

# **Selbstorganisation von Porphyrinmolekülen an Edelmetallelektroden**

Dissertation

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

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Michael Liesenfeld, geborener Schneider**

aus

Mayen, Deutschland

Bonn 2014

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

1. Gutachter Prof. Dr. Klaus Wandelt

2. Gutachter Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der Promotion: 10.09.2014

Erscheinungsjahr: 2014

*“Chemistry means the difference between poverty and starvation and the abundant life.”*

*- Robert Brent, The Golden Book of Chemistry Experiments*

Gewidmet meiner Familie und besonders meiner Frau.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>Teil I: Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1 Einführung und Übersicht</b>	<b>13</b>
<b>2 Selbstorganisation an Oberflächen</b>	<b>16</b>
2.1 Supramolekulare Chemie	16
2.2 Oberflächen als Template	17
<b>3 Grundlagen und Methoden der Oberflächenchemie</b>	<b>19</b>
3.1 Festkörperoberflächen	19
3.1.1 Zweidimensionale Kristallographie	19
3.1.2 Die Wood-Notation	21
3.1.3 Die Matrix-Notation	21
3.1.4 Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche	22
3.2 Elektrochemie	24
3.2.1 Zyklische Voltammetrie – CV	24
3.3 Die elektrochemische Doppelschicht	26
3.3.1 Das Helmholtz Modell	26
3.3.2 Das Gouy-Chapman Modell	28
3.3.3 Das Gouy-Chapman-Stern-Graham Modell	28
3.3.4 Spezifische Adsorption von Anionen an Elektrodenoberflächen	29
3.4 Reaktionen an der fest/flüssig Grenzfläche	31
3.4.1 Adsorption und Desorption	31
3.4.2 Korrosion und Passivierung	32
3.4.3 Wachstum dünner Filme	33
3.4.4 Unterpotentialabscheidung von Metallen - UPD	33
3.5 Das Rastertunnelmikroskop – STM	34
3.5.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt	34

---

3.5.2	Arbeitsprinzip eines STMs	36
3.5.3	Rastertunnelmikroskopie an fest-flüssig Grenzflächen	37
3.6	Elektronenspektroskopie	38
3.6.1	Theorie der Photoelektronenspektroskopie – PES	38
3.6.2	Merkmale von Photoelektronen-Spektren	41
<b>4</b>	<b>Experimentelle Instrumente und Auswertung</b>	<b>44</b>
4.1	Das elektrochemische Rastertunnelmikroskop – EC-STM	44
4.1.1	Aufbau des Rastertunnelmikroskops	44
4.1.2	Herstellung und Verwendung von Pt/Ir Tunnelspitzen	47
4.1.3	Herstellung und Verwendung von Tunnelspitzen aus Wolfram	47
4.1.4	Präparation der monokristallinen Elektroden	48
4.1.5	Präparation der Elektrolyte	49
4.1.6	Auswertung von STM-Daten	49
4.2	Synchrotron-Photoelektronenspektrometer – S-XPS	51
4.2.1	Aufbau des Solid Liquid Analysis Systems - SoLiAS	51
4.2.2	Interpretation von Röntgen-Photoelektronenspektren	54
<b>5</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>56</b>
5.1	Das Element Gold	56
5.1.1	Die Au(111)-Elektrode	57
5.1.2	Au(111) in schwefelsaurer Lösung	59
5.1.3	Au(111) in schwefelsauren Elektrolyten mit Iodid	60
5.2	Das Element Kupfer	62
5.2.1	Unterpotentialabscheidung (UPD) von Kupfer auf Au(111)	63
5.2.2	Kupfer UPD auf Au(111) in sauren Elektrolyten mit Iodid	65
5.3	Das TMPyP-Molekül	67
<b>Teil II: Charakterisierung der anorganischen Substrate</b>		<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Die Anionen-modifizierte Goldoberfläche</b>	<b>75</b>
6.1	Au(111) in Perchlorsäure	75
6.2	Au(111) in schwefelsaurer Lösung	77
6.2.1	Elektrochemische Charakterisierung	77

6.2.2	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	78
6.2.3	Photoelektronenspektroskopie	79
6.3	Au(111) in schwefelsauren Elektrolyten mit Iodid	85
6.3.1	Elektrochemische Charakterisierung	85
6.3.2	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	86
6.3.3	Photoelektronenspektroskopie	92
6.4	Zusammenfassung: Die modifizierte Goldoberfläche	96
6.4.1	Das System Au(111) in schwefelsaurer Lösung	96
6.4.2	Das System Au(111) in schwefelsaurer Lösung mit Iodid	97
<b>7</b>	<b>Bimetallische Kupfer/Gold Systeme</b>	<b>99</b>
7.1	Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111)	99
7.1.1	Elektrochemische Charakterisierung	99
7.1.2	Photoelektronenspektroskopie	100
7.1.3	Cu-Wachstum in zweiter Lage in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	105
7.2	Kupfer-Monolagen auf Au(111) in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit Iodid	111
7.2.1	Charakterisierung im EC-STM	111
7.2.2	Photoelektronenspektroskopie	115
7.3	Zusammenfassung: Bimetallische Kupfer/Gold Systeme	119
7.3.1	Das System Cu/Au(111) in schwefelsaurer Lösung	119
7.3.2	Das System Cu/Au(111) in schwefelsaurer Lösung mit Iodid	120
	<b>Teil III: Selbstorganisation von Porphyrinschichten</b>	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>TMPyP auf Goldoberflächen</b>	<b>123</b>
8.1	TMPyP auf der freien Au(111)-Oberfläche	123
8.2	TMPyP auf I/Au(111) Oberflächen	134
8.2.1	Charakterisierung im EC-STM	134
8.2.2	Photoelektronenspektroskopie	148
8.3	Zusammenfassung: TMPyP auf Goldoberflächen	152
8.3.1	Das System TMPyP/Au(111) in schwefelsaurer Lösung	152
8.3.2	Das System TMPyP/I/Au(111) in schwefelsaurer Lösung	152
<b>9</b>	<b>TMPyP auf bimetallichen Oberflächen</b>	<b>154</b>

9.1	TMPyP auf der Cu/Au(111) Oberfläche	154
9.2	TMPyP auf I/Cu/Au(111) Oberflächen	158
9.2.1	Charakterisierung im EC-STM	158
9.2.3	Photoelektronenspektroskopie	163
9.3	Zusammenfassung: TMPyP auf Kupfer-Gold-Systemen	166
<b>Teil IV: Zusammenfassung, Vergleich und Ausblick</b>		<b>169</b>
<b>10 Vergleich und Ausblick</b>		<b>171</b>
10.1	Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	172
10.2	I/Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI	173
10.3	Kupfer UPD auf Gold	173
10.4	I/Cu/Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI	174
10.5	TMPyP auf Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174
10.6	TMPyP auf I/Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI	175
10.7	TMPyP auf Cu/Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	176
10.8	TMPyP auf I/Cu/Au(111) in 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI	176
<b>Anhang A: Die interne Referenzelektrode</b>		<b>177</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>179</b>
<b>Danksagung</b>		<b>185</b>
<b>Wissenschaftliche Beiträge</b>		<b>187</b>



## Abkürzungsverzeichnis

Ads	Adsorption
ads.	adsorbiert
AE	Arbeitselektrode
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
Ag	das Metall Silber
Au	das Metall Gold
bcc	kubisch-innenzentriertes Kristallsystem
Cu	das Metall Kupfer
CV	zyklisches Voltammogramm
Des	Desorption
DNS ( <i>DNA</i> )	Desoxyribonukleinsäure ( <i>eng.: deoxyribonucleic acid</i> )
$E_B$	Bindungsenergie
EC-STM	elektrochemisches Rastertunnelmikroskop
fcc	kubisch-flächenzentriertes Kristallsystem
Fe	das Metall Eisen
FFT	Fast-Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite ( <i>eng.: Full Width at Half Maximum</i> )
GE	Gegenelektrode
hcp	hexagonal-primitives Kristallsystem
HOPG	hoch geordneter pyrolytischer Graphit
Ir	das Metall Iridium
IR	Infrarot
kdp	kubisch dichteste Packung
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (an Oberflächen)
Mg	das Metall Magnesium
ML	Monolage
Ni	das Metall Nickel
Pt	das Metall Platin
RE	Referenzelektrode

RHE	reversible Wasserstoffelektrode
Ru	das Metall Ruthenium
S-XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung
SCE	Standard Kalomel Elektrode
SHE	Standard Wasserstoffelektrode
SML	Submonolage
TMPyP	meso-Tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin
UHV	Ultrahochvakuum
UPD	Unterpotentialabscheidung
UV	Ultraviolett
w. E.	willkürliche Einheit
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

## **Teil I: Einleitung**



# 1 Einführung und Übersicht

Grenzflächen zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten spielen eine grundlegende Rolle in vielen wichtigen Prozessen sowohl in der Natur als auch in Wissenschaft und Technik, denn solche Grenzflächen treten in fast allen chemischen und biologischen Systemen auf. Hervorzuheben sind hier besonders die Abscheidung dünner Filme für Sensoren und mikroelektronische Bauteile, der Aufbau von Strukturen im mikro- und nano-Bereich, die heterogene Katalyse sowie die *Elektrochemie* und *Elektrokatalyse* an Oberflächen. Das Verständnis der Prozesse an fest/flüssig Grenzflächen im atomaren und molekularen Bereich ist folglich notwendig, um diese in Forschung und Technik möglichst optimal nutzen zu können.

Ist der Festkörper ein Metall, welches im Kontakt mit einem Elektrolyten steht, so können abhängig vom System verschiedenste faszinierende Prozesse an fest/flüssig Grenzflächen beobachtet werden. Genauer untersucht werden im Verlauf dieser Arbeit die Prozesse der *Adsorption* und *Desorption* von Teilchen wie Anionen und organischen Molekülen aus dem Elektrolyten, das Wachstum von Schichten, elektrochemische Reaktionen von organischen Molekülen und die Korrosion von Oberflächen. Die elektrochemischen Reaktionen an und die Bildung von Adsorbatschichten auf der Berührungsfläche von Edelmetallen und Elektrolyten bilden somit den Rahmen dieser Arbeit.

Die Selbstorganisation von adsorbierten Atomen und Molekülen ist ein wohlbekannter Prozess, welcher spontan zur Bildung periodischer Strukturen auf Oberflächen führen kann. Auf diesem Feld wurden und werden ausführliche Forschungen durchgeführt, um diese emergenten Strukturen nutzbar zu machen für *bottom-up* Techniken der Produktion von Nanomaterialien [Lit. 1] [Lit. 2]. Hierfür ist ein genaues Wissen über die Prozesse der *Selbstorganisation* und von dirigierenden *Templateffekten* unerlässlich. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Systemen ist es möglich, durch Anlegen einer Spannung verschiedene Strukturen desselben Adsorbates zu erzeugen und mit atomarer Auflösung abzubilden. Für die verwendeten organischen Moleküle können teilweise deutliche Änderungen der Strukturen im selben Redoxzustand erzeugt werden und sogar massive Änderungen während elektrochemischen Reaktionen beobachtet werden.

Die Reaktionen zwischen Elektrolyten und Metalloberflächen werden durch den Vergleich von *in-situ* mit *ex-situ* Untersuchungen ausführlich erforscht. Hierfür wird auf der *in-situ* Seite mit einem EC-STM gearbeitet, der Kombination eines in Flüssigkeiten funktionierenden *Rastertunnelmikroskops*<sup>1</sup> mit dem elektrochemischen Aufbau für *Zyklische Voltammetrie*<sup>2</sup>. Die Rastertunnelmikroskopie erlaubt als lokale Methode die Abbildung der atomaren Topographie einer Oberfläche und somit die Untersuchung von atomaren Strukturen. In dem EC-STM Aufbau wird auch der Einfluss von elektrischen Potentialen und Redoxreaktionen auf die Oberflächenstruktur untersucht. Dies ist sogar gleichzeitig mit Änderungen des Potentials möglich. Ergänzend dazu werden *ex-situ* Untersuchungen

---

<sup>1</sup> STM, engl. *Scanning Tunneling Microscope*.

<sup>2</sup> CV, engl. *Cyclic Voltammetry*.

beschrieben, welche mittels *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie*<sup>3</sup> an der *Synchrotronstrahlungs-Quelle* BESSY II in Berlin<sup>4</sup> durchgeführt wurden. Über die qualitative Elementanalyse hinaus liefert XPS auch Informationen zum chemischen Zustand einer Probe über die Bindungsenergien von Elektronen. Durch geschickte Wahl der Messparameter kann eine Oberflächensensitivität von wenigen Nanometern erreicht werden, was eine genaue Untersuchung der dünnen und dünnsten Adsorptionsschichten dieser Arbeit ermöglicht.

Vorherige Studien unserer Arbeitsgruppe beschäftigten sich zum einen mit der Adsorption von Halogeniden auf Kupfer [Lit. 3], zum anderen mit der Selbstorganisation von organischen Molekülen wie dem *Porphyrin TMPyP*<sup>5</sup> auf solchen Oberflächen [Lit. 4]. Die emergenten Strukturen von TMPyP auf mit Iodid und Sulfat modifizierten Edelmetalloberflächen wurden zwar bereits zum Ende der 1990er Jahre untersucht und veröffentlicht [Lit. 5] [Lit. 6], im Rahmen einer Diplomarbeit [Lit. 7] konnten aber zusätzliche Ergebnisse über die Literatur hinaus gewonnen werden. Diese Resultate sollten weiter vertieft und mit ähnlichen Systemen verglichen werden.

Die Grundlage aller durchgeführten Experimente waren Goldelektroden, welche aus Einkristallen hergestellt und deren Oberflächen (111)-orientiert waren. Diese zeigt eine hexagonale Symmetrie und ist die stabilste Schnittfläche des Goldkristalls. Das Edelmetall Gold gilt allgemein als unreaktiv, kann aber gebunden in Komplexen mit Kohlenwasserstoffen oder als *Nanopartikel* katalytisch wirken. Gerade *kolloidales* Gold ist ein vielversprechendes Material in der Medizin als Träger von Medikamenten, als Dosisverstärker in der Radiotherapie und auch, mit Polymeren beschichtet, als photothermale Konverter für *in-vivo* Spektroskopie. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Gold mit Anionen und organischen Teilchen ist also auch in diesem Zusammenhang von Interesse.

Die Oberfläche des Goldes wurde modifiziert mit Halogenid-Anionen, mit Monolagen des Metalls Kupfer, mit organischen Molekülen und mit Kombinationen all dieser Adsorbate. Dies führt zu einer thematischen Gliederung dieser Arbeit in einen Teil mit rein anorganischen Systemen und einen auf diesem aufbauenden Teil über die Selbstorganisation von adsorbierten Porphyrin-Schichten auf selbigen anorganischen Systemen.

Als Erweiterung des Vergleiches von anionenmodifiziertem Gold und Kupfer wurden bimetallische Systeme aus beiden Elementen hergestellt. Mittels der *Unterpotentialabscheidung*<sup>6</sup> von Kupfer auf Gold [Lit. 8] wurden *monoatomare Schichten* erzeugt, bei welchen sich das Kupfer an dem größeren Kristallgitter des Goldes orientiert. Hier sollten folgende Fragen beantwortet werden: Welche Strukturen bilden solche Kupferschichten mit Iodid? Welchem System ähnelt das Verhalten von Molekülen auf aufgeweiteten Kup-

---

<sup>3</sup> XPS, engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, S-XPS bei Verwendung von Strahlung eines Synchrotrons. Früher ESCA, engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

<sup>4</sup> BESSY, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H., Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin-Adlershof.

<sup>5</sup> Meso-Tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin-tetratosylat, im Folgenden abgekürzt mit TMPyP.

<sup>6</sup> UPD, engl. *Under Potential Deposition*. Die elektrochemische Abscheidung einer Spezies bei einem Potential unterhalb des Nernst Potentials. Die Triebkraft liegt in der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat.

fermonolagen? Können Moleküle auf einem Substrat mit koadsorbiertem Kupfer und Iodid aufgebracht werden? Und wenn ja, welche Strukturen bildet das TMPyP?

Das Molekül meso-Tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin-tetratosylat (TMPyP) wurde als Gegenstand der Versuche gewählt wegen der Wichtigkeit von Porphyrinen in Biologie und Technologie. Mit ihren großen delokalisierten  $\pi$ -Systemen hat diese Art von Molekülen vielversprechende und leicht modifizierbare photochemische und elektrochemische Eigenschaften. Sie werden als chemische Sensoren [Lit. 9], als Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Nitro-Verbindungen [Lit. 10] [Lit. 11] und in der photodynamischen Therapie [Lit. 12] verwendet. Speziell für das TMPyP wurde gezeigt, dass es an DNA binden kann, was Anwendungen in der Krebstherapie [Lit. 13] und der Genforschung möglich macht. Besonders erwähnenswert ist, dass auf dem Porphingerüst die Häm-Gruppe für den Sauerstofftransport im Blut und das Chlorophyll für die Photosynthese der Pflanzen basieren. Wie die Mehrzahl der hier beschriebenen Anwendungen erfolgten unsere Experimente in wässriger Lösung, in der das TMPyP (als Salz mit Tosylat) löslich ist.

Im Anschluss an diese Einführung wird Teil I damit fortfahren, eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Materialien und Methoden sowie eine Einführung in die theoretischen Grundlagen zu geben. Die fest/flüssig Grenzfläche, das EC-STM und die Photoelektronenspektroskopie werden dabei als Schwerpunkte gesetzt. Des Weiteren werden die Ergebnisse früherer Arbeiten vorgestellt, um den Stand der Forschung wiederzugeben. Auf diesen Grundlagen bauen die Teile II und III mit eigenen experimentellen Resultaten auf. Der Teil II ist ganz den anorganischen Substraten (Templaten) gewidmet und beschreibt deren physikalische und chemische Eigenschaften. Diese gesammelten Erkenntnisse bilden wiederum die erweiterte Grundlage von Teil III, in dem die Adsorption von TMPyP auf den beschriebenen Substraten gezeigt und ausgewertet wird. Eine abschließende Diskussion der vorgenommenen Untersuchungen und deren Deutung erfolgt schließlich in Teil IV.

## 2 Selbstorganisation an Oberflächen

### 2.1 Supramolekulare Chemie

„Self-assembly is a spontaneous process, guided by information content intrinsic to the assembling units, in which multiple levels of structural organization are built into a product.“ Kuhn, Ulman, „Thin Films“ [Lit. 14]

Supramolekulare Chemie wurde im Jahre 1978 von Jean-Marie Lehn definiert als „die Chemie der intermolekularen Wechselwirkungen“ [Lit. 15]. Im Gegensatz zur molekularen Chemie, welche sich mit *kovalenten* Bindungen beschäftigt, befasst sich die supramolekulare Chemie mit den *nicht-kovalenten Wechselwirkungen* im Aufbau von organisierten Objekten aus zwei oder mehr chemischen Teilchen<sup>7</sup>. Die gebildeten *supramolekularen Einheiten* besitzen Eigenschaften, welche von der Summe der Eigenschaften der Bausteine abweichen und über diese hinausgehen können.

Die von diesem relativ jungen Feld der Chemie verwendeten Konzepte und Begriffe gehen dabei auf frühere Forscher zurück. Anziehungskräfte zwischen chemischen Teilchen wie Atomen oder unpolaren Molekülen wurden bereits 1873 von Johannes Diderik van der Waals postuliert, die nach ihm benannten *Van-der-Waals-Kräfte*. Die Konzepte der *Wirt-Gast-Chemie* und *molekularen Erkennung (Schlüssel-Schloss-Prinzip)* wurden im Jahr 1894 von Emil Fischer am Beispiel von *Enzymen* und *Substraten* demonstriert. Die *Wasserstoffbrückenbindung* als Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser wurde erstmals 1920 von Latimer und Rodebush beschrieben [Lit. 16].

Der Durchbruch für die supramolekulare Chemie in der synthetischen Chemie erfolgte 1967 mit der Herstellung von Kronenethern durch Charles Pedersen, die ersten künstlichen Moleküle, mit welchen molekulare Erkennungsexperimente durchgeführt werden konnten. Auf diese Arbeit aufbauend begannen andere Forscher wie Cram, Lehn und Vögtle mit der Herstellung von Rezeptoren, welche selektiv für Form oder Ladung von Molekülen sind. Für ihre Verdienste an der Forschung in diesem Bereich der Wissenschaft wurden Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn und Charles J. Pedersen im Jahre 1987 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt<sup>8</sup>. [Lit. 17]

In den 1990er Jahren wurde die supramolekulare Chemie von Forschern wie Fraser, Stoddart und Willner erweitert um die Entwicklung molekularer Maschinen, selbstassemblierte Strukturen und supramolekulare Sensoren. Auch elektrochemische, *photochemische* und der Biologie entnommene Einheiten wurden zunehmend verwendet. Des Weiteren begann eine Überlappung mit der Nanotechnologie, was sich in der Verwendung von *Fullerenen*, *Nanopartikeln* und *Dendrimeren* zeigte. [Lit. 17]

---

<sup>7</sup> Dies umfasst sowohl Moleküle als auch Atome und Ionen.

<sup>8</sup> „for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity“, Nobelstiftung, 1987.



Eine grobe Aufteilung der supramolekularen Chemie in zwei Bereiche wurde von Lehn vorgenommen [Lit. 18], mit der Unterscheidung von Supermolekülen, in denen gezielte Wechselwirkungen zwischen nur wenigen Komponenten erfolgen, und molekularen Aggregaten, in denen große Mengen von Molekülen sich in einer bestimmten Weise anordnen.

Die moderne supramolekulare Chemie befasst sich unter anderem mit den folgenden Themen:

- Die Chemie der molekularen Erkennung, in der ein Molekül mit einem komplementären Teilchen einen Wirt-Gast-Komplex bildet. Wichtig ist hier die bevorzugte Bindung einer bestimmten Spezies aufgrund besonders günstiger intermolekularer Wechselwirkungen.
- Die Synthese mechanisch verknüpfter molekularer Architekturen; Moleküle, welche nur aufgrund ihrer räumlichen Struktur miteinander verbunden sind. Als Beispiele sind hier *Katenane*, *Rotaxane* und molekulare Knoten zu nennen.
- Die Synthese molekularer Maschinen, welche steuerbar bestimmte Funktionen ausführen. Überlappend mit der Nanotechnologie konstruieren Chemiker molekulare Motoren und Schalter.
- Die Chemie der *Selbstassemblierung*, in der polymolekulare Systeme sich spontan zusammenfügen zu einer spezifischen Phase. Diese Phase ist wohl definiert in ihrer mikroskopischen Anordnung und in ihren makroskopischen Eigenschaften.
- Aus der Kombination von Konzepten der molekularen Erkennung und Selbstassemblierung gelangte man zur *templatgesteuerten Synthese*. Template sind Schablonen, welche durch nichtkovalente Bindungen mit chemischen Teilchen zu einer Organisation des Systems führen, welches für den Aufbau komplizierter Systeme ausgenutzt werden soll.

Als weitere Felder der supramolekularen Chemie sollen die dynamische kovalente Chemie, die *Biomimetik* und die chemische Prägung nicht ungenannt bleiben.

Auf die letzten beiden Punkte der obigen Aufzählung soll nun im Hinblick auf Oberflächen als Template genauer eingegangen werden.

## 2.2 Oberflächen als Template

*„Template: Funktionale chemische Schablonen*

*Ein Templat bewirkt eine Reaktionssteuerung durch die räumliche Präorganisation der Reaktionspartner mittels eines hinreichend genau definierten Musters aus nicht-kovalenten, kovalenten oder koordinativ-reversiblen Bindungen. Es wirkt dabei als Entropiesenke, so dass es über thermochemische und kinetische Kriterien charakterisiert werden kann. Templatreaktionen können wiederholbar sein, sind jedoch nicht an hohe Umsatzzahlen gebunden. Das Templat muss nicht notwendigerweise unverändert aus der Reaktion hervorgehen.“ Zielsetzung SFB624, [Lit. 19]*

Auf der Suche nach Wegen zur Erzeugung von Strukturen im Nanobereich können zwei unterschiedliche Ansätze gewählt werden: *top-down* oder *bottom-up*.

Im *top-down* Ansatz werden kleine Strukturen mittels größerer Werkzeuge erzeugt. Hierzu gehören bei der Herstellung von Schaltkreisen höchst erfolgreich verwendete Methoden wie chemisches Ätzen und die *Nanolithographie* mittels Röntgenstrahlung, UV-Strahlung oder Prägestempeln ebenso wie die Manipulation einer Oberfläche mittels eines *Rasterkraft-* (AFM) oder eines Rastertunnelmikroskops (STM). Die Nanolithographie hat den Vorteil hoher Bearbeitungsgeschwindigkeiten, wird aber durch die fortschreitende Miniaturisierung von Computerbauteilen auch vor die Herausforderung immer größerer werdender Ansprüche bei der Präzision gestellt [Lit. 20]. Umgekehrt steht sowohl bei AFM wie STM, fähig einzelne Moleküle und sogar Atome direkt zu manipulieren, extreme Präzision einer für die Industrie inakzeptablen Langsamkeit gegenüber.

Der alternative *bottom-up* Ansatz verfolgt die Selbstorganisation von kleinen Bausteinen zu komplexen Anordnungen höherer Größenordnung. Die *Triebkraft* für diese Prozesse liegt in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Bausteine selbst begründet. Diese Strategie bietet gleichzeitig hohe Geschwindigkeit und hohe Präzision. Um diese Vorteile nutzen zu können, muss es aber möglich sein, den spontanen Prozess der Selbstorganisation so zu steuern, dass im Nanobereich bestimmte Strukturen gezielt und ausschließlich erzeugt werden.

Oberflächen können als zweidimensionale Template bezeichnet werden, wenn sie durch ihre Struktur die Verteilung von adsorbierten Teilchen bestimmen. Wichtig ist hier der Unterschied zu einer Selbstorganisation solcher Teilchen, welche ausschließlich durch die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen bestimmt wird. [Lit. 21]

Die Selbstassemblierung von supramolekularen Systemen auf Oberflächen kann im Rahmen dieser Arbeit experimentell in zwei Gruppen getrennt werden:

- Elektrochemische Versuche in Lösung.
- Elektrochemisch präparierte Versuche, welche für weitere Messungen in UHV-Bedingungen überführt wurden.

## 3 Grundlagen und Methoden der Oberflächenchemie

### 3.1 Festkörperoberflächen

Die Oberflächen von Festkörpern stellen immer eine Grenzfläche dar, den Bereich des Überganges zwischen zwei verschiedenen Phasen - räumlichen Bereichen in denen die chemische Zusammensetzung der Materie und deren physikalische Eigenschaften homogen sind. Im einfachsten Fall ist diese Grenzfläche in ihrer atomaren Anordnung identisch zu einem zweidimensionalen Ausschnitt aus dem massiven Rumpf des Festkörpers.

Durch den plötzlichen Abbruch der dreidimensionalen Translationssymmetrie im Festkörper fehlen für die Atome an der Oberfläche allerdings Bindungspartner. Dieser Unterschied zu Rumpfatomen führt häufig zu einer Veränderung der Positionen der Atome an der Oberfläche. In senkrechter Richtung spricht man von *Relaxation* und in lateraler Richtung von *Rekonstruktion*.

Abgeleitet von der dreidimensionalen Kristallographie der Festkörper wurden für die Beschreibung der Oberflächenstruktur eigene Notationen entwickelt.

#### 3.1.1 Zweidimensionale Kristallographie

Die *Kristallographie* ist eine Materialwissenschaft, die sich mit der Struktur von Kristallen beschäftigt. Deren grundlegende und charakteristische Eigenschaft ist die Periodizität ihres dreidimensionalen Aufbaus. So kann ein Einkristall vollständig beschrieben werden durch seine *Elementarzelle* und deren Wiederholung entlang eines *Translationsgitters*.

Bei der Betrachtung des Verhaltens von Grenzflächen ist der dreidimensionale Rumpf des untersuchten Materials meist von weit geringerem Interesse als die zweidimensionale Oberfläche, welche direkt mit einer anderen Phase in Kontakt steht. In der Mitte des letzten Jahrhunderts wurde mit dem wachsenden Interesse an der Oberflächenchemie und -physik eine zweidimensionale Kristallographie entwickelt [Lit. 22] [Lit. 23].

Periodische Oberflächenstrukturen können über zwei *Translationsvektoren*  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  beschrieben werden, deren Beträge  $|\vec{a}|$  und  $|\vec{b}|$  die Größe der Einheitszelle festlegen:

$$\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} \qquad \text{Formel 3-1}$$

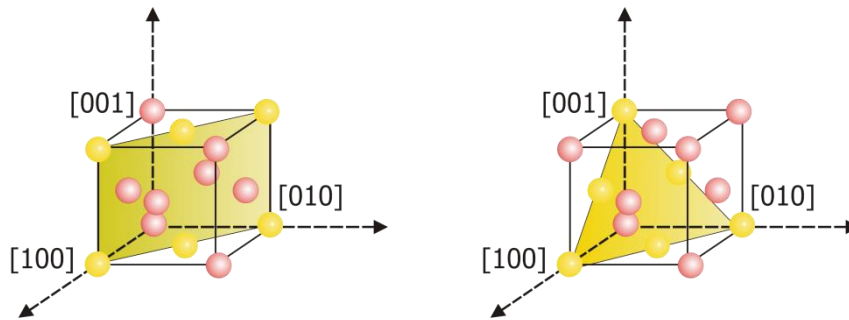
Im Unterschied zu den 14 *Bravais-Gittern* von Kristallen<sup>9</sup> wird bei Oberflächen von *Bravais-Netzen* gesprochen. Von diesen gibt es fünf: hexagonal, quadratisch, rechteckig primitiv, rhombisch und schiefwinklig. Diese Bravais-Gitter und -Netze sind eigentlich rein mathematische Begriffe, welche den Kristallsystemen zugeordnet werden. Kristallstrukturen mit demselben Kristallgitter aber mit unterschiedlichen Atomen in denselben

---

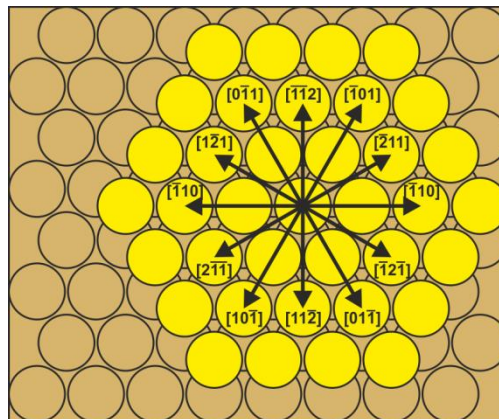
<sup>9</sup> Im Folgenden werden die üblichen Abkürzungen der relevanten Bravais-Gitter verwendet.  
cP: kubisch-primitiv, cF: kubisch-flächenzentriertes, cI: kubisch-innenzentriert,  
hP: hexagonal-primitiv.

Lagen, werden als ein Strukturtyp bezeichnet. In vielen Arbeiten werden diese mathematischen und kristallographischen Begriffe allerdings nicht streng getrennt.

Die Orientierung einer Oberfläche wird anhand der 3D-Kristallstruktur durch die Miller Indices definiert: Gittervektoren werden durch drei (fcc, bcc, Diamant) oder vier (hcp) rationale Zahlen  $h, k, l$  ( $i$ ) eindeutig festgelegt als  $[hkl(i)]$ .



**Abb. 3.1:**  $(110)$  und  $(111)$  Flächen eines kubisch flächenzentrierten Metalls, eingezeichnet in die Einheitszelle mit Angabe der Einheitsvektoren  $[001]$ ,  $[010]$  und  $[100]$ .



**Abb. 3.2:** Kristallographische Richtungen auf der  $(111)$ -Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Metalls.

Ebenen in einem Kristall werden durch die flächennormalen *Gittervektoren* definiert (wie in Abb. 3.1 am Beispiel eines Materials mit kubisch flächenzentrierter Einheitszelle). In runden Klammern geschrieben bezeichnet  $(hkl)$  eine spezifische Ebene und  $\{hkl\}$  alle symmetrisch äquivalenten Ebenen. Für Oberflächen werden gelegentlich auch zweidimensionale Schreibweisen mit zwei Indices verwendet (wie z.B.  $[01]$ ). Die kristallographischen Richtungen auf der  $(111)$ -Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalles sind in Abb. 3.2 gezeigt.

Zur Beschreibung von *Überstrukturen* [Lit. 24] auf Oberflächen, welche von der einer parallelen Kristallschnittfläche durch den Rumpf abweichen, können zwei Notationen verwendet werden: die *Wood Notation* und die *Matrix Notation*.

### 3.1.2 Die Wood-Notation

Vorgestellt von E. A. Wood im Jahre 1964 beschreibt diese Notation die Oberflächenorientierung des Substrates  $S(hkl)$  durch das Verhältnis der Basisvektoren des Substrats  $(\vec{a}_s, \vec{b}_s)$  und der Basisvektoren der Überstruktur  $(\vec{a}_{\bar{u}}, \vec{b}_{\bar{u}})$  gemäß:

$$|\vec{a}_{\bar{u}}| = m|\vec{a}_s| \quad \text{Formel 3-2}$$

$$|\vec{b}_{\bar{u}}| = n|\vec{b}_s| \quad \text{Formel 3-3}$$

Eine mögliche Rotation  $R$  von Oberflächen- zu Volumengitter wird beschrieben über einen Winkel  $\varphi$ , so dass sich folgende Notation für Oberflächenstrukturen ergibt:

$$S(hkl) - i \left( \frac{\vec{a}_{\bar{u}}}{\vec{a}_s} \times \frac{\vec{b}_{\bar{u}}}{\vec{b}_s} \right) R\varphi - \eta A \quad \text{Formel 3-4}$$

mit  $i$  als Index zur Unterscheidung primitiver (p) oder zentrierter Einheitszellen (c) und  $\eta$  für die Anzahl der Teilchen des Adsorbates A pro Einheitszelle.

Folgende vereinfachende Schreibweise kann verwendet werden:

$$S(hkl)(m \times n) - R\varphi \quad \text{Formel 3-5}$$

Die Wood-Notation kann mathematisch streng genommen nur verwendet werden, wenn zwischen den Basisvektoren von Substrat und Überstruktur jeweils identische Winkel zu finden sind. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Matrix-Notation vorzuziehen.

### 3.1.3 Die Matrix-Notation

Vorgestellt von Park und Madden im Jahre 1968, wird bei dieser Notation eine *Transformationsmatrix*  $G$  verwendet, um die Basisvektoren von Substrat und Überstruktur in Verbindung zu setzen:

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \quad \text{Formel 3-6}$$

$$\vec{a}_{\bar{u}} = G_{11}\vec{a}_s + G_{12}\vec{b}_s \quad \text{Formel 3-7}$$

$$\vec{b}_{\bar{u}} = G_{21}\vec{a}_s + G_{22}\vec{b}_s \quad \text{Formel 3-8}$$

Es ergibt sich folgende Notation für Oberflächenstrukturen:

$$S(hkl) - \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} - \eta A \quad \text{Formel 3-9}$$

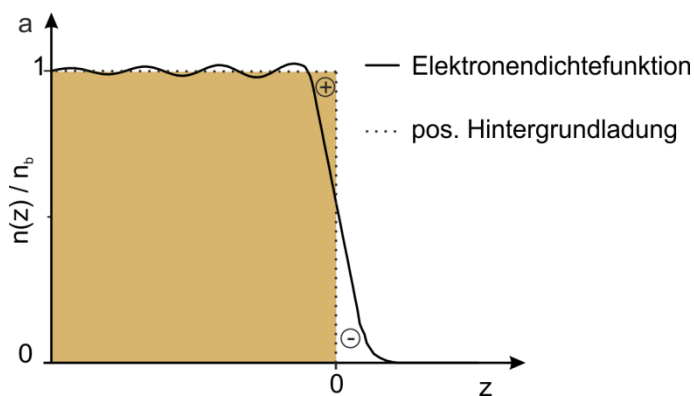
- Sind alle Matrixkomponenten ganzzahlig, so ist die Überstruktur kommensurabel zur Substratstruktur.
- Ist mindestens eine Matrixkomponente eine rationale Zahle (ein Bruch ganzer Zahlen), so liegt eine höherkommensurable Struktur vor.
- Sollte mindestens eine Matrixkomponente eine irrationale Zahl sein, so ist die Überstruktur inkommensurabel.

In vielen Fällen des praktischen Arbeitens ist eine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen inkommensurablen und höherkommensurablen Strukturen nicht möglich. Dies liegt zum einen an den verwendeten Oberflächen, welche immer Stufenkanten und Defekte aufweisen. Zum anderen kann im Rahmen der Messungenauigkeit oft eine genaue Festlegung nicht möglich sein.

### 3.1.4 Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche

Alle Modelle der fest/flüssig Grenzfläche beschreiben hauptsächlich den Zustand des Elektrolyten in der elektrolytischen Doppelschicht an der Elektrode und vereinfachen letztere möglichst weit. Im Vergleich zum Rumpf sind aber auch die Eigenschaften einer Metalloberfläche deutlich unterschiedlich, sowohl elektronisch als auch strukturell. Eine einfache Theorie zur Beschreibung von Rumpf und Oberfläche eines Metalls ist das *Jellium-Modell*<sup>10</sup>. Eine komplexere und realitätsnähere Theorie baut auf dem Konzept der *Wigner-Seitz-Zellen* auf. Beide Modelle werden hier kurz ausgeführt.

Das Jellium-Modell [Lit. 25] zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Oberflächen geht von einer gleichmäßigen Verteilung (Jellium) der positiven Ladungsdichte der Atomrümpfe aus, innerhalb dessen Potential sich die Valenzelektronen frei bewegen. Die Metalloberfläche stellt die Jellium Kante dar, hier bricht die positive Ladungsdichte schlagartig ab, die Elektronendichte jedoch nicht [Lit. 26]. Stattdessen oszilliert die Elektronendichte nahe der Oberfläche (*Friedel Oszillationen*) und fällt außerhalb exponentiell ab (siehe Abb. 3.3). Dieses Verhalten führt an Oberflächen zu einem Oberflächendipolmoment, mit einem positiven Ladungsüberschuss an der Innenseite der Festkörperoberfläche und einem negativen Ladungsüberschuss außerhalb [Lit. 27] [Lit. 28].

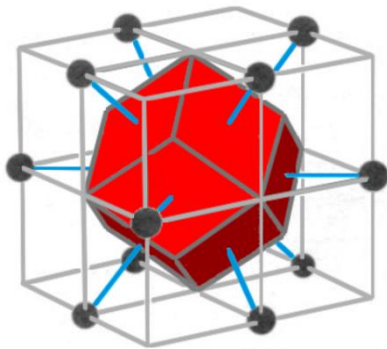


**Abb. 3.3:** Jellium Modell mit Jellium Kante mit  $n(z)/n_0$ : Ladungsdichte an der Oberfläche. Die positive Ladungsdichte bricht abrupt ab, die negative klingt exponentiell ab.

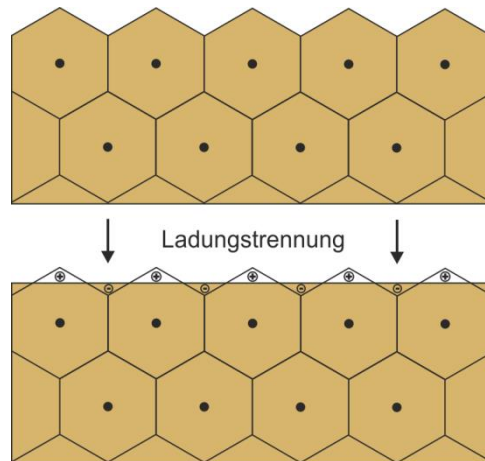
Ein komplizierteres aber realitätsnäheres Modell der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers gelingt über die Wigner-Seitz-Zellen, eine spezielle primitive Elementarzelle

<sup>10</sup> Jellium, abgeleitet von *positive jelly*, engl. für Gallert oder Gelee, auch genannt *homogenes Elektronengas* (HEG).

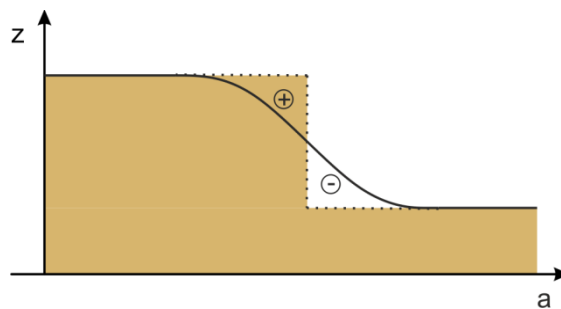
mit nur einem Gitteratom in ihrem Zentrum. Es handelt sich um einen Polyeder welcher der *Brillouin-Zone* im reziproken Gitter entspricht. Die Konstruktion erfolgt durch die Normalebenen durch die Mittelpunkte der Verbindungsstrecken zu den benachbarten Gitterpunkten. So wird ein Volumen erhalten, in dem jede Koordinate dem mittleren Gitterpunkt näher ist als den benachbarten Gitterpunkten. Im Fall des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters der im Folgenden verwendeten Metalle ist die Wigner-Seitz-Zelle ein Dodekaeder (siehe Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls.



**Abb. 3.5:** Smoluchowski-Dipolmoment einer Oberfläche aufgrund der terminalen Wigner-Seitz-Zellen.



**Abb. 3.6:** Smoluchowski-Effekt der Ladungsumverteilung an einer Stufenkante mit Ausbildung eines Dipolmomentes.

Im Inneren des Festkörpers ist die Verteilung der Ladung für alle Wigner-Seitz-Zellen identisch. Jede einzelne dieser Zellen ist für sich genommen neutral. Durch das Fehlen von Nachbaratomen an der Metalloberfläche ragen die Wigner-Seitz-Zellen aus dieser heraus (Abb. 3.5) und verursachen eine *Korrugation*<sup>11</sup>. Dies hätte eine energetisch ungünstige Umverteilung der Ladung auf der Außenseite zu Folge, welche durch eine late-

<sup>11</sup> *Korrugation*: Die strukturell bedingte Rauheit einer Oberfläche auf molekularer oder atomarer Ebene. Begrifflich abgegrenzt von einer zufälligen und ungeordneten Rauheit der Oberfläche.

rale Umverteilung der Ladungsdichte an der Oberfläche von den Korrugationsmaxima in die Korrugationsminima aufgehoben wird (gezeigt in Abb. 3.5). Auch in diesem Modell kommt es so zu einer Ladungstrennung an der Oberfläche. Hieraus ergibt sich ein Oberflächendipolmoment, welches aber dem des Jellium-Modells entgegengerichtet ist.

Der *Smoluchowski-Effekt* führt durch die Umverteilung von Ladungsdichte auch an Stufenkanten zu einem lokalen Dipolmoment [Lit. 29] [Lit. 30].

## 3.2 Elektrochemie

Unter *Elektrochemie* versteht man die Wissenschaft der chemischen Reaktionen, welche unter Zuführung oder Abgabe von Elektronen an das System stattfinden. Von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis dieses Berührungspunktes von Physik und Chemie ist die Beobachtung der Wechselwirkungen zwischen dem den Strom leitenden Elektrolyten und den Strom liefernden Elektroden. An der fest/flüssig Grenzfläche zwischen diesen beiden Phasen finden vielfältige für Forschung und Technik interessante Prozesse statt, wie zum Beispiel Korrosion und Passivierung, Elektrokatalyse, Abscheidungsreaktionen wie der Kupfer-Damascene-Prozess<sup>12</sup> und das Wachstum dünner Filme.

Dieses Kapitel führt in die Zyklische Voltammetrie ein, eine wichtige Methode zur elektrochemischen Analyse. Alle in den späteren Teilen gezeigten Experimente waren nur durch Präparation mittels der *Zyklischen Voltammetrie* durchführbar. Dies schließt die Experimente im Vakuum ein, da die Präparation der Proben nasschemisch erfolgte. Des Weiteren stellt es die geläufigen Strukturmodelle für Metall/Elektrolyt Grenzflächen vor, in ansteigender Komplexität.

### 3.2.1 Zyklische Voltammetrie – CV

Die zyklische Voltammetrie (oder Cyclovoltammetry, Abk.: CV), auch Dreiecksspannungs-Methode genannt, ist ein potentiodynamisches analytisches Verfahren. Es kann schnell qualitative und quantitative Informationen zu verschiedenen Elektrodenprozessen liefern. Deshalb ist es oft das als erstes durchgeführte Experiment.

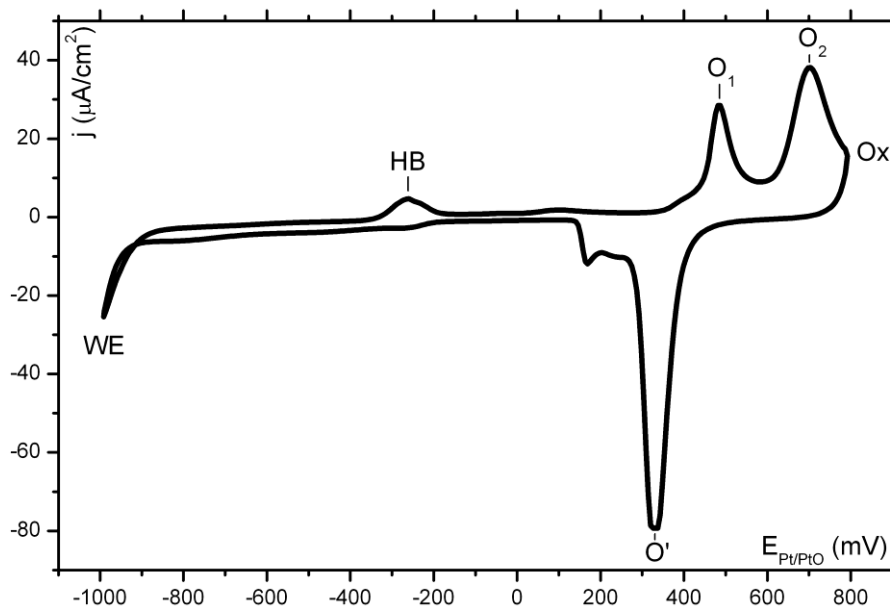
Aufgetragen wird dabei der durch die Arbeitselektrode fließende Strom als Funktion einer angelegten Dreiecksspannung, erzeugt durch einen Potentiostaten (Abb. 3.8). Ein Messzyklus umfasst hierbei einen Hin- und Rückweg zwischen den Umkehrpotentialen. In wässriger Lösung wird der Messbereich am kathodischen Ende meist von der Wasserstoffentwicklung und am anodischen Limit von der Sauerstoffentwicklung eingeschränkt. Diese können durch Reduktion oder Oxidation Adsorbate angreifen und von der Oberfläche entfernen. [Lit. 31]

---

<sup>12</sup> Der Damascene-Prozess ist eine Methode aus der Halbleitertechnik. Er wird industriell hauptsächlich zur Produktion von integrierten Schaltkreisen verwendet.



Die *Vorschubgeschwindigkeit* der Dreiecksspannung kann von  $1 \text{ mVs}^{-1}$  bis zu  $10^3 \text{ mVs}^{-1}$  reichen. Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit können kinetische und thermodynamische Daten erhalten werden. Üblich sind Geschwindigkeiten von  $30 \text{ mVs}^{-1}$ , um mit der Methode quasistationär zu arbeiten. Bei Änderungen eines Messparameters wie der Spannung braucht ein elektrochemisches System immer eine bestimmte Zeit, um in einen stationären Zustand zu gelangen. Bei einer hinreichend langsamen Änderung von Messparametern kann bei der zyklischen Voltammetrie während der Messung von stationären Verhältnissen an der Probe ausgegangen werden. Unter dieser Voraussetzung ist die Methode quasistationär. [Lit. 31]



**Abb. 3.7:** Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in  $10 \text{ mM HClO}_4$  bei  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ , WE: Wasserstoffentwicklung, Ox: Sauerstoffentwicklung; zur Erläuterung der Peaks HB,  $O_1$ ,  $O_2$  und  $O'$  siehe Abb. 6.1.

Wenn an der Oberfläche ausschließlich die Wasserstoff- und die Sauerstoffentwicklung als elektrochemische Prozesse auftreten, so spricht man für die erhaltene Strom-Spannungs-Kurve von einem *Deckschichtdiagramm*. Enthält ein Elektrolyt elektrochemisch aktive Stoffe, so werden deren Strom-Spannungs-Kurven dem Deckschichtdiagramm überlagert. In Abb. 3.7 ist beispielhaft ein Deckschichtdiagramm von Perchlorsäure für eine Au(111)-Elektrode gezeigt, in dem die Stromwellen  $O_1$ ,  $O_2$  und  $O'$  den Reaktionen von Sauerstoff zuzuordnen sind.

Man bedient sich eines *Dreielektrodenanordnung* genannten Messaufbaus, bestehend aus einer Arbeitselektrode (der Probe), Gegenelektrode und Referenzelektrode (gezeigt in Abb. 3.8). Mit dieser Konfiguration kann vermieden werden, neben dem Abfall des Potentials zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten auch den Potentialabfall an der Gegenelektrode zu messen.

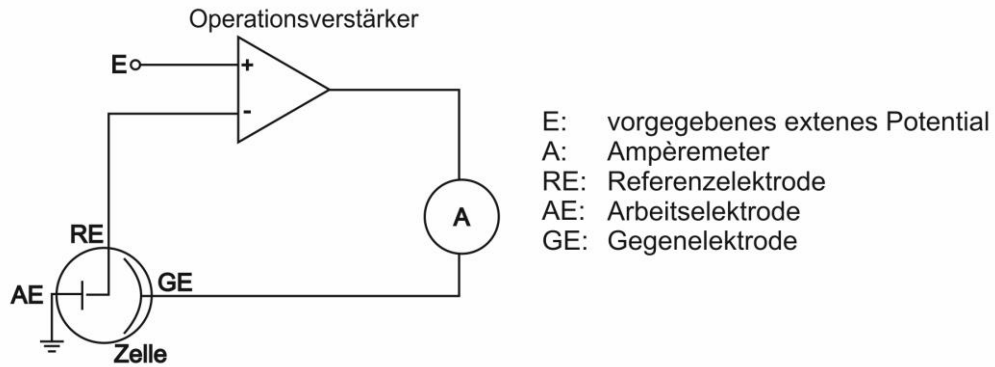


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau der Dreielektrodenanordnung.

### 3.3 Die elektrochemische Doppelschicht

#### 3.3.1 Das Helmholtz Modell

An der Grenzfläche zweier Phasen unterschiedlichen Potentials bildet sich durch Ladungstrennung eine Ladungsdoppelschicht aus. Im Fall eines flüssigen Elektrolyten und eines elektrisch leitenden Festkörpers wird diese als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet, bei der sich wie in einem Kondensator zwei Ladungsschichten gegenüberstehen, welche entgegengesetzte Vorzeichen tragen. Eine positiv geladene Elektrode zum Beispiel zieht negativ geladene Anionen an, welche sich folglich in der Nähe der Oberfläche in einer erhöhten Konzentration anreichern bis ihre Überschussladung  $q_{\text{exc}}$  die Gesamtladung ausgleicht nach  $q_a + q_{\text{exc}} = 0$ . Durch eine Änderung des angelegten Potentials wird die Oberflächenladung der Elektrode verändert, was die Doppelschicht beeinflusst. Das *Nullladungspotential* ist das Potential der Elektrode, bei dem sich keine freie Überschussladung in Form von Ionen vor der Oberfläche befindet.

Die wichtigste Eigenschaft der Doppelschicht ist, dass sie das elektrische Potential in der Nähe der Elektrode beeinflusst. Die Abweichung der lokalen Konzentrationen an der Elektrode deutet darauf hin, dass es nicht sinnvoll ist, die Eigenschaften der Lösung zur Grundlage der thermodynamischen Beschreibung der Grenzfläche zu machen. Dies ist einer der Gründe, warum Messungen in der dynamischen Elektrochemie meist in Anwesenheit eines großen Überschusses eines Hilfselektrolyten durchgeführt werden.

Zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht wurden verschiedene Modelle entwickelt, deren Theorien hier einführend beschrieben werden<sup>13</sup>. Diese Modelle bauen gedanklich aufeinander auf. Sie werden hier in der historischen Reihenfolge präsentiert.

<sup>13</sup> Ausführlichere Behandlungen dieser Modelle finden sich beispielsweise in den Literaturstellen [Lit. 33] und [Lit. 31].

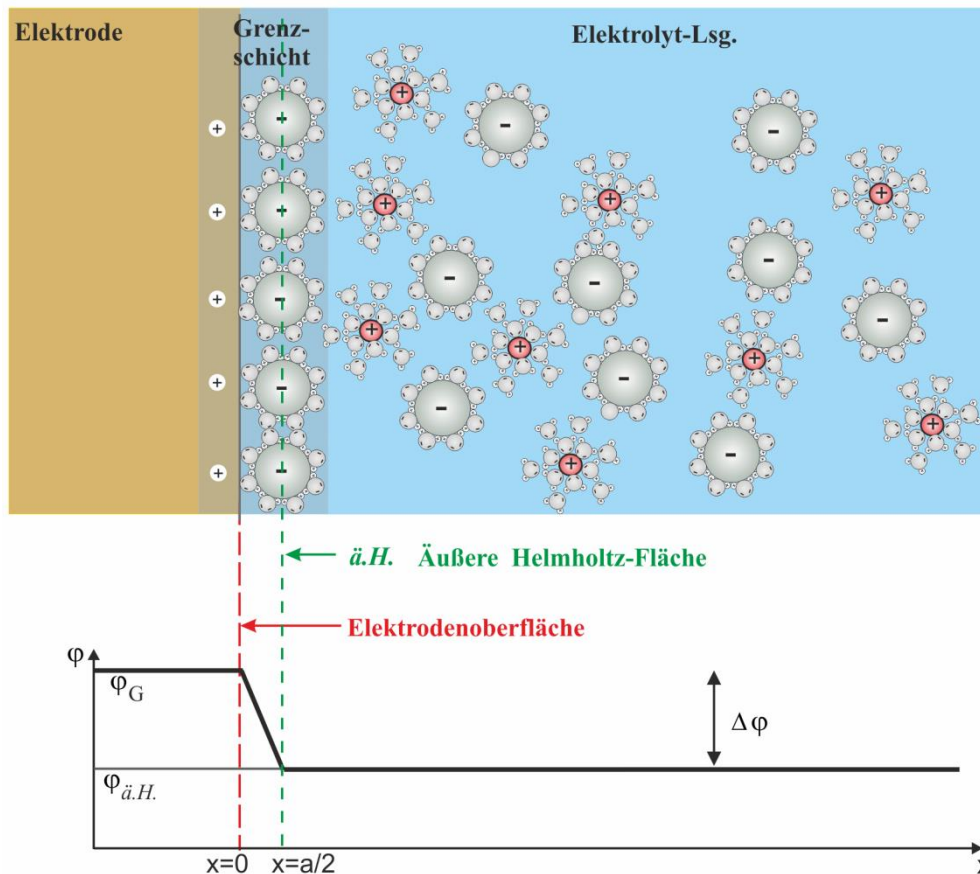


Abb. 3.9: Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz.

Das einfachste Modell der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt nach Helmholtz von 1879 [Lit. 32] nimmt an, dass sich die solvatisierten Ionen entlang der Oberfläche aufreihen, aber die Moleküle durch ihre Solvathülle in einer bestimmten Entfernung von ihr gehalten werden. Die Lage dieser Ionenschicht, als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet, wird mit der Ebene gleichgesetzt, die durch die Rumpfe der solvatisierten Ionen verläuft (Abb. 3.9). Somit ergibt sich eine Distanz von  $d = a/2$  zwischen den Kondensatorplatten, wobei  $a$  der Durchmesser der solvatisierten Anionen ist. Der Potentialabfall  $\varphi(x)$  in der Grenzfläche mit der Entfernung  $x$  von der Elektrode ergibt sich aus der Lösung der Poisson-Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad \text{Formel 3-10}$$

Dabei ist  $\rho(x)$  die Ladungsdichte,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante von Wasser und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Als Lösung der Gleichung ergibt sich:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \text{const} \quad \text{Formel 3-11}$$

Das Potential fällt also linear mit dem Abstand der Anionen-Rumpfe zur Elektrode ab, und erreicht bei  $x = a/2$  an der äußeren Helmholtzfläche das Potential der Lösung, wie in Abb. 3.9 gezeigt. Das Helmholtz-Modell vernachlässigt die Effekte der thermischen Be-

wegung der Ionen, die der starren Anordnung der Ladungsschichten entgegenwirkt. Das Modell beruht allein auf der Betrachtung der elektrostatischen Kräfte.

### 3.3.2 Das Gouy-Chapman Modell

Der Effekt der thermischen Bewegung wird im Gouy-Chapman-Modell der diffusen Doppelschicht berücksichtigt. Gouy und Chapman entwickelten dieses kompliziertere Modell unabhängig voneinander in den Jahren 1910 bis 1917 [Lit. 34]. Die Ionen werden als Punktladungen betrachtet und sind diffus im Raum verteilt. Dies stellt aber auch eine wesentliche Unzulänglichkeit des Modells dar, denn die Punktladungen können der Oberfläche beliebig nahe kommen, was für reale Teilchen unmöglich ist. Als Lösung der Poisson-Gleichung ergibt sich in diesem Fall:

$$\varphi(x) = \varphi_0 \cdot e^{-\kappa x} \quad \text{Formel 3-12}$$

Dabei ist  $\kappa$  die inverse Debye-Länge<sup>14</sup>:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 z^2 e_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k T}} \quad \text{Formel 3-13}$$

Hierbei ist  $z$  die Ionenwertigkeit,  $e_0$  die Elementarladung und  $n_0$  die Ionenkonzentration.

Es ergibt sich ein exponentieller Abfall des Potentials und der Raumladungsdichte als Funktion der Entfernung zur Elektrode. Eine Erhöhung der Ionenkonzentration führt zu einem steileren Abfall und somit zu einer kürzeren Debye-Länge.

### 3.3.3 Das Gouy-Chapman-Stern-Graham Modell

Weder das Helmholtz- noch das Gouy-Chapman-Modell beschreiben die wahre Struktur der elektrischen Doppelschicht exakt. Das erste überschätzt die Festigkeit der Schicht, letzteres unterschätzt ihre innere Struktur. Kombiniert und ergänzt werden beide Ansätze im Gouy-Chapman-Stern-Graham Modell (Abb. 3.10) [Lit. 36]. In diesem sind die realistischen Ionen der Stern-Schicht direkt an der Elektrode gebunden, während die Ionen außerhalb dieser Schicht in der Art des Gouy-Chapman-Modells verteilt sind.

Die Stern-Schicht lässt sich aufteilen in zwei Unterschichten, die durch die innere beziehungsweise die äußere Helmholtzfläche begrenzt werden. Die äußere Helmholtzfläche enthält solvatisierte Ionen, man spricht von *nichtspezifischer Adsorption*. Die innere Helmholtzfläche besteht aus Ionen, welche ihre Solvathülle teilweise oder ganz abgestreift haben und ionisch oder kovalent an die Elektrodenoberfläche gebunden sind, welches *spezifische Adsorption* genannt wird.

Die elektrochemische Doppelschicht setzt sich folglich aus einem starren Teil mit linearen Potentialabfällen und einem diffusen Teil mit exponentiellem Potentialabfall zusam-

<sup>14</sup> Die Debye-Hückel-Theorie beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung von Ionen in Elektrolytlösungen [Lit. 35].

men (Abb. 3.10). Die Gesamtkapazität  $C_{ges}$  berechnet sich nach dem in Formel 3-14 gezeigten Zusammenhang:

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{H_i}} + \frac{1}{C_{H_a}} + \frac{1}{C_{diffus}} \quad \text{Formel 3-14}$$

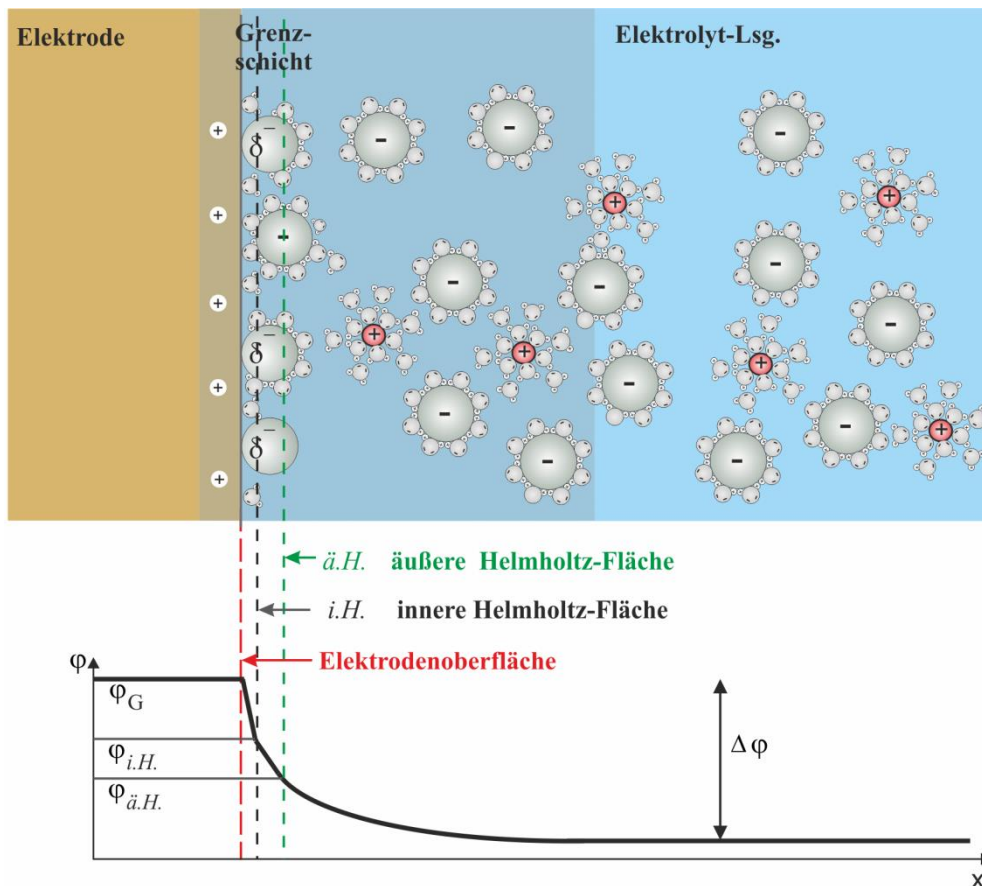
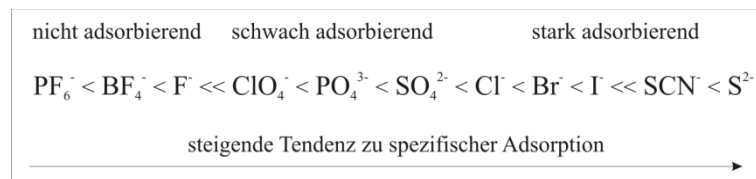


Abb. 3.10: Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Gouy-Chapman-Stern-Graham.

### 3.3.4 Spezifische Adsorption von Anionen an Elektrodenoberflächen

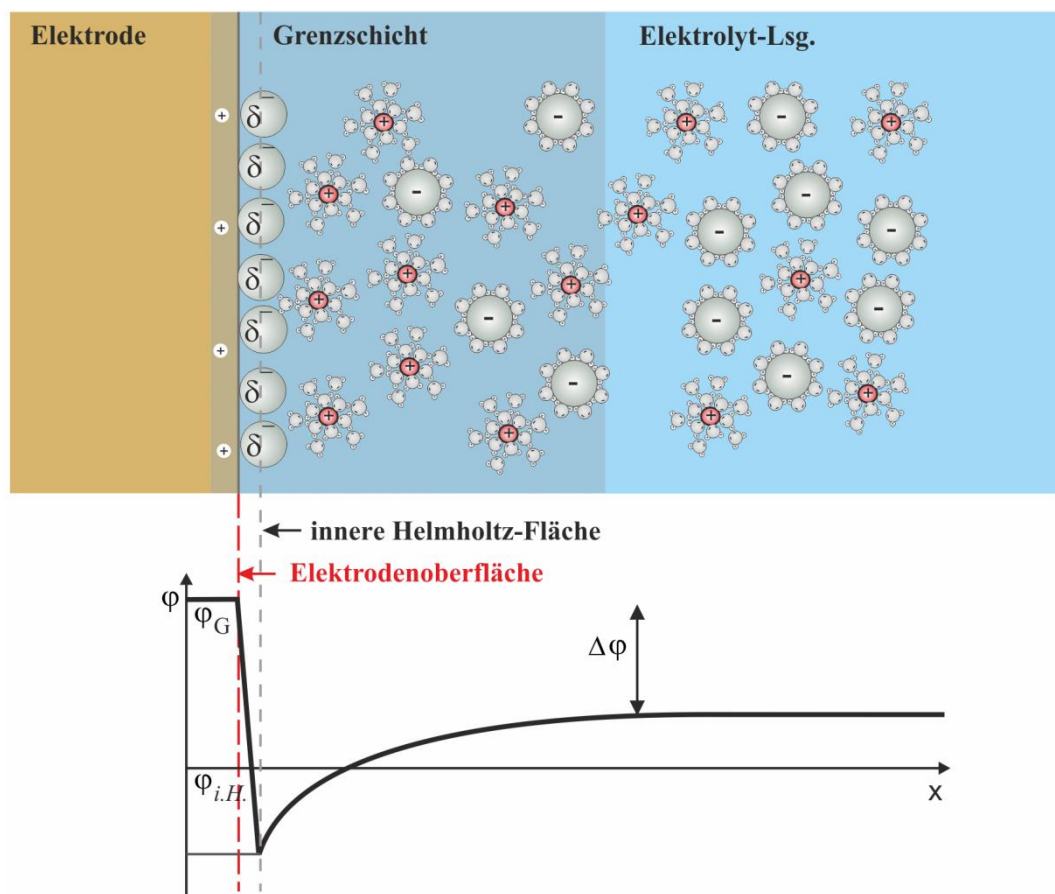
Neben der elektrostatischen Wechselwirkung (Physisorption) zwischen den hydratisierten Ionen im Elektrolyten und der geladenen Oberfläche der Elektrode ist, wie im Gouy-Chapman-Stern-Graham Modell beschrieben, auch eine chemische Wechselwirkung (Chemisorption), d. h. spezifische Adsorption, möglich. Die Anionen verlieren ihre Solvathülle und adsorbieren direkt auf der Oberfläche der Elektrode. Folglich ist für diesen Prozess die Solvatationsenthalpie zur Entfernung der Solvathülle aufzubringen, welches eine Energiebarriere darstellt. Die Solvatationsenthalpie ist proportional zur Ladung und umgekehrt proportional zur Größe eines Teilchens, das heißt insgesamt proportional zu dessen Ladungsdichte. Folglich ist spezifische Adsorption für Anionen wahrscheinlicher, da ihre Ladungsdichte geringer ist als die von Kationen. Große Anionen neigen eher zur

spezifischen Adsorption als kleine. Die folgende steigende Tendenz kann beobachtet werden (Darstellung nach [Lit. 37]):



Die spezifische Adsorption von Anionen an einer Oberfläche führt oft zu einem Ladungstransfer. Dies reduziert den anionischen Charakter und senkt die elektrostatische Abstoßung zwischen den adsorbierten Teilchen. Dies führt zu einer dichteren Packung, also einer höheren Konzentration von Anionen an der Oberfläche (Abb. 3.11).

Im Falle starker Anionenadsorption schirmen die Anionen die Ladung der Elektrode ab oder überkompensieren diese sogar. Kationen werden dann elektrostatisch in der Nähe der Oberfläche angereichert, der so genannte Frumkin-Effekt. Reaktionen von Kationen werden in diesem Bereich folglich begünstigt.



**Abb. 3.11:** Starke Spezifische Adsorption von Anionen an einer Metalloberfläche.

Die spezifisch adsorbierten Anionen bilden kondensierte, lateral geordnete und unbewegliche Schichten, welche mittels EC-STM abgebildet werden können.

Eine solche starre Anionen-Schicht kann als Templat für die Immobilisierung organischer Moleküle verwendet werden, besonders wenn diese als positiv geladene Kationen vorliegen. Der in Abb. 3.11 gezeigte Potentialverlauf erklärt die elektrostatische Anziehung zwischen Kationen und einer mit Anionen modifizierten Oberfläche. Dieser Effekt ist die Grundlage der in Teil III beschriebenen Experimente.

### **3.4 Reaktionen an der fest/flüssig Grenzfläche**

An der fest/flüssig Grenzfläche kann eine Vielzahl chemischer Reaktionen stattfinden. Von besonderer Bedeutung sind für diese Arbeit die elektrochemischen Prozesse als Folge der Wechselwirkung von Elektroden mit sauren Elektrolyten sowie die Adsorption und Redoxchemie von Porphyrinmolekülen an diesen Oberflächen.

#### **3.4.1 Adsorption und Desorption**

Als Adsorption bezeichnet man die Anreicherung von Teilchen an der Oberfläche eines Festkörpers. Der umgekehrte Prozess der Desorption bezeichnet das Entfernen von Teilchen von einer Oberfläche. Beide sind grundlegend aber auch abzugrenzen von der Absorption, bei der Teilchen in den Rumpf des Festkörpers eindringen. Der Oberbegriff der Sorption erfasst alle Vorgänge, welche die Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder zwischen zwei Phasen betrifft.

Alle diese Prozesse sind weit verbreitet und treten in der Natur an Grenzflächen zu Luft oder Flüssigkeiten praktisch immer auf. Tatsächlich sind experimentell Ultrahochvakuum-Bedingungen nötig, um über einen aussagekräftigen Zeitraum an adsorbatfreien Festkörper-Oberflächen arbeiten zu können. Realistischer und in hochreinen Elektrolyten qualitativ vergleichbar sind Untersuchungen an fest/flüssig Grenzflächen. Das Kapitel 3.3 hat Modelle der Adsorption an einer fest/flüssig Grenzfläche bereits dargelegt.

Für die Adsorption können zwei Grenzfälle nach der Art und damit auch Stärke der Bindung unterschieden werden: bei Anhaftung über physikalische Kräfte spricht man von Physisorption, bei chemischen Bindungen von Chemisorption. Insgesamt kann eine Fülle möglicher Wechselwirkungen auftreten wie London-Kräfte, elektrostatische und Dipolwechselwirkungen sowie kovalente Bindungen oder eine Mischung der genannten.

Die Physisorption ist eine Gleichgewichtsreaktion mit der Desorption; es findet ein Austausch der Adsorbatschicht mit dem restlichen System statt und die Bindung an die Oberfläche erfolgt über die van-der-Waals-Kräfte. Dies resultiert typischerweise in Bindungsenergien von 4 bis 80 kJ/mol. Bei der Chemisorption kommt es zu stärkeren Bindungen,

welche zu einer chemischen Veränderung von Adsorbat beziehungsweise Adsorbens führen. Die Bindungsenergien können durchaus 800 kJ/mol betragen.

Die Wechselwirkung von Edelmetalloberflächen mit Anionen kann sehr verschiedenartig sein, was exemplarisch an der Adsorption verschiedener Halogenide an Kupfer und Gold bewiesen werden kann. So ist die Wechselwirkung zwischen einer Kupfer-Oberfläche und Chlorid-Ionen hauptsächlich elektrostatisch, die zu Iodid-Ionen hingegen stärker kovalent. Hieraus können auf Oberflächenfacetten unterschiedliche 2D-Adsorbat-Strukturen resultieren: Chlorid adsorbiert auf Cu(100) mit einer quadratischen Struktur und kommensurabel in Muldenplätzen, Iodid hingegen in inkommensurablen Strukturen welche potentialabhängig Elektrokompression zeigen. Noch vielseitiger ist das Adsorptionsverhalten von Iodid auf der Au(111)-Facette eines Goldkristalles. Während Chlorid und Bromid ausschließlich kommensurable hexagonale Strukturen bilden, finden sich für Iodid auf der Au(111)-Oberfläche sowohl eine uniaxial inkommensurable als auch eine vollständig inkommensurable rotiert hexagonale Struktur.

Die Adsorption und Desorption an Elektroden in einem elektrochemischen System kann mittels zyklischer Voltammetrie charakterisiert werden [Lit. 38]. In einem Strom-Spannungs-Diagramm zeigen sich Änderungen in der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht und Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Elektrode in Form von Stromwellen oder -spitzen (siehe Abschnitt 3.2.1).

### 3.4.2 Korrosion und Passivierung

Die Veränderung eines Materials durch den Kontakt mit Stoffen in seiner Umgebung ist sowohl in der Natur als auch in Technik und Wissenschaft eine der häufigsten und bedeutendsten Reaktionen – wenn auch nicht immer eine gewollte. Bei der Arbeit mit Metallelektroden ist dies besonders die anodische Zersetzung des Metalls:



Diese kann je nach gewähltem System bei Kontakt des Metalls mit einem geeigneten Oxidationsmittel spontan erfolgen oder mittels elektrochemischer Potentialkontrolle durch Überschreitung des Nernst-Potentials erzwungen werden.

In einem Strom-Spannungs-Diagramm ist die anodische Korrosion durch ein starkes Ansteigen des Stroms gekennzeichnet, mit exponentieller Abhängigkeit vom Potential der Elektrode. Die zyklische Voltammetrie ist eine geeignete Methode zur Beobachtung solcher Zersetzungsprozesse. Über eine quantitative Bestimmung der geflossenen Ladungsmenge als Funktion des Potentialvorschubs ist damit die exakte Bestimmung der in Lösung gegangenen Stoffmenge möglich.

Eine Strategie zur Vermeidung von Korrosion ist die Passivierung, die gezielte Erzeugung einer inerten Schutzschicht an der Phasengrenzfläche. Diese schirmt effektiv den Rumpf des Materials von seiner Umgebung ab. Passivierungsschichten sind oft unlösliche Metalloxide oder Metallsalze. Ein im weiteren Verlauf dieser Arbeit wichtiges Beispiel ist die Passivierung von Wolfram in sauren wässrigen Lösungen durch eine WO<sub>3</sub>-Schicht.



