
**In situ STM Untersuchungen
zur anodischen Deckschichtbildung auf niedrig indizierten
Kupfer Einkristalloberflächen in alkalischer Lösung**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Julia Kunze
aus Neuss

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Erster Gutachter: Prof. Dr. H.-H. Strehblow
Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. G. Staikov

Tag der mündlichen Prüfung: 06. November 2002

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Bereitschaft zu bereichernden und kritischen wissenschaftlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre, die die Vielseitigkeit der Experimente geprägt hat und eine geschlossene Interpretation der Ergebnisse ermöglichte.

Herrn PD Dr. G. Staikov für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und interessante Denkanstöße im Rahmen der Ergebnisdiskussion.

Der Stiftung Stipendien-Fonds im Verband der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung meiner Dissertation.

M. Dr. P. Marcus, der mir durch die gastfreundliche Aufnahme in sein Laboratoire an der ENSCP ermöglicht hat, eine Fülle von neuen Techniken zu erlernen und interessante Ergebnisse auf Französisch vorzutragen.

M. V. Maurice danke ich besonders herzlich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Arbeitsgruppe in Düsseldorf, insbesondere A. Foelske, die mir, als Kletterpartnerin, besonders in wissenschaftlichen Stressphasen, geholfen hat, die geistige Ausgeglichenheit nicht zu verlieren, H. Prinz, der mir auch nach seinem Auszug gen Osten ein wertvoller Freund geblieben ist und es sicher immer bleiben wird, P. Keller, die mir als moralische Stütze oft beigestanden hat und dem Rest der Truppe für die netten Sprüche und die Hilfe bei der ständigen Neuinstallation meines PCs.

Der Arbeitsgruppe in Frankreich für ihre Bereitschaft, mich so freundschaftlich in ihren Kreis aufzunehmen, besonders die gemeinsamen boissons fraîches haben uns immer wieder vereint.

Lorena H. Klein danke ich für ihr Vertrauen vom ersten Augenblick an, die vielen Stunden, die sie mir beim Polieren mit fachlichem Rat beigestanden hat, unvergessliche Whisky Dégustations und ihre Freundschaft zu mir.

Ich danke meiner Familie dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht hat und mir immer uneingeschränkt zur Seite stand.

Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne,
Der uns beschützt und der uns hilft zu leben.

Wir sollen heiter Raum um Raum durchschreiten,
An keinem wie an einer Heimat hängen,
Der Weltgeist will nicht fesseln uns und engen,
Er will uns Stuf' um Stufe heben, weiten.

aus 'Stufen' von Hermann Hesse

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht und auf Tagungen als Vortrag oder Posterbeitrag präsentiert:

Veröffentlichungen

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(111) in 0.1 M NaOH‘

J. Physical Chem. B 105 (2001) 4263-4269

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM Study on the effect of chlorides on the initial stages of the anodic oxidation of Cu(111) in alkaline solutions‘

Electrochim. Acta (2002) im Druck

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(001) in 0.1 M NaOH‘

eingereicht 2002

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic Cu(II) oxides formed on Cu(001) and Cu(111) in 0.1 M NaOH‘

eingereicht 2002

Vorträge

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf Cu(111) in alkalischem Milieu‘

100. Bunsentagung 2001, Stuttgart

H.-H. Strehblow, J. Kunze, V. Maurice, and P. Marcus

‘Passive layers on Cu studied by surface analytical tools‘

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Düsseldorf, 2002

Poster

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(111) in Alkaline Solutions‘

ECASIA '01, 9th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis

Avignon, 2001

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(001) in 0.1 M NaOH‘

2. Gerischer Symposium as 83rd Bunsenkolloquium of the Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie

Berlin, 2002

J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus

‘In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(111) and Cu(001) in alkaline solutions – effect of chlorides‘

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Düsseldorf, 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemein	1
1.2	Motivation	1
1.3	Bibliographie zum Stand der Forschung für in situ Strukturuntersuchungen	2
1.4	Ziele dieser Arbeit	6
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Daten zum System Kupfer / Kupferoxid	8
2.1.1	Thermodynamische Daten und elektrochemisches Verhalten	8
2.2	Kristallographische Daten	10
2.2.1	Metallisches Kupfer	10
2.2.2	Kupfer (I) Oxid (Cu ₂ O)	11
2.2.3	Kupfer (II) Oxid (CuO)	12
2.3	Phasengrenzstrukturen und Elektrochemische Doppelschicht	13
2.4	Anodische Oxidbildung und Hochfeldmodell	17
2.5	Theorie zu den Laue-Untersuchungen an Einkristallen	19
2.6	Grundlagen zur Rastertunnel-Mikroskopie	21
2.6.1	Messprinzip und Theorien zur Bildgebung in verschiedenen Medien	21
2.6.2	Der Tunneleffekt	23
3	Experimenteller Aufbau, Präparation	27
3.1	Einkristallpräparation	27
3.1.1	Laue-Orientierung von Cu(111) und Cu(001)	27
3.1.2	Kristallpräparation vor jedem Versuch	28
3.2	Herstellung der Tunnelspitzen	30
3.3	EC-STM Apparatur und elektrochemisches System	33
3.4	Elektrochemische Messungen im klassischen System	35
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Cu(111) in 0,1 M NaOH	37
4.1.1	Plan der Experimente anhand der Strom-Spannungs-Kurve	37
4.1.2	In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH	38
4.1.3	Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse	51
4.1.4	Bilanz des Kapitels 4.1	58
4.2	Cu(111) in alkalischer Lösung - Einfluss von Chloriden	61
4.2.1	Elektrochemische Untersuchungen und Übersicht über das System	61
4.2.2	In situ STM Untersuchungen zur Schichtbildung unter Chlorideinfluss	64
4.2.3	Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse	76

4.2.4 Bilanz des Kapitels 4.2	80
4.3 Cu(001)	82
4.3.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH	82
4.3.2 In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH	84
4.3.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse	111
4.3.4 Bilanz des Kapitels 4.3	124
4.4 Cu(011)	127
4.4.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH	127
4.4.2 In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH	128
4.4.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse	137
4.4.4 Bilanz des Kapitels 4.4	141
5 Abschließende Interpretation und Diskussion	142
5.1 Vergleichende Betrachtung von Cu(111), Cu(001) und Cu(011) als Substrat	142
5.1.1 Metallische Oberfläche und Struktur	142
5.1.2 Rekonstruktion im Unterpotentialbereich der Oxidation	142
5.1.3 Cu(I) Oxidbildung	145
5.1.4 Cu(II) Oxidbildung	145
6 Anhang	148
6.1 Literaturverzeichnis	148

1 Einleitung

1.1 Allgemein

Mit der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) und der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) können Strukturuntersuchungen auch in situ durchgeführt werden, was bereits grundlegend zum Verständnis von Reaktionen an der fest-flüssig Phasengrenze beigetragen hat. Die Forschung, Entwicklung und Anwendung von STM und AFM machen seit ihrer Einführung 1982 durch G. Binnig und H. Rohrer [1, 2] schnelle Fortschritte. In jüngster Zeit werden diese Rastersondenmethoden standardmäßig zur Untersuchung feinstrukturierter Oberflächen sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch in der Industrie eingesetzt. Das Rastertunnelmikroskop wird zur Untersuchung metallisch leitender oder halbleitender Oberflächen genutzt, durch seine hohe Ortsauflösung wird es möglich, Oberflächen auf atomarer Ebene direkt abzubilden, was mit Diffraktions- und spektroskopischen Techniken bisher unmöglich war. Des Weiteren können mit dem STM Adsorbatstrukturen analysiert und dynamische Phänomene auf Oberflächen beobachtet werden [3].

1.2 Motivation

Kupfer spielt eine immer bedeutendere Rolle bei der neuesten Entwicklung in der Mikroelektronik- und Chipindustrie. Aluminium, vorher das leitende Medium der Wahl in Transistorsystemen, wird nun durch Kupfer ersetzt, weil es bei den immer kleineren Leiterbahndimensionen einige deutliche Vorteile bietet. Effekte wie punktuelle Korrosion, Elektromigration, Stressmigration und bei den kleinsten Strukturen auch Kreuz- und Quanteneffekte führen in der Nanometerbeschichtung zu signifikanten Verzögerungszeiten. Kupfer zeigt einen hohen Widerstand gegen Elektromigration, die Aktivierungsenergie für Elektromigration auf Cu liegt zwischen 0,5-1,3 eV [4, 5, 6]. So sind Informationen über das Verhalten und über Strukturanordnungen von Kupfer im atomaren Bereich unter speziellen Voraussetzungen von besonderem Interesse. Erkenntnisse über Passivierung und Oxidbildung sind in diesem Zusammenhang ebenfalls bedeutend für die Weiterentwicklung dieser Systeme [7, 8].

Die Struktur der Phasengrenze eines elektrochemischen Systems, das aus einem Elektronenleiter (Elektrode) und einem Ionenleiter (Elektrolyt) besteht, ist von

entscheidender Bedeutung für den Ablauf elektrochemischer Reaktionen, da sie an dieser Grenzfläche stattfinden. Für das System Metall / Elektrolyt bildet also die Struktur der Phasengrenze, die zuerst von Helmholtz studiert wurde [9], einen Schwerpunkt elektrochemischer Forschung. Adsorptionsphänomene von Halogenidionen, die sich an der Grenzschicht abspielen, haben großen Einfluß auf die Korrosion von Metallen, insbesondere im Zusammenhang mit lokal ablaufenden Prozessen wie der Lochkorrosion [10, 11]. Als Vorstufe zur Oxidschichtbildung ist in alkalischen Medien die Adsorption von Hydroxidionen bekannt, die ebenfalls an der Phasengrenze abläuft, und die im Folgenden noch besonders beleuchtet werden soll. Die Möglichkeit, die fest-flüssig Phasengrenze mittels in situ STM [12] und AFM [13] unter elektrochemischer Kontrolle zu untersuchen, wurde in jüngster Zeit besonders erfolgreich genutzt. So können Reaktionen an den Phasengrenzflächen auf atomarer Ebene analysiert und charakterisiert werden.

1.3 Bibliographie zum Stand der Forschung für in situ Strukturuntersuchungen

Die Morphologie und die atomare Struktur eines Substrates beeinflusst sowohl die Auflösung und die Passivierung als auch die Phasenbildung auf seiner Oberfläche. Phasenbildungsprozesse wurden auf atomarer Ebene bereits mittels in situ STM und AFM studiert. In jüngster Zeit wurde insbesondere die kathodische Bildung niederdimensionaler Metallsysteme im Unterpotentialbereich der Metallabscheidung intensiv untersucht [14, 15, 16]. Das Konzept der niederdimensionalen Phasen findet wichtige Anwendung in der Nanotechnologie und lässt sich ebenfalls auf Auflösungs- und Passivierungsprozesse von Metallen anwenden [17].

Die Strukturen der anodischen Oxidfilme auf Kupfer wurden bereits mit in situ Rastersondenmethoden untersucht [18-20]. In Boratpufferlösung führt Oxidation zu Cu_2O zu körnigen, nicht kristallinen Schichten. Rastertunnelmikroskopische Bilder werden instabil, wenn die Dicke des gebildeten Oxides eine Monolage übersteigt, während der bei höheren Potentialen gebildete, nicht kristalline Duplexfilm mit dem STM abgebildet werden kann [19]. In 0,1 M NaOH wurde hingegen ein epitaktisch aufgewachsener Cu(I) Oxidfilm mit in situ AFM gefunden [18]. Diese verschiedenartigen Ergebnisse deuten auf einen starken Anionen- oder pH- Einfluß auf den kristallinen Charakter der anodischen Deckschichten hin. Aus jüngeren in situ STM Untersuchungen auf Cu(111) in 0,1 M NaOH ist bekannt, dass der Bildung

anodischer Oxidschichten die Adsorption von OH⁻ Ionen bei negativeren Potentialen ($-0,70 \text{ V} < E < -0,25 \text{ V}$) vorangeht [20]. Ein kleiner anodischer und ein kleiner kathodischer Peak mit einer jeweiligen Ladung von etwa $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ werden in der Strom-Spannungskurve beobachtet, sie sind in Abbildung 1-1b zu sehen. Diese beiden Peaks werden der Adsorption und der Desorption einer OH Monolage zugeordnet, die eine Dichte von ca. $0,35 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$ hat, was durch Strukturanalysen der gebildeten Schicht anhand von STM Bildern bestätigt wurde. Die Dichte der Cu(111) Fläche beträgt $1,76 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$, so ergibt sich eine Bedeckung von etwa 0,2 Monolagen (ML), man findet also ca. 0,2 OH_{ads} pro Kupferatom. Abbildung 1-1a zeigt die mit OH-Adsorbat bedeckte Cu(111) Oberfläche. Die Struktur zeigt zwei verschieden orientierte Einheitszellen, die in der Abbildung gekennzeichnet sind.

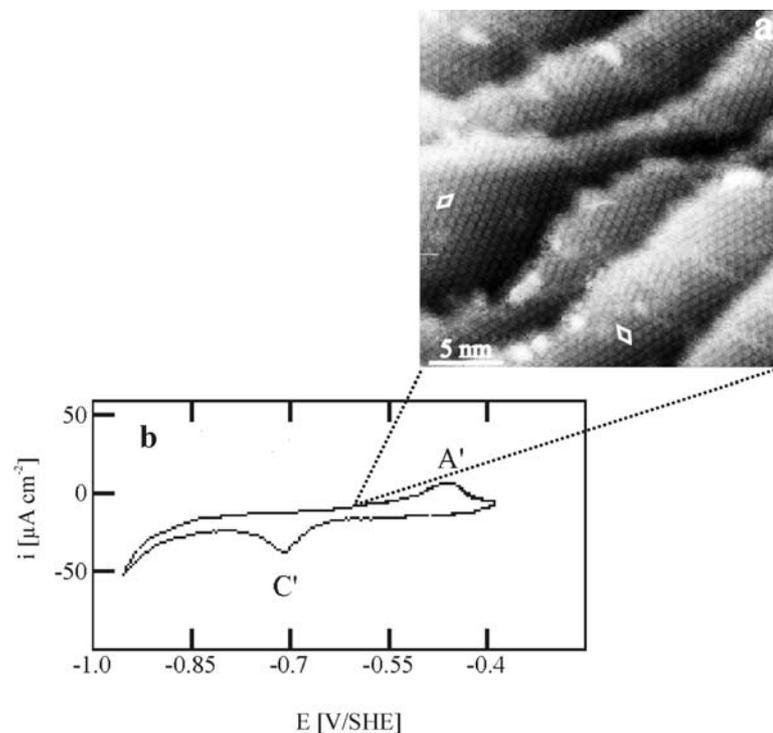


Abbildung 1-1

- a) Topographisches in situ STM Bild der geordneten Überstruktur von adsorbiertem Hydroxid auf Cu(111) bei $E = -0,6 \text{ V}$ aus [20], zwei verschiedene kristallographische Richtungen, markiert durch die Einheitszellen, werden beobachtet; $I_t = 1 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,4 \text{ V}$, $\Delta z = 0,68 \text{ nm}$.
- b) Strom- Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH aufgenommen in der elektrochemischen STM Zelle, die Ad- und Desorptionspeak von OH erkennen lässt; Vorschub: 20 mV/s, Potentialbereich $-0,95 \text{ V} < E < -0,39 \text{ V}$.

Während der OH Adsorption rekonstruiert die oberste Kupferschicht der Cu(111) Fläche von der dicht gepackten Struktur des (111) orientierten metallischen Kupfers zur hexagonalen Struktur der Kupferlagen in (111) orientiertem Cu₂O.

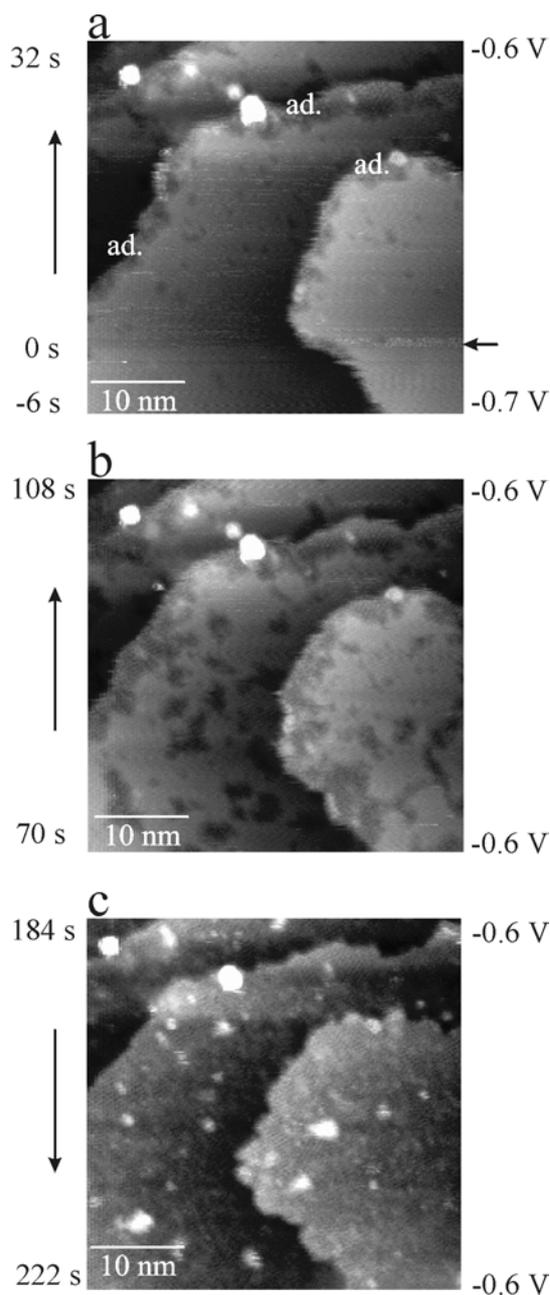


Abbildung 1-2

Serie topographischer in situ STM Bilder auf Cu(111), aufgenommen nach einem Potentialsprung von $E = -0,7 \text{ V}$ auf $E = -0,6 \text{ V}$ während der Adsorption von Hydroxid aus [20]; scan range = 40 nm, $I_t = 2 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,4 \text{ V}$. Scanrichtung und zeitliche Entwicklung sind auf der linken Seite, das Elektrodenpotential auf der rechten Seite der Bilder angegeben.

Dies entspricht einer Verminderung der atomaren Dichte der obersten Lage um 30 %. Die überschüssigen Cu Atome werden zu den Terrassenkanten transportiert, wodurch ein laterales Wachstum der Terrassen stattfindet. Das Verhältnis von OH Gruppen zu Cu Atomen in der rekonstruierten obersten Lage ist 1 zu 4. Dasselbe Verhältnis lässt sich auch in der Struktur von Cu_2O wiederfinden. Cu_2O besteht in (111) Richtung aus fcc gepackten Cu Lagen mit einer Dichte von $1,28 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, die jeweils zwischen 2 Sauerstofflagen mit einer Dichte von $0,32 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ eingebettet sind [66, 21]. Es kann also vermutet werden, dass die Rekonstruktion, die durch die OH-Adsorption eingeleitet wird, eine Precursor Funktion für die Bildung von Cu_2O bei höherem Potential hat. Bei niedrigerem Potential bildet sich die Adsorbatschicht bevorzugt aber nicht ausschließlich von den Stufenkanten ausgehend. Die adsorbierte Schicht erhöht die Auflösung der STM Bilder an den Stufenkanten, die für gewöhnlich aufgrund der hohen Oberflächendiffusion auf Kupfer verschwommen erscheinen, weil die Oberflächenmobilität der Kupferatome durch die Adsorption herabgesetzt wird.

Abbildung 1-2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Adsorption von OH auf Cu(111). Sie beginnt nach dem Potentialsprung auf $-0,6 \text{ V}$ (Abbildung 1-2a) an den Stufenkanten, was durch die dunklen Flecken angezeigt wird und setzt sich allmählich in Richtung der Terrassenmitten fort (Abbildung 1-2b). Die adsorbierten Hydroxid Spezies erscheinen

im STM Bild dunkler als die metallische Kupferoberfläche. Dies ist als elektronischer Effekt zu bewerten, der für das Tunneln über Sauerstoff enthaltende Spezies typisch ist [20, 22], es ist also keine rein topographische Information. Gegen Ende des Adsorptionsvorgangs bilden sich helle Inseln aus metallischem Kupfer auf der (111) Oberfläche, deren Terrassen lateral gewachsen sind, da rekonstruierendes metallisches Kupfer über die mit OH bedeckte Oberfläche nicht mehr bis zu den Terrassenkanten wandern kann (Abbildung 1-2c).

Bisher gibt es noch keine detaillierten Untersuchungen über den Einfluss von Chloriden auf die Anfangsstadien der anodischen Oxidation auf Kupfer, obwohl bekannt ist, dass passiviertes Kupfer in Anwesenheit von Chloriden [23-25] und / oder Sulfaten [26] sensitiv für Lochkorrosion ist. Der Einfluss adsorbierter Chloridschichten auf die aktive Auflösung metallischen Kupfers in saurer Lösung wurde bereits untersucht [27-32]. Auch gibt es zur Ausbildung adsorbierter Schichten von Sulfat-Anionen auf Cu(111) bereits interessante in-situ STM Untersuchungen in 5mM H₂SO₄ Lösung, die auf eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) SO₄²⁻ Überstruktur hinweisen. Das Sulfat bildet dabei auf der rekonstruierten obersten Cu Lage eine geordnete Überstruktur mit einer kurzreichenden Periodizität im molekularen Bereich und einer zusätzlichen überlagerten weitreichenden Periodizität aus. Die letztere long-range Ordnung ist als Moiré-Struktur sichtbar, hochaufgelöste STM Bilder lassen weitere Details in der Struktur erkennen, die als koadsorbierte H₂O Moleküle und Sulfat Anionen interpretiert werden [33].

Viele verschiedene Untersuchungen wurden bereits auf Cu(001) Oberflächen in situ und im Vakuum vorgenommen. So wurde von der Adsorption von Oxidspezies mit AFM in situ in saurer Lösung berichtet [34]. Diese Studien, durchgeführt in 0,1 M H₂SO₄, bzw. in 0,1 M HClO₄, zeigen die Bildung einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45° Überstruktur auf, die als Anordnung von O oder OH⁻ auf vierfach verbrückten Plätzen (4 fold hollow sites) interpretiert wird. Bei diesen in-situ Untersuchungen ist jedoch der Einfluss der Anionen in den verschiedenen sauren Elektrolytlösungen nicht auszuschließen, so dass die Interpretationen der oben genannten Experimente durchaus kritisch hinterfragt werden dürfen. Adsorption von Anionen wurde mittels in situ STM auf Cu(100) in 1 mM HCl Lösung bei Potentialen weit unter der Kupfer Bulk Auflösung studiert [35], wobei sich die Überführung von einer (1x1) Struktur zu einer (2x2) Struktur während des Potentialanstieges zeigt, die von der Umordnung der Substratoberfläche über einen Facettierungs-/ Defacettierungs- Mechanismus begleitet wird. Während der Strukturumwandlung verändern die Stufenkanten reversibel ihre Orientierung von einer

zufälligen, ungeordneten Erscheinung hin zu einer bevorzugt entlang [010] und [001] ausgerichteten Stufenorientierung im Bereich der (1x1) Überstruktur. Dabei ist die Mobilität der Kupferatome in Anwesenheit der c(2x2) Chlorid Adsorbatstruktur erheblich eingeschränkt. Weitere Studien zur Anion Adsorption wurden durch Auger Elektronen Spektroskopie (AES), Low Energy Electron Diffraction (LEED) Messungen und Auger Tiefenprofil Untersuchungen (ADP) in HCl Lösung realisiert [36]. Untersuchungen zur spezifischen Anionen Adsorption wurden in verdünnter HBr mittels in situ STM gemacht [37]. Zur Untersuchung der anodischen Auflösung von Cu(100) in 0,01 M HCl Lösung sind high speed STM Untersuchungen bekannt [38]. Diese Video STM Ergebnisse zeigen, dass Metallauflösung bei kleinen Überspannungen an einem einzigen Typ von strukturell wohl definierten Halbkristalllagen stattfindet. Die Reaktivität dieser Kinken wurde vorläufig über die Koordination von Cu Oberflächenatomen und Cl Adsorbaten an diesen Stellen erklärt.

Zum Verhalten der Cu(110) Oberfläche wurden ebenfalls bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Hier ist insbesondere auf die verschiedenen Arten der Rekonstruktion dieser Oberfläche hinzuweisen, die durch Kontakt mit Hydroxid oder Sauerstoff sowohl in situ im Elektrolyten [39], als auch in Kontakt mit einer O₂ Dosierung in der Gasphase [40, 41] beobachtet wird. Diese Rekonstruktionen werden im Allgemeinen als Vorstufe der Oxidbildung auf Cu(110) interpretiert. Neben diesen Untersuchungen sind auch Studien zur Adsorption von Halogenid Ionen auf der Cu(110) Oberfläche bekannt, bei denen sich verschiedene Arten von Überstrukturen ausbilden können [39, 42].

1.4 Ziele dieser Arbeit

Mittels in situ Rastertunnelmikroskopie wird die anodische Deckschichtbildung auf Kupfer Einkristallen verschiedener Orientierung bezüglich ihres Bildungsmechanismus und ihrer atomaren Struktur in alkalischen Elektrolytlösungen untersucht.

Zum Verständnis der Initialstadien der Oxidation und somit des Bildungsmechanismus der Oxidschicht wird die Adsorption von Hydroxidionen im Unterpotentialbereich der Oxidation und die Entwicklung der Passivschicht bei höheren Potentialen studiert. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bereits bekannt, dass sich im Unterpotentialbereich der Oxidation auf Cu(111) eine organisierte Adsorbatschicht aus Hydroxiden ausbildet [43], aufbauend auf diese Erkenntnisse wird die Abhängigkeit des Deckschichtbildungsmechanismus auf Cu(111) vom angelegten Elektrodenpotential

studiert. Dabei wird besonderer Wert auf die Untersuchung des Oxidbildungsmechanismus gelegt, also des Übergangs von Adsorbatschicht zu Cu(I) Oxid in seinem Anfangsstadium.

Durch Zusatz verschieden konzentrierter Chloridlösungen wird der Einfluss dieser zusätzlich sich adsorbierenden Spezies auf der (111) Fläche herausgestellt. Primäres Ziel ist dabei, das Verständnis der in vorangegangenen Arbeiten [43] nicht im Detail aufgelösten OH Adsorbatstruktur und die Visualisierung der Adsorption zweier konkurrierender anionischer Spezies, Hydroxid und Chlorid.

Ein Vergleich mit dem beobachteten Verhalten von Cu(001) und Cu(011) dient zur Aufklärung der Struktureinflüsse der unterliegenden Substrate auf die sich ausbildende Passivschicht. Dabei ist insbesondere der Unterpotentialbereich der Oxidbildung interessant, in dem Rekonstruktions- und Adsorptionsprozesse vermutet werden, die Precursorfunktion für die anschließende Oxidbildung haben können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Daten zum System Kupfer / Kupferoxid

2.1.1 Thermodynamische Daten und elektrochemisches Verhalten

Tabelle 2-1 enthält die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen von Kupfer mit den zugehörigen Standardpotentialen.

Tabelle 2-1: Wichtige elektrochemische Daten für das System Cu / wässriger Elektrolyt.

Reaktion		Potential	Ref.
Cu	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$ $E^0 = 0,522 \text{ V}$	[44]
Cu	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,337 \text{ V}$	[45]
Cu^+	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ $E^0 = 0,167 \text{ V}$	[44]
$2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,471 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$	[46]
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,570 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$	[46]
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,669 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$	[46]
$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CuO}_2^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 1,515 \text{ V} - 0,118 \text{ V} / \text{pH}$	[46]
$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,609 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$	[47]
$\text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$2 \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^0 = 0,747 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$	[47]

Die Bildung schützender anodischer Filme auf Kupfer hängt von pH Wert, angelegtem Potential und Passivierungszeit ab [48-61]. Dies stimmt mit den thermodynamischen Vorhersagen aus dem Pourbaix Diagramm überein, das in Abbildung 2-1 gezeigt ist [46]. Das Potential-pH-Diagramm berücksichtigt in keiner Weise die Kinetik des Systems, wodurch sich immer Unterschiede zum Experiment ergeben. In der Abbildung 2-1 sind die Bereiche markiert, in denen elektrochemische und in-situ STM Messungen vorgenommen wurden.

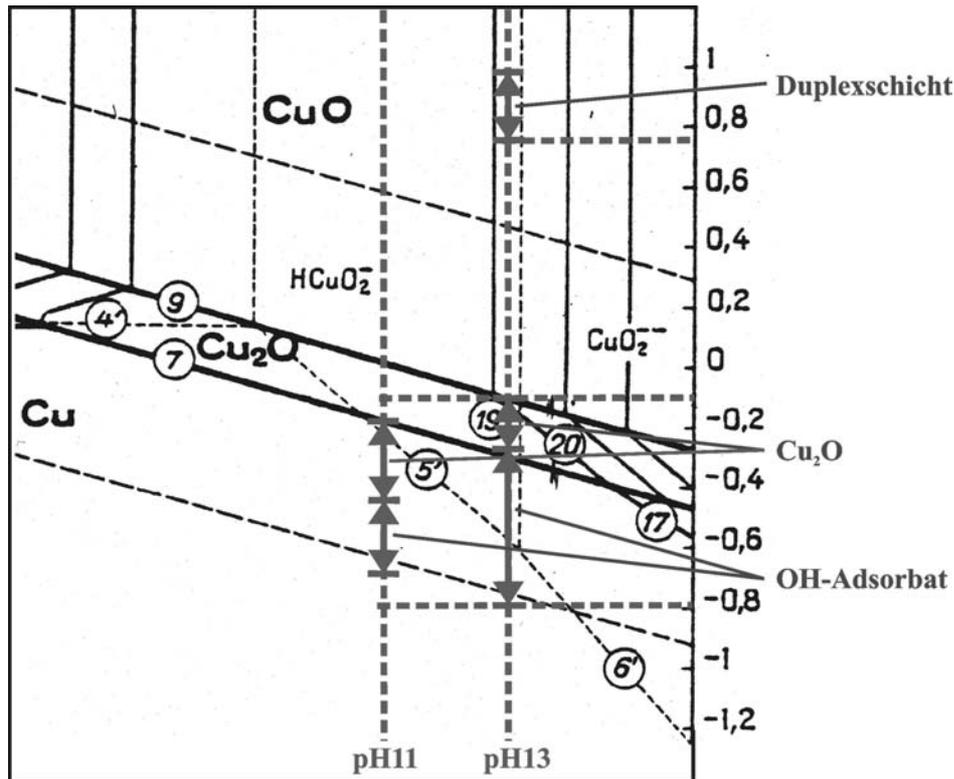


Abbildung 2-1 Zoom in das Potential-pH-Diagramm von Kupfer nach [46], mit Markierungen für die Potentialbereiche, in denen beim entsprechenden pH Wert gemessen wurde.

In saurer Lösung ist die Auflösung anodischer Oxide zu schnell für eine Passivierung. Die Zusammensetzung der Oxidschichten wurde qualitativ und quantitativ mit elektrochemischen und oberflächenanalytischen Methoden wie X-ray Photoelektronenspektroskopie (XPS) [48, 54, 59], Ion Scattering Spectroscopie (ISS) [48], in situ Raman [50, 55, 61] und Infrarotspektroskopie [60] untersucht. Eine Cu_2O Schicht wird bei $E > 0,58 - 0,059 \text{ pH} / \text{V}$ gebildet, während eine $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht für Potentiale von $E > 0,78 - 0,059 \text{ pH} / \text{V}$ gefunden wird. Alle Potentiale (V) werden gegen die Standard Wasserstoff Elektrode (SHE) angegeben. Die totale Dicke der anodischen Deckschicht nimmt mit steigendem Elektrodenpotential zu, übersteigt aber nicht die Dicke von 6nm [48]. Abbildung 2-2 zeigt eine Strom-Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH mit ihren typischen Oxidations- und Reduktionspeaks. Dickere Filme werden in streng alkalischen Elektrolyten im Potentialbereich des zweiten anodischen Peaks (A_{II}) wahrscheinlich durch einen Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus gebildet.

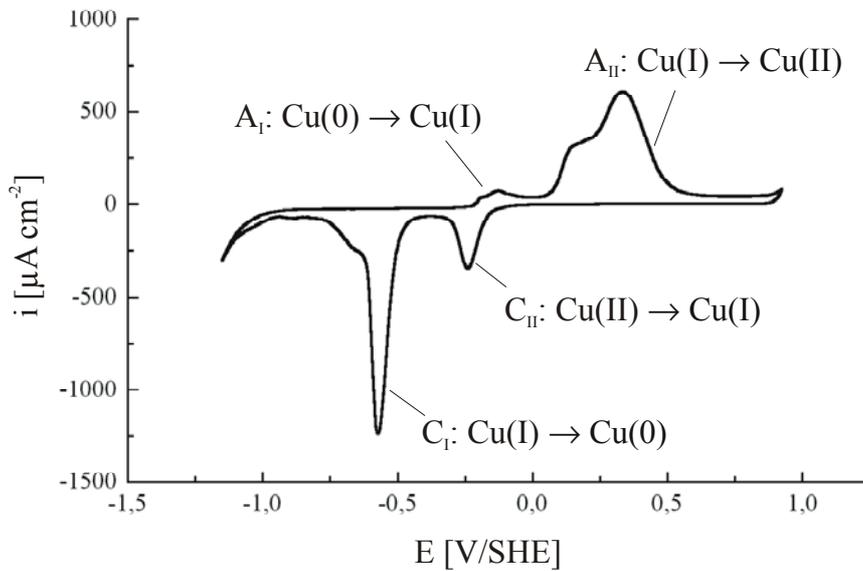


Abbildung 2-2

Potentiodynamische Strom-Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH, Potentialvorschub 20 mV/s. Die Reaktionen, die den charakteristischen Peaks entsprechen, sind ebenfalls abgebildet.

Eine schnelle potentiodynamische Reduktion direkt nach der Oxidbildung durch einen kurzen potentiostatischen Transienten im Millisekundenbereich führt zu einer intermediären Bildung eines vorläufigen Oxides mit einer Zusammensetzung ähnlich wie Cu_2O [52, 56], dessen Eigenschaften sich während seiner Alterung durch Aufteilung in einen Duplexfilm für Potentiale $E > E_{\text{AII}}$ ändern [49, 56, 57, 58].

2.2 Kristallographische Daten

2.2.1 Metallisches Kupfer

Metallisches Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc = face centered cubic, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, diese kubisch-dichteste Kugelpackung wird auch Kupfer-Typ genannt. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 0,3615 \text{ nm}$ [62]. Der Abstand zu den 12 nächsten Nachbarn der 1. Koordinationssphäre beträgt 0,2556 nm. Abbildung 2-3 zeigt schematisch die Struktur des Kupfer-Typs.

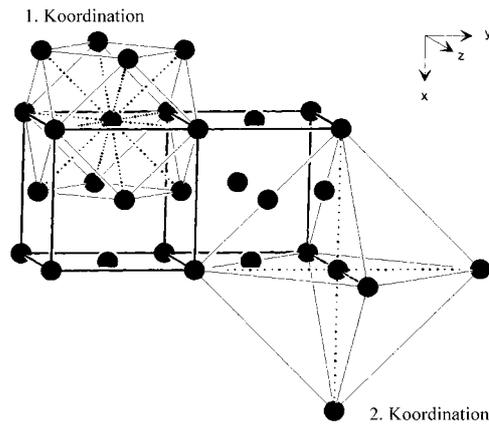


Abbildung 2-3
Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Kupfer mit Elementarzelle und 1. und 2. Koordinationssphäre [63].

2.2.2 Kupfer (I) Oxid (Cu_2O)

Die Kuprit Cu_2O -Struktur ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Diese hoch symmetrische kubische Struktur ($\text{Pn}3\text{m}$) mit weniger als einer Vierfachkoordination ihrer Metallatome enthält zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 0,42696 \text{ nm}$ [64, 65], jedes Metallatom hat zwei nächste Sauerstoffnachbarn, während jedes Sauerstoffatom von einem Tetraeder aus Kupferatomen umgeben ist. Der Cu-O Abstand beträgt $0,185 \text{ nm}$, die Sauerstoffatome sind mit einem O-O Abstand von $0,369 \text{ nm}$ weit voneinander entfernt, der Cu-Cu Abstand ist $0,302 \text{ nm}$.

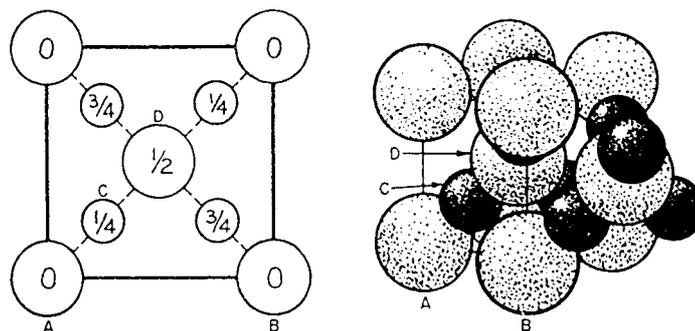


Abbildung 2-4
Links: Projektion auf die kubische Fläche der Atome in der Einheitszelle von Cu_2O nach [66]. Die schmalen Kreise repräsentieren die Kupferatome. Rechts: Perspektivische Zeichnung der Kugelpackung der Atome in Cu_2O entsprechend ihrer ionischen Dimensionen. Buchstaben identifizieren entsprechende Atome in dieser Abbildung.

2.2.3 Kupfer (II) Oxid (CuO)

Das elektrochemisch gebildete CuO kristallisiert wie das Mineral Tenorit mit der gleichen quadratischen Koordination um das Metallatom. Es ist monoklin mit der Raumgruppe C_{2h}^6 (C2/c) und weist vier Formeleinheiten pro Einheitszelle auf, die folgende Dimensionen hat:

$$a_0 = 0,4653 \text{ nm}, b_0 = 0,34257 \text{ nm}, c_0 = 0,51303 \text{ nm}, \beta = 99,59^\circ$$

Jedes Kupferatom ist von einem ungefähren Quadrat aus Sauerstoffen mit $\text{Cu-O} \approx 0,288 \text{ nm}$ umgeben. Jeder Sauerstoff sitzt in einem verzerrten Tetraeder aus Kupferatomen [65, 66]. Abbildung 2-5 zeigt die monokline Struktur von CuO.

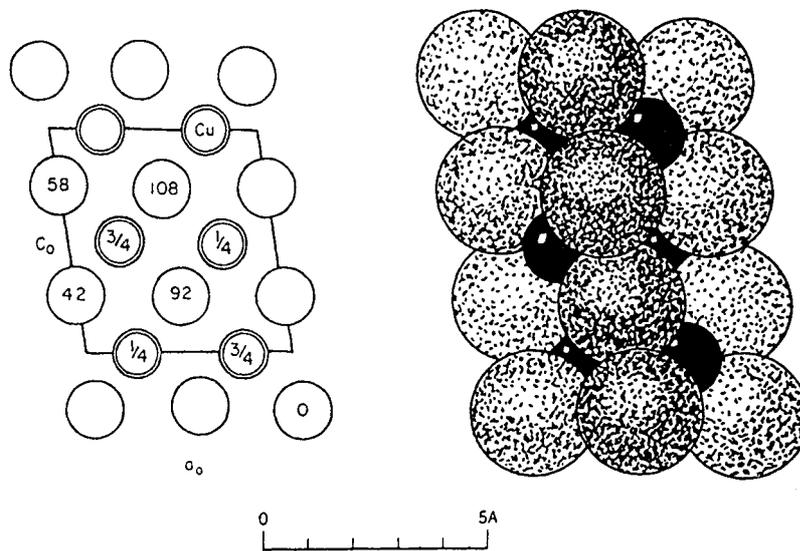


Abbildung 2-5

Links: Monokline Struktur von CuO projiziert entlang ihrer b_0 Achse.

Rechts: Kugelpackung des CuO Anordnung gezeigt entlang der b_0 Achse. Die größer, im Grauton dargestellten Sauerstoffatome haben ihre ionischen Dimensionen [66].

2.3 Phasengrenzstrukturen und Elektrochemische Doppelschicht

Für die Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht, die sich bei Eintauchen einer Metallelektrode in eine Lösung aufgrund der Gleichgewichtsreaktion



ausbildet, gibt es zahlreiche Modelle. Da sich das Innere der Elektrode und der Lösungsphase auf verschiedenen elektrochemischen Potentialen befinden, kommt es zu einer Ladungsverschiebung bis das elektrochemische Gleichgewicht eingestellt ist, das konzentrations- und stoffspezifisch ist. Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt dann:

$$\tilde{\mu}_i(\text{Me}) = \tilde{\mu}_i(\text{L}) \quad \text{Gleichung 2-2}$$

$$\mu_i(\text{Me}) + z_i F \phi(\text{Me}) = \mu_i(\text{L}) + z_i F \phi(\text{L}) \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$\mu_i^0(\text{Me}) + RT \ln a_i(\text{Me}) + z_i F \phi(\text{Me}) = \mu_i^0(\text{L}) + RT \ln a_i(\text{L}) + z_i F \phi(\text{L}) \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$\tilde{\mu}_i(\text{Me,L})$: elektrochemisches Potential von Metallelektrode bzw. Lösung, $\mu_i(\text{Me,L})$: chemisches Potential der Metallelektrode bzw. Lösung, μ_i^0 : chemische Potentiale unter Standardbedingungen, z_i : Zahl ausgetauschter Elektronen, F : Faraday Konstante, ϕ : Galvani Potential, a_i : Aktivität.

Zwischen Elektrode und Lösung baut sich bei Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts eine Potentialdifferenz auf, die als Galvanispannung bezeichnet wird:

$$\Delta\phi = \phi(\text{Me}) - \phi(\text{L}) = \frac{\mu_i^0(\text{L}) - \mu_i^0(\text{Me})}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(\text{L})}{a_i(\text{Me})} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Wenn nun aufgrund der Differenz der Galvanipotential von Metallelektrode und Elektrolytlösung ein Stoffaustausch nach Gleichung 2-1 stattfindet, wird die Elektroneutralität lokal aufgehoben und die Ladung in beiden Phasen gegensinnig geändert. Die unterschiedlich geladenen Ionen üben elektrostatische Anziehungskräfte aufeinander aus, wodurch sich eine Doppelschicht an der Phasengrenze aufbaut.

Das Galvani-Potential ϕ ist in das äußere elektrische Potential ψ , das auch Volta-Potential genannt wird, und das Oberflächenpotential χ zu unterteilen [67].

$$\phi = \psi + \chi \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Das System zur näheren Beschreibung dieser Begriffe ist in Abbildung 2-6 gezeigt und stellt eine elektrisch leitende, kugelförmige Phase dar. Als Bezugspunkt für die elektrischen Potentiale wird das wechselwirkungsfreie Vakuum gewählt [67, 68].

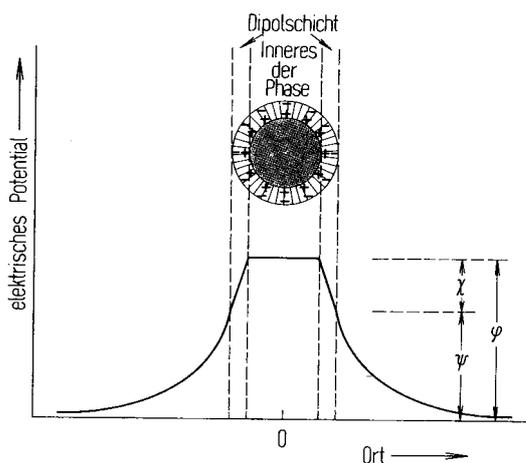


Abbildung 2-6
Schematische Darstellung der elektrischen Potentiale ψ , χ und ϕ aus [67].

Das äußere elektrische Potential oder Volta-Potential ψ wird durch Träger von Überschussladungen wie Elektronen oder Ionen als elektrisches Feld in der Umgebung der Phase erzeugt. Es ist durch die Arbeit $e\psi$ definiert, die erforderlich ist, um eine Einheitsladung aus dem Unendlichen bis so dicht an die Oberfläche heranzubringen, dass ψ bereits den Extremwert hat, chemische Kräfte oder Bildkräfte und eine mögliche Dipolschicht aber noch nicht von merklichem Einfluss sind. (ca.

10^{-6} cm = 10 nm vor der Oberfläche). Das äußere elektrische Potential repräsentiert eine Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten im gleichen Medium und ist deshalb prinzipiell messbar. Selbst bei Abwesenheit möglicher Adsorbate liegt auf Festkörperoberflächen eine Dipolschicht vor, weil phaseneigene Bausteine, also Atome, Ionen oder Moleküle, an der Phasengrenze unsymmetrisch wirkenden Kräften unterliegen. So kommt es zur Ausbildung bestimmt gerichteter Dipole. Bei Metallen kommt es durch Herausragen des Elektronengases über die durch die positiven Atomrümpfe festgelegte Oberfläche zur Ausbildung der Dipolschicht. Diese ist die Ursache für das Auftreten des Oberflächenpotentials χ . χ ist eine stoffspezifische Größe und von der geometrischen Anordnung der Gitterbausteine abhängig. Es ist somit für die Orientierung verschieden indizierter Kristallflächen unterschiedlich.

Das Oberflächenpotential χ und das innere elektrische Potential ϕ sind im Gegensatz zum äußeren elektrischen Potential ψ nicht messbar, weil sie Potentialdifferenzen zwischen zwei Punkten in unterschiedlichen Medien repräsentieren. Ladungstransport zur Verrichtung der elektrischen Arbeiten $e\chi$ und $e\phi$ ist mit dem Transport von Materie durch die Phasengrenze verbunden, es muss also zusätzlich zur elektrischen Arbeit auch chemische Arbeit verrichtet werden. Da sich experimentell die beiden Arbeitsbeträge nicht trennen lassen, kann nur ihre Summe gemessen werden.

