

**In situ STM-Untersuchungen ultradünner  
Münzmetallchalkogenidfilme auf Au(1 0 0)  
und Au(1 1 1)-Elektrodenoberflächen**

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

vorgelegt von  
Christian Georg Schlaup  
aus Mönchengladbach

Bonn 2010

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

1. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt
2. Referent: Prof. Dr. M. Sokolowski

Tag der Promotion: 17.05.2010  
Erscheinungsjahr: 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Physikochemische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Symmetrie und Struktur von Festkörperoberflächen . . . . .	11
2.1.1	Die Bravais-Netze . . . . .	13
2.1.2	Nomenklatur von Überstrukturen . . . . .	14
2.1.3	Translations-, Rotations- und Spiegeldomänen . . . . .	16
2.2	Die fest/flüssig Grenzfläche . . . . .	16
2.2.1	Das Oberflächendipolmoment . . . . .	16
2.2.2	Die elektrolytische Doppelschicht . . . . .	18
2.2.3	Das Phänomen der Oberflächenrekonstruktion . . . . .	22
2.2.4	Die Unterpotentialabscheidung . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>27</b>
3.1	Methoden zur Untersuchung von fest/flüssig Grenzflächen . . . . .	27
3.2	Zyklische Voltammetrie . . . . .	28
3.3	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	29
3.3.1	Der Tunneleffekt an Vakuumbarrieren . . . . .	29
3.3.2	Aufbau eines Rastertunnelmikroskops . . . . .	32
3.3.3	Rastertunnelmikroskopie in Elektrolyten . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>37</b>
4.1	Das elektrochemische Rastertunnelmikroskop . . . . .	37
4.2	Die interne Referenzelektrode . . . . .	40
4.3	Herstellung von Tunnelspitzen . . . . .	42
4.4	Präparation von Au-Einkristall Elektroden . . . . .	43
4.5	Präparation der Elektrolyte . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Die Elemente Gold, Kupfer und Schwefel</b>	<b>45</b>
5.1	Das Element Kupfer . . . . .	45
5.1.1	Das System Cu–H <sub>2</sub> O . . . . .	46
5.1.2	Das System Cu–H <sub>2</sub> O–S . . . . .	47
5.1.3	Kristallstrukturen von Kupferoxiden . . . . .	48
5.1.4	Kristallstrukturen von Kupfersulfiden . . . . .	50

5.2	Das Element Gold . . . . .	53
5.3	Das Element Schwefel . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>57</b>
6.1	Untersuchungen zum System Au(111)-S . . . . .	57
6.2	Untersuchungen zum System Au(100)-S . . . . .	58
6.3	Unterpotentialabscheidung von Kupfer . . . . .	59
6.3.1	Au(100)-Elektroden . . . . .	59
6.3.2	Au(111)-Elektroden . . . . .	59
6.4	Wachstum von dünnen Kupferoxidfilmen . . . . .	60
6.4.1	Untersuchungen unter UHV-Bedingungen . . . . .	60
6.4.2	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	60
6.5	Wachstum von dünnen Kupfersulfidfilmen . . . . .	61
6.5.1	Untersuchungen unter UHV-Bedingungen . . . . .	61
6.5.2	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	61
6.5.3	Kupfersulfidfilme auf Au(111)-Oberflächen . . . . .	62
6.6	Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (EC-ALE) . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Au(111) in alkalischer Sulfdlösung</b>	<b>65</b>
7.1	Das System Au(111) / 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S . . . . .	65
7.2	S-bedeckte Au(111)-Oberflächen in 0,01 M NaOH . . . . .	67
7.2.1	Elektrolytwechsel von 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S zu 0,01 M NaOH . . . . .	67
7.2.2	Oberflächenstrukturen bei anodischen Potentialen . . . . .	69
7.2.3	Strukturbestimmung der $\beta$ -Phase . . . . .	70
7.2.4	Änderungen der Au(111)-Oberflächenmorphologie . . . . .	74
7.2.5	Veränderung der $\alpha$ -Phase . . . . .	75
7.2.6	Stabilität der $\beta$ -Phase gegenüber Potentialänderungen . . . . .	78
7.3	Diskussion des Systems Au(111)-S . . . . .	79
<b>8</b>	<b>Au(100) in alkalischer Sulfdlösung</b>	<b>81</b>
8.1	Das System Au(100) / 0,01 M NaOH . . . . .	81
8.2	Das System Au(100) / 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S . . . . .	84
8.2.1	Zyklische Voltammetrie . . . . .	84
8.2.2	Die adsorbatfreie Au(100)-Oberfläche . . . . .	85
8.2.3	Die p(2 × 2)-S Phase . . . . .	86
8.2.4	Die c(2 × 6)-S Phase . . . . .	88
8.2.5	Strukturen bei anodischen Potentialen . . . . .	93
8.3	Verhalten S-bedeckter Au(100)-Oberflächen in 0,01 M NaOH . . . . .	94
8.4	Diskussion des Systems Au(100)-S . . . . .	97

<b>9</b>	<b>Stabilisierung dünner Cu-Filme auf Au(1 0 0)</b>	<b>99</b>
9.1	Das System Au(100) / 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	99
9.2	Kupferabscheidung aus schwefelsauren Elektrolyten . . . . .	101
9.3	Stabilisierung einer Cu-Monolage auf Au(100) . . . . .	106
9.3.1	Elektrolytwechsel zu 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	106
9.3.2	Nachweis der vollständigen Cu-Monolage . . . . .	107
9.4	Diskussion des Systems Cu/Au(100) . . . . .	109
<b>10</b>	<b>Ultradünne Kupferoxidfilme auf Au(1 0 0)</b>	<b>111</b>
10.1	Elektrolytwechsel von 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu 0,01 M NaOH . . . . .	111
10.2	Zyklische Voltammetrie . . . . .	111
10.3	STM-Untersuchungen . . . . .	114
10.4	Diskussion des Systems Au(100)-Cu-OH . . . . .	121
<b>11</b>	<b>Ultradünne Kupfersulfidfilme auf Au(1 0 0)</b>	<b>125</b>
11.1	Reaktion einer Cu-Monolage mit Hydrogensulfid-Ionen . . . . .	125
11.1.1	Elektrolytwechsel von 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S . . . . .	125
11.1.2	STM Untersuchungen . . . . .	126
11.1.3	Struktur von Translationsdomänengrenzen . . . . .	129
11.1.4	Anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms . . . . .	132
11.1.5	Untersuchungen in HS <sup>-</sup> -freier 0,01 M NaOH . . . . .	136
11.2	Verhalten bei höheren Cu-Bedeckungen . . . . .	141
11.3	Diskussion des Systems Au(100)-Cu-S . . . . .	150
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
12.1	S/Au(1 1 1) in 0,01 M NaOH . . . . .	154
12.2	Au(100) in 0,01 M NaOH+ 0,5 mM Na <sub>2</sub> S . . . . .	156
12.3	Au(100) in 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM CuSO <sub>4</sub> . . . . .	158
12.4	Cu/Au(100) in 0,01 M NaOH . . . . .	159
12.5	Cu/Au(100) in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S . . . . .	160
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Viele chemische Prozesse, deren Auswirkungen entscheidend unseren Alltag beeinflussen, finden an der fest/flüssig Grenzfläche statt, und dies insbesondere an Elektrodenoberflächen in zumeist wässrigen Elektrolyten. Ein besonders augenscheinliches Beispiel solcher Prozesse ist die Korrosion an Metalloberflächen, die in der Regel jedoch nicht, wie z.B. an Opferanoden erwünscht, sondern ein parasitärer Prozess ist. Daher ist die Modifizierung von Metalloberflächen mit dem Ziel einer höheren Beständigkeit gegenüber Korrosionsprozessen von großem Interesse. Daneben läuft auch eine Vielzahl existenzieller biologischer Reaktionen elektrochemisch ab, z.B. kann die bei der Photosynthese stattfindende Oxidation von Wasser zu elementarem Sauerstoff, der Grundlage allen aeroben Lebens ist, als Elektrooxidation an einer besonders „weichen“ Elektrodenoberfläche aufgefasst werden.

Neben eines bloßen Schutzes von Oberflächen vor Umwelteinflüssen sollen Oberflächenbeschichtungen zudem zu einer Funktionalisierung von Oberflächen führen, wodurch diese z.B. selbstreinigende Eigenschaften (Lotus-Effekt) oder eine gezielt einstellbare Affinität gegenüber bestimmten Substanzen aufweisen. Eine bereits etablierte Möglichkeit zur Herstellung funktionalen Oberflächen besteht im Aufbringen von Thiol-Gruppen haltigen organischen Substanzen auf mit dünnen Goldfilmen beschichtete Oberflächen, was zur Ausbildung sogenannter *self-assembled Monolayers* (SAM) führt.<sup>1,2</sup> Diese können durch eine geeignete Auswahl der zugrundeliegenden Molekülfunktionalitäten eine Vielzahl verschiedener Eigenschaften aufweisen, allen gemein ist jedoch, dass diese über eine Thiol-Ankergruppe an eine (dünne) Goldoberfläche gebunden sind, die ihrerseits eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist. Tatsächlich ist jedoch die diesen SAMs zugrundeliegende Gold-Schwefelbindung bisher nur sehr unvollständig verstanden.

Theoretische Studien konnten zeigen, dass Gold durchaus nicht unfähig ist, stabile Bindungen mit Nichtmetallen einzugehen, die allgemein beobachtete Beständigkeit von Gold ist vielmehr als Folge der hohen Aktivierungsbarriere für Dissoziationsreaktion auf Goldoberflächen zu verstehen.<sup>3</sup>

So konnten Untersuchungen an Gold-*Nanopartikeln* zeigen, dass diese unter geeigneten Bedingungen eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von  $\text{CO}^4$ , Reduktion von  $\text{NO}^5$  und verschiedene Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen<sup>6</sup> aufweisen. Ebenfalls konnte durch den Einsatz von Gold-Nanopartikeln die Lebensdauer von teuren auf Platin basierenden Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an Brennstoffzellenkathoden signifikant gesteigert werden.<sup>7</sup> Für den tatsächlichen Einsatz dieser auf Gold basierenden katalytischen Materialien, muss jedoch ebenfalls deren Degenerationsverhalten unter realen Bedingungen bekannt sein. Aufgrund seines allgegenwärtigen biogenen Vorkommens gehört Schwefel zu den Elementen, die hinsichtlich ihres Einflusses auf katalytisch aktive Materialien (Katalysatorgift) unter realen Bedingungen berücksichtigt werden müssen. Auch in diesem Kontext ist also die fundamentale Gold-Schwefel-Wechselwirkung von Interesse.

Im Gegensatz zu Gold ist die Wechselwirkung von Kupfer mit Schwefel bereits umfassend untersucht und als allgemein sehr stark beschrieben worden, was sich beispielsweise auch an der sehr hohen Stabilität von Kupfersulfiden zeigt. Neben ihrer hohen Stabilität zeigen diese für die Nutzung in z.B. Solarzellen interessante Halbleitereigenschaften. Das Konzept der ETA (*extremely thin absorber*)-Solarzelle verfolgt eine Verringerung der Dicke der Absorberschicht auf die Breite der Verarmungszone, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit der durch die Anregung durch Photonen erzeugten Ladungsträger minimiert werden soll.<sup>8</sup> Um jedoch bei so dünnen Absorbermaterialien einen ausreichend hohen Quantenausbeute der Photonen zu erzielen, muss die Absorberschicht auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht werden, an dem die einfallenden Photonen durch Streuung mehrfach auf das Absorbermaterial treffen können, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht wird. Jedoch können auf solche porösen Trägermaterialien keine Absorberfilme unter Vakuumbedingungen aufgedampft werden, sondern nur durch Abscheidung aus der flüssigen Phase.

Für die elektrochemische Herstellung von Halbleiterschichten gibt es verschiedene Ansätze, von schlichten Eintauchverfahren, bis hin zu komplizierten Abscheidemethoden mit einem kontrollierten Elektrodenpotential und, über den Stromfluss, definierten Abscheideraten. Binäre Verbindungen, insbesondere Metalloxide, können elektrochemisch auch in einem einzigen Schritt hergestellt werden, alternativ kann die Abscheidung der beiden Komponenten auch in sukzessiven Schritten erfolgen. Letztere Methode eignet sich insbesondere für die Herstellung ultradünner, nur einige wenige Atomlagen dicker Verbindungsfilm. Dabei kann das elektrochemische Phänomen der Unterpotentialabscheidung genutzt werden, um auf geeigneten Substraten mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit Metallfilme mit wohldefinierten Strukturen und Bedeckungsgraden im Submonolagen- bis Monolagenbereich zu erzeugen. Durch einen Austausch des für die Abscheidung genutzten Elektrolyten gegen eine andere Lösung, kann der so hergestellte Metallfilm

anschließend einem Reaktionspartner ausgesetzt werden, so dass sich eine binäre Verbindung bildet. Dabei wird die Schichtdicke des Verbindungsfilms durch den anfänglichen Metallbedeckungsgrad soweit begrenzt, dass ihre resultierende Struktur rein *zweidimensional* ist. Diese Abscheidungszyklen können alternierend wiederholt werden, um makroskopisch dicke epitaktische Verbindungsfilme abzuscheiden. Dieses als EC-ALE (*electrochemical atomic layer epitaxy*) bezeichnete Verfahren wurde von Stickney für die Abscheidung von 12–16- und 13–15-Halbleitern eingehend untersucht.<sup>9,10</sup> Jedoch ist bei diesem Verfahren die allererste Schicht von besonderem Interesse, da ihre Struktur, die noch stark durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt wird, von entscheidender Bedeutung für die Wachstumsbedingungen und Eigenschaften der folgenden Schichten ist.

Im Folgenden wird in den Kapiteln 2 bis 4 eine Einführung in die grundlegenden physikalischen und strukturellen Eigenschaften von fest/flüssig-Grenzflächen sowie die experimentellen Methoden und den Versuchsaufbau gegeben. In Kapitel 5 werden einige wichtige chemische Eigenschaften der Elemente Kupfer, Gold und Schwefel diskutiert; ebenfalls werden, um einen Vergleich mit den zweidimensionalen Strukturen zu ermöglichen, die dreidimensionalen Kristallstrukturen von Kupferoxiden und -sulfiden vorgestellt. Ein Überblick über die Ergebnisse früherer Arbeiten zu den zu untersuchten Systemen wird in Kapitel 6 gegeben, in den Kapiteln 7 bis 11 werden die eigenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, eine abschließende Zusammenfassung wird in Kapitel 12 gegeben.



# Kapitel 2

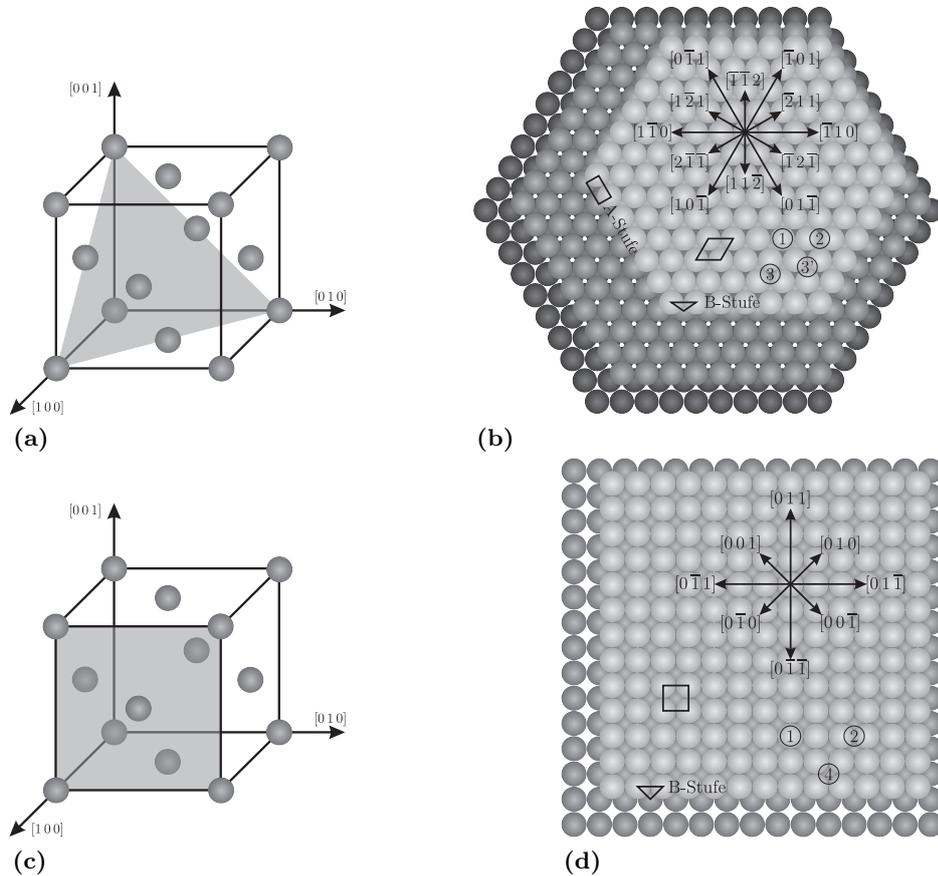
## Physikochemische Grundlagen

### 2.1 Symmetrie und Struktur von Festkörperoberflächen

An Festkörperoberflächen wird die dreidimensionale Translationssymmetrie, durch welche die Anordnung von Atome im Festkörpervolumen bestimmt wird, abrupt aufgehoben. Dabei bleibt jedoch in der Regel eine zweidimensionale Translationssymmetrie erhalten, durch welche die physikochemischen Eigenschaften der Oberfläche maßgeblich bestimmt werden. Im einfachsten Fall kann die atomare Struktur der Festkörperoberfläche auf einen zweidimensionalen Ausschnitt der Volumen-Kristallstruktur zurückgeführt werden. Jedoch unterscheidet sich die Umgebung eines Oberflächenatoms aufgrund fehlender Bindungspartner deutlich von der eines Atoms im Festkörpervolumen, wodurch es in vielen Fällen zu einer Veränderung von Atompositionen senkrecht zur Oberfläche (Relaxation) bzw. in lateraler Richtung (Rekonstruktion) kommt. Unabhängig von ihrer atomaren Struktur zeichnen sich Festkörperoberflächen bzw. allgemein alle Ober- und Grenzflächen durch die Ausbildung von Zustandsgrößengradienten aus.

Ausgehend von der Elementarzelle des Volumenkristalls wird die Orientierung einer Oberfläche in der Notation  $(hkl)$  angegeben, wobei die Miller-Indizes  $h$ ,  $k$ ,  $l$  die zu der Oberfläche parallele Netzebenenschar des Volumenkristalls bezeichnen. Die Miller-Indizes beschreiben wiederum die Lage der Netzebenenschar anhand ihrer durch Erweitern mit den kleinsten gemeinsamen Vielfachen auf ganzzahlige Werte gebrachten reziproken Achsenabschnitte. Existieren mehrere kristallographisch gleichwertige Oberflächen, können diese in der Notation  $\{hkl\}$  zusammengefasst werden. Durch  $[hkl]$  wird die zur  $(hkl)$ -Ebene senkrechte Richtung bezeichnet, wobei symmetrieäquivalente Richtungen mit  $\langle hkl \rangle$  zusammengefasst werden. Als Beispiel sind in Abb. 2.1 die Lagen der  $(111)$ - und  $(100)$ -Netzebenen eines

kubisch-flächenzentrierten (fcc, engl. *face centered cubic*) Kristalls sowie die Aufsichten auf die entsprechenden Oberflächen dargestellt.

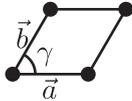
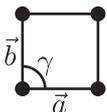
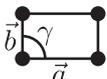
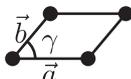


**Abb. 2.1:** (a) Lage der (111)-Oberfläche in der fcc-Elementarzelle, (b) Struktur der entsprechenden (111)-Oberfläche mit hexagonaler Elementarzelle, verschiedenen Stufentypen A bzw. B und den ausgezeichneten Adsorptionsplätzen: 1 *on top*-, 2 Brücken- und 3/3' fcc/hcp-Dreifachmuldenplatz, (c) Lage der (100)-Oberfläche in der fcc-Elementarzelle, (d) (100)-Oberfläche mit quadratischer Elementarzelle, dem B-Stufentyp und den Adsorptionsplätzen: 1 *on top*-, 2 Brücken- und 4 Vierfachmuldenplatz (für den B-Stufentyp ist die trigonale Koordinationssphäre und nicht die Elementarzelle dargestellt)

Weil beim Schneiden und Polieren von Einkristalloberflächen eine geringfügige Fehlorientierung der Oberfläche nicht vermieden werden kann, weisen diese neben Terrassen mit der gewünschten Oberflächenorientierung zahlreiche monoatomare Stufen auf. Diese lassen sich bei Kristallen, die eine dichteste Kugelpackung bilden, in zwei Typen einteilen: A-Stufen weisen eine quadratische, B-Stufen eine trigonale Atomanordnung auf (Abb. 2.1).

### 2.1.1 Die Bravais-Netze

Eine grundlegende Eigenschaft von Volumeneinkristallen ist ihre Periodizität in drei linear unabhängigen Raumrichtungen. Somit kann die Struktur eines Einkristalls durch die lückenlose Aneinanderreihung eines Grundmotivs (Elementarzelle) entlang eines dreidimensionalen Translationsgitters beschrieben werden. Aus gruppentheoretischen Überlegungen lassen sich hierfür 14 Basistypen, die sogenannten Bravais-Gitter, ableiten. Analog zu dem dreidimensionalen Fall eines Volumenkristalls, kann die periodische Struktur von Oberflächen durch ein zweidimensionales Netz, welches durch eine periodische Translation einer Elementarmasche erzeugt wird, beschrieben werden. Diese wird wiederum durch die Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und den von ihnen eingeschlossenen Winkel  $\gamma$  eindeutig festgelegt. Alle so erzeugbaren Netze lassen sich in fünf Typen einteilen, die wiederum zu vier Netzsystemen zusammengefasst werden können. Diese weisen neben der Translation in der Ebene weitere Symmetrieelemente, zur Oberfläche senkrechte 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Rotationsachsen, Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen auf. Diese fünf sogenannten Bravais-Netztypen sind in Reihenfolge abnehmender Symmetrie in Abb. 2.2 skizziert. Da die Bravais-Netze jedoch ausschließlich als

1. hexagonal $ \vec{a}  =  \vec{b} $ $\gamma = 60^\circ$ 	4. rhombisch (rechteckig zentriert) $ \vec{a}  =  \vec{b} $ $\gamma \neq 90^\circ$ $\gamma \neq 60^\circ$ 
2. quadratisch $ \vec{a}  =  \vec{b} $ $\gamma = 90^\circ$ 	alternativ: $ \vec{a}  \neq  \vec{b} $ $\gamma = 90^\circ$ 
3. rechteckig primitiv $ \vec{a}  \neq  \vec{b} $ $\gamma = 90^\circ$ 	5. schiefwinklig $ \vec{a}  \neq  \vec{b} $ $\gamma \neq 90^\circ$ 

**Abb. 2.2:** Die fünf zweidimensionalen Bravais-Netztypen

eine Menge von Punkten aufzufassen sind, die nicht notwendigerweise mit Atompositionen identisch sind, bedarf es zusätzlich der Definition einer Basis, welche die Positionen einer Gruppe von Atomen innerhalb der Einheitsmasche, der zweidimensionalen Elementarzelle des Netzes, beschreibt. Dabei kann durch die Lage der Atome innerhalb der Elementarzelle die Rotations-

bzw. Spiegelsymmetrie des Netzes erhalten oder aber erniedrigt werden. Aus gruppentheoretischen Überlegungen kann abgeleitet werden, dass es dabei insgesamt nur 17 mögliche Kombinationen von translations-, rotations- und spiegelsymmetrischen Operationen gibt.<sup>11</sup> Somit kann jede beliebige periodische Oberflächenstruktur einer dieser 17 *Flächengruppen* zugeordnet werden. Jedoch ist es in manchen Fällen sinnvoll, weitere Symmetrieelemente zu berücksichtigen, deren Anwendung eine Positionsänderung in z-Richtung, also senkrecht zur Oberfläche, zur Folge hat, da die Grenzschicht in dieser Richtung zwar keine Periodizität, wohl aber eine endliche Ausdehnung aufweist. Berücksichtigt man zusätzlich diejenigen dreidimensionalen Symmetrieelemente, die keine Periodizität in z-Richtung erfordern, so erhält man 80 *diperiodische Raumgruppen*. Jedoch können Atome mit unterschiedlichen z-Positionen strenggenommen nicht symmetrieequivalent sein, da sie sich in ihrer potentiellen Energie unterscheiden, trotzdem kann es unter Umständen hilfreich sein, weniger symmetrische Strukturen näherungsweise durch eine Raumgruppe höherer Symmetrie zu beschreiben, wie es auch in der dreidimensionalen Kristallographie häufig üblich ist.<sup>12</sup>

### 2.1.2 Nomenklatur von Überstrukturen

Für die Beschreibung periodischer Adsorbatstrukturen auf einer unrekonstruierten Kristalloberfläche finden zwei Methoden Verwendung, die einen Bezug zwischen den Bravais-Netzen des Adsorbates und des Substrates herstellen.<sup>13</sup> Allgemein kann die Beziehung zwischen den beiden Netzen als lineare Abbildung der Translationsvektoren  $\vec{a}_S$ ,  $\vec{b}_S$  des Substratnetzes auf die Translationsvektoren  $\vec{a}_A$ ,  $\vec{b}_A$  des Adsorbatnetzes angesehen werden:

$$\vec{a}_A = m_{11}\vec{a}_S + m_{12}\vec{b}_S \quad (2.1)$$

$$\vec{b}_A = m_{21}\vec{a}_S + m_{22}\vec{b}_S \quad (2.2)$$

#### Die Matrix-Notation

Aus den Koeffizienten  $m_{ij}$  ergibt sich die Transformationsmatrix  $M$ :

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Hiermit kann zusammen mit der Oberflächenorientierung  $S(hkl)$  des Substrates  $S$  sowie der Teilchenzahl  $\eta$  des Adsorbates  $A$  in der Elementarzelle die Oberflächenstruktur mit der Matrix-Notation

$$S(hkl) - M - \eta A \quad (2.4)$$

vollständig beschrieben werden.<sup>13</sup> Dabei gibt die Determinante von  $M$  das Flächenverhältniss der beiden Elementarzellen an, woraus bei Kenntnis der

Teilchenzahl der Adsorbat-Elementarzelle der Bedeckungsgrad  $\theta$  berechnet werden kann. Darüber hinaus kann anhand der Eigenschaften der Komponenten  $m_{ij}$  und der Determinante der Matrix eine Unterscheidung in *kommensurable*, *höherkommensurable* und *inkommensurable* Strukturen erfolgen:

- Sind alle Matrixkomponenten und die Determinante ganzzahlig, liegt eine kommensurable Adsorbatstruktur vor. Es fallen alle Punkte des Adsorbatnetzes auf symmetrieäquivalente Punkte des Substratnetzes.
- Wenn mindestens eine Matrixkomponente ein rationaler Bruch ist, liegt eine höherkommensurable Struktur vor. Hierbei wird die Koinzidenz zwischen Substrat- und Adsorbatnetz erst durch eine mehrfache Wiederholung der Translationssymmetrie des Adsorbatnetzes erreicht. Dabei wird streng genommen die kurzreichweitige Translationssymmetrie des Adsorbatnetzes gebrochen, weil sich die Atome in den benachbarten Einheitszellen physikalisch unterscheiden. Es müsste eine grössere „wahre“ Elementarzelle der langreichweitigen Überstruktur definiert werden.
- Ist mindestens eine Matrixkomponente irrational, liegt eine inkommensurable Adsorbatstruktur vor. Bei dieser gibt es keine Koinzidenz zwischen dem Substrat- und dem Adsorbatnetz.

Sowohl die bei der experimentellen Bestimmung von Oberflächenstrukturen auftretenden Messfehler, wie auch die endliche Ausdehnung realer Oberflächenstrukturen aufgrund von Stufenkanten, Domänengrenzen und Defekten, erlauben es in vielen Fällen nicht zweifelsfrei zwischen höherkommensurablen und inkommensurablen Strukturen zu unterscheiden. Die Abweichung einer Adsorbatstruktur von der Koinzidenz mit dem Substrat kann auch in nur einer Dimension erfolgen, entsprechend sind die resultierenden Überstrukturen ebenfalls eindimensional. Ein Beispiel hierfür sind die in der eigenen Gruppe von Hommes und Obliers beschriebenen uniaxial komprimierten Strukturen spezifisch adsorbierter Iodid-Ionen auf Cu(100)- und Cu(111)-Elektrodenoberflächen<sup>14-16</sup>, bei denen als Funktion des Elektrodenpotentials die kontinuierliche Änderung einer Gitterkonstante der Adsorbatstruktur und somit auch des Iodid-Bedeckungsgrades beobachtet wird (*Elektrokompression*).

### Die Wood-Notation

Eine insbesondere in schiefwinkligen Koordinatensystemen anschaulichere, jedoch nicht für alle Oberflächenstrukturen verwendbare Nomenklatur wurde von Wood<sup>12</sup> vorgeschlagen:

$$S(hkl) = p \left( \frac{|\vec{a}_A|}{|\vec{a}_S|} \times \frac{|\vec{b}_A|}{|\vec{b}_S|} \right) R\alpha - \eta A \quad (2.5)$$

bzw.

$$S(hkl) = c \left( \frac{|\vec{a}_A|}{|\vec{a}_S|} \times \frac{|\vec{b}_A|}{|\vec{b}_S|} \right) R\alpha - \eta A \quad (2.6)$$

Dabei wird durch  $p$  bzw.  $c$  eine primitive bzw. zentrierte Einheitszelle bezeichnet, deren Gittervektoren um den Winkel  $\alpha$  gegenüber den Gittervektoren des Substrates rotiert sind. Diese Wood-Notation kann jedoch streng genommen nur angewendet werden, wenn Adsorbat- und Substratnetz den gleichen Winkel ( $\gamma_A = \gamma_S$ ) zwischen ihren jeweiligen Gittervektoren einschließen.

### 2.1.3 Translations-, Rotations- und Spiegeldomänen

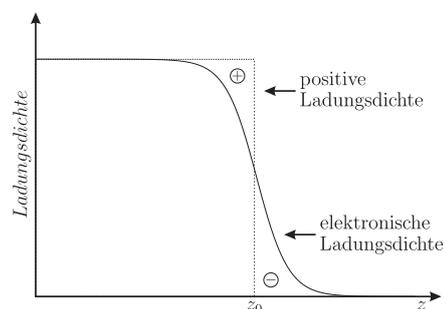
Eine gegenüber dem Substratnetz verringerte Symmetrie des Adsorbatnetzes führt dazu, dass durch Anwendung der Substrat-Symmetrielemente mehrere unterschiedliche Domänen des Adsorbatnetzes erzeugt werden. Dabei treten fast immer Translationsdomänen auf, weil im Regelfall die Adsorbatgitterkonstanten größer als die Substratgitterkonstanten sind. Rotations- oder Spiegeldomänen werden hingegen ausgebildet, wenn die Adsorbatstruktur einer weniger symmetrischen Flächengruppe angehört als das Substrat. Inwieweit verschiedene Domänen einer Adsorbatstruktur tatsächlich beobachtet werden können, wird einerseits durch kinetische Faktoren wie Keimbildung und Wachstum beeinflusst, andererseits durch das thermodynamische Bestreben, die Gesamtenergie des Systems zu minimieren, wobei die Ausbildung von Domänengrenzen dem Abbau von Grenzflächenspannungen dienen kann.

## 2.2 Die fest/flüssig Grenzfläche

### 2.2.1 Das Oberflächendipolmoment

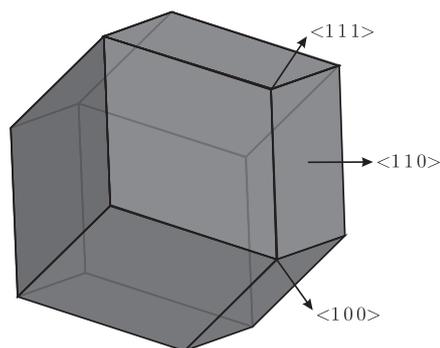
Eine Folge der abrupten Aufhebung der Translationssymmetrie an Festkörperoberflächen ist die Ausbildung eines Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche. Dieses Oberflächendipolmoment wird im *Jellium-Modell* damit erklärt, dass ausgehend von einer konstanten Ladungsdichteverteilung aus positiv geladenen Atomrümpfen und negativ geladenen Elektronen im Festkörperinnern, an der Oberfläche die Ladungsdichte der Elektronen stetig, die Ladungsdichte der Atomrümpfe jedoch sprunghaft abnimmt.<sup>17</sup> Hierdurch bildet sich eine Ladungsdoppelschicht mit einem negativen Ladungsüberschuss auf der Außenseite und einem positiven Ladungsüberschuss auf der Innenseite der Festkörperoberfläche (Abb. 2.3) aus.

Modernere Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Metallen verwenden zur Beschreibung des Kristalls eine spezielle Elementarzelle, die in ihrem Innern nur ein Atom enthält.<sup>18</sup> Bei dieser *Wigner-Seitz-Zelle* handelt es sich um einen Polyeder, der aus den Mittellotflächen der



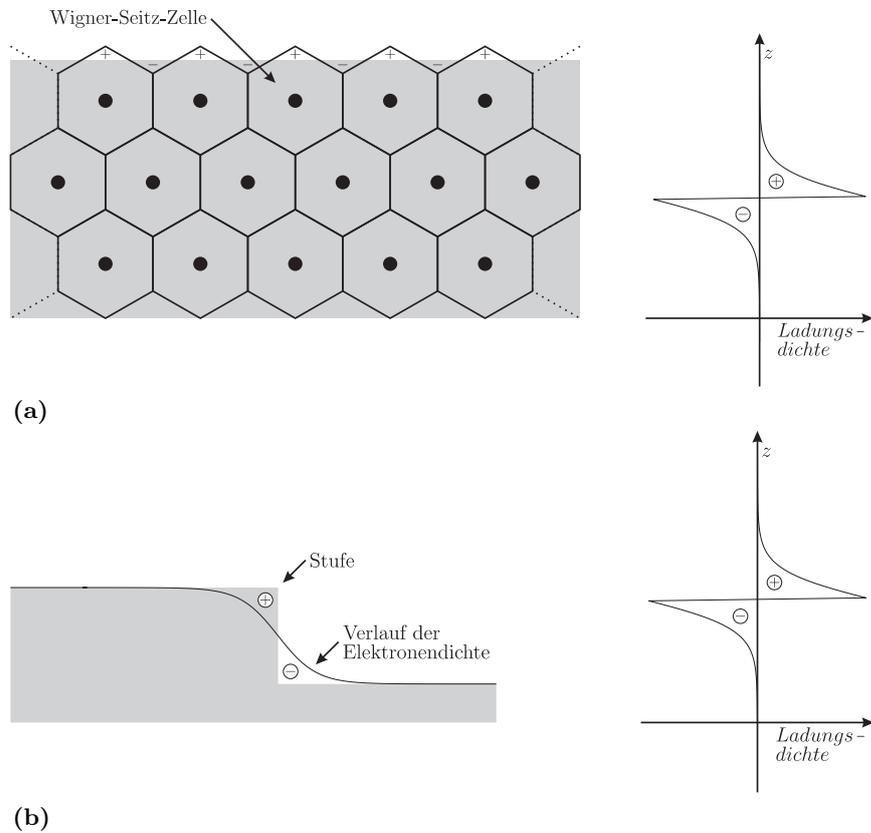
**Abb. 2.3:** Verlauf der positiven und elektronischen Ladungsdichten an einer Jellium-Oberfläche ( $z_0$ )

Verbindungslinien des Atoms in seiner Mitte zu seinen benachbarten Atomen aufgespannt wird. Im Fall von kubisch-flächenzentrierten Kristallen handelt es sich bei der Wigner-Seitz-Zelle um einen rhombischen Dodekaeder (Abb. 2.4)



**Abb. 2.4:** Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls

Im Festkörperinnern weist jede Wigner-Seitz-Zelle die gleiche räumliche Elektronendichteverteilung auf und ist elektrisch neutral.<sup>19</sup> An der Oberfläche eines Festkörpers fehlen jedoch die benachbarten Wigner-Seitz-Zellen auf der Außenseite, wodurch die Wigner-Seitz-Zellen an der Festkörperoberfläche nach außen aus dieser herausragen. Hierdurch ergibt sich ein Überschuss von Elektronendichte auf der Außenseite, was einen Beitrag zur Ausbildung einer Ladungsdoppelschicht darstellt.<sup>20</sup> Diesem Beitrag wirkt die stark von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche abhängige Korrugation der nach außen zeigenden Polyederfacetten entgegen. Diese gibt nämlich nicht die tatsächliche Elektronendichteverteilung wieder, vielmehr erfolgt eine Verringerung der Elektronendichte im Bereich der Korrugationsmaxima zugunsten einer Erhöhung im Bereich der Korrugationsminima, wodurch insgesamt elektronische Ladungsdichte wieder nach innen verschoben wird (Abb. 2.5a).<sup>20</sup> Der letztgenannte Effekt tritt insbesondere an Stu-



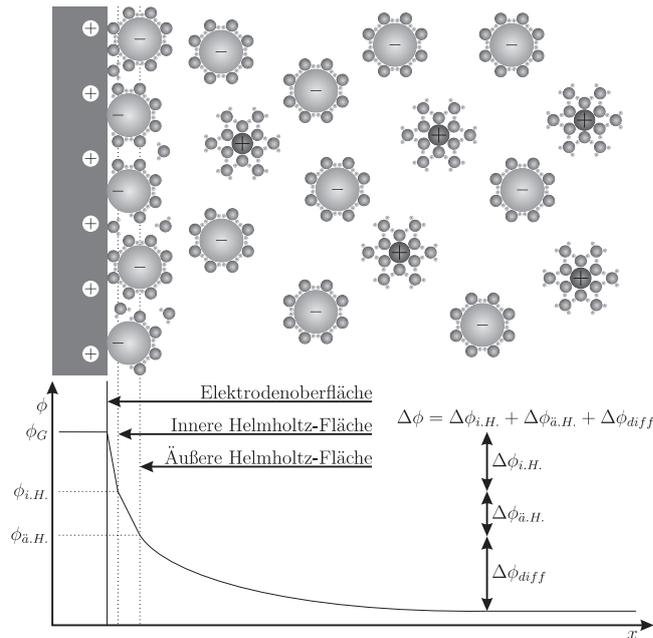
**Abb. 2.5:** (a) Beschreibung des Smoluchowski-Dipolmoments mit Wigner-Seitz-Zellen, (b) Smoluchowski-Effekt an Stufenkanten

fenkanten auf und wird als *Smoluchowski-Effekt* bezeichnet (Abb. 2.5b).

### 2.2.2 Die elektrolytische Doppelschicht

An Metalloberflächen, die in Kontakt mit einem Elektrolyten stehen, trägt neben dem Oberflächendipolmoment die Anreicherung von Ionen an der Grenzfläche zur Ladungstrennung bei. Dabei ist die Ausdehnung der Bereiche mit einem Ladungsüberschuss stark asymmetrisch, auf der Seite des Metalls ist ein elektronischer Ladungsüberschuss auf eine Bruchteile von Atomdurchmessern dünne Schicht konzentriert, während auf der Seite des Elektrolyten der Bereich erhöhter Ionenladungsdichte aufgrund der im Vergleich geringen Konzentration beweglicher Ladungsträger weit in Richtung des Elektrolytinnern ausgedehnt ist. Ein Stromfluss kann sowohl Folge elektrochemischer Reaktionen mit einem Elektronentransfer durch die Grenzfläche (*Faraday-Strom*), wie auch Folge des Auf- oder Abbaus von Schichten solvatisierter Ionen (*kapazitiver Strom*) sein. Elektroden an denen jede beliebige Potentialveränderung ausschließlich zu kapazitiven Strömen führt werden

als *ideal polarisierbare Elektroden* bezeichnet. Gegenüber klassischen Modellen zur Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht wird in modernen Modellen auch das Oberflächendipolmoment berücksichtigt, wobei das Jellium-Modell um die Annahme eines periodischen Verlaufes der positiven Ladungsträger erweitert wird, um damit auch einkristalline Elektrodenoberflächen hinreichend genau zu beschreiben.<sup>21</sup>



**Abb. 2.6:** Modell der elektrolytischen Doppelschicht

Prinzipiell kann die elektrolytische Doppelschicht auf der Seite des Elektrolyten in drei Bereiche unterteilt werden (Abb. 2.6):

- Die *innere Helmholtz-Fläche* wird durch die Ladungsschwerpunkte von Ionen gebildet, die ihre Hydrathülle ganz oder teilweise abstreifen und an der Elektrodenoberfläche chemisorbiert werden.<sup>22</sup> Dieses Phänomen tritt insbesondere bei relativ schwach solvatisierten Anionen auf und wird als *spezifische Adsorption* bezeichnet, die häufig mit der Bildung periodisch geordneter Adsorbatstrukturen einhergeht.<sup>23</sup>
- Die *äußere Helmholtz-Fläche* wird durch die Ladungsschwerpunkte nicht-spezifisch adsorbierter hydratisierter Ionen gebildet, die rein elektrostatisch mit der Elektrode wechselwirken.
- Die *diffuse Doppelschicht* schließt sich an die Helmholtz-Schicht an und ist aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen ungeordnet. Unter der vereinfachenden Annahme, dass es sich bei den Ionen um Punktladungen handelt, ergibt sich für die diffuse Doppelschicht ein

exponentieller Abfall des Potentials  $\phi(z)$  und der Raumladungsdichte  $\rho(z)$  mit zunehmendem Abstand  $z$  von der Elektrodenoberfläche:<sup>24</sup>

$$\phi(z) = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0\kappa} e^{-\kappa z}, \quad (2.7)$$

$$\rho(z) = -\sigma\kappa e^{-\kappa z}, \quad (2.8)$$

mit  $\sigma$  Oberflächenladungsdichte,  
 $\epsilon$  relative Dielektrizitätskonstante,  
 $\epsilon_0$  Dielektrizitätskonstante im Vakuum,  
 $\kappa$  inverse Debye-Länge.

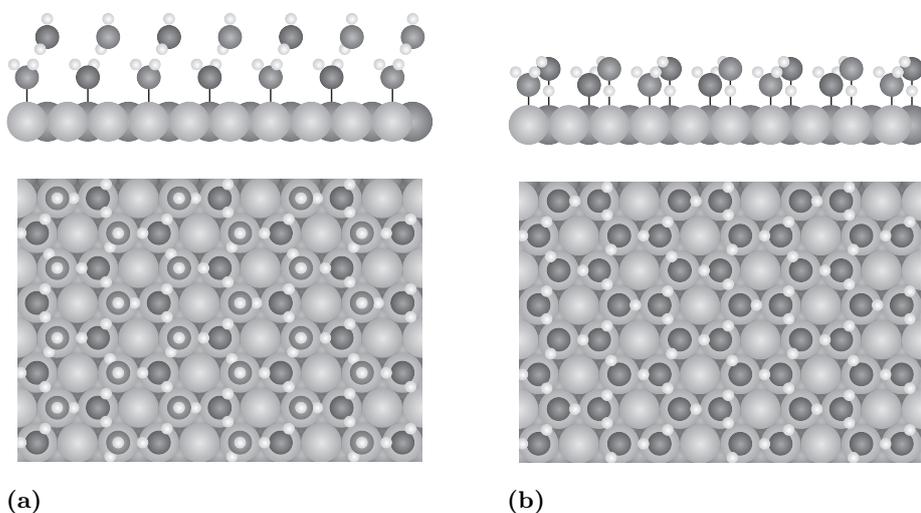
Die *Debye-Länge*  $\frac{1}{\kappa}$  ist dabei die Entfernung zur Elektrodenoberfläche, über den die Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrolytinnern auf das  $\frac{1}{e}$ -fache abgenommen hat und wird üblicherweise als Maß für die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht herangezogen:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z_I^2 e_0^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 kT}}, \quad (2.9)$$

mit  $z_I$  Ionenwertigkeit,  
 $e_0$  Elementarladung,  
 $n_0$  Ionenkonzentration,  
 $k$  Boltzmann-Konstante.

Neben der Vernachlässigung des Oberflächendipolmomentes weisen die klassischen Modelle der elektrolytischen Doppelschicht weitere Schwächen auf, die insbesondere aus der Unkenntnis des mikroskopischen Verhaltens der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe der Elektrodenoberfläche resultieren.<sup>22</sup> Beispielsweise ist die Verwendung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante in den Gleichungen unzulässig, da die Struktur des Lösungsmittels an der Grenzfläche durch das dort herrschende elektrische Feld, für das eine Größenordnung von  $10^9$  V/m angenommen wird, lokal verändert wird.<sup>25</sup>

Tatsächlich konnte das Verhalten von Wassermolekülen an Metalloberflächen bisher nicht eindeutig erklärt werden und ist, ebenso wie die Volumenstruktur von Wasser bzw. wässrigen Elektrolyten, Gegenstand von kontroversen Diskussionen.<sup>26-29</sup> Ein diskutiertes Modell geht von einer grundsätzlich sehr schwachen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Wassermolekülen und Metalloberflächen aus und schlägt eine starre hexagonale Wasser-Adsorbatschicht vor, die einem zweidimensionalen Ausschnitt der Volumenstruktur von Eis entspricht. So konnte auf einer Reihe von fcc(111)- und hcp(001)-Metalloberflächen eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet werden, die als eine Eis-“Doppellage“ interpretiert wird, bei der Wassermoleküle in der ersten Lage über das Sauerstoffatom direkt an die Oberfläche gebunden sind, wohingegen die Wassermoleküle in der zweiten Lage über



**Abb. 2.7:**  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von Wasser auf Pt(1 1 1), (a) Modell der Eis-Doppellage, (b)  $\text{H}_2\text{O}$ -Schicht mit Pt–H–OH-Bindungen

Wasserstoffbrückenbindungen mit der ersten Lage verbunden sind (Abb. 2.7a).<sup>30</sup>

Hingegen wurde in Röntgenbeugungsuntersuchungen an Ag(1 1 1)-Oberflächen eine deutlich dichtere Anordnung von Wassermolekülen gefunden, die auf das starke elektrische Feld der elektrolytischen Doppelschicht zurückgeführt wird. Die Struktur der oberflächennahen Wasserschichten ist dabei einer kubisch-raumzentrierten Hochdruckmodifikation von Eis ähnlich.<sup>31,32</sup>

Die Annahme von starren Eis-ähnlichen Schichten aus Wassermolekülen an Oberflächen wurde auch durch tunnelspektroskopische Untersuchungen von Hugelmann und Schindler unterstützt, die eine periodische Modulation der Tunnelbarriere mit einer Periodizität von 0,35 nm beobachtet haben.<sup>33</sup> Jedoch konnte dieses Ergebnis in anderen Untersuchungen nicht bestätigt werden.<sup>34</sup>

Eine direkte rastertunnelmikroskopische Abbildung einer „zweidimensionalen Eisstruktur“ ist bisher nicht gelungen, auch die in Untersuchungen von Cu(1 1 1)-Elektroden bei verschiedenen pH-Werten beobachtete höherkommensurable  $(4 \times 4)$ -Struktur, die aufgrund von Ausschlusskriterien durch die mögliche Adsorption einer Sauerstoff- oder Wasserstoffspezies erklärt wurde<sup>35–37</sup>, kann aufgrund neuerer Untersuchungen an Cu(1 0 0)-Elektroden eher als eine adsorbatinduzierte Rekonstruktionsphase aufgefasst werden.<sup>38</sup>

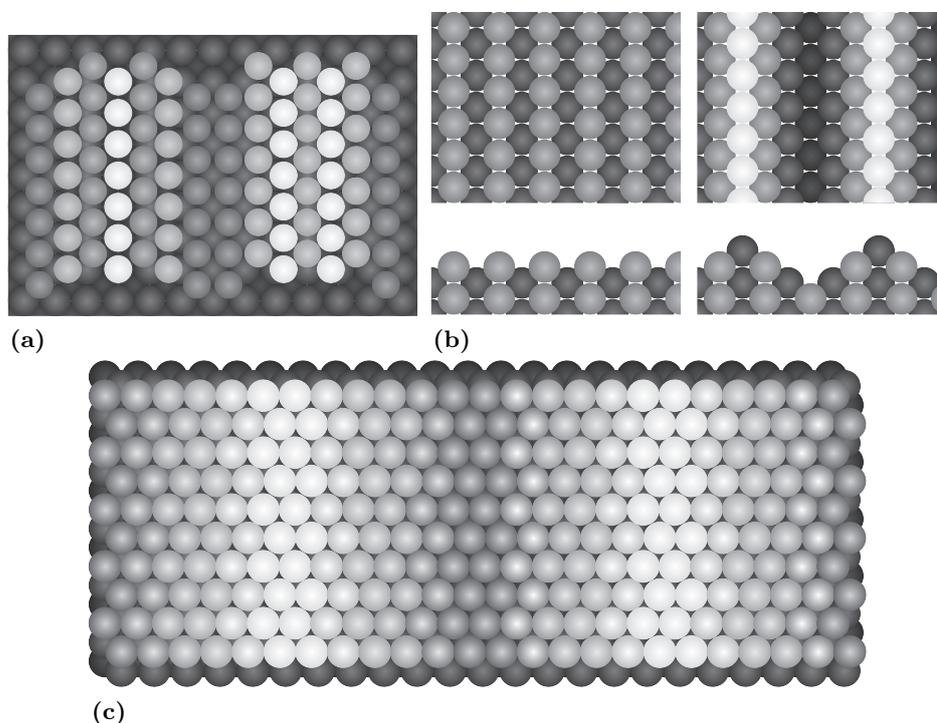
Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Au(1 1 1)-Oberflächen zeigen, dass neben Wassermolekülen auch Hydronium-Ionen und, unter Umständen, spezifisch adsorbierte Anionen in den oberflächennahen, nur wenige Atomlagen dicken Bereich der Doppelschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur sowie deren Potentialabhängigkeit haben.<sup>39</sup>

Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf Pt(111)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen legen ferner nahe, dass neben den bisher ausschließlich angenommenen Pt–OH<sub>2</sub>-Wechselwirkungen auch Pt–H–OH-Bindungen auftreten, was eine deutliche Abweichung von einer eisartigen Struktur zur Folge hat (Abb. 2.7b).<sup>40</sup> Jedoch ist unklar, inwieweit sich diese unter UHV-Bedingungen mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse auf Grenzflächen an flüssigen Elektrolyten übertragen lassen.

### 2.2.3 Das Phänomen der Oberflächenrekonstruktion

Infolge des Abbruchs der dreidimensionalen Translationssymmetrie an Festkörperoberflächen sind die Oberflächenatome nur unvollständig mit Nachbaratomen koordiniert. Dies führt in den Regel zu einer deutlichen Erhöhung des chemischen Potentials der Oberflächenatome im Vergleich zu Atomen im Innern des Festkörpers, wodurch in einigen Fällen die sich von der Terminierung der Volumenstruktur ableitende einfache (1 × 1)-Struktur der obersten Atomlage nicht mehr die thermodynamisch stabilste Modifikation darstellt. Hierdurch erfolgt eine mehr oder minder stark ausgeprägte laterale Verschiebung der Positionen der Oberflächenatome, mit dem Ziel einer Minimierung der Oberflächenenergie. Dieses als *Oberflächenrekonstruktion* bezeichnete Phänomen ist für Metalloberflächen unter UHV-Bedingungen bereits lange bekannt, und führt in der Regel zu einer Verdichtung der Atomanordnung in der obersten Lage, im Vergleich zur Volumenstruktur. So zeigt beispielsweise die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche eine der hexagonal dichtesten Packung nahekommende atomare Struktur (Abb. 2.8a), die gegenüber der unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche ca. 25% mehr Atome enthält.<sup>41,42</sup> Auch die bereits dichtest gepackte Au(111)-Oberfläche erfährt in Folge der sogenannten *Herringbone*-Rekonstruktion eine weitere uniaxiale Kompression um ca. 4% entlang der  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen (Abb. 2.8c).<sup>43,44</sup> An fcc(110)-Oberflächen werden häufig sogenannte *missing-row*-Rekonstruktionen mit (1 × 2)- oder (1 × 3)-Strukturen beobachtet, bei denen durch das periodische Auslassen eines Teils der am höchsten gelegenen dicht gepackten Reihen eine Vielzahl schmaler (111)-Mikrofacetten gebildet wird (Abb. 2.8b).<sup>45</sup> Die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion kann beispielsweise durch die Anwesenheit von Adsorbaten erfolgen<sup>46</sup>, die möglicherweise bestimmte Adsorptionsplätze bevorzugen und andererseits durch ihre Adsorption eine dem Festkörpervolumen ähnliche Umgebung für die Oberflächenatome schaffen.

Im Gegensatz zu UHV-Bedingungen ist es an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche möglich, allein durch die Veränderung des Elektrodenpotentials hohe Oberflächenladungen von bis zu 0,2 Elementarladungen je Oberflächenatom zu erzeugen.<sup>25</sup> Dabei entspricht die Veränderung des Elektrodenpotentials um 1 V exakt einer Änderung der Austrittsarbeit um 1 eV.<sup>48</sup> Gleichzeitig erfolgt dabei nicht zwangsläufig eine Chemisorption von Kom-



**Abb. 2.8:** Strukturen rekonstruierter Au-Oberflächen: (a) Verschiedene Typen der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion<sup>47</sup>, (b) Unrekonstruierte Au(110)-(1 × 1) (links) und Au(110)-(1 × 2)-Rekonstruktion (rechts), (c) Au(111)-( $\sqrt{3} \times 23$ )-Herringbone-Rekonstruktion

ponenten aus dem Elektrolyten, wodurch es möglich ist, die Austrittsarbeit zu variieren, ohne die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche zu verändern. Hingegen sind für gezielte Änderungen der Austrittsarbeit unter UHV-Bedingungen chemische Modifikationen der Probenoberfläche notwendig, beispielsweise durch die Adsorption von Alkalimetallatomen. Das Rekonstruktionsverhalten kann durch Potentialänderungen sowohl in thermodynamischer wie auch kinetischer Hinsicht beeinflusst werden, allgemein wird jedoch eine Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion bei einer Potentialerhöhung festgestellt.<sup>25</sup> Dabei kann zwischen einer *adsorbatinduzierten* und einer *potentialinduzierten* Aufhebung unterschieden werden. Während im ersten Fall die Wechselwirkung mit spezifisch adsorbierenden Anionen die treibende Kraft für den Übergang zu einer (1 × 1)-Struktur der obersten Metallatomlage darstellt, ist es im letzteren die positive Oberflächenladung. Diese wird insbesondere im Fall der Au(111)-Oberfläche diskutiert, da sich auf der rekonstruierten bzw. unrekonstruierten Oberfläche die möglichen Adsorptionsplätze für Anionen nur geringfügig unterscheiden. Bemerkenswerterweise können auf Goldelektroden die Oberflächenrekonstruktionen nach

ihrer adsorbat- bzw. potentialindizierten Aufhebung durch eine anschließende Erniedrigung des Elektrodenpotential wiederhergestellt werden. Dies wird von Kolb ausschließlich auf eine Verringerung der Aktivierungsbarriere für den Übergang von der bei Raumtemperatur metastabilen unrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche zurückgeführt, eine mögliche weitere *thermodynamische* Stabilisierung der rekonstruierten Goldoberflächen durch die negative Oberflächenladung wird hingegen ausgeschlossen.<sup>25</sup> Jedoch zeigen verschiedene Röntgenbeugungsuntersuchungen übereinstimmend, dass der Kompressionsgrad der Herringbone-Rekonstruktion vom Elektrodenpotential abhängt.<sup>49,50</sup> Die aus UHV-Untersuchungen bekannte ( $\sqrt{3} \times 22$ )-Struktur konnte nur am Nullladungspotential gefunden werden, bei einer Potentialerhöhung wurde hingegen eine kontinuierliche Expansion bis hin zu einer ( $\sqrt{3} \times 30$ )-Struktur beobachtet.<sup>49</sup> Unterhalb des Nullladungspotentials wurde sogar eine weitere Kompression der Herringbone-Rekonstruktion bis hin zu einer ( $\sqrt{3} \times 19$ )-Struktur festgestellt.<sup>50</sup> Dies weist darauf hin, dass die Rekonstruktion von Au(1 1 1)-Elektroden durch Potentialänderungen durchaus auch thermodynamisch beeinflusst werden kann. An diesem Beispiel zeigen sich auch die Möglichkeiten von elektrochemischen Methoden in der Oberflächenphysik, die es offensichtlich ermöglichen, unter UHV-Bedingungen unbekannte Oberflächenstrukturen, gezielt herzustellen.

#### 2.2.4 Die Unterpotentialabscheidung

Bei der elektrochemischen Volumenabscheidung eines Metalls ( $Me$ ) auf einer Elektrodenoberfläche aus einer die entsprechenden Metall-Kationen ( $Me^{n+}$ ) enthaltenden Lösung



stellt sich ein Gleichgewichtspotential ein, welches durch die *Nernst*-Gleichung beschrieben wird:

$$E_N = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (2.11)$$

mit  $E^0$  Standardreduktionspotential des Systems  $Me/Me^{n+}$ ,  
 $R$  allgemeine Gaskonstante,  
 $T$  Temperatur,  
 $n$  Anzahl der ausgetauschten Elektronen,  
 $F$  Faradaykonstante,  
 $a_{Me^{n+}}$  Aktivität der Metallkationen in der Lösung.

Häufig findet die Metallabscheidung aufgrund von kinetischen Hemmungen bei niedrigeren Potentialen als dem Nernst-Potential  $E_N$  statt, weshalb die Volumenabscheidung auch als Überpotentialabscheidung (opd, engl. *over potential deposition*) bezeichnet wird. Die Abscheidung extrem dünner Schichten eines Fremdmetalls auf einer Metallelektrode kann jedoch auch unter Umständen bereits bei höheren Potentialen als dem Nernst-Potential

erfolgen. Dieser Effekt wird als Unterpotentialabscheidung (upd, engl. *underpotential deposition*) bezeichnet und findet in solchen Fällen statt, bei denen die Wechselwirkung zwischen der Fremdmetal-upd-Schicht und dem Substrat stärker ist, als die Wechselwirkung der Fremdmetallatome in ihrem entsprechenden Volumenkristall. Eine zusätzliche Stabilisierung können solche upd-Schichten durch die Koadsorption von Anionen erfahren, welche auch in vielen Fällen die Struktur der upd-Schichten maßgeblich beeinflussen. Diese Methode erlaubt die gezielte Abscheidung von Metallfilmen mit unterschiedlichen jedoch wohldefinierten Bedeckungsgraden und meist wohlgeordneten Strukturen.

Bei geringen Fremdmetalbedeckungsgraden werden häufig Überstrukturen aus Metallatomen mit einer geringen Packungsdichte gebildet, die von koadsorbierten Anionen stabilisiert werden. Bei höheren Bedeckungsgraden können entweder höherkommensurable Strukturen aus Metallatomen mit einem im Vergleich zum Substrat grösseren Atomradius oder pseudomorphe Fremdmetal-Monolagen gebildet werden. In einigen Fällen finden auch mehrere upd-Prozesse hintereinander bei verschiedenen Potentialen statt, bei denen der Fremdmetalbedeckungsgrad sukzessive zunimmt. Ebenso ist die Unterpotentialabscheidung nicht auf eine einzige Monolage begrenzt, bei ausreichend langreichweitigen Substrat-Fremdmetal-Wechselwirkungen ist auch die Abscheidung mehrerer Monolagen möglich, beispielsweise bei der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Platin-Oberflächen.<sup>51</sup>

Für die Potentialdifferenz zwischen dem Beginn der Unterpotentialabscheidung und dem Nernst-Potential konnte experimentell eine Abhängigkeit von der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen dem Substrat und dem Fremdmetal gefunden werden:<sup>52</sup>

$$\Delta E = \alpha \Delta \Phi \quad (2.12)$$

mit  $\Delta E$  Potentialdifferenz zwischen Nernst- und upd-Potential,  
 $\Delta \Phi$  Differenz der Austrittsarbeiten ,  
 $\alpha$  Proportionalitätskonstante ( $\alpha = 0,5 \text{ V/eV}$ ).

Für eine Übersicht über bisherige Untersuchungen zur Unterpotentialabscheidung sei auf einen umfassenden Übersichtartikel verwiesen.<sup>53</sup>



# Kapitel 3

## Messmethoden

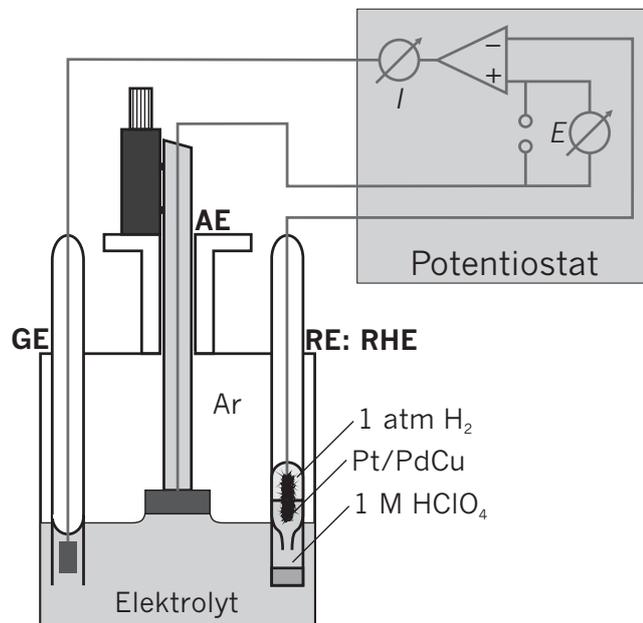
### 3.1 Methoden zur Untersuchung von fest/flüssig Grenzflächen

Lange Zeit standen bei elektrochemischen Untersuchungen eher makroskopische Phänomene und die Volumeneigenschaften von Elektrolyten im Vordergrund, wohingegen mikroskopische Prozesse auf Elektrodenoberflächen nur wenig untersucht wurden, obwohl sie von entscheidender Bedeutung für die meisten elektrochemischen Prozesse sind. Durch die Entwicklung moderner Methoden der Oberflächenphysik und deren Anwendung auf elektrochemische Fragestellungen wurde jedoch das Forschungsgebiet der *electrochemical surface science* gebildet, das sich insbesondere mit Fragestellungen zu den mikroskopischen Prozessen auf Elektrodenoberflächen beschäftigt. Ebenso wie bei Untersuchungen an Oberflächen unter Ultrahochvakuum-(UHV) Bedingungen ist die Benutzung definierter Elektrodenoberflächen eine wesentliche Voraussetzung für die qualifizierte Beschreibung der dort ablaufenden Prozesse. Dabei kommt der von Clavilier entwickelten Methode zum Flammentempern von Pt-Einkristalloberflächen eine große Bedeutung bei der Präparation von wohldefinierten Elektrodenoberflächen zu.<sup>54</sup> Die Reinheit der so präparierten Oberflächen konnte umfassend *ex situ*, also unter UHV-Bedingungen, durch Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) nachgewiesen werden.<sup>55,56</sup> Diese Messungen sind jedoch insofern für elektrochemische Fragestellungen nachteilig, weil der Transfer aus einer elektrochemischen Zelle in einen UHV-Rezipienten stets mit einem Verlust der Potentialkontrolle verbunden ist, was möglicherweise zu unkontrollierten Veränderungen an der Elektrodenoberfläche führt. Daher wurden verstärkt *in situ* Untersuchungsmethoden entwickelt, die eine Analytik von Elektrodenoberflächen in der elektrochemischen Zelle unter Aufrechterhaltung der Potentialkontrolle erlauben. Hierzu gehören neben der Rastersondenmikroskopie auf Photonen basierende Methoden wie Schwingungs-

spektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenbeugung. Jedoch vermögen diese Methoden nicht UHV-Transfer-Experimente vollständig zu ersetzen, da sie keine besonders genauen Informationen über die elektronische Struktur von Elektrodenoberflächen liefern. Eine mögliche Lösung dieses Problems stellen differentielle Pumpsysteme dar, die es erlauben, die zu untersuchende Oberfläche unter *in situ* Bedingungen zu halten und gleichzeitig eine Analyse unter UHV-Bedingungen, beispielsweise mit einem Massenspektrometer<sup>57,58</sup> oder einem Elektronenenergieanalysator<sup>59</sup> durchzuführen.

