenanpassung zu erhalten, muss die Entfaltung der S2p-Emissionsspektren mit mindestens 3 Komponenten durchgeführt werden. Ausgehend von der p(2×2)-Sulfidphase (S1) wurde versucht einen verlässlichen Parametersatz zur Zerlegung der S2p-Emissionsspektren zu finden. Dabei findet man eine Hauptkomponente (Komponente 1, rote Kurve in Abbildung 5.6.14-S1) mit der S2p_{3/2}-Emission bei 161.34 eV [Tab. 5.6.1]. Für die weiteren Kurvenanpassungen wurde die Verschiebung der Komponente 1 bei 161.34 eV fixiert. Die Spin-Bahnaufspaltung der S2p_{3/2} und S2p_{1/2}-Emission für auf einer Cu(100) adsorbiertes Sulfid beträgt 1.2 eV. Desweiteren wurden die Gaussweite (wG K_x) und die Lorentzweite (wL) konstant gehalten.

Koeffizienten	S1 S2p	S2 S2p	S3 S2p	S4 S2p
Komponente 1 (K1)[eV]	161.338	161.338	161.338	161.338
Intensität K1	956408	786227	604471	400332
Komponente 2 (K2)[eV]	162.224	162.137	162.004	161.797
Intensität K2	156947	274393	418294	574476
I_{K2}/I_{K1}	0.164	0.349	0.692	1.435
ΔE [eV]	0.886	0.799	0.666	0.459
Gaussweite K1 = 0.48; Lorentzweite = 0.165; Gaussweite K1 = 0.95; Spin-Bahnaufspaltung = 1.2 eV; Aufspaltungsverhältnis = 0.5 Komponente 3 bei 165.438 eV Int. = 6% (bedingt durch Struktureffekte)				

Tabelle 5.6.1: Ergebnisse der Entfaltung der S2p SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2, S3 und S4.

Das Maximum der S2p_{3/2}-Emission für die Komponente 2 (S2p Komponente 2 Abb. 5.6.14-S1), mit einer weitaus geringeren Intensität, errechnet sich zu 162.23 eV [Tab. 5.6.1]. Die Natur dieser zweiten Komponente ist nicht eindeutig geklärt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der ECSTM-Messungen lässt, auf Grund einer Intensität von nur 16.4 %⁹⁰, die Möglichkeit der Adsorption von Sulfid an Stufenkanten zu. Komponente 3 beruht auf sogenannten Rauigkeitsfaktoren. Der Vergleich aller Probenzustände S1 bis S4 zeigt einen stetigen Zuwachs der Intensität der S2p-Emission. Dennoch wird das Signal der Komponente 1 durch die weitere Adsorption von Sulfid auf 41.6 % des Anfangwertes (S1) gedämpft. Wenn es sich hier nur um einem 2-D-Sulfid-Film ohne Abschirmung des S2p-Emissionssignals handeln würde, so könnte man aus den Intensitätswerten einen Anstieg der Konzentration um 10% vermuten. Die Tatsache, dass die Intensität einer Photoelektronenemission

⁹⁰ bezogen auf die Gesamtpeakintensität der S2p Emission

5.6 Sulfid auf Cu(100)

durch eine weitere Adsorbatlage um bis zu 50% gedämpft sein kann, lässt aber auch die Möglichkeit der Bildung eines 3-D Films plausibel erscheinen. Unter diesen Bedingungen ergäbe sich aus der Analyse der zerlegten Spektren eine Verdopplung der Menge an abgeschiedenem Sulfid. Gleichzeitig könnte die Vergrößerung des Signals der Komponente 2 durch eine Abnahme der Anzahl der Domänengrenzen bei zunehmender Bedeckung, bzw. einer Vergrößerung der Insel erklärt werden.

Kapitel 6

Cu(111) – Sulfid – Cadmium

Wie bereits eingangs beschrieben bestand eine Zielsetzung dieser Arbeit in der Herstellung und Charakterisierung ultradünner Cadmiumsulfid-Schichten⁹¹. Da es sich bei Cadmiumsulfid um eine schwerlösliche Verbindung⁹² handelt ist, können ultradünne und exakt definierte CdS-Filme nicht mittels elektrochemischer Abscheidung aus einem schwach sauren, cadmiumsulfidhaltigen Elektrolyten realisiert werden.

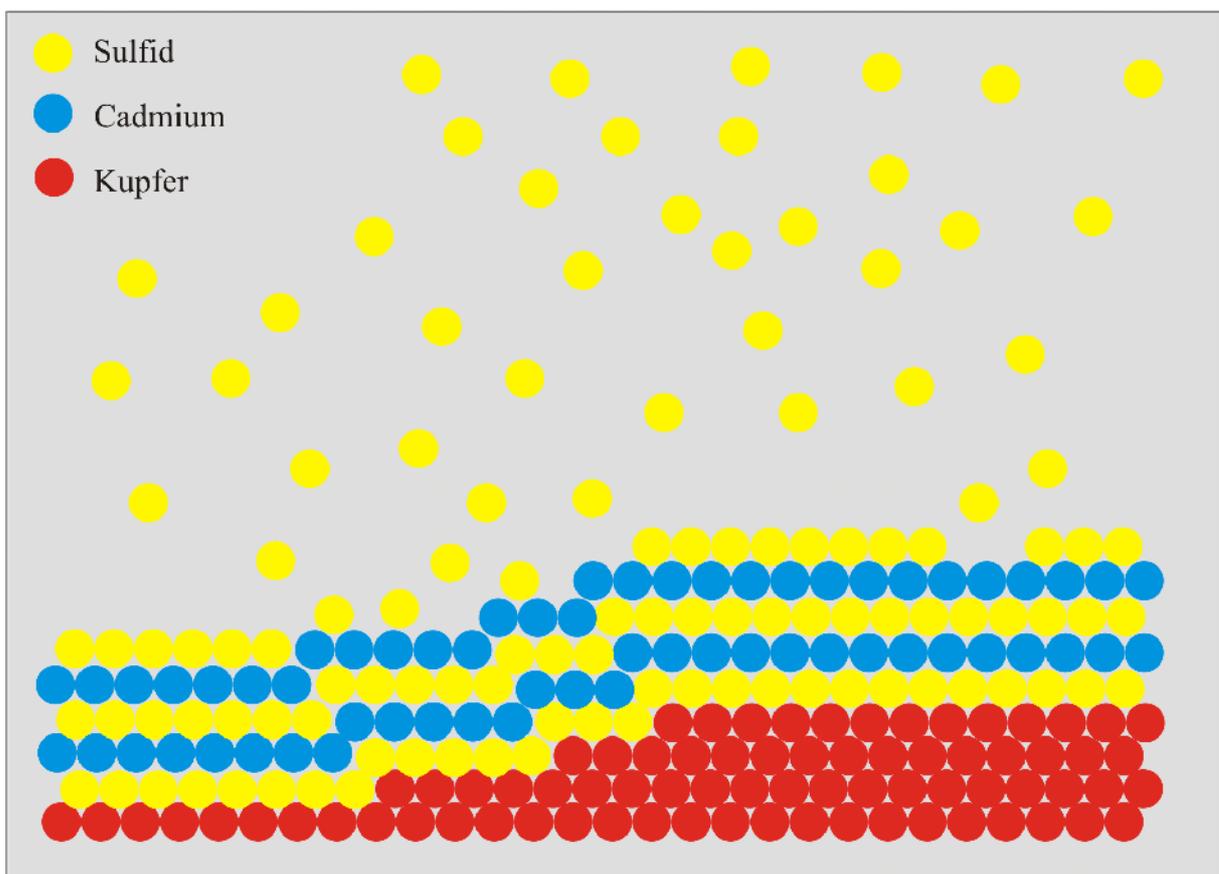


Abbildung 6.1.1: Schematische Darstellung des ECALE-Verfahrens nach Stickney et al. [Sug92].

Um dennoch eine definierte, hochgeordnete Anzahl an alternierenden Lagen (z.B. Sulfid/Cadmium) schwerlöslicher Metall-Chalkogenid-Verbindungen elektrochemisch zu erzeugen bedient man sich eines in der Literatur als ECALE⁹³ bezeichneten Verfahrens [Sug92][Var02][Lay03].

Dabei werden alternierende elektrochemischen Abscheidungen von Anionen- und Kationenschichten

91 Cadmiumsulfid = CdS

92 Löslichkeitsprodukt CdS: $L_{\text{CdS}} = 1.0 \cdot 10^{-28}$

93 engl.: Electrochemical atomic layer epitaxy

(oxidative und reduktive UPD-Filme) auf einem metallischen Substrat durchgeführt (vgl. Abbildung 6.1.1). In der Literatur wird die ECALE als ein ideales, sehr leicht verwendbares Verfahren vorgestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens soll nicht nur in der Möglichkeit, die Anzahl der Lagen genau zu definieren (im Gegensatz zu CVD⁹⁴- und PVD⁹⁵-Verfahren) bestehen, sondern auch in der hohen Qualität der Filme (z.B. geringe Oberflächenrauigkeit).

Forresti et al. konnten für das System CdS auf Ag(111) zeigen [For02], dass die gleiche Struktur unabhängig von der gewählten Startbedingung für die höheren Lagen der mittels ECALE-Verfahren abgeschiedenen CdS-Verbindung erhalten wird. Inwieweit dieses Verhalten durch die Wachstumskinetik der ersten Schichten bestimmt und wie es zu diesem Phänomen kommt wird allerdings nicht genauer erklärt.

Untersuchungen zur Herstellung dünner CdS-Schichten auf einem Kupfersubstrat mittels ECALE-Verfahren sind in der Literatur im Gegensatz zur Abscheidung von CdS-Filmen auf Au(111)[Lay03] und Ag(111) [For02] noch nicht beschrieben worden.

Für die UPD von Cadmium aus salzsaurer Lösung konnten Park et al. [Stu98][Par00] einen Wechsel in der Reihenfolge der Adsorbatschichten nachweisen, d.h. nach erfolgter UPD von Cadmium auf einer zuvor mit Chlorid bedeckten Cu-Oberfläche findet man die folgende Reihenfolge der Adsorbatschichten: Cu(hkl)/Cd/Cl. Da es sich bei Sulfid ebenso wie bei den Halogeniden um eine stark adsorbierende Spezies handelt könnte prinzipiell ein ähnliches Verhalten erwartet werden. Sollte es in der Tat zu einer Inversion der Adsorbatschichten, ähnlich wie bei der UPD von Cadmium aus salzsaurer Lösung, kommen, so würde man unabhängig von der in der ersten Lage adsorbierten Spezies (Cadmium oder Sulfid) immer denselben CdS-Film herstellen.

Aus dem zuvor beschriebenen folgt für die Präparation dieser ultradünnen CdS-Verbindungen, dass zwei verschiedene Syntheserouten möglich sind und auch miteinander verglichen werden müssen. Möglichkeit I besteht darin die Cu(111)-Oberfläche zuerst mit Sulfid zu bedecken, um anschließend mit der Abscheidung eines Cd-UPD-Films fortzufahren. Möglichkeit II verwendet zuerst die Abscheidung eines Cd-UPD-Films mit anschließender Terminierung durch Sulfid.

94 engl.: Chemical vapor deposition

95 engl.: Physical vapor deposition

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

6.1.1 Elektrochemische Charakterisierung

Die zyklischen Voltammogramme (a) und (b) der Cu(111)-Oberfläche in $0.5 \cdot 10^{-2}$ M Schwefelsäure und sulfidhaltiger Schwefelsäure (Abbildung 6.1.2) wurden bereits in Kapitel 5.1 beschrieben. Zum besseren Verständnis werden deren charakteristische Merkmale nochmals kurz erläutert:

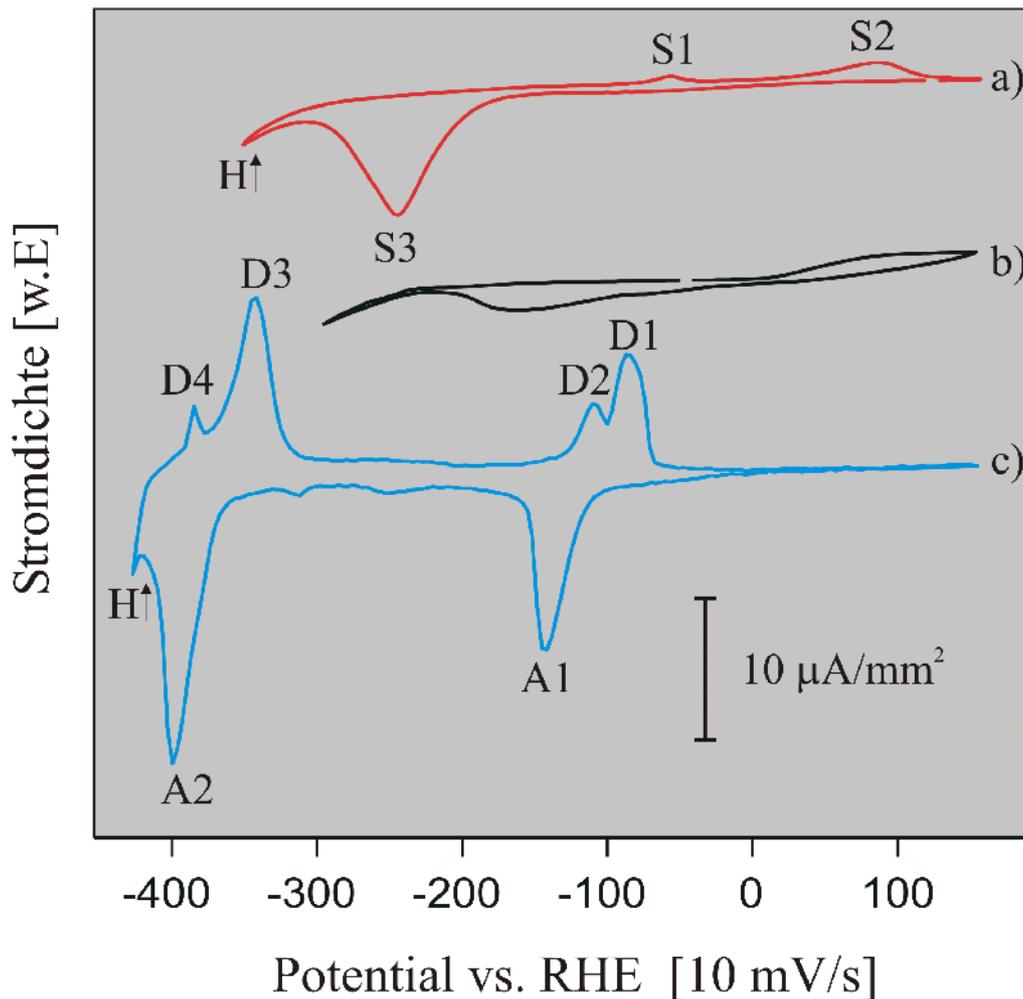


Abbildung 6.1.2: Vergleich der zyklischen Voltammogramme einer Cu(111)-Oberfläche in (a) verdünnter Schwefelsäure (5 mM H_2SO_4); (b) einem Natriumsulfid / Schwefelsäure Mischelektrolyt (1:1-Mischung aus 1 mM Na_2S Lsg. und 5 mM H_2SO_4); (c) Lösung aus Cadmiumsulfat in Schwefelsäure (1 mM Cd_2SO_4 in 5 mM H_2SO_4)

Abbildung 6.1.2a zeigt das CV von Cu(111) in 5mM Schwefelsäure. Der Potentialbereich zwischen -80 mV und +90 mV, durch S1 und S2 markiert, kann der Sulfatadsorption und der Bildung der geordneten Sulfat/Wasser-Koadsorbatphase zugeordnet werden (anodischer Lauf) [Bro99]. Der Potentialbereich zwischen -200 mV und -300 mV, Markierung durch S3, beschreibt den Zusammenbruch der geordneten Sulfatadsorbatphase mit der sich daran anschließenden Sulfat-

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

Desorption (kathodischer Lauf). Der Potentialbereich negativer als -350 mV, durch $H_2\uparrow$ markiert, kann dem Beginn der Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden.

Nach dem Tausch des Grundelektrolyten gegen die sulfidhaltige Lösung fällt auf, dass alle charakteristischen Details des Sulfat-CVs durch das zugegebene Sulfid unterdrückt werden (Abbildung 6.1.2b).

Abbildung 6.1.2c zeigt ein CV der Cu(111)-Oberfläche in einer Lösung aus 1mM Cadmiumsulfat in 5mM Schwefelsäure. Der Potentialbereich der Messung erstreckt sich von +140 mV bis -420 mV. Der Bereich von +140 mV bis ca. -70 mV zeichnet sich durch einen ausgeprägten Doppelschichtbereich aus (es fließt nur ein kapazitiver Strom). Der kathodische Lauf wird des Weiteren durch zwei Stromwellen A1 und A2 bestimmt. Die Stromwelle A1 bei +150 mV wird der Cd-UPD zugeordnet. Die zweite signifikante Stromwelle im kathodischen Lauf (A2 bei +400 mV) resultiert aus der einsetzenden Cadmiumvolumenabscheidung. Ab etwa -420 mV erkennt man die ersten Anzeichen der Wasserstoffentwicklung. Im Bereich zwischen A1 und A2 erkennt man zwei weitere, kleine Stromwellen, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte, da sich für einen Cd-UPD-Film auf Cu(111) aus schwefelsaurer Lösung im ECSTM keine atomare Auflösung erreichen lässt [Hom03B]. Im anodischen Potentialrücklauf befinden sich vier Stromwellen D1 bis D4. Das erste Peakpaar D4 ($W = -390$ mV) und D3 ($W = -350$ mV) resultiert aus der Auflösung des Cadmium Volumenmaterials. Das zweite Peakpaar D2 ($W = -110$ mV) und D3 ($W = -90$ mV) wird durch die Auflösung des Cd-UPD-Films verursacht, wobei zuerst das Cd auf der Terasse, und anschließend das an den Stufenkanten desorbiert.

6.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

6.1.2.1 Reihenfolge - Cu(111) / Sulfid / Cadmium / Sulfid

Wie bereits zuvor diskutiert gibt es zwei unterschiedliche Syntheserouten für die Herstellung ultradünner CdS-Filme mittels ECALE auf einem Cu-Substrat. Im folgenden werden als erstes die Ergebnisse der Messungen gezeigt, die mit der Deposition des Sulfidfilms auf dem Cu(111)-Substrat gestartet wurden. Anschließend werden die entsprechenden Messergebnisse der Syntheseroute II, beginnend mit einem Cd-UPD-Film auf der Cu(111)-Oberfläche und nachfolgender Deposition von Sulfid, gezeigt. Unabhängig von der durchgeführten Syntheserouten werden von der Cu(111)-Oberfläche vor Beginn der ECALE fünf zyklische Voltammogramme in 5 mM H₂SO₄-Lösung aufgezeichnet. So ist immer eine gleichbleibende Oberflächenqualität gewährleistet. Anschließend wird die ECALE bei einem konstanten Potential von $W = -375$ mV durchgeführt. Zwischen jedem Depositionsschritt (Sulfid oder Cadmium) wird mit 5 mM H₂SO₄-Lösung gespült.

Nach dem Austausch gegen eine 1:1 Mischung (Volumenanteile) aus 1 mM N₂S in H₂O und 5 mM H₂SO₄-Lösung bei einem Potential von $W = -375$ mV erhält man eine hochgeordnete, nahezu defektfreie Schwefeladsorbatphase. Abbildung 6.1.3a zeigt ein typisches ECSTM-Bild der bei diesen Potentialen vorliegenden $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase (vgl. Kapitel 5.1). Da es sich bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase um die Oberflächenstruktur des Sulfids auf Cu(111) handelt, die in dem für die Cd-UPD relevanten Potentialbereich von $W = -290$ mV und $W = -430$ mV auftritt. (vgl. Abbildung 5.1.3), kann diese als Templat für die sich nun anschließende CdS-Verbindungsbildung Verwendung finden.

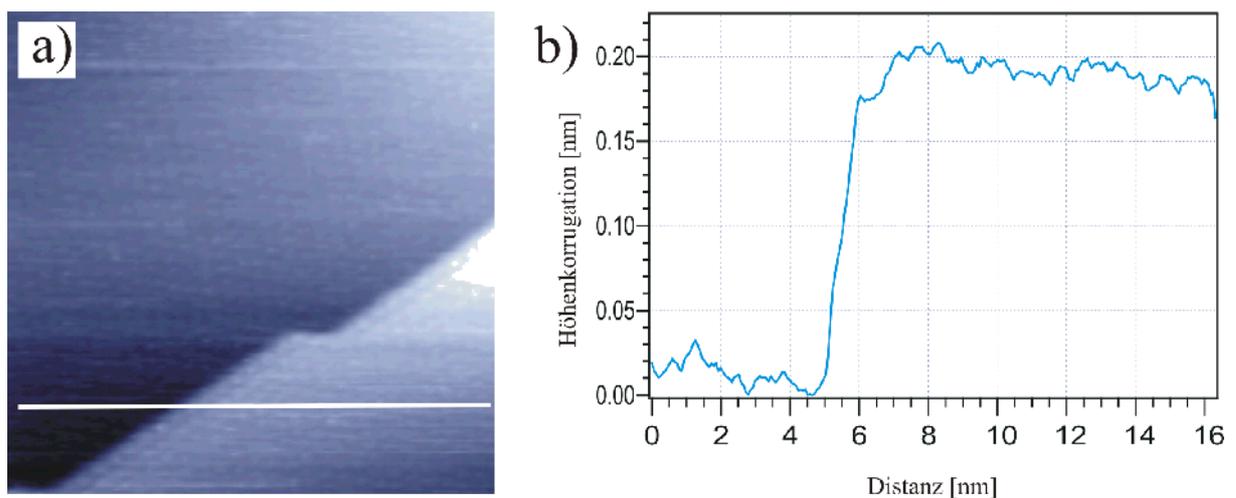


Abbildung 6.1.3: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase auf Cu(111)-Oberfläche; (a) 16.97 nm \times 17.1 nm, $I_T = 15$ nA, $U_{Bias} = 10$ mV, $W = -375$ mV; (b) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie in (a).

Zur besseren Interpretation der folgenden Messungen wurde eine Linescan durch Abbildung 6.1.3a

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

gelegt. Der Höhenunterschied von ~ 0.2 nm (Abbildung 6.1.3b) zwischen dem linken und dem rechten Ende des Höhenprofils (weiße Linie in Abbildung 6.1.3a) spiegelt genau die Höhe einer Kupferstufe⁹⁶ wider.

Die Bildserie in Abbildung 6.1.4 zeigt den Verlauf der Cd-UPD-Filmbildung auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche. Der geschlossene und nahezu defektfreie Film der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase (Abbildung 6.1.4a) besitzt nur eine sehr geringe Oberflächenmobilität, man kann dies an der geringen Anzahl an Störsignalen in den ECSTM-Bildern erkennen. Ein weiteres Indiz für eine geringe Oberflächenmobilität stellen die genau definierten Stufenkanten entlang der dichtgepackten S-Reihen dar (siehe Abb. 5.1.4).

Die ECSTM-Bilder der sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche und die des Cd-UPD-Films zeigen nicht den gleichen Ausschnitt der Probenoberfläche, da aus Präparationsgründen der STM-Scanner während des Elektrolytaustauschs aus dem STM entfernt wurde.

Vor der Abscheidung eines Cd-UPD-Films muss die Abwesenheit weiteren Sulfids in der Lösung sichergestellt sein. Dieses geschieht durch ausgiebiges Spülen mit einer 5 mM H_2SO_4 -Lösung; erst im Anschluss wird gegen 1 mM CdSO_4 in 5 mM H_2SO_4 ausgetauscht.

Hommrich et al. [Hom02][Hom03B][Hue03] war es nicht möglich, die Anfangsphasen des Wachstums eines Cd-UPD-Films auf Cu(111) aus salzsaurer bzw. schwefelsaurer Lösung mittels ECSTM zu verfolgen. Hier besteht das Problem in der schnellen Kinetik der Cd-UPD-Filmbildung, die es einem relativ langsamen Messverfahren, wie z.B. der ECSTM, nicht ermöglicht, diese im Detail zu studieren. Ferner ist es zusätzlich unmöglich, Cd-UPD Submonolagen in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung zu stabilisieren. Entgegen den bisher in der Literatur beschriebenen Systemen verläuft die UPD von Cd auf der *sulfidbedeckten* Cu(111)-Oberfläche sehr langsam, so dass es möglich ist, diesen Prozess mit dem ECSTM zu verfolgen. Abbildung 6.1.4b zeigt die Anfangsphase der Cd-UPD auf sulfidbedecktem Cu(111). Man erkennt einige recht große Cd-UPD-Inseln, aber insgesamt fällt auf, dass die Cd-Film-Bildung nicht einem step-flow-Mechanismus folgt. Vielmehr scheint es so, als würden sich viele Nukleationskeime auf den Terrassen bilden, aus denen letztendlich ein geschlossener Cd-UPD-Film hervorgeht. Im weiteren Verlauf der Messung (Abbildung 6.1.4c bis Abbildung 6.1.4f) wachsen die verschiedenen Inseln langsam zu einem fast geschlossenen Film zusammen. Die durch eine rote Linie markierte Stufenkante einer bereits vollständig mit einem Cd-UPD-Film bedeckten Kupferstufe zeigt keine signifikante Veränderung bezüglich ihrer Form (A), so dass ein Mehrlagenwachstum ausgeschlossen werden kann. Die Markierung B zeigt die weiter fortschreitende Cd-UPD-Filmbildung auf der darunter liegenden Terrasse. Obwohl es sich bei dem aufwachsenden Cd-UPD-Film um einen glatten Film ohne langreichweitige Modulation handelt, wird seine Charakteristik durch eine große Anzahl an Domänengrenzen geprägt. Die Abbildungen 6.1.4g-i zeigen einen geschlossenen Cd-UPD-Film auf der sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, der sich etwa

⁹⁶ Die Höhe einer Kupferstufe beträgt auf einer Cu(111)-Oberfläche 0.21 nm.

eine halbe Stunde nach dem Elektrolytaustausch gebildet hat. Es hat sich ein Versetzungsnetzwerk mit hexagonaler Symmetrie der einzelnen Domänen gebildet. Im Mittel beträgt der Durchmesser einer solchen Cd-UPD-Insel innerhalb des Versetzungsnetzwerks etwa 3.5 nm. Ferner fällt auf, dass noch immer kleine Bereiche auf der sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche existieren, die nicht durch den Cd-UPD-Film bedeckt sind. Interessanter Weise werden diese freien Bereiche auch im weiteren Verlauf der Messungen nicht geschlossen. Die Ursache hierfür ist noch nicht geklärt, es könnte sich aber um eine Verarmung des Elektrolyts an Cadmium, bedingt durch einen Abschirmeffekt der bei ECSTM-Messungen verwendeten Spitze handeln.

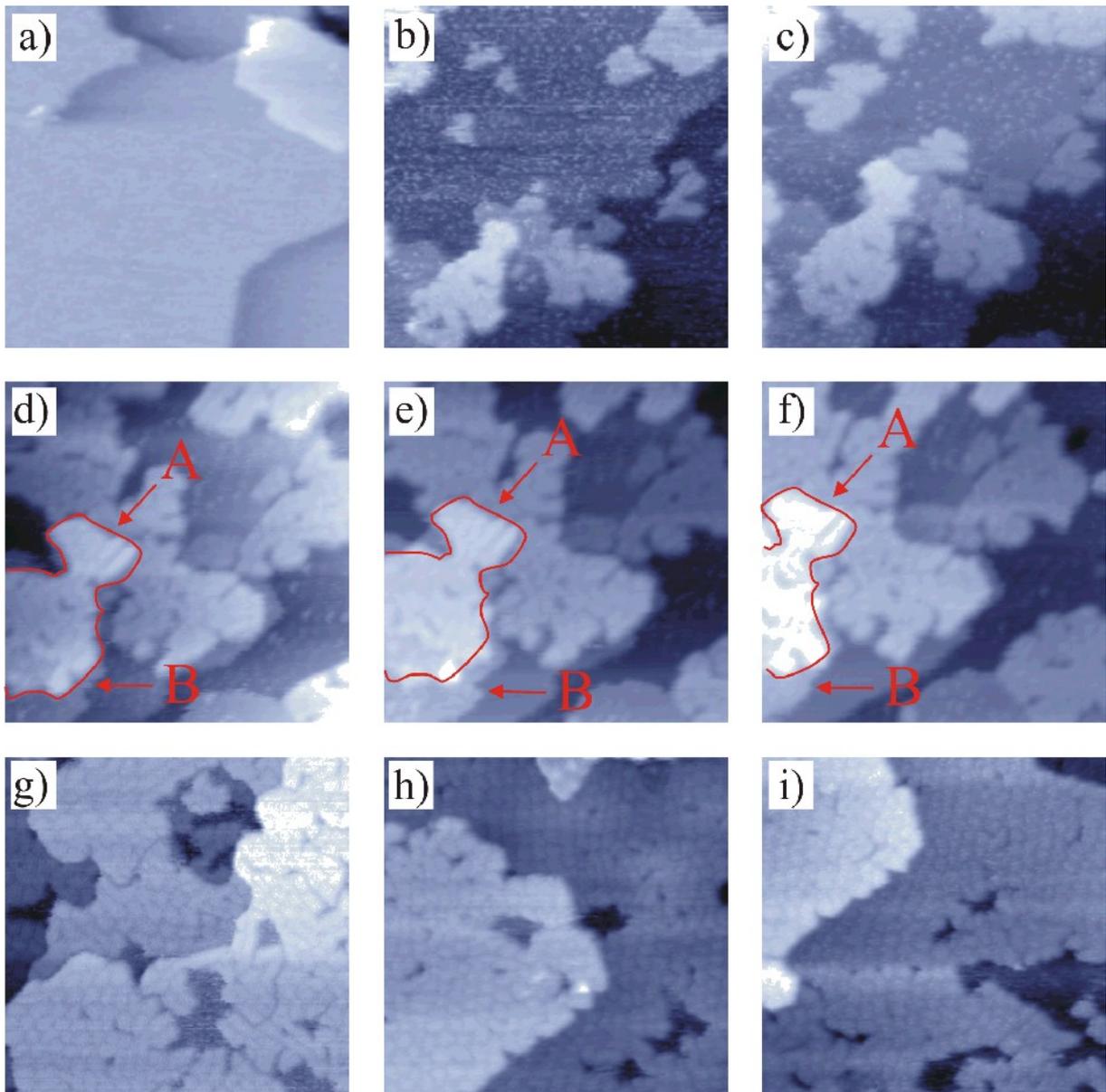


Abbildung 6.1.4: Verschiedene Stufen der Cd-UPD auf sulfidbedecktem Cu(111) - Entstehung eines Versetzungsnetzwerks; (a) bis (i) 70 nm x 70 nm, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 30 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$.