Dieser Vorgang erlaubt die Verwendung von Wolfram-Spitzen in den folgenden Experimenten mittels Rastertunnelmikroskopie in fest/flüssig Systemen.

In einem zyklischen Voltammogramm wird zuerst ein steigender Strom während der Passivierungsreaktion detektiert:



Im Anschluss ist die Oberfläche idealerweise so inert, dass der Strom minimal bleibt bis auch die Passivierungsschicht angegriffen wird.

### 3.4.3 Wachstum dünner Filme

Auf Oberflächen können verschiedene Arten von Filmwachstum stattfinden. Der Wachstumsmodus solcher dünnen Filme wird gesteuert durch das Zusammenspiel von Kinetik und Thermodynamik.

Bei der thermodynamischen Kontrolle wird die Reaktion durch die relativen Energien der Komponenten zueinander bestimmt [Lit. 24]. Die generellen Wachstumsmodi können wie folgt unterschieden werden:

- Lage-für-Lage-, Franck-van-der-Merve-Wachstum: Die aufwachsenden Atome haben eine stärkere Bindung zum Substrat als zueinander. Dies resultiert in einem strikt zweidimensionalen Wachstum, bei dem eine Lage vollendet sein muss bevor eine weitere aufwächst.
- Insel-, Vollmer-Weber-Wachstum: Erfordert stärkere Bindung der Filmatome zueinander als zum Substrat. Es kommt zum Wachstum dreidimensionaler Cluster.
- Lage-plus-Insel-, Stranski-Krastanov-Wachstum: Ein Zwischenfall zu den beiden oberen Wachstumsmoden, nach dem Wachstum einer kompletten Monolage tritt Clusterwachstum auf.

Sollte das Filmwachstum kein Gleichgewichtsprozess sein, ist der Wachstumsprozess kinetisch kontrolliert. Möglich sind hier:

- Stepp-flow Wachstum.
- Schicht-für-Schicht Wachstum.
- Multilagenwachstum.

### 3.4.4 Unterpotentialabscheidung von Metallen - UPD

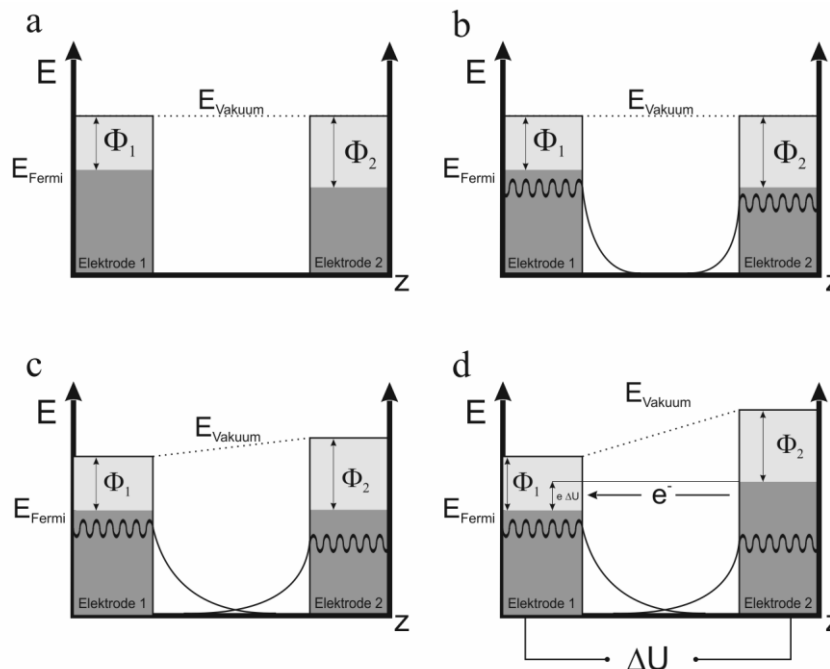
Ist die Bindung zum Substrat stärker als die der Adsorbatatome untereinander tritt bei elektrochemisch adsorbierenden Metallen Unterpotentialabscheidung auf. Dies bedeutet, dass deutlich vor dem Aufwachsen von Multilagen (Rumpfwachstum) beim entsprechenden Nernst-Potential erst eine Monolage (ML) auftritt.



Bei Anwesenheit von Anionen im Elektrolyten ist weiterhin eine Abscheidung von Submonolagen möglich, bei der eine zusätzliche Stabilisierung durch koadsorbierte Anionen erfolgt. Beispielhaft ist die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf einer Au(111)-Oberfläche, bei der zuerst eine 2/3 ML Kupfer mit einer 1/3 ML Sulfat koadsorbiert bevor sich bei einem noch niedrigeren Potential eine volle Monolage Kupfer unter Desorption des Sulfats ausbildet.

### 3.5 Das Rastertunnelmikroskop – STM

#### 3.5.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt



**Abb. 3.12:** Mögliche Verhältnisse der Fermi-Niveaus zueinander bei zwei Festkörpern. Bei a-c kein Tunnelstrom, bei d Tunnelstrom von Elektrode 2 zu Elektrode 1.

Der Tunneleffekt ist ein quantenmechanisches Phänomen. In der Theorie der Quantenmechanik werden Teilchen auch Welleneigenschaften zugeordnet, was zur Folge hat, dass ein Teilchen eine Energiebarriere energetisch nicht „übersteigen“ muss, sondern sie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit durchdringen kann. Die Barriere für den Elektronenfluss im Rastertunnelmikroskop stellt zum Beispiel das Vakuum zwischen Probe und Spitze dar, wie es in Abb. 3.12 gezeigt wird, wenn Elektrode 1/ Elektrode 2 für Probe/ Spitze stehen.

Wird der Abstand  $z$  auf wenige Angström verringert überlappen die Elektronenwellenfunktionen von Probe und Messspitze, und Elektronen können so trotzdem zwischen bei-

den übertreten. Die Amplitude der quantenmechanischen Wellenfunktion nimmt in der Barriere exponentiell ab gemäß:

$$\Psi(x) = \Psi(0) \cdot \exp\left(\frac{-\sqrt{2m(\Phi-E)} \cdot z}{\hbar}\right) \quad \text{Formel 3-18}$$

mit:

m:	Masse eines Elektrons
$\Phi$ :	mittlere Barrierenhöhe
E:	Energie eines Elektrons

Danach setzt sie sich mit verringerter Amplitude aber gleicher Frequenz fort. Folglich ergibt sich auch für die Wahrscheinlichkeit des Durchtunnelns und damit für die Stärke des Tunnelstroms eine große Abstandsabhängigkeit. Diese Wahrscheinlichkeit wird mit dem Transmissionskoeffizienten T angegeben, welcher sich berechnet aus:

$$T = \left| \frac{\text{Wahrscheinlichkeitsstrom}_{\text{einlaufend}}}{\text{Wahrscheinlichkeitsstrom}_{\text{auslaufend}}} \right| \quad \text{Formel 3-19}$$

Die Höhe  $\Phi$  und Breite  $z$  der Barriere bestimmen den vom Transmissionskoeffizienten angegebenen Wert. Die Voraussetzung für einen messbaren elektrischen Strom ist eine Potentialdifferenz zwischen Spitze und Oberfläche.

Diese wird hier erfüllt, indem die Fermi-Niveaus von Probe und Messspitze durch Anlegen einer Spannung (*Biasspannung*) gegeneinander verschoben werden (Abb. 3.1). So können Elektronen aus besetzten Zuständen der einen Elektrode in freie Zustände der anderen tunneln, was den Tunnelstrom  $I_T$  ergibt. Über die quantenmechanische Störungstheorie [Lit. 40] lässt sich der Tunnelstrom näherungsweise berechnen durch die Gleichung:

$$I_T \propto U \cdot e^{-2k(R+z)} \cdot \rho(E_F) \quad \text{Formel 3-20}$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \quad \text{Formel 3-21}$$

$I_T$ :	Tunnelstrom
U:	angelegte Tunnelspannung (Bias-Spannung)
R:	Radius der (als Kugel angenäherten) Metallspitze
z:	Abstand zwischen Probe und Spitze
k:	inverse Abklinglänge der Elektronenwellenfunktion im Vakuum
$\rho(E_F)$ :	lokale Elektronenzustandsdichte am Fermi-Niveau $E_F$ der Probe

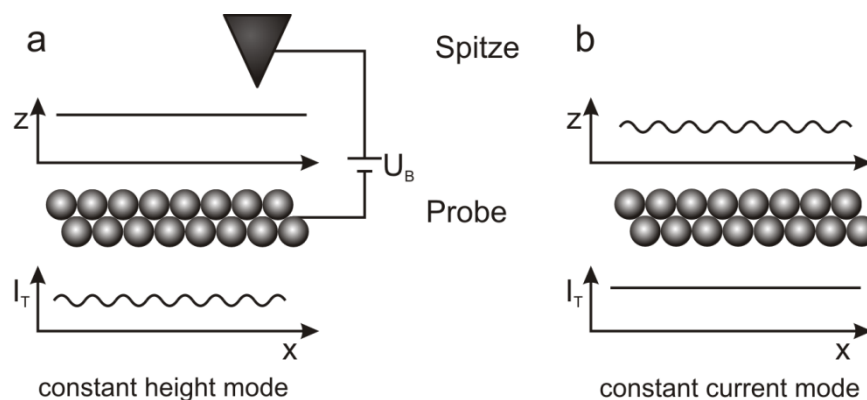
Das maximale Auflösungsvermögen einer Spitze ist:

$$L \propto \sqrt{R+z} \quad \text{Formel 3-22}$$

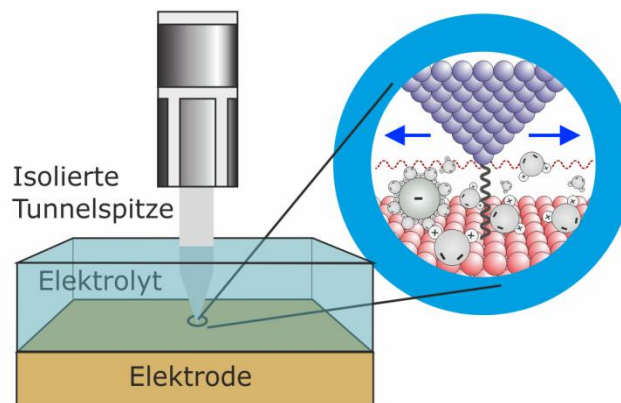
Hierbei ist L der Abstand zweier gerade noch separierbarer Punkte. Mit einer endlich großen Spitze sind also keine beliebig feinen Auflösungen möglich.

### 3.5.2 Arbeitsprinzip eines STMs

Das zentrale Messelement eines Rastertunnelmikroskops ist eine atomar feine Metallspitze, in unserem Fall aus einer Pt/Ir-Legierung oder Wolfram, mit der die zu untersuchende Oberfläche abgetastet wird. Die Spitze ist an einem piezoelektrischen Keramikelement befestigt. Dessen Länge und x,y-Ausrichtung variieren bei Anlegen einer Spannung, was das Abrastern der Probe mit atomarer Auflösung ermöglicht. Ein so genannter Röhren-Scanner ist in Abb. 3.14 gezeigt. Es sind zwei verschiedene Arbeitsmodi möglich: *constant height mode* und *constant current mode* (Abb. 3.13). Diese stellen Extremfälle dar, zwischen denen bei realen Messungen ein passender Kompromiss gewählt werden kann.



**Abb. 3.13:** Raster Modi: a) *constant height mode* b) *constant current mode*.



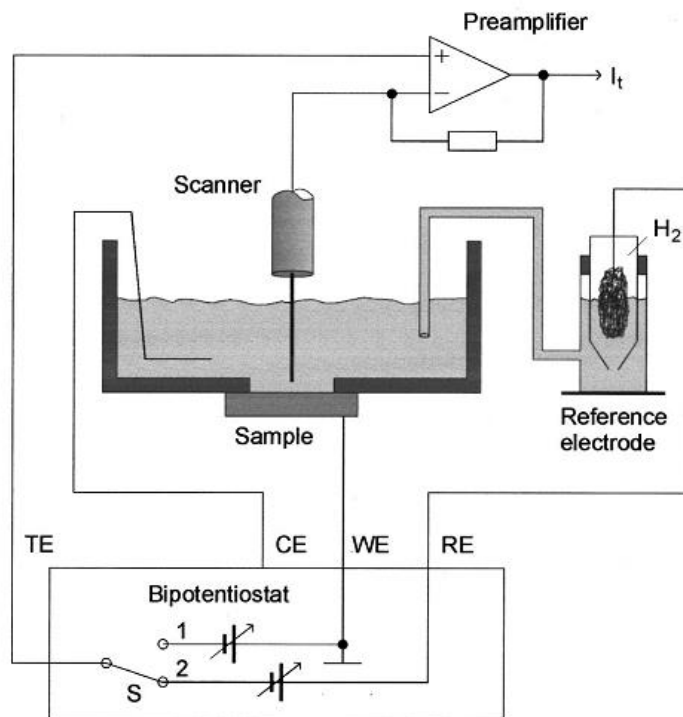
**Abb. 3.14:** Versuchsaufbau für Rastertunnelmikroskopie in einem flüssigen Medium mit einer isolierten Tunnelspitze an einem Röhren-Scanner. In atomarer Größenordnung im Detail gezeigt ist der Tunnelprozess (Abbildung nach einem Vorbild aus [Lit. 37]).

- Im *constant height mode* wird die z-Auslenkung konstant gehalten, nur die x- und y-Auslenkungen werden variiert. Unebenheiten der Probe bewirken eine Änderung des Abstandes zur Spitze, also auch eine Veränderung des Stroms. Aus dem

geflossenen Tunnelstrom ist nach Formel 3.20 der Tunnelweg berechenbar, woraus sich die Oberflächentopographie ableiten lässt. Diese Methode eignet sich praktisch nur für atomar glatte Oberflächen, da die Spitze durch Zusammenstoß mit einer zu hohen Unebenheit der Probe beim Rastern zerstört werden kann. Dafür erlaubt der Constant Height Mode ein sehr schnelles Abtasten der glatten Probe.

- Im *constant current mode* stellt ein Regelkreis den Abstand in z-Richtung ständig so nach, dass ein festgelegter Tunnelstrom fließt. Die Spitze folgt dabei Flächen konstanter Ladungsdichte der Probenoberfläche. Aus der z-Auslenkung des Piezos als Funktion der x,y-Position lässt sich die Topographie der Oberfläche ableiten. Durch diese Art der Regeltechnik ist es möglich, auch Proben mit sehr großer Korrigation (allerdings langsam) abzurastern.

### 3.5.3 Rastertunnelmikroskopie an fest-flüssig Grenzflächen



**Abb. 3.15:** Schema des Aufbaus der Vierelektrodenanordnung im EC-STM. Reproduziert aus [Lit. 45].

Der Tunnelprozess von Elektronen erfordert prinzipiell kein Vakuum zwischen den Elektroden. Er tritt bei jeder Art von Potentialbarriere auf. Messungen in Gasen oder in Flüssigkeiten sind folglich möglich, und es wurden erstmals in den 80er Jahren Experimente unter solchen Bedingungen durchgeführt [Lit. 42]. Diese führten zu der Entwicklung des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops (EC-STM) mit einer Vierelektrodenanordnung, welches *in-situ* STM-Untersuchungen an polarisierten Elektrodenoberflä-

chen ermöglicht [Lit. 43]. Der Versuchsaufbau erweitert die bereits in Kapitel 3.2.1 beschriebene Dreielektrodenanordnung um die Tunnelspitze als vierte Elektrode (siehe Abb. 3.15).

In wässrigen Lösungen wird ein Tunnelmechanismus diskutiert, bei dem die zwischen der Tunnelspitze und der Probe ausgerichteten Wassermoleküle in Form „molekularer Dräh- te“ beteiligt sind [Lit. 41] [Lit. 44].

## 3.6 Elektronenspektroskopie

Ergänzend zu den *in-situ* Arbeiten mit EC-STM Messungen wurden *ex-situ* Experimente mit Photoelektronenspektroskopie (PES)<sup>15</sup> durchgeführt. Diese liefert sowohl quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung einer Oberfläche als auch qualitative Informationen über die Oxidationszustände der einzelnen Elemente. Die hauptsächlich verwendete Methode ist die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, veraltet: ESCA<sup>16</sup>). Als Nebeneffekt dieser Methode konnten auch Auger-Elektronen-Spektren (AES) aufgenommen werden.

Alle in dieser Arbeit gezeigten PES-Messungen wurden beim Elektronen-Speicherring BESSY II durchgeführt. Mit der dort verfügbaren Hochbrillanz-Strahlungsquelle ist Synchrotron-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (S-XPS) möglich. Diese apparativ aufwendige Variante der XPS liefert besonders genaue Ergebnisse. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen von XPS allgemein und S-XPS im speziellen beschrieben. Auch die Methode AES wird kurz aufgeführt. Eine ausführliche Darstellung der PES, ihrer Anwendungen und Auswertung findet man in [Lit. 46]–[Lit. 49].

### 3.6.1 Theorie der Photoelektronenspektroskopie – PES

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem im Jahre 1887 von Heinrich Hertz [Lit. 50] und Wilhelm Hallwachs [Lit. 51] entdeckten äußeren photoelektrischen Effekt<sup>17</sup>, der Herauslösung von Elektronen aus Photokathoden - Metallen oder Halbleitern - durch Beschuss mit elektromagnetischer Strahlung. Hallwachs bemerkte, dass nicht die Intensität der Strahlung, sondern ihre Frequenz bestimmte, ob eine Emission von Elektronen auftritt oder nicht. Unterhalb einer Schwellenfrequenz tritt keine Emission auf. Der erste, welcher solche Versuche im Hochvakuum durchführte war Phillip Lenard. Durch seine Versuche zu Beginn des 20. Jahrhunderts zur Ablenkung der emittierten Ladungsträger konnten diese als Elektronen identifiziert werden [Lit. 52]. Die theoretische Erklärung des Phänomens gelang erst Albert Einstein [Lit. 53]. Aufbauend auf der Einführung des

<sup>15</sup> PES, engl. *photoelectron spectroscopy*, Überbegriff für *ultraviolet PES* (UPS) und XPS.

<sup>16</sup> ESCA, engl. *electron spectroscopy for chemical analysis*, Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse.

<sup>17</sup> Auch bezeichnet als Photoemission oder Hallwachs-Effekt.

Photons durch Max Planck postulierte Einstein die Energieerhaltung beim photoelektrischen Effekt. Für diese Arbeiten erhielt er den Nobelpreis<sup>18</sup> für Physik im Jahre 1921.

Die Energie  $E_{ph}$  von Photonen berechnet sich aus der Licht-Frequenz  $\nu$  multipliziert mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ :

$$E_{ph} = h \cdot \nu \quad \text{Formel 3-23}$$

Wird ein Photon ausreichend großer Energie  $E_{ph}$  einer Photokathode zugeführt, so emittiert diese ein Elektron. Dabei geht ein System mit  $N$  Elektronen mit einer Ausgangsenergie  $E_1(N)$  über in einen Endzustand  $E_2(N-1, k)$  mit einem Elektronenloch im Niveau  $k$  plus einem abgegebenen Photoelektron mit einer kinetischen Energie  $E_{kin}$ . Die Differenz der beiden Energien des Systems ist die Bindungsenergie  $E_B$ :

$$E_B^V = E_2(N-1, k) - E_1(N) \quad \text{Formel 3-24}$$

Weiter verlangt die Energieerhaltung, dass gilt:

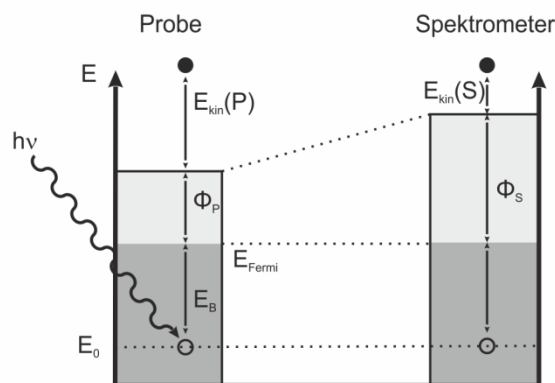
$$E_2(N-1, k) + E_{kin} = E_1(N) + h \cdot \nu \quad \text{Formel 3-25}$$

Die Formeln 3.24 und 3.25 ergeben zusammen:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_B^V \quad \text{Formel 3-26}$$

Wie bereits dargelegt muss es sich bei einer Photokathode um einen Leiter oder Halbleiter handeln. Ein experimentell leicht zugängliches Energieniveau ist für solche Systeme das Fermi-niveau. Mit Bezug auf dieses ergibt sich die Formel 3.27, welche zwingend auch die Austrittsarbeit  $\Phi$  enthält.

$$E_{kin,max} = h \cdot \nu - E_B^F - \phi \quad \text{Formel 3-27}$$



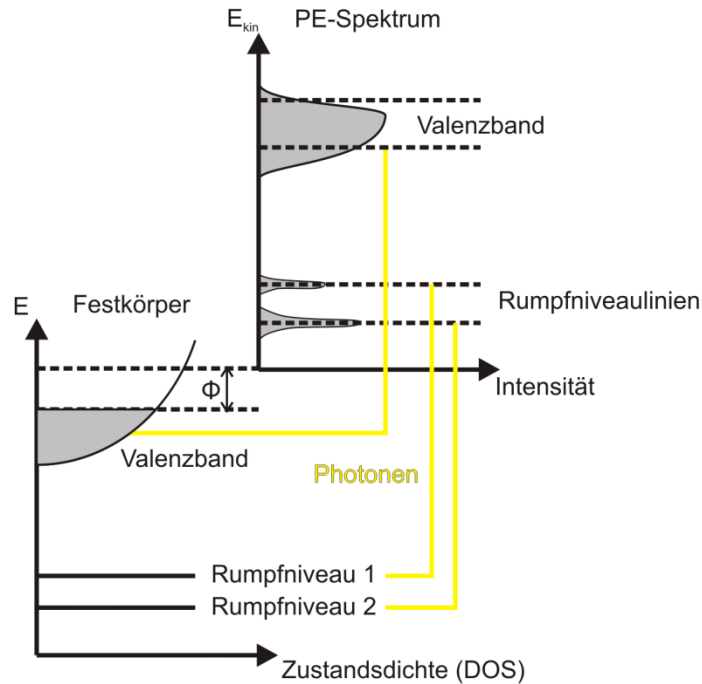
**Abb. 3.16:** Schematische Darstellung der Photoemission.

Während die Bindungsenergie die Differenz zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Systems angibt, ist die Austrittsarbeit die minimale Energie für die Entfernung eines Elektrons vom Fermi-niveau. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  ist eine stoffspezifische Eigen-

<sup>18</sup> „for his services to theoretical physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect“, Nobelstiftung, 1921.

schaft. In der Gleichung 3.27 ist die bei gegebener Photonenenergie maximal mögliche kinetische Energie angegeben.

Beim Eintritt in einen Analysator muss wiederum eine Austrittsarbeit überwunden werden. Sind Probe und Analysator verbunden, so liegen die Fermi-niveaus gleich und es kann ein geräteabhängiger Wert  $\Phi_s$  verwendet werden. Abb. 3.16 gibt den Prozess der Photoemission schematisch wieder. Je nach Niveau  $k$  gibt es auch mehrere mögliche kinetische Energien der Photoelektronen, wie gezeigt in Abb. 3.17.



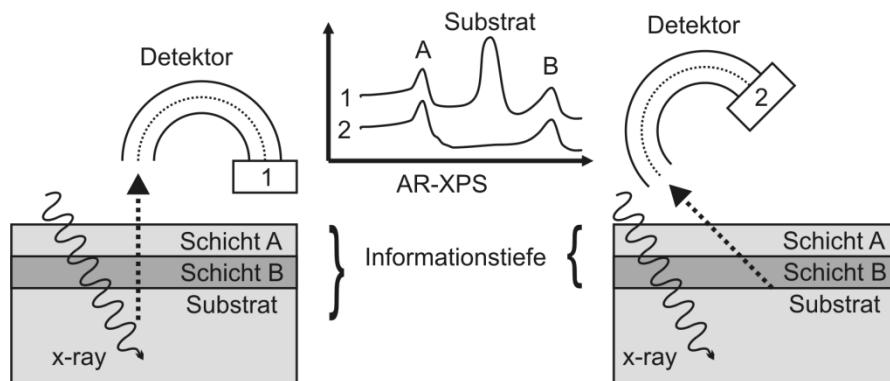
**Abb. 3.17:** Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen PES und gemessenem Spektrum (entworfen nach einem Vorbild aus [Lit. 17]).

Die Wechselwirkung von emittierten Elektronen aus tiefen Schichten mit dem Probenmaterial kann genutzt werden, um die Informationstiefe einer Messung zu beeinflussen. Diese ist zum einen abhängig von der Anregungsenergie der Photonen, zum anderen vom Winkel zwischen Probenoberfläche und Detektor. Längere Wege durch die Probe führen zur Streuung von Elektronen, das heißt verlustfreie Elektronen stammen nur aus sehr oberflächen-nahen Schichten, welches die hohe Oberflächensensitivität der Methode ausmacht (siehe Abb. 3.18).

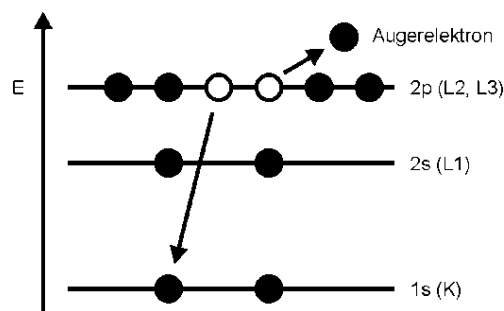
Der Emission eines Elektrons kann ein weiterer Prozess nachfolgen, die Emission eines Auger-Elektrons, gezeigt in Abb. 3.19. Sollte das Primärelektron aus einer energetisch tief liegenden Schale kommen, so kann das System relaxieren, indem das Loch von einem Elektron aus einem höheren Energieniveau aufgefüllt wird. Die dabei frei werdende Energie kann entweder mit einem Photon abgegeben werden (Röntgenfluoreszenz) oder auf ein Elektron übertragen werden. Bei hinreichender Energie verlässt dieses „Auger-



Elektron“ die Probe mit einer charakteristischen kinetischen Energie. Das Tripel KLL bezeichnet die am Auger-Prozess beteiligten drei Niveaus, wie in Abb. 3.19 skizziert.



**Abb. 3.18:** Winkelabhängige XPS-Messung zur Variation der Informationstiefe (entworfen nach einem Vorbild aus [Lit. 17]). Je kleiner der Winkel zwischen dem Detektor und der Probe ist, desto kleiner ist auch die Informationstiefe.



**Abb. 3.19:** Modell der Emission eines Augerelektrons aus dem 2p Orbital, Relaxation eines Elektrons aus  $L_{2,3}$  in ein zuvor erzeugtes Loch in K mit Emission eines KLL Elektrons aus  $L_{2,3}$ .

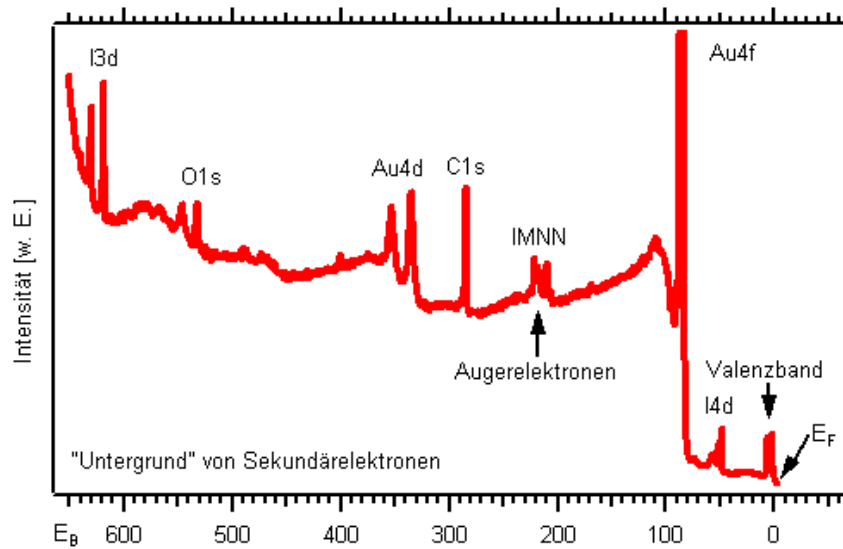
### 3.6.2 Merkmale von Photoelektronen-Spektren

Ein XP-Spektrum zeigt die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie. Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden zuerst auf die Fermikante feinkalibriert und dann durch Abzug der Anregungsenergie auf die Bindungsenergien umgerechnet (aus Formel 3-26 folgt Formel 3-28, die lichtelektrische Gleichung).

$$E_B^V = h \cdot \nu - E_{kin} \quad \text{bzw.:} \quad E_B^F = h \cdot \nu - \Phi - E_{kin} \quad \text{Formel 3-28}$$

Die Angabe der Bindungsenergie liefert die chemisch interessante Information. Weiterhin ist sie für verschiedene Anregungsenergien identisch und damit vergleichbar. Aus diesen Gründen ist die Angabe der Bindungsenergien auch die in der Literatur übliche Form. Eine Darstellung mit der Fermi-Energie als Nullpunkt und einer nach links aufsteigenden

Skala ist für ein so kalibriertes die übliche Darstellungsweise und wird auch im Folgenden immer verwendet. Ein typisches XP-Spektrum ist in Abb. 3.20 gezeigt.



**Abb. 3.20:** Beispiel eines Übersichtsspektrums von einer mit Iodid bedeckten Au(111)-Oberfläche,  $h\nu = 730$  mV.

Deutlich zu sehen ist ein steigender Untergrund unter den klar abgegrenzten Signalen der Photoelektronen. Dieser besteht aus Photoelektronen, welche bei ihrem Weg aus dem Festkörper inelastisch gestreut wurden. Da die Prozesse dieses Energieverlustes zufällig sind und für ein Elektron mehrfach erfolgen können ergibt sich ein kontinuierlicher Untergrund. Die gestreuten Photoelektronen erhöhen das Untergrundrauschen jeweils hinter einem Photoelektronensignal (bei höheren Bindungsenergien). Dies ist in Abb. 3.20 deutlich oberhalb des sehr kräftigen Au4f Signals mit einem dramatischen Anstieg des Untergrundes zu sehen.

Die folgenden Linienarten können in einem Photoelektronen-Spektrum gefunden werden:

- **Valenzlinien und das Valenzband:** Diese Signale treten in direkter Nähe zum Fermi-niveau auf, mit Bindungsenergien von 0 – 20 eV. Die Emission erfolgt aus Molekülorbitalen und Energiebändern von Festkörpern. Eine Unterscheidung von Leitern und Nichtleitern ist möglich wegen des Fehlens von Elektronenzuständen am Fermi-niveau bei Nichtmetallen (Bandlücke).
- **Photoelektronenlinien:** Sie sind meist die stärksten und schmalsten Signale in einem Spektrum, und die aufschlussreichsten für Rückschlüsse auf den chemischen Zustand der Probe. Bei Nichtmetallen sind sie symmetrisch, bei Metallen kommt es durch Wechselwirkungen mit Leitungselektronen immer zu einer asymmetrischen Verbreiterung zu höheren Bindungsenergien.
- **Augerlinien:** Sie treten als Gruppen von Linien auf, welche aus der Emission von Auger-Elektronen hervorgehen, identifiziert durch die ursprüngliche und fi-

nale Position der Elektronenfehlstelle als KLL, LMM, MNN oder NOO Serien. Die Signale sind komplex, können aber als Fingerabdruck für verschiedene Zustände der Probe verwendet werden. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist unabhängig von der Anregungsenergie.

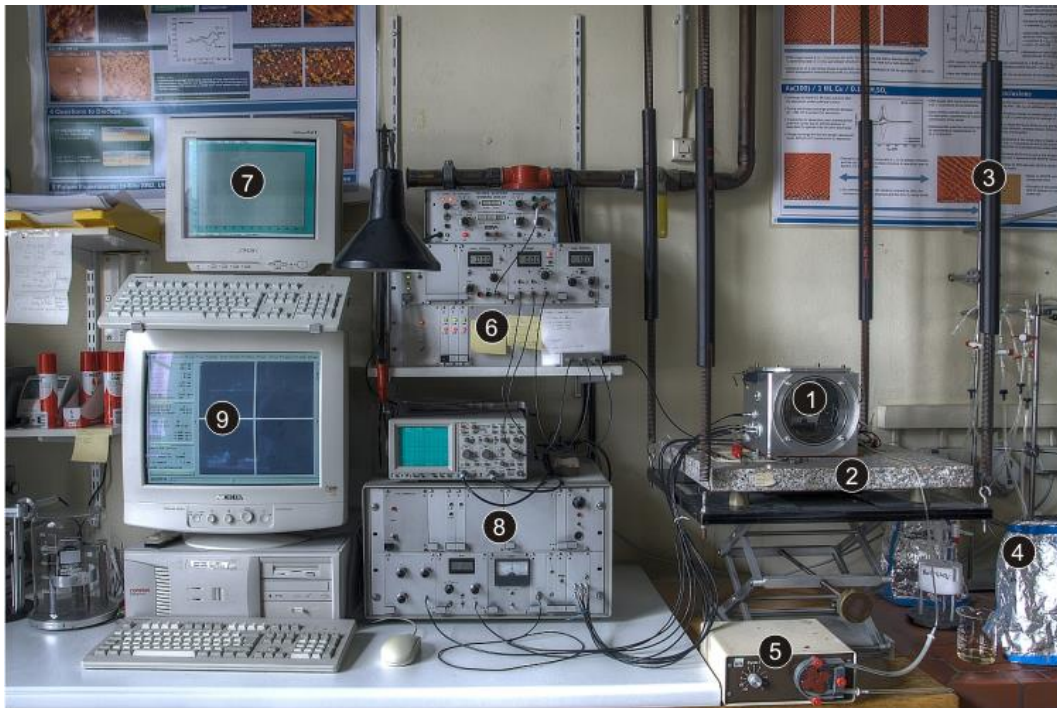
- **Spin-Bahn-Aufspaltung:** Aus der Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit seinem Bahndrehimpuls ergibt sich für die Emission von Photoelektronen eine Aufspaltung von p, d und f Orbitalen zu Dubletts mit Intensitäten im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen (1:2 für p Orbitale, 2:3 für d Orbitale, 3:4 für f Orbitale).
- **Shake-Up Linien:** Nicht alle photoelektrischen Prozesse führen zu einem wieder im Grundzustand befindlichen System. Es gibt eine mehr oder weniger große Wahrscheinlichkeit, dass das Ion in einem angeregten Zustand verbleibt, welcher wenige Elektronenvolt über dem Grundzustand liegt. Dies führt zu einer Reduzierung der kinetischen Energie eines Photoelektrons um den Unterschied der beiden Energieniveaus bei der Emission aus dem angeregten Zustand. Hiermit korrespondiert ein Satellitensignal mit niedriger Bindungsenergie.
- **Multiplettaufspaltung:** Die Emission eines Elektrons aus einem Rumpforbital eines Atoms, welches mit ungepaarten Valenzelektronen selber einen Spin haben kann, führt zu einem Linien-Multipllett. Die Kopplung des neu entstehenden ungepaarten Elektrons in einem Rumpforbital mit den anderen ungepaarten Elektronen im Atom kann für das gebildete Ion verschiedene Endzustände erzeugen, welche unterschiedliche Energien haben. Wie schon bei den Shake-Up Linien resultieren aus diesen Unterschieden der finalen Energieniveaus mehrere Signale.
- **Energieverlustlinien:** Für manche Materialien ergibt sich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung der Photoelektronen mit anderen Elektronen an der Oberfläche der Probe. Dieser Effekt führt zu einem breiten Signal niedrigerer Intensität 20 bis 25 eV oberhalb des Hauptsignals. Dieses Phänomen ist besonders bei Metallen von Bedeutung.
- **Röntgen-Satelliten und Röntgen-Geisterlinien:** Diese Signale treten bei der Verwendung von nicht monochromatischer Strahlung oder elementar verunreinigten Strahlungsquellen auf. Für die gezeigten S-XPS Daten sind die Ursachen dieser Phänomene durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung ausgeschlossen.

## 4 Experimentelle Instrumente und Auswertung

### 4.1 Das elektrochemische Rastertunnelmikroskop – EC-STM

#### 4.1.1 Aufbau des Rastertunnelmikroskops

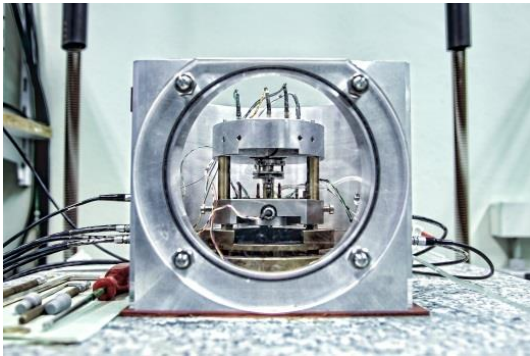
Das in der Arbeitsgruppe Wandelt verwendete EC-STM (Abb. 4.1) ist eine Eigenentwicklung vom Beetle-Typ. Das EC-STM wird verwendet, um die Oberfläche eines Festkörpers im Elektrolyten gleichzeitig mit Rastertunnelmikroskopie und zyklischer Voltammetrie zu untersuchen [Lit. 55].



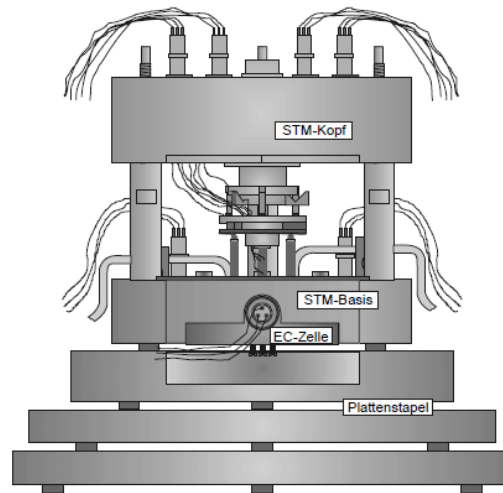
**Abb. 4.1:** Aufbau des EC-STMs im Labor: 1) Metallkubus mit EC-STM, 2) Granitplatte an 3) Federn zur Dämpfung von äußeren Schwingungen, 4) Behälter mit entgastem Elektrolyten, 5) Drehpumpe zum Absaugen von Elektrolyten, 6) CV Elektronik, 7) Ausgabe von CV-Daten, 8) Steuerelektronik des STMs und 9) Ausgabe von STM-Daten [Lit. 54].

Das Grundgerüst des Rastertunnelmikroskops ist ein würfelförmiges Aluminiumgehäuse, welches luftdicht verschlossen und mit Argon geflutet werden kann. Zur Schwingungsdämpfung steht es auf einer mit vier Federn an der Decke befestigten massiven Granitplatte (Abb. 4.2). Innerhalb des Gehäuses steht die eigentliche Messapparatur auf einem durch Gummistücke verbundenen Stapel aus Messingplatten (Abb. 4.3). Das massive Metallgehäuse schirmt elektromagnetische Wellen, Schall und Temperaturgradienten ab. Das EC-STM besteht aus einer elektrochemischen Zelle (Abb. 4.5), einer STM-Basis (Abb. 4.4) und dem herausnehmbaren STM-Kopf (Abb. 4.3). Die elektrochemische Zelle

setzt sich aus einer Ketron<sup>®</sup>-Kunststoffhalterung in einem VA-Stahlgehäuse zusammen, siehe Abb. 4.5. Platindrähte werden als Gegen- und Quasi-Referenzelektroden verwendet. Ein dritter Draht kann als Generatordraht benutzt werden, um Metallkationen für Abscheidungsexperimente in Lösung zu bringen.



**Abb. 4.2:** EC-STM in Metallkubus auf einer Granitplatte mit Federaufhängung [Lit. 54].



**Abb. 4.3:** Schematischer Aufbau des EC-STMs auf Plattenstapel [Lit. 55].

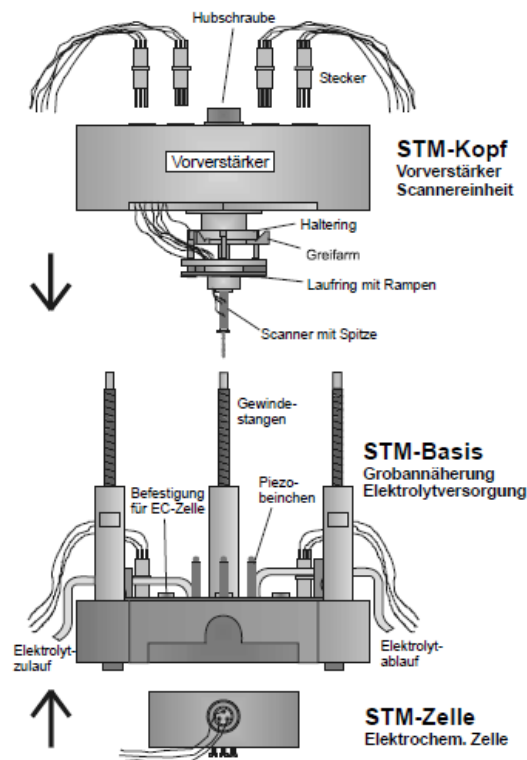
Die Probe wird von unten mit drei Stellschrauben gegen einen Kalrez<sup>®</sup>-Dichtungsring gepresst, um die elektrochemische Zelle abzudichten (Abb. 4.5b). Nur die nach oben zeigende Seite der Probe kommt mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 4$  mm mit dem Elektrolyten in Kontakt.

Die STM-Basis besteht aus einem Edelstahlsockel, der unten eine Ausfräsung besitzt, um die Zelle aufzunehmen. Die STM-Zelle wird von unten in die STM-Basis eingebaut und mit drei Inbusschrauben fixiert. Des Weiteren trägt die STM-Basis drei Piezokristalle, Führungsbolzen für den STM-Kopf und eine mit einer externen Pumpe verbundene Kapillare zur Ableitung von überschüssigem Elektrolyten.

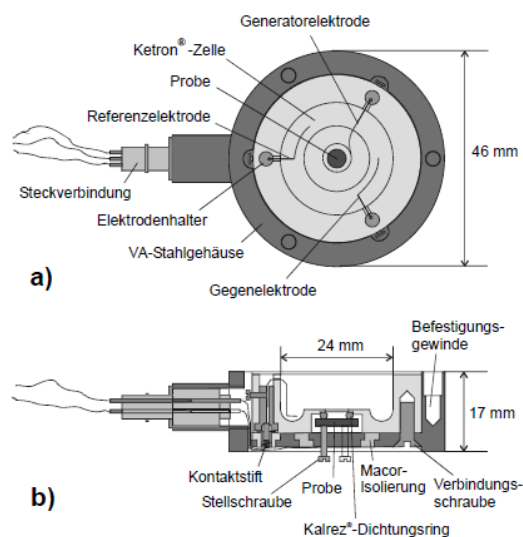
Der STM-Kopf setzt sich aus dem STM-Scanner (einem Piezokristall mit der Tunnelspitze), dem Gehäuse mit dem Vorverstärker für den Tunnelstrom, einer Schraubvorrichtung zum Absetzen des STM-Scanners und einem Laufring mit drei Rampen für den Trägheitsgleitungs-Grobannäherungsmechanismus zusammen. Mittels der integrierten Schraubvorrichtung wird der STM-Scanner auf die Piezokristalle der STM-Basis abgesenkt. Mittels der Grobannäherung kann die Messspitze solange der Probe angenähert werden bis ein messbarer Tunnelstrom einsetzt [Lit. 55].

Die Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode erfolgt durch einen Potentiostaten, welcher den Stromfluss durch die Arbeits- und Gegenelektrode so einstellt, dass die nahezu stromlos gemessene Spannung  $U_{\text{ist}}$  zwischen Arbeits- und Referenzelektrode mit der von einem Funktionsgenerator gelieferten Spannung  $U_{\text{soil}}$  übereinstimmt.

Bei allen Messungen in dieser Arbeit wurde keine klassische externe Referenzelektrode verwendet (z.B. RHE, Kalomel Elektrode, Ag/AgCl-Elektrode). Stattdessen dient ein Platin-Draht in der elektrochemischen Zelle als Quasi-Referenzelektrode. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der höheren Sauberkeit und Genauigkeit. Verunreinigungen aus Schläuchen oder einer als Trennmembran verwendeten Glasfritte können ganz ausgeschlossen werden. Es kommt auch nicht zu Konzentrationsschwankungen durch das Wandern von Ionen durch den Verbindungsschlauch von oder zu einer externen Elektrode.



**Abb. 4.4:** Schematischer Aufbau des EC-STM mit STM-Kopf, -Basis und -Zelle [Lit. 55].



**Abb. 4.5:** Aufbau der elektrochemischen Zelle: a) Aufsicht; b) Seitenansicht im Mittelschnitt [Lit. 55].

Von Nachteil ist bei diesem Aufbau, dass das Potential der Quasi-Referenzelektrode vom Elektrolyten in der Zelle abhängig ist<sup>19</sup>. Auch können konkurrierende Reaktionen mit verschiedenen Ionen-Spezies des Elektrolyten ablaufen, insbesondere die Adsorption von Sauerstoff aus der Zersetzung von Wasser kann das Potential um bis zu 100 mV verändern. Sämtliche gemessenen Potentiale müssen anhand von zyklischen Voltammogrammen an Literaturwerten mit externen Referenzelektroden geeicht werden. Geeicht wurde vorwiegend an RHE-Systemen, wenn die Literatur andere Referenzelektroden wie zum Beispiel eine SCE verwendete, wurde stattdessen auf diese geeicht.

<sup>19</sup> Eine Auflistung ist zu finden in Anhang A: Die interne Referenzelektrode.

### 4.1.2 Herstellung und Verwendung von Pt/Ir Tunnelspitzen

Für viele der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden Tunnelspitzen aus einer Platin/Iridium(90/10)-Legierung verwendet. Diese zeichnen sich gegenüber Wolfram, welches sich bei den verwendeten Potentialen im Elektrolyt auflöst, dadurch aus, dass sie edler sind und dadurch bei den Messbedingungen der durchgeführten Experimente chemisch beständiger sind. Ihr Nachteil liegt in ihrer geringeren Härte, sie sind also mechanisch leichter deformierbar.

Die Herstellung der Tunnelspitzen erfolgte durch elektrochemisches Ätzen eines Platin/Iridium(90/10)-Drahtes mit einem Durchmesser von 0.25 mm in einer 2 M KOH/4 M KSCN-Lösung. Zwischen dem Draht und einer als Gegenelektrode arbeitenden Golddrahtschleife wird eine Gleichspannung von 2 V angelegt, welcher eine Rechteckspannung von 10 V<sub>SS</sub> und einer Frequenz von 1 kHz überlagert ist. Ein kontinuierlicher Ätzprozess ist möglich, da die entstehenden Platinkationen vom Thiocyanat komplexiert werden, wodurch das effektive Redoxpotential vom Platin herabgesetzt wird.

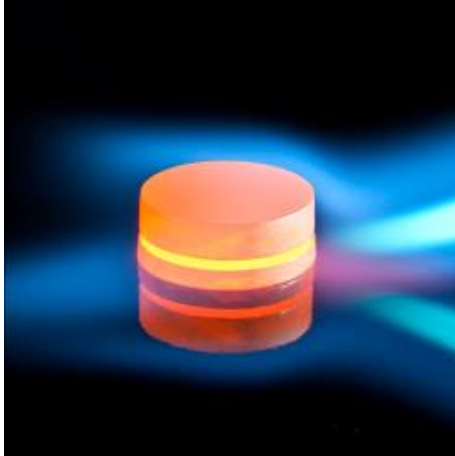
Das für Wolfram übliche Ätzen von Tunnelspitzen in einer Lamelle (siehe nächsten Abschnitt) ist aufgrund der Heftigkeit der Reaktion nicht praktikabel. Stattdessen wird hierbei der Draht bis zur gewünschten Länge von 7 mm mit einem Kapton<sup>®</sup>-Schlauch (Innendurchmesser 0.25 mm) geschützt. Der Platin/Iridium-Draht wird soweit eingetaucht, dass nur ein sehr schmaler ungeschützter Bereich dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Der Draht reißt durch sein Eigengewicht, sobald die Ätzstelle hinreichend dünn geworden ist, und erzeugt dabei eine feine Spitze. Ein Auffangbehälter garantiert, dass die Spitze unversehrt bleibt. Nach gründlicher Reinigung in deionisiertem Wasser wird der Kapton<sup>®</sup>-Schlauch vorsichtig entfernt.

Um die den Tunnelstrom überlagernden Faradayströme durch den Elektrolyten zu minimieren, wird die Tunnelspitze isoliert. Die Spitze wird dazu mit der Abrissstelle voran durch flüssigen Heißkleber geschoben. Dies muss schnell erfolgen; bei einem Erwärmen des Drahtes im heißen organischen Polymer fängt dieses an, wieder herunterzufließen. Nur die vorderste Spitze bleibt aufgrund ihrer starken Krümmung unbenetzt. Der verwendete Heißkleber ist nach seinem Erkalten ein guter Isolator (siehe Abb. 4.7 für ein Beispiel mit einer Spitze aus Wolfram).

### 4.1.3 Herstellung und Verwendung von Tunnelspitzen aus Wolfram

Zur Herstellung der Tunnelspitzen aus Wolfram wird eine Apparatur verwendet, die im Wesentlichen aus einer Haltevorrichtung für den Wolframdraht, einer Golddrahtschlinge und einer kleinen Laborhebebühne mit montierter Plexiglasarbeitsfläche besteht. Der Wolframdraht wird als Anode, die Golddrahtschlinge darum herum als Kathode geschaltet. Der W-Draht soll nun mit Hilfe dieser Vorrichtung durch Ätzen zugespitzt werden. Zu Beginn hat der Draht eine Dicke von 0.25 mm. Zuerst wird er, mit Hilfe einer Pinzette, durch eine Metallröhre der Haltevorrichtung vorsichtig vertikal heruntergezogen (ca. 7.5 mm ab Golddrahtschlinge) und dann kurzzeitig in 2 M KOH getaucht. Um den W-Draht bildet sich, innerhalb der Golddrahtschlinge, so eine Flüssigkeitslamelle aus Hyd-

roxidlösung. Durch Anlegen einer Spannung zwischen W-Draht und Golddrahtschlinge beginnt der Ätz-Vorgang. Zunächst wird eine Minute bei 12 V geätzt, dann eine weitere bei 6 V und abschließend bei 4 V bis das untere Ende des Drahtes von alleine in eine Keramikhalterung fällt. Anschließend wird die erhaltene Spitze in demineralisiertem Wasser von KOH Resten gereinigt und vorsichtig getrocknet. Abschließend wird die gewonnene Spitze mit Heißkleber isoliert wie oben die Pt/Ir-Spitzen (Abb. 4.7).



**Abb. 4.6:** Flammentempn einer Au(111)-Elektrode auf einer Ceranplatte, Rotglut im Argonstrom [Lit. 54].



**Abb. 4.7:** Mit Heißkleber (H) isolierte STM-Spitze aus Wolfram (W) [Lit. 54].

#### 4.1.4 Präparation der monokristallinen Elektroden

Als Substrat wird ein einseitig mechanisch polierter Au(111)-Einkristall der Firma Ma-Teck GmbH (Jülich) verwendet ( $\varnothing$  8 mm, Dicke 3 mm, Fehlorientierung  $< 0.5^\circ$ ). Dieser wird mittels eines Butangasbrenners unter Argonstrom flammengetempert. Der Kristall wird 3 Minuten lang zur Rotglut gebracht (600 – 700°C), um dann nach fünfzehnminütigem Abkühlen noch einmal bis zur Rotglut erhitzt zu werden (Abb. 4.6). Dieser Vorgang reinigt und glättet die Oberfläche. Der Einbau in die elektrochemische Zelle erfolgt nach sechsminütigem Abkühlen im Argonstrom.

Die Handhabung der Elektrode ohne Schutzgas erfolgt so schnell wie möglich, um eine erneute Verunreinigung der Oberfläche zu vermeiden. Die Probe wird mit drei Schrauben im Stahlgehäuse der elektrochemischen Zelle gegen einen Dichtungsring im Ketron-Gehäuse fixiert. Ein vor Staub schützender Tropfen Millipore®-Wasser wird auf den Kristall gegeben. Die elektrochemische Zelle wird von unten in die STM-Basis eingesetzt und mit drei Inbusschrauben fixiert. Unter Argonstrom wird der Kristall mit entgastem Elektrolyten benetzt (siehe das folgende Kapitel 4.1.5); sobald genug Elektrolyt in der Zelle ist, um den Kontakt zwischen der Probe und den Platindrähten herzustellen, wird die Potentialkontrolle eingeschaltet [Lit. 56] [Lit. 57].



### 4.1.5 Präparation der Elektrolyte

Die verwendeten Elektrolyte werden aus den reinsten erhältlichen Komponenten hergestellt. Das Wasser wird aus einer Millipore-Anlage entnommen mit einem spezifischen Widerstand von 18 M $\Omega$ cm und restlichen organischen Verunreinigungen im ppb-Bereich. Alle Elektrolytbehälter bestehen aus Glas mit Teflonhähnen.

Vor jeder Messung werden die benötigten Elektrolyte mittels Durchleitung von Argon (für mindestens 1 Stunde) von gelöstem Sauerstoff befreit. Die Elektrolytzuleitung wird in dem mit Argon durchströmten Aluminiumkubus auf die Halterung des STM-Kopfes eingesetzt, so dass der Elektrolyt wenige Millimeter über der Probe ausfließen kann. Über eine Kapillare mit angeschlossener Pumpe kann überstehender Elektrolyt abgezogen werden; dies erlaubt das Ausspülen der elektrochemischen Zelle mit dem Elektrolyten (dabei muss eine Potentialkontrolle vorgenommen werden).

Alle verwendeten Glasgeräte werden samt ihrer Teflonhähne zuerst in einem Bad in Peroxoschwefelsäure und anschließend in einem Bad aus 2 M KOH sorgfältig gereinigt, und zuletzt gründlich mit Millipore-Wasser gespült.

### 4.1.6 Auswertung von STM-Daten

Die in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder geben gemäß Formel 3-20 die an der untersuchten Grenzfläche bestehende Variation der Elektronendichte wieder. Alle Bilder liegen als Datensätze vor, welche sich aus den Messparametern errechnen. Für eine geeignete Präsentation ist deshalb digitale Bildbearbeitung unerlässlich. Folgende Probleme sind bei der verwendeten Methode grundsätzlich zu beachten:

- Fehlender Kontrast, wenn die relevanten Messergebnisse nur einen geringen Teil der Bandbreite der z-Skala einnehmen.
- Das Auftreten von Rauschen und Artefakten.
- Störende Schwingungen im System, welche die Messdaten überlagern.
- Notwendige Bearbeitung von Computerbildern für weniger brillante Präsentation wie Papierdruck oder Overhead-Vorträge.

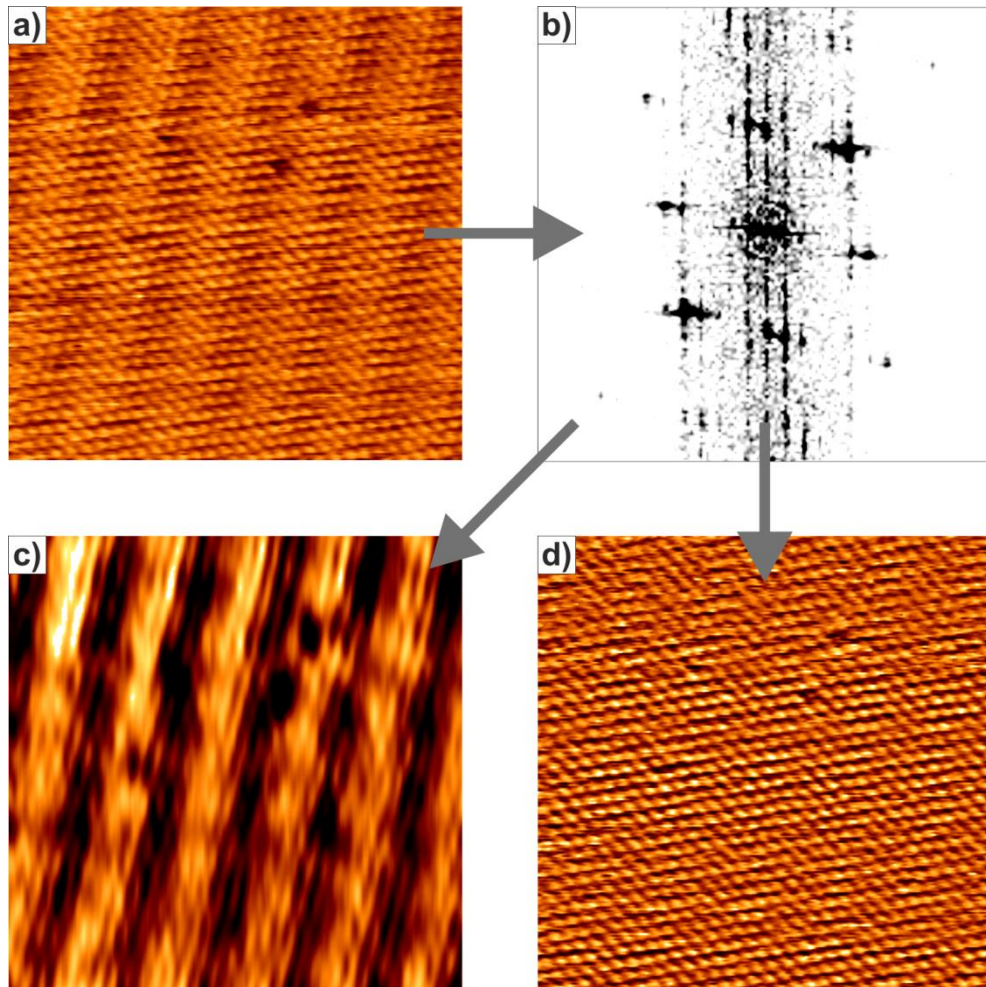
Durch eine digitale Filterung können störenden Bildanteile entfernt werden. Des Weiteren ist es aber auch möglich, durch geeignete Filterung die relevanten Teile eines Bildes besonders hervorzuheben. Solche Arten der digitalen Bearbeitung können massive Manipulationen der Ausgangsdaten darstellen. Sie sollten also möglichst zurückhaltend verwendet werden.

Die digitale Bearbeitung der STM-Daten erfolgte mittels des auf der Software IDL laufenden Programms Wonimag, welches von J. Schneider im Rahmen seiner Promotion in Bonn entwickelt wurde [Lit. 58]<sup>20</sup>. Die in diesem Programm verwendeten Methoden sind die Fourieranalyse, die Fourierfilterung, Korrelations-Algorithmen und Glättungsfilter.

---

<sup>20</sup> Für tiefer gehende Informationen zur Auswertung von STM-Daten sind neben der angegebenen Literaturstelle auch [Lit. 59] und [Lit. 60] empfehlenswert.

Möglich sind auch das Herausrechnen von Schiefungen in STM-Bildern und die Assimilation von Datenpunkten durch Differenzbildung.



**Abb. 4.8:** Konvertierung eines STM-Bildes a) von Iodid auf der Au(111) Oberfläche (siehe auch Abschnitt 7.3 in Teil III) in den  $k$ -Raum b). Ausgehend von 4.8b Zerlegung in Bilder mit unterschiedlichen Teilinformationen durch Filterung im  $k$ -Raum. Bild c) zeigt das Moiré-Muster der langwelligen Überstruktur, Bild d) nur die innenzentriert rechteckige Iodidstruktur.

Eine besonders nützliche Anwendung ist die Zerlegung von Bilddaten in bestimmte Frequenzanteile. Mittels einer schnellen Fourier-Transformation (FFT)<sup>21</sup> werden STM-Datensätze in Powerspektren<sup>22</sup> umgewandelt. Diese Powerspektren werden erst gefiltert und dann mittels einer weiteren Fouriertransformation wieder in STM-Bilder konvertiert. In Abb. 4.8 ist die Aufspaltung eines STM-Bildes a) der mit Iodid bedeckten Au(111)-Oberfläche gezeigt. In Abb. 4.8c ist die periodische Überstruktur eines Moiré-Musters

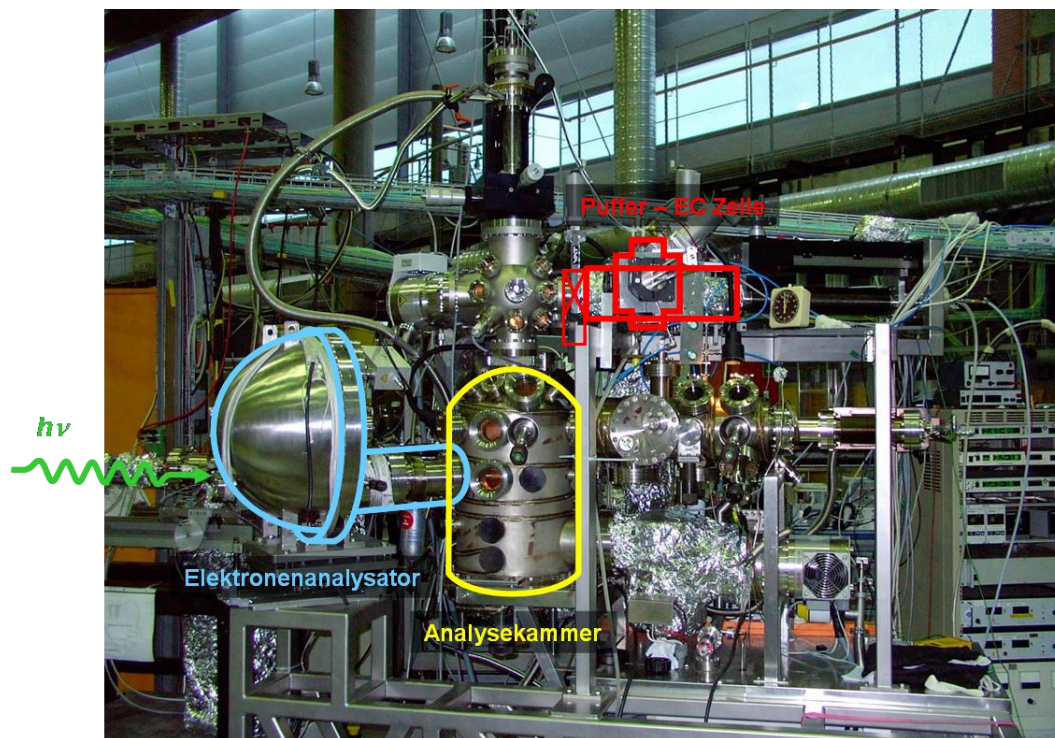
<sup>21</sup> FFT, engl. *fast fourier transformation*, ergibt Datensätze von komplexen Zahlen [Lit. 61].

<sup>22</sup> Auch Leistungsspektrum genannt, Angabe der Betragsquadrate der komplexen Ergebnisse der Fouriertransformation.

herausgefiltert. In Abb. 4.8d ist die atomare Struktur des adsorbierten Iodids besonders deutlich hervorgehoben.

## 4.2 Synchrotron-Photoelektronenspektrometer – S-XPS

### 4.2.1 Aufbau des Solid Liquid Analysis Systems - SoLiAS

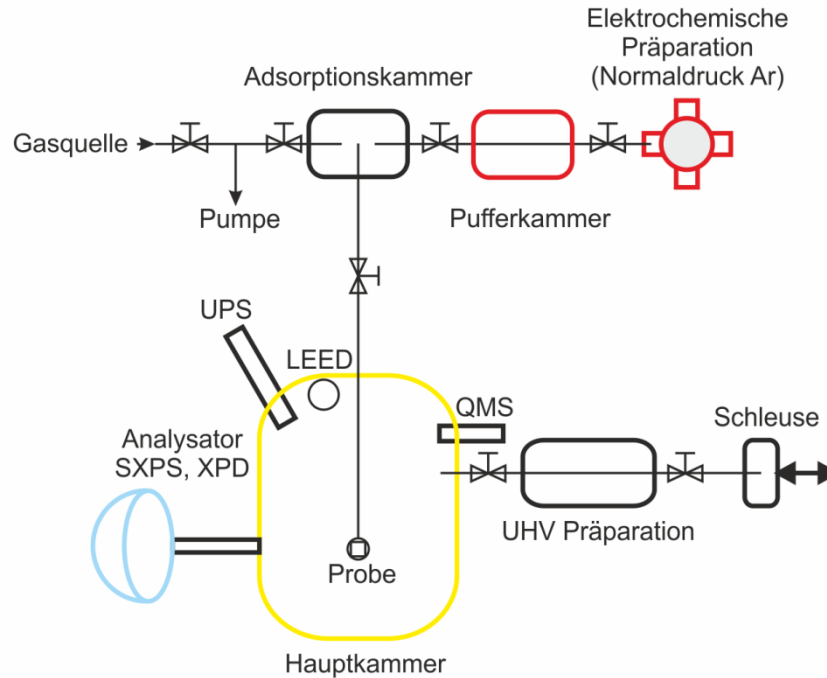


**Abb. 4.9:** Fotografie der fest-flüssig Analysechamber SoLiAS am Strahlrohr U49-2/PGM bei BESSY II.

Die Verwertung der Bremsstrahlung eines Synchrotrons stellt eine elektromagnetische Strahlung zur Verfügung, welche sowohl monochromatisch als auch von starker Intensität ist. Ein Synchrotron ist eine kontinuierlich variable Licht-Quelle und der Bereich verfügbarer Energien kann von 5 bis 5000 eV gehen. Das bei BESSY II verwendete SoLiAS<sup>23</sup> UHV-System wurde von der TU Darmstadt in Zusammenarbeit mit der TU Cottbus entwickelt, um Untersuchungen an fest-flüssig Grenzflächen durchzuführen. Als mobile Station kann es an zwei Strahlrohren mit unterschiedlichen Photonenenergiebereichen betrieben werden. An der für UPS genutzten TGM-7 Strahllinie ist ein Energiebereich von 8 bis 120 eV verfügbar. Die im Folgenden gezeigten Experimente nutzten die Strahllinie U49/2-PGM-2, welche Photonen mit Energien von 85 bis 1890 eV zur Verfügung stellt.

<sup>23</sup> *Solid Liquid Analysis Chamber*, eng. für fest-flüssig Analysechamber.

Neben PES Experimenten können an der SoLiAS (Abb. 4.9) auch Untersuchungen zur Röntgenabsorption (XAS) sowie LEED<sup>24</sup> vorgenommen werden [Lit. 62]. Die hier durchgeführten Messungen konzentrierten sich dabei ausschließlich auf S-XPS.



**Abb. 4.10:** Schematischer Aufbau des fest-flüssig Analysesystems SoLiAS bei BESSY II, Berlin. Die gewählte Farbkodierung entspricht der in Abb. 4.9.

Das in Abb. 4.10 schematisch gezeichnete fest-flüssig Analysesystem besitzt folgende Komponenten:

- Eine elektrochemische Zelle für die Präparation der Proben in Elektrolyten unter Potentialkontrolle in einer Schutzgas-Atmosphäre.
- Eine Vorkammer als Puffer. Das Vorvakuum dient zur Entfernung der Feuchtigkeit und erlaubt den sicheren Transport in das Ultrahochvakuum.
- Eine Adsorptionskammer mit weiteren Möglichkeiten zur Adsorption an Oberflächen. Diese wurde in unseren Experimenten nicht verwendet.
- Die Analysechamber mit Anschluss an das Strahlrohr inklusive Monochromator und Elektronen-Analysator (SPECS Phoibos 150).
- Eine Vorkammer zur UHV-Präparation von Proben mittels Sputtern<sup>25</sup> und Ausheizen von Proben (in unseren Experimenten nicht verwendet).

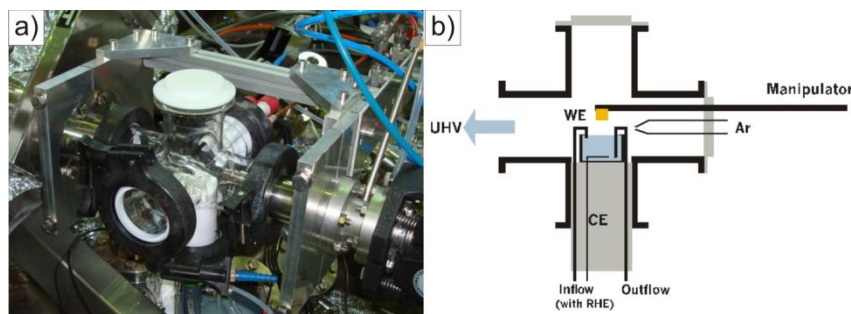
<sup>24</sup> LEED, eng. *Low Energy Electron Diffraction*, Beugung niederenergetischer Elektronen, eine oberflächensensitive Methode zur Aufklärung von periodischen Oberflächenstrukturen.

<sup>25</sup> Beschuss mit Gasteilchen zur Reinigung der Oberfläche, meist gefolgt von einem Heizschritt zum Ausheilen der aufgerauten Oberfläche.

- Eine Schleuse zum Transport von Proben in oder aus dem System.

Die Pufferkammer dient zur Erzeugung eines Vorvakuums vor der Hauptkammer, und kann mit Schutzgas gefüllt werden. Ihr Zweck ist die Minimierung einer Verunreinigung durch Umgebungsluft und Wasser beim Transport von Proben. Zusammen mit der Schutzgasatmosphäre in der elektrochemischen Zelle hilft diese Anordnung auch bei der Vermeidung von Verunreinigungen auf der zu untersuchenden Oberfläche, da mittels der Pufferkammer die Schutzgasatmosphäre beim Transport von Kristallen aufrecht erhalten bleibt.

Die einzelnen Komponenten der SoLiAS werden mit Turbomolekularpumpen evakuiert und sind voneinander und von der Außenatmosphäre durch Plattenschieber als Ventile getrennt. Das in der Hauptkammer erzeugte Vakuum bewegt sich im Bereich von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  mbar. Der Aufbau der SoLiAS erlaubt die gleichzeitige Präparation einer Probe während der Vermessung einer anderen Probe. Die Überführung einer Probe in das Vorvakuum beeinflusst nicht die Messung einer anderen Probe in der Hauptkammer. Dieser effiziente Aufbau gewährleistet minimale Leerlaufzeiten während der meist kurzen verfügbaren Messzeit.



**Abb. 4.11:** Elektrochemische Zelle in Schutzgasatmosphäre an der SoLiAS bei BESSY II, a) Fotografie, b) Modellskizze der Apparatur.

Die zur Probenpräparation verwendete elektrochemische Zelle ist in Abb. 4.11 gezeigt. Ein Glaskreuz dient als Gehäuse für den Aufbau zur Probenpräparation. Als Schutzgas wird Argon verwendet. Die elektrochemische Zelle selbst besteht aus Glas und wird in eine Halterung aus Teflon eingesetzt. Mittels zweier Kapillaren aus Glas und einer Drehschieberpumpe kann der verwendete Elektrolyt unter Potentialkontrolle ausgetauscht werden. Die Probe hängt dabei von oben über der Zelle und ist mit einem Miniskus mit dem Elektrolyten verbunden. Durch Ablösung der Probe vom Miniskus wird die Potentialkontrolle abgebrochen. Die Oberfläche wird mit einem Argonstrahl von restlichem Elektrolyten befreit. Die fertig präparierte Probe wird dann sofort in die Pufferkammer überführt.

### 4.2.2 Interpretation von Röntgen-Photoelektronenspektren

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine der weltweit am meisten benutzten Methoden zur Analyse von Oberflächen (und solange diese repräsentativ sind, von Festkörpern allgemein). Mittels XPS können weitgehend zerstörungsfrei sowohl die chemische Zusammensetzung als auch chemische Bindungszustände bestimmt werden. Die Informationstiefe ist abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen, liegt aber meist im Bereich unter 3 Nanometern. Die Methode kann verwendet werden für Metalle, Legierungen, Oxide, Keramiken, Polymere, organische Moleküle und biologische Proben.

#### Qualitative Analyse

Die Anregung von Rumpfelektronen mit Photonen hoher Energie erlaubt die Identifizierung der Elemente in einer Probe. Rumpfelektronen sind im Gegensatz zu Valenzelektronen in ihren Bindungsenergien charakteristisch für die einzelnen Elemente, da diese fast ausschließlich vom Ursprungorbital und der Kernladung abhängig sind und von der chemischen Umgebung nur sehr gering. Durch einen Vergleich mit tabellierten Daten [Lit. 47] [Lit. 49] [Lit. 63] kann so eine eindeutige elementspezifische Zuordnung der gemessenen Daten erreicht werden.

Über die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe hinaus kann die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie auch Informationen über den chemischen Zustand der einzelnen Elemente liefern. Die chemische Umgebung eines Atoms kann dessen Ladung erhöhen oder senken. Diese Änderungen des chemischen Zustandes eines Atoms führen zu Veränderungen der gemessenen Bindungsenergien um bis zu 10 eV. Diese Veränderungen werden als chemische Verschiebung bezeichnet, und sind ebenfalls durch Sammlungen von Daten [Lit. 49] [Lit. 63] [Lit. 64] belegt.

Für die meisten Systeme gilt, dass die chemische Verschiebung nur durch den Anfangszustand der Photoemission bestimmt wird. Es kann generell gesagt werden, dass eine elektronegative chemische Umgebung Elektronendichte vom emittierenden Atom abzieht, und damit zu einer stärkeren Anziehung und höheren Bindungsenergie der Elektronen führt. Umgekehrt gibt eine elektropositive Umgebung Elektronendichte an ein Atom ab, was die Kernladung abschirmt und die Bindungsenergie senkt.