### 3.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie (CV, engl. *cyclic voltammetry*) handelt es sich um eine sogenannte *potentiodynamische* Messmethode. Hierbei wird das Potential der zu untersuchenden Elektrode mit einer konstanten Rampe  $\frac{dE}{dt}$  kontinuierlich zwischen einem anodischen und einem kathodischen Potentialumkehrpunkt variiert, als Messgröße dient der Strom als Funktion des Probenpotentials. Um hierbei den Spannungsabfall zwischen der Probe (*Arbeits Elektrode*) und dem Elektrolyten unabhängig von dem Spannungsabfall an der *Gegenelektrode* messen zu können, wird eine sogenannte *Dreielektrodenanordnung* benutzt, die zusätzlich mit einer *Referenzelektrode* ausgestattet ist (Abb. 3.1). Das Potential der Arbeits Elektrode wird hierin



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau der Dreielektrodenanordnung (AE: Arbeits Elektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode)

durch einen *Potentiostaten* kontrolliert, der über einen elektronischen Regelkreis den Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode so einstellt, dass die zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode möglichst hochohmig gemessene Spannung  $U_{ist}$  mit der von einem Rampengenerator vorgegebenen Spannung  $U_{soll}$  übereinstimmt. Dabei entspricht die Potentialdifferenz zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode der Summe aus dem Potentialabfall zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten und einem konstanten, für die Referenzelektrode spezifischen Offset.

Elektrochemische Prozesse an der fest/flüssig-Grenzfläche wie Elektronentransfer, spezifische Adsorption und Bildung bzw. Aufhebung von Oberflächenrekonstruktionen äußern sich in den hiermit erhaltenen Strom-Potentialkurven (*zyklische Voltammogramme*) durch charakteristische Stromwellen, deren Form durch die Reaktionskinetik bestimmt wird.<sup>60</sup>

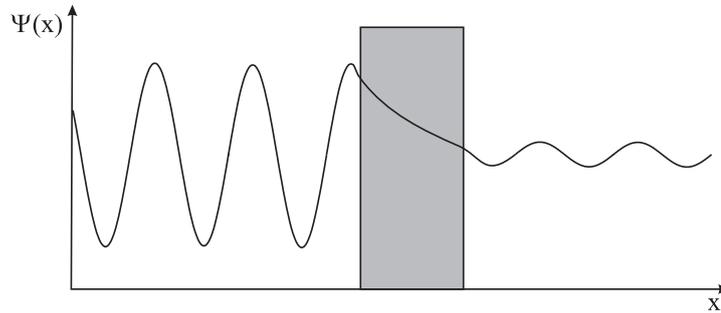
### 3.3 Rastertunnelmikroskopie

#### 3.3.1 Der Tunneleffekt an Vakuumbarrieren

Bei der Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. *scanning tunneling microscopy*) handelt es sich um den ältesten Vertreter der sogenannten Rastersondenmikroskopie. Sie beruht auf dem quantenmechanischen *Tunneleffekt* und erlaubt die Abbildung der Oberflächenstrukturen von Festkörperen in atomaren Dimensionen.

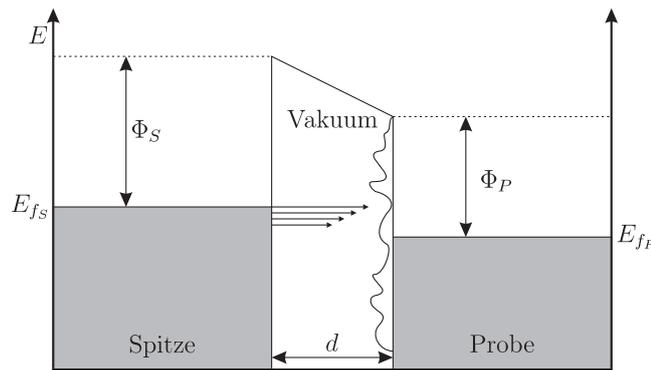
Nach den Gesetzen der klassischen Physik vermag sich ein Teilchen ausschließlich an einem Ort aufzuhalten, dessen Energie nicht grösser ist als die Summe aus potentieller und kinetischer Energie des Teilchens. Infolge dessen wird ein Teilchen an einer Potentialbarriere, die höher ist als dessen eigene Energie, reflektiert. Im Gegensatz zu der klassischen Beschreibung eines Teilchens werden in der Quantenmechanik den Teilchen zusätzlich Welleneigenschaften zugesprochen (*Welle-Teilchen-Dualismus*). In Rahmen dieser Beschreibung erfahren Teilchen lediglich an *unendlich* hohen Potentialbarrieren eine Reflexion, wohingegen an *endlich* hohen Potentialbarrieren die Wellenfunktion exponentiell mit der Eindringtiefe abklingt. Dementsprechend vermag ein Teilchen eine solche Potentialbarriere endlicher Breite zu durchdringen bzw. zu „durchtunneln“ (Abb. 3.2).

Erstmal wurde das Prinzip des Durchtunnels von Energiebarrieren 1928 von Fowler zur Beschreibung der Feldemission<sup>61</sup> und von Gamow<sup>62</sup> sowie Gurney und Condon<sup>63</sup> zur Erklärung des radioaktiven  $\alpha$ -Zerfalls genutzt. Auch das Vakuum zwischen zwei getrennten elektrisch leitenden Festkörpern stellt eine Potentialbarriere für Elektronen dar. Beträgt der Abstand zwischen den Festkörpern lediglich wenige nm, vermögen Elektronen aus den besetzten Zuständen des einen Festkörpers in unbesetzte Zustände gleicher Energie (*elastisches Tunneln*) oder geringerer Energie (*inelastisches Tunneln*) des anderen Festkörpers zu tunneln. Durch das Anlegen einer äusseren



**Abb. 3.2:** Verlauf der Wellenfunktion eines Teilchens beim Durchtunneln einer Potentialbarriere

sogenannten *Biasspannung* können die Fermi-Niveaus der Festkörper dauerhaft gegeneinander verschoben werden, was zu einem gerichteten Tunnelstrom zwischen den beiden Festkörpern führt (Abb. 3.3). Experimentell



**Abb. 3.3:** Gerichteter Tunnelstrom zwischen zwei elektrisch leitenden Festkörpern nach Anlegen einer Biasspannung

gelang es 1981 erstmals Binnig und Rohrer, durch die Verwendung von piezoelektrischen Stellelementen und eines magnetischen Systems zur Schwingungsdämpfung, einen gerichteten Tunnelstrom durch eine von einer Wolframspitze und einer glatten Platinoberfläche gebildete Vakuumbarriere zu erzeugen.<sup>64</sup> Aus diesem Aufbau wurde wenig später das erste Rastertunnelmikroskop entwickelt. Indem die Wolframspitze zeilenweise eine Metalloberfläche abrästerte und ihre vertikale Auslenkung bei konstantem Tunnelstrom als Messgröße aufgenommen wurde, konnte ein dreidimensionales Bild der Probenoberfläche erhalten werden.<sup>65</sup> Dabei ermöglicht sowohl die durch die Präzision der piezoelektrischen Stellelemente bestimmte laterale Auflösung, wie auch die starke Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe ein äußerst hohes Auflösungsvermögen bis hin zur „Abbildung“ einzelner Atome. Die beim Abrastern der Probenoberfläche gemessene

Modulation des Tunnelstroms wird durch die Wechselwirkung der elektronischen Zustände der Spitze mit den lokalen elektronischen Zuständen der Probe bestimmt.<sup>66</sup> Da jedoch im Regelfall nur die elektronische Struktur der Probe, nicht jedoch der Spitze bekannt ist, kann zumeist keine exakte Beziehung zwischen dem Tunnelstrom und dem Abstand zwischen Spitze und Probe aufgestellt werden. Dieser Umstand stellt jedoch zumeist keinen Nachteil dar, da die Modulation des Tunnelstroms beim Abrastern einer Probe in erster Näherung nur durch die laterale Variation der elektronischen Struktur der Probenoberfläche bestimmt wird, wohingegen die elektronische Struktur der Spitze konstant ist. Diesem Ansatz folgt das sogenannte „s-Wellen-Modell“ von Tersoff und Hamann, bei dem die Näherung einer kugelförmigen Spitze mit einem Radius  $R$  und einer durch einen sphärischen Potentialtopf bestimmten elektronischen Wellenfunktion verwendet wird.<sup>67,68</sup> In diesem Modell ergibt sich für kleine Biasspannungen  $U_B$  die Tunnelleitfähigkeit zu

$$\sigma \approx 0,1R^2 e^{2\kappa R} \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (3.1)$$

Dabei stellt

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \quad (3.2)$$

die minimale inverse Abklinglänge der Wellenfunktionen  $\phi_\nu$  der Metalloberfläche dar,  $\phi$  und  $m$  sind die Austrittsarbeit bzw. die Masse eines Elektrons.

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\phi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (3.3)$$

stellt die lokale elektronische Zustandsdichte der Probenoberfläche am Fermi-Niveau  $E_F$  und Mittelpunkt  $\vec{r}_0$  der sphärischen Spitze dar. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen aus der Probe am Ort der Spitze nimmt wiederum exponentiell mit dem Abstand  $z$  zur Probe ab:

$$|\phi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+z)}. \quad (3.4)$$

Somit folgt für den Tunnelstrom:

$$I_T \propto U_B e^{-2\kappa z}. \quad (3.5)$$

Beim Abrastern einer Probenoberfläche bei konstantem Tunnelstrom folgt die Spitze also einer Isofläche der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe<sup>68</sup>. Das dabei erreichbare laterale Auflösungsvermögen entspricht:

$$L \approx \sqrt{2\kappa^{-1}(R+z)}. \quad (3.6)$$

Bei typischem  $\kappa^{-1}$  von 0,1 nm würde somit im Rahmen des s-Wellen-Modells die laterale Auflösung bei ca. 0,5 nm liegen.<sup>67</sup> Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu den allgemein anerkannten experimentellen Ergebnissen,

wonach auch die Auflösung der atomaren Korrugation niedrigindizierter Metalloberflächen mit typischen Gitterkonstanten von ungefähr 0,25 nm mittels Rastertunnelmikroskopie möglich ist. Neuere Modelle vermögen jedoch durch eine komplexere Beschreibung der elektronischen Struktur der Spitze unter Beteiligung von  $p$ - und  $d$ -Orbitalen diese Diskrepanz zu überbrücken und weitere Effekte wie z.B. eine spontane Kontrastumkehr in STM-Aufnahmen zu erklären.<sup>69,70</sup>

### 3.3.2 Aufbau eines Rastertunnelmikroskops

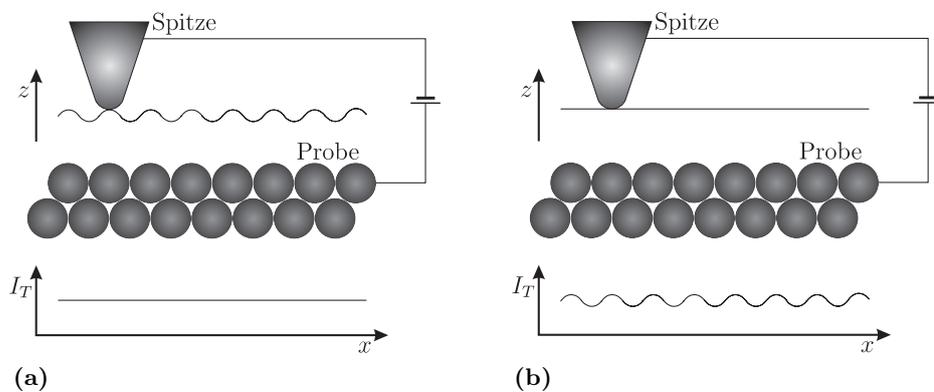
Um in einem STM-Experiment die Spitze mit einer hohen Präzision über die Probenoberfläche zu bewegen, werden piezoelektrische Stellelemente benutzt. Unter dem *piezoelektrischen Effekt* versteht man die Eigenschaft einiger Feststoffe, z.B. Quarz, Turmaline oder Perowskite, unter äußerem Druck oder Zug auf bestimmte kristallographische Facetten ein elektrisches Feld auszubilden bzw. umgekehrt in einem äußeren elektrischen Feld eine Längenänderung zu vollführen. Im Allgemeinen werden synthetische Piezokeramiken benutzt, die aufgrund ihrer polykristallinen Struktur einen annähernd isotropen piezoelektrischen Effekt zeigen, wodurch die Richtung ihrer Auslenkung ausschließlich von der räumlichen Anordnung der Elektroden auf ihrer Oberfläche bestimmt wird. Die typischen Auslenkfaktoren solcher Piezokeramiken, zumeist Perowskite der Zusammensetzung  $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ , liegen in der Größenordnung von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  m/V.

Die benutzten Tunnelspitzen müssen eine hohe Schärfe aufweisen, idealerweise sollten sie sogar in einem einzelnen Atom enden. Neben verschiedenen Methoden zum Abreißen von dünnen Metalldrähten werden auch elektrochemische Ätzverfahren, bei denen der Querschnitt einen Metalldrahtes soweit verringert wird, bis es zu einem Abriss aufgrund des Eigengewichtes kommt (Abschnitt 4.3), verwendet.

Bezüglich der Kontrolle des Abstands zwischen der Tunnelspitze von der Probenoberfläche wird grundsätzlich zwischen zwei Modi unterschieden:

- Im *constant current mode* wird der vertikale Abstand zwischen der Spitze und der Probenoberfläche durch einen elektronischen Regelkreis fortlaufend so eingestellt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt (Abb. 3.4a). Als Messgröße dient die vertikale Auslenkung des Scannerpiezos als Funktion der lateralen Position. Günstig an diesem Betriebsmodus ist, dass bei geeigneter Einstellung des Regelkreises eine Kollision zwischen Spitze und Probe, wodurch im Regelfall die Spitze zerstört wird, vermieden werden kann. Jedoch begrenzt das Ansprechverhalten des Regelkreises die maximale Scangeschwindigkeit, was unter Umständen zu Verzerrungen der STM-Aufnahmen durch thermische Drift führt bzw. die Beobachtung dynamischer Oberflächenprozesse nicht erlaubt.
- Im *constant height mode* wird die Spitze ohne vertikale Auslenkung

über die Probenoberfläche gerastert. Hierbei dient der Tunnelstrom als Messgröße, der infolge des durch die Oberflächenkorugation variierenden Abstands zwischen Spitze und Probe, die Struktur der Probenoberfläche wiedergibt (Abb. 3.4b). Dieser Betriebsmodus erlaubt äußerst hohe Scangeschwindigkeiten („Video-STM“<sup>47,71</sup>), die im Regelfall nur durch die Resonanzfrequenz des Scanners, nicht jedoch durch das Ansprechverhalten eines Regelkreises, begrenzt werden. Allerdings setzt dieser Modus sehr glatte Probenoberflächen voraus, bei denen die Gefahr einer möglichen Kollision zwischen Spitze und Probe nicht besteht.



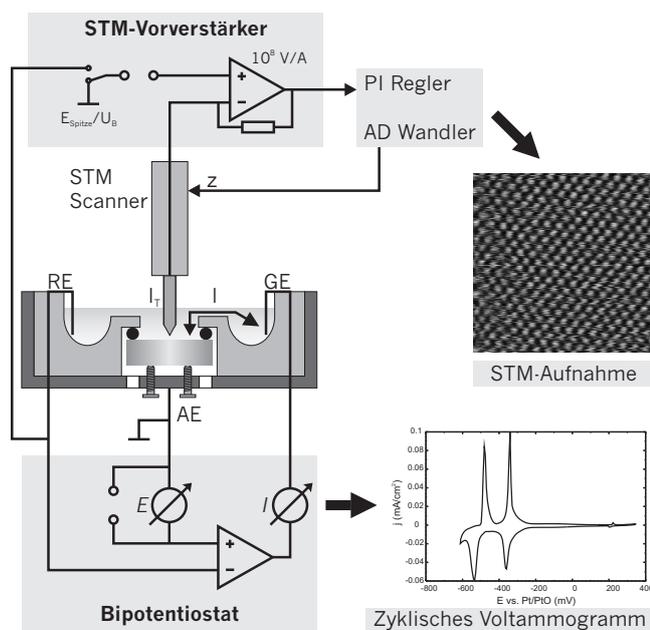
**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung der vertikalen Spitzenauslenkung und des Tunnelstroms beim Abrastern einer Probenoberfläche im: (a) constant current mode, (b) constant height mode

Tatsächlich stellen diese beiden Modi jedoch nur idealisierte Grenzfälle des Bestriebs eines Rastertunnelmikroskops dar. Einerseits vermag auch ein äußerst empfindlicher Regelkreis eine geringfügige Modulation des Tunnelstroms durch die Oberflächenkorugation nicht vollständig zu unterdrücken, andererseits wird auch bei Messungen im *constant height mode* die Auslenkung der Spitze soweit durch einen langsamen Regelkreis kontrolliert, dass eine Kollision zwischen Spitze und Probe vermieden werden kann. Darüber hinaus ist es durch eine gezielte Einstellung der Regelkreisparameter im *constant current mode* möglich, das Verhalten eines Rastertunnelmikroskops stufenlos zwischen den beiden Grenzfällen einzustellen.

### 3.3.3 Rastertunnelmikroskopie in Elektrolyten

Prinzipiell ist der Tunnelprozess von Elektronen nicht auf Vakuumbarrieren beschränkt, sondern kann ebenso an durch Gase oder Flüssigkeiten gebildeten Barrieren erfolgen. Dementsprechend wurden bereits frühzeitig STM-Aufbauten für Experimente an Luft oder in Flüssigkeiten entwickelt.<sup>72</sup> Erst-

mals gelang es 1986 Liu in wässrigen Elektrolyten STM-Aufnahmen von Pt-Oberflächen zu erhalten, jedoch musste hierbei noch die Potentialkontrolle der Probe während der STM-Aufnahmen unterbrochen werden.<sup>73</sup> Diese Einschränkung konnte 1988 von Lustenberger durch die Verwendung einer speziellen stromdurchflossenen aber hinreichend unpolarisierbaren Referenzelektrode, wodurch auf eine Gegenelektrode und eine potentiostatische Regelung verzichtet werden kann, aufgehoben werden.<sup>74</sup> Hieraus wurde schließlich die sogenannte *Vierelektrodenanordnung* (Abb. 3.5), bestehend aus einer klassischen elektrochemischen Dreielektrodenanordnung und einer STM-Spitze, entwickelt, bei der sowohl das Proben- wie auch das Spitzenpotential über einen Bipotentiostaten kontrolliert werden.<sup>75,76</sup> Dieser auch als *in situ* STM oder *EC-STM* (electrochemical STM) bezeichnete Aufbau ermöglicht STM-Untersuchungen an polarisierten Elektrodenoberflächen (Abb. 3.5). Mit diesem STM-Aufbau konnte Yau erstmals 1989 die laterale atomare Struktur einer mit Iodid bedeckten Pt(1 1 1)-Oberfläche beobachten.<sup>77</sup>



**Abb. 3.5:** Schema eines Vierelektroden EC-STM-Aufbaus

Prinzipiell verhält sich die STM-Spitze in einem solchen Aufbau gegenüber dem Elektrolyten wie eine zweite Arbeitselektrode, die gegenüber der Probe einen der Biasspannung entsprechenden Potential-Offset aufweist. Die hierbei auftretenden kapazitiven Ströme und Faraday-Ströme übersteigen jedoch den üblicherweise im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-8}$  A liegenden Tunnelstrom deutlich. Zur möglichst vollständigen Unterdrückung dieser elektrochemischen Ströme muss die dem Elektrolyten ausgesetzte Fläche der STM-Spitze minimiert werden. Dies wird durch eine Beschichtung der

STM-Spitze mit einem isolierenden Material erreicht, wobei lediglich das vorderste Ende der Spitze unisoliert bleibt. Außerdem muss das Potential der Spitze im Doppelschichtbereich gehalten werden, wo lediglich relativ kleine kapazitive Ströme auftreten.

Die dem Tunnelprozess in Elektrolyten zugrundeliegenden Mechanismen sind bisher nicht vollständig aufgeklärt. So ist zwar allgemein unumstritten, dass die Anwesenheit von Materie innerhalb der Tunnelbarriere diese erniedrigt, jedoch sind die Ursachen dieses Effekts umstritten. Die einfachste, jedoch nicht allein zutreffende Erklärung ist eine durch die Adsorption von Wasser auf Metalloberflächen induzierte Absenkung der Austrittsarbeit.<sup>78</sup> Außerdem durchtunneln die Elektronen keine trapezförmige Barriere wie im Vakuum, sondern ein zeitlich fluktuierendes dreidimensionales Netzwerk aus Potentialmaxima und -minima.<sup>79</sup> Darüber hinaus wurde experimentell auch eine starke Beeinflussung der Tunnelbarriere durch geordnete Adsorbatstrukturen auf der Probenoberfläche beobachtet.<sup>34</sup>



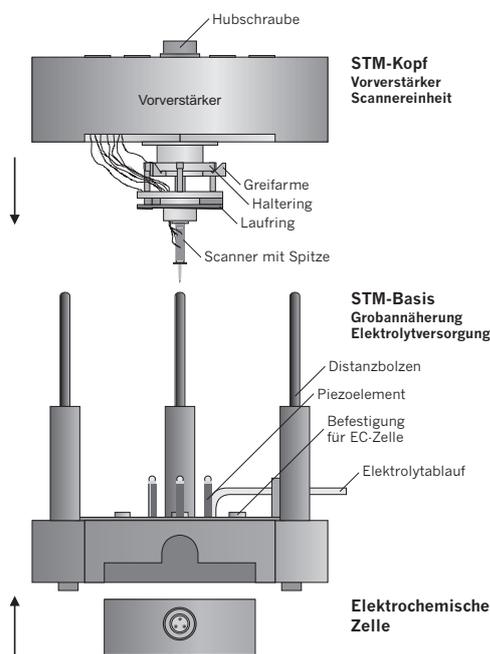
# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

### 4.1 Das elektrochemische Rastertunnelmikroskop

Für alle im Rahmen dieser Arbeit mittels Rastertunnelmikroskopie und zyklischer Voltammetrie durchgeführten Untersuchungen wurde ein in der eigenen Arbeitsgruppe entwickeltes und aufgebautes elektrochemisches Rastertunnelmikroskop benutzt.<sup>80,81</sup> Dieses besteht im wesentlichen aus einer elektrochemischen Zelle, die in der sogenannten STM-Basis befestigt wird, sowie einem auf drei Distanzbolzen darüber gelagerten herausnehmbaren STM-Kopf. Das eigentliche Rastertunnelmikroskop besteht aus einem Röhrenscanner<sup>82</sup> in einer an den in erster Näherung  $z$ -Drift kompensierten Aufbau von Besocke<sup>83</sup> angelehnten Konstruktion (Abb. 4.1).

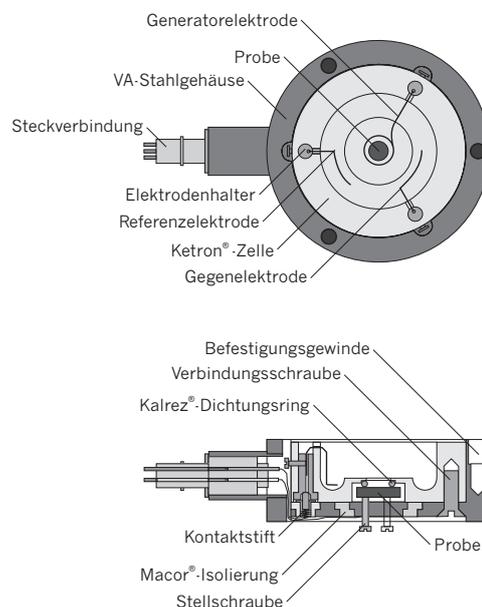
Neben dem STM-Scanner enthält der STM-Kopf auch den Vorverstärker für das Tunnelstromsignal. Durch die unmittelbare Nähe des Vorverstärkers zur Tunnelspitze sowie den abgeschirmten Aufbau des STM-Kopfes kann eine Einstreuung von äußeren Signalen auf das Tunnelstromsignal weitestgehend vermieden werden, was die Zuverlässigkeit des STM-Aufbaus gegenüber äußeren Einflüssen erhöht. Der STM-Scanner ist in der Mitte eines Laufrings angebracht, in den zirkular drei schräge Rampen eingefräst sind. Zur Grobannäherung wird der Laufring auf drei an der STM-Basis befestigte Piezoelemente aufgesetzt, wobei gleichzeitig der Laufring mit dem STM-Scanner vom restlichen STM-Kopf mechanisch entkoppelt wird. Durch Anlegen einer Sägezahnspannung an die tangential ausgerichteten Elektroden der Piezoelemente führen diese abwechselnd eine langsame Vorwärtsbewegung und ein rasches Zurückschnellen aus. Aufgrund seiner Trägheit vermag der Laufring nur der langsamen Vorwärtsbewegung zu folgen, wodurch er in eine langsame Rotation versetzt wird, die durch die drei eingefrästen Rampen in eine Abwärtsbewegung der Tunnelspitze übersetzt wird. Der während der Abwärtsbewegung vollständig zurückgezogene STM-Scanner wird nach jedem Annäherungsschritt bis zu einer eventuellen Detektion eines Tunnelstroms ausgefahren. Gelingt dies, so wird die Detektion des Tunnelstroms



**Abb. 4.1:** Explosionszeichnung des STM-Aufbaus bestehend aus der elektrochemischen Zelle, der STM-Basis und dem STM Kopf<sup>80</sup>

wiederholt um einen Störimpuls auszuschließen, bei erneuter Detektion eines Tunnelstroms wird die Grobannäherung beendet. Da die Abwärtsbewegung des STM-Scanners in einem einzelnen Grobannäherungsschritt mit ca. 20 nm wesentlich kleiner als die maximale  $z$ -Auslenkung des Scannerpiezos von ca.  $\pm 110$  nm ist, kann eine Kollision der Tunnelspitze mit der Probe bei der Grobannäherung praktisch ausgeschlossen werden. Durch den konstanten Verstärkungsfaktor von  $10^8$  V/A des STM-Vorverstärkers sind die für die Messungen zur Verfügung stehenden Tunnelströme auf einen Bereich von 0,1 nA bis 50 nA begrenzt. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird der *constant current mode* (Abschnitt 3.3.2) verwendet.

Die elektrochemische Zelle besteht aus einem Ketron<sup>®</sup>-Einsatz in einem VA-Stahlgehäuse, das mit der Unterseite der STM-Basis verschraubt wird (Abb. 4.2). Die zu untersuchende Probe wird von unten mittels dreier Stellschrauben gegen einen Kalrez<sup>®</sup>-Dichtungsring gedrückt, so dass ausschließlich die zu untersuchende Probenoberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt. Zusätzlich bietet die Zelle Befestigungsmöglichkeiten für bis zu drei weitere Drahtelektroden, die als Gegenelektrode, interne Referenzelektrode sowie als Generatorelektrode dienen können. Mittels letzterer können gezielt Metallkationen durch anodische Polarisation in den Elektrolyten freigesetzt werden. Als Gegen- und Referenzelektrode dienen Pt-Drähte. Neben der



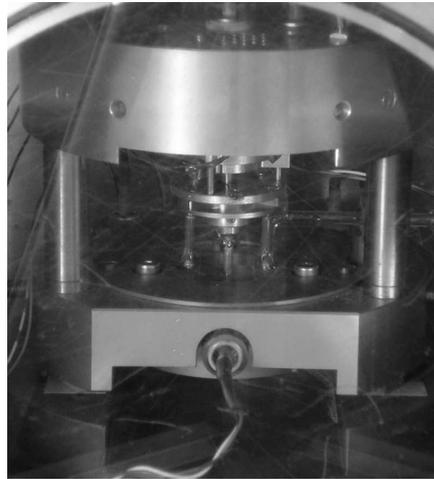
**Abb. 4.2:** Zeichnung der elektrochemischen Zelle: Aufsicht (oben) sowie Mittelschnitt der Seitenansicht (unten)<sup>80</sup>

internen Referenzelektrode kann auch eine externe Referenzelektrode, z.B. eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE), mittels eines elektrolytgefüllten Schlauches mit der elektrochemischen Zelle verbunden werden.

Gegenüber kommerziell erhältlichen Systemen zeichnet die in diesem Aufbau benutzte elektrochemische Zelle ein relativ großes Elektrolytvolumen von bis zu  $2 \text{ cm}^3$  aus. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass bei den gewählten Elektrolytkonzentrationen keine Artefakte in den zyklischen Voltammogrammen auftreten, die durch ein begrenztes Elektrolytvolumen verursacht werden. Somit können die Untersuchungen mittel zyklischer Voltammetrie uneingeschränkt in der gleichen elektrochemischen Zelle durchgeführt werden wie die STM-Messungen.

Die gesamte Messanordnung ist in einem Aluminiumgehäuse untergebracht, das für Messungen in Abwesenheit von Sauerstoff mit einer Argon-Atmosphäre gefüllt und dicht verschlossen werden kann. Zusätzlich dient das Gehäuse zur Abschirmung des Messaufbaus gegenüber elektromagnetischen und akustischen Wellen. Zum Entkoppeln von niederfrequenten Gebäudeschwingungen steht das Aluminiumgehäuse auf einer Granitplatte, die mit vier Spiralfedern an der Labordecke aufgehängt ist. Ein Stapel aus Messingplatten mit dazwischenliegenden Weichgummistücken im Innern des Gehäuses dient zur Dämpfung höherfrequenter Schwingungen.

Die Potentiale der Arbeitselektrode und der STM-Spitze werden durch einen Bipotentiostaten gegenüber dem Potential der Referenzelektrode eingestellt. Dabei kann einerseits ein konstantes Potential der STM-Spitze ge-



**Abb. 4.3:** Ansicht des EC-STM Aufbaus im Aluminiumgehäuse

genüber der Arbeitselektrode, andererseits aber auch gegenüber der Referenzelektrode eingestellt werden. Ersteres entspricht einer Biasspannung  $U_{Bias} = E_{Spitze} - E_{Probe}$ , wobei jedoch eine Umkehrung des Vorzeichens gegenüber der bei UHV-STMs üblichen Konvention zu berücksichtigen ist. Die Einstellung eines konstanten Spitzenpotentials gegenüber der Referenzelektrode eignet sich insbesondere für *potentiodynamische* Messungen, bei denen das Arbeitselektrodenpotential während einer STM-Aufnahme verändert wird und eine direkte Korrelation zwischen Stromwellen in zyklischen Voltammogrammen und Phasenübergängen an der Probenoberfläche ermöglichen<sup>80</sup>. Um dabei die Störung des Tunnelstroms durch überlagernde Faraday-Ströme möglichst gering zu halten, sollte das Spitzenpotential gegenüber der Referenzelektrode konstant sein. Grundlegende Verbesserungen der Spitzenbeschichtung von Friebe (Abschnitt 4.3) ermöglichen jedoch mittlerweile auch Messungen mit einem variierenden Spitzenpotential über einen weiten Potentialbereich bei nur geringfügigen Änderungen des Faraday-Stroms<sup>84</sup>.

## 4.2 Die interne Referenzelektrode

Bei den hier vorgestellten Messungen muss auf die Verwendung einer echten Referenzelektrode verzichtet werden, da für diese ein Kunststoffschlauch als Elektrolytbrücke verwendet werden muss, der sich bereits in früheren Messungen als unbeständig gegenüber alkalischen Elektrolyten erwiesen hat. Darüber hinaus würde das Potential der meisten echten Referenzelektroden bei Kontakt mit hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten ohnehin starken nicht vorhersehbaren Schwankungen unterliegen. Daher wird bei allen Experimenten eine sogenannte *Quasireferenzelektrode*, schlicht ein Platindraht, der direkt in der elektrochemischen Zelle angebracht ist, verwendet. Um ei-

ne bessere Vergleichbarkeit mit Literaturdaten herstellen zu können werden alle gemessenen Potentiale auf die Potentialskala der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet gemäß:

$$E_{SHE} = E_{Pt} + \Delta E. \quad (4.1)$$

Der für jeden Elektrolyten spezifische Potential-Offset  $\Delta E$  der Pt-Quasireferenzelektrode gegenüber der Standardwasserstoffelektrode wird durch Vergleich der gemessenen Peakpotentiale in zyklischen Voltammogrammen mit Literaturwerten<sup>85–87</sup> ermittelt (Tab. 4.1). Ein besonderes Verhalten wird

Elektrolyt	$\Delta E$
0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+850 mV
0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM CuSO <sub>4</sub>	+850 mV
0,01 M NaOH	+200 mV
0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S	−100 mV
0,01 M NaOH nach 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na <sub>2</sub> S	+120 mV

**Tabelle 4.1:** Potential-Offsets der Pt-Quasireferenzelektrode für die verschiedenen Elektrolyte

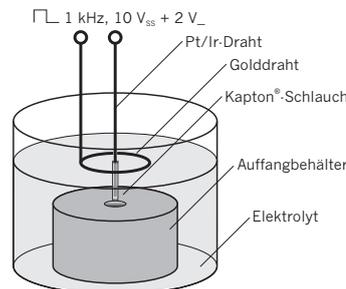
beobachtet, wenn während eines Experiments ein Austausch von einem sulfidhaltigen zu einem sulfidfreien alkalischen Elektrolyten erfolgt, der Potential-Offset der Quasireferenzelektrode weicht in diesem Fall deutlich von dem des vollständig sulfidfreien Systems ab. Offensichtlich führt der Kontakt der Quasireferenzelektrode mit einem sulfidhaltigen Elektrolyten zu einer Änderung des beteiligten Redoxpaars, vermutlich wird auf der Oberfläche des Pt-Drahtes eine schwerlösliche Platinsulfid-Spezies gebildet. Gegenüber früheren Messungen<sup>88</sup> konnte der Potential-Offset der Pt-Quasireferenzelektrode in diesem speziellen Fall durch weiterführende Messungen (Kapitel 11) präziser bestimmt werden. Die geringe Abweichung von lediglich 20 mV liegt jedoch im Rahmen der üblichen Schwankungen des Potentials der Pt-Quasireferenzelektrode und schränkt die dort getroffenen Aussagen keinesfalls ein.

Im allgemeinen unterliegt das Potential der Pt-Quasireferenzelektrode deutlich größeren Schwankungen als das herkömmlicher Referenzelektroden. Dies gilt insbesondere für die Messungen in sauren Elektrolyten, hier müsste  $\Delta E$  eigentlich dem Gleichgewichtspotential des Sauerstoff/Wasser-Redoxpaares entsprechen, welches sich jedoch wegen der hohen Überspannung von Sauerstoff an Pt-Oberflächen nicht einstellen kann. Hingegen werden in alkalischen und insbesondere sulfidhaltigen Elektrolyten nur relativ geringe Schwankungen von bis zu 50 mV beobachtet.

### 4.3 Herstellung von Tunnelspitzen

Für die hier durchgeführten STM-Messungen werden durch elektrochemisches Ätzen von Platin-Iridium-Draht hergestellte Tunnelspitzen verwendet. Diese weisen gegenüber Tunnelspitzen aus Wolfram, die sich in alkalischen Lösungen leicht anodisch auflösen bzw. in sauren Elektrolyten Wolframoxide bilden können, eine höhere Beständigkeit gegenüber anodischen Potentialen auf. Hierdurch sind auch in alkalischen Elektrolyten STM-Messungen in dem gegenüber Kupferelektroden in anodische Richtung erweiterten Potentialfenster von Goldelektroden möglich, ohne dabei bei der Wahl der Biasspannung eingeschränkt zu sein.

Im Gegensatz zu bereits existierenden Verfahren konnte für das elektrochemische Ätzen von Tunnelspitzen aus Platin-Iridium-Draht ein neues Verfahren in der eigenen Gruppe entwickelt und etabliert werden, das sowohl ein rasches<sup>89</sup> Ätzen ermöglicht als auch auf die Verwendung hochgiftiger Cyanide<sup>90,91</sup> verzichtet.<sup>84,92</sup> Hierbei wird ein ca. 7 mm langer Abschnitt eines PtIr(90/10) Drahtes mit einem Durchmesser von 0,25 mm mit einem Kapton<sup>®</sup>-Schlauch isoliert und zentriert durch eine als Gegenelektrode funktionierende Golddrahtschleufe in einen 2 M KOH + 4 M KSCN Elektrolyten getaucht (Abb. 4.4). Der Ätzzvorgang findet hierdurch in einem nur ca. 1 mm

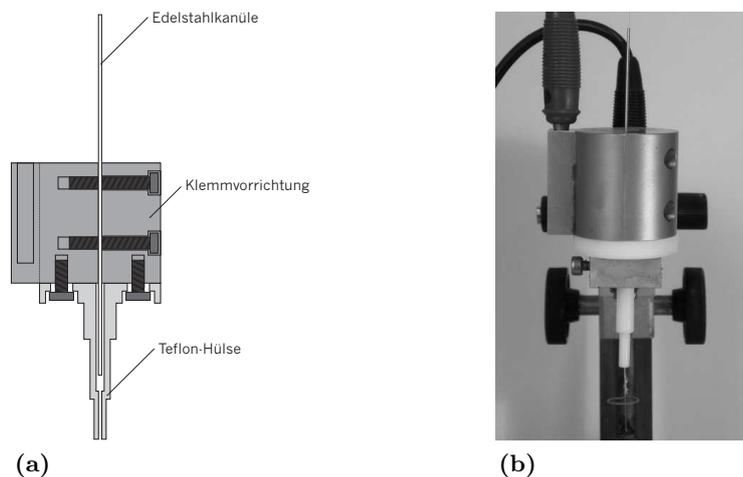


**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung des Aufbaus zum Spitzenätzen

breiten Bereich zwischen dem Ende des Isolierschlauches und der Elektrolytoberfläche statt, das untere Ende des Drahtes ist durch eine Luftblase im leicht überstehenden unteren Schlauchende vor einem Angriff des Elektrolyten geschützt. Zum Ätzen wird zwischen dem PtIr-Draht und der Gegenelektrode eine Rechteckwechselspannung von  $10 V_{SS} + 2 V$  und einer Frequenz von 1 kHz angelegt. Innerhalb weniger Minuten wird der Draht an der Ätzstelle so dünn, dass das eingetauchte Stück aufgrund seines eigenen Gewichtes abreißt und in einen darunter platzierten Auffangbehälter fällt. Um den Kapton<sup>®</sup>-Schlauch wieder zu entfernen, wird dieser am unteren Ende mit einer Butangasflamme abgebrannt, bis der blanke Draht mit einer Pinzette gefasst werden kann, um den restlichen Schlauch ohne Berührung des als Tunnelspitze dienenden oberen Drahtendes abzuziehen. Nach dem Entfernen des Kapton<sup>®</sup>-Schlauches wird die Tunnelspitze gründlich mit en-

tionisierten Wasser gereinigt.

Um eine sichere elektrische Kontaktierung des PtIr-Drahtes während des Ätzvorganges zu gewährleisten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Kontaktvorrichtung entwickelt (Abb. 4.5). Der Draht wird hierbei durch ei-



**Abb. 4.5:** (a) Schematische Zeichnung der Kontaktvorrichtung für PtIr-Draht, (b) Photographie des Aufbaus zum Spitzenätzen

ne Edelstahlkanüle mit einem Innendurchmesser von 0,6 mm, die in einer Klemmvorrichtung aus Edelstahl befestigt ist, geführt. Um eine Korrosion der Edelstahlhülse durch den aggressiven Ätzelektrolyten zu vermeiden, ist auf der dem Elektrolyt zugewandten Seite zusätzlich eine Teflon<sup>®</sup>-Hülse angebracht. Diese Vorrichtung ermöglicht eine sichere Kontaktierung der beim Ätzen auftretenden Ströme von bis zu 2,5 A ohne dabei den relativ weichen PtIr Draht durch eine hohe mechanische Beanspruchung zu deformieren.

Die so hergestellten Tunnelspitzen werden, nachdem sie vollständig getrocknet sind, in einer von Friebel entwickelten Vorrichtung mit Heißkleber (EVAC, *Ethylen-Vinylacetat-Copolymer*) beschichtet.<sup>84</sup>

#### 4.4 Präparation von Au-Einkristall Elektroden

Für alle Messungen werden kommerziell erhältliche Gold-Einkristalle der Firma MaTeck GmbH, Jülich verwendet. Die Kristalle weisen eine Zylinderform mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 3 mm auf, wobei ein Ausschnitt mit einem Durchmesser von 4 mm bei den Messungen dem Elektrolyt ausgesetzt ist. Die dem Elektrolyt ausgesetzte Fläche weist eine maximale Fehlorientierung von  $0,5^\circ$  auf und ist mechanisch auf eine Rautiefe von  $0,03 \mu\text{m}$  vorpoliert. Zusätzlich besitzen die Kristalle eine umlaufende Ringnut die es mit Hilfe einer speziell hierfür angefertigten Zange aus Edelstahl ermöglicht, den Kristall zu greifen ohne ihn dabei mechanisch

zu beanspruchen und gleichzeitig elektrisch zu kontaktieren.

Vor jeder Messung wird der Kristall durch Flammentemporn präpariert. Hierzu wird er auf einer Ceran<sup>®</sup>-Platte abgelegt und in einer rauschenden Butan-Luft-Flamme für ca. 3 min zur schwachen Rotglut (ca. 700 °C) erhitzt, um organische Verunreinigungen der Kristalloberfläche durch Oxidation zu entfernen und gleichzeitig eine Ausheilung von Oberflächendefekten zu erzielen. Anschließend wird der Kristall in einem Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt (ca. 15 min) und erneut möglichst rasch bis zur Rotglut erhitzt. Hierdurch wird eine durch die lange Abkühlzeit verursachte erneute Verunreinigung der Kristalloberfläche entfernt. Nach einer kurzen Abkühlzeit von ca. 5 min wird der Kristall möglichst schnell in die elektrochemische Zelle eingebaut und mit entionisiertem Wasser benetzt, um eine Kontamination der Oberfläche beim Transfer in den STM-Aufbau zu verhindern.

Nach allen Messungen in Gegenwart von Kupfer-Kationen wird der Kristall in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für ca. 30 s bei einer Spannung von 10 V gegenüber einem Platinblech oxidiert. Hierdurch werden einerseits die zuvor während der Messungen abgeschiedenen Kupferschichten vollständig entfernt, andererseits werden auch herstellungsbedingte Verunreinigungen des Kristalls mit unedleren Elementen herausgelöst. Der hierbei gebildete Goldoxidfilm färbt die Kristalloberfläche rot bis braun. Durch Eintauchen in 0,1 M HCl wird dieser wieder reduziert, gleichzeitig erhöht die Anwesenheit von Cl<sup>-</sup>-Ionen die Mobilität von Goldatomen an der Oberfläche und trägt zum Ausheilen der bei der Oxidation gebildeten Defekte bei.<sup>93</sup>

## 4.5 Präparation der Elektrolyte

Für die Präparation der Elektrolyte wird entionisiertes Wasser aus einer Millipore<sup>®</sup>-Reinstwasseranlage (MilliQ) mit einem spezifischen Widerstand von 18,7 MΩcm und einem Gehalt an organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC) von weniger als 3 ppb verwendet. Die benötigten Chemikalien weisen einen möglichst hohen Reinheitsgrad auf (Schwefelsäure, Natriumhydroxid: Suprapur<sup>®</sup>, Merck; Kupfersulfat: p.a., Merck, Natriumsulfid: ReagentPlus<sup>®</sup> 99,99+ %, Aldrich) und werden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Vor jeder Messung werden die Elektrolyte zum Entfernen von gelöstem Sauerstoff für mindestens 20 min mit Argon 5.0 entgast.

Für die Experimente wird die von Friebel entwickelte und bereits in früheren Messungen erfolgreich eingesetzte kontaminationsfreie Elektrolytversorgung eingesetzt.<sup>84,92</sup> Die hierbei verwendeten Kolben werden ebenso wie alle anderen für den Umgang mit den Elektrolytlösungen erforderlichen Glasgeräte vor Benutzung gründlich gereinigt, indem sie zuerst für mehrere Tage in einem 1:1 Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Perhydrol<sup>®</sup> (30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und anschließend in 10 M KOH-Lösung gelagert werden.

## Kapitel 5

# Die Elemente Gold, Kupfer und Schwefel

### 5.1 Das Element Kupfer<sup>94,95</sup>

Kupfer (Elementsymbol Cu, lat. *cuprum*) hat die Ordnungszahl 29, die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$  und ist das leichteste Element der sogenannten *Münzmetalle*, welche die 11. Gruppe des Periodensystems bilden. Von Kupfer existieren zwei natürliche Isotope von denen  $^{63}_{29}\text{Cu}$  mit 60,17 % häufiger vorkommt als  $^{65}_{29}\text{Cu}$  mit 30,83 %, an der Erdkruste hat Kupfer einen Masseanteil von ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  %. Neben geringen gediegenen Vorkommen findet es sich insbesondere in Form ternärer Sulfide, z.B. Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) sowie den binären Sulfiden ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ) und Oxiden ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ). Durch Verwitterung der Sulfide entstehen außerdem basische Kupfer(II)-carbonate, z.B. Malachit und Azurit, die als Schmuckstein bzw. Farbpigment Verwendung finden. Kommerziell wird elementares Kupfer überwiegend aus Chalkopyritvorkommen gewonnen, wobei Chile der weltgrößte Kupferproduzent (21,7 %) ist.<sup>96</sup> In einem ersten Aufreinigungsschritt wird dabei durch mehrere aufeinanderfolgende Röstprozesse dem Erz der Eisenanteil durch Oxidation und Verschlackung mit Kieselsäure entzogen, anschließend wird das zurückgebliebene reine Kupfersulfid einer Röstreaktion unterzogen. Das so gewonnene Rohkupfer wird durch Erdgas von Sauerstoff befreit und durch eine weitere elektrolytische Raffination von Fremdmetallen (insbesondere weiteren Edelmetallen) befreit.

Elementares Kupfer hat eine charakteristische rötliche Färbung und ist ein relativ weiches und dehnbares Metall mit einer Dichte von  $8,92 \text{ g/cm}^3$ , welches bei  $1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$  schmilzt und bei  $2595 \text{ }^\circ\text{C}$  siedet. Es kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $0,362 \text{ nm}$ , der dichteste Cu-Cu-Abstand beträgt  $0,256 \text{ nm}$ . Nach Silber besitzt es von allen Metallen die zweitbeste elektrische und thermische Leitfähigkeit und findet daher insbesondere für elektrische Leitungen und Wär-

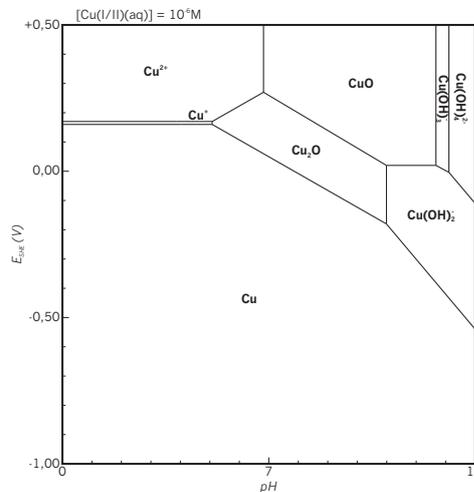
metauscher Anwendung. Ferner dient es aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit als Material für Dachbedeckungen und Oberflächenbeschichtungen. Neben der reinen Form finden insbesondere die Legierungen mit Zink (Messing) und Zinn (Bronze) eine Vielzahl technischer Anwendungen.<sup>97</sup>

In Verbindungen tritt Kupfer überwiegend in den Oxidationsstufen +I und +II auf, selten auch in 0, +III und +IV. In wässriger Lösung neigen  $\text{Cu}^+$ -Ionen in der Regel zur Disproportionierung, einige schwerlösliche Verbindungen wie  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCN}$  und wasserlösliche Komplexe wie  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  sind hingegen stabil.

Im Folgenden wird ein Überblick über die Reaktivität von Kupfer in wässriger Lösung gegeben, um die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen chemisch zum Umreißen.

### 5.1.1 Das System Cu–H<sub>2</sub>O

Bei Kontakt einer Kupferelektrode mit einem wässrigen Elektrolyten, stellt sich ein Gleichgewicht von metallischem Kupfer, gelösten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-oxid ein, wobei die Stabilität der drei beteiligten Phasen sowohl vom pH-Wert der Lösung wie auch dem Elektrodenpotential abhängt. Dieser Zusammenhang kann in einem Potential-pH-Zustandsdiagramm (*Pourbaix-Diagramm*) dargestellt werden (Abb. 5.1).<sup>98</sup> Dieses zeigt,



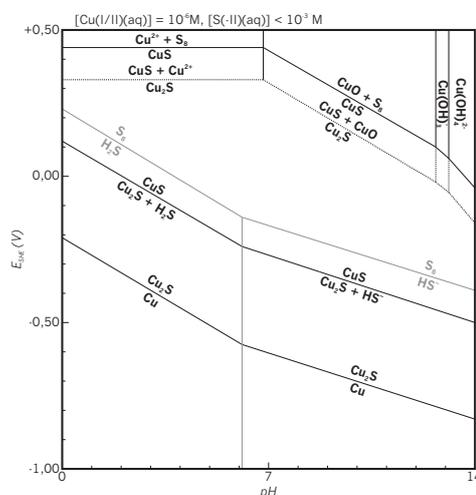
**Abb. 5.1:** Pourbaix-Diagramm für Kupfer in wässriger Umgebung nach Friebel<sup>84</sup>

dass bei der Oxidation von Kupfer nur in Lösungen mit einem pH-Wert von unter 5  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gebildet werden, wohingegen in alkalischeren Lösungen Kupferoxide gebildet werden. Aufgrund einer schwach ausgeprägten Amphoterie können in extrem alkalischen Lösungen wiederum lösliche Hydroxokomplexe gebildet werden. Gegenüber nichtoxidierenden Säuren ist Kupfer

beständig, jedoch wird es von konzentrierten oxidierenden Säuren wie Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Entwicklung von Schwefeldioxid bzw. nitrosen Gasen zu  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen oxidiert. Weil die Reduktionspotentiale für  $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I/II})$  grundsätzlich niedriger sind als das Reduktionspotential von  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , bildet sich unter der Einwirkung von feuchter Luft stets ein dünner Kupferoxidfilm, welcher jedoch das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützt (*Passivierung*).

### 5.1.2 Das System $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{S}$

In Gegenwart von Schwefel-Anionen ist Kupfer deutlich weniger beständig, bereits bei im Vergleich zum schwefelfreien System deutlich niedrigeren Potentialen erfolgt die Elektrooxidation von Kupfer. Aufgrund der Vielzahl von in wässriger Lösung existierender Polyschwefel- und Polyoxo(poly)schwefel-Anionen kann jedoch kein vollständiges Pourbaix-Diagramm erstellt werden, ohnehin liegen viele Übergänge unter Beteiligung von elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden auf der Potentialskala dicht beieinander bzw. erfolgen durch spontane Syn- bzw. Disproportionierungsreaktionen im Elektrolytvolumen. Ein vereinfachtes, ausschließlich die Schwefelspezies  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  und  $\text{S}_8$  berücksichtigendes Pourbaix Diagramm ist in Abb. 5.2 gezeigt. Dieses



**Abb. 5.2:** Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für Kupfer in Gegenwart von Schwefelwasserstoff bzw. Hydrogensulfid-Ionen nach Friebe<sup>84</sup>

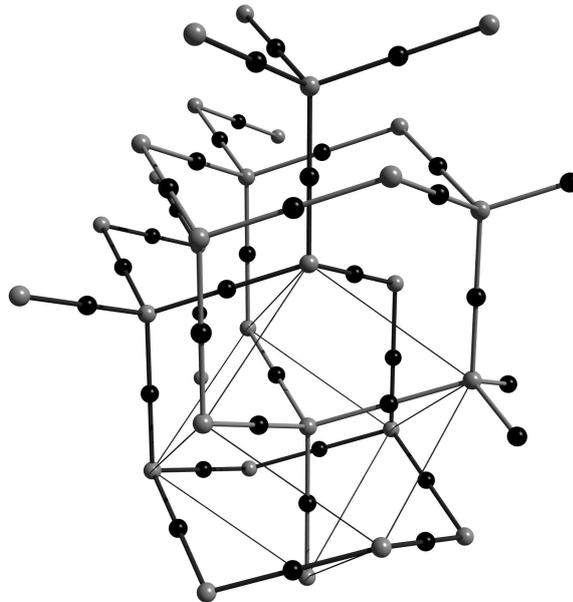
zeigt, dass die Elektrooxidation von Kupfer über den gesamten pH-Bereich in einem ersten Schritt stets zur Bildung von Kupfer(I)-sulfid führt. Bei weiterer Potentialerhöhung erfolgt zunächst ein fließender Übergang zwischen einer Vielzahl nichtstöchiometrischer und strukturell sehr ähnlicher Kupfersulfide, bis schließlich  $\text{CuS}$  gebildet wird. In einem weiten Potentialbereich, in dem aufgrund der vollständigen Oxidation zu  $\text{S}_8$  keine Schwefel(-II)-

Spezies zur Verfügung stehen, erfolgt die Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu  $\text{CuS}$  unter Herauslösung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, bzw. bei entsprechend hohen Potentialen unter der Bildung von  $\text{CuO}$ . Daran schließt sich schließlich bei noch höheren Potentialen die Oxidation von  $\text{CuS}$  zu  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen bzw.  $\text{CuO}$  und elementarem Schwefel an.

### 5.1.3 Kristallstrukturen von Kupferoxiden

#### Kupfer(I)-oxid (*Cuprit*)<sup>99</sup>

Die Kristallstruktur von Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) besteht aus zwei ineinander verschränkten Teilgittern vom Anti-Cristobalit-Typ, die nicht durch Bindungen miteinander verknüpft sind. In den beiden Teilgittern sind die O-Atome tetraedrisch von jeweils vier Cu-Atomen koordiniert, die wiederum linear von jeweils zwei O-Atomen umgeben sind (Abb. 5.3). Die Cu–O-Bindungslänge beträgt 0,184 nm, die Abstände zwischen benachbarten O-Atomen betragen 0,425 nm in (100)- bzw. 0,601 nm in (111)-Netzebenen.

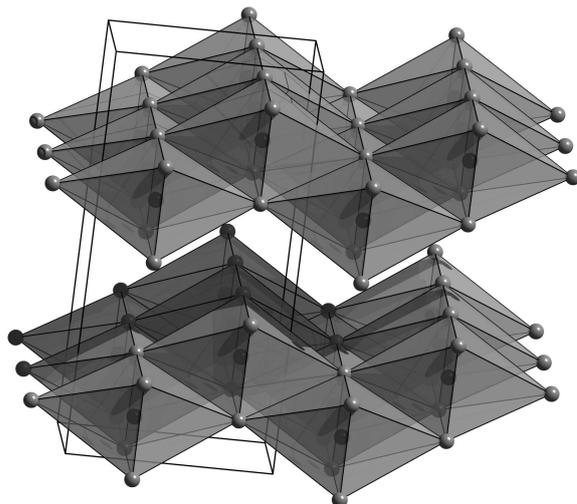


**Abb. 5.3:** Kristallstruktur von Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dunkle/helle Kugeln: Kupfer-/Sauerstoffatome, hellgraue, dunkelgraue Linien: Bindungen der beiden Teilgitter, schwarze Linien: Elementarzelle

#### Kupfer(II)-hydroxid (*Spertiniit*)

Kupfer(II)-hydroxid kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur, die aus gewellten Schichten kantenverknüpfter stark Jahn-Teller-verzerrter Oktaeder besteht (Abb. 5.4). Untereinander sind die Oktaederschichten

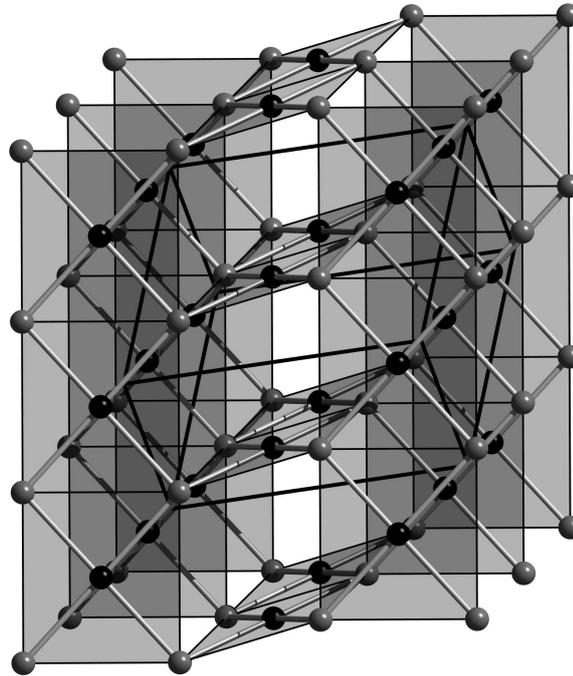
durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Innerhalb eines  $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Oktaeders gibt es zwei verschiedene Cu–O-Bindungslängen von 0,193 nm und 0,262 nm. Die Anordnung der Hydroxid-Ionen kann als stark verzerrt kubisch flächenzentriert angesehen werden, die O–O-Abstände betragen zwischen 0,25 nm und 0,3 nm.



**Abb. 5.4:** Kristallstruktur von Spertiniit ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), dunkle/helle Kugeln: Kupferatome/Hydroxid-Ionen, schwarze Linien: Elementarzelle

### Kupfer(II)-oxid (*Tenorit*)<sup>100</sup>

Monokliner Tenorit ( $\text{CuO}$ ) kristallisiert in einer verzerrten PtS-Struktur (Abb. 5.5). Gegenüber der idealen PtS-Struktur, die aus parallel übereinanderliegenden Bändern planarer  $\text{PtS}_4$ -Einheiten besteht, die über gemeinsame S-Atome mit gleichartigen, senkrecht dazu verlaufenden  $\text{PtS}_4$ -Bändern verknüpft sind, sind in Tenorit die übereinanderliegenden Bänder etwas verkippt, wodurch ihre Projektionsrichtung nicht mehr senkrecht auf den planaren  $\text{CuO}_4$ -Einheiten steht. Die Cu-Atome sind verzerrt, in Richtung der Bänder gestreckt, quadratisch-planar von vier O-Atomen koordiniert, wohingegen die O-Atome stark verzerrt tetraedrisch von vier Cu-Atomen umgeben sind. Die Cu–O-Bindungslänge beträgt 0,195 nm, innerhalb einer planaren  $\text{CuO}_4$ -Einheit treten O–Cu–O-Bindungswinkel von  $95,5^\circ$  und  $84,45^\circ$  auf. Zwischen benachbarten O-Atomen betragen die Abstände 0,262 nm und 0,288 nm.

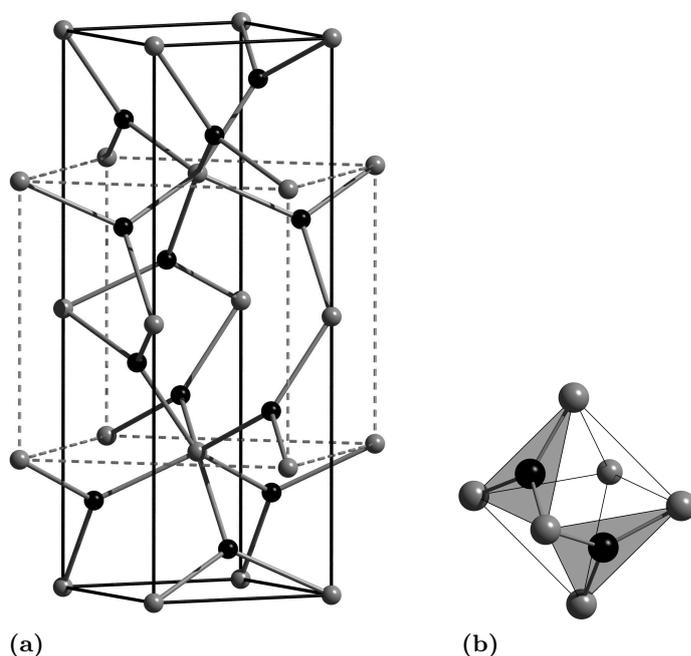


**Abb. 5.5:** Kristallstruktur von Tenorit ( $\text{CuO}$ ), dunkle/helle Kugeln: Kupfer-/Sauerstoffatome, schwarze Linien: Elementarzelle

#### 5.1.4 Kristallstrukturen von Kupfersulfiden

##### Kupfer(I)-sulfid

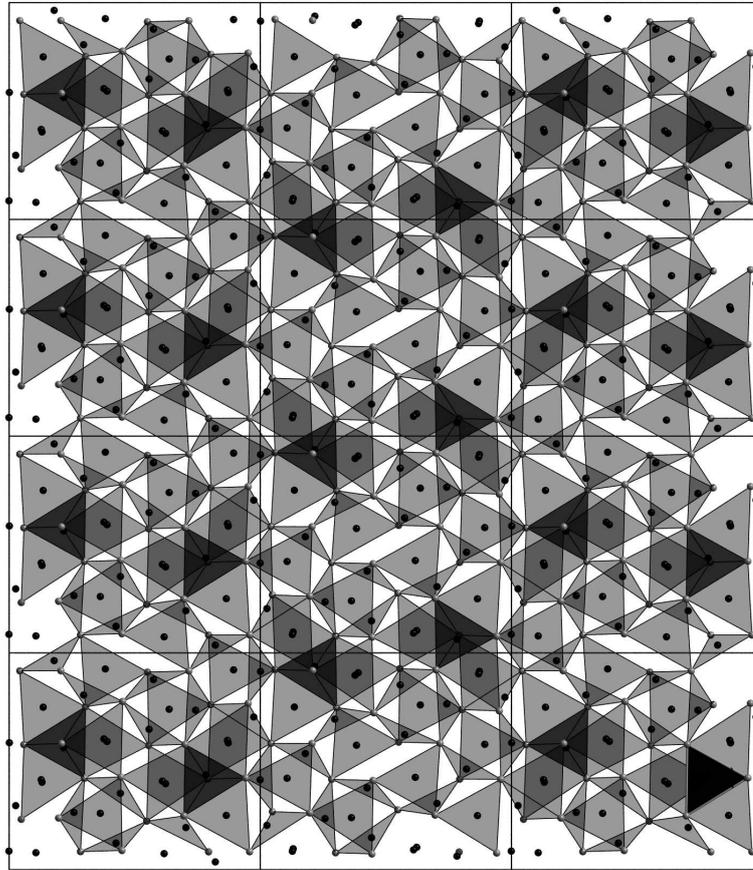
Neben Kupfer(I)-sulfid ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) gibt es eine Vielzahl weiterer zum Teil nicht-stöchiometrischer Kupfersulfide, deren Zusammensetzung zwischen  $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  variiert. Allen diesen Kupfersulfide liegt jedoch eine annähernd kubisch oder hexagonal dichteste Packung von Schwefelatomen mit S-S-Abständen von 0,38 nm bis 0,42 nm zugrunde,<sup>101</sup> wobei Verbindungen mit geringem Kupfergehalt eine Tendenz zur kubischen Struktur zeigen. Die Kupferatome bevorzugen eine Koordination mit drei Schwefelatomen, die jedoch meist nicht ideal trigonal-planar ist, sondern eher einer (3 + 1)-Koordination eines weit aus der Tetraedermite in Richtung einer Seite verschobenen Kupferatoms entspricht. In dieser Gruppe an Kupfersulfiden besitzt eine tetragonale, oberhalb von 2 kbar stabile Hochdruckmodifikation von  $\text{Cu}_2\text{S}$ , eine idealtypische Struktur aus einer fast perfekten kubisch-dichtesten Packung aus Schwefelatomen und exakt trigonal-planar koordinierten Kupferatomen (Abb. 5.6a).<sup>102</sup> Diese weist ein typisches Strukturelement, welches aus einem  $\text{S}_6$ -Oktaeder besteht, bei dem zwei miteinander eckenverknüpfte Dreiecksflächen jeweils ein Kupferatom enthalten, auf (Abb. 5.6b). Dieses Strukturelement wird auch in den meisten kupferreicheren Sulfiden gefunden, teilweise jedoch mit deutlichen Abweichungen von



**Abb. 5.6:** (a) Kristallstruktur einer Hochdruckmodifikation von  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit Andeutung der quasi-fcc-Zelle des Schwefelgitters, dunkle/helle Kugeln: Kupfer-/Schwefelatome, schwarze Linien: Tetragonale Elementarzelle, (b) oktaedrisches  $\text{Cu}_2\text{S}_6$ -Strukturmotiv, dunkle/helle Kugeln: Kupfer-/Schwefelatome

der trigonal-planaren Umgebung der Kupferatome.<sup>101</sup> Die hierdurch erfolgende Symmetrierniedrigung führt zusammen mit der Nichtstöchiometrie zu einer Vielzahl unterschiedlicher Kristallstrukturen mit langreichweitigen Überstrukturen der Kupferatome und somit auch sehr großen Elementarzellen.<sup>101,103</sup> Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) besitzt beispielsweise eine monokline Elementarzelle, in welcher die Schwefelatome eine annähernd hexagonal dichteste Packung einnehmen.<sup>103</sup> Innerhalb dieser sind drei- und vierfach koordinierte Kupferatome auf komplizierte Weise verteilt. Bei Betrachtung der quasi-hexagonalen (0001)-Ebenen des Schwefelgitters kann eine streifenförmige Überstruktur aus Kupferatomen festgestellt werden (Abb. 5.7).