Bei der Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht entsteht eine Ausrichtung der Raumladungen in zwei zueinander parallelen Schichten, die Elektrodenoberfläche als

elektrodenseitige Schicht und die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Überschuss-Ionen als lösungsseitige Schicht. Diese *starre Doppelschicht* oder *äußere Helmholtzschicht* ist mit einem geladenen Plattenkondensator des Plattenabstandes $a/2$ (mit a = Durchmesser der solvatisierten Überschuss-Ionen) vergleichbar. Zwischen der durch die solvatisierten Überschuss-Ionen gebildeten Helmholtzfläche und der Elektrode besteht ein ladungsfreier Raum, wenn die ionischen Überschussladungen als punktförmig betrachtet werden. Setzt man zur Berechnung des Potentialverlaufs in diesem ladungsfreien Raum die Poissonsche Gleichung an, so erhält man einen linearen Potentialübergang zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche. Bei Berücksichtigung der Wärmebewegung der Überschuss-Ionen erhält man nach Gouy-Chapman zusätzlich eine mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenoberfläche schwächer werdende diffuse ionale Raumladung, die *diffuse Doppelschicht*. In der diffusen Doppelschicht fällt oder steigt das Potential exponentiell ab oder an. Die Galvanispannung setzt sich somit aus zwei Teilen zusammen:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{starr} + \Delta\phi_{diffus} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Die Potentialdifferenz zwischen äußerer Helmholtz-Fläche und Lösungsinerem wird auch *Zeta-Potential* ζ genannt. Als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht gilt die Entfernung von der äußeren Helmholtz-Fläche, bei der die Potentialdifferenz auf $1/e$ ihres Gesamtbetrages abgesunken ist. Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht nimmt mit abnehmender Ionenstärke der Elektrolytlösung zu [69].

Bei Adsorption von Lösungsanteilen an der Metalloberfläche kommt es zu Van der Waalschen oder Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Spezies und dem Metall. Coulombsche Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und den ein wenig über die äußerste Schicht der Metallgitter-Kationen hinaus wirksamen Elektronen sind durch Tunneln der Elektronen durch den Potentialwall an der Phasengrenze erklärbar. Die Elektronen werden zwar durch die zurückgelassene Raumladung wieder ins Metall zurückgezogen, es besteht aber dennoch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit unmittelbar vor der Elektrode. Die Ebene durch die Schwerpunkte adsorbierter Ladungen in der starren Doppelschicht wird als *innere Helmholtz-Fläche* bezeichnet, das Potential einer Elektrode, bei dem sich keine Überschussladungen auf der Oberfläche befinden und die Elektrode keine Ladung trägt, heißt Nullladungspotential ϕ_0 . Abbildung 2-7 zeigt die elektrochemische Doppelschicht nach [70], mit Potentialverlauf bei Abwesenheit (Abbildung 2-7a) und Anwesenheit (Abbildung 2-7b) spezifisch adsorbierter Ionen.

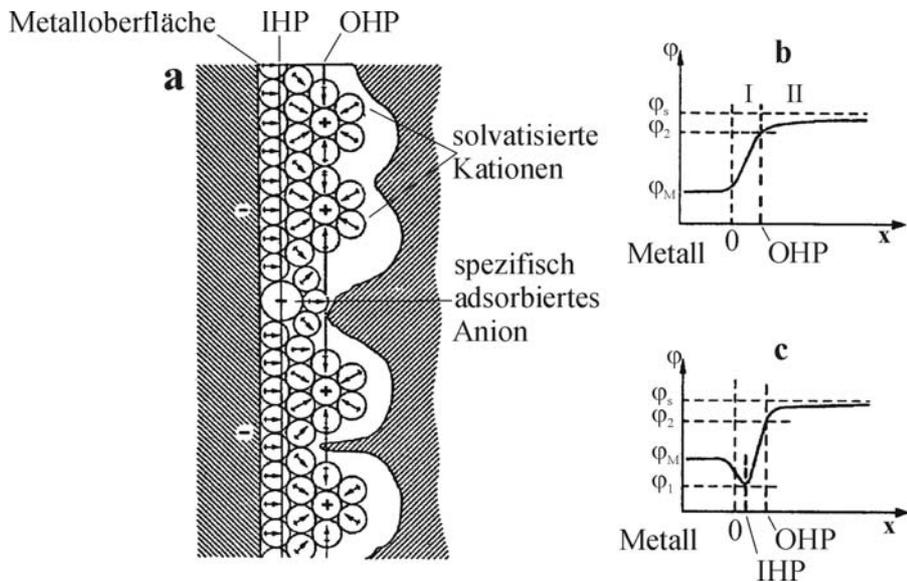


Abbildung 2-7

(a) Modell der Doppelschicht nach [70]. In der inneren Helmholtzschicht (IHP) befinden sich adsorbierte Wassermoleküle und spezifisch adsorbierte Ionen direkt vor der Elektrode. Die äußere Helmholtzschicht (OHP) wird von solvatisierten Kationen und Anionen gebildet. Die dazu elektrolytseitig liegende diffuse Doppelschicht zeigt keine geordnete Struktur. (b) Potentialverlauf in der Doppelschicht ohne spezifische Adsorption. (c) Potentialverlauf in der Doppelschicht mit spezifischer Adsorption; ϕ_m = Potential im Innern des Metalls, ϕ_s = Potential im Elektrolyten, ϕ_1 = Potential in der IHP, ϕ_2 = Potential in der OHP.

Die einfachste Modellvorstellung für die elektrolytische Doppelschicht ist die eines Plattenkondensators, dessen Ladevorgang durch die differentielle Doppelschichtkapazität

$$C_d = \frac{dQ}{d\phi} \tag{Gleichung 2-8}$$

beschrieben wird.

Die inverse Doppelschichtkapazität kann bei Vernachlässigung spezifischer Adsorption beschrieben werden durch:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{starr}}} + \frac{1}{C_{\text{diffus}}} \tag{Gleichung 2-9}$$

2.4 Anodische Oxidbildung und Hochfeldmodell

Für die Ausbildung dickerer, dreidimensionaler Oxidschichten gilt als Modellvorstellung der Hochfeldmechanismus. Für die Wanderung durch die Deckschicht wird vorausgesetzt, dass sich die Ionen entlang dem Potentialgefälle über die Zwischengitterplätze fortbewegen, eine schematische Zeichnung zur Beziehung zwischen Energie und Ort bei diesem *Hopping Vorgang* ist in Abbildung 2-8 gezeigt. Die Potentialmulden stellen als energetisch günstigste Aufenthaltsorte für die Ionen die Zwischengitterplätze dar.

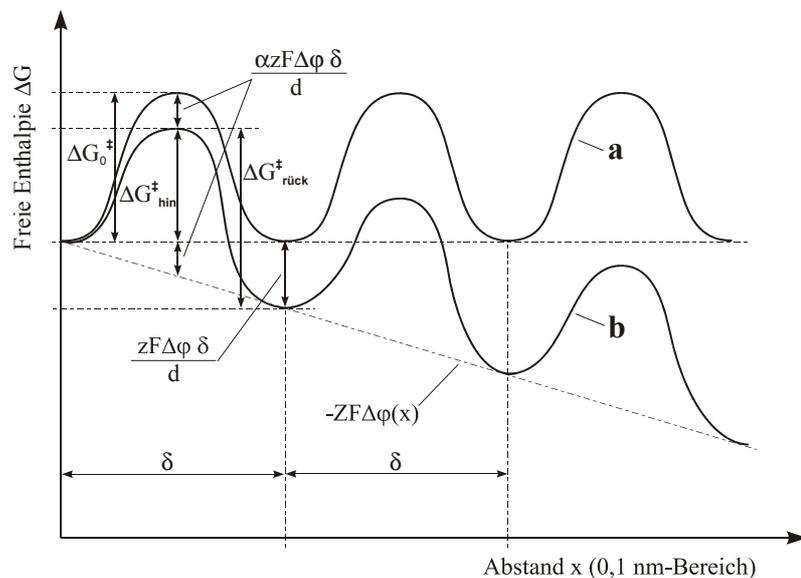


Abbildung 2-8

Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie für die Ionenmigration nach Cabrera und Mott [71] für Ionen ohne (a) und mit (b) elektrischem Feld.

α = Durchtrittsfaktor, bzw. Schichtbildungsfaktor, dieser entspricht dem kinetisch wirksamen Anteil der Potentialdifferenz bei der Erniedrigung der Aktivierungsenergie,

δ = Sprungabstand ($\sim 0,5$ nm), z = Teilchenzahl (Ladungsbetrag des wandernden Ions), F = Faraday Konstante, ΔG^\ddagger = Freie Aktivierungsenthalpie (wird durch elektrisches Feld herabgesetzt)

Die Ionenwanderung durch den Festkörper von einer Potentialmulde in die nächste ist nur durch Anlegen eines Potentials möglich, da die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang sehr hoch ist. Durch die hohen Feldstärken, die beim Anlegen eines Potentials in den relativ dünnen Schichten der natürlichen Oxide vorherrschen (einige MV/cm), wird die Aktivierungsenergie ausreichend erniedrigt, und eine Wanderung der Ionen in Richtung des elektrischen Feldes wird möglich [71, 72]. Da dieser Vorgang der langsamste gegenüber Ladungsdurchtritt und Diffusion im Elektrolyten ist, bestimmt er die Gesamtkinetik der Schichtbildung und somit auch die maximale Stromdichte des

Systems. Zur Berechnung des Schichtdickenwachstums werden zunächst die einzelnen Stromdichten des Systems betrachtet. Die Gesamtstromdichte setzt sich aus mehreren Teilstromdichten zusammen, vereinfacht ausgedrückt lässt sie sich beschreiben durch:

$$i = i_{\text{corr}} + i_l \quad \text{Gleichung 2-10}$$

i_{corr} : Korrosionsstromdichte (lösliche Produkte), i_l : Schichtbildungsstromdichte

Nimmt man als Nebenbedingungen an, dass die Passivschicht unlöslich ist, $d\delta/dt$ also immer positiv bleibt, solange die Feldstärke $\Delta E/d > 0$ in der Oxidschicht durch das Schichtbildungspotential gewährleistet ist, so gilt in erster Näherung $i_{\text{corr}} \approx 0$. Das Wachstum der Schicht käme dann theoretisch zum Stillstand, wenn bei gleichem Potential die Feldstärke durch die zunehmende Schichtdicke soweit abgenommen hat, dass keine weitere Ionenwanderung mehr erfolgen kann. Diese Verhältnisse liegen an Ventilmetallen wie Al und Ta aber wahrscheinlich auch an den Edelmetallen in Elektrolyten vor, in denen sich diese Metalle nicht nachweisbar auflösen. Es wird $i = i_l$ und mit

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\delta}{d} \cdot \Delta\phi\right) \quad \text{Gleichung 2-11}$$

folgt in Näherung das reziprok-logarithmische Wachstumsgesetz:

$$\frac{1}{d} = \text{const.} - \frac{RT}{\alpha z F \delta \Delta\phi} \cdot \ln t \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Also besteht mit den Gleichungen 2-11 und 2-12 eine lineare Abhängigkeit der Oxidschichtdicke d vom Potential:

$$d = \frac{\alpha z F \delta}{RT \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)} \Delta\phi \quad \text{Gleichung 2-13}$$

In der doppelt logarithmischen Beziehung in Gleichung 2-14 verhält sich die Stromdichte $\ln i$ proportional zur Zeit $\ln t$.

$$\ln i = \text{const} - \ln t \quad \text{Gleichung 2-14}$$

2.5 Theorie zu den Laue-Untersuchungen an Einkristallen

An Einkristallen kann mittels Röntgenbeugungsexperimenten eine vollständige Strukturbestimmung vorgenommen werden. Die Ortskoordinaten jedes Atoms können in Bezug auf die zugehörige Elementarzelle mit hoher Genauigkeit (ca. 0,1 pm) bestimmt werden. Die sich daraus ergebende Geometrie beschreibt vollständig die dreidimensionale Struktur inklusive ihrer Konformation, aller Wechselwirkungen und der absoluten Konfiguration.

Zur Erzeugung von Interferenzen gemäß der Braggschen Gleichung mehrerer Netzebenenscharen in einem feststehenden Kristall wird polychromatische Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung) benötigt. Jede im Kristall enthaltene Netzebenenschar hkl mit ihrem Abstand $d(hkl)$ benötigt aus dem Röntgenspektrum gerade die Wellenlänge λ , mit der die Braggsche Gleichung

$$\lambda = 2 d(hkl) \sin\vartheta \qquad \text{Gleichung 2-15}$$

erfüllt wird. Der Einfallswinkel ϑ zwischen Netzebene und Primärstrahl ist dabei durch den feststehenden Kristall vorgegeben, die Reflexe entstehen in diskrete Raumrichtungen unter Winkeln 2ϑ zum Primärstrahl. Durch die Reflexe wird eine Abbildung der Netzebenen des Kristalls in Form einer Projektion erzeugt, aus der auch die Symmetrieeigenschaften des Kristalls abgelesen werden können. Dafür muss der Kristall allerdings in Richtung eines Symmetrieelements durchstrahlt werden, er muss also in Bezug auf den Röntgenstrahl justiert sein.

In der Braggschen Beziehung (Gleichung 2-15) wird die Ablenkung der Röntgenstrahlen als Reflexion der elektromagnetischen Wellen an den Netzebenen des Gitters betrachtet, während für die Herleitung der Laue-Gleichungen (Gleichung 2-16 – Gleichung 2-18) Beugungsphänomene am Punktgitter zugrundegelegt werden. Der Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand und den Gitterkonstanten a_0 , b_0 und c_0 , die als Translationsperioden entlang der kristallographischen Achsen verstanden werden müssen, ist durch Gleichung 2-16 gegeben.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_0}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2}}$$

Gleichung 2-16

Eine Netzebenenschar $\{hkl\}$ teilt die a, b, c -Achsen in h, k bzw. l gleiche Teile. Ein Modellbild zur Erklärung der Braggschen Gleichung ist in Abbildung 2-9 dargestellt.

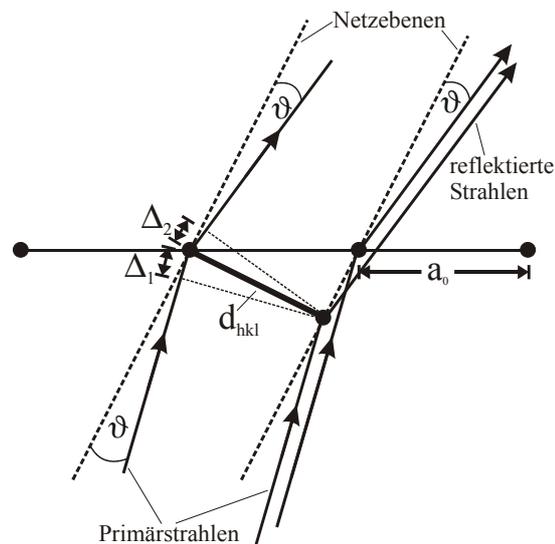


Abbildung 2-9

Schematische Darstellung zur Erklärung der Braggschen Gleichung. Gezeigt ist das lineare Punktgitter entlang der Richtung der a -Achse. Einfallende Primärstrahlen werden an den Netzebenen des Kristalls reflektiert. Der Einfallswinkel ϑ zwischen Netzebene und Primärstrahl ist durch den feststehenden Kristall vorgegeben, die Reflexe entstehen in diskrete Raumrichtungen unter Winkeln 2ϑ zum Primärstrahl.

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter kommt es zur Streuung der elektromagnetischen Röntgenwellen an Elektronen, die im Feld der Röntgenwelle Schwingungen ausführen und zum Ausgangspunkt sekundärer Wellen gleicher Frequenz werden. Es kommt zur Überlagerung der verschiedenen Wellen, was schließlich zu Beugungsphänomenen führt. Im dreidimensionalen Kristallgitter stellt jede Gittergerade in Richtung der drei Basisvektoren a, b, c eine Bedingung für die Beugung, die alle erfüllt sein müssen [73]. Die drei Laue-Gleichungen geben diese Bedingungen wieder:

$$a_0 (\cos \varphi_a - \cos \varphi_{a_0}) = h \cdot \lambda$$

Gleichung 2-17

$$b_0 (\cos \varphi_b - \cos \varphi_{b_0}) = k \cdot \lambda$$

Gleichung 2-18

$$c_0 (\cos \varphi_c - \cos \varphi_{c_0}) = l \cdot \lambda$$

Gleichung 2-19

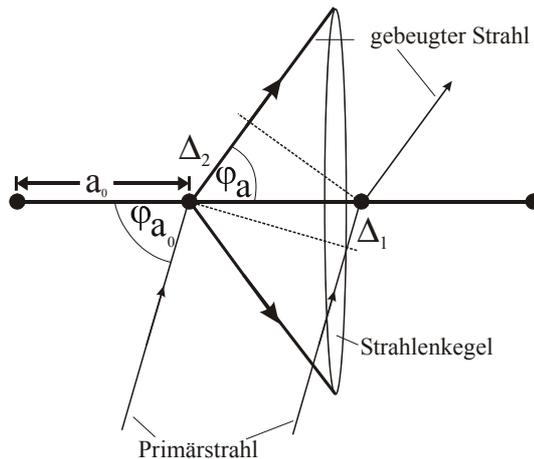


Abbildung 2-10

Schematische Darstellung zur Erklärung der Laue-Gleichungen. Gezeigt ist das lineare Punktgitter entlang der Richtung der a-Achse. Der einfallende Primärstrahl wird am Gitter gebeugt und läuft als gebeugter Strahl weiter. In Richtung des Basisvektors a öffnet sich der Strahlenkegel c mit dem Öffnungswinkel $2\varphi_a$.

h , k und l entsprechen hierbei den ganzzahligen Laue-Indizes, also den Millerschen Indizes multipliziert mit der jeweiligen Interferenzordnung n . Eine anschauliche Darstellung und Erklärung der Laue-Gleichungen ist aus Abbildung 2-10 ersichtlich. Es gilt die Bedingung, dass der Gangunterschied $\Delta_1 - \Delta_2$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung sein muss, damit konstruktive Interferenz auftreten kann. λ liegt in der Größenordnung von einigen 0,1 nm, also im atomaren Bereich,

2.6 Grundlagen zur Rastertunnel-Mikroskopie

2.6.1 Messprinzip und Theorien zur Bildgebung in verschiedenen Medien

Im Rastertunnel Mikroskop wird der Tunnelstrom gemessen, der zwischen einer feinen Metallspitze (engl.: tip) und der zu untersuchenden Substratoberfläche fließt. Mit Hilfe piezoelektrischer Stellglieder wird die Spitze lateral in x-y- Richtung über das Substrat geführt. Im constant height Modus wird durch eine elektronische Rückkopplung des gemessenen Tunnelstromsignals auf einen Piezokristall, der die vertikale Bewegung der Tunnelspitze in z- Richtung kontrolliert, der gemessene Tunnelstrom während des Abrasterns der Oberfläche konstant gehalten. Diese Regelung des Abstandes ist sehr genau, da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand zwischen

Substrat und Spitze abhängt. Die Piezospaltungen für vertikale und laterale Bewegungen der Spitze werden während des Rastervorgangs registriert und mit Hilfe der bekannten Piezoempfindlichkeiten in einen $z(x,y)$ Datensatz umgewandelt, der die Oberfläche darstellt. Heutzutage werden meist Röhrenscanner verwendet, die an ihren Außenseiten mit vier Elektroden ausgestattet sind. Eine zusätzliche Elektrode ist im Innern des Scanners platziert. Piezoelektrische Materialien wie zum Beispiel Quarz, besitzen eine polare Kristallachse, an der Dipolmomente auftreten. Bei Verformungen entstehen an der Oberfläche Aufladungen, die als Spannung gemessen werden können (Piezoelektrischer Effekt). Umgekehrt ergeben sich Verformungen des Kristalls, wenn von außen eine elektrische Spannung angelegt wird, was als umgekehrter Piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird.

Das Rastertunnel Mikroskop war ursprünglich für Untersuchungen im Ultrahochvakuum entwickelt worden, bald aber wurde erkannt, dass es auch an Luft, in Flüssigkeiten und in elektrochemischen Systemen angewendet werden kann, um Oberflächen mit atomarer Auflösung abzubilden. Man stellte fest, dass isolierende organische Moleküle, die auf leitenden Substraten adsorbiert sind, mit dem STM sichtbar gemacht werden können [74, 75]. Die Elektronentransfer Mechanismen, die für die Bildgebung im atomaren Bereich verantwortlich sind, sind noch nicht vollständig aufgeklärt, und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Elektronentransfer unter ambienten Bedingungen anders verläuft als der bisher angenommene Tunnelprozess. Die dafür gefundene Strom-Potential Abhängigkeit stimmt mit der Schottky Emission überein [76], was darauf hindeutet, dass der Elektronentransfer durch viel niedrigere Potentialbarrieren vereinfacht wird, wie sie in Luft im Vergleich zum Vakuum vorliegen. Die Ursache dafür ist, glaubt man, eine kontaminierte Schicht, die sich zwischen Spitze und Oberfläche befindet. Es wird angenommen, dass die niedrigeren Potentialbarrieren und die Bildgebung mit atomarer Auflösung von einem Tunneln über Zwischenzustände herrühren, z.B. über lokalisierte Zustände der Adsorbate in der für Elektronen verbotenen Zone zwischen Spitze und Probe [77, 78].

Diese Beobachtungen machen deutlich, dass durch die Anwendung des STM in verschiedenen Medien die Anzahl der Theorien zur Bildgebung und zum Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus erheblich angestiegen sind.

2.6.2 Der Tunneleffekt

Das Funktionsprinzip des Rastertunnel Mikroskops beruht auf dem *quantenmechanischen Tunneleffekt*. Danach besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, eine Potentialbarriere zu durchdringen, wenn diese nicht zu dick ist und eine endliche Höhe $\Phi = (V_0 - E)$ hat. Haben zwei Potentialtöpfe (I und III in Abbildung 2-11) nicht unendlich hohe Wände, so werden die Wellenfunktionen an den Rändern nicht Null.

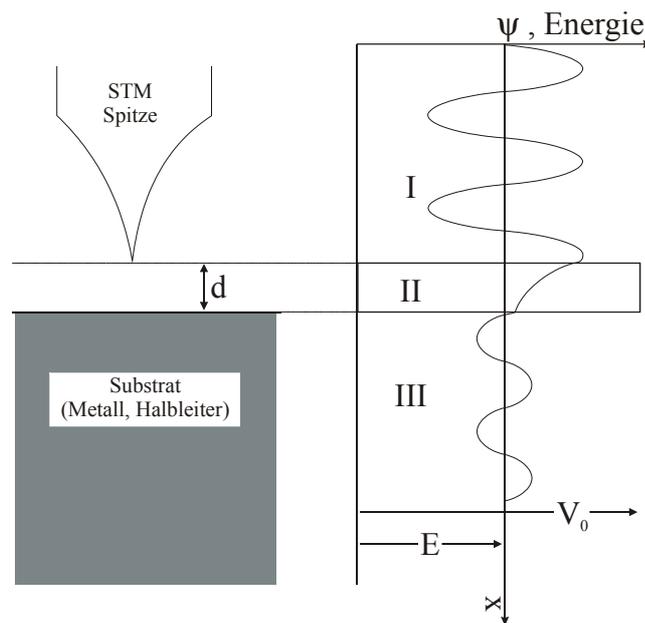


Abbildung 2-11

Schematische Darstellung des Tunneleffekts durch eine Potentialbarriere (II) mit endlicher Höhe $\Phi = (V_0 - E)$ zwischen den zwei Potentialtöpfen (I und III) von Tunnelspitze und Substrat. Die Wellenfunktion ψ des tunnelnden Teilchens fällt in der Potentialbarriere exponentiell ab. Die Breite d der Potentialbarriere II ist durch den Abstand der Spitze zum Substrat im jeweiligen Medium (Luft, Vakuum oder Flüssigkeit) gegeben.

Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens außerdem eine eindeutige und stetig fortsetzbare Funktion, so fällt die Amplitude der Wellenfunktion aus Potentialtopf I in der Potentialbarriere II exponentiell ab und tritt dahinter wieder als ebene Welle mit verringerter, aber endlicher Amplitude heraus (siehe Abbildung 2-11).

Das Modellbild aus Abbildung 2-11 veranschaulicht also das Abklingverhalten einer Wellenfunktion beim Tunnelprozess, was durch folgende Beziehung für die Tunnelwahrscheinlichkeit nach Gamov beschrieben werden kann:

$$T = \frac{A_{III}^2}{A_I^2} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m_e(V_0 - E)}} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa d} \quad \text{Gleichung 2-20}$$

T: Transmissionskoeffizient, A_I und A_{III} : Amplituden der Wellenfunktion, d: Abstand Spitze-Substrat, $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-31}$ kg: Ruhemasse des Elektrons, $(V_0 - E) = \Phi$: Höhe der Potentialbarriere, κ heißt Abklingkoeffizient.

Sind Elektronen die betrachteten Teilchen, wie im Falle der Tunnelmikroskopie, die von einer Metallspitze über eine Potentialbarriere (Luft, Vakuum oder Elektrolyt) in eine Metall- oder Halbleiterprobe übergehen, so kann die Teilchenwelle über ihr Betragsquadrat als Tunnelstrom gemessen werden [79]:

$$I_{\text{Tunnel}} \propto |\psi(x)|^2 \propto e^{-2\kappa d} \quad [\text{nA}] \quad \text{Gleichung 2-21}$$

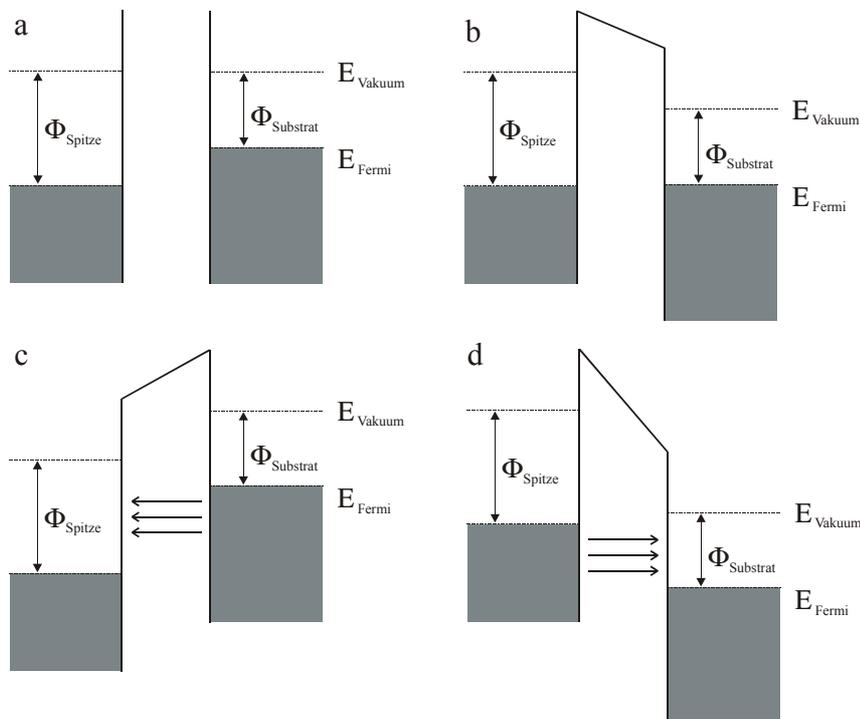


Abbildung 2-12

Schematische Darstellung der Vorgänge an Spitze und Substrat vor der Kontaktierung (a) nach der Kontaktierung (b) und nach Anlegen von positiver (c) und negativer (d) Vorspannung.

Damit ein Tunnelstrom fließen kann, müssen die Fermi-Niveaus der beiden Potentialtöpfe energetisch verschieden hoch liegen, da der Tunnelvorgang isoenergetisch ist. Bei Kontaktierung von Spitze und Oberfläche gleichen sich ihre beiden Fermi-Niveaus zunächst aneinander an und müssen deshalb durch Anlegen einer Vorspannung (engl. Bias) wieder gegeneinander verschoben werden. Abbildung 2-12 zeigt schematisch diese Vorgänge.

Die genaue Beschreibung des Tunnelstromes nach [79] ist durch die folgende Beziehung gegeben und soll hier kurz erläutert werden:

$$I_{\text{tun}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i(T,S)} \underbrace{f(E_i^T)}_{\text{Fermi-Verteilungsfunktion der e}^-} \underbrace{[1 - f(E_i^S + eU)]}_{\text{Verteilung der Löcher (e}^- \text{ Zieltopf muss leerer sein als Ausgangstopf)}} \underbrace{|M^{T,S}|^2}_{\text{Matrix-Element (Probe-Spitze)}} \underbrace{\delta(E_i^T(k) - E_i^S(k))}_{\text{Tunnelvorgang ist isoenergetisch (Cronecker-Symbol)}}$$

Gleichung 2-22

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C: Elementarladung, $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J s: Plancksche Konstante, $E_{T,S}$ = Energien von Spitze (Tip) und Probe (Substrate)

Die Bestimmung des Tunnelstroms beschränkt sich im Wesentlichen auf die Berechnung des Matrixelementes der Energieübertragungsmatrix nach [80]. Die Theorie nach Tersoff und Hamann basiert also auf dieser Störungsrechnung nach Bardeen [80], in der das Tunneln zwischen zwei Metallen durch die Überlappung ihrer Wellenfunktionen beschrieben wird. Dieser Beschreibung liegen drei Vereinfachungen zugrunde:

- das Atom an der Spitze kann durch ein s-Orbital beschrieben werden,
- Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe sind vernachlässigbar,
- die Spannung zwischen Spitze und Probe (Bias) ist klein.

Mittels dieser Vereinfachungen lässt sich die Spitze als mathematischer Punkt beschreiben, die möglichen Modifikationen von Strukturen und Wellenfunktionen beider Elektroden sind vernachlässigbar, und ausschließlich elektronische Zustände nah am Ferminiveau E_F werden für den Tunnelprozess in Betracht gezogen. So ist nach [80] der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe an der Position r_T der Spitze.

$$M^{T,S} = \int dk |\psi_i^S(r_T, k)|^2$$

Gleichung 2-23

Bei dieser Betrachtung ist $\psi_i^S(r, k)$ das i te elektronische Bandorbital der Probe. Zur betrachteten lokalen Zustandsdichte tragen nur Bandorbitale der Probe bei, die nah am Ferminiveau liegen.

Die Näherung durch die Annahme, die STM- Spitze sei als s-Orbital zu betrachten, führt nach [81] und [82] bei der Beschreibung der atomaren Auflösung dicht gepackter Metalloberflächen zu Fehlern. Dennoch konnten, trotz der starken Vereinfachung durch die Annahme, die Spitze sei als s-Orbital zu betrachten, mit der Theorie nach Tersoff

und Hamann zahlreiche Bilder organischer und anorganischer Materialien interpretiert werden [83]. Eine allgemeinere aber noch praktische Theorie wurde von Ou-Yang und Mitarbeitern entwickelt [84, 85]. Darin behielten sie die Annahmen (ii) und (iii) der Näherung nach [80] bei, behandelten aber die Spitze als lineare Kette von Übergangsmetall-Atomen, senkrecht zur Oberfläche der Probe angeordnet. Der Ausdruck aus Gleichung 2-22 wird dann zu:

$$I_{\text{tun}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{m(T)} \sum_{i(S)} f(E_m^T) [1 - f(E_i^S + eU)] |M^{T,S}|^2 \delta(E_m^T(k) - E_i^S(k)) \quad \text{Gleichung 2-24}$$

mit

$$M^{T,S} = \int dk \left| \langle \psi_m^T | H | \psi_i^S(r_T, k) \rangle \right|^2$$

Dabei ist ψ_m^T das m te d-Orbital des ersten Spitzen-Atoms, also das Atom, das sich am nächsten bei der Probe befindet. H ist der Hamilton Operator. Gleichung 2-24 vereinfacht sich zu Gleichung 2-22, wenn gilt:

$$\langle \psi_m^T | H | \psi_i^S(r_T, k) \rangle \propto \langle \psi_m^T | \psi_i^S(r_T, k) \rangle \propto \psi_i^S(r_T, k) \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Dann ist das Energieübertragungsmatrixelement $\langle \psi_m^T | H | \psi_i^S(r_T, k) \rangle$ proportional zum Überlappungsintegral $\langle \psi_m^T | \psi_i^S(r_T, k) \rangle$, das wiederum zum Wert des Orbitals $\psi_i^S(r_T, k)$ proportional ist. Diese Näherungen sind im allgemeinen gültig und bilden die Basis für semi-empirische quantenmechanische Rechenmethoden.

3 Experimenteller Aufbau, Präparation

3.1 Einkristallpräparation

3.1.1 Laue-Orientierung von Cu(111) und Cu(001)

Vor Beginn der Oberflächenuntersuchungen werden die Kupfer Einkristalle mittels Laue-Rückstreuenaufnahmen orientiert. Die Cu(111) Kristalle stammen aus Beständen des LPCS (Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces) der ENSCP in Paris, während die Cu(001) und die Cu(011) Kristalle von der Firma MaTeck in Jülich hergestellt und orientiert wurden. Die Überprüfung der Orientierungen erfolgte ebenfalls zu gleichen Teilen in Frankreich und in der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 zeigen als Beispiel die Laueaufnahme eines der verwendeten Cu(001) Kristalle und die dazugehörige stereographische Projektion aus dem Laue Atlas [86].

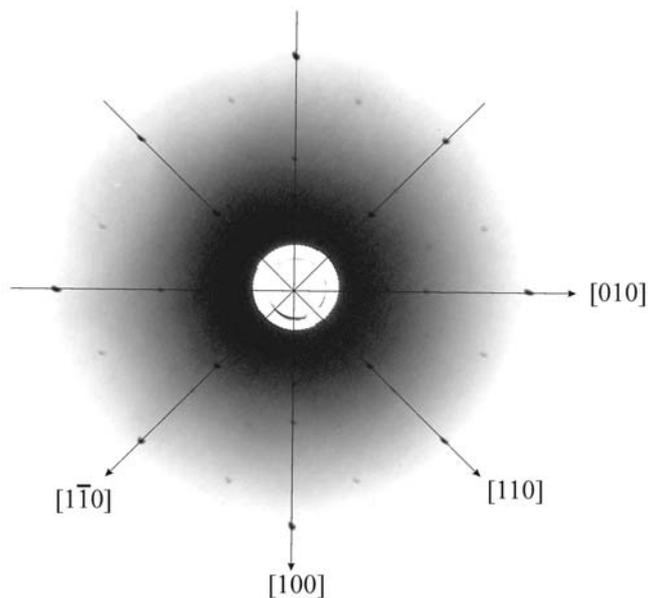


Abbildung 3-1 Laue Aufnahme von Cu(001)

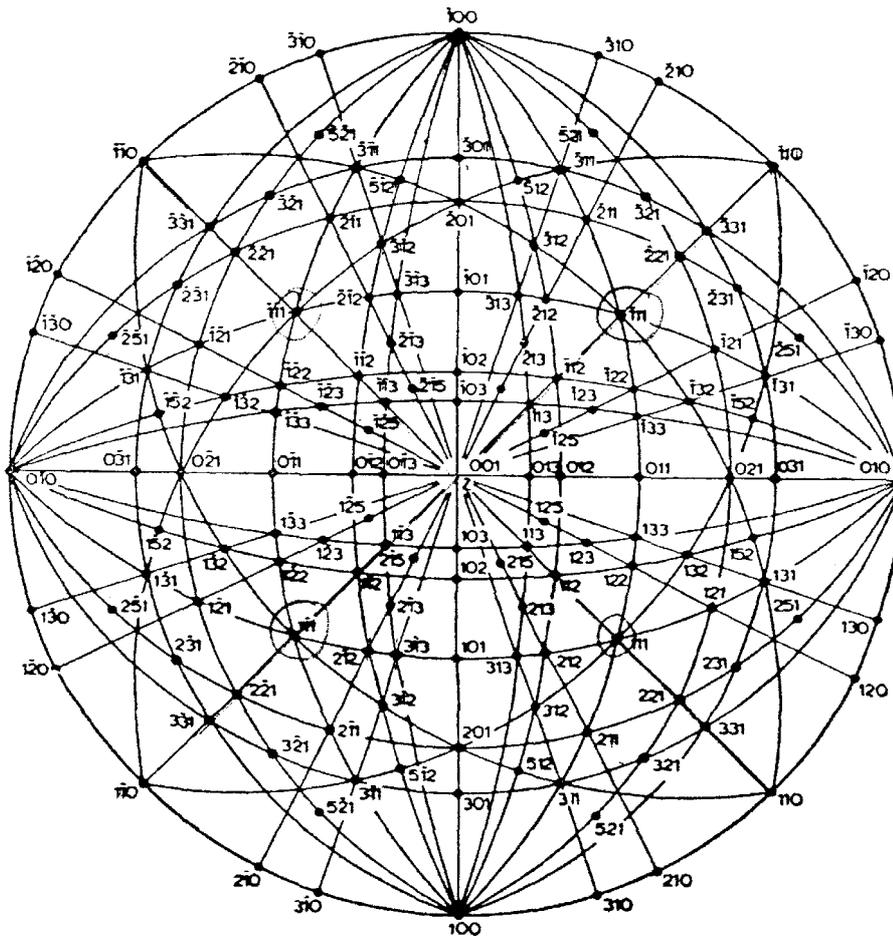


Abbildung 3-2 Stereographische Projektion von Cu(001) aus [86]

Die oben gezeigte Laueaufnahme ergibt eine Orientierungsungenauigkeit von weniger als 1° . Im Rahmen dieser Genauigkeit bewegen sich auch die anderen beiden Kristallorientierungen.

3.1.2 Kristallpräparation vor jedem Versuch

Vor jedem Versuch werden die einkristallinen Proben mechanisch bis auf $0,25 \mu\text{m}$ fein poliert. Anschließend wird nach gründlicher Reinigung der Kristalle in Ethanol p.a. im Ultraschallbad eine Elektropolitur in 60 % Phosphorsäure für 5 Minuten vorgenommen, dabei dient ein Kupferblech als Gegenelektrode. Zur Kontaktierung der Messelektrode wird ein Kupferdraht benutzt, auf dem der Kristall mit der zu polierenden Seite nach oben positioniert wird. Die angelegte Spannung beträgt 1,8 V, es wird nicht gerührt. Nach der Elektropolitur, die dazu dient, die Verformungsschicht, die beim mechanischen Polieren auf dem duktilen Kupfer entsteht, zu beseitigen, werden

die Proben gründlich mit 10 % Phosphorsäure und etwa 1 l Millipore Wasser (Widerstand $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) abgespült, mit Stickstoff trockengeblasen und sofort in den Reaktor überführt, in dem sie anschließend getempert werden. Für jeden Versuch werden jeweils drei Kristalle vorbereitet, um eine gewisse Effektivität der STM Messung zu gewährleisten.

Das Tempern der Proben dient dazu, Oberflächendefekte auszuheilen und größere, atomar glatte Terrassen auf den Oberflächen zu erzeugen. Das Kupfer wird zudem dabei reduziert, da unter ultra purem Wasserstoff (Reinheit 6N) getempert wird. Die Anlage für dieses Annealing, die nach Erlernen der Präparationstechnik für Kupfer am LPCS in Frankreich in Deutschland in etwas abgewandelter und für ihren Zweck optimierter Form aufgebaut wurde, kann mit Hilfe eines Pumpstandes, der als Primärpumpe eine Turbo- und als Sekundärpumpe eine Drehschieberpumpe enthält, bis zu ca. $7 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert werden. Wenn ein ausreichend gutes Vakuum erreicht ist, wird das System mit Wasserstoff geflutet, und die Einkristalle können beim Druck von 1 Atmosphäre im Wasserstoffstrom bei etwa 1000 K über Nacht getempert werden. Abbildung 3-3 erklärt die Temperanlage schematisch. Die Temperatur wird entsprechend dem Schmelzpunkt von Cu, der bei 1356 K (= 1083 °C) liegt, zu etwa 350 K niedriger gewählt.

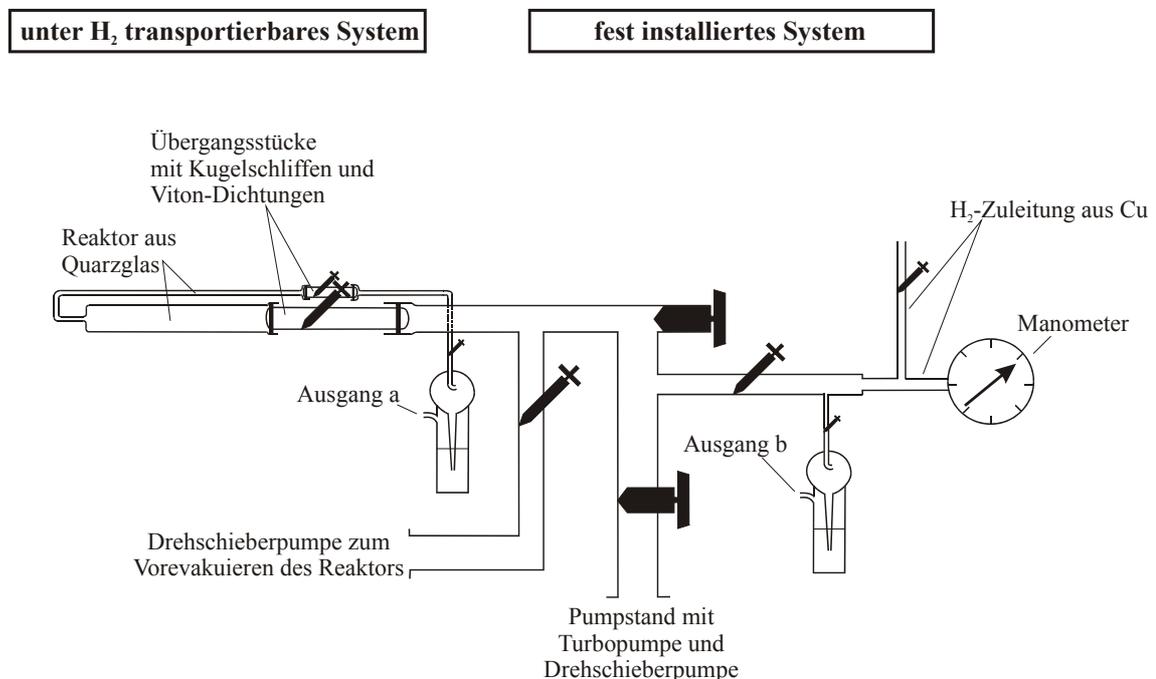


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der Anlage zum Tempern der Einkristalle.

Der Reaktor ist extra für das Tempern der Einkristalle von der Glasbläserei der HHU Düsseldorf aus Quarzglas angefertigt worden. Reaktoren dieser Bauart können in der

gleichen Anlage zum Annealing anderer einkristalliner Proben oder aufgedampfter Metallschichten verwendet werden. Nach dem Tempern können die Einkristalle, die sich im Reaktor befinden, wenn sie erkaltet sind, unter leichtem Wasserstoff Überdruck transportiert werden, wodurch mögliche Kontamination durch die Laborluft vermieden wird. Sie bleiben bis zu ihrer Verwendung beim Versuch unter H_2 Atmosphäre. Der Reaktor ist mittels zweier Ventile in den Übergangsstücken verschließbar (siehe Abbildung) und kann vom Rest der Anlage abgenommen und unter Luftausschluss transportiert werden. Die Abkühlung des Reaktors wird zu Beginn der Messungen sehr schnell, durch Übergießen mit kaltem Wasser bewirkt. Nach längerer Nutzung der Anlage und einigen Testläufen wird jedoch die Abkühlung in einem starken Wasserstoffstrom im Reaktor bevorzugt, weil dabei die Einkristalle weniger mechanisch beansprucht werden und größere Terrassen bilden können.

3.2 Herstellung der Tunnelspitzen

Die Rastertunnel Spitzen werden aus Wolframdraht der Reinheit 99,9+ % mit 0,3 mm Durchmesser angefertigt. Sie werden zunächst in 3 M NaOH bei 10 V geätzt (Abbildung 3-4), so dass eine ideale Form entsteht, die im elektronenmikroskopischen Bild der Abbildung 3-5 gezeigt ist.

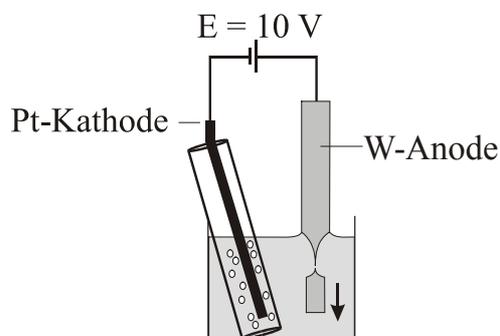


Abbildung 3-4
Schematische Darstellung der Apparatur für die Elektroerosion der STM Spitzen aus W

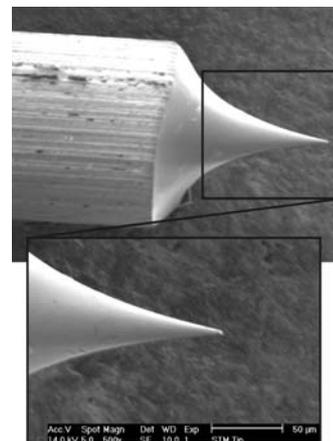


Abbildung 3-5
Hochvakuum SEM Bild einer Wolfram Spitze ohne Isolierung. Die Spitze zeigt im Wesentlichen die ideale Form, ist aber im vorderen Bereich nicht optimal spitz zulaufend.