Für manche Systeme ist die Erklärung der chemischen Verschiebung komplexer, da auch der Photoemissions-Endzustand des gemessenen Systems berücksichtigt werden muss. Dies ist der Fall, wenn eine Verschiebung des Endzustandes durch Relaxationseffekte erfolgt. Unter Relaxation versteht man die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronenfehlstelle mit ihrer direkten Umgebung. Dieser Effekt führt zu einer geringeren gemessenen Bindungsenergie. Unterschiede in der Koordination von Atomen führen zu Änderungen der Relaxationsenergie. Dieser Effekt ist auch bei unterschiedlichen Arten der Adsorption an Oberflächen für das Adsorbat zu beobachten.

Da der Strahlungsuntergrund nicht gleichmäßig ist, können Signalspitzen durch die Addition der Intensitäten von Untergrund und Emissionsspektrum verschoben erscheinen. Für die Korrektur von gemessenen Daten stehen verschiedene Arten der Berechnung des Unter-

grundes zur Verfügung [Lit. 65]-[Lit. 67], welche abhängig von den zu bearbeitenden Daten unterschiedlich geeignet sind. Die im Verlauf dieser Arbeit gezeigten Daten wurden fast alle nach der Tougaard-Methode bearbeitet [Lit. 66] [Lit. 67].

### **Quantitative Analyse**

Über die Integration der gemessenen Signale ist auch eine quantitative Auswertung von XPS-Daten möglich. Der chemische Zustand der Atome ist für die Intensität der Signale weitgehend irrelevant. Dies erlaubt einen direkten Vergleich der Intensitäten, da die für die Elemente charakteristischen Intensitätsstärken empirisch ermittelt wurden und die gemessene Intensität zur Häufigkeit des Elements in der Probe direkt proportional ist. Der Strahlungsuntergrund ist für quantitative Messungen vom gemessenen Spektrum abziehen, um vergleichbare Intensitäten zu erhalten. Die Korrektur der gemessenen Daten erfolgt wie bei der qualitativen Analyse beschrieben.

## 5 Stand der Forschung

### 5.1 Das Element Gold

Gold ist das schwerste natürlich vorkommende Element in der 11. Gruppe im Periodensystem der Elemente, den so genannten Münzmetallen. Sein deutscher Name kommt vom indogermanischen Wort *ghel* „glänzend, gelb“; das Elementsymbol Au leitet sich vom lateinischen *Aurum* „das Gold“ ab. Als äußerst edles Metall kommt es in der Natur gediegen vor, dabei meist aber mit Kupfer legiert. Umgekehrt sind Kupfer, Nickel und andere Edelmetalle oft mit Gold legiert, so dass Letzteres als Nebenprodukt in der Aufarbeitung anfällt. Die direkte industrielle Goldgewinnung erfolgt heutzutage hauptsächlich aus goldhaltigem Gestein mittels Cyanidlaugerei oder aus Golderz mittels des Amalgamverfahrens. Freigold, mit bloßem Auge sichtbare Goldnuggets und Goldstaub, ist hingegen nur ein geringer Bruchteil des weltweiten Vorkommens von 1 ppb (parts per billion) der gesamten Erdkruste, und die durch *Goldwäsche* abbaubaren Lager sind von verschwindender Bedeutung. Die größte Goldreserve der Welt bildet das Salzwasser der Ozeane mit einer als Chlorid-Komplex gelösten Goldmenge, die um eine Größenordnung über der bisher bergmännisch geförderten Menge liegt – aufgrund der zu geringen Konzentration von 4 µg/t aber nicht mit Gewinn ausgebeutet werden kann [Lit. 68] [Lit. 69].

Gold hat die Ordnungszahl 79, die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  und gehört mit nur einem stabilen Isotop  $^{197}\text{Au}$  zu den 22 Reinelementen. Es ist das dehnbarste und geschmeidigste Metall und lässt sich zu Blattgold ausrollen, welches auf bis zu 0,1 µm (~ 2000 Atomlagen) Dicke gebracht werden kann. Entsprechend gering ist die Härte (Mohshärte 2.5) von Gold. Seine hohe Dichte von 19.32 g/cm<sup>3</sup> beruht auf der Lanthanoidenkontraktion und relativistischen Effekten, welche auch die charakteristische rotgelbe Farbe und hohe Duktilität erklären. Gold schmilzt bei 1064.2 °C und siedet bei 2660 °C. Elementares Gold kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung (kdp). Die Gitterkonstante der Elementarzelle beträgt  $a = 408$  pm und der Atomradius 144 pm. Der kürzeste Abstand zweier Atome beträgt folglich 288 pm. Dieser Atomdurchmesser ist fast identisch zu dem von Silber, weshalb die beiden kdp Metalle fest wie flüssig unbegrenzt mischbar sind [Lit. 68] [Lit. 69].

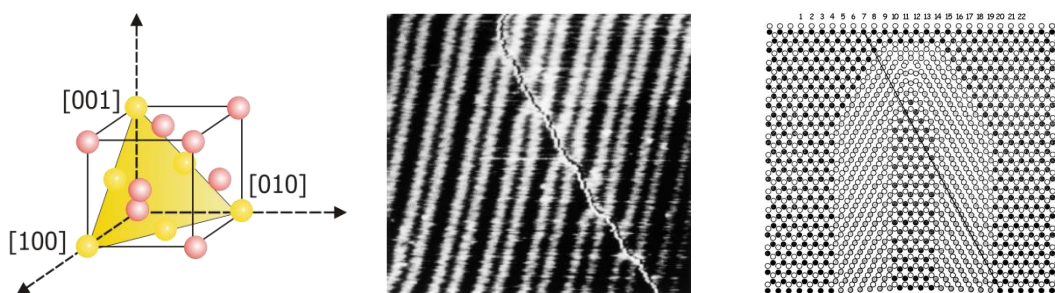
Gold ist das elektrochemisch edelste Metall und wird weder von der Luft noch von Säuren (mit Ausnahme von Königswasser) angegriffen. In Verbindungen besitzt es meist die Oxidationsstufen +I oder +III, nur sehr selten +V ( $\text{AuF}_5$ ,  $[\text{AuF}_6]$ ). Auch sind Auride, mit Gold in der Oxidationsstufe –I, bekannt. Verbindungen von Au(II) treten nicht auf. Die Halogene Chlor, Brom und Iod vermögen Gold in Lösung zu bringen. Mit Cyanid bildet es  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  Komplexe, wenn ein Oxidationsmittel wie  $\text{O}_2$  zur Verfügung steht. Diese Reaktion ist die Grundlage der oben erwähnten Cyanidlaugerei, und mit einer Ausbeute von 95 % die effektivste Methode der Gold-Extraktion. In wässrigen Lösungen ist das Au(III)-Kation stabil, welches bevorzugt den für die Elektronenkonfiguration  $d^8$  energetisch günstigen quadratisch planaren Komplexe bildet. Nicht stabil in wässrigen Lösungen sind Au(I)-Kationen, welche spontan zu Au(III) und Au(0) disproportionieren. Das



einzig bekannte Goldoxid ist  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , ein diamagnetischer Stoff mit einer komplizierten Struktur auf der Basis annähernd quadratisch planar koordinierter  $\text{Au}^{3+}$ -Ionen [Lit. 68] [Lit. 69].

### 5.1.1 Die Au(111)-Elektrode

Verwendet wurde bei den hier beschriebenen Experimenten die Au(111)-Kristallobersfläche. Die (111)-Oberfläche eines kubisch-dichtest gepackten Kristalls ist eine dichtest gepackte Atomschicht mit hexagonaler Symmetrie, zu sehen in Abb. 3.1 und Abb. 5.1. Aufgrund ihres auch in Elektrolyten auftretenden einmaligen Verhaltens soll hier auf die unmodifizierte Goldoberfläche zunächst genauer eingegangen werden.



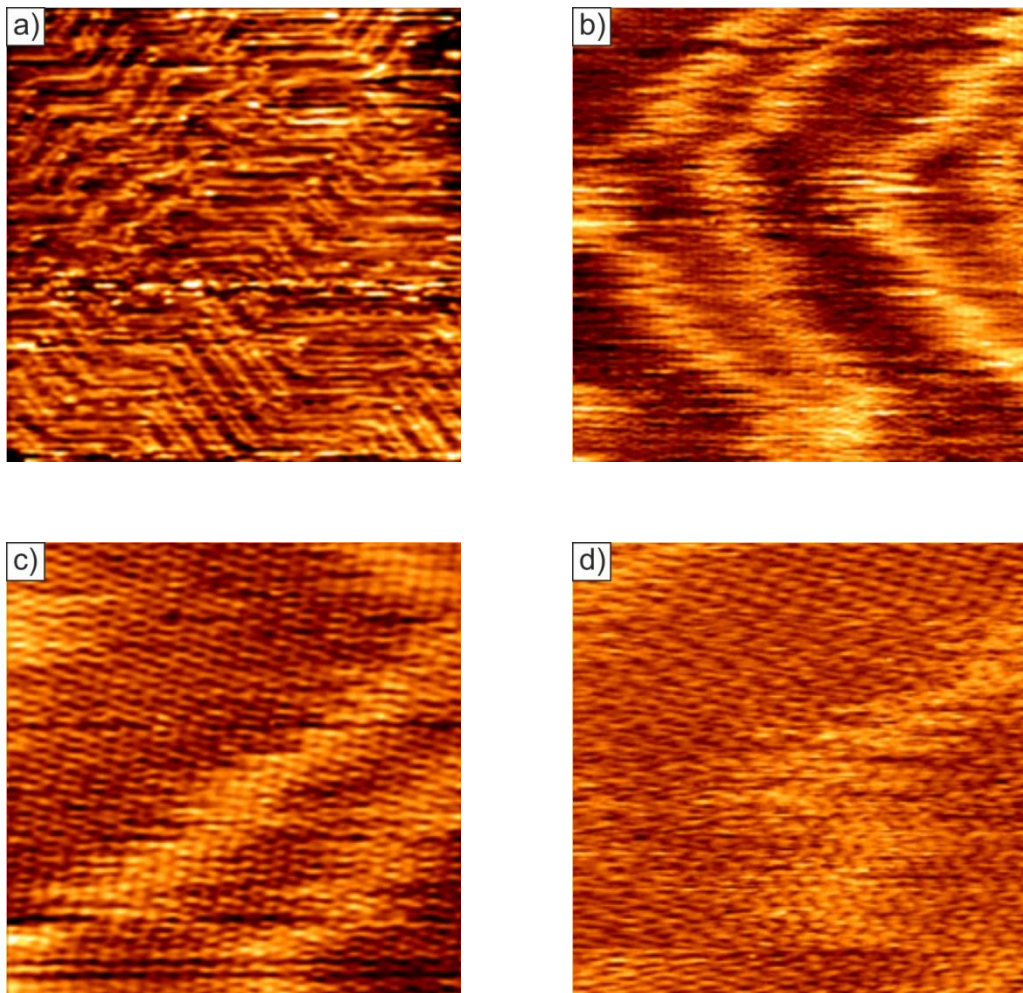
**Abb. 5.1:** Au(111) Schnittfläche in der kdp Einheitszelle des Goldkristalles, mittig die Herringbone-Rekonstruktion in UHV-STM mit einem Modell zu rechten [Lit. 71].

Gold ist das einzige kdp Metall welches eine spontane Rekonstruktion der (111) Oberfläche aufweist, welche im Vakuum bereits in den 1970er Jahren erkannt und mittels vielfältiger Methoden charakterisiert wurde [Lit. 70] [Lit. 71]. Der Grund für diese Rekonstruktion liegt in der von den Rumpfatomen abweichenden Umgebung der Oberflächenatome. Durch den Wegfall der Periodizität senkrecht zur Oberfläche ergibt sich eine Anisotropie, welche im Fall der (111) Schnittfläche beim Gold dazu führt, dass die freie Energie der unrekonstruierten Oberfläche nicht die minimal mögliche ist. Dies ist die Triebkraft für die Oberflächenrekonstruktion.

Aufgrund ihres charakteristischen Erscheinungsbildes in rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wird die  $(\sqrt{3} \times 22)$  Oberflächenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche als „Herringbone-Struktur“ bezeichnet (von engl.: Fischgräte). Hierbei handelt es sich um eine Kompression entlang einer der kristallographischen  $[1\bar{1}0]$ -Richtungen, welche die atomare Dichte um 4,5 % erhöht und jedes 22. Goldatom der Oberfläche auf einer on-top Position der darunter liegenden Atomlage positioniert (Abb. 5.1). Bei Experimenten unter elektrochemischen Umgebungen konnte dieses Phänomen ebenfalls beobachtet werden. Hierbei ergaben sich Abhängigkeiten des Verhaltens der Oberfläche vom Potential, einbezogen die Möglichkeit zwischen rekonstruierter und nicht rekonstruierter Form reversibel zu wechseln [Lit. 72] [Lit. 73].

Zwecks einer möglichst genauen Charakterisierung der für alle folgenden Experimente grundlegenden Oberfläche wurden Messungen in neutralem deionisiertem Wasser, Perchlorsäure und Schwefelsäure durchgeführt. Die in Abb. 5.2 gezeigten Bilder wurden in Millipore Wasser aufgenommen und zeigen deutlich das aus den Experimenten unter UHV-Bedingungen bekannte Muster.

Unter Potentialkontrolle ist die Rekonstruktion unterhalb des Nullladungspotentials stabil. Oberhalb von diesem bildet sich wieder die unrekonstruierte Au(111)-Oberfläche aus. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Abstände der Atomrümpfe in der Herringbone-Konfiguration um 4% komprimiert werden, also positive Ladungen näher zusammengedrückt werden. Zusätzliche negative Ladung an der Oberfläche führt folglich zu einer Stabilisierung der Rekonstruktion während eine positive Oberflächenladung zu einer Erhöhung der freien Energie führt, welche eine Umordnung zur einfachen hexagonalen Au(111)-Oberfläche zur Folge hat.



**Abb. 5.2:** EC-STM Bilder der Au(111) Herringbone-Rekonstruktion in Millipore  $H_2O$  (ohne zugegebene Säure oder Salze). Eine Potentialkontrolle fand nicht statt.  $U_B = 3$  mV,  $I_T = 50$  nA. Fortschreitender Zoom hin zu atomarer Auflösung: a)  $(113,7 \text{ nm})^2$ , b)  $(14,2 \text{ nm})^2$ , c)  $(6,99 \text{ nm})^2$ , d)  $(5,59 \text{ nm})^2$ .

### 5.1.2 Au(111) in schwefelsaurer Lösung

Sulfat auf der (111) Facette von Goldeinkristallen wird seit Anfang der 1980er intensiv mit verschiedensten Methoden sowohl in situ als auch ex situ untersucht [Lit. 74].

Unter UHV Bedingungen wurde bereits 1987 von Kolb et. al. [Lit. 75] eine geordnete  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Struktur mit einem Bedeckungsgrad von  $\theta = \frac{1}{4}$  und koadsorbiertem Wasser mittels LEED, AES und RHEED nachgewiesen. In der Frage ob Sulfat oder ein dem Bisulfat ähnliches Ionenpaar  $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_3\text{O}^+$  [Lit. 76] auf der Oberfläche vorliegt deuten sowohl Messungen [Lit. 77] als auch Berechnungen [Lit. 78] auf letzteres hin. Weitreichende Einigkeit besteht in der Forschung über die Adsorptionsgeometrie des Sulfats: auf (111)-Oberflächen wird üblicherweise eine  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie gefunden, erklärt durch eine Bindung mittels dreier Sauerstoffatome an das Substrat [Lit. 74].

Bemerkenswert ist, dass diese Sulfat-Struktur in UHV-LEED Experimenten [Lit. 75] gleichzeitig mit der Herringbone Rekonstruktion von Au(111) gemessen wurde. Beide Strukturen koexistieren also im Hochvakuum, die Adsorption einer  $\frac{1}{4}$  Monolage Sulfat mit koadsorbiertem Wasser führt hier nicht zur Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche.

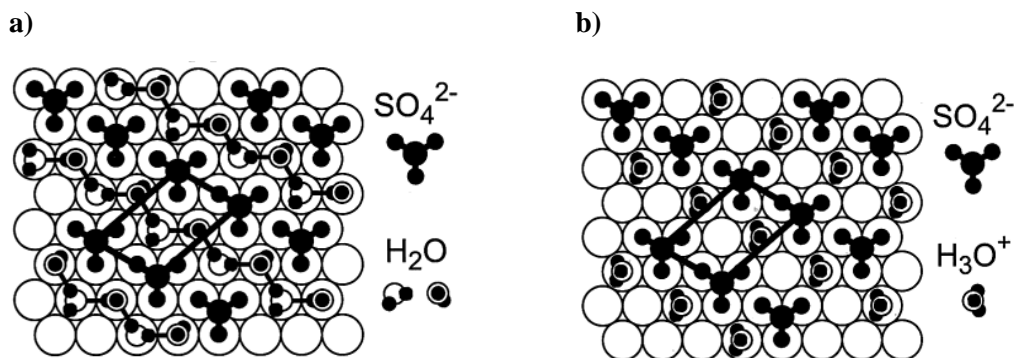


Abb. 5.3: Vorgeschlagene Modelle zur Koadsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  auf Au(111) [Lit. 74].

In wässrigen Systemen wurde mit zunehmend anodischem Potential erst die ungeordnete Adsorption von Sulfat, dann die Aufhebung der Goldrekonstruktion und dann eine Unordnung-Ordnung Umwandlung der Sulfat-Schicht festgestellt. Es handelt sich um eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  Phase des Sulfats mit koadsorbiertem Wasser. Hierfür wurden zwei mögliche Modelle vorgeschlagen, gezeigt in Abb. 5.3 als a) und b), welche mittels STM schwer zu unterscheiden sind. DFT Berechnungen nach STM Daten [Lit. 79] unterstützen für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  Phase mittlerweile die Struktur b).

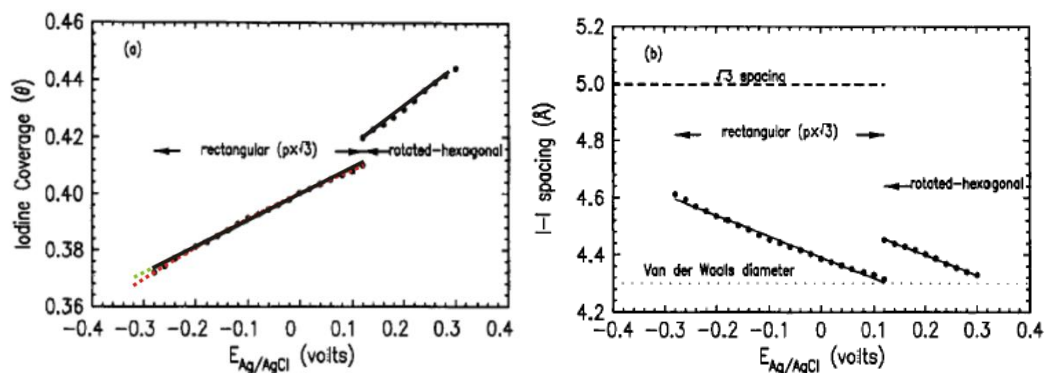
In neueren Untersuchungen mit in situ Video-STM Technik [Lit. 80] konnte die ungeordnete Adsorption des Sulfats mit Scanraten von 10 bis 25 Bildern pro Sekunde wesentlich genauer erforscht werden. Es konnten so kurzlebige ( $> 1$  ms) lokale Strukturen abgebildet werden, welche in konventionellen STM Messungen nicht erkennbar waren. Diese kurzlebigen Strukturen ähneln der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  Phase mit starker Korrelation von Adsorbatteil-

chen zu nächstgelegenen Positionen auf dem Substrat. Es wurden Distanzen von  $\sqrt{3}a$  gemessen, passend zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  Phase. In den STM Bildern sind deutlich Reihen von Sulfatteilchen entlang von der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  Phase entsprechenden Vorzugsrichtungen zu erkennen.

Umstritten bleiben aber weiterhin die Details der Koadsorption von Wasser oder Oxoniumionen sowie die Frage, ob Sulfat oder Bisulfat unter den in situ Bedingungen vorhanden ist. Das einfach erscheinende System Au(111) ist noch nicht vollständig aufgeklärt und somit weiterhin Gegenstand der elektrochemischen Forschung.

### 5.1.3 Au(111) in schwefelsauren Elektrolyten mit Iodid

Wie von Ocko, Wang und Watson schon 1993 [Lit. 81] mittels zyklischer Voltammetrie und Röntgenstreuung (surface X-ray scattering, SXS) gezeigt wurde, adsorbiert Iodid in zwei verschiedenen inkommensurablen Phasen auf Au(111)-Oberflächen. Beide Phasen zeigen eine Erhöhung des Bedeckungsgrades mit steigendem Potential (Elektrokompression), gezeigt in Abb. 5.4.



**Abb. 5.4:** Elektrokompression von adsorbiertem Iodid auf einer Au(111) Oberfläche [Lit. 81] in wässriger Lösung, SXS-Untersuchung, lineare Geraden-Fits, a) Iodidbedeckung  $\theta$ , mit hinzugefügten Linien zum Verhalten von näherungsweise linearer Abhängigkeit, b) kürzeste Abstände Iodid-Iodid.

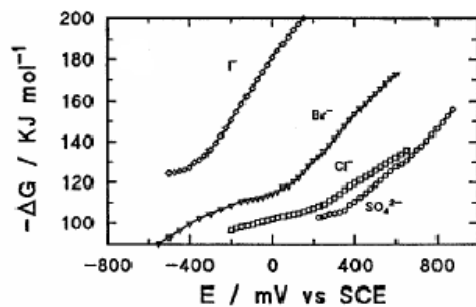
Bei niedrigem Potential tritt eine innenzentrierte rechteckige ( $p \times \sqrt{3}$ ) Iodid-Phase auf. Es handelt sich um eine Monolage, deren Oberflächenbedeckung ( $\theta$ , relativ zur Goldichte) sich mit steigendem Potential von 36.6 % auf 40.9 % erhöht (siehe Abb. 5.4a). Diese Kompression erfolgt uniaxial inkommensurabel und ohne die Bildung von Domänengrenzen.

Bei höheren Potentialen ( $\sim 0.20$  V vs. Ag/AgCl) wandelt sich die Adsorbatschicht zu einer rotierten hexagonalen Phase um,  $\theta$  erhöht sich mit steigendem Potential von 41.5 % auf 44.5 % (Abb. 5.4a). Bei der höchsten Bedeckung beträgt der geringste Iodid-Iodid-Abstand  $4.3 \text{ \AA}$ , was dem van-der-Waals Abstand entspricht (siehe Abb. 5.4b). Die hexa-

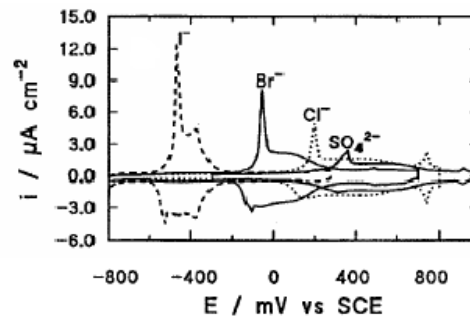
gonalen Gitter von Substrat und Adsorbat sind um einen potentialabhängigen Winkel von  $1^\circ$  bis  $2,5^\circ$  zueinander verdreht.

Auffällig ist der fast lineare Zusammenhang von Bedeckung und Potential. In der SXS-Messung ist das Übergangspotential von  $0.20\text{ V vs. Ag/AgCl}$  in wässriger Lösung zu  $0.10\text{ V}$  verschoben. In wässrigen Lösungen setzt ab  $0.30\text{ V vs. Ag/AgCl}$  die Korrosion des Goldes durch Bildung von  $\text{AuI}_2^-$  ein. Itaya et al. haben schon 1995 [Lit. 82] eine mit LEED-Messungen kombinierte EC-STM-Untersuchung von auf Au(111)-Oberflächen adsorbiertem Iodid veröffentlicht. Mittels rastertunnelmikroskopischen Messungen konnten die im UHV gefundenen Strukturen ebenfalls in Lösung abgebildet werden. Die LEED Messungen führten zu identischen Ergebnissen.

Magnussen et al. haben aufgrund dieser Daten festgestellt [Lit. 74], dass für Iodid auf der Au(111) Oberfläche „eine verringerte Neigung zu kommensurablen Strukturen vorliegt, welche begründet werden kann durch ein schwächeres Korrugationspotential auf Au(111)“ im Vergleich zum Beispiel zu Ag(111).



**Abb. 5.5:** Gibbs-Energien der Adsorption für verschiedene Anionen auf Au(111) in Perchlorsäure [Lit. 70].



**Abb. 5.6:** Zyklische Voltammogramme für verschiedene Anionen auf Au(111) in Perchlorsäure [Lit. 70].

Lipkowski et al. haben 1998 [Lit. 70] (Abb. 5.5) die Energetik von Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen zusammengefasst: Iodid bindet deutlich stärker als Bromid, Chlorid oder Sulfat. Dies macht die Messung an einer I-modifizierten Oberfläche auch in einer Schwefelsäurelösung experimentell sinnvoll. Es kann anhand der Bindungsenergien von einer reinen Iodid-Schicht ausgegangen werden, ohne Sulfat-Koadsorption. Die Iodid-Adsorbatschicht auf Au(111) ist so stabil, dass sie auch bei einem Elektrolytwechsel zu einer Lösung ohne Iodid intakt bleibt. Dies ist von experimentellem Interesse, da somit im I-freien Elektrolyten die Potentiale jenseits der Gold-Iodid-Korrosion zugänglich sind.

An veröffentlichten, gegen externe Referenzelektroden gemessenen zyklischen Voltammogrammen (z.B. Abb. 5.6) des gleichen Systems kann die von uns verwendete Quasi-Referenzelektrode geeicht werden.

## 5.2 Das Element Kupfer

Das Element Kupfer ist das leichteste der so genannten Münzmetalle der 11. Gruppe im Periodensystem der Elemente. Sein deutscher Name leitet sich über das althochdeutsche *kuffar* vom lateinischen Namen Cuprum ab, und dieser wiederum vom griechischen Κύπρος (Zypern) nach dem Hauptlieferanten von Kupfererz im Altertum. Es ist ein schwach reaktives Halbedelmetall. Kupfer ist ein relativ häufig vorkommendes Metall, mit einem Massenanteil an der Erdkruste von ungefähr 0,01 %. Als Halbedelmetall kommt es dabei selten gediegen vor, die wichtigsten Vorkommen sind Sulfide [Lit. 68]. Die wichtigsten sulfidischen Kupfererze sind Kupferkies (Chalkopyrit)  $\text{CuFeS}_2$ , Kupferglanz (Chalkosin)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Buntkupferkies (Bornit)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  und Covellin  $\text{CuS}$ . Eine etwas geringere Bedeutung haben Oxide wie das Rotkupfererz (Cuprit)  $\text{CuO}$  und Hydroxide wie Malachit  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  und Azurit  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ . Elementares Kupfer wird industriell vorwiegend aus Chalkopyrit hergestellt, welches hauptsächlich in Chile, Peru, den USA und China vorkommt. Diese Länder sind damit auch die weltweit größten Produzenten des Metalls [Lit. 68] [Lit. 69].

Bei der Kupfergewinnung aus Kupferkies wird zuerst durch Rösten mit Kieselsäure der Eisenanteil oxidiert, verschlackt und abgezogen. Das zurückgeblieben Kupfersulfid wird dann zu Rohkupfer geröstet. Zur Abtrennung von Fremdmetallen wird dieses dann elektrolytisch gereinigt.

Kupfer hat die Ordnungszahl 29 und die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Von Kupfer existieren zwei natürlich vorkommende Isotope mit unterschiedlicher Häufigkeit, das  $^{63}\text{Cu}$  mit 69,17 % und das  $^{65}\text{Cu}$  mit 30,83 %. Es ist ein relativ weiches Metall und gut formbar. Seine Mohshärte liegt mit 3 aber über der von Gold. Als leichtestes Münzmetall wiegt Kupfer mit  $8,92 \text{ g/cm}^3$  weniger als die Hälfte von Gold bei gleichem Volumen. Die Farbe des Metalls ist charakteristisch hellrot; an Luft oxidiert es jedoch und wird zuerst rötlichbraun und bildet dann über Jahre hinweg eine blaugüne Patina aus. Kupfer schmilzt bei  $1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$  und siedet bei  $2595 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elementares Kupfer kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung mit einer Gitterkonstante von 362 pm und einem kleinsten Cu-Cu-Abstand von 256 pm. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt  $58 \cdot 10^6 \text{ S/m}$  und ist damit nur ein wenig schlechter als die von Silber. Auch die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer ist hinter der von Silber die zweitbeste aller Metalle [Lit. 69].

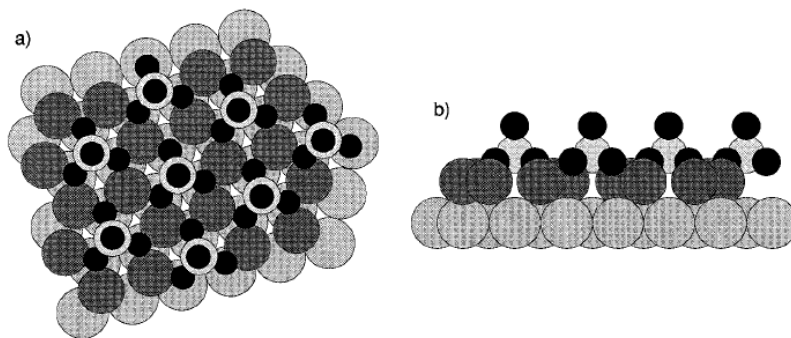
Kupfer reagiert ohne ein angelegtes elektrochemisches Potential nicht mit Salzsäure, abgesehen von einer spezifischen Adsorption von Chlorid. Die Gegenwart von Sauerstoff oder Peroxiden macht die Oberfläche aber reaktiver, und es kann auch in Salzsäure zur Korrosion kommen. Salpetersäure, heiße Schwefelsäure, organische Säuren und Königswasser lösen das Metall auch in Abwesenheit von Sauerstoff auf. Laugen gegenüber verhält sich Kupfer stabil. In Verbindungen besitzt Kupfer meistens die Oxidationszahlen +I und +II, wobei +II in wässrigen Lösungen am stabilsten ist. Kupfer(II) ist dabei energetisch so vorteilhaft, dass Disproportionierungsreaktionen stattfinden können. Die Kupfer(II)-Salze haben meist eine sehr charakteristische blaue oder grüne Farbe. Selten treten auch die Oxidationszahlen 0, +III und +IV auf. Extrem selten ist von diesen Kupfer(IV), hierzu bedarf es starker Oxidationsmittel wie Fluor.

Nach Eisen und Aluminium ist Kupfer das wichtigste Gebrauchsmetall [Lit. 68]. Mit seiner exzellenten Duktilität wird es hauptsächlich in der Elektrotechnik eingesetzt. Auch für Schmuck- und Haushaltswaren findet es weite Verwendung. Die gute Korrosionsbeständigkeit macht es für den Maschinenbau als Beschichtung und als Baustoff für Dachbedeckungen und Laborgeräte attraktiv. Seine gute Legierbarkeit erweitert die Anwendungen von Kupfer noch einmal beträchtlich. Kupferlegierungen wie Messing, Bronze und Neusilber haben hohe handwerkliche Bedeutung.

Die Verwendung von Kupfer in integrierten Schaltkreisen verleiht diesem Metall eine Schlüsselrolle in einem der wichtigsten Technologiebereiche der Gegenwart. Das genauere Verständnis von Prozessen an Kupfer-Grenzflächen und der Abscheidung von Kupfer an Oberflächen ist deshalb sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Industrie bedeutsam. [Lit. 68]

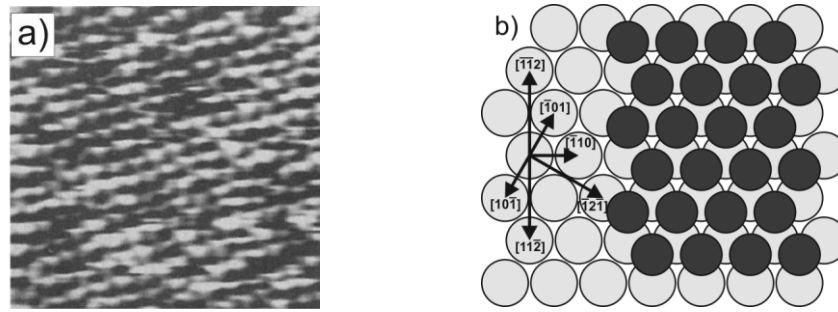
### 5.2.1 Unterpotentialabscheidung (UPD) von Kupfer auf Au(111)

Die Unterpotentialabscheidung (engl. under potential deposition, UPD) von Kupfer auf Au(111)-Oberflächen wurde bereits von zahlreichen wissenschaftlichen Gruppen ausgiebig untersucht [Lit. 8]. In hochreinen schwefelsauren Elektrolyten lassen sich zwei UPD-Prozesse beobachten: zuerst die Bildung einer  $2/3$  ML Kupfer mit  $1/3$  ML koadsorbierten Sulfationen gefolgt von der Vervollständigung zu einer vollen pseudomorphen Monolage mit einer Verdrängung der koadsorbierten Sulfationen.



**Abb. 5.7:** Projektion eines Hartkugelmodells der Submonolage von Kupfer auf Au(111),  $2/3$  ML Cu mit Koadsorption einer  $1/3$  ML Sulfat, a) Aufsicht, b) Seitenansicht [Lit. 83].

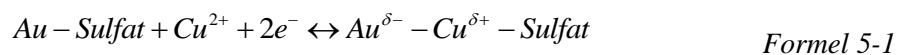
In der Submonolage bilden die Kupferatome eine  $(1 \times 1)$  Struktur mit  $1/3$  ML Fehlstellen, welche durch Sulfationen in den Fehlstellen stabilisiert wird (Abb. 5.7). Abgebildet wird rastertunnelmikroskopisch die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Defektstruktur der aus der Submonolage Kupfer herausragenden Sulfatanionen [Lit. 86] [Lit. 56]. Diese wurden in frühen Arbeiten mit den Kupferatomen verwechselt, weshalb irrtümlich mit einer Kupfer-Bedeckung von  $\theta_{Cu} = 0,33$  argumentiert wurde – der tatsächlichen Bedeckung mit Sulfat.



**Abb. 5.8:** Monolage von Kupfer auf Au(111), a)  $(1 \times 1)$  Struktur im STM-Bild [Lit. 84], b) Modell Aufsicht.

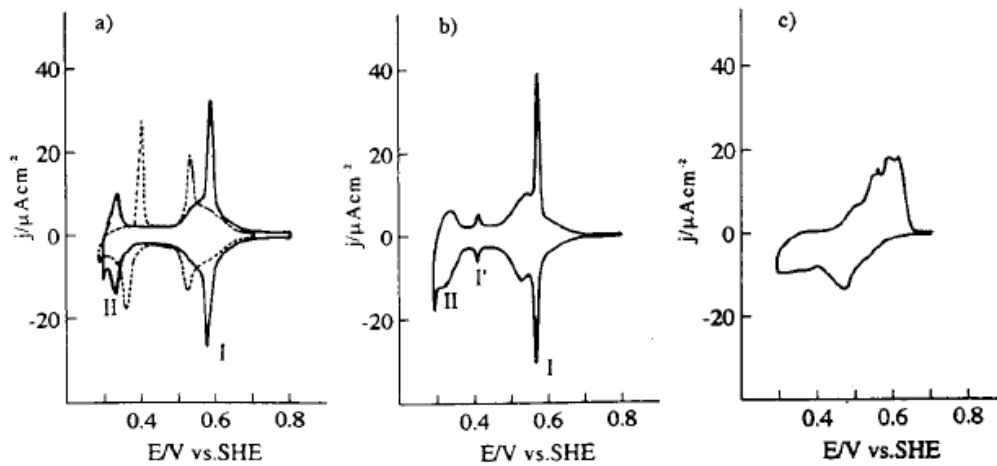
Mit dem zweiten Abscheidungsschritt wird die volle  $(1 \times 1)$ -Struktur hergestellt. Die Rekonstruktion der Goldoberfläche wird bereits im ersten Schritt der Adsorption aufgehoben, da deren Triebkraft durch die Adsorption entfällt. Yoda et al. [Lit. 87] konnten zeigen, dass auf der Cu-Monolage genauso wie auf einer Kupferelektrode Sulfat adsorbiert und eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur durch Wechselwirkung mit der pseudomorphen Monolage ausbildet. Was nicht beobachtet werden kann, ist eine Rekonstruktion der pseudomorphen Cu-Monolage, wie sie an der Cu(111)-Oberfläche nur durch eine Sulfat-induzierte Fehlanpassung zwischen der aufgeweiteten obersten Schicht Kupfer zu der unveränderten zweiten Kupfer-Lage entsteht. Die pseudomorphe Schicht ist aber bereits um 12,5 % aufgeweitet durch die Besetzung der Mulden in der Goldoberfläche, und eine zweite Schicht Kupfer mit Volumensymmetrie ist bei der Abscheidung einer Monolage gar nicht vorhanden. Messungen mit SEXAFS [Lit. 88]-[Lit. 90] bestätigten schon früh die  $(1 \times 1)$ -Struktur der Monolage mit einem Cu-Cu Abstand, welcher dem Au-Au Abstand von 288 pm entspricht.

Gründlich untersucht wurde auch der Oxidationszustand des adsorbierten Kupfers, mit dem Ergebnis, dass es sich um eine Gold-Kupfer Bindung mit einem Oberflächendipol handelt, in dem das Kupfer ein Ladungsdefizit hat [Lit. 91] [Lit. 73]. Die Kupferadsorption lässt sich demnach folgendermaßen als Redoxreaktion formulieren:



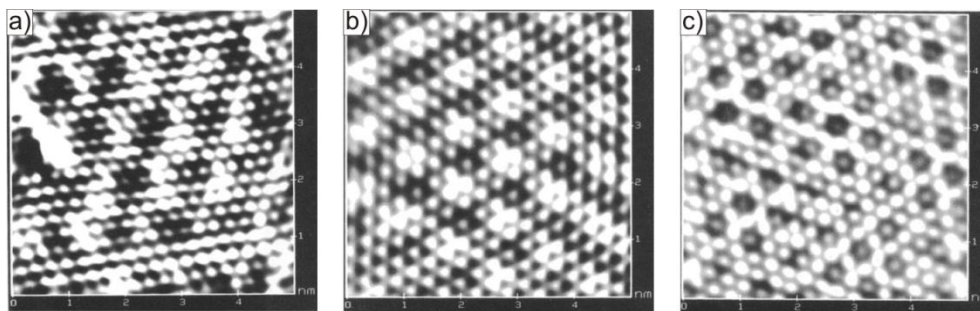
Verglichen mit den Halogeniden hat Sulfat eine relativ niedrige Gibbs-Energie der Adsorption (Abb. 7.4.2), folglich sind auch für die Halogenide Koadsorptionsstrukturen zu erwarten. Auf diese wird in Abschnitt 7.2 genauer eingegangen. Diese Strukturen sind völlig anders als die in reiner Schwefelsäure. Bereits geringe Verunreinigungen mit Halogeniden unterbinden die Abscheidung einer Kupfer Monolage und führen zu Voltammogrammen, wie in Abb. 5.9a-c gezeigt, welche deutlich von dem der ungestörten Cu-Abscheidung (Abb. 5.9a, gestrichelte Linie) abweichen.





**Abb. 5.9:** Zyklische Voltammogramme von Kupfer-UPD auf Au(111) aus 50mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$  a) mit 0,1 mM KCl, b) mit 0,1 mM KBr, c) mit 0,1 mM KI. Die gestrichelte Linie in a) ist die UPD von Kupfer aus reiner 50 mM Schwefelsäure [Lit. 85].

### 5.2.2 Kupfer UPD auf Au(111) in sauren Elektrolyten mit Iodid

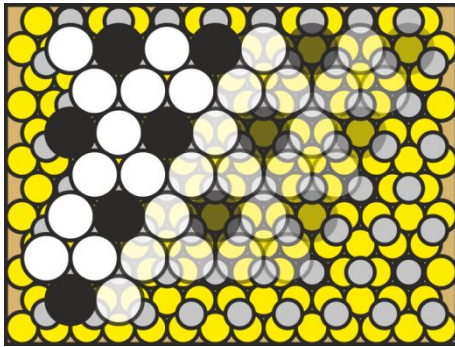


**Abb. 5.10:** STM Bilder von Cu/X ( $X = Cl, Br, I$ ) Koadsorption auf Au(111): a) CuCl ( $5 \times 5$ ) Struktur, b) CuBr ( $4 \times 4$ ) Struktur, c) CuI ( $3 \times 3$ ) Struktur [Lit. 92].

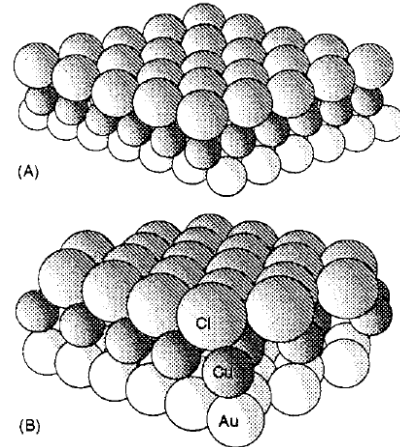
Die Koadsorption von Kupfer und Halogeniden auf Gold ist ein bereits intensiv untersuchter Vorgang. Es ist daher wohlbekannt, dass im Elektrolyten enthaltene Anionen einen starken Einfluss auf die Unterpotentialabscheidungsprozesse haben. Vorherige Arbeiten von Magnussen et al. [Lit. 94] [Lit. 95] und H. Matsumoto et al. [Lit. 92] [Lit. 96] haben mittels rastertunnelmikroskopischer Untersuchungen unterschiedliche Strukturen für Kupfer mit Chlorid, Bromid oder Iodid auf Au(111) gefunden (Abb. 5.10, die Strukturen beziehen sich auf das Substrat Au(111)).

Eine umfassende Übersicht zum Einfluss von Anionen auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer wurde von Abruna, Herrero und Buller in einem Review gesammelt [Lit. 8]. Untersuchungen mittels ex-situ LEED, SEXAFS, AFM und Röntgenbeugung bestätigten die in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 gezeigten Modelle von Matsumoto et al. mit einer Adsorption der Halogeniden in einer Monolage auf einer Monolage Kupfer. Untersuchungen

der Gruppe um Lipkowski [Lit. 73] wiesen nach, dass sich das Kupfer bei Koadsorption von Chlorid an dem Halogenid orientiert anstatt eine zum Gold pseudomorphe Lage zu bilden. Die Kupfer-Halogenid Wechselwirkung überwiegt also der Kupfer-Gold Wechselwirkung, ein deutlicher Unterschied zu den Experimenten in Sulfat enthaltenden Elektrolyten. Die stärkere Kupfer-Halogenid Wechselwirkung hat zur Folge, dass bereits geringe Mengen an Halogenid in schwefelsauren Elektrolyten zu einer Verdrängung von Sulfat von der Oberfläche führen. Dies führt zur Umwandlung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Struktur in eine der in Abb. 5.10 gezeigten Strukturen (für Chlorid, siehe [Lit. 97]).



**Abb. 5.11:** Projektion eines Hartkugelmodells für die Kupfer-Iodid Koadsorption auf Au(111),  $3 \times 3$  Struktur mit Bezug auf Au(111), Einheitszelle mit 4 Atomen.

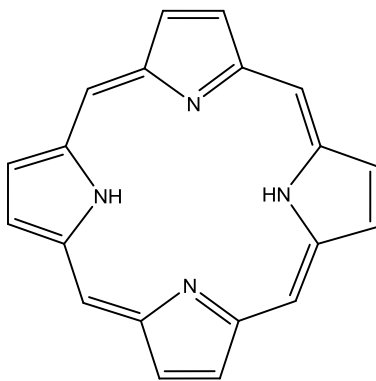


**Abb. 5.12:** Modelle für Kupfer und Chlorid auf Au(111): (A) Kupfer ordnet sich nach dem Gold an, (B) Kupfer ordnet sich nach dem Chlorid an; Das System verhält sich gemäß (B) [Lit. 93].

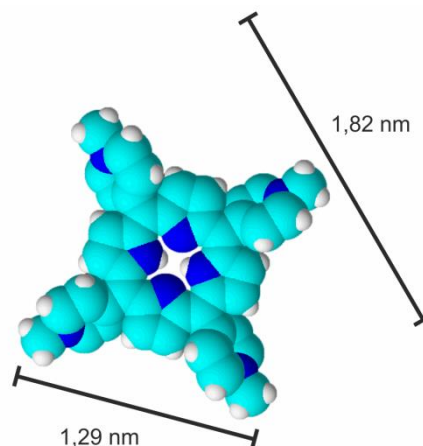
Das Verhalten der Kupfermonolage ist damit deutlich verschieden von dem eines massiven Kupferkristalls, für den in Iodid enthaltenden Lösungen eine fortschreitende Oxidation der Oberfläche beobachtet wurde [Lit. 98] [Lit. 3]. Mit abnehmendem Potential folgen für die Cu(111) Elektrode aufeinander die Adsorption von Iodid, die Bildung eines 2D-CuI Filmes und schließlich die einer 3D CuI Phase mit gleichzeitiger Auflösung des Kupfers.

### 5.3 Das TMPyP-Molekül

Porphyrine sind organische Moleküle, deren einfachster Vertreter das Porphin ist, dessen chemische Struktur in Abb. 5.13 gezeigt ist. Es besteht aus vier Pyrrolringen, welche durch vier Methingruppen zu einem großen aromatischen Makrozyklus verknüpft sind. Die Vielzahl der Porphyrine entsteht durch verschiedene Substituenten an den Pyrrolringen oder Methingruppen. Das delokalisierte  $\pi$ -System ist zur Absorption von Photonen im sichtbaren Wellenlängen-Bereich fähig, weshalb alle Porphyrine Farbstoffe sind. Porphyrine sind Chelatliganden, und gehen mit den meisten Metallen Komplexe ein. Die bedeutendsten Beispiele für die Metallo-Porphyrine sind wohl die  $\text{Fe}^{2+}$  enthaltende Häm-Gruppe des Hämoglobins und das  $\text{Mg}^{2+}$  enthaltende Chlorophyll. Die Häm-Gruppe bindet und transportiert den Sauerstoff im Blut. Aber auch andere Porphyrine und deren Derivate spielen wichtige Rollen im menschlichen Stoffwechsel. Sie kommen in vielen Enzymen im reaktiven Zentrum vor. Das Blattgrün, Chlorophyll, ist eine Klasse natürlicher Farbstoffe die von Organismen gebildet wird, um sie in der Photosynthese zu nutzen. Es gibt viele Varianten des Chlorophylls, die in zahlreichen Pflanzen, Algen und Cyanobakterien vorkommen.



**Abb. 5.13:** Porphin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , 310,35 g/mol, die Stammverbindung aller Porphyrine, ein Hückel-Aromat von tieferer Farbe.



**Abb. 5.14:** TMPyP als Kalotten-Modell.

Technisch werden Porphyrine als chemische Sensoren [Lit. 99], als Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Nitro-Verbindungen [Lit. 100] [Lit. 11] und in der photodynamischen Therapie [Lit. 12] verwendet. Die chemische Synthese von Porphyrinen wurde erstmals von P. Rothmund [Lit. 101] [Lit. 102] durchgeführt. Durch die Umsetzung von Pyrrol mit Aldehyden unter sauren Reaktionsbedingungen ist eine Vielzahl von Porphyrinen einfach zugänglich.

Um die Eigenschaften von Porphyrinen genauer untersuchen zu können, gilt ein hohes Interesse der Erzeugung von hochsymmetrischen Porphyrin-Adsorbatschichten auf wohl definierten Oberflächen. Geordnete Schichten von Porphyrinen auf Metallen können im

UHV (Ultrahochvakuum) durch Aufdampfen und in elektrochemischen Experimenten durch Adsorption aus Lösung erzeugt werden.

Das hier zur Untersuchung der Selbstanordnung von organischen Molekülen auf Au(111)-I Substraten verwendete Molekül ist das in Abb. 5.14 gezeigte TMPyP. TMPyP ist als Salz wasserlöslich und liegt gelöst als Kation  $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$  vor. Dieses Molekül und seine Derivate finden verschiedene Anwendungen. Das FeTMPyP wird in der photodynamischen Krebstherapie verwendet [Lit. 103], da es an DNA bindet [Lit. 104] [Lit. 105].

Die in dieser Arbeit verwendeten Porphyrin-Moleküle wurden bei Frontier Scientific als Salz erworben und sind von hoher Reinheit, wasserlöslich und halogenidfrei<sup>26</sup>. Als Gegenion im Salz dient Tosylat. Eine reinigende Aufarbeitung vor den Versuchen war nicht nötig. Das Molekül ist von einer Methylgruppe zur gegenüberliegenden 1,82 nm im Durchmesser. Der Abstand zweier benachbarter Methylgruppen beträgt 1,29 nm. TMPyP hat mit der chemischen Formel  $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8$  eine durchschnittliche Molekülmasse von 678,82 Dalton.

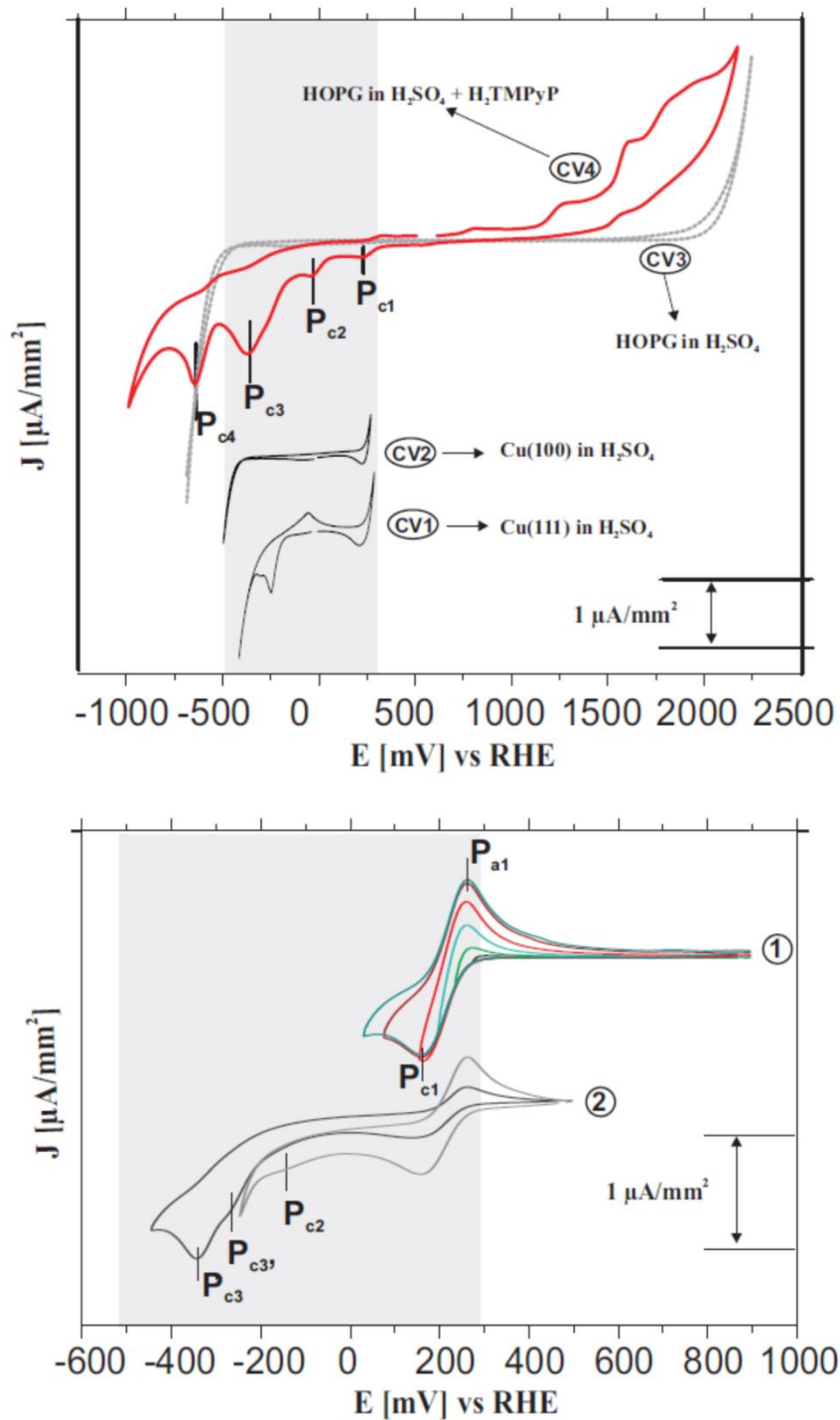
Aus UHV-Untersuchungen ist bekannt, dass adsorbierte Porphyrine flach auf einer metallischen Oberfläche liegen, so dass über ihr großes delokalisiertes  $\pi$ -System die Wechselwirkung zur Oberfläche maximal ist [Lit. 106]. Hier ist eine elektrostatische Wechselwirkung zu erwarten. Im Gegensatz dazu ist im Elektrolyten die adsorbierte Iodid-Schicht fast ungeladen, die Wechselwirkung der kationischen Moleküle mit dieser hat neben der elektrostatischen Anziehung auch einen signifikanten Anteil einer van-der-Waals-Bindung. Die Bildung und Charakterisierung von geordneten Adsorbatschichten auf dem System Au(111)-I wurde schon 1995 von Itaya et al. untersucht [Lit. 82] [Lit. 5], welcher zahlreiche weitere Arbeiten zur Adsorption von Porphyrinen durchführte [Lit. 107]-[Lit. 109]<sup>27</sup>.

Die Bildung und Charakterisierung von geordneten Adsorbatschichten auf dem System I/Cu(111) wurde in der Arbeitsgruppe Wandelt ausführlich von Nguyen Thi Minh Hai untersucht [Lit. 4]. Die Zyklovoltammogramme von TMPyP wurden sowohl mit Kupfer als auch mit HOPG gemessen. Diese Ergebnisse von Nguyen Thi Minh Hai zeigt Abb. 5.15. In den verschiedenen zyklischen Voltammogrammen sind zahlreiche Stromwellen zu finden. Für die Messungen auf Goldoberflächen ist der Bereich von 0 mV bis +1000 mV vs. RHE von Bedeutung. Der Messbereich zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Oxidation der Elektrodenoberfläche liegt für das edle Gold zum einen höher als für Kupfer, zum anderen ist der Messbereich auch deutlich größer. Zu vergleichen sind hier CV1 in Abb. 5.15b und Abb. 6.3 aus dem anorganischen Teil III dieser Arbeit. Beide Zyklovoltammogramme wurden in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen und zeigen das elektrochemische Verhalten von Cu(111) oder Au(111) in diesem Elektrolyten.

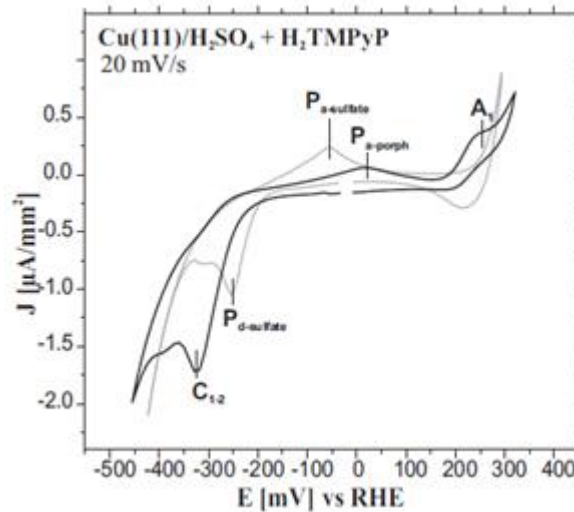
---

<sup>26</sup> Wie bereits in den Kapiteln 5.1.3 und 5.2.1 diskutiert adsorbieren Halogenide in Monolagen auf der Au(111)-Elektrode und sie stören auch die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Gold. Aus diesen Gründen dürfen keine Rückstände von Halogeniden in den verwendeten Materialien enthalten sein. Eine mögliche Quelle solcher Rückstände ist für TMPyP die organisch-chemische Synthese der Moleküle.

<sup>27</sup> Auswahl relevanter Literatur aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen von Itaya et al.

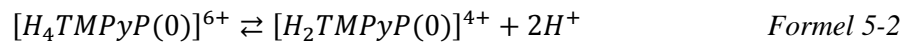


**Abb. 5.15:** Zyklische Voltammogramme von HOPG in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Lösung mit und ohne TMPyP,  $\text{pH} \approx 3$ , Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s. a) CV1-CV3: Übersichtsmessungen von Cu(II), Cu(100) und HOPG in reiner 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; CV4 Übersichtsmessung von HOPG in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 1 mM TMPyP; b) CVs einer HOPG Elektrode in einer schwefelsauren Lösung mit TMPyP an. Reproduziert aus [Lit. 4].

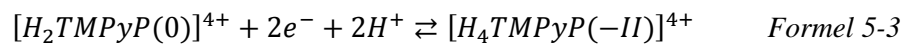


**Abb. 5.16:** Vergleich der Zyklischen Voltammogramme von Cu(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  mit und ohne 1 mM TMPyP im Elektrolyten. Die Stromwellen  $P_a$  und  $C_{1-2}$  entsprechen  $P_{C3}$  und  $P_{C3}$  in den Messungen an der Elektrode HOPG in Abb. 5.15 [Lit. 4].

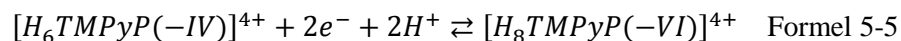
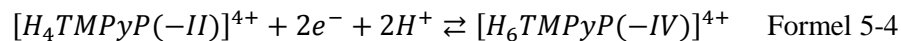
Für Vergleiche der Voltammogramme von Cu(111) und Au(111) in TMPyP enthaltenden Elektrolyten ist Abb. 5.16 heranzuziehen. Im Vergleich zu HOPG (Abb. 5.15a) sind Verschiebungen von Redoxpeaks deutlich zu sehen. Im Bereich von +300 bis +1200 mV vs. RHE liegt das Molekül in seiner an Luft stabilen oxidierten Form vor. In saurer Lösung reagieren die nicht protonierten Stickstoffatome des Porphin-Kerns in einer Säure-Base Reaktion [Lit. 110] [Lit. 111]:



Die komplette Reduktion des Porphyrins benötigt insgesamt sechs Elektronen [Lit. 110]. Die Reduktionsschritte  $P_{C1}$ ,  $P_{C2}$ ,  $P_{C3}$  und  $P_{C3}$  (Abb. 5.15b) sind dabei stark vom pH-Wert des verwendeten Elektrolyten abhängig. Die bei Arbeiten mit der Au(111) Elektrode interessanten Redoxreaktionen sind  $P_{a1}$  und  $P_{c1}$  aus Abb. 5.15b. In sauren Elektrolyten findet die folgende  $2e^-$ -Reduktion mit dem Produkt Phlorin<sup>28</sup> statt:



Dieses Reduktionsprodukt steht wieder in einem Säure-Base Gleichgewicht mit dem protonierten  $[H_6TMPyP(-II)]^{6+}$ . Diese Spezies ist stabil im Potentialbereich von -150 bis +150 mV vs. RHE. Die folgenden Stromwellen sind weiteren  $2e^-$ -Reduktionen zuzuordnen, deren Endprodukt das sechsfach protonierte Porphyrinogen ist:



<sup>28</sup> Phlorin:  $H_2TMPyP(-II)$ , eine reduzierte Form des TMPyP mit einem zweifach protonierten Porphin-Kern mit einem zerteilten  $\pi$ -System.

In den verschiedenen Experimenten mit TMPyP, die Teil IV dieser Arbeit bilden, sind die Spezies  $[H_2TMPyP(0)]^{4+}$  und das reduzierte  $[H_4TMPyP(-II)]^{4+}$  auf vier Substraten mittels EC-STM untersucht worden.

Bei den in Kapitel 9 beschriebenen Experimenten auf bimetallischen Substraten ist eine weitere mögliche Reaktion des TMPyP die Kuprierung zum CuTMPyP bei Anwesenheit von Cu(II) Kationen in Lösung [Lit. 111]:



In der Arbeit von Nguyen Thi Minh Hai [Lit. 4] konnte diese Reaktion auch bei der Kupferersetzung beobachtet werden. Dies wirft die Frage auf, ob sie auch mit upd-Kupfer auf Au(111) bei Desorptionsexperimenten in Anwesenheit von TMPyP zu beobachten ist.





## **Teil II: Charakterisierung der anorganischen Substrate**



## 6 Die Anionen-modifizierte Goldoberfläche

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente fanden in sauren Elektrolytlösungen statt, als deren Grundelektrolyt stets eine auf mehrere Millimole pro Liter verdünnte Schwefelsäure verwendet wurde. Zahlreiche vorhergegangene Experimente in früheren Dissertationen unseres Arbeitskreises verwendeten ebenfalls diesen Grundelektrolyten. Dies macht alle Experimente sowohl untereinander als auch mit zahlreichen früheren Experimenten leichter vergleichbar [Lit. 3] [Lit. 4].

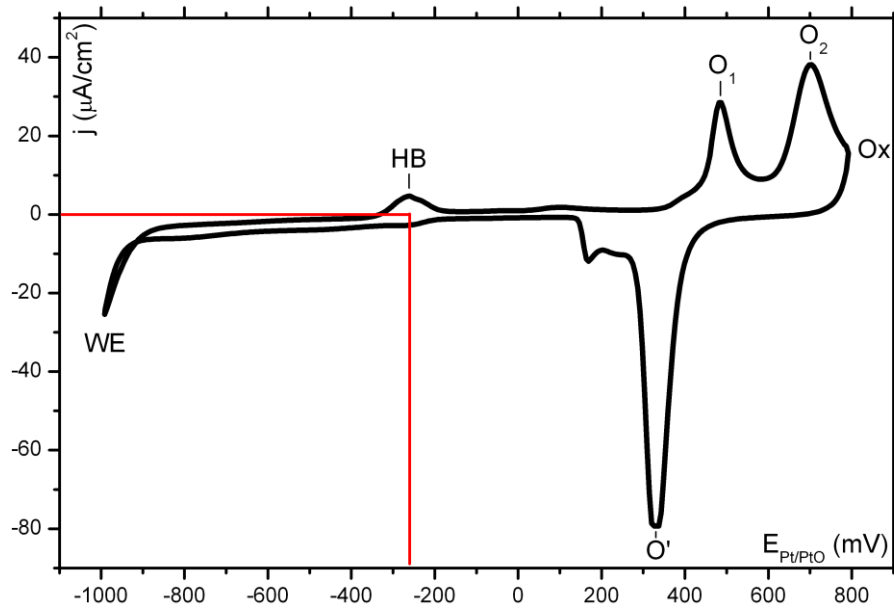
In einigen zitierten Artikeln des Arbeitskreises um Itaya wurde Perchlorsäure als Grundelektrolyt verwendet, weshalb zu Beginn der Messungen dieser Arbeit auch ähnliche Experimente durchgeführt wurden. Die von Itaya et al. verwendeten Lösungen enthielten TMPyP in Konzentrationen von 0,001 mMol/l [Lit. 6]. In den von uns durchgeführten Experimenten wurden aber schwefelsaure TMPyP-Lösungen mit bis zur tausendfach größeren Konzentration von 1 mMol/l verwendet. Bereits für 0,01 mMol/l wurde beobachtet, dass das organische Molekül als Salz mit Tosylat nicht vollständig mit Perchlorsäure in Lösung gebracht werden konnte. Aufgrund dieser schlechten Löslichkeit für die im Folgenden verwendeten Konzentrationen wurde Perchlorsäure nur für Experimente mit der unmodifizierten Goldoberfläche benutzt. Diese Ergebnisse werden besonders für den Vergleich der gemessenen Daten in unserem System mit Literaturwerten hier vorgebracht.

### 6.1 Au(111) in Perchlorsäure

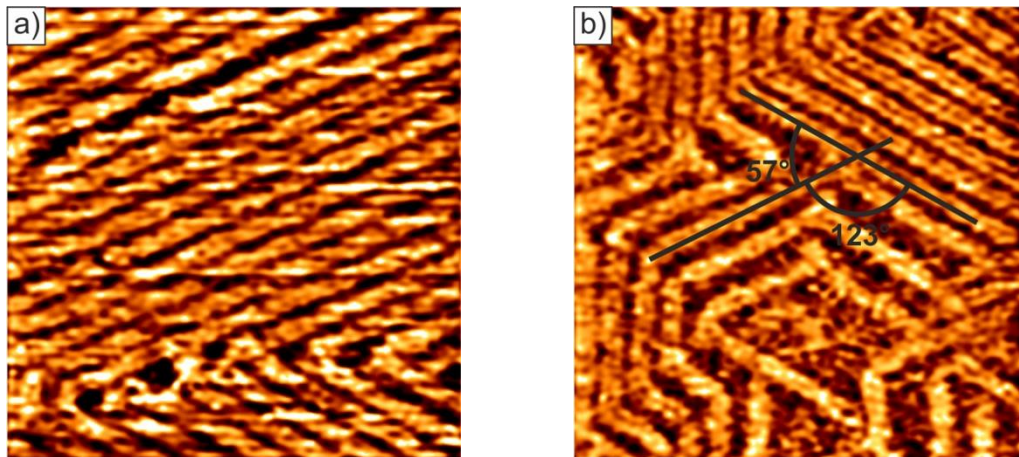
Perchlorat ist ein schwach adsorbierendes Anion welches nicht spezifisch adsorbiert. Seine Adsorptionsenergie ist in wässriger Lösung sehr niedrig. Geordnete Perchloratschichten treten in diesem System nicht auf und die Wechselwirkungen zwischen Anion und Elektrode sind rein elektrostatischer Natur. Perchlorat ist aufgrund dieser Eigenschaften ein gutes Gegenion für Kationen in Adsorptionsexperimenten. Das später verwendete Porphyrin-Molekül TMPyP wurde aus diesem Grund als Tetra-Tosylat erworben und verwendet, da Tosylat in dieser Hinsicht ähnliche Eigenschaften aufweist.

Ein zyklisches Voltammogramm im Potentialbereich von -1000 bis 800 mV vs. Pt/PtO für das System Au(111) in HClO<sub>4</sub> wird in Abb. 6.1 gezeigt. Dieses stimmt mit den Literaturdaten [Lit. 112] [Lit. 113] [Lit. 114] überein. Die Wasserstoffentwicklung WE setzt bei -950 mV vs. Pt/PtO ein. Bis 250 mV fließt Strom in die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Im Bereich von 250 bis 800 mV finden an der Oberfläche Oxidations- und Reduktionsprozesse statt [Lit. 115]. Bei  $O_1$  und  $O_2$  findet die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche statt. Das erste Elektron zur Ausbildung einer (-OH)-Spezies wird bei  $O_1$  übertragen. Das zweite Elektron zur Ausbildung einer (=O)-Spezies wird bei  $O_2$  übertragen. Ab 800 mV setzt die Sauerstoffentwicklung ( $O_x$ ) ein. Das Gegenereignis zu  $O_1$  und  $O_2$ , die Reduktion an der Oberfläche, stellt  $O'$  dar. Begrenzt von der Wasserstoffentwicklung WE und der ersten Oberflächenoxidation  $O_1$  liegt bei elekt-

rochemischen Arbeiten mit Perchlorsäure auf Au(111) ein Doppelschichtbereich über ein Potentialintervall von 1400 mV vor.



**Abb. 6.1:** Zyklisches Voltammogramm für die Au(111)-Elektrode in 10 mM  $\text{HClO}_4$  bei  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$  (Wiederholung von Abb. 3.7), Aufhebung der Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche bei  $-280 \text{ mV vs Pt/PtO}$  in anodischer Richtung.



**Abb. 6.2:** EC-STM Bilder der Au(111) Herringbone-Rekonstruktion in 10 mM  $\text{HClO}_4$ : a)  $(117 \text{ nm})^2$ ,  $E = -399 \text{ mV vs. RHE}$ ,  $U_B = 270 \text{ mV}$ ,  $I_T = 50 \text{ nA}$ , bearbeitet mit FFT, b)  $(117 \text{ nm})^2$ ,  $E = -399 \text{ mV vs. RHE}$ ,  $U_B = 270 \text{ mV}$ ,  $I_T = 50 \text{ nA}$ , bearbeitet mit FFT.

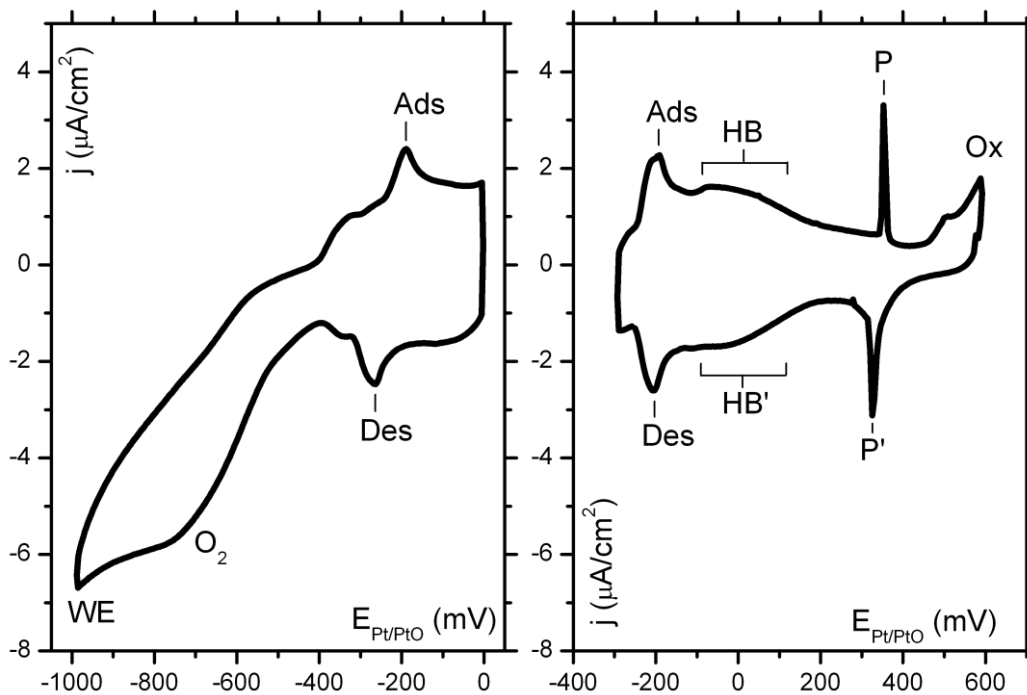
Oberhalb etwa  $-280 \text{ mV}$  setzt die Aufhebung der Herringbone-Überstruktur *HB* ein. Unterhalb von  $-280 \text{ mV}$  bildet sich diese Überstruktur aus und bleibt stabil, gezeigt in Abb. 6.2. Dieser Punkt ist in Abb. 6.1 rot hervorgehoben. Das zyklische Voltammogramm lässt Rückschlüsse auf die Kinetik des Vorganges zu. Die Asymmetrie und Breite der Peaks

deuten darauf hin, dass die Aufhebung und besonders die Bildung der Rekonstruktion (Abb. 6.1) langsame Vorgänge sind. Die Ausbildung der Rekonstruktion mit einer Erhöhung der Anzahl der Atome in der ersten Atomlage ist dabei noch viel langsamer als die Aufhebung. Die Breite des abgebildeten Voltammogramms zeigt eindrucksvoll den edlen Charakter des Elementes Gold. Vergleichbare Arbeiten an Kupfer können nur in einem weniger als halb so großen Potentialbereich vorgenommen werden [Lit. 4]. In Abb. 6.2 sind Bilder der ( $\sqrt{3} \times 22$ ) Herringbone-Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche gezeigt, mit gemessenen Winkeln von  $57^\circ \pm 3^\circ$  und  $123^\circ \pm 3^\circ$ .

## 6.2 Au(111) in schwefelsaurer Lösung

### 6.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

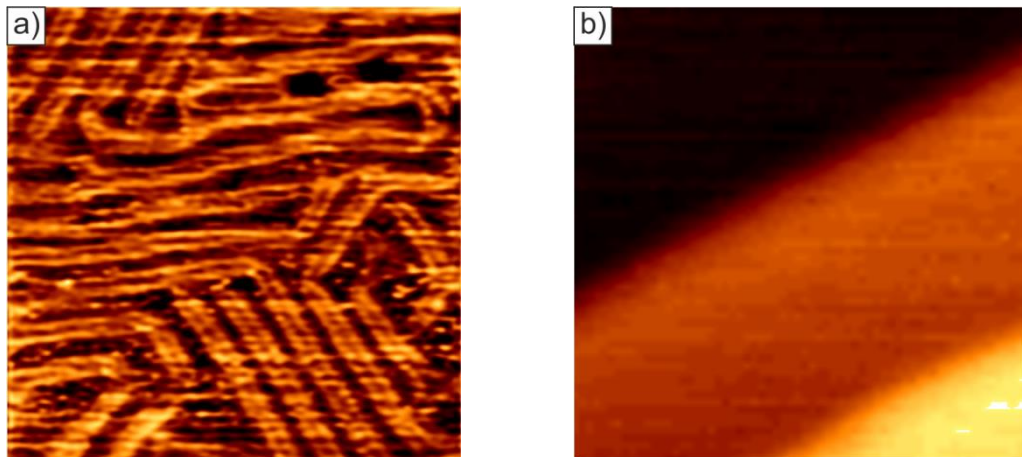
Der für die in schwefelsaurer Lösung vorgenommenen Experimente interessante Bereich von -1000 bis 600 mV vs. Pt/PtO ist in Abb. 6.3 dargestellt. Beide Voltammogramme zusammen decken diesen Potentialbereich ab, mit einer Überlappung von -300 bis 0 mV. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur [Lit. 116] [Lit. 117].



**Abb. 6.3:** Zyklische Voltammogramme für Au(111) in 10 mM  $H_2SO_4$  bei  $dE/dt = 10$  mV/s für den gesamten Bereich zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung.