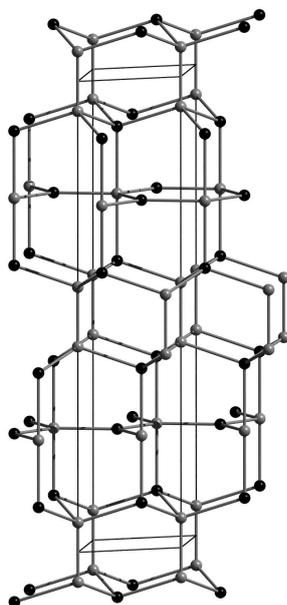
Bei erhöhten Temperaturen führt die gestiegene Mobilität der Kupferatome zu einer Aufhebung der langreichweitigen Überstrukturen und zu einer Phasenumwandlung zu hochsymmetrischen fcc- bzw. hcp-Gittern, bei denen nur noch die Positionen der Schwefelatome festgelegt sind, wohingegen die Cu-Atome schnell zwischen gleichwertigen Plätzen fluktuieren.<sup>104,105</sup> Unter diesen Bedingungen sind Kupfersulfide ausgesprochen gute Ionenleiter.



**Abb. 5.7:** Kristallstruktur von Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Blick entlang der  $c$ -Achse auf eine quasi-hexagonale Schwefelschicht. Trigonale Einheiten innerhalb der obersten Schicht sind grau, verzerrt tetraedrische Einheiten sind schwarz dargestellt, dunkle/helle Kugeln: Kupfer-/Schwefelatome, schwarze Linien: Elementarzelle

### Kupfer(II)-sulfid

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Kupfer(II)-Lösungen fällt schwarzblauer, metallisch glänzender Covellin ( $\text{CuS}$ ) aus. Dieses bildet hexagonale Kristalle, die aus Monosulfid- und Disulfidionen sowie drei- und vierfach koordinierten Cu-Ionen aufgebaut sind.<sup>106</sup> Diese sind aus einem entlang der  $c$ -Achse gestreckten hcp-Untergitter von Monosulfidionen und einem hexagonal-primitiven Untergitter aus parallel zur  $c$ -Achse orientierten Disulfidionen aufgebaut, so dass jeweils hexagonale Mono- und Disulfidionenschichten mit einer Stapelfolge  $A_S C_{S_2} B_S C_{S_2}$  alternieren (Abb. 5.8). Die Kupferionen liegen zu einem Drittel trigonal-planar koordiniert in den Monosulfidschichten und zu zwei Dritteln in der Hälfte der Tetraederlücken



**Abb. 5.8:** Kristallstruktur von Covellin (CuS), helle/dunkle Kugeln: Kupfer-/Schwefelatome, schwarze Linien: Elementarzelle

zwischen den Mono- und Disulfidionenschichten. Innerhalb der trigonalplanaren Einheiten beträgt die Cu–S-Bindungslänge 0,219 nm, in den leicht gestreckten Tetraedern bei 0,233 nm zu den Monosulfidionen bzw. 0,230 nm zu den Disulfidionen. Die Disulfidionen weisen eine S–S-Bindungslänge von 0,207 nm auf, der kürzeste nichtbindende S–S-Abstand beträgt 0,376 nm.

Neben Covellin gibt es noch weitere kupferreichere kristalline Kupfersulfide bis hin zu einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ , die ebenfalls Mono- und Disulfidionen enthalten,<sup>107,108</sup> weshalb meist eine gemischtvalente Zusammensetzung gemäß der Formel  $(\text{Cu}^+)_2(\text{Cu}^{2+})(\text{S}^{2-})(\text{S}_2)^{2-}$  angegeben wird. Jedoch legen Untersuchungen mit Röntgenabsorptions-<sup>109</sup> und Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>110</sup> nahe, dass überhaupt keines der stabilen Kupfersulfide Cu(II)-Ionen enthält, was streng formal den Zusammensetzungen  $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}^-)(\text{S}_2)^{2-}$  und  $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}^{2-})(\text{S}_2)^-$  für CuS entspricht. Dieser Sachverhalt ist zwar weiterhin Gegenstand kontroverser Diskussionen,<sup>111,112</sup> jedoch wird die Annahme von  $\text{S}_2^-$ -Ionen anstelle von  $\text{S}_2^{2-}$ -Ionen sowohl in  $\text{CuS}_2$  wie auch in CuS durch den deutlich verkürzten S–S-Bindungsabstand im Vergleich zu klassischen Disulfiden (z.B.  $\text{FeS}_2$ , 0,218 nm) unterstützt.<sup>112</sup>

## 5.2 Das Element Gold<sup>94,95</sup>

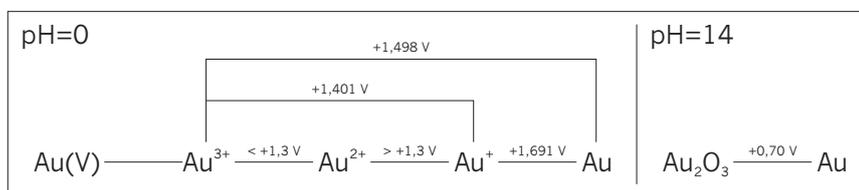
Gold (Elementsymbol Au, lat. *aurum*) hat die Ordnungszahl 79, die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  und ist das schwerste natürlich vorkom-

mende Element der Münzmetalle. Es kommt in nur einem einzigen Nuklid ( $^{197}_{79}\text{Au}$ ) mit einem Masseanteil von  $4 \cdot 10^{-7} \%$  an der Erdkruste vor. Es kommt überwiegend in gediegener Form, meist zusammen mit sulfidischen Erzen unedlerer Metalle, z.B. Pyrit, vor, jedoch gibt es auch einige geringe Vorkommen von Goldtelluriden. Auch Meerwasser enthält in geringen Konzentrationen Goldionen, bis zu  $0,01 \text{ mg/m}^3$ , jedoch existieren bisher keine wirtschaftlichen Verfahren für deren Gewinnung. Größere Funde von gediegenem Gold in Form von *Nuggets* sind ausgesprochen selten, auch sekundäre Vorkommen in Flußsedimenten sind durch das Verfahren der *Goldwäsche* nahezu vollständig ausgebeutet. Daher erfolgt heutzutage die Goldgewinnung meist aus Gesteinen, die einen Goldanteil von ca. 25 ppm aufweisen. Aus dem zerkleinerten Gestein wird das Gold entweder durch *Amalgambildung* und anschließendes Abdestillieren von Quecksilber oder durch *Cyanidlauge* abgetrennt. Bei letzterer wird das goldhaltige zermahlene Gestein an Luft mit einer Cyanidlösung versetzt, durch Oxidation mit Luftsauerstoff und Komplexbildung durch Cyanid werden Gold und eventuell noch weitere Edelmetalle in Lösung gebracht, vom Gestein abgetrennt und anschließend mit Zinkstaub zum Metall reduziert. Die weitere Aufbereitung erfolgt entweder elektrochemisch oder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Elementares Gold hebt sich, ähnlich wie Kupfer und Cäsium, mit seiner gelblichen Färbung deutlich von anderen Metallen, die eine grau bis silber-weiße Färbung aufweisen, ab. Es ist ein sehr weiches und ausgesprochen duktiles Metall, welches zu nur 100 nm dicken Folien (*Blattgold*) ausgeschlagen werden kann. Seine Dichte von  $19,32 \text{ g/cm}^3$  ist vergleichsweise hoch, es schmilzt bei  $1064,4 \text{ }^\circ\text{C}$  und siedet bei  $2660 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gold kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $0,408 \text{ nm}$ , der dichteste Au–Au-Abstand beträgt hierin  $0,288 \text{ nm}$ . Dieser ist nahezu identisch mit dem Atomdurchmesser von metallischem Silber, was eine Folge der Lanthanidenkontraktion und relativistischer Effekte ist. Neben seiner Anwendung als Schmuckmetall und Wertanlage wird es auch in der Elektronikindustrie für nichtkorrodierende Kontakte sowie in wärmerreflektierenden Beschichtungen eingesetzt. Auch wird es häufig mit anderen Metallen legiert, beispielsweise um eine höhere Härte oder eine andere Färbung zu erzielen.

In Verbindungen tritt Gold überwiegend in den Oxidationsstufen +I und +III auf, in seltenen Fällen auch in +V ( $\text{AuF}_5$ ). Daneben tritt Gold auch in Form eines halogenid-ähnlichen *Aurid*-Ions mit der ungewöhnlichen Oxidationsstufe –I auf, z.B. in der salzartigen Verbindung  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  oder als solvatisiertes  $\text{Au}^-$ -Ion in flüssigem Ammoniak. Die hohe Stabilität des Aurid-Ions mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  wird durch die starke energetische Absenkung des 6s-Orbitals durch relativistische Effekte erklärt. In wässriger Umgebung sind Au(I,III)-Kationen nur in Verbindungen mit starken Komplexliganden z.B. als  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  oder  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

stabil und wirken stets als starke Oxidationsmittel mit entsprechend hohen Standardreduktionspotentialen (Abb. 5.9) Gold wird weder von Luft noch



**Abb. 5.9:** Standardreduktionspotentiale von Gold in wässriger Umgebung<sup>94 \*</sup>

den meisten oxidierenden Säuren angegriffen, lediglich in *Königswasser*, einem (1:3)-Gemisch aus Salpeter- und Salzsäure, löst es sich unter Bildung von  $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ -Ionen. In alkalischer Lösung ist Gold etwas weniger stabil und kann in Gegenwart geeigneter Komplexliganden wie  $\text{CN}^-$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  zu Au(I)-Komplexen oxidiert werden. Das einzige bekannte Goldoxid hat die Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{O}_3$  und kristallisiert in einer komplizierten Struktur mit quadratisch planaren  $\text{AuO}_4$ -Einheiten.<sup>113</sup> Die zwei Goldsulfide  $\text{Au}_2\text{S}$  und  $\text{Au}_2\text{S}_3$  können durch Einleitung von Schwefelwasserstoff aus Au(I)- bzw. Au(III)-Lösungen ausgefällt werden. Während  $\text{Au}_2\text{S}$  in einer Struktur des Cuprit-Typs (Abschnitt 5.1.3) mit einer Gitterkonstante von 0,502 nm kristallisiert, hat  $\text{Au}_2\text{S}_3$  vermutlich eine amorphe Struktur. In Gegenwart von  $\text{HS}^-$ -Ionen weist  $\text{Au}_2\text{S}$  eine geringe Löslichkeit in Form von  $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ -Komplexen auf, wodurch auch die häufig beobachtete Bildung gemeinsamer Lagerstätten von elementarem Gold und sulfidischen Erzen anderer Metalle erklärt wird.<sup>114</sup>

### 5.3 Das Element Schwefel<sup>94,95</sup>

Schwefel (Elementsymbol S, lat *sulfur*) hat die Ordnungszahl 16, die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$  und gehört zu den *Chalkogeniden*, welche die 16. Gruppe der Periodensystems bilden. Es existieren vier natürliche Isotope, von denen  $^{32}_{16}\text{S}$  das mit Abstand häufigste (95,02 %), gefolgt von  $^{34}_{16}\text{S}$  (4,21 %),  $^{33}_{16}\text{S}$  (0,75 %) und  $^{36}_{16}\text{S}$  (0,02 %), ist. Schwefel steht mit einem Anteil von 0,048 % in der Erdkruste an sechszehnter Stelle der Elementhäufigkeit und tritt aufgrund seiner großen Zahl stabiler Oxidationsstufen in einer Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen auf. Die kommerziell wichtigsten Schwefelvorkommen sind biogene elementare Vorkommen im Deckgestein von Salzstöcken, Schwefelwasserstoff und andere schwefelorganische Verbindungen in Erdöl und Erdgas sowie sulfidische Schwermetallerze.

\*Einen Zusammenhang zwischen den Standardreduktionspotentialen verschiedener Redox-Übergänge wird über die Wegunabhängigkeit der freien Enthalpie der entsprechenden Prozesse gemäß der Gleichung  $\Delta G = -zFE$  hergestellt

Elementare Schwefelvorkommen vulkanischen Ursprungs sind hingegen nur von geringer Bedeutung. Elementare Schwefelvorkommen werden nach dem *Frasch-Verfahren* abgebaut, bei dem der Schwefel in der Lagerstätte mit überhitztem Wasserdampf geschmolzen und mit Hilfe von Druckluft zutage gefördert wird. Mit dem *Claus-Verfahren* kann elementarer Schwefel durch eine Synproportionierung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , welches als Röstgas bei der Raffination sulfidischer Schwermetallerze entsteht, gewonnen werden.

Der größte Teil des so gewonnenen Schwefels dient zur Herstellung von Schwefelsäure, die wiederum insbesondere als Grundstoff für Düngemittel (Ammoniumsulfat), zum Aufschließen von Erzen, als Elektrolyt in zahlreichen industriellen Anwendungen (z.B. in der Galvanik) sowie als Reagenz bei der Herstellung von Pharmazeutika verwendet wird. Andere wichtige Anwendungen finden z.B. schwefelige Säure als Bleichmittel und Konservierungsstoff, elementarer Schwefel für Explosivstoffe und zur Vulkanisierung von Kautschuk, Thiosulfate als Fixiersalz in der klassischen (und hochwertigeren) Photographie.

Aufgrund seiner Vielzahl stabiler Oxidationsstufen zwischen  $-II$  und  $+IV$  und der hohen Stabilität homonuklearer Bindungen, gibt es eine schier unermessliche Vielzahl stabiler Schwefelverbindungen. Allein elementarer Schwefel bildet neben der bei Raumtemperatur stabilen  $\alpha$ -Modifikation, die aus  $\text{S}_8$ -Ringen besteht, zahlreiche allotrope Modifikationen in Form von Ringen mit ( $\text{S}_6$ - $\text{S}_{20}$ ) und Ketten, die in Abhängigkeit von der Temperatur Kettenlängen von zwei bis zwölf (gasförmiger Schwefel) bzw. in der kondensierten Phase von mehr als 200.000 S-Atome enthalten können.<sup>115</sup>

In wässrigem Milieu kann Schwefel zu Sulfid-Ionen bzw. Schwefelwasserstoff, Disulfiden sowie kettenförmigen Polysulfiden reduziert werden, die positiven Oxidationsstufen liegen vor allem in Form von Thiooxo- und Oxoanionen (z.B. Thiosulfat, Sulfat, Sulfit) bzw. ihrer konjugierten Säuren vor.

# Kapitel 6

## Stand der Forschung

### 6.1 Untersuchungen zum System Au(1 1 1)–S

Untersuchungen zum Verhalten von Schwefel auf Au(1 1 1)-Oberflächen zeigen, dass dieses prinzipiell im UHV wie auch unter elektrochemischen Bedingungen in hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten ähnlich ist.<sup>88,116–127</sup> Es konnten identische Adsorbatstrukturen beobachtet werden, wobei eine Potentialerhöhung im elektrochemischen System scheinbar die gleichen Auswirkungen wie eine Erhöhung der Schwefel-Dosis unter UHV-Bedingungen hat. Bei sehr niedrigen S-Bedeckungen wird zunächst die Herringbone-Rekonstruktion der Au(1 1 1)-Oberfläche aufgehoben und es bildet sich eine sehr mobile Adsorbatschicht. Beim Erreichen eines Schwefelbedeckungsgrades von  $\Theta_S = 1/3$  ML wird eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur gebildet, die mittels EC-STM nachgewiesen werden kann.<sup>84,88,92,120,122–124,126,127</sup> Unter UHV-Bedingungen gelang der Nachweis nur mit LEED, nicht jedoch mit STM, was von Biener et al. auf eine sehr hohe Mobilität von Defekten in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zurückgeführt wird.<sup>117,118</sup> Zusätzlich zu dieser bekannten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur wurde in einer neueren UHV-Studie bei einem etwas geringeren Schwefelbedeckungsgrad von  $\Theta_S = 0,25$  ML eine  $(5 \times 5)$ -Struktur aus lokalen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen gefunden.<sup>128</sup> Bei weiterer Potentialerhöhung bzw. S-Dosierung findet ein Phasenübergang zu einer komplizierten rhombischen Struktur statt, für die erst in neueren UHV-Untersuchungen eine Elementarzelle angegeben wurde, die gut mit der im Rahmen dieser Arbeit für das elektrochemische System bestimmten Elementarzelle der gleichen Phase übereinstimmt.<sup>88,117,128</sup> Diese Struktur besteht aus ringförmigen Einheiten, die in früheren Untersuchungen<sup>120,122–124,126,127</sup> stets als  $S_8$ -Moleküle interpretiert wurden, obwohl diese einen interatomaren Abstand von ca. 0,30 nm aufweisen, der stark von den typischen kovalenten S–S-Bindungslängen, die 0,206 nm in  $S_8$  und 0,20 – 0,21 nm in Polysulfiden betragen<sup>115,129,130</sup>, abweicht. Dennoch wurde auch bei der Interpretation von XPS-Messungen, die sowohl nach einer S-

Dosierung im UHV<sup>116</sup> als auch nach einem Proben transfer aus einem hydrogensulfidhaltigen Elektroyten<sup>127</sup> durchgeführt wurden, nicht die Entstehung eines Goldsulfides in Betracht gezogen, sondern angenommen, dass eine steigende S-Bedeckung mit einer Schwächung der Au–S-Wechselwirkung und der Bildung von S–S-Bindungen einhergeht. An Goldsulfid-Nanopartikeln durchgeführte XPS-Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass sich anhand von XPS-Bindungsenergien nicht zwischen Goldsulfiden und elementarem Gold bzw. Schwefel unterscheiden lässt, was auf die ausgesprochen kovalente Natur der Au–S-Bindung zurückgeführt wird.<sup>131</sup> Zusätzlich zu den oben genannten Adsorbatphasen wurden unter elektrochemischen Bedingungen einige in geringen Anteilen auftretende weitere Strukturen anderen Schwefel-Oligomere, wie S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub>, zugeordnet.<sup>125,127</sup> Erst in einer neueren UHV-STM-Studie wurde die Interpretation der ringförmigen Adsorbate als S<sub>8</sub>-Moleküle angezweifelt, weil bei Erhöhung des Schwefel-Bedeckungsgrades gleichzeitig mit dem Entstehen der rhombischen Phase ein Ätzprozess der Au(111)-Oberfläche beobachtet wurde.<sup>117</sup> Dementsprechend wurde die Bildung eines zweidimensionalen AuS-Films anstelle von S<sub>8</sub>-Molekülen vorgeschlagen, für den durch theoretische Berechnungen ein sehr präzises Strukturmodell eines gemischtvalenten Au(I,II,III)-sulfids abgeleitet wurde.<sup>132</sup> Dieses konnte in späteren NIXSW-Messungen (*normal incidence X-ray standing wave*) qualitativ bestätigt werden.<sup>128</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden in den hier vorliegenden EC-STM-Untersuchungen gemacht, die zu entsprechend analogen Schlüssen für das elektrochemische System führen.<sup>88</sup> Als Reaktion hierauf wurde von Lustemberg et al. ein konkurrierendes Strukturmodell eines S<sub>8</sub>-Oligomers vorgeschlagen, dem jedoch eine kommensurable ( $3 \times 2\sqrt{3}$ )-Einheitszelle zugrunde liegt, die im Widerspruch zu allen vorherigen Untersuchungen steht.<sup>133</sup>

## 6.2 Untersuchungen zum System Au(100)–S

Im Gegensatz zur Au(111)-Oberfläche ist die Adsorption von Schwefel auf Au(100)-Oberflächen bisher nur wenig untersucht worden. Nur unter UHV-Bedingungen wurde bisher die Bildung einer geordneten Adsorbatphase anhand von LEED-Untersuchungen beschrieben. Hierbei wurde ein thermisch induzierter Übergang von einer Au(100)-(1 × 1)-SH- zu einer Au(100)-(2 × 2)-S-Phase unter Freisetzung von H<sub>2</sub>S festgestellt.<sup>134</sup> Theoretische Studien zeigen ferner, dass die Wechselwirkung zwischen der Au(100)-Oberfläche und adsorbierten Schwefelatomen relativ stark ist, die Goldatome die einen von einem Schwefelatom besetzten vierfach Muldenplatz bilden zeigen eine deutliche laterale Verschiebung mit dem Ziel eines Abbaus der durch die adsorbierten Schwefelatome induzierten Druckspannung.<sup>135</sup> Unter elektrochemischen Bedingungen ist die Wechselwirkung von Au(100)-Elektroden mit Hydrogensulfid-Ionen bisher nicht beschrieben worden, jedoch gibt es

umfangreiche Studien zum Verhalten der höheren Homologen - Selen und Tellur - auf Au(100)-Oberflächen.<sup>136-138</sup> Hierbei konnte in beiden Fällen bei steigendem Bedeckungsgrad ein Übergang von einer  $p(2 \times 2)$ - zu einer  $c(2 \times \sqrt{10})$ -Adsorbatphase beobachtet werden.<sup>137</sup> Bei noch höheren Bedeckungsgraden wurde im Fall von Selen die Bildung einer  $c(2 \times 2)$ - und einer  $(3 \times \sqrt{10})$ -Phase aus  $\text{Se}_8$ -Strukturelementen beobachtet,<sup>136,137</sup> wohingegen für Tellur die Bildung einer  $c(2 \times 4)$ - bzw.  $c(\sqrt{2} \times \sqrt{5})$ -Phase festgestellt wurde.<sup>138</sup>

## 6.3 Unterpotentialabscheidung von Kupfer

### 6.3.1 Au(100)-Elektroden

Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(100)-Elektroden aus schwefelsauren Lösungen ist bereits umfassend untersucht worden.<sup>53</sup> In diesem System tritt ein einzelner upd-Prozess auf, der zur Abscheidung einer vollständigen Cu-Monolage führt. Für diese wurde in EC-STM<sup>139</sup> und EC-AFM<sup>140</sup> Untersuchungen eine pseudomorphe  $(1 \times 1)$ -Struktur beobachtet, in der die Cu-Atome höchstwahrscheinlich vierfach Muldenplätze besetzen, was durch XSW<sup>141</sup> und XRSD<sup>142</sup> Messungen bestätigt wird. Aufgrund eines Ladungstransfers zwischen den abgeschiedenen Cu-Atomen und der Au(100)-Oberfläche soll die Oxidationszahl der Cu-Atome nahezu +1 betragen, trotz des Transfers von zwei Elektronen je Cu-Atom bei der Abscheidung.<sup>143,144</sup> Die in frühen EC-STM<sup>85,145</sup> Untersuchungen beobachteten quasi-hexagonalen Strukturen konnten in späteren Untersuchungen<sup>139</sup> auf eine Verunreinigung des Elektrolyten mit Chlorid-Ionen, die von der in diesen Untersuchungen benutzten SCE-Referenzelektrode verursacht wurde, zurückgeführt werden.

### 6.3.2 Au(111)-Elektroden

Noch intensiver ist die Cu-Unterpotentialabscheidung auf Au(111)-Elektroden untersucht worden, was insbesondere an dem starken Einfluss von Anionen auf die dabei gebildeten Oberflächenstrukturen liegt.<sup>53</sup> In schwefelsauren Elektrolyten treten zwei upd-Prozesse auf, wobei der erste upd-Schritt zur Ausbildung einer Koadsorbatphase von  $2/3$  ML Cu und  $1/3$  ML Sulfat führt.<sup>146-148</sup> Hierbei bilden die Kupferatome eine regelmäßige  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Fehlstellenstruktur, die durch in diesen Fehlstellen koadsorbierte Sulfat-Ionen stabilisiert wird. In einem zweiten upd-Schritt wird die Cu-Submonolage zu einer pseudomorphen Monolage vervollständigt, auf der jedoch weiterhin koadsorbierte Sulfat-Ionen eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bilden.<sup>146</sup> Durch die Anwesenheit anderer Anionen (X), insbesondere von Halogeniden, wird die Cu-Unterpotentialabscheidung erheblich beeinflusst, und es werden Cu-X-Koadsorbatphasen mit völlig anderen Strukturen und

Bedeckungsgraden gebildet. Beispielsweise hat bereits die Anwesenheit geringer Mengen Chlorid ( $< 10^{-5}$  M) einen signifikanten Einfluss auf die Form der zyklischen Voltammogramme, außerdem kommt zur Ausbildung einer Cu-Cl-Koadsorbatphase mit einer  $(5 \times 5)$ -Struktur.<sup>53</sup>

## 6.4 Wachstum von dünnen Kupferoxidfilmen

### 6.4.1 Untersuchungen unter UHV-Bedingungen

Aufgrund der Bedeutung von Kupferoberflächen in der heterogenen Katalyse, z.B. für die Methanolsynthese oder Wassergas-Shift-Reaktion, werden weiterhin zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt, die hier nur in einem begrenzten Umfang wiedergegeben werden können. In einer frühen LEED-Untersuchungen zur Sauerstoff-Adsorption auf Cu(100) wurde die Bildung einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur bei geringer Dosierung bzw. einer  $c(2 \times 4)R45^\circ$ -Struktur bei höher Sauerstoffdosierung beschrieben.<sup>149</sup> In späteren Arbeiten wurde hingegen die Bildung einer  $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ -Struktur bei hohen Sauerstoffdosierungen beobachtet.<sup>150</sup> Für diese Kupferoxidfilme wurde eine Vielzahl verschiedener, sich häufig widersprechender Strukturmodelle entwickelt, die in einem Übersichtsartikel zusammengefasst sind.<sup>151</sup> In neueren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die  $c(2 \times 2)$ -Struktur nur bei geringer Sauerstoffdosierung und bei Temperaturen unterhalb von 300 K gebildet wird und die  $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ -O-Struktur tatsächlich als eine Art *missing-row*-Rekonstruktionsphase der  $c(2 \times 2)$ -Struktur aufzufassen ist.<sup>152-156</sup>

### 6.4.2 Elektrochemische Untersuchungen

In sauren Elektrolyten wurde, ähnlich wie unter UHV-Bedingungen, die Bildung einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur, in der Sauerstoff oder Hydroxid-Ionen vierfach Muldenplätze besetzen, beschrieben.<sup>157</sup> Da jedoch Kupfer(I)-oxid in sauren Lösungen thermodynamisch nicht stabil ist,<sup>98</sup> kann diese Struktur nicht als dünner  $\text{Cu}_2\text{O}$  Film interpretiert werden, sondern eher als klassische Adsorbatphase.<sup>157</sup> In alkalischeren Elektrolyten wurde hingegen die Bildung einer Struktur mit quadratischer Symmetrie aber einer zum Cu(100)-Substrat höherkommensurablen Gitterkonstante von ca. 0,43 nm beobachtet.<sup>158</sup> Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten wird diese Struktur ausgehend von der Volumenstruktur als sauerstoffterminierte  $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ -Oberfläche interpretiert. Aufgrund von XPS-<sup>159</sup> und SERS-Untersuchungen<sup>160</sup> (*surface enhanced raman spectroscopy*) wurde ferner die Bildung einer sogenannten *Duplex*-Schicht, welche aus Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxiden mit der Schichtenfolge  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  besteht, für die Elektrooxidation von Kupferlektroden in alkalischen Elektrolyten vorgeschlagen. In einer Vielzahl an STM-Untersuchungen an Cu(100) und Cu(111) von Maurice und Strehlow wurden die beobachteten Oxidstrukturen auf diesen

Duplex-Film zurückgeführt, zusätzlich konnte auch eine Verkippung der  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{hkl})$ -Ebenen gegenüber den darunterliegenden  $\text{Cu}(\text{hkl})$ -Ebenen beobachtet werden.<sup>161–168</sup> Ferner wird dort die Bildung einer geordneten aus zickzack-förmigen Ketten bestehenden Adsorbatstruktur aus Hydroxidionen beschrieben, welche eine rechteckige Elementarzelle mit den Gitterkonstanten 0,53 nm und 0,76 nm besitzt.<sup>165</sup>

## 6.5 Wachstum von dünnen Kupfersulfidfilmen

### 6.5.1 Untersuchungen unter UHV-Bedingungen

Die Wechselwirkung von  $\text{Cu}(100)$ -Oberflächen mit Schwefel wurde intensiv unter UHV-Bedingungen untersucht. Dabei ist die Bildung einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur mit einem Schwefelbedeckungsgrad von  $\Theta_S = 0,25$  ML in einer Vielzahl von Untersuchungen beschrieben worden,<sup>169–173</sup> wohingegen die in einer Untersuchung vorgeschlagene zusätzliche  $c(2 \times 2)$ -Struktur<sup>174</sup> in keiner weiteren Studie bestätigt werden konnte. Bezüglich der  $p(2 \times 2)$ -Struktur wird allgemein von einer Besetzung von vierfach Muldenplätzen ausgegangen, wobei die Kupferatome um einen solchen Muldeplatz um ca. 0,003 nm aus ihrer Gleichgewichtslage heraus relaxieren.<sup>173,175</sup> Eine weitere stabile Schwefel-Adsorbatphase wird nach dem Tempern von ca. 0,5 ML Schwefel auf  $\text{Cu}(100)$ -Oberflächen gebildet.<sup>176,177</sup> Diese hat eine  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ -Einheitszelle und einen Schwefelbedeckungsgrad von 0,47 ML, was 8 S- auf 17 Cu-Atomen entspricht.<sup>176–178</sup>

Auf  $\text{Cu}(111)$ -Oberflächen ist die Bildung einer  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur für die Schwefeladsorption charakteristisch, nur bei äußerst niedrigen Schwefel-Dosierungen wird die Bildung einer komplizierten  $\left(\frac{4}{1} \frac{1}{4}\right)$ -S-Struktur beobachtet.<sup>179</sup> Unter bestimmten Bedingungen konnte jedoch zusätzlich die Bildung einer rechteckigen pseudo-(100)-artigen adsorbatinduzierten Rekonstruktionsphase beobachtet werden, bei der die Cu-Cu-Abstände in der obersten Lage auf ca. 0,26 und 0,29 nm aufgeweitet werden und Schwefelatome jeden zweiten der so gebildeten vierfach Muldenplatz besetzen.<sup>180</sup> Somit wird in Bezug zur rekonstruierten Cu-Oberfläche eine  $c(2 \times 2)$ -S-Struktur gebildet, die kein Äquivalent auf der  $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche aufweist. Als treibende Kraft für die Rekonstruktion der  $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche wird in diesem Fall die hohe Affinität von Schwefel zu vierfach Muldenplätzen angenommen.

### 6.5.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die Adsorption von Hydrogensulfidionen auf  $\text{Cu}(100)$ -Elektroden wurde in der eigenen Gruppe umfassend mit EC-STM untersucht.<sup>181,182</sup> Hierbei wurde bei sehr niedrigen Potentialen die Bildung einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet. Bei höheren Potentialen nimmt die Tendenz zum Besetzen weiterer vierfach Muldenplätze zu, jedoch kann infolge der damit verbundenen Druck-

spannung keine  $c(2 \times 2)$ -Struktur gebildet werden, anstelle dessen erfolgt die Bildung einer  $c(2 \times 6)$ - und einer  $c(2 \times 4)$ -Struktur. Bei sehr hohen Potentialen wird ähnlich wie für Cu(1 1 1)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen<sup>180</sup> die Bildung einer adsorbatinduzierten Rekonstruktionsphase beobachtet, bei der die oberste Cu-Lage deutlich expandiert und bezüglich dieser die adsorbierten Schwefelatome eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur bilden.

### 6.5.3 Kupfersulfidfilme auf Au(1 1 1)-Oberflächen

Neben der Wechselwirkung von massiven Kupferelektroden mit Hydrogensulfidionen wurde in der eigenen Gruppe auch intensiv das Verhalten von Cu-modifizierten Au(1 1 1)-Elektroden bei Kontakt mit einem Hydrogensulfidionen haltigen Elektrolyten untersucht.<sup>84,92,183,184</sup> Die dabei beobachteten Strukturen des so gebildeten ultradünnen Kupfersulfidfilms orientieren sich nicht am Substrat, sondern werden durch die attraktive Cu-S-Wechselwirkung und die hohe Affinität von Schwefel zu vierfach Muldenplätzen bestimmt. Allein bei einer anfänglichen Cu-Bedeckung der Au(1 1 1)-Oberfläche mit 0,66 ML konnte bei erhöhten Potentialen die Bildung eines Kupfersulfidfilms mit hexagonaler Symmetrie beobachtet werden. Alle anderen, sowohl bei höheren Cu-Bedeckungsgraden von bis zu 1 ML, wie auch bei niedrigeren Potentialen beobachteten Kupfersulfidfilme weisen stets eine mehr oder minder rechteckige Symmetrie auf, die in einem höher-, eventuell auch inkommensurablen Bezug zur Au(1 1 1)-Oberfläche steht.<sup>183</sup> Bei anfänglichen Cu-Bedeckungsgraden von mehr als einer Monolage konnte hingegen ein Übergang zu Strukturen, die sich von den Volumenverbindungen ableiten, festgestellt werden.<sup>84</sup>

## 6.6 Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (EC-ALE)

Von Stickney wird für die elektrochemische Abscheidung von Verbindungshalbleitern ein Ansatz vorgeschlagen, der die Abscheidung alternierender Monolage zweier Elemente vorsieht. Hierbei handelt es sich überwiegend um Kombinationen der Metalle Zn, Cd, Hg und Pb mit den Nichtmetallen S, Se und Te,<sup>10,185-189</sup> es konnten jedoch auch InAs-Filme hergestellt werden.<sup>9</sup> Für die Herstellung der jeweiligen Monolagen wird der Effekt der Unterpotentialabscheidung genutzt, wobei diese jedoch von Stickney weiter gefasst wird und auch die spezifische Adsorption von Anionen einschließt. Prinzipiell wird bei diesem Verfahren nach dem Abscheiden einer Metallatommonolage der Elektrolyt getauscht und aus dem neuen Elektrolyten das Nichtmetall entweder anodisch (z.B. S aus  $\text{HS}^-$ ) oder kathodisch (z.B. Te aus  $\text{TeO}_2$ ) abgeschieden. Diese Abscheidungs-Elektrolytwechsel-Zyklen können mehrere hundert Male wiederholt werden, wobei jedoch Untersuchungen mit Raster-

kraftmikroskopie an CdTe Filmen Zweifel an der Annahme eines perfekten Lagenwachstums aufkommen lassen.<sup>9,190</sup> Auch Untersuchungen der eigenen Gruppe zur Abscheidung von dünnen CdS-Filmen konnten zeigen, dass trotz alternierender Zyklen aus Metallabscheidung und anschließender Reaktion mit Anionen keineswegs zwingend zu einem perfekten Lagenwachstum kommen muss.<sup>191</sup> Vielmehr können solche Systeme bestrebt sein, gegenüber dem Elektrolyten stets eine gleiche Terminierung der Oberfläche, z.B. mit Anionen, beizubehalten, wodurch die Abscheidung weiterer Metallagen entweder unterbunden wird, bzw. Metallatome in tiefere Lagen des Verbindungsfilms diffundieren.



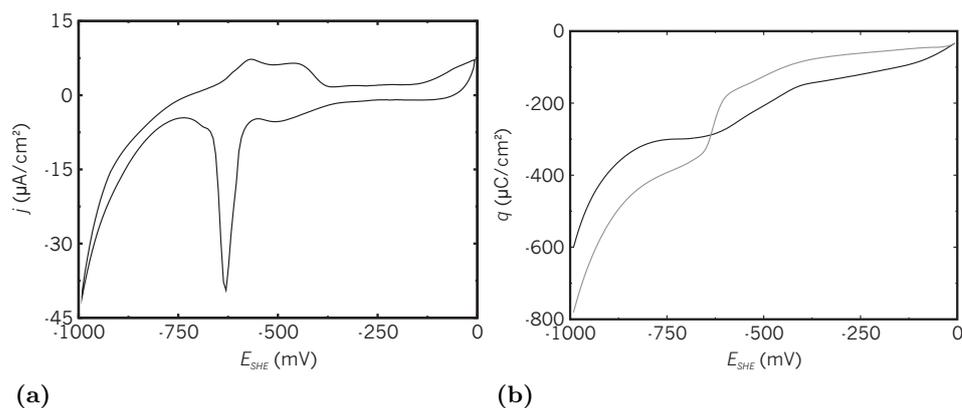
# Kapitel 7

## Au(1 1 1) in alkalischer Sulfidlösung

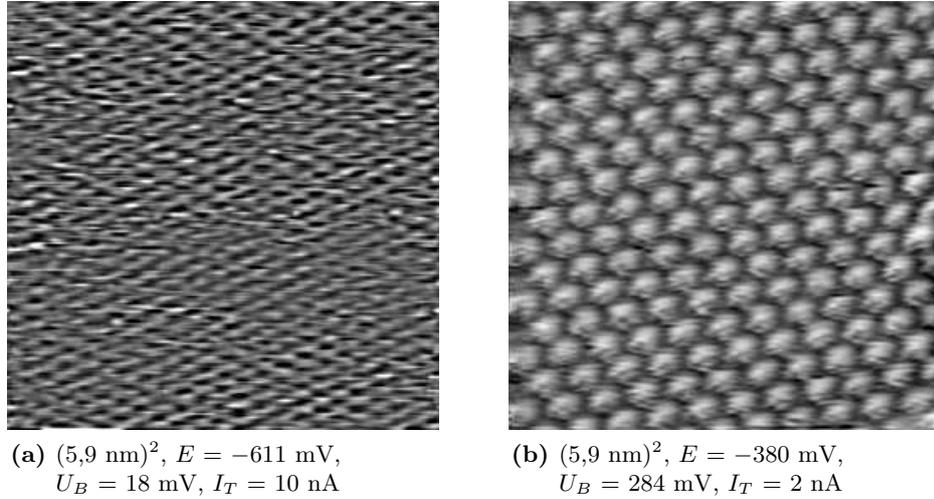
### 7.1 Das System Au(1 1 1) / 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zum Verhalten schwefelbedeckter Au(1 1 1)-Elektrodenoberflächen unter anodischen Potentialbedingungen wurden gegenüber der Literatur und früheren Untersuchungen in der eigenen Gruppe<sup>84,92</sup>, bei einem um eine Einheit verringerten pH-Wert durchgeführt. Um sicherzustellen, dass dies keinen Einfluss auf die Natur der beobachteten Adsorbat-Phasen hat, wurden zunächst Untersuchungen in einem 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten durchgeführt.

Das hierbei für die Au(1 1 1)-Oberfläche in der 0,01 M NaOH + 0,5 mM

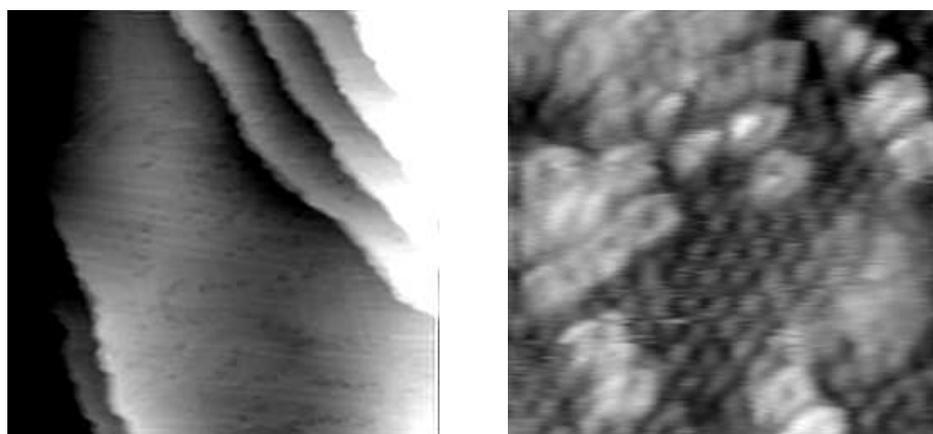


**Abb. 7.1:** (a) Zyklisches Voltammogramm der Au(111)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S,  $dE/dt = 10$  mV/s, (b) Ladungsdiagramm zu (a), graue/schwarze Kurve: anodischer/kathodischer Potentialvorschub



**Abb. 7.2:** (a)  $(1 \times 1)$ -Struktur der unrekonstruierten Au(111)-Oberfläche, (b) Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur

Na<sub>2</sub>S Lösung gemessene zyklische Voltammogramm (Abb. 7.1a) stimmt gut mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen und der Literatur für eine Au(111)-Oberfläche in einem alkalischeren 0,1 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten überein. Charakteristisch ist ein Peakpaar bei  $-620 \text{ mV}$ , welches aus einer scharfen Stromwelle bei kathodischem und einer eher breiten Stromwelle bei anodischem Potentialvorschub besteht. Dieses Peakpaar wird analog zu früheren Untersuchungen einem Phasenübergang adsorbierter Schwefelatome von einer bei niedrigen Potentialen vorliegenden zwei-dimensionalen Gasphase zu einer stationären  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei höheren Potentialen zugeordnet. Dementsprechend zeigen STM-Aufnahmen bei Potentialen unterhalb von  $-600 \text{ mV}$  die  $(1 \times 1)$ -Struktur der unrekonstruierten Au(111)-Oberfläche (Abb. 7.2a) und oberhalb von diesem Potential die typische  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (Abb. 7.2b) der schwefelbedeckten Au(111)-Oberfläche. Gegenüber den Messungen in dem alkalischeren 0,1 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten ist das Potential des Phasenüberganges, aufgrund der pH-Wert Abhängigkeit des der Schwefeladsorption vorgelagerten Sulfid-Hydrogensulfid-Gleichgewichtes, um ca. 50 mV zu anodischen Potentialen verschoben. Der bei dem Phasenübergang gemessene Ladungübertrag (Abb. 7.1b) von  $(180 \pm 20) \mu\text{C}/\text{cm}^2$  weist dabei auf eine vollständige Entladung der in Form der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur adsorbierter Schwefelatome hin. Ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>84</sup> konnte auch in diesem Elektrolyten die Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche bei sehr niedrigen Potentialen im Bereich der Wasserstoffentwicklung nachgewiesen werden (Abb. 7.3a). Bei Potentialen oberhalb von  $-350 \text{ mV}$  werden auch in diesem Fall die charakteristischen ring-



(a)  $(99,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -984 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 818 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$

(b)  $(7,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -281 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 146 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$

**Abb. 7.3:** (a) Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche in Gegenwart von Hydrogensulfid-Ionen, (b) charakteristische ringförmige Adsorbate

förmigen Adsorbate beobachtet (Abb. 7.3b), die im folgenden Abschnitt detailliert untersucht werden und im Gegensatz zur Literatur nicht auf  $S_8$ -Moleküle, sondern auf ein Goldsulfid zurückgeführt werden.

Die in diesem Abschnitt gezeigte Zusammenfassung der charakteristischen Strukturen einer Au(111)-Oberfläche in einem *hydrogensulfidhaltigen* Elektrolyten erlaubt es, diese im Folgenden von den Strukturen einer schwefelbedeckten Au(111)-Oberfläche in einem *hydrogensulfidfreien* Elektrolyten zu unterscheiden.

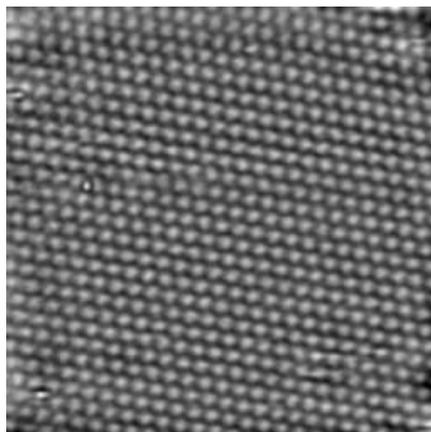
## 7.2 Verhalten S-bedeckter Au(111)-Oberflächen in 0,01 M NaOH

### 7.2.1 Elektrolytwechsel von 0,01 M NaOH + 0,5 mM $Na_2S$ zu 0,01 M NaOH

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass bei Potentialen oberhalb von  $-250 \text{ mV}$  durch die Volumenoxidation von Hydrogensulfid-Ionen aus dem Elektrolyten eine amorphe Phase gebildet wird, welche die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen behindert.<sup>92</sup> Um jedoch das Verhalten schwefelbedeckter Au(111)-Oberflächen bei erhöhten Potentialen, insbesondere in Bezug auf die Natur der ringförmigen, in der Literatur als  $S_8$ -Moleküle interpretierten, Adsorbate studieren zu können, wird für die folgenden Untersuchungen der Elektrolyt nach der Adsorption von 1/3 ML Schwefel gegen eine Hydrogensulfid-Ionen freie 0,01 M NaOH Lösung getauscht. Hierdurch

kann die Bildung amorpher Strukturen bei erhöhten Potentialen vermieden werden, da keine weiteren Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyt für eine Volumenoxidation zur Verfügung stehen.

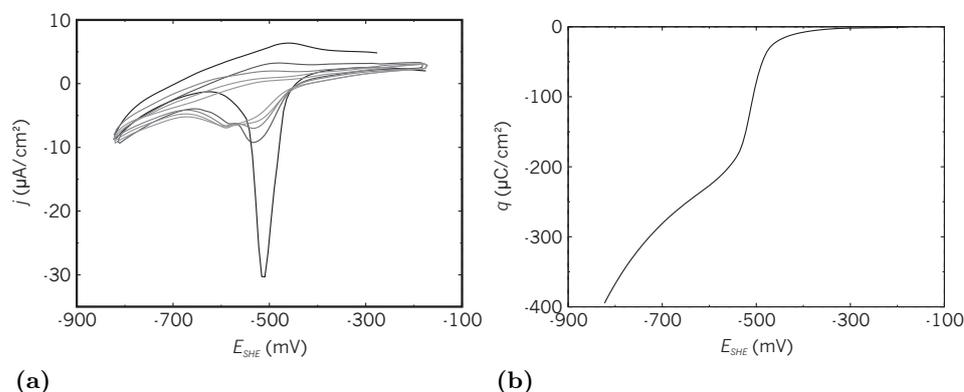
Der Elektrolytwechsel zu einer  $\text{HS}^-$ -Ionen freien 0,01 M NaOH erfolgt nach der Abscheidung von 1/3 ML Schwefel unter Potentialkontrolle bei einem konstanten Potential von  $-300$  mV bezüglich der Pt-Quasireferenz-elektrode. Hierbei steigt gemäß Gleichung 4.1 das Potential der Pt-Quasireferenz-elektrode und damit auch der Arbeitselektrode um  $+220$  mV, wodurch eine Desorption der S-Submonolage von der Au(111)-Oberfläche verhindert wird. Um möglichst alle  $\text{HS}^-$ -Ionen zu entfernen, wird die elektrochemische Zelle mit mindestens 50 ml des neuen Elektrolyten gespült. Dass die auf der Au(111)-Oberfläche abgeschiedene 1/3 ML Schwefel nicht während des Elektrolytwechsels desorbiert kann durch anschließend durchgeführte STM-Aufnahmen bestätigt werden: Diese zeigen weiterhin die charakteristische  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur (Abb. 7.4). Ein weiterer, jedoch destruktiver



**Abb. 7.4:**  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur in  $\text{HS}^-$ -Ionen freier 0,01 M NaOH,  $(12,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -149$  mV,  $U_B = 200$  mV,  $I_T = 1$  nA

Nachweis der S-Submonolage kann durch zyklische Voltammetrie erfolgen. Bei kathodischem Potentialvorschub wird eine, der Desorption von 1/3 ML Schwefel entsprechende, Stromwelle beobachtet, die gegenüber der in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten zu etwas höheren Potentialen verschoben ist (Abb. 7.5a). Die Ladungsmenge dieser Stromwelle ist identisch mit der in Gegenwart von  $\text{HS}^-$ -Ionen gemessenen Ladungsmenge für die Desorption von 1/3 ML Schwefel (Abb. 7.5b). Im darauf folgenden anodischen Rücklauf wird eine verbreiterte, diffuse Stromwelle beobachtet. In den folgenden Potentialzyklen nimmt die Ladungsmenge beider Stromwellen kontinuierlich ab, was auf die quasi unendliche Verdünnung der bei der Desorption gebildeten  $\text{HS}^-$ -Ionen im Elektrolytvolumen zurückzuführen ist.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass trotz des sorgfältigen

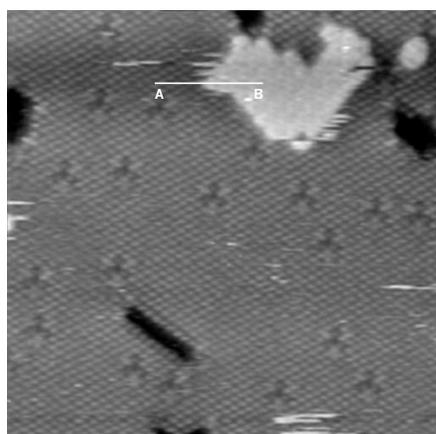


**Abb. 7.5:** (a) Zyklische Voltammogramme der mit 1/3 ML S bedeckten Au(111)-Oberfläche in 0,01 M NaOH,  $dE/dt = 10$  mV/s, (b) Ladungsdiagramm für die Desorption von 1/3 ML S in 0,01 M NaOH

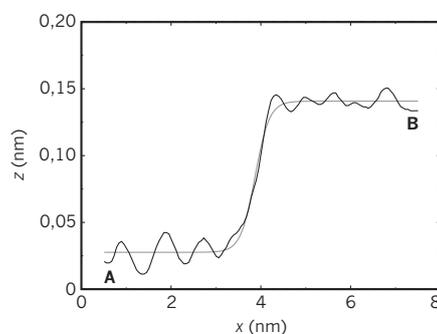
Spülens der elektrochemischen Zelle mit dem neuen Elektrolyt eine geringe Menge Hydrogensulfid-Ionen auch in dem neuen Elektrolyt vorhanden ist. Diese Menge ist jedoch so gering, dass sie keinen offensichtlichen Einfluss, insbesondere in Form der Bildung amorpher Oberflächenstrukturen, auf die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen hat.

### 7.2.2 Oberflächenstrukturen bei anodischen Potentialen

Gegenüber den Untersuchungen in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten, bleibt in dem S-freien 0,01 M NaOH Elektrolyten die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur der zuvor mit 1/3 ML S bedeckten Au(111)-Oberfläche bei Potentialerhöhungen auf bis zu +320 mV unverändert erhalten. Offensichtlich erfordert also die Bildung der ringförmigen Adsorbate bei niedrigen Potentialen die Anwesenheit von  $\text{HS}^-$ -Ionen im Elektrolyten. Eine darüber hinausgehende Potentialerhöhung auf etwa +400 mV führt hingegen zu drastischen Änderungen der Adsorbatstrukturen sowie der Morphologie der Probenoberfläche (Abb. 7.6a). Gleichzeitig mit dem Wachstum neuer Inseln mit einer rhombischen Elementarzelle entstehen Defekte auf den Terrassen der zuvor atomar glatten Au(111)-Oberfläche. Die gleichen Prozesse konnten bereits von Biener et al. auf mit ca. 0,5 ML S bedeckten Au(111)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen beobachtet werden.<sup>117–119</sup> In Analogie zu diesen Untersuchungen ist auch unter elektrochemischen Bedingungen eine *lokale* Erhöhung des Schwefelbedeckungsgrades zu erwarten, die jedoch in Folge der in dem S-freien Elektrolyten auf 1/3 ML begrenzten Schwefelmenge nur zusammen mit der Bildung von Fehlstellen in der S-Adsorbatlage erfolgen kann. Tatsächlich kann in STM-Aufnahmen die Bildung von Punktdefekten in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur nachgewiesen werden, die auf eine Rekon-



(a)  $(25,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = +419 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 77 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b) Linienprofil (AB)

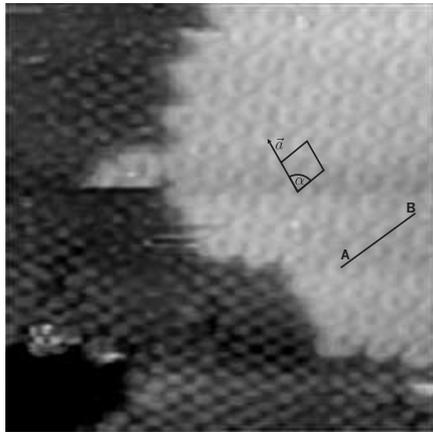
**Abb. 7.6:** (a) Strukturelle und morphologische Veränderungen der S-bedeckten Au(111)-Oberfläche unmittelbar nach einer Potentialerhöhung auf  $E > +320 \text{ mV}$ , (b) Linienprofil (AB)

struktur des Schwefeladsorbates hindeuten (Abb. 7.6a). Die gleichzeitig in der Au(111)-Oberfläche gebildeten Defekte zeigen zusätzlich einen Transport von Goldatomen senkrecht zur Probenoberfläche an, und unterstützen somit die von Biener et al. gegebene Interpretation<sup>117–119,128</sup>, dass es sich bei den neu wachsenden Inseln um einen Goldsulfidfilm und nicht um ein durch Oxidation der adsorbierten Schwefelatome entstandenes oligomeres Schwefeladsorbat<sup>120,123,126,127,133</sup> handelt.

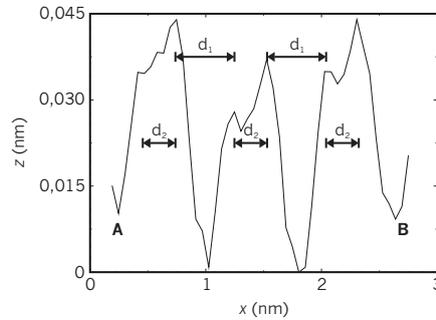
Anhand der in vielen STM-Aufnahmen abgebildeten, im Folgenden als  $\alpha$ -Phase bezeichneten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur, kann eine interne Kalibration und Driftkorrektur der STM-Aufnahmen durchgeführt werden, um eine höchstmögliche Genauigkeit der abgeleiteten Strukturdaten zu erhalten. Um dabei Ungenauigkeiten durch die zeitliche Veränderung der Drift zu vermeiden, werden die hierfür nötigen Korrekturfaktoren für jede STM-Aufnahme neu bestimmt.

### 7.2.3 Strukturbestimmung der $\beta$ -Phase

Die im Folgenden als  $\beta$ -Phase bezeichneten neugebildeten  $\text{Au}_x\text{S}$ -Inseln weisen gegenüber der  $\alpha$ -Phase eine relativ geringe Höhe von lediglich  $(0,114 \pm 0,003) \text{ nm}$  auf (Abb. 7.6b). Hochaufgelöste STM-Aufnahmen der Inseln der  $\beta$ -Phase zeigen, dass diese aus den aus früheren Untersuchungen bekannten ringförmigen Adsorbaten bestehen (Abb. 7.7a). Neben ihrer offensichtlichen Erscheinungsform entsprechen auch die Dimensionen der ringförmigen Adsorbate der  $\beta$ -Phase mit einem Durchmesser von  $d_1 = (0,55 \pm 0,05) \text{ nm}$  und einem Abstand von  $d_2 = (0,30 \pm 0,05) \text{ nm}$  untereinander (Abb. 7.7b)



(a)  $(11,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = +419 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 77 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

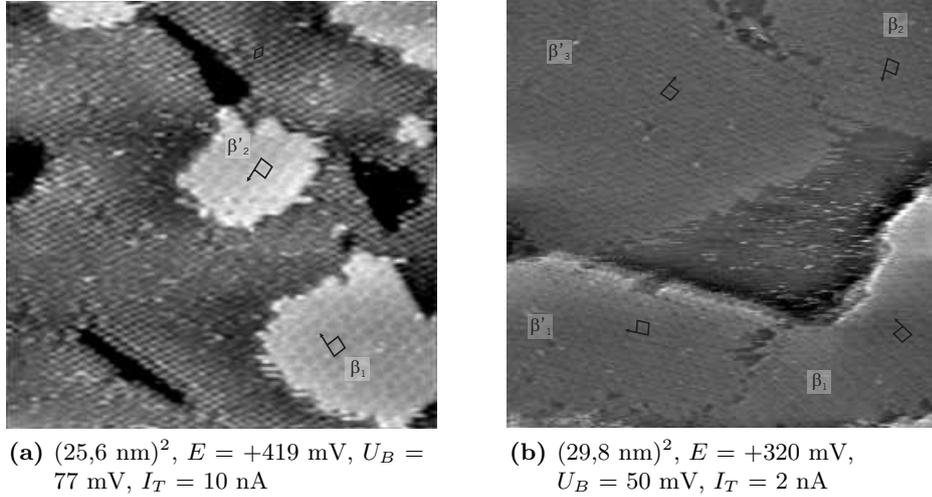


(b) Linescan (AB)

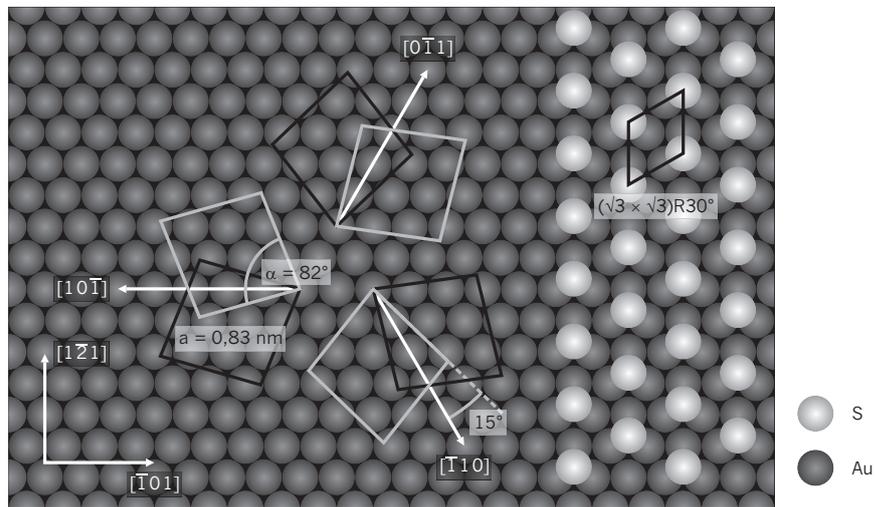
**Abb. 7.7:** (a) Driftkorrigierte STM-Aufnahme der neugebildeten Inseln der  $\beta$ -Phase, (b) Linienprofil (AB)

im Rahmen der Messgenauigkeit den in der Literatur als  $S_8$ -Moleküle bezeichneten ringförmigen Adsorbaten.<sup>123</sup> Die hier beobachteten wohlgeordneten Inseln der  $\beta$ -Phase können durch eine rhombische Einheitszelle mit  $|\vec{a}| = (0,83 \pm 0,01) \text{ nm}$  und  $\alpha = (83 \pm 2)^\circ$  beschrieben werden, wobei diese Parameter gut mit den von Biener et al. unter UHV Bedingungen für die  $\beta$ -Phase gefundenen Gitterkonstanten übereinstimmen.<sup>117</sup> Hingegen weicht die in den Untersuchungen von Vericat et al. formulierte Elementarzelle von ca.  $(0,77 \pm 0,03 \times 0,73 \pm 0,03)$  und einem Winkel von  $90^\circ$  deutlich von diesen Ergebnissen ab.<sup>123,133</sup> Da jedoch in den eigenen Messungen zusätzlich eine interne Kalibration und Drifteliminierung an der  $\alpha$ -Phase durchgeführt wurde, können die hier unter elektrochemischen Bedingungen bestimmten sowie die von Biener et al. unter UHV-Bedingungen erhaltenen Gitterparameter als zuverlässig angesehen werden.

Aufgrund ihrer im Vergleich zum Au(111)-Substrat erniedrigten Symmetrie muss die  $\beta$ -Phase in drei Rotationsdomänen und zwei Spiegeldomänen, also insgesamt sechs verschiedenen Domänen, auftreten. Tatsächlich können verschieden orientierte Domänen der  $\beta$ -Phase in STM-Aufnahmen abgebildet werden (Abb. 7.8). Durch Kalibration an der bekannten  $\alpha$ -Phase kann ein Winkel von  $(15 \pm 1)^\circ$  zwischen dem Gittervektor  $\vec{a}$  der  $\beta$ -Phase und den  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen des Substrats bestimmt werden (Abb. 7.8a). Ein hiermit in Einklang stehender Winkel von  $(30 \pm 2)^\circ$  zwischen Spiegeldomänen der  $\beta$ -Phase kann ebenfalls in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abb. 7.8b). Anhand der so bestimmten Gitterparameter der  $\beta$ -Phase sowie deren Bezug zur Au(111)-Oberfläche kann ein Strukturmodell vorgeschlagen werden (Abb. 7.9). Hierin verhält sich die  $\beta$ -Phase nichtkommen-



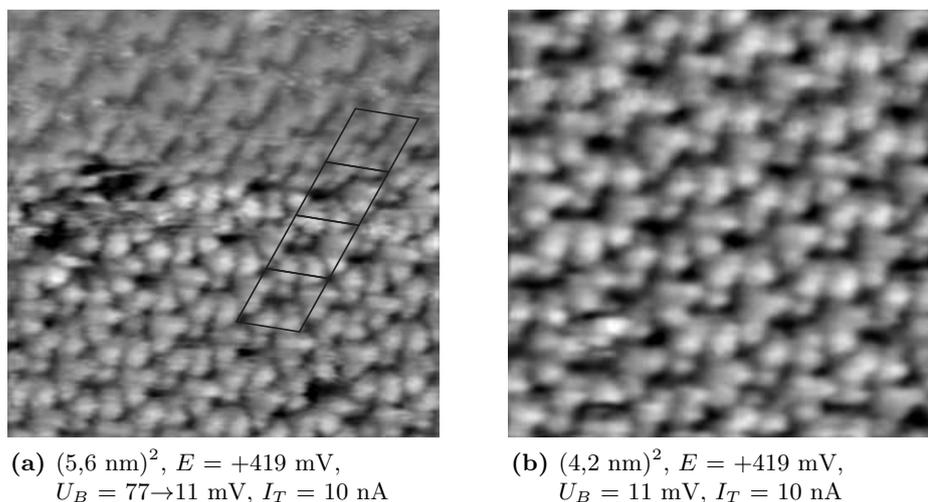
**Abb. 7.8:** Verschieden orientierte Domänen der  $\beta$ -Phase mit Rotationsdomänen  $\beta_n$  sowie den entsprechenden Spiegeldomänen  $\beta'_n$ . Die Pfeile geben die jeweilige Orientierung des  $\vec{a}$ -Vektors der Einheitszelle an, Teilbild (a) ist anhand der gleichzeitig abgebildeten  $\alpha$ -Phase driftkorrigiert



**Abb. 7.9:** Kugelmodell der Au(111)-Oberfläche mit der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur sowie der Elementarzelle der  $\beta$ -Phase in drei Rotations- von zwei Spiegeldomänen

surabel, möglicherweise auch inkommensurabel, zur Au(111)-Oberfläche. Offensichtlich wird also die Struktur der  $\beta$ -Phase nicht durch starke Wechselwirkungen mit der Au(111)-Oberfläche, sondern durch intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb  $\beta$ -Phase bestimmt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der von Vericat et al. formulierten These von starken und spezifischen Wechselwirkungen zwischen der Au(111)-Oberfläche und der  $\beta$ -Phase, durch die auch die S-S-Bindungslänge innerhalb der für die  $\beta$ -Phase angenommenen  $S_8$ -Moleküle um ca. 50% verlängert werden soll.<sup>123,127,133</sup> Tatsächlich wäre aber in diesem Fall eine kommensurable Adsorbatstruktur mit wohldefinierten Adsorptionsplätzen der einzelnen Atome innerhalb eines  $S_8$ -Moleküls zu erwarten.