Die richtige Form der STM Spitzen ist entscheidend für die spätere Messung, da die Spitze das bildgebende Element darstellt (siehe Theorie Kap. 2.6.2), sie kann jedoch

standardmäßig nur mit einer Stereolupe und nicht auf atomarer Ebene überprüft werden, was einen Unsicherheitsfaktor bei jeder Messung mit dem STM darstellt, der nur empirisch herabgesetzt werden kann. Die Abbildung 3-6 zeigt eine STM Spitze, die durch mechanischen Kontakt an ihrem bildgebenden Ende verbogen ist. Solche Spitzen sind für gewöhnlich für weitere Messungen untauglich.

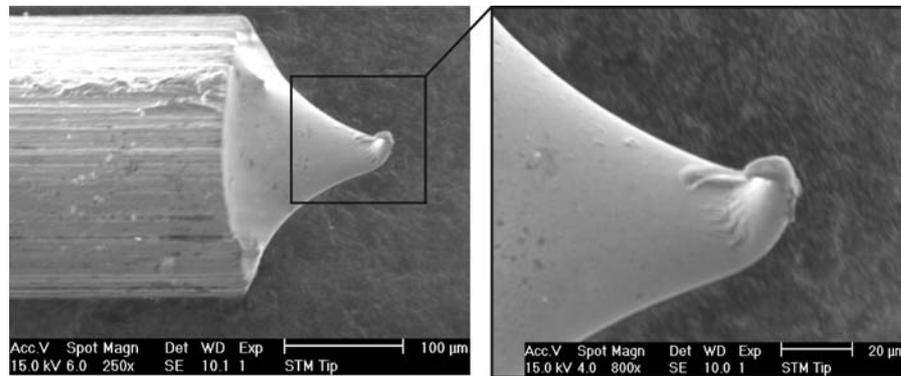


Abbildung 3-6

Hochvakuum SEM Bild einer Wolfram Spitze ohne Isolierung, die durch mechanischen Kontakt verbogen ist.

Für die in situ Versuche müssen die Spitzen zudem noch mit Apiezon-Wachs isoliert werden, damit kein Faradayscher Strom die Messung des Tunnelstroms verfälschen kann.

Zur präzisen Isolierung der Spitzen wurde eine Apparatur entworfen, die in Abbildung 3-8 gezeigt ist. Ideen für diesen Entwurf entstammen der Isolierapparatur, die am LPCS eingesetzt wird. Damit ist es möglich, die Spitze genau in der Mitte eines U-förmigen Platindrahtes, der zuvor mit Apiezon-Wachs benetzt wurde zu positionieren, sie dann durch eine Abwärtsbewegung zu isolieren, so dass sie komplett mit Wachs bedeckt ist, und schließlich ihr oberes Ende durch Annäherung an den durch Ausglühen gesäuberten heißen Platindraht wieder freizuschmelzen. Der Draht ist durch Kontaktierung mit einer niederohmigen Spannungsquelle kontrolliert beheizbar, so dass für jede Stufe des Isoliervorgangs die exakte Wachs-temperatur eingestellt werden kann. Durch große Genauigkeit bei vertikaler und horizontaler Bewegung der Spitze, die durch einen xy- Tisch und ein eigens zu diesem Zweck gebautes feingängiges Gewinde gewährleistet sind, ist es möglich, einen dünnen, sehr homogenen Wachsüberzug zu erzeugen. Während des Freischmelzens des spitzen Endes wird die mit Wachs bedeckte Spitze ständig durch eine Stereolupe beobachtet, damit so wenig metallisches Wolfram

wie möglich wieder freigelegt wird. In Abbildung 3-7 ist ein elektronenmikroskopisches Bild einer mit Apiezon- Wachs isolierten Spitze abgebildet.

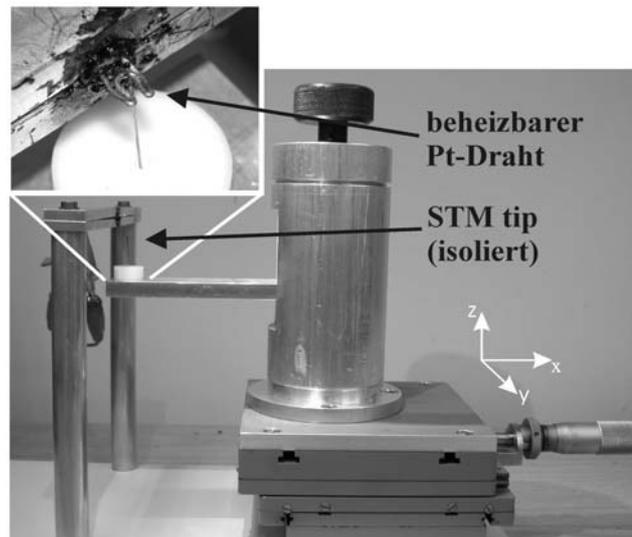


Abbildung 3-7

Foto der Apparatur zur Spitzenisolierung mit Apiezon-Wachs. Der xy-Tisch, der für die vertikale Bewegung zuständig ist, trägt einen Aufsatz, mit dem die Halterung für die STM Spitzen auf und ab bewegt werden kann.

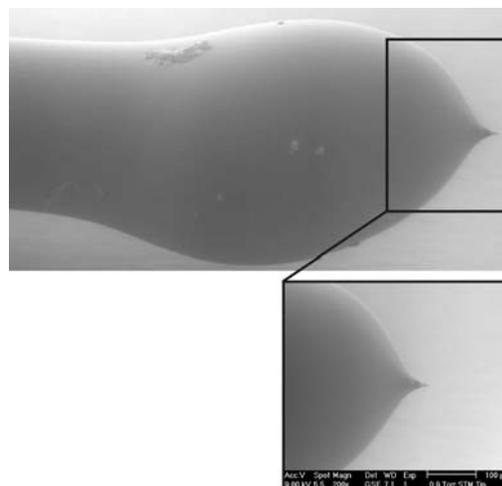


Abbildung 3-8

REM Bild einer mit Apiezon- Wachs isolierten Spitze.

3.3 EC-STM Apparatur und elektrochemisches System

Für die elektrochemischen Rastertunnelmessungen wird eine besondere Messanordnung benötigt, da zusätzlich zur herkömmlichen Dreielektroden-Anordnung aus Messelektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Bezugslektrode (RE) mit der STM Spitze eine zweite Messelektrode im System vorhanden ist. In der Vierelektroden-Anordnung werden zwei gegeneinander arbeitende Schaltkreise zur Regelung der Potentiale der beiden Messelektroden benutzt. Die Probenoberfläche ist eine der beiden Arbeitselektroden (WE 1) der elektrochemischen Zelle, das Potential wird wie auch in der Dreielektroden-Anordnung mittels eines Potentiostaten über die Gegenelektrode relativ zu einer Bezugslektrode eingeregelt. Die Tunnelspitze ist als weitere Arbeitselektrode Teil des zweiten Regelkreises, in dem durch einen zweiten Potentiostaten die Spitze über die Gegenelektrode relativ zur Bezugslektrode auf ein Potential gesetzt wird. Da beide unabhängig zu regelnden Elektroden (Probe und Spitze) nicht auf Erde gelegt werden können, wird die Gegenelektrode geerdet. Zum Einregeln des Potentials der beiden Elektroden muss also noch ein Differenzverstärker (Diff) zwischengeschaltet werden. Die Wahl des Spitzenpotentials (Tunnelspannung) kann relativ zur Bezugslektrode (E_{tip}) oder zur Arbeitselektrode (E_{bias}) vorgenommen werden. Der Strom wird jeweils an Probe (WE 1) und Spitze (WE 2) an $R_{\text{WE 1}}$ und $R_{\text{WE 2}}$ gemessen. Da die Tunnelspitze sich im Elektrolyten befindet und deshalb ein Faradayscher Strom auftritt, der als Leckstrom in die Messung mit eingeht, muss die Spitze gut isoliert werden, damit der Tunnelstrom, der im nA-Bereich liegt, gemessen werden kann. Ein vereinfachter Schaltplan der Anordnung zur elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie ist in Abbildung 3-9 abgebildet. Für die Messungen der hier präsentierten Ergebnisse wurde der Picostat der Firma Molecular Imaging (mi) an einem Nanoscope E Controller der Firma Digital Instruments (di) verwendet.

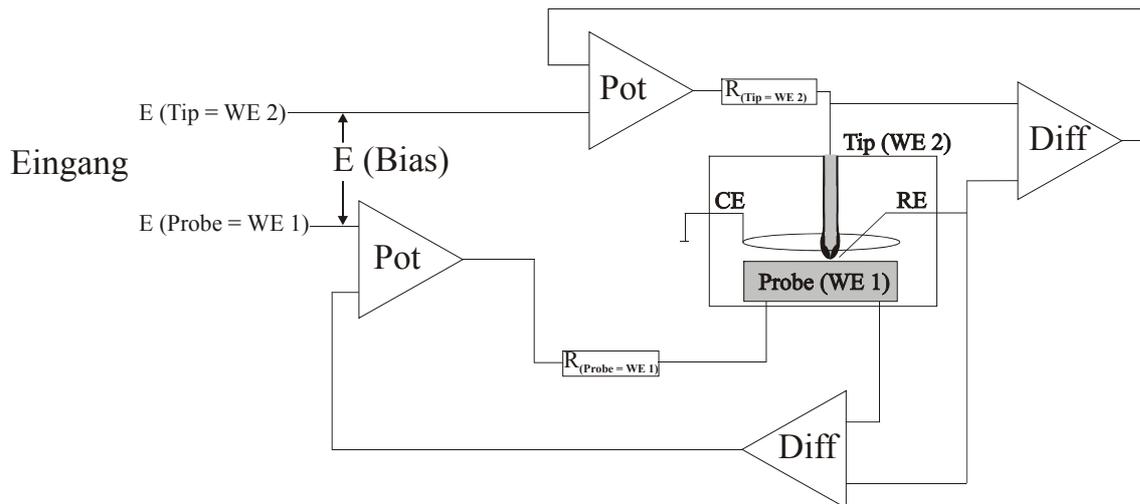


Abbildung 3-9

Vereinfachter Schaltplan der Vierelektroden-Anordnung bei in situ STM Messungen [87].

CE: Gegenelektrode, WE 1: Arbeitselektrode 1 (Probe), WE 2: Arbeitselektrode 2 (Tip), RE: Bezugslektrode, Diff: Differenzverstärker zur hochohmigen Messung von Spannungsdifferenzen, Pot: Potentiostatenschaltung mit Operationsverstärker und Leistungsstufe, R: Verstärker zur Strommessung bestehend aus Widerstand und Differenzverstärker, E(Probe): vorgegebener Wert für das Potential der Probe relativ zur Bezugslektrode, E(tip): vorgegebener Wert für das Potential der Spitze relativ zur Bezugslektrode, E(bias): Tunnelvorspannung($E(\text{bias}) = E(\text{tip}) - E(\text{Probe})$).

Die Messungen werden in einer kleinen elektrochemischen Zelle aus PCTFE-Kunststoff (kel-F) durchgeführt, die auf die Einkristallproben über eine Dichtung aus Viton aufgesetzt wird. Die Zelle entstammt einem Entwurf von Lorena H. Klein, Ing. de Recherche am LPCS, der für die Konstruktion der in der HHU Düsseldorf verwendeten STM Zellen teilweise übernommen wurde. Die Besonderheit dieser Zelle liegt in der Einfachheit der Reinigung. Da Gegenelektrode und Bezugslektrode fest an der Zelle angebracht sind, die zudem aus einem Stück besteht und nicht aus verschiedenen Teilen unterschiedlichen Materials zusammengesetzt werden muss, kann sie vor der Messung einfach auf die Probe gesetzt und kontaktiert werden, was mit den herkömmlichen STM Zellen der Firma Molecular Imaging (mi) nicht möglich war. Es ergibt sich für die Probe (WE 1) eine Oberfläche von $0,16 \text{ cm}^2$ die dem jeweiligen Elektrolyten ausgesetzt ist. Ein Foto der EC-STM Zelle ist in Abbildung 3-10a zu sehen, ein Schema der Messanordnung zeigt Abbildung 3-10b. Die Zelle besitzt eine ringförmig in der Zelle befestigte Gegenelektrode aus Pt und eine Pseudo-Referenzelektrode aus Pt.

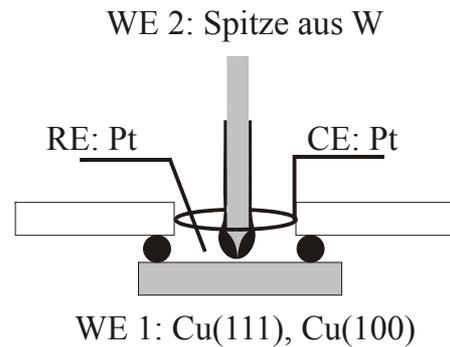
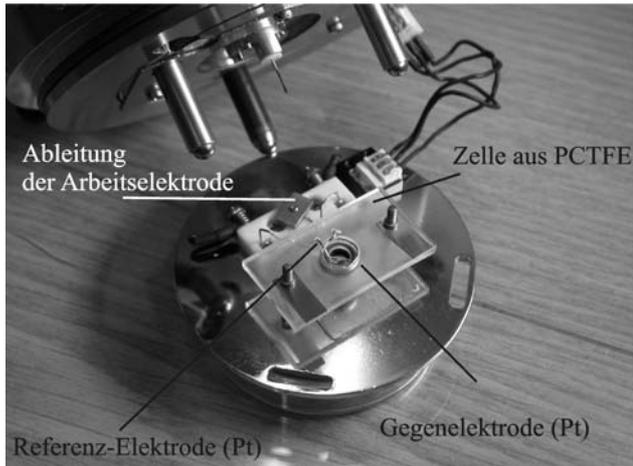


Abbildung 3-10 a)

Foto der elektrochemischen STM Zelle mit ringförmiger Gegenelektrode (CE) aus Pt und Bezugslektrode (RE) aus Pt.

b)

Schemazeichnung der elektrochemischen STM Zelle. Die isolierte Spitze ist als eine der Arbeitselektroden der Messanordnung ebenfalls abgebildet (stark vergrößert)

Vor Beginn der Messungen müssen die elektrochemischen Zellen gründlich gereinigt werden, um Kontaminationen zu vermeiden. Es werden bei jedem Versuch drei Zellen vorbereitet, um nicht bei einem Wechsel der Arbeitselektrode erneut reinigen zu müssen. Dazu werden sie zuerst in Carot'scher Säure ($2/3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1/3 \text{ HNO}_3$) ausgekocht, um organische Bestandteile zu beseitigen, anschließend mit viel Millipore Wasser (Widerstand $> 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}^2$) abgespült, dann in heiße, konzentrierte HNO_3 gegeben, um eventuell vorhandene Rückstände abgeschiedenen metallischen Kupfers von der Gegenelektrode zu entfernen. Danach werden sie wieder mit viel Wasser abgespült und noch einmal in Carot'scher Säure ausgekocht. Die Vitonringe werden kurz in heißer Carot'scher Säure gereinigt und danach direkt in einem Becherglas, zusammen mit den Zellen ca. 5 mal in Millipore Wasser ausgekocht, um Säurereste zu entfernen.

3.4 Elektrochemische Messungen im klassischen System

Vor Beginn der Rastertunnel Experimente wurden elektrochemische Messungen in einer herkömmlichen Zelle durchgeführt.

Der Einkristall, der die Arbeitselektrode in der Dreielektroden-Anordnung darstellt, wird dazu zwischen einem Vitonring und einer metallischen Ableitung mittels eines PCTFE-

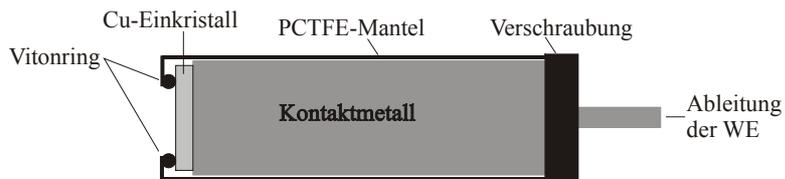


Abbildung 3-11
 Schema des Probenträgers mit Arbeitselektrode (Cu-Einkristall) für elektrochemische Messungen mit Dreielektroden-Anordnung in einer herkömmlichen elektrochemischen Zelle.

Mantels eingeklemmt, der zur Abdichtung darübergestülpt wird. Der Aufbau des Probenträgers für die Arbeitselektrode ist in Abbildung 3-11 erklärt. Die Einkristalle wurden vor den elektrochemischen Experimenten genauso präpariert wie für die STM Untersuchungen (siehe Kap. 3.1.2). Die Referenz Strom-Spannungskurve von Cu(011) wurde als einzige in der elektrochemischen STM Zelle aufgenommen. Dabei diente ein Glasaufsatz mit klassischer Dreielektrodenanordnung als Messaufbau.

Es wurden insgesamt vier verschiedene Elektrolytlösungen verwendet, davon drei chloridhaltig. Alle Lösungen wurden aus ultrapuren Chemikalien (Gen-Apex, Merck) und entionisiertem Wasser (Millipore, Widerstand > 18 MΩ·cm) hergestellt:

- Lösung 1: 10^{-1} M NaOH (pH 13)
- Lösung 2: 10^{-1} M NaOH + 10^{-3} M NaCl (pH 13)
- Lösung 3: 10^{-1} M NaOH + 10^{-2} M NaCl (pH 13)
- Lösung 4: 10^{-3} M NaOH + 10^{-2} M NaCl (pH 11).

Bei Messungen in 0,1 M NaOH wurden als Bezugs Elektroden eine Quecksilbersulfat- und eine Quecksilberoxid-Elektrode, bei Messungen in chloridhaltiger Lösung eine Kalomelektrode verwendet:

- | | |
|---|-----------------|
| Hg / HgO / 0,1 M NaOH | $E^0 = +0,17$ V |
| Hg / Hg ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ (ges) | $E^0 = +0,65$ V |
| Hg / Hg ₂ Cl ₂ / KCl(ges) | $E^0 = +0,24$ V |

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Cu(111) in 0,1 M NaOH

4.1.1 Plan der Experimente anhand der Strom-Spannungs-Kurve

Zu Beginn der Untersuchungen der einkristallinen Oberflächen werden Stromspannungskurven des Systems aufgenommen, um die Potentiale für die einzelnen Reaktionen im entsprechenden Elektrolyten herauszufinden. In Abbildung 4-1 ist eine Strom-Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH gezeigt, über der die Potentiale, bei denen die jeweilig dazugehörige Oberflächenmorphologie untersucht wurde, markiert sind.

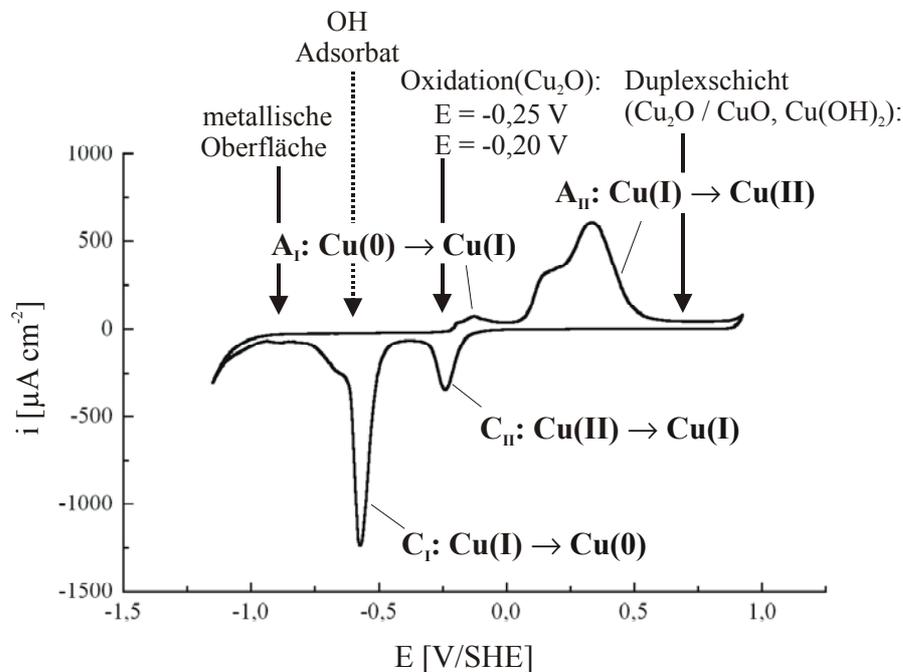


Abbildung 4-1

Potentiodynamische Strom-Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH, Potentialvorschub 20 mV/s. Die Reaktionen, die den charakteristischen Peaks entsprechen, sind ebenfalls abgebildet.

Die anodischen und kathodischen Reaktionen, die den einzelnen Peaks entsprechen, sind bereits in Kapitel 2.1.1 der theoretischen Grundlagen diskutiert worden. Der Potentialbereich, in dem die OH-Adsorption auf Cu(111) stattfindet, ist zum Vergleich eingezeichnet (gestrichelter Pfeil), da es für die weiteren Untersuchungen von entscheidender Bedeutung ist.

4.1.2 In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH

4.1.2.1 Metallische Cu(111) Fläche

Die metallische Cu(111) Fläche wird vor jeder Messung systematisch untersucht, um zu garantieren, dass große Terrassen und eine möglichst defektarme Oberfläche vorliegen. Dazu werden die Proben zunächst potentialfrei mit Elektrolyt benetzt, dann wird ein etwas negativeres als das Ruhepotential angelegt und durch einen kathodischen Scan bis $E = -1,0\text{ V}$ mit einem Vorschub von 20 mV/s die natürliche Oxidschicht, die beim Einbau in die elektrochemische STM Zelle entsteht, reduziert. Anschließend wird das Potential bei etwa $E = -0,8\text{ V}$ angehalten und die Tunnelspitze an die Probe angenähert. Die Cu(111) Fläche zeichnet sich durch hexagonale Strukturen aus, die man in Form von Terrassen oder Löchern (Leerstelleninseln) mit Stufenhöhen im monoatomaren Bereich, auf der Oberfläche vorfindet. Abbildung 4-2a zeigt die metallische Cu(111) Fläche in einem in situ STM Bild, typische hexagonale Strukturen sind darin zu erkennen.

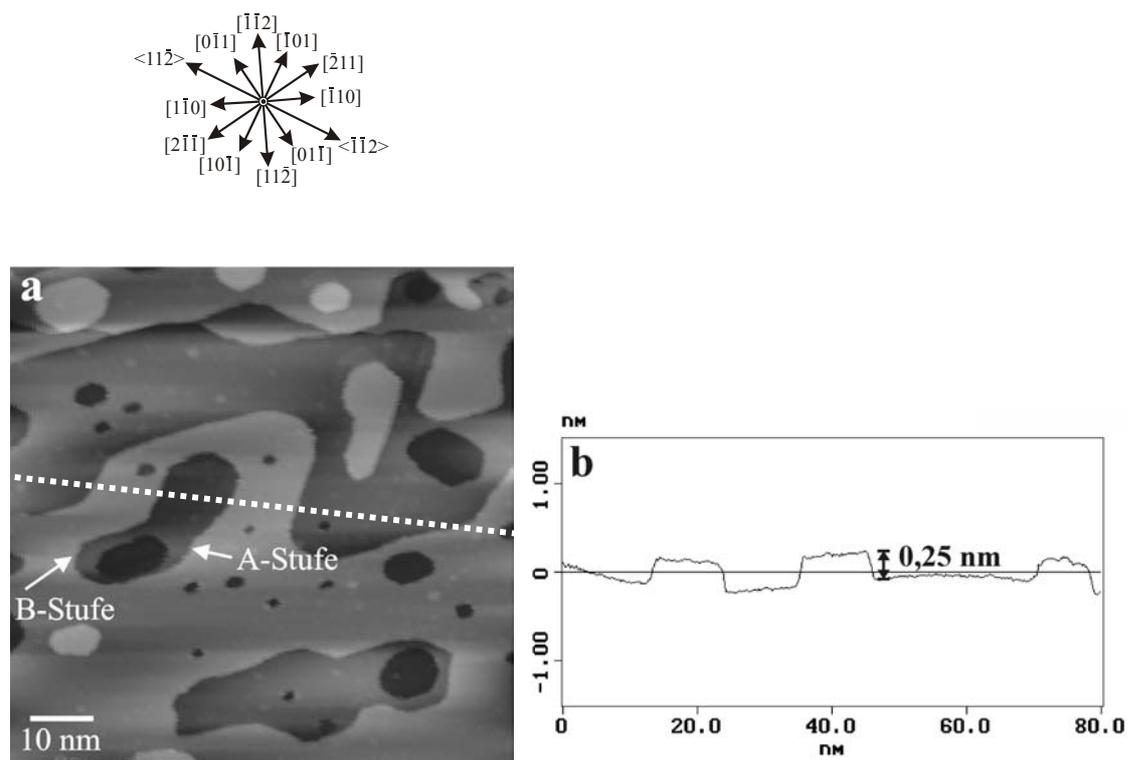


Abbildung 4-2

In situ STM Bild der metallischen Cu(111) Oberfläche bei $E = -0,8\text{ V}$ nach Reduktion des natürlichen Oxides; (a) scan size: 80 nm , z range = 3 nm , $I_t = 3\text{ nA}$, $E_{tip} = -0,4\text{ V}$; (b) cross section von (a) entlang der weißen gestrichelten Linie.

Nicht bei jeder Präparation werden Oberflächen erhalten, die von hexagonal geformten Stufenkanten geprägt sind, dies hängt erheblich von der Zeit des Temperns ab, in der sich die Oberfläche ihren atomaren Gegebenheiten entsprechend organisieren kann. Abbildung 4-2b zeigt eine cross - section der Oberfläche aus (a), aus der sich die Stufenhöhen ablesen lassen. Zur Ausbildung hexagonaler Strukturen kommt es auf Cu(111) aufgrund der kristallografischen Mikrostruktur der Stufenkanten. Auf (111) Oberflächen findet man zwei verschiedene Typen von Stufen, den A Typ, dessen Stufen senkrecht zur $\langle \bar{1} \bar{1} 2 \rangle$ -Zonenachse liegen und eine $\{100\}$ -Mikrofacette bilden und den B-Typ, mit Stufen senkrecht zur $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Zonenachse, die eine $\{111\}$ -Mikrofacette zeigen. Bei Inseln auf (111) Flächen treten also jeweils abwechselnd A- und B- Typen von Stufen auf, die unterschiedliche Energien haben können. Dies ist auch aus der stereographischen Projektion der Cu(111) Fläche ersichtlich. Ist die Stufenenergie für beide Typen etwa gleich, so ist die Form von Inseln und Leerstelleninseln im Gleichgewicht ein regelmäßiges Hexagon, so z.B. bei Cu(111) und Ag(111). Ist die Energie unterschiedlich, z.B. $E_A > E_B$, so ist die Länge der beiden Stufensegmente unterschiedlich, $l_A < l_B$, und die Inselform im Gleichgewicht entspricht einem abgeschnittenen Dreieck, z.B. bei Pt(111).

4.1.2.2 Initialstadien der Kupfer (I) Oxidbildung

Vor Beginn der Studien zur anodischen Deckschichtbildung in ihrem Anfangsstadium wird bei $E = -0,60 \text{ V}$ überprüft, ob die OH Adsorbatschicht sich ausbildet, deren detaillierte Struktur im theoretischen Teil dieser Arbeit und in [43] beschrieben ist. Die Untersuchungen der Anfangsstadien der Passivschichtbildung werden bei $E = -0,25 \text{ V}$ durchgeführt. Wird das Potential von $E = -0,75 \text{ V}$, wo die Terrantopographie der metallischen Cu(111) Oberfläche zu sehen ist (Abbildung 4-3a), auf $E = -0,25 \text{ V}$ erhöht, führt dies, im Rahmen der Zeitskala (Zeitauflösung) der STM Versuche, zur augenblicklichen Adsorption von OH. Dies ist auf die für diesen Prozess hohe Überspannung zurückzuführen. Abbildung 4-3b zeigt die sofortige Bildung der mit ihren schwarzen Inseln charakteristischen OH Adstruktur auf den Terrassenmitten nach dem Potentialsprung.

Bei Heranzoomen an diese Struktur wird ein hexagonales Gitter mit einem Parameter von $0,6 \pm 0,05 \text{ nm}$ gemessen (Abbildung 4-4a), der gut mit dem Gitterparameter der Sauerstoff Lagen in der (111) orientierten Cu_2O Struktur übereinstimmt.

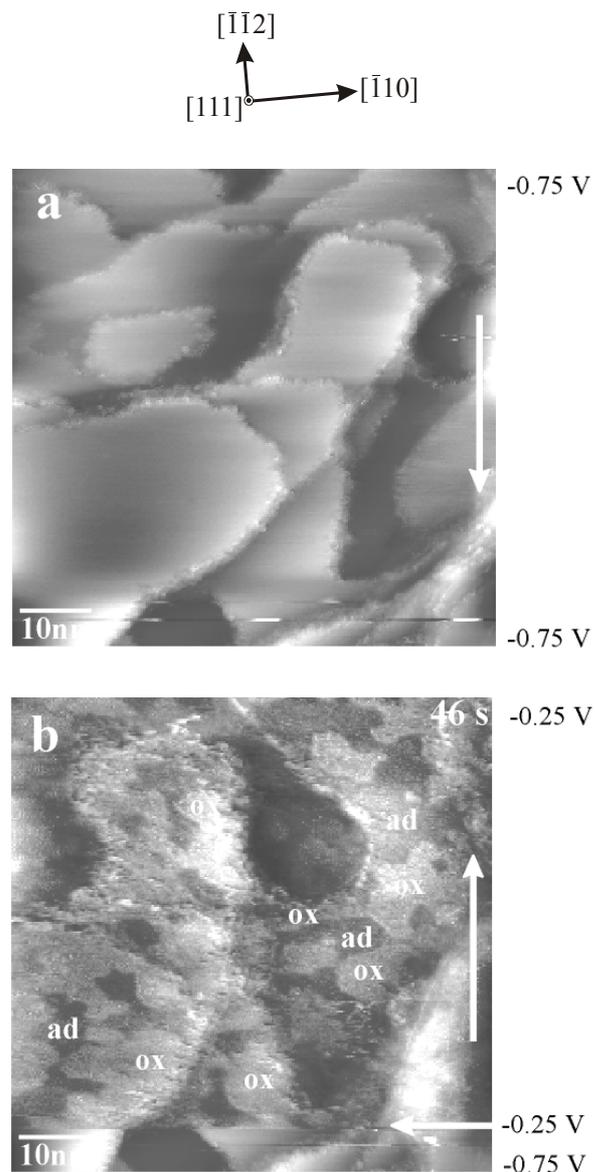


Abbildung 4-3

Serie topographischer in situ STM Bilder von Cu(111) in 0,1 M NaOH, die das Wachstum von einer Monolage dicken Cu(I) Oxid Inseln zeigen; scan size: 80 nm, z range = 3 nm, $I_t = 1 \text{ nA}$, $E_{tip} = -0,40 \text{ V}$. Bild a ist bei $E = -0,75 \text{ V}$, Bild b nach dem Potentialsprung auf $E = -0,25 \text{ V}$ aufgenommen. Der Potentialsprung ist durch den horizontalen Pfeil in b gekennzeichnet. Scanrichtung, zeitliche Entwicklung und Potentiale sind angegeben. Die Verzerrung zwischen den Bildern a und b ist ein Artefakt. OH Adstruktur und Oxid-Inseln sind in b gekennzeichnet.

Diese Überstruktur ist identisch mit der OH Adstruktur, die eine Rekonstruktion der obersten Cu Lage induziert und über die berichtet wurde [43]. Die dunkle Erscheinung der Adsorbate kann wiederum dem elektronischen Effekt beim Tunneln über Sauerstoffspezies zugeschrieben werden und enthält keine wirkliche Höheninformation der mit OH bedeckten Kupferoberfläche.

Bei demselben Potential von $-0,25$ V kann gleichzeitig zur Ausbildung der OH Adsorbatschicht das Wachstum von Cu(I) Oxid auf derselben Oberfläche beobachtet werden, was sich später durch kathodische Reduktion aufgrund der Ladung bestätigen lässt. Diese Oxidbildung zeichnet sich durch die Ausbildung hellerer Inseln aus, welche die Oberfläche nur teilweise bedecken. Sie entstehen bevorzugt aber nicht ausschließlich an den Stufenkanten (Abbildung 4-4c). Es liegen also gleichzeitig zwei verschiedene Spezies auf derselben Oberfläche vor, die sich in ihren Gitterparametern deutlich voneinander unterscheiden, wie sich aus Abbildung 4-4a und b erkennen lässt. Bei Zoomen auf die oxidierten Bereiche der Oberfläche lässt sich eine geordnete hexagonale Struktur auflösen, die jedoch nicht völlig durchkristallisiert ist, was aus der Tatsache geschlossen werden kann, dass sie nicht überall atomare Strukturen

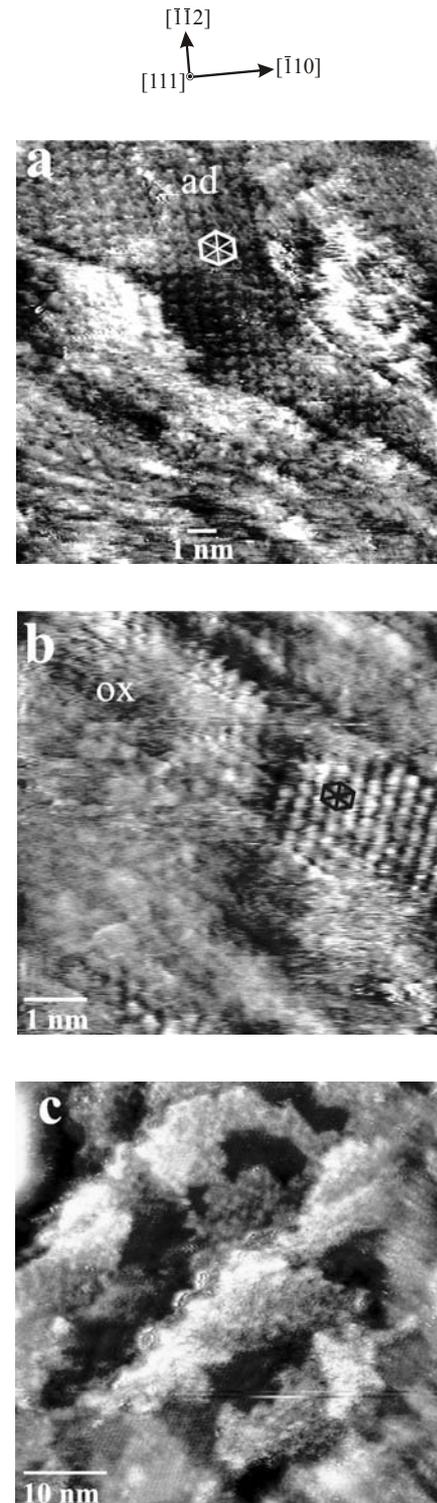


Abbildung 4-4
Topographische in situ STM Bilder bei $E = -0,25$ V ($E_{\text{tip}} = -0,40$ V). (a) geordnete OH Adsorbatstruktur (parameter: $0,6$ nm); z range = 1 nm, $I_t = 1,5$ nA. (b) kristallisierte Bereiche von Cu_2O ; z range = $0,4$ nm, $I_t = 3$ nA. (c) OH_{ad} - und Oxid-Domänen auf den Terrassen; z range = $1,2$ nm, $I_t = 3$ nA.

zeigt, (Abbildung 4-4b). Nach und nach bilden sich immer mehr kristallisierte Zentren aus, deren Gitterparameter zu $0,3 \pm 0,05$ nm bestimmt wird. Dieser Parameter stimmt mit demjenigen für die Cu Ebenen in (111) orientiertem Cu_2O überein, der 0,302 nm beträgt. Das bei diesem Potential gebildete Cu(I) Oxid ist also eine Schicht von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$. Da die gemessene Höhendifferenz zwischen Oxid und Adsorbatstruktur, die sich auf derselben Terrasse ausgebildet haben etwa 0,25 nm beträgt, kann angenommen werden, dass die Oxid Inseln eine Lage Kupfer mehr enthalten als das Adsorbat auf den Terrassenmitten, also eine Monolage dick sind. Die Ladung, die bei kathodischer Reduktion dieser teilweise oxidierten Oberfläche gefunden wird, bestätigt die aufgrund des Höhenunterschiedes der zwei vorliegenden Spezies gemachte Annahme, dass es sich um einen Bruchteil einer Oxidmonolage handelt. Abbildung 4-4c zeigt die mit Adsorbatstruktur und einer Oxidmonolage gleichzeitig bedeckten Terrassen, die Oxid Inseln befinden sich bevorzugt an den Stufenkanten. Die beobachtete Koexistenz der beiden Strukturen auf derselben Oberfläche weist auf einen Phasenübergang 1. Ordnung beim Übergang von der OH Adsorbatstruktur zum zweidimensionalen Oxid hin. Bei solchen Phasenübergängen findet man häufig amorphe Spezies während der Umwandlung. Der beobachtete Alterungsprozess bei der Kristallisation des gebildeten Oxides wird somit als Ostwaldt Reifung interpretiert, wobei sich zunächst metastabiles, nicht geordnetes Oxid bildet, das sich mit der Zeit in eine stabile kristalline Struktur umordnet. Die Einheitszelle der Struktur des oben gezeigten 2D Oxidfilms (Abbildung 4-4b) ist gegenüber der Einheitszelle der Adsorbatstruktur aus Abbildung 4-4a um 30° verdreht. Auf anderen Stellen des Substrates werden jedoch auch Domänen der OH Adsorbatstruktur gefunden, deren Einheitszellen parallel zu der des Oxides sind. Für die OH Adsorbatstruktur werden also zwei verschiedene Orientierungen beobachtet, für die Oxidmonolage jedoch nur eine. So muss die Oberfläche teilweise beim Phasenübergang zur Ausbildung der Oxidmonolage wieder durch eine 30° Drehung umgeordnet werden. Auf die zwei möglichen Orientierungen der OH Adsorbatstruktur soll in einem späteren Kapitel genauer eingegangen werden.

Die beiden Strukturtypen, Inseln von adsorbiertem OH und Oxid, können längere Zeit bei dem Potential von $E = -0,25$ V beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass es sich dabei um ein Potential handelt, das nahe beim Gleichgewichtspotential für die Cu(I) Oxidbildung liegt. Die Terrassen Topographie bleibt bei diesem Potential stets erhalten, was erneut darauf hinweist, dass die Oxidschicht sehr dünn ist. Die teilweise Bedeckung der Oberfläche mit einer Schicht Oxid im Monolagenbereich wird durch die

potentiodynamischen Reduktionskurven der Elektroden bestätigt, die einen C_1 Peak ergeben, der einen Ladungsaustausch von $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ anzeigt. Dies entspricht einer halben Monolage (47 %) von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, was in gutem Einvernehmen mit der partiellen Bedeckung steht, die mit dem STM gesehen wird. Eine Monolage $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ entspricht einer Ladung von $202 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und ist als Einheit aus jeweils einer Lage Kupfer und zwei diese sandwichartig umgebende Lagen Sauerstoff definiert. Nach Reduktion der Oberfläche werden große, atomar glatte Terrassen zurückerhalten, ähnlich denen, die vor der partiellen Oxidation beobachtet wurden. Wartet man nach dem Potentialsprung auf $E = -0,25 \text{ V}$ lange genug ab, so beobachtet man nach etwa 200 Sekunden die langsame Entstehung von Oxidfacetten, die für die kristallinen Schichten charakteristisch sind, die sich bei höheren Potentialen sehr schnell ausbilden. Dies soll später erläutert werden. Abbildung 4-5 zeigt dieselbe Stelle der $\text{Cu}(111)$ Oberfläche wie die Abbildung 4-3 auf der sich von den Stufenkanten ausgehend ein facettenartiges Oxid zu bilden beginnt. Die dunklen Stellen auf den Terrassenmitten, auf denen zuvor die Adsorbatschicht aus Hydroxid vorlag (siehe Abbildung 4-4a, c) werden langsamer mit diesen Anfangsformen der Facetten überdeckt.

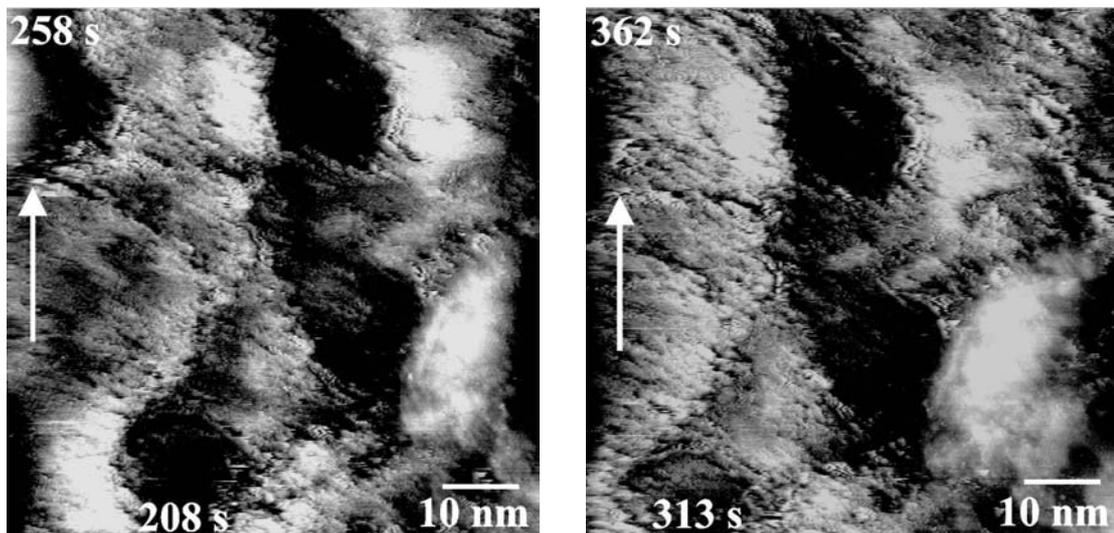


Abbildung 4-5

Serie topographischer in situ STM Bilder von $\text{Cu}(111)$ in $0,1 \text{ M NaOH}$, die das Wachstum von Cu(I) Oxid und die beginnende Facettierung der Schicht zeigen; scan size: 80 nm , $z \text{ range} = 2 \text{ nm}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,40 \text{ V}$. Beide Bilder sind nach dem Potentialsprung auf $-0,25 \text{ V}$ aufgenommen, der in Abbildung 4-3b gezeigt ist. Scanrichtung und zeitliche Entwicklung sind angegeben.

4.1.2.3 Kupfer (I) Oxidbildung bei höherem Potential

Erhöht man das Potential durch einen Potentialsprung von $E = -0,75 \text{ V}$ auf $E = -0,2 \text{ V}$, so findet ein schnelleres Oxidwachstum statt.

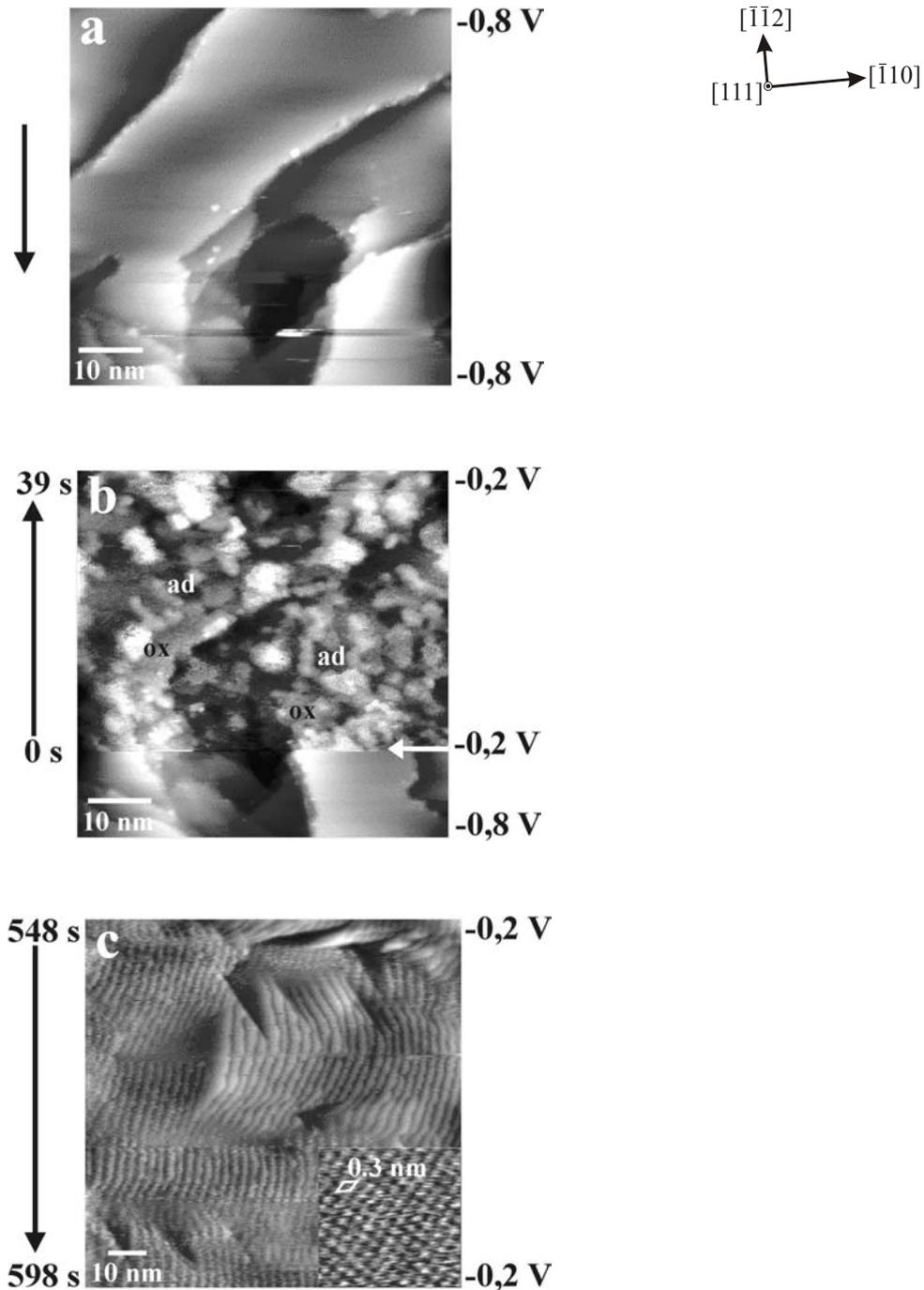


Abbildung 4-6

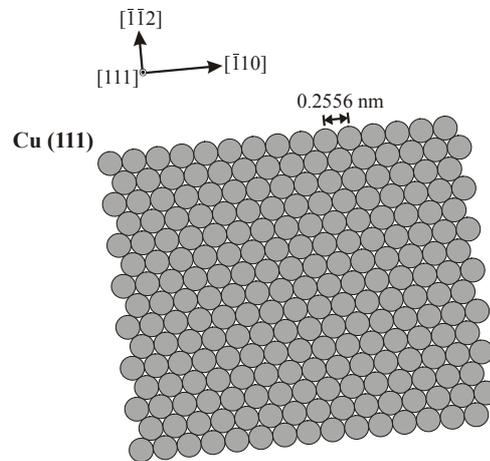
Sequenz topographischer in situ STM Bilder von Cu(111) in 0,1 M NaOH zur Bildung mehrere Lagen dicken Cu(I) Oxides; $E_{\text{tip}} = -0,40 \text{ V}$, $z \text{ range} = 2 \text{ nm}$, $I_t = 1,0 \text{ nA}$ (a,b) bzw. $I_t = 2,0 \text{ nA}$ (c). (a) ist bei $E = -0,75 \text{ V}$ aufgenommen, (b) und (c) nach einem Potentialsprung auf $E = -0,2 \text{ V}$, was durch einen horizontalen Pfeil in (b) angezeigt ist. Der Einschub in (c) zeigt die atomare Auflösung des kristallinen Oxides; scan range = 2,5 nm, $I_t = 0,7 \text{ nA}$. Die Verzerrung des Bildes zwischen Scan a und b ist ein Scanner-Artefakt, Adsorptions- und Oxidationsbereiche sind in Bild b gekennzeichnet.