Die Wasserstoffentwicklung *WE* setzt bei -800 mV vs. Pt/PtO ein. Diesem Strom überlagert ist die Reduktion von im Elektrolyten gelöstem Sauerstoff (gekennzeichnet im Graphen mit  $O_2$ ). Über mehrere Zyklen in einer Argonatmosphäre hinweg ist eine stetige Abnahme des kathodischen  $O_2$ -Stromes unterhalb von -500 mV zu beobachten. Sulfat adsorbiert ab -200 mV vs Pt/PtO in anodischer Richtung an der Au(111)-Oberfläche. Das entsprechende Gegenereignis der Desorption ist in kathodischer Richtung ebenfalls bei -200 mV zu beobachten. Diese Adsorption ist ungeordnet. Die breiten Stromwellen zwischen -150 und 100 mV in beiden Vorschubrichtungen decken sich mit der langsamen Ausbildung/Aufhebung der Herringbone Rekonstruktion. Bei höheren Potentialen, ungefähr 150 mV vor der Adsorption von Sauerstoff bei 500 mV, tritt ein weiteres Peakpaar *P*, *P'* auf, welches einem Phasenübergang des adsorbierten Sulfats zuzuordnen ist [Lit. 70]. Diese Sulfatphase ist geordnet adsorbiert und wird als  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur bezeichnet. Im Vergleich mit dem Verhalten der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Perchlorsäure fällt sofort die spezifische Adsorption des Sulfates oberhalb von -200 mV vs. Pt/PtO als größter Unterschied auf, wie bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert. Ein Doppelschichtbereich über ein vergleichbar großes Potentialintervall wie bei Perchlorsäure ist bei der Arbeit mit Schwefelsäure nicht verfügbar. Die der Adsorption, Desorption und dem Phasenübergang zuzuordnenden Stromwellen sind in Intensität und Form markant genug um eine mögliche Koadsorption von Sulfat mit anderen Teilchen deutlich zu machen. Dies wird bei den Experimenten mit TMPyP auf der freien Goldoberfläche in Kapitel 8.1 von Teil IV von Interesse sein.

### 6.2.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie



**Abb. 6.4:** a) Au(111) Herringbone-Rekonstruktion, EC-STM in 5mM  $H_2SO_4$ , b) mit Stufenkante, a)  $(54 \text{ nm})^2$  und b)  $(11 \text{ nm})^2$ ,  $E = -950 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 3 \text{ mV}$ ,  $I_T = 50 \text{ nA}$ .

Die Adsorptionsschicht ist im mit dem STM gemessenen Potentialbereich (-1000 bis 0 mV vs. Pt/PtO) nicht geordnet und kann nicht mittels Rastertunnelmikroskopie abgebildet werden. Bei geeigneten Parametern ist die Abbildung des Metalls unterhalb des Adsorbats möglich. Bei Potentialen unterhalb der Sulfat-Adsorption kann die freie unrekonstruierte Goldoberfläche abgebildet werden. Unterhalb von -900 mV vs. Pt/PtO konnte

die Herringbone-Rekonstruktion in den durchgeführten Messungen beobachtet werden, zu sehen in Abb. 6.4a.

Abb. 6.4b zeigt die adsorbatfreie Au(111) Oberfläche mit monoatomaren Stufenkanten. Diese sind unscharf abgebildet; man spricht hier von einer Ausfransung [Lit. 118]. Dieser Effekt liegt in der Diffusion von Au-Atomen entlang der Stufenkanten begründet, da diese Stufenranddiffusion schneller ist als die Scangeschwindigkeit des verwendeten EC-STMs. Eine spezifische Adsorption von Anionen senkt die Mobilität der Au-Atome stark ab. Die hier vorhandene Ausfransung ist in iodidhaltigen Lösungen nicht mehr vorhanden (siehe Abschnitt 6.3). Auf der schmalen Terrasse von Abb. 6.4b ist die Herringbone-Rekonstruktion nicht zu sehen. Dies liegt allerdings an der Betonung der Stufenkanten in dieser Abbildung und soll nicht als Hinweis auf eine fehlende Rekonstruktion verstanden werden. Abb. 6.4b ist ein Ausschnitt aus einem größeren STM-Bild, in dem die Rekonstruktion zu sehen war.

### 6.2.3 Photoelektronenspektroskopie

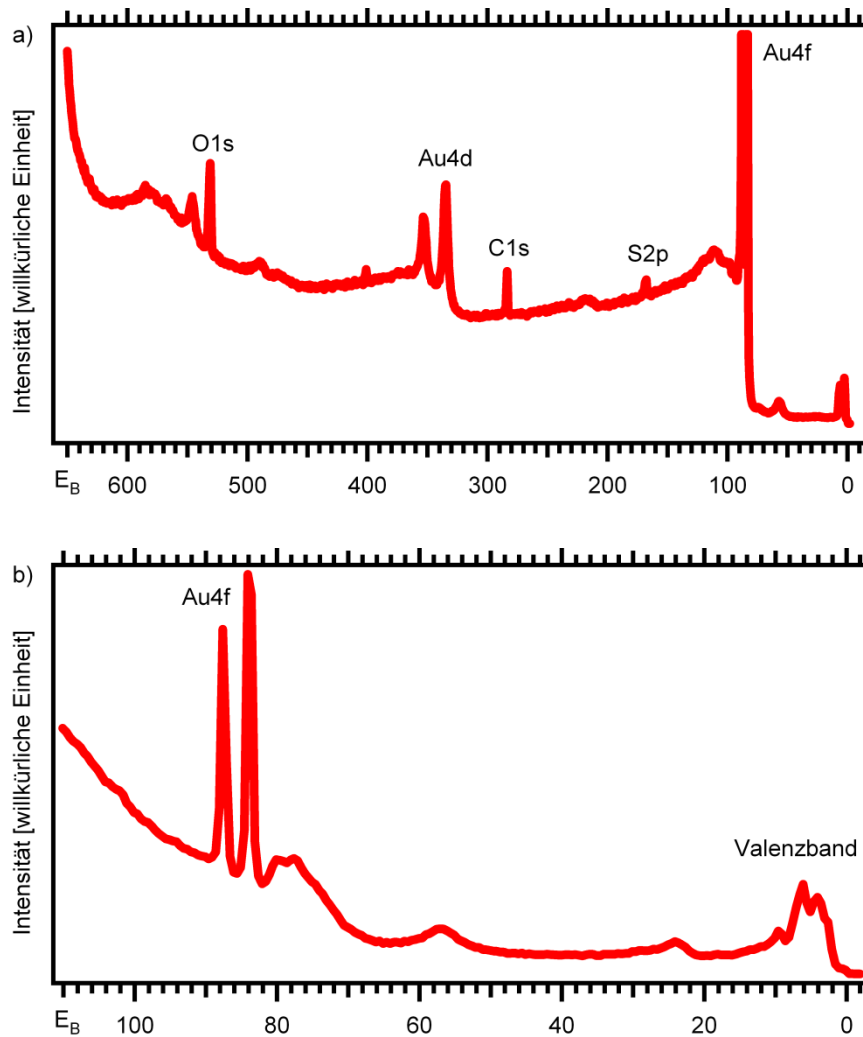
Ergänzend zu den elektrochemischen und rastertunnelmikroskopischen *in-situ* Untersuchungen wurden auch *ex-situ* Messungen mittels Synchrotron-XPS an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II vorgenommen.

Da mit Synchrotronstrahlung ein kontinuierliches Spektrum von IR bis Röntgen zur Verfügung steht<sup>29</sup>, konnten die Proben mit verschiedenen Anregungsenergien vermessen werden. In Abb. 6.5 werden XP-Spektren einer mit Sulfat bedeckten Au(111) Oberfläche bei Anregungsenergien von 730 eV (a) und 150 eV (b) gezeigt. Das Spektrum (b) zeigt nur die Au4f-Emission und das Valenzband. Bei den beiden höheren Photonenenergien sind auch Emissionen aus O1s-, Au4d, C1s- und S2p-Orbitalen zu erkennen. Die gemessene Menge an Kohlenstoff ist nicht vernachlässigbar gering und ist auf eine Verunreinigung während des Probentransfers zurückzuführen. Dieses Problem trat bereits in früheren Arbeiten auf [Lit. 3], und hat, wie dort gezeigt wurde, keinen signifikanten Einfluss auf die zu untersuchende Adsorbatlage. Verunreinigungen mit Kohlenstoff sind in XPS Messungen tatsächlich so üblich, dass dieser Peak oft zur Kalibrierung der Spektren verwendet wird.

Aufgrund der geringeren Ausdringtiefe bei niedrigen Anregungsenergien können auch besonders oberflächensensitive Experimente durchgeführt werden. So zeigt das Au4f-Signal bei  $h\nu = 150$  eV mit in etwa gleicher Intensität das verschobene Rumpfniveau der Oberflächenatome gegenüber dem der Volumenatome an (im weiteren Verlauf gezeigt und diskutiert für Abb. 6.9 und Abb. 6.10). Hierbei muss ein Kompromiss zwischen Spektrenbreite und Empfindlichkeit gesucht werden, denn wie Kapitel 3.6 zur Theorie der PES entnommen werden kann beschränkt die gewählte Anregungsenergie die maximale messbare Bindungsenergie. So ist – wie bereits festgestellt wurde – für Abb. 6.5b zu sehen, dass für  $h\nu = 150$  eV nur die totale Au4f-Emission und das Valenzband ausgewertet werden können.

---

<sup>29</sup> An der verwendeten Beamline bei BESSY II Energien von 84-1400 eV.

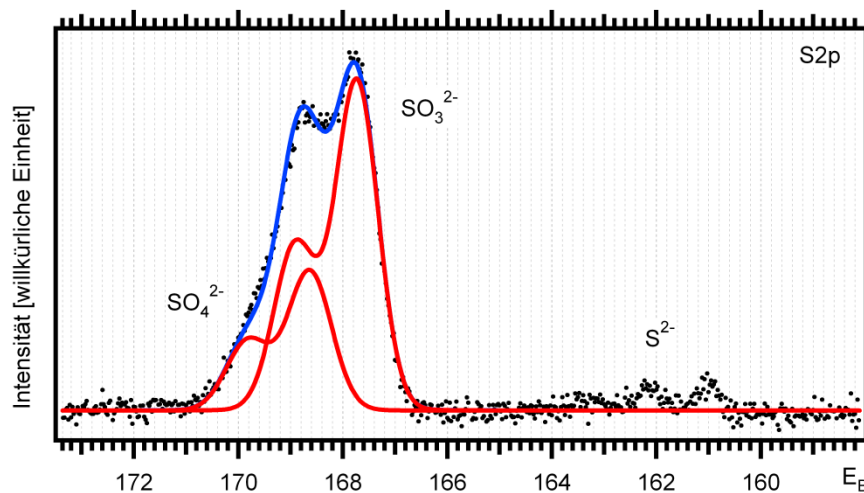


**Abb. 6.5:** S-XPS Übersichts-Spektren für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$ ,  $E_{\text{Emission}} = -200$  mV, a)  $h\nu = 730$  eV, b)  $h\nu = 150$  eV. Alle im Folgenden als Detailspektren diskutierten Emissionen sind hier markiert (O1s, Au4d, C1s, S2p, Au4f). Die sehr intensive Au4f-Emission ist in beiden Spektren nicht vollständig dargestellt, um die restlichen Emissionen deutlich zeigen zu können.

Anhand des S2p-Spektrums (Abb. 6.6) kann sowohl für ein Präparationspotential von -200 mV vs. Pt/PtO als auch bei kurzem Eintauchen des Kristalls ohne Potentialkontrolle überraschenderweise adsorbiertes Sulfit identifiziert werden. Die  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie gibt den Bindungszustand des Schwefels an und liegt in dem für Sulfit typischen Bereich [Lit. 48]. Dieser Peak weist jedoch eine Deformation ab etwa 168 eV auf und ist leicht zu höheren Bindungsenergien als für Sulfit erwartet verschoben. Des Weiteren ist das Verhältnis der Intensitäten nicht wie für p-Orbitale charakteristisch 1:2 (siehe Kapitel 3.6.2). Bei genauerer Auswertung durch Entfaltung der Spektren wird deutlich, dass es sich bei der gemessenen S2p-Emission um die Überlagerung zweier Dubletts ( $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ) handelt. Wie in Abb. 6.6 gezeigt entspricht das starke  $2p_{3/2}$  Signal bei 168 eV dem Wert von adsorbiertem Sulfit und das schwächere  $2p_{3/2}$  Signal bei 169 eV



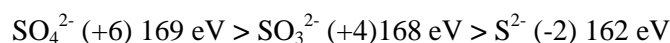
dem von Sulfat [Lit. 49]. Darüber hinaus ist bei 161-162 eV ein weiteres schwaches Dublett zu erkennen, welches nach Form und chemischer Verschiebung adsorbiertem Sulfid zugeordnet werden kann [Lit. 49]. Da in der Präparation nur Sulfat verwendet wurde, stellt sich nun die Frage nach dem Ursprung des auf der Oberfläche nachgewiesenen Sulfits und Sulfids.



**Abb. 6.6:** Entfaltetes S-XPS S2p Spektrum für Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$ . Elektrochemisch präpariert und aus der Lösung entnommen bei  $E_{Emersion} = -200$  mV. Neben Sulfat können auch Sulfid und Sulfid identifiziert werden. Der Untergrund wurde vor der Entfaltung abgezogen.

Sowohl das Sulfid als auch das Sulfid müssen auf Strahlschäden am adsorbierten Sulfat zurückgeführt werden, wie vorhergegangene Experimente zum Einfluss von Synchrotronstrahlung auf Sulfat auf Cu(111) [Lit. 3] nachweisen konnten. Sulfid und Sulfid entstehen aus dem Sulfat durch Einwirkung von Sekundärelektronen bei der Photoemission (sogenannte „trockene Reduktion“).

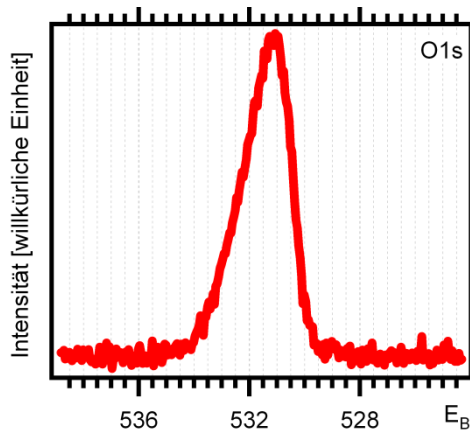
Die chemischen Verschiebungen von Sulfat und Sulfid sind voneinander weniger stark verschieden als beide vom Sulfid. Die Erklärung dieses Verhaltens findet sich sowohl in den Oxidationsstufen der unterschiedlichen Schwefelspezies als auch in deren Bindungsverhältnissen. Sulfid mit der formalen Oxidationszahl -2 bindet direkt an der Goldoberfläche. Beim Sulfat erfolgt die Bindung über den Sauerstoff und die Formalladung des Schwefels beträgt +6, beim Sulfid ist sie +4 mit einem freien Elektronenpaar des Schwefels. Die Bindungsenergien der S2p-Rumpfelektronen lassen sich direkt nach den Formalladungen der Schwefelatome ordnen:



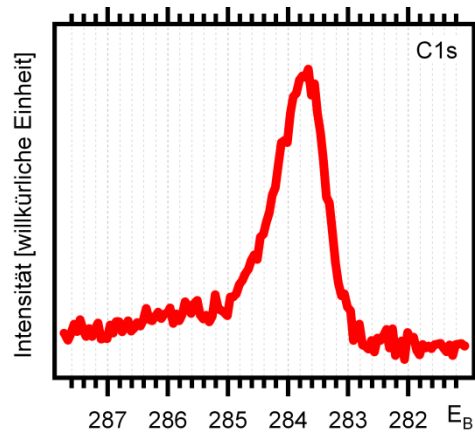
Im O1s-Spektrum (Abb. 6.7) tritt Emission in einem für Sulfat und Wasser typischen Bereich auf. Dieser Fund deckt sich mit der Erwartung, da es sich bei Sulfat auf Gold um eine Koadsorption von Wasser und Sulfat handelt (wie sie in Kapitel 5.1.2 diskutiert wurde). Für Sulfat und Sulfid werden unterschiedliche chemische Verschiebungen der O1s

Emission erwartet. Diese sind aus den erhaltenen Daten aber nicht genau ermittelbar. Da Sulfat und Sulfit bereits über die S2p-Emission exakt unterschieden werden können, wird hier auf die ungenauere Entfaltung der O1s-Emission verzichtet.

Ebenfalls nicht entfaltet wird die in Abb. 6.8 gezeigte C1s-Emission, welche wie bereits festgestellt wurde auf eine Verunreinigung während der Präparation zurückzuführen ist. Im Vergleich mit ähnlichen Arbeiten [Lit. 3] [Lit. 4] [Lit. 112] ist die Intensität des C1s-Signals für diese Verunreinigung innerhalb des zu erwartenden Bereichs für die verwendete Methode und die verwendeten Elektroden.



**Abb. 6.7:** S-XPS O1s Spektrum für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$ . Elektrochemisch präpariert und aus der Lösung entnommen bei  $E_{Emission} = -200$  mV.



**Abb. 6.8:** S-XPS C1s Spektrum für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$ . Elektrochemisch präpariert und aus der Lösung entnommen bei  $E_{Emission} = -200$  mV.

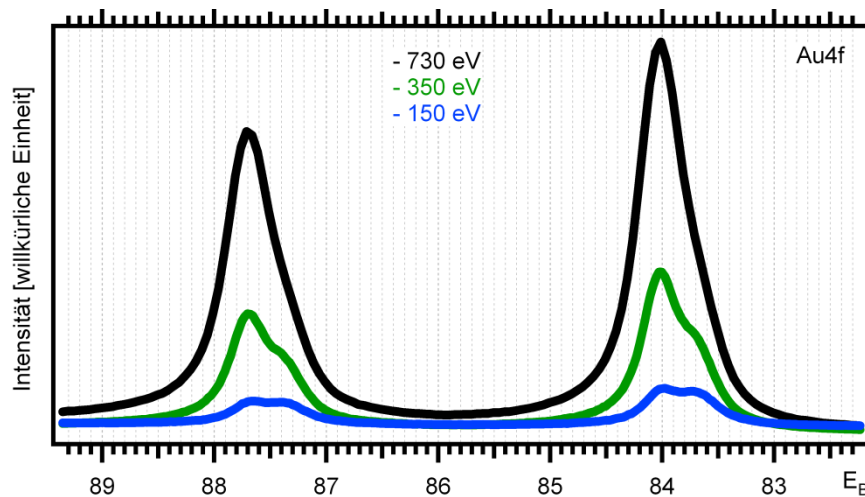
Wie bereits beschrieben wurde, können mit niedrigen Anregungsenergien oberflächensensitivere XPS-Experimente durchgeführt werden. Für die bisher diskutierten Emissionen der Adsorbate liefert dieser Ansatz keine zusätzlichen Ergebnisse. Zum einen liegen diese Signale teilweise bei so hohen Bindungsenergien, dass niedrige Anregungsenergien gar nicht zur Emission führen. Zum anderen sind die Adsorbate nur an der Oberfläche zu finden. Alle diese Emissionen sind damit bereits oberflächensensitiv.

Für Emissionen der Goldelektrode können oberflächensensitive Experimente hingegen zwischen Atomen im Volumen und an der Oberfläche unterscheiden und deren chemische Verschiebungen identifizieren, wie in Abb. 6.9 gezeigt.

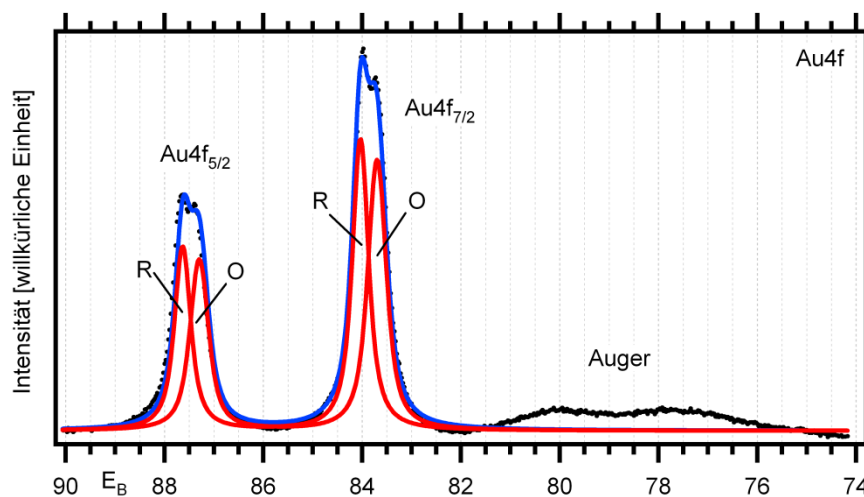
Für mit abnehmender Anregungsenergie zunehmend oberflächensensitivere XP-Spektren (Abb. 6.9) ist eine Deformation der Signale des  $Au4f_{7/2,5/2}$ -Dubletts zu beobachten. Mit steigender Anregungsenergie nimmt die Intensität der jeweilig höher-energetischen Komponente zu.

Das in Abb. 6.9 oberflächensensitivste Spektrum ist das für  $h\nu = 150$  eV, einzeln gezeigt in Abb. 6.10. Aus dem zerlegten Spektrum kann eine Überlagerung zweier, um 0,3 eV verschobener Au4f-Emissionen entnommen werden. Diese unterschiedlichen chemischen

Verschiebungen lassen sich über die Literatur [Lit. 119] den für die Au(111)-Oberfläche typischen Werten der Rumpf- und Oberflächenatome zuordnen. Das um 0,3 eV niedrigere Dublett ist das Signal der obersten Atomlage, welche bei den gewählten Bedingungen der elektrochemischen Präparation rekonstruiert ist. Der zunehmende Anteil dieser Emission am gemessenen Signal bei den in Abb. 6.9 gezeigten oberflächensensitiver werdenden Messungen ist der Grund für den immer ausgeprägter werdenden Anteil der Atome der obersten Lage am Au4f-Signal.



**Abb. 6.9:** Zunehmend oberflächen-sensitive S-XPS Au4f Spektren für Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$  mit abnehmenden Anregungsenergien  $E_{Ph}$  ( $h\nu = 730$  eV, 350 eV, 150 eV). Elektrochemisch präpariert und aus der Lösung entnommen bei  $E_{Emersion} = -200$  mV.



**Abb. 6.10:** Zerlegtes S-XPS Au4f Spektrum für Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$ , ( $h\nu = 150$  eV) in die Spin-Bahn aufgespaltenen 4f-Rumpfniveaus der Oberflächen- (O) und der Volumen- (R) Goldatome der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche.

Für die Oberflächenatome ist generell eine verschobene Au4f-Emission zu erwarten, da diese Atome koordinativ ungesättigt sind und die in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Besonderheiten aufweisen. Eine Unterscheidung zwischen der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberfläche mittels XPS erfordert eine weitergehende Untersuchung mit einem Vergleich dieser beiden Zustände der Anionen-freien Au(111)-Elektrode.

Die hier gezeigten Spektren gelten bei Adsorption von Sulfat auf der Goldoberfläche. Dies ist eine Folge der elektrochemischen Präparation, welche diese Experimente von den bisherigen Veröffentlichungen mit UHV-Präparation unterscheidet. Sie helfen einerseits bei der Diskussion komplexerer Systeme in späteren Kapiteln, besonders im Hinblick auf eine mögliche Koadsorption von Sulfat mit verschiedenen Adsorbaten wie dem später verwendeten Iodid oder dem Molekül TMPyP. Andererseits weisen diese Ergebnisse vielleicht zum ersten Mal mit Photoelektronenspektroskopie auf die aus LEED-Messungen gewonnenen Erkenntnisse [Lit. 75] über die Koexistenz einer geordneten Lage adsorbierten Sulfats mit einer Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche hin.

### 6.3 Au(111) in schwefelsauren Elektrolyten mit Iodid

Neben der 5 mM Schwefelsäure ist die zusätzlich 1 mM Iodid enthaltende Lösung der zweite Grundelektrolyt für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen. Auch ohne Potenti-alkontrolle führt der Kontakt mit der Iodid enthaltenden Schwefelsäure zu einer Adsorption der Iodid-Anionen. Eine Korrosion des edlen Goldes findet bei offenem Stromkreis nicht statt [Lit. 74], was die Verwendung von Iodid enthaltender Schwefelsäure als Grundelektrolyt beim Einbau des Goldkristalles im EC-STM zu einer sicheren und zeiteffizienten Wahl für Experimente mit adsorbiertem Iodid macht.

#### 6.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

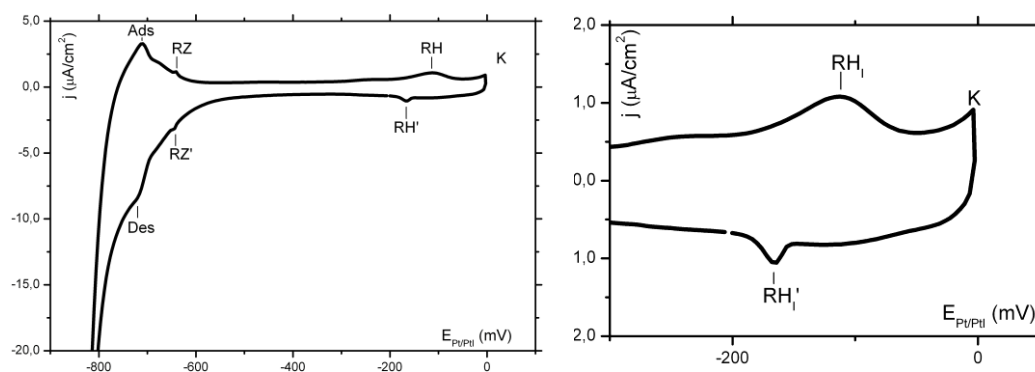
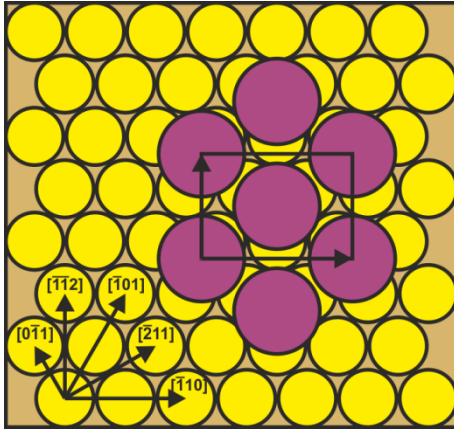
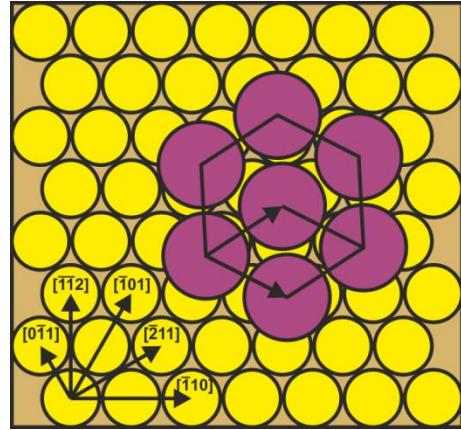


Abb. 6.11: CVs für Au(111) in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM KI bei  $dE/dt = 10$  mV/s.

Die Wasserstoffentwicklung setzt für eine Au(111)-Elektrode in (5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM KI) Lösung bei -600 mV vs. Pt/PtI in kathodischer Richtung ein. Dem Strom dieses Prozesses ist oft auch die Reduktion von im Elektrolyten gelöstem Sauerstoff überlagert. Über mehrere Zyklen in einer Argonatmosphäre hinweg ist jedoch eine stetige Abnahme des mit dem  $\text{O}_2$ -Gehalt zusammenhängenden kathodischen Stromes unterhalb von -600 mV zu beobachten. Iodid adsorbiert (*Ads*) in anodischer Richtung ab -710 mV vs. Pt/PtI an der Au(111)-Oberfläche. Das entsprechende Gegenereignis der Desorption (*Des*) ist in kathodischer Richtung bei -720 mV zu beobachten. Die Adsorption führt zu einer Aufhebung der Herringbone Rekonstruktion der Gold-Oberfläche. Bei höheren Potentialen tritt ein weiteres Peakpaar *RZ, RZ'* auf, welches einem Übergang des adsorbierten Iodids zu einer uniaxial inkommensurablen, innenzentriert rechteckigen Phase (Hartkugelmodell in Abb. 6.12) zuzuordnen ist. Zwischen -170 und -100 mV vs. Pt/PtI korrespondieren die Peaks *RH, RH'* mit einer weiteren Phasenumwandlung (siehe Kapitel 5.1.3). Diese Phase ist von hexagonaler Struktur (Hartkugelmodell in Abb. 6.13) und nicht kommensurabel zum darunter liegenden Gold. Diese Phase ist stärker komprimiert als die uniaxial inkommensurable und zu dieser um  $1^\circ$  bis  $2,5^\circ$  verdreht. Zwischen 0 und 50 mV vs. Pt/PtI setzt schließlich die Korrosion des Goldes durch das in Lösung befindliche Iodid ein [Lit. 74].



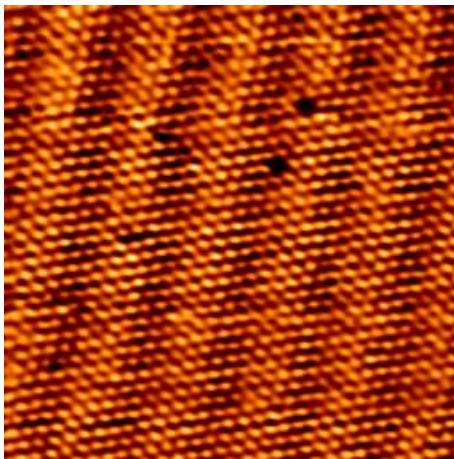
**Abb. 6.12:** Modell der innenzentrierten rechteckigen Iodid-Phase auf Au(111), uniaxial inkommensurabel,  $c(p \times \sqrt{3})$ .



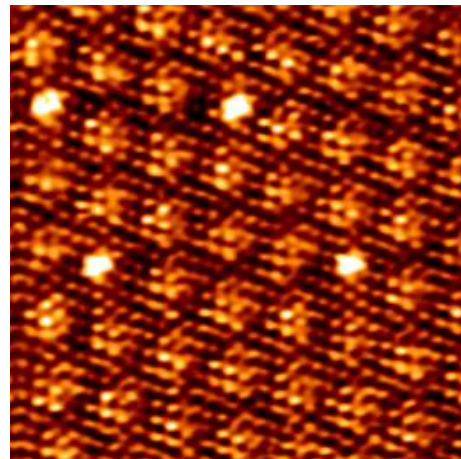
**Abb. 6.13:** Modell der rotierten hexagonalen Iodid-Phase auf Au(111), vollkommen inkommensurabel.

### 6.3.2 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Für die mit Iodid bedeckte Au(111) Oberfläche ist wohlbekannt, dass sie hoch geordnete Strukturen ausbildet, wie in Abschnitt 5.1.3 zum Stand der Forschung diskutiert [Lit. 74] [Lit. 81] [Lit. 82] und im vorhergehenden Abschnitt 6.3.1 als Modell gezeigt wurde. In Abb. 6.14 ist ein rastertunnelmikroskopisches Bild der innenzentrierten rechteckigen Phase bei -500 mV vs. Pt/PtI zu sehen (zu vergleichen mit dem Modell in Abb. 6.12). Das STM-Bild in Abb. 6.15 zeigt die rotiert hexagonale Phase bei -56 mV vs. Pt/PtI (zu vergleichen mit dem Modell in Abb. 6.13).

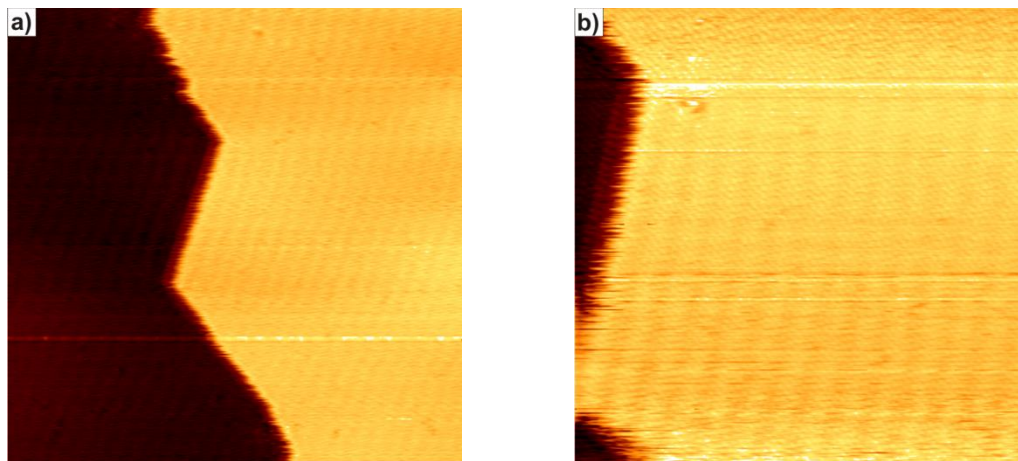


**Abb. 6.14:** STM-Bild der uniaxial inkommensurablen Phase von Iodid auf Au(111),  $c(p \times \sqrt{3})$ ,  $(13,44 \text{ nm})^2$ ,  $E = -500 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -2 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .



**Abb. 6.15:** STM-Bild der vollkommen inkommensurablen Phase von Iodid auf Au(111),  $(13,92 \text{ nm})^2$ ,  $E = -56 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = 10 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$ .

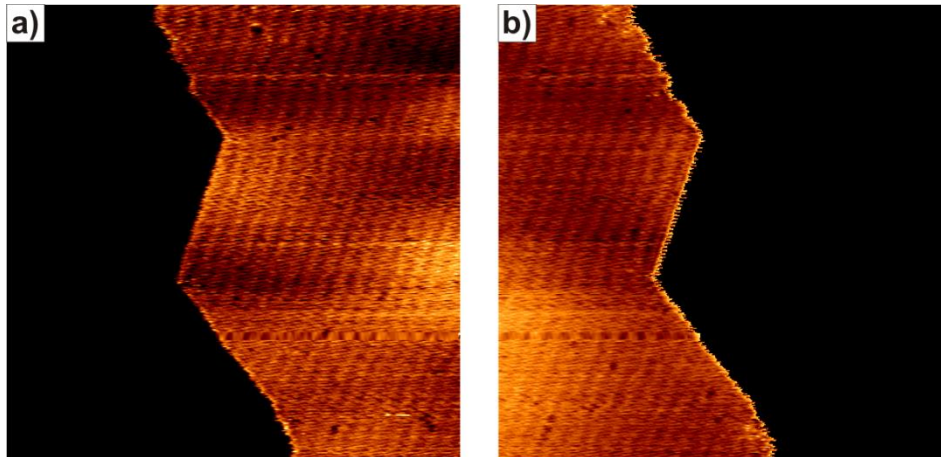
Beide Iodid-Überstrukturen weisen das Phänomen der Elektrokompensation auf, und bei beiden führt die Fehlanpassung der Gitter von Adsorbat und Substrat zu einem Moiré-Muster. Bei der uniaxialen Kompression entlang eines Oberflächenvektors treten in senkrechter Richtung dazu charakteristische Streifen als Oberflächenmodulation auf (zu sehen in Abb. 6.14). In dem Modell in Abb. 6.12 erfolgt die Elektrokompensation entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Moiré-Linien laufen folglich entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Aus der hexagonalen Symmetrie des Substrates ergeben sich so drei mögliche Rotationsdomänen entlang der kristallographischen Richtungen  $[\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $[\bar{2}11]$  und  $[\bar{1}2\bar{1}]$ . Für die vollkommen inkomensurable rotierte hexagonale Phase entsteht ein charakteristisches hexagonales Moiré-Muster für die Oberflächenmodulation (siehe Abb. 6.15). Mit der bereits in Kapitel 5.1.3 aus der Literatur entnommenen leichten Verdrehung von  $1^\circ$  bis  $2,5^\circ$  der zwei hexagonalen Netze zueinander ergeben sich zwei mögliche Spiegeldomänen für diese Phase. In Abb. 6.13 ist die Iodid-Lage gegen den Uhrzeigersinn verdreht. Für die Drehung im Uhrzeigersinn ergibt sich eine spiegelbildliche und energetisch äquivalente Struktur.



**Abb. 6.16:** Iodid auf Au(111),  $c(p \times \sqrt{3})$ , Moiré-Streifen parallel zu einer  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufenkante, beide Bilder  $U_B = -2$  mV,  $I_T = 1$  nA, a)  $(53,78 \text{ nm})^2$ ,  $E = -450$  mV vs. Pt/PtI, b)  $(26,89 \text{ nm})^2$ ,  $E = -400$  mV vs. Pt/PtI.

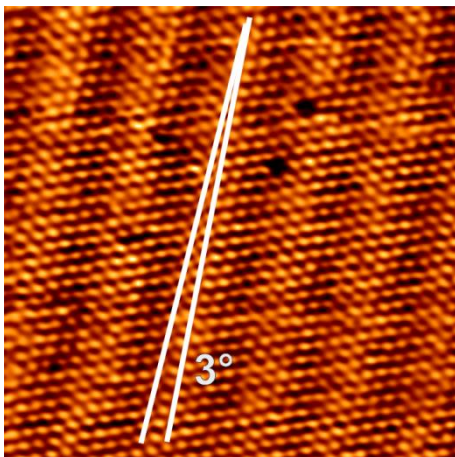
Die STM-Bilder in Abb. 6.16 zeigen die Oberflächenmodulation auf zwei Terrassen der Au(111)-Elektrode. Die Parallelität der Streifen zu einer  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufenkante ist gut zu erkennen, welche auch bei einer Änderung des Arbeitspotentials von  $-450$  mV zu  $400$  mV vs. Pt/PtI zwischen den beiden STM-Bildern bestehen bleibt.

In Abb. 6.17 schließlich ist die Bevorzugung derselben Richtung für die uniaxiale Kompression auf verschiedenen Terrassen zu erkennen. Dieses Phänomen konnte auch über sechs Stufenkanten hinweg beobachtet werden. Was in keinem Experiment beobachtet werden konnte, ist eine Aufspaltung der Adsorbatschicht in Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der uniaxialen Kompression. Alle beobachteten Iodid-Schichten waren zumindest auf den einzelnen Terrassen homogen.

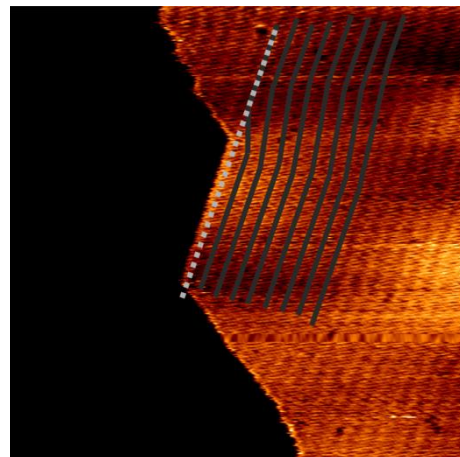


**Abb. 6.17:** Gleiche Ausrichtung des Moiré-Musters auf unterschiedlichen Terrassen der Au(111) Oberfläche, (Abb. 6.16a)  $(53,78 \text{ nm})^2$ ,  $E = -500 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -2 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$  a) obere Terrasse, b) untere Terrasse.

Die am Anfang dieses Kapitels in Abb. 6.14 gezeigte Oberflächenmodulation ist nicht zu den Iodid-Atomreihen parallel. Wie eine genauere Auswertung ergibt (Abb. 6.18), ist das Moiré-Muster um einen Winkel von  $\sim 3^\circ$  gegen die Richtung der Atomreihen verdreht. Die Abb. 4.8 in Kapitel 4.1.6 zeigt beispielhaft die in Teil II diskutierte Fouriertransformation und Filterung eines STM-Bildes. Das dort verwendete Originalbild ist Abb. 6.14. Die Verdrehung der beiden Strukturen kann auch dem bereits gezeigten Power-Spektrum Abb. 4.8b entnommen werden. Diese Messergebnisse stehen im Widerspruch zu der in Kapitel 5.1.3 diskutierten Literatur, da ein solcher Winkel nur mit einer Verdrehung der Iodid-Schicht zum Substrat Au(111) erklärt werden kann. Dies wirft die Frage auf, ob es sich um eine lokale Verzerrung oder um eine zur Literatur abweichende Struktur handelt.



**Abb. 6.18:** Auswertung des Winkels zwischen Oberflächenmodulation und Atomreihen,  $(13,44 \text{ nm})^2$ ,  $E = -500 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -2 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .



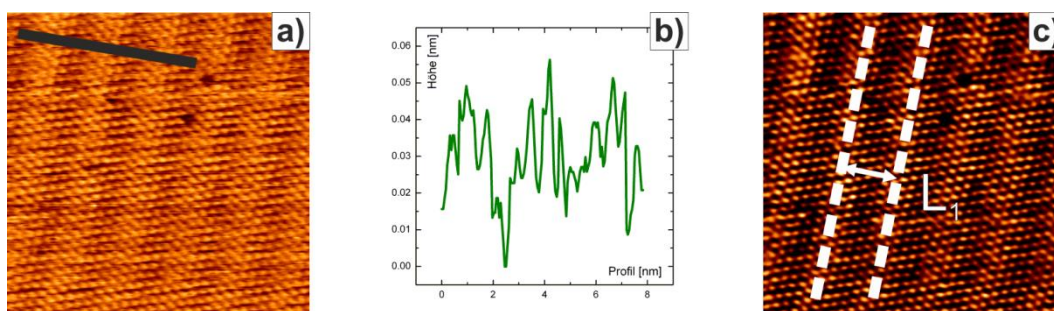
**Abb. 6.19:** Markierung der Oberflächenmodulation in Abb. 6.17a. Zu erkennen ist die Verzerrung des Moirés in der Nähe der Stufenkante.



Tatsächlich ist ein Einfluss von Stufenkanten auf die Überstruktur durch leichte Verzerrungen der Streifen in der Nähe der Kanten (Abb. 6.19) zu bemerken. Entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufenkante sind die Streifen des Moirés parallel zu dieser. Dort, wo die Stufenkante um  $120^\circ$  die Orientierung ändert, ist die in Abb. 6.19 mit schwarzen Linien markierte Oberflächenmodulation verzerrt. Mit zunehmender Entfernung von der Stufenkante nimmt diese Verfälschung der Orientierung von Substrat und Adsorbat immer weiter ab.

Als Erklärung dieses Verhaltens kann von einer Relaxation der Adsorbatschicht an der Stufenkante ausgegangen werden. Durch das Fehlen von Adsorbateilchen an der Stufe herrscht hier für den zweidimensionalen Fall eine vergleichbare Situation zum Abbruch der Periodizität eines Festkörpers an der Oberfläche. Wie für Festkörpergrenzflächen sind auch für die Iodid-Schicht veränderte Atomabstände im Grenzbereich einer Stufe zu erwarten. Zusammen mit dem in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Smoluchowski-Effekt ergibt sich so eine Veränderung der Adsorbatschicht in der Nähe der Stufenkanten. Hieraus ergibt sich eine Verzerrung der Moiré-Streifen, da diese sich aus der Wechselwirkung der Adsorbatschicht mit dem Substrat ergibt.

Offensichtlich gilt das in der Literatur beschriebene Modell der uniaxial inkommensurablen Phase [Lit. 81] nur für eine idealisierte, unendlich große Terrasse der Au(111)-Elektrode. Auf einer realen Au(111)-Oberfläche treten durch Stufenkanten leichte Verzerrungen der Struktur des Iodids auf. Besonders Abb. 6.17 zeigt allerdings, dass die Verzerrungen in der Nähe zur Stufenkante zwar stark sind, die Modulation mit wachsendem Abstand zur Stufenkante aber immer homogener wird. Die in Abb. 6.12 gezeigte Orientierung der Lagen von Adsorbat und Substrat ist folglich als die energetisch günstigste anzusehen und liegt deshalb auf der breiten Fläche von Terrassen vor. Dies erklärt, warum weniger lokal abbildende Methoden als die Rastertunnelmikroskopie die nicht-idealen Einflüsse nicht berücksichtigen.

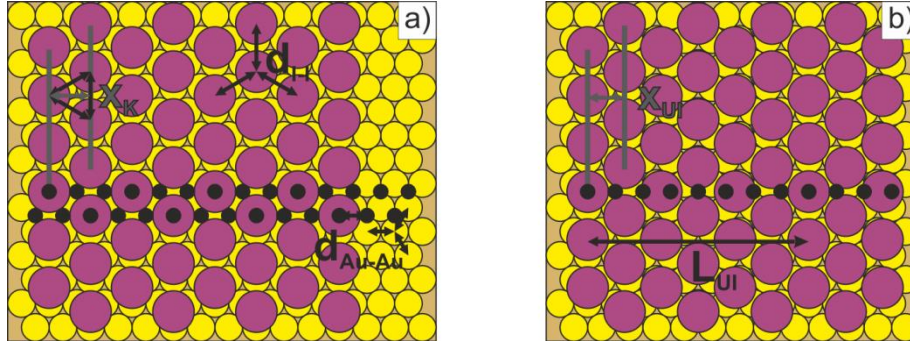


**Abb. 6.20:** a) Uniaxial inkommensurable Struktur  $c(p \times \sqrt{3})$  von Iodid auf Au(111) in  $5\text{mM H}_2\text{SO}_4$ ,  $(13,44\text{ nm})^2$ ,  $E = -500\text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -2\text{ mV}$ ,  $I_T = 1\text{ nA}$ , mit der Position des Linienprofils b) der adsorbierten Lage, c) Bild gefiltert mit erhöhtem Kontrast, Streifenabstand bei diesem Potential  $L_1 \approx 2,5\text{ nm}$ .

Die Angaben  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  und  $(p \times \sqrt{3})$  beziehen sich auf entsprechende Vielfache des kleinsten Gold-Gold Abstand auf der Oberfläche von  $d_{\text{Au-Au}} = 288\text{ pm}$ . Dieser Wert entspricht dem doppelten Atomradius im Metallvolumen. Für die kommensurable  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

Phase ist der Abstand zweier Iodid Reihen entlang der  $[\bar{1}10]$  Richtung  $\sqrt{3} \times d_{\text{Au-Au}}$ . Dieser Wert kann trigonometrisch hergeleitet werden:

$$d_{I-I} = \sin 60^\circ \cdot 2 \cdot d_{\text{Au-Au}} = \sqrt{3} \cdot d_{\text{Au-Au}} = 499 \text{ pm} \quad \text{Formel 6-1}$$



**Abb. 6.21:** a) Kommensurable Struktur, eingezeichnet die Werte  $x_K$ ,  $a$ ,  $d_{\text{Au-Au}}$  und  $d_{I-I}$ ; b) uniaxial inkommensurable Struktur mit den Werten  $x_{UI}$  und  $L_{UI}$ . In beiden Bildern sind Reihen der Muldenplätze im Substrat Au(111) entlang der Richtung  $[\bar{1}10]$  als schwarze Punkte markiert.

Entlang der kommensurablen Richtung  $[\bar{1}12]$  ist der Abstand zwischen den Iodid-Atomen:

$$x_K = d_{I-I} \cdot (\sqrt{3}/2) = d_{\text{Au-Au}} \cdot (\sqrt{3}\sqrt{3}/2) = 432 \text{ pm} \quad \text{Formel 6-2}$$

Entlang der inkommensurablen Richtung  $[\bar{1}10]$  ist dieser Abstand variabel und beträgt:

$$x_{UI} = d_{I-I} p/2 \quad \text{Formel 6-3}$$

Aufgrund des bereits von Ocko et al. festgestellten näherungsweise linearen Zusammenhangs [Lit. 81] zwischen Potential  $E$  und Bedeckung  $\theta$  (Abb. 5.4) wegen der uniaxialen Kompression lässt sich der Reihenabstand des Adsorbats in der inkommensurablen Richtung  $x_{UI}$  direkt aus dem Bedeckungsgrad errechnen und umgekehrt. Über das Verhältnis der Bedeckungsgrade der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Phase und der uniaxial inkommensurablen Phase errechnet sich der Abstand  $x_{UI}$  nach der Formel 6-4, welche mit  $\theta_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 1/3$  nach  $\theta_{UI}$  aufgelöst werden kann. (Siehe Abb. 6.21 für eine Darstellung der beschriebenen Werte in den Formeln)

$$x_{UI} = x_K \cdot \frac{\theta_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}}}{\theta_{UI}} = \frac{x_K}{3 \cdot \theta_{UI}} \quad \text{Formel 6-4}$$

$$\theta_{UI} = \frac{x_K}{3 \cdot x_{UI}} \quad \text{Formel 6-5}$$

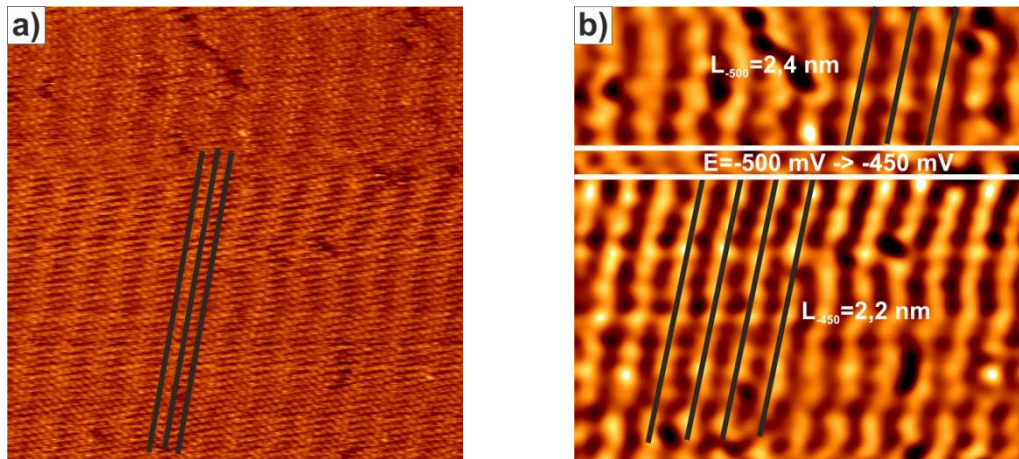
Mittels der Formel 6-3 lässt sich der Bedeckungsgrad von Iodid auf der Au(111) Oberfläche aus Werten errechnen, welche direkt aus rastertunnelmikroskopischen Bildern abgelesen werden können (siehe Abb. 6.20). Aufgrund des bereits diskutierten nicht-idealen Verhaltens der Iodid-Lage auf einer Au(111)-Oberfläche mit Stufenkanten ist diese Rechnung in der Nähe solcher Stufenkanten nur als Näherung tauglich. Sie sollte folglich vorzugsweise nur für große Terrassen der Elektrode verwendet werden.

Die Periodizität der beobachteten Moiré-Linien lässt sich ebenfalls aus dem Bedeckungsgrad oder dem Linienabstand errechnen. Der Ansatz hierzu ist, dass die Iodid Teilchen bei Wellenbergen der Überstruktur auf on-top Positionen der Au(111)-Oberfläche sitzen, bei Wellentälern hingegen in Muldenplätzen. Für die, bei dem hier untersuchten System hypothetische,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Phase sitzen alle Adsorbateilchen in Muldenplätzen. Mögliche Au-Muldenplätze sind im Abstand  $d_{\text{Au-Au}}$  voneinander entfernt sind (zu sehen als graue Punkte in Abb. 6.21). Die Anzahl  $N$  der Iodid Reihen zwischen aufeinander folgenden Wellentälern mit Iodid in Au-Muldenplätzen muss folglich ein Vielfaches des Wertes  $d_{\text{Au-Au}}$  betragen:  $N = d_{\text{Au-Au}} / \Delta x$  mit  $\Delta x = d_{\text{Au-Au}} - x_{\text{UI}}$ . Der Streifenabstand  $L_{\text{UI}}$  des Moiré-Musters (in Abb. 6.20c  $L_1 \approx 2,5$  nm) ergibt sich aus  $N$  und  $x_{\text{UI}}$ , nach Formel 6-4. Diese lässt sich nach  $\theta_{\text{UI}}$  auflösen zu Formel 6-6.

$$L_{\text{UI}} = N \cdot x_{\text{UI}} = \frac{d_{\text{Au-Au}} \cdot x_{\text{UI}}}{d_{\text{Au-Au}} - x_{\text{UI}}} \quad \text{Formel 6-6}$$

$$L_{\text{UI}} = \frac{d_{\text{Au-Au}}}{3 \cdot \theta_{\text{UI}} - 1} \quad \text{Formel 6-7}$$

$$\theta_{\text{UI}} = 1/3 \left( \frac{d_{\text{Au-Au}}}{L_{\text{UI}}} + 1 \right) \quad \text{Formel 6-8}$$



**Abb. 6.22:** Iodid auf Au(111),  $c(p \times \sqrt{3})$ , gleiches Bild a) ungefiltert mit markierten Atomreihen und b) Fourier-gefiltert mit markierten Reihen des Moirés parallel zu den Atomreihen,  $(26,89 \text{ nm})^2$ ,  $E = -500 \rightarrow -450 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -2 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ , Streifenabstand  $L_{\text{UI}} \sim E$  sinkt von  $L_{-500} = 2,4 \text{ nm}$  auf  $L_{-450} = 2,2 \text{ nm}$ ,  $\theta$  steigt von 0,403 auf 0,409.

Je positiver das angelegte Arbeitspotential  $E$  ist, umso größer ist der Bedeckungsgrad  $\theta$ , und umso kleiner wird der Streifenabstand  $L_{\text{UI}}$ . Die Werte für  $L_{\text{UI}}$  bewegen sich über den gesamten Potentialbereich zwischen 2,939 nm bei  $\theta_{\text{UI}, \text{min}} = 0,366$  und 1,269 nm bei  $\theta_{\text{UI}, \text{max}} = 0,409$ . Für Abb. 6.20c ergibt sich ein Bedeckungsgrad von  $\theta = 0,372$ . Dies deckt sich mit dem aus Abb. 6.22a abgelesenen Wert. Abb. 6.22 wurde aufgenommen mit einer Änderung des Arbeitspotentials von -500 mV zu -450 mV welches  $L_{\text{UI}}$  reduziert von 2,4 nm auf 2,2 nm und den Bedeckungsgrad erhöht von 0,403 auf 0,409 Monolagen Iodid. Die Streifen ändern dabei ihre Ausrichtung nicht (am oberen Ende des Bildes ist

eine systematisch bedingte Verzerrung zu ignorieren). Diese Ausrichtung läuft weiterhin parallel zu den Atomreihen der Iodid-Lage, welche in Abb. 6.22a zum direkten Vergleich markiert sind.

Für die vollkommen inkommensurable rotierte hexagonale Phase (Abb. 6.12 & Abb. 6.13) erfolgt die Elektrokompression gleichermaßen entlang beider Einheitsvektoren. Damit ist die Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Iodid-Iodid-Abstand quadratisch statt linear. Durch die zusätzliche Verdrehung um  $1^\circ$  bis  $2,5^\circ$  gegen die ebenfalls hexagonale Au(111) Oberfläche ist dieses Moiré-Muster jedoch schwieriger zu berechnen. Sämtliche späteren Experimente zur Adsorption organischer Moleküle wurden auf der uniaxial kommensurablen Phase durchgeführt. Für die ausführliche Beschreibung der rotiert hexagonalen Phase soll deshalb hier nur auf die Literatur verwiesen werden [Lit. 70] [Lit. 74] [Lit. 81].

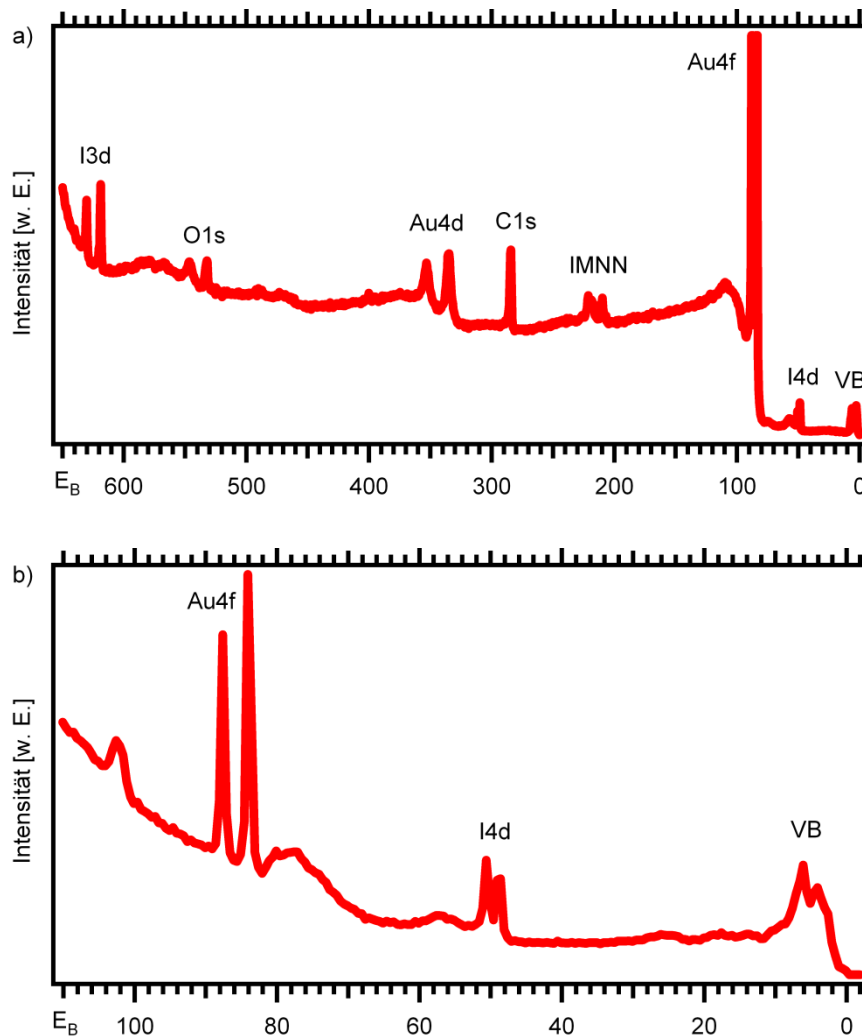
Die uniaxial inkommensurable Phase kann mit den hier hergeleiteten Formeln 6-1 bis 6-8 unabhängig von der Abbildung des Substrates zu diesem in Zusammenhang gebracht werden. Der Bedeckungsgrad und die Elektrokompression sind daher über die Abstände der Oberflächenmodulation zugänglich. Aufgrund der Verzerrung des Moiré-Musters in der Nähe von Stufenkanten sollten solche Messungen in ausreichender Entfernung von diesen vorgenommen werden. Die Bestimmung des Bedeckungsgrades wird besonders bei der Adsorption kationischer Moleküle notwendig werden, um Templateffekte höheren Grades zu erklären.

### 6.3.3 Photoelektronenspektroskopie

Durch Zykelvoltammetrie und Rastertunnelmikroskopie konnten zwei Phasen der Adsorption von Iodid aus wässriger Lösung auf Gold unterschieden werden: die rechteckig innenzentrierte und die rotiert hexagonale. Nach den bisherigen Ergebnissen ist eine identische Art der Bindung zu erwarten. Durch XPS-Messungen lassen sich die chemischen Zustände des Adsorbates erfassen und sowohl miteinander als auch mit Kupfer-Iodid-Systemen vergleichen [Lit. 3]. Des Weiteren werden die hier gezeigten Daten zum Vergleich mit später in dieser Arbeit zu behandelnden bimetallic Cu/Au Systemen und Experimenten mit adsorbierten Molekülen verwendet.

In Abb. 6.23 sind die Übersichtsspektren für die Adsorption von Iodid aus einer 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM KI Lösung bei -400 mV gegen Pt/PtI gezeigt für Anregungsenergien von 730 eV und 150 eV. Bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 730$  eV können die Emissionen der Valenzbänder, der Au4f ( $\sim 86$  eV), Au4d ( $\sim 344$  eV), I4d ( $\sim 49$  eV), I3d ( $\sim 624$  eV), O1s ( $\sim 532$  eV), C1s ( $\sim 284$  eV) Niveaus, sowie die IMNN-Auger-Emission (205 – 225 eV, siehe auch Abb. 6.26) erhalten werden. In der oberflächensensitiveren Messung bei 150 eV reduziert sich die Zahl der detektierten Emissionen auf Au4f, I4d und das Valenzband.

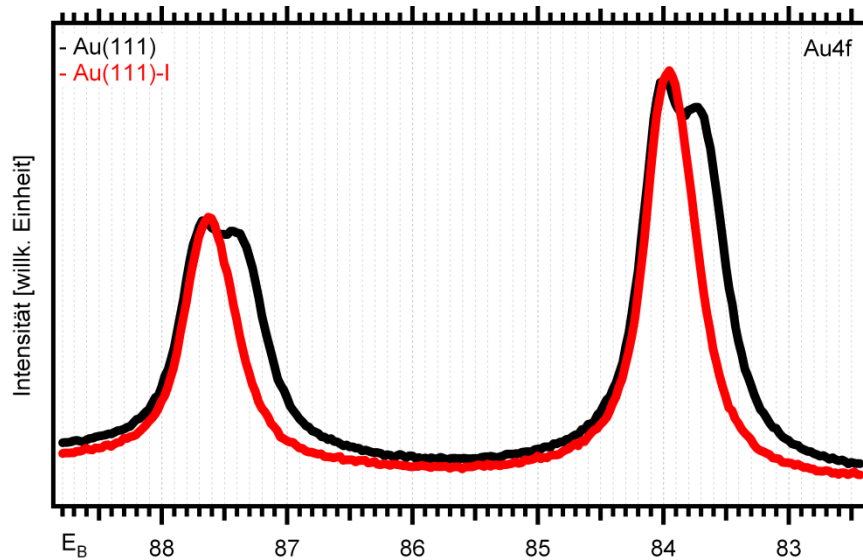
Selbst durch mehrfache Aufnahme von Detailspektren im Bereich der S2p-Emission konnte nur Untergrund gemessen werden. Das Fehlen der S2p Emission belegt, dass keine Koadsorption von Iodid und Sulfat stattgefunden hat. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur und der STM-Experimente. Die Sauerstoffemission ist folglich mit Resten von Wasser aufgrund der nasschemischen Präparation zu begründen.



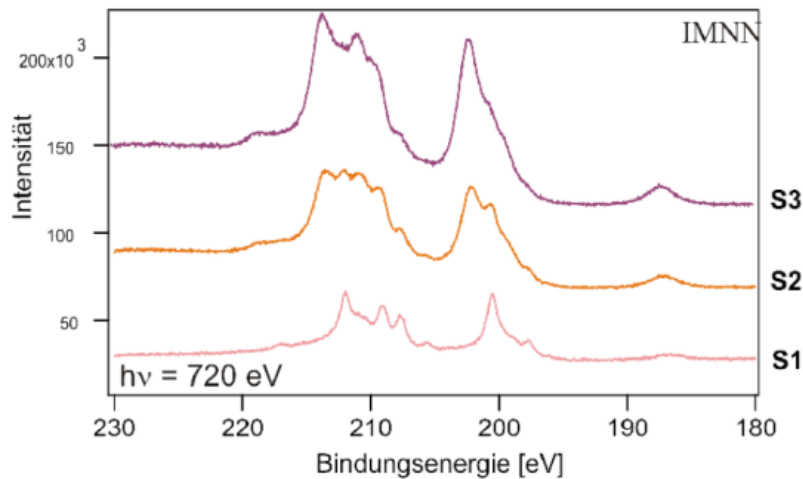
**Abb. 6.23:** S-XPS Übersichts-Spektren für Au(111)-I aus 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KI,  $E_{Emersi-}$ on = -400 mV, bei Anregungsenergien von a)  $h\nu = 730$  eV, b)  $h\nu = 150$  eV.

Die Abb. 6.24 zeigt zwei oberflächensensitive XP-Spektren der Au4f-Emission im selben Graphen. Das schwarze Spektrum gehört zu der bereits in Abschnitt 6.2.3 diskutierten Präparation mit reiner Schwefelsäure. Das rote Spektrum gehört zu einer Präparation mit Kaliumiodid enthaltender Schwefelsäure bei -400 mV vs Pt/PtI; diese Präparation erzeugt wie bereits beschrieben eine adsorbierte Monolage von Iodid. Der Vergleich der Au4f Detailspektren der blanken und der mit Iodid bedeckten Gold-Oberfläche zeigt das Fehlen des den Oberflächengoldatomen zugeordneten, um 0,3 eV verschobenen, Oberflächen-Signals (vergleiche Abb. 6.10) und weist damit wahrscheinlich auch auf die Aufhebung

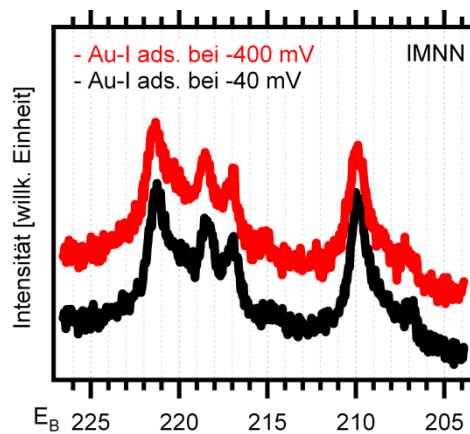
der Herringbone Rekonstruktion durch die spezifische Adsorption des Halogenids hin. Die Dämpfung der Volumen-Emission des Goldes durch die Iodid-Schicht von  $\Theta = 0,366-0,445$  ist dabei fast identisch mit der einer Monolage Gold bei der Herringbone-Rekonstruktion. Moiré-Muster in der Adsorptionsschicht sind folglich nur mit Fehlanpassungen zwischen der unrekonstruierten hexagonalen Au(111)-Oberfläche und dem Gitter des Adsorbats zu diskutieren.



**Abb. 6.24:** Oberflächensensitive S-XPS Au4f Spektren für Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$  mit 1 mM KI (rot) und ohne (schwarz) bei Anregungsenergien von  $h\nu = 150$  eV. Deutlich zu erkennen ist die Abwesenheit der Emission einer rekonstruierten obersten Atomlage.



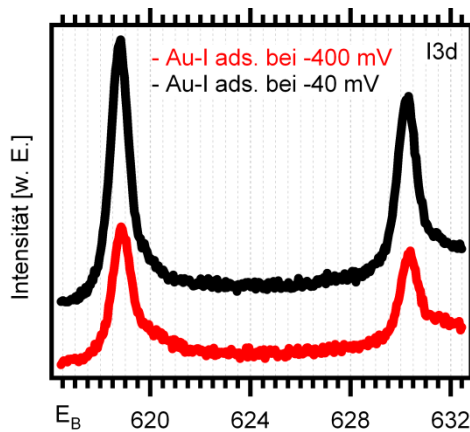
**Abb. 6.25:** S-XPS IMNN-Auger-Emissionen der mit Iodid bedeckten Cu(111)-Oberfläche bei  $h\nu = 730$  eV,  $S_1$ : adsorbiertes Iodid,  $S_2$ : 2-D-CuI-Film und  $S_3$ : 3-D-CuI-Film [Lit. 3].



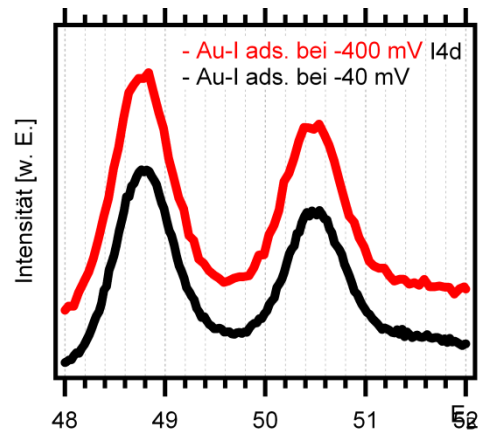
**Abb. 6.26:** S-XPS IMNN-Auger-Emissionen der mit Iodid bedeckten Au(111)-Oberfläche,  $h\nu = 730$  eV für die rechteckig innenzentrierte und die rotiert hexagonale I-Phase.

Die MNN-Auger-Emission kann als Fingerabdruck für die Iodid-Adsorption verwendet werden. Wie in vorausgegangenen Arbeiten für die Kupfer-Iodid-Adsorption bewiesen wurde, kann die *spezifische* Iodid-Adsorption so mittels S-XPS von 2D- und 3D-CuI Filmen unterschieden werden (siehe Abb. 6.25). Der Vergleich von Abb. 6.25 und Abb. 6.26 bringt zwei Ergebnisse:

- Die MNN-Auger-Emission von Iodid auf Gold ist fast identisch zu der für spezifisch adsorbiertes Iodid auf Kupfer. Die Bildung von 2D und 3D Gold-Iodid Filmen auf Gold ist bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen nicht beobachtet worden. Der hier beobachtete Fingerabdruck ist also für beide Münzmetalle eindeutig der spezifischen *Adsorption* zuzuordnen.
- Die MNN-Auger-Emission von adsorbiertem Iodid auf Gold ist für die uniaxial inkommensurable rechteckig innenzentrierte Phase hier nicht unterscheidbar von der vollkommen inkommensurablen rotiert hexagonalen Phase (Abb. 6.26). Der Vergleich der I3d- und I4d-Emissionen in Abb. 6.27 und Abb. 6.28 untermauert diese Beobachtung. Für beide bei verschiedenen Adsorptionspotentialen -400 und -40 mV vs. Pt/PtI - auftretenden Iodid-Phasen finden sich Signale ohne chemische Verschiebung zueinander. Dies deutet ebenfalls auf eine gleich geartete spezifische Adsorption mit ununterscheidbarer Iodid-Gold-Bindung hin.
- Die normierten Intensitäten der Spektren sind für die verschiedenen Messungen nur schwer vergleichbar. Zum einen weichen die Intensitäten der C1s-Emissionen voneinander ab, was eine unterschiedliche Abschirmung durch Verunreinigungen bedeuten kann. Zum anderen sind auch die normierten Au4f-Emissionen der zwei Experimente von verschiedener Intensität. Es kann nur festgestellt werden, dass für einen höheren Bedeckungsgrad auch höhere Intensitäten der I3d-Emissionen erhalten werden.



**Abb. 6.27:** S-XPS I3d-Emissionen der mit Iodid bedeckten Au(111)-Oberfläche bei  $h\nu = 730$  eV für die  $c(p \times \sqrt{3})$  (rot) und die rot-hex Phase (schwarz).



**Abb. 6.28:** S-XPS I4d-Emissionen der mit Iodid bedeckten Au(111)-Oberfläche bei  $h\nu = 730$  eV für die  $c(p \times \sqrt{3})$  (rot) und die rot-hex Phase (schwarz).

## 6.4 Zusammenfassung: Die modifizierte Goldoberfläche

Die STM- und CV-Messungen an Gold in schwefelsaurer Lösung und Gold in Schwefelsäure mit Iodid reproduzieren die aus der Literatur bekannten Ergebnisse. Diese können mit dem gezeigten Aufbau des EC-STMs zuverlässig und wiederholt erhalten werden, welches eine wichtige Voraussetzung für die später gezeigten Experimente mit dem Adsorbat TMPyP ist. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der zyklischen Voltammetrie eignet diese sich auch für eine erste Reinheitskontrolle der Systeme. Auch STM-Messungen sind mit dem verwendeten experimentellen Aufbau eine Möglichkeit zur schnellen Überprüfung der Reinheit der Systeme. Beide Methoden wurden routinemäßig verwendet.

Die in Kapitel 6 gewonnenen Resultate reproduzieren nicht nur die aus der Literatur bekannten Erkenntnisse, sondern sie fügen weitere Erkenntnisse zu diesen hinzu. In dieser Arbeit werden für ein Verständnis der in den folgenden Abschnitten beschriebenen organischen Adsorbatschichten die Beschreibung der Moiré-Struktur von Iodid auf Au(111) und die Resultate der Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie wieder aufgegriffen werden.

### 6.4.1 Das System Au(111) in schwefelsaurer Lösung

Für die Au(111)-Elektrode in schwefelsaurer Lösung wurde in Übereinstimmung mit der Literatur die Herringbone-Rekonstruktion gefunden. Dies geschah zum einen durch die Abbildung mittels Rastertunnelmikroskopie. Zum anderen geschah dies auch mittels der



Identifizierung von der Ausbildung und Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion zuzuordnenden Stromwellen in zyklischen Voltammogrammen.

Die *ex-situ* S-XPS-Messungen bei BESSY II zeigen, dass die Bindungsenergie der Au4f-Emission der Oberflächen-Goldatome um 0,3 eV niedriger ist als die der Bulk-Goldatome.

Anhand des S2p-Spektrums der in schwefelsaurer Lösung präparierten Au(111)-Elektrode können nach Transfer ins UHV sowohl Sulfat als auch Sulfit und Sulfid identifiziert werden. Da weder Sulfit noch Sulfid in der Elektrolytlösung enthalten waren, muss es sich bei diesen um Zersetzungsprodukte des Sulfates handeln, wie sie als Strahlschaden auch bei Messungen mit Kupferelektroden [Lit. 3] auftraten.

Ob es sich bei dem Sulfat-Adsorbat um die aus der Literatur [Lit. 74]-[Lit. 78] bekannte geordnete H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Struktur mit einem Bedeckungsgrad von  $\Theta = \frac{1}{4}$  handelt, kann mit den verfügbaren Daten nur vermutet werden. Zum einen wurden für diese Arbeit keine strukturbestimmenden Methoden im Vakuum verwendet. Zum anderen ist die Zerstörung des Sulfates durch Photonenbeschuss und Sekundärelektronen so stark, dass hauptsächlich bereits Sulfit auf der Oberfläche zu finden ist.

#### 6.4.2 Das System Au(111) in schwefelsaurer Lösung mit Iodid

Für die mit Iodid bedeckte Goldoberfläche wurden im EC-STM die aus der Literatur bekannten innenzentriert rechteckige und rotiert hexagonale Phase gefunden. Das Moiré-Muster der uniaxial inkommensurablen innenzentriert rechteckigen Phase wurde besonders intensiv untersucht und mathematisch beschrieben. Diese Grundlagen werden in Teil IV dieser Arbeit verwendet, wenn die modifizierte Au(111)-Elektrode als Substrat dient.