Der Abbildungscontrast der  $\beta$ -Phase in STM-Aufnahmen zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von den gewählten Tunnelparametern (Abb. 7.10). Neben der ringförmigen Struktur kann auch eine quadratisch erscheinende



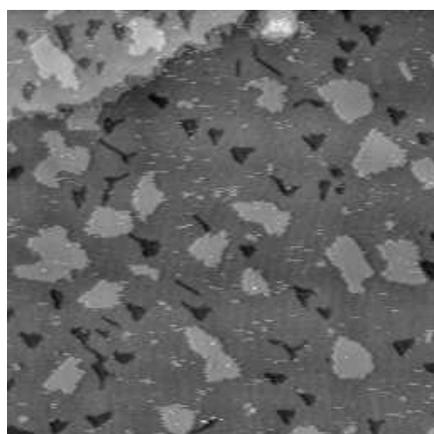
**Abb. 7.10:** Veränderter Abbildungscontrast der STM-Aufnahmen der  $\beta$ -Phase bei verschiedenen Tunnelparametern, (a) spontane Veränderung des Abbildungscontrastes bei Erniedrigung der Biasspannung, sowie Elementarzelle der  $\beta$ -Phase

Struktur (obere Hälfte von Abb. 7.10a) oder eine netzwerkähnliche Struktur (Abb. 7.10b) beobachtet werden, die jedoch alle die gleiche Elementarzelle wie die  $\beta$ -Phase aufweisen (Abb. 7.10a). Die Abhängigkeit des Contrastes der STM-Aufnahmen von den Tunnelparametern stellt auch die Grundlage für theoretische Studien der atomaren Struktur der  $\beta$ -Phase dar, wobei, basierend auf den Arbeiten von Biener et al., von Queck et al. ein komplexes gemischtvalentes Gold(I,II,III)-sulfid-Netzwerk vorgeschlagen wird.<sup>132</sup> Hierzu im Widerspruch stehen die Ergebnisse von Lustemberg et al., die, jedoch unter Annahme einer kommensurablen  $(3 \times 2\sqrt{3})$ -Einheitszelle, die  $\beta$ -Phase

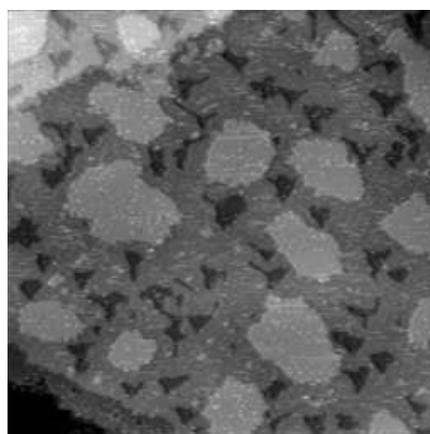
als chemisorbierte  $S_8$ -Moleküle interpretieren.<sup>133</sup> Die in den eigenen Untersuchungen beobachtete netzwerkähnliche Struktur zeigt jedoch zumindest qualitativ ein hohes Maß an Übereinstimmung mit der von Queck et al. vorgeschlagenen gemischtvalenten Au(I,II,III)-S-Struktur.

#### 7.2.4 Änderungen der Au(111)-Oberflächenmorphologie

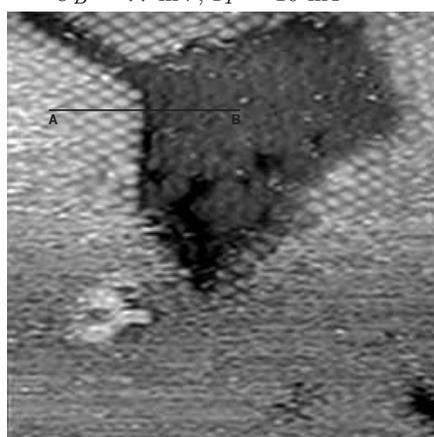
Die potentialinduzierte Bildung der  $\beta$ -Phase ist, bedingt durch den hierfür notwendigen Goldmasstransport, ein relativ langsamer Prozess. Über eine Zeitspanne von ca. 15 Minuten kann in STM-Aufnahmen eine kontinuierliche Vergrößerung der Inseln der  $\beta$ -Phase beobachtet werden, gleichzeitig



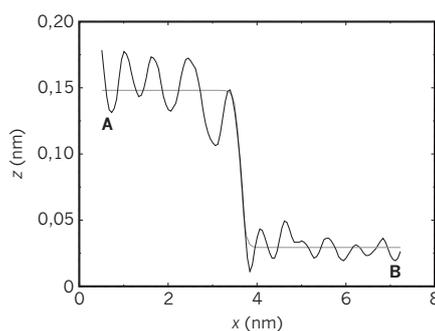
(a)  $(113,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = +419 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 77 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(113,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = +419 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 77 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(c)  $(14,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = +419 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 77 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



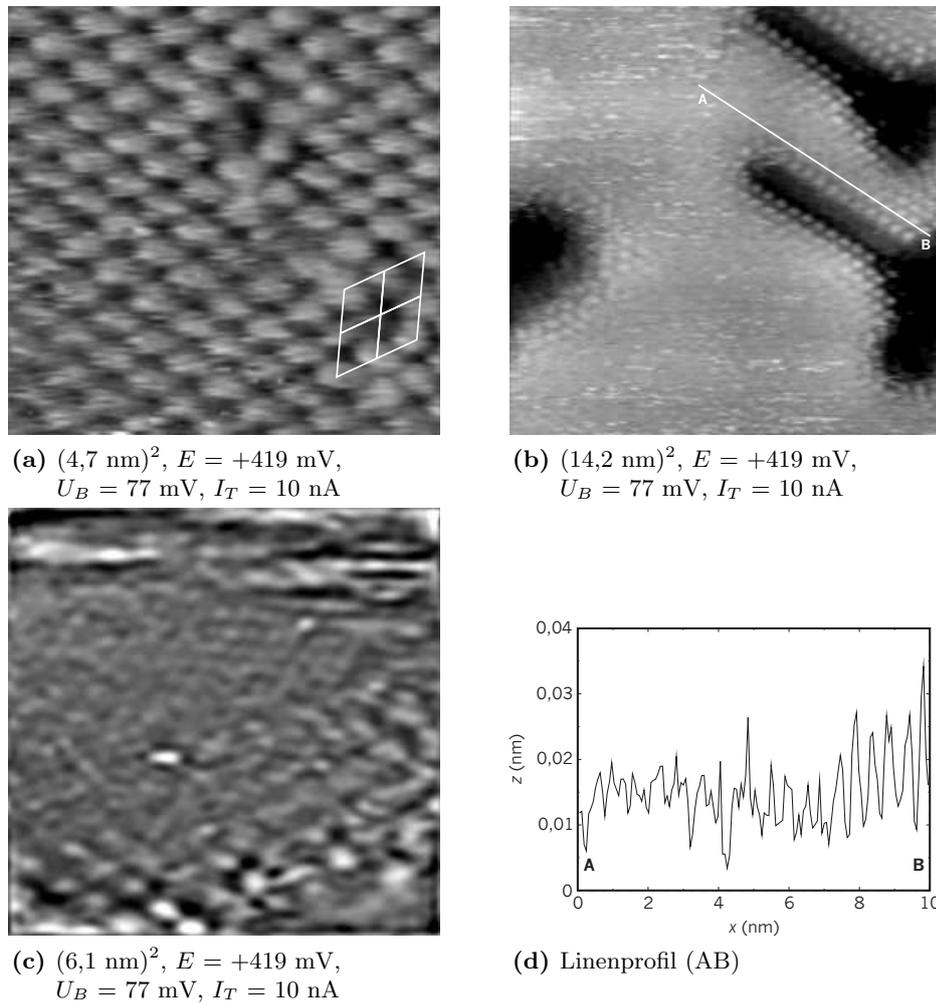
(d) Linienprofil (AB)

**Abb. 7.11:** (a), (b) Morphologische Veränderungen einer Au(111) Terrasse über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten, (c) Nachweis der  $\beta$ -Phase innerhalb der neugebildeten Defekte auf Au(111)-Terrassen, (d) Linienprofil zu (c)

hiermit entstehen bzw. wachsen Defekten auf den vormals atomar glatten Terrassen der Au(111)-Oberfläche (Abb. 7.11a, b). Innerhalb dieser Defekte kann ebenfalls die  $\beta$ -Phase nachgewiesen werden (Abb. 7.11c), die gegenüber der  $\alpha$ -Phase auf den umliegenden Terrassen um  $(0, 121 \pm 0, 003)$  nm tiefer abgebildet wird (Abb. 7.11d). Die Summe aus der Tiefe der  $\beta$ -Phase innerhalb der Defekte und der Höhe der Inseln der  $\beta$ -Phase, ebenfalls relativ zur  $\alpha$ -Phase (Abb. 7.6b), entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit exakt der Stufenhöhe der Au(111)-Oberfläche (0,235 nm), wodurch die neu entstandenen Defekte eindeutig auf Fehlstellen in der ersten Lage der Au(111)-Oberfläche zurückgeführt werden können. Offensichtlich erfolgt also gleichzeitig mit Bildung der  $\beta$ -Phase ein kontinuierlicher Transport von Au-Atomen aus der obersten Lage des Au(111)-Substrates heraus. Die gleiche Beobachtung wurde bereits von Biener et al. unter UHV-Bedingungen gemacht, und hat schließlich zu einer Interpretation der  $\beta$ -Phase als Goldsulfid geführt.<sup>117–119,128</sup> Die erstmalige Beobachtung dieses Goldmasstransportes unter elektrochemischen Bedingungen legt daher nahe, dass es sich auch bei der unter elektrochemischen Bedingungen gebildeten  $\beta$ -Phase um ein Goldsulfid handelt. Die Interpretation der  $\beta$ -Phase als  $S_8$ -Moleküle, die durch Elektrooxidation von adsorbierten  $HS^-$ -Ionen auf einer als inert angenommenen Goldoberfläche entstehen, kann mit diesen neuen Ergebnissen nicht in Übereinklang gebracht werden.<sup>120,123,126,127,133</sup> Alle denkbaren Oxidationsprozesse der Au(111)-Oberfläche, die ebenfalls zu einer Aufrauung der Probenoberfläche führen könnten, setzen erst bei ca. 200 mV höheren Probenpotentialen ein und können somit nicht die Ursache des beobachteten Au-Masstransports sein.<sup>84</sup>

### 7.2.5 Veränderung der $\alpha$ -Phase

Ebenso zeigen die vorliegenden Messungen, dass die Au-S-Wechselwirkung bei erhöhten Potentialen nicht zugunsten einer stärkeren S-S-Wechselwirkung, welche Voraussetzung für die Bildung von  $S_8$ -Molekülen ist, abnimmt. Die in den STM-Aufnahmen unmittelbar nach der Potentialerhöhung auf +400 mV zu beobachtenden sternförmigen Defekte innerhalb der  $\alpha$ -Phase (Abb. 7.6a), können durch hochaufgelöste STM-Aufnahmen auf Punktdefekte innerhalb der  $\alpha$ -Phase, also lokal fehlende Schwefelatome, zurückgeführt werden (Abb. 7.12a). Dabei ist auffällig, dass ein solcher Punktdefekt keine Auswirkungen auf die angrenzenden S-Atome hat, die unverändert auf ihren idealen Gitterpositionen verbleiben (weisse Einheitszellen in Abb. 7.12a), was auf eine relativ schwache S-S- und eine dementsprechend starke Au-S-Wechselwirkung hindeutet. Aufgrund des kontinuierlichen Verbrauchs von S-Atomen bei der Bildung der  $\beta$ -Phase muss gleichzeitig die Anzahl der Defekt in der  $\alpha$ -Phase zunehmen. Aufgrund der starken Au-S-Wechselwirkung erfolgt jedoch kein Übergang der in der  $\alpha$ -Phase verbleibenden S-Atome zu einer mobilen 2-dimensionalen Gasphase, sondern es können erstmals gleich-



**Abb. 7.12:** (a) Anfängliche isolierte Punktdefekte in der  $\alpha$ -Phase, (b) Reste der  $\alpha$ -Phase an Stufenkanten, (c) Hochaufgelöste STM-Aufnahme der  $\alpha$ -Phase und der adsorbatfreien Au(111)-Oberfläche, (d) Linienprofil zu (b)

zeitig neben der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur adsorbatfreie  $(1 \times 1)$ -Bereiche der Au(111)-Oberfläche in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abb. 7.12c). Aufgrund von Smoluchowski-Dipolmomenten gelingt dies insbesondere an oberen Stufenkanten, wo Reste der  $\alpha$ -Phase deutlich länger als auf dem umgebenen Terrassen nachgewiesen werden können (Abb. 7.12b). Dieser Effekt kann weder bei niedrigen Potentialen beobachtet werden, wo eine Abnahme der Schwefelbedeckung auf unter  $1/3 \text{ ML}$  aufgrund der schwächeren Au-S-Wechselwirkung einen Phasenübergang zu einer mobilen S-Adsorbatphase zur Folge hat<sup>84,123</sup>, noch unter UHV Bedingungen, wo keine STM-Aufnahmen der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur erhalten werden können, da dort die adsorbierten S-Atome eine hohe Mobilität aufweisen.<sup>117,128</sup> Auf-

fällig ist ebenfalls, dass in STM-Aufnahmen kein signifikanter Höhenunterschied zwischen den mit der  $\alpha$ -Phase bedeckten und den adsorbatfreien Bereichen der Au(111)-Oberfläche festzustellen ist (Abb. 7.12d). Eine ähnliche Beobachtung konnte bereits in früheren Untersuchungen von Friebel gemacht werden, hier weist ein auf einer Au(111)-Elektrode präparierter Kupfersulfidfilm gegenüber der S-freien bzw. der S-bedeckten Au(111)-Oberfläche die gleiche relative Höhe auf.<sup>84</sup> Ursache der scheinbar nicht vorhandenen Höhe der  $\alpha$ -Phase gegenüber der adsorbatfreien Au(111)-Oberfläche ist eine Abnahme der lokalen Zustandsdichte der S-bedeckten Bereiche der Au(111)-Oberfläche, durch die dort die Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen soweit erniedrigt wird, dass trotz der auf der Probenoberfläche liegenden Schwefelatome und dem damit verringerten Abstand zwischen STM-Spitze und Probenoberfläche keine Änderung der absoluten z-Position der STM-Spitze erfolgt. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits in früheren Untersuchungen auf mit Sulfat-Ionen bedeckten Cu(111)-Oberflächen gemacht werden.<sup>37,192</sup>

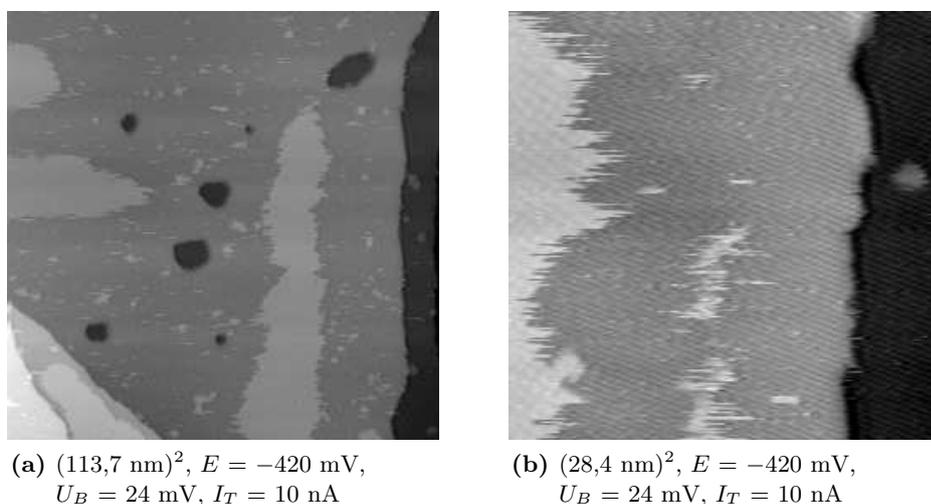
Obwohl die  $\alpha$ -Phase anfänglich die Probenoberfläche vollständig bedeckt hat, verbleiben nach deren vollständiger Umsetzung adsorbatfreie Bereiche zwischen den Inseln der  $\beta$ -Phase. Offensichtlich ist der lokale Schwefelbedeckungsgrad in der  $\beta$ -Phase höher als in der  $\alpha$ -Phase. Anhand des Bedeckungsgrades der  $\beta$ -Phase kann in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Biener et al. ein lokaler Schwefelbedeckungsgrad in der  $\beta$ -Phase von ca. 0,5 ML abgeschätzt werden. Die Form und Grösse der Inseln der  $\beta$ -Phase unterliegt stetigen Veränderungen, ebenso weisen STM-Aufnahmen bei zunehmender Bedeckung mit der  $\beta$ -Phase vermehrt Störungen durch auf der Probenoberfläche diffundierende Goldsulfid-Spezies (Abb. 7.11a, b) auf. Auch diese Beobachtung deutet auf eine offensichtlich relativ schwache Bindung der  $\beta$ -Phase zur Au(111)-Oberfläche hin und widerspricht damit deren Interpretation als  $S_8$ -Moleküle, deren S-S-Abstand durch die starke Wechselwirkung mit dem Au(111)-Substrat bestimmt sein soll.<sup>120,123,126,127,133</sup>

Die bemerkenswert starke Wechselwirkung zwischen der  $\alpha$ -Phase und der Au(111)-Oberfläche ist auch die Ursache des Transportes von Au-Atomen aus der ersten Lage des Substrates heraus. Die potentialinduzierte Stärkung der Au-S-Wechselwirkung hat nicht nur eine Immobilisierung der  $\alpha$ -Phase zur Folge, gleichzeitig wird hierdurch eine Druckspannung in der ersten Lage des Substrates induziert. Der Abbau dieser Druckspannung kann durch einen Transport von Au-Atomen aus der ersten Lage heraus erfolgen, durch den neue Stufenkanten gebildet werden, die der induzierten Druckspannung lateral ausweichen können. Dies zeigt sich ebenfalls daran, dass bereits vorhandene Stufenkanten während der Bildung der  $\beta$ -Phase nahezu unverändert bleiben, wohingegen auf den Terrassen zahlreiche Defekte und damit Stufenkanten zum Relaxieren gebildet werden (Abb. 7.11a, b). Diese bereits von Biener et al. vermutete Ursache für den Transport von Au-Atomen kann durch die hier durchgeführten Untersuchungen tatsächlich nachgewie-

sen werden.<sup>119</sup>

### 7.2.6 Stabilität der $\beta$ -Phase gegenüber Potentialänderungen

Die Bildung der  $\beta$ -Phase ist kein irreversiblen Prozess, vielmehr kann bei einer an sich an die Bildung der  $\beta$ -Phase anschließenden Potentialerniedrigung auf unter  $-100$  mV eine vollständige Umkehr der zuvor beschriebenen Prozesse beobachtet werden. Neben dem Zerfall der Inseln der  $\beta$ -Phase zeigen grossflächige STM-Aufnahmen ein Ausheilen der bei der Bildung der  $\beta$ -Phase gebildeten Defekte auf den Terrassen der Au(111)-Oberfläche (Abb. 7.13a). Parallel hierzu kann auf den Terrassen erneut die zuvor vollständig

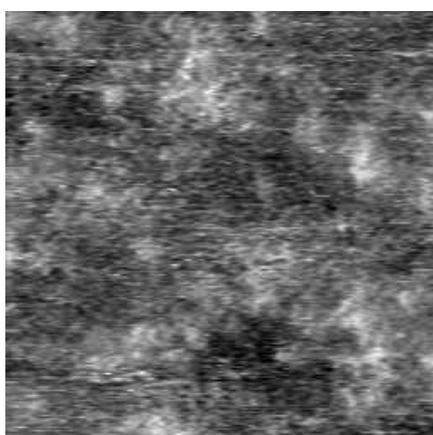


**Abb. 7.13:** Auflösung der  $\beta$ -Phase bei erniedrigten Potentialen, (a) ausheilen von Defekten auf Au(111)-Terrassen, (b) erneute Bildung der  $\alpha$ -Phase

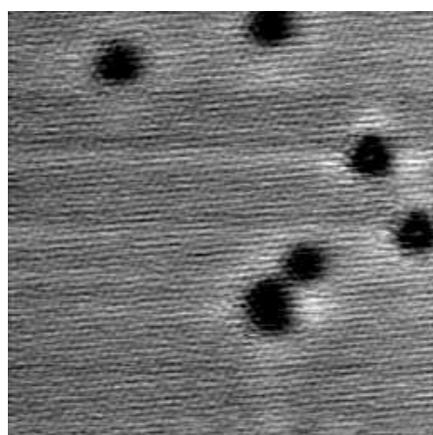
verschwundene  $\alpha$ -Phase in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abb. 7.13b). Die Reversibilität der Bildung der  $\beta$ -Phase ist nur möglich, wenn sowohl die aus der ersten Lage des Substrates herausgelösten Au-Atome, wie auch die S-Atome der  $\alpha$ -Phase an der Probenoberfläche, also in der  $\beta$ -Phase verbleiben. Eine eventuelle Desorption mindestens einer der beiden Spezies in den Elektrolyten hätte, ähnlich wie im Fall der Desorption der S-Submonolage (Abschnitt 7.2.1), eine quasi unendliche Verdünnung im Elektrolytvolumen zur Folge, entsprechend würde entweder kein Ausheilen der Defekte auf den Au(111)-Terrassen oder keine Rückbildung der  $\alpha$ -Phase beobachtet werden können. Erst bei einer weiteren Potentialerniedrigung auf Potentiale unterhalb von  $-500$  mV erfolgt die irreversible Desorption von Hydrogensulfid-Ionen in den S-freien Elektrolyten (vgl. Abschnitt 7.2.1).

Gegenüber einer weiteren Potentialerhöhung ist die  $\beta$ -Phase wenig beständig und zersetzt sich irreversibel bei Potentialen oberhalb von  $+500$  mV. In diesem Potentialbereich erstellte STM-Aufnahmen zeigen eine ungeord-

nete Oberflächenstruktur, wobei vereinzelt ringförmige Strukturen zu beobachten sind, die möglicherweise auf eine zu diesem Zeitpunkt noch unvollständige Zersetzung der  $\beta$ -Phase hindeuten (Abb. 7.14a). Bei einer anschließenden Potentialerniedrigung können weder die  $\alpha$ - noch die  $\beta$ -Phase in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden, anstelle dessen werden defektreiche und adsorbatfreie Au(111)-Terrassen beobachtet (Abb. 7.14b). Die Zersetzung der  $\beta$ -Phase ist Folge der Oxidation von Schwefel zu löslichen Polysulfid- bzw. Thio-Oxo-Anionen (z.B. Thiosulfat), die in dem Elektrolytvolumen quasi unendlich verdünnt werden, und somit nicht bei tieferen Potentialen an der Au(111)-Oberfläche reduziert werden.



(a)  $(14,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = +521 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(14,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -531 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 47 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

**Abb. 7.14:** (a) Amorphe Strukturen bei weiterer Potentialerhöhung, (b) adsorbatfreie Au(111)-Oberfläche nach irreversibler Desorption der  $\alpha$ -Phase

### 7.3 Diskussion des Systems Au(111)-S

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Untersuchungen zur Adsorption von Schwefel auf Au(111)-Oberflächen zeigen ein weitaus komplexeres Verhalten, als dies bisher in der Literatur beschrieben wurde. Insbesondere die Meinung, dass  $S_8$ -Moleküle durch die Elektrooxidation adsorbierter Hydrogensulfid-Ionen gebildet werden können, muss infolge dieser Untersuchung revidiert werden.

Der hier gewählte Ansatz unterscheidet sich von den früherer Untersuchungen insofern, dass durch die Begrenzung der Schwefelmenge auf 1/3 ML die Bildung amorpher Volumenphasen verhindert wird und somit die auf der Au(111)-Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse erstmals mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert werden konnten. Dabei kann eindeutig gezeigt werden, dass die Au(111)-Oberfläche bei hohen Potentialen

keinesfalls als inert gegenüber Schwefel anzusehen ist. Bei ausreichend hohen Potentialen wird gleichzeitig mit der Bildung der für dieses System charakteristischen ringförmigen Adsorbate ein Transport von Au-Atomen aus der ersten Substratlage beobachtet, der einzig durch die Bildung eines Goldsulfides erklärt werden kann, nicht jedoch durch die Elektrooxidation adsorbierter Hydrogensulfid-Ionen. Infolgedessen muss es sich bei den ringförmigen Adsorbaten um ein Goldsulfid handeln. Hierfür spricht ebenfalls, dass die Bindung dieser Adsorbate zur Au(111)-Oberfläche nicht sonderlich stark ist, da diese bereits bei Raumtemperatur zahlreich über die Au(111)-Oberfläche diffundieren. Die bisherige Interpretation der ringförmigen Adsorbate als  $S_8$ -Moleküle setzte jedoch eine sehr starke Wechselwirkung mit der Au(111) voraus, infolge derer die intramolekularen Bindungslängen der  $S_8$ -Moleküls um ca. 50% gegenüber der Volumenstruktur verlängert werden. Eine derart starke Bindung würde bei Raumtemperatur nahezu keine Diffusion der ringförmigen Adsorbate erlauben, bzw. die Ausbildung einer kommensurablen Adsorbatstruktur, die für eine so ausgeprägte Wechselwirkung notwendig wäre, erzwingen. Ohnehin erscheint die Annahme einer Verlängerung der intramolekularen S-S-Bindungen um ca. 50%, ohne dabei einen Bindungsbruch zu verursachen, unrealistisch.

Insgesamt weist dieses Verhalten eine große Ähnlichkeit zum Verhalten schwefelbedeckter Au(111)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen auf. Auch unter diesen Bedingungen konnte das Entstehen von Defekten auf Terrassen der Au(111)-Oberfläche bei der Bildung der ringförmigen Adsorbate beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen unter elektrochemischen Bedingungen ist jedoch unter UHV-Bedingungen ein Schwefelbedeckungsgrad von 0,5 ML für die Bildung der ringförmigen Adsorbate notwendig. Offensichtlich bewirkt also ein S-Bedeckungsgrad von 0,5 ML unter UHV-Bedingungen den gleichen Einfluss auf eine Au(111)-Oberfläche, wie anodische Potentiale auf eine mit 0,33 ML Schwefel bedeckte Au(111)-Oberfläche unter elektrochemischen Bedingungen. Sowohl eine erhöhte Anzahl an Au-S-Wechselwirkungen, wie auch eine bei konstanter Anzahl verstärkte Au-S-Wechselwirkung induziert eine Druckspannung in der obersten Substratlage, die durch einen Transport von Au-Atomen senkrecht zur Probenoberfläche ausgeglichen wird und zur Bildung eines Goldsulfides führt. Dieser Effekt kann auch unter elektrochemischen Bedingungen beobachtet werden. In hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten wird die Bildung des Goldsulfids bereits bei deutlich niedrigeren Potentialen beobachtet, da dort, durch die potentialinduzierte Adsorption weiterer Hydrogensulfid-Ionen, die zur Bildung des Goldsulfids notwendige Druckspannung in der Au(111)-Oberfläche hervorgerufen werden kann.

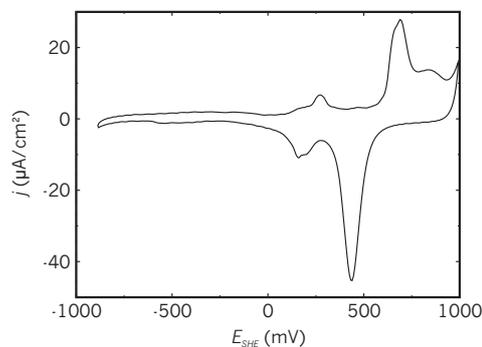
## Kapitel 8

# Au(1 0 0) in alkalischer Sulfidlösung

### 8.1 Das System Au(100) / 0,01 M NaOH

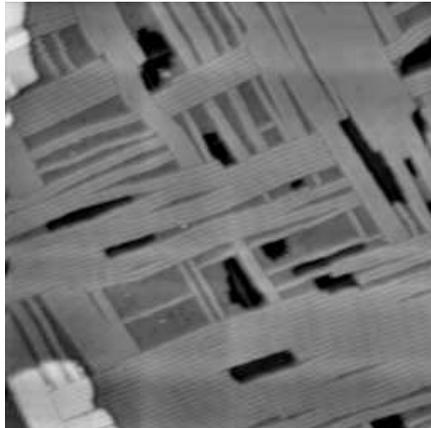
Um eine Differenzierung zwischen den Eigenschaften der schwefelbedeckten und denen der schwefelfreien Au(100)-Oberfläche in einem 0,01 M NaOH Elektrolyten vornehmen zu können, werden zunächst STM-Untersuchungen an der S-freien Au(100)-Oberfläche durchgeführt, da keine vergleichbaren Daten in der Literatur vorhanden sind; außerdem erfolgt eine Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie.

Dabei kann das von Štrbac et al. gemessene zyklische Voltammogramm<sup>86</sup> in den eigenen Messungen routinemäßig reproduziert werden (Abb. 8.1). Es weist zwei deutlich ausgeprägte Stromwellenpaare bei ca. +250 mV und bei ca. +650 mV auf, deren Zuordnung<sup>86</sup> zur spezifischen Adsorption von Hydroxid bei +250 mV und zur Bildung eines Goldoxidfilms bei +650 mV durch die im Anschluss vorgestellten STM-Untersuchungen bestätigt werden kann.

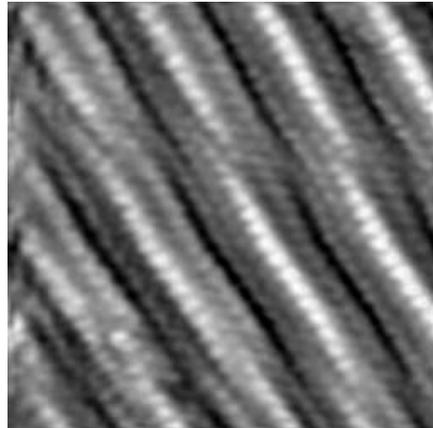


**Abb. 8.1:** Zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH,  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$

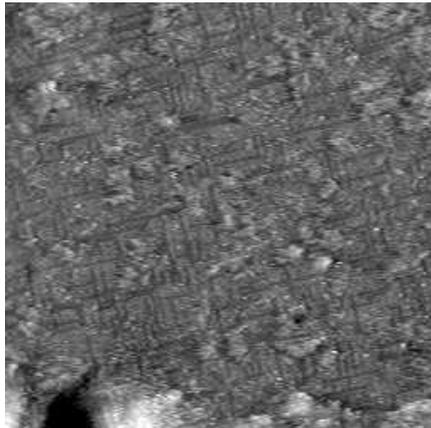
In Abhängigkeit vom Probenpotential können anhand der STM-Untersuchungen drei charakteristische Oberflächenstrukturen identifiziert werden (Abb. 8.2). Bei Potentialen unterhalb von +200 mV kann die typi-



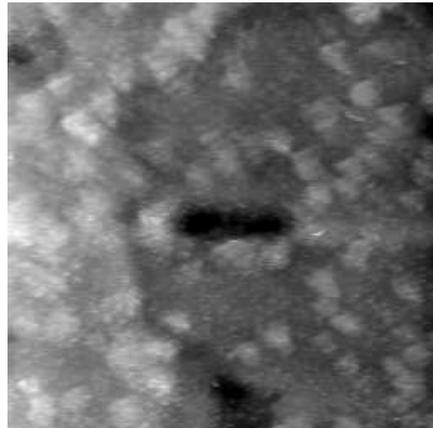
(a)  $(100,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -550 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 500 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(5,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = -550 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 2 \text{ mV}$ ,  $I_T = 50 \text{ nA}$



(c)  $(102,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = +600 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$



(d)  $(102,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = +808 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$

**Abb. 8.2:** STM-Aufnahmen der Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH, (a)+(b) (hex)-Rekonstruktion, (c) Struktur nach spezifischer Hydroxid-Adsorption, (d) Morphologie des Oxidfilms

sche wellenförmige Überstruktur der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion abgebildet werden (Abb. 8.2a). Atomar aufgelöste Aufnahmen der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche (Abb. 8.2b) zeigen dabei die einer hexagonal-dichtest gepackten Lage nahekommende atomare Struktur, die aufgrund ihrer erhöhten Packungsdichte ca. 25 % mehr Goldatome in der obersten Lage enthält als die unrekonstruierte Au(100)-Oberfläche. Die langreichweitige wellenförmige Überstruktur ist Folge der Gitterfehlpassung zwischen der rekonstruierten obersten Goldlage mit hexagonaler Symmetrie und den dar-

unterliegenden Lagen mit quadratischer Symmetrie. Hierbei fällt außerdem auf, dass die wellenförmige Überstruktur nicht parallel zu einer der Hauptsymmetrierichtungen der hexagonalen Struktur der rekonstruierten obersten Goldlage verläuft, sondern gegenüber dieser rotiert ist, was sich in einem stetigen Wechsel der in den STM Aufnahmen am höchsten abgebildeten atomaren Reihen äußert. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu *in situ* Röntgenbeugungsuntersuchungen, bei denen für alkalische Lösungen (0,1 M KOH) keine Rotation der Überstruktur gegenüber einer Hauptsymmetrierichtung der atomaren Struktur der obersten Lage beschrieben wurde.<sup>193</sup> Stattdessen entspricht die in den eigenen STM-Untersuchungen beobachtete Struktur der rekonstruierten Oberfläche dem für saure Elektrolyte und für UHV-Bedingungen beschriebenen Verhalten.<sup>193</sup> Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt Folge des etwas niedrigeren pH-Werts des in den eigenen Untersuchungen verwendeten alkalischen Elektrolyten ist.

Bei Potentialen oberhalb von +250 mV wird die Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche aufgehoben und eine eher amorphe Struktur beobachtet (Abb. 8.2c). Diese zeigt jedoch eine Nahordnung aus in kleinen Domänen angeordneten zueinander parallel orientierten Streifen. Aufgrund der elektrochemischen Untersuchungen wird diese Phase auf die spezifische Adsorption von Hydroxid-Ionen zurückgeführt. Im Gegensatz zu den analogen Untersuchungen auf der Au(111)-Oberfläche<sup>84</sup> konnte auf der Au(100)-Oberfläche kein Potentialbereich, in dem die unrekonstruierte jedoch adsorbatfreie Au(100)-Oberfläche vorliegt, beobachtet werden.

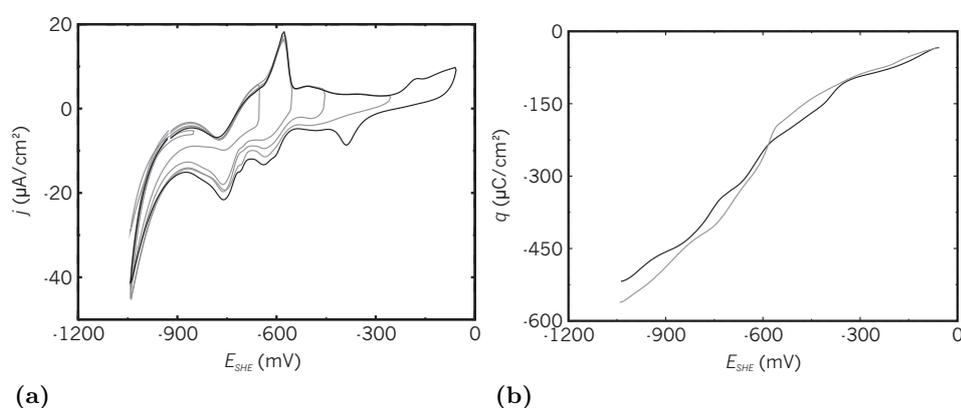
Das Wachstum eines Goldoxidfilms äußert sich schließlich bei Potentialen oberhalb von +650 mV durch die Bildung einer Vielzahl kleiner Inseln (Abb. 8.2d), was auf einen starken Gold-Masstransport hindeutet. Im Gegensatz zu der mit Hydroxid-Ionen bedeckten Au(100)-Oberfläche kann auf den Terrassen keine geordnete Struktur in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden.

Diese Messergebnisse ermöglichen es, bei den nachfolgenden Untersuchungen der Au(100)-Oberfläche einerseits das Potentialfenster in geeigneter Weise einzugrenzen, um die Oxidation der Goldoberfläche zu vermeiden. Andererseits können hiermit die in den folgenden Untersuchungen beobachteten Oberflächenstrukturen eindeutig auf die Anwesenheit von Hydrogensulfid-Ionen zurückgeführt und von denen der S-freien Au(100)-Oberfläche unterschieden werden.

## 8.2 Das System Au(100) / 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S

### 8.2.1 Zyklische Voltammetrie

Das zyklische Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S weist im Vergleich zu dem der Au(111)-Oberfläche in dem gleichen Elektrolyten eine relativ komplexe Form auf (schwarze Kurve in Abb. 8.3a). Sowohl bei kathodischem wie auch bei anodischem Potentialvorschub



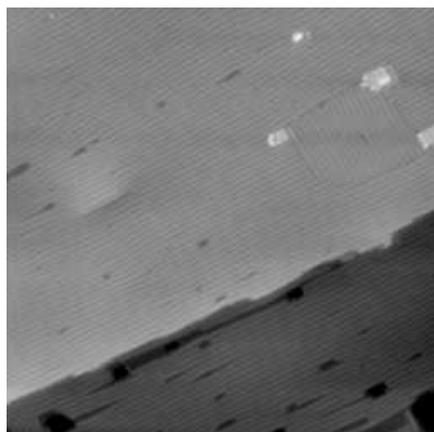
**Abb. 8.3:** (a) Zyklische Voltammogramme der Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S mit variierendem anodischen Umkehrpunkt,  $dE/dt = 10$  mV/s, (b) Ladungsdiagramm zu (a), schwarze/grau: kathodischer/anodischer Potentialvorschub

werden mehrere Stromwellen mit unterschiedlichen Breiten und Stromdichtemaxima beobachtet. Durch eine systematische Variation des anodischen Umkehrpunktes können die bei den verschiedenen Vorschubrichtungen zueinander korrespondierenden Stromwellen bestimmt werden (graue Kurven in Abb. 8.3a). Hierbei zeigt sich außerdem, dass die Geschwindigkeit der bei Potentialen oberhalb von  $-600$  mV ablaufenden Prozesse relativ gering ist, mit steigendem anodischen Umkehrpunkt ist eine Zunahme der Strombeiträge beim anschließenden kathodischen Potentialvorschub zu beobachten. Mit Ausnahme der bei Potentialen unterhalb von  $-1000$  mV einsetzenden Wasserstoffentwicklung können jedoch alle in einem Potentialfenster bis  $0$  mV ablaufenden Prozesse bzw. Stromwellen in dem zyklischen Voltammogramm auf die Anwesenheit von Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten zurückgeführt werden, das zyklische Voltammogramm einer Au(100)-Elektrode in reiner 0,01 M NaOH zeigt bis zu Potentialen von ca.  $+150$  mV ausschließlich Ströme, die durch die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden (vgl. Abschnitt 8.1). Die Anwesenheit mehrerer Stromwellenpaare in dem zyklischen Voltammogramm deutet wieder-

um auf die potentialinduzierte Bildung verschiedener Adsorbatphasen aus Hydrogensulfid-Ionen hin. Aufgrund der Überlagerung der einzelnen Stromwellen mit Beiträgen aus offenbar kinetisch gehemmten Prozessen kann anhand der übertragenden Ladungsmenge jedoch keine Abschätzung des Bedeckungsgrades der Au(100)-Oberfläche mit Hydrogensulfid-Ionen erfolgen (Abb. 8.3b), ohnehin sind hierfür Methoden, die eine direkte Beobachtung der dabei gebildeten Oberflächenstrukturen erlauben, besser geeignet.

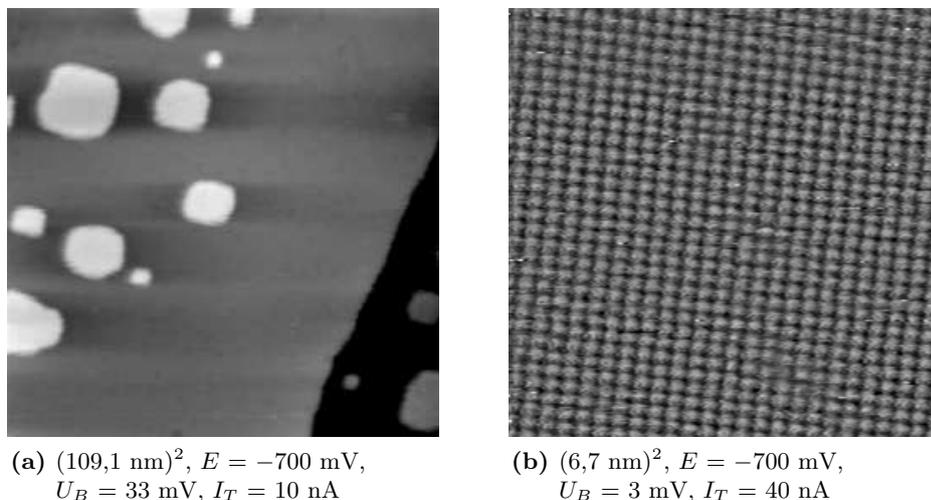
### 8.2.2 Die adsorbatfreie Au(100)-Oberfläche

Bei Potentialen unterhalb von  $-700$  mV kann in STM-Aufnahmen die adsorbatfreie Au(100)-Oberfläche beobachtet werden, wobei sowohl die rekonstruierte wie auch die unrekonstruierte Oberflächenmodifikation auftreten. Die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche kann bis zu Potentialen von ca.  $-800$  mV in STM-Aufnahmen anhand ihrer typischen wellenförmigen Überstruktur nachgewiesen werden (Abb. 8.4). Durch eine Erhöhung des



**Abb. 8.4:** Charakteristische Überstruktur der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bei Potentialen unterhalb von  $-800$  mV,  $(101,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -798$  mV,  $U_B = 650$  mV,  $I_T = 20$  nA

Probenpotentials auf ca.  $-700$  mV wird die Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche aufgehoben, entsprechend zeigen STM-Aufnahmen aufgrund der deutlichen Abnahme der Packungsdichte der obersten Lage der Au(100)-Oberfläche eine Vielzahl neugebildeter kleiner Inseln (Abb. 8.5a). Neben der veränderten Morphologie kann in hochaufgelösten STM-Aufnahmen auch die atomare  $(1 \times 1)$ -Struktur der unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche beobachtet werden (Abb. 8.5b). Im Vergleich zu den Untersuchungen in einem Hydrogensulfid-Ionen freien Elektrolyten (Abschnitt 8.1) findet der Phasenübergang zwischen der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberflächenmodifikation bei einem um ca.  $950$  mV tieferen Potential statt, offenbar erfolgt die Aufhebung der Au(100)-Oberflächenrekonstruktion al-

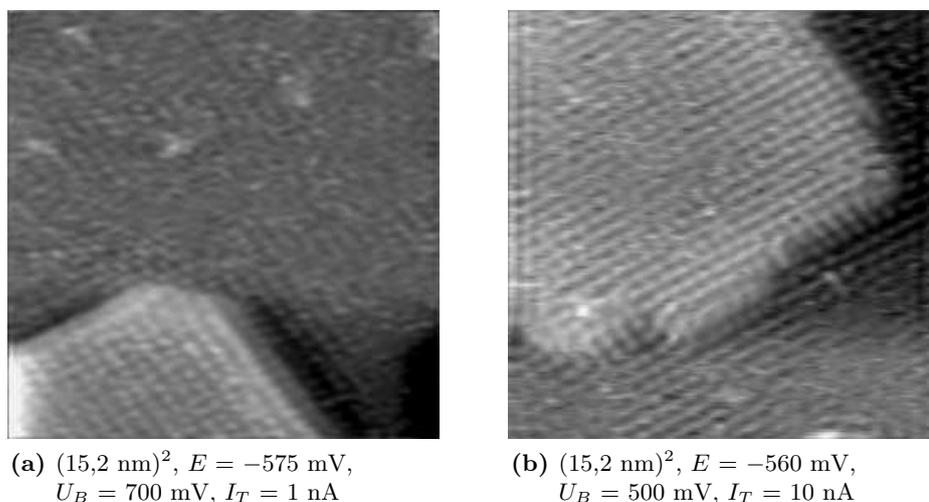


**Abb. 8.5:** STM-Aufnahmen der unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche, (a) neugebildete Inseln nach Aufhebung der Au(100)-Oberflächenrekonstruktion, (b) hochaufgelöste STM-Aufnahme der atomaren (1 × 1)-Struktur

so adsorbat- und nicht potentialinduziert. Trotzdem kann in den STM-Aufnahmen der unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche keine auf die Adsorption von HS<sup>-</sup>-Ionen zurückzuführende Struktur beobachtet werden, offensichtlich haben die adsorbierten HS<sup>-</sup>-Ionen eher den Charakter eines zweidimensionalen Gases. Der umgekehrte Phasenübergang von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Au(100)-Oberfläche erfolgt bei einem etwas tieferen Potential von ca. -850 mV.

### 8.2.3 Die p(2 × 2)-S Phase

Geordnete Adsorbatphasen können in den STM-Aufnahmen erst bei Potentialen oberhalb von ca. -560 mV, also bei anodischem Potentialvorschub unmittelbar nach den Durchlaufen der ausgeprägten Stromwellen bei ca. -580 mV, nachgewiesen werden. Offensichtlich korrespondiert diese Stromwelle mit der spezifischen Adsorption von Hydrogensulfid-Ionen unter Ausbildung einer partiell stationären Adsorbatphase (Abb. 8.6). Diese weist eine quadratisch-primitive Einheitszelle mit einem kürzesten Abstand zwischen benachbarten Atomen von  $(0,576 \pm 0,03)$  nm auf. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht dies der doppelten Gitterkonstante der Au(100)-Oberfläche  $|\vec{a}_S| = 2|\vec{a}_{Au}| = 0,576$  nm, womit diese Adsorbatstruktur in der Wood-Notation als eine p(2 × 2)-S-Struktur mit einem nominalen Schwefelbedeckungsgrad von  $\Theta_S = 0,25$  ML bezeichnet werden kann. Die Annahme dieser zum Au(100)-Substrat kommensurablen Adsorbatstruktur wird auch durch die Abwesenheit einer langreichweitigen Überstruktur, wie sie im Fall diskommensurabler Strukturen zu erwarten wäre, unterstützt.



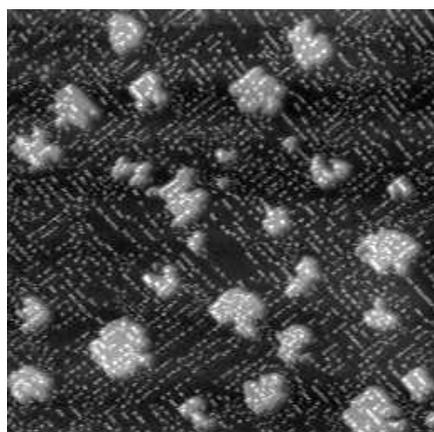
**Abb. 8.6:** Ausbildung einer stationären  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur an Stufenkanten sowie einer mobilen S-Phase auf Terrassen

Jedoch kann die  $p(2 \times 2)$ -Struktur nur in der Nähe von Stufenkanten beobachtet werden, mit zunehmendem Abstand zu diesen erhöht sich die Defektdichte innerhalb der Adsorbatstruktur bis schließlich auf Terrassen die  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur nicht mehr in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden kann (Abb. 8.6). Offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen der Au(100)-Oberfläche und den adsorbierten  $\text{HS}^-$ -Ionen bei dem gegebenen Potential nicht so stark, dass diese eine vollständig immobile Adsorbatphase bilden. Nur durch das zusätzliche Smoluchowski-Dipolmoment an oberen bzw. zusätzliche Koordinationsstellen an unteren Stufenkanten wird dort *lokal* die Mobilität der adsorbierten  $\text{HS}^-$ -Ionen soweit herabgesetzt, dass die  $p(2 \times 2)$ -Struktur in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden kann. Ebenfalls ist auffällig, dass die Ränder der durch die Aufhebung der Au(100)-Rekonstruktion entstandenen Inseln streng an den dicht gepackten Reihen der  $p(2 \times 2)$ -Struktur und somit auch entlang der dicht gepackten Reihen des Au(100)-Substrates orientiert sind.

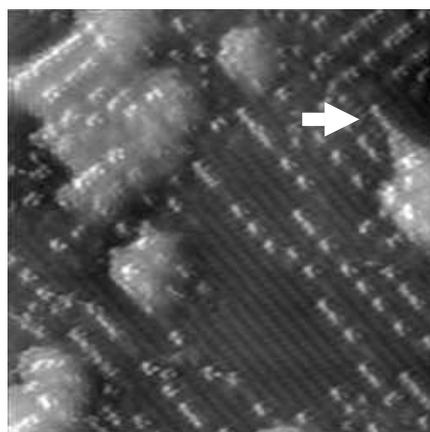
Die Ausbildung einer  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur konnte bereits in einer LEED-Studie unter UHV-Bedingungen nachgewiesen werden: Nach der Adsorption von Schwefelwasserstoff auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bei 80 K wurde ein durch Elektronenbeschuss induzierter Übergang zu einer mit SH-Resten bedeckten unrekonstruierten Au(100) beobachtet, bei anschließendem Tempern bei 400 K erfolgt schließlich der Phasenübergang zur  $p(2 \times 2)$ -S-Phase.<sup>134</sup> Jedoch können aus den in dieser Untersuchung angestellten LEED-Messungen keine Aussagen über eine eventuell vergleichbare Mobilität dieser unter UHV-Bedingungen erzeugten Adsorbatphase abgeleitet werden.

### 8.2.4 Die $c(2 \times 6)$ -S Phase

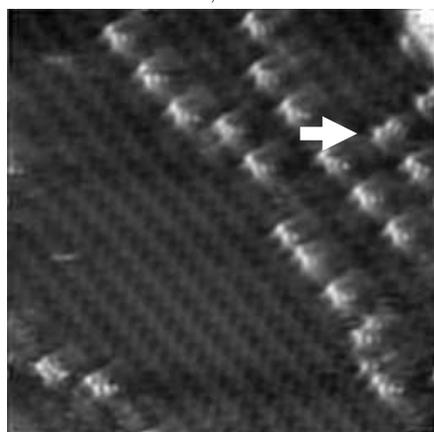
Die  $p(2 \times 2)$ -Phase kann nicht durch eine weitere Potentialerhöhung und damit verbundenen Stärkung der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten HS<sup>-</sup>-Ionen und der Au(100)-Oberfläche auf den Terrassen stabilisiert werden, stattdessen erfolgt ab einem Potential von ca. -520 mV ein Übergang zu einer neuen Adsorbatphase. Diese weist gegenüber der  $p(2 \times 2)$ -Phase eine grundlegend veränderte Oberflächen-Morphologie auf: Neben einer aus



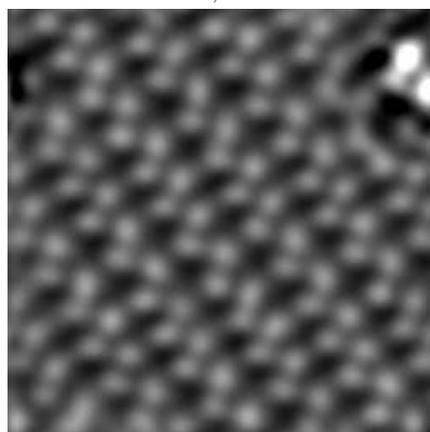
(a)  $(106,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -445 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 328 \text{ mV}$ ,  $I_T = 30 \text{ nA}$



(b)  $(30,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -445 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 328 \text{ mV}$ ,  $I_T = 30 \text{ nA}$



(c)  $(15,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -445 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 328 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$



(d)  $(5,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = -450 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$

**Abb. 8.7:** Mischphasengebiet aus der  $c(2 \times 6)$ -S-Phase und „Dimeren“, (a) veränderte Morphologie von Inselrändern, (b) diffuse Struktur der Inseln sowie Auslaufen der Inseln auf der  $c(2 \times 6)$ -Phase (Pfeil), (c) parallele und senkrechte (Pfeil) Orientierung der „Dimeren“ zu den zickzackförmigen Reihen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur, (d) hochaufgelöste STM-Aufnahme der  $c(2 \times 6)$ -Struktur

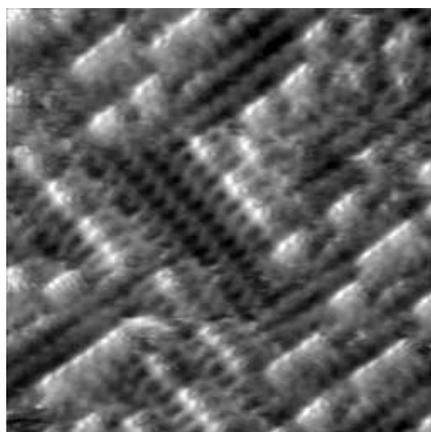
zickzackförmigen Ketten bestehenden Adsorbatstruktur auf den Terrassen werden in den STM-Aufnahmen eine Vielzahl länglicher Partikel, die relativ gleichmässig über die Probenoberfläche verteilt sind, abgebildet (Abb. 8.7a–c). Außerdem ist gegenüber der  $p(2 \times 2)$ -Phase die strenge Orientierung der Insel- bzw. Stufenränder aufgehoben, anstelle der vorher am Substratgitter orientierten orthogonalen Form, weisen diese nun eine unregelmässige und zerklüftete Form auf (Abb. 8.7a, b).

Hochaufgelöste STM-Aufnahmen der aus zickzackförmigen Ketten bestehenden Adsorbatstruktur zeigen, dass die zueinander benachbarten Ketten entlang ihrer Längsrichtung stets um eine halbe Periodizität verschoben sind, so dass sie nicht „auf Lücke“ zueinander stehen, sondern sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten (Abb. 8.7d). Zwischen den Ketten beträgt der nächste Abstand benachbarter Atome  $(0,577 \pm 0,003)$  nm, was im Rahmen der Messgenauigkeit der doppelten Au(100)-Gitterkonstante ( $2a_{Au} = 0,576$  nm) entspricht. Innerhalb einer zickzackförmigen Kette beträgt der kürzeste Abstand benachbarter Atome hingegen  $(0,407 \pm 0,003)$  nm, was im Rahmen der Messgenauigkeit dem  $\sqrt{2}$ -fachen der Substratgitterkonstante ( $\sqrt{2}a_{Au} = 0,407$  nm) entspricht.

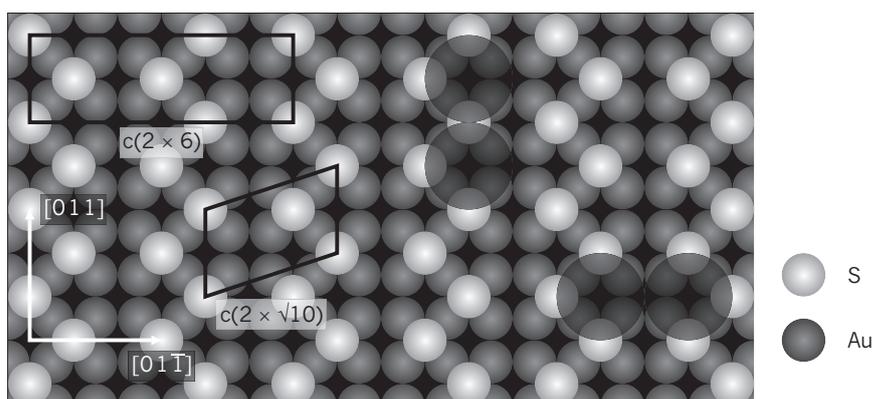
Sowohl die gemessenen Atomabstände, wie auch die Symmetrie können durch eine in der Matrix-Notation als

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

bezeichnete Einheitszelle beschreiben werden. Diese entspricht in der Wood-Notation einer formal inkorrekten „ $c(2 \times \sqrt{10})$ “-Einheitszelle; jedoch kann diese Struktur alternativ auch mit einer grösseren rechteckig-zentrierten  $c(2 \times 6)$ -Einheitszelle beschrieben werden, die auch im Folgenden für die Bezeichnung dieser Phase verwendet wird. Gemäss ihrer Symmetrie muss die  $c(2 \times 6)$ -Struktur in zwei Rotationsdomänen vorliegen, die auch in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden können (Abb. 8.8). Daneben muss die  $c(2 \times 6)$ -Struktur aufgrund ihrer im Vergleich zum Substrat verlängerten Gitterkonstanten auch in drei Translationsdomänen auftreten, die jedoch in den STM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden konnten. Dies kann einerseits Folge der allgemein sehr grossen Domänen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur sein, aufgrund derer ohnehin stets nur wenige Domänen mit hinreichend hoher Auflösung gleichzeitig in den STM-Aufnahmen abgebildet werden, möglicherweise deutet dies aber auch auf eine hohe Domänenwandenergie zwischen Translationsdomänen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur hin. Mit der Annahme, dass alle adsorbierten  $HS^-$ -Ionen vierfach-Muldenplätze auf der Au(100)-Oberfläche besetzen, kann aus diesen Beobachtungen ein Strukturmodell für die  $c(2 \times 6)$ -Phase abgeleitet werden (Abb. 8.9). Der nominale Schwefelbedeckungsgrad der  $c(2 \times 6)$ -Phase beträgt 0,33 ML, ist also um 0,08 ML höher als der Schwefelbedeckungsgrad der bei niedrigeren Potentialen beobachteten  $p(2 \times 2)$ -Phase. Korrespondierend mit der Zunahmen des Schwefelbede-



**Abb. 8.8:** Nachweis von Rotationsdomänen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur,  $(15,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -445 \text{ mV}$ ,  $U_B = 328 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$



**Abb. 8.9:** Kugelmodell der  $c(2 \times 6)$ -S-Phase, die Orientierung der „Dimere“ relativ zu den Reihen der  $c(2 \times 6)$ -Phase ist durch schwarze Kreise angedeutet

ckungsgrades zeigt das zyklische Voltammogramm bei anodischem Potentialvorschub eine flache und relativ breite Stromwelle bei ca.  $-500 \text{ mV}$  und ein entsprechendes Gegenereignis, also die Desorption von  $0,08 \text{ ML HS}^-$ -Ionen bei kathodischem Potentialvorschub bei ca.  $-650 \text{ mV}$  (Abb. 8.3).

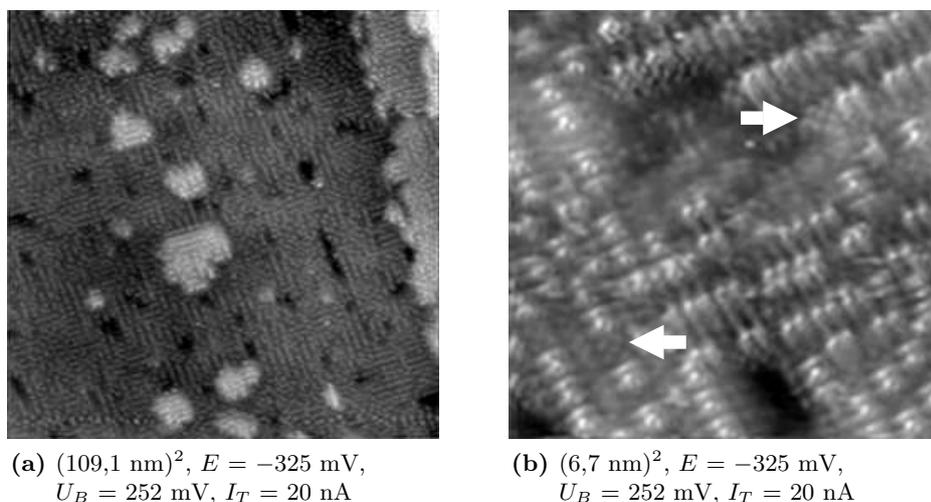
Die Ausbildung einer  $c(2 \times 6)$ -Adsorbatstruktur ist durchaus typisch für Elemente der 6. Hauptgruppe bei der Adsorption auf  $\text{fcc}(100)$ -Oberflächen. So konnte ein völlig analoges Phasenverhalten, also der Übergang von einer  $p(2 \times 2)$ - zu einer  $c(2 \times 6)$ -Struktur auch bei Untersuchungen zur Elektroadsorption von Selen und Tellur auf  $\text{Au}(100)$ -Oberflächen sowohl mit STM, wie auch mit LEED beobachtet werden.<sup>136–138</sup> Einen analogen Phasenübergang zeigt auch die schwefelbedeckte  $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche. In diesem Fall weist jedoch die  $c(2 \times 6)$ -S-Struktur einen, vermutlich durch die aufgrund der kleineren Gitterkonstante stärkeren Adsorbat-Adsorbat-Repul-

sionen, vergrößerten Abstand der Schwefelatome innerhalb der zickzackförmigen Ketten auf.<sup>181,182</sup>

Die zahlreichen, in den STM-Aufnahmen neben der  $c(2 \times 6)$ -S-Phase abgebildeten, länglichen Partikel weisen gegenüber den Ketten der  $c(2 \times 6)$ -S-Phase eine Höhe von ca. 0,14 nm auf. In hochaufgelösten STM-Aufnahmen können in der insgesamt länglichen Form der Partikel zwei benachbarte Maxima mit einem Abstand von ca. 5,8 nm ausgemacht werden, was ungefähr der doppelten Au(100)-Gittervektorlänge entspricht (Abb. 8.7c). Obwohl die Verteilung dieser „Dimere“ auf der Probenoberfläche keiner offensichtlichen Regelmässigkeit unterliegt, zeigen sie dennoch eine strenge Orientierung gegenüber den zickzackförmigen Reihen der  $c(2 \times 6)$ -S-Phase. Zu diesen sind die „Dimere“ größtenteils parallel ausgerichtet, liegen jedoch nicht zwischen benachbarten Reihen, sondern scheinbar auf den zickzackförmigen Reihen, indem sie jeweils zwei benachbarte unvollständige vierfach-Muldenplätze der Reihen besetzen (Abb. 8.7c, 8.9). Ein relativ geringer Anteil der „Dimere“ ist hiervon abweichend senkrecht zwischen benachbarten Reihen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur orientiert, wobei auch in diesem Fall scheinbar unvollständige vierfach-Muldenplätze eingenommen werden, die jedoch auf benachbarten Ketten liegen (Pfeil in Abb. 8.7c, Abb. 8.9). Anhand der STM-Aufnahmen kann *nicht* festgestellt werden, ob die „Dimere“ lokal die  $c(2 \times 6)$ -Struktur ersetzen, also direkt mit der Au(100)-Oberfläche wechselwirken, oder ob es sich um ein Koadsorbat auf den Ketten der  $c(2 \times 6)$ -Struktur handelt.