Abbildung 4-6 gibt in einer Bildersequenz den Ablauf einer solchen Oxidation wieder. Zu Beginn ist die Cu(111) Oberfläche adsorbatfrei (Abbildung 4-6a), der Potentialsprung auf -0,2 V während des STM Scans ist in Abbildung 4-6b dargestellt. Helle Oxidkeime bilden sich gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche mit keinen bevorzugten Entstehungsorten (Abbildung 4-6b). Dunklere Inseln, die adsorbierten OH Spezies zuzuordnen sind, liegen dazwischen. Der Höhenunterschied zwischen Oxid und OH Adsorbat in diesem Anfangsstadium der Oxidation reicht von 0,2 bis 0,6 nm. Im Vergleich zu den sich bei -0,25 V bildenden, eine Monolage dicken Oxidinseln entstehen also hier bei E = -0,2 V bis zu drei Lagen dicke Inseln. Etwa 40 s nach dem Potentialsprung ist die Oberfläche völlig bedeckt mit Oxidinseln. Nach etwa 100 s werden dreieckige Facetten beobachtet, die, wie später noch genauer erläutert werden soll, für kristalline Oxidschichten charakteristisch sind. Die Topographie entwickelt sich dann langsam hin zu einer kristallinen Cu(I) Oxidschicht, die von einer facettierten Oberfläche abgeschlossen wird (Abbildung 4-6c). Die durchschnittliche Terrassenweite beträgt etwa 2,7 nm und die Facetten haben eine Höhe von 0,2 bis 0,25 nm. Damit entsprechen sie monoatomaren Stufen des Oxides, da eine (111) orientierte Monolage von Cu₂O nach den Bulkparametern eine Höhe von 0,246 nm aufweist. Bei Heranzoomen wird auf den Terrassen eine hexagonale Struktur mit einer Gitterperiode von 0,3±0,05 nm vermessen (Einsatz in Abbildung 4-6c), was wiederum sehr gut mit dem Gitterparameter der Cu Lagen in (111) orientiertem Cu₂O übereinstimmt. Die Orientierung des Oxidgitters, verglichen mit der kristallographischen Richtung des unterliegenden Substrates, zeigt eine parallele oder antiparallele Epitaxie an : Cu₂O(111) [1 $\bar{1}$ 0] T5° || Cu(111) [1 $\bar{1}$ 0] oder Cu₂O(111) [1 $\bar{1}$ 0] T5° || Cu(111) [$\bar{1}$ 10]. T5° bedeutet, dass das Cu₂O(111) in [1 $\bar{1}$ 0] um 5° verkippt ist. Zur Veranschaulichung der Epitaxiebeziehung und zur Beschreibung der Oxidschicht ist in Abbildung 4-7 eine Aufsicht auf die metallische Cu(111) Oberfläche und auf die Cu₂O(111) Oxidfläche gezeigt. Die sandwichartige Struktur einer Cu₂O(111) Monolage besteht aus einer Lage Cu mit dem Parameter 0,302 nm und je einer darüber und darunter liegenden Lage O²⁻ mit dem Parameter 0,604 nm.

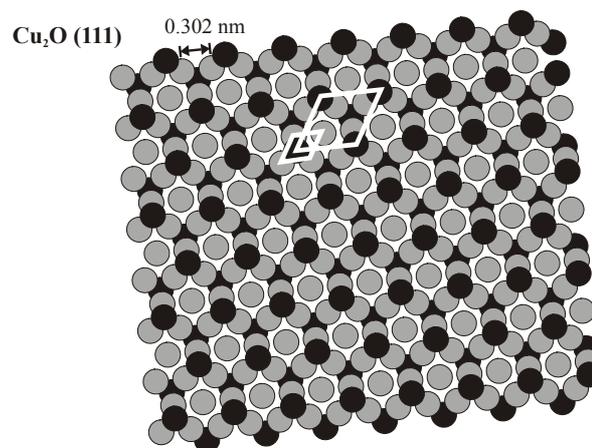
Die Reduktionsladung dieser Cu₂O Schicht zu metallischem Kupfer ergibt eine Ladungsdichte von 1488 μC/cm², was 7,4 äquivalenten Monolagen Cu₂O(111) entspricht. Demnach bildet sich auf Cu(111) bei E = -0,2 V in 0,1 M NaOH ein dreidimensionaler Oxidfilm, dessen Cu₂O(111) Struktur in paralleler oder antiparalleler

Epitaxie-Beziehung zum unterliegenden Substrat steht, und dessen Oberfläche facettiert ist, was mit bisherigen in-situ Untersuchungen übereinstimmt [18].

a



b



- Sauerstoff Lagen
- Cu Lage zwischen zwei O-Lagen

Abbildung 4-7

Modellbild zur Epitaxie von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, gewachsen auf $\text{Cu}(111)$. Es besteht parallele oder antiparallele Epitaxie zwischen Metall und Oxid. (a) metallische $\text{Cu}(111)$ Oberfläche; (b) eine Monolage $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ ($\text{O}^{2-} - \text{Cu}^+ - \text{O}^{2-}$ Sandwich). Die Einheitszellen für das Metall- und für das Sauerstoff- Teilgitter des $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ sind in (b) eingezeichnet.

Nach der Reduktion zeigt die metallische Kupferoberfläche ebenfalls eine facettierte Topographie, die sich durch schmale (111) Terrassen auszeichnet (Abbildung 4-8).

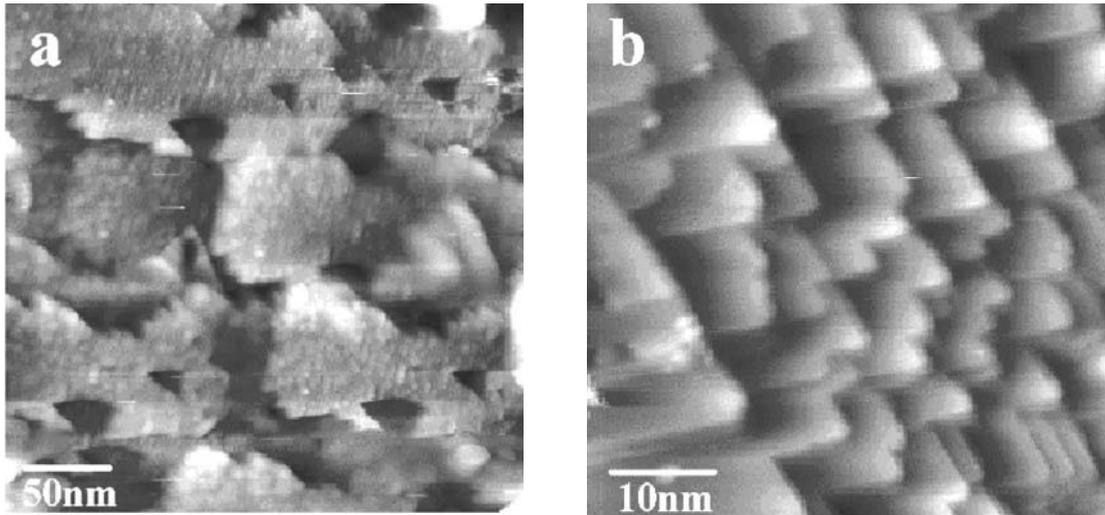


Abbildung 4-8

Topographische in situ STM Bilder von metallischem Cu(111) in 0,1 M NaOH nach Reduktion von 7,4 Monolagen Cu(I) Oxid gebildet bei $E = -0,2$ V; $E_{\text{tip}} = -0,40$ V, $I_t = 1,0$ nA, z range = 4 nm (a), bzw. z range = 3 nm (b).

Dies wird einer zwar hohen, aber dennoch begrenzten Oberflächenmobilität der Kupferatome auf der reduzierten Oberfläche zugeschrieben, die nicht ausreicht, um strukturelle Modifikationen durch den mehrere Monolagen dicken Oxidfilm auszuheilen. Obwohl die Oberflächenbeweglichkeit von Kupfer sehr hoch ist, sind die Abdrücke des mehrere Monolagen dicken Oxides dennoch erheblich. Die Reversibilität der Oberflächenreorganisation hängt also von der Dicke der aufgewachsenen Oxidschicht ab, da irreversible Facettierung nur nach Reduktion dreidimensionaler Filme beobachtet wird. Nach der Reduktion zweidimensionaler Oxidfilme hingegen können wieder glatte Terrassen beobachtet werden.

4.1.2.4 Kupfer (II) Oxidbildung

Bei höherem Potential im Passivbereich ($E > 0,5$ V) wird ein Duplexfilm mit einer inneren Cu(I) Oxidschicht und einer äußeren gemischten Schicht aus Cu(II) Oxid und Cu(II) Hydroxid gebildet. Die Duplexschicht wurde bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung bereits ausführlich mittels XPS und ISS Untersuchungen studiert [48], was zu grundlegenden Erkenntnissen über ihre Zusammensetzung und ihren Schichtaufbau geführt hat. Der chemische Aufbau der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht ist in Abbildung 4-9 dargestellt.

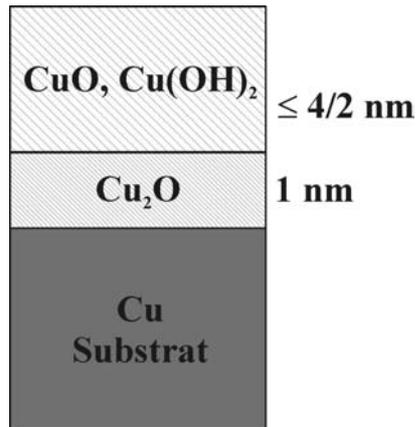


Abbildung 4-9
Schematische Darstellung der Duplexschicht in ihrer chemischen Zusammensetzung nach [48].

Auf Cu(111) werden bei Potentialsprüngen auf $E \geq +0,75 \text{ V}$ kristalline Filme gebildet. Zur Verdeutlichung der sehr unterschiedlichen Morphologien von metallischem Cu(111) und dem kristallinen CuO, Cu(OH)_2 ist in Abbildung 4-10 die Topographie einer Cu(111) Oberfläche vor und nach einem Potentialsprung auf $E = +0,75 \text{ V}$ dargestellt.

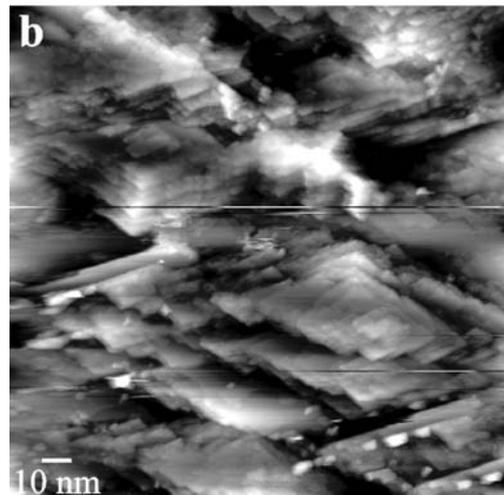
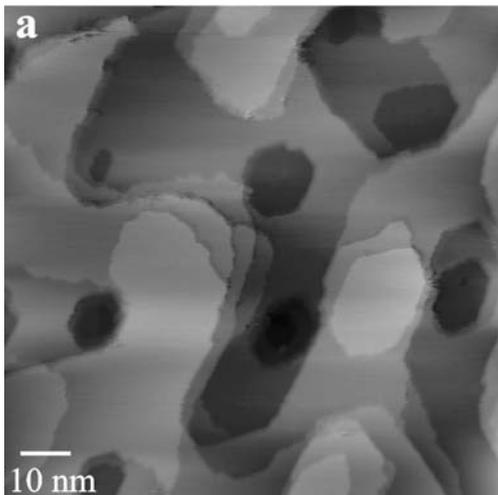
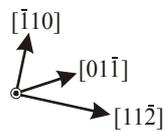


Abbildung 4-10
Topographische STM Bilder von Cu(111) in 0,1 M NaOH vor (a) und nach (b,c) der Bildung einer Cu(I)/Cu(II) Duplexschicht bei $E = 0,75 \text{ V}$; (a) scan range = 100 nm, z range = 4 nm, $I_t = 3,0 \text{ nA}$ $E_{\text{tip}} = -0,17 \text{ V}$, (b) scan range = 150 nm, z range = 13 nm, $I_t = 4,0 \text{ nA}$ $E_{\text{tip}} = -0,35 \text{ V}$.

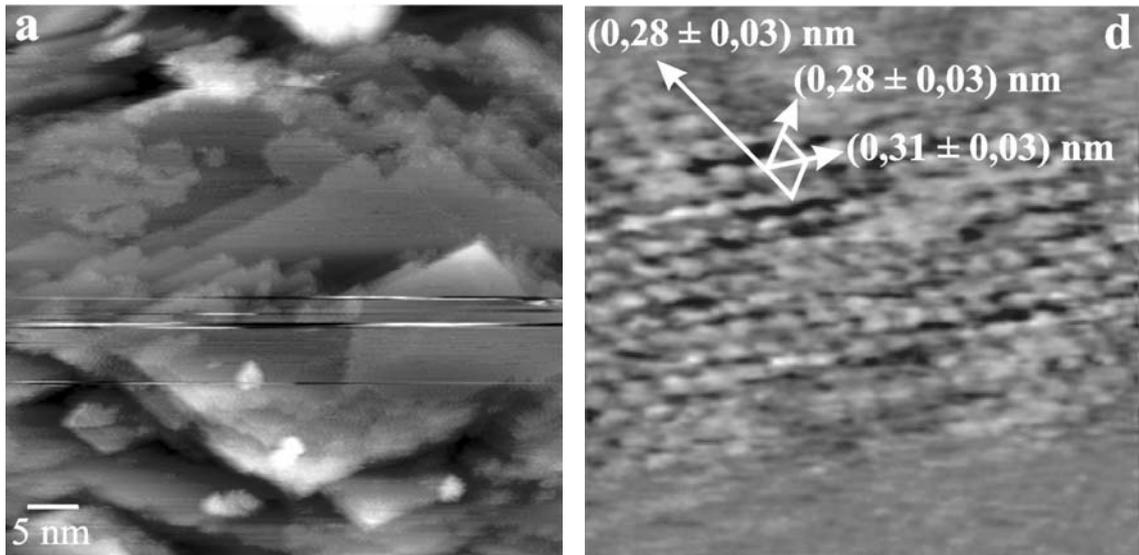


Abbildung 4-11

Topographische STM Bilder von Cu(111) in 0,1 M NaOH bei $E = 0,75$ V nach der Bildung einer Cu(I)/Cu(II) Duplexschicht; (a) scan range = 55 nm, z range = 6 nm, $I_t = 4,0$ nA, $E_{tip} = -0,35$ V; (b) atomare Auflösung der Duplexschicht, alle Strukturparameter sind im Bild angegeben; scan range = 4,6 nm, z range = 0,4 nm, $I_t = 3,0$ nA, $E_{tip} = -0,17$ V.

Der große Unterschied in der Rauigkeit der metallischen und der oxidischen Oberfläche wird deutlich, wenn man die unterschiedlichen Höhenskalierungen für Metall (a) und Duplexschicht (b) betrachtet. Während man bei der Abbildung des Kupfermetalls mit einer Höhenskalierung von 4 nm auskommt, so braucht man für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Schicht ein Δz von 13 nm. Die Cu(II) Oxidschicht erscheint auch sehr viel unebener als die Cu(I) Oxidschicht, was sich ebenfalls an der Höheninformation der STM Bilder erkennen lässt. Das facettierte Cu(I) Oxid kann, im Gegensatz zur Duplexschicht, bei einem Scanbereich von 100 nm mit einer Höhenskalierung von durchschnittlich 2 nm abgebildet werden (Vergleich von Abbildung 4-6c und Abbildung 4-10b). Abbildung 4-11 zeigt detaillierter die Topographie solcher Duplexfilme mit Terrassen von bis zu 20 nm Breite und einer Stufenhöhe von $(0,29 \pm 0,04)$ nm. Diese Stufenhöhe stimmt gut mit dem Abstand zweier CuO Lagen in [001] Richtung des Cu(II) Oxides überein, was eine zusätzliche Sicherheit für die folgende Interpretation der atomaren Struktur liefert. Die Stufenkanten haben eine lineare, gekinkte Morphologie, die sich von der abgerundeten Form der Stufenkanten des facettierte Cu(I) Oxides deutlich unterscheidet. Auf den Terrassen der Duplexschicht der Abbildung 4-11a kann eine atomare Gitterstruktur

sichtbar gemacht werden, die mit ihren Parametern in Abbildung 4-11b dargestellt ist. Die linearen Terrassenkanten des Oxides der Abbildung 4-11a sind entlang den dichten Richtungen orientiert, die in der atomaren Auflösung der Abbildung 4-11b erkennbar sind. Die atomare Struktur der Duplexschicht auf Cu(111) soll in der später folgenden Diskussion erklärt und anhand eines Modells diskutiert werden. Die potentiodynamische Reduktion dieser Duplexschicht findet in zwei Schritten statt, wie aus der Stromspannungskurve aus Abbildung 4-1 ersichtlich ist, so dass die Oxidanteile jeder Schicht gemäß den Gleichungen 4-1 bis 4-3 unterschieden werden können.



Die Schichtdicke (δ) der jeweiligen Spezies wird durch die Ladungsdichte (q) der Reduktionspeaks nach Gleichung 4-4 berechnet.

$$\delta = \frac{q\tilde{V}}{zF} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

\tilde{V} ist das Molvolumen von Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO ($23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $29 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $12,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$), F die Faradaykonstante, z die Anzahl ausgetauschter Elektronen. Die gemessene Reduktionsladung des Peaks C_{II} der Schicht aus Abbildung 4-11a beträgt $q_{II} = 1,287 \text{ mC/cm}^2$, was einer Schichtdicke von $\delta = 1,7 \text{ nm}$ entspricht, wenn man annimmt, es bildete sich nur CuO , oder einer Schichtdicke von $\delta = 3,9 \text{ nm}$, wenn man annimmt, es bildete sich nur $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Der Oxidanteil des inneren Teils der Duplexschicht, also der Cu_2O Anteil, ergibt sich aus der Differenz der beiden Ladungsdichten der kathodischen Peaks C_I und C_{II} zu $q_I = 3,481 - 1,287 = 2,194 \text{ mC/cm}^2$. Das entspricht einer Dicke von $\delta_I = 2,7 \text{ nm}$. Die Gesamtdicke der Duplexschicht ergibt sich dann zu $\delta = \delta_I + \delta_{II} = 4,4$ oder $6,6 \text{ nm}$, wenn die äußere Schicht als Oxid oder Hydroxid angesehen wird.

4.1.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse

Die STM Ergebnisse zur anodischen Oxidation auf Cu(111) machen den Einfluss des angelegten Potentials auf Wachstum und Struktur des Cu(I) Oxides deutlich, das sich auf Cu(111) bildet. Liegt das angelegte Potential nahe am Gleichgewichtspotential für die Bildung der Oxidschicht ($E = -0,25 \text{ V}$), so beobachtet man Oxid Keimbildung bevorzugt an den Stufenkanten der (111) Terrassen. Wird ein höheres Potential angelegt ($E = -0,2 \text{ V}$), so findet eine willkürliche Nukleation mit keinem merklich bevorzugten Wachstum von den Stufenkanten aus statt. Dieser Einfluss der Überspannung wurde auch bei Keimbildung und Wachstumsrate der OH Adsorptionsschicht beobachtet [43]. Die Bevorzugung der Stufenkanten ist widersprüchlich bei der Kupferoxidation in der Gasphase, einige Autoren berichten von einer Vorzugsrolle der Stufenkanten bei der Kupferoxidbildung [88], die von anderen nicht beobachtet wird [89]. Die hier präsentierten Experimente zur anodischen Oxidation zeigen, dass die Vorzugsrolle der Stufenkanten stark vom angelegten Oxidationspotential abhängt, da eine Potentialerhöhung von 50 mV eine Veränderung des Schichtbildungsmechanismus von bevorzugter Keimbildung an Stufenkanten zu Keimbildung auf der gesamten Oberfläche hervorruft.

Die bereits bekannte Bildung der Adsorbatstruktur einer Sauerstoffspezies, die als Hydroxid interpretiert wird, im Unterpotentialbereich der Oxidation ($-0,7 \text{ V} < E < -0,25 \text{ V}$) [43] wurde durch diese Versuchsreihe bestätigt. Die hexagonale Adsorbatstruktur mit ihrem Parameter von 0,6 nm wird erneut beobachtet und entspricht mit ihrer Periodizität den Atomabständen der Sauerstoffspezies in den (111) Lagen von Cu_2O (111). Auch die Veränderung in der Morphologie der Cu(111) Terrassen bei dieser Adsorption wird beobachtet, was erneut auf die Rekonstruktion der obersten Cu Lage hindeutet, die stattfindet, um die Oberfläche auf die hexagonale Struktur der Cu Lagen in (111) orientiertem Cu_2O vorzubereiten. So scheint die Kupferoberfläche sich bereits während dieser Vorphase der Oxidation in ihrer Struktur der des Cu_2O (111) anzupassen, in der die adsorbierten OH Gruppen den gleichen Abstand zeigen wie die O Spezies in der Struktur von Cu_2O (111). So kann die OH Adsorbatstruktur als ein Precursor für die Struktur der bei höherem Potential wachsenden kristallinen Cu_2O (111) Schicht angesehen werden.

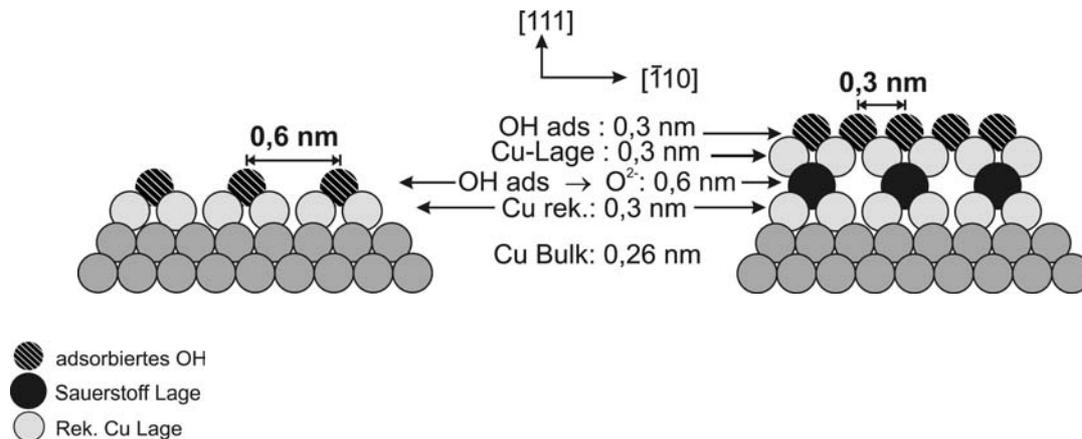


Abbildung 4-12

Seitenansicht eines Modellvorschlages für die Cu(111) Fläche, einerseits mit der Precursor Phase aus OH bedeckt und andererseits mit einer hydroxilierten Monolage aus (111) orientiertem Cu₂O. Die rekonstruierte obere Cu-Lage (Cu rek.) zeigt einen größeren Parameter von 0,3 nm, als die unrekonstruierten Cu-Lagen im Bulk.

Abbildung 4-12 zeigt modellhaft die vorgeschlagene Stapelsequenz der Oberflächenschichten in dieser vorbereitenden adsorbierten Phase. Im Modell der Abbildung 4-12 sind die metallischen, unrekonstruierten, hexagonal dicht gepackten Kupferlagen mit ihrem Gitterparameter von 0,25 nm im Innern der Phase gezeigt. Die oberste Kupferlage ist rekonstruiert, dabei bleibt die Symmetrie hexagonal, aber der Gitterparameter vergrößert sich auf 0,3 nm. Die atomare Auflösung der metallischen Cu Oberfläche sowie der rekonstruierten metallischen Cu Fläche unter der OH Adsorbatstruktur ist in reiner 0,1 M NaOH aufgrund der hohen Oberflächendiffusion der Kupferatome der obersten Lagen nicht möglich. Die Rekonstruktion wird allein aus dem lateralen Wachstum der Terrassen und aus der Struktur der aufwachsenden Adsorbatstruktur berechnet [43]. Sie kann als (2x2) Struktur in Bezug auf die oberste rekonstruierte Atomlage beschrieben werden.

Bei $E = -0,25$ V bildet sich partiell eine Monolage eines Cu₂O(111) artigen Films gleichzeitig mit der Precursor OH Adsorbatphase auf der Oberfläche. Dem Höhenunterschied von 0,25 nm zwischen diesen beiden Strukturen gemäß enthalten die Cu(I) Oxidinseln eine Lage Kupferatome mehr, was auf eine partielle Bedeckung mit Oxidinseln von der Dicke einer Monolage hinweist, die durch die Reduktionsladung für diese Oberfläche bestätigt wird. Im Modell der Abbildung 4-12 ist die zusätzliche Cu-Lage in der Cu₂O(111)-artigen Monolage noch von einer (1x1) OH Struktur bedeckt. Diese Bedeckung mit OH wird vermutet, da nicht angenommen werden kann, dass die Cu₂O Monolage elektrolytseitig von einer blanken Cu Schicht abgeschlossen wird.

Auch die Elektroneutralitätsbedingung spricht für eine solche Bedeckung mit OH Gruppen, wie später noch ausführlicher erklärt wird. Diese OH Schicht trägt nicht erheblich zur Höheninformation der Oberfläche bei, da beim Tunneln über die Sauerstoff Spezies neben der topographischen Information wiederum der elektronische Effekt berücksichtigt werden muss. Es wird angenommen, dass die durch die adsorptionsinduzierte Rekonstruktion aus dem Oberflächenverband herausgelösten Kupferatome diese $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Monolage bilden (Abbildung 4-12). Die Tatsache, dass nur eine Fraktion einer solchen Monolage gefunden wird, stützt diese Annahme. Wie bereits bekannt führt die Rekonstruktion der obersten Schicht zu einer Abnahme der Atomdichte der $\text{Cu}(111)$ Lage von 28 %, so dass durch die herausgelösten Cu Atome 40 % einer Monolage $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ gebildet werden könnte. Daraus kann geschlossen werden, dass bei $E = -0,25 \text{ V}$ die anodische Oxidation von $\text{Cu}(111)$ ein 2D Prozess ist, der zur Bildung von Inseln einer $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ artigen Monolage führt, die teilweise die Oberfläche bedeckt.

Bei höherem Potential ($-0,2 \text{ V}$) reicht die Höhe der Oxidinseln, die während des Anfangsstadiums bis hin zur kompletten Bedeckung des Substrates beobachtet wird, von 1 bis zu 3 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ äquivalenten Monolagen. Diese Höheninformationen des STM werden von der Tunnelleitfähigkeit beeinflusst, die für Oxid und Adsorbat unterschiedlich sein kann. Diese Unsicherheit kann jedoch vernachlässigt werden, da die Ladungsmessungen bei Reduktion der bei $-0,25 \text{ V}$ gebildeten Schichten die Annahme unterstützen, dass es sich dabei um eine Monolage handelt. So wird angenommen, dass auch bei $-0,2 \text{ V}$ die Höheninformation des STM keinen beachtenswerten Fehler ergibt. Bei $E = -0,2 \text{ V}$ wächst die Schicht also nur im Anfangsstadium der Oxidbildung zweidimensional, bis das Substrat vollständig bedeckt ist. Späteres Wachstum bis hin zu der Oxidschichtdicke von 7 Monolagen, die sich aus der Reduktionsladung ergibt, kann durch Ionentransport durch die Oxidschicht gemäß dem Hochfeld-Mechanismus nach Fehlner, Cabrera und Mott stattfinden [71, 72]. Der dickere Oxidfilm hat eine facettierte Oberfläche, die von Nanometer großen, durch monoatomare Stufen getrennten (111) Facetten geprägt ist. Oberflächenfacettierung wurde bereits für das Kupfersystem [18, 90] und andere gut kristallisierte anodische Oxidfilme auf $\text{Ni}(111)$ [91, 92, 93, 94] und $\text{Cr}(110)$ [95] beobachtet. Die Facettierung entspricht einer Verkippung zwischen dicht gepackten Ebenen des Oxides und dicht gepackten Ebenen des Substrates, die für das $\text{Cu}(111)$ System zu 5° aus den Terrassenbreiten und Stufenhöhen des außen liegenden Oxides berechnet wird. Diese

Verkippung ist in Abbildung 4-13 zu sehen und kann auf den Anpassungsfehler (engl.: mismatch) zwischen Substrat und Oxid, der aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter entsteht, zurückgeführt werden. Der Anpassungsfehler verursacht epitaktische Spannungen in der Grenzschicht, zwischen Substrat und Oxid, die durch eine Verkippung der beiden Schichten gegeneinander herabgesetzt werden können.

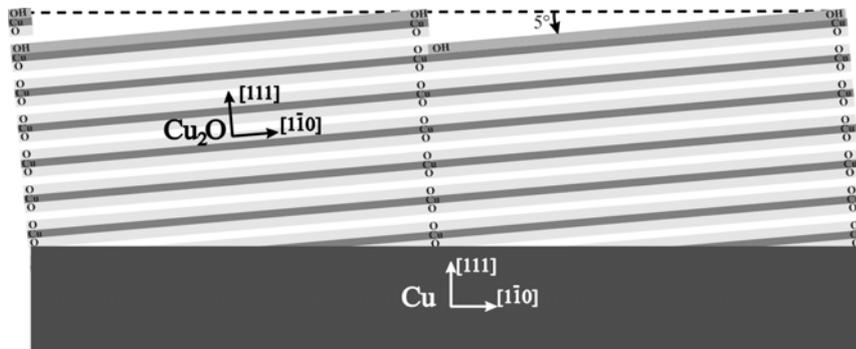


Abbildung 4-13

Seitenansicht eines Modells für eine 7 Monolagen dicke und (111) orientierte anodische Cu_2O Schicht, die epitaktisch auf $\text{Cu}(111)$ bei $E = -0,2 \text{ V}$ in $0,1 \text{ M NaOH}$ aufgewachsen ist. Die Stapelfolge der O^{2-} und Cu^+ Lagen im Oxid ist durch die grauen Linien angezeigt. Es wird angenommen, dass die Oxidoberfläche von einer Monolage Hydroxyl-, oder Hydroxidgruppen abgeschlossen wird. Die facettierte Oberfläche zeigt eine Verkippung von 5° zwischen den beiden Gittern.

Für Kupfer beträgt der Anpassungsfehler $18,3 \%$, der aus den Bulkparametern dieses Systems ($0,427 \text{ nm}$ für Cu_2O und $0,361 \text{ nm}$ für Cu) berechnet werden kann. Für das Oxid wird bei der Berechnung der Parameter des Cu -Teilgitters verwendet.

$$\frac{(0,427 - 0,361) \text{ nm}}{0,361 \text{ nm}} = 18,3\% \quad \text{Gleichung 4-5}$$

In $[1\bar{1}0]$ Richtung, welches die experimentell beobachtete Ausbreitungsrichtung der beiden Gitter darstellt, kann eine perfekte Übereinstimmung zwischen Oxid- und Substratgitter über eine Koinzidenzlänge von $1,787 \text{ nm}$ mit einem Verkippungswinkel von 5° und einer Kontraktion des Substratgitters von 1% bezüglich der Bulkparameter erhalten werden. Diese Koinzidenzlänge von $1,787 \text{ nm}$ entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung entspricht 7 Perioden von $\text{Cu}(111)$ Abständen und 6 Perioden von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Lagen. Im Falle von Nickel, für das der Anpassungsfehler zwischen NiO und Ni beinahe gleich ist ($18,8 \%$), entspricht die Oberflächenfacettierung einer Verkippung von 3° [93, 94] bis zu 8° [91], was in gutem Einvernehmen mit den Ergebnisse für das $\text{Cu}(111)$ System steht. Es sollte betont werden, dass in beiden Systemen die perfekte Übereinstimmung

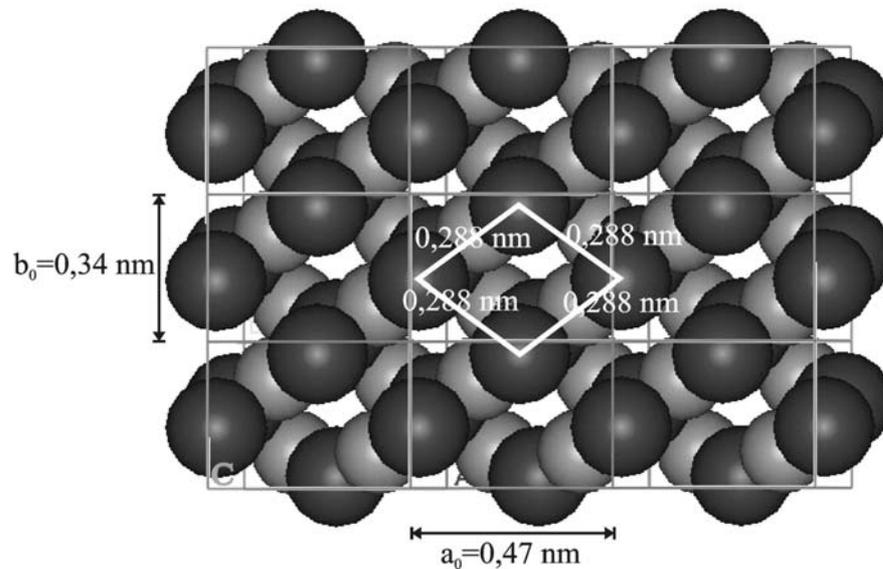
mit verschiedenen Verkipfungswinkeln erzielt werden kann, wenn man auf einige Prozent der Gitter beschränkte Kontraktionen oder Expansionen in Betracht zieht. Aus diesen Betrachtungen kann geschlossen werden, dass Oberflächenfacettierung des ausgedehnten kristallinen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Films, gebildet bei $-0,2\text{ V}$ auf $\text{Cu}(111)$, der Herabsetzung der epitaktischen Spannung in der Grenzschicht mit dem metallischen Substrat dient. Sie wird nicht bei den Oxidinseln beobachtet, die sich bei $-0,25\text{ V}$ bilden, da die Kristallisation sich in diesem Falle weniger weit ausdehnt. Die bei $-0,25\text{ V}$ beobachtete Monolage von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ bildet keine geschlossene Schicht auf dem $\text{Cu}(111)$ Substrat aus, sondern entsteht nur partiell auf der Oberfläche. Die Bedeckung ist also nicht so hoch, dass es zu erheblichen epitaktischen Spannungen kommen kann, die bei höheren Potentialen und dickeren Schichten zur Verkipfung bezüglich der Substratunterfläche führen. Die Oxidinseln, die sich bei $-0,2\text{ V}$ im Anfangsstadium der Oxidation bilden, sind ebenfalls nicht verkippt, weil ihre laterale Ausdehnung begrenzt ist, sich der Stress also an den Inselgrenzen abbauen kann. Auch die geringere Dicke der Oxidinseln in diesem Anfangsstadium erlaubt größere Gitterverzerrung aufgrund der schwächeren Bindungsenergie als nach komplettem Aufwachsen des Oxidfilms. Die chemische Begrenzung des $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Films auf der Elektrolytseite wurde nicht direkt durch die STM Versuche bestimmt, wird aber OH und/oder OH^- Gruppen zugeschrieben, da dies für eine Grenzschicht zu einem wässrigen Elektrolyten nicht ungewöhnlich wäre und aus Elektroneutralitätsgründen gefordert wird. Die Annahme, dass die Grenzschicht zum Elektrolyten von Hydroxyl- oder Hydroxidgruppen gebildet wird (Abbildung 4-12, Abbildung 4-13) könnte eine Erklärung dafür bieten, dass bei STM Messungen auf Cu(I) Oxid, unabhängig von dessen Dicke, stets der Parameter der Kupfer Lagen erhalten wird, während man für die OH Adsorbatschicht den Gitterparameter der O Spezies findet. Die Möglichkeit eines Unterschiedes aufgrund unterschiedlicher Tunnel-Bias-Effekte kann ausgeschlossen werden, da beide Strukturen gleichzeitig auf derselben Oberfläche bei $E = -0,25\text{ V}$ mit derselben Spitzenspannung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass OH Gruppen auf beiden Strukturen (Oxid und Adsorbat) sichtbar gemacht werden, also der Cu(I) Oxidfilm von einer (1×1) Schicht aus OH Gruppen bedeckt ist, einer Schicht mit derselben hexagonalen Symmetrie, Periodizität ($0,3\text{ nm}$) und Dichte (ca. $1,28 \cdot 10^{15}\text{ Atome}\cdot\text{cm}^{-2}$) wie die darunterliegende Cu(I) Schicht. In diesem Falle kann die Elektroneutralität der Oberfläche durch das richtige Verhältnis von Hydroxid (OH^-) und neutralen Hydroxyl (OH) Gruppen erhalten werden. Dies wird zum Beispiel mit

Dichten von $0,32 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ (O^{2-}), $1,28 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Cu^+), $0,64 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OH^-) und $0,64 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OH) erreicht. In diesem Falle wäre das Hydroxid zu Hydroxyl Verhältnis 1.

Bei Potentialen von $E > +0,5 \text{ V}$ bildet sich ein 3 dimensionaler, kristalliner Oxidfilm auf Cu(111), dessen atomare Auflösung ein Gitter zeigt, das mit einem Parameter von $(0,28 \pm 0,03) \text{ nm}$ ein ungefähres Hexagon aufspannt. Diese mit dem STM detektierte Struktur entspricht der des CuO bei Aufsicht auf seine (001) Ebene, also bei Betrachtung der monoklinen Struktur entlang ihrer c_0 -Achse (siehe S.12). Der dritte vermessene Parameter von $(0,31 \pm 0,03) \text{ nm}$ entspricht dann dem Abstand b_0 , der nach Literaturdaten $0,343 \text{ nm}$ beträgt [65]. Abbildung 4-14 zeigt ein Modell der CuO Struktur bei Aufsicht auf die (001) Fläche senkrecht zur c_0 -Achse. Die entsprechenden Literaturdaten sind in das Modell mit eingezeichnet. Im Modell der CuO Schicht sind die O^{2-} Anionen in Dunkelgrau dargestellt, die oberste Lage ist jedoch eher als adsorbiertes Hydroxid zu verstehen, was im folgenden erklärt werden soll. Die alternierende Schichtung der kationischen Cu Lagen (hellgraue Kreise) und der anionischen Sauerstofflagen (dunkelgraue Kreise) bewirkt aufgrund der starken Polarität der Oberfläche eine starke Destabilisierung der Struktur. Im Innern des Kristalls heben sich die Ladungen der anionischen und kationischen Lagen gegenseitig auf, während an der Oberfläche keine Auslöschung des Dipolmomentes erfolgen kann [96]. Dort herrscht ein Dipolmoment senkrecht zur Kristalloberfläche vor. Solche Grenzflächen haben sehr hohe Oberflächenenergien. Sie können in diesem hochenergetischen Zustand an der Oberfläche nicht existieren, so dass es entweder zu Rekonstruktion, Aufrauung oder zur Adsorption zusätzlicher entgegengesetzter Ladung an der Oberfläche kommt.

Die CuO(001) Fläche könnte sich also, wenn ihre oberste Schicht aus Cu^{2+} Kationen besteht, durch die Adsorption von OH^- in (1x1) Epitaxie aus der Elektrolytlösung stabilisieren. Aus der Literatur ist eine solche Stabilisierung durch Hydroxilierung im Falle des NiO(111) bekannt [91, 92, 93, 97, 98], welches das gleiche Verhalten zeigt. Die Tatsache, dass die gemessene Stufenhöhe von CuO auf der Cu(111) Substratfläche $\sim 0,25 \text{ nm}$ beträgt, belegt ebenfalls, dass die auf Cu(111) gebildeten Cu(II) Oxide in (001) Richtung orientiert sind. Der theoretische Abstand zweier Dipolschichten beträgt $0,251 \text{ nm}$, die Stufen bilden sich also als Vielfache der Dipolflächen aus.

a



b

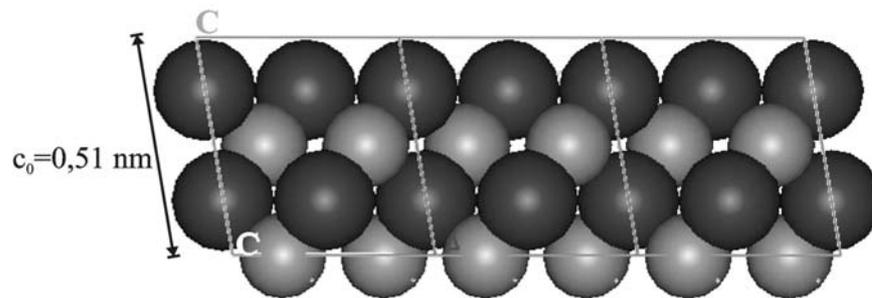


Abbildung 4-14

Modelle von CuO, (a) Aufsicht auf die (001) Fläche entlang c_0 , (b) Seitenansicht entlang b_0 . Die dunklen Kreise entsprechen den O²⁻ Spezies, die hellen Kreise den Cu²⁺ Spezies.

Zur Erklärung des extrem instabilen Zustandes einer ionischen Kristallstruktur durch die Anwesenheit von endlichen Dipolmomenten auf der Oberfläche soll ein Modell aus der Literatur herangezogen werden (siehe Abbildung 4-15). Das Feld der Lagen, die mit 2 bezeichnet sind, wird durch die Symmetrie aufgehoben, auch wenn die Abstände der einzelnen Lagen der Spezies nicht gleich sind. Bei den Lagen 3 und 4 handelt es sich um Dipolschichten, so dass sich ebenfalls mit ihnen kein Feld im Innern des Kristalls aufbauen kann. Es bleibt jedoch die geladene Lage an der Oberfläche, die ein Feld erzeugt, das nicht ausgelöscht wird. Aufgrund des dort erzeugten Dipolmomentes μ kommt es zu der oben beschriebenen Destabilisierung der kristallinen Struktur.

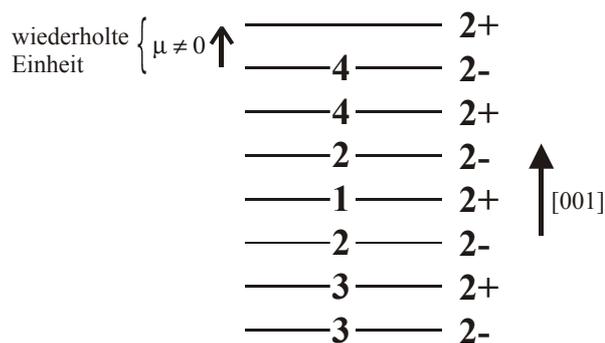


Abbildung 4-15

Modell zur Erklärung der Destabilisierung eines Ionenkristalls aufgrund des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche nach [96]. Der CuO Kristall besteht in [001] Richtung aus alternierenden Lagen Cu^{2+} und O^{2-} .