Im Folgenden wird die Struktur einer kompletten Cd-UPD-Schicht auf der sulfidbedeckten Cu(111)-

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

Oberfläche im Detail untersucht. Nachdem man die sulfidbedeckte Cu(111)-Oberfläche einer Lösung aus 1 mM CdSO₄ in 5 mM H₂SO₄ für etwa eine halben Stunde bei einem Potential von $W = -375$ mV ausgesetzt hat, lässt sich ein nahezu geschlossener Cd-UPD-Film mittels ECSTM störungsfrei abbilden. Abbildung 6.1.5 zeigt eine repräsentative Serie von hochaufgelösten ECSTM-Bilder des S/Cd Versetzungsnetzwerks auf der Cu(111)-Oberfläche.

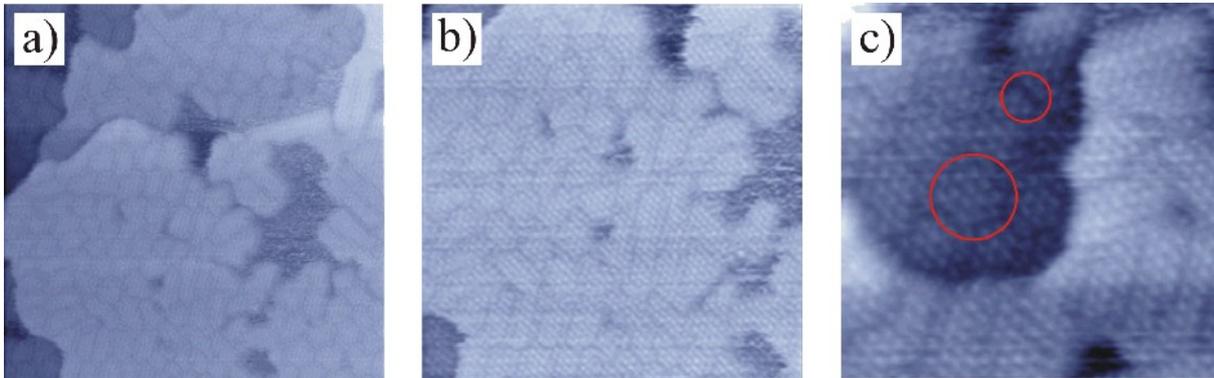


Abbildung 6.1.5: Detaildarstellung des Versetzungsnetzwerks; (a) $(i) 51.54 \text{ nm} \times 51.54 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 30 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$, (b) $36.36 \text{ nm} \times 36.36 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 30 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$, (c) $17.18 \text{ nm} \times 17.18 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 30 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$.

Aus der in Abbildung 6.1.5 gezeigten Serie an hochaufgelösten ECSTM-Bildern des Cd-UPD-Films auf einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfidphase erkennt man eindeutig, dass es sich hier nicht um eine Moiré-Bildung handelt, sondern um einen auf atomarer Ebene glatten Film. Innerhalb der Domänen, die das Versetzungsnetzwerk des Cd-UPD-Film aufbauen, ist die durch das ECSTM abgebildete Spezies hexagonal koordiniert (Abbildung 6.1.5c; großer Kreis), die Grenzen der Translationsdomänen zueinander weisen allerdings eine rechteckige Geometrie auf (Abbildung 6.1.5c; kleinerer Kreis).

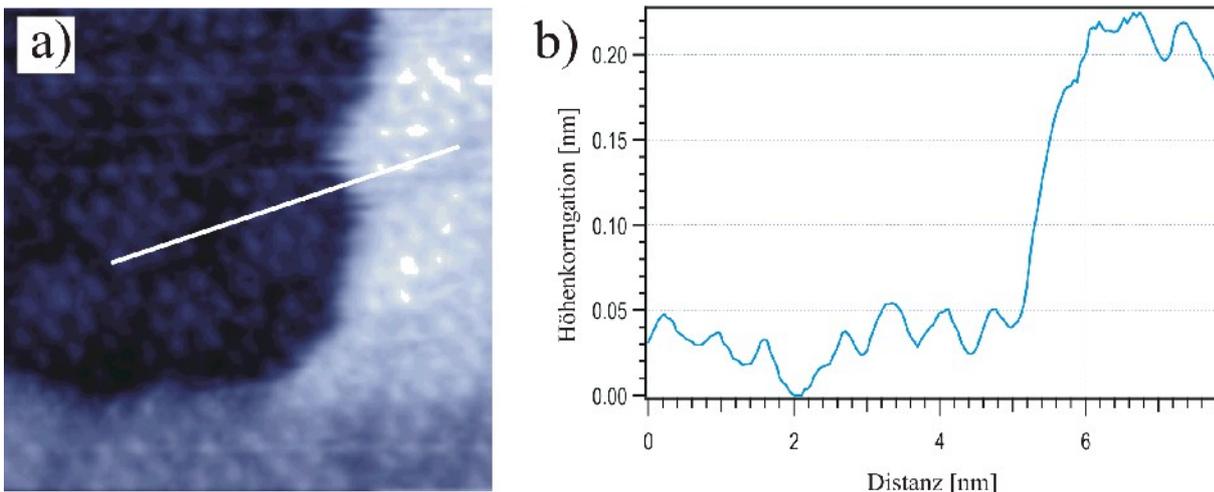


Abbildung 6.1.6: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche; (a) $10.4 \text{ nm} \times 10.4 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 10 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$; (b) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie in (a).

Ein Höhenprofil (Abbildung 6.1.6b) entlang der eingezeichneten weißen Linie in Abbildung 6.1.6a, zeigt eine leichte Reduzierung der Stufenhöhe, welche aber nicht der geometrischen Höhe entsprechen

kann. Für einen Cd-UPD-Film auf einer $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfidphase erhält man eine mittlere Höhe der Stufenkante von 0.17 nm.

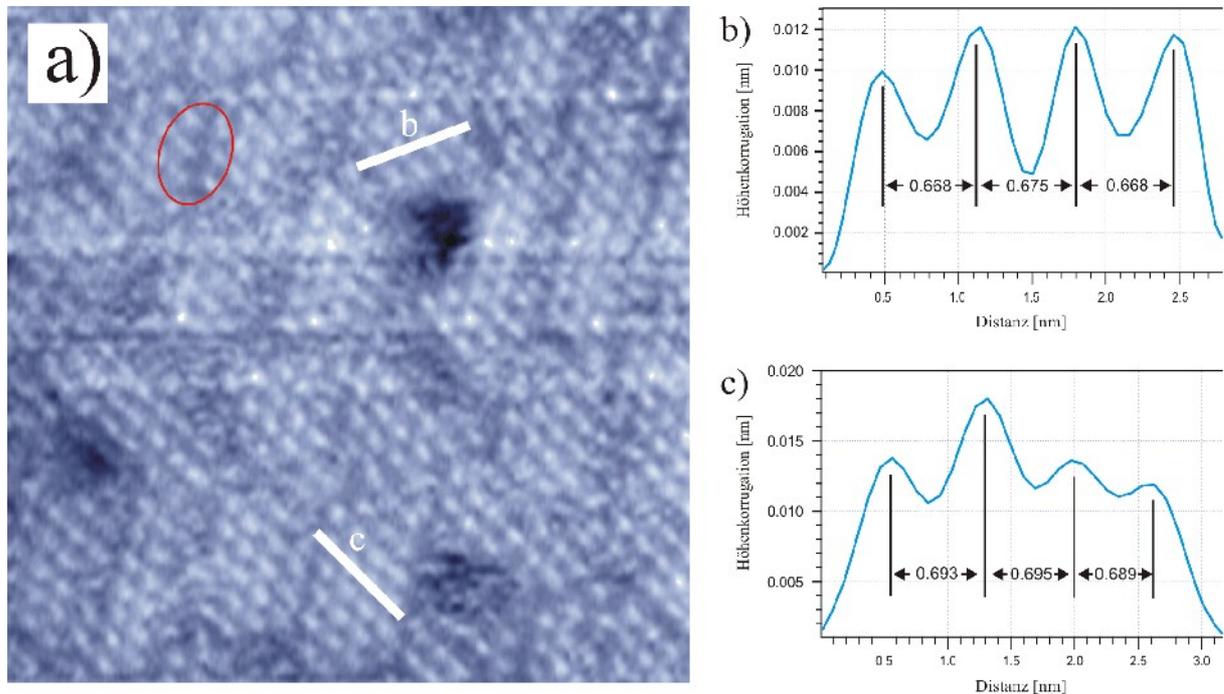


Abbildung 6.1.7: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche; (a) $17.18\text{ nm} \times 17.18\text{ nm}$, $I_T = 15\text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 10\text{ mV}$, $W = -375\text{ mV}$; (b) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie b in (a); (c) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie c in (a).

Die Auswertung der in Abbildung 6.1.7a eingezeichneten Höhenprofile b und c ergibt einen mittleren Atomabstand von 0.681 nm für die durch das ECSTM abgebildete Spezies. Ausgehend von der vor der Cd-UPD erfolgreich durchgeführten Abscheidung einer $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfidphase ($W = -375\text{ mV}$), deren mittlerer Atomabstand 0.676 nm beträgt, kann vermutet werden, dass die Sulfidphase einen stark strukturierenden Einfluss (Templat) auf die anschließende Cd-UPD hat. Die Domänenwände innerhalb des Cd-UPD-Films, die ein Versetzungsnetzwerk aufbauen, haben eine mittlere Breite von 0.84 nm (Cd-Cd-Abstand, vgl. Ellipse in Abbildung 6.1.7a). Hommrich et al. [Hom02][Hue02][Hom03B] konnten für einen Cd-UPD-Film auf Cu(111) in salzsaurer Lösung eine Cd-Cd-Abstand von 0.38 nm innerhalb einer hochsymmetrischen Moiré-Phase finden. Die mit 0.36 nm kleinsten NND-Abstände wurden für Cd-UPD-Filme auf der Cu(100)-Oberfläche gefunden (in salzsaurer Lösung: [Hue02][Hue03][Hom03B]; in schwefelsaurer Lösung [Hom03B]). Die Spiegelsymmetrie der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfidphase bedingt sowohl Domänen mit einer $+19.1^\circ$ Rotation gegenüber dem Cu(111)-Substrat als auch mit einer Rotation von -19.1° bezüglich den dichtgepackten Reihen des Cu(111)-Substrats. In der Summe ergibt sich ein Winkel von 38.2° zwischen den dichtgepackten Reihen zweier Spiegeldomänen, deren Winkelhalbierende parallel zu einer dichtgepackten Substratreihe verläuft. Für einen Cd-UPD-Film, der epitaktisch auf einer $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfidphase aufgewachsen ist und ebenso wie diese eine hexagonale Struktur mit

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

$\sqrt{7}$ -Abständen für die durch ECSTM abgebildeten Spezies aufweist, erwartet man in Analogie zur Sulfidphase Spiegeldomänen, die einen Winkel von 38.2° einschließen. Da es sich bei dem abgeschiedenen Cd-UPD-Film aber um ein System handelt, das von einer großen Anzahl an Domänenwänden dominiert wird, wird die Anzahl der entsprechend gut zu erkennenden Spiegeldomänen gering sein.

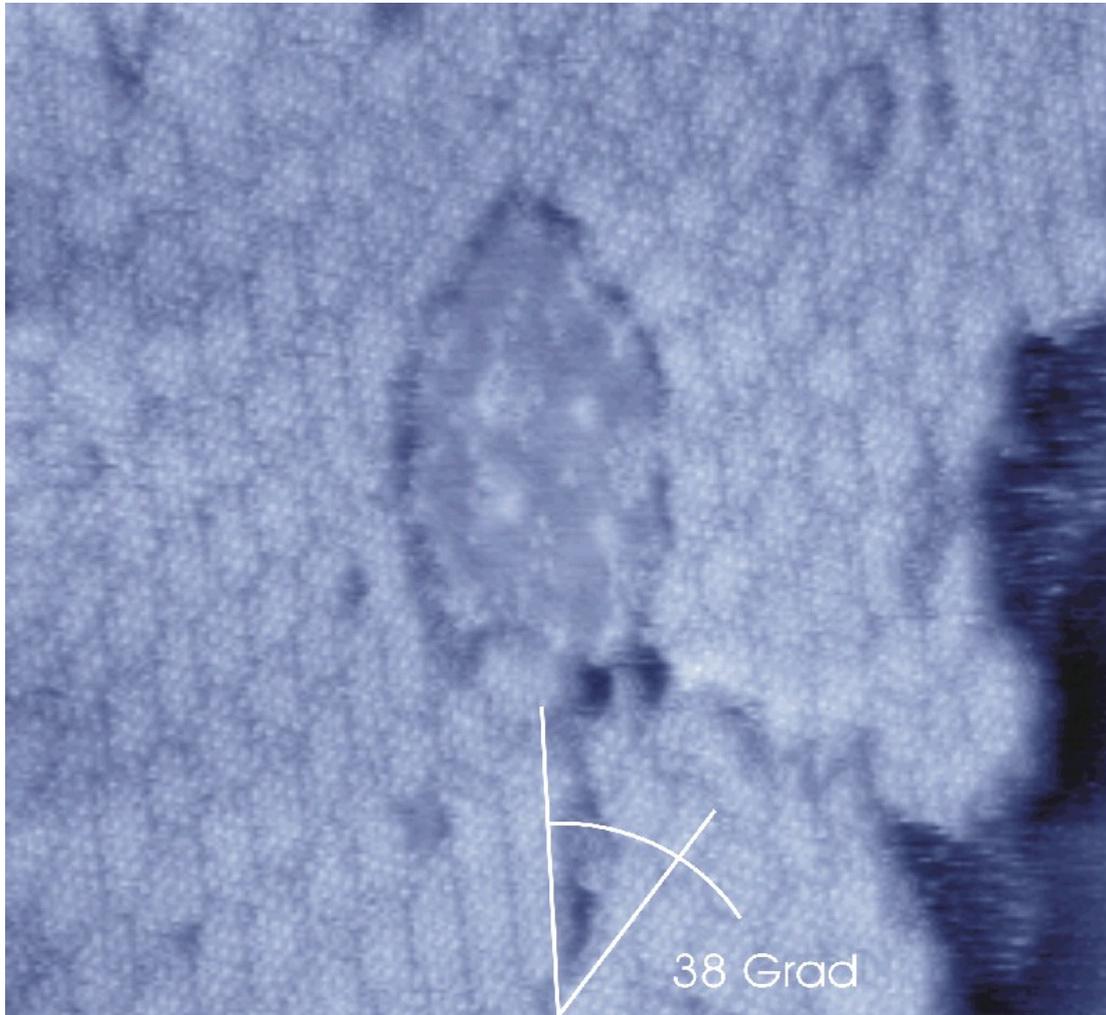


Abbildung 6.1.8: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche mit Rotationsdomänen, die einen Winkel von 38° einschließen; $63.4 \text{ nm} \times 63.4 \text{ nm}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 37 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$.

Abbildung 6.1.8 zeigt dennoch zwei Spiegeldomänen, die einen Winkel von 38° einschließen und so ein weiteres Indiz für das epitaktische Aufwachsen des Cd-UPD-Films auf der $\sqrt{7}$ -Sulfidphase darstellen. Nach dem Austausch des cadmiumhaltigen Elektrolyten gegen reine $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ konnte über einen Zeitraum von ca. 60 Minuten eine stete Abnahme des Cd-UPD-Films beobachtet werden. Das in Abbildung 6.1.9 gezeigte hochaufgelöste, leicht driftverzerrte ECSTM-Bild zeigt die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase neben einer Submonolage eines Cd-UPD-Films. Anhand eines Vergleichs der zwei verschiedenen Adsorbatlagen kann man auf ein epitaktisches Wachstum des Cd-UPD-Films auf der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase schließen.

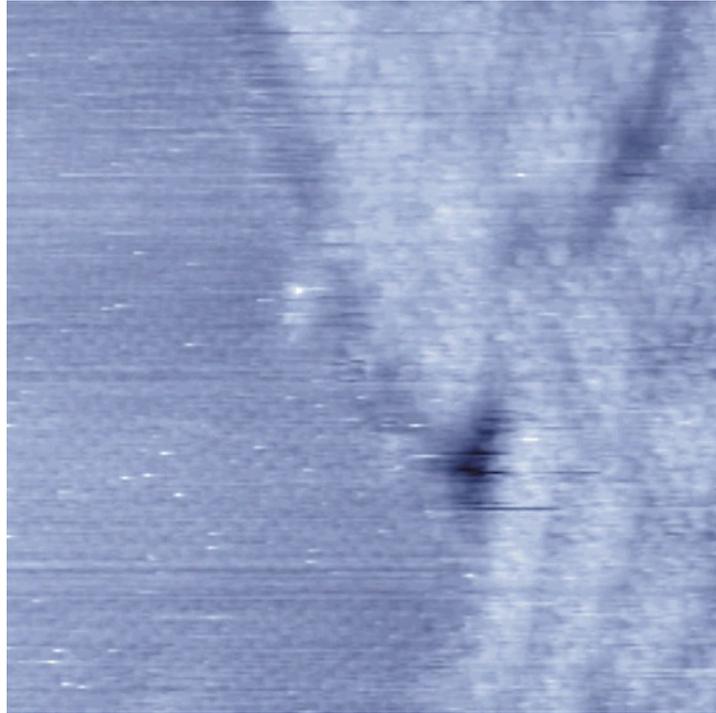


Abbildung 6.1.9: Cd-UPD-Film neben $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ Sulfidphase auf einer Cu(111)-Oberfläche; $30.4 \text{ nm} \times 30.4 \text{ nm}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 37 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$.

Unterschiedliche Tunnelbedingungen (Kombination aus Biasspannung und Tunnelstrom) bedingen eine starke Änderung der Abbildungseigenschaften.

Die in Abbildung 6.1.10 gezeigte Serie von ECSTM-Bildern zeigt das S/Cd-Netzwerk auf der Cu(111)-Oberfläche für verschiedene Tunnelbedingungen. Zusätzlich zur bereits diskutierten Struktur des Versetzungsnetzwerks erkennt man bei einer Biasspannung von 435 mV bzw. 475 mV eine weitere, ebenfalls hexagonale Struktur, deren Periodizität deutlich größer zu sein scheint, als die des Cd-UPD-Films.

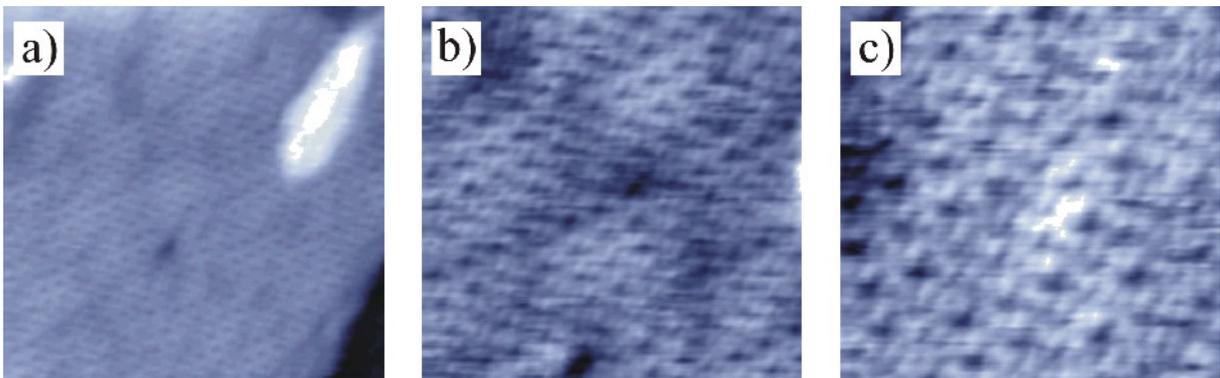


Abbildung 6.1.10: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche; (a) $29.8 \text{ nm} \times 29.8 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 435 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$, (b) $14.9 \text{ nm} \times 14.9 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 435 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$, (c) $10.3 \text{ nm} \times 10.3 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 475 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$.

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

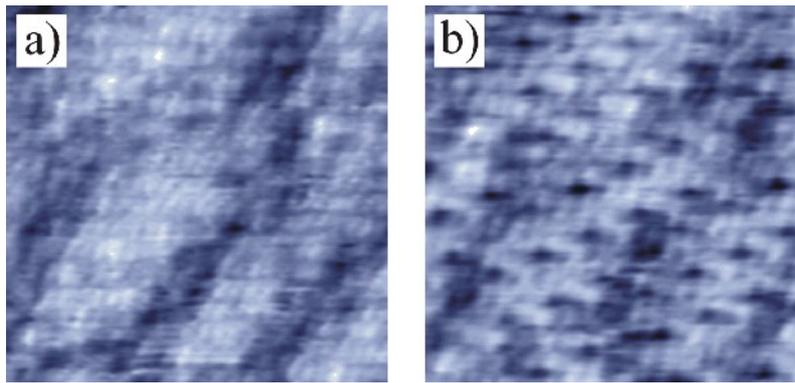


Abbildung 6.1.11: Abhängigkeit der Darstellungseigenschaften des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche von der angelegten Biasspannung; (a) $9.05 \text{ nm} \times 9.05 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 300 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$, (b) $9.05 \text{ nm} \times 9.05 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 544 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$.

Abbildung 6.1.11 verdeutlicht nochmals sehr eindrucksvoll (vgl. auch Abb. 6.1.10) den Einfluss der gewählten Tunnelbedingungen auf die daraus resultierende ECSTM-Abbildung. Sowohl Abbildung 6.1.11a als auch 6.1.11b zeigen das Versetzungsnetzwerk des Cd-UPD-Films auf der sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, allerdings kann man die weitere, eindeutig hexagonal orientierte Struktur nur bei sehr hohen Biasspannungen erkennen. Aus dem Höhenprofil über deren Maxima (Abbildung 6.1.12) erhält man einen Abstand von 1.3 nm der entsprechenden, hexagonal angeordneten Maxima zueinander (5.15-facher Cu-Abstand).

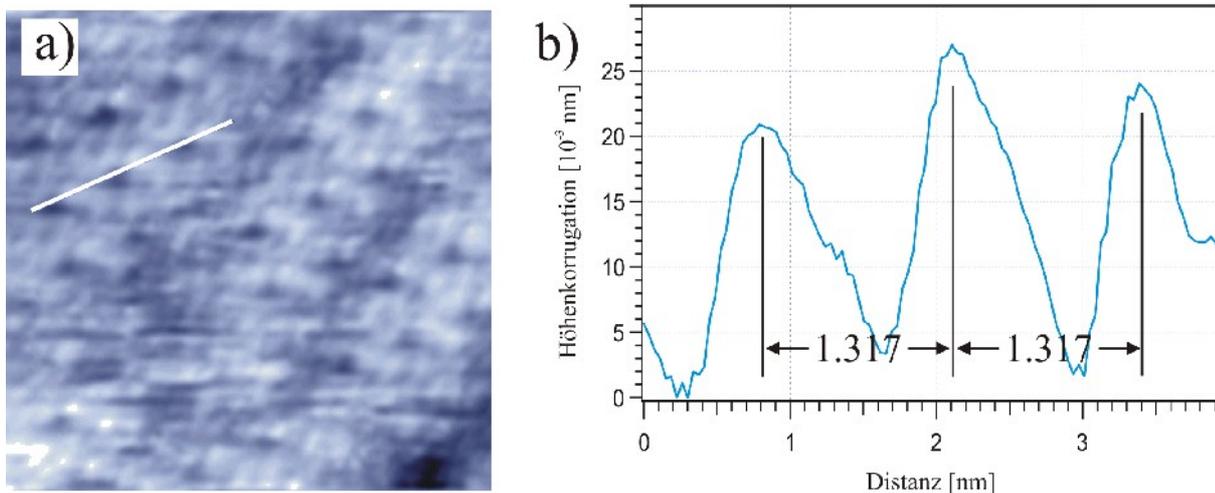


Abbildung 6.1.12: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche; (a) $8.79 \text{ nm} \times 8.79 \text{ nm}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $U_{Bias} = 450 \text{ mV}$, $W = -400 \text{ mV}$; (b) Höhenprofil entlang der weiß eingezeichneten Linie in (a).

Basierend auf den zuvor gezeigten und diskutierten Ergebnissen lässt sich das in Abbildung 6.1.13 präsentierte Hartkugelmodell eines Cd-UPD-Films aus schwefelsaurer Lösung auf einer, mit einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase vorbedeckten, Cu(111)-Oberfläche erstellen.

Zur detaillierten Beschreibung wurden alle an der Filmbildung beteiligten und eindeutig bekannten Spezies eingezeichnet. Wie bereits in Kapitel 5.1 diskutiert existieren zwei verschiedene Sulfidspezies,

blaue Kugeln (Sulfid **auf** der Cu(111)-Oberfläche) und rote Kreise (Sulfid **unter** der Cu(111)-Oberfläche), aus denen die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase hervorgeht. Auf dieser $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidphase wurde der Cd-UPD-Film bei Potentialen von $W = -375$ mV abgeschieden (gelbe Kugeln).

Man erkennt deutlich, dass Cadmium in einer Dreifachmulde symmetrisch in einer Hälfte der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle adsorbiert ist. Aufgrund des Platzbedarfs des Cadmiums kann ein zweites Teilchen innerhalb der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle ausgeschlossen werden. Das in Abbildung 6.1.13 eingezeichnete schwarze Rechteck zeigt die Struktur einer Domänenwand des durch den Cd-UPD-Film gebildeten Versetzungsnetzwerks. Die Kantenlängen des Rechtecks ergeben sich zu $a = 0.676$ nm und $b = 0.88$ nm.