Der Bedeckungsgrad der „Dimere“ zeigt jedoch eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit, mit steigendem Potential nimmt auch der Bedeckungsgrad kontinuierlich zu, bis schließlich die Oberfläche nahezu vollständig mit langen Ketten aus dimeren Einheiten bedeckt ist (Abb. 8.10). In den Lücken dieses Films kann weiterhin lokal die  $c(2 \times 6)$ -Struktur nachgewiesen werden (linker Pfeil in Abb. 8.10b), darüber hinaus können kleine Bereiche mit einer dichteren, möglicherweise  $c(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet werden (rechter Pfeil in Abb. 8.10b).

Hinsichtlich der chemischen Identität der „Dimere“ ist die Annahme, dass diese Au-Atome enthalten, beispielsweise in Form von Au-S-Komplexen, sinnvoll. Hierfür sprechen zum einen die Änderungen der Morphologie von Stufenkanten, die nur infolge eines Transports von Au-Atomen verursacht werden können. Dabei kann in STM-Aufnahmen ein „Auslaufen“ von Inseln bzw. allgemein Stufen hin zu den „Dimeren“ beobachtet werden (Pfeil in Abb. 8.7b). Ebenso ist auffällig, dass auf den Inseln zwar die „Dimere“, jedoch nicht die typischen Streifen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur beobachtet werden können (Abb. 8.7b). Offensichtlich weisen die Inseln gegenüber Hydrogensulfid-Ionen nicht die gleichen Eigenschaften auf, wie die Terrassen auf denen die Ausbildung der  $c(2 \times 6)$ -Struktur zweifelsfrei nachgewiesen werden kann. Diese Veränderung kann Folge des offensichtlichen lateralen Transportes von Goldatomen sein, infolge dessen einerseits die De-



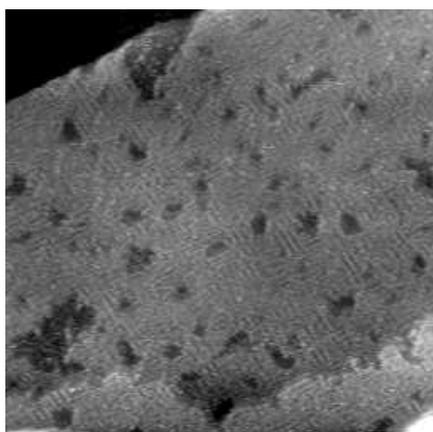
**Abb. 8.10:** (a) Nahezu vollständige Bedeckung der Oberfläche mit einem Film aus „Dimeren“, (b) Abbildung der  $c(2 \times 6)$ -Struktur und  $c(2 \times 2)$ -Struktur in den Lücken (Pfeile)

fekttdichte der Inseln so groß wird, dass keine hinreichend großen defektfreien Bereiche mehr für die Ausbildung der  $c(2 \times 6)$ -Phase zur Verfügung stehen, andererseits könnten die Inseln, infolge einer durch die Wechselwirkung mit adsorbierten Hydrogensulfid-Ionen induzierten Durchspannung, eine laterale Expansion erfahren, wobei die so entstandene offenere Oberflächenstruktur ebenfalls nicht zur Ausbildung der  $(2 \times 6)$ -Struktur geeignet ist. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen mit zyklischer Voltammetrie können auf eine Beteiligung von Au-Atomen an den „Dimeren“ hindeuten. Die bei Potentialen oberhalb von  $-600 \text{ mV}$  beobachteten Strombeiträge (Abb. 8.3a), welche die eigentlichen Adsorptions-/Desorptionsstromwellen überlagern, zeigen einen offensichtlich relativ langsamen Prozess an der  $\text{Au}(100)$ -Elektrodenoberfläche an, der den eigentlichen Phasenübergang von der  $p(2 \times 2)$ -Struktur zur  $c(2 \times 6)$ -Struktur überlagert. Aufgrund der jedoch festgestellten Mobilität der  $p(2 \times 2)$ -Struktur erscheint es unwahrscheinlich, dass der Phasenübergang zur  $c(2 \times 6)$ -Struktur kinetisch gehemmt ist, anstelle dessen erscheint eine kinetische Hemmung eines möglichen lateralen Transports von Au-Atomen und dadurch begrenzter Bildungsgeschwindigkeit eines Au-S-Oberflächenkomplexen, nämlich der „Dimere“, wahrscheinlicher. Ohnehin hatten die Untersuchungen der  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche bereits die Bildung eines Goldsulfids in dem gleichen Elektrolyt bei Potentialen oberhalb von  $-350 \text{ mV}$  nachgewiesen (Kapitel 7). Jedoch konnte in den STM-Untersuchungen auf der  $\text{Au}(100)$ -Oberfläche nicht die Diffusion von „Dimeren“ auf bzw. entlang der Ketten der  $c(2 \times 6)$ -Struktur beobachtet werden. Inwieweit die Bildung und Verteilung der Dimere also mit dem

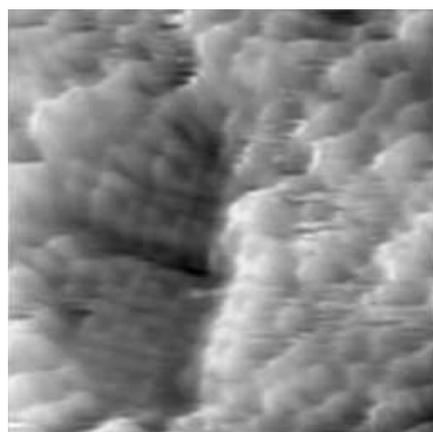
Phasenübergang von der  $p(2 \times 2)$ - zur  $c(2 \times 6)$ -Struktur zusammenhängt bleibt ebenso unklar, wie die Mechanismen, die zu der beobachteten Potentialabhängigkeit des Bedeckungsgrades der „Dimere“ führen.

### 8.2.5 Strukturen bei anodischen Potentialen

Eine Erhöhung des Probenpotentials auf über  $-200$  mV führt erneut zu einer signifikanten Veränderungen der Oberflächenmorphologie und Struktur. Großflächige STM-Aufnahmen zeigen, dass auf Terrassen nahezu keine der zuvor durch die Aufhebung der Au(100)-Oberflächenrekonstruktion entstandenen Inseln mehr zu beobachten sind (Abb. 8.11a), was nur durch einen weiteren lateralen Transport von Au-Atomen erklärt werden kann. Anstelle dessen sind die Terrassen mit einer defektreichen Adsorbatphase bedeckt, die aus vielen kleinen zueinander rechtwinklig orientierten Domänen aus parallel zueinander verlaufenden Streifen besteht. Jedoch vermögen auch hochaufgelöste STM-Aufnahmen nicht die atomare Struktur dieser Domänen darzustellen, anstelle dessen wird ein diffuses und unregelmäßiges Netzwerk abgebildet (Abb. 8.11b).



(a)  $(106,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -175 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 131 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$



(b)  $(7,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -175 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 131 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$

**Abb. 8.11:** (a) Morphologie der defektreichen Netzwerkphase, (b) hochaufgelöste STM-Aufnahme der Netzwerkphase und der typischen ringförmigen Struktureinheiten eines Goldsulfidfilms innerhalb von Defekten

Hingegen können innerhalb der Defekte der Netzwerkphase kleine Domänen einer aus ringförmigen Struktureinheiten bestehenden Phase beobachtet werden (Abb. 8.11b). Diese hat nicht nur das gleiche Aussehen, sondern auch im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Größe der ringförmigen Strukturelemente sowie die gleiche Elementarzelle, wie die bereits im vorherigen Kapitel als Goldsulfid identifizierte  $\beta$ -Phase auf der Au(111)-Oberfläche. Entsprechend kann diese Phase auch auf der Au(100)-Oberfläche als Goldsulfid

interpretiert werden. Dabei spricht die Beobachtung von identischen Gitterparametern dieses Goldsulfids auf der Au(100)- und Au(111)-Oberfläche dafür, dass die Struktur dieser Phase nicht wesentlich durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt wird, sondern vielmehr durch die im Vergleich offensichtlich wesentlich attraktiveren Wechselwirkungen innerhalb der ringförmigen Elementareinheiten dieser Phase. Aufgrund dieser Beobachtung kann das von Lustemberg vorgeschlagene Strukturmodell<sup>133</sup>, in dem die Struktur dieser als S<sub>8</sub>-Moleküle<sup>120,123,126,127,133</sup> angenommen Ringe auf spezifische Wechselwirkungen mit der Au(111)-Oberfläche zurückgeführt wird, nicht aufrecht erhalten werden. Vielmehr unterstützt dieses Ergebnis die bereits im vorherigen Abschnitt getroffene Aussage einer offenbar relativ schwachen Wechselwirkung der ringförmigen Adsorbate mit dem Substrat.

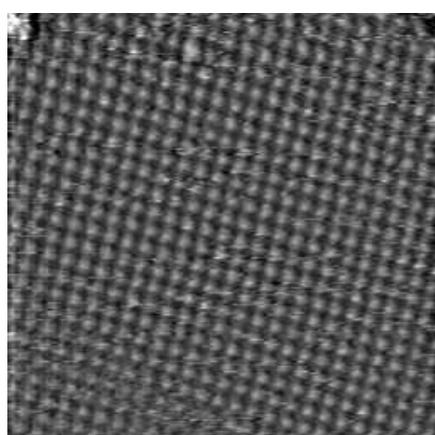
### 8.3 Verhalten S-bedeckter Au(100)-Oberflächen in 0,01 M NaOH

Im vorherigen Abschnitt konnte die Bildung einer Goldsulfid-Spezies auf der Au(100)-Oberfläche, welche im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen strukturellen Eigenschaften aufweist wie auf der Au(111)-Oberfläche, festgestellt werden. Jedoch sind in dem 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten die dabei gebildeten Domänen einerseits sehr klein und andererseits durch große Gebiete, die mit einer in den STM-Aufnahmen als diffus erscheinenden Netzwerkphase bedeckt sind, voneinander getrennt. Um jedoch eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten sowie deren Bezug zur Au(100)-Oberfläche vornehmen zu können, muss durch eine geeignete Modifikation des Systems die Bildung der diffusen Netzwerkstruktur möglichst vermieden werden. Gleichzeitig sollten auch Bedingungen geschaffen werden, die zur Bildung möglichst grosser Domänen und, unter Annahme der auch zur Au(100)-Oberfläche inkommensurablen Gitterparameter, Spiegel-domänen führen.

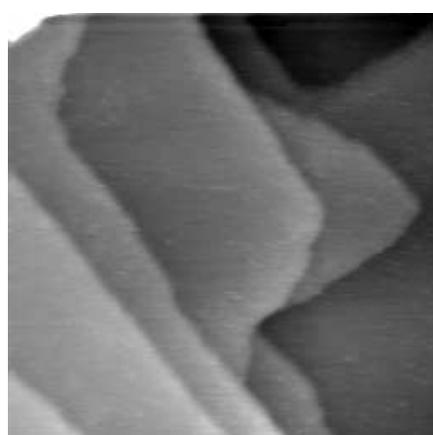
Hierfür wird analog zu den Untersuchungen in Abschnitt 7.2 vorgegangen und nach dem Abscheiden einer bestimmten Menge an Hydrogensulfid-Ionen auf der Au(100)-Oberfläche der Elektrolyt gegen einen HS<sup>-</sup>-Ionen freien 0,01 M NaOH Elektrolyten getauscht. Auch in diesem Fall ist die Abhängigkeit des Potentials der Referenzelektrode von dem verwendeten Elektrolyt von Vorteil, da aufgrund des während des Elektrolytwechsels um 220 mV steigenden Referenzpotentials (Gl. 4.1) auch das Potential der Arbeitselektrode um den gleichen Betrag erhöht wird, wodurch eine Desorption adsorbierter HS<sup>-</sup>-Ionen in den neuen Elektrolyt erschwert wird. Um einen möglichst vollständigen Austausch des Elektrolyten zu erreichen, wird die elektrochemische Zelle während des Elektrolytwechsels mit mindestens 50 ml des neuen Elektrolyten gespült.

Wird der Elektrolytwechsel bei einem anfänglichen Potential von ca.

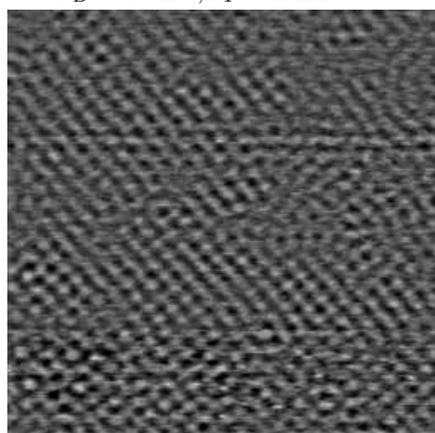
–550 mV, also in einem Potentialbereich in dem die  $p(2 \times 2)$ -Struktur an Stufenkanten beobachtet werden konnte, durchgeführt, so kann diese nach dem Elektrolytwechsel in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien Elektrolyten weiterhin nachgewiesen werden (Abb. 8.12a). Im Gegensatz zu den Untersuchungen in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten kann jedoch in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien Elektrolyten die  $p(2 \times 2)$ -Struktur in den STM-Aufnahmen nicht nur in der Nähe von Stufenkanten, sondern auch auf den Terrassen beobachtet werden. Offensichtlich führt das im Vergleich zu den Untersuchungen in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten erhöhte Potential zu einer Stärkung



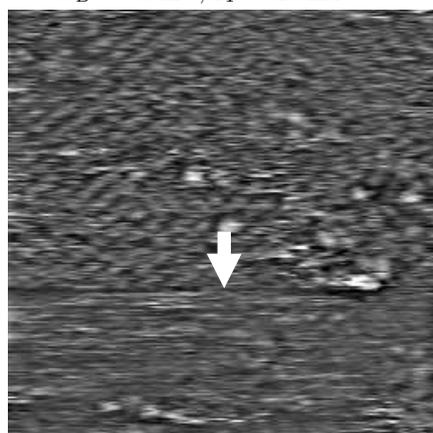
(a)  $(14,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -80 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$



(b)  $(106,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = +425 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = -5 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(c)  $(15,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = +425 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = -5 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(d)  $(15,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = +425 \dots +570 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = -225 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

**Abb. 8.12:** (a) Nachweis der  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien 0,01 M NaOH Elektrolyten, (b) glatte Oberflächenmorphologie und (c) Erhalt der  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur nach Potentialerhöhung, (d) irreversible Auflösung der  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur ab ca. +500 mV

der Wechselwirkung zwischen der Au(100)-Oberfläche und den adsorbierten Hydrogensulfid-Ionen, wodurch diese auch auf Terrassen eine stationäre Adsorbatphase bilden. Gegenüber einer weiteren Potentialerhöhung verhält sich die  $p(2 \times 2)$ -Struktur stabil, es können in STM-Aufnahmen bis zu einem Potential von +450 mV keine morphologischen und strukturellen Veränderungen der schwefelbedeckten Au(100)-Oberfläche festgestellt werden (Abb. 8.12b,c). Offensichtlich unterscheidet sich das Verhalten einer mit 0,25 ML Schwefel bedeckten Au(100)-Oberfläche signifikant von dem der mit 0,33 ML Schwefel bedeckten Au(111)-Oberfläche, bei der ab einem Potential von ca. +400 mV die Bildung eines Goldsulfidfilms anhand signifikanter morphologischer und struktureller Veränderungen der Probenoberfläche nachgewiesen werden konnte (Abschnitt 7.2). Auch eine weitere Potentialerhöhung führt nicht zur Bildung eines Goldsulfidfilms, vielmehr kann in potentiodynamischen STM-Messungen ab einem Probenpotential von ca. +500 mV (Pfeil) eine vollständige und irreversible Auflösung der  $p(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet werden (Abb. 8.12d). Dieses Verhalten konnte bereits auf der Au(111)-Oberfläche bei dem gleichen Potential festgestellt werden (Abschnitt 7.2.6) und ist die Folge der von der Oberflächengeometrie unabhängigen Oxidation von Schwefel zu löslichen Polysulfid- bzw. Thio-Oxo-Anionen (z.B. Thiosulfat), die in dem Elektrolyt nahezu unendlich verdünnt werden.

Die Abhängigkeit des Verhaltens schwefelbedeckter Goldoberflächen von ihrer Symmetrie ist eine Folge des Mechanismus für Transport von Au-Atomen, der Bedingung für die Bildung eines Goldsulfidfilms ist. Die auf der Au(111)-Oberfläche beobachtete Bildung von Fehlstellen auf den Terrassen konnte auf den Abbau von durch die starke Au-S-Wechselwirkung induzierter Druckspannung in der obersten Substratlage zurückgeführt werden. Im Gegensatz zur Au(111)-Oberfläche weist jedoch die Au(100)-Oberfläche eine wesentlich offenere Oberflächenstruktur auf. Hierdurch kann die bei einer als ebenso stark anzunehmenden Au-S-Wechselwirkung induzierte Druckspannung in der obersten Substratlage, durch eine geringe laterale Verschiebung von Goldatome um einen von einem Schwefelatom besetzten vierfach-Muldenplatz ausgeglichen werden, ohne dabei Au-Atome aus der Oberfläche herauszulösen. Durch eine Erhöhung des anfänglichen Schwefelbedeckungsgrades könnte jedoch die in der Au(100)-Oberfläche induzierte Druckspannung soweit erhöht werden, dass diese nicht mehr innerhalb der obersten Au-Lage ausgeglichen werden kann, sondern ebenso wie auf der Au(111)-Oberfläche zu einem Transport von Au-Atomen aus der Oberfläche hinaus führt.

Hierzu wurden Elektrolytwechsel bei höheren Anfangspotentialen, also im Stabilitätsbereich der  $c(2 \times 6)$ -Struktur durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch, dass die  $c(2 \times 6)$ -Struktur nicht in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien 0,01 M NaOH Elektrolyten stabilisiert werden kann, nach dem Elektrolytwechsel kann stets nur die  $p(2 \times 2)$ -Struktur nachgewiesen werden. Auch Versuche

eines Elektrolytwechsels unter gleichzeitiger Erhöhung der Probenpotentials zeigten das gleiche Ergebnis. Aufgrund der nahezu vollständigen Entfernung aller  $\text{HS}^-$ -Ionen aus der elektrochemischen Zelle während des Elektrolytwechsels zeigen die so hergestellten schwefelbedeckten Au(100)-Oberflächen das gleiche Verhalten wie bereits zuvor beschrieben.

## 8.4 Diskussion des Systems Au(100)-S

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen geben einen ersten Überblick über das bisher nicht in der Literatur beschriebene Verhalten von Au(100)-Elektroden in alkalischen hydrogensulfidionenhaltigen Elektrolyten. Dabei konnte die Ausbildung einer bereits unter UHV-Bedingungen<sup>134</sup> beobachteten  $p(2 \times 2)$ -Adsorbatphase unter elektrochemischen Bedingungen wiederholt werden, außerdem wurde eine dichter gepackte  $c(2 \times 6)$ -Adsorbatphase bei höheren Potentialen beobachtet, die bisher nicht für dieses System beschrieben wurde. Prinzipiell weist das hier dargestellte Verhalten große Ähnlichkeiten zum Verhalten der Homologen, sowohl des Adsorbates wie auch des Substrates auf. So konnte bereits in früheren Untersuchungen zur Elektroadsorption von Selen<sup>136,137</sup> und Tellur<sup>137,138</sup> die Bildung einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur und bei erhöhten Potentialen der Übergang zu einer  $c(2 \times 6)$ -Struktur beobachtet werden. Auch auf schwefelbedeckten Cu(100)-Oberflächen konnte dieser Phasenübergang festgestellt werden, jedoch weist in diesem Fall die  $c(2 \times 6)$ -Struktur aufgrund der kleineren Gitterkonstante von Kupfer innerhalb einer zickzackförmigen Kette einen gegenüber dem  $\sqrt{2}$ -fachen des Substratgittervektors leicht verlängerten Abstand zwischen benachbarten Atomen auf, infolge dessen nur die Hälfte aller Schwefelatome in idealen vierfach-Muldenplätzen koordiniert ist, während die andere Hälfte leicht aus diesen heraus in Richtung eines Brückenplatzes verschoben ist.<sup>181,182</sup> Auf der Ag(100)-Oberfläche konnte unter UHV-Bedingungen ebenfalls die Bildung einer  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur festgestellt werden, bei höheren Schwefelbedeckungsgraden erfolgt jedoch ein Übergang zu einer  $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$ -S-Struktur.<sup>194</sup>

In keinem der vergleichbaren Systeme wurde jedoch ein zu den hier beobachteten „Dimeren“ analoges Strukturelement beobachtet, auch in Untersuchungen zur S-Adsorption auf Au(111)-Oberflächen konnte kein vergleichbares Strukturelement festgestellt werden (vgl. Kapitel 7). Offensichtlich können die „Dimere“ also nicht *allein* auf die Anwesenheit von Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten bzw. auf die Geometrie der Au(100)-Oberfläche zurückgeführt werden. Zusammen mit der Beobachtung, dass gleichzeitig mit dem Auftreten der „Dimere“ auch eine Änderung der Morphologie von Stufenkanten erfolgt, ergibt sich die begründete Vermutung, dass die „Dimere“ sowohl Gold- als auch Schwefelatome, möglicherweise in Form eines Komplexes, enthalten. Bei weiter erhöhten Potentialen konnte die Bildung

eines Adsorbates, das bei den Untersuchungen auf der Au(111)-Oberfläche als Goldsulfid identifiziert wurde, festgestellt werden. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, als das hiermit zweifelsfrei gezeigt werden kann, dass die Struktur dieses Goldsulfids im Gegensatz zur bisher in der Literatur vertretenden Auffassung nicht von der Geometrie des Substrates bestimmt wird, sondern eine intrinsische Eigenschaft dieser Goldsulfidspezies ist. Inwieweit die gleichzeitig beobachtete Netzwerkphase ebenfalls als Goldsulfid aufzufassen ist, kann mit rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen nicht aufgeklärt werden, hierfür wären weiterführende Untersuchungen mit chemisch sensitiven Methoden nötig.

Die Untersuchungen der schwefelbedeckten Au(100)-Oberfläche in einem hydrogensulfidionfreien Elektrolyten konnten zeigen, dass das Auftreten der  $c(2 \times 6)$ -Struktur außerdem von der Anwesenheit weiterer Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten abhängt; nur die  $p(2 \times 2)$ -Struktur konnte in diesem Elektrolyten stabilisiert werden. Dass in diesem Fall nicht die Bildung eines Goldsulfidfilms bei anodischen Potentialen beobachtet werden konnte, steht nicht im Widerspruch zu den Untersuchungen an S-bedeckten Au(111)-Oberflächen, sondern unterstützt das dabei aufgestellte Modell eines durch Druckspannung in der obersten Substratlage induzierten Masse-transportes von Goldatomen.

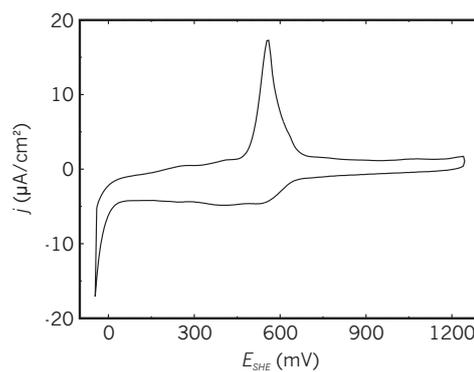
## Kapitel 9

# Stabilisierung dünner Cu-Filme auf Au(100)

### 9.1 Das System Au(100) / 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Um zwischen den strukturellen und morphologischen Eigenschaften der kupferfreien und der kupferbedeckten Au(100)-Oberfläche unterscheiden zu können, wird zunächst die Cu-freie Au(100)-Oberfläche in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch zyklische Voltammetrie und STM-Aufnahmen charakterisiert. Dabei soll ausschließlich ein Überblick über die grundlegenden Eigenschaften dieses Systems gegeben werden und nicht auf die in der Literatur umfassend beschriebenen Eigenschaften der Oberflächendynamik und Oberflächenrekonstruktion eingegangen werden.

Das von Kolb gemessene zyklische Voltammogramm<sup>87</sup> kann in den eigenen Messungen routinemäßig reproduziert werden (Abb. 9.1). Es weist ein

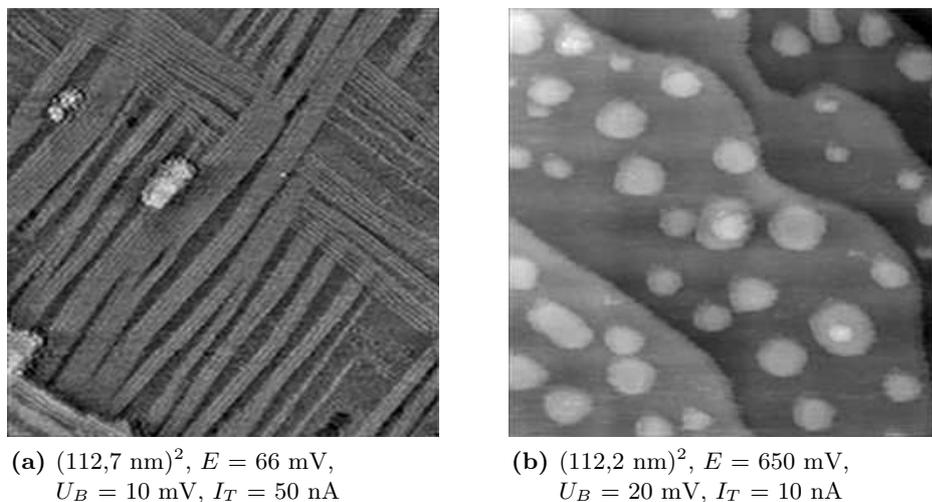


**Abb. 9.1:** Zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $dE/dt = 10$  mV/s

einziges Stromwellenpaar auf, dessen anodische Stromwelle bei ca. +550 mV deutlich ausgeprägt ist, wohingegen sich das Gegenereigniss bei kathodi-

schem Potentialvorschub in einer recht breiten und diffusen Stromwelle äußert. Die Zuordnung dieser beiden Stromwellen zum potential-induzierten Einsetzen bei kathodischem bzw. Aufheben der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion bei anodischem Potentialvorschub kann durch die am Anschluss durchgeführten STM-Messungen bestätigt werden.<sup>87</sup>

Anhand der STM-Aufnahmen können in Abhängigkeit vom Probenpotential zwei verschiedene Oberflächenstrukturen identifiziert werden (Abb. 9.2). Bei Potentialen unterhalb von +400 mV wird das für die Au(100)-(hex)-Rekonstruktion typische Streifenmuster abgebildet (Abb. 9.2a).



**Abb. 9.2:** Morphologie der Au(100)-Oberfläche in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a) (hex)-Rekonstruktion, (b) Inseln nach Aufhebung der Rekonstruktion

Da die Kinetik des Phasenübergangs von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur und im Abwesenheit von stark mit Gold wechselwirkenden Anionen, z.B. Chlorid-Ionen, relativ langsam ist,<sup>47,87,195</sup> können unmittelbar nach einer Erniedrigung des Potentials auf unter +400 mV gleichzeitig bereits rekonstruierte sowie unrekonstruierte Bereiche auf der Au(100)-Oberfläche beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu ist der umgekehrte Prozess, nämlich das potentialinduzierte Aufheben der Rekonstruktion ein sehr schneller Prozess, bei dem durch die Verringerung der Packungsdichte der obersten Goldlage um 25 % eine Vielzahl neuer Goldinseln gebildet werden (Abb. 9.2b). Aus diesen bilden sich schließlich durch Oswald-Reifung größere Inseln, wobei sowohl die angestrebte Gleichgewichtsform der Inseln wie auch die Kinetik dieses Prozesses in vielfältiger Weise von der Zusammensetzung des Elektrolyten und dem Probenpotential abhängen.<sup>195,196</sup>

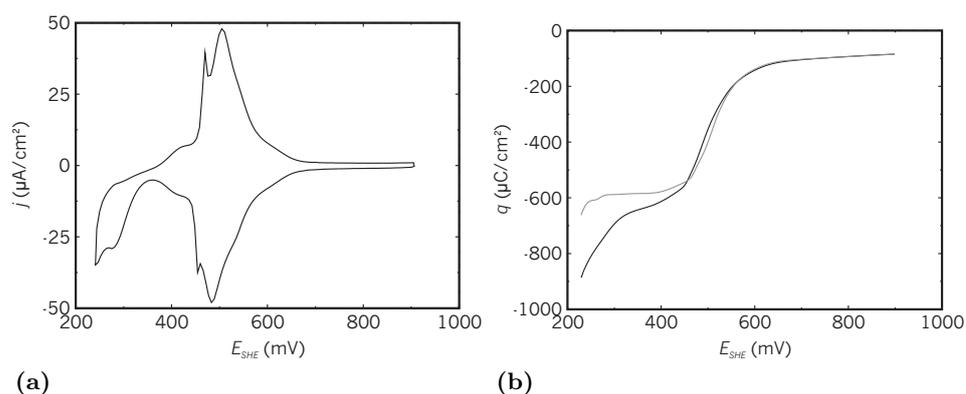
Diese grundlegende Charakterisierung des Cu-freien Systems erlaubt es, die bei den nachfolgenden Untersuchungen zur Kupferabscheidung, die ins-

besondere bei niedrigen Potentialen beobachteten Oberflächenstrukturen auf die Anwesenheit von Kupferionen im Elektrolyten zurückzuführen und klar von den Eigenschaften des Cu-freien Systems zu unterscheiden.

## 9.2 Kupferabscheidung aus schwefelsauren Elektrolyten

Die Präparation ultradünner Kupferchalkogenidfilme auf Au(100)-Elektrodenoberflächen erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird ein dünner Kupferfilm auf der Au(100)-Oberfläche abgeschieden, der in einem zweiten Schritt zur Reaktion mit Hydroxid- oder Hydrogensulfid-Ionen gebracht wird. Die Abscheidung entsprechend dünner Kupferfilme erfolgt dabei sowohl durch die Unterpotential- wie auch die Überpotentialabscheidung aus einem schwefelsauren Kupfersulfatelektrolyten (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$ ). Mit Hilfe der Unterpotentialabscheidung kann gezielt eine vollständige Kupfermonolage abgeschieden werden, wohingegen die Überpotentialabscheidung die Präparation höherer Kupferbedeckungsgrade ermöglicht. Beide Abscheidungsprozesse sind in der Literatur bereits umfassend beschrieben, die eigenen Messungen dienen in erster Linie der routinemäßigen Kontrolle des Cu-Bedeckungsgrades bei der Präparation der entsprechenden Verbindungsfilme sowie der Reinheit der Au(100)-Oberfläche und des Abscheideelektrolyten.<sup>53</sup> Darüber hinaus konnte in den eigenen Untersuchungen ein bisher nicht beschriebener Phasenübergang innerhalb der mit Hilfe der Unterpotentialabscheidung hergestellten Cu-Monolage beobachtet werden, der ebenfalls im Folgenden beschrieben wird.

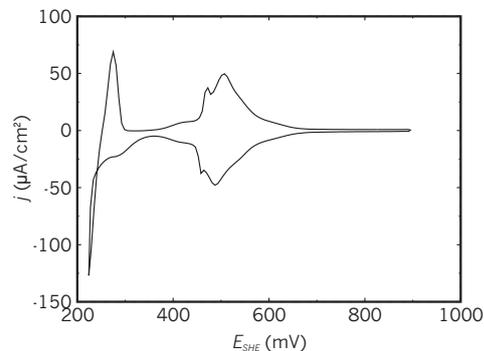
Das bei der elektrochemischen Charakterisierung erhaltene zyklische Voltammogramm (Abb. 9.3a) ist für die Cu-Unterpotentialabscheidung auf



**Abb. 9.3:** (a) Zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$ ,  $dE/dt = 10$  mV/s, (b) Ladungsdiagramm zu (a), schwarze/grau: kathodischer/anodischer Potentialvorschub

Au(100)-Oberflächen aus einem schwefelsauren Elektrolyten charakteristisch. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigt dieses ein scharfes Peakpaar bei +500 mV, welches in kathodischer Richtung in einem weiteren kleinen Peakpaar bei +300 mV ausläuft.<sup>197,198</sup> Ähnlich wie auf Au(111)-Oberflächen ist dabei die Form und das Verhältniss der maximalen Stromdichten der beiden Peaks stark von der Stufen- und Defektdichte der Probenoberfläche abhängig.<sup>199</sup> Mit dem Durchlaufen der upd-Stromwelle in kathodischer Richtung wird auf der Au(100)-Oberfläche eine vollständige pseudomorphe Cu-Monolage abgeschieden, die bei einem Potential von ca. +300 mV vollständig geschlossen ist. Die hierbei übertragene Ladungsmenge von  $(390 \pm 30) \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Abb. 9.3b) entspricht zwei Elektronen je Au(100)-Oberflächenatom und deutet somit auf eine vollständige Entladung der abgeschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen hin. Das die Unterpotentialabscheidung überlagernde sehr schmale Peakpaar bei ca. +450 mV (Abb. 9.3a) ist ebenfalls für die Cu-Unterpotentialabscheidung aus einem schwefelsauren Elektrolyten charakteristisch und wird in der Literatur als eine sprunghafte Änderung des Nullladungspotentials interpretiert.<sup>197,198</sup> Beim anschließenden anodischen Potentialvorschub erfolgt die Wiederauflösung der zuvor abgeschiedenen Cu-Monolage, korrespondierend hierzu weist das zyklische Voltammogramm eine anodische Stromwelle mit dem gleichen Ladungstransfer wie bei der Abscheidung auf (Abb. 9.3b). Bei genauerer Betrachtung der zyklischen Voltammogramme fällt bei kathodischem Potentialvorschub bei ca. +270 mV, unmittelbar vor dem Einsetzen der Cu-Volumenabscheidung, eine weitere Stromwelle auf, zu der es kein Gegenereigniss beim anodischen Potentialvorschub gibt. Diese Asymmetrie zeigt sich auch in der Ladungsbilanz, bei kathodischem Potentialvorschub ist ein größerer Ladungsaustausch festzustellen. Dieser Effekt hängt möglicherweise mit dem bereits erwähnten Phasenübergang innerhalb der Cu-Monolage zusammen, der im Folgenden Abschnitt beschrieben wird.

Bei einer Erweiterung des Potentialvorschubs in kathodischer Richtung,

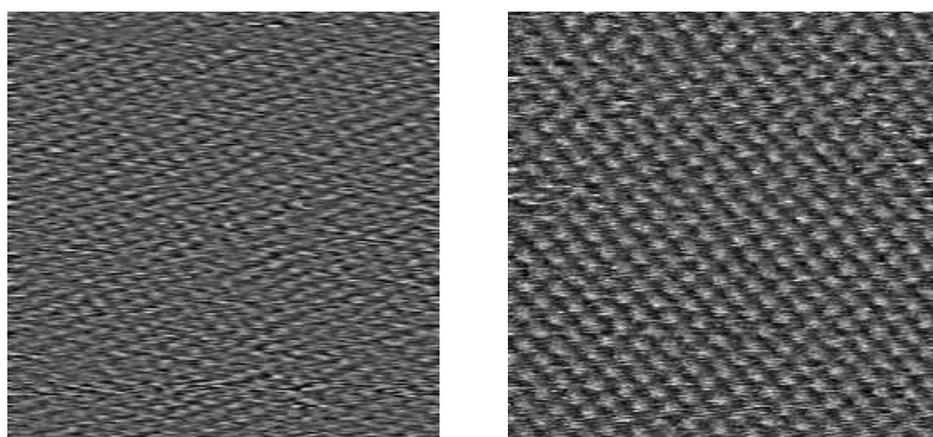


**Abb. 9.4:** Zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$ ,  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$

schliesst sich unterhalb des Nernst-Potentials von ca. +250 mV die Cu-Volumenabscheidung an, die sich durch eine exponentielle Stromtransiente in den zyklischen Voltammogrammen äußert (Abb. 9.4). Auch hier wird beim anschließenden anodischen Potentialvorschub die Auflösung der Cu-Multilage anhand einer entsprechenden anodischen Stromwelle beobachtet.

Da die Form der zyklischen Voltammogramme bereits durch äußerst geringe Konzentrationen anderer Spezies, insbesondere Anionen, im Elektrolyten beeinflusst wird, dienen diese für eine routinemäßige erste Kontrolle der Reinheit der Au(100)-Oberfläche und des für die Cu-Abscheidung benutzten Elektrolyten.<sup>139,197</sup>

Korrespondierend zu den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung zeigen STM-Aufnahmen in einem Potentialbereich von +250 mV bis +300 mV eine  $(1 \times 1)$ -Struktur (Abb. 9.5a) und beweisen so, in Übereinstimmung mit der Literatur, die pseudomorphe Struktur der durch Unterpotentialabscheidung erzeugten Cu-Monolage.<sup>139</sup> Im Gegensatz hierzu wird in einem *Cu-freien* System bei gleichen Potentialen die Au(100)-(hex)-Oberflächenrekonstruktion beobachtet (vgl. Abschnitt 9.1). Dieselbe Struktur kann auch nach der anodischen Auflösung der Cu-Monolage festgestellt werden (Abb. 9.5b), in diesem Fall liegt jedoch die *unrekonstruierte* Cu-freie Au(100)-Oberfläche vor, die auch in einem vollständig *Cu-freien* 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Elektrolyten bei Potentialen oberhalb von +500 mV die thermodynamisch stabile Oberflächenmodifikation darstellt. Im Gegensatz zur Literatur<sup>200,201</sup> konnten auch in dem Cu-haltigen Elektrolyten bei Potentialen oberhalb von +1100 mV keine auf die Adsorption von Sulfat-Ionen hindeu-



(a)  $(7,0 \text{ nm})^2$ ,  $E = 254 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 6 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

(b)  $(5,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = 1232 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 0,5 \text{ nA}$

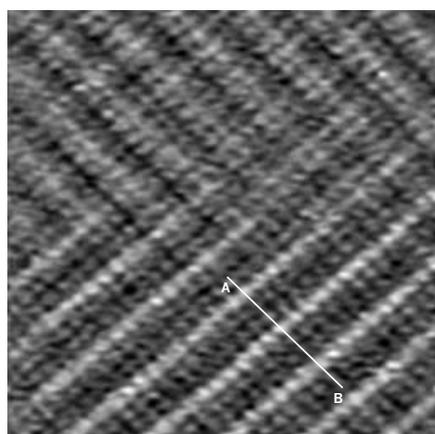
**Abb. 9.5:** (a)  $(1 \times 1)$ -Struktur der mit 1 ML Cu bedeckten Au(100)-Oberfläche, (b)  $(1 \times 1)$ -Struktur der *Cu-freien* unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche

tende Struktur beobachtet werden, gleichwohl dies in früheren Untersuchungen zur Cu-Unterpotentialabscheidung auf Au(111)-Elektroden gelungen ist.<sup>92</sup>

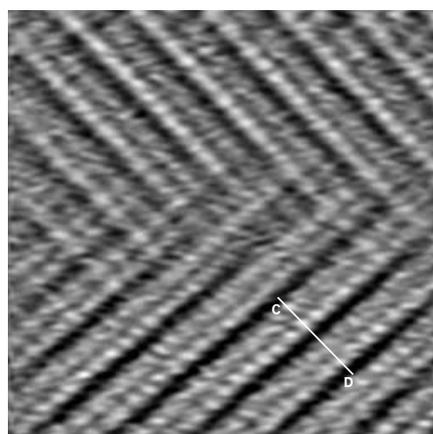
### Beobachtung einer weiteren Phase

Wird nach der Unterpotentialabscheidung einer Cu-Monolage das Probenpotential ein wenig erhöht, ohne dabei jedoch die Cu-Monolage anodisch aufzulösen, kann in STM-Aufnahmen ein Phasenübergang der Cu-Monolage von der bereits beschriebenen  $(1 \times 1)$ -Struktur zu einer aus parallel angeordneten Streifen bestehenden Struktur beobachtet werden (Abb. 9.6). Dabei zeigen die STM-Aufnahmen eine deutliche Änderung des Abbildungs- kontrastes bzw. eine Kontrastinversion (Abb. 9.6a zu b) in Abhängigkeit von den gewählten Tunnelparametern, die sich dann ergibt, wenn am Tunnelprozess maßgeblich ein elektronischer Zustand der Spitze beteiligt ist, der aus Symmetriegründen destruktiv mit den elektronischen Zuständen des Cu-Films interferiert. Daher kann im Folgenden keine Aussage über die tatsächliche Amplitude der Streifen gemacht werden, da diese ebenfalls von den gewählten Tunnelparametern abhängt. Diese Streifen verlaufen parallel zu den dicht gepackten Reihen der Cu-Monolage, also den  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen, und müssen demzufolge in zwei senkrecht aufeinander stehenden Rotationsdomänen vorliegen, die auch in den STM-Aufnahmen nachgewiesen werden können. Die Gitterkonstante der dicht gepackten Reihen entspricht weiterhin derjenigen der Au(100)-Oberfläche, auch die STM-Aufnahmen zeigen longitudinal zu den Streifen keine zusätzliche Modulation, die auf eine Abweichung von dieser kommensurablen Periodizität hindeutet. Transversal weisen die Streifen eine Periodizität von drei Atomen auf, wie aus den STM-Aufnahmen leicht abgezählt werden kann, auch hier zeigen sich zwischen benachbarten Streifen keine Hinweise auf eine möglicherweise geringfügige Abweichung von dieser Periodizität. Entsprechend dieser Eigenschaften lässt sich für die Streifenphase eine kommensurable  $c(3 \times 1)$ -Einheitszelle formulieren.

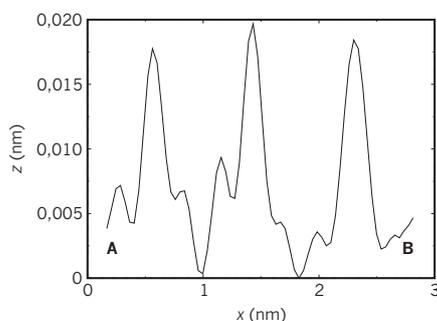
Der Cu-Bedeckungsgrad der  $c(3 \times 1)$ -Streifenphase entspricht, ebenso wie im Fall der pseudomorphen  $(1 \times 1)$ -Phase, einer vollständigen Monolage. Einerseits erfolgt die Auflösung der Cu-Monolage bei anodischeren Potentialen, andererseits lassen sich in den STM-Aufnahmen innerhalb der  $c(3 \times 1)$ -Einheitszelle drei exakt definierte Atompositionen feststellen (Abb. 9.6a), womit eine eventuell partielle Cu-Desorption ausgeschlossen werden kann. Transversale Linienprofile der Streifen (Abb. 9.6c,d) zeigen innerhalb der  $c(3 \times 1)$ -Einheitszelle eine Verkürzung der Cu-Cu-Abstände innerhalb eines Streifen auf  $(0,26 \pm 0,01)$  nm bzw. eine Verlängerung des Cu-Cu-Abstands zwischen benachbarten Streifen auf  $(0,34 \pm 0,02)$  nm. Offensichtlich findet also eine *Rekonstruktion* der Cu-Monolage statt, in deren Folge Streifen mit einem lokal erhöhten bzw. Gräben mit einem lokal herabgesetzten Cu-



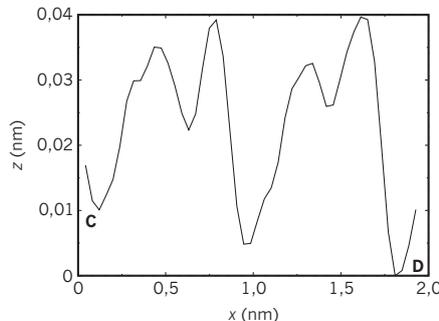
(a)  $(6,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = 320 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 741 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(6,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = 320 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 328 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(c) Linienprofil (AB)

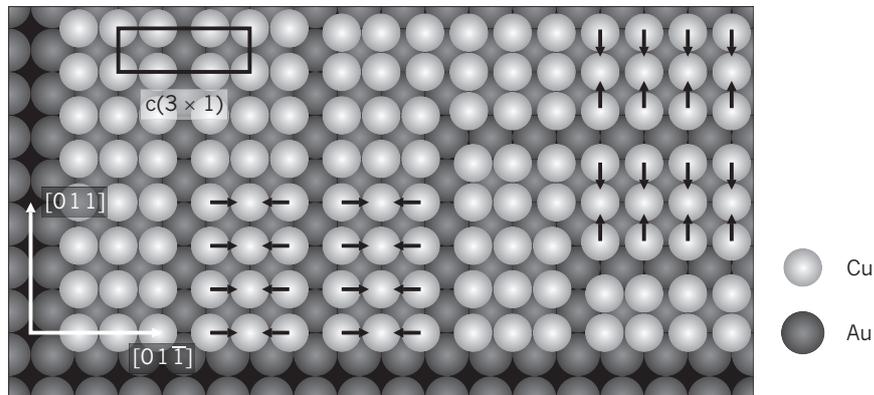


(d) Linienprofil (CD)

**Abb. 9.6:** (a), (b) Kontrastinvertierte STM-Aufnahmen der Streifenphase bei jeweils verschiedenen Tunnelparametern, (c) Linienprofil zu (a), (d) Linienprofile zu (b)

Bedeckungsgrad gebildet werden (Abb. 9.7).

Infolge der Rekonstruktion müssen die Cu-Atome an den Rändern der Streifen aus einem Vierfach-Muldenplatz in Richtung einer Brückenplatzes verschoben sein. Die treibende Kraft hierfür könnten attraktive Wechselwirkungen der adsorbierten Cu-Atome untereinander bei gleichzeitiger, infolge der Potentialerhöhung, Schwächung der Wechselwirkung zum Substrat, sein. Hierfür spricht, dass die verkürzten Cu-Cu-Abstände im Rahmen der Messgenauigkeit der Cu-Gitterkonstante von  $0,256 \text{ nm}$  entsprechen. Jedoch vermögen solche, für gewöhnlich isotropen, interatomaren Wechselwirkungen nicht die Bildung einer anisotropen Streifenstruktur zu erklären. Andererseits könnte die Streifenphase durch die Koadsorption von Hydrogensulfat-Ionen hervorgerufen werden. Hierfür spricht, dass die Streifenphase, ausgehend von der pseudomorphen Struktur der Cu-Monolage bei niedrigen Potentialen, bei einer Potentialerhöhung und damit verbundener Erhöhung



**Abb. 9.7:** Kugelmodell der Streifenphase mit zwei Rotationsdomänen, die Pfeile deuten exemplarisch die laterale Verschiebung der Cu-Atome an

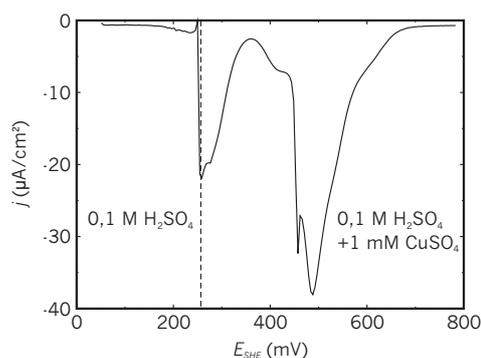
der Affinität zu Anionen gebildet wird. Koadsorbierte Hydrogensulfat-Ionen könnten ebenfalls den variierenden Kontrast der STM-Aufnahmen, der nur die Streifen-Überstruktur, nicht jedoch die atomare Struktur betrifft, erklären. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei früheren STM-Untersuchungen der eigenen Gruppe auf Cu-bedeckten Au(111)-Oberflächen beobachtet.<sup>84</sup> Hier konnte nachgewiesen werden, dass durch eine geeignete Wahl der Biasspannung der Abbildungskontrast von STM-Aufnahmen einer durch Hydrogensulfat-Ionen stabilisierten Cu-Submonolage invertiert werden kann. Allerdings kann die Existenz koadsorbiert Hydrogensulfat-Ionen aus den STM-Untersuchungen der  $c(3 \times 1)$ -Phase nicht nachgewiesen werden. Jedoch zeigen Infrarotspektroskopische Untersuchungen eine im allgemeinen sehr geringe Bindungsenergie von Hydrogensulfat-Ionen auf (100)-Oberflächen<sup>23</sup>, wodurch diese leicht durch die STM-Spitze entfernt werden könnten bzw. eine sehr mobile Phase bilden, die rastertunnelmikroskopisch nicht nachgewiesen werden kann.

### 9.3 Stabilisierung einer Cu-Monolage in einem $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freien Elektrolyten

#### 9.3.1 Elektrolytwechsel zu 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

Bevor die auf der Au(100)-Oberfläche abgeschiedene Cu-Monolage zur Reaktion mit Hydroxid- bzw. Hydrogensulfid-Ionen gebracht werden kann, müssen die im Cu-Abscheideelektrolyten verbliebenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen möglichst vollständig entfernt werden, um ein Auskristallisieren der Volumen-Verbindungen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{CuS}$  zu vermeiden. Hierfür wird der zur Cu-Abscheidung benutzte Elektrolyt unter Potentialkontrolle gegen eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freie 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung getauscht. Um eine anodische Auflösung

der Cu-Monolage während des Elektrolytwechsels zu vermeiden, wird dabei wie folgt vorgegangen: Bereits vor dem Elektrolytwechsel wird ein Potentialvorschub von 10 mV/s in kathodische Richtung begonnen und das zyklische Voltammogramm beobachtet. Nach dem Durchlaufen der kathodischen upd-Stromwelle wird möglichst knapp vor dem Einsetzen der Cu-Volumenabscheidung mit dem Spülen der elektrochemischen Zelle mit 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  begonnen. Da die Kapillare für die Elektrolytzufuhr unmittelbar über der Probenoberfläche endet, fällt dort direkt nach dem Öffnen des Elektrolytzulaufes die Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gegen Null, womit eine Cu-Volumenabscheidung vermieden wird. Der Potentialvorschub wird um mindestens 150 mV in kathodische Richtung fortgesetzt und dann angehalten. Bei dem so erreichten konstanten Potential wird die Zelle noch weiter mit dem neuen Elektrolyten gespült, bis ein Volumen von mindestens 50 ml des neuen Elektrolyten verbraucht ist. Ein Beispiel einer dabei routinemäßig aufgenommenen Strom-Spannungskurve ist in Abb. 9.8 dargestellt.



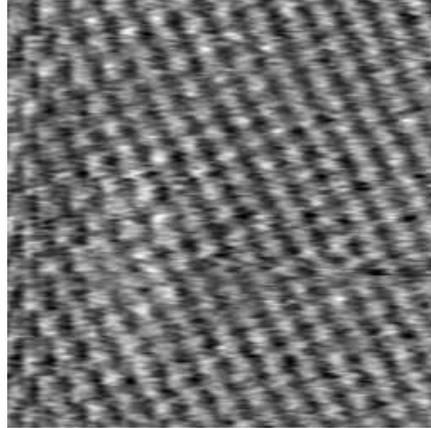
**Abb. 9.8:** Strom-Spannungskurve für die Abscheidung einer Cu-Monolage auf Au(100) mit dem unmittelbar darauffolgenden Elektrolytwechsel von 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$  gegen 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $dE/dt = 10$  mV/s

Der Nachweis über die Stabilisierung der abgeschiedenen Cu-Monolage in dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freien Elektrolyten kann durch Untersuchungen mit zyklischer Voltammetrie und Rastertunnelmikroskopie erbracht werden.

### 9.3.2 Nachweis der vollständigen Cu-Monolage

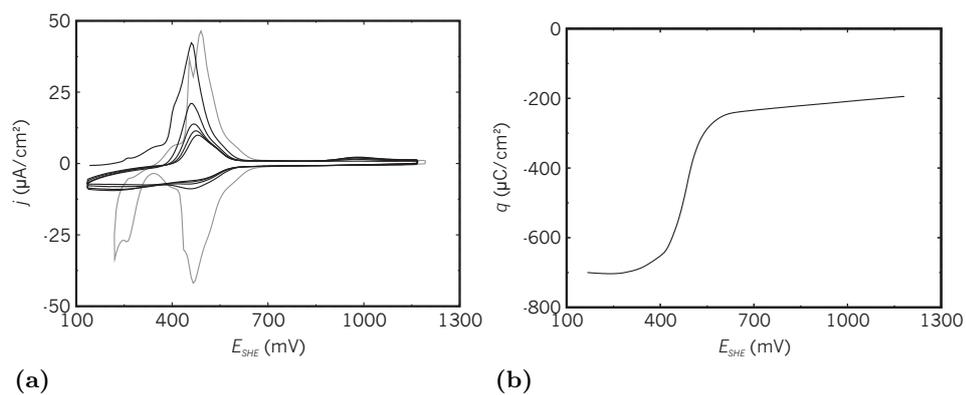
Die für eine Cu-Bedeckung von einer Monolage charakteristische  $(1 \times 1)$ -Struktur kann nach dem Elektrolytwechsel gegen 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit STM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abb. 9.9). Die Abbildung einer  $(1 \times 1)$ -Struktur stellt zwar keinen direkten Nachweis der Cu-Monolage dar, schließlich könnte eine  $(1 \times 1)$ -Struktur auch auf eine Cu-freie Au(100)-Oberfläche hindeuten, jedoch zeigt der Vergleich mit den Untersuchungen in einem vollständig Cu-freien System (Abschnitt 9.1), dass bei Potentialen unterhalb von +400 mV stets die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche mit ihrer

charakteristischen streifenförmigen Überstruktur vorliegt.



**Abb. 9.9:**  $(1 \times 1)$ -Struktur einer Cu-Monolage auf Au(100) in  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freier 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(4,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = 150 \text{ mV}$ ,  $U_B = 188 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

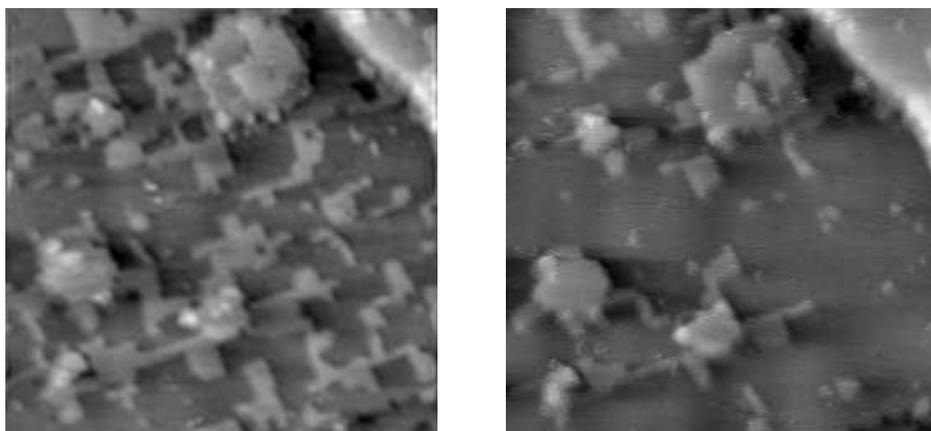
Ein weiterer, jedoch destruktiver Nachweis der Cu-Monolage kann durch zyklische Voltammetrie erfolgen. Bei anodischem Potentialvorschub wird die Auflösung der Cu-Monolage anhand einer entsprechende Stromwelle beobachtet (Abb. 9.10a). Gegenüber den in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gemessenen zyklischen Voltammogrammen ist die Stromwelle verbreitert und das Strommaximum zu niedrigeren Potentialen verschoben. Die dabei ausgetauschte Ladungsmenge ist jedoch identisch mit der in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$  gemessenen Ladungsmenge der anodischen Auflösung einer Cu-Monolage (Abb. 9.10b), und ist dementsprechend ein Indiz für die



**Abb. 9.10:** (a) Zyklische Voltammogramme der kupferbedeckten Au(100)-Oberfläche in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (schwarze Kurven), zum Vergleich: 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$  (graue Kurve), (b) Ladungsdiagramm für die Auflösung einer Cu-Monolage in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Desorption einer vollständigen Cu-Monolage. Im kathodischen Potentialrücklauf wird eine sehr diffuse Stromwelle beobachtet, wobei in den folgenden Potentialzyklen die Ladungsmenge beider Stromwellen kontinuierlich abnimmt. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die bei der anodischen Auflösung der Cu-Monolage gebildeten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zum Teil von der Oberfläche weg, in das Elektrolytvolumen diffundieren und dort quasi unendlich verdünnt werden.

Die anodische Auflösung der Cu-Monolage kann auch in rastertunnemikroskopischen Aufnahmen verfolgt werden. Wird ein anodische Poten-



(a)  $(109,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = 500 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$

(b)  $(109,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = 500 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$

**Abb. 9.11:** Aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen der anodischen Auflösung der Cu-Monolage in *Cu-freier* 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

tialvorschub unmittelbar nach dem Einsetzen der Cu-Auflösung angehalten, kann in aufeinander folgenden STM-Aufnahmen (Abb. 9.11) die Bildung von rechteckigen Fehlstellen in der obersten Lage und schließlich deren vollständige Auflösung innerhalb einer Zeitspanne von ca. 60 s beobachtet werden. Da bei diesem Potential keinerlei Prozesse, die zu einer Auflösung der obersten Goldlage führen, stattfinden, muss es sich bei dem beobachteten Prozess um die anodische Auflösung der zuvor abgeschiedenen Cu-Monolage im Cu-freien Elektrolyten handeln.

## 9.4 Diskussion des Systems Cu/Au(100)

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kupferunterpotentialabscheidung mittels zyklischer Voltammetrie stimmen sehr gut mit der Literatur überein. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Form der zyklischen Voltammogramme gegenüber der Zusammensetzung des Abscheideelektrolyten, eignen sich diese für eine routinemäßige erste Reinheitskontrolle des Systems

bei der Präparation der hierauf aufbauenden Kupferchalkogenidfilme. Auch die STM-Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur eine pseudomorphe ( $1 \times 1$ )-Struktur der Cu-Monolage bei niedrigen Potentialen bzw. die Au(100)-(hex) Rekonstruktion bei gleichen Potentialen im Cu-freien System.

Hingegen wurde die  $c(3 \times 1)$ -Phase bisher nicht in der Literatur beschrieben. Aus den vorliegenden STM-Untersuchungen kann jedoch nicht die Ursache der Rekonstruktion der abgeschiedenen Cu-Monolage bestimmt werden, die vorgeschlagene Stabilisierung dieser Phase durch koadsorbierte Hydrogensulfat-Ionen bleibt letztendlich spekulativ. Frühe XANES-Untersuchungen der Cu-Unterpotentialabscheidung schlagen zwar ebenfalls eine nicht kommensurable Struktur der Cu-Monolage mit gegenüber dem Au(100)-Substrat verkürzten bzw. verlängerten Cu-Cu-Abständen vor, jedoch deutet die Form der in dieser Veröffentlichung gezeigten zyklischen Voltammogramme auf signifikante Verunreinigungen des benutzten Elektrolyten hin.<sup>143</sup> Für weitere Untersuchungen der  $c(3 \times 1)$ -Phase wären insbesondere XRD-Experimente sinnvoll, da die vermutete Koadsorption von Hydrogensulfat-Ionen wahrscheinlich mit einer Expansion der vertikalen Lagenabstände verbunden ist.

Daneben konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, im Anschluss an die Abscheidung einer Cu-Monolage den Abscheideelektrolyten gegen einen Cu-freien Elektrolyten auszutauschen, ohne dass dabei die Cu-Monolage, möglicherweise auch partiell, desorbiert. Dabei bleibt die pseudomorphe Struktur der Cu-Monolage auch in dem Cu-freien Elektrolyten erhalten. Die so erzeugten ultradünnen Kupferfilme werden in den folgenden Kapiteln durch weitere Elektrolytwechsel mit reaktiven Anionen zur Bildung von Kupferchalkogenidfilmen in Kontakt gebracht.

# Kapitel 10

## Ultradünne Kupferoxidfilme auf Au(1 0 0)

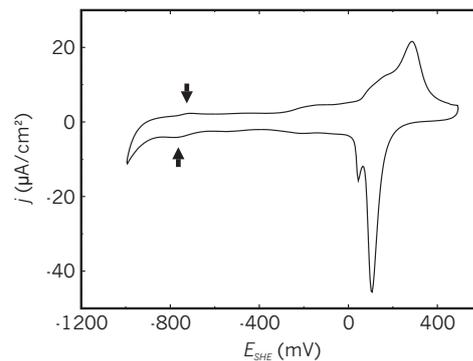
### 10.1 Elektrolytwechsel von 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 0,01 M NaOH

Das Verhalten von Cu-bedeckten Au(100)-Oberflächen in 0,01 M NaOH wird für einen Cu-Bedeckungsgrad von einer Monolage untersucht. Hierfür wird im Anschluss an die Abscheidung und Stabilisierung einer Cu-Monolage in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kap. 9) bei einem Probenpotential von ca. +100 mV, entsprechend einem Potential von ca. -750 mV in Bezug auf die verwendete Pt-Quasireferenzelektrode (Gl. 4.1), die elektrochemische Zelle mit ca. 50 ml 0,01 M NaOH gespült. Hierbei sinkt das Potential der Pt-Quasireferenzelektrode nach Gl. 4.1 um 650 mV, entsprechend sinkt auch das Probenpotential um den gleichen Betrag von +100 mV (SHE) auf -550 mV (SHE). Da der neue Elektrolyt jedoch zuerst die Probe und erst wenig später die Referenzelektrode erreicht, muss davon ausgegangen werden, dass die Probe in dem neuen Elektrolyten zumindest kurzzeitig dem höheren Potential ausgesetzt ist.

### 10.2 Zyklische Voltammetrie

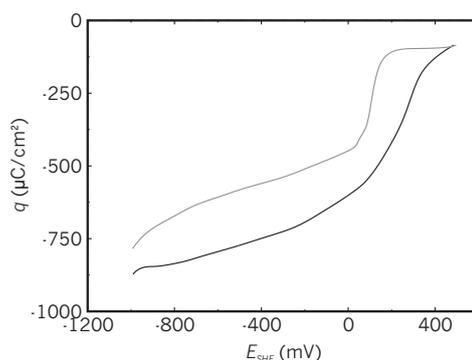
Das zyklische Voltammogramm der mit 1 ML Cu bedeckten Au(100)-Oberfläche (Abb. 10.1) zeigt im Vergleich mit dem CV der reinen Au(100)-Oberfläche (Abb. 8.1) bis zu einem anodischen Umkehrpunkt von +500 mV ausschließlich Merkmale, die auf den Kupferfilm zurückzuführen sind; die für die spezifische Adsorption von Hydroxid-Ionen auf der Cu-freien Au(100)-Oberfläche charakteristische Stromwelle bei +400 mV fehlt, d.h. es stehen offensichtlich keine Goldatome für die spezifische Hydroxid-Adsorption zur Verfügung. Somit kann eine eventuelle (partielle) Desorption der Cu-

Monolage bei dem Elektrolytwechsel von 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 0,01 M NaOH ausgeschlossen werden. Stattdessen ist ein einziges Stromwellenpaar bei einem Potential von +200 mV zu erkennen, das der anodischen Bildung bzw. der kathodischen Reduktion eines Kupferoxidfilms zugeordnet wird. Hierbei fällt auf, dass die anodische Stromwelle deutlich breiter als die korrespondierende kathodische Stromwelle ist und dass beiden Stromwellen, der kathodischen deutlich als weiterer Peak, der anodischen angedeutet als Schulter, bei niedrigen Potentialen ein weiteres kleines Peakpaar überlagert ist. Außerdem ist ein weiteres, sehr schwach ausgeprägtes Peakpaar bei -700 mV zu erkennen, das der Adsorption von Hydroxid-Ionen auf dem Kupferfilm zugeordnet wird. Ein entsprechender Phasenübergang kann in den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 10.3) nachgewiesen werden. Weiterhin ist auch bekannt, dass an Cu(100)-Elektrodenoberflächen bei Potentialen oberhalb von -800 mV Hydroxid-Ionen adsorbiert werden<sup>165</sup>. Da das zyklische Voltammogramm auch über eine große Anzahl von Potentialzyklen unverändert bleibt, kann angenommen werden, dass bei der Elektrooxidation des Kupferfilms ausschließlich ein Kupferoxidfilm, jedoch keine löslichen Cu-Spezies gebildet werden.