Die epitaktische Beziehung, die zwischen Cu(111) Substrat und dem darauf aufgewachsenen kristallinen CuO(001) Passivfilm beobachtet wird, erlaubt die Bestimmung der Beziehung zwischen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, das in der Grenzphase zwischen Cu Metall und Cu(II) Oxid vorliegt, und CuO(001). Die Epitaxiebeziehung zwischen Cu(111) und $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ ist aus vorangegangenen Messungen bekannt (s.o. und [18]) Das gesamte epitaktische Verhältnis zwischen den Komponenten der Duplexschicht ergibt sich zu $\text{CuO}(001) [110] \parallel \text{Cu}_2\text{O}(111) [1 \bar{1} 0] T5^\circ \parallel \text{Cu}(111) [1 \bar{1} 0]$ (parallel) oder $\text{CuO}(001) [110] \parallel \text{Cu}_2\text{O}(111) [1 \bar{1} 0] T5^\circ \parallel \text{Cu}(111) [\bar{1} 1 0]$ (antiparallel). Dieses Epitaxieverhältnis entspricht der parallelen Anordnung der dicht gepackten Richtungen der Cu_2O und der CuO Schicht im Duplexfilm. Der Film ist offensichtlich durch den relativ kleinen Anpassungsfehler zwischen diesen Richtungen stabilisiert, die Parameter entlang $[1 \bar{1} 0]$ des Cu(111) Substrates betragen $(0,3 \pm 0,05)$ nm für $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ und $(0,28 \pm 0,03)$ nm für CuO(001). Der Verkippungswinkel T zwischen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ und CuO(001) kann nicht genau angegeben werden.

4.1.4 Bilanz des Kapitels 4.1

Die anodische Oxidation von Cu(111) in 0,1 M NaOH mittels in situ STM hat gezeigt, dass im Unterpotentialbereich der Oxidation, bei $-0,7 \text{ V} \leq E < -0,25 \text{ V}$, eine geordnete OH Adsorbatschicht gebildet wird, deren Struktur eine Precursorfunktion für das Wachstum der $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Schicht bei höherem Potential hat. Die OH Adsorbatschicht hat eine hexagonale Struktur und weist einen Parameter von $\sim 0,6$ nm auf. Sie hat eine Dichte von $\sim 0,32 \cdot 10^{15} \text{ OH} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die oberste Cu Schicht ist rekonstruiert und entspricht der Struktur der Kupferschichten in $\text{Cu}_2\text{O}(111)$. Sie bildet

ein hexagonales Gitter, das einen Parameter von $\sim 0,3$ nm zeigt und hat eine Dichte von $\sim 1,28 \cdot 10^{15}$ at \cdot cm $^{-2}$. Bei $E \geq -0,25$ V wächst eine Oxidschicht in Form zweidimensionaler Inseln auf, die sich mit der Zeit zu einem kristallinen Film entwickeln, der eine Cu₂O(111) Struktur hat. Je höher die Überspannung für die Oxidation ist, desto schneller ist das Wachstum, desto dicker ist der Film und desto besser ist die Kristallinität des Oxides. Das Potential beeinflusst außerdem die Keimbildungsorte, die für $E = -0,25$ V bevorzugt an den Stufenkanten liegen, für $E = -0,2$ V jedoch nicht. Bei $-0,25$ V werden Monolagen dicke Oxidinseln beobachtet, die teilweise das Substrat bedecken. Die Kristallisation ist nicht vollständig. Es wird angenommen, dass das Wachstum dieser Oxidinseln von der Agglomeration der Cu Atome herrührt, die bei der Rekonstruktion der obersten Cu Lage an den Terrassenkanten passiert. Diese Rekonstruktion geht dem Oxidwachstum voran und bewirkt die Aufweitung des metallischen Cu Gitters, um es dem Cu Gitter im Cu₂O(111) bereits in diesem voroxidativen Stadium anzupassen und die Oberfläche auf die Oxidation vorzubereiten. Die bei der Rekonstruktion herausgelösten Cu Atome wandern zu den Terrassenrändern, wo sie akkumulieren. Diese Cu Atome können dann also zur Ausbildung einer weiteren Cu Schicht auf dem adsorbierten OH beitragen, und eine Cu₂O(111)-artige Monolage in der Nähe der Stufenkanten ausbilden (siehe Modell aus Abbildung 4-12).

Bei $-0,2$ V werden Oxidinseln im Anfangsstadium des Oxidwachstums überall auf der Oberfläche beobachtet. Sie sind etwa 1-3 Monolagen dick. Das weitere Wachstum der Oxidschicht, das bis zu einer Dicke von 7 Monolagen fortschreitet, erfolgt höchstwahrscheinlich nach dem Hochfeldmechanismus, durch Massentransport durch den Oxidfilm, nach vollständiger Bedeckung des Substrates durch die Oxidinseln. Hierauf deutet besonders die langsamere Kinetik dieses Wachstums. Die Cu(I) Oxidschicht wird elektrolytseitig durch schmale Terrassen abgeschlossen, die eine mittlere Breite von 2,7 nm haben und durch monoatomare Stufen getrennt sind, die Schicht hat also einen facettenartigen Charakter. Diese Oberflächenfacettierung rührt von einer Verkipfung von 5° zwischen Oxid- und Metallgitter her, durch die die epitaxialen Spannungen in der Grenzfläche vermindert werden. STM Bilder mit atomarer Auflösung zeigen, dass die Terrassen ein hexagonales, periodisches Gitter mit einem Parameter von 0,3 nm aufweisen, was mit der Struktur der Cu⁺ Lagen in Cu₂O(111) übereinstimmt. Die Epitaxie mit dem Substrat ist parallel oder antiparallel. Die Oxidoberfläche ist sehr wahrscheinlich hydroxiliert und durch OH⁻ und/oder OH

Gruppen in (1x1) Übereinstimmung mit der Cu^+ Lage begrenzt, die eine Dichte von $\sim 1,28 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ haben muss.

Nach kathodischer Reduktion werden für Schichten von wenigen Monolagen Dicke große Substratterassen zurückerhalten, was bei Reduktion dickerer Schichten nicht gelingt. Nach Reduktion dickerer Oxidfilme bleiben facettenartige Abdrücke auf der metallischen Oberfläche zurück. Dies wird einer zwar großen aber dennoch nicht ausreichenden Oberflächenbeweglichkeit der Kupferatome zugeschrieben, die strukturelle Modifikationen durch die Bildung mehrerer Monolagen dicker Oxidfilme nicht auszuheilen vermag.

Die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht, die bei $E \geq +0,75 \text{ V}$ gebildet wird, ist mit einem inneren $\text{Cu}(\text{I})$ Oxidanteil von 1-2 nm und einer gemischten äußeren $\text{Cu}(\text{II})$ Oxid/ Hydroxid Schicht von 2-3 nm dicker als das $\text{Cu}(\text{I})$ Oxid. Dieser Duplexfilm ist ebenfalls kristallin. Er ist durch breitere Terrassen von bis zu 20 nm begrenzt. Die atomare Auflösung dieses $\text{Cu}(\text{II})$ Oxides zeigt die quasi hexagonale $\text{CuO}(001)$ Oberfläche mit ihren typischen Parametern. Zur Herabsetzung elektrostatischer Spannungen, die aufgrund der Oberflächendipole am CuO auftreten, findet sehr wahrscheinlich eine Hydroxilierung der $\text{CuO}(001)$ Oberfläche in (1x1) Epitaxie statt. Die elektrostatischen Spannungen treten auf, weil die Lagen im Oxid in [001] Richtung jeweils reine Cu^{2+} und O^{2-} Lagen sind, also ausschließlich aus einer Ionensorte bestehen, die entweder eine positive oder eine negative Ladung trägt. Senkrecht zur Oberfläche des Ionenkristalls existiert deshalb ein endliches Dipolmoment. Dies hat eine Destabilisierung der CuO Schicht zur Folge, so dass sie sich durch Adsorption von Hydroxid Ionen aus der Lösung stabilisieren muss. Eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der Duplexschicht und eine Diskussion über den Zusammenhang zwischen Substratorientierung und Struktur des aufwachsenden Filmes soll in den Kapiteln 4.3.2.4 und 4.3.3, im Anschluss an die Präsentation der Ergebnisse zur Oxidbildung auf $\text{Cu}(001)$ diskutiert werden.

4.2 Cu(111) in alkalischer Lösung - Einfluss von Chloriden

4.2.1 Elektrochemische Untersuchungen und Übersicht über das System

Abbildung 4-16 zeigt potentiodynamische Strom Spannungskurven von Cu(111) in NaOH, aufgenommen in einer klassischen elektrochemischen Zelle bei einem $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ Verhältnis, das in 10^{-1} M NaOH (pH 13) von 0 auf 0,1 ansteigt und in 10^{-3} M NaOH (pH 11) 10 beträgt. Das Potential wird, außer für das Konzentrationsverhältnis von 10, zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung variiert. Die Entwicklung des anodischen Peaks beim Konzentrationsverhältnis von 10 (pH 11) für $E > 0,3$ V ist in Abbildung 4-16 durch die strichgepunktete Kurve dargestellt, für die kein anodischer Rücklauf in der Strom-Spannungs Kurve gezeigt ist.

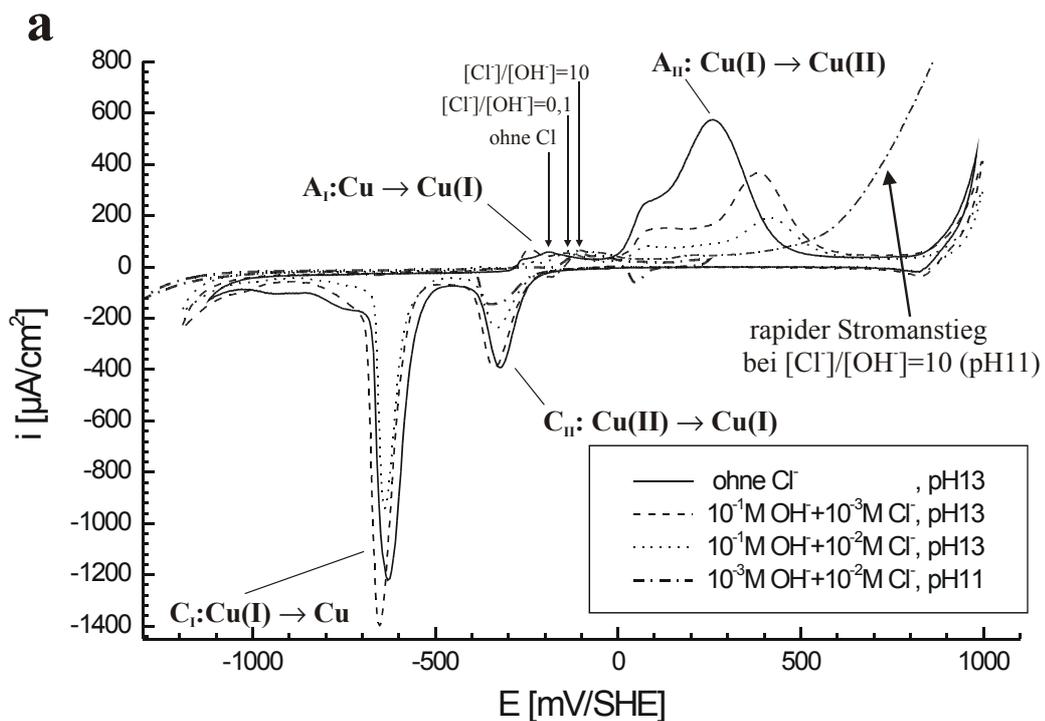


Abbildung 4-16

Potentiodynamische Strom Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH bei verschiedenen Chlorid / Hydroxid Konzentrationsverhältnissen; Vorschub: 20 mV/s. (a) Gesamter Potentialbereich zwischen H_2 und O_2 Entwicklung.

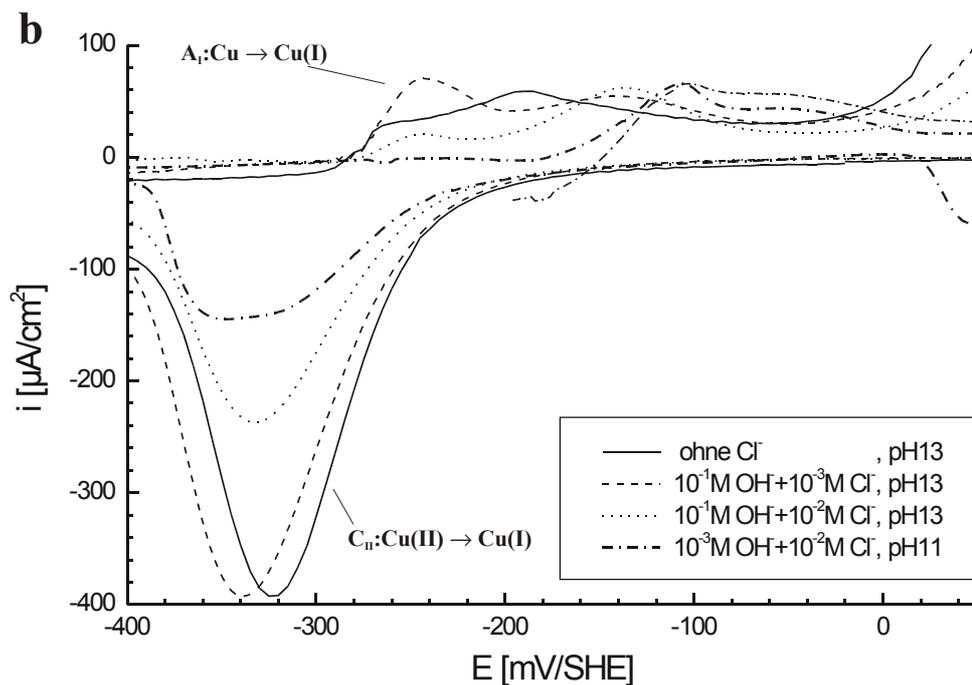


Abbildung 4-16

Potentiodynamische Strom Spannungskurve von Cu(111) in 0,1 M NaOH bei verschiedenen Chlorid / Hydroxid Konzentrationsverhältnissen; Vorschub: 20 mV/s. (b) Vergrößerung des Peaks A_I , der mit steigender $[Cl^-]$ zu anodischen Potentialen verschoben wird.

Der Stromanstieg in Lösungen dieses Konzentrationsverhältnisses ist für Potentiale $> 0,3$ V enorm, und das Cu(111) passiviert nicht nach der Bildung von Cu^{2+} . Es lässt sich kein definierter A_{II} Peak auflösen, wie bei den Versuchen in den anderen Lösungen. Nach dem Experiment, das die starke Cu Auflösung in Elektrolyt 3 zeigt, werden auf der Probenoberfläche zahlreiche, mit dem Auge sichtbare Löcher gefunden, was auf Lochkorrosion von Cu(111) in Elektrolytlösungen mit so starkem Chloridgehalt für Potentiale $> 0,3$ V hinweist. Der kathodische Rücklauf für Cu(111) in Lösung 3 ist nach einer Potentialumkehr bei $E = -0,3$ V gezeigt (strichgepunktete Kurve mit Rücklauf). Man findet einen merklichen Einfluss der Chloride auf den anodischen Oxidationspeak A_I , der die Cu(I) Oxidbildung anzeigt, für $[Cl^-]/[OH^-]$ Verhältnisse von 0,1 (10^{-1} M $OH^- + 10^{-2}$ M Cl^-) und 10 (10^{-3} M $OH^- + 10^{-2}$ M Cl^-). Die zu beobachtende Verschiebung des Peaks in A_I , die durch Pfeile über der Strom-Spannungs Kurve der Abbildung 4-16 angezeigt ist, geht mit steigendem Chloridgehalt kontinuierlich in anodische Richtung, was einen blockierenden Effekt auf die anodische Oxidationsreaktion bei entsprechender Überspannung anzeigt. Für geringen

Chloridgehalt, also ein Verhältnis von 0,01 für $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ($10^{-1} \text{ M OH}^- + 10^{-3} \text{ M Cl}^-$), wird keine Verschiebung von A_I gegenüber der chloridfreien Lösung beobachtet (nicht durch Pfeil angezeigt). Der Chlorideinfluss wirkt sich auch auf den anodischen Oxidationspeak A_{II} aus, der die Bildung der Cu(I)/Cu(II) Duplexschicht anzeigt. Die anodische Stromdichte nimmt dort mit zunehmendem Chloridgehalt ab, was darauf hinweist, dass anodische Metallauflösung oder die Bildung der Oxidschicht mit steigendem Chloridanteil gehemmt sind. Die Untersuchung der kathodischen Peaks C_I und C_{II} ergibt, dass die Reduktionsladung für Konzentrationsverhältnisse $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ von 0 und 0,01 etwa gleich bleibt, dass also geringe Chloridanteile im wesentlichen ausschließlich die anodische Auflösung im Potentialbereich des Peaks A_{II} beeinflussen. Mit steigender Chloridkonzentration nimmt die Dicke der Duplexschicht ab, so dass die korrespondierenden Reduktionspeaks C_{II} und C_I für ein $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ Verhältnis von 0,1 kleinere Reduktionsladungen ergeben. Bei sehr hoher Chloridkonzentration ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 10$) sind die Reduktionspeaks zudem noch ins Anodische verschoben, was sich durch die zunehmende Blockierung der Stufenkanten mit steigendem Chloridgehalt der Lösung erklären lässt. Die Oxidbildung wird von dieser blockierenden Eigenschaft des Chlorids gehemmt, da die Anpassung des Cu Gitterparameters durch Aufweitung des metallischen Gitters schlechter ablaufen kann. Durch die Chloride wird des weiteren die Ordnung der metallischen Terrassen erhöht, weil die Halogenid Anionen auf der metallischen Oberfläche adsorbieren. Die Oberflächendiffusion des metallischen Cu nimmt mit steigendem Chloridgehalt ab und Reaktionen mit Hydroxiden in Konkurrenz zu den Reaktionen mit Chlorid werden unwahrscheinlicher.

Die ausführlichen STM Untersuchungen zur anodischen Oxidation auf Cu(111) wird bei verschiedenen charakteristischen Potentialen durchgeführt. Die Terrassentopographie der metallischen Cu Oberfläche wird wiederum systematisch bei $E \leq -0,8 \text{ V}$ überprüft. Der Unterpotentialbereich der Oxidation wird bei $E \leq -0,55 \text{ V}$ untersucht, das Wachstum des Cu(I) Oxidfilms bei $E \leq -0,15 \text{ V}$.

4.2.2 In situ STM Untersuchungen zur Schichtbildung unter Chlorideinfluss

4.2.2.1 Initialstadien der Kupfer (I) Oxidbildung

Lösung 1: reich an OH⁻, arm an Cl⁻ ([Cl⁻]/[OH⁻] = 0,01, pH 13)

Abbildung 4-17 zeigt eine Sequenz von in situ STM Bildern, aufgenommen während eines Potentialsprunges von $E = -0,9 \text{ V}$ nach $E = -0,7 \text{ V}$. Die topographischen Veränderungen aufgrund der Ausbildung einer Adsorbatschicht, die in vorangegangenen Untersuchungen in reiner 0,1 M NaOH adsorbierten OH Spezies zugeschrieben wurde [43], werden in einer Lösung mit schwachem Chloridgehalt (10^{-3} M) reproduziert. Die gleichen Veränderungen der Cu(111) Oberfläche werden also auch in schwach chloridhaltiger Lösung beobachtet. Bevorzugte Keimbildung an der Oberseite der Stufenkanten ist zuerst zu sehen (b), die charakteristische dunklere Erscheinung der OH Adsorbate aufgrund des bereits erläuterten elektronischen Effektes [43, 22] durch Sauerstoff enthaltende Spezies ist auch hier wieder zu erkennen, dabei nimmt die Höhe verglichen mit der reinen metallischen Oberfläche scheinbar um 0,07 nm ab. Auch auf den Terrassenmitten bilden sich Inseln adsorbierten Hydroxids, jedoch nicht bevorzugt. Mit der Zeit nimmt die Bedeckung mit adsorbiertem OH zu und die dunklen Bereiche überwiegen auf der Oberfläche (unterer Teil von b und c), was schließlich zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche führt (oberer Bereich von c). Die beiden anderen Hauptcharakteristiken der Adsorbatschichtbildung, die man in chloridfreier Lösung findet, werden ebenfalls reproduziert. Das ist zum einen die laterale Ausdehnung der Terrassen, die bei einem Vergleich der Stufenkanten im mittleren und oberen Teil von Abbildung 4-17a und c erkennbar ist, und zum anderen die Ausbildung von 2D ad-Inseln auf den Terrassen, welche nur im letzten Stadium des Adsorptionsprozesses beobachtet wird, wenn man die Terrassen im oberen Teil von Bild c und a vergleicht.

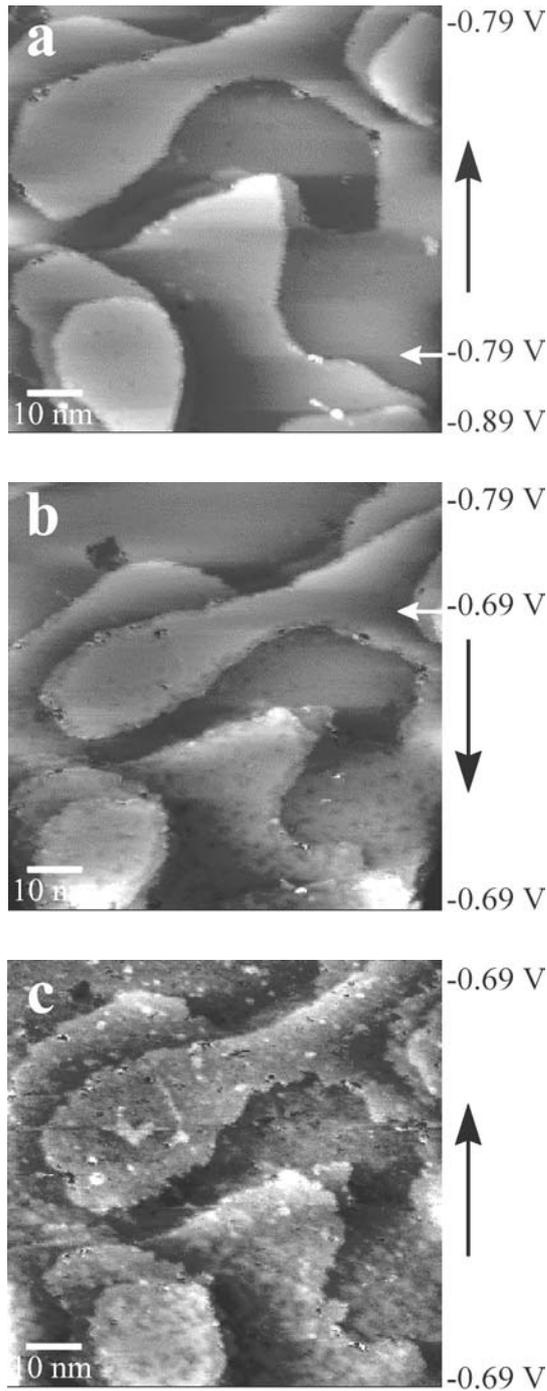


Abbildung 4-17

Serie topographischer in situ STM Bilder von Cu(111) in Lösung 1 (10^{-1} M NaOH, 10^{-3} M NaCl), die die Entwicklung der OH Adsorbatsstruktur zeigen; scan size = 80 nm, z range = -0,8 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,30$ V. (a) Oberfläche vor und nach einem Potentialsprung auf $E = -0,79$ V; (b) Nukleation der OH Adsorbatschicht nach Potentialsprung auf $E = -0,69$ V; (c) Wachstum der OH Adsorbatschicht. Die horizontalen Pfeile zeigen Potentialsprünge und Scan Richtungen an, die Potentiale sind angegeben.

Beide Phänomene wurden der adsorptionsinduzierten Rekonstruktion der obersten Kupferlage in eine Struktur mit geringerer Dichte zugeschrieben [43]. Die dabei aus

dem Oberflächenverband herausgelösten Kupferatome diffundieren zu den Stufenkanten, was zu lateraler Ausdehnung der Terrassen führt. Die scheinbare Kontraktion der langgezogenen Terrasse im oberen Bildbereich der Abbildung 4-17b ist auf einen Scannerartefakt nach dem Potentialsprung zurückzuführen. Im Endstadium des Adsorptionsprozesses, wenn adsorbiertes Hydroxid den größten Teil der metallischen Oberfläche bedeckt, kann diese Diffusion weniger einfach stattfinden, weil die Mobilität der Atome auf der Oberfläche durch das Adsorbat eingeschränkt ist. Die herausgelösten Kupferatome, die den Terrassenrand nicht mehr erreichen können, agglomerieren dann auf den Terrassenmitten zu 2D Kupfer ad-Inseln. Die laterale Ausdehnung, die in 0,1 M NaOH ohne Chlorid beobachtet wird, beträgt etwa 25 %, wenn man die Terrassenflächen vor und nach dem Adsorptionsvorgang vergleicht, dabei muss ein Fehler von etwa 5 % für die Oberflächenbestimmung angenommen werden. Die Oberflächenzunahme in Lösung 1 (10^{-1} M NaOH, 10^{-3} M NaCl) (Abbildung 4-17) liegt mit etwa 15 % etwas niedriger, auch hier ist ein Fehler von etwa 5% anzunehmen. Der Wert, der sich beim Vergleich der Bulkdaten von Cu(111) und Cu₂O(111) für die Ausdehnung der Oberfläche ergibt, liegt bei 28 %. Somit scheint in dem chloridhaltigen Elektrolyten bereits trotz geringer Chloridkonzentration die laterale Ausdehnung der Terrassen eingeschränkt zu sein. Dies deutet auf eine Hemmung der Rekonstruktion bei Anwesenheit von Cl⁻ hin, auch wenn sich sonst keine bemerkenswerten Unterschiede im Ablauf dieses Vorgangs ergeben. Die Zahl der ad-Inseln muss in der schwach chloridhaltigen Lösung also größer sein, da die gleiche Anzahl Cu Atome aus dem Atomverband der obersten Lage herausgelöst werden müssen, um die Aufweitung des Gitters zu bewirken. Dies ist offensichtlich der Fall (Vergleich von Abbildung 1-2 auf S.4 und Abbildung 4-17 auf S.65), soll aber hier nur qualitativ betrachtet werden.

Lösung 2: reich an OH⁻, angereichert an Cl⁻ ([Cl⁻]/[OH⁻] = 0,1, pH 13)

Bei erhöhter Chloridkonzentration (10^{-2} M) werden während des Wachstums der OH Adsorbatschicht im Unterpotentialbereich der Oxidation fadenförmige Nanostrukturen auf der Oberfläche beobachtet. Abbildung 4-18 zeigt eine in situ STM Aufnahme vor und nach einem Potentialsprung auf $E = -0,58$ V. Die gute Auflösung erlaubt es, die bevorzugte Nukleation der geordneten OH Überstruktur an den Stufenkanten zu beobachten. Dem bevorzugten Wachstum an den Stufenkanten folgt eine Keimbildung auf den Terrassenmitten, was an der Bildung dunkler Inseln dort deutlich wird. Gleichzeitig bilden sich fadenförmige Strukturen auf den Terrassen an den Stellen aus,

wo sich auch dunkle Bereiche adsorbierten Hydroxides befinden. Die Höhe dieser Nanostrukturen wird zu $(0,09 \pm 0,01)$ nm, verglichen mit der OH Adsorbatstruktur, vermessen, sie sind 0,4 – 0,6 nm breit und ca. 10 nm lang.

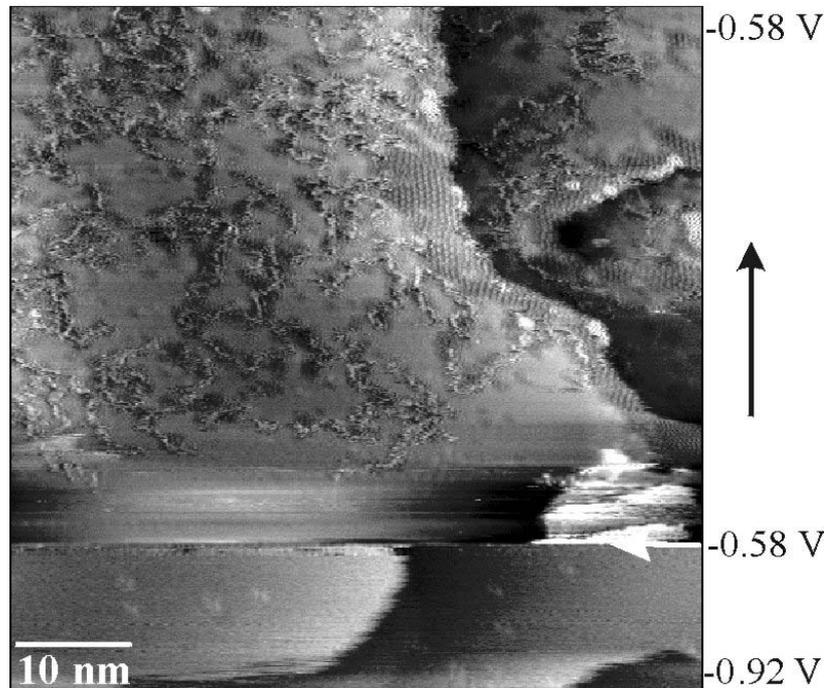


Abbildung 4-18

Topographisches in situ STM Bild von Cu(111) in Lösung 2 (10^{-1} M NaOH, 10^{-2} M NaCl), das die Entwicklung der fadenförmigen Nanostrukturen zeigt, die sich während des Wachstums der OH Adsorbatstruktur nach einem Potentialsprung auf $E = -0,58$ V bilden; scan size = 60 nm, z range = 0,8 nm, $I_t = 0,9$ nA, $E_{tip} = -0,38$ V. Scan Richtungen und der Potentialsprung sind gekennzeichnet.

Die Initialstadien der Bildung der fadenförmigen Strukturen sind in Abbildung 4-19 gezeigt. Sie können im Unterpotentialbereich der Oxidation mit dem STM verfolgt werden, wenn das Potential langsam, durch Scannen statt durch einen Sprung, erhöht wird. In Abbildung 4-19a zeigt ein schwarzer Pfeil an, zu welcher Zeit das Potential mit einem Vorschub von 20 mV/s von $E = -0,94$ V auf $E = -0,7$ V erhöht wird. Eine der fadenförmigen Strukturen erscheint entlang einer Stufenkante bei $E = -0,76$ V (angezeigt durch einen weißen Marker # 1). Etwa 2 Sekunden später, bei einem leicht höheren Potential ($E = -0,73$ V) beginnt das Wachstum der OH Adsorbatstruktur an einer anderen Stufenkante (angezeigt durch einen weißen Marker # 2). Weitere 2 Sekunden später bei $E = -0,69$ V beobachtet man die gleichzeitige Bildung von fadenförmigen Strukturen und OH Adsorbat an einer anderen Stufenkante (angezeigt

durch einen weißen Marker # 3), und noch später entwickeln sich beide Strukturen auf den Terrassen (mittlerer und unterer Teil von Abbildung 4-19a).

In Abbildung 4-19b verschwinden die fadenförmigen Strukturen, die im unteren Teil des Bildes zu Beginn des Scans noch sichtbar waren (unterer Bildteil von b) mit der Zeit (oberer Teil des Bildes). Nach Beendigung des Prozesses sind lateral gewachsene Terrassen ohne fadenförmige Strukturen und mit 2D ad-Inseln sichtbar, was für die adsorptionsinduzierte Rekonstruktion der Kupferoberfläche typisch ist.

Der obere Teil von Abbildung 4-19b zeigt an, dass die fadenförmigen Strukturen nach Vollendung des Adsorptionsprozesses nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden sind. Dies wird in Abbildung 4-20a bestätigt, die eine noch detailliertere STM Aufnahme zeigt, welche mehr als 200 s nach dem Potentialsprung auf $E = -0,58 \text{ V}$, also nach

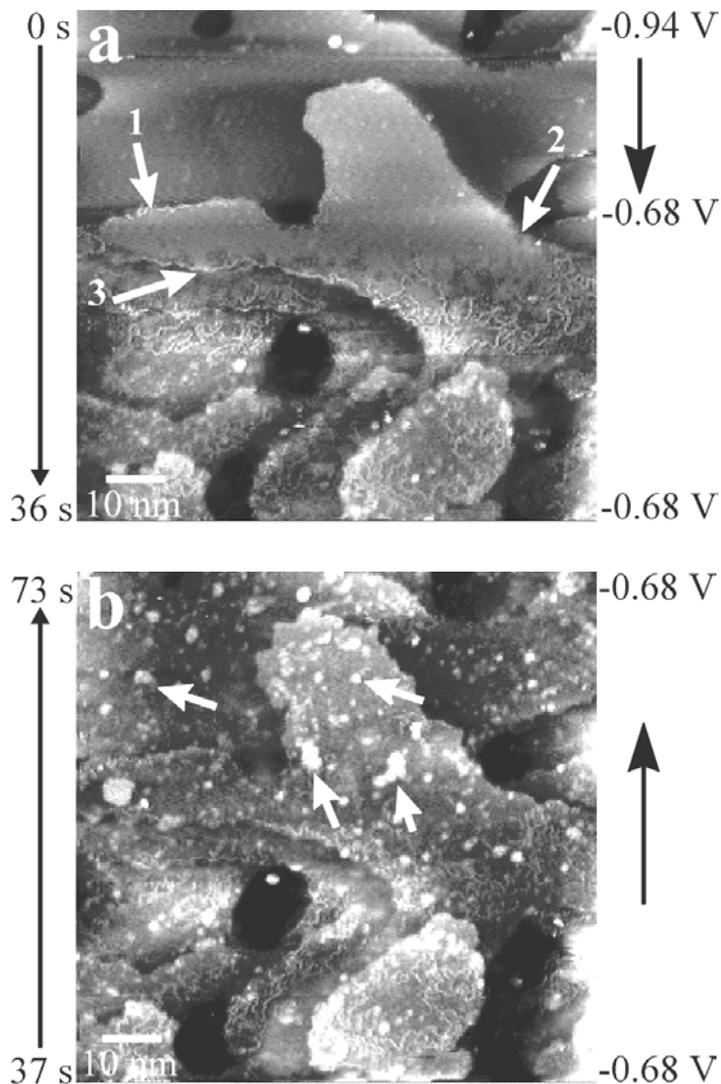


Abbildung 4-19

Serie topographischer in situ STM Bilder von Cu(111) in Lösung 2 (10^{-1} M NaOH , 10^{-2} M NaCl) vor und nach einem Potential Scan nach $E = -0,7 \text{ V}$ (scan rate = 20 mV/s); scan size = 9 nm , z range = $0,8 \text{ nm}$, $I_t = 0,7 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,42 \text{ V}$. (a) Konkurrierendes Wachstum von fadenförmigen Nanostrukturen und OH Adsorbatstruktur; (b) Entwicklung der fadenförmigen Nanostrukturen (unterer Teil) zu agglomerierten 2D Inseln (gekennzeichnet durch Pfeile im oberen Teil).

vollständiger Beendigung des Adsorptionsvorgangs gemacht wurde. Die geordnete Überstruktur dieser Adsorbatschicht, die vollständig die Oberfläche bedeckt, zeigt ein beinahe hexagonales Gitter mit dem Parameter von $(0,6 \pm 0,02) \text{ nm}$, wie es bereits in Abwesenheit von Chloriden vermessen wurde [43]. Zwei verschiedene Orientierungen

werden beobachtet, die zwei unterschiedlichen Anordnungen der Adsorbatschicht bezüglich des Substrates entsprechen. Diese verschiedenen Orientierungen bilden bezüglich dem Cu(111) Substrat eine $(\sqrt{49} \times \sqrt{49})R20^\circ$ und eine $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10^\circ$ Überstruktur, wie bereits ausführlich in [43] beschrieben wurde. Diese beiden Überstrukturen liegen in einem Winkel von 30° zueinander auf der Oberfläche vor, was aus Abbildung 4-20a, c und d ersichtlich ist. Abbildung 4-20b zeigt ein gefiltertes STM Bild mit höherer Auflösung, von dem ausgehend auf das atomistische Modell der Überstruktur geschlossen werden kann (Abbildung 4-20c und d). Im Modell gezeigt ist die rekonstruierte Cu Fläche (weiße Kreise) und das in dreifach verbrückten Plätzen (three-fold hollow sites) adsorbierte Hydroxid (kleine schwarze Kreise). Das Modell basiert auf der Annahme, dass ein Minimum an Intensität des Tunnelstroms in der Einheitszelle der Überstruktur den adsorbierten Hydroxidspezies zuzuordnen ist. Dies wird von den Beobachtungen zum elektronischen Effekt für O enthaltende Spezies gestützt, die eine scheinbare Abnahme der Höheninformation in den STM Bildern hervorruft [43, 22]. Die vier Intensitätsmaxima pro Einheitszelle können dann den Cu Atomen zugeordnet werden. Ihre Anordnung ist fast hexagonal mit einem interatomaren Abstand von 0,3 nm, also einer halben Periode der Einheitszelle der Adsorbatstruktur. Dieses Ergebnis zeigt, dass adsorbierte OH Gruppen eine (2×2) Überstruktur bezüglich einer hexagonalen obersten Cu Schicht, die weniger dicht gepackt ist als unrekonstruiertes Cu(111), mit einer Periodizität von 0,6 nm bilden. Das detaillierte STM Bild liefert stark unterstützende Informationen für die bereits vorgeschlagene Rekonstruktion der Cu(111) Oberfläche während der Adsorption von OH [43]. Des weiteren zeigen diese STM Aufnahmen, dass das Hydroxid in dreifach verbrückter Position auf der rekonstruierten Cu Fläche adsorbiert wird. Dies wird ebenfalls für die Adsorption von Hydroxid auf Cu(111) (SERS) [99] und Ag(111) (XPS) [100, 101] angenommen, kann aber in diesen Studien nicht eindeutig sichtbar gemacht oder mit Strukturdaten belegt werden. Für die Adsorption atomaren Sauerstoffes aus der Gasphase auf Cu(111) wird auch die Besetzung von three-fold hollow Plätzen vorgeschlagen [102, 103, 104, 105].

Im oberen Teil von Abbildung 4-19b und in Abbildung 4-20a sind die 2D ad-Inseln, die stets nach Beendigung des Adsorptionsprozesses beobachtet werden, sichtbar, so wie in Abwesenheit von Chlorid. Es wird angenommen, dass die fadenförmigen Nanostrukturen, die während des Wachstums der Adsorbatschicht zu sehen sind, mit

diesen 2D Inseln agglomerieren. Es ist dabei allerdings nicht auszuschließen, dass die Tunnelspitze diesen Prozess beeinflusst.

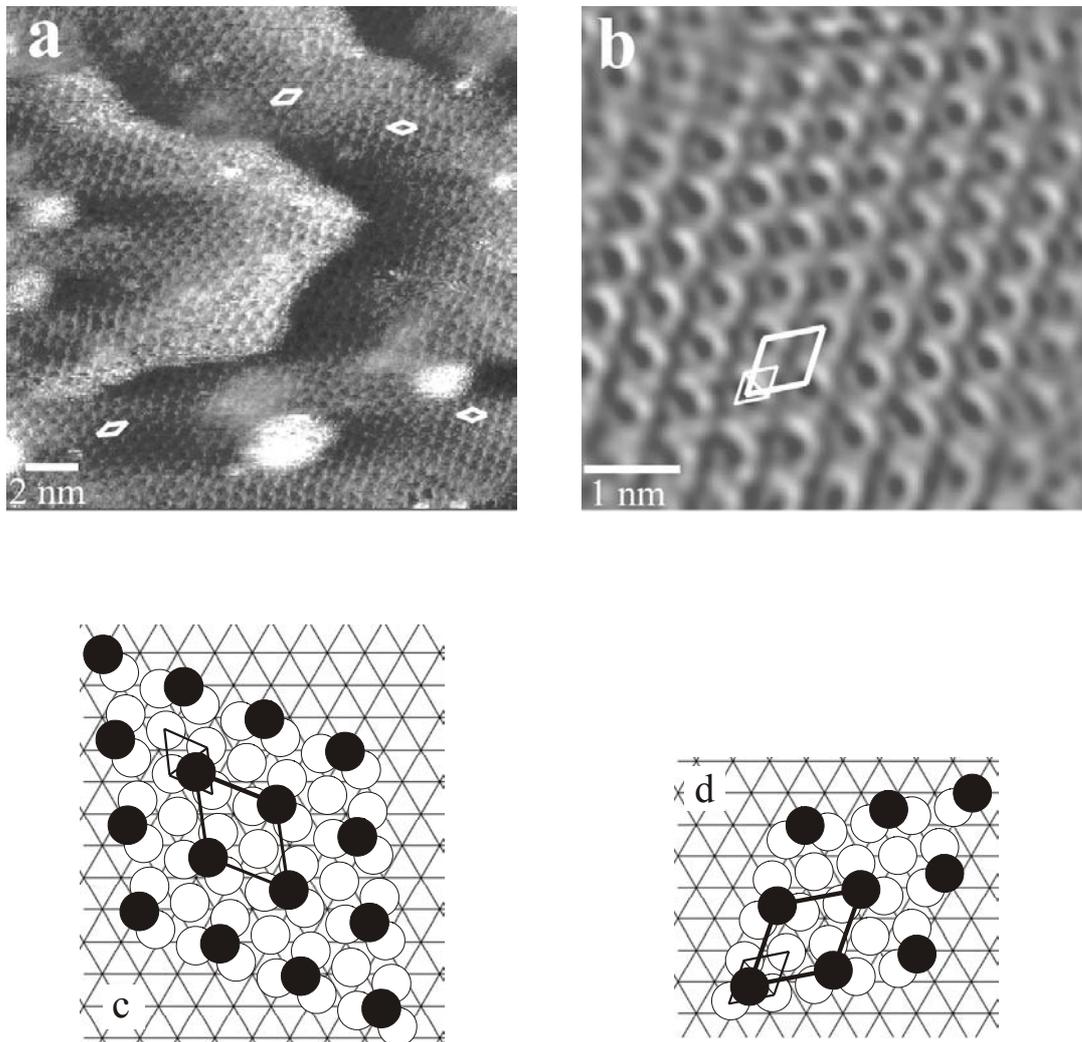


Abbildung 4-20

Topographische in situ STM Bilder von Cu(111) in Lösung 2 (10^{-1} M NaOH, 10^{-2} M NaCl), die die geordnete Überstruktur bei $E = -0,58$ V zeigen; (a) scan size = 20 nm, z range = 0,8 nm, $I_t = 1,6$ nA, $E_{tip} = -0,38$ V. Die verschiedenen Orientierungen der Überstruktur sind eingezeichnet; (b) scan size = 5,4 nm, z range = 0,2 nm, $I_t = 1,3$ nA, $E_{tip} = -0,38$ V. Die dicken und dünnen Linien kennzeichnen die OH- und Cu- Einheitszellen. (c, d) Modelle der beiden möglichen atomaren Strukturen des geordneten OH Adsorbats mit OH- (schwarze Kreise) und Cu- (weiße Kreise) Einheitszellen, (c) zeigt die $(\sqrt{49} \times \sqrt{49})R20^\circ$ Überstruktur, (d) die $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10^\circ$ Überstruktur.

Lösung 3: arm an OH⁻, angereichert an Cl⁻ ([Cl⁻]/[OH⁻] = 10, pH 11)

Abbildung 4-21 zeigt eine Sequenz von in situ STM Bildern, die vor und nach einem Potentialsprung in den Unterpotentialbereich der Oxidation in einer Lösung niedrigeren pH Wertes (pH 11) mit einem [Cl⁻]/[OH⁻] Verhältnis von 10 beobachtet wird. Die dunklen Inseln, die immer in Verbindung mit der Keimbildung der OH Adsorbatstruktur auftreten, bilden sich dabei nicht mehr bevorzugt an den Stufenkanten, wie es in Lösungen mit geringerem Chloridgehalt geschieht. Diese Inseln entstehen nun auf den Terrassenmitten, während die Stufenkanten mit hellen Bändern dekoriert sind, die während des Adsorptionsvorgangs unverändert bleiben. Die Terrassen dehnen sich nicht lateral aus, und die hellen Flecken, die den metallischen Cu ad-Inseln zuzuordnen sind, erscheinen gleich zu Anfang des

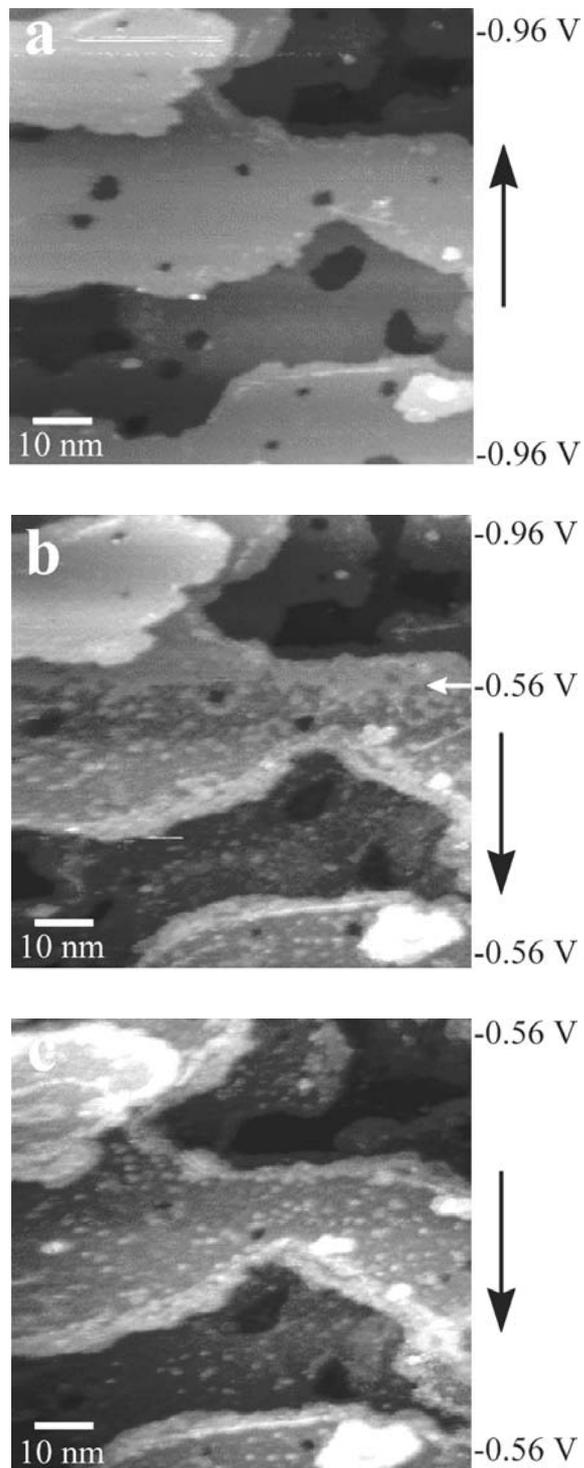


Abbildung 4-21

Sequenz topographischer in situ STM Bilder von Cu(111) in Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl), die den blockierenden Effekt an den Stufenkanten bei Bildung der OH Adsorbatschicht bei $E = -0,56$ V zeigen; scan size = 80 nm, z range = 1,5 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,26$ V.