Für die uniaxial inkommensurable Phase der Adsorptionsschicht von Iodid auf Au(111) konnte eine geometrische Relaxation an Stufenkanten nachgewiesen werden. Aus dieser Änderung der Struktur des Iodids folgt eine Verzerrung der Oberflächenmodulation in der Nähe von Stufenkanten. Dies ist ein lokaler Effekt, welcher die aus der Literatur bekannte Struktur unberührt lässt. In der Tiefe einer Terrasse hat die Struktur des Iodids nach wie vor Einheitsvektoren, welche parallel zu den kristallographischen Richtungen des Substrates liegen. Für optimale Ergebnisse müssen deshalb STM-Messungen auf breiten Terrassen durchgeführt werden.

Die Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie im Vakuum weisen durch die Abwesenheit der Au4f-Emissionen der Oberflächen-Goldatome auf die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion der (111)-Facette des Goldkristalles. Die Dämpfung der Volumen-Emission des Goldes durch eine Monolage Iodid ist dabei fast identisch zu der Dämpfung durch die rekonstruierte Monolage Gold der Herringbone-Struktur.

Sowohl die innenzentriert rechteckige Phase als auch die rotiert hexagonale Phase wurden nach elektrochemischer Präparation in das Vakuum überführt und mittels S-XPS vermessen. Die Iodid-Emissionen der rotiert hexagonalen Phase sind dabei intensiver, wie für ihren höheren Bedeckungsgrad zu erwarten war. Abgesehen von der Intensität finden sich für die Emissionen des Iodids keine weiteren Unterschiede. Sowohl die I3d- und I4d-

Emissionen als auch die MNN-Auger-Emissionen sind im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Iodid-Phasen identisch in ihren Bindungsenergien.

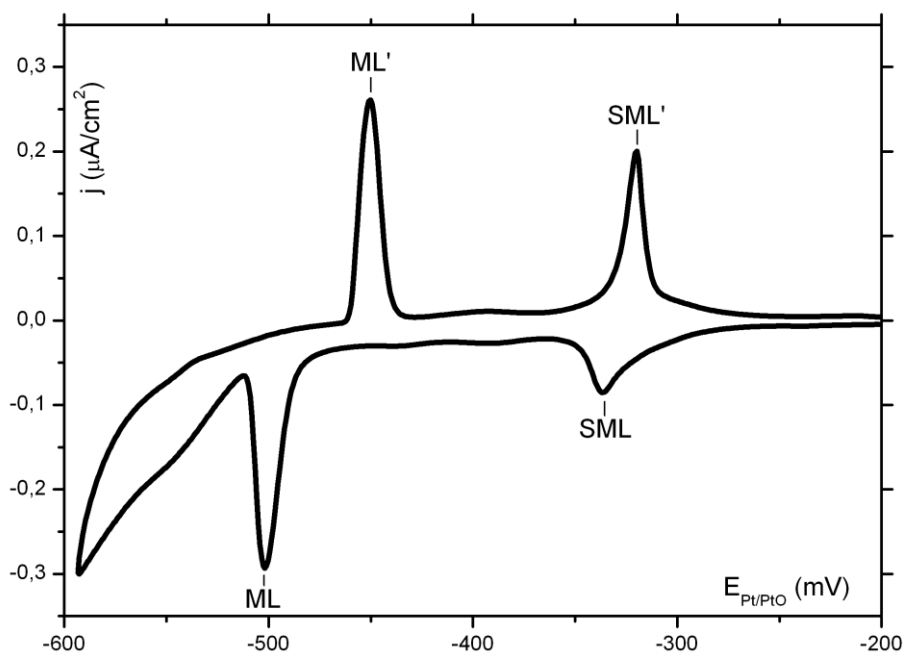
Der Vergleich mit der Adsorption von Iodid auf Cu(111)-Elektroden [Lit. 3] zeigt, dass die IMNN-Auger-Emission des Systems I/Au(111) fast identisch ist zu der von spezifisch auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbiertem Iodid. Diese Spektren deuten auf eine ähnliche Bindungssituation für beide Systeme hin.

## 7 Bimetallische Kupfer/Gold Systeme

### 7.1 Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111)

Als Bindeglied zwischen vorherigen Arbeiten mit Kupferelektroden und solchen mit Goldelektroden werden Monolagen von Kupfer auf Gold als Substrat präpariert. Alle Abscheidungsexperimente mit Kupfer fanden in 5 mM Schwefelsäurelösungen als Grundelektrolyt statt, analog zu vorangegangenen Arbeiten in diesem Themenbereich [Lit. 3] [Lit. 4] [Lit. 56] [Lit. 57]. Die folgenden Experimente mit dünnen Kupferfilmen auf der Goldoberfläche werden mit Untersuchungen an Elektroden aus solidem Kupfer verglichen, und bei der Adsorption von organischen Molekülen in späteren Kapiteln sollen diese auch Aufschluss über die Eigenschaften der anorganischen Substrate liefern.

#### 7.1.1 Elektrochemische Charakterisierung



**Abb. 7.1:** Voltammetrisches Profil von Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$ . Die Signale SML/SML' entsprechen der Adsorption/Desorption von 2/3 ML Cu, die Signale ML/ML' der Vervollständigung der Cu-UPD-Schicht.

Die für das System Au(111) + 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$  aufgenommenen zyklischen Voltammogramme für die Unterpotentialabscheidung von Kupfer decken sich mit denen aus der Literatur [Lit. 87] [Lit. 120]. In anodischer Richtung wird der Potentialbereich durch die Sauerstoffentwicklung begrenzt, identisch zum System ohne Kupfersulfat. In kathodischer Richtung wird der Umkehrpunkt hingegen durch die Volumen-Abscheidung

von Kupfer bei -640 mV vs. Pt/PtO begrenzt. Der Adsorption/Desorption der 2/3 ML Kupfer kann das Paar von Stromwellen  $SML/SML'$  bei -340/-320 mV zugeordnet werden, der Adsorption/ Desorption des weiteren Drittels zur Vervollständigung der Monolage das Peakpaar  $ML/ML'$  bei -500/-450 mV vs. Pt/PtO. Am Ende eines Versuches mit adsorbiertem Kupfer kann der Erfolg der Abscheidung durch das Auftreten des Desorptionsspeaks überprüft werden. Diese Prozedur wurde bei allen folgenden Experimenten durchgeführt.

Auffällig ist, dass die Ladungsmengen unter den Peakpaaren nicht der abgeschiedenen Menge an  $Cu^{2+}$ -Ionen entspricht. Dieses Phänomen ist die Folge der Koadsorption von Sulfat in der Submonolage. Die Überwindung der Desorptionsenergie des Sulfats erklärt darüber hinaus die Verschiebung von  $ML$  zu  $ML'$  [Lit. 87] [Lit. 120].

Kupfer-Monolagen können ausgehend von der UPD präpariert werden, indem bei aufrecht erhaltener Potentialkontrolle ein Wechsel des Elektrolyten zu reiner Schwefelsäure vorgenommen wird. Sobald der Elektrolyt vollständig zu 5 mM  $H_2SO_4$  ausgetauscht ist, kann kein weiteres Kupfer abgeschieden werden. Solange das Arbeitspotential unterhalb des entsprechenden Desorptionspotentials bleibt, ist die Kupferlage stabil. Zur Präparation einer 2/3 ML muss der Elektrolytwechsel zwischen  $SML$  und  $ML$  erfolgen und das Potential unter  $SML'$  gehalten werden. Zur Präparation einer pseudomorphen Monolage muss der Elektrolytwechsel unterhalb von  $ML$  erfolgen und das Potential muss im Folgenden unter  $ML'$  gehalten werden. Eine fehlerhafte Präparation kann sofort durch eine positive Stromwelle erkannt werden, welche die Desorption des Kupfers indiziert. In entgasten Elektrolyten ist eine so präparierte Kupfermonolage über Stunden stabil, ohne von Sauerstoff oxidiert zu werden.

### 7.1.2 Photoelektronenspektroskopie

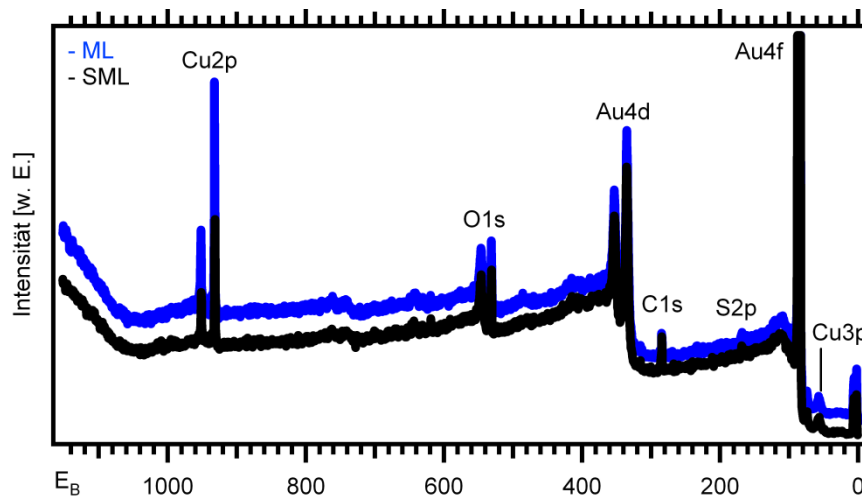
Wie vorhergehend festgestellt (Kapitel 5.2.1) gibt es zwei mögliche Arten der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111), die Submonolage und die Monolage. Beide wurden elektrochemisch aus 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$  abgeschieden und dann durch einen Elektrolytwechsel zu 5 mM  $H_2SO_4$  stabilisiert. Die in Abb. 7.2 gezeigten Übersichtsspektren für beide Varianten enthalten deutlich sichtbare Emissionen des Kupfers mit  $Cu2p$  (~ 941 eV),  $Cu3s$  (~ 75 eV) und  $Cu3p$  (~ 57 eV). Dies bestätigt für beide Experimente die erfolgreiche Adsorption von Kupfer.

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Au(111)-Einkristalle mit unterschiedlicher Rauigkeit verwendet. Ein direkter Vergleich der Intensitäten der Kupfer-Emissionen zur Ermittlung der Bedeckungsgrade ist deshalb nicht sinnvoll. Über das Verhältnis der Intensitäten der Goldemissionen zu denen der Kupferemissionen können allerdings für jedes einzelne Experiment relative Werte berechnet werden:

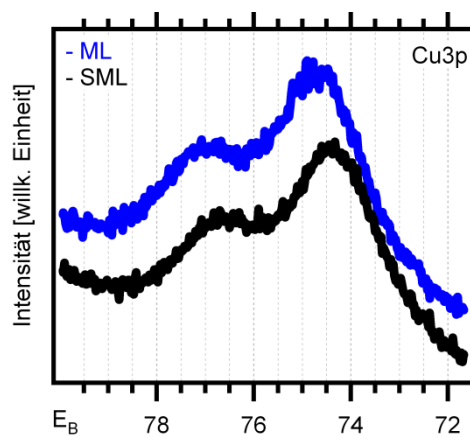
$$I'_{Cu} = I_{Cu}/I_{Au} \qquad \text{Formel 7-1}$$

Mit den Emissionen Au4d, Au4f, Cu2p und Cu3p können bis zu vier verschiedene Werte  $I'_{Cu}$  berechnet werden. Der Vergleich mehrerer Paare dieser relativen Werte zueinander ergibt, dass die so normierten Intensitäten der Kupfer-Emissionen der Submonolage nur

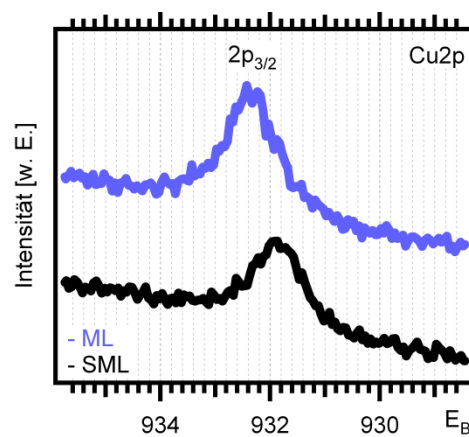
( $65 \pm 2$ ) % des Wertes für die Monolage betragen. Dies ist im Rahmen der Messungenauigkeit eine perfekte Übereinstimmung zu den bekannten Bedeckungsgraden der beiden Strukturen (siehe Kapitel 5.2.1 und 7.1.1) von  $\Theta_{ML} = 2/3$  und  $\Theta_{SML} = 1$ . Dies bestätigt für beide Experimente den Erfolg der Präparationen, welche vollkommen analog zu den Untersuchungen im EC-STM durchgeführt wurden.



**Abb. 7.2:** S-XPS Übersichtsspektren für Kupfer-ML/SML auf Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$ , Monolage (blau) und Submonolage (schwarz) von Kupfer, Präparationspotential von  $E_{Emersion} = -700$  mV für beide Experimente,  $h\nu = 1253$  eV.



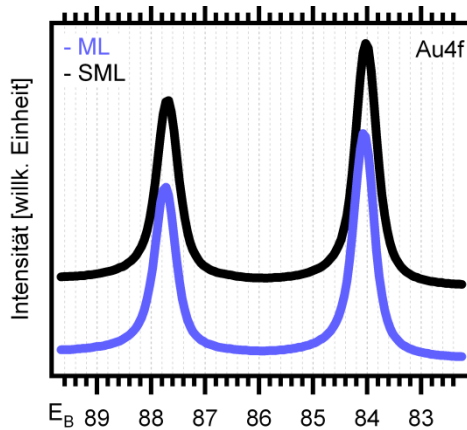
**Abb. 7.3:** S-XPS Cu3p Spektren für Kupfer auf Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$   $h\nu = 730$  eV für die 1 ML (blau) und 2/3 ML (schwarz).



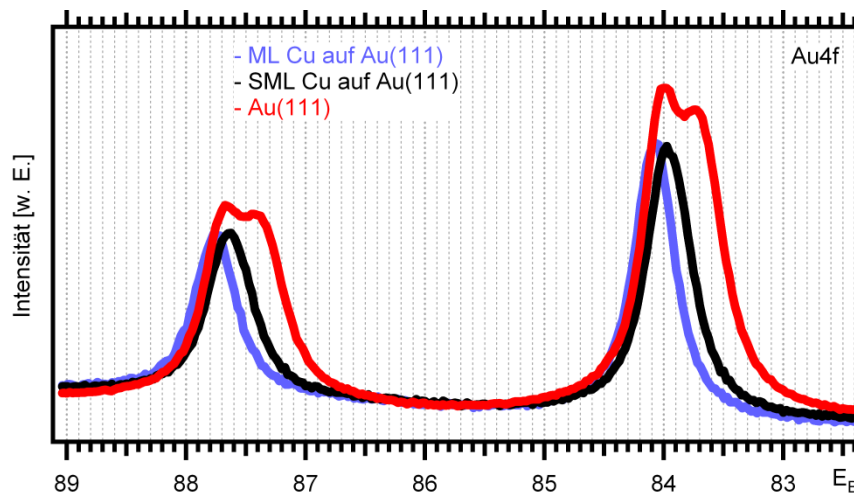
**Abb. 7.4:** S-XPS Cu2p Spektren für Kupfer auf Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$   $h\nu = 730$  eV für die 1 ML (blau) und 2/3 ML (schwarz).

In Abb. 7.3 werden Detailspektren der Cu3p-Emission für die Monolage und die Submonolage miteinander verglichen. Die Cu3p Spektren zeigen eine schwache aber deutliche

Verschiebung von 0,24 eV zueinander (core level shift); das Signal der Submonolage hat dabei die kleinere Bindungsenergie von beiden. Das gleiche Verhalten kann in Abb. 7.4 für die Cu2p Spektren beobachtet werden.



**Abb. 7.5:** S-XPS Au4f Spektren für Kupfer auf Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$   $h\nu = 730$  eV für die 1 ML (blau) und 2/3 ML (schwarz).

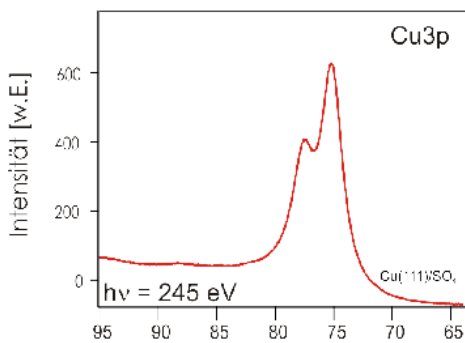


**Abb. 7.6:** S-XPS Au4f Spektren von Kupfer-ML/SML auf Au(111) aus 5 mM  $H_2SO_4$ ,  $h\nu = 150$  eV für die 1 ML (blau) und 2/3 ML (schwarz) verglichen mit der unmodifizierten Au(111) Oberfläche (rot). Das Spektrum der unmodifizierten Goldoberfläche ist mit halbierten Intensität abgebildet, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen.

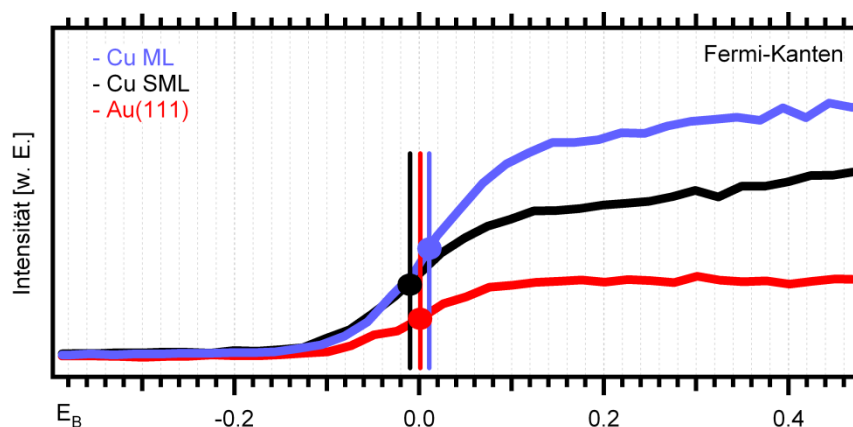
Für die Au4f Emissionen (Abb. 7.5 und Abb. 7.6) kann ein gleich gerichteter Effekt beobachtet werden, mit einer Verschiebung von +0,06 eV der Au4f Emission bei einer Monolage im Vergleich zur Emission der Submonolage. Dies widerspricht den in Gleichung

5-1 formulierten Aufladungseffekten. Bei einer höheren Bedeckung mit Kupfer erscheint eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien sowohl für die Gold- (Abb. 7.5 und Abb. 7.6) als auch für die Kupferemissionen (Abb. 7.3 und Abb. 7.4) nicht plausibel. Der Transfer negativer Ladung zum Gold sollte zu einer schwächeren Bindung der Elektronen des Goldes und damit zu niedrigeren Au4f-Bindungsenergien führen.

In vorhergehenden Arbeiten [Lit. 3] wurden Cu(111)-Elektroden mit adsorbiertem Sulfat mittels derselben Messanordnung untersucht. Davon leicht abweichend wurden hier für die Cu2p<sub>3/2</sub> Emission 932 eV als Bindungsenergie gemessen, und für die Cu3p<sub>3/2</sub> Emission 74,1 eV. Die Emissionen von auf Gold adsorbiertem Kupfer sind von niedriger Bindungsenergie E<sub>B</sub>, was der Annahme einer positiven Partialladung der adsorbierten Schicht widerspricht. Eine positive Partialladung resultiert in einer stärkeren Bindung der Elektronen an die Kupferatome. In Kapitel 6.2.3 wurden bereits XP-Spektren der Au(111) Oberfläche mit adsorbiertem Sulfat ausgewertet. Für die Au4f<sub>7/2</sub> Emission des Goldes unterhalb der obersten Lage mit ihrer Rekonstruktion ergab sich dabei eine Bindungsenergie von 84,03 eV. Dieser Wert wird auch im Folgenden als Referenzwert beibehalten.



**Abb. 7.7:** S-XPS Cu3p Spektrum für Bulk-Kupfer aus 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E<sub>ph</sub> = 245 eV [Lit. 3].



**Abb. 7.8:** S-XPS der Fermi-Kanten bei E<sub>ph</sub> = 150 eV aus 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 1 ML und 2/3 ML Kupfer auf Au(111) und Au(111) ohne Bedeckung mit Kupfer.

Um in Anbetracht des Verhaltens der Kupferemissionen eine systematische Verschiebung des gesamten Spektrums ausschließen zu können, werden die Au4d Emissionen und die Fermi-Kanten der Spektren verglichen (zu sehen in Abb. 7.8).

Die zur Kalibrierung verwendeten Wendepunkte der Fermi-Kanten zeigen einen Fehlerbereich von 0,02 eV, mit systematischen Verschiebungen von +0,01 eV für die Spektren der Monolage und -0,01 eV für die Submonolage. Diese Abweichungen liegen um eine Größenordnung unterhalb der beobachteten chemischen Verschiebungen, können diese also nicht erklären. Unter Berücksichtigung der vorgenommenen Feinkalibrierung ergeben sich die Werte in Tabelle 7-1.

Bindungsenergien [eV]	Cu3p <sub>3/2</sub>	Au4f <sub>7/2</sub> (Bulk)	Au4f <sub>7/2</sub> -Cu3p <sub>3/2</sub>
Au(111)	-/-	84,03	-/-
ML(Cu)/Au(111)	74,73	84,06	9,33
SML(Cu)/Au(111)	74,31	83,99	9,68

**Tabelle 7-1:** S-XPS Werte mit Feinkorrektur für die unmodifizierte sowie die mit 1 ML und 2/3 ML Cu bedeckte Au(111) Oberfläche; alle Systeme mit adsorbiertem Sulfat.

Die Au4f<sub>7/2</sub> Bindungsenergie nach Adsorption einer Monolage ist größer als die nach Adsorption der Submonolage um  $\Delta E_{B, Au4f}(ML-SML) = +0,07$  eV. Für die Verschiebung der Cu3p<sub>3/2</sub> Emissionen errechnet sich  $\Delta E_{B, Cu3p}(ML-SML) = +0,42$  eV. Diese experimentell ermittelten gleichsinnigen chemischen Verschiebungen stehen wie bereits diskutiert im Widerspruch zu den zu erwartenden Verschiebungen aufgrund des Austausches von elektrischer Ladung. Des Weiteren ist die Differenz  $\Delta E_B$  der Bindungsenergien Au4f<sub>7/2</sub> und Cu3p<sub>3/2</sub> für die Monolage mit 9,33 eV geringer als der Wert 9,65 eV der Submonolage. Für einen stärkeren Ladungstransfer von Kupfer zu Gold bei einer höheren Bedeckung ist auch hier ein umgekehrtes Verhältnis zu erwarten. Die alleinige Betrachtung des Ladungsaustausches bei der Adsorption ist folglich nicht ausreichend zur Erklärung der Messdaten der Photoelektronenspektroskopie. Die theoretische Erklärung der Messdaten gelingt erst mit der Einbeziehung weiterer Effekte, welche eine chemische Verschiebung der Cu3p Emissionen der Kupfermonolage zu höheren Werten zur Folge haben:

- Adsorbiertes Sulfat führt zu einer positiven Verschiebung der Emissionen des Substrates. Die Submonolage ist stabilisiert durch koadsorbiertes Sulfat, welches jede dritte Adsorptionsstelle besetzt. Folglich ist hier die Sulfatbedeckung  $\theta_{SML}(SO_4) = 1/3$ , wie in Abschnitt 5.2.1 diskutiert. Die Bedeckung mit Sulfat ist höher auf der Cu-Monolage, auf welcher sich ähnlich zur Kupferelektrode eine Adsorptionsschicht von Sulfat bildet, und - aus der Literatur bekannt - einem Bedeckungsgrad von  $\theta_{ML}(SO_4) = 0,4$  entspricht [Lit. 74]. Dies führt zu einer noch stärkeren Verschiebung der Cu-Peaks zu höheren Bindungsenergien.



- Die gemessenen Emissionen könnten zudem durch unterschiedliche Relaxationsenergien (siehe Kapitel 4.2.2) beeinflusst sein. Die Relaxation ist die Wechselwirkung des durch Photoionisierung entstandenen Loches mit dem umgebenden Metall. Bei der Submonolage ist die Relaxationsenergie möglicherweise niedriger als in der Monolage, da  $1/3$  der Kupferatome fehlt. Die gemessene Bindungsenergie  $E_B$  für die Cu3p Emission der Monolage sollte deshalb niedriger sein wegen der Relation  $E_{\text{relax, ML}} > E_{\text{relax, SML}}$ . Dies ist in den gemessenen Daten nicht der Fall.
- Koordinative und elektrostatische Effekte können zu Veränderung in der Elektronenhülle eines Atoms führen. Für metallisches Kupfer kann sich die Elektronenkonfiguration ändern:  $3d^{10}4s^1 \rightarrow 3d^94s^2$  [Lit. 68]. Die s-Orbitale schirmen die Ladung des Kerns besser ab als d-Orbitale. Die Umverteilung eines Elektrons in ein s-Orbital aus einem d-Orbital hat folglich eine niedrigere Bindungsenergie der restlichen Elektronen zur Folge.

Von den aufgeführten Effekten sind der durch das koadsorbierte Sulfat und der der Relaxationsenergie mit Sicherheit relevant. Die Koadsorption von Sulfat mit Monolagen und Submonolagen von Kupfer auf Gold ist sowohl rastertunnelmikroskopisch als auch durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt worden [Lit. 83] [Lit. 86] [Lit. 88] [Lit. 90]. Der Einfluss von Sulfat erklärt die gefundenen Bindungsenergien von Kupfer und Gold. Eine niedrigere Relaxationsenergie für die Submonolage ist plausibel, erklärt aber noch nicht die Messdaten. Der Einfluss der Änderung der Relaxationsenergie muss also geringer sein als der der Sulfatadsorption. Eine Änderung der Elektronenkonfiguration kann mit den verwendeten Methoden nicht überprüft werden. Dieser Effekt muss damit im Rahmen dieser Arbeit hypothetisch bleiben, auch wenn er als eine mögliche Erklärung der gemessenen Daten taugt. Die Photoemission aus Kupferlagen auf der Au(111)-Oberfläche ist ein komplexes System mit unerwartetem Verhalten. Nur das Zusammenspiel von mehreren Effekten kann dieses Verhalten erklären.

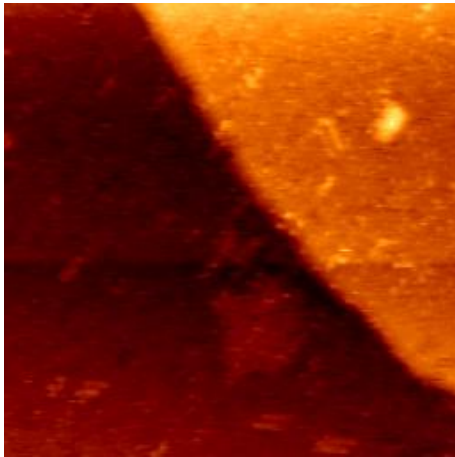
### 7.1.3 Cu-Wachstum in zweiter Lage in $H_2SO_4$

Die bisher untersuchten Kupfer-Monolagen sind pseudomorph auf der Goldoberfläche aufgewachsen, bedingt durch die starke Au-Cu-Wechselwirkung. Der Cu-Cu-Abstand ist für diese erste Lage identisch zu dem des Gold-Substrates [Lit. 88] [Lit. 90]. Für die zweite Cu-Lage aber ist die Wechselwirkung zu Gold schwächer. Bei einer Bedeckung über die Monolage hinaus ist deshalb wegen der Gitterfehlpassung zwischen Kupfer und Gold ein durch Stress bestimmtes Verhalten zu erwarten. Nach Behm et al. [Lit. 97] können zwei Effekte zur Entspannung des Materials führen: die Bildung von Stufenversetzungen oder die Ausbildung einer Rekonstruktion.

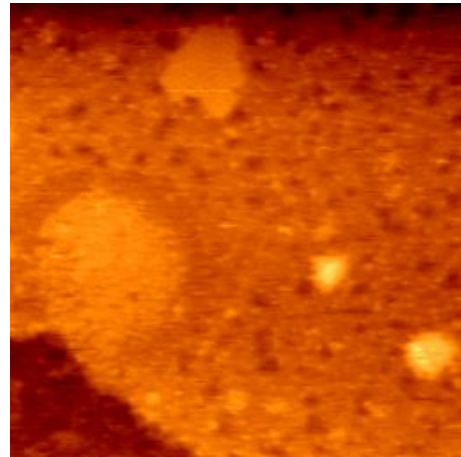
Das Verhalten von Kupfermultilagen auf Au(111) konnte nach der Abscheidung einer Submonolage Kupfer auf eine bereits gebildete pseudomorphe Monolage erforscht werden. Die Präparation der im Folgenden gezeigten Bilder erfolgte analog zu der Unterpotentialabscheidung von Kupfer, mit der zusätzlichen Abscheidung einer Submonolage Kupfer bei Potentialen im Bereich der Volumenabscheidung. Es wurde eine geringe

Menge der Lösung aus 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 mM  $\text{CuSO}_4$  verwendet, um das zusätzliche Kupfer zur Abscheidung in das System zu bringen.

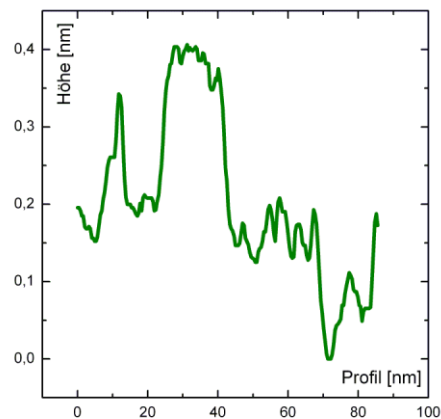
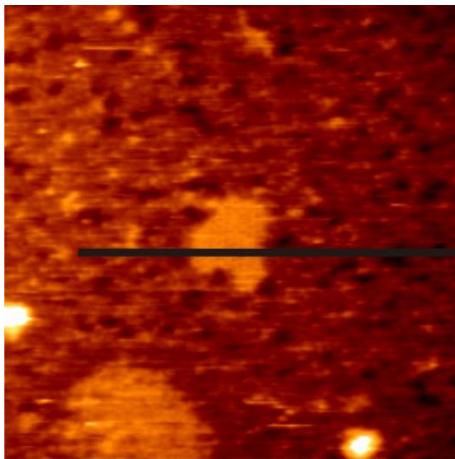
Auffällig sind die Löcher in der ersten Monolage Kupfer in Abb. 7.9 und Abb. 7.10 mit gleichzeitig existierenden Inseln unterschiedlicher Größe in der zweiten Lage. In Abb. 7.11 ist ein Höhenprofil gemessen, welches all diese Merkmale erfasst. Sowohl die Inseln als auch die Löcher haben eine Höhe/Tiefe von etwa 200 pm, dem erwarteten Wert für eine Monolage Kupfer. Ein Aufwachsen in dritter Lage ist noch nicht zu beobachten.



**Abb. 7.9:** Kupfer in zweiter Lage auf  $\text{Au}(111)$ ,  $(107,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV}$  vs.  $\text{Pt}/\text{PtO}$ ,  $U_B = -150 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .



**Abb. 7.10:** Kupfer in zweiter Lage auf  $\text{Au}(111)$ ,  $(107,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV}$  vs.  $\text{Pt}/\text{PtO}$ ,  $U_B = -108 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

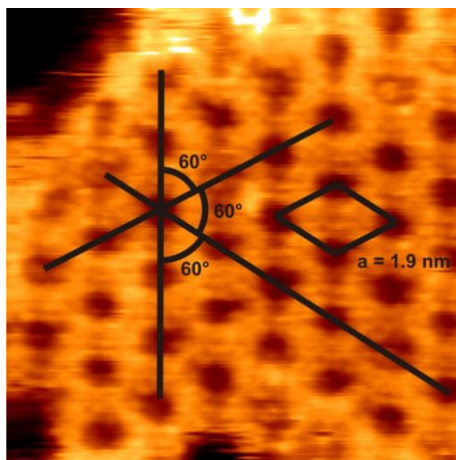


**Abb. 7.11:** Höhenprofil über  $\text{Cu}$ -Inseln in zweiter Lage auf  $\text{Au}(111)$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(103,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV}$  vs.  $\text{Pt}/\text{PtO}$ ,  $U_B = -108 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

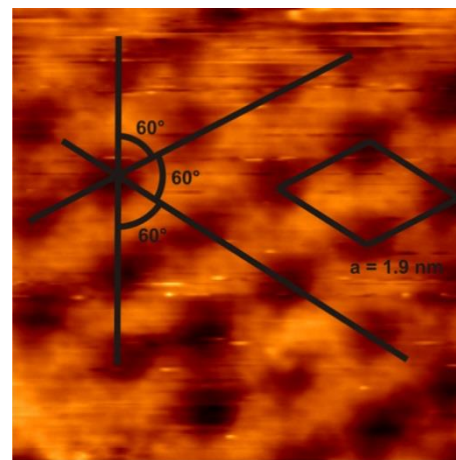
Die kleinere Erhebung bei etwa 10 nm entlang des Profils liegt mit  $\sim 150 \text{ pm}$  unter diesem Wert. Diese Insel ist nur wenige Atome groß, was möglicherweise zu einer niedrigeren gemessenen Elektronendichte führt. Im STM-Bild erscheint dieses Merkmal deshalb niedriger. Für die beobachtete Rauheit der Oberfläche ist das hier vorliegende Elektro-

den-Potential von  $-700$  mV vs. Pt/PtO zu beachten. Dieses liegt um etwa  $200$  mV unter dem Abscheidungspotential der Monolagen UPD und etwa  $80$  mV unter dem Potential der Kupferabscheidung und könnte das Verhalten der Monolage von Kupfer verändern.

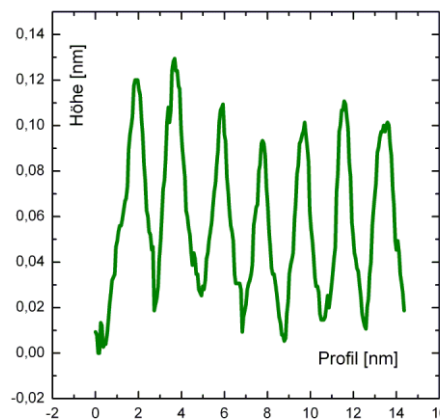
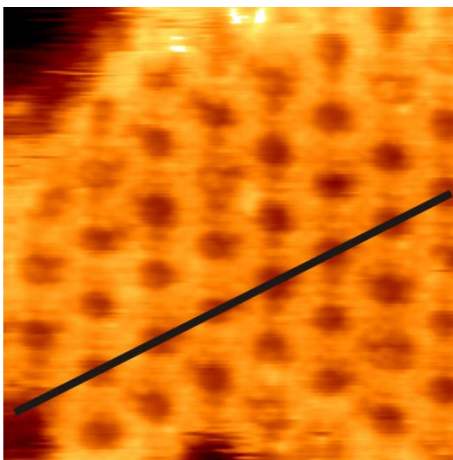
Die große Insel am unteren Rand in Abb. 7.11 ist glatt, mit einer deutlich sichtbaren Modulation der Oberfläche. Die STM-Bilder Abb. 7.12 und Abb. 7.13 zeigen mit starker Vergrößerung zwei verschiedene, räumlich weit getrennte Inseln von Kupfer in zweiter Lage. Die auf beiden identisch auftretende Überstruktur ist mit Winkeln von  $60^\circ$  zwischen den Reihen der „Löcher“ praktisch hexagonal. Aus Abb. 7.14 kann ein Abstand von  $1,90$  nm zwischen den „Löchern“ dieser hexagonalen Überstruktur abgelesen werden sowie eine Korrugation von etwa  $0,1$  nm. Höhenprofile entlang aller drei äquivalenten Richtungen ergeben denselben Wert für die „Loch-Loch“-Abstände in der Struktur.



**Abb. 7.12:** Moiré-Struktur der zweiten Cu-Lage auf Au(111),  $(13,54 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700$  mV vs. Pt/PtO,  $U_B = -108$  mV,  $I_T = 1$  nA.



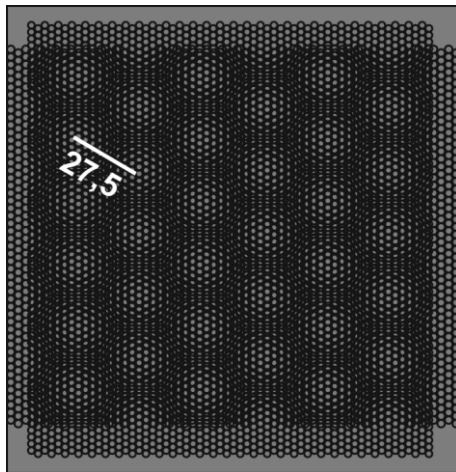
**Abb. 7.13:** Moiré-Struktur der zweiten Cu-Lage auf Au(111),  $(9,29 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700$  mV vs. Pt/PtO,  $U_B = -108$  mV,  $I_T = 1$  nA.



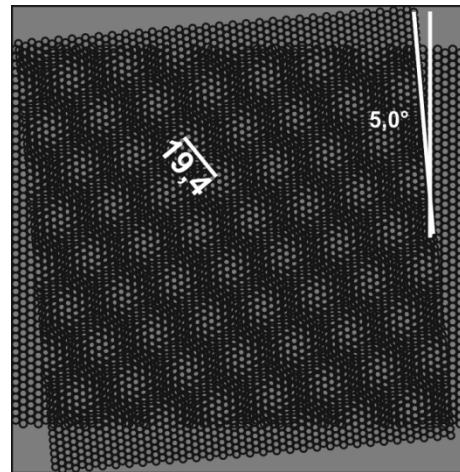
**Abb. 7.14:** Höhenprofil über die zweite Cu-Lage auf Au(111),  $(13,54 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700$  mV vs. Pt/PtO,  $U_B = -108$  mV,  $I_T = 1$  nA.

Die hexagonale Symmetrie und die gefundenen Abstände sind eine klare Abweichung zur sulfatbedingten  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$  Rekonstruktion der Cu(111)-Oberfläche [Lit. 121] mit Einheitsvektorlängen von 2,70 nm und 3,45 nm und einer Korrugation von etwa 0,04 nm. Die hier von Kupfer in zweiter Monolage auf Gold gezeigte Struktur ist folglich zwar ähnlich, aber nicht identisch mit der von massiven Cu(111)-Elektroden bekannten inkommensurablen Rekonstruktion mit einer um 6 % aufgeweiteten ersten Kupferlage [Lit. 74].

Zur Erklärung der gefundenen Oberflächenmodulation wurden ebenfalls Untersuchungen zu Metall-Metall Grenzflächen mit hexagonalen Substraten und Adsorbatenmengen von ein bis vier Monolagen herangezogen. Für Kupfer auf Ru(0001), untersucht von Behm et al. [Lit. 97], ist die erste Lage pseudomorph und um 12 pm (4,7 %) aufgeweitet. Der hierdurch entstehende Stress relaxiert schrittweise anisotrop mit weiteren Lagen, bis in vierter Lage und darüber hinaus wieder der Atomabstand von Volumenkupfer erreicht ist, begleitet von einer Verdrehung in Bezug auf die Rutheniumoberfläche von  $\sim 1^\circ$ . Im System Cu/Au(111) ist die Aufweitung der pseudomorphen Adsorbatschicht jedoch mit 32 pm (12,5 %) mehr als doppelt so groß. Bereits bei einer Aufweitung von 7,2% für Co auf Ru(0001) und 7,8% für Ni auf Ru(0001) ist die zweite Monolage wieder isotrop kontrahiert, was eine stark reduzierte Korrugation des Oberflächenpotentials verglichen mit Cu-Ru(0001) kennzeichnet [Lit. 97].



**Abb. 7.15:** Modell für das Moiré von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111), Cu-Cu Abstände von 254 pm, Rotation um  $0^\circ$  relativ zu Au(111). Das erzeugte Moiré ist nicht das, welches für die Adsorption von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111) gefunden wurde.



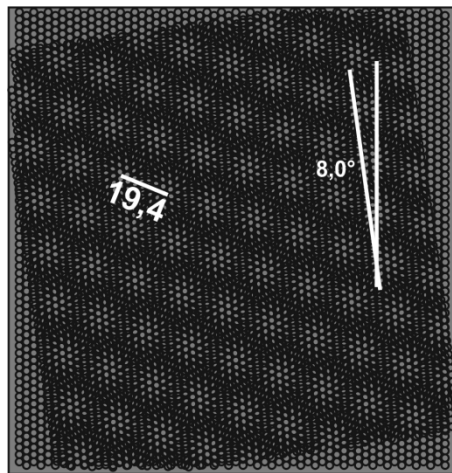
**Abb. 7.16:** Modell für das Moiré von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111), Cu-Cu Abstände von 254 pm, Rotation um  $5^\circ$  relativ zu Au(111). Die Abstände im simulierten Moiré entsprechen denen der STM-Bilder.

Diese Messungen erfolgten aber nicht in einem nasschemischen System sondern im Vakuum. Sulfat, welches bei den Experimenten dieser Arbeit immer im Elektrolyten vorhanden ist, spielt bei den zitierten UHV-Messungen keine Rolle. Dennoch wird hier ausgehend von der UHV-Literatur die Hypothese aufgestellt, dass die gefundene Struktur ein

Moiré ist, erzeugt durch die Fehlanpassung zwischen einer pseudomorphen ersten Lage Kupfer auf Au(111) und einer zweiten Lage Kupfer mit Cu-Cu Abständen wie im Volumen eines Kupfereinkristalles. Das so simulierte Moiré ist gezeigt in Abb. 7.15. Die Abstände im Moiré stimmen nicht mit denen aus den STM-Bildern von Abb. 7.9 - Abb. 7.14 überein.

Die Adsorption von Kupfer auf Ru(0001) in Multilagen zeigt eine Rotation von Kupferlagen gegeneinander. Das postulierte Moiré von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111) soll nun durch Verdrehung der beiden Kupferlagen erzeugt werden. Hierfür werden die Einstellungen der Simulation iteriert, bis eine zu den Messdaten passende Moiré-Struktur gefunden ist.

Die im EC-STM gefundene Struktur lässt sich mit einer um  $\sim 5^\circ$  zur ersten Monolage verdrehten zweiten Lage Kupfer mit Cu-Cu Abständen wie im Kupferkristall erklären, gezeigt in Abb. 7.16. Wie in den STM-Bildern Abb. 7.12 - Abb. 7.14 hat die simulierte Struktur eine hexagonale Symmetrie. Da es zwei Richtungen der Rotation um  $5^\circ$  gibt, sind zwei spiegelbildliche Domänen der gleichen Struktur möglich. Dieses hypothetische Moiré von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111) ist nicht die durch Sulfat induzierte  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$  Rekonstruktion der Cu(111)-Oberfläche [Lit. 121]. Es handelt sich um eine neue Struktur, welche ähnlich entsteht wie in vergleichbaren Experimenten im UHV [Lit. 97]. Bereits die zweite Lage von Kupfer auf Au(111) hat wieder die Cu-Cu Abstände von Volumenkupfer. Folglich sollte Kupfer auf Au(111) Oberflächen bereits ab der dritten Monolage ein ähnliches Verhalten zeigen wie eine massive Kupferelektrodenoberfläche.



**Abb. 7.17:** Modell für das Moiré von Kupfer in zweiter Lage auf Au(111), Cu-Cu Abstände in zweiter Lage von 269 pm, Rotation um  $8^\circ$  relativ zu Au(111) und der pseudomorphen ersten Kupferlage. Die Abstände im simulierten Moiré entsprechen denen der STM-Bilder.

Das bisher diskutierte Modell einer zweiten Lage Kupfer mit Bulk-Cu-Cu-Abständen vernachlässigt wie bereits bemerkt die Anwesenheit eines Sulfat-Ionen enthaltenden Elektrolyten. Ausgehend von der für die Cu(111)-Elektrode bekannten durch Sulfat indu-

zierten Aufweitung der obersten Kupfer-Lage soll nun ein zweites Modell aufgestellt werden.

Für eine um 6 % aufgeweitete Kupferlage (wie bei der sulfatbedingten  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$  Rekonstruktion der Bulk-Cu(111)-Oberfläche) über einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf der Au(111)-Oberfläche ergibt sich nicht die beobachtete Oberflächenmodulation. Mit einer Verdrehung von  $8,2^\circ$  der beiden Kupferlagen zueinander ergibt sich hingegen das Moiré, wie es experimentell gefunden wurde (Modell in Abb. 7.17).

Für das erste Modell mit Bulk-Cu-Cu-Abständen auf einer pseudomorphen Monolage Cu/Au(111) ergibt sich ein Unterschied von 12 % in den Cu-Cu-Abständen der ersten und der zweiten Monolage Kupfer (Abb. 7.16).

Für das zweite Modell mit um 6 % aufgeweiteten Cu-Cu-Abständen auf einer pseudomorphen Monolage Cu/Au(111) ergibt sich hingegen ein Unterschied von 6 % für die Cu-Cu-Abstände (Abb. 7.17).

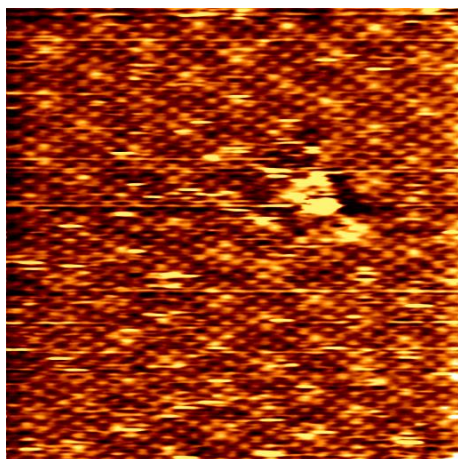
Beide der gezeigten Modelle erklären die mittels EC-STM abgebildete Struktur der Adsorption von Kupfer auf der Au(111)-Elektrode in zweiter Lage. Beide Modelle beruhen auf vorhergehenden Untersuchungen ähnlicher Systeme, wobei das zweite Modell sich an elektrochemischen Messungen orientiert und damit plausibler ist. Eine Festlegung auf eine definitive Erklärung der gemessenen Daten kann hier nicht getroffen werden und muss folgenden Experimentatoren überlassen werden.

## 7.2 Kupfer-Monolagen auf Au(111) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Iodid

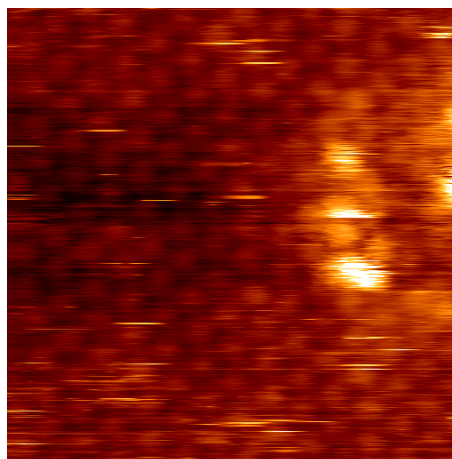
Die Adsorption von Molekülen auf Kupferelektroden in Form von Kationen aus wässriger Lösung geht im Allgemeinen mit der Modifikation der Oberflächen mit spezifisch koadsorbierten Anionen wie zum Beispiel Iodid einher. Da eine Koadsorption von Kupfer und Iodid auf Gold aus der Literatur bekannt ist (Kapitel 5.2.2), wird das anorganische Substrat I/Cu/Au(111) zum Vergleich mit den Systemen I/Au(111) und I/Cu(111) präpariert und mittels EC-STM und S-XPS charakterisiert. Das Kapitel 7.2 setzt sich im Folgenden mit der Adsorption von TMPyP auf diesem Substrat auseinander.

Die Präparation der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf der Au(111)-Oberfläche erfolgte durch die Herstellung einer Kupfermonolage analog zu der in Abschnitt 7.1 geschilderten Vorgehensweise, gefolgt von einem Elektrolytwechsel zu einem Elektrolyten von 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1 mM KI. Die Eichung der Potentiale der zyklischen Voltammogramme erfolgte mittels der Bestimmung der Potentiale der Wasserstoffreduktion und der Kupferdesorption im Zyklischen Voltammogramm und Vergleich mit Literatur [Lit. 92].

### 7.2.1 Charakterisierung im EC-STM



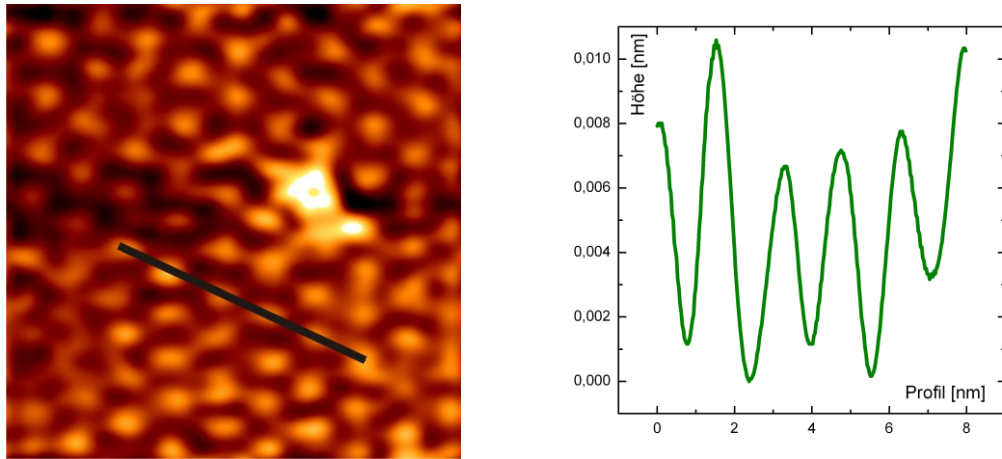
**Abb. 7.18:** Moiré der von Iodid und Kupfer gebildeten Koadsorptionsschicht auf Au(111), atomare Auflösung,  $(13,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -59 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .



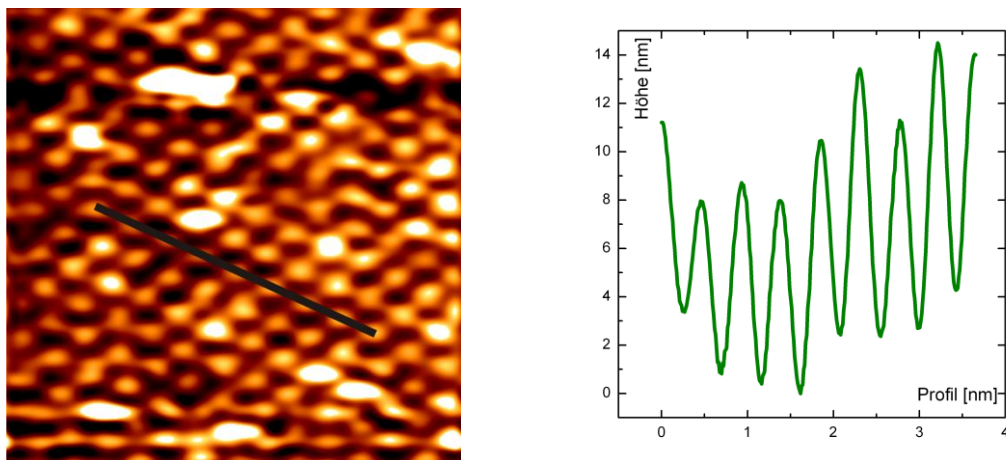
**Abb. 7.19:** Von Iodid und Kupfer gebildete Koadsorptionsschicht auf Au(111), atomare Auflösung der Moiré-Struktur,  $(5,44 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -59 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

Mittels des EC-STMs konnten Bilder der Oberfläche in atomarer Auflösung aufgenommen werden. Das STM-Bild Abb. 7.18 zeigt deutlich ein Moiré für die Koadsorption von Kupfer und Iodid auf der Au(111) Elektrode, was sich aber augenscheinlich nicht mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen einer  $(3 \times 3)$  Struktur deckt (Abb. 5.10c, [Lit. 92]). Abb. 7.19 zeigt die atomare Struktur der Oberfläche. In diesen beiden Bildern konnten mittels digitaler Bearbeitung die Strukturen der Iodid-Schicht und die Struktur des Moirés besser sichtbar gemacht werden. Aus diesen abgeleiteten Bildern Abb. 7.20 und

Abb. 7.21 sind die Abstände der Strukturen besonders genau aus Höhenprofilen ablesbar. Zu diesen Bildern ist anzumerken, dass aufgrund der starken Nachbearbeitung die Profile nicht die realen „Höhen“ der Elektronendichteverteilung auf der Oberfläche wiedergeben.



**Abb. 7.20:** Höhenprofil der I/Cu Adsorptionsschicht auf Au(111), FFT bearbeitete Version von Abb. 7.18, zu sehen nur das Moiré,  $(13,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -59 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Die Höhen im Profil sind aufgrund der FFT-Bearbeitung nicht aussagekräftig.

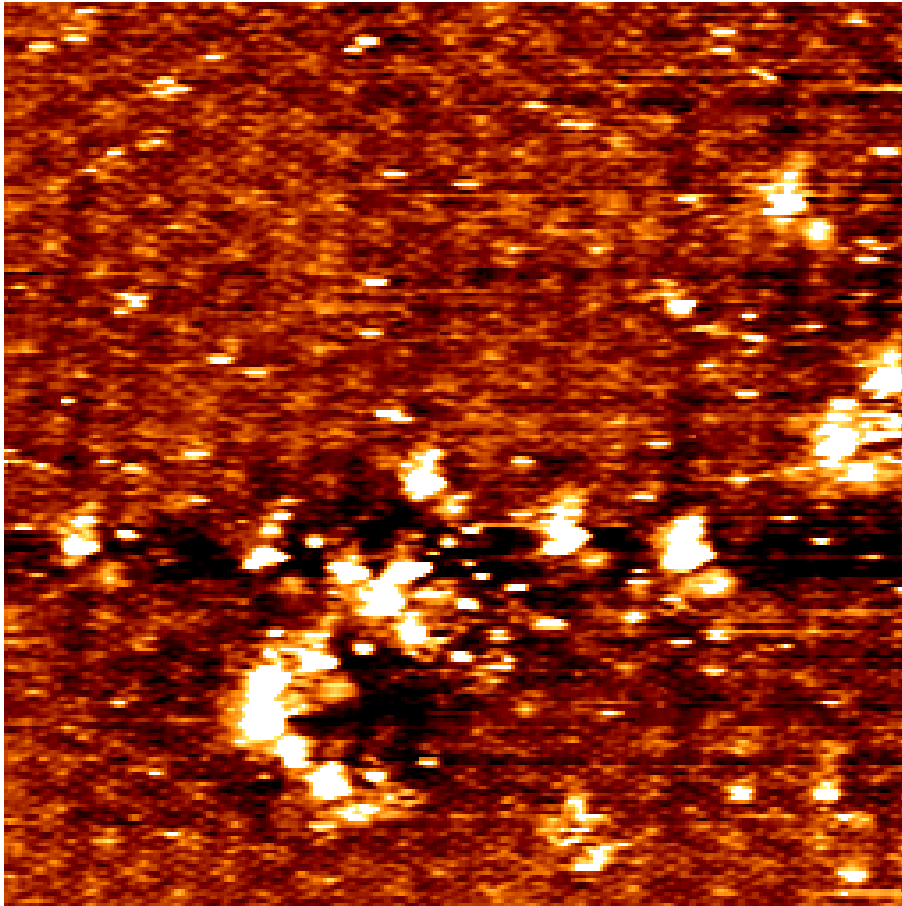


**Abb. 7.21:** Höhenprofil der I/Cu Adsorptionsschicht auf Au(111), FFT bearbeitete Version von Abb. 7.19, atomare Auflösung,  $(5,44 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -59 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Die Höhen im Profil sind aufgrund der FFT-Bearbeitung nicht aussagekräftig.

Der kürzeste Abstand zwischen zwei Höhen im Moiré beträgt  $1,58 \text{ nm}$  (Abb. 7.20). Die Abmessung der Iodid-Iodid-Abstände aus Abb. 7.21 weichen mit  $457 \text{ pm}$  um  $5,7 \pm 2 \%$  von dem für die  $(3 \times 3)$  Struktur erwarteten Abstand von  $432 \text{ pm}$  ab (Abb. 5.12B). In dem aus Abb. 7.18 berechneten Power-Spektrum (Abb. 7.23) ist deutlich eine Verdrehung von  $4,5^\circ \pm 0,2^\circ$  der hexagonalen Moiré-Struktur zu der ebenfalls hexagonalen atomaren Struktur der Iodid-Schicht selbst sichtbar. Dies kann nicht auf Drift während der Messung zu-



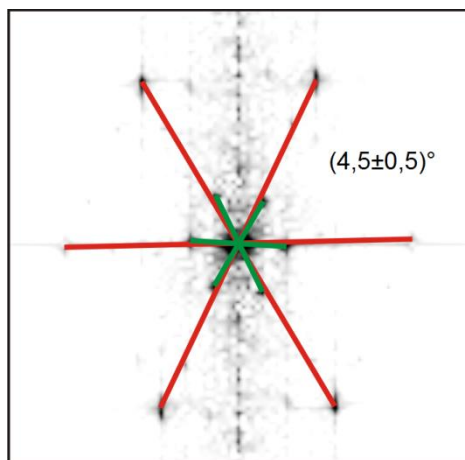
rückgeführt werden, da dies beide Strukturen im gleichen Maß entlang der Driftrichtung betrifft (eine im Spektrum sichtbare Verzerrung der hexagonalen Symmetrie) und damit keine Verdrehung von diesen zueinander zur Folge haben kann. In Abb. 7.22 sind beispielhaft Inseln abgebildet, welche vor der Zugabe von Iodid in der Lösung nicht vorhanden waren. Dies wirft die Frage auf, wie und woraus diese Inseln entstanden sind.



**Abb. 7.22:** Kupferinseln, Iodid und Kupfer koadsorbiert auf Au(111), atomare Auflösung,  $(65,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -59 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$

Für die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist bekannt, dass sie eine um 4,5 % erhöhte Atomdichte hat, verglichen mit einer (111)-Ebene in Volumengold [Lit. 72] [Lit. 73]. Bei der Aufhebung der Rekonstruktion bilden sich also kleine Inseln aus den verdrängten Goldatomen. Mit der Adsorption der Kupfermonolage ist die Rekonstruktion jedoch bereits aufgehoben worden bevor die in Abb. 7.22 gezeigten Inseln erst nach Iodid-Adsorption entstanden sind. Des Weiteren sind diese neuen Inseln zu groß und zahlreich, um aus nur 4,5 % einer Monolage Gold gebildet zu sein. Multilagenn von Iodid-Anionen sind keine plausible Erklärung für ein Inselwachstum. Es muss sich folglich um Kupfer handeln. Da die Lösung kupferfrei ist, ist eine Senkung des Bedeckungsgrades an Kupfer unter dem Iodid die einzige mögliche Erklärung für die Bildung von Kupferinseln. Der Bedeckungsgrad von  $\theta_{ML} = 1$  ist offensichtlich nicht energetisch günstig bei

Koadsorption von Iodid. So beträgt auch für die in Kapitel 5.2.2 beschriebene ( $3 \times 3$ ) Struktur der Bedeckungsgrad  $\theta = 4/9$ , und damit 55,6 % weniger als eine Monolage.



**Abb. 7.23:** Power-Spektrum zu Abb. 7.18, Grundlage der Abb. 7.20. Zwischen der Moiré-Struktur (grün) und der atomaren Struktur (rot) liegt ein Winkel von  $(4,5 \pm 0,5)^\circ$ .

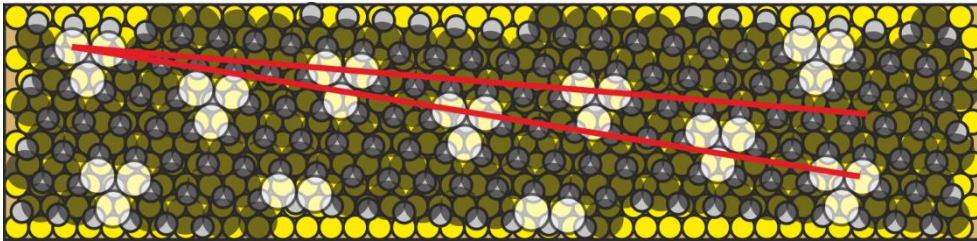
Wie bereits diskutiert handelt es sich aber nicht um die aus der Literatur bekannte ( $3 \times 3$ ) Struktur. Die gefundene Struktur ähnelt mehr der bei der Abscheidung von Cadmium auf Kupfer aus Salzsäure [Lit. 122]. Hierbei orientiert sich das adsorbierte Metall an der darüber liegenden Anionenschicht, und beide sind zum Substrat verdreht ( $24,2^\circ$ ). Das in Abb. 7.23 gezeigte Power-Spektrum basiert auf der Abb. 7.18 und zeigt die hexagonale Struktur des Iodids ebenso wie die hexagonale Periodizität des Moiré-Musters. Die zwei Gitter liegen nicht parallel. Aus dem Power Spektrum kann ein Winkel von  $\sim 4,5^\circ$  zwischen der atomaren Symmetrie und der des Moirés abgelesen werden, mit einem Fehler von  $0,5^\circ$ . Unter Berücksichtigung der Drift – welche auch das Power Spektrum verzerrt – ergibt sich ein korrigierter Wert<sup>30</sup> von  $[4,7 \pm 0,3]^\circ$ .

Mit den Abständen aus den Höhenprofilen und der Verdrehung der atomaren Struktur der Iodid-Schicht und der Moiré-Struktur kann ein Modell für die Adsorption als Hartkugelmodell konstruiert werden, gezeigt in Abb. 7.24. Die oberste Lage bildet das Iodid, mit van-der-Waals Abständen von 430 pm zwischen den Iodid-Ionen. Das Kupfer ist an der Iodid-Schicht orientiert, wie bei der bekannten ( $3 \times 3$ ) Struktur (siehe Abb. 5.11). Beide

<sup>30</sup> Zur Korrektur des Power-Spektrums wurde dieses Bild so bearbeitet, dass eine perfekte hexagonale Symmetrie der Iodid-Teilchen erhalten wurde. In dem so bearbeiteten Bild (nicht gezeigt) wurde dann der korrigierte Wert des Winkels zwischen den Symmetrien der atomaren Struktur und der Moiré-Struktur abgelesen.

Diese Korrektur setzt eine hexagonale Symmetrie der Adsorbat-Lage voraus. Dies ist sowohl durch Bezug auf die literaturbekannte Struktur als auch durch das Vorhandensein eines hexagonalen Moirés richtig. Eine uniaxial komprimierte Struktur würde wie in Kapitel 6.3 gezeigt eine Streifenstruktur als Moiré hervorbringen.

Schichten sind zum darunter liegenden Gold um  $4,8^\circ$  gedreht. Das Moiré Muster resultiert aus den Positionen des adsorbierten Kupfers. Helle Bereiche entsprechen Kupferatomen in on-top Position auf Goldatomen, dunkle Bereiche Muldenpositionen.



**Abb. 7.24:** Hartkugelmodell für die Cu/I Koadsorption auf Au(111).

Die gefundene Struktur lässt sich im Modell mit einer Periodizität entlang von  $7 \times 29$  Goldatomen erklären. Tatsächlich ist jedoch anhand der Messungenauigkeit der verfügbaren STM-Daten eine aperiodische Struktur nicht auszuschließen. Die Struktur der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid wird bestimmt von den Wechselwirkungen dieser Teilchen miteinander. Iodid bildet eine Monolage mit Abständen nahe des van-der-Waals Durchmessers. Durch die starke Cu-I Wechselwirkung orientiert sich das Kupfer nicht am Gold, sondern am Iodid. Dieses zwingt die Kupferteilchen in I-I Abstände. Eine periodische Struktur von I/Cu auf Au(111) kann mit den verfügbaren Daten nicht ausgeschlossen werden, es gibt aber auch keine stichhaltigen Gründen für eine Periodizität.

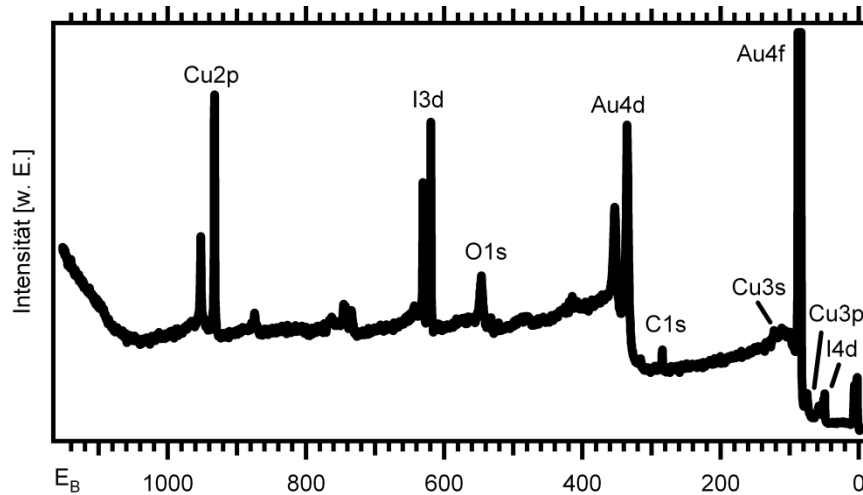
Verschiedene Domänen der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid konnten nicht beobachtet werden. Für zwei hexagonale Gitter ergeben sich bei einer Verdrehung zueinander zwei Möglichkeiten: Rotation im oder entgegen dem Uhrzeigersinn, mit  $+4,8^\circ$  oder  $-4,8^\circ$ . Für alle drei Symmetrieachsen ergeben sich sechs mögliche Domänen, von denen jeweils drei vollkommen äquivalent sind. Damit gibt es zwei verschiedene Domänen für das System I/Cu/Au(111).

## 7.2.2 Photoelektronenspektroskopie

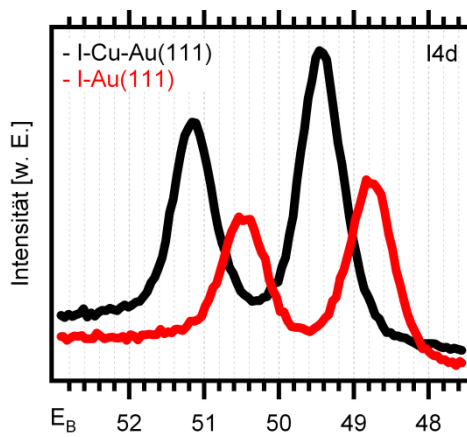
Zur Aufnahme von S-XP-Spektren erfolgte die Präparation der Edelmetalloberfläche in der SoLiAS-Anlage bei BESSY II analog zu der im EC-STM unter Schutzgas in einer elektrochemischen Zelle. Im Anschluss folgten die Entnahme aus dem Elektrolyten und die Überführung in die UHV-Kammer. Die Überprüfung mittels XPS bestätigte die Koadsorption von Kupfer und Iodid, denn das Auftreten sowohl von Kupfersignalen ( $\text{Cu}2p_{3/2}$  932,4 eV;  $\text{Cu}3s$  122,9 eV;  $\text{Cu}3p_{3/2}$  74,9 eV) als auch von Iodidsignalen ( $\text{I}3d_{5/2}$  619,5 eV,  $\text{I}4d_{5/2}$  49,5 eV, IMNN) in Abb. 7.25 weist die Koadsorption von Kupfer und Iodid nach, welche gemäß der STM Messungen zu erwarten war.

In Abb. 7.26 wird das  $\text{I}4d$ -Spektrum der Koadsorptionsstruktur von Kupfer und Iodid auf Au(111) mit dem der Adsorption von Iodid auf reinem Au(111) verglichen. Für den Fall der Koadsorption ist die Bindungsenergie der  $\text{I}4d$ -Rumpfelektronen offensichtlich größer,

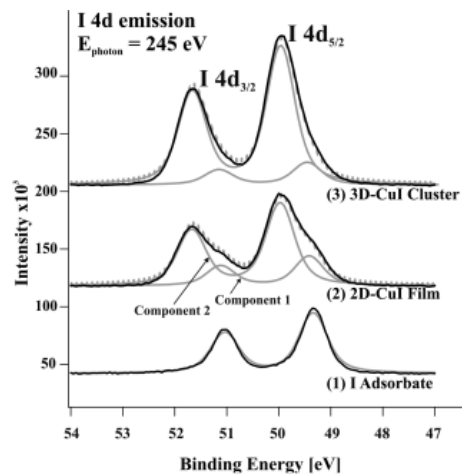
um einen Betrag von 0,7 eV. Die von S. Hümann et al. gemessenen Daten für adsorbiertes Iodid auf der Cu(111)-Oberfläche [Lit. 3], gezeigt in Abb. 7.27 als (1), liefern für die  $I4d_{5/2}$ -Emission eine Bindungsenergie von 49,3 eV. Im Vergleich mit dem hier gefundenen Wert von 49,5 eV ergibt sich eine um 0,2 eV höhere Bindungsenergie der  $I4d$ -Elektronen für das System I/Cu/Au(111) als für I/Cu(111). Die I/Cu-Koadsorption auf Au(111) hat damit die stärkste Bindungsenergie unter den drei verglichenen Systemen.



**Abb. 7.25:** S-XPS Übersichtsspektren für die Koadsorption von Kupfer und Iodid auf Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KI,  $E_{Emersion} = -700$  mV,  $h\nu = 1253$  eV.



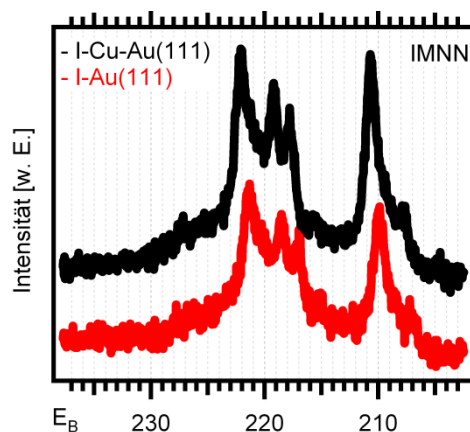
**Abb. 7.26:** S-XPS  $I4d$  Emissionen der Iodid-bedeckten Au(111)-Oberfläche und der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat im Vergleich,  $h\nu = 730$  eV.



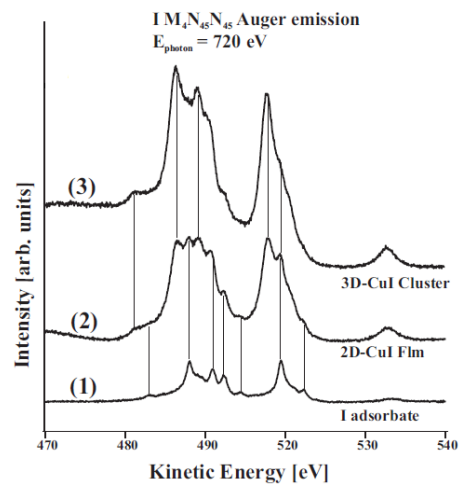
**Abb. 7.27:** S-XPS der  $I4d$  Emissionen der Cu(111)-Oberfläche in Kontakt mit Iodid-haltiger Lösung,  $h\nu = 730$  eV, reproduziert aus [Lit. 3].

Für 2D- und 3D-CuI, gezeigt in Abb. 7.27 als (2) und (3), liegt die I4d-Emission bei 50,0 eV, also noch einmal 0,5 eV höher als bei I/Cu/Au(111). Im Vergleich mit den I4d Spektren in Abb. 7.27 zeigt die koadsorbierte Spezies von Kupfer und Iodid auf Gold die größte Ähnlichkeit zu dem adsorbierten Iodid auf Kupfer. Betreffend den Einfluss der chemischen Umgebung auf die I4d-Bindungsenergien spricht dies für die in Abb. 7.24 gezeigte Struktur mit Kupfer zwischen Gold und Iodid und gegen eine 2D-CuI Spezies mit Iodid zwischen dem Kupfer und dem Gold.

Gegen einen 2D-CuI Film spricht weiterhin die Form der I4d-Emission bei I/Cu/Au(111) in Abb. 7.26. In Abb. 7.27 (2) ist das Spektrum von 2D-CuI entfaltet worden in die Komponenten 1 und 2, welche in den Bindungsenergien um  $\sim 0,7$  eV auseinander liegen. Von diesen ist eine der obersten Lage Iodid zuzuordnen und die zweite dem Iodid unter der ersten Lage von Kupfer. Für den 3D-CuI Cluster ist die Emission des Iodids im Volumen des Clusters von gleicher Energie wie die Emission von Komponente 2 von 2D-CuI. Für das System I/Cu/Au(111) ist die I4d-Emission hingegen fast symmetrisch. Dies ist mit einem hypothetischen 2D-CuI Film auf Au(111) nur dann in Einklang zu bringen, wenn die Komponenten 1 und 2 für die Koadsorption von Kupfer und Iodid auf Gold praktisch identische Bindungsenergien haben. Ein solcher Fall perfekter Überlagerung kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich aufgrund des deutlichen Unterschiedes dieser Emissionen von  $\sim 0,7$  eV bei Kupfer in Iodid-haltiger Lösung.



**Abb. 7.28:** S-XPS IMNN Auger-Emissionen der iodidbedeckten Au(111)-Oberfläche und der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat,  $h\nu = 730$  eV.



**Abb. 7.29:** S-XPS IMNN Emissionen der Cu(111)-Oberfläche in Kontakt mit Iodid-haltiger schwefelsaurer Lösung,  $h\nu = 730$  eV [Lit. 3].

Bei den IMNN-Emissionen der Iodid-Adsorption und der I/Cu-Koadsorption auf Au(111), verglichen in Abb. 7.28, lässt sich eine starke Ähnlichkeit der Formen der Spektren zueinander feststellen. Dies deutet auf eine ähnlich geartete Bindung des Iodids zur ersten Lage Metall für beide Systeme hin. Die MNN-Peakenergien der Koadsorption sind wieder höher als die von I/Au(111), und zwar um 0,8 eV. Zum Vergleich zeigt die Abb.