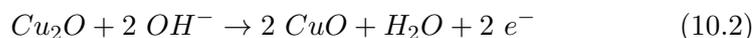
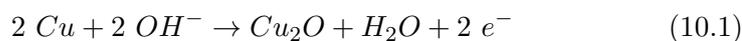
**Abb. 10.1:** Zyklisches Voltammogramm der Cu-bedeckten Au(100)-Elektrode in 0,01 M NaOH,  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$

Durch Integration der Stromwellen wird die ausgetauschte Ladungsmenge bestimmt (Abb. 10.2). Hierbei ergibt sich für die Bildung bzw. die Reduktion des Kupferoxidfilms eine übertragene Ladungsmenge von  $(380 \pm 40) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , was  $(2,0 \pm 0,2)$  Elektronen pro Au(100)-Oberflächenatom und damit Kupferatom entspricht. Offensichtlich findet also ein direkter Redoxübergang zwischen Kupfer(0) und einem Kupfer(II)-oxid oder -hydroxid statt. Für diese Annahme spricht einerseits die Abwesenheit von Stromwellen, die weiteren Redoxübergängen zugeordnet werden könnten, wie auch das recht hohe Potential des Phasenübergangs, welches sich eher mit der Bildung einer Kupfer(II)- als einer Kupfer(I)-Verbindung in Einklang bringen lässt. Dieses Verhalten unterscheidet sich damit deutlich von dem mas-



**Abb. 10.2:** Ladungsdiagramm der Cu-bedeckten Au(100)-Elektrode in 0,01 M NaOH,  $dE/dt = 10$  mV/s, schwarze/grau Kurve: kathodischer/anodischer Potentialvorschub

siver Kupferelektroden in alkalischen Elektrolyten. So weist das zyklische Voltammogramm von Cu(100) in alkalischen Elektrolyten zwei getrennte Stromwellenpaare auf, die zwei sukzessiven Oxidationsschritten zugeordnet werden:<sup>165,168</sup>



Das gleiche Verhalten wird auch für andere Oberflächenorientierungen massiver Kupferelektroden beobachtet.<sup>161–164,166–168</sup> Weiterhin wird auch über eine partielle anodische Auflösung von Kupfer im Zuge der Elektrooxidation berichtet.<sup>202</sup>

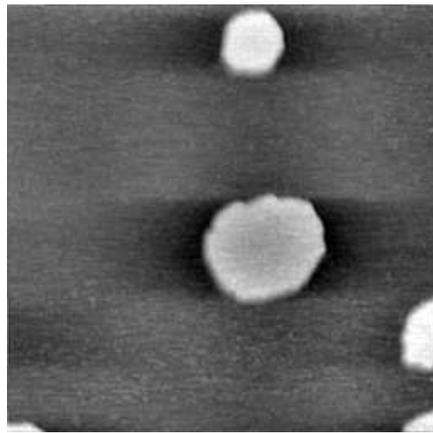
Offensichtlich führt die Wechselwirkung der Kupferatome mit der Goldoberfläche zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber der Oxidbildung und anodischen Auflösung. So ist zum einen das Potential der Oxidbildung gegenüber der vergleichbaren Bildung von Volumen-Kupfer(II)-oxid um etwa 200 mV in anodische Richtung verschoben, zum anderen kann die Bildung eines Kupfer(I)-oxids überhaupt nicht festgestellt werden. Damit ist das Verhalten der kupferbedeckten Au(100)-Elektrode äußerst ähnlich zum Verhalten der kupferbedeckten Au(111)-Elektrode und kupferbedeckter, kohlenstoffgetragener Pt-Nanopartikel in alkalischer Lösung.<sup>84,202</sup> In beiden Fällen wurde ebenfalls ein direkter Redox-Übergang zwischen Kupfer(0) und Kupfer(II)-oxid in zyklischen Voltammogrammen beschrieben. Im Fall der kupferbedeckten Pt-Nanopartikel konnte außerdem die chemische Identität des so gebildeten Kupfer(II)-oxids durch Untersuchungen mit Röntgenabsorptionsspektroskopie bestätigt werden.

### 10.3 STM-Untersuchungen

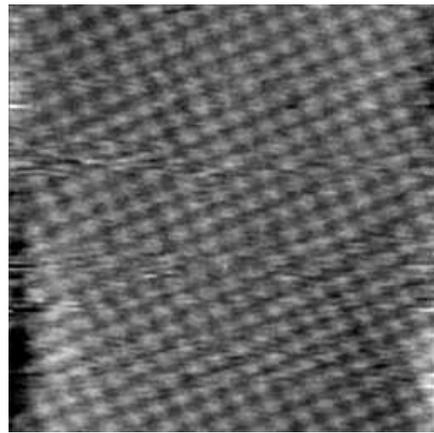
Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen erlauben zunächst eine Unterteilung des Potentialfensters zwischen  $-900$  mV und  $+500$  mV in drei Stabilitätsbereiche eines adsorbatfreien Cu-Films, einer Koadsorbat-Phase von Hydroxid-Ionen auf dem Cu-Film und eines Kupferoxidfilms. Darüber hinaus kann die Bildung einer weiteren, vierten Oberflächenstruktur bei niedrigen Potentialen beobachtet werden.

#### Der adsorbatfreie Kupferfilm

Bei Potentialen unterhalb von  $-700$  mV wird unmittelbar nach dem Elektrolytwechsel zu  $0,01$  M NaOH eine, abgesehen von vereinzelt auftretenden Inseln, vollständig geschlossene und atomar glatte Oberflächenstruktur beobachtet (Abb. 10.3a). Atomar aufgelöste STM-Aufnahmen zeigen eine Oberflächenstruktur mit einer quadratischen Symmetrie, die im Rahmen der Messgenauigkeit als  $(1 \times 1)$ -Struktur zu bezeichnen ist (Abb. 10.3b).



(a)  $(109,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = -750 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 300 \text{ mV}$ ,  $I_T = 50 \text{ nA}$



(b)  $(5,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = -848 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

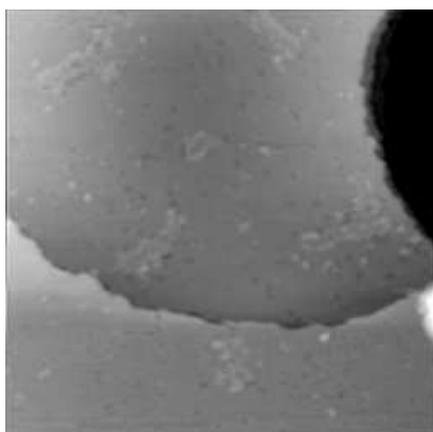
**Abb. 10.3:** Adsorbatfreier Kupferfilm auf Au(100) in  $0,01$  M NaOH bei Potentialen unterhalb von  $-700$  mV

Im Gegensatz zu den STM Untersuchungen der *reinen* Au(100)-Oberfläche (Abschnitt 8.1) wird in diesem Fall kein auf die Au(100)-(hex)-Rekonstruktion hinweisendes Strukturmotiv, weder die hexagonale Atomanordnung noch die streifenförmige Überstruktur, festgestellt. Dieser Umstand spricht dafür, dass die Au(100)-Oberfläche weiterhin Cu-bedeckt ist und die von den Kupferatomen gebildete pseudomorphe  $(1 \times 1)$ -Struktur erhalten bleibt, die gleichzeitig für die Goldatome eine dem Festkörpervolumen ähnliche Umgebung schafft und somit eine Rekonstruktion der obersten Lage unterbindet. Die vereinzelt auftretenden kleinen Inseln können zweifelsfrei

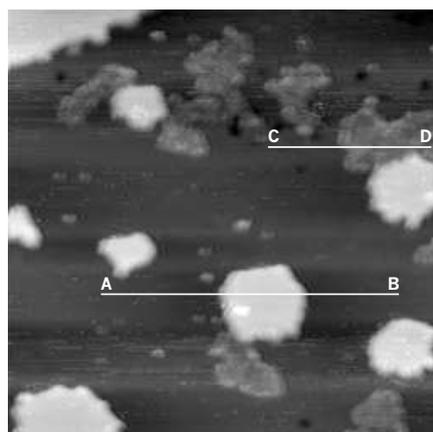
auf ebenfalls Cu-bedeckte Goldinseln zurückgeführt werden, da die gemessene Höhe von  $(0,20 \pm 0,01)$  nm gegenüber den umgebenen Terrassen mit der Stufenhöhe der Au(100)-Oberfläche von 0,2036 nm gut übereinstimmt, wohingegen für Cu-Inseln in einer zweiten Lagen eine Höhe von 0,1551 nm zu erwarten wäre.

### Bildung einer weiteren Phase bei niedrigen Potentialen

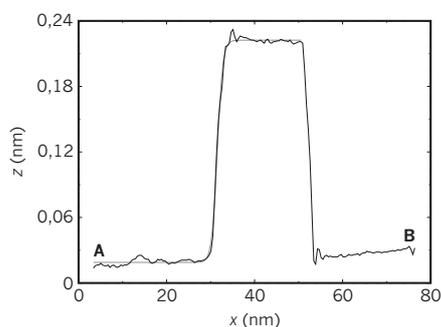
Wird das Probenpotential längere Zeit unterhalb von  $-700$  mV gehalten, wird die Bildung einer weiteren Phase in Form von kleinen Inseln beobachtet (Abb. 10.4a). Gegenüber den vereinzelt auftretenden Goldinseln, die mit einer Höhe von 0,20 nm erscheinen, werden diese neuen Inseln mit einer deutlich niedrigeren Höhe von  $(0,06 \pm 0,01)$  nm abgebildet und können somit klar von diesen unterschieden werden (Abb. 10.4b-d). Die Häufigkeit mit der diese „niedrigen“ Inseln auftreten unterliegt dabei keiner offensichtlichen



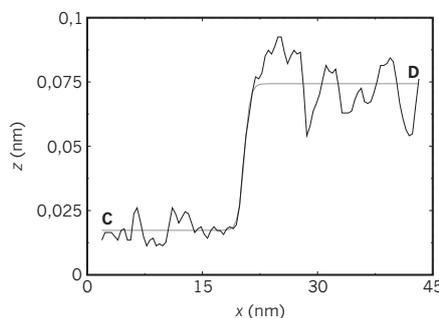
(a)  $(106,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -950 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 300 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(106,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -950 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



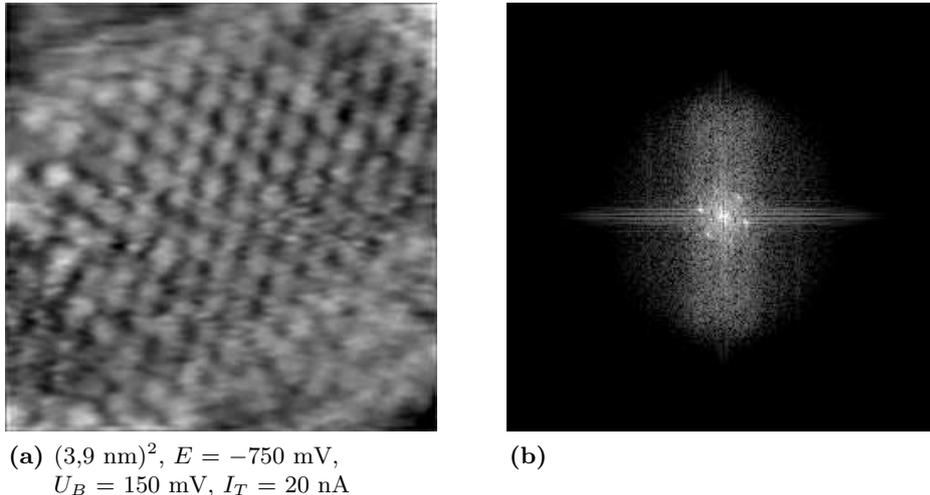
(c) Linienprofil (AB)



(d) Linienprofil (CD)

**Abb. 10.4:** (a) Wachstum scheinbar ungeordneter Inseln, (b) Vergleich der Abbildungshöhe verschiedener Inseltypen, (c) und (d) Linienprofile zu (b)

Regelmäßigkeit, Verteilung und Dichte erscheinen rein zufällig. Hingegen ist die maximale Größe der „niedrigen“ Inseln begrenzt, auch nach langen Wartezeiten ( $> 8$  Stunden) werden keine Inseln beobachtet, die sich in ihrer Dimensionierung signifikant von den in Abb. 10.4 gezeigten unterscheiden. Innerhalb der „niedrigen“ Inseln zeigen STM-Aufnahmen eine geordnete hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstante von  $(0,29 \pm 0,02)$  nm (Abb. 10.5). Sowohl die Symmetrie wie auch die Gitterkonstante sind denen einer Au(111)-Oberfläche ähnlich. Darüber hinaus verhalten sich die „niedrigen“ Inseln stabil gegenüber einer Potentialerhöhung und bleiben, im Gegensatz zu dem übrigen Cu-Film, auf dem sich eine im nächsten Abschnitt beschriebene Koadsorbatphase aus Kupfer und Hydroxid-Ionen bildet, weitgehend unverändert. Erst nach einer weiteren Potentialerhöhung in den Bereich der Oxidbildung und anschließenden Potentialerniedrigung zerfallen die „niedrigen“ Inseln und es werden kleine Defekt in dem Cu-Film festgestellt.



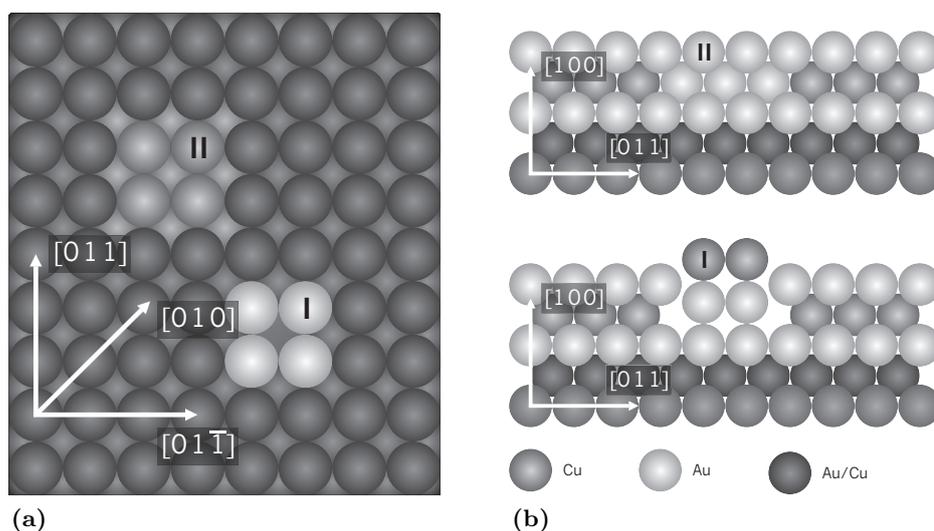
**Abb. 10.5:** (a) Hochaufgelöste STM-Aufnahme einer „niedrigen“ Insel, (b) Fourierspektrum zu (a)

Sowohl die Struktur wie auch das potentialabhängige Verhalten der „niedrigen“ Inseln legen die Vermutung nahe, dass bei hinreichend niedrigen Probenpotentialen Kupferatome in *subsurface*-Schichten des Substrates diffundieren, so dass lokal eine Oberflächenlegierung aus Kupfer und Gold gebildet wird. Die dabei mit Goldatomen angereicherte Oberfläche weist eine hexagonale Oberflächenstruktur auf, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Struktur einer Au(111)-Oberfläche übereinstimmt. Bei einer Potentialerhöhung verhält sich die Au-reiche Oberfläche in einem wesentlich größeren Potentialbereich als der Cu-Film inert gegenüber der Adsorption von Hydroxid-Ionen, erst bei deutlich erhöhten Potentialen kehren, durch die starke Cu–O-Wechselwirkung alle Kupferatome an die Oberfläche zurück,

wobei jedoch kleinere Defekte in der Oberfläche zurückbleiben.

Bisher existieren keine vergleichbaren Messungen zum Verhalten von Kupfer-Monolagen auf Au(100)-Elektroden bei derart niedrigen Potentialen. In allen bekannten Untersuchungen an Kupfer-upd-Schichten wird entweder das Probenpotential auf den Bereich der Unterpotentialabscheidung begrenzt oder aber bei tieferen Potentialen das Wachstum von Kupfer-Multilagen untersucht. Im Gegensatz dazu befassen sich die hier gezeigten Messungen mit dem Verhalten einer Kupfer-Monolage an einer Gold/Elektrolytgrenzfläche, die nur unwesentlich durch die Koadsorption von Anionen beeinflusst wird, wodurch die Grenzflächenspannung zwischen dem gegenüber dem Volumenkristall um 12,5 % gedehnten Kupferfilm und dem Goldkristall an Bedeutung gewinnt. Diese Grenzflächenspannung kann entweder durch die Ausbildung einer inkommensurablen Struktur, wobei jedoch energetisch ungünstigere Adsorptionsplätze eingenommen werden müssen, oder den Tausch von Gitterplätzen zwischen Kupfer- und Goldatomen minimiert werden. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen analoge Untersuchungen an ultradünnen Kupferfilmen im Submonolagen- und Monolagenbereich auf Au(111)-Elektroden, die ebenfalls die Bildung einer Legierungsphase bei niedrigen Potentialen vorschlagen, wobei jedoch in diesem Fall die hexagonale Symmetrie der Au(111)-Oberfläche erhalten bleibt.<sup>84</sup>

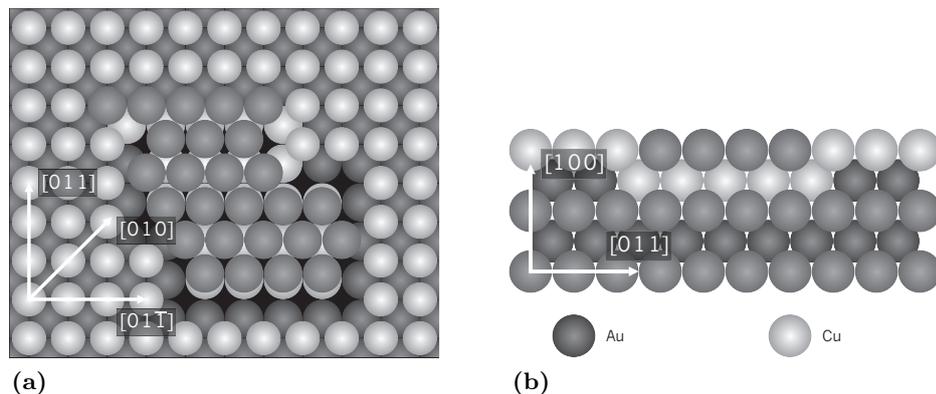
Bisher wurden atomar aufgelöste STM-Aufnahmen, auch unter UHV Bedingungen, lediglich von der  $\text{Au}_3\text{Cu}(100)$ -Oberfläche gemacht.<sup>203</sup> Dabei wurden zwei verschiedene Arten spezieller Atomanordnungen gefunden, die gegenüber ihrer Umgebung 0,01 nm bzw. 0,1 nm höher erscheinen. Durch



**Abb. 10.6:** Strukturmodell der  $\text{Au}_3\text{Cu}(100)$ -Oberfläche nach Eckstein,<sup>203</sup> (a) Darstellung der Kontrastunterschiede in STM-Aufnahmen, (b) Strukturmodell der Regionen I und II (Seitenansicht)

eine statistische Analyse der STM-Aufnahmen und einen Vergleich mit den Ergebnissen von Untersuchungen mittels Röntgenbeugung wurde eine Zuordnung der Erhöhungen zu Abweichungen von der normalen Stapelfolge vorgeschlagen. Hiernach entspricht der normale Abbildungscontrast einer Schichtfolge von 100 % Au (1. Lage), 100 % Cu (2. Lage) und 100 % Au (3. Lage), während die beobachteten Erhöhungen auf eine abweichende Folge von drei Goldschichten (Region II in Abb. 10.6) bzw. von einer Kupferschicht auf zwei Goldschichten und der Besetzung von on top-Plätzen (Region I in Abb. 10.6) zurückgeführt werden. Ab der vierten Lage wird in allen Fällen eine der Stöchiometrie entsprechende statistische Verteilung der Metallatome angenommen. Die Annahme einer gegenüber der Legierungsstöchiometrie mit Gold angereicherten 1. Lage und einer mit Kupfer angereicherten 2. Lage wird darüber hinaus durch theoretische Simulationen der Oberflächen verschiedener Kupfer-Gold-Legierungen unterstützt, bei der ebenfalls in allen Fällen dieses Lagenfolge vorhergesagt wird.<sup>204</sup>

Auf der kupfermodifizierte Au(100)-Elektrode könnten die „niedrigen“ Inseln der  $\text{Au}_3\text{Cu}(100)$ -Oberfläche entsprechende Bereiche mit einer invertierten Abfolge der ersten zwei Lagen sein. Der hierfür notwendige Austausch von Kupfer- und Goldatomen in den zwei obersten Lagen erfolgt bei Raumtemperatur langsam und wird vermutlich erst durch die Anwesenheit von Defekten in der Gold-Oberfläche ermöglicht. Entsprechend ist die beobachtete Wachstumsgeschwindigkeit sowie die Anzahl der „niedrigen“ Inseln gering. Die so gebildete lokal Au-terminierte Oberfläche verhält sich gegenüber dem Elektrolyten ähnlich wie die *reine* Au(100)-Oberfläche und bildet analog zur (hex)-Oberflächenrekonstruktion ebenfalls eine hexagonal dichtest gepackte Oberflächenstruktur aus. Im Gegensatz hierzu erfolgt auf der  $\text{Au}_3\text{Cu}(100)$ -Oberfläche keine Rekonstruktion der 1. Lage, da diese aufgrund der kleineren Gitterkonstante von 0,282 nm ohnehin eine dichtere

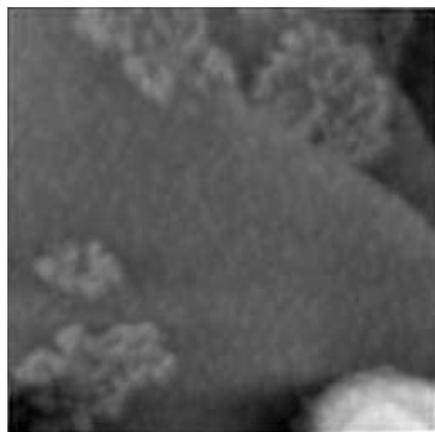


**Abb. 10.7:** (a) Strukturmodell der „niedrigen“ Inseln als Folge einer invertierten Abfolge der ersten zwei Lagen, (b) Seitenansicht

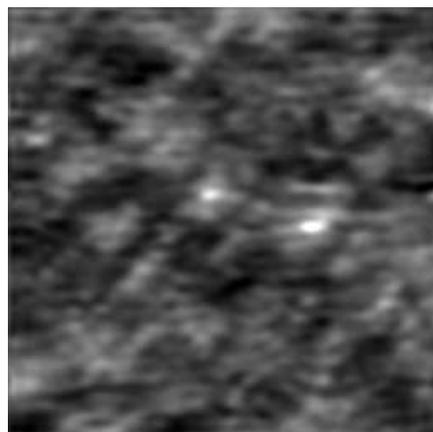
Packung aufweist. Die durch den Bruch der Symmetrie erzeugte energetisch ungünstige Grenzfläche zwischen den ersten zwei Lagen könnte dabei die Größe der „niedrigen“ Inseln begrenzen. Die beobachtete Höhendifferenz zur Umgebung kann einerseits durch geometrische Effekte, beispielsweise durch die Besetzung ungünstigerer Adsorptionsplätze und andererseits durch eine Veränderung der lokalen elektronischen Zustandsdichte verursacht werden. Ein hieraus abgeleiteter Strukturvorschlag für die „niedrigen“ Inseln ist in Abb. 10.7 dargestellt. Die Anordnung der in die 2. Lage diffundierten Kupferatome kann aus den angestellten STM-Untersuchungen nicht aufgeklärt werden, vermutlich bleibt jedoch die pseudomorphe Anordnung zur dritten au(100)-Lage erhalten. Ebenfalls erscheint bei Raumtemperatur eine Diffusion in tiefere Lagen des Au(100)-Substrats unwahrscheinlich.

### Koadsorption von Hydroxid-Ionen

Im Potentialbereich zwischen  $-700$  mV und  $+150$  mV ist die Struktur des Kupferfilms im wesentlichen amorph, jedoch kann eine aus kurzen, zueinander parallelen Streifen bestehende Nahordnung mit einem Adsorbat-Adsorbat-Abstand von ca.  $0,6$  nm beobachtet werden (Abb. 10.8). Diese Ad-



(a)  $(107,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = -149 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 10 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(9,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -150 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 115 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$

**Abb. 10.8:** STM-Aufnahmen der Cu-OH-Koadsorbatphase, (a) granuläre Morphologie mit Erhalt der „niedrigen“ Inseln, (b) streifenförmige Nahordnung

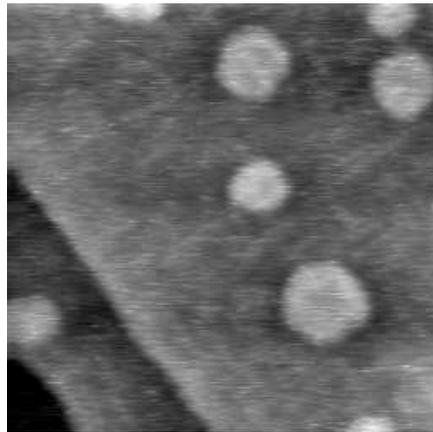
sorbatstruktur unterscheidet sich von der auf massiven Cu(100)-Elektroden beobachteten  $c(2 \times 6)$ -Struktur, bei der Hydroxid-Ionen auf infolge einer Rekonstruktion der Kupfer-Oberfläche entstandenen Brückenplätzen adsorbieren<sup>165</sup>. Da die STM-Aufnahmen in diesem Fall kein Wachstum neuer Inseln bzw. von Fehlstellen zeigen kann eine durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen induzierte Rekonstruktion des Cu-Films auf der Au(100)-

Oberfläche ausgeschlossen werden. Offensichtlich vermindert die gegenüber massiven Cu(100)-Elektroden vergrößerte Gitterkonstante der kupferbedeckten Au(100)-Elektrode die durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen induzierte Druckspannung in der obersten Lage und erlaubt somit die Adsorption von Hydroxid-Ionen auf dem pseudomorphen Kupferfilm.

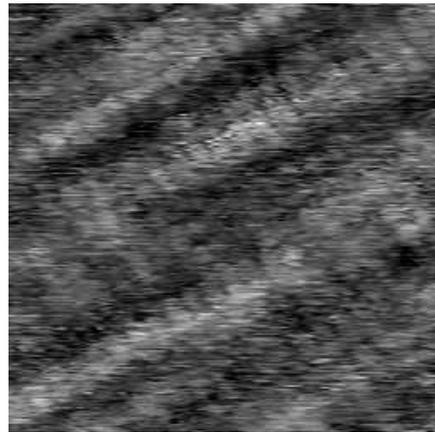
Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen „niedrigen“ Inseln können auch bei erhöhtem Probenpotential nachgewiesen werden (Abb. 10.8), jedoch lassen sich in STM-Aufnahmen keine strukturellen Unterschiede zu benachbarten Terrassen nachweisen.

### Kupferoxidfilm

Auch bei Potentialen oberhalb von +150 mV wird eine amorphe Oberflächenstruktur beobachtet, die jedoch gegenüber der ebenfalls amorphen Cu-OH-Koadsorbatstruktur eine geringere Granularität aufweist, sowie charakteristische Streifen, die parallel zu den  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen des Substrates orientiert sind, ausbildet (Abb. 10.9a). Hochaufgelöste STM-Aufnahmen



(a)  $(106,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = 450 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 40 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

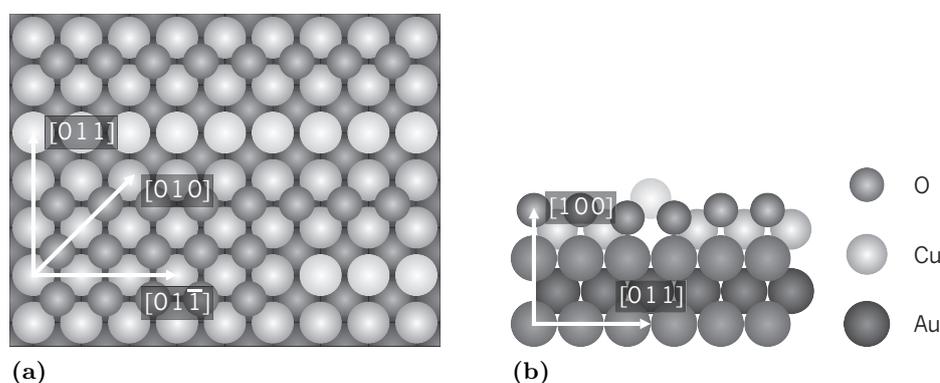


(b)  $(5,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = 450 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 40 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

**Abb. 10.9:** (a) Granuläre Morphologie des Kupferoxidfilms mit Streifen, (b) Hochaufgelöste STM-Aufnahme des Kupferoxidfilms

zeigen eine atomare Struktur mit einer annähernd quadratischen Symmetrie und einem Atomabstand von  $(0,30 \pm 0,02) \text{ nm}$ , welche im Rahmen der Messgenauigkeit als  $(1 \times 1)$ -Struktur bezeichnet werden kann (Abb. 10.9b). Die in grösseren STM-Aufnahmen abgebildeten Streifen werden durch einzelne, erhöht abgebildete dicht gepackte Reihen verursacht, deren Verteilung und Länge stark variiert. Die Auflösung der erhöhten Streifen gelingt in den STM-Aufnahmen im Regelfall besser, als die der tieferen Gebiete und kann auf eine andere lokale chemische Umgebung hindeuten.

Entsprechend den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung (Abschnitt 10.2) wird diese Phase einem Kupfer(II)-oxid Film zugeordnet, der sich formal durch die Koadsorption von jeweils einer Monolage Kupfer und Sauerstoff auf der Au(100)-Elektrodenoberfläche beschreiben lässt. Tatsächlich würde eine Struktur, die aus Sauerstoffatomen, die in vierfach Muldenplätzen der pseudomorphen Cu-Monolage adsorbiert sind, besteht, der (100)-Facette von Volumen Kupfer(II)-Oxid (Tenorit) ausgesprochen ähnlich sein (Abschnitt 5.1.3). Deren Gitterkonstante von 0,289 nm weicht nur sehr wenig von der Gitterkonstante der Au(100)-Oberfläche (0,288 nm) ab, weist jedoch eine verzerrt hexagonale Symmetrie auf.<sup>168</sup> Die infolge dieser Gitterfehlanpassung erzeugte Spannung innerhalb des CuO-Films, könnte durch aus der Filmebene herausgedrückte Cu-Reihen abgebaut werden (Abb. 10.10). Auch auf massiven Cu(100)-Elektroden wird eine von der



**Abb. 10.10:** (a) Kugelmodell des Kupferoxidfilms mit einzelnen erhabenen Streifen, (b) Seitenansicht

(100)-Facette von Tenorit abgeleitete Kupfer(II)-oxid Struktur beobachtet, die jedoch ebenso wie auf Cu(111)-Elektroden auf einem Kupfer(I)-oxid Film gebildet wird und stets mehrere Lagen dick ist.<sup>168</sup>

Die zuvor beschriebenen „niedrigen“ Inseln können unter diesen anodischen Bedingungen nicht mehr nachgewiesen werden. Vermutlich führt die hohe Bildungsenthalpie von Kupferoxid zu einer Segregation der zuvor in die zweite Lage diffundierten Cu-Atome an die Oberfläche.

#### 10.4 Diskussion des Systems Au(100)-Cu-OH

Übereinstimmend zeigen die Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie sowie die Ergebnisse der STM-Untersuchungen deutliche Unterschiede zwischen dem potentialabhängigen Verhalten ultradünner Kupferfilme und massiver Kupferelektroden. Insbesondere wird nur ein einziger, in anodische Richtung verschobener, Redox-Übergang zwischen einem Hydroxid-modifizierten Kupferfilm und einem Kupfer(II)-oxid Film anstelle von zwei

separaten Übergängen zwischen einer Hydroxid-modifizierten Kupferoberfläche, einem Kupfer(I)-oxid und einem Kupfer(II)-oxid beobachtet.

Die Stabilisierung ultradünner Kupferfilme gegenüber der Oxidation und insbesondere die Inhibition der Bildung eines Kupfer(I)-oxides wurde bereits in früheren Untersuchungen von Friebe an mit ultradünnen Kupferfilmen bedeckten Au(111)-Oberflächen festgestellt.<sup>84</sup> Offensichtlich handelt es sich bei diesem Effekt um eine allgemeine Eigenschaft ultradünner Kupferfilme auf Goldelektroden und nicht um einen durch eine spezielle Oberflächengeometrie hervorgerufenen Effekt; dementsprechend lassen sich die hier angestellten Untersuchungen analog interpretieren.

Die Unterdrückung der Bildung eines Kupfer(I)-oxid Films kann durch die Wechselwirkung des nur eine Monolage dicken metallischen Kupferfilms mit der Au(100)-Oberfläche sowie deren ausgesprochen niedriger Sauerstoffaffinität erklärt werden. Ein Kupfer(I)-oxid Film wäre, sofern seine Struktur einem Ausschnitt aus der Cuprit-Struktur (vgl. Abschnitt 5.1.3) entspräche, über schwache Au–O-Bindungen anstelle von attraktiveren Au–Cu-Wechselwirkungen an das Substrat gebunden. Die hiermit verbundene Erhöhung der Grenzflächenenergie wird offensichtlich nicht durch den Energiegewinn durch die Ausbildung attraktiver Cu–O-Bindungen kompensiert.<sup>84</sup> Als limitierender Faktor kann hierbei insbesondere die geringe Kupfermenge angesehen werden, durch die es nicht möglich ist einen hinreichend grossen Ausschnitt der komplizierten Cuprit-Struktur, der in seiner Gesamt-Bindungsenergie der Volumen-Gitterenergie nahekommt, zu bilden.

Hingegen kann bei hinreichend hohen Potentialen die Bildung eines Kupfer(II)-oxides durch die zunehmende Affinität der Au(100)-Oberfläche zu Sauerstoff begünstigt werden. Zwar können für die Cu-freie Au(100)-Oberfläche in diesem Potentialbereich keine auf die spezifische Adsorption von Hydroxid-Ionen zurückzuführende Adsorbatstrukturen nachgewiesen werden, jedoch liegt im Gegensatz zu niedrigeren Potentialen die unrekonstruierte Au(100)-Oberfläche vor (Abschnitt 8.1). Dabei ist jedoch fraglich, ob die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion durch die Oberflächenladung oder durch die Anwesenheit schwach adsorbierter, mobiler Hydroxid-Ionen erfolgt. Darüber hinaus erscheint die Kristallstruktur von Kupfer(II)-oxid (Tenorit) wesentlich günstiger gegenüber der Au(100)-Oberfläche, da in dieser einerseits Facetten mit ähnlichen Gitterparametern existieren und andererseits neben Cu–O- und Au–O-Bindungen weiterhin Au–Cu-Wechselwirkungen möglich sind.<sup>84</sup>

Bei sehr niedrigen Potentialen wurde die Bildung einer Legierungsphase aus dem Kupferfilm und dem Au(100)-Substrat aufgrund der Beobachtung ungewöhnlich flacher Inseln vorgeschlagen. Gleichwohl prinzipiell für das System Cu/Au die Bildung einer Legierung aufgrund der hohen Mischungsenthalpie zu erwarten wären<sup>205</sup>, müssen unter elektrochemischen Bedingungen sowohl die relativ geringe Mobilität von Atomen bei Raumtemperatur als auch die attraktiven Wechselwirkungen, insbesondere der

Cu-Atome, mit Anionen aus dem Elektrolyten berücksichtigt werden, die einer Legierungsbildung entgegenwirken. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die unter diesen Bedingungen gebildeten Legierungseinseln eine gegenüber dem Au(100)-Substrat erhöhte, hexagonale Symmetrie aufweisen. Dementsprechend deuten die hier durchgeführten Messungen sowohl auf eine nur schwache Wechselwirkung des Kupferfilms mit Anionen aus dem Elektrolyten als auch auf eine offensichtlich relativ geringe Grenzflächenenergie hin, die von der hohen Au-Cu-Mischungsenthalpie überwogen werden.



# Kapitel 11

## Ultradünne Kupfersulfidfilme auf Au(1 0 0)

### 11.1 Reaktion einer Cu-Monolage mit Hydrogensulfid-Ionen

#### 11.1.1 Elektrolytwechsel von 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ zu 0,01 M NaOH + 0,5 mM $\text{Na}_2\text{S}$

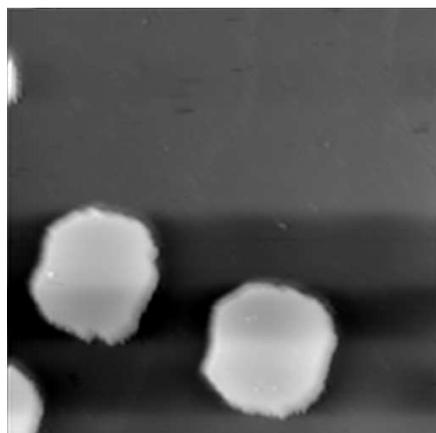
In Anschluss an die Abscheidung und Stabilisierung einer Kupfermonolage auf der Au(1 0 0)-Elektrodenoberfläche in einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freien Elektrolyten wird ein weiterer Elektrolytwechsel zu einem 0,1 M NaOH + 0,5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$  Elektrolyten durchgeführt. Hierbei erweist sich die Verwendung des Platindrahtes als Quasi-Referenzelektrode insofern als Vorteil, als ihr Potential, relativ zur Standard-Wasserstoffelektrode, bei dem Elektrolytwechsel um 950 mV von +850 mV (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf  $-100$  mV (0,01 M NaOH + 0,5 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ ) sinkt (Gl. 4.1), wodurch auch das Potential der Arbeitselektrode um den gleichen Betrag erniedrigt wird. Dies ist günstig, da auch die Gleichgewichtspotentiale für die Elektrooxidation von Kupfer mit steigendem pH-Wert und durch die Anwesenheit von Hydrogensulfid stark erniedrigt werden, und somit eine anodische Auflösung von Kupfer im hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten vermieden wird (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Aufgrund der räumlichen Anordnung der Elektroden trifft der neue Elektrolyt jedoch zuerst auf die Arbeitselektrode, an der, solange sich die Referenzelektrode noch in dem sauren Elektrolyten befindet, noch das anfängliche höhere Potential herrscht. Deswegen bleibt die Kupfer-Monolage nur intakt, wenn entweder die Potentialkontrolle zu Beginn des Elektrolytwechsels unterbrochen wird, oder wenn bereits vor dem Elektrolytwechsel das Probestpotential auf ca. 0 mV erniedrigt wird. Ein Wechsel des Elektrolyten unter Potentialkontrolle bei einem Anfangspotential von +50 mV oder höher führt in der Regel zu einem teilweisen Verlust der Kupferschicht und

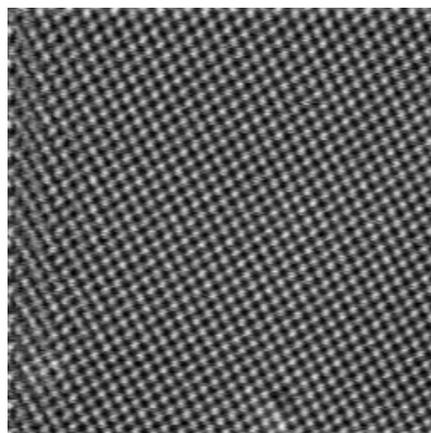
zur Ausbildung amorpher Strukturen.

### 11.1.2 STM Untersuchungen

Unabhängig davon, ob der Elektrolytwechsel zu 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S mit Potentialkontrolle oder ohne Potentialkontrolle erfolgt, zeigen die im Anschluss in einem Potentialbereich zwischen -950 mV und -800 mV angestellten STM-Aufnahmen eine geschlossene und atomar glatte Probenoberfläche (Abb. 11.1a). Vereinzelt zu beobachtende Inseln weisen eine Höhe von  $(0,20 \pm 0,01)$  nm auf und können damit auf Inseln des Au(100)-Substrates zurückgeführt werden. Im Fall von Cu-Inseln auf der unbedeckten Au(100)-Oberfläche bzw. Cu-Inseln in einer nur teilweise besetzten zweiten Kupferlage wären aufgrund des kleineren Kovalenzradius von Kupfer gegenüber dem von Gold Inselhöhen von ungefähr 0,15 nm zu erwarten.



(a)  $(100,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -855 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 500 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$



(b)  $(14,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -951 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 602 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$

**Abb. 11.1:** Morphologie und Struktur der Cu-bedeckten Au(100)-Oberfläche nach dem Elektrolytwechsel *ohne Potentialkontrolle* zu 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S

Atomar aufgelöste STM-Aufnahmen zeigen eine wohl geordnete atomare Struktur mit quadratischer Symmetrie, der nächste Abstand zwischen benachbarten Atomen beträgt  $(0,407 \pm 0,002)$  nm (Abb. 11.1b). Dieser Abstand ist signifikant größer als die Gitterkonstante der reinen bzw. von einer pseudomorphen Cu-Monolage bedeckten Au(100)-Oberfläche (vgl. Kapitel 9), jedoch kleiner als die Gitterkonstante der zunächst ähnlich erscheinenden  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur, die für die S-bedeckte Au(100)-Oberfläche bei niedrigen Potentialen gefunden wurde (Abschnitt 8.2.3). Somit kann diese neue Struktur eindeutig auf die Wechselwirkung von Schwefel mit der zuvor abgeschiedenen Cu-Monolage zurückgeführt werden. Außerdem weist der so gebildete *zweidimensionale Kupfersulfidfilm* auf der Au(100)-Oberfläche

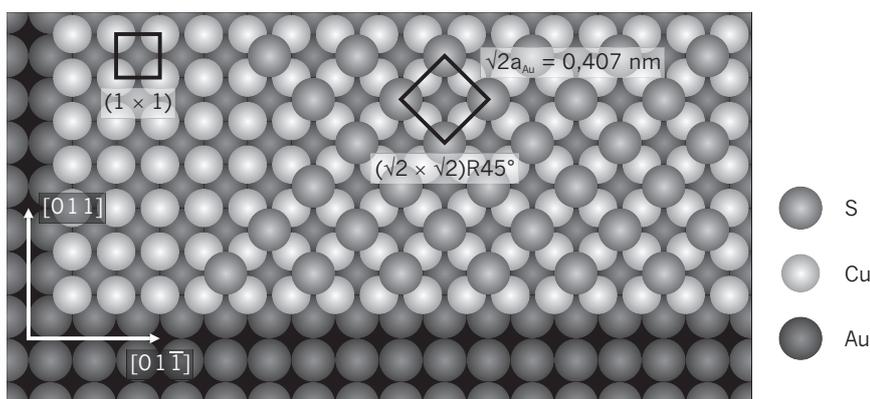
Ähnlichkeiten mit den Strukturen von adsorbierten Hydrogensulfid-Ionen auf Volumen Cu(100)-Einkristallen auf.<sup>181,182</sup>

Sowohl die beobachtete Symmetrie, wie auch die gemessene Gitterkonstante des Kupfersulfidfilms lassen sich mit einer in der Matrix-Notation als

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

bzw. in der eingängigeren Wood-Notation als  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  bezeichneten Einheitszelle beschreiben. Die Gitterkonstante dieser quadratisch primitiven Elementarzelle entspricht dem nächsten Abstand zwischen benachbarten Atomen und beträgt  $a = \sqrt{2}a_{\text{Au}} = 0,407 \text{ nm}$ , in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Abstand. Darüber hinaus werden in den STM-Aufnahmen keine Hinweise auf eine, möglicherweise sehr geringe, Abweichung von einer kommensurablen Struktur, z.B. in Form einer Moiré-Überstruktur, beobachtet. Als Folge der gegenüber der Au(100)-Oberfläche um den Faktor  $\sqrt{2}$  vergrößerten Gitterkonstante muss die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  Struktur in zwei Translationsdomänen auftreten, die zueinander um den Betrag der Au-Gitterkonstante parallel zu den  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen verschoben sind. Tatsächlich können diese zwei Translationsdomänen des Kupfersulfidfilms in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden, und werden im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben.

Für die vertikale Atomanordnung wird angenommen, dass die Höhenmaxima in den STM-Aufnahmen des Kupfersulfidfilms ausschließlich Positionen von Schwefelatomen wiedergeben, und dabei, in Anbetracht des relativ dichten Atomabstandes von 0,407 nm, alle in der ersten Atomlage befindlichen Schwefelatome erfasst werden. Infolge dessen müssen die Kupferatome in einer zweiten Lagen zwischen den Schwefelatomen und dem Au(100)-Substrat angeordnet sein, wobei verschiedene alternative Schichtenfolgen



**Abb. 11.2:** Kugelmodell des Kupfersulfidfilms als Koadsorbat-Phase von 0,5 ML S auf 1 ML Cu

denkbar sind. Eine Bestimmung anhand der relativen Höhe des Kupfersulfidfilms gegenüber der Au(100)-Oberfläche ist aufgrund der vollständig geschlossenen Morphologie des Kupfersulfidfilms nicht möglich, jedoch erscheint die Annahme einer „Doppellage“ (Schichtenfolge Au–Cu–S) am plausibelsten. Eine alternative Anordnung in Form einer „Tripellage“ (Schichtenfolge Au–S–Cu–S) oder „Multilage“ (z.B. Schichtenfolge Au–Cu–S–Cu–S) setzt eine vertikale Rekonstruktion der zuvor abgeschiedenen Cu-Monolage bei der Reaktion mit Hydrogensulfid-Ionen voraus, infolge derer entweder eine erhöhte Anzahl von Defekten in dem Kupfersulfidfilm zu erwarten wäre oder durch die zusätzlichen geometrischen Freiheitsgrade weitere symmetriebedingte Domänen des Kupfersulfidfilms beobachtet werden müssten. Bei der Annahme einer Cu–S-„Doppelschicht“ bliebe ferner die pseudomorphe Struktur der Kupferatome in der zweiten Lage erhalten, auf der Schwefelatome unter Ausbildung einer quadratischen  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur Vierfach-Muldenplätze besetzen und so einen vollständig geschlossenen und atomar glatten Film bilden. Ein aus diesen Überlegungen abgeleitetes Strukturmodell für den Kupfersulfidfilm ist in Abbildung 11.2 dargestellt. In diesem Modells beträgt der Schwefelbedeckungsgrad  $\Theta_S = 0,5$  ML, entsprechend ergibt sich für den Kupfersulfidfilm eine chemische Zusammensetzung gemäß der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Die Besetzung von vierfach Muldenplätzen durch Schwefelatome wird auch auf massiven Cu(100)-Elektroden beobachtet, wobei jedoch keine kommensurable  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Struktur ausgebildet wird.<sup>181,182</sup> Anstelle dessen wird bei niedrigen Potentialen eine deutlich offenere  $p(2 \times 2)$ -S-Struktur mit einem S–S-Abstand von 0,512 nm beobachtet, die bei Potentialerhöhung irreversible in eine etwas dichter gepackte  $c(2 \times 6)$ -S-Struktur übergeht. Erst bei weiter erhöhten Potentialen wird eine sogenannte *pseudo-c(2 × 2)*-S-Phase beobachtet. Diese unterscheidet sich jedoch deutlich von den kommensurablen  $p(2 \times 2)$ -S- und  $c(2 \times 6)$ -S-Strukturen, da hier die erste Kupferlage durch die starke Kupfer–Schwefel-Wechselwirkung rekonstruiert d.h. um ca. 10% expandiert wird. Dabei betragen die S–S-Abstände in der ersten Lage 0,395 nm und die Cu–Cu-Abstände in der rekonstruierten Kupferlage ca. 0,28 nm. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei der Adsorption von Schwefel auf Cu(111)-Einkristallen unter UHV-Bedingungen gefunden: Dort verursacht die Adsorption und anschließende Zersetzung von Methanthiolat eine Schwefel-induzierte Rekonstruktion der ersten zwei Kupferlagen zu einer quadratischen *pseudo*-(100)-Schicht.<sup>180</sup> Die treibende Kraft dieser adsorbatinduzierten Rekonstruktion ist die Erzeugung von vierfach Muldenplätzen die von Schwefelatomen unter Ausbildung einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur besetzt werden. Das erfordert auch in diesem Fall eine gleichzeitige Expansion der Cu–Cu-Abstände im Vergleich zu einer echten Cu(100)-Oberfläche auf  $0,264 \times 0,293 \text{ nm}^2$ , weshalb auf letzterer keine kommensurable  $c(2 \times 2)$ -S-Struktur beobachtet wird. Im Gegensatz hierzu ist der zur Au(100)-Oberfläche pseudomorphe Cu-Film bereits um 12,5 % gegenüber

der Cu(100)-Oberfläche expandiert, weshalb in diesem Fall keine weitere Expansion des Cu-Films für die Adsorption von Schwefel in vierfach Muldenplätzen erforderlich ist. Die so gebildete Cu-S-Koadsorbatphase weist eine zu den oben genannten Fällen der adsorbatinduzierten Rekonstruktion der Oberflächen von Volumen Kupfereinkristallen ähnliche Struktur auf.

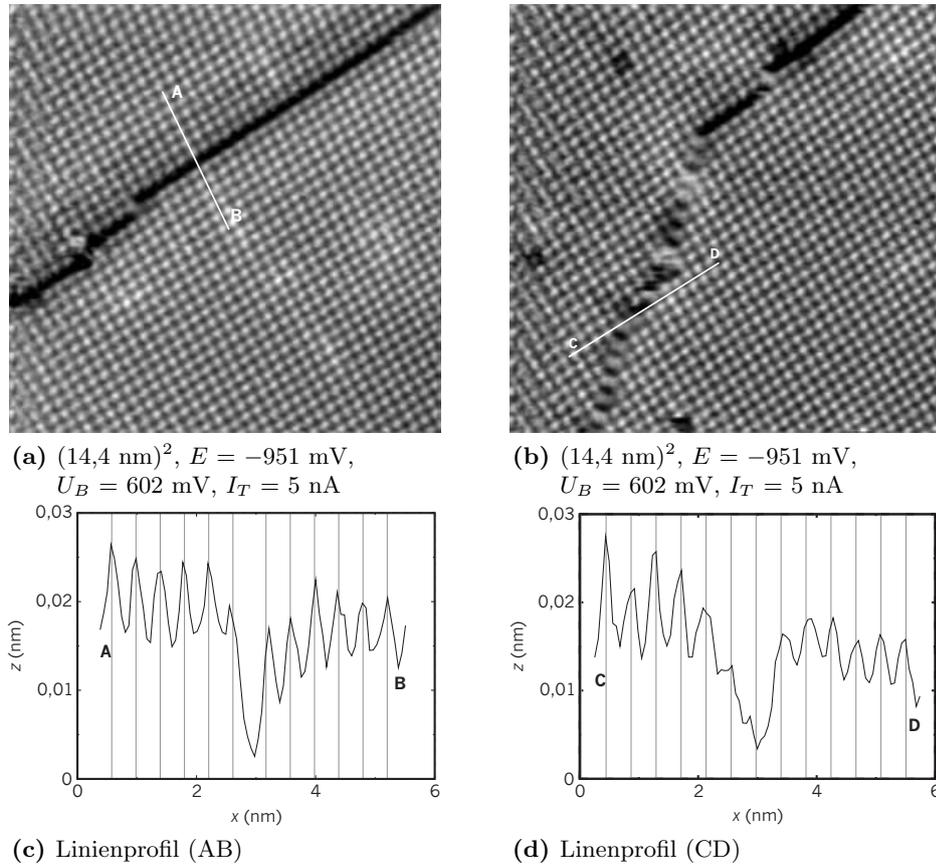
Als Alternative zu dieser „Metall-Adsorbat“-Doppelschicht ist auch eine partiell ionische Kupfersulfidschicht ähnlich wie in Volumen-Kupfersulfiden vorstellbar, die aus einer oder zwei Schwefellagen besteht und direkte Au-S-Wechselwirkungen aufweist. Für diese Annahme spricht, dass in dem gegebenen Potentialbereich die *Volumen*-Verbindung Cu<sub>2</sub>S thermodynamisch stabiler ist als metallisches Kupfer (Abschnitt 5.1.2). Außerdem sind sowohl die kürzesten S-S-Abstände des Kupfersulfidfilms (0,407 nm), wie auch die Cu-Cu-Abstände (0,288 nm), den S-S-Abständen in massiven Kupfersulfiden (0,39-0,42 nm) bzw. den Cu-Cu-Abständen, die mit bis zu 0,25 nm sogar kleiner sein können als der metallische Cu-Cu-Abstand, sehr ähnlich.<sup>103,206</sup>

### 11.1.3 Struktur von Translationsdomänengrenzen

Aufgrund der gegenüber dem Au(100)-Substrat bzw. der hierzu pseudomorphen Cu-Monolage vergrößerten Gitterkonstante der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur, muss diese in zwei Translationsdomänen auftreten, die gegeneinander um den Betrag einer Gittervektorenlänge des Au(100)-Substrates parallel zu den  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen verschoben sind. Tatsächlich können verschiedene Translationsdomänen in den STM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abb. 11.3a,b).

Die Translationsdomänengrenzen verlaufen überwiegend parallel zu den dicht gepackten Schwefel-Atomreihen der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur, entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Richtungen des Substrates (Abb. 11.3a). Neben diesen, im Folgenden als  $\alpha_1$  bezeichneten Domänengrenzen, werden auch im Folgenden als  $\alpha_2$  bezeichnete Translationsdomänengrenzen beobachtet, die gegenüber den  $\alpha_1$ -Translationsdomänengrenzen um  $45^\circ$  rotiert sind (Abb. 11.3b). Letztere verlaufen entsprechend entlang der  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen, also parallel zu den dicht gepackten Reihen des Substrates bzw. der hierzu pseudomorphen Cu-Monolage.

Die Breite der  $\alpha_1$ -Domänengrenzen beträgt  $\frac{3}{2}a_S = \frac{3}{2}\sqrt{2}a_{Au} = 0,611$  nm, es scheint sich also um *leichte* Domänengrenzen mit einem gegenüber dem Innern der Domänen verringerten lokalen Schwefelbedeckungsgrad zu handeln. Jedoch zeigen senkrecht zu den Domänengrenzen verlaufende Linienprofile eine Verkürzung des Abstandes zwischen den Schwefelatomen am Domänenrand und den benachbarten Atomen im Domäneninnern um ca. 11% auf  $(0,36 \pm 0,02)$  nm (Abb. 11.3c). Offensichtlich sind die Atome an den Domänengrenzen aus den von vier Kupferatomen gebildeten Muldenplätzen heraus in Richtung eines on-top Adsorptionsplatzes verschoben (Abb. 11.4). Diese Verlagerung zu energetisch ungünstigeren Adsorptions-

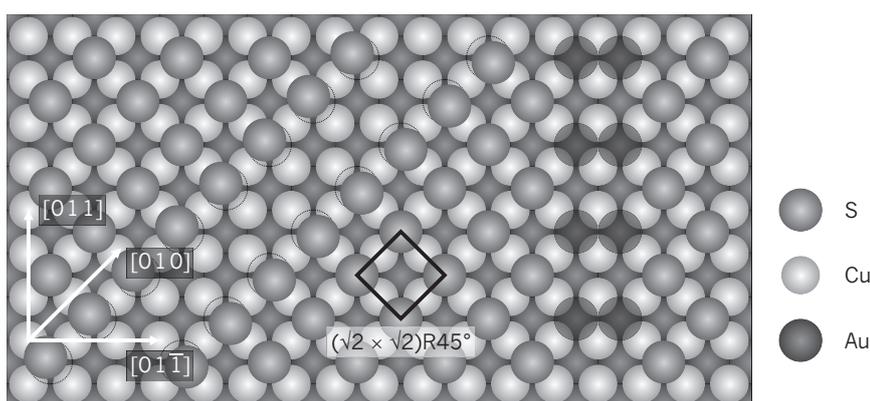


**Abb. 11.3:** STM-Aufnahmen der (a)  $\alpha_1$ - und (b)  $\alpha_2$ -Translationsdomänengrenzen des Kupfersulfidfilms, (c) Linienprofil zu (a), (d) Linienprofil zu (b) (Die Periodizität der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur ist jeweils durch graue Linien angedeutet)

plätzen deutet auf eine von den Domänengrenzen induzierte Druckspannung innerhalb der Schwefellage hin, die durch eine leichte laterale Verlagerung der Atome an den Domänenrändern ausgeglichen wird. Aus den durchgeführten STM-Untersuchungen lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf die Ursache dieser von den Domänengrenzen ausgehenden Druckspannung ziehen. Möglicherweise handelt es sich jedoch um eine zusätzliche, innerhalb der Domänengrenzen, adsorbierte mobile Schwefelspezies, die parallel zu den Domänenrändern diffundiert und im zeitlichen Mittel einen Brückenplatz innerhalb der Domänengrenze einnimmt. In diesem Fall ist der lokale Schwefelbedeckungsgrad der Domänengrenzen höher als innerhalb der Domänen des Kupfersulfidfilms, entsprechend würde es sich um schwere Domänengrenzen handeln. Andererseits, da die STM-Aufnahmen keine direkten Hinweise auf eine solche mobile Schwefelspezies geben, kann

auch die Adsorption von Wasser innerhalb der Domänengrenzen als mögliche Ursache der von den Domänengrenzen ausgehenden Druckspannung nicht ausgeschlossen werden.

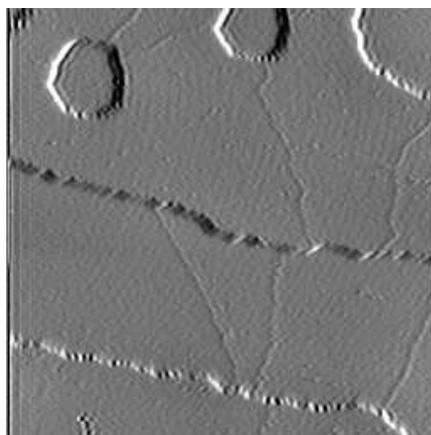
Die  $\alpha_2$ -Domänengrenzen verlaufen hingegen nicht parallel, sondern diagonal zu den Einheitsvektoren der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Schweifellage. Sie weisen eine Breite von  $\frac{3}{2}\sqrt{2}a_S = 3a_{Au} = 0,867$  nm auf und sind somit signifikant breiter als die  $\alpha_1$ -Domänengrenzen (Abb. 11.3d). In STM-Aufnahmen erscheinen sie nicht als scharfe Grenze zwischen den zwei angrenzenden Translationsdomänen sondern wirken stets unregelmäßig, insbesondere werden innerhalb der  $\alpha_2$ -Domänengrenzen verschwommene Maxima abgebildet (Abb. 11.3b). Desweiteren besetzen in diesem Fall die Randatome der Domänen exakt die von vier Kupferatomen gebildeten Muldenplätze, eine Verschiebung aus diesen heraus, analog zu den  $\alpha_1$ -Domänengrenzen, kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. Die verschwommenen Maxima zwischen den Domänen werden höchst wahrscheinlich durch Schwefelatome hervorgerufen, die Muldenplätze innerhalb der Domänengrenze besetzen. Da diese jedoch senkrecht zur Richtung der Domänengrenze einen sehr geringen Abstand von  $a_{Au} = 0,289$  nm aufweisen, ist die gleichzeitige Besetzung benachbarter Muldenplätze wegen der in diesem Falls starken repulsiven Wechselwirkungen der Schwefelatome untereinander unwahrscheinlich. Tatsächlich zeigen STM-Aufnahmen der  $\alpha_2$ -Domänengrenzen eine regelmäßige Anordnung dieser Maxima mit Abständen von  $2a_{Au} = 0,578$  nm entlang der  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen. Vermutlich ist ein rascher Positionswechsel von Schwefelatomen zwischen benachbarten Muldenplätzen Ursache der verschwommenen Maxima innerhalb der Domänengrenzen (Abb. 11.4). Dieser Positionswechsel könnte durch die Diffusion adsorbierter Schwefelatome zwischen zwei Muldenplätzen und einer demzufolge niedrigen Diffusionsbarriere



**Abb. 11.4:** Kugelmodell der  $\alpha_1$ - (links) und  $\alpha_2$ -Domänengrenzen (rechts) des Kupfersulfidfilms, für die  $\alpha_1$ -Domänengrenzen sind die idealen vierfach Muldenplätze durch Kreise angedeutet

über den intermediären Brückenplatz oder aber durch einen Desorptions-Adsorptions-Mechanismus unter Beteiligung von Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten erfolgen. Als Folge der partiellen Besetzung von Muldenplätzen innerhalb der  $\alpha_2$ -Domänengrenzen, kann diese auch als sukzessive Abfolge aufeinander senkrecht stehender  $\alpha_1$ -Domänengrenzen verstanden werden, wobei die einzelnen Translationsdomänen mit den energetisch günstigeren dicht gepackten Schwefelreihen abschließen.

Die Ausdehnung der Translationsdomänen variiert stark, und lässt keinerlei Regelmässigkeit erkennen, auch die Domänengrenzen zeigen keine Vorzugsorientierung (Abb. 11.5). Auch kann, trotz der offensichtlichen Beteili-



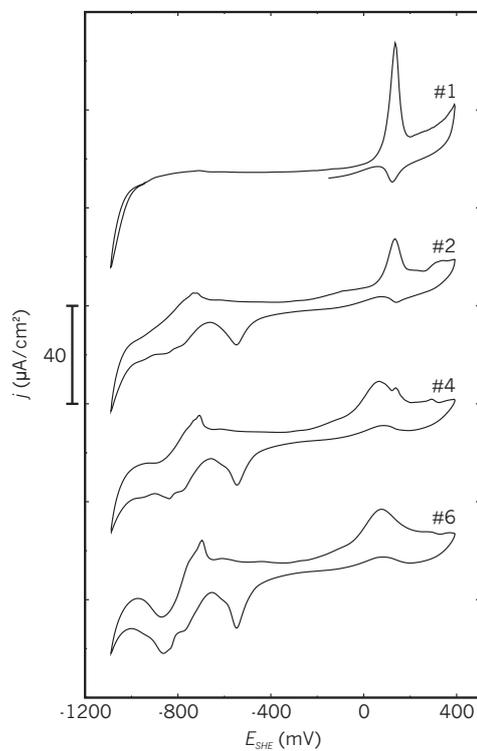
**Abb. 11.5:** Variation der Domänengröße, für höheren Abbildungscontrast  $dz/dx$ -Ableitung,  $(100,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -1052 \text{ mV}$ ,  $U_B = 645 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

gung mobiler Schwefelspezies an  $\alpha_2$ -Domänengrenzen keine generelle Mobilität der Translationsdomänengrenzen beobachtet werden. Die Mobilität von Schwefelatomen innerhalb der  $\alpha_2$ -Domänengrenzen muss somit Folge einer gegenüber dem Domäneninnern herabgesetzten Bindungsenergie sein. Dies kann einerseits durch stark repulsive Wechselwirkungen zwischen zwei, in direkt benachbarten Muldenplätzen innerhalb der Domänengrenze adsorbierten Schwefelatomen verursacht werden, andererseits könnten energetisch ungünstigere, durch Punktdefekte in dem Cu-Film hervorgerufene, unvollständige Muldenplätze für die Schwefeladsorption hierfür verantwortlich sein.