Adsorptionsprozesses (Abbildung 4-21b). Vorher wurde gezeigt, dass die adsorptionsinduzierte Rekonstruktion bei geringem oder kleinem Cl⁻ Gehalt eine Herauslösung der Cu Atome aus dem Oberflächenverband und ihre Diffusion über die Terrassen zu den Stufenkanten verursacht. Dieser Vorgang wird bei hohem Chloridgehalt wohl an den Terrassenkanten gestoppt, angenommenerweise aufgrund einer bevorzugten Adsorption von Chlorid an diesen Stellen. Abbildung 4-22 zeigt einen größeren Bereich der Cu(111) Oberfläche, deren Terrassen an ihren Stufenkanten von einer heller erscheinenden Spezies blockiert sind (a) und einen Zoom auf die auf den Terrassenmitten aufgelöste Struktur von adsorbiertem OH (b).

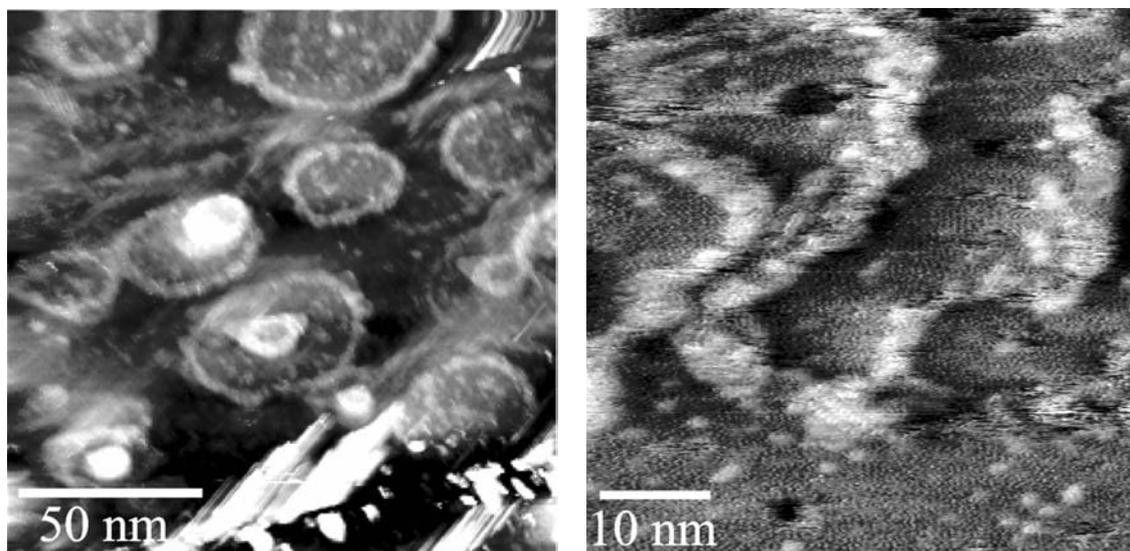


Abbildung 4-22

Topographische in situ STM Bilder von Cu(111) in Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl), die den blockierenden Effekt an den Stufenkanten bei Bildung der OH Adsorbatschicht bei $E = -0,56$ V zeigen. (a) Terrassen, die an ihren Stufenkanten dekoriert sind; scan size = 150 nm, z range = 5 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,26$ V. (b) Zoom auf die Struktur des OH Adsorbats auf den Terrassenmitten; ; scan size = 50 nm, z range = 0,9 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,26$ V.

Als Konsequenz dieser Blockierung der Stufenkanten durch Chlorid wird das Terrassenwachstum unterbunden, und die überzähligen Kupferatome agglomerieren und bilden gleich zu Beginn des Adsorptionsvorgangs 2D ad-Inseln aus, ein Phänomen, das sonst, bei niedrigerem Cl⁻ Gehalt, erst in der Endphase des Adsorptionsprozesses auftritt. Bilder atomar aufgelöster Strukturen, die auf den Terrassenmitten aufgenommen werden, zeigen ein beinahe hexagonales Gitter mit dem Parameter ($0,6 \pm 0,04$) nm, das für die geordnete OH Überstruktur charakteristisch ist. Die atomare Auflösung der adsorbierten Überstruktur ist in den hier gezeigten Bildern nicht sehr deutlich definiert, ist aber auf den Terrassenmitten der Abbildung 4-22b dennoch

erkennbar. Die blockierenden, an den Stufenkanten adsorbierten Spezies lassen keine atomare, kristalline Struktur erkennen. Ihre Höhendifferenz zu den Terrassenmitten beträgt 0,15 – 0,20 nm.

In Abbildung 4-23 sind zum Vergleich zwei nach der OH Adsorption wieder reduzierte Kupferoberflächen in zwei verschiedenen an Cl^- konzentrierten Lösungen gezeigt, die dabei auf sehr unterschiedliche Weise modifiziert worden sind. Die Stufenkanten der Proben, die einer hohen Chloridkonzentration ausgesetzt waren (Abbildung 4-23b, c) sind nach der Reduktion stark verzahnt und rau und tragen eine Dekoration von dunklen Furchen und Inseln, was durch Pfeile in Abbildung 4-23b und c gekennzeichnet ist. Dies wird nach Reduktion der Adsorbatschicht bei einem niedrigeren $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ Verhältnis nicht beobachtet (Abbildung 4-23a). Dieser Unterschied wird einer chemischen Modifikation der Stufenkanten durch Chlorid in der chloridreichen Elektrolytlösung 3 zugeschrieben, da eine komplett reduzierte Kupferoberfläche in weniger chloridreicher Lösung die glatten und unmodifizierten Stufenkanten, wie sie vor der Adsorption vorliegen, für gewöhnlich ansatzweise zurückbildet (siehe Abbildung 4-23a).

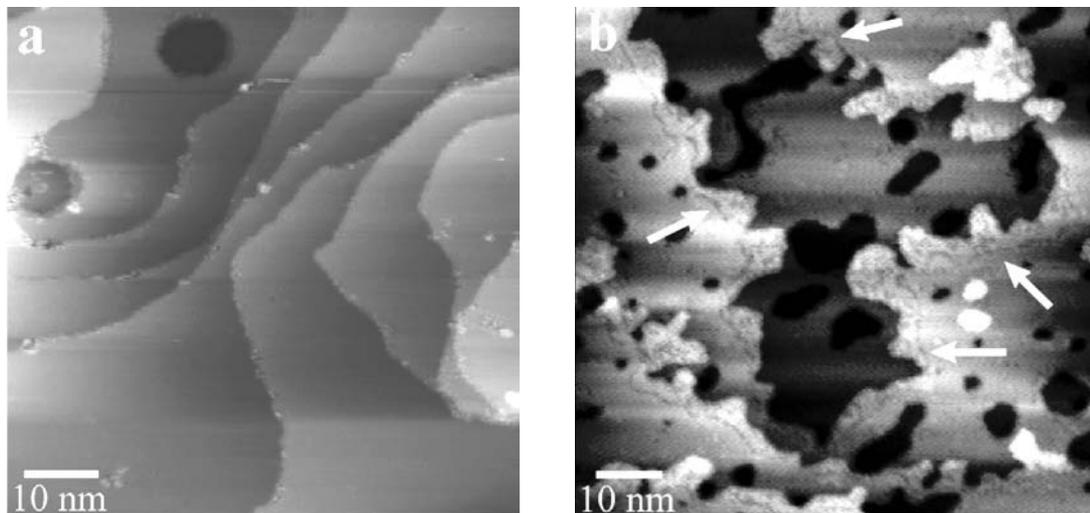


Abbildung 4-23

Topographische in situ STM Bilder von Cu(111), aufgenommen nach Reduktion der Adsorbatschicht. (a) in Lösung 1 (10^{-1} M NaOH, 10^{-3} M NaCl); scan size = 70 nm, z range = 4 nm, $I_t = 1,5$ nA, $E_{\text{tip}} = -0,38$ V. (b) in Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl); scan size = 80 nm, z range = 1 nm, $I_t = 1,3$ nA, $E_{\text{tip}} = -0,21$ V.

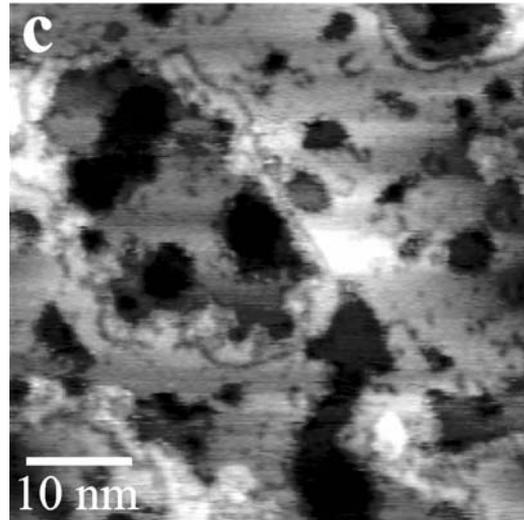


Abbildung 4-23
 Topographische in situ STM Bilder von Cu(111), aufgenommen nach Reduktion der Adsorbatschicht. (c) in Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl); scan size = 50 nm, z range = 0,8 nm, $I_t = 1,3$ nA, $E_{tip} = -0,21$ V.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die OH Adsorption im Unterpotentialbereich der Oxidation von Cu(111) bei einem ausreichend hohen $[Cl^-]/[OH^-]$ Verhältnis merklich von coadsorbierendem Cl^- beeinflusst wird.

4.2.2.2 Kupfer(I) Oxidbildung bei höherem Potential

Abbildung 4-24 zeigt in situ STM Bilder, die während und nach dem Wachstum der Cu(I) Oxidschicht in Chlorid enthaltendem, alkalischem Elektrolyten aufgenommen wurden. In Abbildung 4-24a sind die Anfangsstadien des Wachstums der Oxidschicht in Lösung 1 (10^{-1} M NaOH, 10^{-3} M NaCl) erkennbar. Unmittelbar nach dem Potentialsprung auf $E = -0,17$ V, der durch den weißen Pfeil gekennzeichnet ist, wird die Nukleation der Oxidkeime ohne erkennbare besondere Lokalisierung beobachtet. Dieser Keimbildung folgt laterales Wachstum der Oxidinseln, die fortschreitend die Substratoberfläche bedecken (oberer Teil der Abbildung 4-24a). Dieser Keimbildungs- und Wachstumsprozess läuft genauso wie derjenige ab, der ohne Anwesenheit von Chlorid in 0,1 M NaOH beobachtet wird. Die Cu(I) Oxidbildung auf Cu(111) wird bei $E = -0,17$ V, $E = -0,09$ V und $E = +0,04$ V für $[Cl^-]/[OH^-]$ Konzentrationsverhältnisse von 0,01, 0,1 und 10 untersucht. Abbildung 4-24b, c und d zeigen vollständig kristallisierte Cu(I) Oxidfilme, die jeweils in den Elektrolytlösungen 1, 2 und 3 gebildet wurden. Die kathodischen Reduktionsladungen für diese Oxidschichten betragen $422 \mu C/cm^2$, $1730 \mu C/cm^2$ und $1500 \mu C/cm^2$ nach jeweils 39 minütiger Polarisierung bei $-0,17$ V (Lösung 1), 84 minütiger Polarisierung bei $-0,09$ V (Lösung 2) und 35 minütiger Polarisierung bei $+0,04$ V (Lösung 3). Mit gegebener Ladung für eine Monolage (111) orientierten Cu_2O von $202 \mu C/cm^2$ entsprechen diese

Reduktionsladungen etwa 2,1 Monolagen, 8,6 Monolagen und 7,4 Monolagen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ für die drei verschiedenen Elektrolytlösungen, wenn man in $[111]$ Richtung eine sandwichartige Einheit von einer Cu Lage mit ihrer Periodizität von 0,3 nm, mit zwei darüber und darunter liegenden O Lagen mit ihrem Parameter von 0,6 nm als Monolage betrachtet. In allen Fällen bilden sich dicht gestufte, also facettierte, kristalline Oxidschichten aus. Die jeweiligen atomaren Gitter, die auf diesen Facetten vermessen werden, sind in den Einsätzen der Abbildung 4-24c und d gezeigt. Sie sind beinahe hexagonal und haben beide einen Parameter von $(0,3\pm 0,04)$ nm, der dem Parameter der Kupferlagen in $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ entspricht, der Literaturwert beträgt 0,302 nm. Die Höhe der Stufen wird zu etwa 0,18 , 0,24 und 0,23 nm in Abbildung 4-24b, c und d vermessen, was gut mit der Dicke von einer Monolage $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, also 0,2466 nm für die Bulk Struktur, übereinstimmt. Die mittlere Weite der Facetten beträgt 2,4 nm, 3,9 nm und 4,2 nm, wie aus den Abbildung 4-24b, c und d hervorgeht. Folglich sind die (111) orientierten Cu_2O Schichten um 6° , 4° und 3° in Bezug auf das (111) orientierte Cu Substrat verkippt. Diese Werte für die Verkipfung weichen nicht erheblich von den vorher berechneten 5° für Cu_2O ab, das in chloridfreier Lösung gebildet wird.

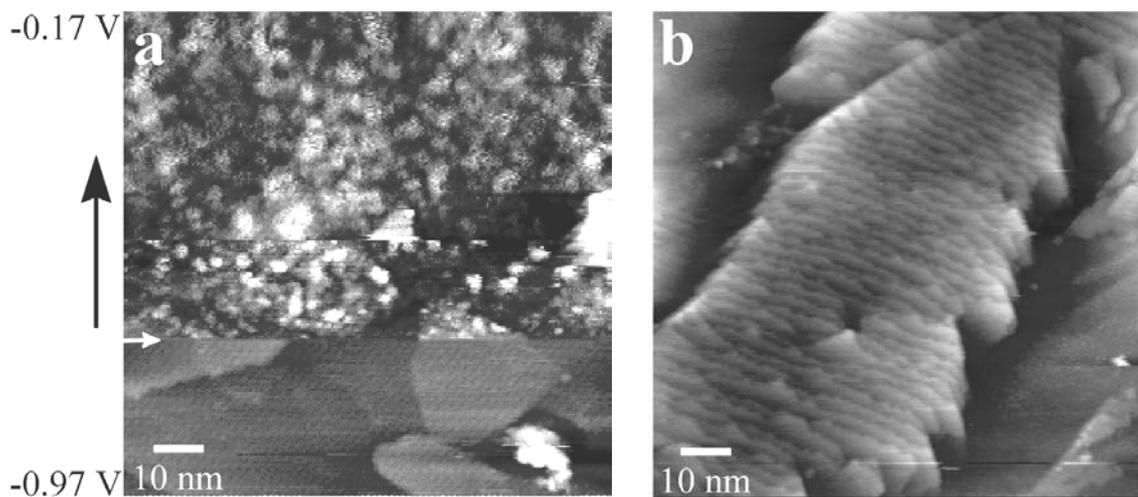


Abbildung 4-24

Topographische in situ STM Bilder von Cu(I) Oxid gewachsen in Lösung 1 (10^{-1} M NaOH, 10^{-3} M NaCl). (a, b), Lösung 2 (10^{-1} M NaOH, 10^{-2} M NaCl) (c) und Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl) (d). (a) Keimbildung und Wachstum von Cu(I) Oxid nach einem Potentialsprung auf $E = -0,17$ V; scan size = 100 nm, z range = 3 nm, $I_t = 4$ nA, $E_{tip} = -0,55$ V; (b) kristallines Cu(I) Oxid gebildet bei $E = -0,17$ V; scan size = 100 nm, z range = 3 nm, $I_t = 2$ nA, $E_{tip} = -0,55$ V.

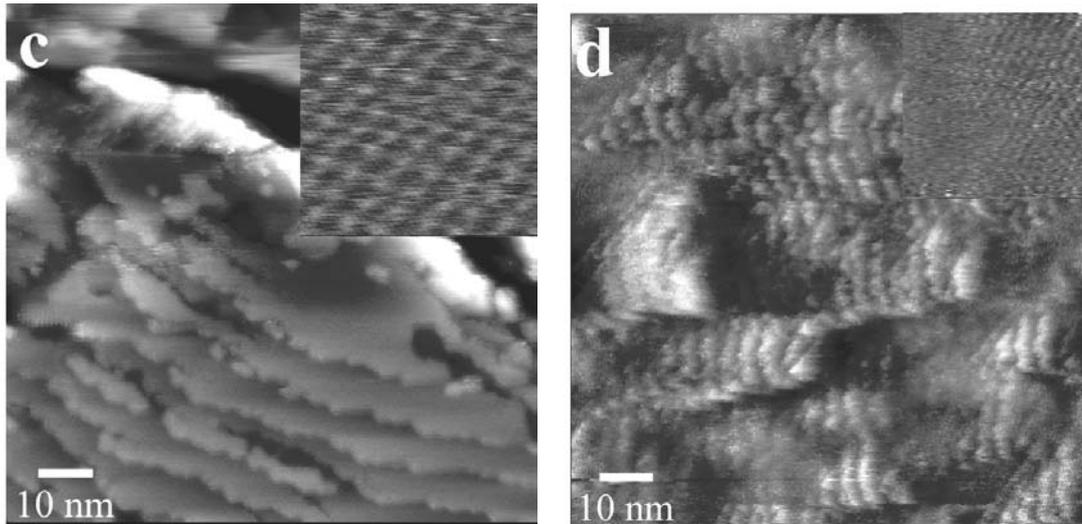


Abbildung 4-24

Topographische in situ STM Bilder von Cu(I) Oxid gewachsen in Lösung 2 (10^{-1} M NaOH, 10^{-2} M NaCl) (c) und Lösung 3 (10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaCl) (d). (c) Kristallines Cu(I) Oxid gebildet bei $E = -0,09$ V; scan size = 100 nm, z range = 2 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0,38$ V; Einsatz in (c): atomare Auflösung des Cu(I) Oxides; scan size = 2 nm, z range = 0,1 nm, (d) kristallines Cu(I) Oxid, gebildet bei $E = +0,04$ V; scan size = 100 nm, z range = 2 nm, $I_t = 1,5$ nA, $E_{tip} = -0,21$ V, Einsatz in (d): atomare Auflösung des Cu(I) Oxides; scan size = 4,5 nm, z range = 0,5 nm.

Ein bedeutsamer Einfluss der Chloride auf die Struktur des Cu(I) Oxids ist aus Abbildung 4-24c und d ersichtlich. Die Stufenkanten dieser Oxidschichten sind viel rauher und gezackt verglichen mit denen, die in Abwesenheit von Chlorid oder bei schwachem Chloridgehalt entstehen (Abbildung 4-24b). Diese Kerben an den Stufenkanten der Oxidfacetten können von lokaler Auflösung des Oxides in Anwesenheit von Chloriden herrühren.

4.2.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse

In Abbildung 4-25 ist eine schematische Seitenansicht der Cu(111) Fläche dargestellt, welche die Beobachtungen zum Einfluss der Chloride auf die Anfangsstadien der Oxidation in alkalischer Lösung zusammenfasst. In Lösung 1 ($[Cl^-] / [OH^-] = 0,01$, pH 13, Abbildung 4-25a) wird nahezu derselbe Adsorptionsmechanismus wie in reiner Natronlauge beobachtet. Er beginnt bevorzugt an den Stufenkanten mit einer Rekonstruktion der obersten Kupferlage von der dicht gepackten Struktur der metallischen (111) Oberfläche, dessen Bulk Parameter 0,256 nm beträgt, was eine Atomdichte von $1,76 \cdot 10^{15}$ at \cdot cm $^{-2}$ ergibt, in eine weniger dichte Oberflächenstruktur mit dem Parameter 0,302 nm, die eine Atomdichte von

$1,27 \cdot 10^{15}$ at·cm⁻² aufweist. Der Transfer der Kupferatome, die durch die Rekonstruktion aus dem Oberflächenverband herausgelöst werden, zu den Stufenkanten führt zu lateraler Ausdehnung der Terrassen. Die Ausdehnung ist jedoch mit etwa 15 % weniger stark als in chloridfreien Lösungen, wo man experimentell eine Weitung von ~25 % findet. Im Endstadium des Adsorptionsprozesses akkumulieren die restlichen herausgelösten Kupferatome auf den Terrassen und formen zweidimensionale ad-Inseln, da ihre Mobilität auf der mit adsorbiertem OH bedeckten Oberfläche stark eingeschränkt ist. Es wird neben der leicht gehemmten lateralen Ausdehnung der Terrassen kein bedeutender Einfluss von Chlorid bei diesem Vorgang festgestellt, die Wechselwirkung zwischen Kupferoberfläche und Hydroxid ist dominierend. Dennoch macht sich bereits bei diesen geringen Chloridgehalten in der Elektrolytlösung der blockierende Charakter dieser Spezies bemerkbar, die durch ihre Adsorption an der Oberfläche die OH induzierte Rekonstruktion erschwert.

Bei höherem Chloridgehalt und konstantgehaltener Hydroxidkonzentration ($[Cl^-] / [OH^-] = 0,1$, pH 13, Abbildung 4-25b), bilden sich während des Wachstums der Adsorbatstruktur fadenförmige Nanostrukturen auf der Oberfläche aus (siehe auch Abbildung 4-18). Diese Übergangsstrukturen, die in chloridfreier Lösung nicht detektiert werden, rühren vermutlich von der Wechselwirkung der Chloride der Lösung mit beweglichen Cu Atomen auf der Substratoberfläche her. Im Anfangsstadium der Adsorption konkurrieren OH⁻ und Cl⁻ Ionen um die Adsorptionsplätze an den Stufenkanten. Dort herrscht besonders hohe Oberflächenbeweglichkeit der Kupferatome, was vorher schon aus der verschwommenen Erscheinung der Stufen in reiner Natronlauge [43] und in sauren Elektrolyten [30, 31] geschlossen wurde. Diese mobilen Kupferatome reagieren also bevorzugt mit Anionen der Elektrolytlösung, weil sie weniger hoch koordiniert sind. Die Bildung der fadenförmigen Nanostrukturen, die als Chlorid enthaltende Kupferverbindungen interpretiert werden, und die Nukleation der OH Adsorbatstruktur sind also konkurrierende Prozesse. Die Kinetik der beiden Konkurrenz-Adsorptionen wird möglicherweise von der lokalen atomaren Struktur der Stufenkanten beeinflusst. Mit ansteigendem Potential überwiegen Keimbildung und Wachstum der OH Adsorbatstruktur, und fadenförmige Strukturen bilden sich nicht länger an den Terrassenkanten. Trotzdem werden durch das fortschreitende Wachstum der OH Adsorbatschicht, deren Bildung die Cu Rekonstruktion induziert, weiterhin mobile Kupferatome erzeugt. Sie werden aus der Cu(111) Fläche herausgelöst und diffundieren zu den Stufenkanten, was zu lateralem Terrassenwachstum führt. Sie

können ebenfalls mit den Chloridionen reagieren und fadenförmige Nanostrukturen bilden, die auf der Oberfläche beobachtet werden. Diese Strukturen sind ebenfalls mobil auf den Terrassen, da sie nach Beendigung der Adsorption nicht mehr gesehen werden. Eine besondere Vorzugsrichtung für ihre Bewegung kann nicht ausgemacht werden, es wird jedoch angenommen, dass sie die Diffusionsbewegung der Atome über die Cu Terrassen beschreiben, die letztlich zur Terrassenausdehnung und zur Bildung von 2D ad-Inseln führt.

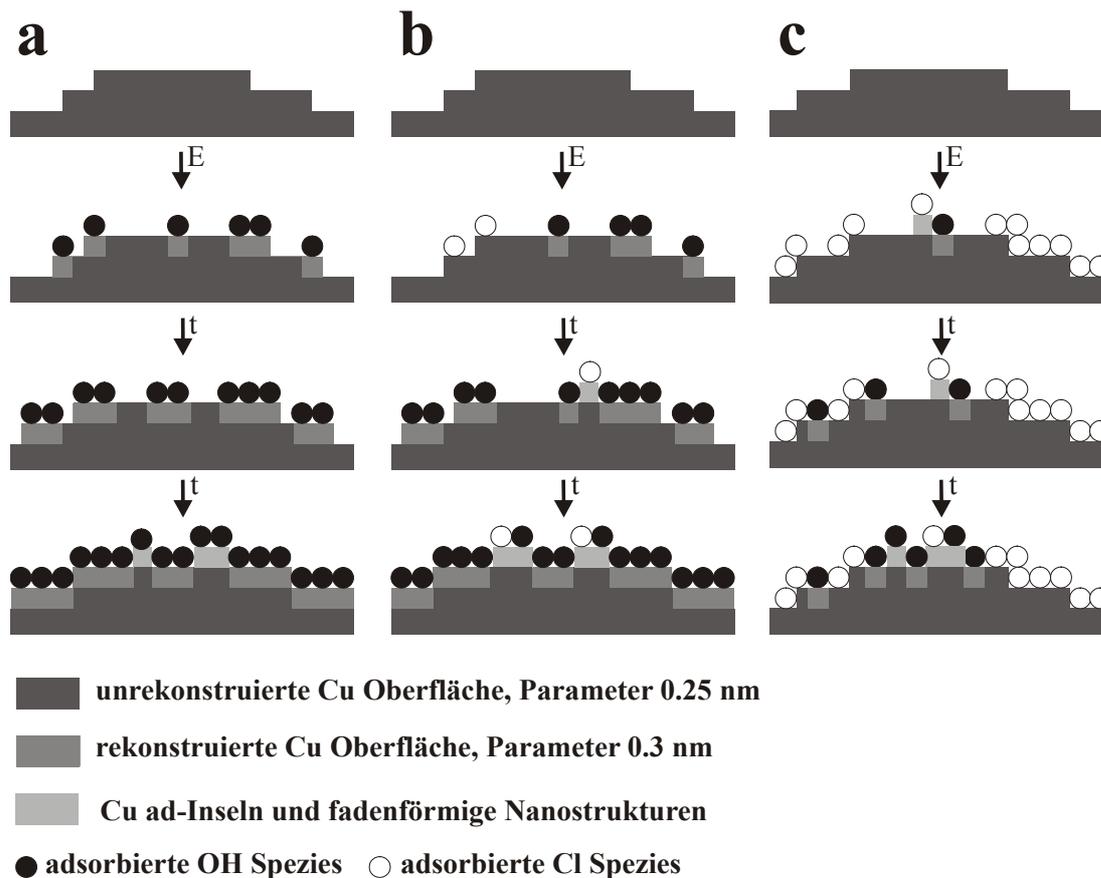


Abbildung 4-25

Schematisches Modell zur Zusammenfassung der Einflüsse von Chlorid auf das Wachstum der OH Adsorbatschicht auf Cu(111) in alkalischer Lösung im Unterpotentialbereich der Oxidation. (a) Wachstum in alkalischem Elektrolyten mit keinem oder geringem Chloridgehalt ($[Cl^-]/[OH^-] \leq 0,01$) ohne Chlorideinfluss. (b) Wachstum bei höherer Chloridkonzentration ($[Cl^-]/[OH^-] = 0,1$) mit Bildung fadenförmiger Nanostrukturen, interpretiert als Kupferchloridkomplexe die sich in 2D Agglomerate umwandeln. (c) Wachstum in Elektrolyten mit hohem Chloridgehalt ($[Cl^-]/[OH^-] = 10$) mit Blockierung der Reaktion an den Stufenkanten durch adsorbiertes Chlorid. In allen drei Beispielen ist der Potentialsprung durch den 1. Pfeil (E) und die zeitliche Entwicklung durch die beiden weiteren Pfeile (t) dargestellt.

Ihre Beweglichkeit ist ausreichend langsam, so dass sie mit dem STM visuell erfasst werden können, was bei den aus dem Oberflächenverband herausgelösten Kupferatomen, die in Abwesenheit von Chloriden aufgrund der Rekonstruktion zu den

Stufenkanten wandern, nicht gelingt. Ein erheblicher Einfluss der Chloridionen im Unterpotentialbereich der Oxidation wird bei einem noch höheren $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ Verhältnis und einem niedrigeren pH gefunden ($[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-] = 10$, pH 11, Abbildung 4-25c). Die Keimbildung der OH Adsorbatschicht findet dabei nicht mehr an den Stufenkanten, sondern auf den Terrassenmitten statt. Die Terrassenkanten sind mit stabilen, nicht kristallinen zweidimensionalen Strukturen dekoriert, die um etwa 0,15 nm höher erscheinen als die Terrassen und diese bevorzugten Adsorptionsplätze für OH blockieren. Auf den Terrassen wird die typische geordnete OH Überstruktur mit ihrem Gitterparameter von 0,6 nm gebildet. Es findet kein laterales Wachstum der Terrassen während der Rekonstruktion statt, da die Stufenkanten durch Chlorid blockiert sind. Die 2D Cu ad-Inseln bilden sich sofort zu Anfang des Adsorptionsvorgangs, möglicherweise koordiniert mit adsorbiertem Chlorid, das mit dem metallischen Kupfer reagiert. Fadenförmige Nanostrukturen werden nicht mehr beobachtet. Die Koordination mit Chlorid kann nicht näher charakterisiert oder bewiesen werden, da es nicht möglich ist, auf den kleinen ad-Inseln Strukturen aufzulösen. Sie wird aber vermutet, da Chlorid generell dazu neigt, an Cu zu adsorbieren. Die Adsorptionsplätze an den Stufenkanten bleiben nach Reduktion der Adsorbatschicht modifiziert, was die Annahme einer festen Bindungsbildung zwischen Cu und Cl^- an den Stufenkanten unterstützt. Die bevorzugte Bindung von Chlorid an den Stufenkanten bewirkt zudem möglicherweise die Verschiebung des anodischen Peaks A_1 , die elektrochemisch festgestellt wird, hemmt also die Nukleation der Cu(I) Oxidbildung durch Besetzung der bevorzugten Plätze für den Start der Oxidation. Die Anwesenheit von Chlorid beeinflusst nicht die geordnete Struktur adsorbierten Hydroxides. Atomar aufgelöste Bilder der Adsorbatstruktur in Anwesenheit von Chlorid zeigen sogar Details, die Informationen über die Rekonstruktion der obersten Kupferlage liefern und die Gültigkeit des bisher vorgeschlagenen Modells bestätigen, das auf dem Gitterparameter, der gemessenen Bedeckung und der kristallographischen Orientierung beruhte [43]. Die Adsorptionsplätze der OH Gruppen können als dreifach verbrückte Plätze (threefold hollow sites) der rekonstruierten, hexagonalen Fläche identifiziert werden. Es wird angenommen, dass Chlorid keinen erheblichen Einfluss auf die atomare Anordnung der OH Adstruktur nimmt, ihre Adsorption an Defektstellen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Somit dominiert die Adsorption von Hydroxid die von Chlorid in alkalischen Lösungen mit $\text{pH} > 11$. In sauren Elektrolyten, in denen das $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ Verhältnis sehr viel höher ist, wie in HCl Lösungen, wird

bevorzugte Adsorption von Chlorid unter der Bildung einer geordneten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ Überstruktur gefunden [27, 28, 29, 30, 31, 32].

Die Anwesenheit von Chloriden in alkalischen Elektrolytlösungen beeinflusst im Wesentlichen nicht die strukturellen Eigenschaften der Cu(I) Oxidschicht. Diese Schicht ist kristallin mit einem gemessenen Parameter von 0,3 nm für chloridfreie und Chlorid enthaltende Elektrolyte, was mit der $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Struktur übereinstimmt. Die Oberflächen der Schichten zeigen sehr dichte (111) Facetten, die bereits in chloridfreier Lösung beobachtet und charakterisiert wurden (siehe Kap. 4.1.2.3 und [18]). Facettierung und Verkippung des Oxidgitters relativ zum Metallsubstrats führt zur Erniedrigung der epitaktischen Spannungen, die durch den großen Gitteranpassungsfehler zwischen Cu_2O Gitter und Kupfersubstrat von etwa 18 % verursacht werden. Solche facettierten Oberflächen wurden bereits für kristalline Oxidschichten in wässriger Lösung, gebildet auf Ni(111), beobachtet. Das Ni/NiO System zeigt einen ähnlichen Gitteranpassungsfehler, [91, 92, 93, 94].

In Anwesenheit von Chloriden wird eine erhebliche Bildung von Kerben an den Stufenkanten der kristallinen Oxidschicht festgestellt. Diese Verzahnung der Stufen wird einer lokalen Auflösung der Passivschicht an den Terrassenkanten zugeschrieben, die in Anwesenheit von Chloriden verstärkt stattfindet. Eine zweistufige Reaktion wurde bisher für dieses Phänomen vorgeschlagen [26], bei der Sauerstoff durch Chlorid ersetzt wird und unlösliches CuCl im ersten Schritt entsteht, das dann im zweiten Schritt zu löslichem CuCl_2^- oxidiert wird. Die in situ STM Ergebnisse zeigen, dass diese Reaktion an bevorzugten Stellen der Oxidschicht stattfindet, nämlich an den Stufenkanten.

4.2.4 Bilanz des Kapitels 4.2

Der Einfluss von Chlorid auf die anodische Oxidation von Cu(111) wurde in alkalischen Lösungen für Konzentrationsverhältnisse $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ von 0,01 bis 10 untersucht. Die geordnete OH Adsorbatstruktur, die zuvor in chloridfreier NaOH Lösung im Unterpotentialbereich der Oxidation beobachtet wurde, bildet sich ebenfalls in Anwesenheit von Chlorid. Atomar aufgelöste Bilder belegen die Rekonstruktion der obersten Cu Lage zu einer weniger dicht gepackten hexagonalen Struktur und die Adsorption von Hydroxid auf dreifach verbrückten Adsorptionsplätzen (three fold hollow sites) dieser Struktur, um eine Precursor Oberflächenschicht auszubilden, die bereits die Struktur von (111) orientiertem Cu_2O angenommen hat.

Bei geringer Chloridkonzentration wird kein Einfluss von Cl^- auf das Wachstum der OH Adsorbatschicht festgestellt. Mit steigendem Chloridanteil wird jedoch eine Konkurrenz zwischen Chlorid und OH Adsorption an bestimmten Stellen wie den Stufenkanten beobachtet, wo Cu Atome sehr mobil sind. Die Adsorption von Hydroxid ist immer noch an den Stufenkanten dominierend, wo eine Adsorbatstruktur entsteht, die sich mit steigendem Potential und bei längeren Adsorptionszeiten über die Terrassen hin ausbreitet. Kupferatome, die aus dem Metallverband der obersten Cu Lage durch die Rekonstruktion herausgelöst wurden, werden offenbar durch Reaktion mit den Chloriden in der Lösung, aufgrund ihrer dadurch herabgesetzten Oberflächenbeweglichkeit, sichtbar gemacht. Sie formen vorübergehend fadenförmige Nanostrukturen, die als Chlorid enthaltende Kupferspezies interpretiert werden. Diese Nanostrukturen werden im Endstadium des Adsorptionsprozesses nicht mehr beobachtet, weil sie mit den 2D ad Inseln aus metallischem Kupfer agglomerieren können, die sich auf der Oberfläche stets am Ende des Adsorptionsprozesses ausbilden.

Bei höherer Chloridkonzentration ist die typische, bevorzugte Reaktion von OH an den Stufenkanten völlig durch die Bildung nicht geordneter Kupfer-Chlorid-Verbindungen an diesen Stellen blockiert, dominiert aber immer noch auf den Terrassenmitten. 2D ad Inseln bilden sich sehr viel früher aufgrund der Oberflächenrekonstruktion während des Adsorptionsprozesses aus, was dem blockierenden Charakter von Chlorid an den Stufenkanten zugeschrieben wird, der die laterale Ausdehnung der Terrassen verhindert. Fadenförmige Nanostrukturen werden unter diesen Bedingungen nicht mehr auf der (111) Oberfläche beobachtet.

Die Anwesenheit von Chlorid beeinflusst im Wesentlichen nicht die strukturellen Eigenschaften der Cu(I) Oxidschichten die sich bei ausreichend hohen Potentialen ausbildet. Eine facettierte und (111) orientierte kristalline Cu_2O Schicht wird wie in chloridfreier NaOH ausgebildet. Ihre Stufenkanten erscheinen rauher und verzahnter, verglichen mit denen einer in chloridfreier Lösung gebildeten Oxidschicht. Dies wird einer verstärkten lokalen Kupferauflösung an den Stufenkanten in Anwesenheit von Chlorid zugeschrieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion mit Hydroxiden bei der Oxidation zu Cu(I) für Reaktionsverhältnisse von 0,01 bis zu 10 in alkalischer Lösung ($\text{pH} > 11$) dominieren. Trotzdem kann der Adsorptionsprozess, der zum Wachstum anodischer Oxidschichten auf Cu(111) führt, durch die Anwesenheit von Chloriden modifiziert werden.

4.3 Cu(001)

4.3.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH

Abbildung 4-26 zeigt die potentiodynamische Strom-Spannungs Kurve von Cu(001) in 0,1 M NaOH, aufgenommen in einer klassischen elektrochemischen Zelle. Das Potential wurde zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung variiert. Die Peaks A_I und A_{II} in anodischer Richtung zeigen die Oxidation von Cu⁰ zu Cu⁺ und von Cu⁺ zu Cu²⁺. Die kathodischen Peaks C_I und C_{II} stehen mit der Reduktion von Cu²⁺ zu Cu⁺ und der von Cu⁺ zu Cu⁰ in Verbindung. Abbildung 4-26b gibt das elektrochemische Verhalten der Cu(001) Oberfläche im Unterpotentialbereich der Oxidation wieder. Es wird ein kleiner anodischer und kathodischer Peak beobachtet, wenn das Potential zwischen -1,2 V und -0,4 V variiert wird. Sie werden der Adsorption bei -0,8 V und Desorption bei -0,82 V von Hydroxid zugeordnet. Die gemessene Ladung unter diesen beiden Peaks beträgt (25±10) μC/cm², was unter Annahme eines Einelektronen-Prozess nach Gleichung 4-6 einer Dichte der adsorbierten Spezies von 0,156·10¹⁵ OH·cm⁻² entspricht. Man findet also eine Bedeckung von etwa 0,1±0,06 Monolagen, berücksichtigt man die atomare Dichte einer Cu(001) Atomlage von 1,531·10¹⁵ at·cm⁻².



Ähnliche Peaks wurden bereits im selben Elektrolyten für die Cu(111) Oberfläche beobachtet (siehe Kap. 1.3, S. 2 und [20]).

Die vergleichbaren Adsorptions- und Desorptionspeaks, die auf Cu(111) beobachtet werden, liegen bei -0,46 V und -0,71 V. Die beiden Peaks auf Cu(001) werden bei negativeren Potentialen detektiert, ΔG ist für Gleichung 4-6 also stärker negativ für die Adsorptionsreaktion, es besteht somit eine stärkere Triebkraft für die OH Adsorption auf Cu(001) als auf Cu(111).

Des weiteren ist die Hysterese zwischen anodischer Hin- und kathodischer Rückreaktion auf Cu(001) weniger erheblich als auf Cu(111). Dies zeigt eine höhere Reversibilität des Vorgangs auf der weniger dichten Cu(001) Fläche an, was darauf hindeutet, dass, verglichen mit der (111) Fläche, auf Cu(001) eine andere Art der Modifizierung mit einer kleineren kinetischen Hemmung abläuft. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Orientierungen ist der Betrag des Ladungsaustausches.

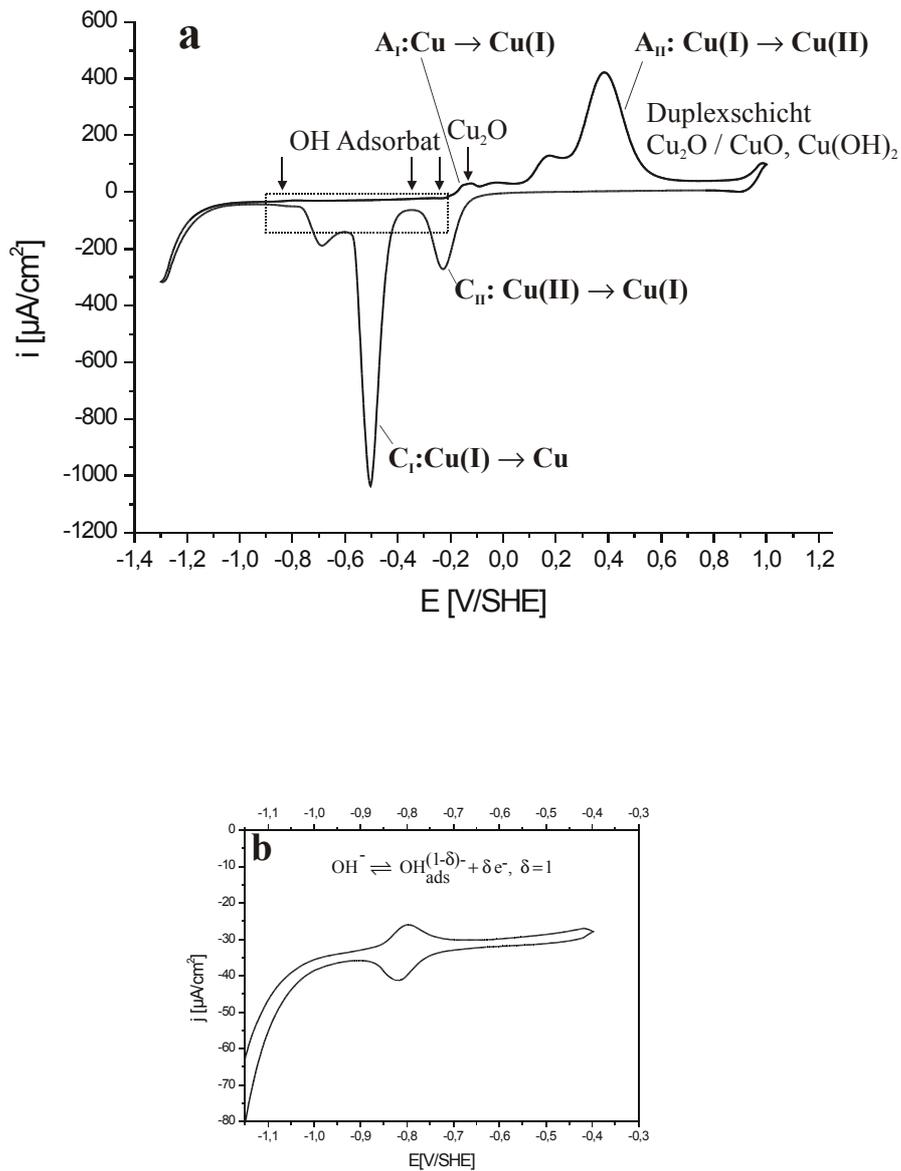


Abbildung 4-26

Potentiodynamische Strom-Spannungskurven von Cu(001) in 0,1 M NaOH, Potentialvorschub: 20 mV/s. Die Reaktionen, die den charakteristischen Peaks entsprechen, sind ebenfalls angegeben. (a) zeigt den Potentialbereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung; (b) wird im Unterpotentialbereich der Oxidation erhalten.

Der gemessene Ladungsaustausch von $(55 \pm 10) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf der dichten (111) Oberfläche ergibt eine atomare Dichte von $(0,34 \pm 0,06) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ für OH_{ads} , was einer Bedeckung von $0,19 \pm 0,03$ Monolagen, also etwa 0,2 OH_{ads} pro Atom Cu der nicht rekonstruierten Oberfläche entspricht. Dies ist mehr als der Bedeckungsgrad auf der Cu(001) Oberfläche, der wie oben erläutert $0,1 \pm 0,06$ Monolagen beträgt. Die detaillierten STM Untersuchungen zu Adsorptionsphänomenen und zur Bildung von

anodischem Oxid wurden bei verschiedenen charakteristischen Potentialen durchgeführt. Über der Strom-Spannungs Kurve in Abbildung 4-26a sind die Spezies, die im jeweiligen Potentialbereich vorliegen, angezeigt. Die metallische Oberfläche wird routinemäßig bei $E = -1,0$ V auf ihre Morphologie hin überprüft, um sicherzustellen, dass nicht zu viele Defekte und große Terrassen mit monoatomaren Stufen auf der Oberfläche vorliegen. Der Unterpotentialbereich der Oxidation wird bei $E = -0,81$ V, $E = -0,31$ V und $E = -0,21$ V untersucht und das Wachstum des anodischen Cu(I) Oxidfilms bei $E = -0,11$ V verfolgt. Die Duplexschicht im Passivbereich wird bei $+0,71$ V $\leq E < +0,89$ V studiert.