7.29 ebenfalls bei BESSY II gemessene IMNN-Spektren [Lit. 3] für die verschiedenen Arten der Bindung von Iodid auf Cu(111). Die in der Literatur belegte Struktur der Koadsorption mit einer Monolage Kupfer unter einer Monolage Iodid [Lit. 8] [Lit. 93] ist strukturell ähnlicher zur einfachen Adsorption von Iodid auf Kupfer als zum 2D oder 3D-Film. Dem entsprechend ergibt sich für die als Fingerprint einsetzbaren IMNN-Emissionen die größte Übereinstimmung zu adsorbiertem Iodid auf Cu/Au(111), zu sehen in Abb. 7.28 und Abb. 7.29 (1).

Die Bildung eines 2D-CuI Filmes oder eines 3D-CuI Clusters kann durch den Vergleich der IMNN- und I4d-Emissionen als unwahrscheinlich angenommen werden. Dies unterstützt die in Abb. 5.11 gezeigte Struktur (siehe Kapitel 5.2.2), welche später als Templat für die Adsorption von Porphyrin-Molekülen dienen soll.

Für die Bindungsstärken von I/Au und Cu/Au ergibt sich aus der obigen Diskussion  $I/Au < I/Cu$  und  $I/Au < Cu/Au$ . Andernfalls würde Iodid das Kupfer verdrängen um eine Bindung mit dem Gold einzugehen und sich vielleicht doch 2D-CuI bilden. Die stärkere Bindung von Iodid an Kupfer wird gestützt durch die höheren Bindungsenergien von I4d und IMNN bei I/Cu/Au(111) im Vergleich zu I/Au(111).

Der mögliche Einfluss der Adsorption von TMPyP auf das Substrat I/Cu/Au(111) wird in Teil III dieser Arbeit behandelt. Es dient als Bindeglied zwischen den Arbeiten mit Gold-elektroden und Kupferelektroden welche in Kontakt mit Iodid-haltigen Lösungen gebracht werden.

### 7.3 Zusammenfassung: Bimetallische Kupfer/Gold Systeme

Die Präparation und Stabilisierung einer Monolage oder Submonolagen von Kupfer auf Gold mittels Unterpotentialabscheidung erfolgte nach der in unserem Arbeitskreis optimierten Prozedur [Lit. 57]. Die reproduzierbare Herstellung des anorganischen Substrates ist eine wichtige Voraussetzung für die später gezeigten Experimente mit dem Adsorbat TMPyP.

Die Monolage von Kupfer und die Koadsorptionsschicht von Iodid und Kupfer auf der Au(111)-Elektrode sind als Systeme beide so stabil, dass sie als Substrat für weitergehende Experimente verwendet werden können. Die so erzeugten ultradünnen Filme werden in den folgenden Kapiteln mit dem organischen Molekül TMPyP in Kontakt gebracht. Mit den Ergebnissen von Kapitel 7 stehen nun vier anorganische Substrate für weiterführende Experimente zur Verfügung.

#### 7.3.1 Das System Cu/Au(111) in schwefelsaurer Lösung

Pseudomorphe Monolagen und  $\frac{2}{3}$ -Submonolagen von Kupfer auf Golde wurden durch Unterpotentialabscheidung aus Schwefelsäure auf die Au(111)-Elektroden aufgebracht. Durch einen Wechsel zu reiner Schwefelsäure wurde eine Abscheidung von Kupfermulti-lagen bei Potentialen unterhalb des Nernst-Potenzials von Kupfer verhindert.

Die elektrochemisch präparierten Kupferlagen wurden mittels S-XPS untersucht. Über die Berechnung der Intensitätsverhältnisse von Kupfer- und Gold-Emissionen können die Kupferbedeckungen verschiedener Experimente zueinander in Relation gebracht werden. Für die Monolage und Submonolagen von Kupfer auf Gold ergibt sich hierbei das erwartete Verhältnis von 1 :  $\frac{2}{3}$ .

Die für die emittierten Elektronen berechneten Bindungsenergien in den S-XPS Messungen von Monolagen und Submonolagen zeigen eine andere Verschiebung zueinander, als es aus der alleinigen Betrachtungen des Ladungstransfers bei der Adsorption zu erwarten ist. Dieses Verhalten wird über eine Berücksichtigung der Koadsorption von Sulfat und durch Relaxationseffekte erklärt.

Die Abscheidung von Kupfer in zweiter Lage aus Schwefelsäure auf der Au(111)-Elektrode führte zu einem Moiré-Muster. Die Auswertung der Bilder ergab andere Werte als die der für Cu(111)-Elektroden in Schwefelsäure bekannten von Sulfat induzierten Oberflächenrekonstruktion.

Die stärkere Bindung zwischen Gold und Kupfer im Vergleich zur Bindung von Kupfer zu Kupfer wird dadurch deutlich, dass die erste Lage des abgeschiedenen Metalls weiter pseudomorph ist, sich also ausschließlich am Substrat Gold orientiert. Nimmt man für die zweite Lage Kupfer bereits die aus Volumen-Kupfer bekannten kürzesten Atomabstände  $d_{\text{Cu-Cu}}$  von 256 pm an, erklärt die Fehlanpassung dieser beiden hexagonalen Gitter das in STM-Bildern beobachtete Moiré-Muster. Bereits mit der Abscheidung einer dritten Monolage sollte sich folglich die Struktur der (111)-Fläche des Kupfer-Einkristalles ausbilden.

Ein weiteres Modell zu Erklärung des Moiré-Musters ist die Annahme einer pseudomorphen ersten Kupferlage und einer durch Sulfat um 6 % aufgeweiteten und um  $8^\circ$  verdrehten zweiten Lage Kupfer. Dieses Modell geht von der bekannten Struktur des durch Sulfat induzierten Moirés der Cu(111)-Oberfläche aus.

Eine Festlegung auf eines der zwei Modelle kann hier mit den verwendeten Methoden nicht getroffen werden.

### 7.3.2 Das System Cu/Au(111) in schwefelsaurer Lösung mit Iodid

Die Präparation der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid auf Gold ging bei allen gezeigten Messungen von einer Kupfermonolage aus, welche durch einen Wechsel des Elektrolyten mit Iodid in Kontakt gebracht wurde. Dabei wurde kein Wechsel zurück zu einer Iodid-freien Lösung vollzogen. Die Oberfläche blieb in Kontakt mit gelöstem Iodid. Hierbei ergab sich eine andere Überstruktur als die bekannte  $(3 \times 3)$  Struktur [Lit. 92], wie sie in Kapitel 5.2.2 diskutiert wurde.

Die Bildung von Kupferclustern auf der Oberfläche zeigt, dass eine Monolage Kupfer in einem Elektrolyten mit Iodid nicht stabil ist. Es ist anzunehmen, dass der Bedeckungsgrad von  $\Theta_{ML} = 1$  sich auf den der  $(3 \times 3)$  Struktur von  $\Theta = 4/9$  verminderte. Dies reduziert  $\Theta_{Cu}$  auf 44.4 % einer Monolage, diktiert durch die I-Bedeckung. Der Grund des Abweichens des Moiré-Musters von dem aus der Literatur bekannten ist eine Rotation der Schicht aus Kupfer und Iodid zum Substrat Au(111) um  $4,8^\circ$ . In Anbetracht der Resultate zu I/Au(111) aus Kapitel 6.3.2 zur Verzerrung der Moiré-Streifenstruktur in der Nähe von Stufenkanten ist nicht auszuschließen, dass die gebildeten Kupferinseln der Grund für die veränderte Struktur von I/Cu auf Au(111) sind. Die Struktur von I/Cu/Au(111) alleine beweist bereits, dass die Bindung des Kupfers zum Iodid stärker ist als die zum Gold. Das Kupfer ist am Iodid orientiert und die Monolage von Kupfer wird bei Koadsorption von Iodid zerstört.

Im Vergleich der S-XPS-Daten des Systems I/Cu/Au(111) mit denen von I/Au(111) und I/Cu(111) findet sich die größte Übereinstimmung mit den I4d-Bindungsenergien von I/Cu(111). Die IMNN-Auger-Emissionen von koadsorbiertem Iodid und Kupfer auf Gold ähneln denen von auf Kupfer oder Gold adsorbiertem Iodid. Das Vorliegen eines 2D-CuI Filmes oder von 3D-CuI Clustern erscheint auf der Grundlage dieser Daten unwahrscheinlich. Damit stützen die S-XPS Messungen das aus den EC-STM-Daten abgeleitete Modell der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf der Au(111)-Elektrode, indem Iodid auf der Cu-Schicht adsorbiert.



## **Teil III: Selbstorganisation von Porphyrinschichten**



## 8 TMPyP auf Goldoberflächen

Nachdem nun in Teil II die verschiedenen anorganischen Substrate vorgestellt worden sind, zeigt Teil III die Adsorption von TMPyP auf diesen Oberflächen mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften. Der Focus von Teil III liegt damit auf der Selbstorganisation von TMPyP-Schichten und deren strukturellem Bezug zu den verwendeten Substraten. Wie in Kapitel 5.3 dargelegt kann TMPyP auf mit Iodid bedeckten Goldoberflächen Monolagen mit einer hohen inneren Ordnung bilden. Dieses Verhalten soll mit Einbeziehung der Elektrokompression der Iodid-Lage untersucht werden. Als erstes Substrat für die Adsorption von TMPyP wird naheliegender Weise die *freie* Au(111)-Oberfläche in schwefelsaurer Lösung verwendet. Auch mit Iodid in der Lösung liegt die freie Au(111)-Oberfläche für sehr negative elektrochemische Potentiale vor.

### 8.1 TMPyP auf der freien Au(111)-Oberfläche

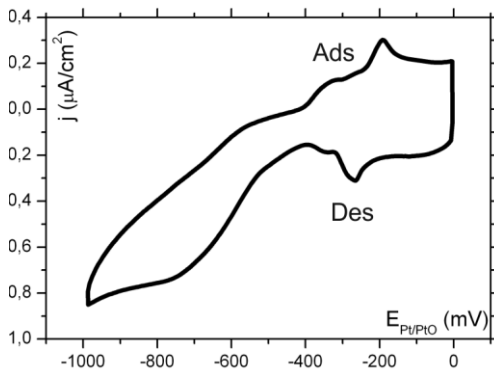
Die Adsorption von TMPyP auf der Cu(111)-Oberfläche in Anwesenheit von Sulfat wurde detailliert von Nguyen Thi Minh Hai untersucht [Lit. 4]. Bei Kupfer ist das spezifisch adsorbierte Sulfat mit der Moiré-Rekonstruktion der Cu(111)-Elektrode nötig, um eine stabile Adsorption der Moleküle zu erreichen. TMPyP bildet keine selbstorganisierten Molekülschichten auf der *freien* Cu(111)-Oberfläche. Die im Folgenden gezeigten Messungen der Au(111)-Elektrode in Schwefelsäure mit TMPyP zeigen ein durchweg anderes Adsorptionsverhalten der Moleküle auf Gold.

Die Experimente zur Adsorption von TMPyP-Molekülen auf der reinen Goldoberfläche wurden im Bereich von -1000 bis 0 mV vs. Pt/PtO durchgeführt. Dies ist auch der zugängliche Bereich für die in Kapitel 6.3 gezeigten Untersuchungen mit Iodid enthaltenden Lösungen, eingegrenzt von der Wasserstoffentwicklung und der Korrosion von Gold durch Iodid. Das Zyklische Voltammogramm der Au(111)-Elektrode in 5 mM Schwefelsäure als Elektrolyt ist nochmals in Abb. 8.1 gezeigt. Diese bildet den Zustand des Systems direkt vor dem Austausch des Elektrolyten zu der Lösung von 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1 mM TMPyP ab. Es ist identisch zu dem in Abschnitt 6.2.1 gezeigten CV (siehe Abb. 6.3), mit Stromspitzen bei -200 und -250 mV vs. Pt/PtO, welche sich der ungeordneten Adsorption und Desorption von Sulfat auf Au(111) zuordnen lassen.

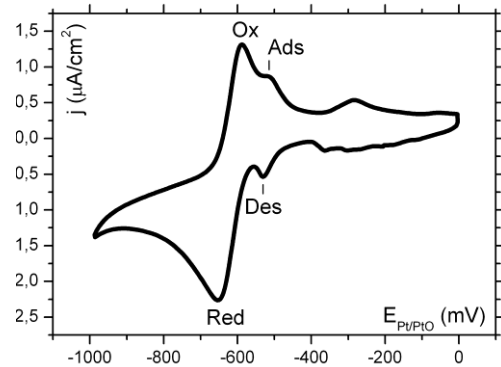
In direktem Vergleich der Graphen ist dem Zyklischen Voltammogramm des Elektrolyten mit 1 mM TMPyP (Abb. 8.2) zu entnehmen, dass hier das Potential der Adsorption und Desorption von Sulfat um etwa 240 mV in den kathodischen Bereich verschoben ist. Diese kleinen Stromwellen sind überlagert von den dominanten Stromwellen der Oxidation und Reduktion von TMPyP. Dies lässt sich auf zwei Arten erklären: Erstens durch eine Beeinflussung der Quasireferenzelektrode durch das gelöste TMPyP, und zweitens durch einen Einfluss der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle auf die Adsorption von Sulfat. Messungen von Sawagutchi und Yoshimoto mit einem Porphyrin auf Au(111) in 50 mM Schwefelsäure gegen RHE zeigen keine Verschiebung des Potentials [Lit. 123]. Messungen mit TMPyP in 5 mM Schwefelsäure auf Cu(111) und HOPG [Lit. 4] wurden

ebenfalls mit einer RHE durchgeführt. Die zugänglichen Potentialbereiche sind bei diesen Systemen mit TMPyP im Elektrolyten größer als in reiner Schwefelsäure. Die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungen werden für HOPG mit TMPyP in der Lösung um  $\sim 100$  bis  $\sim 300$  mV in den anodischen Bereich verschoben (der Unterschied folgt aus der Aufweitung des Potentialbereiches). Für die Cu(111)- Elektrode ist mit TMPyP im Elektrolyten die Wasserstoffentwicklung  $\sim 100$  mV in kathodische und die Sauerstoffentwicklung  $\sim 100$  mV in anodische Richtung verschoben.

Hieraus folgt für unser System die Annahme, dass der gemessene Effekt hauptsächlich auf der Beeinflussung der Quasireferenzelektrode beruht.



**Abb. 8.1:** Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  bei  $dE/dt = 10$  mV/s, System direkt vor dem Austausch mit dem TMPyP enthaltenden Elektrolyten.

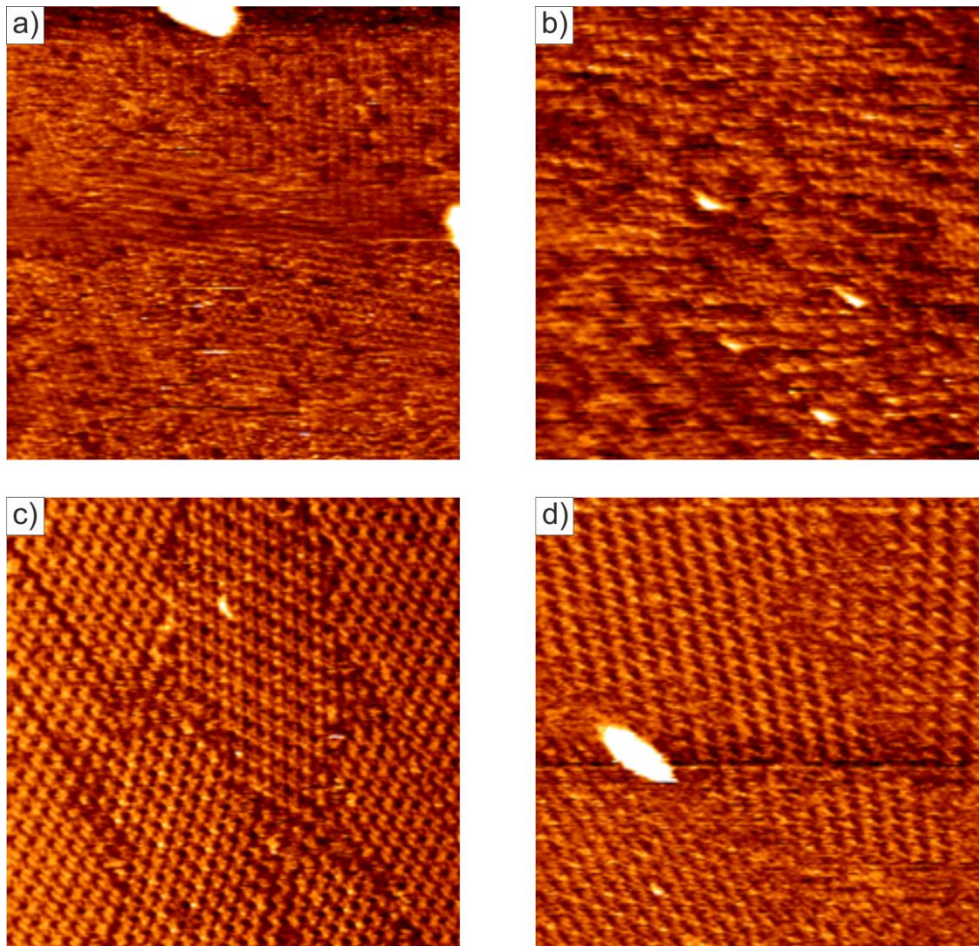


**Abb. 8.2:** Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  mit 1 mM TMPyP bei  $dE/dt = 10$  mV/s. Zu beachten ist die gestauchte Ordinate gegenüber Abb. 8.1.

Die Adsorption von TMPyP kann mittels Rastertunnelmikroskopie von  $-500$  bis  $-1000$  mV vs. Pt/PtO nachgewiesen werden (gezeigt für verschiedene Werte dieses Potentialbereiches in Abb. 8.3). Oberhalb von  $-500$  mV kann keine geordnete Lage von Molekülen gefunden werden. Bei einer Messung mit einer Potentialänderung von  $-538$  bis  $-400$  mV vs. Pt/PtO konnte die Zerstörung der geordneten Adsorptionsschicht beobachtet werden. Potentiale unterhalb von  $-1000$  mV wurden nicht untersucht. In Verbindung mit dem zyklischen Voltammogramm Abb. 8.2 kann gefolgert werden, dass TMPyP sowohl in der oxidierten Form  $[H_2TMPyP(0)]^{4+}$  als auch in der reduzierten Form  $[H_4TMPyP(-II)]^{4+}$  auf der freien Au(111)-Oberfläche in geordneten Monolagen adsorbiert.

Das zyklische Voltammogramm in Abb. 8.2 enthält Stromwellen sowohl für die Adsorption/Desorption von Sulfat als auch von der Redoxreaktion der Porphyrinmoleküle. Die der Oxidation und Reduktion von TMPyP zuzuordnenden Stromwellen (siehe Kapitel 5.3) liegen bei  $-590$  mV vs. Pt/PtO (Ox) in anodischer Richtung und  $-650$  mV vs. Pt/PtO (Red) in kathodischer Richtung. Die Moleküle sind also bereits adsorbiert bevor in anodischer Richtung bei  $-500$  mV die Adsorption des Sulfates stattfindet. Dieses Ergebnis der zyklischen Voltammetrie wird auch durch die STM-Messungen in Abb. 8.3 bewiesen. Die

charakteristischen Stromwellen der Sulfat-Adsorption/-Desorption im CV lassen erkennen, dass das adsorbierte Molekül die Oberfläche nicht von Anionen abschirmt. In anodischer Richtung ist das Zyklische Voltammogramm dann auch praktisch identisch zu dem in reiner Schwefelsäure erhaltenen (siehe Abb. 6.3). Das Molekül ist in kathodischer Richtung oberhalb von -550 mV (siehe Abb. 8.2) elektrochemisch inert. Dies deckt sich mit den in Abb. 5.15 gezeigten publizierten Messungen [Lit. 4].



**Abb. 8.3:** TMPyP auf Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  bei verschiedenen Potentialen:

a)  $(108,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = -538 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ ,

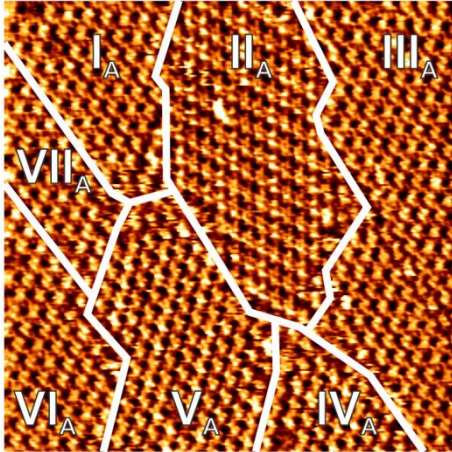
b)  $(54,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ ,

c)  $(56,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ ,

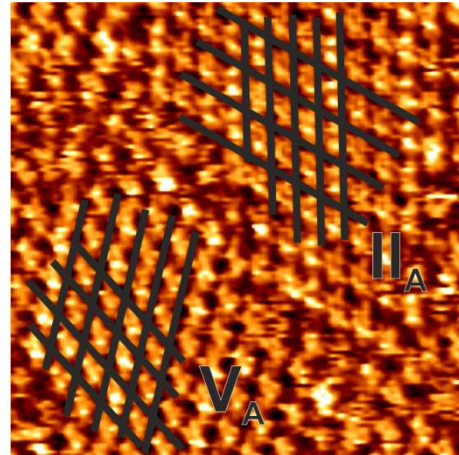
d)  $(54,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -1000 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

Für den kathodischen Bereich jenseitig des Reduktionspeaks findet sich Adsorption von TMPyP auf der Goldoberfläche ohne spezifische Adsorption von Anionen. In Abb. 8.4, einer genaueren Auswertung von Abb. 8.3c, sind mittels Kontrastverbesserung und Fourier-Filterung die TMPyP-Moleküle deutlicher herausgearbeitet. Diese liegen offensichtlich flach auf der Oberfläche und bedecken diese vollständig. Mehrere Domänen des Ad-

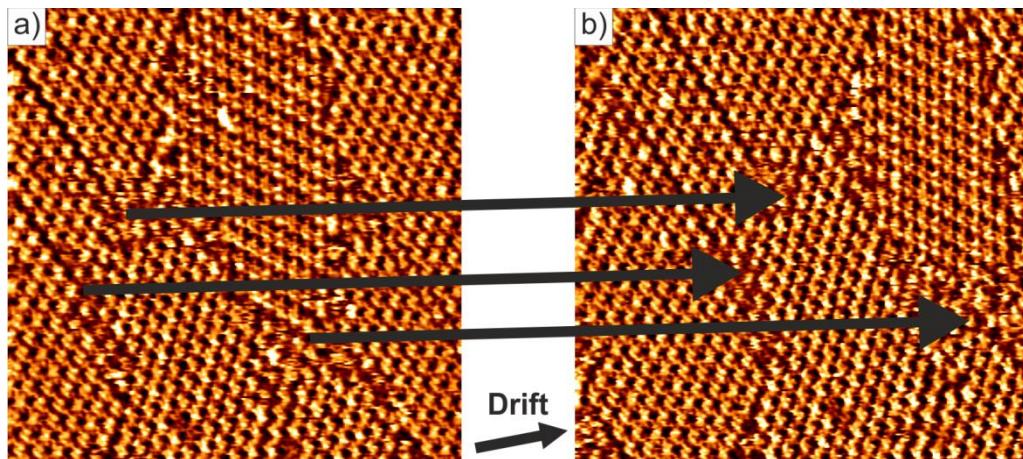
sorbates,  $I_A$  bis  $VII_A$ , liegen stabil nebeneinander vor. Die Bindung ist stärker als auf mit Sulfat modifiziertem Cu(111) [Lit. 4], denn dort konnten mit den verwendeten Tunnelparametern bereits Moleküle von der Oberfläche „gekratzt“ werden. Die Moleküle sind sogar ausreichend stark elektrostatisch fixiert, um einzelne Moleküle in der Monolage stabil abgebildet zu können. Das Porphingerüst mit seiner Öffnung in der Mitte kann erahnt werden, und die Pyridinium-Gruppen gehen deutlich sichtbar von diesem aus.



**Abb. 8.4:** Adsorption von TMPyP auf der unmodifizierten Au(111)-Elektrode,  $(56,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .



**Abb. 8.5:** Ausschnitt aus Abb. 8.4, Anordnung der Moleküle in Reihen in beiden Domänen ( $II_A$  und  $V_A$ ).

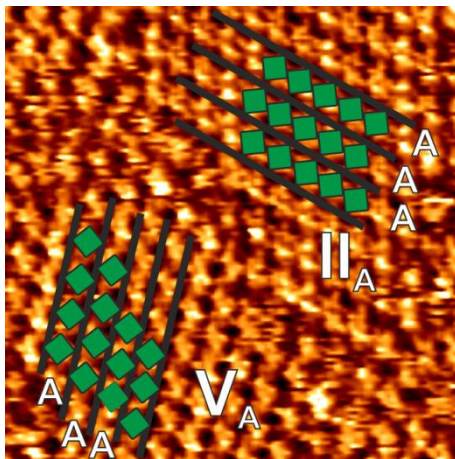


**Abb. 8.6:** Demonstration der Drift während der STM-Messungen anhand zweier Bilder einer Serie aufeinander folgender STM-Bilder: a) ist das in Abb. 8.4 gezeigte STM-Bild, b) das übernächste Bild der Serie. Die Drift von a) zu b) beträgt  $12,36 \text{ nm}$ , also  $6,18 \text{ nm}$  für aufeinanderfolgende STM-Bilder. Für a) und b) gelten:  $(56,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 50 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

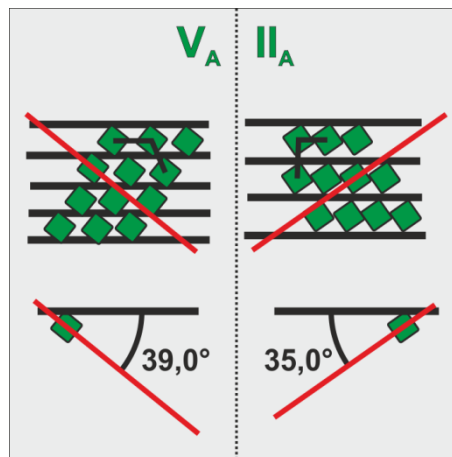
Die Moleküle bilden in den Domänen Reihen, welche in Abb. 8.5 mit Markierungslinien hervorgehoben werden. Die Abstände der Moleküle in den Reihen sind kürzer als zwischen den Reihen. Für die Domäne  $II_A$  betragen diese Abstände 1,95 nm und 2,89 nm, für die Domäne  $V_A$  sind es 2,44 nm und 2,48 nm. Beide Strukturen sind schiefwinklig.

Die gemessenen Abstände legen nahe, dass zwei verschiedene Strukturen der Adsorption von TMPyP auf der freien Au(111)-Oberfläche vorliegen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Domänen lassen sich jedoch auch über eine starke Drift während der Aufnahme der STM-Bilder erklären, wie sie in Abb. 8.6 für zwei STM-Bilder einer Serie gezeigt ist. Diese starke Drift war während der Aufnahme der gezeigten Bilder deutlich zu beobachten, und beträgt für die Verschiebung eines Fixpunktes zwischen zwei direkt aufeinander folgenden Bildern 6,18 nm (für die sonst in dieser Arbeit gezeigten Daten ein bemerkenswert hoher Wert).

Wenn TMPyP auf der freien Au(111)-Oberfläche in nur einer Phase adsorbiert, so liegt diese in Abb. 8.4 in mehreren Domänen vor. Bei diesen kann es sich um Translationsdomänen, Rotationsdomänen und Spiegeldomänen handeln. Sollte eine solche Zuordnung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht möglich sein, würde dies die Hypothese von nur einer TMPyP-Phase widerlegen. Die Orientierung der Moleküle in den Domänen soll nun geklärt werden, um die vorhandenen Arten von Domänen zu identifizieren.



**Abb. 8.7:** Ausschnitt aus Abb. 8.4, Anordnung der Moleküle in Reihen mit gleicher Ausrichtung A-A-A in beiden Domänen ( $II_A$  und  $V_A$ ).



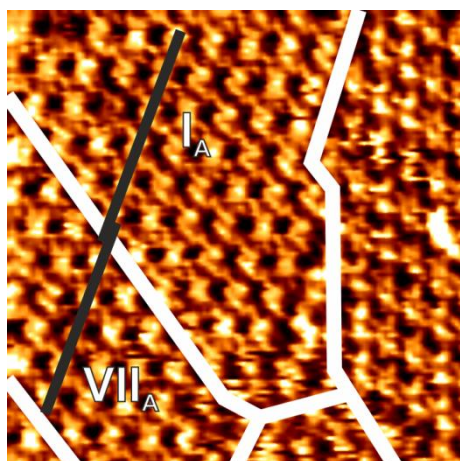
**Abb. 8.8:** Gegenüberstellung der Molekülstrukturen der Domänen  $II_A$  und  $V_A$ . Für  $V_A$  sind die Moleküle zur Molekülreihe nach rechts verdreht, für  $II_A$  entgegengesetzt nach links.

Für die einzelnen Moleküle kann eine Verdrehung zur Richtung der Molekülreihe festgestellt werden. Deutlich sichtbar ist, dass alle Moleküle in ein und derselben Domäne gleich ausgerichtet sind. Dies ist in Abb. 8.7 für beide Domänen  $II_A$  und  $V_A$  genauer herausgearbeitet.

In Abbildung Abb. 8.8 sind die Strukturen der beiden Domänen  $II_A$  und  $V_A$  einander gegenübergestellt. Die Symmetrieachsen durch die TMPyP-Moleküle sind rot eingezeichnet. Diese Symmetrieachsen sind zu den schwarz eingezeichneten Molekülreihen verdreht. Für die Domäne  $V_A$  ist diese Symmetrieachse um  $39,0^\circ \pm 4^\circ$  nach rechts verdreht, für die Domäne  $II_A$  um  $35,0^\circ \pm 4^\circ$  nach links.

Demnach können in Abb. 8.4 zugeordnet werden:  $I_A$  und  $V_A$  sind Rotationsdomänen.  $IV_A$  und  $V_A$  sind Translationsdomänen.  $I_A$ ,  $VII_A$  und  $VI_A$  sind Translationsdomänen (gezeigt in Abb. 8.9).  $IV_A$  und  $III_A$  sowie  $II_A$  und  $V_A$  spiegelbildlich zueinander.

Die beiden Domänen  $II_A$  und  $V_A$  unterscheiden sich als Spiegeldomänen in der Orientierung des TMPyPs voneinander, im Rahmen der Messgenauigkeit aber nicht in der absoluten Größe und den Winkeln der Einheitszellen. Leichte Unterschiede in den Einheitszellen mehrerer Domänen lassen sich mit Drift während der Messung erklären. Die Abbildung des Substrates unter dem Adsorbat ist in den Messungen nicht gelungen. Die Molekülschicht ließ sich weder wegkratzen noch durchtunneln. Die Relation des Molekülgitters zur Au(111) Oberfläche lässt sich deshalb höchstens indirekt ermitteln, wie im nächsten Abschnitt diskutiert.



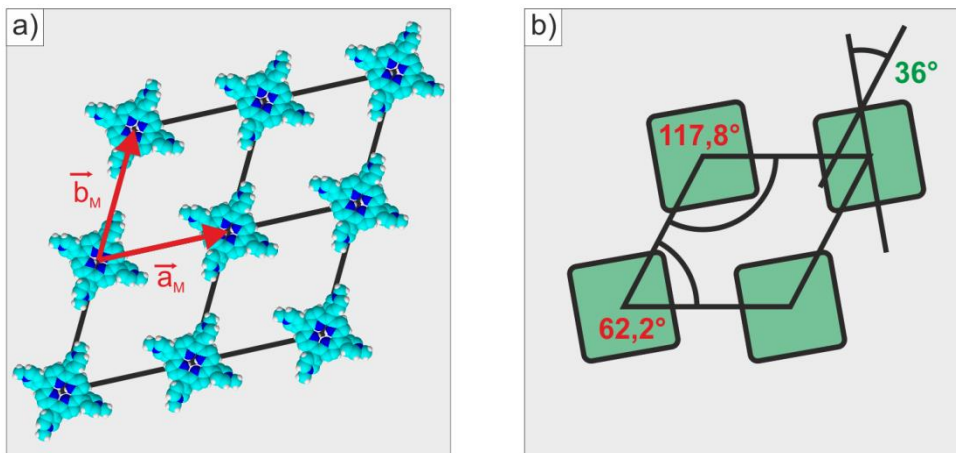
**Abb. 8.9:** Ausschnitt aus Abb. 8.4 mit den Translationsdomänen  $I_A$  und  $VII_A$ . Markiert ist die Verschiebung der Molekülreihen zueinander.

Mit den verfügbaren Informationen kann die Einheitszelle der Struktur  $P_{Au}^{31}$  von TMPyP auf Au(111) aufgestellt werden, hier aber ohne Relation zum Substrat. Aus den bereits gezeigten STM-Bildern (Abb. 8.3 - Abb. 8.7) und weiteren nicht gezeigten STM-Bildern soll die Einheitszelle von TMPyP auf Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  bei  $E = -700$  mV vs. Pt/PtO abgeleitet werden. Hierfür werden möglichst viele Messungen von Abständen und Winkeln, wie sie anhand von Abb. 8.7 beispielhaft gezeigt wurden, zu einem Modell der

<sup>31</sup> Nomenklatur der Strukturen: P für Phase, Index für Substrat, Nummerierung bei mehreren Strukturen von TMPyP auf einem Substrat.

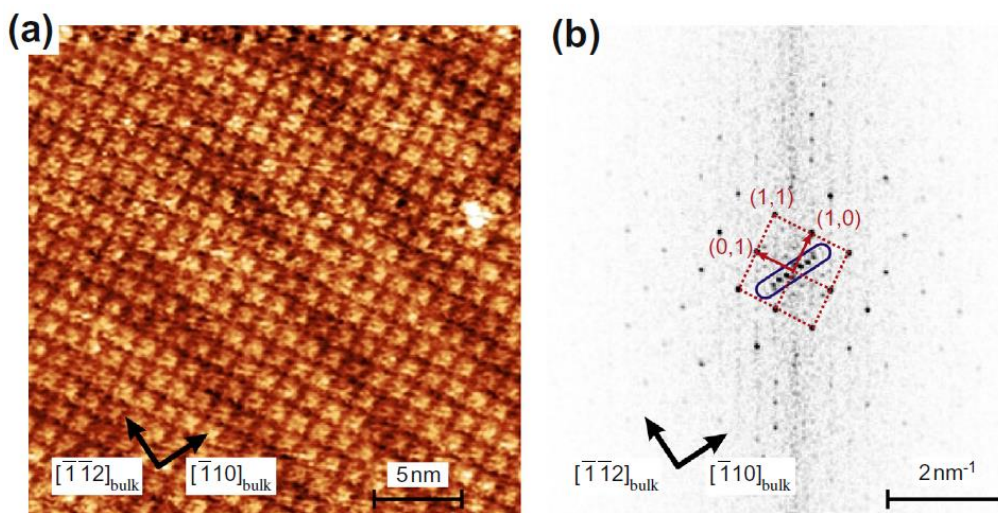


Struktur zusammengeführt. Aufgrund der starken Drift bleibt für die aus den Molekülabständen berechneten Längen der Einheitsvektoren eine hohe Unsicherheit auf der zweiten Nachkommastelle bestehen. Bei den angegebenen Winkeln gilt dies bereits für die erste Nachkommastelle.



**Abb. 8.10:** Einheitszelle der TMPyP-Schicht  $P_{Au}$  auf  $Au(111)$ , a) mit TMPyP als Kalottenmodell, b) schematisch,  $|\vec{a}| = 2,2(5) \text{ nm}$ ,  $|\vec{b}| = 2,2(9) \text{ nm}$ . Der stumpfe Winkel beträgt  $117,8^\circ$ , womit die Einheitszelle näherungsweise hexagonal ist.

Die ermittelte Einheitszelle ist mit einem stumpfen Winkel von  $117,8^\circ \pm 2^\circ$  und Vektorlängen von  $2,2(5) \text{ nm}$  und  $2,2(9) \text{ nm}$  schiefwinklig und näherungsweise hexagonal ( $120^\circ$ ;  $\vec{a} = \vec{b}$ ), wie in Abb. 8.10 als Modelle a) und b) gezeigt. Die Symmetrieachse der Moleküle ist in der Einheitszelle um etwa  $36^\circ \pm 2^\circ$  verdreht im Verhältnis zum b-Vektor.

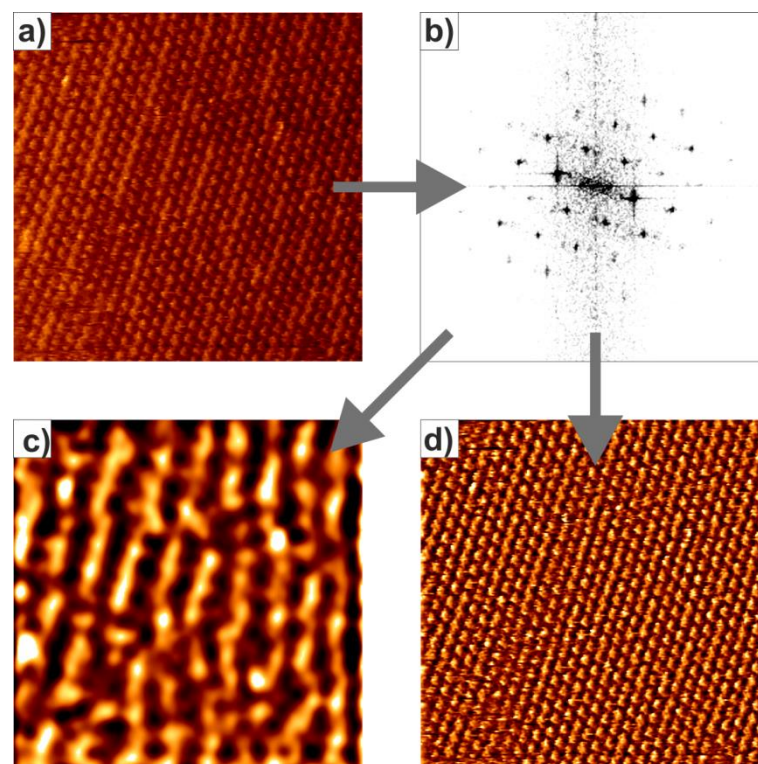


**Abb. 8.11:** 1 ML SnPc auf  $Au(111)$  im Vakuum, (a) STM-Bild, (b) Power Spektrum zu a). Als Überstruktur der Schicht des Zinn-Phthalocyanins ist die Herringbone-Rekonstruktion des Substrates  $Au(111)$  sichtbar [Lit. 124].

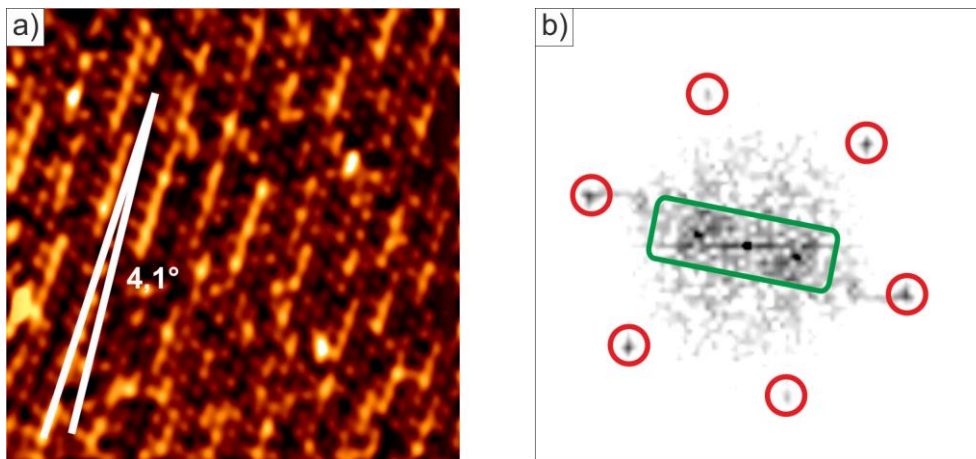
Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Adsorption von organischen Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche die Herringbone-Rekonstruktion erhalten bleiben kann (z. B. Abb. 8.11 aus [Lit. 124]). Dieses Phänomen wurde bisher im Vakuum beobachtet. Es stellt sich die Frage, ob bei nasschemisch präparierten Schichten ebenfalls die Rekonstruktion erhalten bleibt. Dazu wurde mittels der in Kapitel 4.1.6 beschriebenen Methode der Bildbearbeitung Bildelemente aus STM-Aufnahmen wie in Abb. 8.3 bis Abb. 8.7 weiter hervorgehoben, um mit der Goldrekonstruktion verglichen werden zu können (in Anlehnung an Abb. 4.8 demonstriert in Abb. 8.12).

Mittels starker Fourier-Filterung können die schiefwinklige Struktur der TMPyP-Moleküle (Abb. 8.12d) und die langwellige Überstruktur (Abb. 8.12c) als voneinander getrennte Bilder erhalten werden. Die Überstruktur verläuft in Linien, welche nicht parallel zu den Vektoren der Einheitszelle der TMPyP-Struktur sind.

Das bearbeitete STM-Bild Abb. 8.13 führt die Ergebnisse der aus Abb. 8.12b berechneten Bilder Abb. 8.12c und Abb. 8.12d zusammen. Der Winkel zwischen den Molekülreihen und der Oberflächenmodulation beträgt  $4,1^\circ \pm 0,3^\circ$ . Der Vergleich des zugehörigen Power-Spektrums mit der Literatur (Abb. 8.11 aus [Lit. 124]) zeigt neben der näherungsweise hexagonalen Struktur von TMPyP einen zur Herringbone-Rekonstruktion passenden Frequenzbereich. Dies ist ein erster Hinweis auf deren Anwesenheit unter der adsorbierten TMPyP-Schicht.

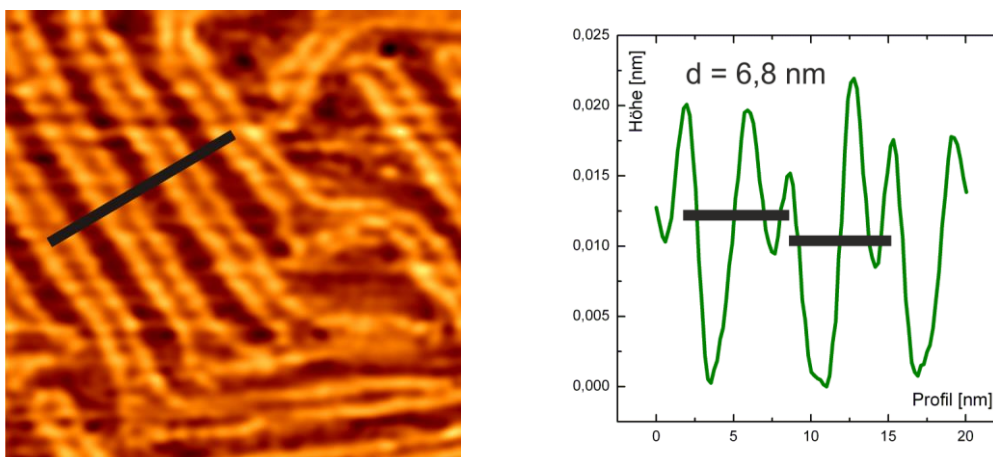


**Abb. 8.12:** Konvertierung des STM-Bildes a) von TMPyP auf der Au(111) Oberfläche in den  $k$ -Raum b). Ausgehend von 8.9b Zerlegung in Bilder mit unterschiedlichen Teilinformationen durch Filterung im  $k$ -Raum. Bild c) zeigt das Moiré-Muster der langwelligigen Überstruktur, Bild d) nur die schiefwinklige Struktur der TMPyP Moleküle.

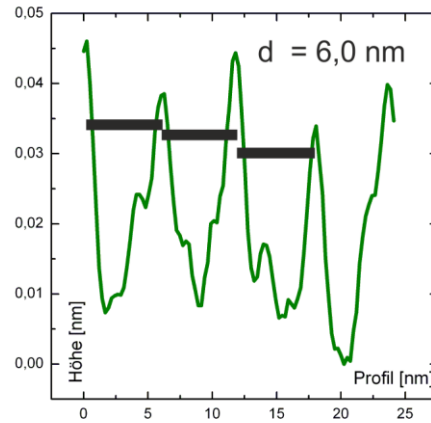
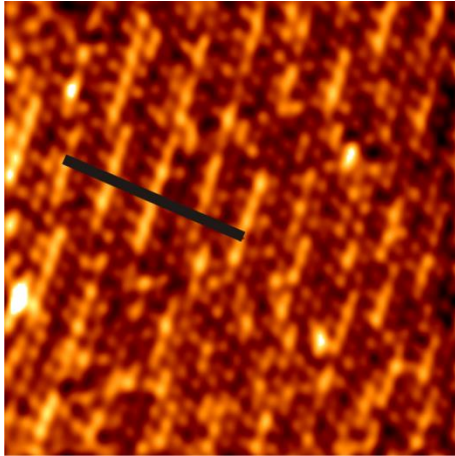


**Abb. 8.13:** a) STM-Bild einer TMPyP Monolage auf Au(111) mit dem Winkel der Oberflächenmodulation zu den Reihen der Moleküle (die Oberflächenmodulation sieht man besser, wenn man a) wie ein Vexierbild unter flachem Winkel betrachtet), b) Power Spektrum zu a), grün markiert sind die der Herringbone-Rekonstruktion zugeordneten Frequenzen, rot die näherungsweise hexagonale Einheitszelle der Molekülstruktur. Nachbearbeitung des STM-Bildes mittels FFT,  $(56,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 3 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

Die Abbildungen Abb. 8.14 und Abb. 8.15 zeigen Höhenprofile, zum einen von der Herringbone-Überstruktur der reinen Au(111)-Oberfläche und zum anderen von der Oberflächenmodulation einer Monolage TMPyP auf der Anionen-freien Au(111) Elektrode. Deren Abstände von  $\sim 7 \text{ nm}$  sind in guter Übereinstimmung zueinander. Diese Abstände sind charakteristisch für die Herringbone-Überstruktur der (111) Facetten einer Gold-elektrode. Die beobachtete Modulation der Oberfläche einer adsorbierten Lage von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode ist folglich mit der intakten Rekonstruktion des Substrates unter der organischen Monolage verträglich.

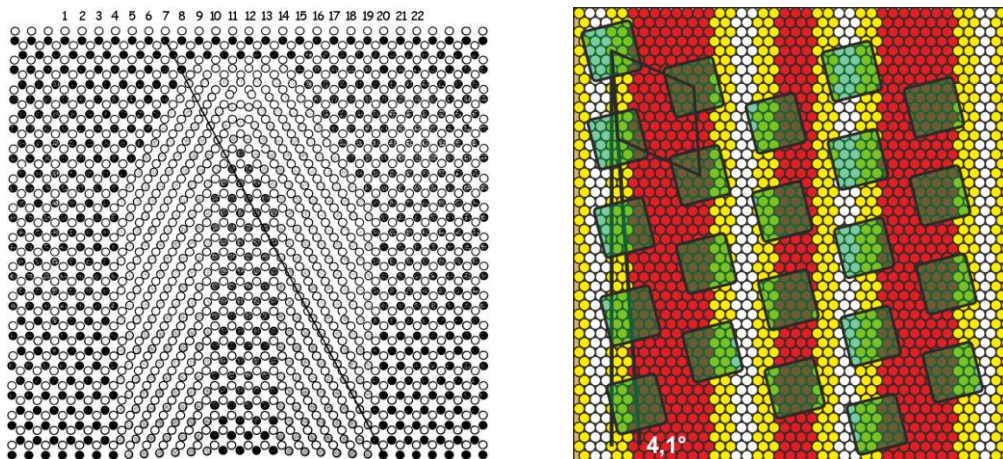


**Abb. 8.14:** Höhenprofil der Rekonstruktion von Au(111), gemessen in  $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ , Nachbearbeitung mittels FFT,  $(38,7 \text{ nm})^2$ ,  $E = 399 \text{ mV vs. RHE}$ ,  $U_B = 270 \text{ mV}$ .



**Abb. 8.15:** Höhenprofil der Oberflächenmodulation einer Monolage TMPyP auf Au(111), STM-Bild wie in Abb. 8.13.

Die Einheitszelle von TMPyP auf der freien Au(111)-Oberfläche (Abb. 8.13) ist um  $4,1^\circ$  gegen die in die Richtung  $[\bar{1}\bar{1}2]$  verlaufende Höhenmodulation der Rekonstruktion verdreht. In Abb. 8.16 ist Gold als Substrat unter dem adsorbierten Molekül eingezeichnet. Mit drei äquivalenten kristallographischen Richtungen und der Möglichkeit von spiegelbildlichen Domänen ( $\pm 4,1^\circ$ ) sind somit sechs verschiedene Domänen von TMPyP auf der Au(111) Elektrode zu erwarten, welche energetisch gleichwertig sind. Diese treten wie bereits gezeigt (siehe besonders Abb. 8.4) auf hinreichend großen Terrassen der Au(111)-Elektrode nebeneinander auf. Über den Zeitraum der Messungen von mehreren Stunden konnten keine Umwandlungen oder ein Zusammenwachsen der Domänen beobachtet werden. Die verschiedenen Domänen sind folglich alle im gleichen Maße stabil.



**Abb. 8.16:** Die Herringbone-Überstruktur und die Anordnung von TMPyP auf dieser.

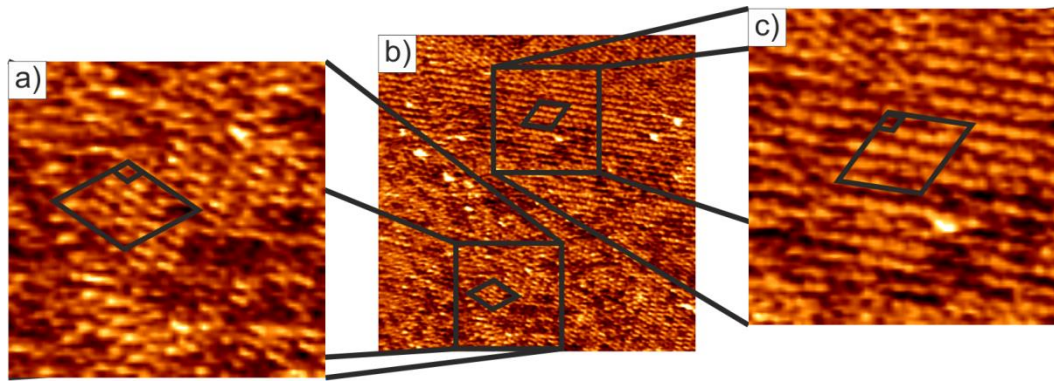


Abb. 8.17: Vergleich der Struktur von TMPyP für verschiedene Redoxzustände,  $(108,3 \text{ nm})^2$ .  $E = -700 \rightarrow -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Die Rauten in den Ausschnitten zeigen  $5 \times 5$  Einheitszellen für die verschiedenen Potentiale an.

Die bisher diskutierte Struktur gilt für den kathodischen Bereich, in dem die Moleküle reduziert sind. Bei der Überschreitung des Oxidationspeaks in anodischer Richtung ändert sich das Molekül in seiner chemischen Struktur. Abb. 8.17b zeigt ein STM-Bild, bei dem während der Aufnahme das Arbeitspotential von  $-700$  auf  $-600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$  erhöht wurde. Die Strukturen der Adsorptionsschichten der zwei verschiedenen Oxidationszustände können hier direkt verglichen werden. Sie stimmen in diesem Bild überein. Die erreichte Auflösung der Moleküle ist für die oxidierte Form aber merkbar geringer. Dies spricht für eine schwächere Adsorption und senkt die Qualität der Auswertung. Mögliche Abweichungen von der beschriebenen Struktur lassen sich im Rahmen der Messungenauigkeit nicht feststellen.

Veränderungen des Potentials führen unterhalb von  $-500 \text{ mV vs. Pt/PtO}$  nicht zu Änderungen in der Struktur des Adsorbates. Eine Veränderung der Einheitszelle kann aus den gemessenen Daten nicht festgestellt werden.

Die Oxidation des organischen Moleküls fällt in die Nähe der Adsorption des Sulfats. Mit steigendem Arbeitspotential sinkt die Qualität der STM-Bilder. Für Potentiale über  $-500 \text{ mV vs. Pt/PtO}$  ist keine geordnete Adsorption von TMPyP nachweisbar.

## 8.2 TMPyP auf I/Au(111) Oberflächen

Die Adsorption von TMPyP auf spezifisch adsorbiertem Iodid auf Goldelektroden wurde zuerst in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von der Arbeitsgruppe Itaya untersucht [Lit. 5] [Lit. 6] [Lit. 82]. Es wurden verschiedene Phasen geordneter Adsorption gefunden. Bei der von der Gruppe um Itaya verwendeten Präparation wurde zuerst durch Adsorption aus einer Lösung eine Schicht von Iodid auf die Goldelektrode aufgebracht. Die Elektrode wurde dann allerdings mit Wasser gespült und danach extern in einen TMPyP enthaltenden Elektrolyten auf der Basis von Perchlorsäure getaucht. In diesem fanden die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen statt. Die Bedeckung mit Iodid ist bei diesem Versuchsaufbau auf den Wert nach dem Spülen mit Wasser begrenzt.

Die Adsorption von TMPyP auf der Cu(111)-Oberfläche in Anwesenheit von Iodid und Sulfat wurde ebenfalls von Nguyen Thi Minh Hai untersucht [Lit. 4]. Die Messungen wurden in Iodid und TMPyP enthaltenden Elektrolyten durchgeführt. Die gesamte Präparation erfolgte *in-situ*. TMPyP bildet zwei verschiedene selbstorganisierte Molekülschichten auf der mit Iodid modifizierten Cu(111)-Oberfläche, abhängig vom elektrochemischen Potential. Bei Potentialen unter -400 mV ist eine rechteckig-innenzentrierte Phase zu finden, welche sich bei einem Potentialwechsel von -400 mV zu -300 mV vs. Ag/AgI zu einer rechteckig-primitiven Phase umwandelt.

Anknüpfend an diese vorhergehenden Arbeiten mit TMPyP auf I/Cu(111) von Nguyen Thi Minh Hai [Lit. 4] werden hier erstmals Untersuchungen des Systems TMPyP/I/Au(111) mit einer vollständig *in-situ* verlaufenden Präparation in einem Iodid und TMPyP enthaltenden Elektrolyten gezeigt. Diese Herangehensweise erlaubt die Untersuchung des Einflusses der Elektrokompression der Iodid-Schicht (diskutiert in Abschnitt 6.3) auf die Selbstorganisation von TMPyP. Mit Iodid im Arbeitselektrolyten kann weiteres Iodid unter den organischen Molekülen in der Iodid-Schicht adsorbieren und potentiell auch in der TMPyP-Schicht mit den kationischen Molekülen koadsorbieren.

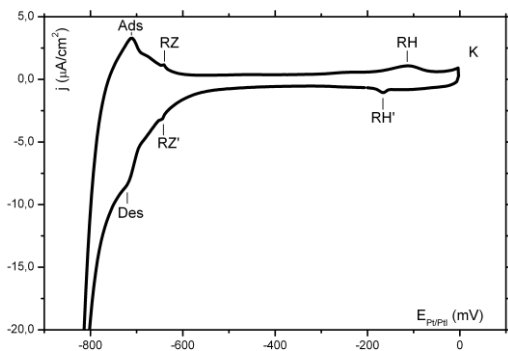
Um das komplexe Verhalten des Systems TMPyP/I/Au(111) möglichst genau zu erfassen, wird es bei verschiedenen Potentialen präpariert und sowohl mittels EC-STM als auch mittels S-XPS untersucht.

### 8.2.1 Charakterisierung im EC-STM

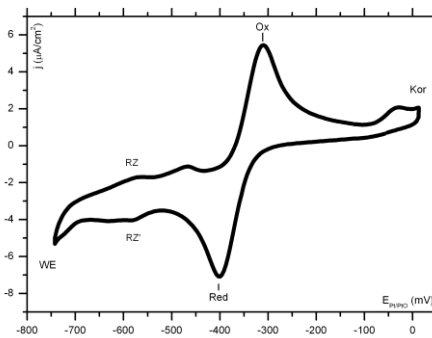
Die Adsorption von TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111) Oberfläche wurde im Bereich von -700 bis 0 mV vs. Pt/PtI untersucht. Wie in Kapitel 7.4.2 gezeigt ist dieses Potentialfenster begrenzt durch die Wasserstoffentwicklung im kathodischen Bereich und die Korrosion des Goldes durch Iodid im anodischen Bereich. Die Quasireferenzelektrode bleibt bei einem Wechsel der Elektrolyte stabil, was durch den Vergleich der Potentiale der Goldkorrosion direkt den zyklischen Voltammogrammen entnommen werden kann (Abb. 8.18 und Abb. 8.19).

Das CV in der TMPyP enthaltenden Lösung (Abb. 8.19) zeigt die Stromwellen der Oxidation und Reduktion der Moleküle. Die Stromwellen der Adsorption und Desorption von

Iodid sind nur schwach zu erkennen, der Übergang von der ungeordneten Adsorption zur uniaxial inkommensurablen Phase von Iodid ist mit TMPyP in der Lösung bei  $-580$  mV vs. Pt/PtI zu finden. Alle mit Iodid zu verbindenden Stromwellen sind durch den Einfluss der Adsorption von TMPyP verbreitert und leicht zu anodischeren Potentialen verschoben. Wie aus dem vorhergehenden Kapitel 8.1 bekannt adsorbiert TMPyP auch auf der blanken Goldelektrode. Dies führt offensichtlich zu einer schwachen Behinderung der Iodid-Adsorption.



**Abb. 8.18:** Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  mit 1 mM KI bei  $dE/dt = 10$  mv/s (Reproduktion von Abb. 6.11).



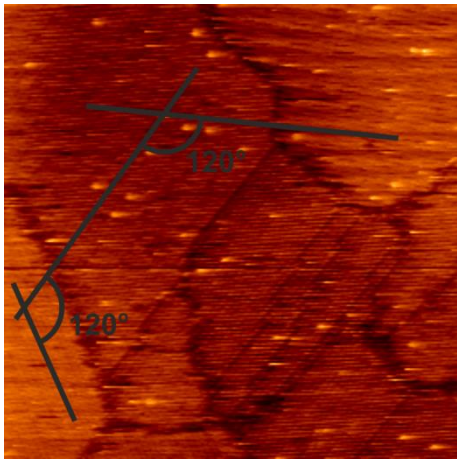
**Abb. 8.19:** Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in 5 mM  $H_2SO_4$  mit 1 mM KI und 0,01 mM TMPyP bei  $dE/dt = 10$  mv/s.

Verschiedene Phasen von selbstorganisiertem TMPyP können in dem Potentialbereich von  $-600$  bis  $-100$  mV vs. Pt/PtI mit dem EC-STM abgebildet werden (siehe nachfolgende Abschnitte). Oberhalb und unterhalb dieser Potentiale ist die Adsorption nicht geordnet. Die in Kapitel 8.1 gezeigte Adsorption von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode konnte in der Iodid enthaltenden Lösung für den Bereich ohne adsorbiertes Iodid wegen einer sehr schlechten Qualität der erhaltenen Bilder nicht aussagekräftig ausgewertet werden, so dass auf diese Ergebnisse hier nicht weiter eingegangen wird. STM-Messungen von T. Kosmala in unserem Arbeitskreis [Resultate noch nicht veröffentlicht] konnten geordnete Strukturen von TMPyP unterhalb von  $-750$  mV vs. Pt/PtI abbilden, also in einem Potentialbereich ohne geordnete Iodid-Adsorption. Die Moleküle bedecken die Terrassen in diesen STM-Bildern aber nicht vollständig; auch diese Ergebnisse sind mit einer niedrigeren Qualität der Auflösung von geringer Aussagekraft. Die Adsorption von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode in Iodid enthaltenden Elektrolyten konnte somit im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Die bisherigen Ergebnisse deuten aber auf deren Existenz hin.

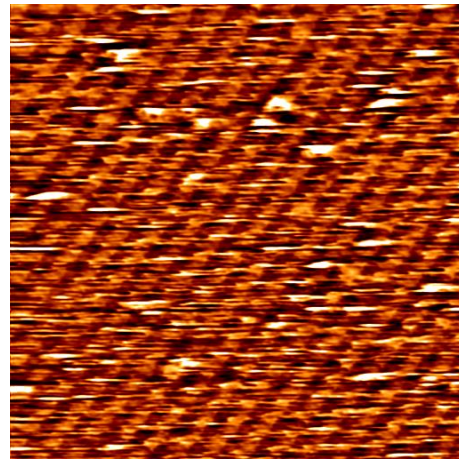
Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Goldelektrode in TMPyP und Iodid enthaltender Schwefelsäure diskutiert. Die Daten werden nach aufsteigendem Potential präsentiert. Abhängig vom Potential treten verschiedene Phasen der TMPyP-Adsorption auf. Besonders erwähnenswert ist ein langsamer Übergang zwischen zwei Phasen bei der Oxidation von TMPyP, bei dem auch eine metastabile Phase mit Adsorption von TMPyP in zweiter Lage zu finden ist.

### 8.2.1.1 TMPyP auf I/Au(111) bei -500 eV vs. Pt/PtI

Bei einem Potential von -500 mV vs. Pt/PtI ist die Oberfläche der mit Iodid modifizierten Goldelektrode vollständig und geordnet mit TMPyP bedeckt, wie in Abb. 8.20 zu sehen ist. Die Moleküle sind in Reihen angeordnet (Abb. 8.21), mit einem größeren Molekülabstand von 1,5(4) nm zwischen den Reihen verglichen mit 1,3(8) nm innerhalb der Reihen. Die angegebenen Werte wurden durch Messung von Höhenprofilen aus Abb. 8.21 erhalten (nicht gezeigt). Eine leichte Krümmung der Molekülreihen im oberen Bereich des Bildes ist auf Drift zurückzuführen. In Abb. 8.20 deutlich zu erkennen sind verschiedene getrennt nebeneinander auftretende Domänen in der Adsorbatschicht. Die Molekülreihen sind für verschiedene Domänen zueinander um etwa  $120^\circ$  verdreht (leichte Abweichungen sind auf die Drift während der Messungen zurückzuführen), gezeigt in Abb. 8.20 durch zu den Molekülreihen parallele Linien. Auf der Monolage scheint eine weitere Adsorption von TMPyP in zweiter Lage stattzufinden, zu sehen an den hellen Punkten in den STM-Bildern. Diese Adsorption ist schwach, was durch die geringe Bedeckung in zweiter Lage und die hohe Mobilität diese Teilchen zum Ausdruck kommt.



**Abb. 8.20:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode in 5mM  $H_2SO_4$ ,  $(109 \text{ nm})^2$ ,  $E = -502 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -60 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .

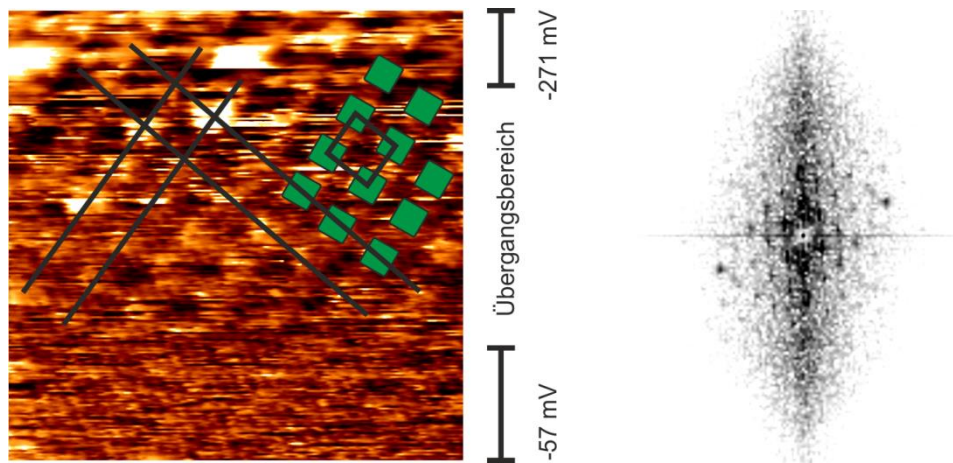


**Abb. 8.21:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode in 5mM  $H_2SO_4$ ,  $(27,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = -502 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .

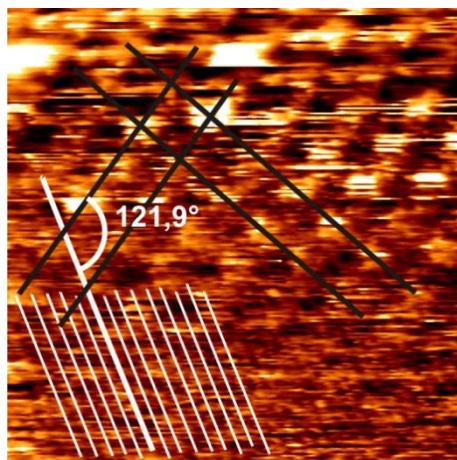
Durch die geschickte Wahl der Messparameter ist es möglich, durch die Molekülschicht hindurch zu tunneln. Dies ermöglicht die Abbildung der Anionenschicht ohne die Entfernung der organischen Schicht durch die Tunnelspitze. In Abb. 8.22 ist durch den Wechsel der Biasspannung von -271 auf -54 mV während der Aufnahme des STM-Bildes sowohl die TMPyP-Schicht als auch die Iodidlage abgebildet. In der Mitte des Bildes (markiert als *Übergangsbereich*) werden beide Strukturen gleichzeitig abgebildet, mit immer transparenter werdenden Molekülen. Dieses Phänomen ist ein eindeutiger Beweis für die Erhaltung der organischen Lage während der STM-Messung. Alle Moleküle in einer Domäne sind gleich zueinander orientiert (als Modell markiert in Abb. 8.22). Die Molekülreihen sind wieder mit parallelen Linien markiert. Das abgeleitete Power-Spektrum ent-



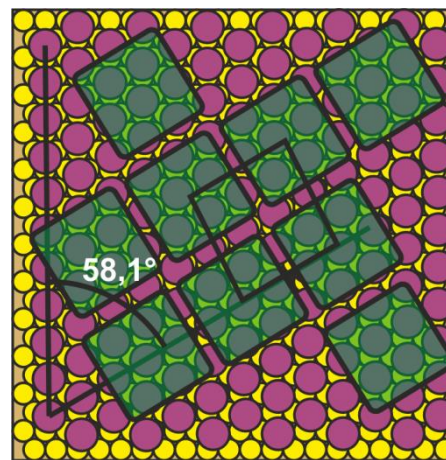
hält die Information sowohl der Iodid- als auch der TMPyP-Schicht und lässt eine Symmetrie erkennen, welche im Rahmen der Messgenauigkeit für die TMPyP-Struktur quadratisch ist.



**Abb. 8.22:** STM-Bild von TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode,  $(13,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = -501 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -271 \rightarrow -54 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ . Power Spektrum zum STM-Bild.



**Abb. 8.23:** Orientierung der Molekülreihen (schwarze Linien) zu den Anionenreihen (weiße Linien).

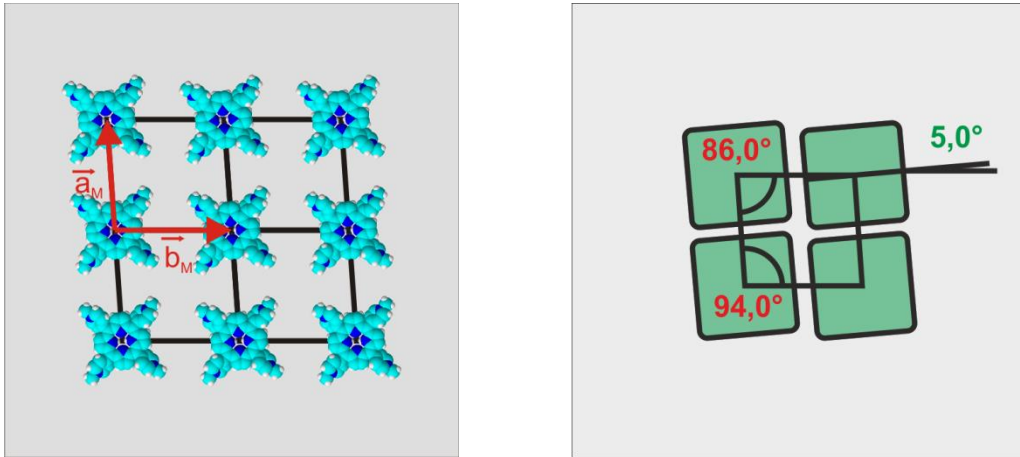


**Abb. 8.24:** Strukturmodell  $P_{I_{Au}I}$  von TMPyP auf I/Au(111) bei  $-500 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ .

In Abb. 8.22 ist die Einheitszelle der TMPyP-Adsorbatschicht bereits eingezeichnet. Dieses Modell wird mit der Auswertung der Struktur der Iodid-Schicht in Abb. 8.23 zu einem vollständigen Modell der Adsorption von TMPyP auf I/Au(111) weiterentwickelt (Abb. 8.24). Die exakte Struktur der Iodidlage konnte aus den gemessenen Daten nicht ermittelt werden. Für das Modell in Abbildung Abb. 8.24 wird deshalb näherungsweise die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Phase verwendet. Der angegebene Winkel von  $58,1^\circ$  ist komplementär zu dem von  $121,9^\circ$  in Abb. 8.22, die Orientierung von Adsorbat und Substrat repräsentiert

somit die Messergebnisse (innerhalb der Näherung und Messgenauigkeit). Alle bisher angegebenen Winkel sind durch die Drift während der Messungen leicht verzerrt. Die Abschätzung und Reduzierung des so entstandenen Fehlers ist der nächste Schritt in der Entwicklung eines Adsorptionsmodelles.

Um den verfälschenden Einfluss der Drift zu minimieren, wurden mehrere Domänen in verschiedenen STM-Bildern ausgewertet und die Ergebnisse gemittelt. Die so aus mehreren STM-Bildern abgeleitete Einheitszelle der Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  von TMPyP auf I/Au(111) bei -500 mV vs. Pt/PtI ist mit einem spitzen Winkel von  $86,0^\circ \pm 2^\circ$  und Vektorlängen von 1,47 nm und 1,55 nm näherungsweise quadratisch (Abb. 8.25). Die Moleküle sind um etwa  $5^\circ \pm 1^\circ$  verdreht im Verhältnis zum a-Vektor (Abb. 8.25, auch zu erkennen in Abb. 8.22). Diese Einheitszelle ist um  $122^\circ \pm 2^\circ$  zu dichten Reihen der Iodidlage verdreht. Diese Orientierung am Substrat erklärt die um  $120^\circ$  zueinander orientierten Domänen in Abb. 8.20. Mit der Möglichkeit von Spiegeldomänen, ausgehend von der spiegelbildlichen Form der Einheitszelle, gibt es somit auf I/Au(111) sechs verschiedene Domänen bei -500 mV vs. Pt/PtI.



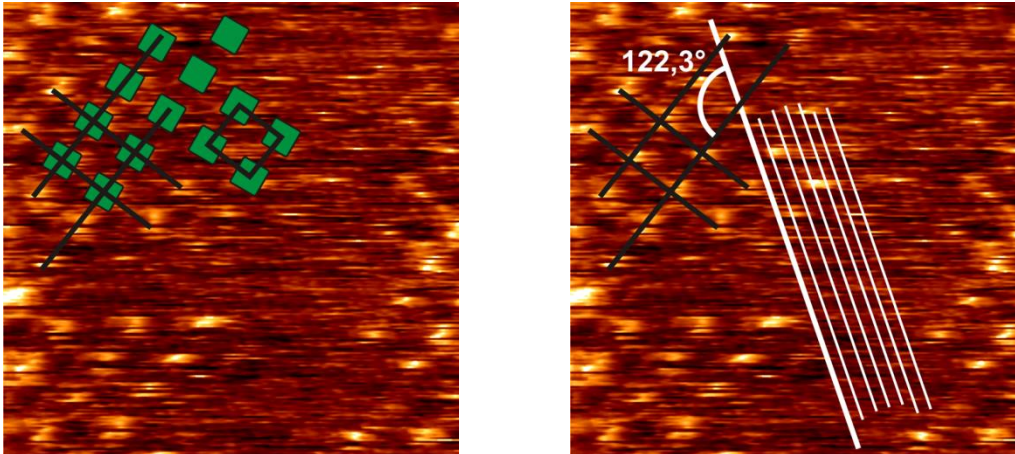
**Abb. 8.25:** Einheitszelle der Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  von TMPyP auf I/Au(111) bei -500 mV vs. Pt/PtI,  $|\vec{a}| = 1,47 \text{ nm}$ ,  $|\vec{b}| = 1,55 \text{ nm}$ . der spitze Winkel beträgt  $86,0^\circ$ , die Einheitszelle ist somit näherungsweise quadratisch.

### 8.2.1.2 TMPyP auf I/Au(111) bei -450 eV vs. Pt/PtI

Bei der Erhöhung des Potentials von -500 auf -450 mV vs. Pt/PtI findet keine auffällige Phasenumwandlung in der organischen Lage mit der Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  aus adsorbiertem TMPyP statt.

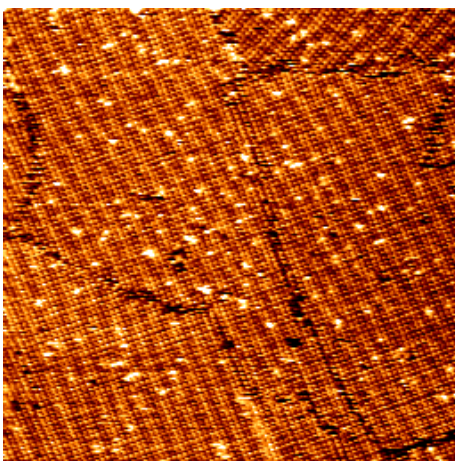
Das in Abb. 8.26 gezeigte STM-Bild zeigt sowohl die TMPyP-Lage als auch das Substrat I/Au(111), allerdings ohne eine Änderung der Biasspannung. Die gewählten Parameter erlauben hier eine gleichzeitige Abbildung mit einem partiellen Tunneln der Elektronen durch die Moleküle. Mit steigenden Scangeschwindigkeiten wurde bevorzugt das Molekül abgebildet, bei niedrigen das Iodid auf Au(111). Höhenprofile wurden aufgrund der

nur partiellen Abbildung von TMPyP weder von der Iodid-Schicht noch von der organischen Lage angefertigt.