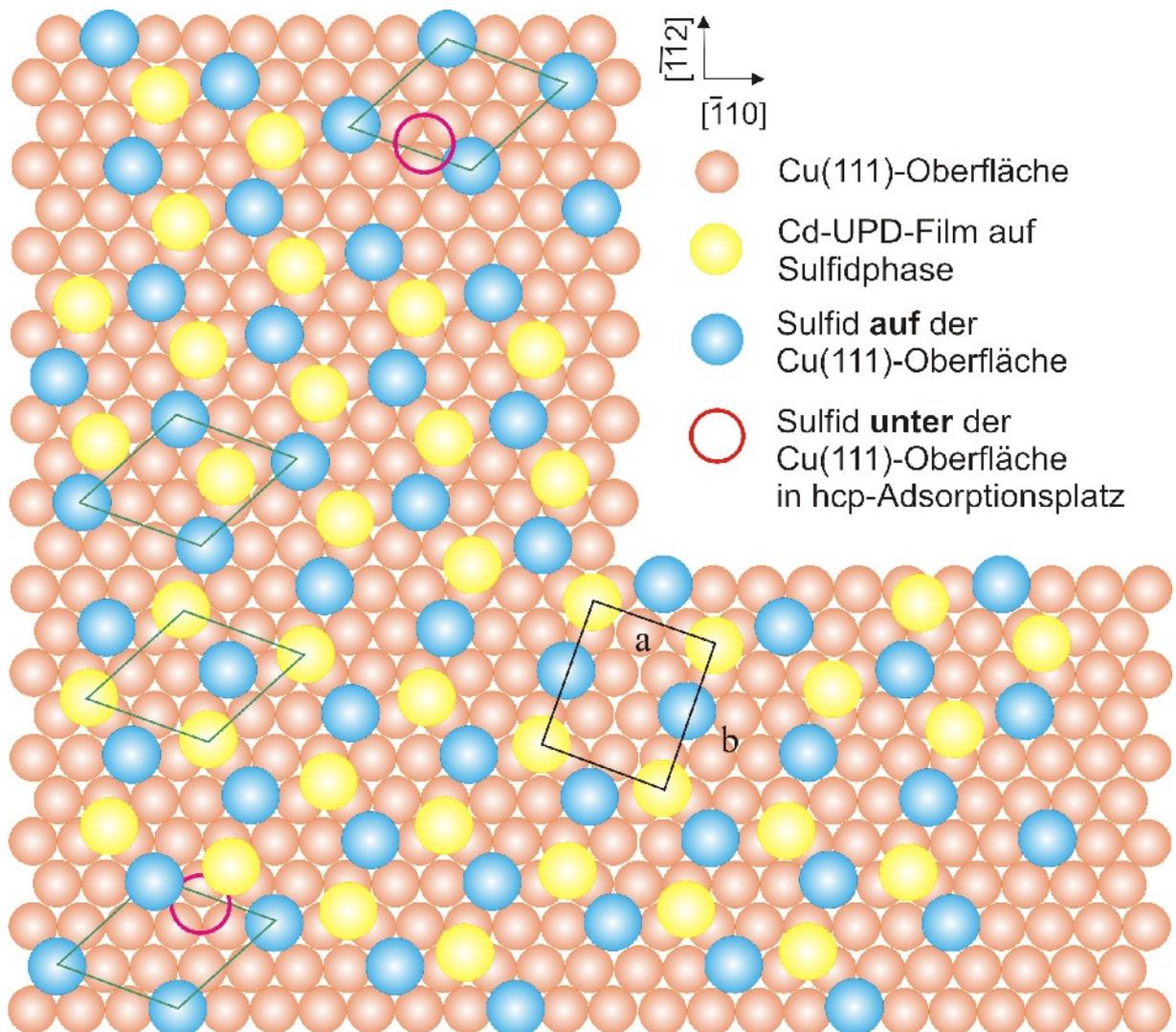


Abbildung 6.1.13: Hartkugelmodell eines Cd-UPD-Films auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche.

Für die weitere, im ECSTM-Experiment gefundene, Struktur mit einer Periodizität entsprechend dem 5-fachen Cu-Abstand, kann man nur Vermutungen anstellen. Es könnte sich eventuell um das Kupfersubstrat handeln, da es sich bei den epitaktisch abgeschiedenen Sulfid und Cd-Filmen um sehr

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

offene Strukturen handelt (vgl. Abbildung 6.1.13). Eine Antwort auf die Oberflächenterminierung bzw. der durch das ECSTM dargestellten Spezies des Cd-UPD-Films auf der sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche kann noch nicht gegeben werden, aber aufgrund der chemischen Intuition und den bisherigen Studien zur UPD von Cd könnte man im gegebenen Grund-Elektrolyten einen sulfat-terminierten Cd-UPD-Film erwarten.

Eine weitere Abscheidung von Sulfid auf die Cu(111)/S/Cd-Probe führt zu der in Abbildung 6.1.14 dargestellten Oberflächenbeschaffenheit. Nach Terminierung des S/Cd-Films durch Sulfid ist ein Zusammenbrechen der hochgeordneten Struktur des vorherigen Versetzungsnetzwerks zu erkennen. Ob es sich bei dem S/Cd/S-Film um einen ebenen Film handelt, kann nur vermutet werden, da es mittels ECSTM nicht möglich ist atomare Auflösung zu erhalten⁹⁷. Die Oberfläche wirkt insgesamt rau, dennoch werden die einzelnen Flächen mit nahezu konstanter Intensität abgebildet. Trotz der Tatsache, dass es sich bei Sulfid um ein stark adsorbierendes Anion handelt, werden die Stufenkanten scheinbar nicht stabilisiert (vgl. Abbildung 6.1.14a/b/c; $\Delta t = 60$ s).

Im direkten Vergleich zum Cd-UPD-Film des Versetzungsnetzwerks (Abbildung 6.1.14a) erkennt man ebenfalls eine nicht unerhebliche Oberflächenmobilität, zu erkennen an den unscharfen Stufenkanten (Abbildung 6.1.14b,c).

Bezüglich der Qualität bzw. der Anwendbarkeit des ECALE-Verfahrens zur Herstellung ultradünner, hochgeordneter CdS-Verbindungen auf einem einkristallinen Kupfersubstrat muss man es auf die Abscheidung der ersten Metalllage begrenzen. Bereits nach Abscheidung einer weiteren Lage Sulfid auf den Cd-UPD-Film zeigt sich eine starke Aufrauung der Oberfläche (vgl. 6.1.14).

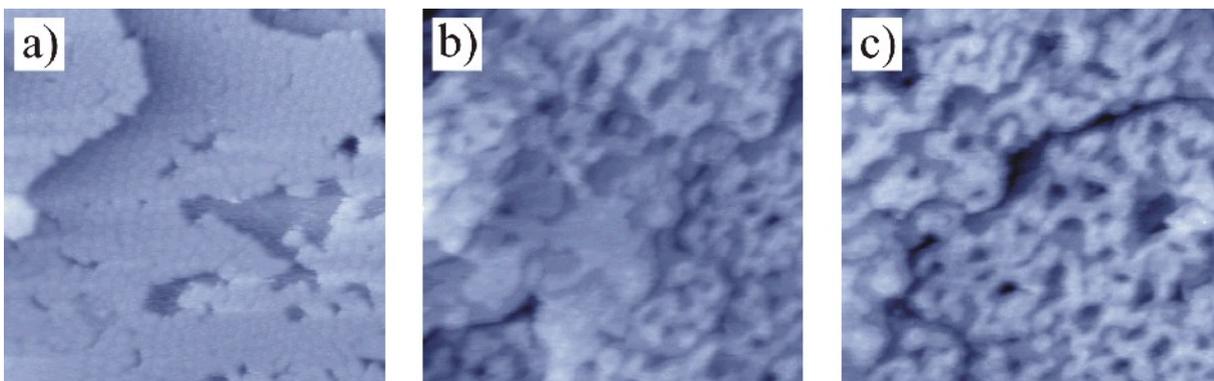


Abbildung 6.1.14: (a) Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche in schwefelsaurer Lösung, (b)(c) sulfidterminierter Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche; (a)-(c) $85.9 \text{ nm} \times 85.9 \text{ nm}$, $I_T = 15 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$.

⁹⁷ Ein Höhenprofil über eine Stufenkante ergibt keine weiterführenden Erkenntnisse. Die Höhe der Stufen entsprechen denen einer adsorbatbedeckten Cu(111)-Oberfläche. Es kann keine Korrugation innerhalb der Terrasse detektiert werden.

6.1.2.2 Reihenfolge - Cu(111) / Cadmium / Sulfid

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 6 erwähnt bieten sich zur Herstellung von ultradünnen CdS-Filmen zwei verschiedene Wege an. Nachdem es gelungen ist auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche das Wachstum der Cd-UPD-Filme mittels ECSTM im Detail zu analysieren wird die zweite Möglichkeit der Herstellung an dieser Stelle kurz vorgestellt. Dabei startet man mit der Abscheidung eines Cd-UPD-Films aus schwefelsaurer Lösung. Homrigh et al. [Hom03B] hatten gezeigt, dass es nicht möglich ist, mittels ECSTM Informationen bezüglich der atomaren Struktur dieser Cd-UPD-Filme zu erhalten. Die topographischen Bilder zeigen aber einen Verlust der, vor der Cd-Deposition, einfach abzubildenden Sulfatüberstruktur (für $W < -230$ mV). Nach der Deposition von Sulfid auf diesem Cd-UPD-Film ändert sich das topographische Bild des entstandenen Cu(111)/Cd/S-Films nicht. Abbildung 6.1.15 zeigt zwei der wenigen erfolgreich aufgenommenen ECSTM-Bilder dieses CdS-Films mit hoher Auflösung. Generell war es mittels ECSTM nur schwer möglich, diese CdS-Filme zu untersuchen. Dabei liegt die Problematik zum einen in der recht hohen Mobilität des abgeschiedenen Films, z.B. ausgefrante Stufenkanten (Abbildung 6.1.15a). Die Stufenhöhe ergibt sich hier ebenfalls zu 0.17 nm. In Abbildung 6.1.15b erkennt man die hexagonale Struktur des CdS-Films. Die durch leichte Driftverzerrung der präsentierten ECSTM-Bilder erschwerte quantitative Auswertung der Bilddaten ergibt einen Abstand der schwarzen hexagonal orientierten Punkte (I) von 1.89 nm. Desweiteren werden noch zwei weitere charakteristische Abstände innerhalb dieses hexagonalen Films gefunden. Die leicht zu erkennenden größeren, hellen Spots (um die schwarzen) ergeben einen Abstand von 0.87 nm (II), und die von diesen Spots aufgebauten Hexagons haben einen Abstand von 0.47 nm (III) zueinander.

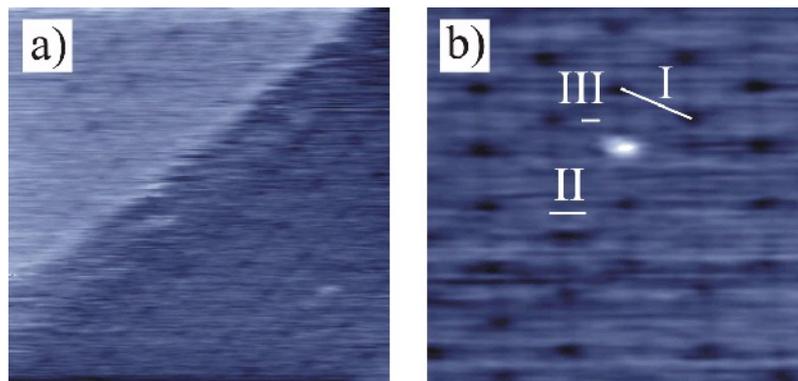


Abbildung 6.1.15: Hochauflösende ECSTM-Bilder eines CdS-UPD-Films auf Cu(111); (a) 13 nm x 13 nm, $I_T = 20$ nA, $U_{Bias} = 115$ mV, $W = -375$ mV; (b) 9 nm x 9 nm, $I_T = 20$ nA, $U_{Bias} = 115$ mV, $W = -375$ mV.

Die hier gefundenen Abstände entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit des ECSTMs einem einfachen (I), dem doppelten (II) und dem vierfachen (III) $\sqrt{3}$ -Abstand des Kupfers⁹⁸.

⁹⁸ $\sqrt{3}$ -Abstand_{Cu} = 0.44 nm

6.1.3 Photoelektronenspektroskopie

Auf Grund der STM-Ergebnisse bezüglich der Unterpotentialabscheidung von Cadmium auf der Cu(111)-Oberfläche könnte man 4 verschiedene cadmiumsulfidhaltige Probenzustände finden:

- 1) Nach der UPD von Cadmium auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche erfolgt ggfs. ein Inversion der Adsorbatreihenfolge⁹⁹ [Hom02][Hom03B][Hue03][Par00][Stu98]. Man erwartet in diesem Fall eine Cadmiumspezies und als terminierendes Anion Sulfid, d.h. es wird nur ein PES-Emissionssignal für eine Monolage Sulfid erwartet.
- 2) Auf sulfidbedecktem Cu(111)-Substrat adsorbiertes Cadmium folgt streng dem von Stickney et al. [Lay03][Sug92] vorgeschlagenen Modell der ECALE, d.h. die Cadmiumsulfidverbindungsbildung folgt einem lagenweisen, idealen Wachstum von alternierenden Anionen- und Kationenschichten. Es wird nicht erwartet, dass Sulfid und Cadmium nach ihrer jeweiligen Abscheidung die Plätze tauschen, d.h. kein analoges Verhalten zur UPD von Cadmium auf einer chloridbedeckten Cu-Oberfläche zeigen. Für die PES erwartet man eine Cadmiumspezies und ein gedämpftes Signal der S2p-Sulfidemission. Eventuell könnte hier auch das Signal des Sulfats, als das die Oberfläche terminierende Anion detektiert werden.
- 3) Die UPD von Cadmium auf Cu(111) folgt nicht den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der UPD und es wird mehr als eine Monolage Cadmium abgeschieden. In diesem Fall würde man ein mindestens zweikomponentiges PES-Spektrum bezüglich des Cadmiums erwarten.
- 4) Es entsteht eine echte S-Cd-Koadsorptionsschicht mit beiden Elementen in einer Ebene.

Die Probenpräparation der an der SoLiAS-Anlage durchgeführten PES-Experimente erfolgte ausschließlich im Elektrolyten. Für die weitere Diskussion der erhaltenen PES-Spektren werden die Probenzustände entsprechend des Probenzustands bzw. der Präparation (vgl. Kapitel 5) als S1 bis S6 benannt:

S1: Cu(111)/SO₄

Die elektropolierte Cu(111)-Oberfläche wird bei einem Potential $W = -250$ mV (vs. RHE) in 5 mM H₂SO₄-haltigen Elektrolyt eingetaucht. Nach 5 min wird das Potential auf $W = +100$ mV erhöht. Emersion aus der Lösung erfolgt nach weiteren 5 min.

S2: Cu(111)/S

Die elektropolierte Cu(111)-Oberfläche wird bei einem Potential $W = -250$ mV (vs. RHE) in 5 mM H₂SO₄-haltigen Elektrolyt eingetaucht. Nach 5 min wird das Potential auf $W = -380$ mV erniedrigt und es erfolgt ein Austausch der verdünnten Schwefelsäure

⁹⁹ Chlorid und Cadmium tauschen während der Cd-UPD die Positionen, es resultiert ein chloridterminierter Cd-UPD-Film auf dem Cu-Substrat.

gegen eine 1:1 Mischung aus 5 mM H₂SO₄ und 1 mM Na₂S-Lösung in H₂O. Das Potential wird für 15 min bei einem Potential $W = -380$ mV gehalten, anschließend erfolgt die Emersion

S3: Cu(111)/S/Cd

Probe S2 wird aus dem UHV bei $W = -380$ mV in eine Lösung von 1mM CdSO₄ in 5 mM H₂SO₄ getaucht. Die Emersion erfolgt nach 10 min bei $W = -380$ mV.

S4: Cu(111)/S/Cd/S

Probe S3 wird aus dem UHV bei $W = -380$ mV in eine 1:1 Mischung von 1 mM Na₂S-Lösung in 5 mM H₂SO₄ getaucht. Die Emersion erfolgt nach 5 min bei $W = -380$ mV.

S5: Cu(111)Cd/SO₄

Die elektropolierte Cu(111)-Oberfläche wird bei einem Potential $W = -250$ mV (vs. RHE) in eine Lösung von 1mM CdSO₄ in 5 mM H₂SO₄ eingetaucht. Die Emersion erfolgt nach 5 min bei $W = -250$ mV.

S6: Cu(111)Cd/S

Probe S5 wird aus dem UHV bei $W = -380$ mV in eine 1:1 Mischung von 1 mM Na₂S-Lösung in 5 mM H₂SO₄ getaucht. Die Emersion erfolgt nach 5 min bei $W = -380$ mV.

Die sich daran anschließenden PES-Messungen wurde immer in der selben Reihenfolge durchgeführt, um bei einem eventuellen Strahlungsschaden ein Vergleich der Messergebnisse zu ermöglichen.

In Abbildung 6.1.16 sind die Übersichtsspektren der Probenzustände S1 bis S6 bei 245 eV (Abbildung 6.1.16a) und 650 eV (Abbildung 6.1.16b) gezeigt. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 245$ eV können die Cu3s- (~120 eV), Cu3p- (~ 75 eV), Na2p (~30 eV) und die Valenzband-Emissionen mit hoher Auflösung erhalten werden. Desweiteren befindet sich auch noch die CuMVV-Auger-Emission (~180 eV) im detektierten Bereich (Abbildung 6.1.16a). Nach einer Erhöhung der Anregungsenergie auf $h\nu = 650$ eV können die zuvor beschriebenen Emissionen beobachtet werden (Abbildung 6.1.16b), ergänzend dazu werden die Cd3d- (~405eV), die O1s- (~532 eV) und C1s-Emission (~285 eV), sowie die CdMNN-Auger-Emission (~274 eV) aufgezeichnet.

Als genereller Trend ist zu erkennen, dass sich die Spektren (S2p, O1s, C1s; Cu3p, Cu2p und CuMVV) der cadmiumhaltigen Probenzuständen (S3 bis S6) einerseits und die der cadmiumfreien Adsorbatlagen (S1 und S2) andererseits sehr ähnlich sind. Eine detaillierte Diskussion der Probenzustände S1 (Cu(111)/Sulfat) und S2 (Cu(111)/Sulfid) befindet sich schon in Kapitel 5.1. Auch für die cadmiumhaltigen Probenzustände (S3-S6) erkennt man in Abhängigkeit der zuletzt abgeschiedenen Anionenspezies ein Na2p-Emissionssignal bei 31.4 eV. Es handelt sich um auf der Oberfläche eingetrocknetes, nicht spezifisch adsorbiertes Natrium. Ein Vergleich der Signalintensität der Na1s-Emission mit der der Cu3p-Emission ergibt eine relative Bedeckung an eingetrocknetem Elektrolyten von weniger als 2.8%.

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

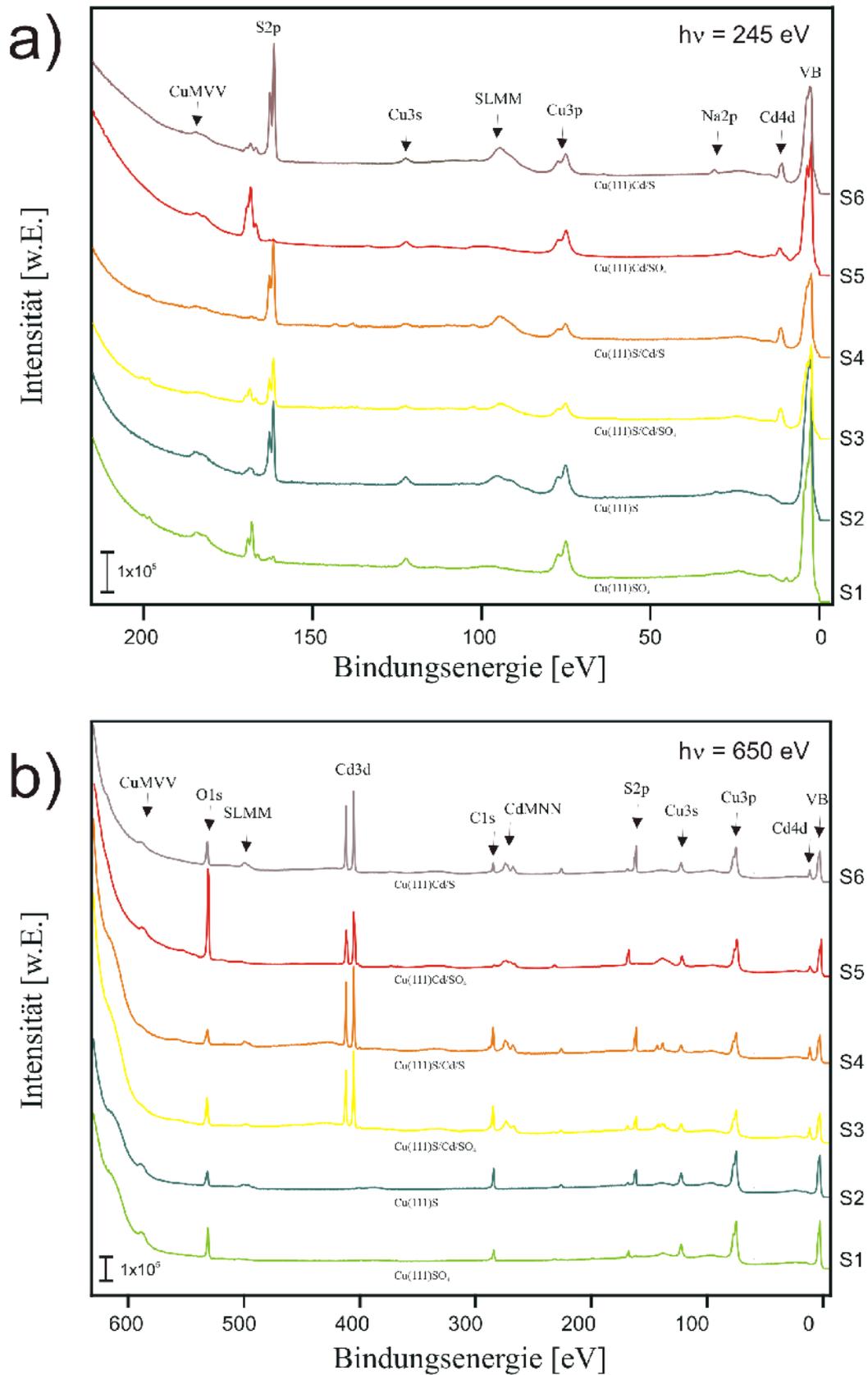


Abbildung 6.1.16: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245 \text{ eV}$; (b) $h\nu = 650 \text{ eV}$.

Ebenfalls eindeutig zu erkennen ist eine Kohlenstoffverunreinigung (Abbildung 6.1.16b), die sich aber in derselben Größenordnung wie bei den zuvor diskutierten Systemen befindet. Auffällig ist jedoch, dass bei den direkt auf der Cu(111)-Oberfläche abgeschiedenen Cd-UPD-Filmen (S5-S6) eine deutlich reduzierte Neigung zur Adsorption von Kohlenstoff vorzuliegen scheint. Eine genaue Analyse der O1s-Emission (Abbildung 6.1.17a) zeigt, dass sich auf der Oberfläche nach Emersion aus dem schwefelsauren Grundelektrolyten stets mindestens zwei verschiedene, sauerstoffhaltige Adsorbate befinden. Bei der einen Spezies handelt es sich um Sauerstoff aus koadsorbiertem Wasser (533.4 eV), bei der anderen um den Sauerstoff aus der zuvor adsorbierten Sulfatmonolage (531.9 eV).

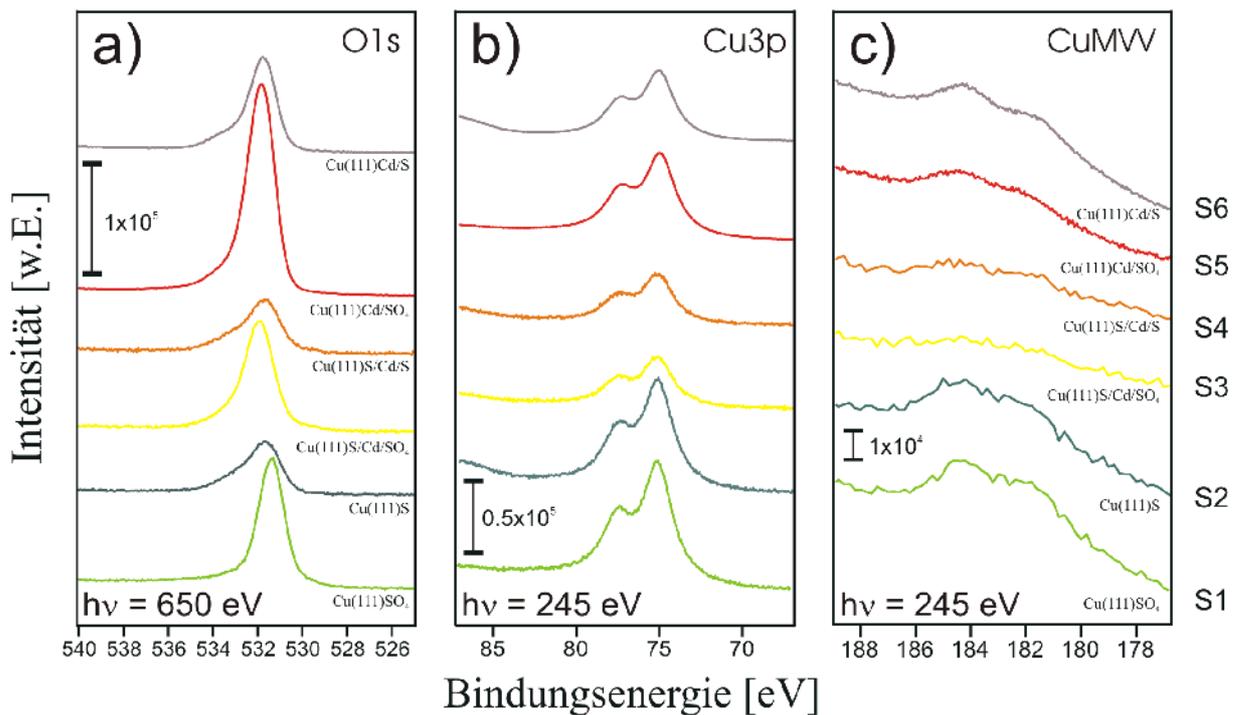


Abbildung 6.1.17: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; (a) O1s bei $h\nu = 650$ eV; (b) Cu3p bei $h\nu = 245$ eV; (c) CuMVV bei $h\nu = 245$ eV.

Die PES-Spektren der Cu3p (Abbildung 6.1.17b) und die der CuMVV-Auger-Emissionen (Abbildung 6.1.17c) sind unspezifisch (vgl. Kapitel 5.1). Die Cu3p_{3/2}-Signale (Abbildung 6.1.17b) in Gegenwart von Sulfat/Sulfid und Cadmium sind bis auf eine deutliche Schwankungen bezüglich ihrer absoluten Intensität für alle Messungen identisch. Die Intensitätsschwankungen werden durch die unterschiedliche Schichtdicke der auf der Cu(111)-Oberfläche abgeschiedenen Adsorbatlagen bzw. UPD-Filmen verursacht. Auch die Analyse der entsprechenden CuMVV-AUGER-Emissionen (Abbildung 6.1.17c) zeigt keinen signifikanten Einfluss dieser verschiedenen Adsorbatphasen auf das Substrat.

Für die SXPS-Spektren der cadmiumhaltigen Probenzustände erhält man folgende Ergebnisse:

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

S3: Cu(111)/S/Cd/SO₄

In den S2p-Spektren (Abb. 6.1.18) erkennt man interessanter Weise die Emissionen beider in Kapitel 5.1 ausgiebig diskutierten Schwefelspezies Sulfat und Sulfid in einem Spektrum. Das S2p-Emissionssignal des Sulfids (S3) wird bei 161.75 eV detektiert und ist gegenüber S2 um 0.15 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Die S2p-Spektren des Sulfats, sowie dessen Begleiter Sulfit (siehe Abschnitt 5.1.3), befinden sich zwischen 166 eV und 171 eV. Das Maximum bei 168.8 eV wird der S2p_{3/2}-Emission des Sulfats zugeordnet. Diese überlagert die S2p_{1/2}-Emission des Sulfits, die aber nur eine geringe Intensität aufweist. Hier erkennt man eine Verschiebung des S2p-Signals gegenüber S1 um 0.6 eV zu höherer Bindungsenergie.