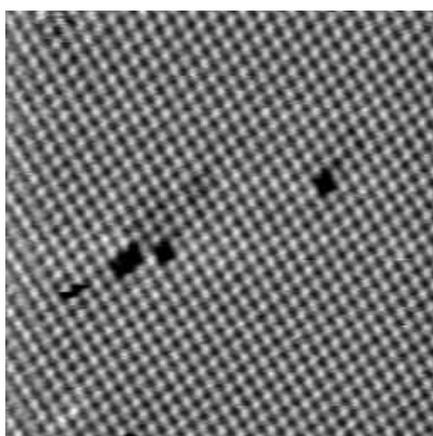
#### 11.1.4 Anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms

Zyklische Voltammogramme des Kupfersulfidfilms in einem  $0,01 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ mM Na}_2\text{S}$  Elektrolyten zeigen zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung bei  $-1000 \text{ mV}$  und einem anodischen Potential von  $-150 \text{ mV}$  praktisch keinerlei charakteristische Merkmale (Kurve #1 in Abb. 11.6).

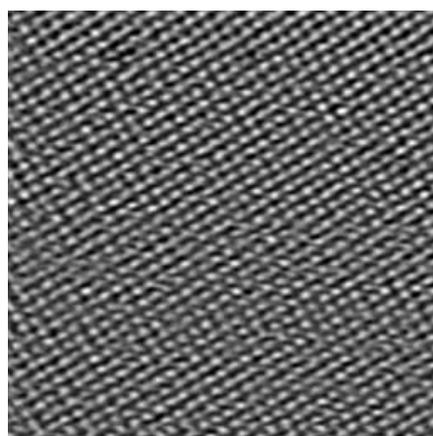
In diesem Potentialbereich aufgenommene STM-Aufnahmen des Kupfer-



**Abb. 11.6:** Zyklische Voltammogramme der Cu-bedeckten Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S,  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$



(a)  $(12,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = -1050 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 800 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$



(b)  $(12,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = -220 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 504 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

**Abb. 11.7:** Erhalt der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur des Kupfersulfidfilms über einen Potentialbereich von  $-1000 \text{ mV}$  bis  $-150 \text{ mV}$

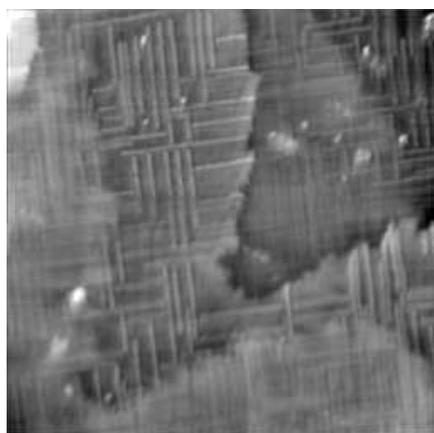
sulfidfilms zeigen hierzu korrespondierend keine strukturellen bzw. morphologischen Veränderungen, die charakteristische  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur bleibt über den gesamten Potentialbereich unverändert erhalten (Abb. 11.7).

Hierbei ist insbesondere bemerkenswert, dass weder bei kathodischen Potentialen, beim Einsetzen der Wasserstoffentwicklung, eine Reduktion des Kupfersulfidfilms und damit verbundene Desorption von Hydrogensulfid-Ionen, noch eine Oxidation bei höheren Potentialen zu einem, im idealen Fall, Kupfer(II)-sulfid beobachtet wird. Damit unterscheidet sich das Verhalten der Cu-bedeckten Au(100)-Elektrode in dem 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten deutlich von dem der reinen Au(100)-Oberfläche, bei der bei niedrigen Potentialen eine Desorption adsorbierter Hydrogensulfid-Ionen und das Einsetzen der Oberflächenrekonstruktion beobachtet wird (Kapitel 8.2). Dieses Verhalten ist einerseits Folge der hohen Stabilität von Kupfer-Schwefel-Verbindungen und wird in ähnlicher Weise bei der, ebenfalls irreversiblen, Adsorption von Schwefel auf massiven Cu(100)- und Cu(111)-Elektroden beobachtet (Abb. 11.7a).<sup>181,182,207</sup> Darüber hinaus ist gegenüber dem schwefelfreien System (Kapitel 10), in dem bei niedrigen Potentialen ein adsorbatfreie Kupferfilm beobachtet wurde, die freie Hydratationsenthalpie von Hydrogensulfid-Ionen deutlich niedriger, als die von Hydroxid-Ionen.<sup>208</sup> Eine Oxidation des Kupfersulfidfilms zu einem schwefelreicheren CuS-Film wird ebenfalls nicht beobachtet, obwohl bei Potentialen oberhalb von -300 mV dieser thermodynamisch stabiler als der Cu<sub>2</sub>S-Film sein sollte (Abb. 11.7b). Offenbar ist dieser Oxidationsprozess, der mit einer Erhöhung des Schwefelbedeckungsgrades verbunden ist, aufgrund einer hierfür erforderlichen vertikalen Umstrukturierung des Kupfersulfidfilms kinetisch gehemmt; die Ausbildung einer zur Au(100)-Oberfläche pseudomorphen Schwefellage kann wegen der starken repulsiven Wechselwirkungen der Schwefelatome untereinander ausgeschlossen werden.

Ein ganz anderes Verhalten stellt sich jedoch ein, wenn das Potentialfenster in anodischer Richtung auf etwa +300 mV ausgedehnt wird. Bereits in der Form der zyklischen Voltammogramme (Kurve #1-#6 in Abb. 11.6) spiegeln sich deutlich irreversible Prozesse wieder. Zunächst erscheint bei einem Potential von +100 mV ein Peakpaar, dessen anodisches Strommaximum deutlich größer als das der korrespondierenden Stromwelle im kathodischen Rücklauf ist. Im Lauf mehrerer Zyklen verschwindet dieses Peakpaar vollständig, während gleichzeitig ein neues Peakpaar bei ca. -700 mV wächst. Schließlich erreicht das System nach 5-6 Zyklen einen neuen quasistationären Zustand, dessen Strom-Potential-Verlauf exakt mit dem einer frisch präparierten, kupferfreien Au(100)-Elektrode in alkalischer Natriumsulfidlösung übereinstimmt (Abschnitt 8.2). Somit kann das anfänglich beobachtete Peakpaar bei +100 mV eindeutig der anodischen Auflösung bzw. der kathodischen Redeposition des Kupfersulfidfilms zugeordnet werden. Die Redeposition erfolgt nur unvollständig, weil ein Teil der dabei gebildeten Kupferionen von der Probenoberfläche wegdiffundiert und im Elektrolyt-

volumen stark verdünnt wird. In gleicher Weise, wie bereits bei der zyklischen Voltammetrie der kupfermodifizierten Au(100)-Elektrode in kupferfreier Schwefelsäure (Kapitel 9.3) gezeigt, verschwindet das Kupfer somit nach und nach vollständig von der Probenoberfläche.

Die anhand der Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie festgestellte anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms kann durch STM-Messungen bestätigt werden. Im Anschluss an die irreversiblen Änderungen nach den ersten 6 Potentialzyklen angestellte STM-Aufnahmen zeigen die für die adsorbatfreie Au(100)-Oberfläche charakteristische (hex)-Oberflächenrekonstruktion (Abb. 11.8).



**Abb. 11.8:** Einsetzen der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion nach der vollständigen anodischen Auflösung des Kupfersulfidfilms,  $(111,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -1030 \text{ mV}$ ,  $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$

Die bei der anodischen Oxidation des Kupfersulfidfilms ausgetauschte Ladungsmenge ist deutlich größer als für einen alleinigen Übergang eines Cu(I)-Sulfids zu  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu erwarten wäre. Bereits die alleinige Integration des ausgeprägten anodische Peaks bei +100 mV ergibt eine übertragende Ladungsmenge von ca.  $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \approx 3e^-/\text{Cu-Atom}$ . Offenbar werden zusätzlich zu den Cu-Atomen auf der Oberfläche Hydrogensulfid-Ionen oxidiert. Bei den mögliche Oxidationsprodukte könnte es sich um Disulfid-Ionen, Polysulfide ( $\text{S}_n^{2-}$ ) und Thio-Oxo-Anionen wie z.B. Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) handeln, die alle bei hohen pH-Werten in der Lage sind, stabile lösliche Komplexe mit Kupferionen zu bilden. Beide Prozesse, die anodische Kupfersulfid-Auflösung und die Oxidation von Hydrogensulfid-Ionen, tragen zur gleichen Stromwelle bei, die Oxidationsprodukte, nämlich Kupferionen und oxidierte Schwefel-Spezies, stabilisieren sich gewissermaßen gegenseitig durch die Komplexbildung. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass die anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms in alkalischer Lösung tatsächlich nur in Anwesenheit von Hydrogensulfid-Ionen zur Bildung schwefelhaltiger

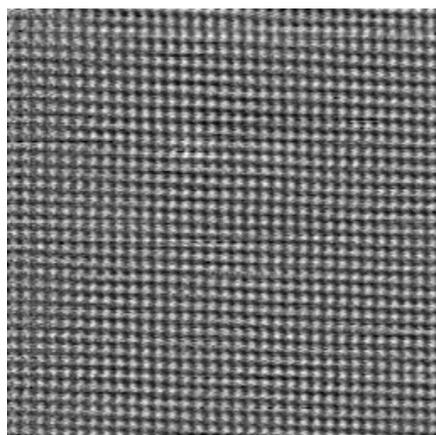
Liganden für die Komplexbildung möglich ist.

### 11.1.5 Untersuchungen in HS<sup>-</sup>-freier 0,01 M NaOH

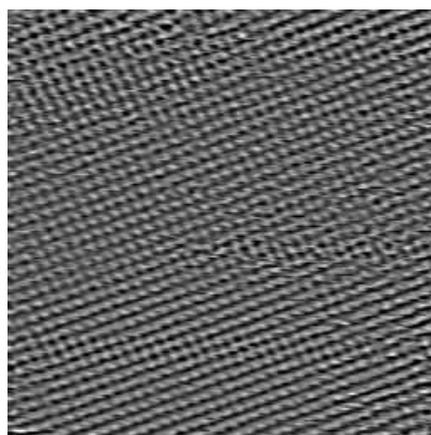
Weitere Informationen über das Oxidationsverhalten des Kupfersulfidfilms ohne die störende Oxidation von Hydrogensulfid aus dem Elektrolyten, lassen sich durch Untersuchungen in einem hydrogensulfidfreien Elektrolyten erhalten. Hierfür wird zunächst, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ein Kupfersulfidfilm auf der Au(100)-Elektrode präpariert. Anschließend wird bei konstantem Probenpotential bezüglich der Pt-Quasireferenzelektrode ein weiterer Elektrolytwechsel gegen 0,01 M NaOH durchgeführt. Gemäß Gleichung 4.1 steigt dabei das Potential der Pt-Quasireferenzelektrode um 220 mV von -100 mV auf +120 mV. Aufgrund der außerordentlichen Stabilität des Kupfersulfidfilms sowohl im hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, als auch der im Folgenden gezeigten weiter erhöhten Stabilität in dem hydrogensulfidfreien Elektrolyten, führt die durch den Elektrolytwechsel verursachte Potentialerhöhung zu keinen Veränderungen der Struktur bzw. Morphologie des Kupfersulfidfilms.

#### Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen

Die im Anschluss an den Elektrolytwechsel zu 0,01 M NaOH angestellten STM-Untersuchungen zeigen, dass die für den Kupfersulfidfilm charakteristische ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°-S-Struktur auch in dem hydrogensulfidfreien alkalischen Elektrolyten stabil ist und weiterhin die einzige zu beobachtende Phase darstellt (Abb. 11.9a). Gegenüber den Untersuchungen im hydro-



(a)  $(13,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -830 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 20 \text{ mV}$ ,  $I_T = 3 \text{ nA}$

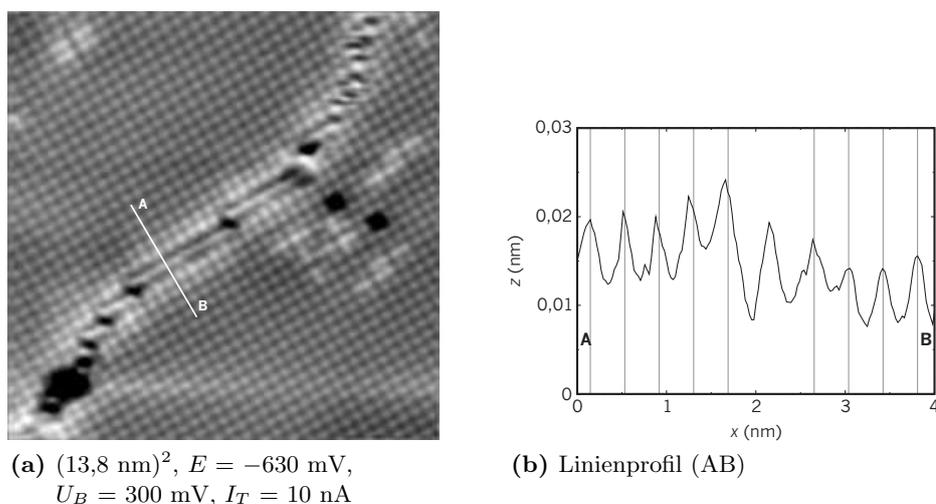


(b)  $(14,0 \text{ nm})^2$ ,  $E = +80 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 16 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

**Abb. 11.9:** Nachweis der ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°-S-Struktur des Kupfersulfidfilms in hydrogensulfidfreier 0,01 M NaOH über einen erweiterten Potentialbereich

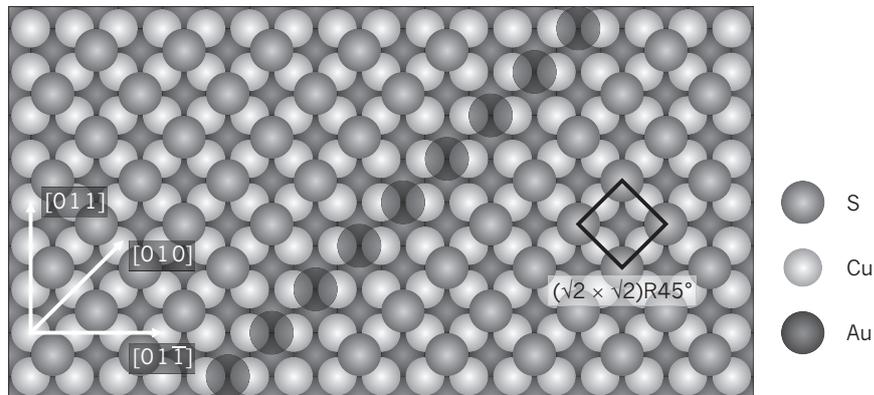
gensulfidhaltigen Elektrolyten ist das Potentialfenster, in dem diese Phase in STM-Aufnahmen nachgewiesen werden kann, in anodische Richtung auf einen Bereich von  $-1000$  mV bis  $+100$  mV erweitert (Abb. 11.9b).

Einzig die Struktur der in Abschnitt 11.1.3 ausführlich beschriebenen Translationsdomänengrenzen wird infolge des Elektrolytwechsel verändert, wobei jedoch weiterhin zwischen parallel zu den  $\langle 010 \rangle$ -Richtungen bzw. parallel zu den  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen verlaufenden Translationsdomänengrenzen unterschieden werden kann (Abb. 11.10a). Die im hydrogensulfidhal-



**Abb. 11.10:** (a)  $\alpha_1'$ -Translationsdomänengrenze des  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Films im hydrogensulfidfreien  $0,01$  M NaOH Elektrolyten, (b) Liniensprofil (AB), graue Linien: Periodizität der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur

tigen Elektrolyten beobachteten, parallel zu den dicht gepackten Reihen der Schwefellage verlaufenden  $\alpha_1$ -Domänengrenzen werden im hydrogensulfidfreien Elektrolyten vollständig durch einen im Folgenden mit  $\alpha_1'$  bezeichneten Typ ersetzt. Auffälligstes Merkmal der neuen  $\alpha_1'$ -Domänengrenzen ist eine in den STM-Aufnahmen als diffuse Linie zu erkennende zusätzliche Reihe innerhalb der Domänengrenze, die sich in Analogie zu den  $\alpha_2$ -Domänengrenzen auf eine mobile Schwefelspezies, die parallel zu den Domänenrändern innerhalb der Domänengrenze diffundiert, zurückführen lässt. Die Breite ist im Vergleich zu den  $\alpha_1$ -Domänengrenzen um einen Betrag von  $\sqrt{2}a_{\text{Au}}$  auf  $1,022$  nm angewachsen (Abb. 11.10b), es handelt sich also um eine leichte Domänengrenze. Strukturell kann die  $\alpha_1'$ -Domänengrenze auf eine  $\alpha_1$ -Domänengrenze zurückgeführt werden, bei der eine dicht gepackte Schwefelreihe eines Domänenrandes in eine mobile Phase innerhalb der Domänengrenze übergegangen ist (Abb. 11.11). Aufgrund der exakt mittigen Ausrichtung innerhalb der Domänengrenze nehmen dabei die Schwefelspezies im Mittel eine Brückenposition auf dem Kupferfilm ein, wahrscheinlich



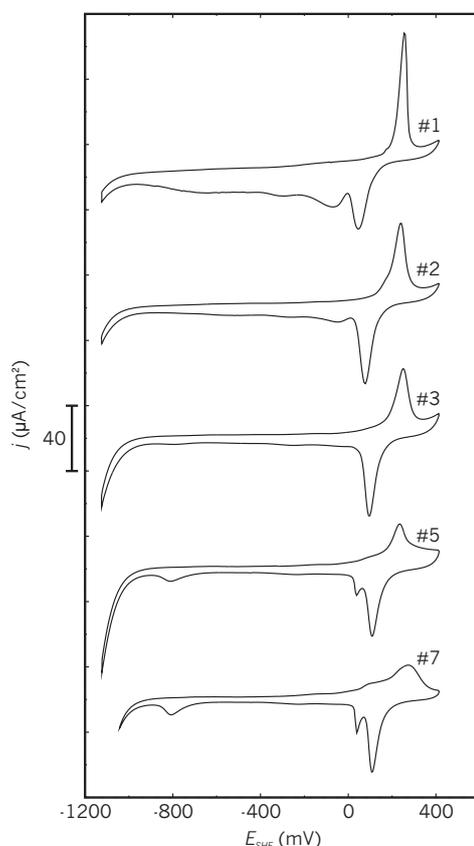
**Abb. 11.11:** Kugelmodell der  $\alpha_1$ -Translationsdomänengrenzen des  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Films in 0,01 M NaOH

findet aber ebenso wie bei den  $\alpha_2$ -Domänengrenzen, ein rascher Wechsel zwischen benachbarten Muldeplätzen statt. Aufgrund der größeren Breite der  $\alpha_1$ - gegenüber den  $\alpha_1$ -Domänengrenzen sind die Randatome der angrenzenden Domänen nicht in Richtung des Domäneninnern verschoben, im Rahmen der Messgenauigkeit nehmen die Atome an den Domänenrändern einen idealen vierfach Muldenplatz ein. Somit zeigen die Untersuchungen in dem hydrogensulfidfreien Elektrolyten, dass einerseits die dichten  $\alpha_1$ -Domänengrenzen überhaupt nur in Anwesenheit von Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten stabil sind, und andererseits, dass die von den  $\alpha_1$ -Domänenwänden induzierten Druckspannung auf die Domänen des Kupfersulfidfilms höchstwahrscheinlich auf die Anwesenheit weiterer Hydrogensulfid-Ionen innerhalb der  $\alpha_1$ -Domänengrenzen zurückzuführen ist.

Im Gegensatz dazu bleibt die Struktur der  $\alpha_2$ -Domänengrenzen, welche die Einheitszelle des  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Films diagonal schneiden und parallel zu den dicht gepackten Reihen des  $\text{Au}(100)$ -Substrates ausgerichtet sind, unverändert erhalten. Auch die innerhalb der Domänengrenze beobachteten diffusen Maxima, die durch diffundierende Hydrogensulfid-Ionen verursacht werden, werden in dem hydrogensulfidfreien Elektrolyten unverändert beobachtet (Abb. 11.10a).

### Zyklische Voltammetrie

Im Anschluss an den Elektrolytwechsel zu 0,01 M NaOH aufgenommene zyklische Voltammogramme der mit dem Kupfersulfidfilm bedeckten  $\text{Au}(100)$ -Elektrode zeigen, ähnlich wie im hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten, irreversible Veränderungen bei anodischen Potentialen (Abb. 11.12). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der STM-Untersuchungen, zeigt die erste aufgenommene Strom-Spannungskurve in anodischer Richtung bis zu einem Potential von ca. +100 mV keine signifikanten Charakteristika (Kurve #1



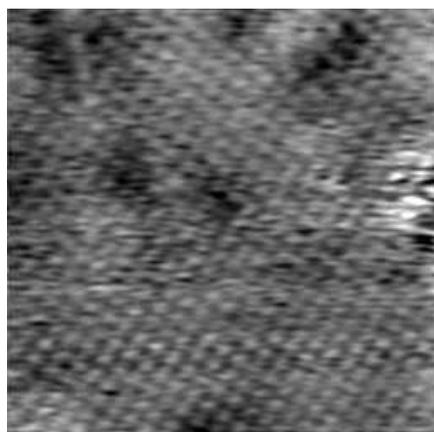
**Abb. 11.12:** Zyklische Voltammogramme der mit einem  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Film bedeckten Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH,  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$

in Abb. 11.12). Bei weiterer Potentialerhöhung wird jedoch ein ausgeprägtes Peakpaar bei einem Potential von +250 mV beobachtet, dessen anodisches Strommaximum im Laufe mehrerer Potentialzyklen deutlich abnimmt, wohingegen die Breite der Stromwelle kontinuierlich zunimmt. Die entsprechende negative Stromwelle beim kathodischen Potentialrücklauf wird hingegen sukzessive schärfer und spaltet sich schließlich in zwei getrennte Stromwellen auf. Nach 5–6 Potentialzyklen erreicht das System einen neuen quasistationären Zustand, in dem der Verlauf der Strom-Spannungskurve mit dem einer absolut schwefelfreien kupferbedeckten Au(100)-Elektrode in alkalischer Lösung übereinstimmt (Kurve #7 in Abb. 11.12, vgl. Abschnitt 10.2). Auch die beim Durchlaufen des neu gebildeten anodischen Peakpaars ausgetauschte Ladungsmenge von  $(375 \pm 40) \mu\text{C}/\text{cm}^2$  stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der für das vollständig schwefelfreie System bestimmten Ladungsmenge überein. Offenbar unterliegen in dem hydrogensulfidfreien Elektrolyten ausschließlich die Schwefelspezies des Kupfersulfidfilms einer anodischen Auflösung, wohingegen die Kupferlage vollständig auf der

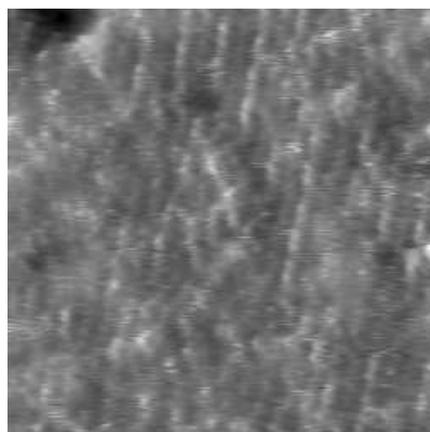
Au(100)-Oberfläche verbleibt.

Die Untersuchungen in dem hydrogensulfidfreien Elektrolyten bestätigen somit zweifelsfrei die Notwendigkeit von Hydrogensulfid-Ionen in dem Elektrolyten für die anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms. Hiermit wird die im vorherigen Abschnitt aufgestellte Vermutung, dass bei der Auflösung gebildete Kupferionen durch schwefelreiche Anionen in dem alkalischen Elektrolyten stabilisiert werden bzw. hierdurch die anodische Auflösung überhaupt ermöglicht wird, bestätigt.

Bei im Anschluss an die Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen angestellten STM-Aufnahmen können die für die kupferbedeckte Au(100)-Oberfläche in alkalischen Elektrolyten charakteristischen Oberflächenstrukturen beobachtet werden. Bei niedrigen Potentialen angestellte STM-Auf-



(a)  $(6,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = -850 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 45 \text{ mV}$ ,  $I_T = 20 \text{ nA}$



(b)  $(13,9 \text{ nm})^2$ ,  $E = -80 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 250 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$

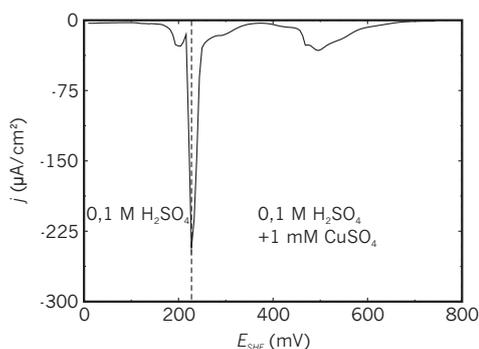
**Abb. 11.13:** STM-Aufnahmen nach der vollständigen anodischen Auflösung der Schwefelspezies des  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Films, (a)  $(1 \times 1)$ -Struktur des adsorbatfreien Kupferfilms, (b) Cu-OH-Koadsorbatphase bei erhöhten Potentialen

nahmen zeigen analog zu dem vollständig schwefeldfreien System (Abschnitt 10.3) eine  $(1 \times 1)$ -Struktur, die auf den auf der Au(100)-Elektrode verbliebenen adsorbatfreien pseudomorphen Kupferfilm zurückgeführt wird (Abb. 11.13a). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen zeigen die STM-Aufnahmen keine signifikante Anzahl von Defekten die auf eine eventuell teilweise Auflösung des Kupferfilms zurückzuführen wären. Bei höheren Potentialen können in den STM-Aufnahmen sowohl die Cu-OH-Koadsorbatphase als auch der Kupferoxidfilm nachgewiesen werden (Abb. 11.13b).

## 11.2 Verhalten bei höheren Cu-Bedeckungen

Eine Möglichkeit, um den Übergang der stark durch das Au(100)-Substrat bestimmten Struktur des Kupfersulfidfilms zu einer eher der Volumenverbindung entsprechenden Struktur zu studieren, besteht durch die anfängliche Abscheidung einer größeren Kupfermenge, wodurch dem System weitere Kupferatome für die Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen zur Verfügung stehen. Dabei könnte der Einfluss der Substratstruktur auf die über die Monolage hinausgehenden Kupfersulfidlagen zunehmend geringer werden, womit diese eine der Volumenverbindung entsprechende neue Gleichgewichtsstruktur annehmen.

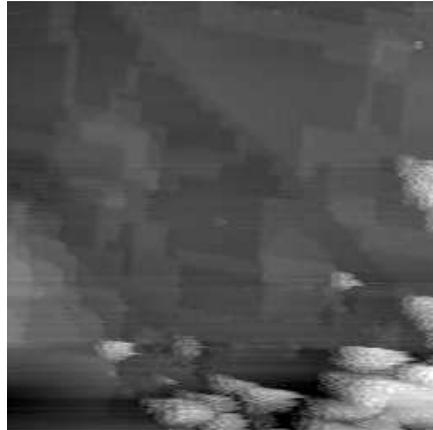
Die Abscheidung einer über die erste pseudomorphe Monolage hinausgehenden Kupfermenge auf der Au(100)-Oberfläche erfolgt durch Überpotentialabscheidung, die sich durch eine sehr starke kathodische Stromtransiente in den Strom-Spannungskurven äußert. Um die Menge des abgeschiedenen



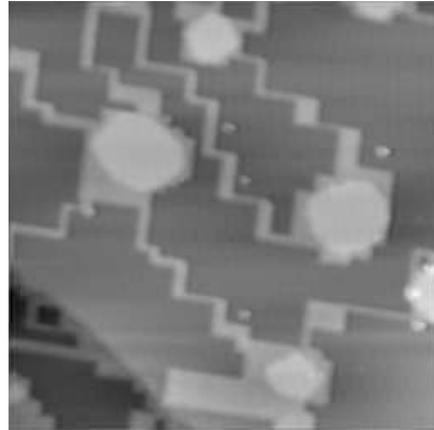
**Abb. 11.14:** Strom-Spannungskurve für die Abscheidung von 2,8 ML Cu auf Au(100) mit dem unmittelbar darauf folgenden Elektrolytwechsel zu Cu-freier 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $dE/dt = 10$  mV/s

Kupfers zu begrenzen, erfolgt der Elektrolytwechsel zu einer Cu<sup>2+</sup>-Ionen freien 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung unmittelbar nach dem Einsetzen der Kupfer-volumenabscheidung. Der tatsächliche Cu-Bedeckungsgrad kann durch Integration der während des Elektrolytwechsels routinemäßig aufgenommenen Strom-Spannungskurven ermittelt werden (Abb. 11.14). Der sich hieran anschließende Elektrolytwechsel in eine sulfidhaltige alkalische Lösung ist nur erfolgreich, wenn er, wie bereits für die Cu-Monolage beschrieben, ohne Potentialkontrolle durchgeführt wird.

Die im Anschluss an den Elektrolytwechsel einer mit 2,8 ML Cu bedeckten Au(100)-Oberfläche angestellten STM-Aufnahmen zeigen die Koexistenz einer amorphen Phase mit einer granulären Morphologie und einer aus wohlorientierten, rechteckigen Inseln bestehenden Phase (Abb. 11.15a). Die hohe Korrugation der granulär erscheinenden amorphen Phase lässt an dieser keine weiterführenden rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen



(a)  $(100,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -852 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 350 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$

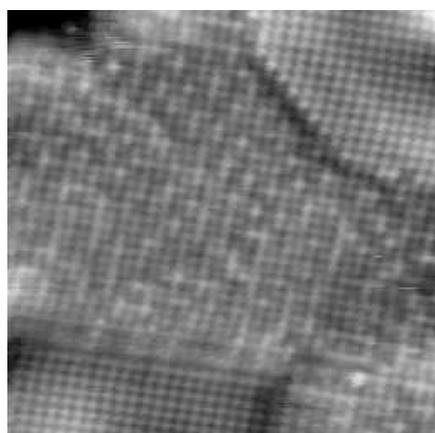


(b)  $(100,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -852 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 27 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ nA}$

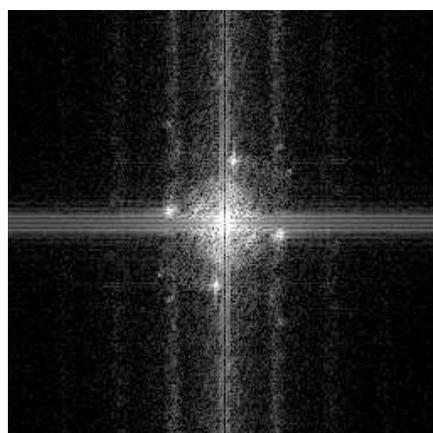
**Abb. 11.15:** STM-Aufnahmen der mit 2,8 ML Cu bedeckten Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S, (a) Koexistenz einer geordneten und einer amorphen Phase, (b) geordnete  $\beta$ -Phase

zu, jedoch kann in den folgenden Untersuchungen gezeigt werden, dass bei höheren Potentialen ausschließlich diese amorphe Phase, im Folgenden als  $\gamma$ -Phase bezeichnet, auf der Au(100)-Oberfläche vorliegt.

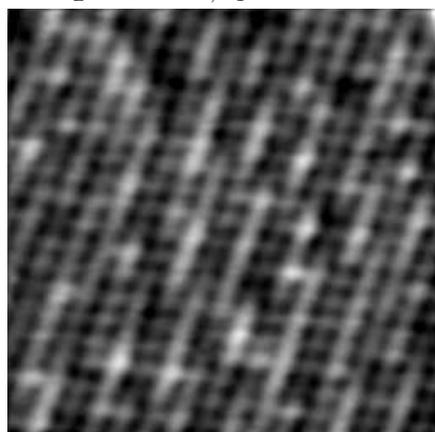
Im Gegensatz hierzu besteht die im Folgenden mit  $\beta$  bezeichnete Phase aus flachen rechteckigen Inseln, die untereinander durch ein Netzwerk von schmalen Stegen verbunden sind (Abb. 11.15b). Dabei weist sowohl die rechteckige Form der Inseln, wie auch die orthogonale Anordnung der schmalen Stege auf eine strenge Orientierung an dem Substratgitter hin. Im Zentrum vieler der rechteckigen Inseln ist außerdem eine weitere Insel in einer scheinbar zweiten Lage zu finden. Diese zeigen jedoch keine Vorzugsorientierung ihrer Ränder, sondern besitzen eine eher runde Form. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen zeigen sowohl auf den Terrassen, den Inseln der  $\beta$ -Phase sowie auf den Inseln der scheinbar zweiten Lage eine atomare Struktur mit quadratischer Symmetrie (Abb. 11.16a). Dabei ist auffällig, dass auf den Inseln der  $\beta$ -Phase die quadratische atomare Struktur von einer zusätzlichen Modulation überlagert ist, wohingegen die Terrassen und die Inseln der zweiten Lage völlig glatt erscheinen. Unabhängig von dieser zusätzlichen Modulation der  $\beta$ -Phase, weist die atomare Struktur in allen drei Gebieten eine Gitterkonstante von  $(0,41 \pm 0,02) \text{ nm}$  auf, auch im Fourierspektrum einer entsprechenden STM-Aufnahme (Abb. 11.16b) aller drei Gebiete ist keine Abweichung bezüglich der Symmetrie oder der Gitterkonstanten zu erkennen, es ist nur ein Satz symmetrieequivalenter Frequenzmaxima vorhanden. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht die gemessene Gitterkonstante derjenigen der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur des zwei-



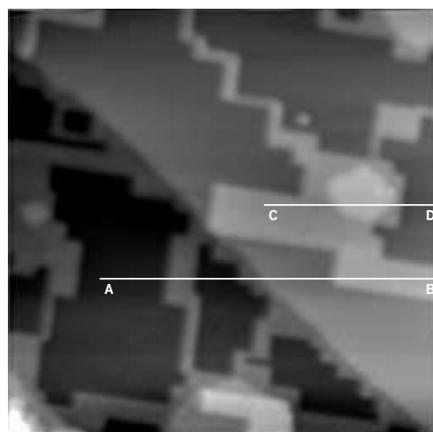
(a)  $(14,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = -852 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 350 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$



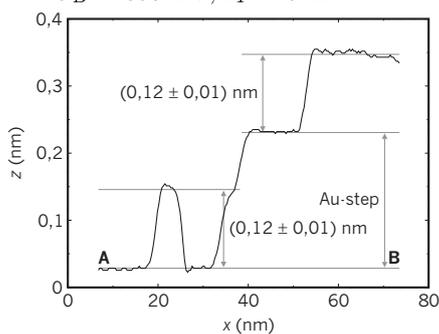
(b) Fourierspektrum zu (a)



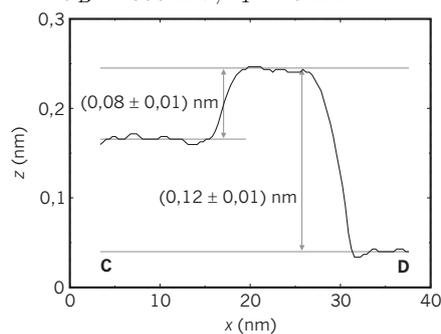
(c)  $(6,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = -852 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 350 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$



(d)  $(100,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -852 \text{ mV}$ ,  
 $U_B = 350 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$



(e) Linienprofil (AB)



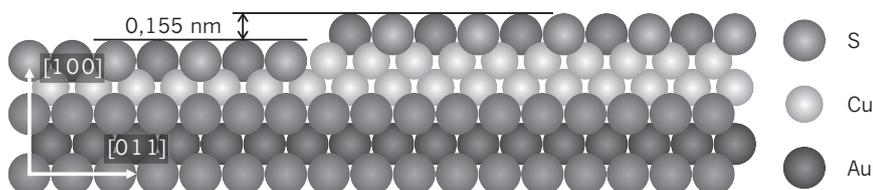
(f) Linienprofil (CD)

**Abb. 11.16:** STM-Aufnahmen der Netzwerkphase, (a) gleichzeitige Abbildung der Terrassen, Netzwerkphase und Inseln in der „zweiten Lage“, (b) Fourierspektrum zu (a), (c) hochaufgelöste STM-Aufnahme der  $\beta$ -Phase, (d) Morphologie der Netzwerkphase, (e) + (f) Linienprofile zu (d)

dimensionalen Kupfersulfidfilms auf der mit einer Cu-Monolage bedeckten Au(100)-Oberfläche. Die auf den Inseln der  $\beta$ -Phase beobachtete zusätzliche Modulation der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Struktur unterliegt keiner offensichtlich erkennbaren Regelmäßigkeit, sondern erscheint zufällig (Abb. 11.16c). Jedoch kann aufgrund der geringen Größe der Inseln der  $\beta$ -Phase nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Modulation der atomaren Struktur eine sehr große Periodizität besitzt und somit die Folge einer äußerst geringer Abweichung zwischen den Basisvektoren der  $\beta$ -Phase gegenüber den Basisvektoren der wohlgeordneten  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Struktur auf den Terrassen ist.

Gegenüber den Terrassen weisen die Inseln der  $\beta$ -Phase eine Höhe von nur  $(0,12 \pm 0,01)$  nm auf (Abb. 11.16d+e), und sind somit deutlich niedriger als die Stufenhöhe der Au(100)-Oberfläche (0,2036 nm). Noch flacher erscheinen die Inseln in der zweiten Lage, die gegenüber der  $\beta$ -Phase lediglich eine Höhe von  $(0,08 \pm 0,02)$  nm aufweisen (Abb. 11.16d, f) und damit nicht durch die Einbeziehung einer weiteren atomaren Lage aus der Netzwerkphase hervorgehen können. Jedoch weisen diese Inseln gegenüber den Terrassen eine Höhe von  $(0,20 \pm 0,02)$  nm auf, die wiederum exakt der Stufenhöhe der Au(100)-Oberfläche entspricht. Aufgrund dessen kann angenommen werden, dass sich sowohl auf den Terrassen, wie auf den sogenannten Inseln der zweiten Lage, der im Folgenden als  $\alpha$ -Phase bezeichnete zweidimensionale Kupfersulfidfilm befindet, der im vorherigen Abschnitt für die mit einer Kupfermonolage bedeckte Au(100)-Oberfläche ausführlich beschrieben wurde. Da trotz der Gesamtbedeckung der Au(100)-Oberfläche mit 2,8 ML Kupfer lokal die für einen Bedeckungsgrad von nur einer Kupfermonolage charakteristische  $\alpha$ -Phase beobachtet wird, muss während des Elektrolytwechsels zu der hydrogensulfidhaltigen alkalischen Lösung eine Rekonstruktion des zuvor abgeschiedenen Kupfers erfolgen. Von Randler et al.<sup>198</sup> durchgeführte in situ STM- und XRD-Messungen konnten sowohl ein gleichmässiges Lage-für-Lage-Wachstum, wie auch den Erhalt der zur Au(100)-Oberfläche pseudomorphen Struktur bis zur zehnten Kupferlage zeigen. Dementsprechend werden die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase, die bei einer Kupferbedeckung mit nur einer Monolage *nicht* beobachtet werden konnten, auf den unter diesen Bedingungen lokal höheren Kupferbedeckungsgrad zurückgeführt.

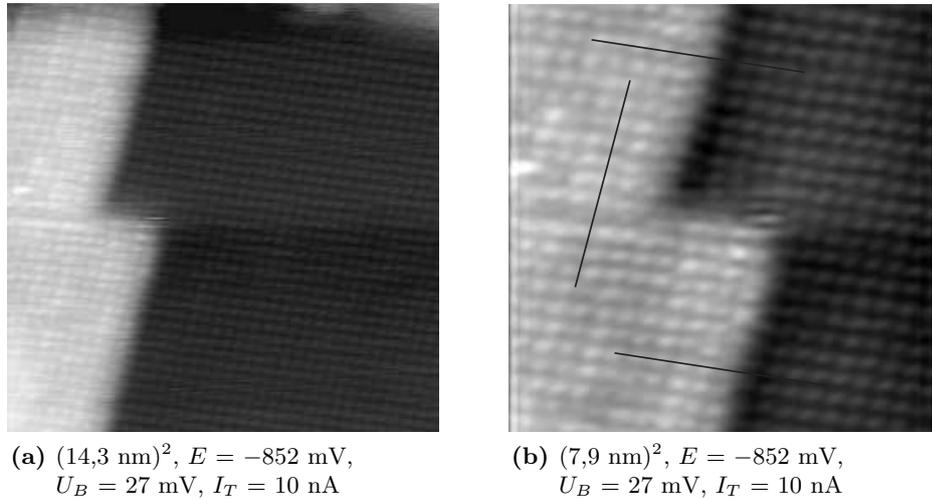
Aufgrund der geringen Höhendifferenz zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, kann dabei für die  $\beta$ -Phase nur eine Lagenfolge Au(100)-Cu-Cu-S angenommen werden, die aus geometrischen Überlegungen auf Basis eines Hartkugelmodells eine Höhendifferenz von 0,155 nm gegenüber der  $\alpha$ -Phase erwarten lässt (Abb. 11.17), die jedoch um 0,035 nm grösser als die tatsächlich gemessene Höhendifferenz ist. Alternative Lagenfolgen, insbesondere unter Einbeziehung weiterer Schwefellagen, z.B. Au(100)-Cu-S-Cu-S, würden jedoch noch größere Höhendifferenzen ergeben. Somit erscheinen also in den STM-Aufnahmen die Inseln der  $\beta$ -Phase flacher bzw. die mit der  $\alpha$ -Phase bedeckten Terrassen höher, als in dem Modell angenommen. Dieses Verhalten kann durch die unterschiedliche chemische Umgebung der adsorbierten



**Abb. 11.17:** Kugelmodell der Vertikalstruktur der Terrassen und der Netzwerkphase mit dem geometrischen Höhenunterschied

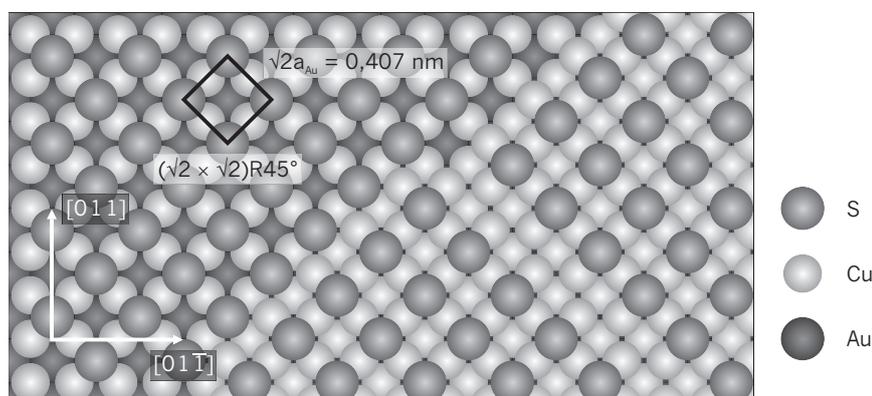
Schwefelatome erklärt werden: Auf der Kupfermonolage besetzen die adsorbierten Schwefelatome einen aus vier Kupferatomen gebildeten Muldenplatz über einem Goldatom des Substrates, wohingegen auf einer Cu-Doppellage ein entsprechender Muldenplatz über einem Kupferatom liegt. Hierdurch kann einerseits, durch die gegenüber Gold höhere Cu-S-Bindungsenergie, der vertikale Abstand zwischen den Schwefelatomen und dem darunterliegenden Kupferfilm verringert werden. Andererseits, da der Kovalenzradius von Schwefelatomen deutlich von ihrer Partiaalladung abhängt,<sup>209</sup> kann dies für die  $\beta$ -Phase auf einen im Vergleich zur Cu-Monolage höheren Ladungstransfer zur Cu-Doppellage hindeuten. Aufgrund eines solchen Ladungstransfers kann beispielsweise auf Ni(100)-Oberflächen, trotz der gegenüber Kupfer kleineren Gitterkonstante, eine reguläre  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur beobachtet werden,<sup>210,211</sup> wohingegen auf der Cu(100)-Oberfläche die Bildung einer  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur nur unter einer gleichzeitigen Expansion der obersten Cu-Lage erfolgt.<sup>181,182</sup> Natürlich kann die Abweichung zwischen der erwarteten und gemessenen Höhendifferenz zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase auch durch das Messprinzip des Rastertunnelmikroskops hervorgerufen werden: So könnte eine herabgesetzte lokale Zustandsdichte die Inseln der  $\beta$ -Phase gegenüber der  $\alpha$ -Phase mit ihrer abweichenden Zusammensetzung als zu niedrig erscheinen lassen. Bei der in den STM-Aufnahmen beobachteten zusätzlichen Modulation der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -S-Struktur der  $\beta$ -Phase fällt auf, dass diese ausschließlich in Form einer Erhöhung einzelner Schwefelatome auf den Inseln der  $\beta$ -Phase auftritt (Abb. 11.16c). Somit könnten einerseits einzelne Kupferatome in einer dritten Lage Ursache der Modulation sein, andererseits könnte sich durch Punktdefekte in der zweiten Kupferlage die chemische Umgebung der adsorbierten Schwefelatome insofern verändern, dass die zuvor diskutierten Gründe der scheinbar zu geringen Höhe der Inseln der  $\beta$ -Phase nicht mehr zutreffen. Jedoch kann dies nicht anhand der durchgeführten STM-Untersuchungen aufgeklärt werden.

Analog zur  $\alpha$ -Phase muss auch die  $\beta$ -Phase, aufgrund ihrer gegenüber der Au(100)-Oberfläche bzw. der hierzu als pseudomorph angenommenen Cu-Doppellage vergrößerten Gitterkonstante in zwei Translationsdoänen vorliegen. Diese können in STM-Aufnahmen tatsächlich nachgewiesen werden (Abb. 11.18), wobei jedoch ausschließlich entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Richtungen,



**Abb. 11.18:** (a) Translationsdomänen der  $\beta$ -Phase, (b) vergrößerter Ausschnitt aus (a) mit Markierung der relativen Orientierung der Domänen

parallel zu den dicht gepackten Schwefelreihen, verlaufende sogenannte  $\beta_1$ -Domänengrenzen beobachtet werden. Im Gegensatz zu den hierzu parallel orientierten  $\alpha_1$ -Domänengrenzen (Abschnitt 11.1.3) kann jedoch für die  $\beta_1$ -Domänengrenzen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verlagerung der Atome an den Domänenrändern in Richtung des Domäneninnern festgestellt werden. Auch die Inselränder der  $\beta$ -Phase sind ausschließlich entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Richtungen orientiert (Abb. 11.15, 11.16, 11.18). Infolge der Rotation der Gittervektoren der  $\beta$ -Phase gegenüber der Au(100)-Oberfläche um  $45^\circ$  würden somit die an den Inselrändern der  $\beta$ -Phase absorbierten Schwefelatome unvollständige, von nur drei Kupferatomen gebildete, Muldeplätze besetzen. Jedoch ist aufgrund der für die Schwefeladsorption auf Kupfer typischen vierfach Muldenplätze eine gestufter Verlauf der zweiten Kupferlage an den Inselrändern der  $\beta$ -Phase wahrscheinlich. Gegenüber der  $\alpha$ -Phase tritt die  $\beta$ -Phase ebenfalls in zwei Translationsdomänen auf (Abb. 11.18), eine Vorzugsorientierung aufgrund verschieden hoher freier Stufenrandenergien lässt sich nicht feststellen. Ein aus diesen Überlegungen abgeleitetes Strukturmodell der  $\beta$ -Phase ist in Abb. 11.19 gezeigt. Die strenge Ausrichtung der Inselränder der  $\beta$ -Phase unterstützt dabei die bereits aufgestellte Vermutung einer Rekonstruktion des Kupferfilms während der Reaktion mit Hydrogensulfid-Ionen, da für einen adsorbatfreien Kupferfilm eine bevorzugte Orientierung der Inselränder entlang der  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen, also entlang der dicht gepackten Reihen, zu erwarten ist. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass die  $\beta$ -Phase nicht in einzelnen isolierten Inseln vorliegt, sondern diese stets untereinander verbunden sind. Diese Morphologie kann nur durch das Entstehen von Fehlstelleninseln in einer zuvor (nahezu) intakten Kupfer-



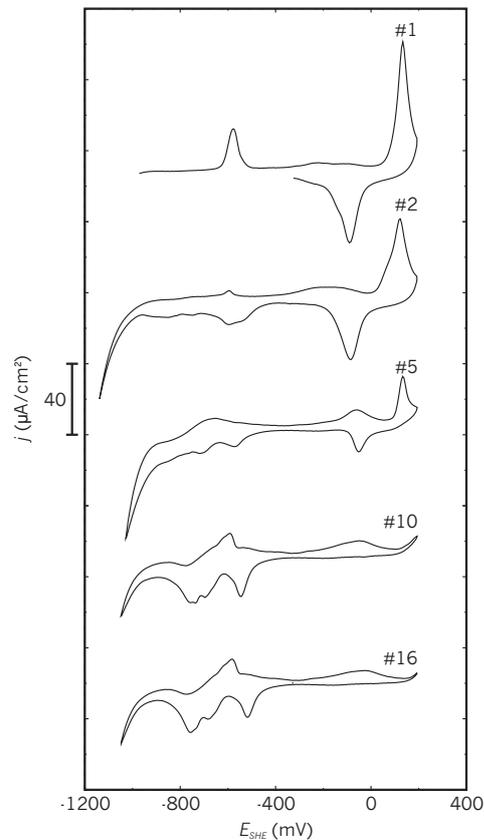
**Abb. 11.19:** Kugelmodell der  $\beta$ -Phase (rechts) mit Translationsdomänen- und Inselrändern gegenüber der  $\alpha$ -Phase (links)

doppellage während des Elektrolytwechsels zu der 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Lösung erklärt werden, da bei einer Metallabscheidung bei Raumtemperatur und in Abwesenheit stark adsorbierender Anionen im allgemeinen kompakte Inseln mit geringen Randlängen auftreten. Die hier postulierte Unbeständigkeit der Kupfermultilage gegenüber dem Elektrolytwechsel kann durch die folgenden elektrochemischen Untersuchungen bestätigt werden.

### Zyklische Voltammetrie

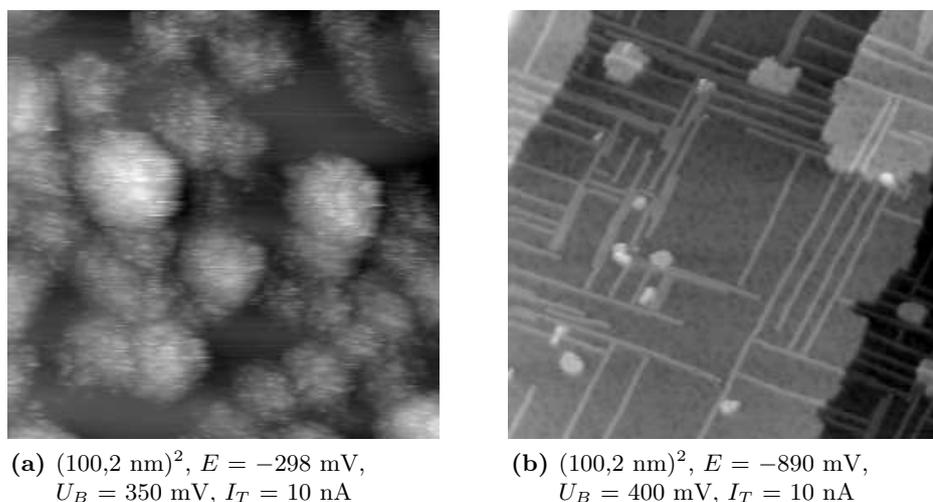
Nach dem Elektrolytwechsel zu 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S aufgenommene zyklische Voltammogramme der mit einer Multilage Kupfer bedeckten Au(100)-Oberfläche (Abb. 11.20) zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen zyklischen Voltammogramme der mit nur einer Kupfermonolage bedeckten Au(100)-Oberfläche (Abschnitt 11.1.4). Auch hier wird, wenn auch nach einer höheren Anzahl an Potentialzyklen, ein neuer quasistationärer Zustand erreicht, in dem die Form der gemessenen Strom-Spannungskurven (Kurve #16 in Abb. 11.20) denen der Cu-freien Au(100)-Oberfläche in einem 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S Elektrolyten entsprechen (Abschnitt 8.2.1). Somit erfolgt auch in diesem Fall offensichtlich eine vollständige Desorption des zuvor abgeschiedenen Kupfers in Form von löslichen schwefelhaltigen Komplexen, wobei die hierfür notwendige Anzahl an Potentialzyklen ungefähr die relative Zunahme des Kupferbedeckungsgrades gegenüber der Monolage widerspiegelt. Nach 16 Potentialzyklen erhaltene STM-Aufnahmen zeigen dementsprechend die charakteristische Streifenüberstruktur der Au(100)-(hex)-Oberflächenrekonstruktion (Abb. 11.21b), die nur für adsorbatfreie Au(100)-Oberflächen beobachtet werden kann.

Der einzige, gegenüber der mit nur einer Kupfermonolage bedeckten Au(100)-Oberfläche, zu beobachtende Unterschied, ist eine zusätzliche an-



**Abb. 11.20:** Zyklische Voltammogramme der mit 2,8 ML Cu-bedeckten Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S,  $dE/dt = 10$  mV/s

odische Stromwelle bei einem Potential von ca.  $-600$  mV, deren Strommaximum rapide abnimmt und nach drei Potentialzyklen nicht mehr zu beobachten ist (Kurve #1–#3 in Abb. 11.20). Dieses, offensichtlich durch den höheren Cu-Bedeckungsgrad hervorgehobene Ereignis, kann durch STM-Aufnahmen einem irreversiblen Phasenübergang der  $\beta$ - zur  $\gamma$ -Phase zugeordnet werden. Nach dem Durchlaufen dieser anodischen Stromwelle zeigen STM-Aufnahmen ausschließlich die amorphe  $\gamma$ -Phase (Abb. 11.21a), die  $\beta$ -Phase kann hingegen nicht mehr nachgewiesen werden. Auch eine anschließende Potentialerniedrigung führt nicht zu einer Rückbildung der  $\beta$ -Phase. Die Metastabilität der  $\beta$ -Phase ist Folge ihrer relativen Schwefelarmut, nur bei ausreichend niedrigen Potentialen kann der Übergang zu einer schwefelreichere Phase verhindert werden. Bei erhöhten Potentialen erfolgt jedoch eine irreversible Reaktion mit weiteren Hydrogensulfid-Ionen aus dem Elektrolyten, die sich in einer entsprechenden anodischen Stromwelle in den zyklischen Voltammogrammen äußert. Die Struktur der so gebildeten schwefelreicheren  $\gamma$ -Phase orientiert sich jedoch nicht mehr an der Au(100)-Oberfläche,



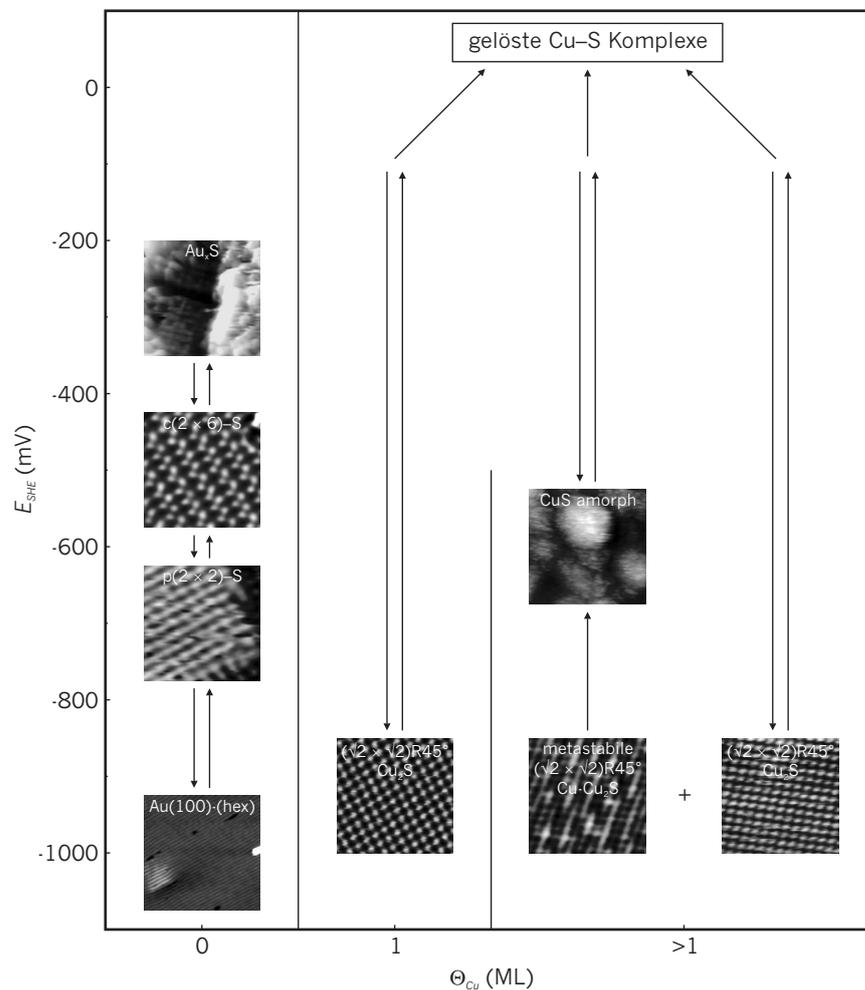
**Abb. 11.21:** (a) Irreversibler Phasenübergang zur  $\gamma$ -Phase bei Potentialen oberhalb von  $-600 \text{ mV}$ , (b) Au(100)-Oberflächenrekonstruktion nach vollständiger Auflösung des Kupfersulfidfilms

sondern leitet sich vermutlich von den Strukturen der Volumenverbindung ab, bei der im allgemeinen Kupferatome Lücken in einer hexagonal dichten Packung aus Schwefelatomen einnehmen. In wie weit dabei die  $\alpha$ -Phase, die gegenüber Potentialerhöhungen eine höhere Stabilität als die  $\beta$ -Phase aufweist, erhalten bleibt, kann wegen der hohen Korrugation der  $\gamma$ -Phase nicht aus STM-Aufnahmen bestimmt werden.

Die Instabilität der  $\beta$ -Phase gegenüber erhöhten Potentialen ist ebenfalls Ursache dafür, dass die  $\beta$ -Phase stets zusammen mit der  $\gamma$ -Phase auftritt: Aufgrund der Geometrie der elektrochemischen Zelle erreicht ein neuer Elektrolyt stets zuerst die Arbeitselektrode und anschließend die Pt-Pseudoreferenzelektrode. Wird also der Elektrolytwechsel zur  $0,01 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ mM Na}_2\text{S}$  Lösung unter Potentialkontrolle, also mit einem konstanten Potential-Offset gegenüber der Pt-Pseudoreferenzelektrode, durchgeführt, ist die Arbeitselektrode gemäß Gleichung 4.1 zu Beginn des Elektrolytwechsels für kurze Zeit einem höheren Potential ausgesetzt. Folglich wird in diesem Fall ausschließlich die  $\gamma$ -Phase beobachtet. Wird hingegen der Elektrolytwechsel ohne Potentialkontrolle durchgeführt, so wird stets ein Mischphasensystem erhalten. Wahrscheinlich ist in diesem Fall die Kupfermultilage auf der Au(100)-Oberfläche nicht stabil und es erfolgt eine teilweise Desorption des Kupferfilms während des Elektrolytwechsels, wodurch die ungewöhnliche Morphologie der  $\beta$ -Phase verursacht wird (Abb. 11.16). Da in dem Elektrolyt jedoch keine polysulfidischen Anionen zur Stabilisierung der desorbierten Kupfer-Ionen vorliegen, bilden diese mit Hydrogensulfid-Ionen die  $\gamma$ -Phase.

### 11.3 Diskussion des Systems Au(100)-Cu-S

Anhand der zuvor beschriebenen Ergebnisse zur Herstellung ultradünner Kupfersulfidfilme auf Au(100)-Elektrodenoberflächen wird ein Phasendiagramm (Abb. 11.22) grob skizziert, welches die beobachteten Kupfersulfidphasen, die durch Reaktion einer zuvor elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschicht mit Hydrogensulfid-Ionen aus einer alkalischen Lösung hergestellt werden konnten, in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und der zuvor abgeschiedenen Kupfermenge darstellt.



**Abb. 11.22:** Überblick der bei verschiedenen Cu-Bedeckungsgraden auf der Au(100)-Oberfläche in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S gebildeten Phasen, Pfeile: Potentialinduzierte Phasenübergänge, Größe der STM-Aufnahmen  $(5,0 \text{ nm})^2$  bzw.  $(50,0 \text{ nm})^2$  für Au(100)-(hex)-Rekonstruktion und amorphe CuS-Phase.

Gegenüber in der eigenen Gruppe durchgeführten vergleichbaren Untersuchungen zur Herstellung ultradünner Kupfersulfidfilme auf Au(111)-Oberflächen<sup>84,92,183,184</sup>, wird auf der Au(100)-Oberfläche ein deutlich einfacheres Phasenverhalten beobachtet, insbesondere ist dabei die Stabilität der  $\alpha$ -Phase bemerkenswert, die über den gesamten Potentialbereich von der Wasserstoffentwicklung bis zur anodischen Auflösung des Kupfersulfidfilms unverändert vorliegt. Der Ursache hierfür ist in den für die Adsorption von Schwefel äußerst günstigen Vierfach-Muldenplätzen zu sehen. Die auf der Au(111)-Oberfläche bei niedrigen Potentialen beobachteten inkommensurablen Strukturen des Kupfersulfidfilms mit einer nahezu rechteckigen Symmetrie, konnten in den Untersuchungen von Friebe auf eine pseudo-(100)-Rekonstruktion der eigentlich kommensurablen Kupfer(sub)monolage zurückgeführt werden, die die Adsorption von Hydrogensulfid-Ionen in Vierfach-Muldenplätzen ermöglicht.<sup>84,184</sup> Dies ist auf der Au(100)-Oberfläche nicht erforderlich, hier bildet sich unter Beibehaltung der kommensurablen Struktur der zuvor abgeschiedenen Kupfermonolage eine relativ dichte ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $R45^\circ$ -S-Koadsorbatphase. Eine ähnliche Struktur wird auch bei der Adsorption von Hydrogensulfid-Ionen auf massiven Cu(100)-Elektroden beobachtet, hier erfolgt jedoch eine Expansion der obersten Kupferlage, die damit eine ähnliche Gitterkonstante wie die Au(100)-Oberfläche annimmt.<sup>181,182</sup> Bei höheren Potentialen wurde für den Kupfersulfidfilm auf der Au(111)-Oberfläche ebenfalls ein Übergang zu einer inkommensurablen Struktur, jedoch mit einer hexagonalen Symmetrie gefunden, die sich als Ausschnitt der Volumenverbindung auffassen lässt.<sup>84,184</sup> Ein hierzu analoger Phasenübergang konnte auf der Au(100)-Oberfläche nicht beobachtet werden. Offensichtlich sind hier die Vierfach-Muldenplätze sowohl für den Kupferfilm auf der Au(100)-Oberfläche wie auch für die adsorbierten Schwefelatome auf dem Kupferfilm energetisch so günstig, dass ein Übergang zu einer dichteren Struktur mit einer höheren Kupfer-Schwefel-Koordination, aufgrund der so entstehenden Grenzflächenspannung zur Au(100)-Oberfläche, nicht erfolgt.