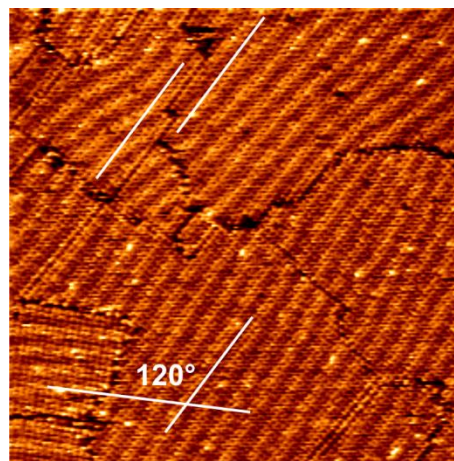


**Abb. 8.26:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode,  $(13,6 \text{ nm})^2$ ,  $E = -451 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -55 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ . Links die Einheitszelle der organischen Schicht. Rechts die relativen Richtungen von Substrat I/Au(111) und Adsorbat.

Domänen der Adsorbatschicht von TMPyP stehen wieder unter Winkeln von  $120^\circ$  zueinander (Abb. 8.28). Die Orientierung aller Moleküle in einer Domäne ist gleich, und es bilden sich Spiegeldomänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Moleküle innerhalb der Reihen (in den gezeigten Bildern nicht zu erkennen), wie schon in Abschnitt 8.2.1.1 erwähnt. In all diesen Daten stimmen die Strukturen bei  $-500$  und  $-450 \text{ mV vs. Pt/PtI}$  überein.



**Abb. 8.27:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode,  $(123 \text{ nm})^2$ ,  $E = -451 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Helle Punkte auf der Oberfläche zeigen Adsorption von TMPyP in zweiter Lage an.



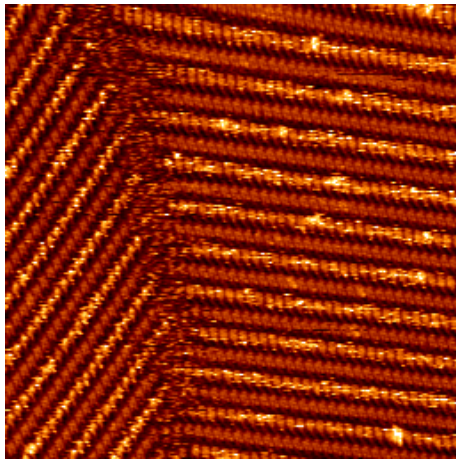
**Abb. 8.28:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode,  $(109 \text{ nm})^2$ ,  $E = -450 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -60 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Mit weißen Linien markiert sind die Reihen von TMPyP.

Die Struktur des TMPyP ändert sich leicht, mit einem Angleich der Längen der Einheitsvektoren zu 1,50 nm und 1,55 nm (Abb. 8.26). Die gemessenen Winkel in der Einheitszelle sind mit  $91,4^\circ \pm 2^\circ$  und  $88,6^\circ \pm 2^\circ$  noch in dem Fehlerbereich der bei -500 mV gemessenen Werte. Die Orientierung am Substrat ist mit  $122,3^\circ \pm 2^\circ$  ebenfalls praktisch identisch mit den bei -500 mV gemessenen Werten. Kurz gesagt findet bei der Änderung des Arbeitspotentials von -500 mV zu -450 mV vs. Pt/PtI keine signifikante Änderung in der TMPyP-Lage statt.

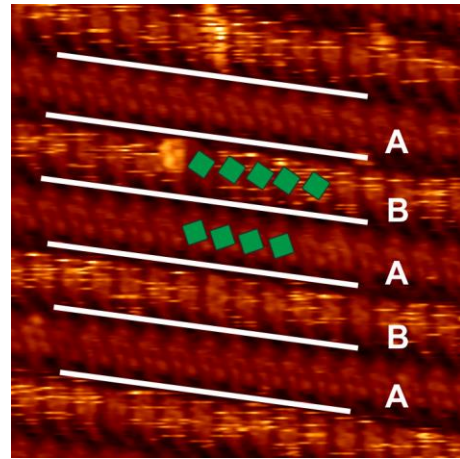
Als neues Element der Oberflächenstruktur tritt jedoch eine Modulation in den Domänen auf, deutlich zu sehen in Abb. 8.27 und Abb. 8.28. Dies ist entweder ein Moiré-Effekt, durch die Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat zu beobachten, oder eine Wiedergabe der Moiré-Struktur der Iodid-Schicht auf der Au(111) Oberfläche unter der TMPyP-Lage. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Erklärungsansätzen ist mit den gezeigten Daten nicht möglich. Auf den Einfluss des Substrates wird am Ende dieses Kapitels gesondert eingegangen.

Die Adsorption von TMPyP in zweiter Lage findet weiterhin statt, bevorzugt auf den hellen Streifen der Oberflächenmodulation. Die Adsorption in zweiter Lage ist in Abb. 8.27 und Abb. 8.28 unterschiedlich stark ausgeprägt. Das STM-Bild mit der geringeren Biasspannung zeigt deutlich weniger Adsorption in zweiter Lage. Da bei diesen Messbedingungen die Spitze näher an der Oberfläche ist, kann eine mechanische Entfernung schwach adsorbierter Teilchen durch die Tunnelspitze als Erklärung für diese Beobachtung dienen.

### 8.2.1.3 TMPyP auf I/Au(111) bei -300 eV vs. Pt/PtI

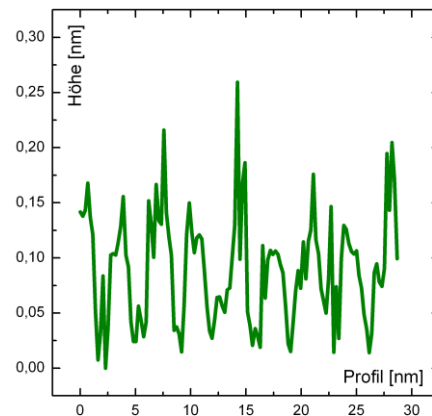
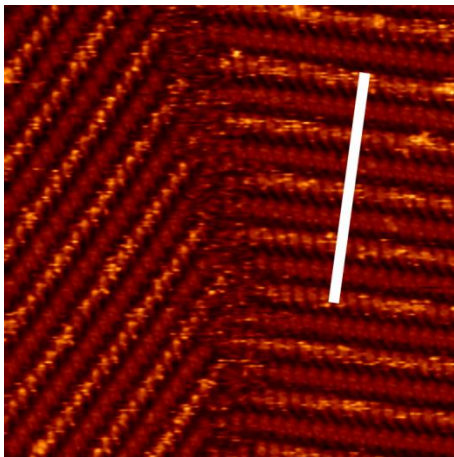


**Abb. 8.29:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode in 5 mM  $H_2SO_4$  + 1mM KI,  $(78,3 \text{ nm})^2$ ,  $E = -300 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -299 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$ .

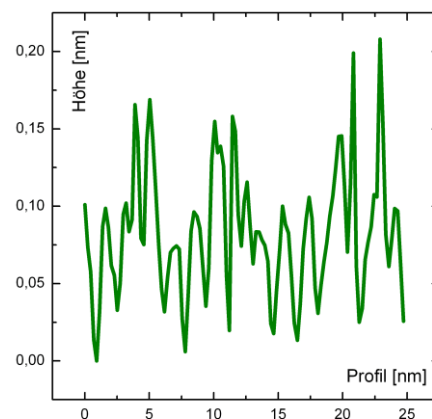
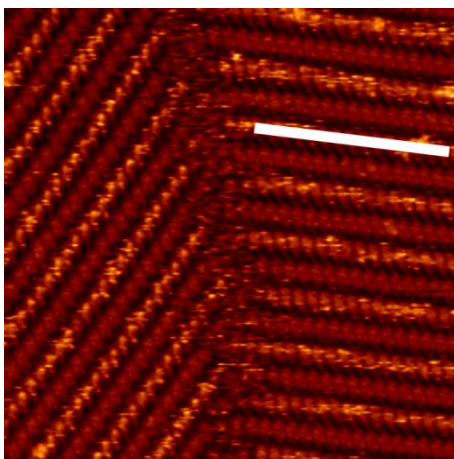


**Abb. 8.30:** TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode in 5 mM  $H_2SO_4$  + 1mM KI,  $(27,1 \text{ nm})^2$ ,  $E = -300 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -299 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$ .

Bei einem Potential von  $-300\text{ mV vs. Pt/PtI}$  ist die Oberfläche der Goldelektrode immer noch vollständig und geordnet mit TMPyP bedeckt (Abb. 8.29). Im Gegensatz zu den bisher gezeigten STM-Bildern liegt hier die oxidierte Spezies des TMPyP vor (siehe CV in Abb. 8.19). Innerhalb dieser Adsorbatschicht sind Domänen sichtbar, welche in Winkeln von  $125^\circ \pm 7^\circ$  zueinander stehen (mit der Drift der Messung geschuldeter Ungenauigkeit). Die Moleküle sind in Reihen angeordnet, mit einem deutlich größeren Molekül-Abstand von  $4,1(8)\text{ nm}$  zwischen den Reihen als  $1,7(5)\text{ nm}$  längs der Reihen. Die Orientierung der Moleküle zueinander wechselt von Reihe zu Reihe in einer A-B-A-B Abfolge, gezeigt in Abb. 8.30.

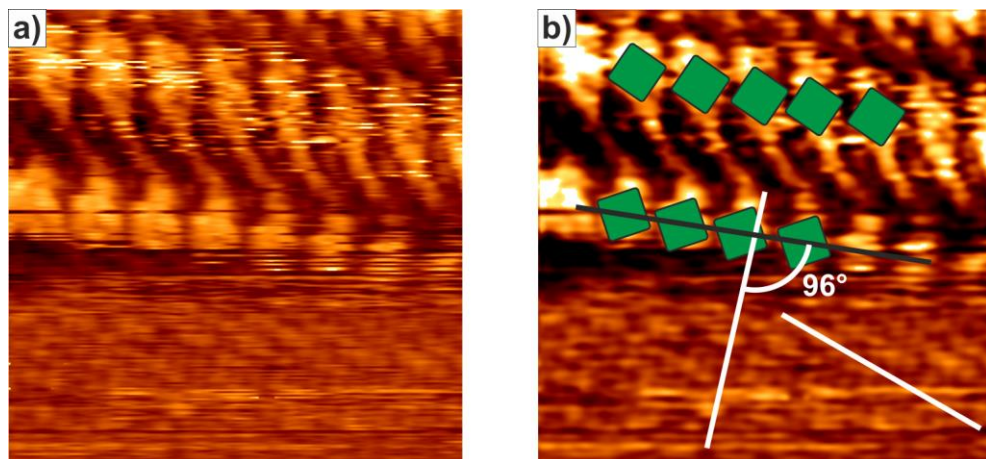


**Abb. 8.31:** Höhenprofil der TMPyP Adsorption auf I/Au(111), starke Bearbeitung mittels FFT, Struktur  $P_{\text{IAuII}}$ ,  $d_{\text{TMPyP-TMPyP}} = 6,09\text{ nm}$ ,  $(53,4\text{ nm})^2$ ,  $E = -300\text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -197\text{ mV}$ ,  $I_T = 2\text{ nA}$ .

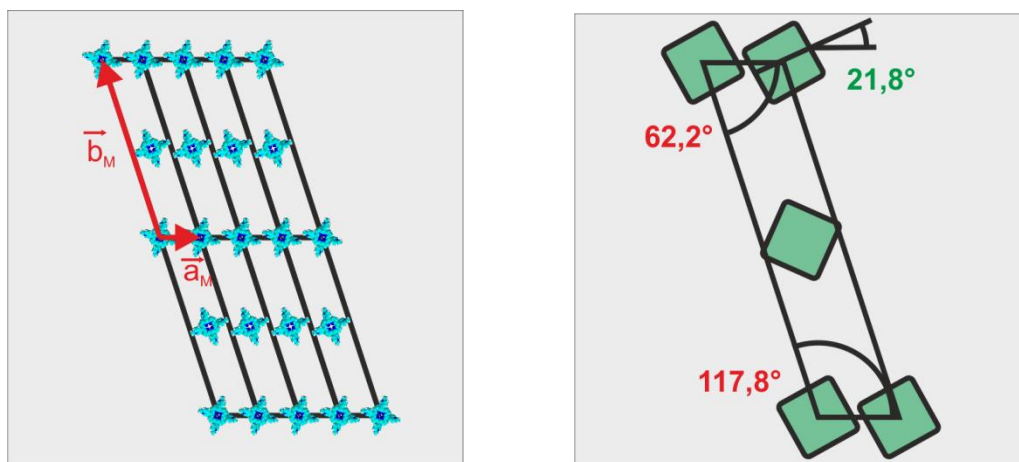


**Abb. 8.32:** Höhenprofil der TMPyP Adsorption auf I/Au(111), starke Bearbeitung mittels FFT, Struktur  $P_{\text{IAuII}}$ ,  $d_{\text{TMPyP-TMPyP}} = 6,09\text{ nm}$ ,  $(53,4\text{ nm})^2$ ,  $E = -300\text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -197\text{ mV}$ ,  $I_T = 2\text{ nA}$ .

Auf jeder zweiten Reihe der Monolage findet weitere Adsorption in zweiter Lage statt, zu sehen an den hellen Streifen in den STM-Bildern in Abb. 8.29. Ein Höhenprofil über mehrere Reihen (Abb. 8.31) zeigt, dass die heller abgebildeten Reihen keine einheitliche Höhe haben. Diese Höhen entsprechen auch nicht alle der eines TMPyP-Moleküls, welche im Vergleich zur Monolage für eine Adsorption in zweiter Lage zu erwarten wäre. Die Höhe einer hellen Reihe ist auch in sich nicht einheitlich, wie im Höhenprofil Abb. 8.32 zu erkennen ist.



**Abb. 8.33:** Orientierung der Molekülreihen (schwarze Linie) zu den Anionenreihen (weiße Linien). Zum Vergleich sind die Rohdaten mit abgebildet.



**Abb. 8.34:** Einheitszelle der Struktur  $P_{IAu}II$  von TMPyP auf I/Au(111) bei  $-300\text{ mV}$  vs. Pt/PtI. Die Einheitszelle beinhaltet je ein Molekül der Orientierungen A und B,  $|\vec{a}| = 1,73\text{ nm}$ ,  $|\vec{b}| = 7,99\text{ nm}$ . der stumpfe Winkel beträgt  $117,8^\circ$ .

Die Adsorption in zweiter Lage ist folglich wie bei niedrigeren Potentialen schwach und unvollständig. Dies wird auch durch die hohe Mobilität dieser Teilchen deutlich, welche an der verwaschenen Abbildung dieser Moleküle im STM-Bild zu erkennen ist. Diese Reihen sind dadurch weniger scharf abgebildet. Die Reihen mit einer Adsorption in zweiter

Lage sind immer heller als die Reihen ohne. Dies bedeutet in STM-Bildern eine höhere Elektronendichte oder eine höhere Position, was wie schon im Abschnitt 8.2.1.2 für -450 mV vs. Pt/PtI diskutiert eine bevorzugte Adsorptionsstelle für die kationischen Moleküle sein kann. Eine vollständige Bedeckung wird nicht erreicht, es liegt keine Struktur mit abwechselnd einfach und doppelt bedeckten Reihen vor.

Die Orientierung der Adsorbatschicht aus TMPyP zum anorganischen Substrate I/Au(111) kann wieder über ein STM-Bild (Abb. 8.33) mit beiden Strukturen abgeleitet werden. Mit der komplizierteren Abfolge A-B-A-B ist die Einheitszelle größer als für die bisher gezeigte Phase bei niedrigeren Potentialen.

Die aus mehreren STM-Bildern abgeleitete Einheitszelle der Struktur  $P_{\text{IAuII}}$  (gezeigt in Abb. 8.34) von TMPyP auf I/Au(111) bei -300 mV vs. Pt/PtI ist mit einem stumpfen Winkel von  $117,8^\circ \pm 2^\circ$  und Vektorlängen von 1,73 nm und 7,99 nm (Abb. 8.34). Die Moleküle sind um etwa  $21,8^\circ \pm 2^\circ$  verdreht im Verhältnis zu den Molekülreihen. Diese Einheitszelle ist nach der Winkelmessung um  $96^\circ \pm 2^\circ$  zur Iodidlage verdreht (Abb. 8.33). Mit der Möglichkeit von Spiegeldomänen gibt es bei -300 mV vs. Pt/PtI auf I/Au(111) sechs verschiedene Domänen.

Ein genauer Bezug der Kationenschicht zur Anionenschicht kann nicht vorgenommen werden. Die exakte Bedeckung mit Iodid kann aus den vorhandenen Daten nicht abgeleitet werden.

#### 8.2.1.4 TMPyP auf I/Au(111) bei -200 eV vs. Pt/PtI

Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials von -300 auf -200 mV vs. Pt/PtI findet keine weitere Phasenumwandlung in der organischen Lage statt. Die Struktur des TMPyP bleibt gleich der Struktur, welche bei -300 mV stabil ist. Im Gegensatz zur Struktur der reduzierten Form von TMPyP treten keine der vorher beobachteten Modulationen der Oberfläche abhängig vom Arbeitspotential auf (welche später diskutiert werden).

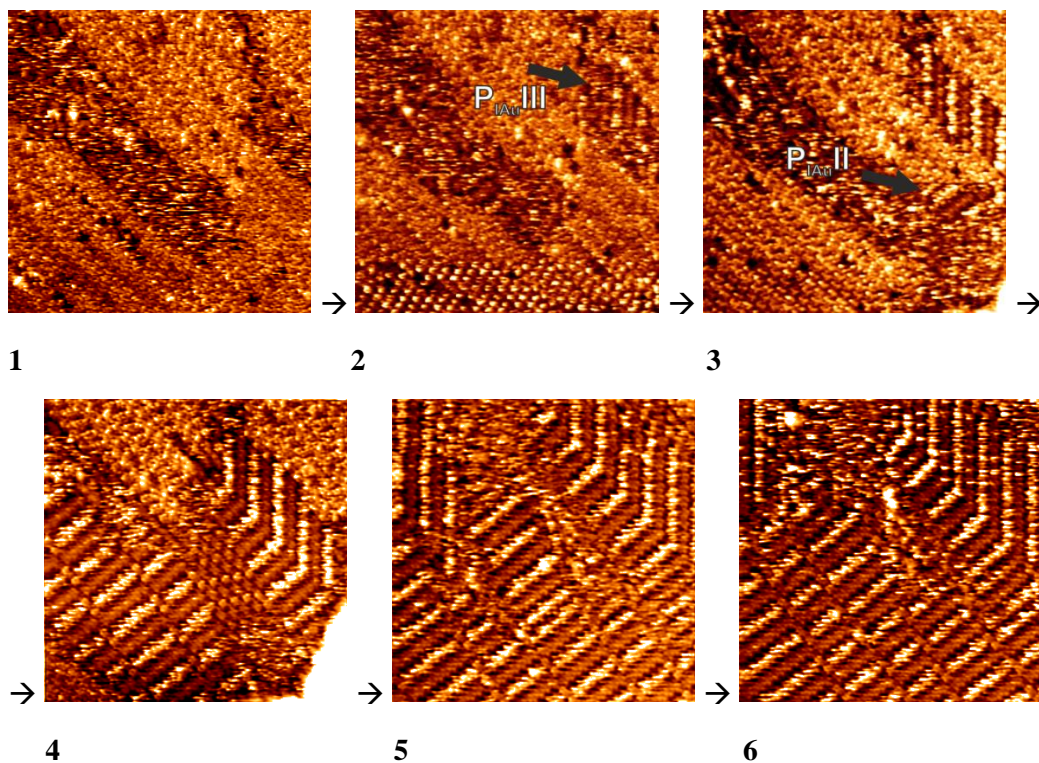
Die Qualität der Bilder nimmt mit steigendem Potential ab, begründet in der immer schwächer werdenden Bindung der organischen Kationen. Bei Potentialen um -100 mV vs. Pt/PtI ist keine geordnete Adsorption mehr festzustellen. Das „electrostatic anchoring“ durch das adsorbierte Iodid ist nicht mehr stark genug, um TMPyP auf I/Au(111) zu adsorbieren.

#### 8.2.1.5 Potentialabhängigkeit von TMPyP auf I/Au(111)

Die Strukturen  $P_{\text{IAuI}}$  und  $P_{\text{IAuII}}$  bei -450 und -300 mV vs. Pt/PtI von TMPyP auf der mit Iodid modifizierten Au(111)-Elektrode sind stark unterschiedlich in den Abständen und in der Orientierung der Moleküle zueinander (Abb. 8.25 und Abb. 8.34). Zwischen diesen Potentialen liegt in kathodischer Richtung des in Abb. 8.19 gezeigten zyklischen Voltammogrammes die Stromwelle der Reduktion von TMPyP (diskutiert in Kapitel 5.3) zu  $[H_4\text{TMPyP}(-II)]^{4+}$ . Die Annahme liegt nahe, dass jede der zwei unterschiedlichen Strukturen einem unterschiedlichen Redoxzustand des TMPyP zuzuordnen ist. Um diese

Annahme zu überprüfen, wurde in einem Experiment das Arbeitspotential von  $-450$  auf  $-300$  mV vs. Pt/PtI sprunghaft verändert während mit dem Rastertunnelmikroskop eine Serie von STM-Bildern aufgenommen wurde.

Die Umwandlung von der einen in die andere Struktur kann so mittels EC-STM beobachtet werden, zu sehen in Abb. 8.35 für eine Serie von STM-Bildern mit gleichen Messparametern. Während im ersten STM-Bild nur die schiefwinklige Phase  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  zu sehen ist, treten bereits bei Bild 3 in der rechten unteren Ecke die Streifen der Struktur bei  $-300$  mV vs. Pt/PtI hervor (siehe Pfeil im Bild). Über die STM-Bilder 3 bis 6 findet eine weitere Umwandlung der Adsorbatschicht statt. In einem Zeitraum von fünf Minuten, welcher mit weiteren Messungen verfolgt wurde, war die Phasenumwandlung abgeschlossen. Deutlich zu erkennen ist ausgehend von Keimen ein fortschreitendes Wachstum einzelner Bereiche der Ordnung in der organischen Lage, was zur Koexistenz von verschiedenen Domänen auf einer Terrasse führt.

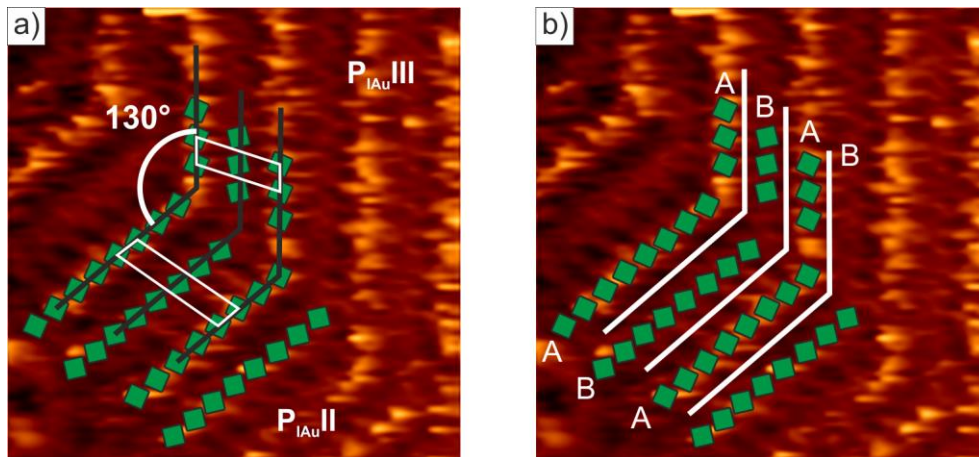


**Abb. 8.35:** Umwandlung der Struktur von  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  zu den Strukturen  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  und  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  von TMPyP auf  $\text{I/Au}(111)$  bei einem sprunghaften Wechsel des Potentials von  $-450$  zu  $-300$  mV vs. Pt/PtI. Alle STM-Bilder wurden in direkter Abfolge aufgenommen mit den Parametern:  $(53,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -300$  mV vs. Pt/PtI,  $U_B = -197$  mV,  $I_T = 2$  nA.

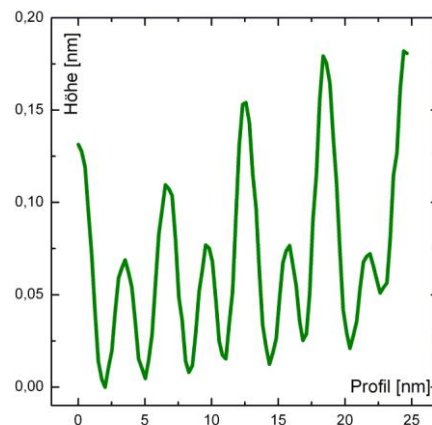
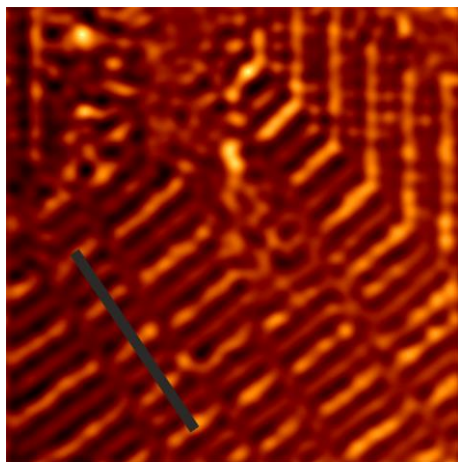
Während und direkt nach der Umwandlung ist eine weitere Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  des TMPyPs zu beobachten, gezeigt in Abb. 8.36. Dies ist die in Abb. 8.35.2-6 in der rechten oberen Ecke gebildete Streifenstruktur, welche am schnellsten gebildet wurde. Die als zweites auftretende Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{II}$ , zu sehen ab STM-Bild 2 (siehe Pfeil im Bild), breitet sich schneller aus als die mit der schnelleren Bildung einer Keimstelle. In Bild 4 ist die prak-



tisch quadratische Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  noch in der Bildmitte zu erkennen. In Bild 5 ist dieser Bereich bereits von den wachsenden Strukturen assimiliert worden. Besonders in Bild 6 ist eine Versetzung in der gebildeten Struktur durch die kurzen hellen Linien auszumachen. Diese ist noch über mehrere Bilder nach der gezeigten Serie stabil, die einzelnen Domänen werden aber fortschreitend homogen.



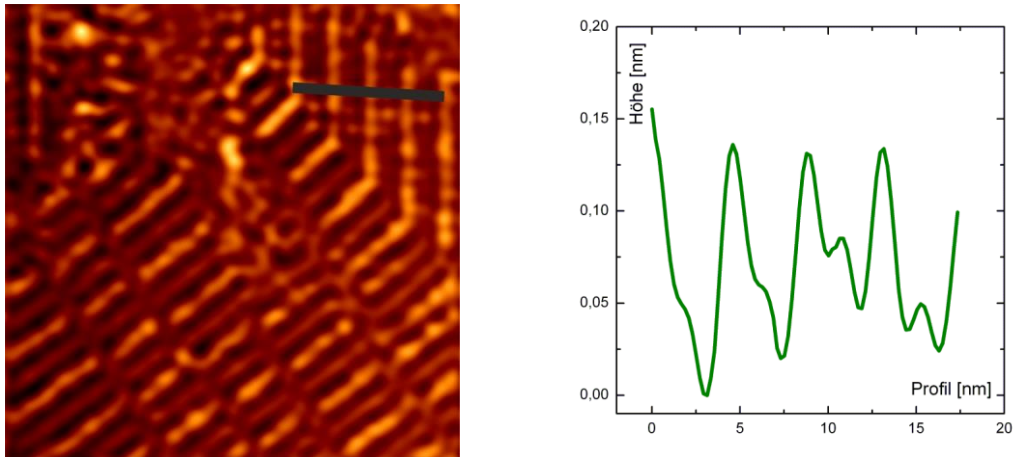
**Abb. 8.36:** Bildausschnitt aus Abb. 8.35.6. Übergang zwischen den zwei verschiedenen Phasen von TMPyP bei  $-300\text{ mV vs. Pt/PtI}$ ; a) zeigt die Einheitszellen der Strukturen  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  und  $P_{\text{IAu}}\text{III}$ , b) die alternierende Orientierung der TMPyP-Moleküle von Reihe zu Reihe. Die Abfolge der Reihen in beiden Strukturen ist A-B-A-B.



**Abb. 8.37:** Höhenprofil der TMPyP Adsorption auf  $\text{I/Au}(111)$ , starke Bearbeitung mittels FFT, Phase  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  mit  $d_{\text{TMPyP-TMPyP}} = 6,09\text{ nm}$ ,  $(53,4\text{ nm})^2$ ,  $E = -300\text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -197\text{ mV}$ ,  $I_T = 2\text{ nA}$ .

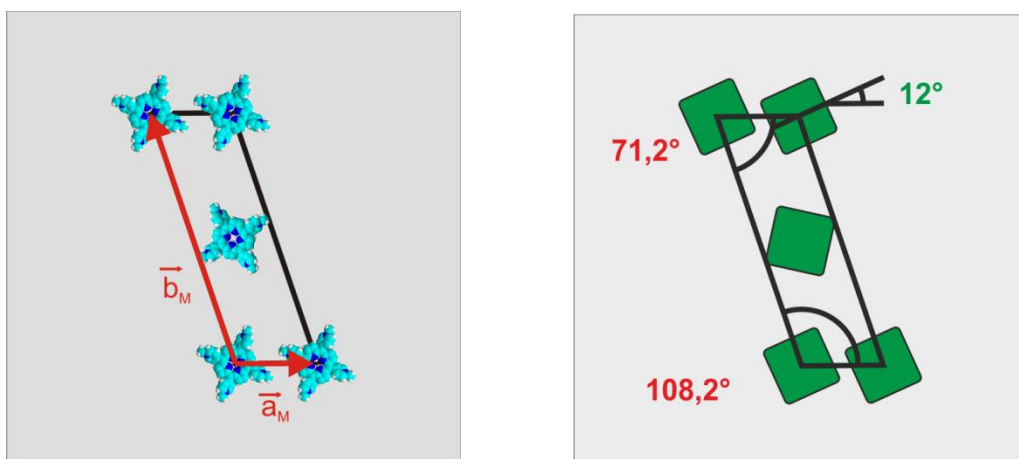
Die verschiedenen Phasen von TMPyP direkt nach der Oxidation gleichen sich in der Abfolge A-B-A-B der Moleküle in deutlich erkennbaren Reihen. Die Abstände der Moleküle sind innerhalb der Reihen kürzer als der Abstand der Reihen zueinander. Der deutliche Unterschied der beiden Phasen liegt in den Abständen der Reihen zueinander.

Aus der Messung von Höhenprofilen für die verschiedenen Phasen ergibt sich ein Abstands-Wert von 6,09 nm für die als zweites aufgetretene Phase  $P_{\text{IAuIII}}$  (Abb. 8.37). Dieser Abstand ist um etwa 15% geringer als der in der bei einer Präparation von -300 mV vs. Pt/PtI gefundenen Struktur.



**Abb. 8.38:** Höhenprofil der TMPyP Adsorption auf I/Au(111), starke Bearbeitung mittels FFT, Phase I  $d_{\text{TMPyP-TMPyP}} = 4,33 \text{ nm}$ ,  $(53,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -300 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -197 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$ .

Eine Höhenprofilmessung der zuerst gebildeten Phase ( $P_{\text{IAuIII}}$ ) ergibt einen Reihenabstand von 4,33 nm (Abb. 8.38). Dieser ist 38% kleiner als der für reduziertes TMPyP (Struktur  $P_{\text{IAuI}}$ ) gefundene Abstand. Eine Verzerrung der Struktur durch starke Drift kann ausgeschlossen werden, eine solche tritt in der in Abb. 8.35 gezeigten Serie von Bildern nicht zu Tage.



**Abb. 8.39:** Einheitszelle der Struktur  $P_{\text{IAuIII}}$  von TMPyP auf I/Au(111) bei -300 mV vs. Pt/PtI,  $|\vec{a}| = 1,86 \text{ nm}$ ,  $|\vec{b}| = 5,70 \text{ nm}$ . der stumpfe Winkel beträgt  $108,2^\circ$ .

Die aus mehreren STM-Bildern abgeleitete Einheitszelle für die Phase  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  hat einen stumpfen Winkel von  $108,2^\circ \pm 2^\circ$  und Vektorlängen von 1,86 nm und 5,70 nm (Abb. 8.39). Die Reihen der Moleküle knicken in einem Winkel von  $127^\circ \pm 2^\circ$  ab von der bereits bekannten Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{II}$ . Die Abstände der Molekülreihen sinken von 6,0 nm auf 4,3 nm. Der Winkel zwischen der Symmetrieachse der Moleküle und dem Vektor  $\vec{a}$  der Einheitszelle beträgt  $12^\circ$ .

Diese Struktur  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  kann nur nach der Umwandlung der reduzierten in die oxidierte Form des TMPyPs beobachtet werden. Bei Messungen mit einem Austausch des Elektrolyten ohne TMPyP zu dem mit TMPyP bei -300 mV oder höher ist diese Phase nicht zu finden. Sie verschwindet mit der Zeit.

### 8.2.1.6 Einfluss des Substrates I/Au(111) auf die Adsorption von TMPyP

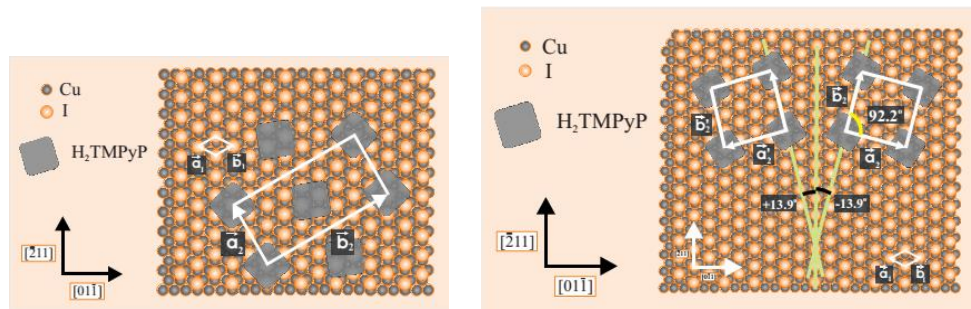
Die Orientierung von Domänen in Winkeln von  $120^\circ$  bis  $127^\circ$  zueinander belegt den Einfluss des Substrates auf die Organisation der Moleküle. Dieser Einfluss des Substrates wurde bei allen Phasen von TMPyP auf I/Au(111) gefunden. Die Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat ist folglich immer so stark, dass sie die Struktur des TMPyP maßgeblich bestimmt. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander führt in Verbindung mit dieser zu den beschriebenen Strukturen.

Die beobachteten Überstrukturen sind nicht auf den Moiré-Effekt im Iodid zurückzuführen, welcher, wie in Kapitel 6.3.2 diskutiert, Streifenabstände von 1,3 nm bis 2,9 nm zeigt. Die Modulation der TMPyP Monolage hat dagegen Streifenabstände, welche mehrfach größer sind. Auch die unterschiedliche Ausrichtung der TMPyP-Modulation in verschiedenen Domänen kann nicht über das Iodid-Moiré erklärt werden. Die Abhängigkeit der Streifenabstände für Iodid auf Gold kann folglich nicht als Erklärung dienen. Aus den gezeigten Modellen ist eine Abhängigkeit der Elektronendichte im TMPyP von der Position auf der Iodid-Lage nicht abzuleiten. Die Erklärung dieses Phänomen muss damit in über diese Arbeit hinaus führenden Experimenten erbracht werden.

### 8.2.1.7 Vergleich mit dem System TMPyP/I/Cu(111)

Für die mit Iodid bedeckte Cu(111) Elektrode wurde von Nguyen Thi Minh Hai [Lit. 4] spezifische Adsorption in einer selbstorganisierten Monolage gefunden. Das Kupfersystem zeigt zwei verschiedene Strukturen des Moleküls abhängig vom elektrochemischen Potential, gezeigt in Abb. 8.40. Bei niedrigen Potentialen unter -400 mV ist eine rechteckig-innenzentrierte Phase zu finden, welche sich bei einem Potentialwechsel von -400 mV zu -300 mV vs. Ag/AgI zu einer rechteckig-primitiven Phase umwandelt.

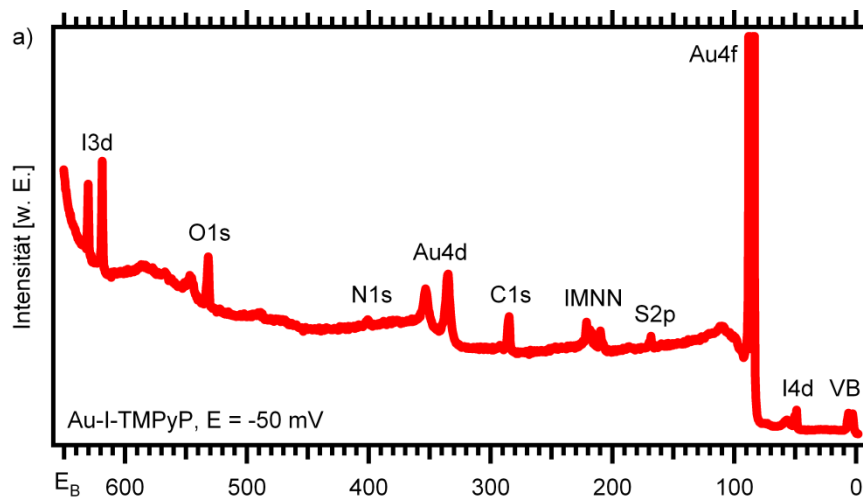
Sowohl für die zweite stabile Phase  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  als auch die nicht stabile Phase  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  von TMPyP auf I/Au(111) weichen stark von der rechteckig-innenzentrierten Phase auf I/Cu(111) ab, welche mit einer Vektorlänge von von 3,10 nm eine deutlich kleinere Einheitszelle hat.



**Abb. 8.40:** Hartkugelmodelle von TMPyP auf I/Cu(111). Abhängig vom Potential sind zwei verschiedene Phasen zu finden: eine rechteckig-innencentrierte Phase und eine quasi-quadratische Phase [Lit. 4].

### 8.2.2 Photoelektronenspektroskopie

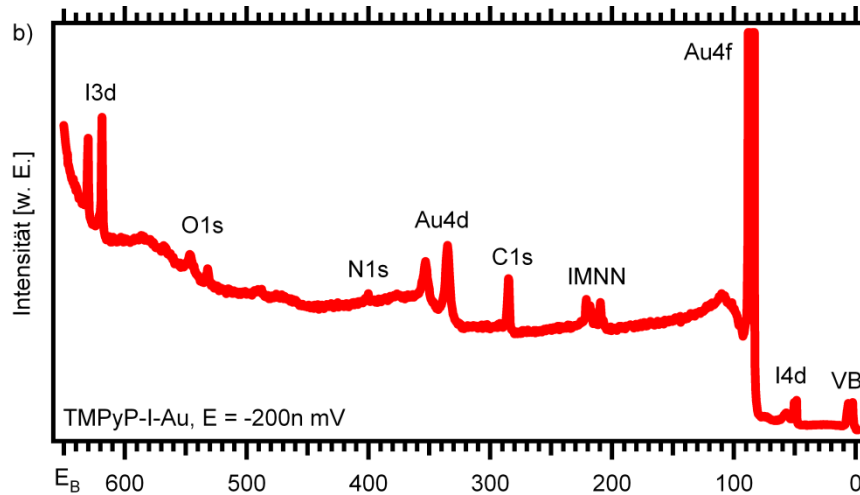
Ergänzend zu den Daten aus dem EC-STM wurden auch für das System TMPyP auf I/Au(111) bei BESSY II S-XPS Messungen durchgeführt. Die verschiedenen vom Potential abhängigen Phasen der TMPyP-Schichten und insbesondere die Reduktion und Oxidation von TMPyP machen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zu einer wertvollen Methode für die weitere Charakterisierung dieses Systems.



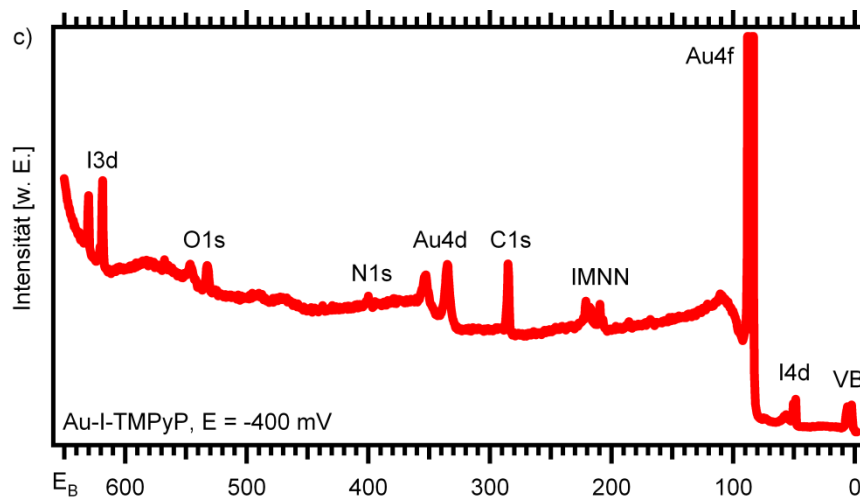
**Abb. 8.41:** S-XPS Übersichts-Spektrum für TMPyP auf I/Au(111), abgeschrieben aus einer 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KI + 0,01mM TMPyP Lösung,  $E_{Emersion} = -50$  mV vs. Pt/PtI, Anregungsenergien  $h\nu = 730$  eV.

Die Präparation der Elektrodenoberfläche erfolgte analog zu der im EC-STM unter Schutzgas in einer elektrochemischen Zelle, mit anschließender Emersion aus dem Elekt-

rolyten und Überführung in die S-XPS-UHV-Kammer. Die gezeigten Spektren (Abb. 8.43) sind fast identisch mit denen in Kapitel 6.3.3 von nur mit Iodid modifiziertem Gold. Mit der Zugabe des organischen Adsorbates TMPyP erscheinen darüber hinaus zusätzliche Signale im XP-Spektrum für Stickstoff und Schwefel (N1s; S2p).



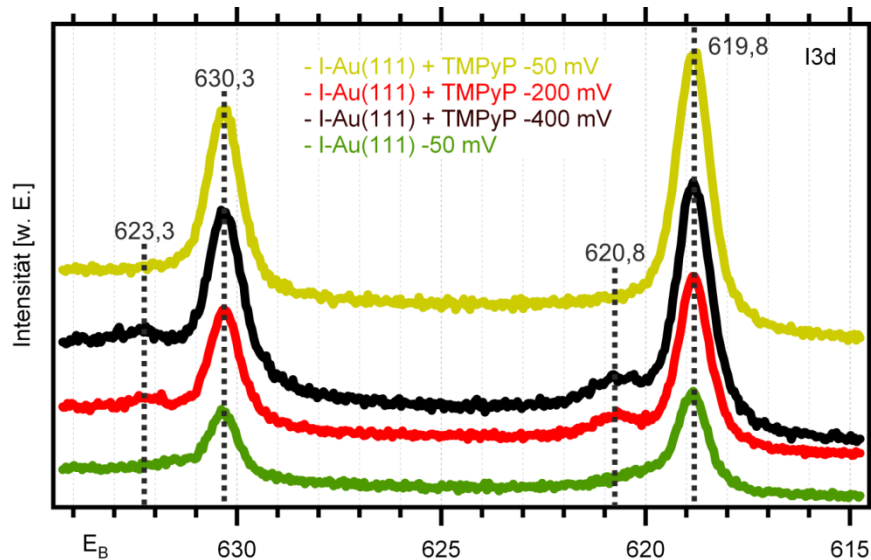
**Abb. 8.42:** S-XPS Übersichts-Spektrum für TMPyP auf I/Au(111), abgeschieden aus einer 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KI + 0,01mM TMPyP Lösung,  $E_{Emersion} = -200$  mV vs. Pt/PtI, Anregungsenergien  $h\nu = 730$  eV.



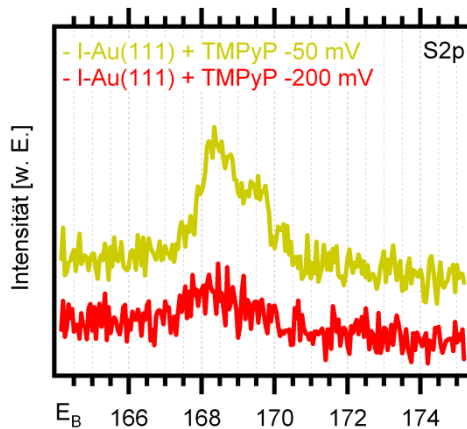
**Abb. 8.43:** S-XPS Übersichts-Spektrum für TMPyP auf I/Au(111), abgeschieden aus einer 5 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KI + 0,01mM TMPyP Lösung,  $E_{Emersion} = -400$  mV vs. Pt/PtI, Anregungsenergien  $h\nu = 730$  eV.

Die I3d-Spektren in Anwesenheit einer geordneten Bedeckung der Oberfläche mit TMPyP weisen neben den beiden Hauptsignalen der Spin-Bahn-Komponenten  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  bei 618,8 eV und 630,3 eV zusätzliche Emissionen bei 620,8 und 632,3 eV auf

(Abb. 8.44). Diese lassen sich am besten durch eine Koadsorption von Iodid mit TMPyP in der organischen Lage erklären. Eine solche Koadsorption mit Kationen wurde bereits auf mit Iodid bedecktem Kupfer gefunden [Lit. 4]. In STM-Bildern sind diese koadsorbierten  $\Gamma^-$  Anionen jedoch nicht sichtbar. Bei der Präparation mit  $-50$  mV vs. Pt/PtI konnte diese zusätzlichen Emissionen nicht gefunden werden.



**Abb. 8.44:** Vergleich der S-XPS I3d Emissionen von adsorbiertem Iodid auf der Au(111)-Elektrode mit und ohne eine zusätzliche TMPyP-Lage.

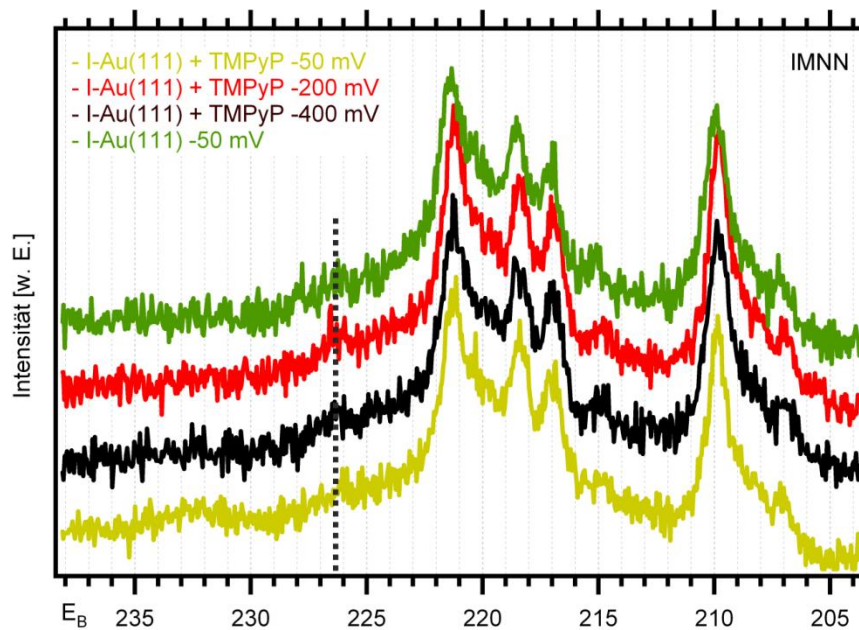


**Abb. 8.45:** S-XPS S2p-Emission des bei verschiedenen Potentialen präparierten Systems TMPyP + I/Au(bei einer 111), Anregungsenergie von  $E_{ph} = 730$  eV.

Stattdessen ist für die Messung bei  $-50$  mV vs. Pt/PtI ist ein deutliches S2p-Signal gemessen worden (Abb. 8.45). Dies bestätigt die Messungen im EC-STM, die keine geordnete

Adsorption von TMPyP feststellen konnten. Anstelle des Moleküls ist mehr Sulfat auf die Oberfläche gelangt und eine Koadsorption von Iodid ist unmöglich.

Der genaue Vergleich der IMNN-Auger-Signale (Abb. 8.46) für die Oberfläche ohne und mit TMPyP im Elektrolyten zeigt praktisch identische Emissionen auch für verschiedene Potentiale mit TMPyP. Dies weist zusammen mit den potentialunabhängigen Werten für die I3d-Emissionen (Abb. 8.44) auf eine unveränderte Bindung der Iodidlage zum Gold hin. Dies deckt sich mit den STM-Messungen, welche unter der Lage von TMPyP immer das Iodid in atomarer Auflösung fanden. Eine Bildung eines 2D- oder 3D-AuI Filmes wie die für Iodid auf Kupfer gefundenen CuI-Filme wurde in Abschnitt 7.2.2 ausgeschlossen. Die Auger-Spektren in Abb. 8.46 bestätigen dies erneut.



**Abb. 8.46:** Vergleich der S-XPS IMNN Emissionen von adsorbiertem Iodid auf der Au(111)-Elektrode mit und ohne eine zusätzliche TMPyP-Lage.

Wie bereits in Abb. 8.44 können in Abb. 8.46 zusätzliche Emissionen gefunden werden, hier oberhalb der IMNN-Auger-Signale. Diese lassen sich wieder am besten durch eine Koadsorption von Iodid mit TMPyP in der organischen Lage erklären.

Im Vergleich der zu den Aufd-Emissionen in Relation gebrachten C1s-Emissionen  $I_C$  (siehe Formel 7-1) ergibt sich eine ansteigende Reihe von Werten:

$$I_C(-50 \text{ mV}) = 0,48 < I_C(-200 \text{ mV}) = 0,74 < I_C(-400 \text{ mV}) = 1,06$$

Folglich befinden sich mit negativer werdendem Potential immer mehr Kationen auf der Oberfläche. Dies ist elektrostatisch vernünftig und mit den restlichen Messungen übereinstimmend.

### 8.3 Zusammenfassung: TMPyP auf Goldoberflächen

#### 8.3.1 Das System TMPyP/Au(111) in schwefelsaurer Lösung

Die Adsorption von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode war für nasschemische Systeme bisher nicht bekannt. Diese gelang in dieser Arbeit für Potentiale unterhalb von -500 mV vs. Pt/PtO. Die Anwesenheit von TMPyP im Elektrolyten sorgt hierbei für eine Verschiebung der gegen die Quasireferenzelektrode gemessenen Potentiale in kationische Richtung.

Ähnlich zu der Adsorption von Porphyrinen im UHV blieb die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche unterhalb der TMPyP-Lage erhalten. Eine Orientierung des Adsorbates am Substrat war mit der Bildung von zueinander verdrehten Domänen (mit sich wiederholenden Winkeln) deutlich zu erkennen. Über die sichtbare Herringbone-Rekonstruktion konnte ein Modell der Adsorption mit Berücksichtigung des Substrates entwickelt werden. Die Einheitszelle von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode ist näherungsweise hexagonal, mit Vektorlängen von 2,3 nm und Winkeln von 117,8° und 62,2°. Die Molekülreihen sind um einen Winkel von 4,1° zu den Streifen der Herringbone-Rekonstruktion verdreht.

#### 8.3.2 Das System TMPyP/I/Au(111) in schwefelsaurer Lösung

Auf der mit Iodid modifizierten Au(111) Oberfläche weist TMPyP zwei stabile und eine metastabile Phase auf. Das zyklische Voltammogramm des Systems Au(111) in schwefelsaurer Lösung mit Iodid und TMPyP ist eine Überlagerung des CVs der Iodid-Adsorption/Desorption und der Oxidation/Reduktion von TMPyP. Das oxidierte TMPyP und das reduzierte TMPyP adsorbieren in verschiedenen Strukturen. Bei der Oxidation des TMPyPs tritt bei der Umwandlung der einen Struktur in die andere eine weitere metastabile Phase auf.

Die stabile näherungsweise quadratische Phase  $P_{\text{IAu}}\text{I}$  der reduzierten Form von TMPyP (bei Potentialen unterhalb des Redoxpeaks) hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}| = 1,47 \text{ nm}$  und  $|\vec{b}| = 1,55 \text{ nm}$  und Winkel von 86° und 94°.

Die stabile Phase  $P_{\text{IAu}}\text{II}$  der oxidierten Form von TMPyP (bei Potentialen oberhalb des Redoxpeaks) hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}| = 1,73 \text{ nm}$  und  $|\vec{b}| = 7,99 \text{ nm}$  und Winkel von 118° und 66°.

Die metastabile Phase  $P_{\text{IAu}}\text{III}$  der oxidierten Form von TMPyP hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}| = 1,86 \text{ nm}$  und  $|\vec{b}| = 1,5,7 \text{ nm}$  und Winkel von 108° und 71°. Diese Phase wurde nur direkt nach der Oxidation von TMPyP gefunden.

Bisherige Messungen der Gruppe um Itaya [Lit. 107]-[Lit. 109] konnten weder die Modulation der Oberfläche noch verschiedene Strukturen für verschiedene Oxidationsstufen von TMPyP finden, was mit Experimenten ohne Iodid im Elektrolyten zu begründen ist.



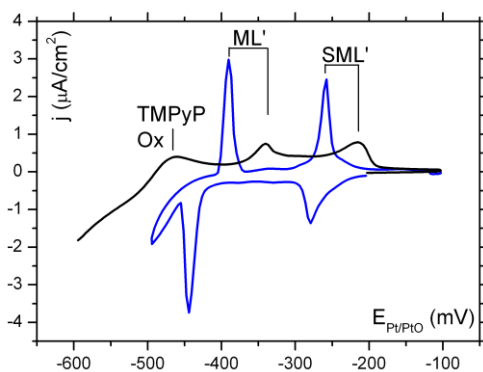
Der Vergleich der I3d- und I4d-Emissionen des Substrates I/Au(111) für verschiedene Potentiale mit TMPyP in der Lösung untereinander und mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.2.2 legt eine Koadsorption von Iodid mit TMPyP auf der adsorbierten Lage Iodid nahe. Zusätzliche Iodid-Emissionen treten ausschließlich bei der Anwesenheit einer geordneten Lage TMPyP auf.

Die Iodid-Emissionen und die IMNN-Auger-Signale sind von der möglichen Koadsorption abgesehen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die Adsorption von TMPyP ändert folglich nicht die Bindung zwischen Iodid und Gold für das Substrat I/Au(111).

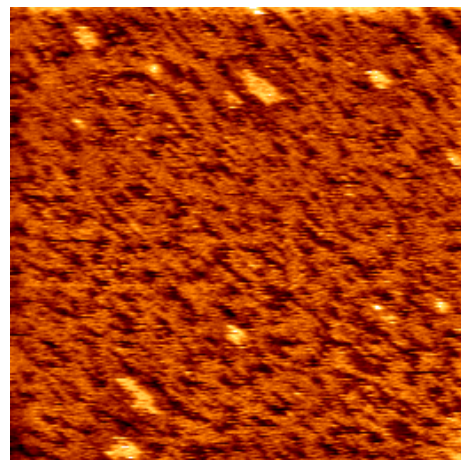
## 9 TMPyP auf bimetallicen Oberflächen

### 9.1 TMPyP auf der Cu/Au(111) Oberfläche

Die Adsorption einer selbstorganisierten Monolage von TMPyP auf der anionenfreien Au(111) Oberfläche, diskutiert in Kapitel 8.1, zeigt, dass eine Lage von Anionen keine zwingende Bedingung für die Bildung einer geordneten Molekülstruktur ist. In vorangegangenen Untersuchungen von Nguyen Thi Minh Hai [Lit. 4] ist eine geordnete Adsorption von TMPyP direkt auf der anionenfreien (111)-Oberfläche von Kupfer nicht gefunden, worden. Um TMPyP auf dieser Kupferoberfläche zur geordneten Adsorption zu bringen ist, deren Modifikation durch spezifisch adsorbierte Anionen erforderlich. Die Notwendigkeit einer geordneten Schicht spezifisch adsorbierter Anionen zeigt sich im Falle von Kupfer in 5 mM Schwefelsäure. In diesem System war auch eine mobile Sulfatschicht in den meisten Fällen nicht ausreichend, um eine geordnete Schicht der organischen Moleküle an die Oberfläche zu binden. Erst geordnet adsorbiertes Sulfat mit der in Kapitel 8.2.3 bereits diskutierten Moiré-Struktur immobilisiert TMPyP so sehr, dass neben ungeordneter Adsorption von TMPyP auch lokal geordnete Domänen zu finden sind. Diese Domänen sind gegeneinander um  $120^\circ$  rotiert, aufgrund einer Orientierung an der Anionenschicht.



**Abb. 9.1:** Voltammogramme der Au(111)-Elektrode in der Kupferlösung (blau, CV) und der Desorption der Kupfer-Monolage in 5 mM  $H_2SO_4$  mit 0,1 mM TMPyP (schwarz, stripping curve).

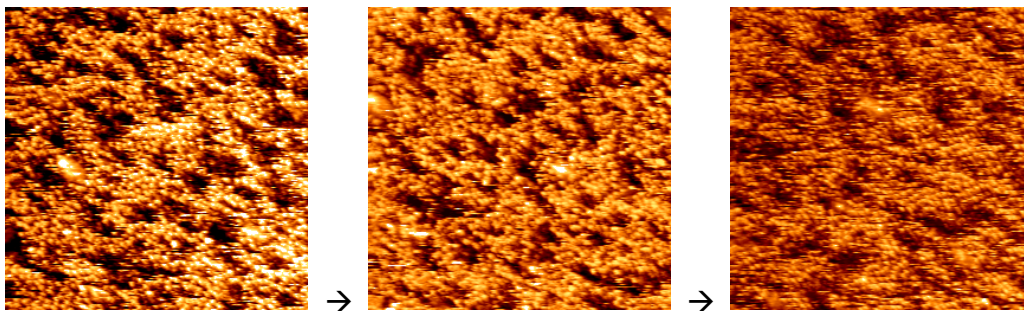


**Abb. 9.2:** STM-Übersichtsbild einer mit Cu und TMPyP bedeckten Au(111)-Terrasse,  $(339 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV}$  vs. Pt/PtO,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

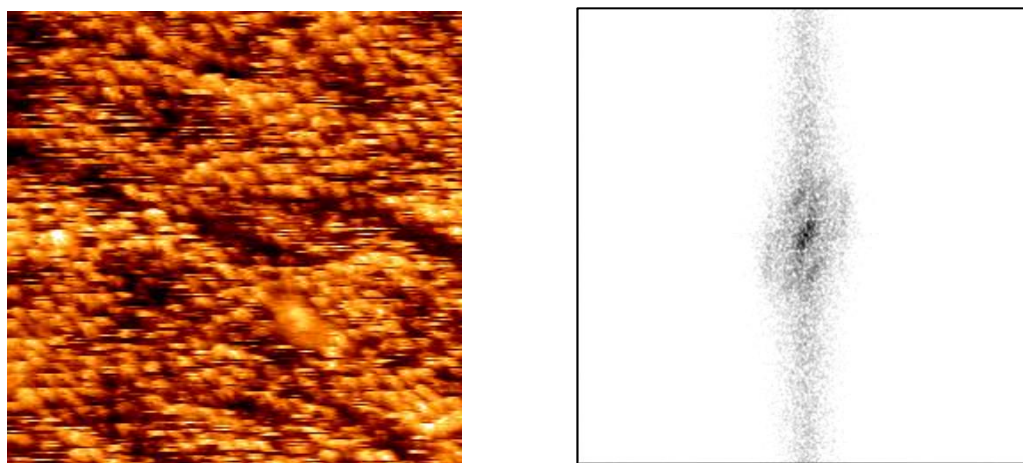
Die pseudomorphe Kupfer-Monolage auf Au(111) ist hier ein interessanter Fall für die Adsorption von TMPyP im Vergleich zu den bereits untersuchten Systemen TMPyP/Cu(111) und TMPyP/Au(111): Die mit dem Elektrolyten wechselwirkende oberste Lage besteht komplett aus Kupfer, die Kupferatome haben Gold-Gold Abstände und die Ausbildung der Moiré-Struktur des Sulfates findet nicht statt. Die Präparation der

Kupfermonolage wurde in Kapitel 7.1 beschrieben. Diese Monolage wird hier einer Lösung von 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 0,1 mM TMPyP bei einem Potential von -600 mV vs. Pt/PtO ausgesetzt. Die Quasireferenzelektrode wurde hierbei wie in Kapitel 8.1 beeinflusst, mit einer Verschiebung der gemessenen Werte. Verglichen wurden hierfür die Stromwellen der Kupferdesorption. Derweilen sind die gemessenen Potentiale der Kupferdesorption in der Lösung mit dem organischen Molekül um circa 50 mV in den anodischen Bereich verschoben (Abb. 9.1).

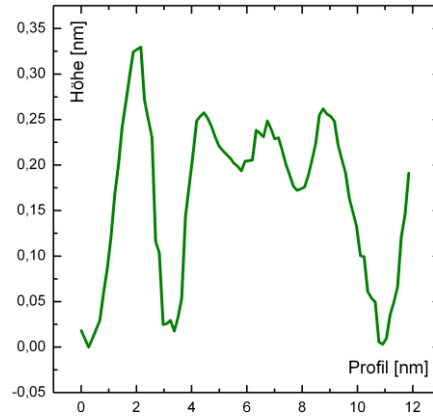
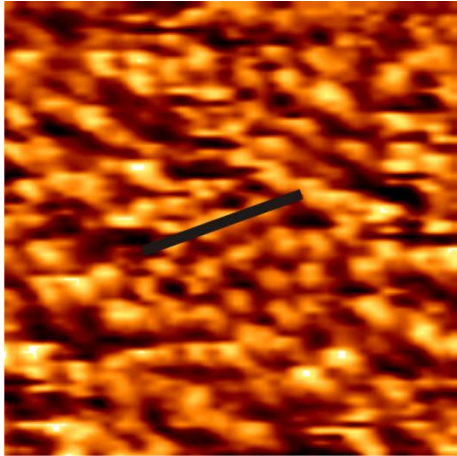
Die Adsorption von TMPyP auf der Kupfermonolage erfolgt ungeordnet. In einem Übersichtsbild einer mit Cu bedeckten Terrasse der Au(111)-Elektrode können keine geordneten Domänen gefunden werden (Abb. 9.2). Zwar ist die Bindung an die Oberfläche stark genug um einzelne Moleküle als Punkte abbilden zu können, die Mobilität der Adsorbat-Teilchen ist aber hoch. Bei der Betrachtung einer Sequenz von direkt aufeinander folgenden STM-Bildern an der gleichen Position mit identischen Abbildungs-Parametern (Abb. 9.3) ist eine Veränderung der Adsorbatschicht von Bild zu Bild festzustellen. Die Auswertung eines vergrößerten STM-Bildes mittels Fourier-Transformation ergibt keine erkennbare Symmetrie (Abb. 9.4) im inversen Raum.



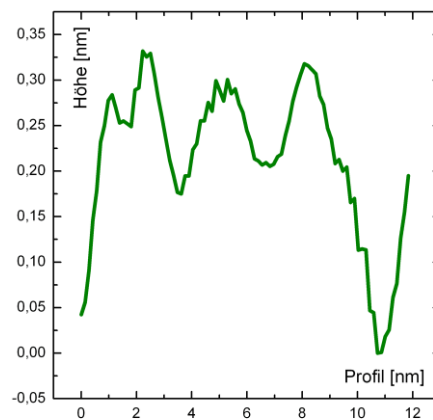
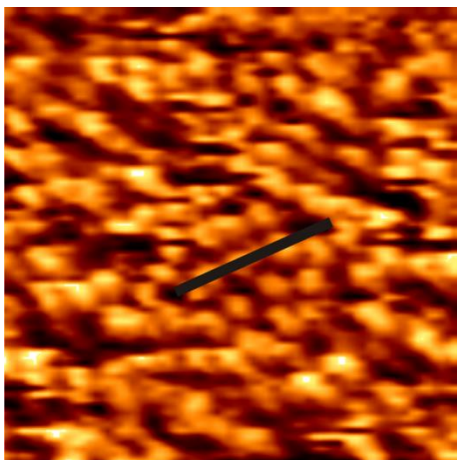
**Abb. 9.3:** Sequenz dreier in direkter Abfolge aufgenommener STM-Bilder von TMPyP auf einer Kupfermonolage auf Au(111) in 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM TMPyP Lösung,  $(110 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ .



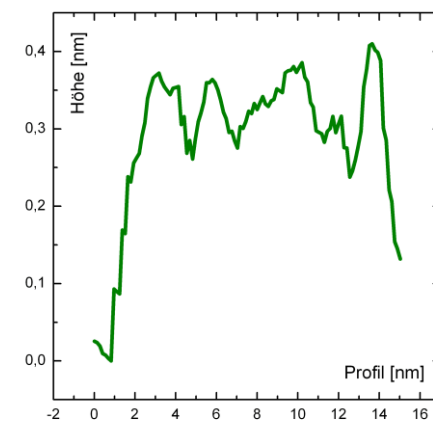
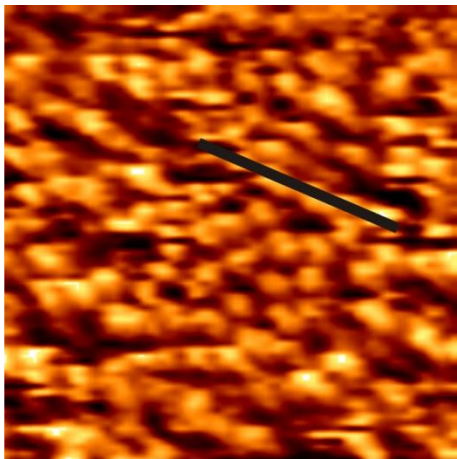
**Abb. 9.4:** STM-Bild und zugehöriges Power-Spektrum von TMPyP auf einer Kupfermonolage auf Au(111),  $(54,2 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 2 \text{ nA}$ .



a)  $d_{M-M} = 2,5 \text{ nm}$ .



b)  $d_{M-M} = 3,0 \text{ nm}$ .

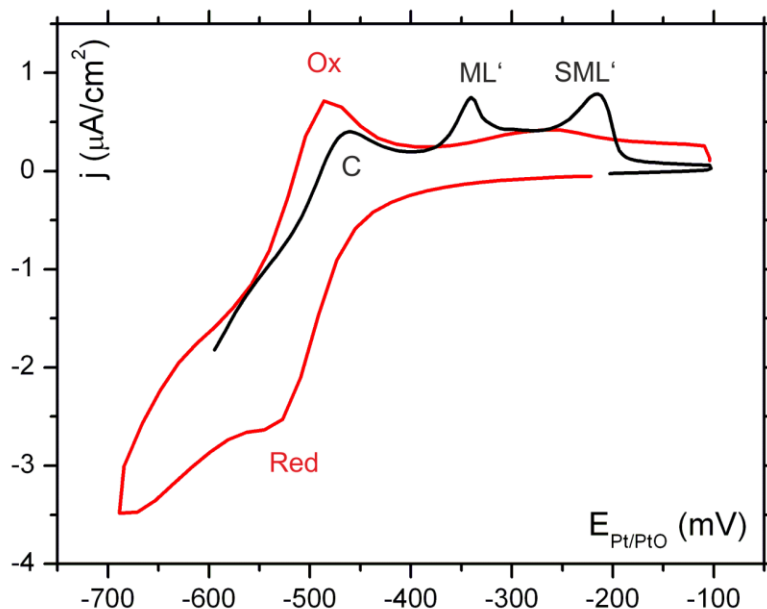


c)  $d_{M-M} = 4,0 \text{ nm}$ .

**Abb. 9.5:** Höhenprofile entlang von TMPyP-Molekülreihen auf einer Kupfermonolage auf  $\text{Au}(111)$ ,  $(32,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

Eine kurzreichweitige Organisation der Moleküle zu kleinen Domänen findet ebenfalls nicht erkennbar statt. In mehreren Höhenprofilen wurden Abstände  $d_{M-M}$  von benachbarten Adsorbateilchen zueinander vermessen (Abb. 9.5). Hierbei ergaben sich Abstände  $d_{M-M}$  von 2,5 nm bis 4,0 nm. Wiederkehrende Motive wie zum Beispiel Reihen und Agglomerate von Molekülen (siehe Abb. 9.5 mit Höhenprofilen von Molekülreihen) erscheinen zufällig und kurzlebig. Die Sequenz von nacheinander aufgenommenen STM-Bildern in Abb. 9.3 belegt für diese Inseln und Leerstellen eine hohe Dynamik. Man kann mangels Ordnung und Lebensdauer bei diesen nicht von Domänen reden.

Aus den Arbeiten auf Kupfer ist die Komplexierung von Metallionen durch TMPyP bei der Kupferkorrosion bekannt [Lit. 4]. Als Ionen in Lösung gehende Kuperatome werden bei der Anwesenheit der Porphyrin-Moleküle von diesen chelatisiert. Dasselbe Phänomen kann bei der elektrochemischen Ablösung der Monolage Kupfer von einer Goldelektrode beobachtet werden. Bereits in Abb. 9.1 ist die geringe Höhe der Stromwellen der Desorption in Anwesenheit von TMPyP auffällig, welche auf einen Verbrauch des Kupfers durch die komplexierenden TMPyP-Moleküle zurückzuführen sein muss.



**Abb. 9.6:** Voltammogramme der Kupferdesorption (schwarz, stripping curve) und anschließender Zyklus ohne Kupferabscheidung (rot, CV).

Die Abb. 9.6 zeigt ein zyklisches Voltammogramm nach der Kupferdesorption. Weder im direkt nach der Desorption folgenden noch in späteren Zyklen können die Stromwellen der unterpotentialabscheidung von Kupfer wieder beobachtet werden. Bei ähnlichen Experimenten in reiner Schwefelsäure wurde die Readsorption des Kupfers beobachtet. Zu sehen ist mit dem Peak C die Desorption von Kupferclustern, entstanden durch den gesunkenen Bedeckungsgrad von Kupfer unter Iodid (siehe die Kapitel 5.2.1, 5.2.2 und 7.2.1). Die Peaks  $ML'$  und  $SML'$  sind verschoben im Vergleich zur Desorption in TMPyP-freien Elektrolyten. Dies deckt sich mit den Daten aus der Literatur [Lit. 85].

Für diese Ergebnisse gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder wird das Kupfer komplexiert, und steht damit nicht mehr für die Elektrodeposition zur Verfügung. Oder die organischen Moleküle wirken inhibierend für die Unterpotentialabscheidung, schirmen also die Goldoberfläche vor der Adsorption von Kupfer ab. Da, wie in Abb. 9.6 gezeigt, auch bei Potentialen um mehr als 300 mV unter der Unterpotentialabscheidung diese nicht stattfindet, weiter belegt durch das Fehlen von Stromwellen der Desorption, müsste die Abschirmung durch TMPyP absolut sein. Dies ist nicht plausibel. Folglich sind die Ergebnisse mit der Komplexierung von Kupferionen zu erklären.

## 9.2 TMPyP auf I/Cu/Au(111) Oberflächen

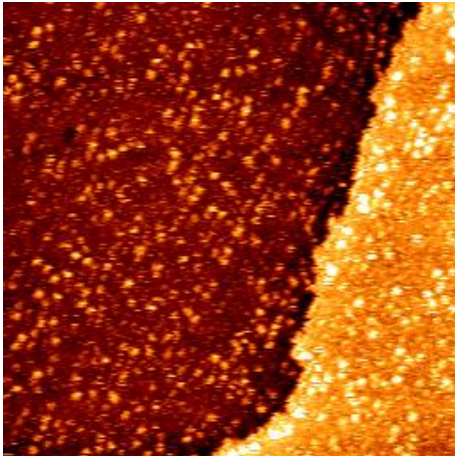
Das System I/Cu/Au(111) wird als letztes der in Teil II eingeführten anorganischen Substrate mit TMPyP im Elektrolyten verwendet. Die hier gezeigten Ergebnisse sollen weiterhin als Bindeglied zwischen den Experimenten mit Gold und Kupfer in Iodid enthaltender Lösung gesehen werden, und ergänzen so Kapitel 7.2. Es ist angesichts der Bindung von Kupfer zu Iodid im System I/Cu(111) von besonderem Interesse. Während 2D-CuI-Filme im Kapitel 5.2.2 für die Koadsorption von Kupfer und Iodid auf Gold ausgeschlossen wurden, soll hier geklärt werden ob die zusätzliche Adsorption von kationischen Molekülen einen Einfluss auf die Koadsorption von Kupfer und Iodid haben.

### 9.2.1 Charakterisierung im EC-STM

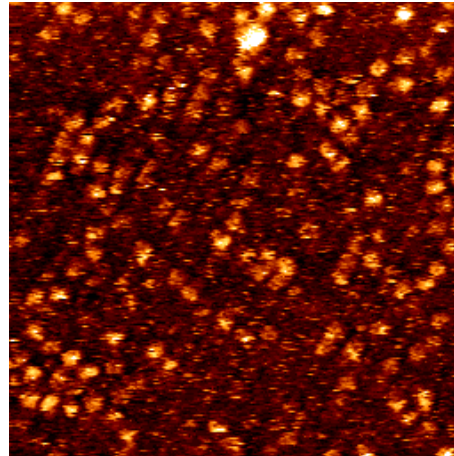
Die Exposition der mit Kupfer und Iodid modifizierten Au(111) Elektrode mit TMPyP resultiert in einer mobilen Adsorption, wie sie in Abb. 9.7 und Abb. 9.8 gezeigt wird. Diese Form der Adsorption ist die einzige, welche im Potentialbereich des gemessenen Systems auftritt. Sie ist dabei von der Korrosion des Kupfers abwärts über einen Potentialbereich von 450 mV stabil. Bei Potentialen, welche an die Wasserstoffentwicklung herangehen, konnten keine gut aufgelösten Bilder mit sichtbarer Adsorption aufgenommen werden.