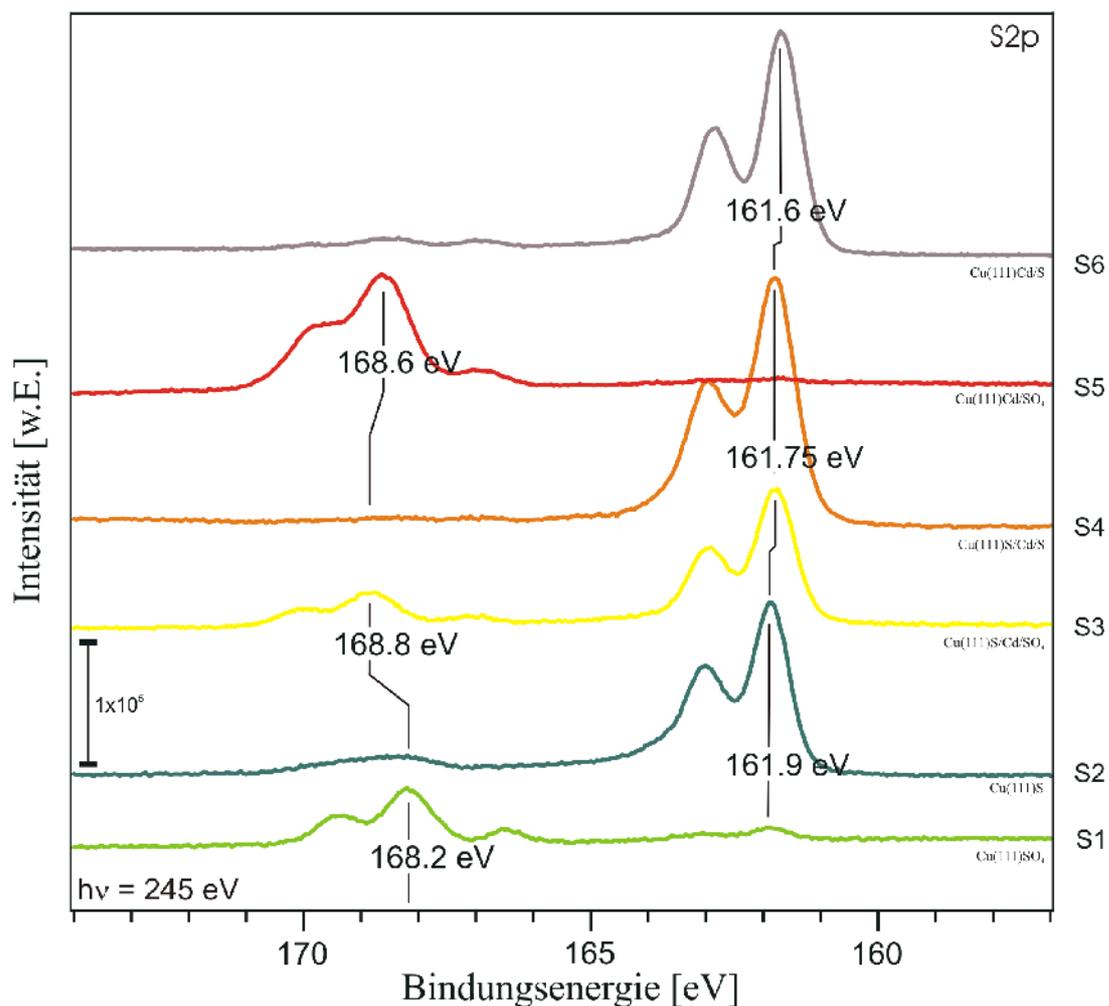


Abbildung 6.1.18: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; S2 bei $h\nu = 245$ eV.

Die O1s Spektren (Abbildung 6.1.17a S3) zeigen zwei verschiedene Sauerstoffspezies. Die eine Spezies bei 531.9 eV kann dem Sauerstoff aus der spezifisch adsorbierten Sulfatlage zugeordnet werden, die andere Spezies bei 533.4 eV wird durch koadsorbiertes Wasser verursacht und zeigt sich

in den Spektren durch eine Schulter bei höherer Bindungsenergie (vgl. Kapitel 5.2). Eine Analyse der entsprechenden Peakintensitäten von S1 und S3 zeigt, dass auf einem Cd-UPD-Film etwa 5 % mehr Sulfat adsorbiert ist als auf der Cu(111)-Oberfläche. Es gibt keine Anzeichen für fest koadsorbiertes Wasser auf einem Cd-UPD-Film.

Die Intensität der Cu3p-Emission ist nach der Cd-UPD-Abscheidung aufgrund von Dämpfungseffekten deutlich verringert (Abbildung 6.1.17b S3), es wird aber unverändert bei $\text{Cu}3p_{3/2} = 75.05 \text{ eV}$ und $\text{Cu}3p_{1/2} = 77.25 \text{ eV}$ gefunden. Bei den zwischen 176 eV und 188 eV aufgezeichneten CuMVV-Auger-Spektren ist es wegen des Dämpfungseffekts der Cd-UPD-Lage nahezu unmöglich eine genaue Struktur zu erkennen (Abbildung 6.1.17c S3).

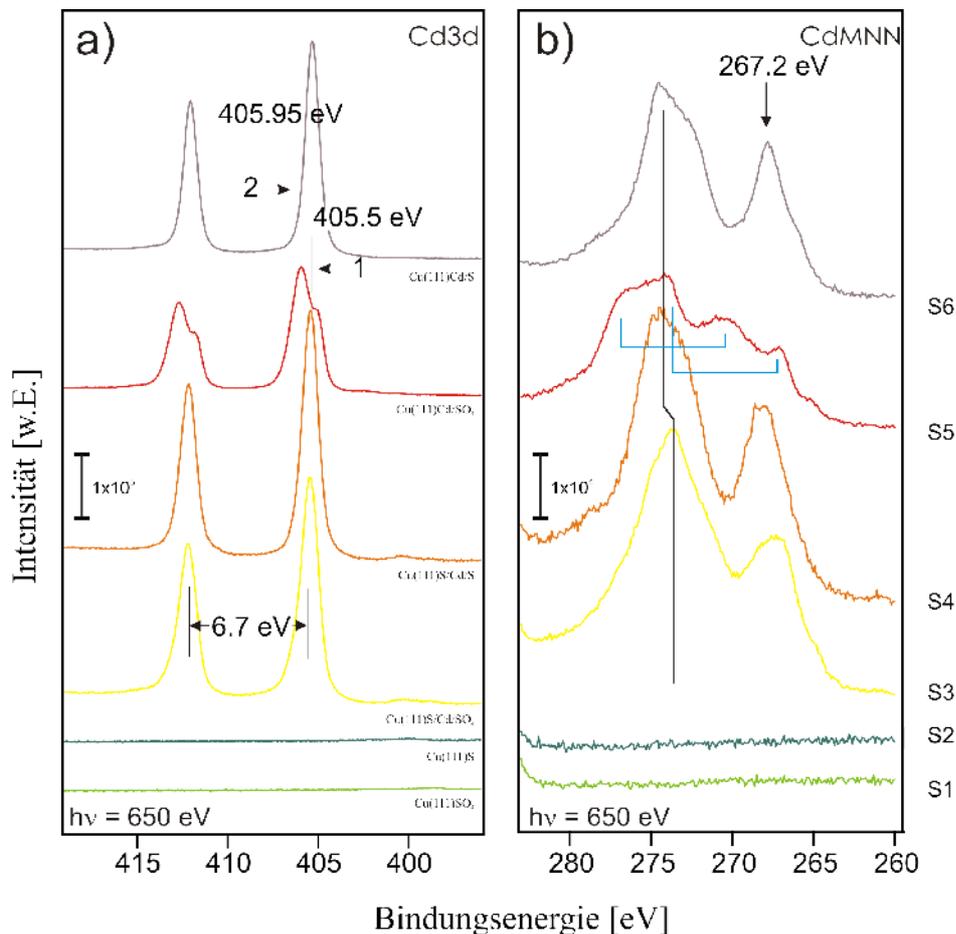


Abbildung 6.1.19: XPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; (a) Cd3d bei $h\nu = 650 \text{ eV}$; (b) CdMNN bei $h\nu = 650 \text{ eV}$.

Die Abbildungen 6.1.19a S3 (Cd3d) und 6.1.19b S3 ($\text{CdM}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$) zeigen die PES- und AUGER-Spektren nach erfolgreicher Deposition eines Cd-UPD-Films auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Probe (S2). Die Bindungsenergien der spin-bahn-aufgespalteten 3d-Emissionen des Cadmiums ergeben sich zu 405.5 eV ($\text{Cd}3d_{5/2}$) und 412.5 eV ($\text{Cd}3d_{3/2}$). Die Cd3d-Emissionssignale (S3) scheinen ihren Ursprung in nur einer Cd-Spezies zu haben. Die entsprechenden Cd $\text{M}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Auger-Emissionen sind

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

in Abbildung 6.1.19b S3 dargestellt. Ein für die weitere Analyse wichtiges Emissionssignal (z.B. zur Berechnung des Augerparameters α^{100}) befindet sich hier bei 267.2 eV. Daraus und den entsprechenden Energiewerten der Cd3d-Emission läßt sich für das System Cu(111)/S/Cd/SO₄ ein Augerparameter von $\alpha = 788.2$ eV berechnen. Dieser entspricht einer Cadmiumspezies mit nahezu metallischem Charakter. In der Literatur findet man als Referenz für metallisches Cadmium einen Augerparameter von $\alpha = 789$ eV [Bri85]. Eine detaillierte Tabelle mit allen präparierten cadmiumhaltigen Probenzuständen und den entsprechenden Referenzdaten wird am Ende dieses Kapitel in der Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

S4: Cu(111)/S/Cd/S

Nach der Abscheidung einer weiteren Lage Sulfid (S4) auf den Cd-UPD-Film auf Cu(111)/S verschwindet das Sulfatsignal und es kann nur noch ein S2p-Emissionssignal im Bereich von 156 eV bis 174 eV (Abbildung 6.1.18 S4) detektiert werden. Diese S2p-Emission bei 161.6 eV entstammt dem Sulfid. Die SXPS-Spektren der O1s-Emission bei 531.7 eV (Abbildung 6.1.17a S4) ist absolut identisch mit der des Probenzustands S2. Auch die PES-Emissionssignale der Cu3p-Emission at 75.05 eV und der CuMVV-Auger-Emission des Probenzustands S4 entsprechen denen des Probenzustands S3 (Abbildung 6.1.17b/c).

Aus den PES-Spektren der Cd3d_{5/2}-Emission bei 405.35 eV (Abbildung 6.1.19a S4) und der Cd M₄N_{4,5}N_{4,5}-Auger-Emission bei 367.8 eV (Abbildung 6.1.19b S4) ergibt sich ein Augerparameter von $\alpha = 787.5$ eV für das System Cu(111)/S/Cd/S. In der Literatur [Bri85] wurde für CdS ein Augerparameter von $\alpha = 786.6$ eV bestimmt. Aufgrund des hier berechnete Augerparameter für S4 kann eine metallische Cd-Spezies ausgeschlossen werden, allerdings weichen die berechneten Werte für eine CdS-Monolage noch deutlich von den in der Literatur diskutierten Werten für CdS im Volumens ab.

S5: Cu(111)/Cd/SO₄

Nach Abscheidung eines Cd-UPD-Films aus schwefelsaurer Lösung und anschließendem Transfer ins UHV erkennt man für die O1s-, Cu3p- und CuMVV-Auger-Emissionen keine signifikanten Änderungen (Abbildung 6.1.17 S5). Bei den PES-Spektren erkennt man im Bereich von 156 eV and 174 eV nur die S2p_{5/2}-Emissionssignale des Sulfats bei 168.65 eV (Abbildung 6.1.18 S5)¹⁰¹.

Die cadmiumspezifischen PES-Emission (Cd3d-Emission und CdM₄N_{4,5}N_{4,5}-Auger-Emission) des Probenzustands S5 weichen deutlich von denen der bisher diskutierten (S3 und S4) ab. Die aufgezeichneten PES-Spektren für einen CdSO₄-UPD-Film resultieren hier aus den Emissionen zweier verschiedener Cd-Spezies. Für das Cd3d-Rumpfniveau (Abbildung 6.1.19a S5) ergeben sich zwei

100 Augerparameter $\alpha = \{BE(Cd3d_{5/2}) + KE(Cd M_4 N_{4,5} N_{4,5})\}$ [Bri85]

101 neben der üblichen, geringen Intensität für Sulfat (vgl. Kapitel 5.2)

verschiedene Spezies bei:

1. Cd-Spezies 1 mit einer Cd $3d_{5/2}$ -Emission bei 405.95 eV,
2. Cd-Spezies 2 mit einer Cd $3d_{5/2}$ -Emission bei 404.97 eV.

Eine ähnliche Signatur kann in den CdM $_4$ N $_{4,5}$ N $_{4,5}$ -Auger-Emissionssignalen erkannt werden (Abbildung 6.1.19b S5)). Es lassen sich zwei verschiedene Augerparameter berechnen:

1. Für Cd-Spezies 1 (Cd 1) kann ein Augerparameter bei $\alpha = 788$ eV berechnet werden.
2. Bei der Cd-Spezies 2 (Cd 2) ergibt sich ein Augerparameter von $\alpha = 785.6$ eV.

Aus der Literatur [Bri85] können folgende Referenzdaten für verschiedene Cd-Spezies ermittelt werden: $\alpha_{\text{Cd(OH)}_2} = 785.1$ eV, $\alpha_{\text{CdO}} = 786.6$, eV, $\alpha_{\text{CdS}} = 786.6$ eV und $\alpha_{\text{Cd(Metall)}} = 789$ eV.

Daraus ergeben sich für die zwei verschiedenen Cd-Spezies des Cd-UPD-Films aus schwefelsaurer Lösung auf der Cu(111)-Oberfläche (S5) zum einen eine metallische Cd-Spezies (Cd 2) und zum anderen eine Cd-Spezies (Cd 1) in Kontakt mit Sauerstoff.

S6: Cu(111)/S/Cd/S

Nach der Deposition von Sulfid auf dem CdSO $_4$ -UPD-Film erkennt man in den PES-Spektren im Bereich von 156 eV and 174 eV eine starke Veränderung. Das S $2p_{5/2}$ -Emissionssignal des Sulfats bei 168.65 eV (Abbildung 6.1.18 S6) ist nahezu quantitativ verschwunden und ein S $2p$ -Emissionssignal des Sulfids bei 161.6 eV ist entstanden. Das Sulfid-S $2p$ -Emissionssignals hat fast die doppelte Intensität des S $2p$ -Signals des Sulfats aus S5. Die PES-Spektren der Cd $3d$ -Emission (Abbildung 6.1.19a S6) und die der CdMNN-Auger-Emission (Abbildung 6.1.19b S6) zeigen eine deutliche Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie, aber die Intensität (speziell der Cd $3d$ -Emission) ist vollkommen identisch zu der für S4 detektierten Intensität. Aus den Emissionssignalen der Cd $3d_{5/2}$ -Emission bei 405.35 eV und der CdMNN Auger-Emission bei 267.5 eV ergibt sich ein Augerparameter $\alpha = 787.85$ eV.

Zusammenfassung und Interpretation

Die SXPS-Detailspektren der Cu $3p$ -Emission bei 75.05 eV sowie die der CuM VV -Auger-Emission sind in Abbildung 6.1.17 b/c gezeigt. Trotz der Tatsache, dass es sich bei dem verwendeten Cu-Substrat um eine einkristalline Probe handelt, erhält man relativ breite, unspezifische Signale; die Halbwertbreite (FWHM) des Cu $3p$ -Signals zum Beispiel beträgt etwa 1.6 eV. Ein Vergleich der PES-Signale verschiedener Anregungsenergien (unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit) sowie eine Veränderung der Oberflächenzustände, z.B. der Austausch von Sulfat gegen Sulfid oder Cadmium ergibt keinen signifikanten Einfluß auf die Linienform bzw. die Lage der Cu $3p$ -Emissionssignale.

Die Analyse der S $2p$ -Emissionssignale zeigt einen nur sehr geringen Einfluß des Substrats (S2, S4 und

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

S6) auf die Sulfid-S2p-Emissionssignale. Bei den Sulfatadsorbatlagen hingegen zeigt sich ein deutlicherer Einfluß des jeweiligen Substrats. So erkennt man hier eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien der S2p_{3/2}-Emissionen von 168.2 eV für Sulfat auf Cu(111) zu 168.7 eV für Sulfat auf einem Cd -UPD-Film.

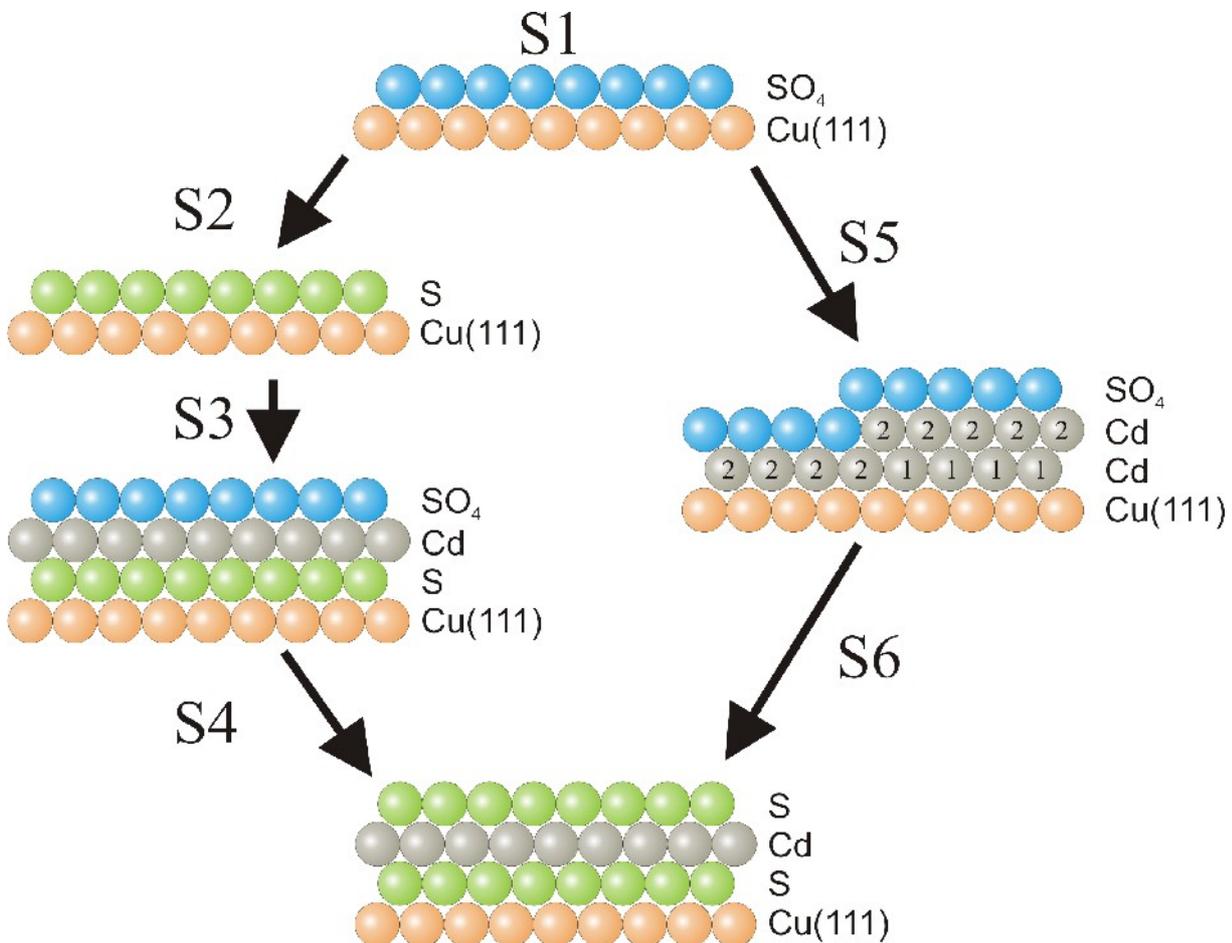


Abbildung 6.1.20: Modell zur Beschreibung der Schichtreihenfolge der Probenzustände S1 bis S6.

Nach erfolgreicher Abscheidung eines Cd-UPD-Films auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche können zwei verschiedene Schwefelspezies mittels PES identifiziert werden. Aufgrund der Tatsache, dass bei einem Elektrolytaustausch von Schwefelsäure gegen sulfidhaltige Schwefelsäure eine Sulfat-Adsorbatlage quantitativ durch Sulfid ersetzt wird (vgl. Abbildung 6.1.18 S1 und S2), kann für S3 auf eine Sulfatterminierung des Cd-UPD-Films geschlossen werden (Abbildung 6.1.20 S3; es werden sowohl S2p-Emissionen des Sulfats, als auch S2p-Emissionen des Sulfids detektiert). Die Bindungsenergie der Cd3d_{5/2}-Emission von S3 ergibt sich zu 405.5 eV (Abbildung 6.1.19a S3). Der berechnete Augerparameter des Probenzustands S3 von $\alpha = 788.3$ eV entspricht fast dem einer metallischen Cadmiumspezies.

Nach anschließender Sulfidabscheidung auf Cu(111)S/Cd/SO₄ (S3) wird Sulfat vollständig von der Oberfläche verdrängt. Auch in den PES-Spektren verschwindet das S2p-Emissionssignal des Sulfats

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

vollständig. Es wird nur das S2p-Emissionssignal des Sulfids bei 161.6 eV erhalten (Abbildung 6.1.18 S4). Der berechnete Augerparameter dieses Cu(111)/S/Cd/S-Films von $\alpha = 787.5$ eV befindet sich deutlich näher an dem Wert für CdS als dem des sulfatterminierten Cd-UPD-Films (S3). Es ergibt sich folgende Reihenfolge der alternierenden Schichten (Abbildung 6.1.20 S4): Cu(111)-S-Cd-S.

Experiment / Referenz	Cd-Spezies	BE (XYY)	KE (XYY)	Augerparameter α
S3	Cu(111) S/Cd/SO ₄	405,5	382,8	788,3
S4	Cu(111) S/Cd/S	405,35	382,2	787,5
S5	Cu(111) Cd/SO ₄	404,97	383,0	788,0
		405,95	379,6	785,6
S6	Cu(111) Cd/S	405,32	382,2	787,5
Handbook XPS [Bri85]	Cd-met.	405,1	383,8	788,9
	CdS	405,3	381,1	786,4
	Cd(OH) ₂	405,1	380,0	785,1
	CdO	405,2	382,2	787,4
Niles [43]	Cd-met.	405,0	384,1	789,1
	CdS (crystal)	404,8	382,1	786,9
	CdS (CBD)	404,8	382,2	787,0
	Cd(OH) ₂	404,6	380,7	785,3
	CdO	404,9	382,1	787,0
Wagner [44]	Cd(OH) ₂			785,1
Gaarenstroom [45]	CdO	404,2	382,5	786,7

Tabelle 6.1.1: Vergleich der experimentell ermittelten Augerparameter für Cd-Verbindungen mit Literaturwerten.

Wie bereits zuvor diskutiert zeigen die Cu-PES und Cu-Auger-Emissionen keine interessanten Details, die weitere Informationen bezüglich der abgeschiedenen CdS-Filme liefern könnten. Aber aufgrund der extremen Stabilität der Cu-spezifischen Emissionen kann eine Legierungsbildung von Cu und Cd ausgeschlossen werden kann.

Die Cd3d-Emission und die Cd-Auger-Emission zeigen, dass der Probezustand S5 zwei verschiedene Cd-Spezies beinhaltet (Abbildung 6.1.19a/b S5). Es wird ein Augerparameter einer metallischen Cd-Spezies mit $\alpha = 788$ eV erhalten und der einer zweiten, eher ionischen Cd-Spezies mit $\alpha = 785.6$ eV. Zur Realisierung einer metallischen Spezies innerhalb eines auf einer Cu(111)-Oberfläche abgeschiedenen Cd-UPD-Films muss es Cadmium geben, das direkten Kontakt zum Cu-Substrat hat und nicht von einem anionischen Adsorbat bedeckt wird. Dieses ist nur möglich wenn mehr als eine Monolage Cd abgeschieden wurde. Die zweite im PES-Experiment gefundene Cd-Spezies verhält sich exakt so, wie es für Cd in einem anionenterminierten UPD-Film erwartet wird. Hier handelt es sich um die äußerste Lage im Kontakt mit den Anionen, so dass sich für S5 folgendes Modell ergibt: Ein Teil des Cu-Substrats ist mit einer sulfatterminierten Cd-Monolage bedeckt, der Rest des Cu-Substrats wird

6.1 Das System Cu(111) / Sulfid – Cadmium

von einer sulfatterminierten Cd-Doppellage bedeckt (Abbildung 6.1.20 S5).

Nach Verdrängung der Sulfatadsorbatlage durch Sulfid erhält man nur noch eine Cd-Spezies. Der ermittelte Augerparameter $\alpha = 787.5$ eV befindet sich sehr nah an den Werten dicker, mittels PVD-Verfahren abgeschiedener CdS-Schichten [Hun05]. Die Intensität des S2p-Emissionssignals für S6 ist fast doppelt so groß wie die des Probezustands S5. Ein weiteres sehr interessantes Phänomen ist die Tatsache, dass obwohl die Startbedingung zur Präparation von S4 und S6 grundsätzlich verschieden waren, dieselben Spektren erhalten werden. Aus der Gleichheit der Spektren läßt sich schließen, dass Sulfid unter die Cd-Monolage “kriecht” und gleichzeitig der Cd-UPD-Film durch Sulfid terminiert (Abbildung 6.1.20 S6) wird, Sulfat wird vollständig verdrängt.

Kapitel 7

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

7.1.1 Elektrochemische Charakterisierung

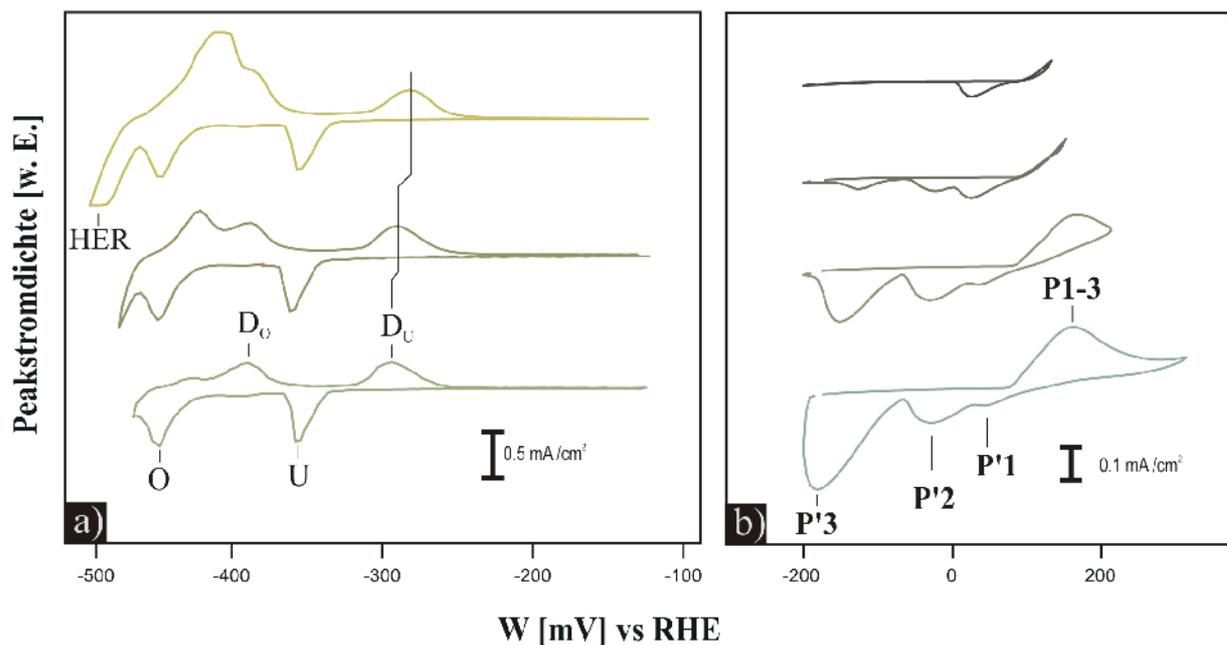


Abbildung 7.1.1: Zyklische Voltammogramme einer Cu(111)-Oberfläche in einer Lösung von 1 mM CdSO_4 und 10 mM KI in 5 mM H_2SO_4 ; (a) Cd UPD (U) und OPD (O) bei negativen Potentialen; (b) CuI-UPF und OPF bei positiven Potentialen in cadmiumhaltigem Elektrolyt.

Abbildung 7.1.1a zeigt eine Serie von CVs in einer Lösung aus 1 mM Cadmiumsulfat und 10 mM KI in 5 mM Schwefelsäure. Der Potentialbereich der Messung erstreckt sich von -120 mV bis -500 mV. Der Bereich von -120 mV bis ca. -250 mV zeichnet sich durch einen ausgeprägten Doppelschichtbereich aus (es fließt nur ein kapazitiver Strom). Der kathodische Lauf wird des Weiteren durch zwei Stromwellen U und O bestimmt. Die Stromwelle U beginnend bei $W \sim -320$ mV wird der Cd-UPD zugeordnet. Die zweite signifikante Stromwelle des kathodischen Laufs (O bei -450 mV) resultiert aus der einsetzenden Cadmiumvolumenabscheidung. Ab etwa -500 mV erkennt man die ersten Anzeichen der Wasserstoffentwicklung. Im Bereich zwischen U und O erkennt man eine weitere, breite Stromwellen, die aus der Deposition einer zweiten bzw. dritten Lage Cadmiums resultiert. Im anodischen Potentialrücklauf befinden sich drei Stromwellen. Stromwelle D_O ($W = -390$ mV) resultiert aus der Auflösung des Cadmium Volumenmaterials. Die zweite Stromwelle D_U ($W \sim 285$ mV) wird durch die Auflösung des Cd-UPD-Films verursacht. Hierbei erkennt man eine eindeutige Verschiebung der Auflösung der Cd-Adsorbatphasen zu höherem Potential als Funktion der Bedeckung. Gleichzeitig erkennt man einen stetigen Anstieg der Bedeckung als Funktion der

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

zunehmenden Potentialerniedrigung

Die in Abbildung 7.1.1b gezeigte Serie von CVs einer iodidhaltigen, schwefelsauren Lösung wurde in ähnlicher Form bereits in Kapitel 5.3 diskutiert. Im Gegensatz zu der in Kapitel 5.3 gezeigten CV-Serie handelt es sich hier aber um CVs in einer CdI-haltigen schwefelsauren Lösung. Im direkten Vergleich mit den CVs aus Kapitel 5.3 zeigt sich eine leichte Verschiebung der Peak für die CuI-UPF (**u**nderpotential formation) und OPF (**o**verpotential formation) in Richtung niedrigerer Potentiale.