4.3.2 In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH

4.3.2.1 Metallische Cu(001) Fläche

Wie bereits erwähnt wird vor jedem STM Versuch die Terrassentopographie systematisch bei $E \leq -1,0$ V überprüft (Abbildung 4-27). Meist entsteht auf dieser metallischen Kupferoberfläche die typische quadratische Form der (001) Terrassen (Abbildung 4-27a). Im Gegensatz zu den Cu(111) Terrassen (siehe Kap. 4.1.2.1) besitzen sie nur eine Art von Mikrostruktur an ihren Kanten, die Stufen bilden sich senkrecht zu der $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse und haben eine $\{111\}$ -Mikrofacette. Die Terrassen sind häufig größer als die auf Cu(111), sie zeigen eine Höhe von $(0,17 \pm 0,03)$ nm und eine Breite von 40 bis zu 250 nm nach der Vorbehandlung (siehe Kap. 3.1.2) und der Reduktion des natürlichen Oxides (Abbildung 4-27). Die berechnete Stufenhöhe beträgt 0,18 nm, die mit dem STM detektierten Stufen sind also monoatomar. Sie entsprechen dem Netzebenenabstand der Cu(001) Oberfläche. Abbildung 4-27b zeigt eine Oberfläche mit besonders großen monoatomaren Terrassen, die jedoch keine quadratischen Formen haben. Es sei hier bemerkt, dass die Oberflächen nach ihrer Präparation durch Polieren, Elektropolieren und Tempern dennoch nicht immer die energetisch günstige, quadratische Terrassenform zeigen. Wird zum Beispiel nicht ausreichen lange getempert, bilden sich zwar große Terrassen, diese zeigen jedoch nicht ihre thermodynamisch stabilste Form. Mit solchen Proben kann trotzdem experimentiert werden, da die kristallographischen Richtungen in der Ebene zusätzlich aus den Laue Aufnahmen der Kristalle bekannt sind.

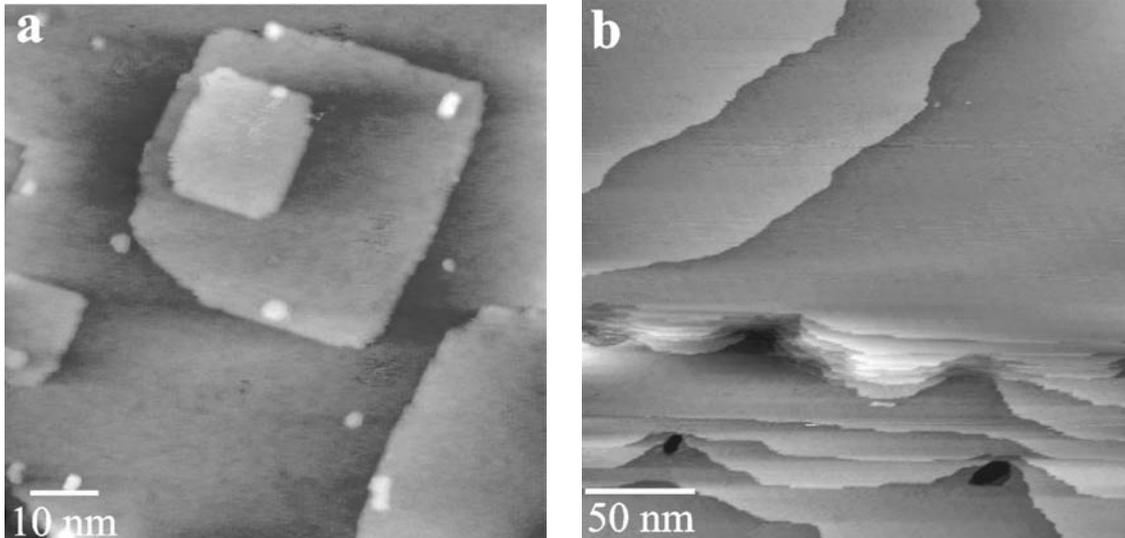
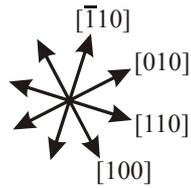


Abbildung 4-27

Topographische in situ STM Bilder der metallischen Cu(001) Oberfläche bei $E = -1,13$ V nach kathodischer Reduktion des natürlichen Oxides; (a) scan size = 80 nm, z range = 1 nm, $I_t = 2$ nA, $E_{tip} = -0,30$ V; (b) scan size = 250 nm, z range = 2,5 nm, $I_t = 1$ nA.

4.3.2.2 Rekonstruktion im Unterpotentialbereich der Oxidbildung

Springt man mit dem Potential in den Unterpotentialbereich der Oxidation, auf $E = -0,81$ V, so finden deutliche Veränderungen auf der (001) Oberfläche statt, was in Abbildung 4-28 gezeigt ist. Zwei verschiedene Arten der Veränderungen werden beobachtet, zum einen die Modifikation der Stufenkanten, und zum anderen die Ausbildung einer Überstruktur auf den Terrassen. Die Stufenkanten werden unmittelbar nach dem Potentialsprung, gezeigt in Abbildung 4-28a, modifiziert und lokal entlang den Richtungen [100] und [010] des (001) Substrates ausgerichtet. Die Stufenkanten werden mit der Zeit zusehends linearer. Innerhalb von 48 Sekunden nach dem Potentialsprung werden auch nahe den Stufenkanten und im Zentrum der Terrassen Veränderungen bemerkt, es bilden sich Leerstelleninseln, die etwa 0,16 nm tief sind (Pfeile in Abbildung 4-28a). Schmale ad-Inseln, etwa 0,2 nm hoch, bilden sich in der Nähe der Stufenkanten und auf den Terrassenmitten (Pfeile in Abbildung 4-28b).

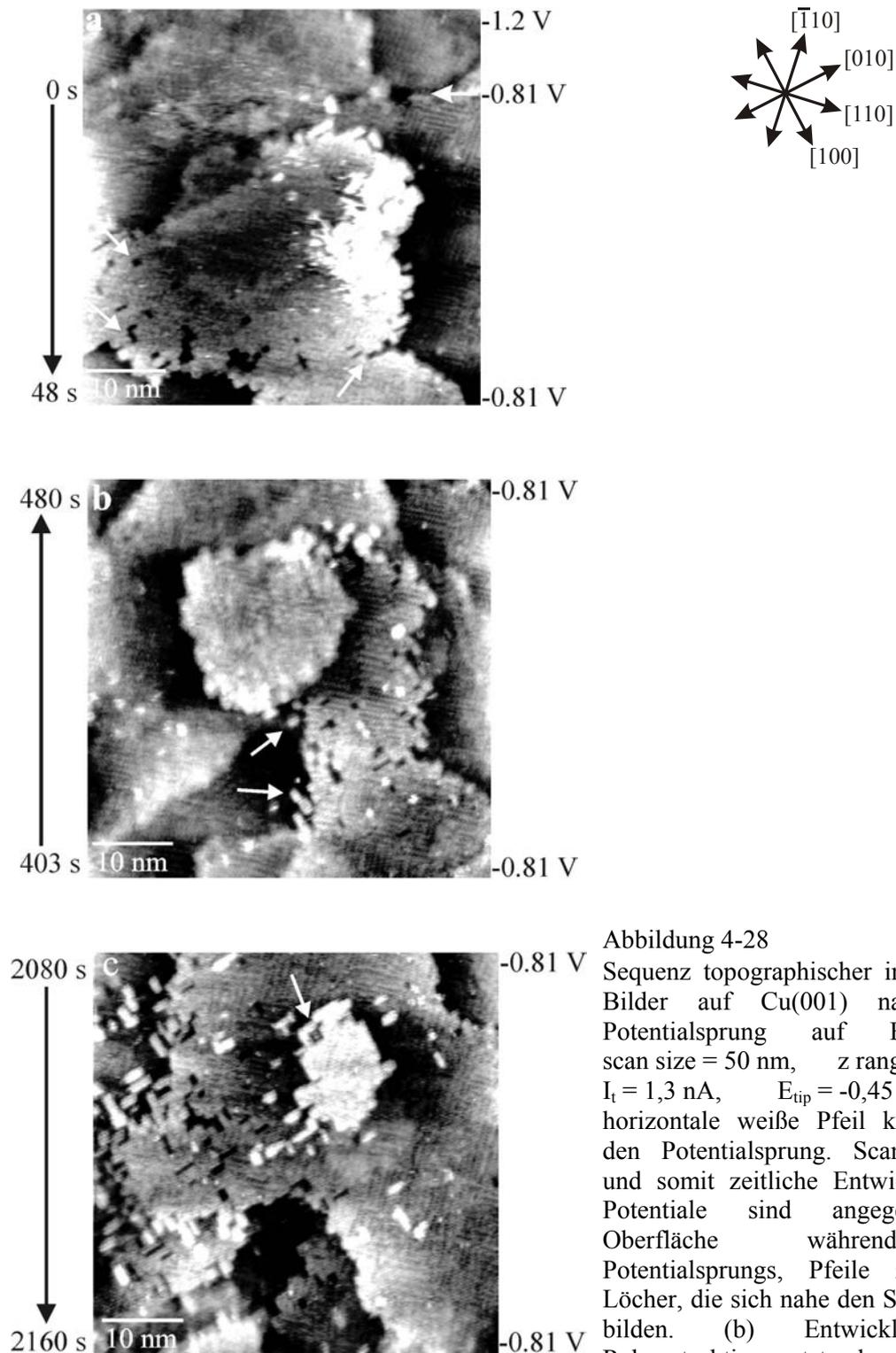


Abbildung 4-28
 Sequenz topographischer in situ STM Bilder auf Cu(001) nach einem Potentialsprung auf $E = -0,81$ V; scan size = 50 nm, z range = 0,5 nm, $I_t = 1,3$ nA, $E_{tip} = -0,45$ V. Der horizontale weiße Pfeil kennzeichnet den Potentialsprung. Scan Richtung und somit zeitliche Entwicklung und Potentiale sind angegeben. (a) Oberfläche während des Potentialsprungs, Pfeile zeigen die Löcher, die sich nahe den Stufenkanten bilden. (b) Entwicklung der Rekonstruktion, entstandene Inseln sind durch Pfeile markiert. (c) weitere Entwicklung der Rekonstruktion.

Nach etwa 30 Minuten erscheint die gesamte Oberfläche modifiziert und fast alle Stufen sind nun entlang $[100]$ und $[010]$ orientiert (siehe Abbildung 4-28c). Die oberste Terrasse, die in der Mitte der Abbildung 4-28b-c zu sehen ist, hat sich erheblich

verkleinert und zeigt ein quadratisches Loch in ihrem oberen Bereich (weißer Pfeil in c). Rechteckige ad-Inseln sind in großer Zahl vorhanden, ihre Höhe ist monoatomar (0,16 – 0,20 nm). Leerstelleninseln und ad-Inseln haben Kanten, die ebenfalls entlang [100] und [010] des darunterliegenden Substrates orientiert sind, diese Kanten bestimmen ihre Form und Größe. Diese Beobachtungen deuten unter anderem auf einen weitreichenden atomaren Transport hin, der durch den Potentialsprung in den Unterpotentialbereich der Oxidation bewirkt wird. Die daraus entstehende Fraktionierung der Terrassen wird über eine Zeitdauer von etwa 78 Minuten nach dem Potentialsprung beobachtet.

Neben der Umorganisation der Stufenkanten und der Bildung von Löchern und ad-Inseln bildet sich unmittelbar nach dem Potentialsprung eine Überstruktur auf den Terrassen aus. Das ist in Abbildung 4-28a, direkt unterhalb des Pfeils, der den Potentialsprung anzeigt, erkennbar. Die Überstruktur ist durch Reihen charakterisiert, die sich entlang der [110] und der $[\bar{1}10]$ Richtung ausbilden. Es ist zu erkennen, dass die Orientierung der Reihen entlang der [110] Richtung in diesem Bereich dominieren, und dass nur einige separate Domänen Reihen entlang der dazu symmetrischen $[\bar{1}10]$ Richtung zeigen. Aus den STM Aufnahmen geht hervor, dass diese Reihen eine Zick-Zack Struktur haben, die aus Dubletts besteht. Die Dubletts sind um 45° bezüglich der Haupt $\langle\bar{1}10\rangle$ Achse der Reihen gedreht. Die Abbildung 4-29 zeigt STM Bilder vergrößerter Ausschnitte der Überstruktur auf Cu(001). Die entlang den dichten $\langle 110 \rangle$ Richtungen orientierten Zick-Zack Reihen sind deutlich zu erkennen und durch weiße Linien in den entsprechenden Bildern aus Abbildung 4-29 gekennzeichnet. Der genaue Mechanismus, der zur Ausbildung der Dubletts und somit auch der Überstruktur führt, wird später anhand eines Modells beschrieben (siehe Abbildung 4-30, S. 90). In Abbildung 4-29a und b erkennt man besonders gut die Domänengrenze zwischen zwei verschiedenen orientierten Bereichen der Adsorbat Überstruktur, dabei überwiegt der Anteil der Strukturen, die in [110] Richtung orientiert sind, vor dem der Strukturen, die in $[\bar{1}10]$ Richtung orientiert sind. Zwischen den benachbarten Zick-Zack Reihen der Überstruktur besteht eine Verschiebung um die Länge einer halben Periode des Dublett-Dublett Abstandes entlang der $\langle 110 \rangle$ Hauptachsen, wodurch eine Cu(001)-c(2x6)OH Überstruktur definiert wird. Die Einheitszelle für diese Überstruktur ist in Abbildung 4-29b gezeigt. Die gleiche Überstruktur ist um 90° gedreht in der geordneten Domäne, die in Abbildung 4-29d markiert ist, erkennbar.

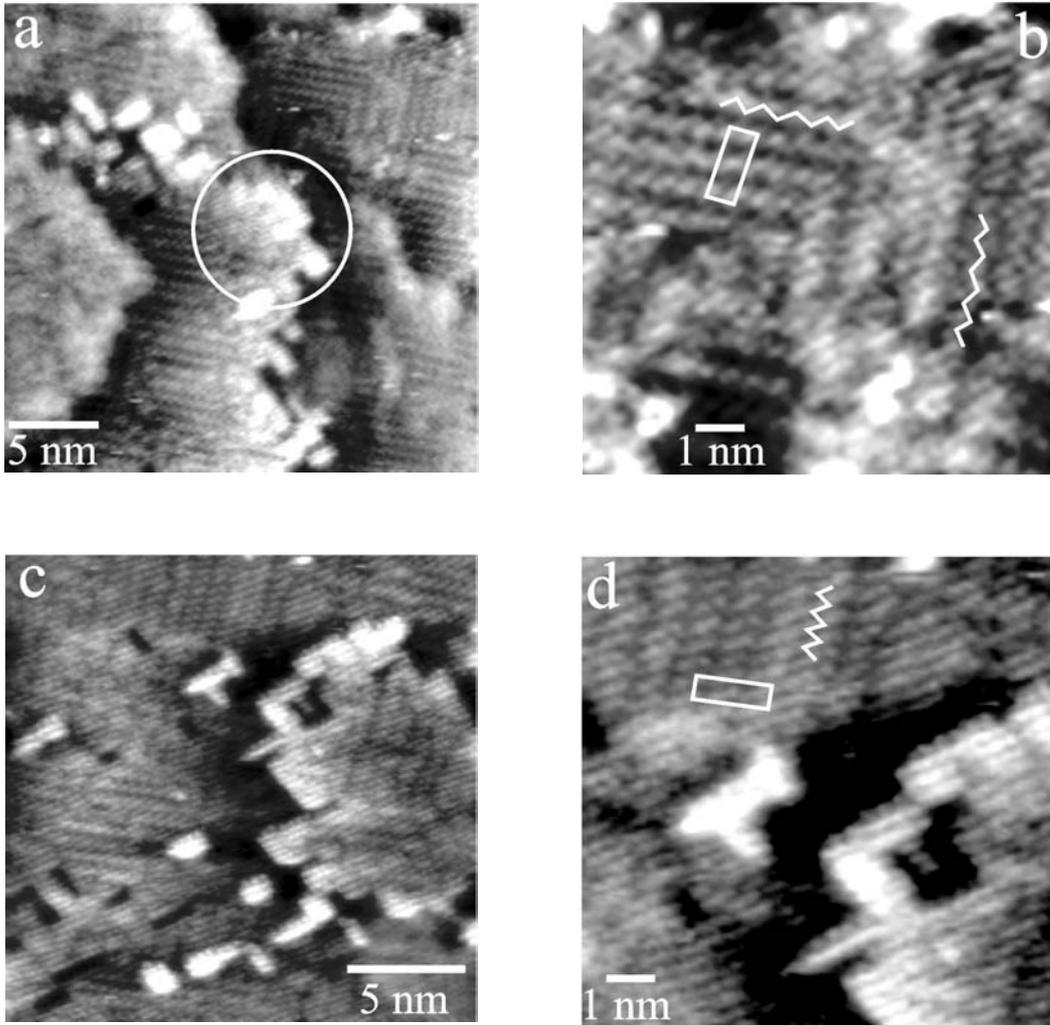
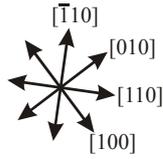


Abbildung 4-29

Topographische in situ STM Bilder der Adsorbatstruktur auf Cu(001) bei $E = -0,81$ V; $I_t = 1,3$ nA, $E_{tip} = -0,45$ V. (a) mit adsorbierter Phase bedeckte Oberfläche, Adsorbat Reihen sind entlang $[110]$ und $[\bar{1}10]$ orientiert; scan size = 26,4 nm, z range = 0,3 nm. (b) Zoom auf die Adsorbatstruktur, die Zick-Zack Anordnungen entlang den dichten Reihen und die Cu(001)-c(2x6)OH Einheitszelle sind eingezeichnet; scan size = 9,7 nm, z range = 0,15 nm. (c) Zoom auf die Terrasse aus Abbildung 4-28c; scan size = 20 nm, z range = 0,2 nm. (d) Zoom auf (c), Zick-Zack Anordnung und um 90° gedrehte Einheitszelle sind ebenfalls eingezeichnet; scan size = 9,9 nm, z range = 0,2 nm.

Der restliche Bereich auf den Bildern der Abbildung 4-29b und d zeigt keine weitreichende Ordnung, außer der Zick-Zack Orientierung der Reihen entlang den $[110]$ und $[\bar{1}10]$ Richtungen. Abbildung 4-29c und d lassen einen Zoom auf den Rand der

obersten, linear modifizierten Terrasse aus Abbildung 4-28c erkennen, der die Dekoration der Stufenkanten und der schmalen Cu Inseln durch die Dubletts zeigt. Es wird deutlich, dass die Orientierung der Stufenkanten von der Orientierung der Dubletts abhängt und entweder parallel oder senkrecht zu dieser verläuft. An den Stufenkanten bewirken die Dubletts eine lineare Stabilisierung (siehe Abbildung 4-32b) in [100] und [010] Richtung. Ein Abstand von $(0,35\pm 0,04)$ nm wird zwischen diesen Dubletts, die die Stufenkanten dekorieren, in diagonaler Richtung zu den Reihen der Überstruktur gemessen. Eine weitere Information über den Zusammenhang der Orientierung der Stufen, der ad-Inseln und der Dubletts ist in der Mitte der Abbildung 4-29a zu sehen (siehe weiße Umkreisung). Dort ist der Verlauf der neuen kompakten Richtung in [010] in der Nähe der Stufenkante sichtbar. Diese Richtung liegt diagonal zu der der Überstruktur-Reihen, die in dem umkreisten Bereich enden.

Zum besseren Verständnis des Vorgangs, der zur Ausbildung der Dubletts führt, soll nun anhand eines Modellbildes zunächst der Bildungsmechanismus erklärt werden, der für die Dublett-Einheiten angenommen wird. Sie bestehen aus je zwei Atomen Cu und einer OH Gruppe und bilden sich aufgrund der OH Adsorption auf der Oberfläche im Unterpotentialbereich der Oxidbildung. Die Abbildung 4-30 zeigt die Vorgänge auf der Cu(001) Oberfläche während der OH Adsorption, die eine Rekonstruktion der obersten Lage dieser Fläche induziert. In Abbildung 4-30a sind zwei Lagen von Cu(001) dargestellt, wie sie vor Beginn der Rekonstruktion vorliegen. Die weiß gezeichneten Atome in der obersten Lage werden sich während der Umordnung auf höhere Positionen bewegen. Triebkraft für diese Bewegung ist die Adsorption von OH (schwarz gefüllte Kreise) in zweifach verbrückter Position von Cu, das sich aus seiner (001) Lage löst, und vermutlich in einem intermediären Schritt an OH bindet (Abbildung 4-30b). Dieses Intermediat bildet sich dicht an der (001) Oberfläche und lagert sich auf der obersten Cu Lage an. Durch diesen Vorgang kommt es zur Drehung der kompakten Richtung um 45° , sie liegt jetzt in [100] und [010] Richtung der Substratunterfläche (siehe Marker in Abbildung 4-30). Der in Abbildung 4-30b gezeigte Mechanismus dient nur zur Erklärung der Bildung der $\text{Cu}^+ - \text{OH}^- - \text{Cu}^+$ Einheiten und soll nicht auf einen Auflösungs- Fällungs- Mechanismus hindeuten.

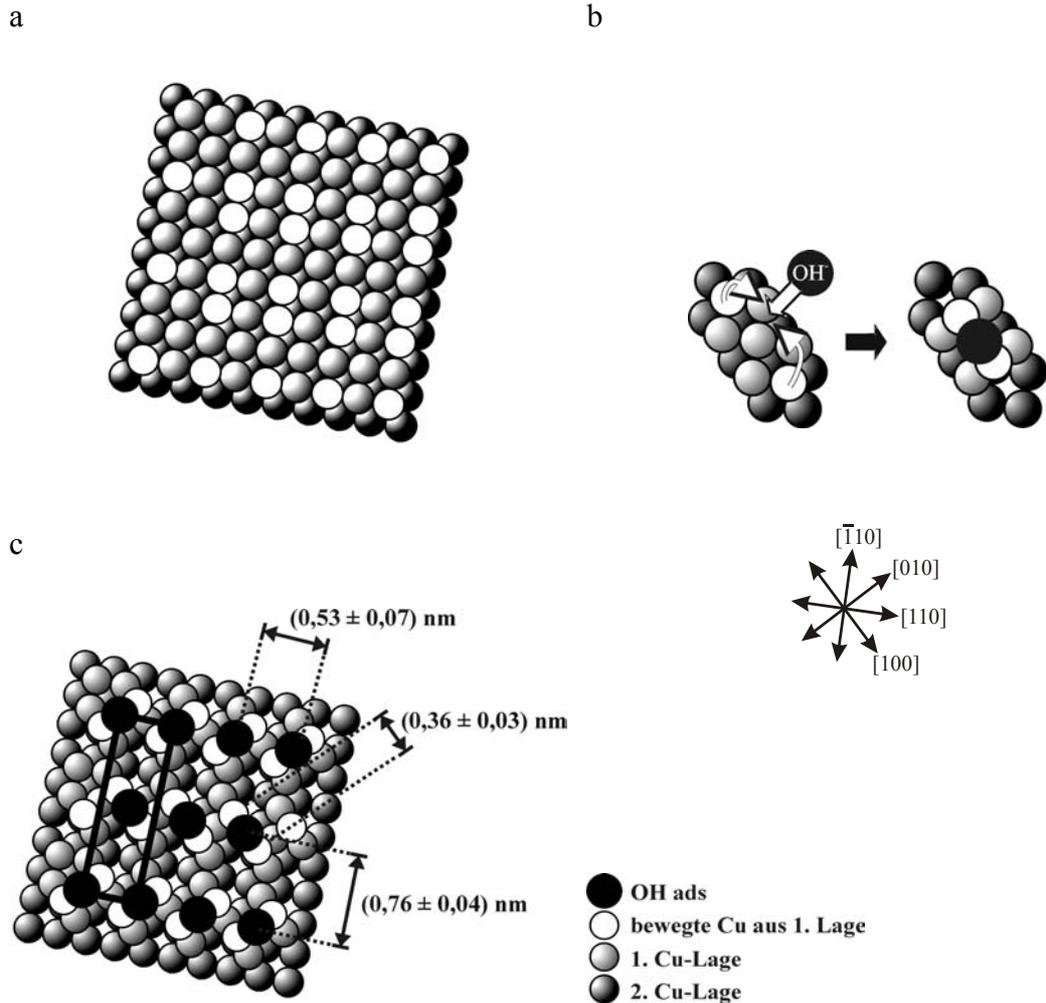


Abbildung 4-30

Modell zum Mechanismus der OH adsorptionsinduzierten Rekonstruktion auf Cu(001). (a) Zwei Cu(001) Lagen vor Rekonstruktion der Oberfläche, die weiß gezeichneten Atome bewegen sich während der Rekonstruktion, (b) Mechanismus der Dublett Bildung, zwei Cu Atome werden aus dem Atomverband gelöst und an OH⁻ aus der NaOH Lösung gebunden, die Bildung des Intermediats aus 2 Cu und 1 OH Spezies findet dicht an der Oberfläche statt, (c) rekonstruierte Oberfläche mit Zick-Zack Reihen, die aus den Dubletts bestehen, und der Cu(001)-c(2x6)OH Einheitszelle (eingezeichnet in schwarz); Abstände, die aus den STM Bildern ermittelt wurden, sind ebenfalls eingezeichnet.

Abbildung 4-30c zeigt die Oberfläche, auf der sich nach Rekonstruktion Zick-Zack Reihen gebildet haben, die aus den OH-stabilisierten Dubletts bestehen. Diese Zick-Zack Reihen werden in den STM Aufnahmen der Abbildung 4-29 vorgestellt. Alle aus den STM Messungen ermittelten Abstände sind in das Modell aus Abbildung 4-30 eingezeichnet. Die beiden Cu Atome, die die Dubletts bilden, weisen einen Abstand von $(0,36 \pm 0,03)$ nm voneinander auf. Die Periodizität der Dubletts entlang den Reihen beträgt $(0,53 \pm 0,07)$ nm. Der Abstand der Reihen senkrecht zueinander wird zu $(0,76 \pm 0,04)$ nm bestimmt.

Abbildung 4-31 zeigt in einer größeren Übersicht nochmals die Beobachtungen anhand zweier STM Bilder, die mechanistisch in dem Modell der Abbildung 4-32 beschrieben sind. Die Abbildung 4-32a zeigt zwei Lagen von metallischem Cu(001), wie sie vor der Rekonstruktion vorliegen. Der Abstand zweier nächster Nachbarn beträgt darin 0,256 nm gemäß der Bulkdaten für den Abstand zweier benachbarter Cu Atome in dicht gepackter Richtung auf Cu(001). In Abbildung 4-31a ist die Reorganisation der Stufen in [100] und [010] Richtung und die Bildung von Löchern und ad-Inseln gezeigt, die durch das benachbarte Modellbild in Abbildung 4-32b erklärt sind. Die Umorientierung der Stufenkanten durch ihre Ausrichtung entlang [100] und [010] Richtung kann durch die Herauslösung von Cu Atomen aus dem Atomverband der obersten (001) Lage, die in hellgrau dargestellt ist, erklärt werden. Die genaue Beschreibung des Mechanismus für die Umordnung ist der Abbildung 4-30 zu entnehmen. Der Abstand zwischen diesen Cu Atomen, die die umgeordneten und bezüglich der $\langle 110 \rangle$ Zonenachse diagonal gedrehten Dubletts bilden, wird mit Hilfe der Literaturdaten zu 0,362 nm berechnet. Dies stimmt hervorragend mit der aus den STM Aufnahmen zu $(0,36 \pm 0,02)$ nm gemessenen Länge der Dubletts überein. Die Triebkraft für die Bildung der Dubletts aus umgeordneten Cu Atomen ist vermutlich die Adsorption von OH Gruppen, wie später diskutiert werden soll. Abbildung 4-32b zeigt ebenfalls, dass verschiedene Anordnungen der Dubletts möglich sind. Durch Umordnung jeden Atoms in $\langle 100 \rangle$ Richtung wird eine lineare Anordnung der Dubletts erzeugt, die, nach Literaturdaten, eine Periodizität von 0,36 nm aufweist, was hervorragend mit den vermessenen Abständen der Dubletts an den Stufenkanten von $(0,35 \pm 0,04)$ nm übereinstimmt. Diese lineare Umordnung bewirkt die Modifikation der Stufenkanten entlang den $\langle 100 \rangle$ Richtungen. Auch die Bildung von monoatomaren Leerstelleninseln und ad-Inseln unter Berücksichtigung eines angenommenen Massentransports von Kupfer über die (001) Terrassen wird von Abbildung 4-32b beschrieben, was später noch ausführlicher diskutiert werden soll. Durch Umlagerung jedes zweiten Atoms der obersten Kupferlage können Zick-Zack Reihen erzeugt werden, die entlang $\langle 110 \rangle$ orientiert sind. Die Anfangsstadien dieses Prozesses sind ebenfalls im Modell der Abbildung 4-32b gezeigt. Die Periode nach Literaturdaten für die Abstände der Dubletts entlang dieser Reihen beträgt 0,52 nm, stimmt also hervorragend mit dem gemessenen Wert von $(0,53 \pm 0,07)$ nm überein.

- adsorbiertes OH
- herausgelöstes Cu, umgelagert auf 1. Cu Lage
- 1. Cu Lage
- 2. Cu Lage

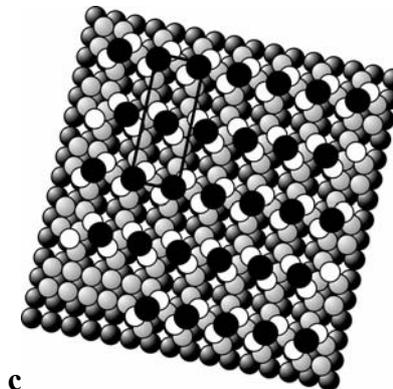
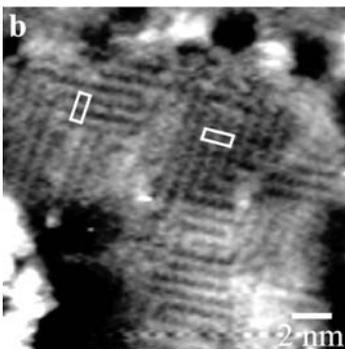
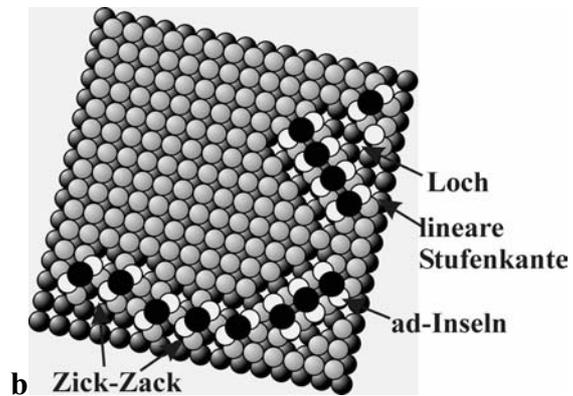
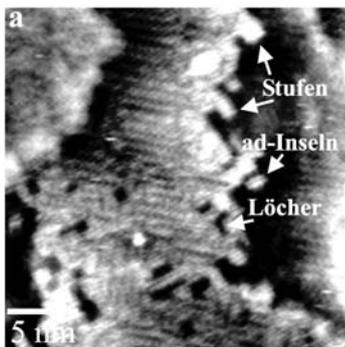
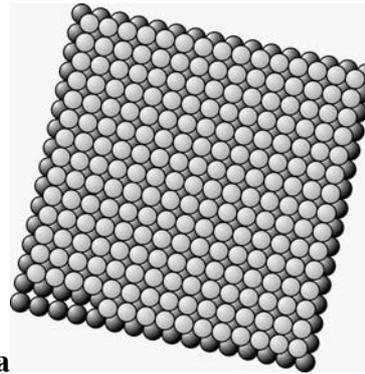
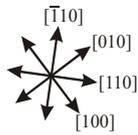


Abbildung 4-31

In situ STM Bilder der Adsorbatstruktur, gebildet im Unterpotentialbereich der Oxidation bei $E = -0.81\text{V}$ zur Erklärung für das Modell aus Abbildung 4-32. (a) die mit Adsorbat bedeckte Oberfläche zeigt in $[100]$ und $[010]$ umgeordnete Stufenkanten, Löcher und ad-Inseln, was im Modell aus Abbildung 4-32b erklärt ist; scan size: 24,5 nm, z range = 0,3 nm; (b) Zick-Zack Reihen und $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 6)\text{OH}$ Überstruktur, erklärt im Modell der Abbildung 4-32c; scan size: 17,6 nm, z range = 0,3 nm.

Abbildung 4-32

Modell für die Rekonstruktion der obersten Lage von $\text{Cu}(001)$ im Unterpotentialbereich der Oxidation. (a) zwei $\text{Cu}(001)$ Lagen vor Rekonstruktion der Oberfläche, (b) Beginn der Rekonstruktion an den Stufenkanten, Ausbildung von ad-Inseln und Löchern, (c) komplette Bedeckung der Oberfläche mit der $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 6)\text{OH}$ Überstruktur, die dazu symmetrische, um 90° gedrehte Struktur ist hier nicht abgebildet.

In Abbildung 4-31b ist die Cu(001)-c(2x6)OH Überstruktur gezeigt, die durch das Modell aus Abbildung 4-32c beschrieben werden kann. Das Modell in Abbildung 4-32c verdeutlicht, dass diese Überstruktur durch Wiederholung der gleichen Zick-Zack Anordnung in jeder dritten Reihe entlang [110] gebildet werden kann. Dabei sind die benachbarten Zick-Zack Reihen jeweils um die Länge einer Cu Periode (0,26 nm) in [110] Richtung versetzt. Die zu diesen Reihen symmetrische, um 90° gedrehte Anordnung wird ebenfalls beobachtet.

Es wird angenommen, dass die Triebkraft für diese Oberflächen Umorganisation die Adsorption von Hydroxid ist (siehe auch Abbildung 4-30). Als Adsorptionsplätze werden zweifach verbrückte Positionen (two fold hollow Positionen) für das OH vorgeschlagen, um die Herauslösung der paarweise vorliegenden Cu Atome, die die um 45° gedrehten Dubletts bilden, zu erklären. Ihre Ausbildung kann durch Chemisorption einer Hydroxid Spezies zwischen zwei Cu Spezies erleichtert werden, was zu einer Stabilisierung der Dubletts führt. Die während einer potentiodynamischen kathodischen Reduktion, nach Beobachtung der oben erläuterten Phänomene bei -0,81 V (Abbildung 4-29, Abbildung 4-31) gemessene Ladung beträgt $(33 \pm 10) \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Das entspricht etwa $0,13 \pm 0,06$ Monolagen adsorbierten Hydroxids, wenn man die atomare Dichte einer Lage Cu(001) berücksichtigt, die $1,53 \cdot 10^{15} \text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt, und einen Einelektronenprozess für die Desorption annimmt (siehe auch Gleichung 4-6). Der theoretisch berechnete Wert für die Bedeckung mit OH ergibt sich zu 0,16 Monolagen OH ($= 0,256 \cdot 10^{15} \text{OH}\cdot\text{cm}^{-2}$). Bei der Rekonstruktion werden somit 1/3 der Cu Atome der obersten Cu Lage in höhere Lagen bewegt (siehe auch Abbildung 4-30), auf den später höher liegenden Cu Atomen adsorbieren dann die OH Species in jeweils zweifacher Verbrückung, so dass schließlich eine 16 % ige Bedeckung bezüglich der ursprünglichen Cu(001) Fläche mit OH entsteht. Da die Adsorbatschicht nicht überall geordnet vorliegt, kann eine geringere Bedeckung als die berechneten 0,16 Monolagen angenommen werden, was schließlich in gutem Einvernehmen mit den elektrochemischen Ergebnissen aus den Reduktionsladungen steht.

Das Auftreten der zahlreichen ad-Inseln kann durch einen weitreichenden Transport von destabilisierten Cu Atomen erklärt werden. Aus dem Modell in Abbildung 4-32b ist ersichtlich, dass durch die Umsortierung der Stufenkanten entlang den $\langle 100 \rangle$ Richtungen Gruppen isolierter Cu Atome auf der Oberfläche zurückbleiben, da sie von den Terrassen abgetrennt wurden. Vermutlich sind es diese destabilisierten und aktivierten Cu Atome, die einem weitreichenden Transport über die Terrassen

unterliegen. Ein solcher weitreichender Transport würde die Bildung der zahlreichen ad-Inseln erklären, die über die gesamte Oberfläche verteilt beobachtet werden. Die metastabilen Cu Atome diffundieren auf der Oberfläche, bevor sie durch verbrückende Bindung durch OH Gruppen teilweise stabilisiert werden und durch Agglomeration ad-Inseln bilden. Die STM Beobachtungen geben Grund zu der Annahme, dass dieser Prozess viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die lokale Umordnung, die durch die Adsorption bewirkt wird, wie es oben beschrieben ist. Eine Zunahme der ad-Insel Anzahl wird im Experiment über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten beobachtet, während die Ausbildung der Adsorbat Überstruktur so schnell erfolgt, dass sie in der Zeitskala des STM nicht aufgelöst werden kann.

In Abbildung 4-33 ist ein STM Bild gezeigt, das nach Desorption der Adsorbatschicht, die bei $E = -0,81$ V entsteht, beobachtet wird. Veränderungen der Stufenkanten sind immer noch deutlich sichtbar und Kupferinseln und Löcher verschwinden ebenfalls nicht völlig von der Oberfläche.

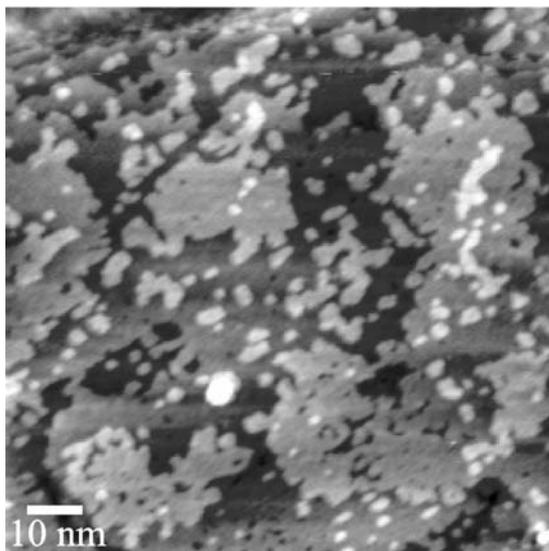


Abbildung 4-33

Topographisches in situ STM Bild der metallischen Cu(001) Oberfläche bei $E = -1,2$ V nach Desorption der bei $-0,81$ V adsorbierten OH Struktur; scan size = 100 nm, z range = 1 nm, $I_t = 1,3$ nA, $E_{tip} = -0,45$ V. Die Oberfläche bleibt modifiziert, ad-Inseln und Löcher bleiben bestehen.

Diese Beobachtung zeigt, dass die Topographie der Cu(001) Oberfläche, wie sie vor der Potentialerhöhung vorlag, sich nicht vollständig zurückbilden kann. Es wird deshalb angenommen, dass die Oberflächen Umorganisation, die bei $E = -0,81$ V gesehen wird, nicht ganz reversibel ist.

Abbildung 4-34 zeigt Bilder, die bei positiveren Potentialen von $E = -0,31$ V und $E = -0,21$ V im Unterpotentialbereich der Oxidation aufgenommen wurden. Die Stufenkanten erscheinen verschwommen, ohne eine erkennbare Überstruktur (Abbildung 4-34a, b).

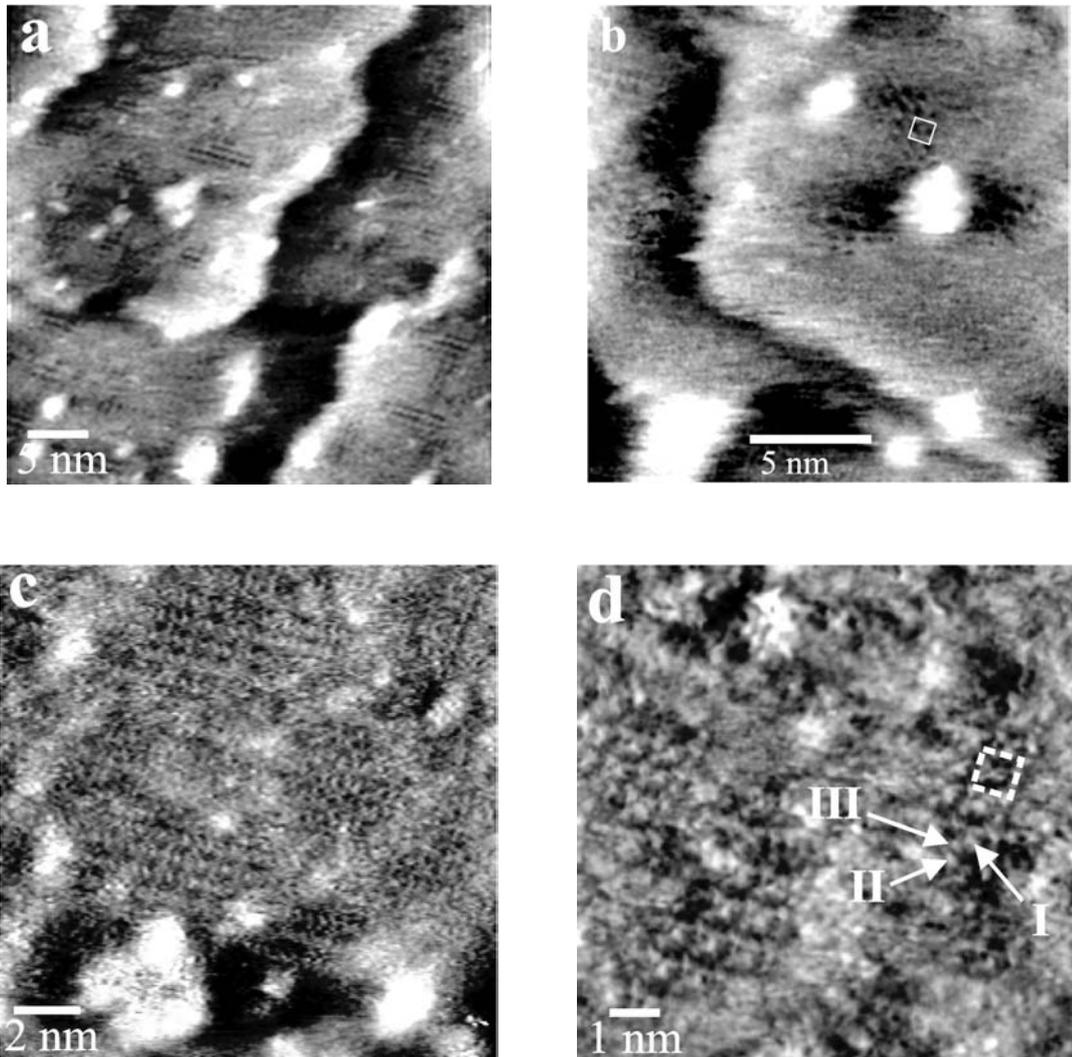
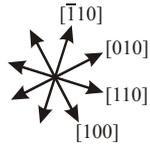


Abbildung 4-34

Topographische in situ STM Bilder der Adsorbatstruktur bei (a) $E = -0,31$ V, Oberfläche ist teilweise mit einer quadratischen Adsorbatstruktur bedeckt; scan size = 40 nm, z range = 0,5 nm. (b) $E = -0,31$ V, Zoom auf Struktur aus (a), die quadratische Einheitszelle ist eingezeichnet; scan size = 20 nm, z range = 0,6 nm. (c) Oberfläche bei $E = -0,21$ V, mehr Struktureinheiten sind erkennbar; scan size = 15,1 nm, z range = 0,35 nm. (d) Zoom auf Struktur aus (c), quadratische Einheitszelle und Marker, die ihre verschiedenen Bestandteile kennzeichnen, sind eingezeichnet; scan size = 10 nm, z range = 0,2 nm. $I_t = 1,6$ nA, $E_{tip} = -0,30$ V.

Die geordneten Bereiche dieser Überstruktur sind bevorzugt auf den Terrassenmitten zu finden und lassen eine quadratische Symmetrie erkennen. Die gemessene Gitterperiode beträgt $(0,76 \pm 0,05)$ nm entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung des Substrates, was

einer Cu(001)-(3x3)OH Überstruktur entspricht. Bei noch höherem Potential von $E = -0,21$ V, gerade vor Beginn der Oxidation zu Cu(I), wird dieselbe quadratische Struktur beobachtet (Abbildung 4-34c, d), sie erscheint besser definiert und zeigt größere geordnete Bereiche und zusätzliche Struktureinheiten und Einzelheiten in der Cu(001)-(3x3)OH Einheitszelle der Überstruktur. Abbildung 4-35 zeigt ein Modell, das zur Erklärung dieser beobachteten Überstruktur konstruiert wurde. Es wird angenommen, dass aufgrund der größeren Triebkraft bei der Rekonstruktion in diesem positiveren Potentialbereich, die Umordnung der Cu(001) Oberfläche von zwei kristallographisch äquivalenten, senkrecht aufeinander stehenden Richtungen stattfindet. So entstehen keine Zick-Zack Reihen und halbe Fehlreihen, sondern eine quadratische Struktur. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen soll in der Diskussion gegeben werden. Die Einheitszelle der Überstruktur ist im Modell durch ein schwarzes Quadrat markiert. Die am deutlichsten erkennbare Struktureinheit der Cu(001)-(3x3)OH Struktur, die im STM beobachtet wird (Marker I in Abbildung 4-34d) entspricht vermutlich einer Gruppe aus 4 umgeordneten Cu Atomen (Marker I in Abbildung 4-35), die nicht besser atomar aufgelöst werden konnte, und die aufgrund ihrer Position auf der obersten Cu Schicht höher erscheint. Sie ist im Modell durch eine gestrichelte Linie als Untereinheit der Einheitszelle gekennzeichnet. Die Struktureinheit, die im STM Bild der Abbildung 4-34d und im Modell der Abbildung 4-35 mit II markiert ist, entspricht dann während der Rekonstruktion unbewegt gebliebenen Cu Atomen, die nicht an Sauerstoff Spezies gebunden sind. Die Struktureinheiten, die im STM Bild der Abbildung 4-34d und im Modell der Abbildung 4-35 mit III gekennzeichnet sind, könnten zwei umgeordneten Cu Atomen entsprechen, die sich in nächster Nachbarschaft zueinander befinden. Sie liegen auf den Kantenmitten der Einheitszelle. Die adsorbierten OH Spezies sind wieder in two fold hollow sites auf dem rekonstruierten Substrat angeordnet, wie es bereits für die Adsorption bei niedrigerem Potential von $E = -0,81$ V vorgeschlagen wurde. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sie in der Position mit höherer Symmetrie positioniert sind, die durch die Gruppe der vier umgeordneten Cu Atome als 4 fold hollow site gegeben ist.