Es ist deutlich sichtbar, dass die Terrassen nicht vollständig mit TMPyP bedeckt sind. Ob es sich dabei um eine partielle Monolage oder um eine Adsorption in zweiter Lage handelt ist aus den gezeigten Bildern Abb. 9.7 und Abb. 9.8 ohne weitere Auswertung nicht unterscheidbar. Lokale Domänen verschiedener Orientierung können nicht gefunden werden. Auffällig ist die Anordnung der Adsorbatteilchen in kurzen Reihen, welche zueinander in  $\sim 60^\circ$  Winkeln stehen (Abb. 9.10). Aufgrund einer Drift bei der Aufnahme der Bilder ist der Winkel etwas verzerrt. Dieser Winkel legt aber eine Orientierung der Teilchen am darunter befindlichen hexagonalen Iodid nahe (Abb. 9.12). Die Bindung an die Oberfläche ist nicht so stark, dass eine Abbildung der intramolekularen Struktur und der Pyridinium-Gruppen eines Adsorbatteilchens möglich wäre, wie sie bei der Adsorption auf den Substraten Au(111) und I/Au(111) in STM-Bildern zu sehen war (Kapitel 8.1 und

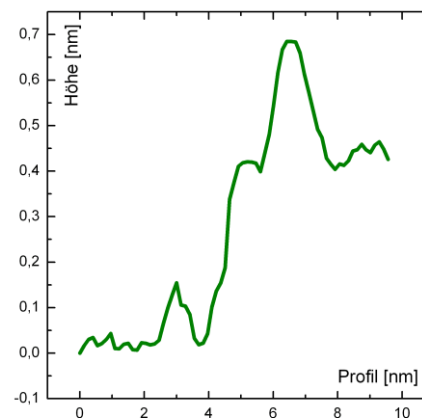
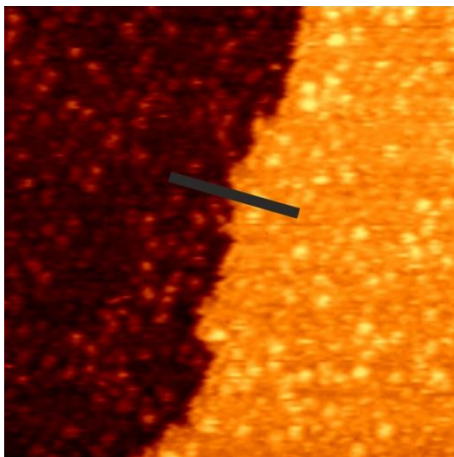
8.2). Die Größe der abgebildeten Teilchen legt aber nahe, dass TMPyP auch auf diesem Substrat flach aufliegt. Auffällig ist weiterhin, dass direkt an den Stufenkanten eine nur geringe Bedeckung mit TMPyP auf der höheren Terrasse zu finden ist. Dies ist gezeigt im Höhenprofil Abb. 9.9. Sowohl auf der unteren Terrasse als auch auf der oberen sind einzelne TMPyP Moleküle vermessen. Die Höhe der Stufenkante ist von 400 pm deutet für die Au(111)-Elektrode auf eine Doppelstufe hin (siehe die Kapitel 5.1 und 6). Die Bedeckung mit I/Cu ist folglich für beide Terrassen identisch.



**Abb. 9.7:** TMPyP auf I/Cu/Au(111),  $(53,0 \text{ nm})^2$ ,  $E = -800 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -20 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .



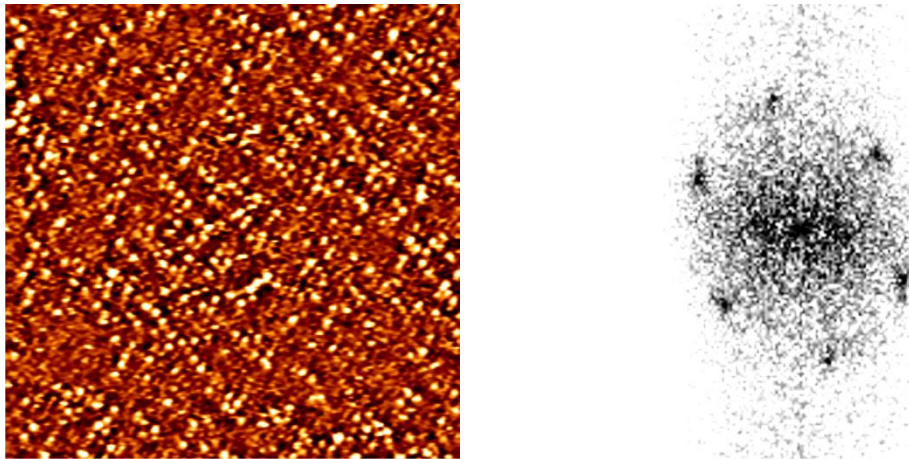
**Abb. 9.8:** TMPyP auf I/Cu/Au(111),  $(26,5 \text{ nm})^2$ ,  $E = -650 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -20 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .



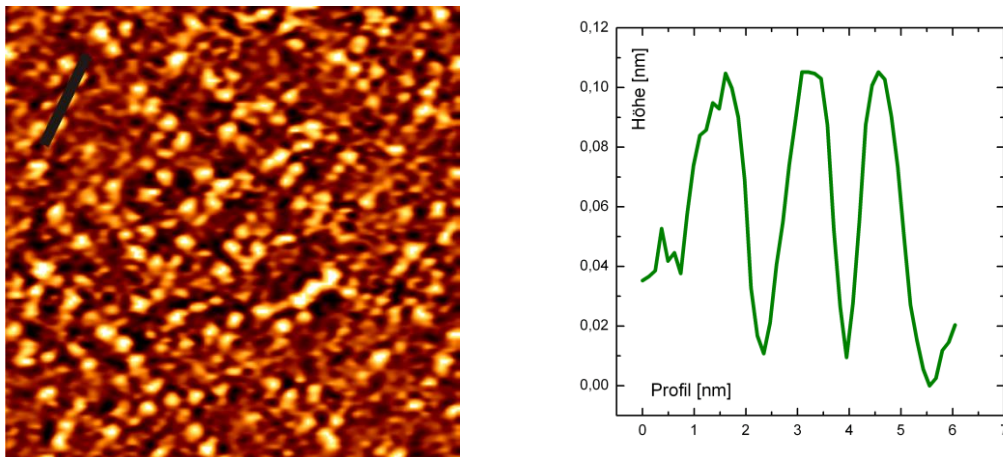
**Abb. 9.9:** Höhenprofil über eine Stufenkante, TMPyP auf I/Cu/Au(111),  $(33,8 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ . Ausschnitt von Abb. 9.7.

Weitere Messungen zeigten, dass eine Submonolage TMPyP vorliegt: Neben dem Adsorbat konnte das Substrat I/Cu/Au(111) atomar aufgelöst abgebildet werden (Abb. 9.12). Eine partielle Adsorption in zweiter Lage kann nicht beobachtet werden.

Die hexagonale Symmetrie sowohl des Substrates als auch der TMPyP-Lage zeigt sich in dem Fourier-Spektrum des STM-Bildes in Abb. 9.12 im Vergleich mit Abb. 7.23, dem Fourier-Spektrum der CuI Struktur auf Au(111). Die Ausrichtung des Adsorbats am Substrat ist in Abb. 9.12 mit atomarer Auflösung des Iodids deutlich zu erkennen. Die Moleküle ordnen sich direkt entlang der Reihen in der Iodid-Lage an. Die Adsorption ist zu schwach um die Moleküle so stark zu fixieren, dass eine bestimmte Verdrehung einzelner Moleküle relativ zum Substrat festgestellt werden könnte. Spiegeldomänen sind somit ausgeschlossen.



**Abb. 9.10:** STM-Bild und zugehöriges Power-Spektrum, TMPyP I/Cu/Au(111),  $(53,0 \text{ nm})^2$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Pt/PtI}$ ,  $U_B = -5 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .

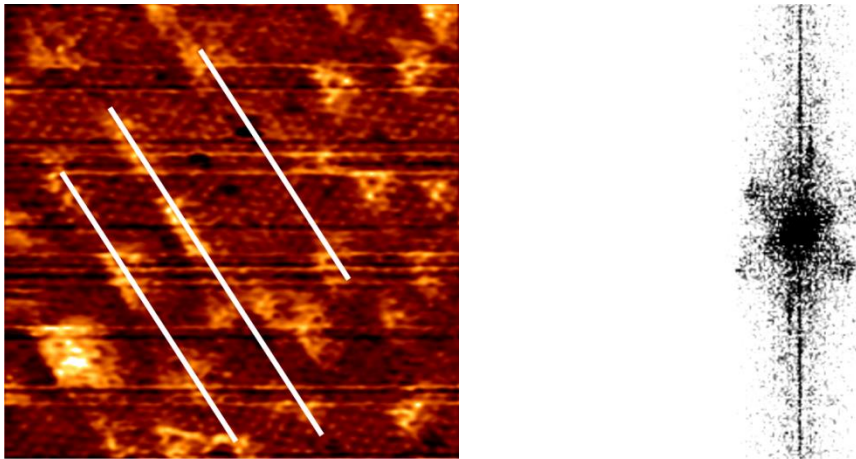


**Abb. 9.11:** Höhenprofile entlang von Molekülreihen, TMPyP auf einer Kupfermonolage auf Au(111),  $(32,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -600 \text{ mV vs. Pt/PtO}$ ,  $U_B = -200 \text{ mV}$ ,  $I_T = 1 \text{ nA}$ .

Für die Adsorbatteilchen konnten Abstände von 1,42 nm und 1,57 nm in Höhenprofilen gemessen werden (Abb. 9.11). Der Abstand zwischen on-top Positionen im CuI Moire beträgt ebenfalls 1,58 nm (Abb. 7.20). Diese Positionen sind in den rastertunnelmikroskopischen Bildern hell, was eine relativ hohe Elektronendichte anzeigt oder eine



höhere Position. Eine Bevorzugung dieser Stellen durch das Kation TMPyP ist elektrostatisch erklärbar. Den gemessenen Daten nach scheint sich bei diesem anorganischen Substrat das TMPyP an der Iodid-Überstruktur auf dem Substrate zu orientieren.

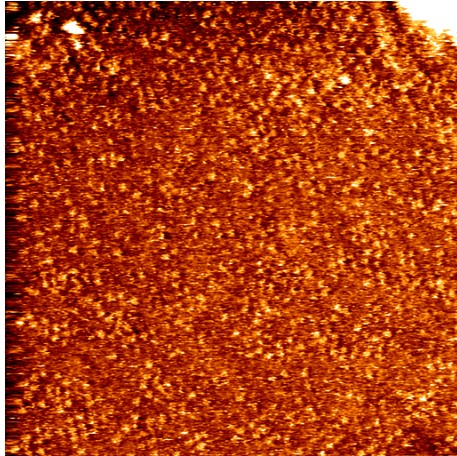


**Abb. 9.12:** STM-Bild und zugehöriges Power Spektrum, TMPyP auf koadsorbiertem Kupfer und Iodid auf Au(111), atomare Auflösung,  $(13,4 \text{ nm})^2$ ,  $E = -697 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI,  $U_B = -10 \text{ mV}$ ,  $I_T = 5 \text{ nA}$ .

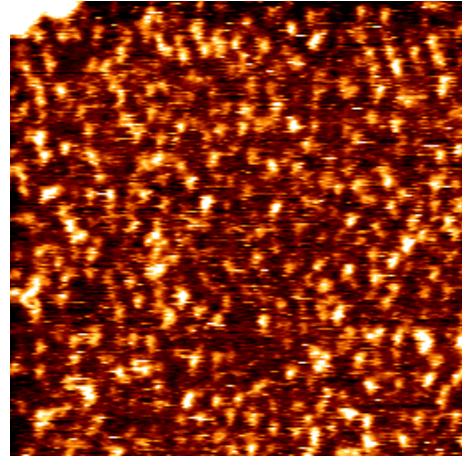
Mit dem Ziel, eine vollständige Monolage aufzubringen, wurden Versuche mit höheren Konzentrationen von TMPyP in der Lösung durchgeführt. Deren Resultate sind in Abb. 9.13 gezeigt. Auch bei einer Erhöhung um den Faktor hundert blieb der Bedeckungsgrad nahezu unverändert. Die maximale Bedeckung der Oberfläche mit TMPyP ist bereits bei niedrigen Konzentrationen erreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass TMPyP stärker auf I/Cu/Au(111) adsorbiert als auf einer Iodid-freien Monolage Kupfer auf Gold, aber nicht so stark wie auf Gold, Iodid auf Gold oder Iodid auf Kupfer. Die Orientierung der Moleküle am Moiré der Koadsorptionslage ist einmalig unter den verwendeten Substraten, und ist mit der erhöhten elektrostatischen Anziehung des Kations TMPyP an einer elektronenreicheren Position zu erklären.

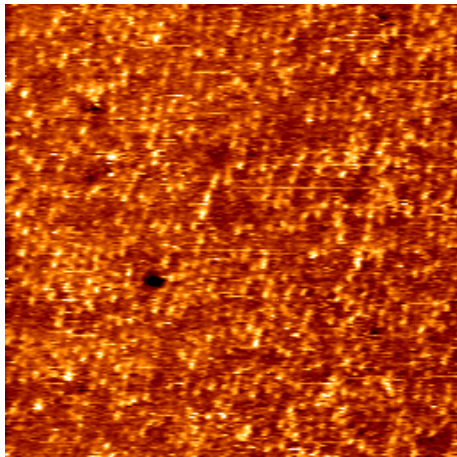
Die Bindungssituationen von Gold, Kupfer, Iodid und TMPyP werden im folgenden Kapitel mittels S-XPS geklärt werden. Das Adsorptionsverhalten von TMPyP auf I/Cu/Au(111) zeigt wenig Ähnlichkeit zu dem für Iodid auf der Cu(111)-Elektrode. Ob dies auf 2D-CuI auf Gold hindeutet oder ob das Adsorptionsverhalten hauptsächlich von der Wechselwirkung des Adsorbates TMPyP mit der Korrugation der Moiré-Struktur abhängt kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Eine schwächere Bindung an die wellige Oberfläche einer Moiré-Struktur ist ebensowenig auszuschließen wie ein 2D-CuI Film.



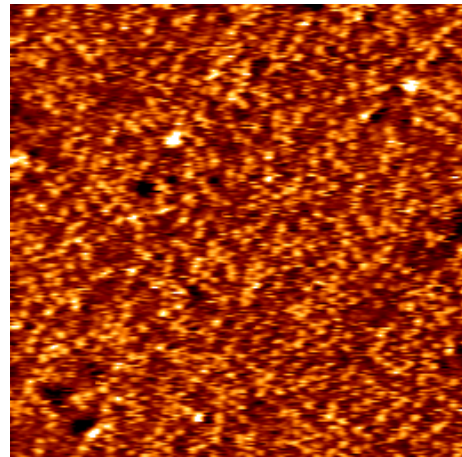
a) 0,01 mM,  $(54,2 \text{ nm})^2$ ,  $U_B = -20 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 5 \text{ nA}$ .



b) 0,1 mM  $(54,4 \text{ nm})^2$ ,  $U_B = 100 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 5 \text{ nA}$ .



c) 0,5 mM,  $(54,5 \text{ nm})^2$ ,  $U_B = 2 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 0,5 \text{ nA}$ .

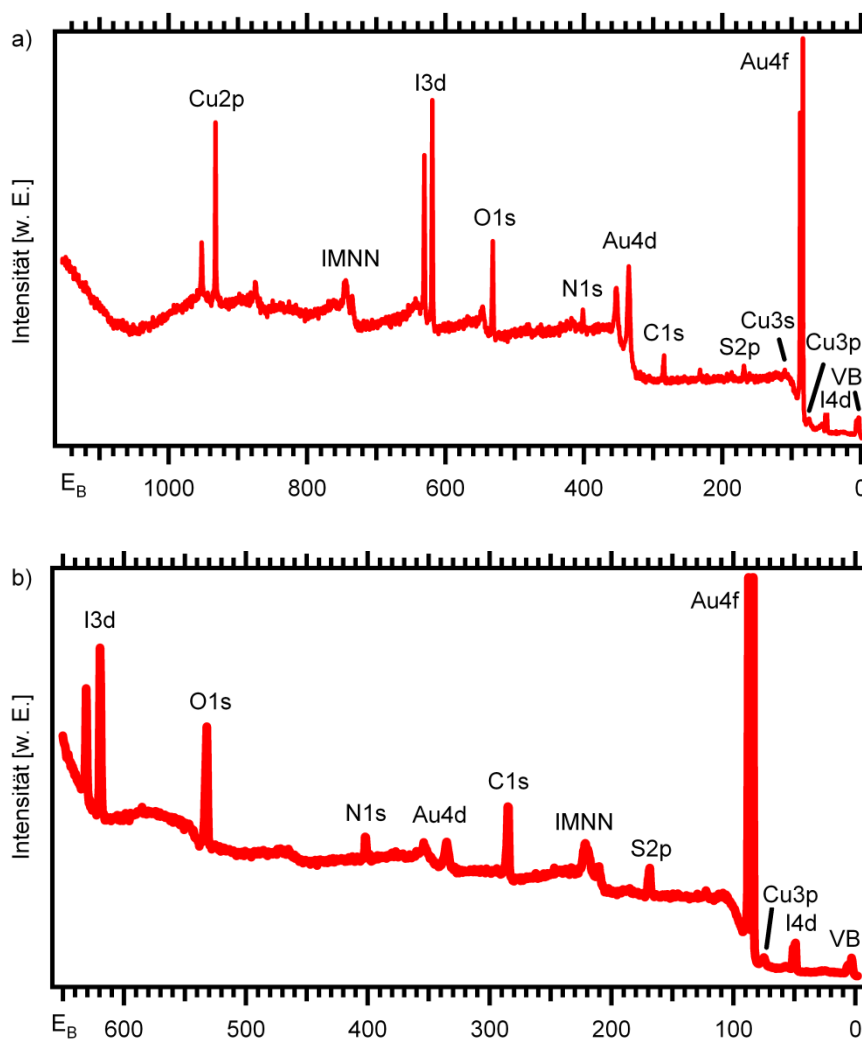


d) 1,0 mM,  $(54,5 \text{ nm})^2$ ,  $U_B = 99 \text{ mV}$ ,  
 $I_T = 0,5 \text{ nA}$ .

**Abb. 9.13:** Versuche mit steigender Konzentration, TMPyP auf einer Kupfermonolage auf Au(111), a)  $E = -600 \text{ mV}$  vs. Pt/PtI, b) –d)  $E = -697 \text{ mV}$  vs. Pt/Pt.

### 9.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Präparation der Elektrodenoberfläche erfolgte wieder analog zu der im EC-STM unter Schutzgas in einer elektrochemischen Zelle, mit anschließender Emersion der Elektrode bei  $-700$  mV vs. Pt/PtI aus dem Elektrolyten und Überführung in die UHV-Kammer. Die gezeigten Spektren sind fast identisch mit denen des anorganischen Substrates (Kapitel 7.2), mit allen bereits vermessenen Signalen der Elemente Gold, Kupfer und Iod. Mit der Zugabe des organischen Adsorbates TMPyP erscheinen darüber hinaus zusätzliche Signale im XP-Spektrum für Stickstoff und Schwefel (N1s und S2p).



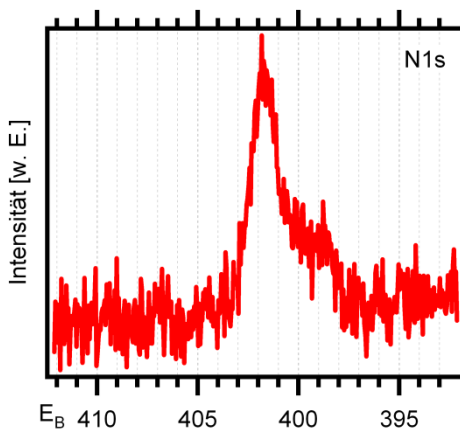
**Abb. 9.14:** S-XPS Übersichts-Spektren für TMPyP auf I/Cu/Au(111) aus  $5$  mM  $H_2SO_4$  +  $1$  mM KI +  $0,01$  mM TMPyP,  $E_{Emersion} = -700$  mV vs. Pt/PtI, bei Anregungsenergien von a)  $h\nu = 1253$  eV, b)  $h\nu = 730$  eV.

Die N1s-Emissionen (Abb. 9.15) können dem nicht komplexierten Porphyrinkern ( $399,0$  eV) und den Pyridyl-N-Atomen ( $401,7$  eV) zugeordnet werden [Lit. 125]. Die N1s-Signale der Stickstoffatome im Porphyrinkern sind zu höheren Bindungsenergien

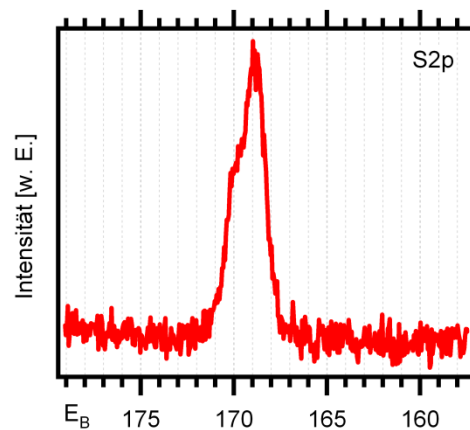
verschoben, wenn sie in einer Säure-/Basereaktion protoniert werden. Dies erklärt das höhere Signal bei 401,7 eV gegenüber dem bei 399,0 eV.

Die Adsorption von Sulfat zusammen mit einer schwach adsorbierten Phase von TMPyP wurde bereits in Kapitel 8 diskutiert. Das Auftreten der S2p-Emission (Abb. 9.16) ist damit entweder ein Zeichen für die Abwesenheit einer vollen Monolage des organischen Moleküls oder für die Koadsorption von Sulfat mit TMPyP. Letzteres kann bei einer Konkurrenz des Sulfats mit koadsorbiertem Iodid ausgeschlossen werden. Die Bindung zu Iodid ist stärker, wie in Kapitel 8.2.2 an dem Substrat I/Au(111) gezeigt wurde. Die Daten deuten also auf eine Bedeckung mit TMPyP unter einer Monolage hin.

Das Schwefelsignal ist aufgespalten. Die Signalspitze bei 169,8 eV ist Sulfat zuzuordnen, weitere Emissionen sind nicht zu finden. Die aus Abb. 9.16 ermittelte Halbwertsbreite der S2p-Emission beträgt für das System I/Cu/Au(111)  $\text{FWHM}_{\text{ICuAu}}(\text{S2p}) = 2,0 \text{ eV}$ . Für Abb. 6.6 ergibt sich hingegen ein Wert  $\text{FWHM}_{\text{Au}}(\text{S2p}) = 2,4 \text{ eV}$  für die Goldelektrode in Schwefelsäure. Eine Überlappung mit einer Sulfit zuzuordnenden Emission liegt für das in Abb. 9.16 gezeigte Signal folglich höchstwahrscheinlich nicht vor. Somit sind hier im Gegensatz zur Goldoberfläche weder ein Sulfit- noch ein Sulfid-Signal bei 160,2 eV vorhanden. Die oberste anorganische Schicht aus Iodid passiviert die Oberfläche gegen die Bindung mit Schwefel zum Sulfid, ein Kupfersulfid oder Goldsulfid wird nicht gebildet, obwohl die Bindung zwischen Münzmetallen und Sulfidionen sehr stark ist. [Lit. 74].



**Abb. 9.15:** S-XPS N1s Emission von TMPyP auf der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat,  $h\nu = 730 \text{ eV}$ .

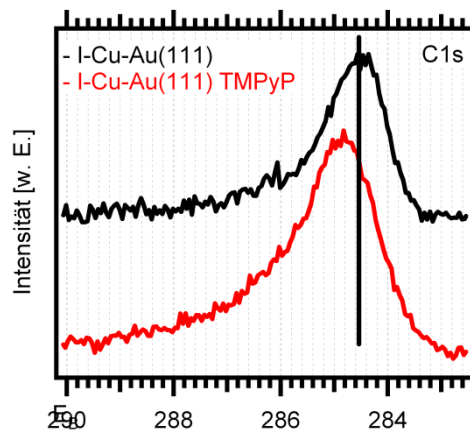


**Abb. 9.16:** S-XPS S2p der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat,  $h\nu = 730 \text{ eV}$ .

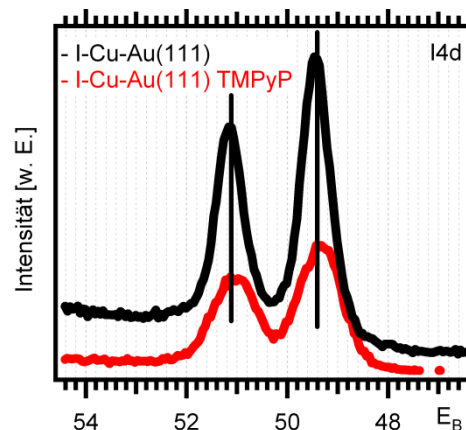
Das C1s Kohlenstoffsignal ist in Abb. 9.17 zu sehen. Die Intensitäten der C1s und N1s Signale stehen im Verhältnis von 3:1. Unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte von 0,10 für Kohlenstoff und 0,18 für Stickstoff ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis ein Atomverhältnis von  $\text{C} : \text{N} = 5,5 : 1$  [Lit. 126], welches mit dem in  $\text{H}_{38}\text{C}_{44}\text{N}_8$  (TMPyP) gut übereinstimmt. C-haltige Verunreinigungen können dem zufolge keine große Rolle

spielen. Eine mögliche Erklärung dieser Daten ist eine Abschirmung der Verunreinigungen von der Elektrode durch die drei verschiedenen Lagen von Adsorbaten.

Tatsächlich sind auch die Emissionen von Kupfer und Gold mit TMPyP im Elektrolyten geringer als ohne. Die Intensität der I4d-Emission ist um einen Faktor von  $\sim 0,5$  reduziert (Abb. 9.18). Für die Au4f-Emissionen (entnommen aus Abb. 9.14, Detailspektren nicht gezeigt) ist es ein Faktor von  $\sim 0,25$ , verglichen mit den Intensitäten aus Kapitel 7.2.2. Durch die Bedeckung mit dem Molekül werden die darunter liegenden Schichten abgeschirmt.

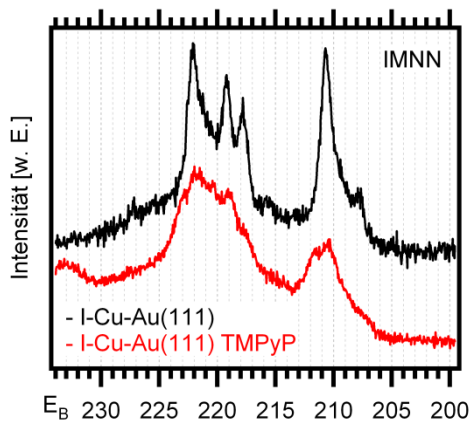


**Abb. 9.17:** S-XPS C1s Emissionen von der Koadsorptionschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat mit und ohne TMPyP im Elektrolyten,  $h\nu = 730$  eV.

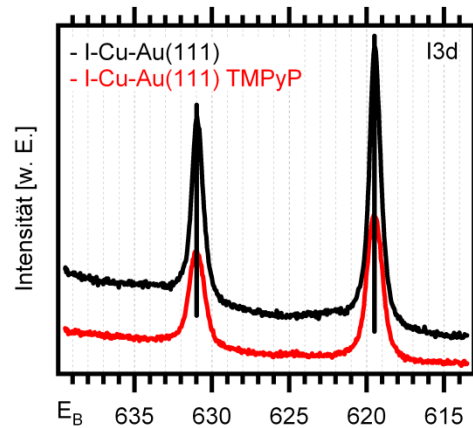


**Abb. 9.18:** S-XPS I4d der Koadsorptionschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat mit und ohne adsorbiertes TMPyP,  $h\nu = 730$  eV.

Die Bindungsverhältnisse des Iodids verändern sich deutlich durch die Gegenwart des organischen Moleküls. Während die weniger oberflächensensitiven I3d-Emissionen mit und ohne TMPyP in den Bindungsenergien übereinstimmen sind sowohl das IMNN-Auger als auch die I4d-Emission deutlich unterschiedlich. Die IMNN-Auger-Emission hat nicht mehr die für die Adsorption von Iodid typische Form. Die I3d-Emission ist um 0,13 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Das IMNN Auger-Signal ähnelt in seiner Form mehr dem der 2D-CuI Phase auf einer Cu(111) Elektrode, für die aber eine höhere Bindungsenergie der I4d-Emission bekannt ist. Eine bessere Erklärung für diese gefundenen Ergebnisse ist ein Einfluss der adsorbierten TMPyP Teilchen auf das Substrat. Durch die Anlagerung des Kations wird weniger Elektronendichte vom adsorbierten Iodid zum Kupfer abgegeben, was die schwächere Bindung der I4d-Elektronen zur Folge hat. Dieses Signal ist im Vergleich zu dem des TMPyP-unbedeckten anorganischen Substrates breiter. Für einen starken Einfluss des Adsorbates ergeben sich zwei Iodid-Spezies mit sehr ähnlichen Bindungsenergien, welche überlagern.



**Abb. 9.19:** IMNN Emissionen der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat mit und ohne adsorbiertes TMPyP,  $h\nu = 730$  eV.



**Abb. 9.20:** S-XPS I3d der Koadsorptionsschicht von Kupfer und Iodid auf dem Au(111) Substrat mit und ohne TMPyP im Elektrolyten,  $h\nu = 730$  eV.

Abb. 7.27 belegt zwar die Aufspaltung der I4d-Emission bei 2D-CuI, diese ist aber viel deutlicher ein Dublett als für die I4d-Emission des Systems TMPyP/I/Cu/Au(111) in Abb. 9.18 zu sehen ist. Ein Einfluss des TMPyPs auf die chemische Umgebung des Iodids könnte weiterhin in der Auger-Emission zu der gemessenen Veränderung führen. Das Vorliegen einer 2D-CuI Spezies kann aber auch mit den S-XPS Daten und den gemessenen Auger-Emissionen nicht ausgeschlossen werden. Ausgehend von der Form des IMNN Augers ist es sogar die plausibelste Erklärung, und kann somit nicht als Modell ausgeschlossen werden.

### 9.3 Zusammenfassung: TMPyP auf Kupfer-Gold-Systemen

Die Adsorption von TMPyP an bimetallicen Substraten (mit und ohne Iodid) ist zusammenfassend gesagt weniger stark als die an modifizierten Goldoberflächen.

Die Adsorption von TMPyP auf Kupfermonolagen im System Cu/Au(111) ist schwach, ungeordnet und ergibt keine vollständige Bedeckung der Oberfläche. Eine Orientierung der Adsorption am Substrat Cu/Au(111) war mangels einer Selbstorganisation von TMPyP nicht feststellbar.

Das anorganische Substrat I/Cu/Au(111) führt ebenfalls zu einer schwächeren Adsorption von TMPyP als auf I/Cu(111) oder I/Au(111). Auch in diesem System ergibt sich keine vollständige Bedeckung mit TMPyP. Die Wechselwirkung von Molekül mit der oberen Lage Iodid ist aber so stark, dass mit dem Moiré-Muster bevorzugte Stellen der Adsorption bestehen, welche zu einer schwachen Anordnung der Moleküle führt.

Die Verwendung von bimetallic Systemen als Substrate ist allerdings noch nicht stark erforscht worden. Die Variation der verwendeten Metalle, Anionen und Moleküle liefert hier ein weites Feld für weitere Experimente.





## **Teil IV: Zusammenfassung, Vergleich und Ausblick**



## 10 Vergleich und Ausblick

In dieser Arbeit wurden in einem ersten Teil verschiedene anorganische Substrate präpariert, analysiert und charakterisiert. Die Oberfläche einer Au(111)-Elektrode wurde in 5 mM Schwefelsäure mit Sulfat, Iodid, Kupfer oder einer Koadsorption von Kupfer mit Sulfat oder Iodid modifiziert. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde auf diese Sustratoberflächen ein organisches Molekül, TMPyP, aufgebracht, um dessen Adsorptionsverhalten zu untersuchen. Hierbei interessieren zum einen die mögliche Selbstorganisation der Moleküle auf den Oberflächen und die Einflüsse von Konzentrationsänderungen und Potentialänderungen auf diese Selbstorganisation. Zum anderen dient das Molekül als Sonde für die Eigenschaften und Einflüsse des Substrates. Durch die Charakterisierung der vom Molekül gebildeten organischen Schichten sollen Templateffekte gefunden und analysiert werden. Für alle diese Untersuchungen wurde ein in der eigenen Gruppe entwickeltes elektrochemisches Rastertunnelmikroskop verwendet. Dieser Aufbau erlaubt die elektrochemische Präparation der gemessenen Systeme unter einer Schutzgasatmosphäre mit der Möglichkeit von Elektrolytwechseln ohne ein Verlassen der Schutzgasatmosphäre. Das verwendete Gerät erlaubt die gleichzeitige Charakterisierung durch Zyklische Voltammogramme und die strukturelle Charakterisierung durch Rastertunnelmikroskopie.

Die vorliegende Arbeit baut auf vorhergehenden Arbeiten unseres Arbeitskreises auf. Sie ist die Zusammenführung von Arbeiten zur Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Gold mit Experimenten zur Selbstorganisation von Molekülen auf modifizierten Kupferelektroden.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Au(111)-Elektrode in Kontakt mit Anionen wurden schwefelsaure Lösungen verwendet (5 oder 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Bei Experimenten mit Iodid wurde dieses als Kaliumiodid dem schwefelsauren Elektrolyten zugegeben (5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM KI).

Monolagen und Submonolagen von Kupfer auf der Au(111)-Elektrode wurden mittels der Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus schwefelsauren Elektrolyten mit Kupfersulfat präpariert (5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mM  $\text{CuSO}_4$ ). Diese aus früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises gut bekannte Methode erlaubt die Herstellung von Kupferlagen mit genau definierten Bedeckungsgraden von  $\theta = 1$  oder  $\theta = \frac{2}{3}$ . Diese Kupferlagen sind pseudomorph zum Substrat Gold, und haben damit größere Kupfer-Kupfer-Abstände als die Atome in Kupferkristallen.

Für die weiteren Experimente mit diesen Kupferlagen auf Au(111)-Oberflächen wurde als erster Schritt der Elektrolytwechsel zu reiner Schwefelsäure durchgeführt. Hierbei wurde die Veränderung des Potentials der Referenzelektrode durch einen Potentialvorschub ausgeglichen. Dies verhindert die Abscheidung von zusätzlichen Kupferatomen bei Experimenten unterhalb des Nernst-Potentials von Kupfer. Weiterhin wird durch diesen Arbeitsschritt bei Elektrolytwechseln zu Iodid und/oder TMPyP enthaltenden Lösungen eine Wechselwirkung mit gelöstem Kupfer vermieden. Bei Arbeiten mit dem Molekül hätte dies zum Beispiel zur Komplexierung der Kupferkationen durch TMPyP führen

können, mit einer unbestimmten Menge des Komplexes im Elektrolyten bei Experimenten mit TMPyP.

Bei der Untersuchung der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf der Au(111)-Elektrodenoberfläche wurde eine Kupfermonolage in schwefelsaurer Lösung durch den Wechsel des Elektrolyten mit Iodid in Kontakt gebracht (5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI).

Für alle Experimente mit dem wasserlöslichen Molekül TMPyP wurde zuerst das anorganische Substrat in einem Elektrolyten ohne TMPyP präpariert. Durch einen Elektrolytwechsel zu einer TMPyP enthaltenden Lösung wurden dann unter elektrochemischer Kontrolle die Adsorbatlagen des Moleküls aufgebracht. Bei Substraten mit Iodid wurde der Elektrolyt mit gelöstem Kaliumiodid als Grundelektrolyt verwendet und TMPyP als Tosylat in diesem gelöst (5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI + [0,5-0,001] mM TMPyP(Tos)<sub>4</sub>). Bei Substraten ohne Iodid wurde entsprechend die Schwefelsäure als Grundelektrolyt verwendet (5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + [1,0-0,001] mM TMPyP(Tos)<sub>4</sub>).

### 10.1 Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>

In allen verwendeten Elektrolyten ohne stark adsorbierende Anionen konnten mittels zyklischer Voltammetrie Stromwellen beobachtet werden, welche über das Rastertunnelmikroskop der Ausbildung/Rückbildung der Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zugeordnet werden konnten. In schwefelsaurer Lösung finden diese Prozesse bei -150 bis 100 mV vs. Pt/PtO gleichzeitig mit dem Vorhandensein einer ungeordnet adsorbierten Schicht von Sulfat auf der Goldelektrode statt. In Perchlorsäure findet keine Adsorption des Perchlorat-Anions statt. Es ist anhand der Formen der Stromwellen, die bei -280 mV vs. Pt/PtO beginnen, feststellbar, dass die Ausbildung der Rekonstruktion in kathodischer Richtung langsamer verläuft als ihre Aufhebung in anodischer Richtung.

In den bei BESSY II aufgenommenen S-XPS-Messreihen konnte ein Unterschied der Bindungsenergie für die oberste Atomlage der Au(111)-Oberfläche zu den Atomen im Rumpf festgestellt werden.

Des Weiteren wurde nach der Emersion aus Schwefelsäure über die S2p-Spektren Sulfat auf der Metalloberfläche nachgewiesen. Dieses ist durch Strahlenschäden teilweise zu Sulfid und Sufid zersetzt worden.

Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie von in Schwefelsäure präparierten Goldelektroden weisen Ähnlichkeiten zu denen der vorhergehenden Messungen mit Cu(111)-Oberflächen [Lit. 3] [Lit. 4] auf. Die Unterschiede liegen jedoch in der angenommenen Herringbone-Rekonstruktion und den stärkeren Strahlenschäden am Sulfat auf der Oberfläche. Die Ursache dieser stärkeren „trockenen Reduktion“ liegt in der, verglichen zu Kupfer, höheren Anzahl an Sekundärelektronen bei der Verwendung von Gold.

## 10.2 I/Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI

Für die Adsorbatschicht von Iodid kann eine potentialabhängige Umwandlung zwischen einer uniaxial inkommensurablen, das heißt innenzentriert rechteckigen, und einer rotiert hexagonalen Phasen beobachtet werden. Die Phasenumwandlung kann mittels charakteristischer Stromwellen im CV verfolgt werden. Beide Phasen von Iodid auf Au(111) weisen eine im EC-STM über Moiré-Muster erkennbare Elektrokompression auf.

Die innenzentriert rechteckige Phase wurde als Substrat für die Adsorption von TMPyP genau untersucht und mathematisch beschrieben. Bei der Untersuchung mittels EC-STM wurde dabei eine Abweichung von der aus der Literatur bekannten Struktur an Stufenkanten gefunden, welche zu einer Verzerrung des Moiré-Musters führt. Der Grund für diese Abweichung ist die geometrische Relaxation der Iodid-Schicht an den Stufenkanten. Diese neuen Erkenntnisse widerlegen nicht die aus der Literatur bekannte Struktur, welche ab einem Abstand von  $\sim 10$  nm von den Stufenkanten die stabile Form der Adsorption von Iodid auf Au(111) ist. Es handelt sich bei der Verzerrung um einen lokalen Effekt, welcher nur mit einer lokal fein auflösenden Methode wie dem Rastertunnelmikroskop gefunden werden konnte.

Beide Phasen der Adsorption von Iodid auf der Au(111)-Oberfläche wurden im Vakuum mit S-XPS untersucht. Die Iodid-Emissionen der rotiert-hexagonalen Phase sind intensiver als die der rechteckig-innenzentrierten Phase, was den höheren Bedeckungsgrad der ersten Phase widerspiegelt. Abgesehen von den unterschiedlichen Intensitäten gibt es im Rahmen der Messgenauigkeit keine weiteren beobachtbaren Unterschiede der Iodid-Emissionen der beiden Phasen. Die Bindungssituation ist folglich für beide mit S-XPS nicht unterscheidbar.

Weiterhin kann im Vergleich mit den S-XPS Daten der Adsorption von Iodid auf Cu(111) festgestellt werden, dass eine starke Ähnlichkeit zwischen den Spektren der spezifischen Adsorption von Iodid auf Kupfer und der Adsorption auf Gold besteht. Die Bindungsenergien der I3d und I4d Iodid-Emissionen sind bei der Adsorption auf Kupfer um  $\sim 1$  eV größer als bei Gold.

## 10.3 Kupfer UPD auf Gold

Wie bereits oben geschildert wurde mit einem in unserem Arbeitskreis etablierten Verfahren Monolagen und Submonolagen von Kupfer auf die Goldelektroden aufgebracht. Bei einem Wechsel zu reiner Schwefelsäure unter Potentialkontrolle bleiben diese stabil. Die gemessenen zyklischen Voltammogramme der Unterpotentialabscheidung von Kupfer stehen in guter Übereinstimmung zur Literatur. Die Stromwellen der Abscheidungsreaktionen werden dabei durch die Koadsorption von Sulfat mitbestimmt, was in Ladungsmengen resultiert, die nicht den abgeschiedenen Kupferatomen entsprechen.

Durch die Verwendung einer schwefelsauren Lösung und die Koadsorption von Sulfat in der  $\frac{2}{3}$  Monolage ergibt sich ein System mit komplexen Details bei der Untersuchung mit S-XPS. Die Intensitätsverhältnisse der Kupferemissionen geben das zu erwartende Verhältnis von  $1 : \frac{2}{3}$  zwischen der Monolage und Submonolage wieder. Die für die emittier-

ten Elektronen erhaltenen Bindungsenergien in den S-XPS Messungen von Monolagen und Submonolagen können nur über eine Berücksichtigung der Koadsorption von Sulfat und durch Relaxationseffekte erklärt werden.

Die Abscheidung von Kupfer in zweiter Lage auf der Au(111)-Oberfläche führt zu Inseln mit einem Moiré-Muster. Dieses ist nicht das von Cu(111)-Elektroden in Schwefelsäure bekannte Muster. Ausgehend von einer pseudomorphen ersten Lage Kupfer kann das gefundene Moiré sowohl mit einer verdrehten zweiten Lage mit Cu-Rumpf-Abständen erklärt werden als auch mit einer verdrehten zweiten Lage die durch Sulfat um 6 % aufgeweitet ist. Beide Modelle sind hypothetisch. Zur genauen Aufklärung der Adsorption von Kupfer in zweiter Lage auf Goldoberflächen sind Messungen nötig, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Vielversprechend wäre nach Emersion eine Messung mit der Methode LEED.

#### 10.4 I/Cu/Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI

Um eine Abscheidung von Kupfer-Multilagen zu vermeiden - und um einen möglichst großen stabilen Potentialbereich zu erhalten - wurde eine Monolage Kupfer präpariert und mit Iodid enthaltender Schwefelsäure in Kontakt gebracht. Diese Präparation lieferte eine andere Struktur als die aus der Literatur bekannte (3 × 3)-Struktur. Ausgehend von der bekannten Struktur kann mit den gemessenen Daten das Modell eines um 4,8° gedrehten I/Cu-Filmes auf der Au(111)-Elektrode aufgestellt werden.

Die Auswertung der IMNN-Auger Emission und der I3d- und I4d-XPS-Emissionen zeigen eine große Übereinstimmung mit den Spektren der spezifischen Adsorption auf der Cu(111)-Elektrode. Das Vorhandensein eines 2D- oder 3D-CuI-Filmes erscheint ausgehend von den durchgeführten PES-Experimenten als unwahrscheinlich, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für eine abschließende Erklärung der Koadsorption von Kupfer und Iodid auf Gold sind weitere Messungen mit UHV-Methoden wie LEED und SXRD von Nöten.

#### 10.5 TMPyP auf Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die Adsorption von TMPyP auf der freien Au(111)-Elektrode war für nasschemische Systeme bisher nicht bekannt. Frühere Untersuchungen [Lit. 107]-[Lit. 109] fanden nicht bei den Potentialen statt, bei welchen in dieser Arbeit die Adsorption von TMPyP erreicht wurde.

Ähnlich zu der Adsorption von Porphyrinen im UHV blieb die Rekonstruktion der Anionen-freien Au(111)-Oberfläche unterhalb der TMPyP-Lage erhalten. Eine Orientierung des Adsorbates am Substrat war mit der Bildung von zueinander verdrehten Domänen (mit sich wiederholenden Winkeln) deutlich zu erkennen. Über die sichtbare Herringbone-Rekonstruktion konnte ein Modell der Adsorption mit Berücksichtigung des Substrates entwickelt werden. Diese Struktur P<sub>Au</sub> des TMPyPs auf der freien Au(111)-Elektrode ist die einzige gefundene Phase der Adsorption des Moleküls, obwohl den zyklischen

Voltammogrammen eine Adsorption von Sulfat *nach* der Adsorption von TMPyP entnommen werden kann.

Messungen mit S-XPS wurden für dieses System nicht durchgeführt. Zusammen mit LEED-Daten erscheinen solche Messungen aber als vielversprechend, um das Vorhandensein der Herringbone-Rekonstruktion unter dem Molekül nachzuweisen.

Ähnliche Messungen auf Kupfer erfordern für die geordnete Adsorption von TMPyP die Anwesenheit einer geordneten Sulfat-Schicht auf der Cu(111)-Elektrode. Eine Adsorption von TMPyP auf der freien Kupferoberfläche findet nur schwach und ungeordnet statt.

## 10.6 TMPyP auf I/Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit TMPyP auf dem Substrat I/Au(111) verwenden für dieses System Arbeitselektrolyte mit gelöstem Iodid. Dies ermöglicht die Elektrokompression der Iodid-Schicht auf Gold.

Auf der mit Iodid modifizierten Au(111) Oberfläche weist TMPyP zwei stabile Phasen P<sub>IAuI</sub>, P<sub>IAuII</sub> und eine metastabile Phase P<sub>IAuIII</sub> auf. Im zyklischen Voltammogramm kann die Oxidation/Reduktion des organischen Moleküls bei -320/-400 mV vs. Pt/PtI an charakteristischen Stromwellen identifiziert werden. P<sub>IAuI</sub> ist die Struktur des reduzierten TMPyPs, die Phase P<sub>IAuII</sub> ist die Struktur des oxidierten TMPyPs, und P<sub>IAuIII</sub> ist eine metastabile Phase, die bei der Phasenumwandlung von P<sub>IAuI</sub> zu P<sub>IAuII</sub> bei der Oxidation des Moleküls auftritt.

Die stabile, näherungsweise quadratische Phase P<sub>IAuI</sub> (bei Potentialen unterhalb des Reduktionspeaks) hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}_I| = 1,47$  nm und  $|\vec{b}_I| = 1,55$  nm und Winkel von 86° und 94°.

Die stabile schiefwinklige Phase P<sub>IAuII</sub> (bei Potentialen oberhalb des Redoxpeaks) hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}_{II}| = 1,73$  nm und  $|\vec{b}_{II}| = 7,99$  nm und Winkel von 118° und 66°.

Die metastabile Phase P<sub>IAuIII</sub> hat in der Einheitszelle Vektorlängen von  $|\vec{a}_{III}| = 1,86$  nm und  $|\vec{b}_{III}| = 1,57$  nm und Winkel von 108° und 71°.

Zum Vergleich: Für die mit Iodid bedeckte Cu(111) Elektrode wurde von Nguyen Thi Minh Hai [Lit. 4] spezifische Adsorption in einer selbstorganisierten Monolage gefunden. Das Kupfersystem zeigt zwei verschiedene Strukturen des Moleküls abhängig vom elektrochemischen Potential, gezeigt in Abb. 8.40. Bei niedrigen Potentialen unter -400 mV ist eine rechteckig-innenzentrierte Phase zu finden, welche sich bei einem Potentialwechsel von -400 mV zu -300 mV vs. Ag/AgI zu einer rechteckig-primitiven Phase umwandelt.

Sowohl die stabile Phase P<sub>IAuII</sub> als auch die nicht stabile Phase P<sub>IAuIII</sub> von TMPyP auf I/Au(111) weichen stark von der rechteckig-innenzentrierten Phase auf I/Cu(111) ab, welche mit Vektorlängen von  $|\vec{a}_{ICu}| = 1,54$  nm und  $|\vec{b}_{ICu}| = 3,10$  nm eine deutlich kleinere Einheitszelle hat.

Die Ergebnisse der S-XPS-Messungen bei BESSY II legen mit zusätzlichen Iodid-Emissionen eine Koadsorption von Iodid mit TMPyP auf dem Substrat I/Au(111) nahe. Die EC-STM-Bilder können keine sichere Antwort geben, ob eine solche Koadsorption vorliegt.

Die Spektren zeigen, dass die Bindung zwischen der Metallelektrode und dem adsorbierten Halogenid von der TMPyP-Schicht nur sehr schwach beeinflusst wird. Eine Veränderung der IMNN-, I3d- oder I4d-Signale liegt im Vergleich der TMPyP/I/Au(111)-Spektren untereinander und mit I/Au(111)-Spektren nicht vor.

### 10.7 TMPyP auf Cu/Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die Adsorption von TMPyP auf Kupfermonolagen im System Cu/Au(111) ist schwach, ungeordnet und ergibt keine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit *einer* Struktur P<sub>CuAu</sub>. Eine Orientierung der TMPyP-Adsorption am Substrat Cu/Au(111) war nicht feststellbar. TMPyP auf Cu/Au(111) ist sehr mobil. Eine geordnete Adsorption von Sulfat wie auf der Cu(111)-Elektrode fand nicht statt.

Es wurden keine Messungen mit S-XPS für dieses System durchgeführt.

Die Cu/Au(111) Oberfläche verhält sich mit ihrer pseudomorphen Monolage Kupfer für die Adsorption von TMPyP ähnlicher zu der Cu(111)-Elektrode als zu der Goldoberfläche (für die eine geordnete Adsorption von TMPyP beobachtet werden konnte).

### 10.8 TMPyP auf I/Cu/Au(111) in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM KI

Für das anorganische Substrat I/Cu/Au(111) ergibt sich keine vollständige Bedeckung des Substrates mit einer Phase P<sub>ICuAu</sub> von TMPyP. Die Wechselwirkung von Molekül mit der oberen Lage Iodid ist aber so stark, dass mit dem Moiré-Muster bevorzugte Stellen der Adsorption bestehen. Eine Erhöhung der TMPyP-Konzentration um den Faktor 100 konnte keinen höheren Bedeckungsgrad erreichen. Es sind demzufolge auch bei den niedrigeren Konzentrationen bereits alle möglichen Adsorptionsplätze bedeckt.

Das Substrat I/Cu/Au(111) ähnelt in der Wechselwirkung mit adsorbiertem TMPyP weder der mit Iodid modifizierten Goldoberfläche noch der modifizierten Kupferoberfläche, welche beide geordnete Adsorption von TMPyP ermöglichen.

In den Spektren der S-XPS-Messungen treten deutliche Unterschiede für das IMNN-Auger- und das I4d-Signal des Substrates I/Cu/Au(111) mit und ohne TMPyP im Elektrolyten auf. Die Bindungsverhältnisse des Iodids werden durch das organische Molekül offensichtlich beeinflusst. Damit kann nicht festgestellt werden, ob es sich weiter um einen I/Cu-Film auf der Au(111)-Elektrode handelt oder ob ein 2D-CuI-Film vorliegt.

Die bereits bei der Diskussion des Substrates geäußerte Wichtigkeit weiterer Messungen besonders mit UHV-Methoden wie LEED und SXRD gilt noch stärker für das System in Kontakt mit TMPyP.



## Anhang A: Die interne Referenzelektrode

Bei den in dieser Veröffentlichung präsentierten Experimenten wurde zur Steigerung der Reinheit des Systems keine echte Referenzelektrode verwendet. Bei allen durchgeführten Untersuchungen wurde eine *Quasireferenzelektrode* verwendet. Diese ist ein direkt in der Zelle montierter Platindraht.

$$E_{SHE} = E_{Pt} + \Delta E$$

Von Nachteil ist bei diesem Aufbau, dass das Potential der Quasi-Referenzelektrode vom Elektrolyten in der Zelle abhängig ist. Auch können konkurrierende Reaktionen mit verschiedenen Ionen-Spezies des Elektrolyten ablaufen, insbesondere die Adsorption von Sauerstoff aus der Zersetzung von Wasser kann das Potential um bis zu 100 mV verändern.

Elektrolyt	$\Delta E$
5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+800 mV
5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI	+ 530 mV
5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM CuSO <sub>4</sub>	+800 mV
5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,01 mM TMPyP	+ 400 mV
5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mM KI + 0,01 mM TMPyP	+ 600 mV



## Literaturverzeichnis

- [Lit. 1] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature*, Bd. 437, Nr. 7059, S. 671-679, (2005).
- [Lit. 2] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michel, *Chem. Rev.*, Bd. 1005, Nr 4, S. 1281-1376, (2005).
- [Lit. 3] Sascha Hümann, *Dissertation, Universität Bonn*, 2008.
- [Lit. 4] Nguyen Thi Minh, Hai, *Dissertation, Universität Bonn*, 2007.
- [Lit. 5] N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya, *Journal of Electrochemical Chemistry*, Bd. 405, S. 245-250, (1996).
- [Lit. 6] M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir*, Bd. 13, Nr. 6, S. 1607-1615, (1997).
- [Lit. 7] Michael Schneider, *Diplomarbeit, Universität Bonn*, 2009.
- [Lit. 8] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chemical Reviews*, Bd. 101, S. 1897-1930, 2001.
- [Lit. 9] R. Purrello, S. Gurrieri, R. Lauceri, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 192, S. 683-706, (1999).
- [Lit. 10] J. P. Lei, H. X. Ju, O. Ikeda, *Electrochim. Acta*, Bd. 49, Nr. 15, S. 2453-2460, (2004).
- [Lit. 11] S. M. Chen, S. V. Chen, *Electrochim. Acta*, Bd. 48, Nr. 27, S. 4049-4060, (2003).
- [Lit. 12] S. P. S. Tita, J. R. Perussi, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Bd. 34, Nr. 10, S. 1331-1336, (2001).
- [Lit. 13] W. J. Belcher, K. I. Wagner, P. C. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 91, Nr. 6, S. 447-452, (2007).
- [Lit. 14] H. Kuhn, A. Ulman, *Thin Films*, Ulman A., Ed., Academic Press, New York; Bd. 20, (1995).
- [Lit. 15] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 50, Nr 9-10, S. 871-892, (1978).
- [Lit. 16] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 42, S. 419-1433, 1920.
- [Lit. 17] Wikipedia, deutsch, Zugriff 2013.
- [Lit. 18] J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie international edition*, Bd. 27, S. 89-112, (1988).
- [Lit. 19] homepage SFB 624, <http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/sfb-624>, Zugriff 2013.

- [Lit. 20] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Science*, Bd. 272, Nr. 5258, S. 85-87, (1996).
- [Lit. 21] C. Becker, K. Wandelt, *Top. Curr. Chem*, Bd. 27, S. 45-86, (2009).
- [Lit. 22] R. L. Park, H. H. Madden, *Surf. Sci.*, Bd. 11, Nr. 2, S. 188, (1968).
- [Lit. 23] E. A. Wood, *Journal of Applied Physics*, Bd. 5, Nr. 4, S. 1306-1312, (1964).
- [Lit. 24] K. Oura, V.G. Lifshits, "Surface Science - An introduction", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2003).
- [Lit. 25] A. Kiejna, *Prog. Surf. Sci.*, Nr. 61, S. 85, (1999).
- [Lit. 26] J. Bardeen, *Phys. Rev.*, Nr. 49, S.635, (1936).
- [Lit. 27] K. Kolasinski, "Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience", John Wiley & Sons, (2001).
- [Lit. 28] A. Groß, "Theoretical surface science - A microscopic perspective", Springer, (2002).
- [Lit. 29] M. Nohlen, M. Schmidt, K. Wandelt, *Surface Science B*, Bd. 331, S. 902-907, (1995).
- [Lit. 30] K. Oster, M. Schmidt, M. Nohlen, J. Radnik, K. Wandelt, *Physica Status Solidi B – Basic Research*, Bd. 192, Nr. 2, S. 441-463, (2006).
- [Lit. 31] C. H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, 5. Auflage, Wiley-VCH, (2005).
- [Lit. 32] H. L. F. Von Helmholtz, *Ann. Physical*, Bd. 7, Nr. 3, S. 337-382, (1879).
- [Lit. 33] W. Schmickler, *Electrochim. Acta*, Bd. 25, S. 2317-2338, (2000).
- [Lit. 34] A. Mehlich, „The solid-liquid interface.“, MB JASS, (2006).
- [Lit. 35] P. Debye, E. Hückel, *Physik Z*, Bd. 24, Nr. 185, (1923).
- [Lit. 36] O. Stern, *Z. Electrochem.*, Bd. 30, S. 508, (1924).
- [Lit. 37] Knud Gentz, *Dissertation, Universität Bonn*, 2012.
- [Lit. 38] G. Wedler, Wiley-VCH, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie".
- [Lit. 39] P. P. Woodruff, Elsevier, "Thin Films", Bd. 8.
- [Lit. 40] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, Bd. 31, S. 805ff, (1985).
- [Lit. 41] G. Repphun, J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 13, S. 1693, (1995).
- [Lit. 42] B. Drake, R. V. Coleman, *Rev. Sci. Instrum.*, Bd. 57, S. 441ff, (1986).
- [Lit. 43] P. Lustenberger, H. Rohrer, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem., Soc.* Bd. 243, S. 225ff, (1988).
- [Lit. 44] W. Schmickler, *Surf. Sci.*, Bd. 335, Nr. 416, (1995).

- [Lit. 45] M. Wilms, M. Krufft, G. Bermes, K. Wandelt, *Review of Scientific Instruments*, Bd. 70, Nr. 20, S. 3641-3650, (1999).
- [Lit. 46] G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1985).
- [Lit. 47] D. Briggs, M.P. Seah, editors, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", New York, John Wiley and Sons, (1985).
- [Lit. 48] C.S Fadley, in "Theory, techniques and applications", C.R. Brundle, A.D Baker (editor), Academic Press, London, New York, San Francisco, (1978).
- [Lit. 49] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Editor J. Chastian, Perkin Elmer Corporation, Minnesota, (1992).
- [Lit. 50] H. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 267, Nr. 8, S. 983–1000, (1887).
- [Lit. 51] W. Hallwachs, *Annalen der Physik und Chemie*. Bd. 269, Nr. 2, S. 301–312, (1888).
- [Lit. 52] P. Lenard, *Annalen der Physik*, Bd. 307, Nr. 6, S. 359–375, (1900).
- [Lit. 53] A. Einstein, *Annalen der Physik*, Bd. 17, Nr. 1, S. 132–148, (1905).
- [Lit. 54] *Fotografie von Tomasz Kosmala Photography*.
- [Lit. 55] Michael Wilms, *Dissertation, Universität Bonn*, (1999).
- [Lit. 56] Daniel Friebel, *Dissertation, Universität Bonn*, (2006).
- [Lit. 57] Christian Georg Schlaup, *Dissertation, Universität Bonn*, (2010).
- [Lit. 58] J. Schneider, *Diplomarbeit, Universität Bonn*, (2000).
- [Lit. 59] Jörg Hommrich, *Dissertation, Universität Bonn*, (2003).
- [Lit. 60] Alexander Spänig, *Dissertation, Universität Bonn*, (2004).
- [Lit. 61] J. W. Cooley, J. W. Tukey; *An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series; Math. Comput.*, Bd: 19, S. 297–301, (1965).
- [Lit. 62] *Homepage der TU Darmstadt, Center of smart interfaces, Zugriff 2013*.
- [Lit. 63] NIST, *Standart Reference Database 20, (Web Version)*, <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>, August, (2013).
- [Lit. 64] K. Wandelt, *Surface Science Reports* 2, S. 1-121, (1982).
- [Lit. 65] D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, Bd. 184, Nr. 2, S. 383, (1972).
- [Lit. 66] S. Tougaard, P.Sigmund, *Phys. Rev. B*, Bd. 25, Nr. 7, S. 4452, (1982).
- [Lit. 67] S. Tougaard, *Surf. Sci.*, Bd. 216, S. 343, (1989).

- [Lit. 68] E. Riedel, "Anorganische Chemie", deGruyter, (2007).
- [Lit. 69] A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, deGruyter, (1995).
- [Lit. 70] J. Lipkowski, *Electrochem. Acta*, Bd. 43, Nr. 19-20, S. 2875-2888, (1998).
- [Lit. 71] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, *Physical Review B*, Bd. 42, Nr. 15, S. 9307-9318, (1990).
- [Lit. 72] J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport, H. S. Isaacs, *Phys. Rev. B*, Bd. 46, S. 10321–10338, (1992).
- [Lit. 73] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochim. Acta*. Bd. 40, S.9, (1995).
- [Lit. 74] O. M. Magnussen, *Chem. Rev.*, Bd. 102, S. 679-725, (2002).
- [Lit. 75] M. S. Zei, D. Scherson, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, Bd. 229, S. 99-105, (1987).
- [Lit. 76] P. W. Faguy, N. S. Marinkovic, *Langmuir*, Bd. 12, S. 243-247, (1996).
- [Lit. 77] Shingaya, Y.; Ito, M, *J. of Electroan. Chem.*, Bd. 467, Nr. 1, S. 299-306(8) (1999).
- [Lit. 78] E. M. Patrito, P. Paredes Olivera, H. Sellers, *Surface Science*, Bd. 380, S. 264-282, (1997).
- [Lit. 79] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam T.Jacob, *Angewandte Chemie*, Bd. 119, S. 9061-9064, (2007)
- [Lit. 80] K. Sutoa, O.M. Magnussen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; Bd. 649, Nr. 1-2, S. 136-141, (2010).
- [Lit. 81] B. M. Ocko, *J. Phys. Chem.*, Bd. 42, S. 891-906, (1994).
- [Lit. 82] T. Yamada, N. Batina, K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, Bd. 99, S. 8817-8823, (1995).
- [Lit. 83] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richter, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 74, S. 4472, (1995).
- [Lit. 84] Ikemiya, N.; Miyaoka, S.; Hara, S., *Surf. Sci.*1995, 327, 261.
- [Lit. 85] H. Matsumoto, J. Inukai, M. Ito, *J. of Electroan. Chem.*, Bd. 379, S. 223-231, (1994).
- [Lit. 86] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, Bd. 315, S. 275, (1991).
- [Lit. 87] M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda, *Surface Science*, Bd. 514, S. 227, (2002).
- [Lit. 88] L. Blum, H. D. Abruna, J. White, J. G. Gordon, G. L. Borges, M. G. Samant, O. R. Melroy, *J. Chem. Phys.*, Bd. 82, S. 6732, (1986).

- [Lit. 89] O. R. Melroy, G. L. Borges, L. Blum, H. D. Abruna, M. J. Albarelli, M. G. Samant, M. McMillan, J. H. White, J. G. Gordon, *Langmuir*, Bd. A, S. 728, (1988).
- [Lit. 90] A. Tadjeddine, G. Tourillon, D. Guay, *Electrochim. Acta*, Bd. 36, S. 1859, (1991).
- [Lit. 91] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, *Electrochim. Acta*. Bd. 366, S.317, (1994).
- [Lit. 92] H. Matsumoto, I. Oda, J. Inukai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, Bd. 356, S. 275-280, (1993).
- [Lit. 93] S. Wu, J. Lipkowski, T. Tyliszczak, A. P. Hitchcock, *Progr. Surf. Sci.*, Bd. 50, Nr. 227, (1995).
- [Lit. 94] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 64, S. 2929, (1990).
- [Lit. 95] O. M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol. B*. Bd. 9, S. 969, (1991).
- [Lit. 96] H. Matsumoto, I. Oda, J. Inukai, M. Ito, *Journal Electroanal. Chem.*, Bd. 379, Nr. 223, (1994).
- [Lit. 97] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang, R. J. Behm, *Physical Review Letters*, Bd. 74, Nr. 5, S. 754-760, (1995).
- [Lit. 98] NTM Hai, S. Huemann, R. Hunger, W. Jaegermann, K. Wamdelt, P. Broekmann, *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111, Nr. 40, S. 14768-14781, (2007).
- [Lit. 99] R. Purrello, S. Gurrieri, R. Lauceri, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 192, S. 683-70 (1999).
- [Lit. 100] N. Ikemiya, S. Miyaoka, S. Hara, *Surface Science*, Bd. 311, s. 641-648, (1994).
- [Lit. 101] P. Rothmund, *Formation of Porphyrins from Pyrrole and Aldehydes*, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 57, Nr. 10, S. 2010–2011, (1935).
- [Lit. 102] P. Rothmund, *A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin*. *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 58, Nr. 4, S. 625–627, (1936).
- [Lit. 103] S. Jiang, X. Chen, M. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, Bd. 277, Nr. 2, S. 396-403, (2004).
- [Lit. 104] N. N. Kruk, B. M. Dzhagarov, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, Bd. 42, Nr. 3, S. 181-190, (1998).
- [Lit. 105] N. N. Kruk, S. I. Shishporenok., *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, Bd. 45, Nr. 1, S. 67-74, (1998).
- [Lit. 106] Y. He, T. Ye, E. Bourguet, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 124, Nr. 40, S. 11964-11970, (2002).

- [Lit. 107] L. J. Wan, S. Shundo, J. Inukai, K. Itaya, *Langmuir*, Bd. 16, Nr. 5, S. 2164-2168, (2000).
- [Lit. 108] S. Yoshimoto, N. Higa, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 126, Nr. 27, S. 8540-8545, (2004).
- [Lit. 109] S. Yoshimoto, E. Tsutsumoto, K. Suto, Y. Honda, K. Itaya, *Chemical Physics*, Bd. 319, S. 147-158, (2005).
- [Lit. 110] B. P. Neri, G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, Bd. 44, Nr. 6, S. 1002-1009, (1972).
- [Lit. 111] P. Hambrigh, E. Fleischer. *Inorg. Chem.*, Bd. 9, Nr. 7, S. 1757, (1970).
- [Lit. 112] Stephan Breuer, *Dissertation, Universität Bonn*, (2014).
- [Lit. 113] A. Hamelin, *J. Electrochemical Chem.*, Bd. 407, s. 1-11, (1996).
- [Lit. 114] C.-C. Chang, *Surface Science*, Bd. 523, S. 59-67, (2003).
- [Lit. 115] A. Hamelin, *J. Electrochemical Chem.*, Bd. 228, s. 429-453, (1987).
- [Lit. 116] A. Cuesta, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* 465(3), 310–316, (2000).
- [Lit. 117] O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discuss.*, Bd. 94, S. 329-338, (1992).
- [Lit. 118] M. Giesen, *Prog. In Surf. Sci.*, Bd. 68, S. 1-153, (2001).
- [Lit. 119] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, Y. Baer, *Physical Review Letters*, Bd. 41, Nr. 20, S. 1425-1428, (1978).
- [Lit. 120] T. Wandlowski, K. Ataka, S. Pronkin, D. Diesing, *Electrocim.Acta*, Bd. 49, S. 1233, (2002).
- [Lit. 121] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Science*, Bd. 416, Nr. 1-2, S. 121-140, (1998).
- [Lit. 122] J. Hommrich, S. Hümann, K. Wandelt, *Faraday Discussions*, Bd. 121, S. 129-138, (2002).
- [Lit. 123] S. Yoshimoto, T. Sawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 130, S. 15944-15949, (2008).
- [Lit. 124] M. Grünewald, K. Wachter, M. Meissner, M. Kozelik, R. Forker, T. Fritz, *Organic Electronics*, Bd. 14, S. 2177-2183, (2013).
- [Lit. 125] K. Diller, F. Klappenberg, F. Allegretti, A. C. Papageorgiou, S. Fischer et al., *J. Chem. Phys.*, Bd. 138, S. 154710 (2013).
- [Lit. 126] J. M. Hollas: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, (1995).



## Danksagung

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

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

Herrn Professor Dr. Bredow für die freundliche Übernahme des Koreferates,

Herrn Professor Dr. A. Lützen und Herrn Professor Dr. Barthlott für die Bereitschaft zur Mitwirkung in der Promotionskommission,

Herrn Dr. C. G. Schlaup für die Einarbeitung am EC-STM,

meinem Laborkollegen Tomasz Kosmala für die harmonische Zusammenarbeit im Labor, für die reibungslose Verwendung desselben Messgerätes (besonders während unseres Tag/Nacht Schichtbetriebes!), für die zahlreichen fachlichen und weniger fachlichen Diskussionen und schließlich für die hervorragenden Bilder des Versuchsaufbaus, die ihren Weg in diese Arbeit fanden,

meinen Bürokollegen Stephan Breuer, Martino Saracino, Patrick Meisner und Andreas Seemayer für die angenehme Zeit im und außerhalb vom Büro und ihre wissenschaftlichen Anregungen,

noch einmal besonders Stephan Breuer für die Unterstützung bei der Planung, Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen bei BESSY II,

den Kollegen Emilia Sak-Saracino, Melanie Röefzaad, Tobias Pertram, Knud Gentz, Jan-Markus Essen, Marco Moors, Alexander Hommes, Marco Steinhausen und allen anderen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Wandelt für die angenehme Arbeitsatmosphäre,

Herrn R. Backhausen, Herrn M. Böhmer und allen Mitarbeitern in den Werkstätten für die technische Unterstützung,

Herrn Hamed Alaei und Frau Anne Kirschfink für ihre unersetzbare Arbeit und viele fröhliche Gespräche,

Herrn Knud Hintzen für die Hilfe mit der IT,

meiner Familie, besonders meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums,

meiner Ehefrau Andrea Liesenfeld für ihre Liebe und Unterstützung während der Zeit meiner Doktorarbeit.



## Wissenschaftliche Beiträge

### Konferenzbeiträge

M. Schneider, T. Kosmala, K. Wandelt

„Self-organized porphyrin monolayers on anion-modified noble metal surfaces“

European Conference on Surface Science (ECOSS 28)

Wroclaw, Polen

28.08. – 02.09. 2011

M. Schneider, T. Kosmala, K. Wandelt

„Self-organized porphyrin monolayers on iodine-modified noble metal surfaces“

Jahrestagung Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)

Dresden, Deutschland

13.-18.03. 2011

M. Schneider, K. Wandelt

„Self-organized porphyrin monolayers on halide-modified noble metal surfaces“

2. Bonn-Rome Workshop

University of Rome “Tor Vergata”, Physics Department

Rom, Italien

10.-12.11. 2010

M. Schneider, T. Kosmala, K. Wandelt

“Geordnete Adsorption von Porphyrin-Monolagen auf einem Iodid-modifizierten Au(111) Templat“

Doktorandenworkshop SFB624

Bad Honnef, Deutschland

17.-18.06. 2010

M. Schneider, T. Kosmala, K. Wandelt

„Self-organized Porphyrin monolayers on halide-modified noble metal surfaces“

3. Int. Conference on Nanostructures Self-assembly (NANOSEA 2010)

Cassis, Frankreich

28.06. – 02.07. 2010

M. Schneider, K. Wandelt

„Self-organized porphyrin monolayers on halide-modified metal surfaces“

Jahrestagung Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)

Regensburg, Deutschland

21.-26.03. 2010

M. Schneider, K. Wandelt

„Self-organized porphyrin monolayers on iodine-modified noble metal surfaces“

1. Bonn-Rome Workshop

University of Rome “Tor Vergata”, Physics Department

Rom, Italien

10.-12.11. 2010

### **Von anderen Gruppenmitgliedern präsentierte Konferenzbeiträge**

T. Kosmala, M. Schneider, K. Wandelt

„In-situ STM investigations of self-organized porphyrin layers on an iodide-modified Au(100) surface“

29. European Conference on Surface Science

Edinburgh, UK

05.09. 2012

T. Kosmala, M. Schneider, K. Wandelt

„Comparison of self-assembly on TMPyP and TTMAPP-porphyrin molecules on an iodine-modified Au(100) surface“

29. European Conference on Surface Science

Edinburgh, UK

03.09. 2012

T. Kosmala, M. Schneider, A. Krupski, K. Wandelt

„Molecular selforganization of porphyrin layers at metal/electrolyte interfaces”

11. Int Conf. On Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures

(ACSIN11)

St. Petersburg, Russland

03. - 07.10. 2011

T. Kosmala, M. Schneider, S. Breuer, A. Krupski, K. Wandelt

„Self-organization of porphyrin layers on an iodide-modified Au(111) surface“

European Conference on Surface Science (ECOSS 28)

Wroclaw, Polen

28.08. – 02.09. 2011

T. Kosmala, M. Schneider, A. Krupski, K. Wandelt

„Molecular selforganization of porphyrin layers at metal/electrolyte interfaces”

Int. Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-13)

Prag, Tschechische Republik

03. - 08.07. 2011

T. Kosmala, M. Schneider, A. Krupski, K. Wandelt

„EC-STM investigation of self-organized porphyrin layers on an iodine-modified Au(111) surface”

Jahrestagung Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)

Dresden, Deutschland

13. - 18.03. 2011

T. Kosmala, M. Schneider, A. Krupski, K. Wandelt

„In-situ STM investigation of self-organized Porphyrin layers on an iodide-modified Au(111) surface”

3. Wroclaw-Bonn Workshop on Applied Surface Science

Wroclaw, Polen

28.09. - 01.10. 2010

T. Kosmala, B. Madry, M. Liesenfeld, K. Wandelt, M. Nowicki

„Comparison of self-assembly of TMPyP and TTMAPP porphyrin molecules on an iodine-modified Au(111) surface”

E-MRS

Warschau, Polen

15. - 19.09. 2014