7.1.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Die Serie von 16 ECSTM Bildern in Abbildung 7.1.2 repräsentiert das Filmwachstum bei Cd-UPD als Funktion des angelegter Potentials W .

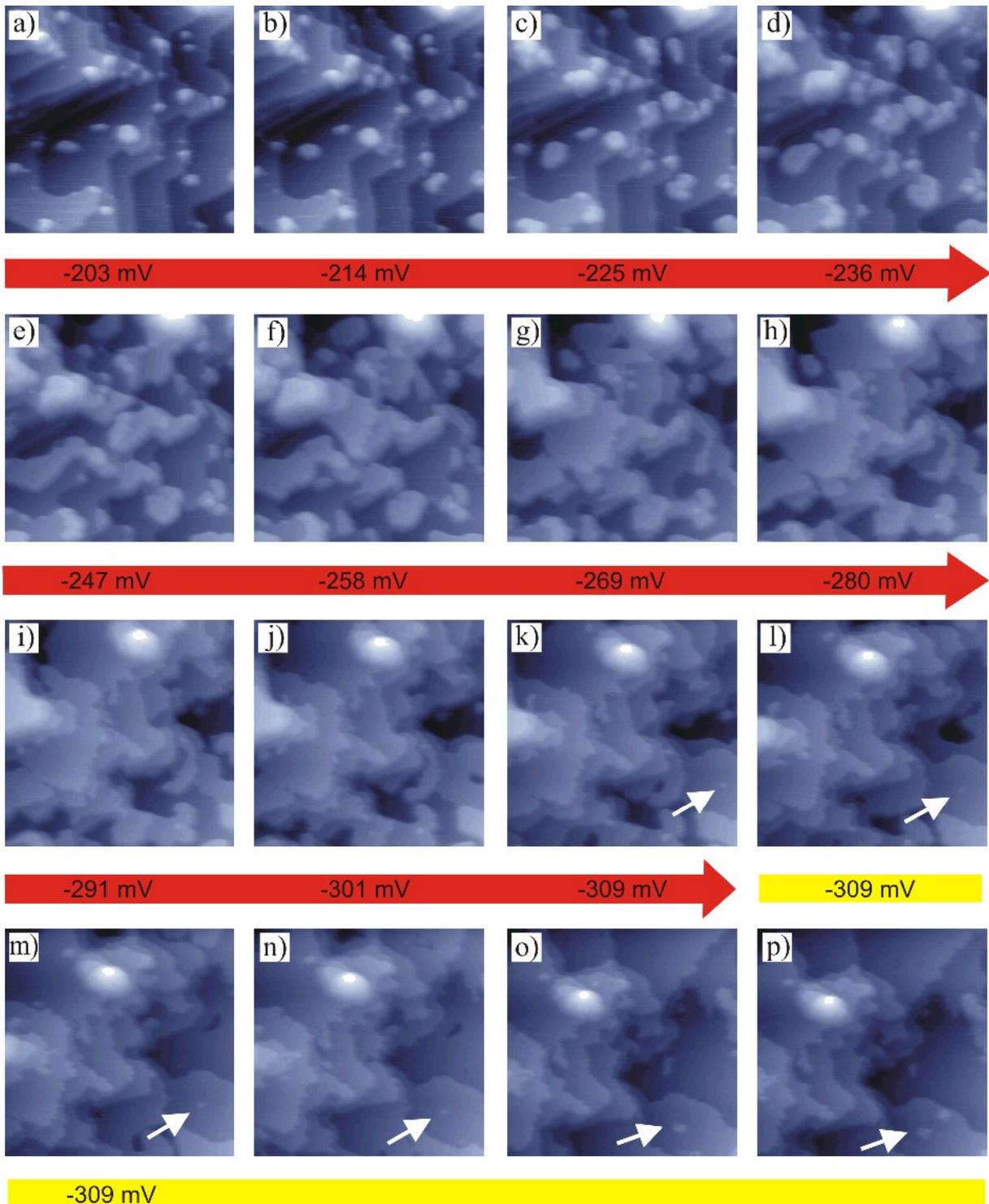


Abbildung 7.1.2: Verschiedene Stadien der Cd-UPD auf Cu(111) in iodidhaltiger Schwefelsäure als Funktion des Potentials W ; (a) bis (p) 75 nm x 75 nm, $I_T = 1$ nA, $U_{Bias} = 90$ mV.

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

Man erkennt zweifelsfrei das Aufwachsen eines Cd-UPD-Films aus iodidhaltiger Schwefelsäure, d.h. es ist möglich, im Gegensatz zur Abscheidung eines Cd-UPD-Films aus salzsaurer Lösung [Hom02][Hue02][Hue03][Hom03B], das UPD-Filmwachstum auf einer Cu(111)-Oberfläche in iodidhaltiger Schwefelsäure mittels ECSTM zeitlich zu verfolgen. Bei den ECSTM-Untersuchungen erkennt man für Probenzustände bei Potentialen die kleiner als $W = -236$ mV sind (Abbildung 7.1.2a bis Abbildung 7.1.2d) eine bevorzugte Nukleation an Defekten und Stufenkanten. Das Wachstum erfolgt langsam, so dass die Herstellung von Submonolagen leicht erfolgen kann. Erst bei deutlich negativeren Potentialen ($W > -305$ mV) können komplett geschlossene Cd-UPD-Filme erhalten werden. In Abbildung 7.1.2k erkennt man, dass sich der Cd-UPD-Film geschlossen hat. Die weiß eingezeichneten Pfeile (Abbildung 7.1.2k bis Abbildung 7.1.2p) zeigen erste Anzeichen eines Wachstums von Cd-UPD in der zweiten Lage. Es ist eindeutig der Beginn der Nukleation mitten auf der Terrasse zu erkennen.

Ein genauer Vergleich der ECSTM-Daten bezüglich des Filmwachstums einer Cd-UPD-Phase mit den aus der zyklischen Voltammetrie erhaltenen Daten für die Cd-UPD bzw. Cd-OPD zeigt, dass die Wachstumsprozesse schon deutlich vor den entsprechenden Maxima der Stromwellen in den CVs mittels ECSTM beobachtet werden können. Allein auf der Basis der zyklischen Voltammetrie hätte man für Potentiale $W < -250$ mV noch keine Cd-Adsorption erwartet, da man sich scheinbar noch im Doppelschichtbereich befindet.

In Abbildung 7.1.3a erkennt man eine schwache Höhenmodulation auf den abgebildeten Terrassen, verursacht durch eine Moiré-Überstruktur des Iodids auf einem Cadmium-UPD-Film. Der strukturierende Einfluss des Cu(111)-Substrats spiegelt sich in einer hochgeordneten, hexagonalen Moiré-Struktur des Films wider. Die mit höherer Auflösung aufgezeichneten ECSTM-Bilder (Abbildung 7.1.3b/c) zeigen auf atomarer Ebene ebenfalls eine hexagonale Symmetrie. Es ergibt sich ein Abstand der Moiré-Maxima von ca. 5.23 nm zueinander.

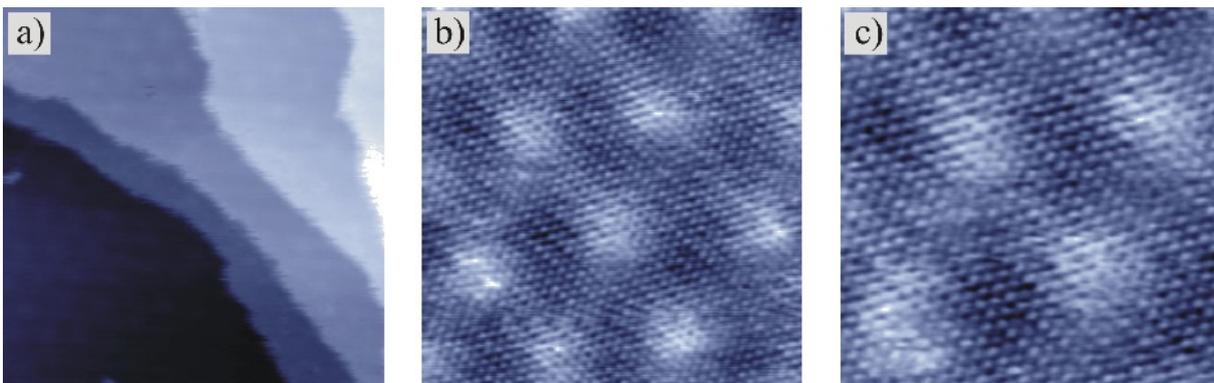


Abbildung 7.1.3: Cd-UPD Film auf Cu(111) in schwefelsaurer, iodidhaltiger Lösung; (a) 60 nm x 60 nm, $I_T = 10$ nA, $U_{Bias} = 90$ mV, $W = -321$ mV; (b) 15.2 nm x 15.2 nm, $I_T = 10$ nA, $U_{Bias} = 90$ mV, $W = -321$ mV; (c) 10.9 nm x 10.9 nm, $I_T = 10$ nA, $U_{Bias} = 90$ mV, $W = -321$ mV.

Der NND-Abstand des Iodids auf einem Cd-UPD-Film ist in Vergleich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

des Iods auf Cu(111) um 5.5% verringert und beträgt 0.42 nm. Abbildung 7.1.4 zeigt den direkten Vergleich zweier hochauflösender ECSTM-Bilder gleicher Bildgröße bei gleicher Position auf der Cu(111)-Oberfläche (linke Bildhälfte: Cu(111)/I; rechte Bildhälfte Cu(111)/Cd/I). Aus der Analyse der Orientierung der dichtgepackten Reihen zueinander ergibt sich eine Rotation des CdI-UPD-Films um 2° im Vergleich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Iodidüberstruktur auf der Cu(111)-Oberfläche.

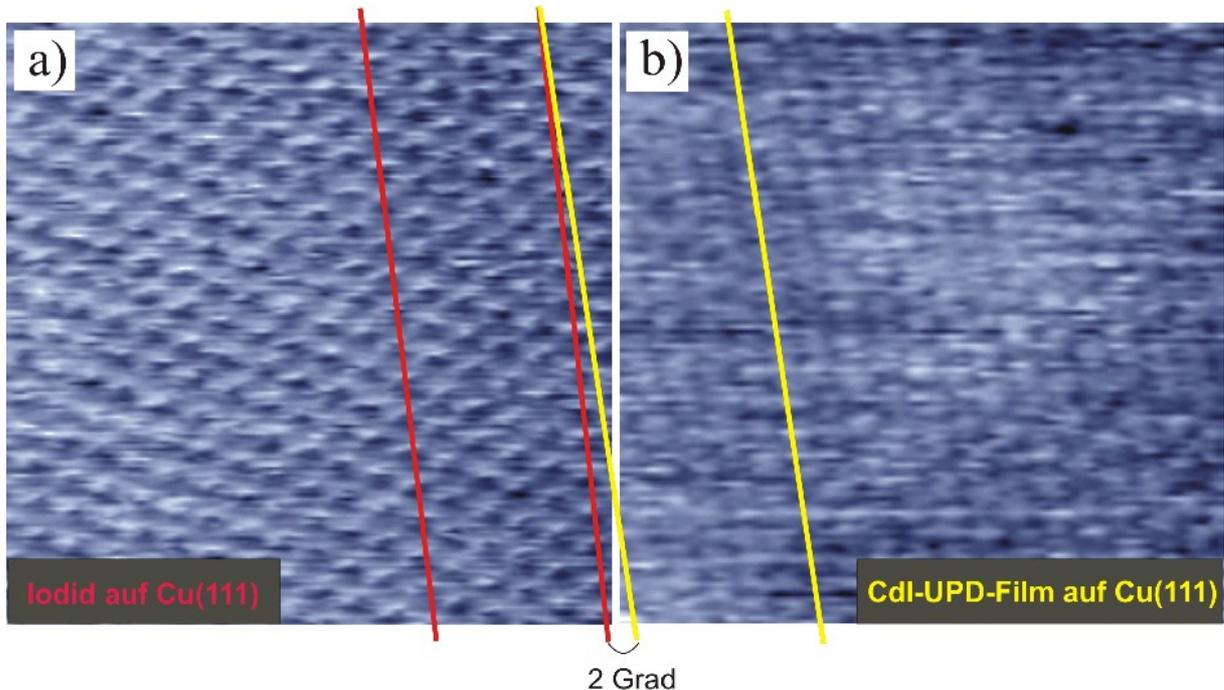


Abbildung 7.1.4: Vergleich Cu(111)/I und Cu(111)/Cd/I; (a) $7.6 \text{ nm} \times 7.6 \text{ nm}$, $I_T = 50 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 34 \text{ mV}$, $W = -156 \text{ mV}$; (b) $7.6 \text{ nm} \times 7.6 \text{ nm}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $U_{\text{Bias}} = 87 \text{ mV}$, $W = -375 \text{ mV}$;

Zusammenfassend ergeben sich die folgenden strukturelle Merkmale einer Iodid-Moiré-Überstruktur auf einem Cd-UPD-Film auf Cu(111):

1. Der NND-Abstand des Films beträgt 0.42 nm. Daraus ergibt sich eine Verringerung um 5.5% im Vergleich zu den 0.443 nm messenden NND-Abständen einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Iodidüberstruktur auf der Cu(111).
2. Der Abstand der Moiré-Maxima der Iodidüberstruktur auf dem Cd-UPD-Film beträgt im Mittel 5.23 nm.
3. Die Iodid-Reihen der Moiré-Überstruktur auf dem Cd-UPD-Film sind um 2° gegenüber denen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Iodidüberstruktur auf einer Cu(111)-Oberfläche rotiert.

Zur Erstellung eines Strukturmodells müssen einige Annahmen gemacht werden. So wird angenommen, dass es sich bei der Moiré-Überstruktur um eine reguläre Adsorbatstruktur ohne Rekonstruktionen des Substrats (Cu(111)-Oberfläche) handelt. Die Moiré-Struktur resultiert aus einer Fehlanpassung des kontinuierlichen Adsorbatgitters an das Substrat. Für die Koinzidenz von langreichweitiger Modulation (Moiré-Maxima) und atomarem Adsorbatgitter der Moiré-Überstruktur

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

mit dem Substratgitter wird der einfachste Fall angenommen. Das im folgenden präsentierte Modell zeigt einen iodid-beckten Cd-UPD-Film auf Cu(111)¹⁰² in einem schwefelsauren, iodidhaltigen Elektrolyten (Abbildung 7.1.5).

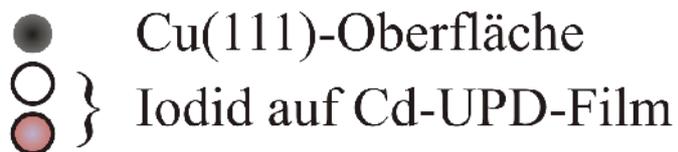
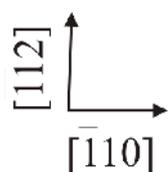
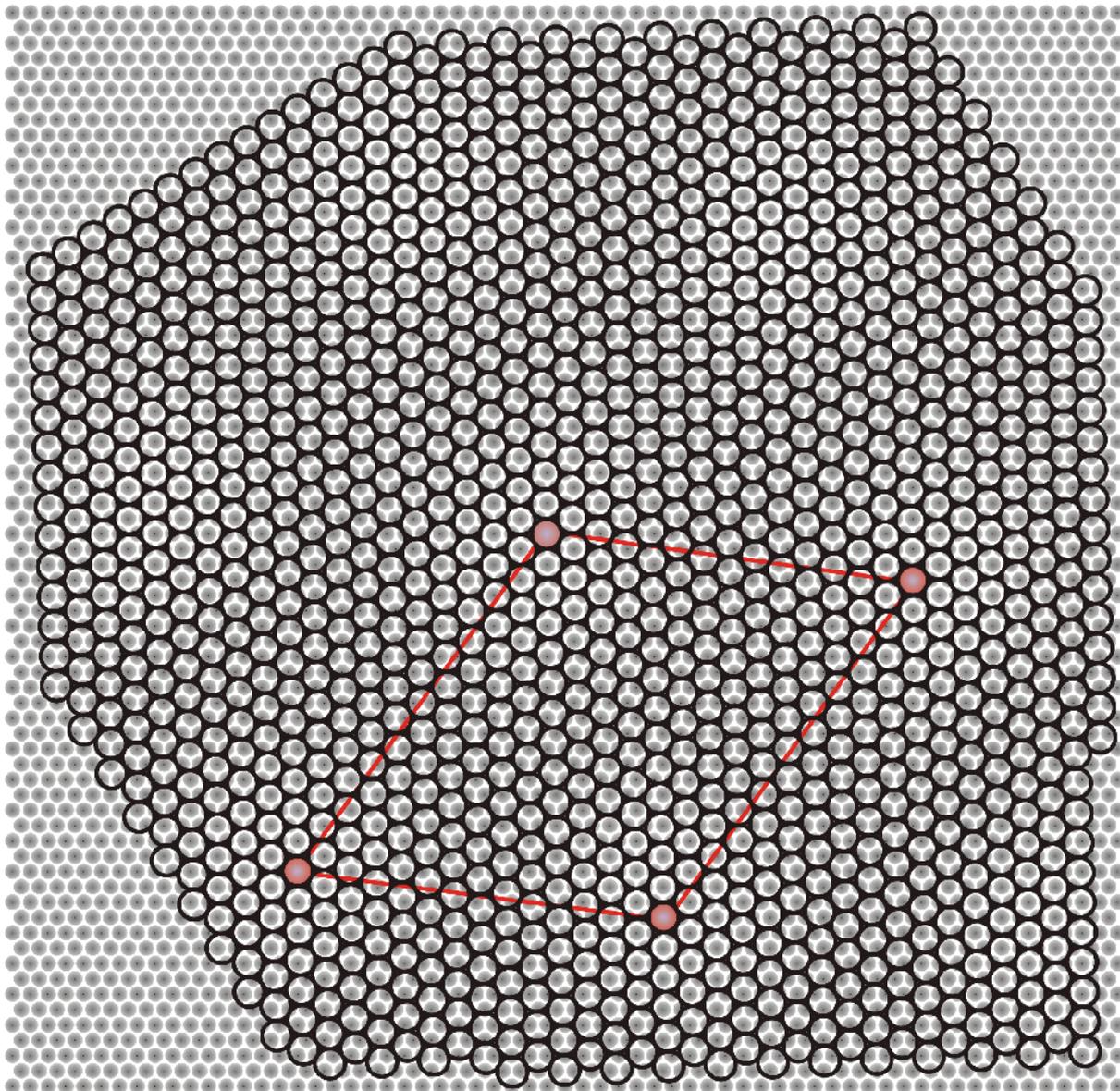


Abbildung 7.1.5: Modell einer CdI-Moiré-Überstruktur.

¹⁰² Kommensurable (1x1)-Überstruktur des Iodids auf dem Cd-UPD-Film

Als wichtigstes strukturelles Merkmal erweist sich die Rotation von 2° gegenüber einer idealen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodidüberstruktur auf Cu(111)-Oberfläche (vgl. Abbildung 7.1.4). Unter Berücksichtigung einer Verringerung des NND_{Iodid} von 0.443 nm^{103} für Iodid auf Cu(111) um 5.5% auf 0.42 nm für Iodid auf einem Cd-UPD-Film auf Cu(111), ergibt sich eine ideale Einheitszelle von $(\sqrt{406} \times \sqrt{529})R32^\circ$ für die CdI-Moiré-Überstruktur. In der Matrixschreibweise ergibt sich eine $(19 -3; 3 22)$ -Überstruktur. Es lässt sich eine Bedeckung des Cu(111)-Substrats von $\Theta = 0.407 \text{ ML}$ berechnen.

Bei Potentialen negativer als -340 mV kommt es zur Ausbildung einer weiteren Adsorbatlage. Das Wachstum dieses Cd-UPD-Films in zweiter Lage startet sowohl an den Stufenkanten (1), als auch auf der Terrasse (2) (Abbildung 7.1.6a/b). Im Verlauf des Filmwachstums dieser zweiten Lage erkennt man einen auf atomarer Ebene glatten Film. Weder eine langreichweitige Korruption, noch eine Moiré-Überstruktur können bei diesem Cd-UPD-Film in zweiter Lage mittels ECSTM aufgelöst werden (Abbildung 7.1.6c-h). Die Stufenhöhe des Cd-UPD-Films der zweiten Lage wird identisch zu der Höhe einer Kupferstufe (vgl. Abbildung 7.1.6) abgebildet.

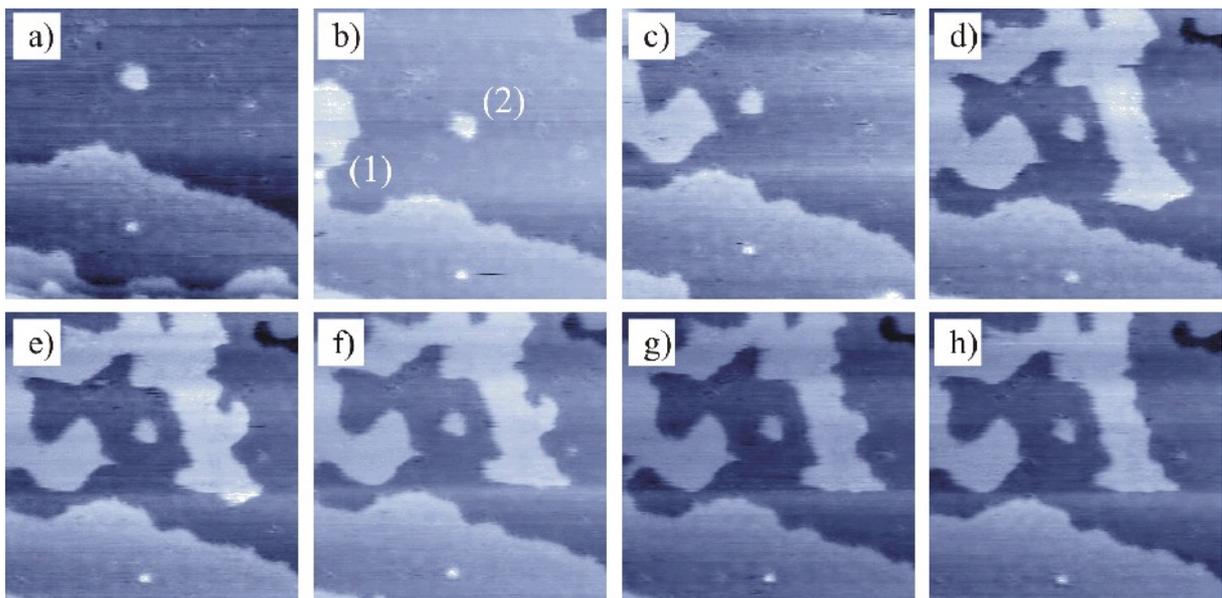


Abbildung 7.1.6: Wachstum eines Cd-UPD-Films in zweiter Lage; (a)-(h) $55.8 \text{ nm} \times 55.8 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 55 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$, $W = -342 \text{ mV}$.

Aufgrund der hohen Mobilität dieser zweiten Cd-UPD-Lage ist es nicht möglich ECSTM-Bilder mit atomarer Auflösung zu erzielen. Eine weitere Potentialerniedrigung auf $W = -375 \text{ mV}$ bedingt eine Strukturänderung, oder aber auch eine Stabilisierung des Cd-UPD-Films der zweiten Lage. Es zeigt sich wiederum eine langreichweitige Überstruktur. Eine genauere Untersuchung dieser Überstruktur konnte jedoch auf Grund des gleichzeitig einsetzenden Wachstums einer dritten Cd-UPD-Lage nicht erfolgen. Die zeitaufgelöste Serie von ECSTM-Bildern in Abbildung 7.1.7 zeigt den Verlauf der

$103 \sqrt{3} * NND_{\text{Cu}} = 0.443 \text{ nm}$

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

Entstehung der dritten Lage eines Cd-UPD-Films. Das Filmwachstum folgt mit einer deutlich schnelleren Kinetik als es noch für die erste und zweite Lage des Cd-UPD-Films der Fall war. Noch bevor die dritte Lage des Cd-UPD-Films vollständig geschlossen ist kann das Anfangstadium für eine vierte Lage Cd beobachtet werden (vgl. weißer Pfeil in Abbildung 7.1.7e-g).

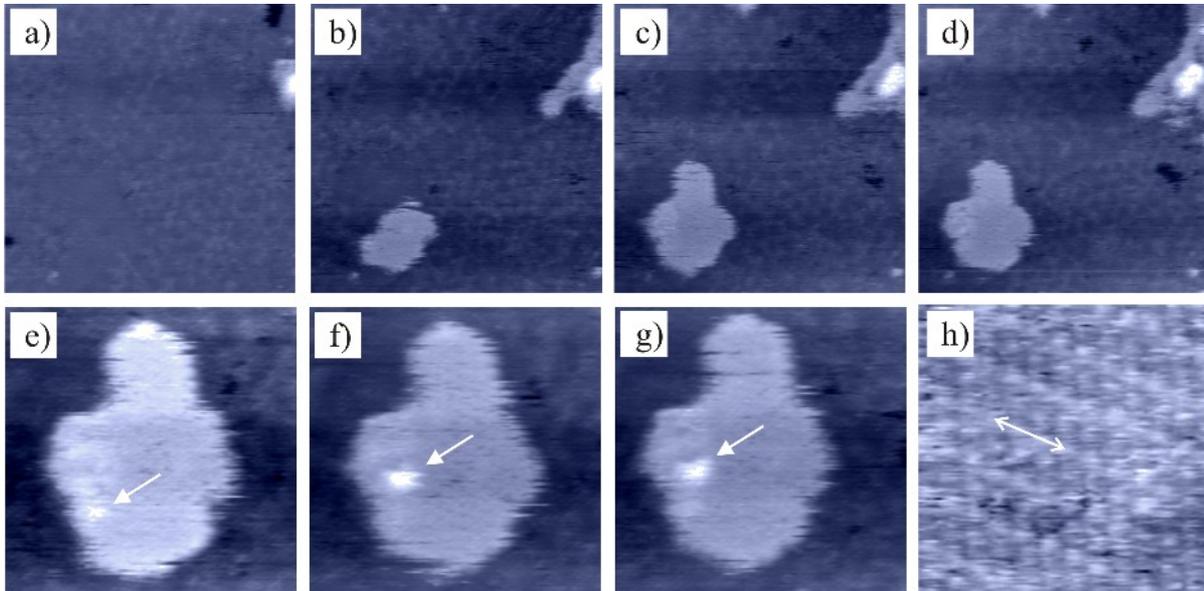


Abbildung 7.1.7: Cd-UPD-Film in dritter und beginnender vierter Lage; (a) $43.8 \text{ nm} \times 43.8 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 87 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -375 \text{ mV}$; (b) – (d) $43.8 \text{ nm} \times 43.8 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 87 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -402 \text{ mV}$; (e) – (g) $21.98 \text{ nm} \times 21.9 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 87 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -421 \text{ mV}$; (h) $5.05 \text{ nm} \times 5.05 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 87 \text{ mV}$, $I_T = 20 \text{ nA}$, $W = -421 \text{ mV}$.

Abbildung 7.1.7h zeigt die Cd-Insel in dritter Lage mit atomarer Auflösung. Man erkennt eine hochgeordnete, hexagonale Phase. Die zu erkennende langreichweitige Überstruktur (Streifenmuster) deutet auf eine uniaxiale Kompression, ähnlich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Iodidphase auf Cu(111) bei positiveren Potentialen (vgl. Kapitel 5.3.2), hin. Der $\text{NND}_{\text{Iodid}}$ auf dieser dritten Lage Cd-UPD beträgt 0.43 nm und entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit des ECSTMs einem $\sqrt{3}$ -Abstand relativ zum Cu(111)-Substrat (in Richtung des weißen Pfeiles).