Bei über eine Monolage hinausgehenden Kupferbedeckungen konnten auf der Au(111)-Oberfläche Inseln mit einer hexagonalen Struktur beobachtet werden<sup>84,183,184</sup>, die ebenfalls durch die Struktur der entsprechenden Volumenverbindung erklärt werden können. Hierzu vergleichbar ist die auf der Au(100)-Oberfläche beobachtete  $\gamma$ -Phase, die vermutlich ebenfalls eine Volumenstruktur aufweist, jedoch in Form dreidimensionaler Kristallite auftritt, die weitere STM-Untersuchungen verhindert. Die metastabile  $\beta$ -Phase ist zwar weiterhin kommensurabel zum Au(100)-Substrat, jedoch Folge einer unvollständigen Reaktion einer Kupferdoppellage mit Hydrogensulfid-Ionen. Bei Potentialerhöhung geht diese schließlich irreversibel in die  $\gamma$ -Phase über.

Unabhängig von dem Substrat werden alle untersuchten Kupfersulfidfilme bei Potentialen oberhalb von 0 mV anodisch aufgelöst. Hierfür ist jedoch

die Anwesenheit zusätzlicher Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyt Voraussetzung, die vermutlich in Form ihrer Oxidationsprodukte (z.B. Disulfid, Polysulfide, Thiosulfat) als Ligand für die Bildung löslicher Kupferkomplexe dienen. In einem hydrogensulfidfreien Elektrolyten können diese nicht gebildet werden, entsprechend verbleibt nach der irreversiblen Oxidation der Schwefelspezies des Kupfersulfidfilms das Kupfer auf der Au(100)-Oberfläche und es erfolgt analog zum schwefelfreien System die Bildung einer Kupferoxidfilms.

## Kapitel 12

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde in einem ersten Teil das Verhalten von Au(111)- und Au(100)-Elektrodenoberflächen gegenüber Schwefel, sowohl in Form von Hydrogensulfid-Ionen in einer wässrigen alkalischen Lösung als auch in Form einer zuvor auf der jeweiligen Elektrodenoberfläche abgeschiedenen Submonolage in einem ansonsten schwefelfreien Elektrolyten, untersucht. Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem Verhalten dünner Kupferfilme auf Au(100)-Oberflächen in wässrigen hydroxid- und hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten, mit dem Ziel dünne Kupferoxid- und Kupfersulfidfilme herzustellen. Für alle Untersuchungen stand ein in einer früheren Arbeit in der eigenen Gruppe entwickeltes elektrochemisches Rastertunnelmikroskop zur strukturellen Charakterisierung zur Verfügung. Außerdem erlaubt die gleiche Apparatur die elektrochemische Präparation der entsprechenden Systeme sowie eine Charakterisierung durch zyklische Voltammetrie.

Gegenüber den ansonsten in der eigenen Gruppe sehr umfassend untersuchten Kupferelektroden, sind Goldelektroden gegenüber Kontaminationen empfindlicher. Die hierfür nötigen etwas aufwändigeren Präparationsschritte konnten sich bereits in einer früheren Arbeit bewähren und wurden unverändert für diese Arbeit übernommen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Goldelektrodenoberflächen mit definierten Schwefelmengen, wurden diese zunächst aus einem hydrogensulfidionenhaltigen alkalischen Elektrolyten auf der jeweiligen Elektrodenoberfläche abgeschieden, anschließend wurde der Elektrolyt gegen eine hydrogensulfidionenfreie alkalische Lösung ausgetauscht. Dabei konnte in Fall der Au(111)-Oberfläche gezeigt werden, dass die bereits aus der Literatur bekannte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Struktur mit einem Schwefelbedeckungsgrad von  $\Theta_S = 1/3$  ML auch in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien 0,01 M NaOH Elektrolyten stabil ist, auch wenn durch den Elektrolytwechsel alle in Lösung befindlichen weiteren  $\text{HS}^-$ -Ionen vollständig entfernt werden. Im Gegensatz hierzu ist das

Adsorptionsverhalten von  $\text{HS}^-$ -Ionen auf Au(100)-Elektrodenoberflächen bisher nicht beschrieben worden. Daher wurden zunächst Untersuchungen in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten durchgeführt, um dieses erstmals mit zyklischer Voltammetrie und Rastertunnelmikroskopie zu charakterisieren. Anschließend wurden ebenfalls Untersuchungen der S-bedeckten Au(100)-Oberfläche in einem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien Elektrolyten durchgeführt, jedoch konnte nur eine der in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten beobachteten Adsorbatphasen in dem  $\text{HS}^-$ -Ionen freien Elektrolyten stabilisiert werden.

Zur Herstellung dünner Kupferfilme auf der Au(100)-Elektrode wurde die bereits gut bekannte Unterpotentialabscheidung (upd) von Kupfer aus einem schwefelsauren Elektrolyten (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$ ) genutzt. Diese erlaubt die Herstellung eines dünnen Kupferfilms mit einem exakt definierten Bedeckungsgrad von 1,0 ML und einer zur unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche kommensurablen Struktur. Bei eigentlich nur routinemäßig durchgeführten Kontrolluntersuchungen der Kupferabscheidung konnte ein bisher nicht beschriebener Phasenübergang innerhalb der Cu-Monolage von einer pseudomorphen zu einer rekonstruierten Struktur beobachtet werden.

Zur Untersuchung der so kupfermodifizierten Au(100)-Elektrodenoberflächen in alkalischen hydroxid- und hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten müssen zunächst alle sich noch in Lösung befindlichen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch einen ersten Elektrolytwechsel in einen reinen schwefelsauren Elektrolyten (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entfernt werden, um die Bildung von Niederschlägen aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{CuS}$  zu verhindern. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl die auf der Au(100)-Oberfläche abgeschiedene Cu-Monolage in einer  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen freien schwefelsauren Lösung stabil ist, wie auch dass diese durch einen weiteren Elektrolytwechsel mit Hydroxid- bzw. Hydrogensulfidionen erfolgreich zur Reaktion gebracht werden kann. Außerdem wurde das Verhalten der Cu-freien Au(100)-Oberfläche in einem alkalischen Elektrolyten (0,01 M NaOH) durch zyklische Voltammetrie und erstmals auch Rastertunnelmikroskopie charakterisiert.

## 12.1 S/Au(111) in 0,01 M NaOH

In dem hydrogensulfidionfreien Elektrolyten kann eine potentialinduzierte Phasenumwandlung zwischen einer kommensurablen Schwefeladsorbatphase und einer inkommensurablen, in dieser Arbeit als Goldsulfid identifizierten, Phase direkt mit dem STM verfolgt werden.

Hierbei kann in einem Potentialbereich von  $-500$  bis  $+320$  mV eine bereits aus früheren Untersuchungen bekannte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Phase beobachtet werden. Gegenüber Untersuchungen in  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten ist dieser Potentialbereich deutlich weiter in anodische Richtung

ausgedehnt, was einerseits Folge des Ausbleibens einer Oxidationsreaktion von  $\text{HS}^-$ -Ionen aus dem Elektrolyten ist, die zur Bildung amorpher Oberflächenstrukturen führt. Andererseits zeigt dies auch, dass die in  $\text{HS}^-$ -Ionen haltigen Elektrolyten beobachteten Phasenübergänge bei niedrigeren Potentialen nur aufgrund der Anwesenheit weiterer  $\text{HS}^-$ -Ionen im Elektrolyten erfolgen.

In einem Potentialbereich zwischen +320 mV und +450 mV wird ein langsamer reversibler Übergang von der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Phase zu einer Phase mit einer rhombischen Einheitszelle festgestellt, die aus ringförmigen Strukturelementen besteht, welche in früheren Untersuchungen stets als  $\text{S}_8$ -Moleküle interpretiert wurden. Jedoch kann in den hier durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass gleichzeitig mit diesem Phasenübergang eine Vielzahl neuer Defekte auf den Terrassen der Au(1 1 1)-Oberfläche gebildet wird, also ein Transport von Au-Atomen aus der ersten Substratlage heraus erfolgt. Aufgrund der Reversibilität, bei Potentialerniedrigung wird erneut die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Phase sowie ein Ausheilen der zuvor gebildeten Defekte auf den Au(1 1 1)-Terrassen beobachtet, können jedoch weder Au- noch S-Atome von der Oberfläche in eine lösliche Spezies überführt worden sein. Diese würde nach ihrer Desorption in den Elektrolyten quasi unendlich verdünnt werden. Dementsprechend muss es sich bei dieser Phase um ein Goldsulfid handeln. Hiermit steht außerdem der festgestellte inkommensurable strukturelle Bezug dieser Phase zur Au(1 1 1)-Oberfläche in Einklang. Die auf  $\text{S}_8$ -Molekülen basierenden Modelle für diese Phase postulieren stets starke und spezifische Wechselwirkungen zur Au(1 1 1)-Oberfläche sowie die Ausbildung einer kommensurablen Struktur, die jedoch in keinem Fall nachgewiesen werden konnte.

Bei Potentialen oberhalb von +500 mV erfolgt eine irreversible Zersetzungsreaktion der Goldsulfidphase, höchstwahrscheinlich infolge der Oxidation der involvierten Schwefelspezies zu löslichen Polysulfid- oder Thio-Oxo-Anionen, die im Elektrolytvolumen nahezu unendlich verdünnt werden und nicht auf der Au(1 1 1)-Oberfläche readsorbieren. Ein hierzu analoges Verhalten wird auch bei Potentialen unterhalb von -500 mV beobachtet, in diesem Fall desorbieren  $\text{HS}^-$ -Ionen aus der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S-Phase ebenfalls irreversibel.

Obwohl die im Rahmen dieser Arbeit angestellten rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen, insbesondere aufgrund der dabei beobachteten Änderungen der Oberflächenmorphologie, die Bildung eines Goldsulfids nahelegen, sind ergänzende Messungen zur Bestimmung der tatsächlichen chemischen Identität dieser Phase sinnvoll. Frühere Untersuchungen hatten bereits gezeigt, dass sich aufgrund der sehr kovalenten Au-S-Bindung Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) nicht für weitere Untersuchungen eignet, da hierbei nicht zwischen Goldsulfid und elementarem Gold bzw. Schwefel unterschieden werden kann. Möglicherweise sind in diesem Fall Untersuchungen mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) erfolgsver-

sprechender, da diese Methode empfindlich auf Änderungen der Valenzbandstruktur reagiert, und somit auch chemische Bindungen mit einem ausgeprägt kovalenten Charakter detektieren kann. Untersuchungen mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung (SXR) könnten darüber hinaus die tatsächliche Bindungsstärke des Goldsulfids zur Au(111)-Oberfläche anhand der vertikalen Abstände der obersten Substratlagen bestimmen, eventuell ließe sich hiermit auch die atomare Struktur des Goldsulfids ermitteln.

## 12.2 Au(100) in 0,01 M NaOH+ 0,5 mM Na<sub>2</sub>S

Das Verhalten von Au(100)-Elektrodenoberflächen in hydrogensulfidionenhaltigen Elektrolyten konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit elektrochemischer Rastertunnelmikroskopie und zyklischer Voltammetrie charakterisiert werden. Dabei wurden potentialinduzierte Phasenübergänge zwischen der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche, der unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche sowie einer  $p(2 \times 2)$ -S- und einer  $c(2 \times 6)$ -S-Phase beobachtet. Außerdem konnte bei höheren Potentialen ebenfalls die Bildung eines Goldsulfids festgestellt werden.

Bei Potentialen unterhalb von  $-700$  mV kann die (hex)-Oberflächenrekonstruktion der adsorbatfreien Au(100)-Oberfläche beobachtet werden. Obwohl der Phasenübergang zur unrekonstruierten Au(100)- $(1 \times 1)$ -Oberfläche adsorbatinduziert erfolgt, kann bei Potentialen von unter  $-600$  mV nicht die Ausbildung einer geordneten Adsorbatphase festgestellt werden. Erst bei Potentialen oberhalb von  $-560$  mV erfolgt die Ausbildung einer geordneten Adsorbatphase aus Hydrogensulfid-Ionen, die jedoch nur in der Nähe von Stufenkanten, nicht aber im Innern grösserer Terrassen stabil ist. Diese Beobachtung kann durch die offensichtlich relativ schwache Wechselwirkung der Au(100)-Oberfläche mit den adsorbierten Hydrogensulfid-Ionen erklärt werden, wodurch diese weiterhin eine gewisse Mobilität aufweisen, die nur in der Nähe von Stufenkanten durch Smoluchowski-Dipolmomente bzw. zusätzliche Koordinationsstellen soweit herabgesetzt wird, das dort stationäre Domänen dieser Adsorbatphase gebildet werden können.

Bei Potentialen oberhalb von  $-520$  mV erfolgt ein reversibler Phasenübergang zu einer  $c(2 \times 6)$ -S-Struktur, die aus charakteristischen, parallel zueinander verlaufenden zickzackförmigen Reihen besteht. Im Gegensatz zur  $p(2 \times 2)$ -Phase kann diese auch auf Terrassen nachgewiesen werden, was einerseits auf die potentialinduzierte Stärkung der Au-S-Wechselwirkung und andererseits auf den höheren Schwefelbedeckungsgrad und die damit stärkeren S-S-Repulsionen zurückzuführen ist. Bemerkenswert an dieser Phase ist, dass neben dem eigentlichen Schwefeladsorbat eine Vielzahl zusätzlicher dimerer Partikel in den STM-Aufnahmen abgebildet werden. Aufgrund einer mit der Phasenumwandlung verbundenen Änderung der Morphologie von Stufenkanten wird ein Hinweis auf die Beteiligung von Au-Atomen an den

Dimeren gegeben, jedoch kann dies nicht abschließend anhand der angestellten STM-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Eine weitere Erhöhung des Potentials führt zu relativ wenig geordneten Strukturen, die sich zwar formal durch einen erhöhten Bedeckungsgrad der Au(100)-Oberfläche mit den zuvor nur isoliert vorliegenden „Dimeren“ beschreiben lassen können, deren chemische Natur sich aber ebenso wie die der „Dimere“ selbst nicht abschließend feststellen lässt. Schließlich kann bei Potentialen oberhalb von  $-200$  mV, ebenso wie auf der Au(111)-Oberfläche, die Bildung eines Goldsulfids beobachtet werden, wobei dieses bemerkenswerterweise auf beiden Au-Oberflächen, (100) und (111), die gleiche Struktur besitzt. Hierdurch kann zweifelsfrei der Nachweis erbracht werden, dass im Gegensatz zur bisherigen Meinung in der Literatur, die Struktur dieser Spezies nicht durch spezifische Wechselwirkungen mit der Goldoberfläche bestimmt wird, sondern eine intrinsische Eigenschaft dieses Goldsulfids ist.

Weiterführende Untersuchungen zur Natur des Goldsulfids wurden im Anschluss, ebenso wie auf der Au(111)-Oberfläche, nach einem Austausch des Elektrolyten gegen eine hydrogensulfidionenfreie 0,01 M NaOH Lösung vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass nur die  $p(2 \times 2)$ -Phase in dem neuen Elektrolyten stabilisiert werden konnte, und sich aus dieser bei Potentialerhöhung auch kein Goldsulfid bildet. Dieses Ergebnis unterstützt ebenfalls die Neuinterpretation der ringförmigen Adsorbate als Goldsulfid, eine bloße Elektrooxidation adsorbierter Hydrogensulfid-Ionen zu  $S_8$ -Molekülen sollte auch im Fall der  $p(2 \times 2)$ -Phase zu beobachten sein. Weiterhin kann hiermit gezeigt werden, dass der für die Bildung eines Goldsulfids notwendige Transport von Au-Atomen infolge einer, durch bei hohen Potentialen starke Au-S-Wechselwirkung, induzierten Druckspannung in der ersten Goldlage erfolgt: Im Gegensatz zur mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bedeckten Au(111)-Oberfläche weist die mit der  $p(2 \times 2)$ -Struktur bedeckte Au(100) sowohl einen geringeren Schwefelbedeckungsgrad als auch eine offenere Oberflächenstruktur auf. Hierdurch ist einerseits die induzierte Druckspannung in der obersten Substratlage insgesamt niedriger, und andererseits vermag die offenere Oberfläche diese leichter durch eine geringfügige laterale Veränderung von Atompositionen auszugleichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellen einen ersten Überblick über die grundlegenden Eigenschaften dieses relativ komplexen Systems dar. So zeigen die Versuche zum Transfer der schwefelbedeckten Au(100)-Oberfläche in einen hydrogensulfidionenfreien Elektrolyten, dass offenbar die Stabilität der  $c(2 \times 6)$ -Phase von der Konzentration an Hydrogensulfid-Ionen im Elektrolyten abhängt. Diese Konzentrationsabhängigkeit könnte Gegenstand weiterführender EC-STM Untersuchungen sein. Eventuell kann hierbei auch eine Abhängigkeit des Auftretens der „Dimere“ von den Eigenschaften des Elektrolyten festgestellt werden, die weitere Rückschlüsse auf deren chemische Identität erlaubt. Ebenso wären Untersuchungen mit chemisch sensitiven Methoden von Interesse, anhand

derer insbesondere die bei höheren Potentialen auftretenden Phasen weiter charakterisiert werden könnten. Denkbar sind hierfür Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie, anhand derer auch Strukturinformationen über die Nahordnung wenig geordneter Phasen gewonnen werden können (EXAFS), wie auch Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (XANES).

Neben den Messungen in hydrogensulfidionenhaltigen Elektrolyten wurde erstmal die Au(100)-Oberfläche auch in reiner NaOH-Lösung durch Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Dabei konnte bei niedrigen Potentialen die Au(100)-(hex)-Rekonstruktion anhand ihrer typischen wellenförmigen Überstruktur nachgewiesen werden. Bei Potentialerhöhung erfolgt ab einem Potential von +250 mV die spezifische Adsorption von Hydroxid-Ionen unter Ausbildung einer amorphen Struktur. Eine weitere Potentialerhöhung auf +650 mV führt zu einem ausgeprägten Materialtransport, der an der Entstehung einer Vielzahl neuer Inseln zu erkennen ist und durch die Bildung eines Goldoxidfilms erklärt werden kann.

### 12.3 Au(100) in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM CuSO<sub>4</sub>

Bei der zunächst nur routinemäßigen Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(100)-Oberflächen konnte ein bisher nicht beobachteter Phasenübergang der pseudomorphen Cu-upd-Monolage zu einer  $c(3 \times 1)$ -Rekonstruktionsphase beobachtet werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Cu-upd-Monolage auch in einem Cu<sup>2+</sup>-Ionen freien schwefelsauren Elektrolyten stabil ist.

Der oben genannte Phasenübergang findet in einem schmalen Potentialfenster zwischen der Cu-Volumenabscheidung und der Desorption der Cu-upd-Monolage (+250 – +350 mV) statt. Dabei kann in den STM-Aufnahmen eindeutig gezeigt werden, dass der Cu-Bedeckungsgrad während dieser Phasenumwandlung konstant bleibt. Außerdem zeigen die STM-Aufnahmen eine deutliche Veränderung des Abbildungscontrastes der Rekonstruktionsphase in Abhängigkeit der gewählten Bias-Spannung. Dies kann auf eine Beteiligung von Hydrogensulfat-Ionen an der Rekonstruktionsphase hindeuten, wodurch auch die Richtung des beobachteten Phasenübergangs erklärt werden kann: Die bei höheren Potentialen beobachtete Rekonstruktionsphase wird durch die in diesem Fall koadsorbierten Hydrogensulfat-Ionen stabilisiert, wohingegen die bei niedrigeren Potentialen stabile pseudomorphe Struktur, bei der die Cu-Atome in vierfach-Muldenplätzen koordiniert sind, als Folge der Desorption von Hydrogensulfat-Ionen entsteht. Jedoch gelang keine direkte rastertunnelmikroskopische Abbildung der angenommenen koadsorbierten Hydrogensulfat-Ionen, möglicherweise sind diese auch relativ mobil auf der Oberfläche. Insofern sind weiterführende Untersuchungen, welche die koadsorbierten und möglicherweise mobilen Hydrogensulfat-

Ionen nachweisen können, von Interesse. Hierfür sind Untersuchungen mit Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) geeignet, anhand derer eine durch die Adsorption veränderte Eigenfrequenz der Schwefel-Sauerstoff-Streckschwingung von Hydrogensulfat-Ionen nachgewiesen werden kann. Ebenso könnten diese durch SXR-D-Messungen nachgewiesen werden, die darüber hinaus auch die Möglichkeit bieten, die veränderten Adsorptionsplätze der Cu-Atome in der Rekonstruktionsphase exakt zu bestimmen.

## 12.4 Cu/Au(100) in 0,01 M NaOH

In hydroxidhaltiger Lösung können drei reversible potentialinduzierte Phasenübergänge zwischen einem adsorbatfreien pseudomorphen Kupferfilm, einer Kupfer-Hydroxid-Koadsorbatphase und einem ultradünnen Kupferoxidfilm auf der mit einer Cu-Monolage bedeckten Au(100)-Oberfläche beobachtet werden.

Bei Potentialen unterhalb von  $-700$  mV liegt die pseudomorphe Struktur des Kupferfilms vor. Bei ausreichend langer Wartezeit entstehen jedoch ungewöhnlich flache Inseln, deren Höhe lediglich ein Bruchteil eines Atomlagenabstands beträgt. Auf diesen Inseln kann eine Struktur mit hexagonaler Symmetrie beobachtet werden, die im Rahmen der Messgenauigkeit der  $(1 \times 1)$ -Struktur einer Au(111)-Oberfläche entspricht. Diese Rekonstruktion der Cu-bedeckten Goldoberfläche wird vermutlich durch die Diffusion von Kupferatomen in die zweite Lage des Goldkristalls hervorgerufen. Die hierdurch lokal Au-terminierte Oberfläche verhält sich dann ähnlich wie eine Cu-freie Au-Oberfläche in alkalischen Elektrolyten bei entsprechend niedrigen Potentialen und zeigt eine der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion ähnliche Struktur. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits bei analogen Untersuchungen auf Cu-bedeckten Au(111)-Oberflächen beobachtet werden, hier kann jedoch auf den niedrigen Inseln keine andere Struktur als auf den umgebenen Terrassen festgestellt werden. Ergänzende Untersuchungen zur Bestimmung der tatsächlichen Lagenfolge könnten diese Interpretation der niedrigen Inseln erhärten. Dabei erweist sich jedoch die geringe Anzahl und Ausdehnung dieser Inseln insofern als problematisch, als diese vermutlich durch integrale spektroskopische Methoden neben der regulären Cu-bedeckten Au-Oberfläche nicht nachgewiesen werden können. Eventuell könnten Untersuchungen mit lokal aufgelöster Tunnelspektroskopie (STS) Hinweise auf die tatsächliche Lagenfolge liefern.

In einem Potentialbereich von  $-700$  bis  $+150$  mV wird eine amorphe Struktur beobachtet, die jedoch eine streifenförmige Nahordnung mit einem Adsorbat-Adsorbat-Abstand von ca.  $0,6$  nm aufweist. Diese Struktur wird auf die Koadsorption von Hydroxid-Ionen auf dem pseudomorphen Kupferfilm zurückgeführt und zeigt, abgesehen von der Symmetrie, eine ähnliche Struktur und Morphologie wie die entsprechende Kupfer-Hydroxid-

Koadsorbphase auf Au(111)-Oberflächen. Da das zyklische Voltammogramm keine signifikante Stromwelle in diesem Potentialbereich zeigt, kann angenommen werden, dass die Kupferatome weiterhin nahezu ungeladen auf der Au(100)-Oberfläche vorliegen und Hydroxid-Ionen darauf spezifisch adsorbiert werden.

Bei Potentialen oberhalb von +150 mV erfolgt schließlich die Bildung eines Kupferoxidfilms. Im Gegensatz zu massiven Kupferelektroden wird jedoch ein direkter Kupfer(0) zu Kupfer(II)-oxid Übergang beobachtet, die Bildung eines intermediären Kupfer(I)-oxides erfolgt nicht. Der so gebildete Kupferoxidfilm weist charakteristische Streifen entlang der  $\langle 011 \rangle$ -Richtungen des Substrates mit unregelmäßigen Abständen auf. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen zeigen, dass die Oberflächenstruktur weiterhin in Rahmen der Messgenauigkeit mit einer  $(1 \times 1)$ -Struktur beschrieben werden kann. Hieraus konnte ein Strukturvorschlag, bei dem die unregelmäßigen Streifen infolge in *subsurface*-Schichten diffundierte Sauerstoffatome entstehen, abgeleitet werden.

Jedoch stoßen die Untersuchungen mit elektrochemischer Rastertunnelmikroskopie bei diesem System an ihre Grenzen. Die beobachtete amorphe Struktur der Kupfer-Hydroxid-Koadsorbphase und die ebenfalls wenig geordnete Struktur des Kupferoxidfilms lassen nur sehr begrenzte Interpretationen zu. Daher wären ergänzende *in situ*-Untersuchungen, z.B. mit Röntgenabsorptionsspektroskopie von Interesse, mit der Strukturinformationen insbesondere auch über die Nahordnung in amorphen Phasen gewonnen werden können (EXAFS), wie auch Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (XANES).

## 12.5 Cu/Au(100) in 0,01 M NaOH + 0,5 mM Na<sub>2</sub>S

Bei Kontakt der mit einem Kupferfilm modifizierten Au(100)-Elektrode mit dem hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten kommt es zur Bildung eines ultradünnen Kupfersulfidfilms, der eine bemerkenswerte Stabilität aufweist und über dem gesamten untersuchten Potentialbereich zwischen der durch den pH-Wert des Elektrolyten vorgegebenen Wasserstoffentwicklung und der irreversiblen anodischen Auflösung des Kupfersulfidfilms unverändert vorliegt. Ebenfalls ist es möglich, diesen Kupfersulfidfilm unverändert in einem hydrogensulfidfreien Elektrolyten zu stabilisieren.

Nach der Reaktion von 1,0 ML Cu mit Hydrogensulfid-Ionen wird eine vollständige Bedeckung der Au(100)-Oberfläche mit dem so gebildeten Kupfersulfidfilm beobachtet. Dieser zeigt eine Struktur mit quadratischer Symmetrie, die mit einer  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle ( $\alpha$ -Phase) beschrieben werden kann. Aufgrund der atomar glatten Morphologie dieses Films kann angenommen werden, dass die zuvor abgeschiedene pseudomorphe Cu-

Monolage weiterhin unverändert auf der Au(100)-Oberfläche vorliegt, womit der Film auch als Koadsorbatphase aus 1,0 ML Cu und 0,5 ML S, also formal als Kupfer(I)-sulfid Film, beschrieben werden kann. Ähnlich wie auf massiven Kupferelektroden kann auch bei diesem Kupfersulfidfilm auf der Au(100)-Oberfläche keine Desorption von Hydrogensulfid-Ionen bei niedrigen Potentialen beobachtet werden, auch erfolgt kein Übergang zu einem schwefelreicheren, z.B. Kupfer(II)-sulfid, Film bei anodischen Potentialen. Anstelle dessen wird in einem hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten eine vollständige Auflösung dieses Films bei Potentialen oberhalb von +100 mV beobachtet, wobei die dabei gebildeten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in dem alkalischen hydrogensulfidhaltigen Elektrolyten durch dabei gebildete schwefelreiche Anionen (z.B. Polysulfid) stabilisiert werden. Die Notwendigkeit solcher Anionen für die anodische Auflösung des Kupfersulfidfilms konnte durch Untersuchungen in einem hydrogensulfidfreien Elektrolyten bestätigt werden. Hierzu wurde, nachdem die Cu-Monolage mit Hydrogensulfid-Ionen zur Reaktion gebracht wurde, ein weiterer Elektrolytwechsel zu einer 0,01 M NaOH Lösung durchgeführt. In dieser zeigt der Kupfersulfidfilm die nahezu gleichen Eigenschaften wie in der hydrogensulfidhaltigen Lösungen, einzig die anodische Auflösungsreaktion kann nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen unterliegen nur die Schwefelspezies des Kupfersulfidfilms einer Auflösungsreaktion, wohingegen im Rahmen der Messgenauigkeit die Cu-Monolage vollständig auf der Au(100)-Oberfläche verbleibt, und, in Abhängigkeit vom Potential, die gleichen Oberflächenstrukturen ausbildet, wie in dem vollständig schwefelfreien System.

Die einzigen strukturellen Abweichungen von der  $\alpha$ -Phase ergeben sich, wenn Au(100)-Oberflächen mit einem höheren anfänglichen Cu-Bedeckungsgrad als 1,0 ML zur Reaktion mit Hydrogensulfid-Ionen gebracht werden. In diesem Fall können neben der  $\alpha$ -Phase zwei weitere gleichzeitig vorliegende  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen beobachtet werden. Die  $\beta$ -Phase kann aufgrund ihrer relativen Abbildungshöhe gegenüber der  $\alpha$ -Phase auf eine Cu-Doppellage zurückgeführt werden, bei der nur die oberste Lage in Kontakt mit Hydrogensulfid-Ionen steht. Gegenüber der  $\alpha$ -Phase weist die  $\beta$ -Phase die gleiche laterale ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) $R45^\circ$ -Struktur auf, die jedoch von einer zusätzlichen unregelmässigen Modulation überlagert ist. Aufgrund der Unregelmässigkeit dieser zusätzlichen Modulation wird diese vermutlich durch Punktdefekte innerhalb der zweiten Cu-Lage verursacht und ist keine durch eine möglicherweise sehr geringe Gitterabweichung verursachte Überstruktur. Auch aus der  $\beta$ -Phase kann keine Desorption von Hydrogensulfid-Ionen bei niedrigen Potentialen beobachtet werden, anstelle dessen erfolgt bei einem Potential von -600 mV ein vollständiger Übergang zur  $\gamma$ -Phase. Diese weist eine amorphe granuläre Struktur auf, weshalb weiterführende STM-Untersuchungen an dieser Phase nicht möglich sind. Da jedoch höchstwahrscheinlich nur die  $\beta$ -Phase dem Übergang zur  $\gamma$ -Phase unterliegt kann diese als ein schwefelreicheres Kupfersulfid, möglicherweise Kupfer(II)-sulfid, in-

terpretiert werden. Die Ausbildung einer amorphen Struktur für die  $\gamma$ -Phase kann auf die Kristallstruktur der Volumenverbindungen zurückgeführt werden, die sich im Regelfall von hexagonal-dichtesten Kugelpackungen aus Schwefelatomen ableiten, innerhalb derer die Kupferatome in verschiedenen kristallographischen Lücken verteilt sind. Da diese Strukturen keine kristallographische Ebene mit einer zur Au(100)-Oberfläche vergleichbaren Symmetrie aufweisen, erfolgt beim Übergang zu dickeren volumenähnlicheren Filmen ein Bruch mit der Substratsymmetrie. Die ungewöhnliche Stabilität des eher schwefelarmen Kupfersulfidfilms aus einer Cu-Monolage muss also Folge der hohen Stabilität von vierfach Muldenplätzen sowohl für die Cu-Atome in der ersten Lage, wie auch für die Schwefelatome in der zweiten Lage sein, durch die ein Übergang zu volumenähnlicheren Strukturen verhindert wird.

Das Phasenverhalten der Kupfersulfidfilme auf der Au(100)-Oberfläche ist deutlich einfacher als das bereits in einer früheren Untersuchung beschriebene Verhalten von Kupfersulfidfilmen auf der Au(111)-Oberfläche. Prinzipiell kann das dort beobachtete Phasenverhalten als *invers* zu dem auf der Au(100)-Oberfläche beobachteten Verhalten angesehen werden. Während auf der Au(111)-Oberfläche für Cu-Bedeckungsgrade von bis zu 1,0 ML eine Vielzahl konkurrierender Phasen mit zumeist inkommensurabler Struktur und komplizierten potentialinduzierten Phasenübergängen beobachtet wurden, wird auf der Au(100)-Oberfläche in diesem Fall nur die atomar glatte und kommensurable  $\alpha$ -Phase festgestellt. Bei höheren Cu-Bedeckungsgraden können hingegen auf der Au(111)-Oberfläche Inseln mit einer geordneten hexagonalen Struktur beobachtet werden, die als Ausschnitt der Volumenstruktur von Kupfersulfiden interpretiert werden können, wohingegen auf der Au(100)-Oberfläche die metastabile  $\beta$ -Phase und die amorphe, vermutlich ebenfalls einen Volumencharakter aufweisende,  $\gamma$ -Struktur beobachtet wird.

Weitere Untersuchungen der Kupfersulfidfilme auf der Au(100)-Oberfläche könnten insbesondere dazu beitragen, die aus dem STM-Aufnahmen nur indirekt bestimmten Lagenfolgen zur verifizieren und die chemische Natur der Kupfersulfidfilme zu verstehen. Für die Bestimmung der Vertikalstruktur würden sich insbesondere in situ SXR-D-Messungen eignen, wobei die hohe Ordnung der Kupfersulfidfilme auf der Au(100)-Oberfläche dabei vorteilhaft ist. Die dabei beobachteten vertikalen Abstände könnten auch erste Informationen über die Natur der Au-Cu- und Cu-S-Bindungen liefern, direkte Untersuchungen der chemischen Identität könnten entweder in XPS-Messungen unter UHV-Bedingungen oder in situ durch XANES-Messungen erfolgen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Ulman, A., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [2] Poirier, G.E., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117.
- [3] Hammer, B.; Nørskov, J.K., *Nature* **1995**, *376*, 238.
- [4] Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D.W., *Science* **1998**, *281*, 1647.
- [5] Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H., *Gold Bull.* **2003**, *97*, 153.
- [6] Haruta, M., *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- [7] Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adžić, R.R., *Science* **2007**, *315*, 220.
- [8] Kaiser, I.; Ernst, K.; Fischer, C.H.; Könenkamp, R.; Rost, C.; Sieber, I.; Lux-Steiner, M.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67*, 89.
- [9] Wade, T.L.; Vaidyanathan, R.; Happek, U.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 322.
- [10] Varazo, K.; Lay, M.D.; Sorenson, T.A.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *522*, 104.
- [11] Cracknell, A.P., *Thin Solid Films* **1974**, *21*, 107.
- [12] Wood, E.A., *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1306.
- [13] Bradshaw, A.M.; Richardson, N.V., *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 457.
- [14] Hommes, A.; Spaenig, A.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Surf. Sci.* **2003**, *547*, 239.
- [15] Broekmann, P.; Spaenig, A.; Hommes, A.; Wandelt, K., *Surf. Sci.* **2002**, *517*, 123.
- [16] Obliers, B.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 183.
- [17] Bardeen, J., *Phys. Rev.* **1936**, *49*, 653.

- [18] Kiejna, A., *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 85.
- [19] Wigner, E.; Seitz, F., *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 804.
- [20] Smoluchowski, R., *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 661.
- [21] Guidelli, R.; Schmickler, W., *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2317.
- [22] Grahame, D.C., *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441.
- [23] Magnussen, O.M., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 679.
- [24] Chapman, D.L., *Phil. Mag.* **6** **1913**, *25*, 475.
- [25] Kolb, D.M., *Prog. Surf. Sci.* **1996**, *51*, 109.
- [26] Wernet, P.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Cavalleri, M.; Odelius, M.; Ogasawara, H.; Naslund, L.A.; Hirsch, T.K.; Ojamae, L.; Glatzel, P.; Pettersson, L.G.M.; Nilsson, A., *Science* **2004**, *304*, 995.
- [27] Smith, J.D.; Cappa, C.D.; Wilson, K.R.; Messer, B.M.; Cohen, R.C.; Saykally, R.J., *Science* **2004**, *306*, 851.
- [28] Nilsson, A.; Wernet, P.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Cavalleri, M.; Odelius, M.; Ogasawara, H.; Naslund, L.A.; Hirsch, T.K.; Ojamae, L.; Glatzel, P.; Pettersson, L.G.M., *Science* **2005**, *308*, 793a.
- [29] Smith, J.D.; Cappa, C.D.; Messer, B.M.; Cohen, R.C.; Saykally, R.J., *Science* **2005**, *308*, 793b.
- [30] Henderson, M.A., *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1.
- [31] Toney, M.F.; Howard, J.N.; Richer, J.; Borges, G.L.; Gordon, J.G.; Melroy, O.R.; Wiesler, D.G.; Yee, D.; Sorensen, L.B., *Nature* **1994**, *368*, 444.
- [32] Toney, M.F.; Howard, J.N.; Richer, J.; Borges, G.L.; Gordon, J.G.; Melroy, O.R.; Wiesler, D.G.; Yee, D.; Sorensen, L.B., *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 326.
- [33] Hugelmann, M.; Schindler, W., *Surf. Sci.* **2003**, *541*, L643.
- [34] Nagy, G.; Wandlowski, T., *Langmuir* **2003**, *19*, 10271.
- [35] Broekmann, P.; Wilms, M.; Wandelt, K., *Surf. Rev. Lett.* **1999**, *6*, 907.
- [36] Friebel, D.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 861.

- [37] Friebel, D.; Mangen, T.; Obliers, B.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Langmuir* **2004**, *20*, 2803.
- [38] Matsushima, H.; Taranovskyy, A.; Haak, C.; Gründer, Y.; Magnussen, O.M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10362.
- [39] Wandlowski, T.; Ataka, K.; Pronkin, S.; Diesing, D., *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1233.
- [40] Ogasawara, H.; Brena, B.; Nordlund, D.; Nyberg, M.; Pelmenchikov, A.; Pettersson, L.G.M.; Nilsson, A., *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 276102.
- [41] Van Hove, M.A.; Koestner, R.J.; Stair, P.C.; Bibérian, J.P.; Kesmodel, L.L.; Bartoš, I.; Somorjai, G.A., *Surf. Sci.* **1981**, *103*, 189.
- [42] Van Hove, M.A.; Koestner, R.J.; Stair, P.C.; Bibérian, J.P.; Kesmodel, L.L.; Bartoš, I.; Somorjai, G.A., *Surf. Sci.* **1981**, *103*, 218.
- [43] Harten, U.; Lahee, A.M.; Toennies, J.P.; Wöll, C., *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2619.
- [44] Barth, J.V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R.J., *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9307.
- [45] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Surf. Sci.* **1983**, *131*, L379.
- [46] Norton, P.R.; Da Vies, J.A.; Creber, D.K.; Sitter, C.W.; Jackman, T.E., *Surf. Sci.* **1981**, *108*, 205.
- [47] Labayen, M.; Magnussen, O.M., *Surf. Sci.* **2004**, *573*, 128.
- [48] Rath, D.L.; Kolb, D.M., *Surf. Sci.* **1981**, *109*, 641.
- [49] Wang, J.; Ocko, B.M.; Davenport, A.J.; Isaacs, H.S., *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10321.
- [50] Ayyad, A.; Stettner, J.; Magnussen, O.M., *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 066106.
- [51] Rodriguez, J.F.; Taylor, D.L.; Abruña, H.D., *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 235.
- [52] Kolb, D.M.; Przasnyski, M.; Gerischer, H., *J. Electroanal. Chem.* **1974**, *54*, 25.
- [53] Herrero, E.; Buller, L.J.; Abruña, H.D., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1897.
- [54] Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R., *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *107*, 205.

- [55] Clavilier, J.; Chauvineau, J.P., *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 461.
- [56] Ishikawa, R.M.; Hubbard, A.T., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *69*, 317.
- [57] Bruckenstein, S.; Gadde, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 793.
- [58] Baltruschat, H., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 1693.
- [59] Ogletree, D.F.; Bluhm, H.; Lebedev, G.; ; Fadley, C.S.; Hussain, Z.; Salmeron, M., *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3872.
- [60] Randles, J.E.B., *T. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327.
- [61] Fowler, R.H.; Nordheim, L., *Proc. Roy. Soc. London A* **1928**, *119*, 173.
- [62] Gamow, G., *Z. Phys.* **1928**, *51*, 204.
- [63] Gurney, R.W.; Condon, E.U., *Nature* **1928**, *122*, 439.
- [64] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- [65] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [66] Bardeen, J., *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57.
- [67] Tersoff, J.; Hamann, D.R., *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998.
- [68] Tersoff, J.; Hamann, D.R., *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805.
- [69] Chen, C.J., *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *1*, 44.
- [70] Chen, C.J., *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1656.
- [71] Labayen, M.; Ramirez, C.; Schattke, W.; Magnussen, O.M., *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 783.
- [72] Drake, B.; Sonnenfeld, R.; Schneir, J.; Hansma, P.K.; Slough, G.; Coleman, R.V., *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, *57*, 441.
- [73] Liu, H.Y.; Fan, F.R.F.; Lin, C.W.; Bard, A.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3838.
- [74] Lustenberger, P.; Rohrer, H.; Christoph, R.; Siegenthaler, H., *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 225.
- [75] Itaya, K.; Tomita, E., *Surf. Sci.* **1988**, *201*, L507.
- [76] Christoph, R.; Siegenthaler, H.; Rohrer, H.; Wiese, H., *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1011.

- [77] Yau, S.L.; Vitus, C.M.; Schardt, B.C., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3677.
- [78] Schmickler, W.; Henderson, D., *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 283.
- [79] Schmickler, W., *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 416.
- [80] Wilms, M.; Kruff, M.; Bermes, G.; Wandelt, K., *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3641.
- [81] Wilms, M., *Potentiodynamische Rastertunnelmikroskopie an Fest/-Flüssig-Grenzflächen: Apparative Entwicklung und Untersuchungen zur Sulfat-Adsorption auf Cu(1 1 1)*, Dissertation, Universität Bonn, **1999**.
- [82] Binnig, G.; Smith, D.P.E., *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, *57*, 1688.
- [83] Frohn, J.; Wolf, J.F.; Besocke, K.; Teske, M., *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 1200.
- [84] Friebel, D., *In situ STM-Untersuchungen ultradünner Kupferchalkogenidfilme auf Au(1 1 1)-Elektrodenoberflächen*, Dissertation, Universität Bonn, **2006**.
- [85] Magnussen, O.M.; Hotlos, J.; Beitel, G.; Kolb, D.M.; Behm, R.J., *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 969.
- [86] Štrbac, S.; Hamelin, A.; Adžić, R.R., *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *362*, 47.
- [87] Striegler, H.; Skoluda, P.; Kolb, D.M., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *471*, 9.
- [88] Schlaup, C.; Friebel, D.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 864.
- [89] Weinstein, V.; Slutzky, M.; Arenshtam, A.; Ben-Jacob, E., *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 3075.
- [90] Nagahara, L.A.; Thundat, T.; Lindsay, S.M., *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3128.
- [91] Rogers, B.L.; Shapter, J.G.; Skinner, W.M.; Gascoigne, K., *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 1702.
- [92] Schlaup, C., *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zur Elektrochemie kupfermodifizierter Au(1 1 1)-Elektroden in alkalischen sulfidhaltigen Elektrolyten*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2005**.

- [93] Giesen, M.; Kolb, D.M., *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 149.
- [94] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter: Berlin, 101 edition, **1995**.
- [95] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., *Chemie der Elemente*, VCH: Weinheim, **1988**.
- [96] Moskalyk, R.R.; Alfantazi, A.M., *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 893.
- [97] Falbe, M.R.J. (Herausgeber), *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1995**.
- [98] Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE International: Huston, 2nd edition, **1974**.
- [99] Kirfel, A.; Eichhorn, K., *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 271.
- [100] Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structure* **1963**, *1*, 85.
- [101] Evans, H.T., *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 807.
- [102] Janosi, A., *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 311.
- [103] Evans, H.T., *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 299.
- [104] Cava, R.J.; Reidinger, F.; Wuensch, B.J., *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 501.
- [105] Oliveria, M.; McMullan, R.K.; Wuensch, B.J., *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1332.
- [106] Evans, H.T.; Konnert, J.A., *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 996.
- [107] Goble, R.J., *Can. Mineral.* **1985**, *23*, 61.
- [108] Patrick, R.A.D.; Mosselmans, J.F.W.; Charnock, J.M.; England, K.E.R.; Helz, G.R.; Garner, C.D.; Vaughan, D.J., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2023.
- [109] van der Laan, G.; Patrick, R.A.D.; Henderson, C.M.B.; Vaughan, D.J., *J. Phys. Chem. Sol.* **1992**, *53*, 1185.
- [110] Nakai, I.; Sugitani, Y.; Nagashima, K.; Niwa, Y., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 789.
- [111] Todd, E.C.; Sherman, D.M.; Purton, J.A., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2137.
- [112] Goh, S.W.; Buckley, A.N.; Lamb, R.N., *Miner. Eng.* **2006**, *19*, 204.

- [113] Jones, P.G.; Rumpel, H.; Schwarzmann, E.; Sheldrick, G.M.; Paulus, H., *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 1435.
- [114] Renders, P.J.; Seward, T.M., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 245.
- [115] Meyer, B., *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 367.
- [116] Rodriguez, J.A.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Liu, G.; Hrbek, J.; Aray, Y.; González, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 276.
- [117] Biener, M.M.; Biener, J.; Friend, C.M., *Langmuir* **2005**, *21*, 1668.
- [118] Min, B.K.; Alemozafara, A.K.; Biener, M.M.; Biener, J.; Friend, C.M., *Top. Catal.* **2005**, *36*, 77.
- [119] Biener, M.M.; Biener, J.; Friend, C.M., *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1659.
- [120] Gao, X.; Zhang, Y.; Weaver, M.J., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4156.
- [121] McCarley, R.L.; Kim, Y.T.; Bard, A.J., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 211.
- [122] Andreasen, G.; Vericat, C.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9457.
- [123] Vericat, C.; Andreasen, G.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 302.
- [124] Martin, H.; Vericat, C.; Andreasen, G.; Hernández Creus, A.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C., *Langmuir* **2001**, *17*, 2334.
- [125] Vericat, C.; Vela, M.E.; Andreasen, G.A.; Salvarezza, R.C.; Borgatti, F.; Felici, R.; Lee, T.L.; Renner, F.; Zegenhagen, J.; Martín-Gago, J.A., *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 075506.
- [126] Lay, M.D.; Varazo, K.; Stickney, J.L., *Langmuir* **2003**, *19*, 8416.
- [127] Vericat, C.; Vela, M.E.; Gago, J.; Salvarezza, R.C., *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3643.
- [128] Yu, M.; Ascolani, H.; Zampieri, G.; Woodruff, D.P.; Satterley, C.J.; Jones, R.G.; Dhanak, V.R., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10904.
- [129] Rettig, S.J.; Trotter, J., *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 2260.
- [130] Raghavachari, K.; McMichael Rohlfing, C.; Binkley, J.S., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *102*, 313.
- [131] Morris, T.; Copeland, H.; Szulczewski, G., *Langmuir* **2002**, *18*, 535.

- [132] Quek, S.Y.; Biener, M.M.; Biener, J.; Bhattacharjee, J.; Friend, C.M.; Waghamare, U.V.; Kaxiras, E., *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 104704.
- [133] Lustemberg, P.G.; Vericat, C.; Benitez, G.A.; Vela, M.E.; Tognalli, N.; Fainstein, A.; Martiarena, M.L.; Salvarezza, R.C., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11394.
- [134] Bondzie, V.; Dixon-Warren, S.J.; Yu, Y., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10670.
- [135] Ślusarskia, T.; Kostyrko, T., *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1150.
- [136] Huang, B.M.; Lister, T.E.; Stickney, J.L., *Surf. Sci.* **1997**, *392*, 27.
- [137] Sorenson, T.A.; Lister, T.E.; Huang, B.M.; Stickney, J.L., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1019.
- [138] Sorenson, T.A.; Suggs, D.W.; Nandhakumar, I.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 270.
- [139] Möller, F.A.; Magnussen, O.M.; Behm, R.J., *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2484.
- [140] Ikemiya, N.; Miyaoka, S.; Hara, S., *Surf. Sci.* **1995**, *327*, 261.
- [141] Abruña, H.; Gog, T.; Materlik, G.; Uelhoff, W., *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *360*, 315.
- [142] Cappadonia, M.; Robinson, K.M.; Schmidberger, J.; Stimming, U., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 73.
- [143] Tourillon, G.; Guay, D.; Tadjeddine, A., *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *289*, 263.
- [144] Tadjeddine, A.; Lahrichi, A.; Tourillon, G., *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *360*, 261.
- [145] Magnussen, O.M.; Hotlos, J.; Nichols, R.J.; Kolb, D.M.; Behm, R.J., *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2929.
- [146] Nakamura, M.; Endo, O.; Ohta, T.; Ito, M.; Yoda, Y., *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 227.
- [147] Toney, M.F.; Howard, J.N.; Richer, J.; Borges, G.L.; Gordon, J.G.; Melroy, O.R.; Yee, D.; Sorensen, L.B., *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4472.
- [148] Shi, Z.C.; Wu, S.; Lipkowski, J., *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 9.
- [149] Lee, R.N.; Farnsworth, H.E., *Surf. Sci.* **1965**, *3*, 461.

- [150] Onuferko, J.H.; Woodruff, D.P., *Surf. Sci.* **1980**, *95*, 555.
- [151] Besenbacher, F.; Nørskov, J.K., *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *44*, 5.
- [152] Mayer, R.; Zhang, C.S.; Lynn, K.G., *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8899.
- [153] Wuttig, M.; Franchy, R.; Ibach, H., *Surf. Sci.* **1989**, *224*, L979.
- [154] Wuttig, M.; Franchy, R.; Ibach, H., *Surf. Sci.* **1989**, *213*, 103.
- [155] Jensen, F.; Besenbacher, F.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I., *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9206.
- [156] Wöll, C.; Wilson, R.J.; Chiang, S.; Zeng, H.C.; Mitchell, K.A.R., *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 11926.
- [157] Cruickshank, B.J.; Sneddon, D.D.; Gewirth, A.A., *Surf. Sci.* **1993**, *281*, L308.
- [158] Ikemiya, N.; Kubo, T.; Hara, S., *Surf. Sci.* **1995**, *323*, 81.
- [159] Strehblow, H.H.; Titze, B., *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 839.
- [160] Chan, H.Y.H.; Takoudis, C.G.; Weaver, M.J., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 357.
- [161] Maurice, V.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 524.
- [162] Maurice, V.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *Surf. Sci.* **2000**, *458*, 185.
- [163] Strehblow, H.H.; Maurice, V.; Marcus, P., *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3755.
- [164] Kunze, J.; Maurice, V.; Klein, L.H.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4263.
- [165] Kunze, J.; Maurice, V.; Klein, H.L.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 113.
- [166] Maurice, V.; Klein, L.H.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, B316.
- [167] Kunze, J.; Maurice, V.; Klein, L.H.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *Electrochim Acta* **2003**, *48*, 1157.
- [168] Kunze, J.; Maurice, V.; Klein, L.H.; Strehblow, H.H.; Marcus, P., *Corr. Sci.* **2004**, *46*, 254.
- [169] Colaianni, M.L.; Chorkendorff, I., *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 8798.

- [170] Zeng, H.C.; Sodhi, R.N.S.; Mitchell, K.A.R., *Surf. Sci.* **1986**, *177*, 329.
- [171] Jiang, Q.T.; Fenter, P.; Gustafsson, T., *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9291.
- [172] Ling, D.T.; Miller, J.N.; Weissman, D.L.; Pianetta, P.; Stefan, P.M.; Lindau, I.; Spicer, W.E., *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 175.
- [173] Vlieg, E.; Robinson, I.K.; McGrath, R., *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7896.
- [174] McGrath, R.; MacDowell, A.A.; Hashizume, T.; Sette, F.; Citrin, P.H., *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 575.
- [175] Schach von Wittenau, A.E.; Hussain, Z.; Wang, L.Q.; Huang, Z.Q.; Ji, Z.G.; Shirley, D.A., *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13614.
- [176] Domange, J.L.; Oudar, J., *Surf. Sci.* **1968**, *11*, 124.
- [177] Maurice, V.; Legendre, J.J.; Huber, M., *Surf. Sci.* **1983**, *129*, 312.
- [178] Huber, M.; Oudar, J., *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 605.
- [179] Foss, M.; Feidenhans'l, R.; Nielsen, M.; Findeisen, E.; Buslaps, T.; Johnson, R.L.; Besenbacher, F., *Surf. Sci.* **1997**, *388*, 5.
- [180] Driver, S.M.; Woodruff, D.P., *Surf. Sci.* **2001**, *479*, 1.
- [181] Spänig, A.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 459.
- [182] Spänig, A., *Potentialinduzierte Phasenübergänge in anionischen Adsorbatschichten auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden*, Dissertation, Universität Bonn, **2004**.
- [183] Friebel, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2142.
- [184] Friebel, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2800.
- [185] Colletti, L.P.; Teklay, D.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *369*, 145.
- [186] Vaidyanathan, R.; Stickney, J.L.; Happek, U., *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1321.
- [187] Venkatasamy, V.; Jayaraju, N.; Cox, S.M.; Thambidurai, C.; Mathe, M.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *589*, 195.
- [188] Venkatasamy, V.; Mathe, M.K.; Cox, S.M.; Happek, U.; Stickney, J.L., *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4347.

- [189] Venkatasamy, V.; Shao, I.; Huang, Q.; Stickney, J.L., *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D693.
- [190] Flowers, B.H.; Wade, T.L.; Garvey, J.W.; Lay, M.; Happek, U.; Stickney, J.L., *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 273.
- [191] Hümam, S., *Elektrochemische Präparation ultradünner Cadmiumsulfid- und Cadmiumiodid-Filme auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden*, Dissertation, Universität Bonn, **2007**.
- [192] Broekmann, P.; Wilms, M.; Kruft, M.; Stuhlmann, C.; Wandelt, K., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 307.
- [193] Tidswell, I.M.; Marković, N.M.; Lucas, C.A.; Ross, P.N., *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16542.
- [194] Sotto, M.P.; Boulliard, J.C., *Surf. Sci.* **1985**, *162*, 285.
- [195] Pichardo-Pedrero, E.; Giesen, M., *Electrochim Acta* **2007**, *52*, 5659.
- [196] Moiseeva, M.; Pichardo-Pedrero, E.; Beltramo, G.; Ibach, H.; Giesen, M., *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 670.
- [197] Cappadonia, M.; Linke, U.; Robinson, K.M.; Schmidberger, J.; Stimming, U., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *405*, 227.
- [198] Randler, R.J.; Kolb, D.M.; Ocko, B.M.; Robinson, I.K., *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 187.
- [199] Kuzume, A.; Herrero, E.; Feliu, J.; Nichols, R.J.; Schiffrin, D.J., *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *570*, 157.
- [200] Kleinert, M.; Cuesta, A.; Kibler, L.A.; Kolb, D.M., *Surf. Sci.* **1999**, *430*, L521.
- [201] Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5684.
- [202] Borthen, P.; Hwang, B.J.; Strehblow, H.H.; Kolb, D.M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5078.
- [203] Eckstein, G.A.; Maupai, S.; Dakkouri, A.S.; Stratmann, M.; Nielsen, M.; Nielsen, M.M.; Feidenhans'l, R.; Zeysing, J.H.; Bunk, O.; Johnson, R.L., *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 8321.
- [204] Bangwei, Z.; Taglauer, E.; Xiaolin, S.; Hu Wangyu, H.; Huiqiu, D., *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, 2686.
- [205] Christensen, A.; Ruban, A.V.; Stoltze, P.; Jacobsen, K.W.; Skriver, H.L.; Nørskov, J.K.; Besenbacher, F., *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 5822.

- [206] Evans, H.T., *Science* **1979**, *203*, 356.
- [207] Sugimasa, M.; Inukai, J.; Itaya, K., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554–555*, 285.
- [208] Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6109.
- [209] Shannon, R.D., *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- [210] Suzuki, T.; Yamada, T.; Itaya, K., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8954.
- [211] Ando, S.; Suzuki, T.; Itaya, K., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *412*, 139.

# Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. K. Wandelt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. M. Sokolowski für die freundliche Übernahme des Koreferates,

Herrn Prof. Dr. W. Mader und Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden für die Bereitschaft zur Mitwirkung in der Promotionskommission,

Herrn Priv. Doz. Dr. P. Broekmann für zahlreiche wissenschaftliche Anregungen,

Dr. Daniel Friebel für seine unermüdliche Hilfe bei experimentellen Problemen und in wissenschaftlichen Diskussionen, sowie ihm und Herrn Alexander Hommes für die angenehme Atmosphäre im Labor,

Tobias Pertram für seine vielen hilfreichen Hinweise beim Anfertigen dieser Arbeit,

Herrn H. Alaei, Herrn K.-H. Langen, Herrn R. Backhausen und Herrn M. Böhmer, sowie allen Mitarbeitern der Feinmechanik- und der Elektronik-Werkstatt für die technische Unterstützung,

Dr. Alexander Spänig für die freundliche Bereitstellung der von ihm entwickelten Software,

Melanie Röefzaad, Knud Gentz, Christian Breinlich, Tobias Pertram, Marco Moors und Dr. Min Jiang für die angenehme Zeit, nicht nur im Büro,

Jan Markus Essen für seine meist kontroversen, jedoch stets spontanen und unterhaltsamen Diskussionsbeiträge,

vielen Freunden außerhalb der Arbeitsgruppe für die vielen gutgemeinten Ratschläge, die psychologische Betreuung und die schöne Zeit,

sowie meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums.



# Publikationsliste

## Publikationen in internationalen Zeitschriften

1. „Sulfide anion interaction with Cu(100) and Cu modified Au(100): An electrochemical STM study“, C. Schlaup, A. Spänig, P. Broekmann, K. Wandelt, Phys. Stat. Sol. A 207(2) 254–260 (2010).
2. „Electrochemical formation of Ultrathin Semiconductor Films: Cu<sub>2</sub>S Growth on Au(100) and Au(111)“, C. Schlaup, D. Friebel, K. Wandelt, Proceedings of the 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09.
3. „Potential dependent adlayer structures of a sulfur-covered Au(111) electrode in alkaline solution: An in situ STM study“, C. Schlaup, D. Friebel, P. Broekmann, K. Wandelt, Surf. Sci. 602(13) 864–870 (2008).
4. „Copper sulfide nanostripe patterns at the Au(111)/electrolyte interface studied by in situ STM“, D. Friebel, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, Phys. Chem. Chem. Phys. 9(17) 2142–2145 (2007).
5. „Sulfidation of a Cu submonolayer at the Au(111)/electrolyte interface – An in situ STM study“, D. Friebel, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, Surf. Sci. 600(13) 2800–2809 (2006).
6. „On the existence of ordered organic adlayers at the Cu(111)/electrolyte interface“, D. Friebel, T. Mangen, B. Obliers, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, Langmuir 20(5) 2803–2806 (2004).

## Vorträge auf Tagungen

1. „In Situ STM Study of an Ultrathin Copper Sulfide Film on Au(100) in Alkaline Solution“, C. Schlaup, K. Wandelt, Bonn Wrocław Workshop on Applied Surface Science 2009 (BW<sup>2</sup>-II 2009), Bonn, 25.5.2009
2. „ECSTM Studies of Electrochemical Au<sub>x</sub>S Compound Formation on Au(111) and Au(100) Surfaces“, C. Schlaup, D. Friebel, K. Wandelt, PRiME 2008 & 214th Meeting of ECS, Honolulu, Hawaii, USA, 15.10.2008

3. „Formation of ultrathin copper sulfide films on Au(100) from solution“, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, 22nd General Conference of the CMD of the EPS, Rom, Italien, 28.8.2008
4. „In situ STM study of HS<sup>-</sup> adsorption and Au<sub>x</sub>S compound formation on Au(111) and Au(100) surfaces“, C. Schlaup, K. Wandelt, 3rd Euregio Workshop & 86th AGEF Seminar, Kerkrade, Niederlande, 3.6.2008
5. „In situ STM characterization of electrochemically prepared ultrathin copper sulfide films on Au(100)“, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, DPG-Frühjahrstagung 2008, Berlin, 28.2.2008
6. „New aspects of the sulfur electrooxidation on Au(111) – An in situ STM study“, C. Schlaup, D. Friebel, P. Broekmann, K. Wandelt, DPG Frühjahrstagung 2007, Regensburg, 29.3.2007
7. „Potentialinduziertes Tuning der S/Au(111)-Wechselwirkung“, C. Schlaup, NRW-Mitarbertreff 2006 „Oberflächenphysik und -chemie“, Dortmund, 9.10.2006
8. „Elektrochemisch präparierte Kupfersulfidfilme auf Au(111)-Oberflächen“, C. Schlaup, D. Friebel, P. Broekmann, K. Wandelt, DPG Frühjahrstagung 2005, Berlin, 4.3.2005

#### **Vorträge bei anderen Arbeitsgruppen**

1. „Interaction of Au(111), Au(100) and Cu modified Au(100) electrodes with sulfur - An EC-STM study“, C. Schlaup, K. Wandelt, Seminar at „Institut of Fysik“, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Dänemark, 24.6.2009
2. „In-Situ STM Studies of Electrochemical Compound Formation: Reaction of Cu modified Au(100) surfaces with OH<sup>-</sup> and HS<sup>-</sup>“, C. Schlaup, K. Wandelt, Seminar at „Dipartimento di Ingegneria dell' Innovazione“, Università del Salento, Lecce, Italien, 11.3.2009
3. „ECSTM Studies of Electrochemical Au<sub>x</sub>S Compound Formation on Au(111) and Au(100) Surfaces“, C. Schlaup, D. Friebel, K. Wandelt, Seminar at „Dipartimento di Ingegneria dell' Innovazione“, Università del Salento, Lecce, Italien, 9.3.2009
4. „In-Situ STM Studies of Electrochemical Au<sub>x</sub>S and Cu<sub>2</sub>S Compound Formation: Interaction of Au(111), Au(100) and Cu modified Au(100) surfaces with sulfur“, C. Schlaup, Group Seminar of M. Toney Group at SLAC, Stanford, Kalifornien, USA, 30.10.2008

## Posterpräsentationen auf Tagungen

1. „Electrochemical formation of Ultrathin Semiconductor Films: Cu<sub>2</sub>S Growth on Au(100) and Au(111)“, C. Schlaup, D. Friebel, K. Wandelt, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, Hawaii, USA, 10.12.2009
2. „In Situ STM Study of Copper Modified Au(100) Electrodes in Alkaline Solution“, C. Schlaup, K. Wandelt, DPG-Frühjahrstagung 2009, Dresden, 25.3.2009
3. „In Situ STM Study of an Ultrathin Copper Sulfide Film on Au(100) in Alkaline Solution“, C. Schlaup, K. Wandelt, PRiME 2008 & 214th Meeting of ECS, Honolulu, Hawaii, USA, 14.10.2008
4. „Ultrathin copper sulfide films on Au(100): An ECSTM study“, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, The 59th Annual Meeting of the ISE, Seville, Spanien, 9.9.2008
5. „Potential induced phase transition of a Cu monolayer on a Au(100) surface“, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, DPG-Frühjahrstagung 2008, Berlin, 25.2.2008
6. „In situ STM study of the adsorption and oxidation of sulfide on the Au(100) surface“, C. Schlaup, D. Friebel, P. Broekmann, K. Wandelt, DPG Frühjahrstagung 2007, Regensburg, 28.3.2007
7. „Solid-Liquid Interface Chemistry Studied In Situ by EC-STM: Potential induced tuning of the S/Au(111) interaction“, C. Schlaup, D. Friebel, P. Broekmann, K. Wandelt, International Symposium: „Complex Molecular Architectures on Surfaces“, Bonn, 12.10.2006