Die Abscheidungen der vierten und weiterer Cd-Lagen konnte auf Grund der stark erhöhten Wachstumskinetik und gleichzeitig einsetzender Cd-Volumenabscheidung mittels ECSTM nicht mehr untersucht werden. Das Potential für die Cd-Volumenabscheidung ist im Vergleich zum Nernst-Potential um 25 mV in negativer Richtung verschoben.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von Cd-UPD-Filmen auf einem Cu(111)-Substrat in schwefelsaurer, iodidhaltiger Lösung ergibt Folgendes:

Im Gegensatz zu Cd-UPD-Systemen auf Cu(111)- und Cu(100)-Oberflächen in schwefelsaurer [Hue03][Hom03B] bzw. salzsaurer Lösung [Hom02][Hue02] zeigt sich bei der Verwendung von Iodid in der ersten Lage eine stark verlangsamtete Wachstumskinetik für die Cd-UPD-Filmbildung. Das Filmwachstum konnte darüberhinaus für bis zu vier Lagen Cadmium mittels ECSTM analysiert

werden. Erst bei Potentialen kleiner als -425 mV setzt die Cd-Volumenabscheidung ein.

Das ECSTM ist nicht elementspezifisch. Allerdings deutet ein Vergleich der Abbildungseigenschaften der aufgewachsenen Cd-Lagen (zweite und dritte Cd-Lage) und der auf dem Kristall vorhandenen Stufen entsprechend Cu-Sufenhöhe auf ein Wachstum einzelner Cd-Lage mit Iodid als „*surfactant*“ hin, d.h. es bildet sich ein definierter Cd-Film aus, der von einer einzelnen Iodidlage gegen den Elektrolyt abgegrenzt wird. Diese Aussage wird durch die nachfolgend beschriebenen XPS-Ergebnisse gestützt.

Die Moiré-Struktur der ersten Lage des Cd-UPD-Films aus schwefelsaurer, iodidhaltiger Lösung auf einer Cu(111)-Oberfläche kann durch eine $(\sqrt{406} \times \sqrt{529}) R32^\circ$ Einheitszelle beschrieben werden. Die dazu korrespondierende Matrixschreibweise ergibt eine (19 -3; 3 22)-Überstruktur. Es ergibt sich eine Oberflächenbedeckung von $\Theta = 0.407$ ML für den iodid-stabilisierten Cd-UPD-Film auf Cu(111).

Die Iodidschicht auf der dritten Cd-Lage zeigt eine langreichweitige Überstruktur (Streifenmuster), ähnlich der uniaxialen Kompression einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Iodidphase auf Cu(111) bei positiveren Potentialen (vgl. Kapitel 5.3.2). Es ergibt sich ein $\text{NND}_{\text{Iodid}}$ von 0.435 nm entsprechend einem $\sqrt{3}$ - Abstand relativ zum Cu(111)-Substrat.

7.1.3 Photoelektronenspektroskopie

Die ECSTM-Messungen von iodidbedeckten Cd-UPD-Filmen auf Cu(111)-Oberflächen ermöglichten die Erstellung eines Strukturmodells der Iodidphase auf der ersten Lage eines Cd-UPD-Films. Ebenso deutet das Wachstumsverhalten der entsprechenden Cd-UPD-Filme bzw. der Übergang von der UPD zur OPD auf Iodid als *surfactant* hin. Eine exakte Aufklärung der chemischen Natur des Iodidfilms auf den verschieden dicken Cd-UPD-Filmen erfolgt hier durch entsprechende PES-Experimente.

Für die weitere Diskussion werden die präparierten Probenoberflächen wie folgt benannt:

- S0 iodidbedeckte Cu(111)-Oberfläche; Emersion bei $W = -100$ mV
- S1 iodidbedeckter Cd-UPD-Film; Emersion bei $W = -321$ mV
- S2 iodidbedeckter Cd-UPD-Film; Emersion bei $W = -376$ mV
- S3 iodidbedeckter Cd-UPD-Film; Emersion bei $W = -417$ mV
- S4 iodidbedeckter Cd-UPD-Film; Emersion bei $W = -460$ mV

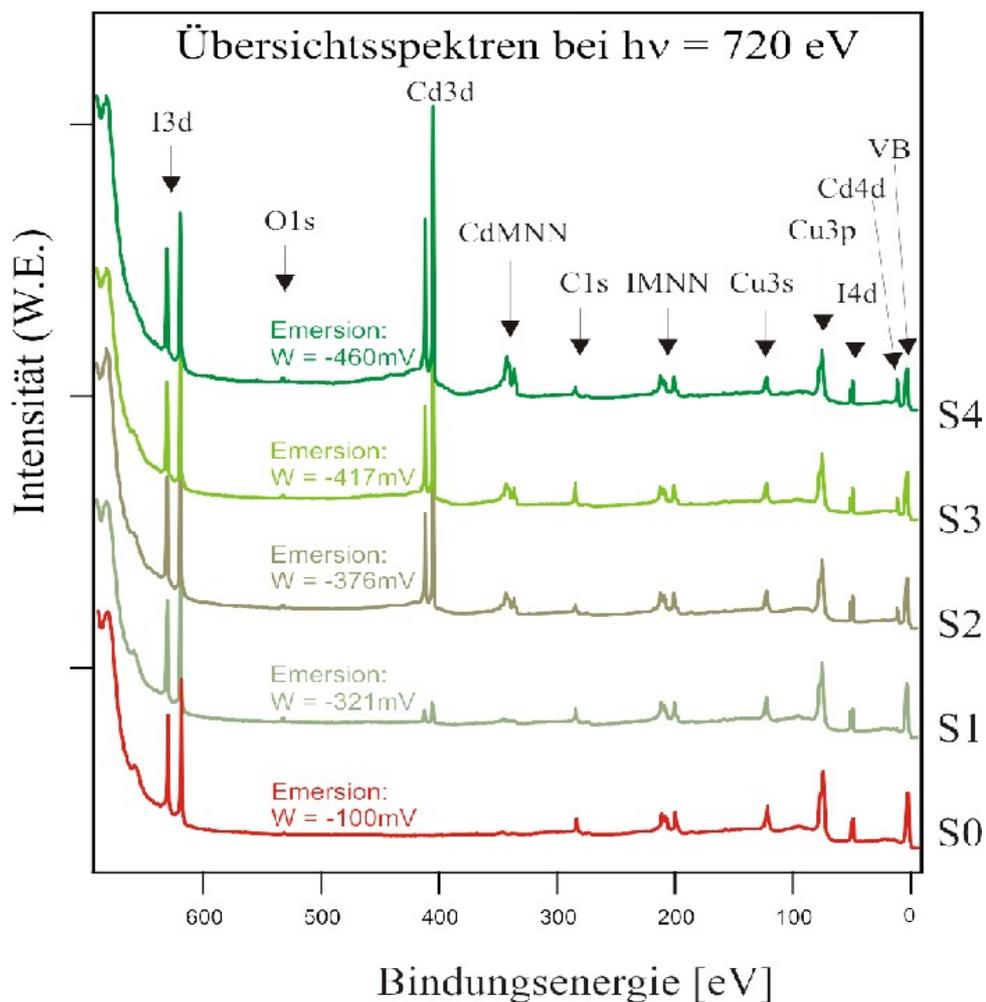


Abbildung 7.1.8: Übersichtsspektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 720$ eV.

In Abbildung 7.1.8 sind die Übersichtsspektren der Probenzustände S0 bis S4 bei 720 eV gezeigt. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 720$ eV können die I3d- (~ 621 eV), O1s- (~ 532 eV), Cd3d (~ 405 eV), C1s-Emission (~ 285 eV), Cu3s- (~ 120 eV), Cu3p- (~ 75 eV), I4d- (~ 50 eV) und die Valenzband-Emissionen mit hoher Auflösung erhalten werden. Desweiteren befindet sich auch noch die CdMNN-Auger-Emission (~ 343 eV), die IMNN-Auger-Emission (~ 210 eV) und die CuMVV-Auger-Emission (~ 180 eV) im detektierten Bereich.

Als allgemeinen Trend erkennt man beim Vergleich mit der Übersichtsspektren der Monolage eine Zunahme der Cd-Intensität als Funktion einer stetigen Potentialerniedrigung. Gleichzeitig werden die kupferspezifischen Emissionssignale, speziell das Cu3p, bedingt durch die vergrößerte Schichtdicke der Adsorbatlage gedämpft. Die Signalintensität der iodidspezifischen Emissionen bleibt während des gesamten Experiments aber unverändert.

Die Analyse der hochaufgelösten Detailspektren (Abbildung 7.1.9) zeigt, dass die verschieden dicken Adsorbatphasen keinen Einfluss auf das Cu-Substrat haben. Selbst der Austausch des adsorbierten Iodids gegen den Cd-UPD-Film (vgl. Abbildung 7.1.9 S0 und Abbildung 7.1.9 S2) zeigt keine Verschiebung im Cu3p-Emissionssignal. Die O1s-Emissionsspektren sind identisch zu den zuvor präsentierten (vgl. Kapitel 5.1, Kapitel 5.3 und Kapitel 6), allerdings erkennt man eine höhere Sauerstoffkontamination der Cd-UPD-Filme im direkten Vergleich zu einer iodidbedeckten Cu(111)-Oberfläche. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten besteht in dem extrem hydrophoben Charakter der iodidbedeckten Cu(111) und Cu(100)-Oberflächen.

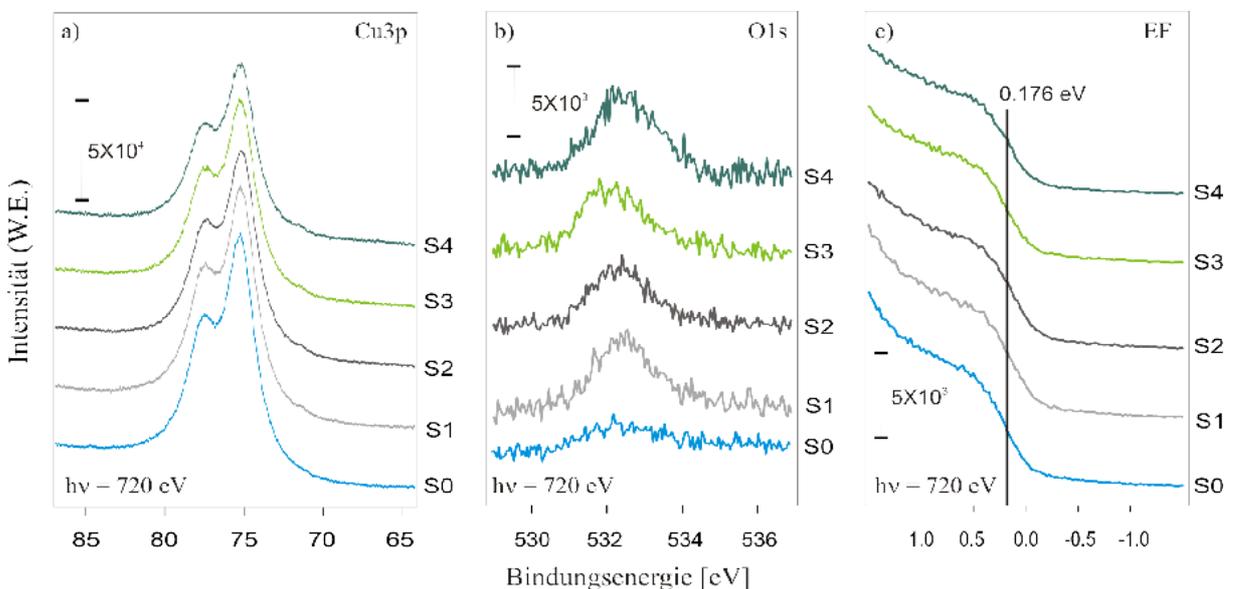


Abbildung 7.1.9: SXPS-Spektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filmen auf einer Cu(111)-Oberfläche; (a) Cu3p bei $h\nu = 720$ eV; (b) O1s bei $h\nu = 720$ eV; (c) EF (Fermikante) bei $h\nu = 720$ eV.

Eine Detailanalyse der Fermikante ergibt einen konstanten Offset von 0.176 eV zu höherer Bindungsenergie. Dieser Offset resultiert aus dem strahlungsbedingten Verschleiß der im Strahlrohr eingesetzten Spiegel und einer damit einhergehenden Dejustage des Strahlungswegs. Der Offset hat

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

keinen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse bezüglich der relativen Verschiebungen, er muss lediglich bei einem Vergleich mit Literaturdaten berücksichtigt werden.

Abbildung 7.1.10a/b/c zeigt die I3d- und I4d-Emissionsspektren, sowie die IMNN-Auger-Emissionsspektren in hoher Auflösung. Ein genereller Trend bei allen iodidspezifischen Spektren ist eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie mit zunehmender Schichtdicke des Cd-Films. Die I3d-Emissionen von Iodid auf der Cu(111)-Oberfläche (S1) und von Iodid auf einer Monolage eines Cd-UPD-Films (S2) sind identisch (Abbildung 7.1.10a $I3d_{5/2} = 619.4$ eV). Bei weiterer Deposition von Cd auf den einlagigen Cd-UPD-Film kann eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie ($\Delta E = 0.2$ eV) beobachtet werden ($I3d_{5/2}$ (S3) = 619.5 eV; $I3d_{5/2}$ (S4) = 619.6 eV). Bei den I4d-Emissionsspektren beträgt die Verschiebung zu höherer Energie als Funktion steigender Cd-Bedeckung ebenfalls 0.2 eV ($I4d_{5/2}$ (S0, S1) = 49.45 eV; $I4d_{5/2}$ (S2) = 49.5 eV; $I4d_{5/2}$ (S3) = 49.6 eV; $I4d_{5/2}$ (S4) = 49.65 eV). Die detektierten Signalintensitäten der I3d- und I4d-Emissionen auf den verschiedenen dicken Cd-UPD-Filmen entsprechen denen einer Monolage Iodid auf der Cu(111)-Oberfläche (vgl. Kapitel 5.3.3).

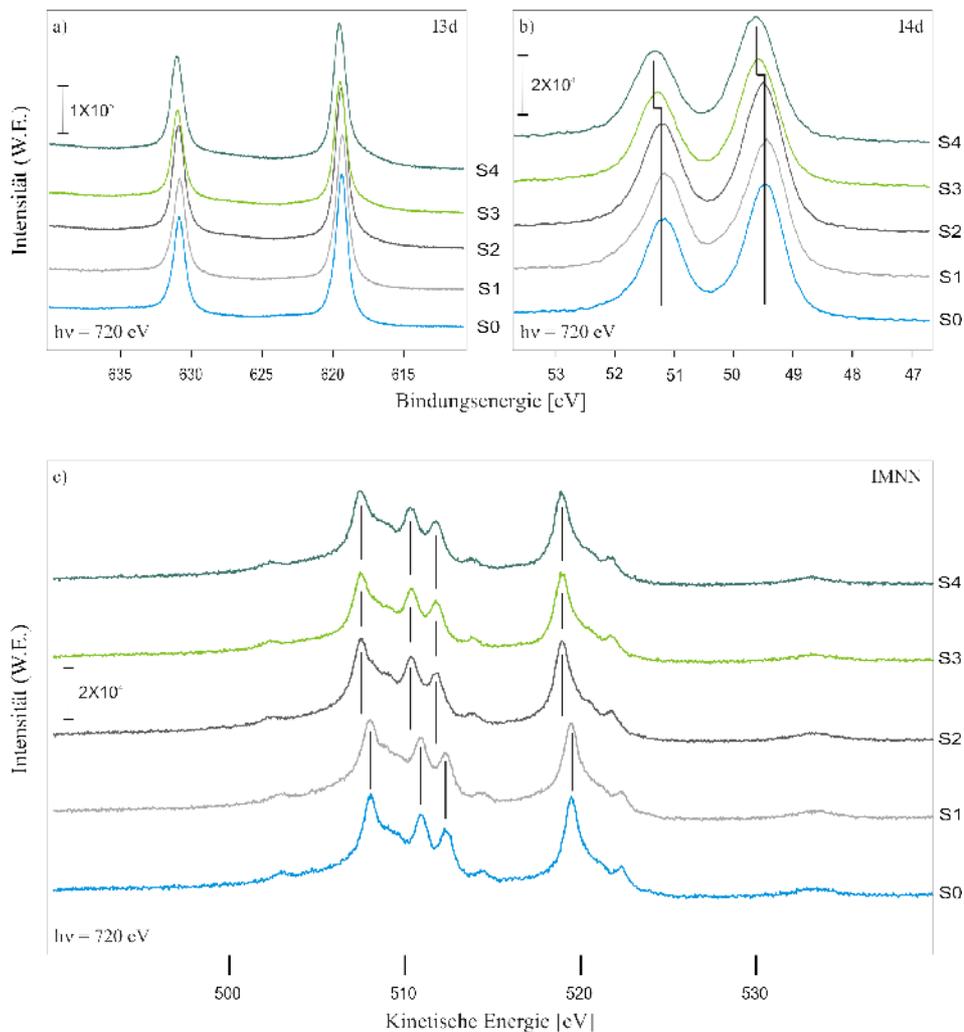


Abbildung 7.1.10: SXPS-Spektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche; (a) I3d bei $h\nu = 720$ eV; (b) I4d bei $h\nu = 720$ eV; (c) IMNN bei $h\nu = 720$ eV.

Die verschiedenen IMNN-Auger-Emissionsspektren entsprechen bezüglich der detektierten Signalintensität ebenfalls denen einer Monolage Iodid auf einem Metallsubstrat (vgl. Kapitel 5.3c). Im Gegensatz zu den I3d- und I4d-Emissionen erkennt man hier eine substratinduzierte Verschiebung des gesamten Auger-Emissionssignals um 0.5 eV zu höherer kinetischer Energie bereits ab der Deposition einer vollständigen Monolage Cd (Abbildung 7.1.10c). Eine Deposition weiterer Cd-Lagen verursacht keine weitere signifikante Verschiebung.

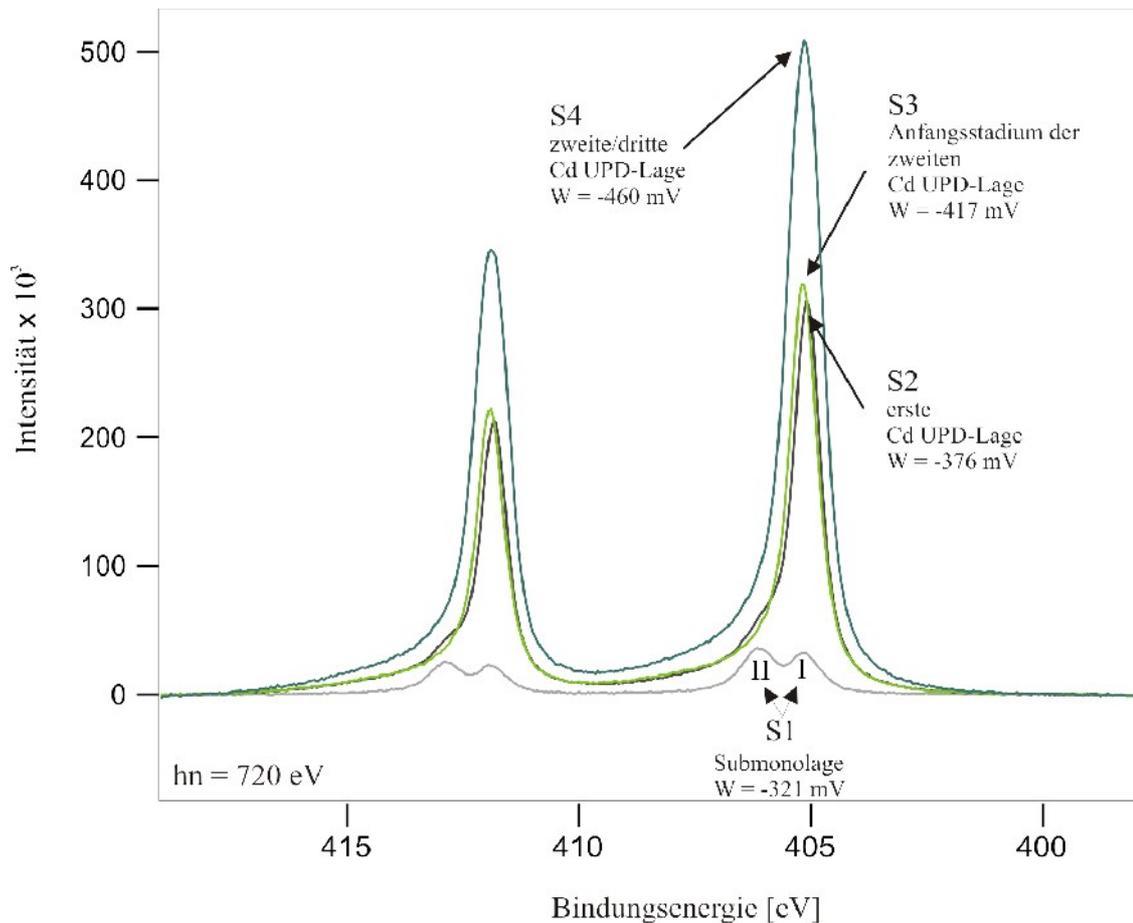


Abbildung 7.1.11: SXPS-Spektren iodidbedeckter Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche; Cd3d bei $h\nu = 720$ eV.

Die in Abbildung 7.1.11 gezeigte Cd3d-Emissionsspektren, mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 6.7 eV, zeigen die Veränderung der Cd-Bedeckung als Funktion des angelegten Potentials W . Nach der Deposition einer Submonolage Cd (S1) können zwei spektroskopisch verschiedene Cd-Spezies bei 405.15 eV und 406.15 eV detektiert werden. Das Cd3d_{5/2}-Emissionssignal I bei 405.15 eV wird einer Cd-Spezies inmitten einer Terrasse der Cu(111)-Oberfläche zugeordnet, und das Cd3d_{5/2}-Emissionssignal II bei 406.15 eV kann Cd an Stufenkanten zugeordnet werden. Nach der Deposition der ersten Cd-UPD-Lage (S2) wird ein zweikomponentiges Cd3d_{5/2}-Emissionssignal mit der Hauptkomponente bei 405.15 eV erhalten. Im Anfangsstadium des Aufwachsens der zweiten Cd-Lage (S3) kann im Cd3d_{5/2}-Spektrum ein höherer Anteil der Cd-Spezies II im bei 405.2 eV detektiert

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

Cd $3d_{5/2}$ -Emissionssignal erkannt werden (Signalverschiebung um 0.5 eV zu höherer Bindungsenergie im Vergleich zu Cd aus der Cd-UPD-Lage (S1)). Diese Verschiebung resultiert aus einem höheren Anteil von Cd-Spezies II auf der Probenoberfläche, die aus der bevorzugten Nukleation an Stufenkanten hervorgeht. Bei einem Emersionspotential von $W = -460$ mV werden Cd $3d_{5/2}$ -Emissionssignale mit einem Maximum bei 405.15 eV erhalten. Die gemessenen Signalintensitäten entsprechen einer Gesamt-Bedeckung von mindestens zwei Lagen Cd auf dem Cu(111)-Substrat. Abbildung 7.1.12 zeigt die CdMNN-Augeremissionssignale. Aus der potentialbedingten Erhöhung der Oberflächenbedeckung resultiert eine Verschiebung der CdMNN-Auger-Emissionen um 0.4 eV zu höherer kinetischer Energie (S2, S3 = 383.3 eV; S4 = 383.7 eV).

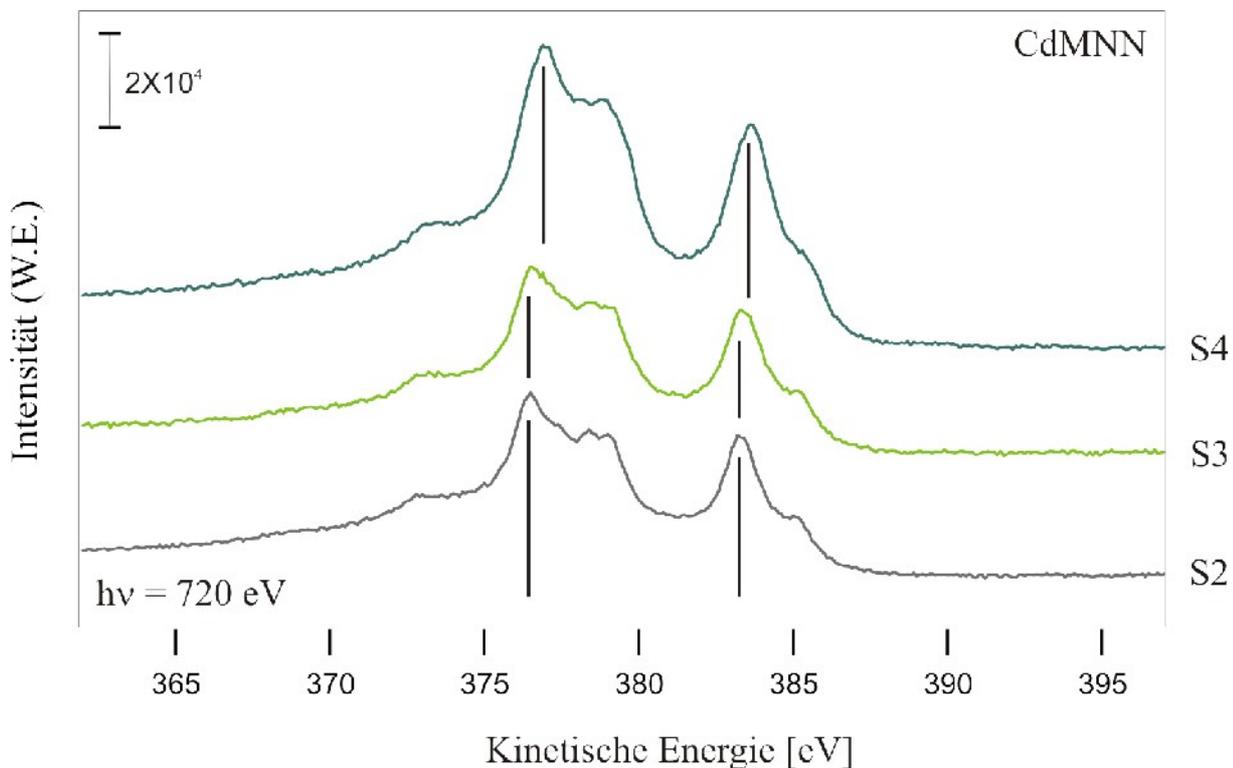


Abbildung 7.1.12: SXPS-Spektren iodidbedeckter Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche; CdMNN-(Auger) bei $h\nu = 720$ eV.

Aus den Cd $3d_{5/2}$ -Emissionen und den CdMNN-Augeremissionen lassen sich folgende Augerparameter α berechnen: $\alpha_{S2} = 788.45$ eV, $\alpha_{S3} = 788.5$ eV und $\alpha_{S4} = 788.85$ eV. In der Literatur findet man als Referenz für metallisches Cadmium einen Augerparameter von $\alpha = 789$ eV [Bri85]. Der Augerparameter der Probe S4 entspricht einer Cadmiumspezies mit metallischem Charakter, die Augerparameter der Proben S2 und S3 sind im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Cadmiumhalogenidverbindungen [Las][Bri85] deutlich in Richtung metallischen Cadmiums verschoben.

Zum besseren Verständnis der verschiedenen Cd $3d$ -Emissionen wurden die PES-Spektren der Proben S2 bis S4 zerlegt. Bei der Anpassung wurden die Gaussweite und die Spin-Bahn-Aufspaltung konstant

gehalten (vgl. Ergebnisse in Tabelle 7.1.1¹⁰⁴). Eine Darstellung der Ergebnisse der entfalteten Cd3d-Spektren findet sich in Abbildung 7.1.13. Man erkennt eine Verschiebung um 0.09 eV (405.09 eV (S2); 405.18 eV (S3); 405.17 eV (S4)) zu höherer Bindungsenergie bei höherer Bedeckung (Zunahme des metallischen Charakters).

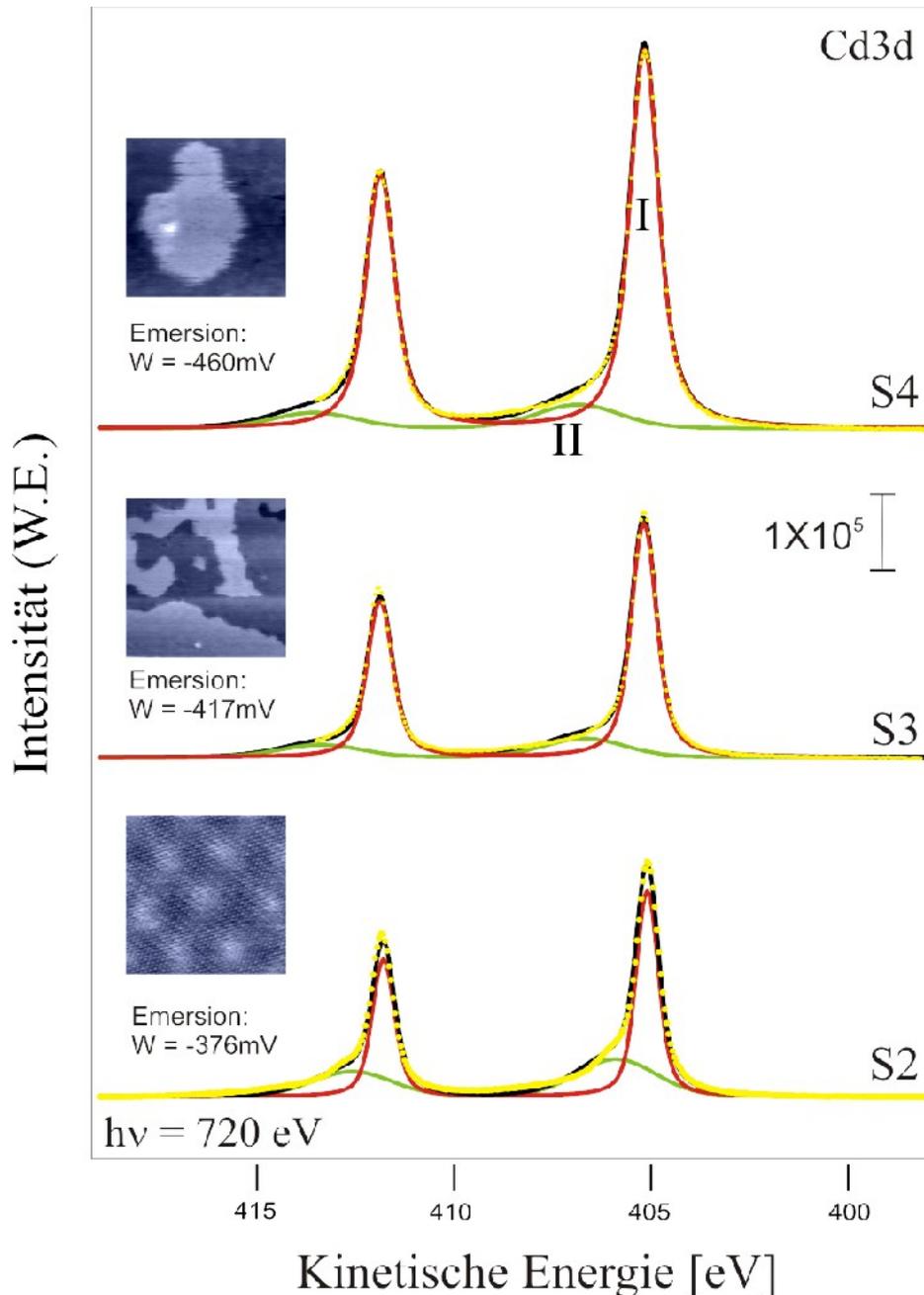


Abbildung 7.1.13: Zerlegung der Cd3d SXPS-Spektren der Probenzustände S2, S3 und S4.

Der direkte Vergleich der Signalintensitäten zeigt eine Zunahme der Intensität des Cd3d von S2 zu S3

104BE = Bindungsenergie der Komponente X (X = 0, 1); Int = Intensität der Komponente X; wG = Gaussweite; wL = Lorentzweite; d_BE = Spin-Bahn-Aufspaltung; d_Int = Intensitätsverhältnis; I_{X1} / I_{X2} = Intensitätsverhältnis der Komponente X1 zu X2

7.1 Das System Cu(111) / Iod – Cadmium

um 17%. Die Intensitätsverhältnisse für Cd I ergeben sich zu 271000 (S2), 316000 (S3) und 522000(S4) oder zu einem Verhältnis von 1(S1) zu 1.16 (S3) bzw. 1(S1) zu 1.93 (S4). Unter der Berücksichtigung eines Dämpfungsfaktors von 0.3 für die Photoemissionssignale der tieferliegenden Cd-Lagen ergibt sich eine zusätzliche Bedeckung von etwa einer Drittel Lage resultierend aus Cd in der zweiten Lage (noch kein geschlossener Film!). In Analogie kann die Bedeckung für die Probe S4 zu insgesamt etwa 3 Lagen Cadmium auf dem Cu(111)-Substrat abgeschätzt werden.

	Cd3d (S2)	Cd3d (S3)	Cd3d (S4)
BE0	405.09	405.177	405.165
Int0	270991	315021	522157
wG0	0.5	0.5	0.5
wL	0.149404	0.214287	0.291471
d_BE	6.7	6.7	6.7
d_Int	0.667	0.667	0.667
BE1-BE0	0.791392	1.50844	1.6854
I1/I0	0.177837	0.0781122	0.0591022
wG1	2.2	2.2	2.2

Tabelle 7.1.1: Ergebnisse der Zerlegung der Cd3d SXPS-Spektren der Probenzustände S2, S3 und S4.

Die Unterschiede bezüglich der im ECSTM-Experiment beobachteten Bedeckungen (in Abhängigkeit von Arbeitspotential W) und den in den PES-Experimenten gefundenen, ergeben sich aus den doch sehr unterschiedlichen Depositionszeiten der entsprechenden Cd-Lagen. Dennoch konnte mittels PES-Experimenten bewiesen werden, dass es sich bei Iodid um ein „surfactant“ für das potentialabhängige, lagenweise Wachstum von Cadmium handelt. Eine Veränderung der Cadmiumbedeckung verursacht keine Änderung der Intensitäten der iodspezifischen Emissionen (vgl. Abbildung 7.1.10 und 7.1.11). Die PES-Emissionen für CdI (bezogen auf das die Oberfläche terminierende Iodid) ähneln denen von AgI oder den schweren Alkali-Iodide [Bri85][Mou92], d.h. es ist kein signifikanter Einfluss der Substratunterlage auf das Photoemissionsverhalten des Iodids zu erkennen.

Trotz der extrem starken Adsorption von Iodid auf dem Cu(111)-Substrat findet bei der UPD von Cadmium ein Austausch der Lagenreihenfolge statt. Das abgeschiedene Cadmium schiebt sich dabei, wie auch für die Cd-UPD aus salzsaurer Lösung [Par00][Hue02][Hom02][Hue03][Hom03B], unter die Iodidschicht. Im Gegensatz zur Bildung von Cadmiumsulfid ist es nicht möglich dicke CdI-Filme mit alternierenden Lagen elektrochemisch (z.B. ECALE-Verfahren) herzustellen.

Bei der PES an einer Submonolage eines iodidbedeckten Cd-UPD-Films können zwei verschiedene Cd-Spezies identifiziert werden (Cd auf der Terrasse und Cd an Stufenkanten). Die klare Unterscheidung zwischen Cd an Stufenkanten und auf der Terrasse kann auch noch bei den mehrlagigen Cd-Filmen getroffen werden (vgl. 7.1.13). Eine genauere Auskunft über den

Bindungszustand der iodid-terminierten Cd-UPD-Filme ermöglicht der Augerparameter. Dieser ergibt sich zu $\alpha_{s2} = 788.45$ eV (S2 – Monolage Cd), $\alpha_{s3} = 788.5$ eV (S3 – Monolage + 2. Teillage) und $\alpha_{s4} = 788.85$ eV (S4 - Mehrlagensystem). Als Referenz für metallisches Cadmium findet man einen Augerparameter von $\alpha = 789$ eV [Las][Bri85]. Auf Grund der nur geringen Abweichung des hier experimentell bestimmten Augerparameters von $\alpha_{s4} = 788.85$ eV (Mehrlagensystem Cd) von dem Literaturwert für metallisches Cadmium $\alpha = 789$ eV zeigt sich schon bei sehr dünnen Cd-Filmen (ab ca. 3 Lagen) ein metallischer Charakter für einen Cd-UPD- Film. Anders als bei CdS-UPD-Filmen auf Cu(111) wird hier kein alternierendes Lagenwachstum gefunden.



Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden ultradünne, elektrochemisch präparierte Anionen-, respektive Kationen-Anionen-Multilagen hergestellt und anschließend mit chemisch sensitiven (SXPS), integralen (SXRD) und lokalen (ECSTM) Methoden der Oberflächenanalyse im Detail untersucht.

Um elektrochemisch präparierte Elektrodenoberflächen mittels XPS und XRD überhaupt untersuchen zu können, mussten entsprechende apparative Aufbauten entwickelt und konstruiert werden, die eine Anwendung der elektrochemischen Präparationswege an einer externen Messapparatur zulassen. Entscheidend für den Verlauf der Experimente ist dabei die Möglichkeit, eine elektrochemisch präparierte Elektrodenoberfläche ohne Sauerstoffkontamination in einen ECSTM-, SXPS- und SXRD-Messstand transferieren zu können.

Mittels der hier vorgestellten Apparaturen konnte gezeigt werden, dass es trotz der schlechten Strukturparameter des Kupfers möglich ist, XRD-Experimente unter streifendem Einfall zu betreiben. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich das Kupfersubstrat in Abhängigkeit des Anions deutlich unterschiedlich verhält. So konnte man bei chloridbedecktem Cu(100) eine Aufweitung des Lagenabstands der ersten beiden Lagen um etwa 3% feststellen, wohingegen es bei den iodidbedeckten Cu(100)-Oberflächen zu einer Einwärts-Relaxation der ersten beiden Kupferlagen kommt.

In den ECSTM-Messungen konnten die bereits aus der Literatur bekannten Anionenstrukturen und die entsprechenden Modellvorstellungen für Sulfat, Sulfid und Iodid auf Cu (111) und Cu(100) weiter verfeinert werden.

So werden in der Literatur verschiedene Bedeckungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase auf Cu(111) diskutiert. ECSTM-Studien von Spänig et al. berichten von einem zweiten Teilchen innerhalb der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle, das sich nicht symmetrisch im Schwerpunkt der Halbzelle befindet [Spa04]. Abweichend von den durch Spänig et al. veröffentlichten Ergebnissen wird von Wan et al. [Wan02] ein Modell mit zwei, symmetrisch innerhalb der Einheitszelle positionierten Teilchen in der Elementarzelle diskutiert. Aus den SXPS-Messungen kann geschlossen werden, dass sich in der Tat **ein** weiteres Adsorbat-Teilchen innerhalb der Elementarzelle der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase befindet. Dieses wird aber, entgegen den bisherigen Annahmen, **nicht auf** der ersten Kupferlage, sondern **zwischen** der ersten und der zweiten Kupferlage in einem hcp-Platz (Octaederlücke) angenommen.

Für die Adsorption von Iodid auf Cu(111) und Cu(100) bei positiven Potentialen konnte mittels ergänzend durchgeführter SXPS-Messungen eine experimentelle Bestätigung der aus ECSTM-Experimenten entwickelten modellhaften Vorstellungen der Oberflächenreaktionen während der CuI-

Zusammenfassung

UPF gewonnen werden.

Ein Hauptziel dieser Arbeit bestand in der Herstellung und Charakterisierung ultradünner Cadmiumsulfid-Schichten¹⁰⁵. Da es sich bei Cadmiumsulfid um eine schwerlösliche Verbindung¹⁰⁶ handelt, können ultradünne und exakt definierte CdS-Filme nicht mittels elektrochemischer Abscheidung aus einem schwach sauren, cadmiumsulfidhaltigen Elektrolyten realisiert werden.

Um dennoch eine definierte, hochgeordnete Anzahl an alternierenden Lagen (Sulfid/Cadmium) schwerlöslicher Metall-Chalkogenid-Verbindungen elektrochemisch zu erzeugen bedient man sich eines in der Literatur nach Stickney et al. als ECALE¹⁰⁷ bezeichneten Verfahrens .

Forresti et al. konnten für das System CdS auf Ag(111) zeigen [For02], dass unabhängig von der gewählten Startbedingung (erst Sulfid und dann Cadmium oder umgekehrt) für die höheren Lagen der mittels ECALE-Verfahren abgeschiedenen CdS-Verbindung die gleiche Struktur erhalten wird. Auch in der vorliegenden Arbeit sind beide Syntheserouten miteinander verglichen worden.

Für den als Syntheseroute 1 beschriebenen Herstellungsweg bedient man sich einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase auf Cu(111) als Templat für die sich daran anschließende Cd-UPD-Abscheidung.

Nach erfolgreicher Abscheidung eines Cd-UPD-Films auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche konnten zwei verschiedene Schwefelspezies mittels PES identifiziert werden. Aufgrund der Tatsache einer vollständigen Verdrängung des Sulfats von der Cu-Oberfläche durch Sulfid kann auf eine Sulfatterminierung des Cd-UPD-Films geschlossen werden. Für eine Cu(111)S/Cd/SO₄-Lage erhält man einen Augerparameter, der dem einer metallischen Cadmiumspezies entspricht [Bri85].

Eine anschließende Sulfidabscheidung auf Cu(111)S/Cd/SO₄ verdrängt Sulfat vollständig von der Oberfläche. Der hier erhaltene Augerparameter für einen Cu(111)S/Cd/S-Film entspricht näherungsweise dem Wert für CdS [Bri85].

Die PES-Spektren eines sulfat-terminierten Cd-Films auf einer Cu(111)-Oberfläche zeigen zwei verschiedene Cd-Spezies (Syntheseroute 2). Hierfür ergeben sich Augerparameter einer metallischen Cd-Spezies und einer ionischen Cd-Spezies. Dieses Verhalten kann nur durch eine Mehrlagenabscheidung von Cadmium während des UPD-Prozesses erklärt werden.

Ein weiteres sehr interessantes Phänomen ist die Tatsache, dass trotz unterschiedlicher Startbedingungen des ECALE-Prozesses bereits in der 3. Lage dieselben Spektren erhalten werden. Aus der Gleichheit der Spektren lässt sich schließen, dass das Sulfid unter den Cd-UPD-Film „kriecht“ und gleichzeitig der Cd-UPD-Film durch Sulfid terminiert wird.

Die Cu-XP und Cu-Auger-Emissionen zeigen keine interessanten Details, die weitere Informationen

105 Cadmiumsulfid = CdS

106 Löslichkeitsprodukt CdS: $L_{CdS} = 1.0 \cdot 10^{-28}$

107 engl.: **E**lectrochemical **a**tomic **l**ayer **e**pitaxy [Sug92]

bezüglich der abgeschiedenen CdS-Filme liefern. Aber aufgrund der extremen Stabilität der Cu-spezifischen Emissionen kann eine Legierungsbildung von Cu und Cd ausgeschlossen werden kann.

Basierend auf den Ergebnissen der ECSTM und der SXPS-Experimente ergibt sich folgendes Modell eines Cd-UPD-Films auf einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ -Sulfidadsorbatphase auf Cu(111): Cadmium adsorbiert symmetrisch in einer Dreifachmulde in einer Hälfte der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle (vgl. Abbildung 6.1.13). Aufgrund des Platzbedarfs des Cadmiums kann ein zweites Teilchen innerhalb der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle ausgeschlossen werden. Die durch ECSTM abgebildeten Domänenwände (Versetzungsnetzwerk des Cd-UPD-Films) resultieren aus dem Zusammentreffen zweier Domänen, in denen das Cd jeweils auf der entgegengesetzten Hälfte der $\sqrt{7}$ -Einheitszelle adsorbiert ist.

Nach weiterer Deposition von Sulfid auf einer Cu(111)S/Cd/SO₄-Oberfläche kommt es zum Verlust der Oberflächenordnung. Der so erhaltene S/Cd/S-Film ist im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Systemen, d.h. mittels ECALE abgeschiedenen Cd/S-Filme auf Au(111) [Lay03] und Ag(111) [For02], auf atomarer Ebene nicht ideal glatt. Trotz des nachgewiesenen Templateffektes für die ersten Lagen (Cu(111)/S/Cd) scheint das ECALE-Verfahren zur Synthese dicker CdS-Filme auf einem Cu-Substrat ungeeignet zu sein.

Für die UPD von Cadmium aus iodidhaltiger Lösung hätte man prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie für die UPD von Cadmium aus sulfidhaltiger Lösung erwartet. Die durchgeführten SXPS- und ECSTM- Experimente haben aber gezeigt, dass sich die UPD-Filmbildungen nicht gleich verhalten. So kann man aus cadmiumiodidhaltiger Lösung keine Filme mit alternierenden Anionen- und Kationen-Lagen abscheiden. Allerdings kann Iodid als *surfactant* für die lagenweise Abscheidung von Cadmium Verwendung finden.

Anhang

Das Synchrotron

Die Experimente zur Untersuchung von Teilchen und ihren Wechselwirkungen benötigten Mitte der 40er Jahre Teilchenenergien, die mit dem Zyklotron bzw. dem Betatron nicht mehr zu erreichen waren. Aus diesem Grund wurde das *Synchrotron* entwickelt, dessen Prinzip 1945 fast gleichzeitig von **Edwin Mattison McMillan** an der Universität von Kalifornien und von **Vladimir Iosifovich Veksler** in der Sowjetunion beschrieben wurde. Edwin Mattison McMillan baute 1945 das erste 320-MeV-Elektronen-Synchrotron an der Universität von Kalifornien. Ab dem Ende der 50er Jahre wurden eine ganze Reihe von Synchrotrons weltweit errichtet.

Das **Synchrotron** ist ein Teilchenbeschleuniger, in dem geladene Elementarteilchen oder Ionen auf sehr hohe (*relativistische*) Geschwindigkeiten beschleunigt werden, wodurch die Teilchen sehr hohe kinetische Energien erhalten.

Zur Beschleunigung wird ein passend synchronisiertes hochfrequentes elektrisches Wechselfeld (Mikrowellen) verwendet. Die Teilchen werden durch abhängig von der erreichten Energie nachgeregelten Magnetfeldern auf eine in sich geschlossene Bahn geleitet. Damit die Teilchen nicht durch Stöße mit Gasteilchen verlorengehen, liegt die komplette Bahn in einem Röhrensystem, in dem Vakuum, genauer Ultrahochvakuum, herrscht.

Die maximale Teilchenenergie, die in einem bestimmten Synchrotron erreicht werden kann, ist abhängig von der maximalen magnetischen Feldstärke B , vom Radius r des Rings und von den Teilcheneigenschaften. Es gilt für hohe Energien näherungsweise

$$E_{max} = r * q * B * c$$

wobei r der Radius des Synchrotronbeschleunigers, q die Ladung des beschleunigten Teilchens, B die magnetische Flussdichte der Ablenkmagneten und c die Lichtgeschwindigkeit ist. In der Formel ist keine Abhängigkeit von der Masse des Teilchens ersichtlich, allerdings wurde die Abgabe von Synchrotronstrahlung nicht beachtet. Leichtere Teilchen sind bei gleicher Energie schneller (genauer: haben höhere relativistische γ - Faktoren; da die Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit sind, ist der Geschwindigkeitsunterschied minimal) als schwerere Teilchen und strahlen daher stärker. Der Energieverlust durch diese Synchrotronstrahlung muss durch die elektrische Beschleunigung ausgeglichen werden. Deshalb erreicht man mit Elektronen in Synchrotrons meist nur ca. 10 GeV, höherenergetische Elektronen kann man leichter mit Linearbeschleunigern erzeugen. Protonenenergien hingegen sind in modernen Synchrotrons hauptsächlich nach obiger Formel durch Radius und Magnetfeldstärke beschränkt.

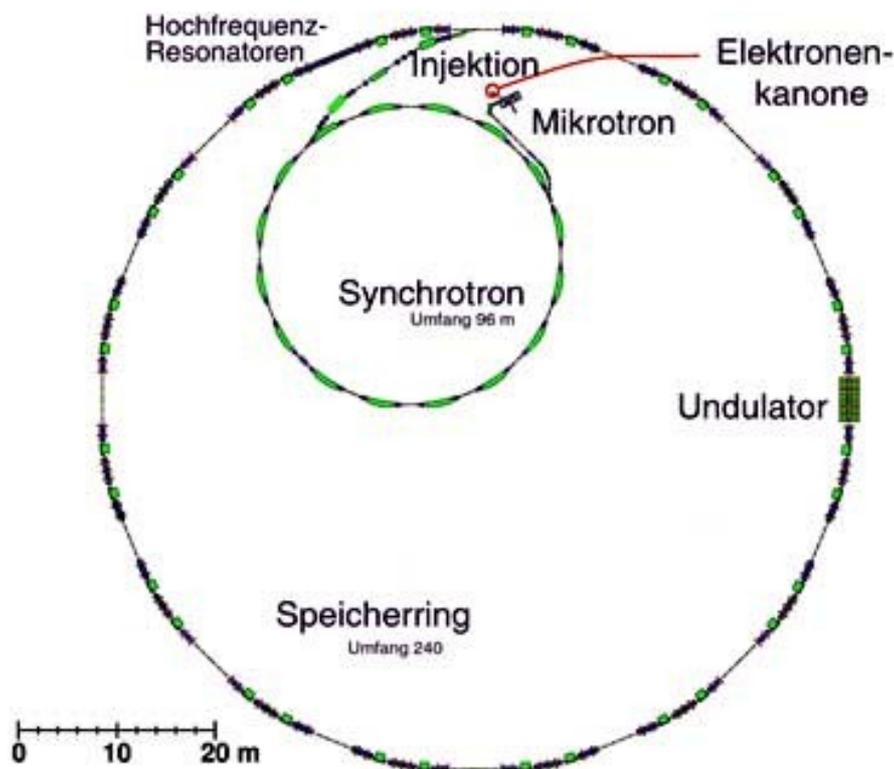
Die in Synchrotrons beschleunigten Teilchen werden in der Regel dazu verwendet, um Kollisions-

Das Synchrotron

oder Targetexperimente durchzuführen (Teilchenphysik). Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung verwendet man in der Regel Elektronen-Speicherringe.

Synchrotrons können in der Regel die Teilchen nicht aus der Ruhe beschleunigen, so dass diese meist in einem Linearbeschleuniger oder Mikrotron vorbeschleunigt und dann in das Synchrotron gelenkt werden [WIK].

BESSY II benutzt ein einer Fernsehröhre ähnliches Gerät um am Anfang einen Elektronenstrahl mit 70 kV zu generieren. Vor der Injektion in den Haupt-Speicherring wird der Strahl über ein Mikrotron und ein Synchrotron auf die Endenergie von 1,7 GeV beschleunigt. Dieser Beschleunigungsprozess dauert 50 ms und wird im 10 Hz-Takt wiederholt. Der Gesamtbetrag von 100 mA Strom im Speicherring kann durch die aufeinander folgende Injektion von Elektronen erreicht werden. Sie werden in mehreren Zyklen beschleunigt [BES].



A 1: Schematischer Aufbau BESSY II (www.bessy.de)

Abbildung A1 zeigt schematisch den Aufbau eines Synchrotrons am Beispiel BESSY II. Man erkennt den Weg der beschleunigten Elektronen beginnend mit der Elektronenkanone über das Mikrotron in das Synchrotron. Sowohl das Synchrotron als auch der Speicherring sind mit Hohlraumresonatoren ausgerüstet, um die Energieverluste bedingt durch die Abgabe von Synchrotronstrahlung zu kompensieren. Desweiteren befinden sich optische Elemente im Speicherring.

Magnete ermöglichen, dass Elektronen im Speicherring kreisen. Die wesentlichen Bestandteile sind die Dipole (32x), die Quadrupole (144x) und die Sextupole (112x). Die Dipole ermöglichen eine kreisförmige Umlaufbahn. Quadrupole kompensieren das natürliche Bestreben der Elektronen auseinander zu driften. Die Sextupole korrigieren etwas die Einflüsse der Quadrupole und sind bedeutend dafür, dass der Strahl über einen längeren Zeitraum gespeichert werden kann [BES].

Synchrotronstrahlung eignet sich besonders für Untersuchungen elektronischer und geometrischer Strukturen von Atomen in Materie. Anwendung findet sie im Bereich der Chemie, der Geophysik, der Materialforschung, der Molekularbiologie und der Kristallographie. Neuerdings wird Synchrotronstrahlung auch in der Medizin (Tumorbehandlung) verwendet.



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Entwicklung der Quellen für Röntgenstrahlung	16
Abbildung 1.1.1: Streuung an einem Elektron	18
Abbildung 1.1.2: Streuung an einem Atom	20
Abbildung 1.1.3: Reziproke Gitterstäbe durch Streuung an einer Monolage	22
Abbildung 1.1.4: Streuung an einem Kristall mit Oberfläche	23
Abbildung 1.1.5: 2 reziproke Gitterstäbe einer idealen, kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur	24
Abbildung 1.1.6: Streuung an einem z.B. CoGa Kristall	25
Abbildung 1.1.7: Zwei reziproke Gitterstäbe am Beispiel eines idealen CoGa Kristalls	26
Abbildung 1.1.8: Realraum und reziproker Raum: Rekonstruierte Oberflächen mit unterschiedlicher Periodizität der Oberflächenstruktur verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe	27
Abbildung 1.1.9: Realraum und reziproker Raum: Oberfläche mit einer halben Monolage	28
Abbildung 1.1.10: Relaxationen der ersten Lage nach innen u. außen am Beispiel einer - und Iod-Überstruktur ($p = 2.5$) auf Cu(100) - ohne Berücksichtigung einer Rekonstruktion	28
Abbildung 1.1.11: Inkommensurable Schichten oder Monolagen verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe (z.B. CdCl ₂ -UPD-Film auf Cu(111))	29
Abbildung 1.1.12: Geordnete (oben) und amorphe (unten) Oxidschicht - Vergleich im realen und reziproken Raum	30
Abbildung 1.1.13: Schematische Abbildung einer Oberfläche auf einem Kristall	32
Abbildung 1.1.14: Die aktive Fläche A ist die 'beleuchtete' Fläche	37
Abbildung 1.1.15: Korrektur aufgrund der Polarisierung der Strahlung	39
Abbildung 1.1.16: Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab	40
Abbildung 1.1.17: Prinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED)	43
Abbildung 1.1.18: LEED Bild einer Schwefeladsorbatphase auf Cu(111)	44
Abbildung 1.2.1: Tunnelkontakt zwischen zwei leitenden Proben	48
Abbildung 1.2.2: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops (STM)	49
Abbildung 1.2.3: Funktionsprinzipien eines Rastertunnelmikroskops	50
Abbildung 1.2.4: Vierelektrodenanordnung bei In-situ Rastertunnelmikroskopie (ECSTM)	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.1: Schematisches XPS-Energiediagramm	55
Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung der idealisierten Photoemission a) eines Atoms bzw. Moleküls und b) eines Festkörpers	55
Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums	56
Abbildung 2.1.4: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Augerprozess	60
Abbildung 3.1.1: Struktur der elektrochemischen Doppelschicht; a) Starre Doppelschicht nach Helmholtz; b) Gouy-Chapman-Stern-Modell der Doppelschicht	64
Abbildung 3.1.2: a) Struktur der elektrochemischen Doppelschicht nach Graham; b) Struktur der elektrochemischen Doppelschicht bei starker Anionenadsorption	68
Abbildung 3.2.1: Klassische Dreielektrodenanordnung	70
Abbildung 3.2.1: Zyklisches Voltammogramm an polykristallinem Platin in 1N H ₂ SO ₄	72
Abbildung 3.3.1: Cd-Moiré auf Cu(111)	74
Abbildung 4.1.1: Elektrochemische Zelle zur Röntgenbeugung	77
Abbildung 4.1.2: Querschnitt der elektrochemischen Zelle	78
Abbildung 4.1.3: HUBER Sechs-Kreis-Diffraktometer	79
Abbildung 4.1.4: Aufbau der elektrochemischen Zelle im Messbetrieb	80
Abbildung 4.1.5: Aufbau der Elektrolytversorgung inkl. der Entgasung	81
Abbildung 4.2.1: Bild der SoLiAS-Apparatur an der Beamline U49/PGM2	82
Abbildung 4.2.2: Schematische Darstellung der SoLiAS-Anlage	83
Abbildung 4.2.3: (a) Bild der elektrochemischen Zelle in 6-flanschigem Glaskreuz; (b) Detailansicht der elektrochemischen Zelle mit an „hängendem Elektrolyttropfen“ kontaktiertem Cu-Einkristall; (c) schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle.	84
Abbildung 4.3.1: Gesamtbild des ECSTM Messstandes	87
Abbildung 4.3.2: Schematischer Aufbau des ECSTM's nach [Wil99a]	88
Abbildung 4.3.3: ECSTM auf schwingungsdämpfendem Plattenstapel nach [Wil99a][Wil99b]	89
Abbildung 4.3.4: Explosionszeichnung der Tunnelmikroskops nach [Wil99a][Wil99b]	90
Abbildung 4.3.5: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle nach [[Wil99a][Wil99b]	91
Abbildung 5.1.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(111) in (a) 5 mM H ₂ SO ₄ und (b) einer Mischung aus 5 mM H ₂ SO ₄ und 1 mM Na ₂ S	97
Abbildung 5.1.2: (a) Morphologie einer adsorbatfreien Cu(111)-Oberfläche; (b) STM Bild der reinen	

Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung; (c) STM Bild der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche; (d) Atomar aufgelöstes STM Bild der sulfatbedeckten Cu(111)-Oberfläche	98
Abbildung 5.1.3: Unterschiedliche Sulfid-Adsorbat-Phasen auf Cu(111) in 5 mM H ₂ SO ₄ /1 mM Na ₂ S als Funktion des angelegten Potentials	99
Abbildung 5.1.4: Hochaufgelöste ECSTM Bilder der -Sulfidphase auf Cu(111)	100
Abbildung 5.1.5: Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ - Sulfidphase auf Cu(111) von den Tunnelparametern	101
Abbildung 5.1.6: LEED und Simulation	102
Abbildung 5.1.7: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245$ eV, (b) $h\nu = 650$ eV; (c) $h\nu = 1040$ eV	105
Abbildung 5.1.8: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche	106
Abbildung 5.1.9: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche	106
Abbildung 5.1.10: Hartkugelmodelle zur Beschreibung der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse von (a) Sulfid und (b) Sulfat zum Cu-Substrat	107
Abbildung 5.1.11: Entfaltete SXPS-Spektren von (a)Cu(111)/SO ₄ (b) Cu(111)/S	107
Abbildung 5.1.12: Modifiziertes Kugelmodell der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ - Struktur	109
Abbildung 5.2.1: Strahlungsinduzierte Reduktion von SO ₄ ²⁻ ; PES-Spektren der (a) O1s-Emission bei $h\nu = 650$ eV, (b) S2p-Emission bei $h\nu = 650$ eV	110
Abbildung 5.3.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(111) in Schwefelsäure und kaliumiodidhaltiger Schwefelsäure	112
Abbildung 5.3.2: Kommensurable und uniaxial inkommensurable Iodidstrukturen auf Cu(111)	113
Abbildung 5.3.3: Bildung einer 2-D-CuI-Phase	114
Abbildung 5.3.4: Detailanalyse des 3-D-CuI-Films auf Cu(111)	114
Abbildung 5.3.5: Schematische Darstellung der UPF von CuI auf iodibecktem Cu(hkl)	115
Abbildung 5.3.6: Übersichtsspektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche	117
Abbildung 5.3.7: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche (a) Cu3p-Emission; (b) Cu2p-Emission, (c) CuLMM-Auger-Emission	119
Abbildung 5.3.8: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche; Valenzband-Emission	120
Abbildung 5.3.9: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(111)-Oberfläche; I4d-Emission	120

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.3.10: SXPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(111)-Oberfläche (a) I3d-Emission, (b) IMNN-Auger-Emission, (c) I4d-Emission	122
Abbildung 5.3.11: SXPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(111)-Oberfläche; O1s-Emission	123
Abbildung 5.3.12: Vergleich der IM ₄ N ₄₅ N ₄₅ -Auger-Emissionspektren	124
Abbildung 5.3.13: Entfaltung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3	125
Abbildung 5.3.14: Vergleich der IM ₄ N ₄₅ N ₄₅ -Auger-Emissionspektren (a) Literatur KI (K α 1 Al), (b) CuI-IM ₄ N ₄₅ N ₄₅ -Auger-Emissionspektren	127
Abbildung 5.4.1: Zyklisches Voltammogramm (CV) der Cu(100)-Oberfläche in 10 mM HCl	130
Abbildung 5.4.2: Chloridbedeckte Cu(100)- Oberfläche	131
Abbildung 5.4.3: Modell einer Chloridüberstruktur auf Cu(100)	131
Abbildung 5.4.4: Auftragung der Intensitätsverteilung entlang der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs	132
Abbildung 5.4.5: Plot der Peakbreite des (2,0,0.3)-Reflexes	136
Abbildung 5.4.6: Plot der Intensitätsverteilung der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs	137
Abbildung 5.4.7: Seiten- und Oberflächenansicht eines Cu(100)- c(2 \times 2)- Cl Modells	138
Abbildung 5.5.1: Zyklische Voltammogramme von Cu(100) in Schwefelsäure und kaliumiodidhaltiger Schwefelsäure	140
Abbildung 5.5.2: Oberflächenmorphologie und atomare Struktur von Cu(100) in 5 mM H ₂ SO ₄	141
Abbildung 5.5.3: (a) Struktur der c(px2)-I Lage kurz vor der Cu-Auflösung	142
Abbildung 5.5.4: Simultan auftretende Kupferkorrosion und gleichzeitige Bildung eines 2-D-CuI-Films	143
Abbildung 5.5.5: 3D-CuI-Cluster nach massiver Cu-Auflösung	144
Abbildung 5.5.6: Übersichtsspektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche	146
Abbildung 5.5.7: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche (a) Cu3p-Emission, (b) Cu2p-Emission, (c) CuLMM-Auger-Emission	147
Abbildung 5.5.8: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche; Valenzband-Emission	148
Abbildung 5.5.9: SXPS-Spektren der iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche, I4d-Emission	149
Abbildung 5.5.10: SXPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche (a) I3d-Emission, (b) IMNN-AUGER-Emission, (c) I4d-Emission	150
Abbildung 5.5.11: XPS-Spektren der iodidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; O1s-Emission	151
Abbildung 5.5.12: Vergleich der IM ₄ N ₄₅ N ₄₅ -Auger-Emissionspektren (h ν = 720 eV) – Simulation des	

IM ₄ N ₄₅ N ₄₅ -Auger-Emissionspektren	152
Abbildung 5.5.13: Entfaltung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3	153
Abbildung 5.5.14: LEED-Bilder einer iodbedeckten Cu(100)-Oberfläche	155
Abbildung 5.5.15: LEED-Bilder einer iodbedeckten Cu(100)-Oberfläch	156
Abbildung 5.5.16: Hartkugelmodelle einer (a) dichtgepackten 5x2 -Iod-Phase; (b) geringere Bedeckung bei 3x2-Iodüberstruktur	157
Abbildung 5.5.17: Auftragung der Intensitätsverteilung der (2,0,L) und (2,2,L) CTRs	158
Abbildung 5.5.18: Seiten- und Oberflächenansicht eines Cu(100)-(5x2)-Iod-Modells	160
Abbildung 5.6.1: Zyklisches Voltammogramm eines Cu(100)-Einkristalls in 5 mM H ₂ SO ₄	162
Abbildung 5.6.2: (a) ECSTM-Bild der nahezu perfekten p(2x2)-Sulfidphase	164
Abbildung 5.6.3: (a) ECSTM-Bild der p(2x2)-Sulfidphase mit Domänengrenzen, (b) Hochaufgelöstes ECSTM-Bild der p(2x2)-Sulfidphase, (c) Modell der p(2x2)-Sulfidphase mit Einheitszelle und einer super schweren Domänengrenze (SHDW)	165
Abbildung 5.6.4: Ausbildung der -Sulfidphase in Anwesenheit der p(2x2)-Sulfidphase; (a) ECSTM- Bild der p(2x2)-Sulfidphase mit deutlich erkennbaren, höher abgebildeten Domänen- grenzen, (b) ECSTM-Bild der koexistierenden - und -Sulfidphasen	166
Abbildung 5.6.5: Kugelmodell der Cu(100)-I-(5x2)-Struktur	166
Abbildung 5.6.6: Morphologie der vollständig rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche	167
Abbildung 5.6.7: Illustration verschiedener struktureller Merkmale einer vollständig rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche	168
Abbildung 5.6.8: Vollständig rekonstruierte Cu(100)-Oberfläche	168
Abbildung 5.6.9: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche	170
Abbildung 5.6.10: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) S2p- Emission, (b) Valenzband-Emission , (c) Cu3p-Emission	171
Abbildung 5.6.11: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) Cu3p-Emission, (b) CuMVV AUGER-Emission	172
Abbildung 5.6.12: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) O1s-Emission, (b) C1s-Emission, (c) Cu2p-Emission	173
Abbildung 5.6.13: SXPS-Spektren der sulfidbedeckten Cu(100)-Oberfläche; (a) VB-Emission, (b) S2p-Emission	173
Abbildung 5.6.14: Zerlegung der S2p SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2, S3 und S4.	174

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6.1.1: Schematische Darstellung des ECALE-Verfahrens nach Stickney et al.	177
Abbildung 6.1.2: Vergleich der zyklischen Voltammogramme einer Cu(111)-Oberfläche in (a) verdünnter Schwefelsäure, (b) einem Natriumsulfid / Schwefelsäure Mischelektrolyt, (c) Lösung aus Cadmiumsulfat in Schwefelsäure	179
Abbildung 6.1.3: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ - Sulfidadsorbatphase auf Cu(111)-Oberfläche	181
Abbildung 6.1.4: Verschiedene Stufen der Cd-UPD auf sulfidbedecktem Cu(111) Entstehung eines Versetzungsnetzwerks	183
Abbildung 6.1.5: Detaildarstellung des Versetzungsnetzwerks	184
Abbildung 6.1.6: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche	184
Abbildung 6.1.7: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche	185
Abbildung 6.1.8: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche mit Rotationsdomänen	186
Abbildung 6.1.9: Cd-UPD-Film neben Sulfidphase auf einer Cu(111)-Oberfläche	187
Abbildung 6.1.10: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche	187
Abbildung 6.1.11: Abhängigkeit der Darstellungseigenschaften des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche von der angelegten Biasspannung	188
Abbildung 6.1.12: Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche	188
Abbildung 6.1.13: Hartkugelmodell eines Cd-UPD-Films auf einer sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche	189
Abbildung 6.1.14: (a) Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche in schwefelsaurer Lösung, (b)(c) sulfidterminierter Cd-UPD-Film auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche	190
Abbildung 6.1.15: Hochaufgelöste ECSTM-Bilder eines CdS-UPD-Films auf Cu(111)	191
Abbildung 6.1.16: Übersichtsspektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von (a) $h\nu = 245$ eV; (b) $h\nu = 650$ eV	194
Abbildung 6.1.17: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; (a) O1s, (b) Cu3p, (c) CuM _{VV}	195
Abbildung 6.1.18: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; S2 bei $h\nu = 245$ eV.	196

Abbildung 6.1.19: SXPS-Spektren der sulfat- und sulfidbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sowie des Cd-UPD-Films auf sulfidbedeckter Cu(111)-Oberfläche und „adsorbatfreier“ Cu(111)-Oberfläche; (a) Cd3d, (b) CdMNN	197
Abbildung 6.1.20: Modell zur Beschreibung der Schichtreihenfolge der ProbenS1 bis S6	200
Abbildung 7.1.1: Zyklische Voltammogramme einer Cu(111)-Oberfläche in einer Lösung von 1 mM CdSO ₄ und 10 mM KI in 5 mM H ₂ SO ₄ ; (a) Cd UPD (U) und OPD (O) bei negativen Potentialen; (b) CuI-UPF und OPF bei positiven Potentialen in cadmiumhaltigem Elektrolyt.	203
Abbildung 7.1.2: Verschiedene Stadien der Cd-UPD auf Cu(111) in iodidhaltiger Schwefelsäure als Funktion des Potentials W	205
Abbildung 7.1.3: Cd-UPD Film auf Cu(111) in schwefelsaurer, iodidhaltiger Lösung	206
Abbildung 7.1.4: Vergleich Cu(111)/I und Cu(111)/Cd/I	207
Abbildung 7.1.5: Modell einer CdI-Moiré-Überstruktur	208
Abbildung 7.1.6: Wachstum eines Cd-UPD-Films in zweiter Lage	209
Abbildung 7.1.7: Cd-UPD-Film in dritter und beginnender vierten Lage	210
Abbildung 7.1.8: Übersichtsspektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 720$ eV	212
Abbildung 7.1.9: SXPS-Spektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filmen auf einer Cu(111)-Oberfläche; (a) Cu3p, (b) O1s, (c) EF (Fermikante)	213
Abbildung 7.1.10: SXPS-Spektren von Iodid und iodidbedeckten Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche; (a) I3d, (b) I4d, (c) IMNN	214
Abbildung 7.1.11: SXPS-Spektren iodidbedeckter Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche	215
Abbildung 7.1.12: SXPS-Spektren iodidbedeckter Cd-UPD-Filme auf einer Cu(111)-Oberfläche	216
Abbildung 7.1.13: Zerlegung der Cd3d SXPS-Spektren der Probenzustände S2, S3 und S4.	217
A 1: Schematischer Aufbau BESSY II (www.bessy.de)	225

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1.1: Strukturdaten der-Schwefeladsorbatphase bei einem Arbeitspotential von $W = -375$ mV vs. RHE.	96
Tabelle 5.1.2: Ergebnis der Zerlegung der SXPS-Spektren von (a)Cu(111)/SO ₄ (b) Cu(111)/S.	101
Tabelle 5.3.1: Ergebnisse der Entfaltung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3.	119
Tabelle 5.3.2: Vergleich der I3d5/2-Emissionen	120
Tabelle 5.4.1: Ergebnisse der SXR D-Experimente für Cl/Cu(100) in 10 mM HCl in einem Potentialbereich von $W = +260$ mV bis $+95$ mV	127
Tabelle 5.4.2: Ergebnisse der SXR D-Experimente für Cl/Cu(100) in 10 mM HCl für ein Arbeitspotential von $W = -330$ mV	131
Tabelle 5.5.1: Ergebnisse der Zerlegung der I4d SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2 und S3	146
Tabelle 5.5.2: Ergebnisse der SXR D-Experimente für Cu(100)-I-c(5x2) in 1 mM KI für ein Arbeitspotential von $W = +95$ mV	151
Tabelle 5.6.1: Ergebnisse der Entfaltung der S2p SXPS-Spektren der Probenzustände S1, S2, S3 und S4	167
Tabelle 6.1.1: Vergleich der experimentell ermittelten Augerparameter für Cd-Verbindungen mit Literaturwerten.	193
Tabelle 7.1.1: Ergebnisse der Zerlegung der Cd3d SXPS-Spektren der Probenzustände S2, S3 und S4	210

Literaturverzeichnis

- Abu86 M.A. Abu-Jondeh, B.M. Davies, P.A. Montano, Surf. Sci., 171 (1986) 331
- Als01J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2001
- And02 B.V. Andryushechkin, K.N. Eltson, V.M. Shevlyuga, U. Bardi, B. Cortigiani, Surf. Sci., 497 (2002) 59
- And03 B.V. Andryushechkin, K.N. Eltson, V.M. Shevlyuga, A.M. Prokhorava, Rossiiskaya Akademiya Nauk, 59 (2003) 158
- And04 B.V. Andryushechkin, K.N. Eltson, V.M. Shevlyuga, Surf. Sci., 566-568 (2004) 203
- Bar60 J. Bardeen, Phys. Rev. Lett., 6 (1960) 57
- Bes87 K. Besocke, Surf. Sci., 181 (1987) 145
- Bin81 G. Binnig, H. Rohrer, Eur. Pat. Appl., (1981) 37
- Bin82 G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Helv. Phys. Acta, 55 (1982) 726
- Bin83 G. Binnig, H. Rohrer, Surf. Sci., 126 (1983) 236
- Bin87a G. Binnig, H. Rohrer, *Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem., 99 (1987) 622
- Bin87b G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*, Prix Nobel (1987) Volume Date 1986, 91-111
- Bre94 C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*, Oxford Science Publications, 1994
- Bri80 D. Brion, Appl. of Surf. Sci., 5 (1980) 133
- Bri85 D. Briggs, M.P. Seah, editors, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, New York John Wiley and Sons (1985)
- Bro01 P. Broekmann, M. Wilms, A. Spaenig, K. Wandelt, Prog. Surf. Sci., 67 (2001) 59
- Bro02 P. Broekmann, A. Spänig, A. Hommes, K. Wandelt, Surf. Sci., 517 (1-3) (2002) 123
- Bro06 P. Broekmann, N.T.M. Hai, K. Wandelt, Surf. Sci., (2006)
- Bro06a P. Broekmann, N.T.M. Hai, K. Wandelt, Surf. Sci., (2006)
- Bro06b P. Broekmann, N.T.M. Hai, K. Wandelt, to be published

Literaturverzeichnis

- Bro99 P. Broekmann, M. Wilms, M. Kruft, C. Stuhlmann, K. Wandelt,
J. Electroanal. Chem., 467 (1999) 307
- Bud96 E. Budevski, G. Staikow, W.J. Lorentz, (1996)
- Bur93 P.C.Burns, F.C. Hawthorne, American Mineralogist, 78 (1993) 187
- Bem92 O.M. Magnussen, J Hageböck, J. Hotlos, R.J. Behm, Faraday Discuss., 94 (1992) 329
- Cha13 D.L. Chapman, Phil. Mag., 25 (1913) 475
- Dav27 C. Davisson, L.H. Germer, 30 (1927) 705
- Deg05 S. Degen, A. Krupski, M. Kraj, A.Langener, C. Becker, M. Sokolowski, K. Wandelt,
Surf. Sci., 576 (1-3), (2005) 57-64.
- Don70 S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. C: Solid States Phys., 3 (1970) 285
- Dos92 H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces* Springer Tracts in Modern
Physics - Vol. 126, Springer Verlag 1992
- Dui01 M. Duisberg, *Dissertation: Anioneneinfluss auf die elektrochemische
Metallabscheidung: Blei auf Kupfer (111)*, 2001
- Ege87 W.F. Eglhoff Jr., Surf. Sci. Reports, 6 (1987) 253
- Ehl90 C.B. Ehlers, I. Villegas, J.L. Stickney, J. Electroanal. Chem., 284 (1990) 403
- Ein05 A. Einstein *Über die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffende
heuristische Gesichtspunkte, Analen der Physik, 17 (1905) 132*
- Ert85 G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, VCH
Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1985)
- Fad78 C.S Fadley, in: *Theory, techniques and applications*, C.R. Brundle, A.D Baker
(editor), academic press, London, New York, San Francisco, (1978)
- For02 M. Innocenti, G. Pezzatini, F. Forni, M. L. Foresti,
J. Electrochem. Soc., 148 (2002) 357
- Gou10 G. Gouy, J. Phys., 9 (1910) 497
- Gram47 D.C. Graham, *Chem. Rev.*, 41,(1947). 441
- Gun94 A. Gunier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals & Amorphous Bodies*,
Dover Publications, Inc., New York, 1994
- Hak87 H. Haken, H.C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer, Berlin, (1987)
- Ham98 C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley- VCH Verlag GmbH,
Weinheim, 3. Auflage, 1998

- Hen94 M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, (1994)
- Hol85 A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Berlin-New York 1985
- Hol98 V. Holy, W. Pietsch, T. Baumann, *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998
- Hom02 J. Hommrich, S. Hümman, K. Wandelt, Faraday Discuss., 121 (2002) 129
- Hom03B J. Hommrich, *Dissertation: In situ STM-Studie zum Anioneneinfluss auf die Abscheidung von Cadmium auf Kupferelektroden*, Universität Bonn, 2003
- Hos03 A. Hommes, A. Spänig, P. Broekmann, K. Wandelt, Surf. Sci., 547 (2003) 239
- Hov 02 K. Hermann (FHI) and M. A. Van Hove, LBL, (2002)
- Hue02 S. Hümman, *Anioneneinfluss auf die elektrochemische Metallabscheidung: Cd auf Cu(100)* 2002
- Hue03 S. Hümman, J. Hommrich, K. Wandelt, Thin Solid Films, 428 (2003) 76
- Hul94 S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev. Cond. Mat., 50 1994 5868
- Hun05 R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, M. V. Lebedev, K. Sakurai, S. Niki, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 218
- Ing89 A.L. Ingber, J. Mathl. Comput. Modelling, 12 (1989) 967
- Ing90 A.L. Ingber, Phys. Rev. A, 42 (1990) 7057
- Jon83 F. Jona, D. Westphal, A. Goldman, P.M. Marcus, J. Phys., C16 (1983) 3001
- Kit96 C. Kittel, *Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, Wien, 1996
- Kol93 D.M. Kolb, in: *Structure of Electrified Interfaces*, edited by J. Lipkowski, P.N. Ross, VCH, New York, (1993) 65
- Kol96 D.M. Kolb, Prog. Surf. Sci. 51(2) (1996) 109
- Kru97 M. Kruft, *Dissertation: Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Einkristallelektroden mit der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie*, Universität Bonn, 1997
- Las WWW-Adresse, www.lasurce.com
- Lau13 W. Friedrich, P. Knipping, M.v. Laue, *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Analen der Physik (series 4), 61 (1917) 971
- Lay02 M.D. Lay, K. Varanzo, N. Srisook, J.L. Stickney Electroanal. Chem., 522 (2002) 104
- Lay03 M.D. Lay, K. Varanzo, N. Srisook, J.L. Stickney, J. Electroanal. Chem., (2003) 1073

Literaturverzeichnis

- Lin87 D.M. Lind, F.B. Dunning, G.K. Walters, H.L. Davis, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 9037
- Llo77 J. Lloyd, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 12 (1977) 213
- Loh93 M. Lohmeier, E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.*, 26 (1993) 706
- Luc96 C.A. Lucas, N.M. Markovic, I.M. Tidswell, P.N. Ross, *Physica B*, 221 (1996) 245
- Mag02 O.M. Magnussen, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 679
- May03 T. Mayer, M.V. Lebedev, W. Jaegermann, 547 (1-2), (2003) 171-183.
- Mon55 C.-J. Monier, R. Kern, *National Bureau of Standarts*, 359 (1955) 30
- Mou92 J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editor J. Chastian, Perkin Elmer Corporation, Minnesota, 1992
- Nak97 C.Y. Nakakura, E.I. Altmann, *Surf. Sci.*, 370 (1997) L149
- Nak98 C.Y. Nakatura, G. Zheng, E.I. Altmann, *Surf. Sci.*, 401 (1998) 173
- Nis06 NIST, *Standart Reference Database 20*, Version 3.1 (Web Version), <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>, April (2006)
- Obl03 B. Obliers, P. Broekmann, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003) 183
- OLD07 *Praktikumsskript PCF*, www.chemie.uni-oldenburg.de/pc/al-shamery/pc-fpraktikum/XPS.pdf
- Par00 Z.Park, *Dissertation: Zum Einfluß von Anionen und Oberflächenzusammensetzungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche*, Universität Bonn, 2000
- Pat89 J.R.Patel, D.W. Berreman, F. Sette, P.H. Citrin, J.E. Rowe, B. Karlin, *Phys., Rev. B*, 40 (1989) 1330
- Ped 89J.S. Pedersen, M. Holtz, *Surf. Sci.*, 210 (1989) 238
- Pow01 C.J. Powell, A. Jablonski, A. Naumkin, A. K-Vass, J.M Conny, J.R. Rumble, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 114 (2001) 1097
- Pre88 W.H. Press, B. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Press Syndicate of University of Cambridge, 1998
- Ran48 J.E.B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327
- Rob86 I.K. Robinson, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 3830
- Rob92 I.K. Robinson, D.J. Tweet, *Surface x-ray diffraction*, *Rep. Prog. Phys.*, 55 (1992) 599
- Rod00 Rod: *A program for surface x-ray crystallography*, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000) 401

- Sch86 W. Schmickler, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1986**
- Sev58 A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm., 13 (**1958**) 349
- Shi72 D.A. Shirley, Phys. Rev., 184(2) (**1972**) 383
- Sou90 Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, **1990**
- Spa04 A. Spänig, B. Broekmann, K. Wandelt, Surf. Sci., (**2004**)
- Spa04a A. Spänig, Dissertation, *Potentialinduzierte Phasenübergänge in anionischen Adsorbatschichten auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden*, Universität Bonn, **2004**
- Stu98 C. Stuhlmann, Z. Park, C. Bach, K. Wandelt, Electrochim. Acta, 44 (**1998**) 993
- Sug92 D.W. Suggs, I. Villegas, B.W. Gregory, J.L. Stickney, J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (**1992**) 886
- Sug95 D. W. Suggs, A. J. Bard, J. Phys. Chem., 100 (**1995**) 8349
- Tid93 I.M. Tidswell, N.M Markovic, C.A. Lucas, P.N. Ross, Phys. Ref. B 47(24) (**1993**) 16542
- Tor96 X. Torrelles, H. van der Vegt, V.H. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, S.Ferrer, Surf. Sci., 364 (**1996**) 242
- Tou82 S. Tougaard, P.Sigmund, Phys. Rev. B, 25(7) (**1982**) 4452
- Tou89 S. Tougaard, Surf. Sci., 216 (**1989**) 343
- Var02 K. Varazo, M. D. Lay, T. A Sorenson, J. L. Stickney, J. Electroanal. Chem., 522 (**2002**) 104
- Vil90 I. Villegas, C.B. Ehlers, J.F. Stickney, J. Electrochem. Soc., 137 (**1990**) 3143
- Vli E. Vlieg, *Manual: From beam time to structure factors*, Solid State Chemistry, University of Nijmegen
- Vli98 E. Vlieg, J. Appl. Cryst., 31 (**1998**) 198
- Vog96 M. R. Vogt, F. A. Möller, C. M. Schilz, O. M. Magnussen, R. J. Behm, Surf. Sci., 367 (**1996**) L33
- Vog98 M. R. Vogt, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen, R. J. Behm, Surf. Sci., 399 (**1998**) 49
- Wan02 D. Wang, Q.M. Xu, L.J. Wan, C. Wang, C.L. Bai, Surf. Sci., 449 (**2002**) 159
- Wan82 K. Wandelt, Surface Science Reports, 2 (**1982**)1

Literaturverzeichnis

- Wan91 L.Q. Wang, A.E. Schach v. Wittenau, Z.G. Ji, L.S. Wang, D.A. Shirley,
Phys., Rev. B, 44 (1991) 1292
- War90 B.E. Warren, *X-RAY Diffraction* Dover Publikations, Inc., New York, 1990
- Wil99a M. Wilms, Dissertation, *Potentiodynamische Rastertunnelmikroskopie an
Fest/Flüssig-Grenzflächen*, Universität Bonn, 1999
- Wil99b M. Wilms, M. Kruft, G. Bermes, K. Wandelt, Rev. Sci. Instr. 70(7) (1999) 473

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt für die wissenschaftliche Förderung und Betreuung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat, Herrn Prof. Dr. Werner Mader und Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Wolfram Jaegermann, Technische Universität Darmstadt, für die Möglichkeit die SoLiAs-Anlage bei BESSY II in Berlin nutzen zu können. Besonders bedanke ich mich bei Dr. Ralf Hunger und Dr. Hubert Zajonz für die Hilfestellung bei den Synchrotron-Experimenten, der steten Diskussionsbereitschaft und der Auswertung der Messdaten.

Herrn Dr. Peter Broekmann bin ich für die angenehme und lehrreiche Zusammenarbeit während des gesamten Zeitraums der Promotion dankbar. Dabei konnte ich vor allem von seiner wissenschaftlichen Kompetenz profitieren. Herrn Alexander Hommes danke ich für die kameradschaftliche Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion.

Der Erfolg der gesamten Experimente wäre ohne die Mithilfe der Werkstätten des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie nicht möglich gewesen. Insbesondere bedanke ich mich bei Peter Königshoven für die stete Diskussionsbereitschaft bei der Entwicklung der Messaufbauten. Des Weiteren bedanke ich mich bei Martin Böhmer für die Einführung in die Mess- und Regeltechnik und seine unendliche Geduld beim Aufbau und der Inbetriebsetzung der ECSTM.

Ich danke den Mitarbeitern in der Abteilung Festkörpergrenzflächen für das angenehme Arbeitsklima.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Abteilung für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik von Prof. Dr. Martin Stratmann, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf, für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinem langjährigen Freund Dr. Andreas Hecker für die Durchsicht des Manuskripts und der regen Diskussionsbereitschaft.

Zuletzt danke ich meiner Frau Daniela und meiner Familie, die mich in dieser nicht immer ganz einfachen Zeit stets verständnisvoll unterstützt haben.



Lebenslauf

Name: Sascha Hümann
Anschrift: Wacholderweg 6, 47877 Willich
e-mail: s.huemann@pc.uni-bonn.de
Geburtsdatum: 24.06.1972
Geburtsort: Andernach
Familienstand: verheiratet seit 6.12.2004

seit März 2007 Wissenschaftlicher Angestellter in der Abteilung für Oberflächen- und Grenzflächenchemie (Prof. M. Stratmann) am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.

seit Juni 2002 Dissertation am Lehrstuhl für Festkörperrgrenzflächen, Prof. Dr. K. Wandelt, im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Thema: *Elektrochemische Präparation ultradünner Cadmiumsulfid- und Cadmiumiodid-Filme auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden*

Juni 02 – Februar 2007 Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Festkörperrgrenzflächen, Prof. Dr. K. Wandelt, im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Studium

Juni 01 – Mai 02 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Festkörperrgrenzflächen Prof. Dr. K. Wandelt im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich Wilhelm Universität zu Bonn

Thema: *Anioneneinfluss auf die elektrochemische Metallabscheidung:
Cadmium auf Cu(100) - eine in situ STM Studie*

Nebenfach: Technische Chemie

Okt. 94 – Juni 01 Diplomstudiengang Chemie mit Nebenfach Technische Chemie

Bundeswehr / Wehrdienst von Juli 92 – Aug. 94

Schule

1983 – 1992 **Bertha-von-Suttner-Gymnasium Andernach**
Abiturfächer: Chemie, Physik, Englisch und Gemeinschaftskunde

1979 – 1983 **Grundschule St. Stefan Andernach**