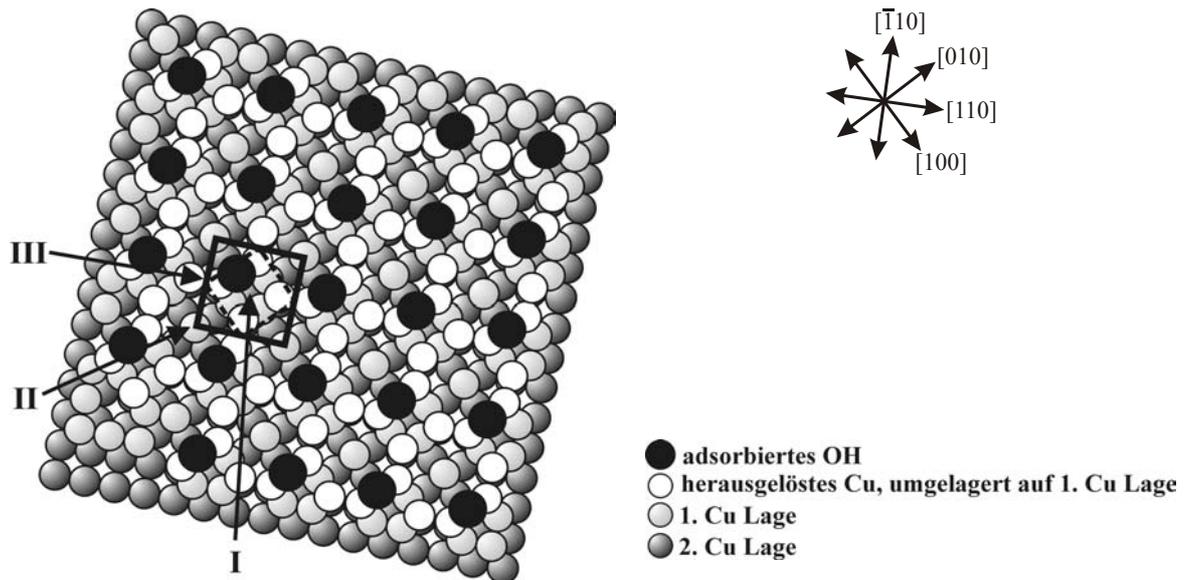


Abbildung 4-35

Strukturmodell zur Erklärung der quadratischen Überstruktur, die bei $E = -0,31\text{ V}$ und $E = -0,21\text{ V}$ auf Cu(001) entsteht. Die quadratische Einheitszelle ist eingezeichnet (schwarze, durchgezogene Linie), die markante Struktureinheit, bestehend aus 4 umgeordneten Cu Atomen und einer in 2-fold hollow Position adsorbierten OH Gruppe ist schwarz umrandet (gestrichelte Linie).

Die während des kathodischen Reduktions Scans nach den Versuchen bei $E = -0,31\text{ V}$ und $E = -0,21\text{ V}$ gemessenen Ladungen betragen beide ca. $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dies entspricht etwa 0,05 Monolagen adsorbierten Hydroxids, also einer geringeren Bedeckung als der nachdem Experiment bei $-0,81\text{ V}$ vermessenen. Aus dem Modell der Abbildung 4-35 wird deutlich, dass in der Tat erheblich weniger Adsorptionsplätze für OH zur Verfügung stehen, wenn man pro Einheitszelle 1 adsorbiertes OH annimmt. Es ergibt sich dann theoretisch eine Bedeckung von 0,08 Monolagen OH ($0,128 \cdot 10^{15}\ \text{OH}\cdot\text{cm}^{-2}$), was dem gemessenen Wert zwar nicht gut entspricht, ihm aber nahe kommt. Ein möglicher Grund für diese dennoch schlechte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Bedeckung ist eine an den verschwommen erscheinenden Stufenkanten beginnende Oxidation, bei der ein Teil der Adsorbatschicht sich lokal in Oxid umwandelt, dies kann jedoch experimentell nicht belegt werden.

4.3.2.3 Cu(I) Oxidbildung bei höherem Potential

Die Abbildung 4-36 zeigt Bilder der Cu(001) Oberfläche vor und nach dem Potentialsprung in den Bereich der Cu(I) Oxidbildung. In Abbildung 4-36a sind metallische Terrassen, wie sie bei $E = -0,93$ V beobachtet werden, abgebildet. Kristallographische Richtungen sind ebenfalls indiziert. Abbildung 4-36b gibt die Topographie der oxidierten Oberfläche wieder, die in weniger als 780 Sekunden nach dem Potentialsprung auf $E = -0,11$ V beobachtet wird.

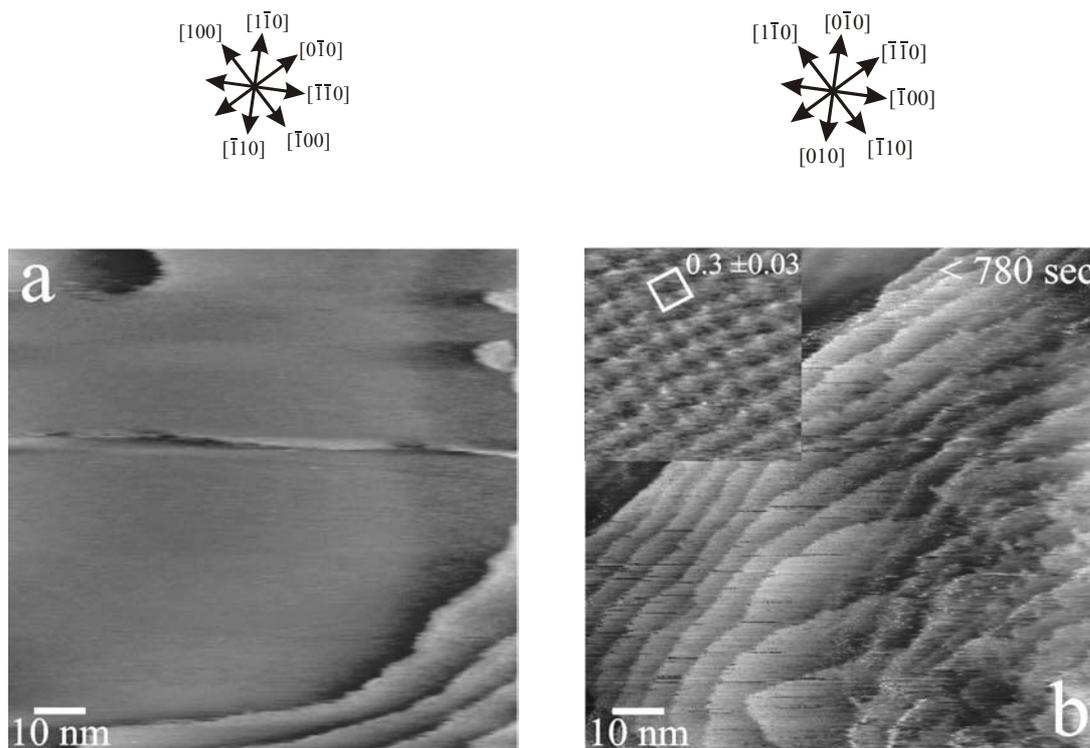


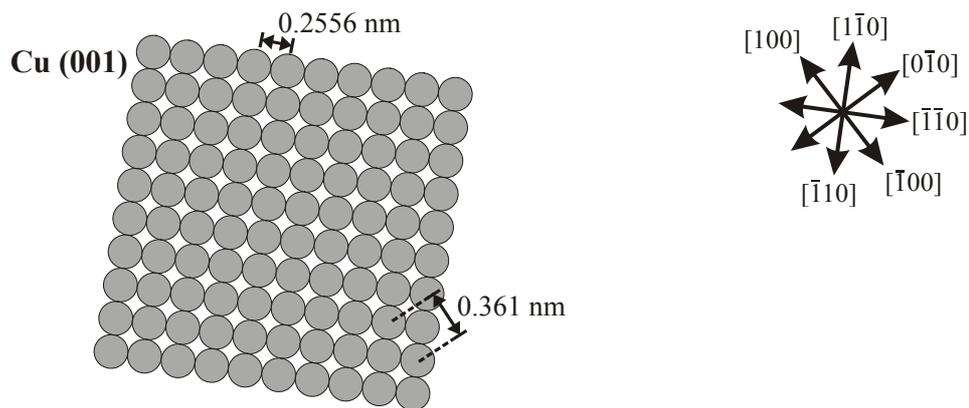
Abbildung 4-36

Topographische in situ STM Bilder von Cu(001) vor und nach Potentialsprung in den Bereich der Cu(I) Oxidbildung. (a) metallische Kupferoberfläche bei $E = -0,93$ V, (b) $\text{Cu}_2\text{O}(001)$, gewachsen auf Cu(001) bei $E = -0,11$ V; scan size = 100 nm, z range = 2 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{\text{tip}} = -0,36$ V. Einsatz der atomaren Auflösung von Cu(I) Oxid; scan size = 3 nm, z range = 0,4 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{\text{tip}} = -0,36$ V. Kristallographische Richtungen von Metall (a) und Oxid (b) sind zur Veranschaulichung der 45° Rotation der dicht gepackten Richtung des Oxidgitters bezüglich der dicht gepackten Richtung des Substrates eingezeichnet.

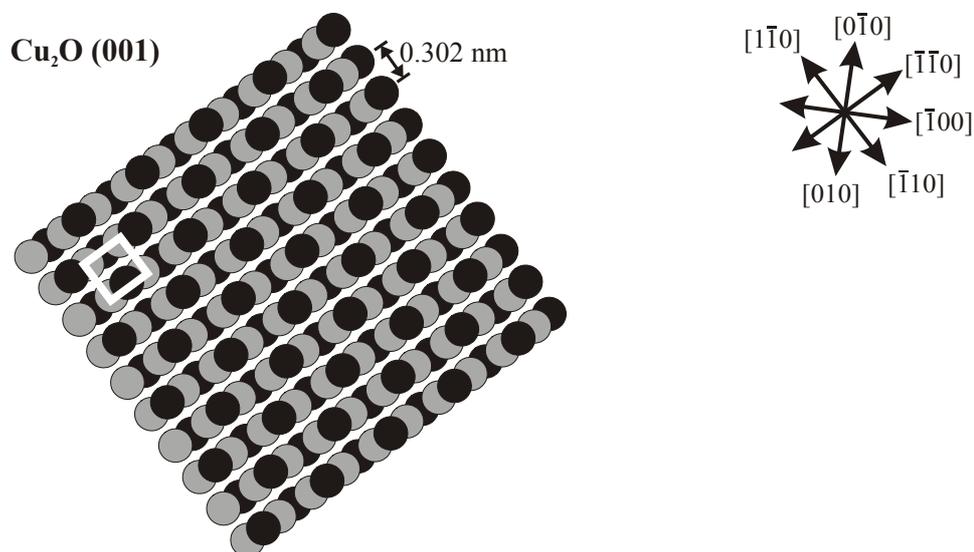
Schmale Oxidterrassen bilden sich aus, was das Wachstum einer kristallinen Schicht anzeigt. Der kristalline Charakter dieser Schicht wird von atomar aufgelösten Bildern belegt, die auf den schmalen Oxidterrassen aufgenommen werden können, wie es im Einsatz von Abbildung 4-36b gezeigt ist. Es wird ein quadratisches Gitter mit einem Parameter von $(0,3 \pm 0,03)$ nm vermessen. Dieser Parameter stimmt mit dem des Kupfer

Teilgitters von (001) orientiertem Cu_2O überein, der nach Literaturdaten für die Bulkstruktur 0,302 nm beträgt. Abbildung 4-37 zeigt ein atomistisches Modell dieser mit dem STM vermessenen Struktur und ihrer epitaktischen Beziehung zum darunter liegenden metallischen $\text{Cu}(001)$ Substrat. Abbildung 4-37a zeigt die metallische Substratfläche von $\text{Cu}(001)$ und Abbildung 4-37b eine $\text{O}^{2-} - \text{Cu}^+ - \text{O}^{2-}$ Schichtsequenz von $\text{Cu}_2\text{O}(001)$, die das folgende Epitaxieverhältnis ergibt.

a



b



- Sauerstoff Lagen
- Cu Lage zwischen zwei O-Lagen

Abbildung 4-37
Modellbild zur Epitaxie von $\text{Cu}_2\text{O}(001)$, gewachsen auf $\text{Cu}(001)$. Die dicht gepackten atomaren Reihen des Kupferteilgitters im Oxid sind um 45° bezüglich des unterliegenden Substrates gedreht.

Abbildung 4-36b zeigt das kristalline Oxid, welches bei diesem Potential in Form einer facettierten Deckschicht aufwächst. Zum Vergleich mit kristallographischen Daten werden Stufenhöhen und Terrassenbreiten bestimmt. Die Stufenhöhen der mit dem STM zu beobachtenden Schicht betragen im Mittel $\sim 0,25$ nm, was gut mit dem Literaturwert von $0,214$ nm für die Höhe einer Monolage von $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ übereinstimmt. Diese Beobachtung zeigt, dass die Oxidterrassen auf ihrer Oberfläche alle die gleiche chemische Zusammensetzung (Cu oder O (OH)) haben müssen, da es keine Stufenhöhen in der Größenordnung halber Oxidmonolagen gibt. Bei (001) orientiertem Cu_2O entspricht eine Monolage einer Schichtsequenz aus je einer Lage Cu^+ ($1,096 \cdot 10^{15}$ at·cm $^{-2}$) und einer Lage O^{2-} ($0,274 \cdot 10^{15}$ at·cm $^{-2}$). Die aus 2 ionischen Lagen bestehenden Schichten haben alle den gleichen Abstand von $0,214$ nm voneinander.

Anhand der aus der Literatur bekannten Strukturdaten für Cu Metall und Cu(I) Oxid lässt sich ein Anpassungsfehler von $19,5\%$ zwischen Metallsubstrat und Oxid berechnen. Für diese Berechnung muss die $\text{Cu}_2\text{O}(001) [\bar{1}10] R45^\circ T3^\circ \parallel \text{Cu}(001) [\bar{1}00]$ Epitaxie in Ausbreitungsrichtung des Oxides berücksichtigt werden. Die kristallographischen Richtungsangaben des $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ beziehen sich auf das Cu-Teilgitter, $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ ist um $R45^\circ$ gegenüber $\text{Cu}(001)$ verdreht und um $T3^\circ$ gekippt. So wird der Parameter $0,361$ nm des metallischen $\text{Cu}(001)$ in $[\bar{1}00]$ Richtung mit dem Gitterparameter von $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ in $[\bar{1}10]$ Richtung ($0,302$ nm) entsprechend Gleichung 4-7 verglichen.

$$\frac{(0,361 - 0,302)\text{nm}}{0,302\text{nm}} = 19,5\% \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Aus gegebener mittlerer Stufenhöhe von $\sim 0,25$ nm und Stufenbreite von ~ 5 nm kann eine mittlere Verkippung von $\sim 3^\circ$ des (001) orientierten Oxidfilms bezüglich dem unterliegenden, (001) orientierten Metallsubstrat nach Gleichung 4-8 berechnet werden.

$$\tan \alpha = 0,25\text{nm}/5\text{nm} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Diese Verkippung ist schematisch im Modell der Abbildung 4-38 dargestellt, die Epitaxiebeziehung von Metall- und Oxidanteil der Grenzsicht sind ebenfalls in der Abbildung angegeben.

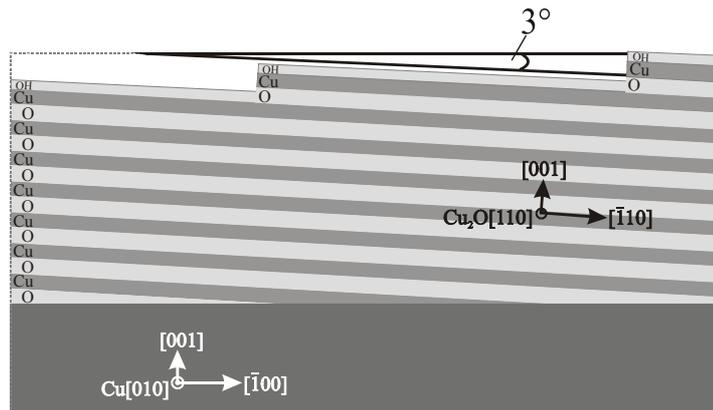


Abbildung 4-38

Seitenansicht eines Modells für die 3 dimensionale und facettierte Anordnung einer (001) orientierten Cu_2O Schicht, die auf $\text{Cu}(001)$ in 0,1 M NaOH aufgewachsen ist. Die Facettierung der Oxidoberfläche entspricht einer Verkippung von 3° .

Abbildung 4-39 zeigt eine STM Aufnahme, die bei $E = -0,96 \text{ V}$, nach Reduktion einer bei $E = -0,18 \text{ V}$ für etwa 180 Sekunden gebildeten, 3,4 Monolagen dicken Oxidschicht (Abbildung 4-39a) aufgenommen wurde und die oxidierte Oberfläche vor dieser Reduktion (Abbildung 4-39b). Es werden keine glatten Terrassen nach der Reduktion einer solchen dickeren Cu(I) Oxidschicht (3,4 Monolagen = $595 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) zurückgebildet. Die mittlere Stufenhöhe und Terrassenbreite von 0,25 nm und 4 nm zeigen eine Verkippung von $\sim 3,4^\circ$ an. Ein Oxidabdruck bleibt nach der Reduktion auf der metallischen Oberfläche bestehen. Das Kupfer ist nicht fähig, seine glatten und breiten metallischen (001) Terrassen, wie sie am Anfang vorliegen, zurückzubilden, was bedeutet dass die Oberflächenbeweglichkeit von Cu zwar groß aber nicht ausreichend ist, um dies zu bewerkstelligen, wenn mehrere Monolagen dicke Oxide gebildet werden.

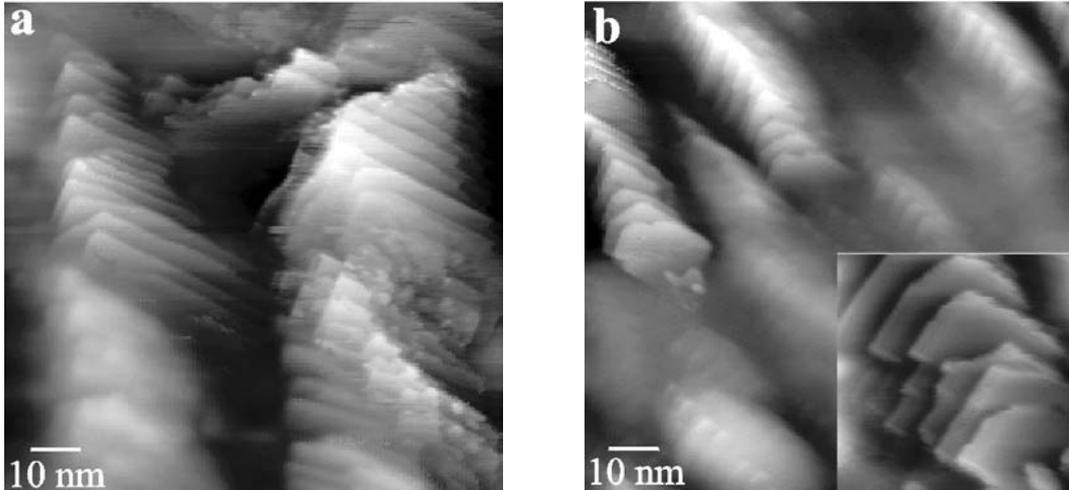
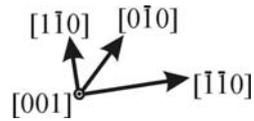


Abbildung 4-39

In situ STM Bilder der Cu(001) Oberfläche nach Reduktion von 3,4 ML ($595 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) $\text{Cu}_2\text{O}(001)$, die einen Abdruck des facettierten Oxides zeigen. (a) metallische Cu Oberfläche bei $E = -0,96 \text{ V}$, scan size: 100 nm, z range = 3,5 nm, $I_t = 1 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,36 \text{ V}$; (b) Cu(I) Oxidschicht, gebildet vor der Reduktion; scan size: 100 nm, z range = 2 nm, $I_t = 2 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,36 \text{ V}$; Einsatz: Zoom auf das Cu(I) Oxid; scan size: 19,6 nm, z range = 2 nm, $I_t = 2 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,36 \text{ V}$.

4.3.2.4 Kupfer(II) Oxidbildung

Zur Untersuchung der Duplexschicht werden Potentialsprünge in den Passivbereich, der aus der Strom-Spannungs Kurve aus Abbildung 4-26 ersichtlich ist, durchgeführt. Dazu darf die Tunnelspitze sich nicht im Kontakt zur Probe befinden, da sie sonst beschädigt werden kann. Die *in situ* STM Untersuchungen zur Struktur dieser Schicht, die bislang noch nicht hinreichend bekannt ist, und zum Schichtaufbau werden bei Potentialen von $+0,71 \text{ V} \leq E < +0,89 \text{ V}$ durchgeführt.

In Kapitel 4.1.2.4 auf S. 47 wurde bereits die Struktur des Duplex-Films, der sich auf der Cu(111) Oberfläche bildet, vorgestellt. Die Abbildung 4-11 zeigt die Topographie einer kristallinen $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht, gewachsen auf Cu(111). Die auf den dicht gepackten Cu(111) Substraten gebildeten Schichten erscheinen im STM immer kristallin. An der in Kapitel 4.1.2.4 (S. 47) gezeigten Oberfläche lässt sich ihre rauhe Morphologie deutlich erkennen, die durch bis zu 20 nm breite Terrassen mit gekinkten Stufenkanten geprägt ist. Auf der Cu(001) Oberfläche bilden sich bei

Potentialsprüngen in den Bereich der Duplexschichtbildung nicht immer kristalline Terrassen, sondern aus später diskutierten Gründen auch körnige amorphe Schichten. Die kristallinen, auf Cu(001) gewachsenen Oxide zeigen ähnliche Oberflächenmorphologien wie die auf dem Cu(111) Substrat beobachteten. Abbildung 4-40 zeigt in situ STM Bilder der Cu(001) Oberfläche vor und nach einem Potentialsprung auf $E = +0,77 \text{ V}$ (b) und $E = +0,71 \text{ V}$ (c), bei denen kristalline Schichten entstehen. In Abbildung 4-40a ist die metallische Cu(001) Oberfläche mit ihren großen Terrassen dargestellt, die Breiten von 40 nm bis zu 250 nm aufweisen, und deren Stufen $(0,17 \pm 0,03) \text{ nm}$ hoch sind. Die berechnete Stufenhöhe von Cu(001) beträgt $0,18 \text{ nm}$, also sind die beobachteten Stufen monoatomar. An den Stufenkanten ist der verschwommene Charakter der metallischen Kupferoberfläche deutlich zu erkennen, der in reiner $0,1 \text{ M NaOH}$ immer aufgrund der hohen Oberflächenbeweglichkeit des Kupfers in Potentialbereichen negativ zum Bereich, wo OH Adsorption stattfindet, beobachtet wird (siehe [20] und Kap.4.1.2.1). Die leichte Ausfransung der Stufenkanten zeigt die dort hohe Oberflächenbewegung der Cu Atome an. Abbildung 4-40b zeigt dieselbe Kupferoberfläche nach dem Potentialsprung auf $E = +0,77 \text{ V}$, in den Passivbereich, wo die Duplexschicht entsteht. Auch diese anodische Schicht erscheint sehr rau und zeigt Terrassen von bis zu 20 nm Breite und einer Höhe von $(0,24 \pm 0,04) \text{ nm}$. Die Stufenkanten sind linear und gekinkt. Die Terrassenhöhe des Cu(II) Oxides entspricht auch bei dem CuO, das auf Cu(001) entsteht, dem Abstand zweier Dipolschichten CuO. Eine genaue Beschreibung des Cu(II) Oxides, das in [001] Richtung aufwächst ist in 4.1.3 auf S.57 anhand eines Modells gegeben. Die Tatsache, dass die gemessene Stufenhöhe von CuO auf der Cu(001) Substratfläche $\sim 0,25 \text{ nm}$ beträgt, ist ein Hinweis darauf, dass die beobachteten Cu(II) Oxide in (001) Richtung orientiert sind. Der theoretische Abstand von zwei solchen Monolagen beträgt $0,251 \text{ nm}$, die Stufen bilden sich also als Vielfache der polaren CuO (001) Monolagen aus. Abbildung 4-40c zeigt eine Duplexschicht, die bei $E = +0,71 \text{ V}$ entstanden ist und die gleiche Morphologie hat wie die bei $+0,77 \text{ V}$ gebildete Schicht. Die Höhe der Stufenkanten beträgt auch hier $\sim 0,25 \text{ nm}$ und ihre Breite liegt bei 20 nm.

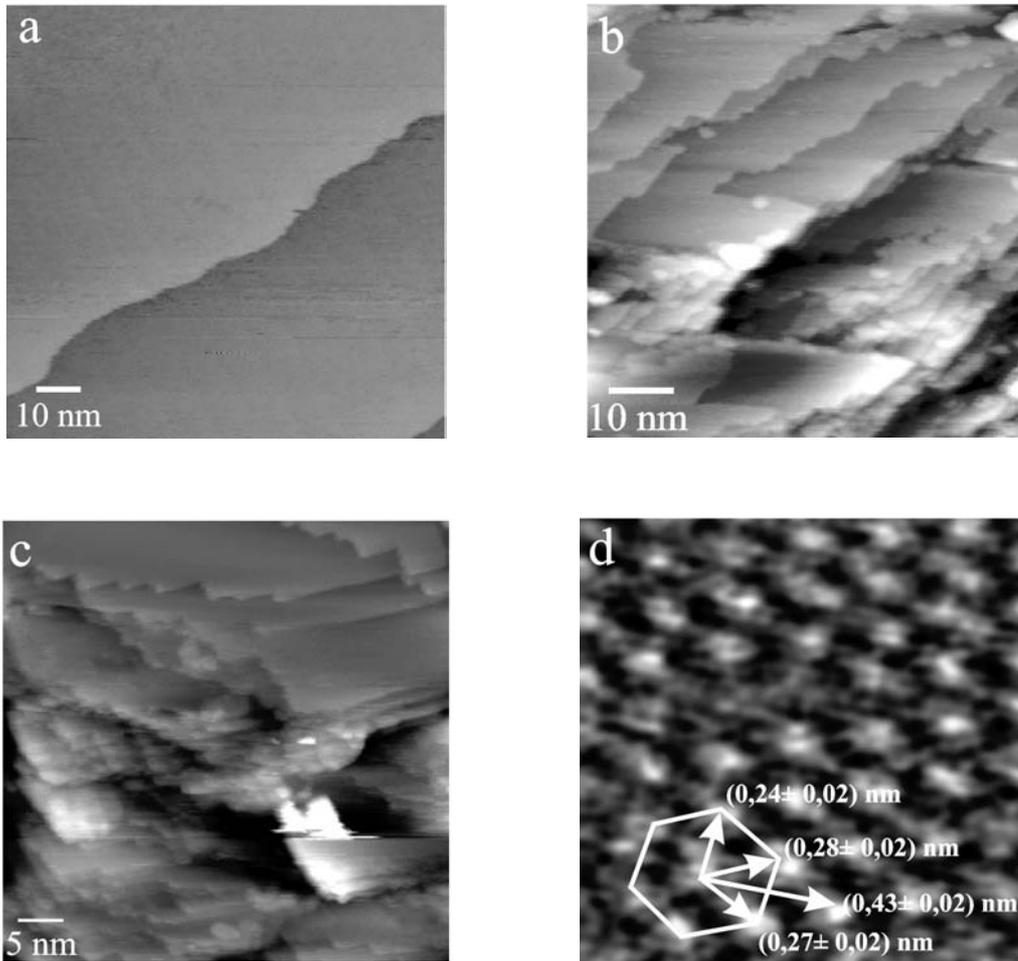
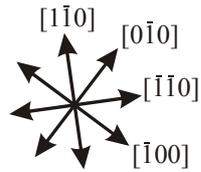


Abbildung 4-40

Topographische *in situ* STM Bilder von der Cu(001) Oberfläche vor und nach einem Potentialsprung in den Bereich der Cu(II) Oxidbildung; (a) metallische Cu(001) Oberfläche bei $E = -1,13$ V; scan size = 100 nm, z range = 2,5 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,36$ V, $E_{bias} = 0,77$ V; (b) kristalline Duplexschicht bei $E = +0,77$ V; scan size = 67,4 nm, z range = 3 nm, $I_t = 0,7$ nA, $E_{tip} = -0,35$ V, $E_{bias} = -1,12$ V; (c) kristalline Duplexschicht bei $E = +0,71$ V; scan size = 50 nm, z range = 10 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0,29$ V; (d) atomare Auflösung der Schicht aus (c) bei $E = +0,71$ V; scan size = 1,4 nm, z range = 0,1 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0,29$ V.

Die atomare Auflösung, die auf den schmalen Terrassen der Duplexschicht aus Abbildung 4-40c beobachtet wird, ist in Abbildung 4-40d gezeigt. Die strukturellen Parameter werden zu $(0,27 \pm 0,02)$ nm, $(0,28 \pm 0,02)$ nm, $(0,43 \pm 0,02)$ nm und $(0,24 \pm 0,02)$ nm bestimmt. Die detektierten Parameter entsprechen vermutlich den Abständen von in (1x1) Epitaxie adsorbierten OH^- Spezies, die die polare CuO(001)

Fläche durch ihre zusätzliche Ladung stabilisieren. Die in Abbildung 4-40d eingezeichneten Abstände von $(0,28 \pm 0,02)$ nm, $(0,27 \pm 0,02)$ nm und $(0,43 \pm 0,02)$ nm stimmen gut mit den Literaturdaten für CuO(001) überein, die bei Aufsicht auf die (001) Fläche entlang der c_0 -Achse 0,288 nm entlang der dicht gepackten Richtung, und 0,47 nm in a_0 -Richtung betragen und eine quasi hexagonale Struktur ergeben (siehe auch Abbildung 4-14a, S. 57). Der eingezeichnete Abstand von $(0,24 \pm 0,02)$ nm unterscheidet sich vom b_0 Abstand von 0,34 nm. Dies wird einer Drift zugeschrieben, die während des STM Experiments beobachtet wird. Die partiell vorliegende quasi hexagonale Anordnung der CuO(001) Oberfläche ist trotz dieser Drift deutlich erkennbar. Die gekinkten Terrassenkanten der Oxidschicht aus Abbildung 4-40c sind größtenteils entlang den dichten Richtungen des Oxides orientiert, die der Abbildung 4-40d zu entnehmen sind. Man findet also sowohl auf Cu(111) (siehe Kap.4.1.2.4, S. 47) als auch auf Cu(001) ein CuO(001), was später erläutert werden soll.

Auf Cu(001) bilden sich neben kristallinen auch körnig erscheinende Duplexfilme, die als amorph angenommen werden, was darauf schließen lässt, dass ihre Schichtzusammensetzung anders ist als die der auf Cu(111) gewachsenen Filme. Auch für die Duplexschicht auf Cu(001) findet die potentiodynamische Reduktion in zwei Schritten statt, wie aus der Stromspannungskurve aus Abbildung 4-1 ersichtlich ist, so dass die Oxidanteile jeder Schicht gemäß den Gleichungen 4-1 bis 4-3 (S. 50) unterschieden werden können. Die Schichtdicke (δ) der jeweiligen Spezies wird durch die Ladungsdichte (q) der Reduktionspeaks nach Gleichung 4-4 (S. 50) berechnet. Einzelheiten zur Berechnung sind auf S. 50 angegeben. Die für bei verschiedenen Potentialen gebildeten Schichten berechneten Schichtdicken sind mit den jeweilig gemessenen Ladungsdichten in Tabelle 4-1 angegeben. Die Tabelle gibt einen Einblick in die Zusammensetzung und Abmessungen der untersuchten Passivfilme. Reduktionsladungen und Schichtdicken sind für die jeweiligen Potentiale aufgelistet. Es ist kein Trend erkennbar, der auf einen Zusammenhang zwischen angelegtem Potential und Schicht-Morphologie, die ebenfalls in der Tabelle angegeben ist (c = kristallin, a = amorph) hindeutet, wenn ausschließlich die Reduktionsladungen berücksichtigt werden. Es wird jedoch deutlich, dass die Schichtdicken erhebliche Ausmaße annehmen können, je nachdem, ob sie mit dem Molvolumen von CuO oder Cu(OH)₂ berechnet werden. So kann sich bei einem Bildungspotential von $E = +0,85$ V z.B. eine Schicht CuO von 3,51 nm Dicke, bzw. eine Schicht Cu(OH)₂ von 8,21 nm Dicke bilden. Diese Filme stellen eine gewaltige Barriere für den Tunnelprozess dar. Die besondere

Bandstruktur der halbleitenden Kupferoxide, die den Tunnelprozess trotzdem ermöglicht, soll in diesem Zusammenhang in einem späteren Kapitel diskutiert werden. Die Schicht Morphologie scheint nicht im Wesentlichen vom angelegten Potential abzuhängen. Dies wird durch die verschiedenen Beispiele von unterschiedlich zusammengesetzten Duplexschichten, gebildet bei verschiedenen Potentialen, bestätigt. Die Dicke des äußeren CuO,Cu(OH)₂-Anteils der Duplexschicht kann nur insgesamt vermessen und berechnet werden, es ist nicht möglich, eine Unterteilung der Mischschicht bezüglich ihrer beiden Einzelkomponenten CuO und Cu(OH)₂ vorzunehmen.

Tabelle 4-1: Reduktionsladungen für kristalline und amorphe Cu₂O/CuO,Cu(OH)₂ Duplexschichten für verschiedene Oxidbildungspotentiale. Oxidladungen und berechnete Schichtdicken von Cu₂O and CuO,Cu(OH)₂ sind für 6 verschiedene Oxidbildungspotentiale angegeben. Die Morphologien der verschiedenen Schichten sind mit c (= kristallin) oder a (= amorph) angegeben.

Potential/ Spitzen- potential	E = +0,71 V E _{tip} = -0,29 V	E = +0,75 V E _{tip} = -0,47 V E _{tip} = -0,13 V	E = +0,77 V E _{tip} = -0,35 V	E = +0,78 V E _{tip} = -0,32 V E _{tip} = -0,04 V	E = +0,85 V E _{tip} = -0,27 V	E = +0,89 V E _{tip} = -0,13 V
Struktur	c (Abbildung 4-40c)	c → a (mit t) a → c (instabil)	c (Abbildung 4-40b)	a → c (Abbildung 4-42, S. 110)	c	a (Abbildung 4-41)
Cu(OH) ₂	1835 μC/cm ²	1375 μC/cm ²	1716 μC/cm ²	1800 μC/cm ²	2730 μC/cm ²	1645 μC/cm ²
δ _{Cu(OH)₂}	5,52 nm	4,13 nm	5,16 nm	5,41 nm	8,21 nm	4,94 nm
CuO	1835 μC/cm ²	1375 μC/cm ²	1716 μC/cm ²	1800 μC/cm ²	2730 μC/cm ²	1645 μC/cm ²
δ _{CuO}	2,36 nm	1,77 nm	2,21 nm	2,32 nm	3,51 nm	2,11 nm
Cu ₂ O	2634 μC/cm ²	2578 μC/cm ²	1716 μC/cm ²	2100 μC/cm ²	1050 μC/cm ²	1507 μC/cm ²
δ _{Cu₂O}	3,27 nm	3,2 nm	2,13 nm	2,61 nm	1,30 nm	1,87 nm

Nach bisherigen Erkenntnissen aufgrund von XPS und ISS Untersuchungen an polykristallinem Material [48] wurde bis dato eine Oxid-Hydroxid Mischschicht angenommen, für die keine genaue Unterteilung in ihre beiden Bestandteile vorgenommen werden konnte. Eindeutig bekannt ist jedoch, dass die elektrolytseitig gebildete Schicht sowohl Cu(II) Oxid als auch Cu(II) Hydroxid beinhaltet. Die in situ STM Untersuchungen der Duplexschicht auf Cu(001) geben nun Aufschluss über die genaue Zusammensetzung des äußeren Mischoxides, weil sie zeigen, dass die mit dem

STM beobachtete Morphologie nicht immer gleich bleibt. Dies soll im Folgenden erklärt werden.

Abbildung 4-41 zeigt die Cu(001) Oberfläche nach einem Potentialsprung auf $E = +0,89$ V. Die aufwachsende Passivschicht hat eine körnige Struktur und ist weniger uneben als die kristalline Schicht, die bei dem in Abbildung 4-40 gezeigten Experiment gebildet wird. Eine gleichmäßige, amorphe Schicht bedeckt die gesamte Oberfläche (Abbildung 4-41a). Über die Breite von 200 nm wird eine einzige, ~ 1 nm hohe Stufe beobachtet. Die sich bildenden Körner sind durch weiße Kreise in Abbildung 4-41b gekennzeichnet und haben einen Durchmesser von 2 - 4 nm. In den meisten Versuchen, die bei verschiedenen Potentialen im Passivbereich von Cu(001) durchgeführt wurden, erscheint die Duplexschicht körnig und amorph und hat die in den Abbildung 4-41a und b gezeigte Struktur. Die körnige Morphologie verändert sich nicht mit der Zeit, wenn man die Tunnelbedingungen nicht verändert. Nur in einigen Fällen konnte die Duplexschicht direkt nach dem Potentialsprung, mit erstem Kontakt der Spitze zur passivierten Oberfläche, als kristallin beobachtet werden. Alle Beispiele, bei denen auf Cu(001) ein kristallines $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ gesehen wurde, sind in Tabelle 2-1 angegeben, während nicht alle Experimente, die zur Bildung einer amorphen Passivschicht führten aufgelistet sind.

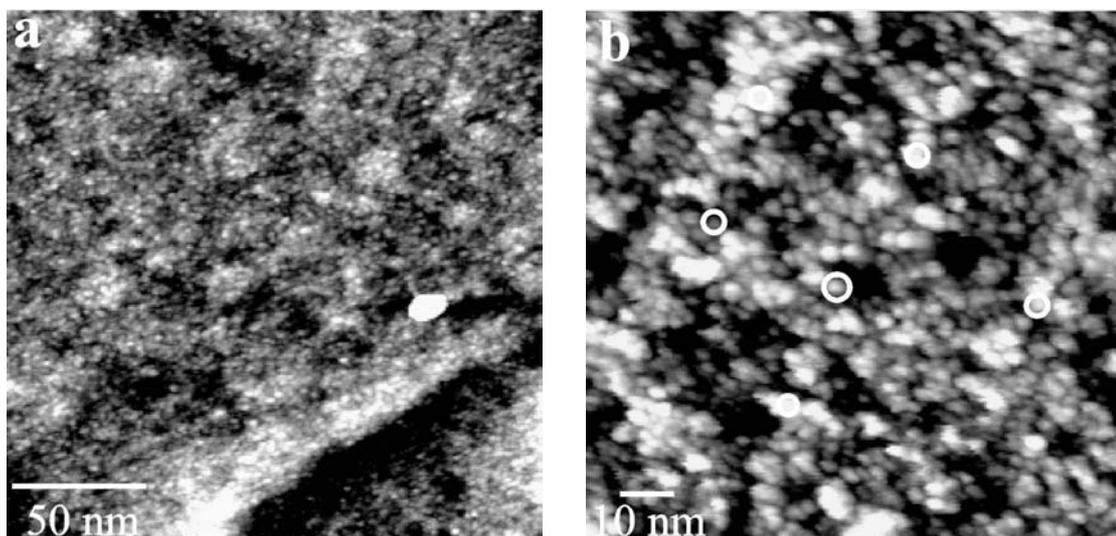


Abbildung 4-41

Topographische *in situ* STM Bilder von der Oberflächenmorphologie der Duplexschicht, gebildet auf Cu(001) nach einem Potentialsprung in den Potentialbereich der Cu(II) Oxidation, $E_{\text{tip}} = -0,13$ V, $E_{\text{bias}} = 0,7$ V; (a) amorphe Schicht bei $E = +0,89$ V; scan size = 200 nm, z range = 5 nm, $I_t = 2$ nA; (b) Zoom auf die amorphe Schicht, gebildet bei $E = +0,89$ V, der Korndurchmesser beträgt 2 - 4 nm, die Körner sind durch weiße Kreise im Bild markiert; scan size = 50 nm, z range = 4 nm, $I_t = 1$ nA.

Ein solch körniger, nicht kristalliner Duplexfilm wird nie auf Cu(111) beobachtet. Auf der dicht gepackten Cu(111) Oberfläche hat die Duplexschicht immer kristallinen Charakter.

Zwecks eines besseren Verständnisses der Gründe für diese Änderung der Passivschicht Morphologie auf Cu(001) werden die Tunnelbedingungen während der Experimente variiert. Abbildung 4-42 (S. 110) zeigt diesen Prozess an einer Serie von STM Bildern mit gleicher Rasterbreite, aufgenommen unter verschiedenen Tunnelbedingungen, auf. Am Anfang erscheint die Passivschicht, die bei $E = +0,78$ V gebildet wurde, körnig (Abbildung 4-42a), verändert aber langsam ihr Aussehen nachdem die Vorspannung zwischen Probe und Spitze durch eine Erhöhung der Spitzenspannung um $0,29$ V erniedrigt wird (Abbildung 4-42b-d). In der Mitte der Abbildung 4-42b wird die STM Aufnahme verschwommen und die körnigen Strukturen sind nicht länger als gut definiert erkennbar. Die körnige Struktur der Duplexschicht verschwindet. In dem darauffolgenden aufwärts Scan, der in Abbildung 4-42c gezeigt ist, schreitet die beobachtete Veränderung der Oberflächenmorphologie weiter fort. Die STM Spitze scheint aufgrund starker Störungen für eine bestimmte Zeit den Kontakt zur Oberfläche zu verlieren (siehe weiße Störungen in der Mitte von Abbildung 4-42c), da während der Änderung des Bias die adiabatischen Elektronenübergänge erschwert werden. Bei der Erniedrigung der Vorspannung wird das Potential der Spitze von $-0,32$ V auf $-0,04$ V erhöht, so dass der Bias sich von $+1,11$ V auf $+0,82$ V verkleinert ($E_{\text{bias}} = E_{\text{Probe}} - E_{\text{tip}}$). Dabei nähert sich die Spitze der Oberfläche, weil der Energiebereich, in den Tunnelprozesse erfolgen können, verkleinert wird. Eine genaue energetische Betrachtung anhand eines Bandmodells zu diesen Vorgängen soll in der Ergebnisdiskussion wieder aufgegriffen werden. Durch die Annäherung der Spitze an die Oberfläche kommt es schließlich auch zu mechanischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, wodurch die weißen Streifen im Bild der Abbildung 4-42c erzeugt werden. Der setpoint für den Tunnelstrom wird zur Stabilisierung der Spitze auf der Oberfläche um 1 nA heraufgesetzt und schließlich wird eine kristalline Struktur im STM Bild sichtbar (siehe oberer Teil der Abbildung 4-42c und Abbildung 4-42d). Abbildung 4-42d und e zeigen die kristalline Struktur, die jetzt auf der ganzen Oberfläche beobachtet wird. Sie ist von einigen verbleibenden weißen Flecken überlagert, die zurückbleibenden Körnern zuzuordnen sind, die vorher die kristalline Struktur verdeckt haben. Die Spitze hat also demzufolge die äußere, körnig erscheinende Schicht durch Veränderung der Tunnelbedingungen passieren können und

detektiert dann eine kristalline Oxidschicht, die unter dem amorphen Film liegt. Abbildung 4-42e zeigt eine Vergrößerung der kristallinen Struktur, die unter dem körnigen Schichtanteil des Duplexfilms beobachtet wird. Die Morphologieänderung kann durch eine Bias Erniedrigung und eine setpoint Erhöhung hervorgerufen werden, jedoch nicht durch eine einfache Änderung des Tunnelstroms. Also hängt die Erscheinungsform des Oxides, bzw. der Charakter des jeweilig sichtbar gemachten Anteils der Duplexschicht, von den Tunnelbedingungen ab, die durch die STM Spitze vorgegeben werden. Wird die Vorspannung zwischen Probe und Spitze erniedrigt, so verringert sich auch ihr Abstand zueinander, da der Tunnelprozess dann auf einen kleineren Energiebereich zwischen den beiden Fermi Niveaus von Oberfläche und Probe beschränkt ist. Erhöhung des Tunnelstroms führt ebenfalls zu einer Abstandsverringerng zwischen Probe und Spitze, aufgrund des exponentiellen Abfalls des Tunnelstroms mit dem Probe – zu - Spitze Abstand. Die Beobachtung, dass anstelle der granulären Struktur durch Bias-Erniedrigung und Tunnelstrom-Erhöhung die kristalline Struktur detektiert wird, belegt die Abhängigkeit der sichtbaren Struktur vom Abstand Probe - Spitze. Es wird deutlich, dass die Abbildung der körnigen Struktur mit der Anwesenheit spezieller elektronischer Oberflächenzustände zusammenhängen muss, ein Tunneln über diese Zustände kann nur durch Veränderung der Vorspannung zwischen Probe und Spitze unterbunden werden. Die körnige Struktur kann also der äußersten Topographie der passivierten Oberfläche zugeordnet werden. Dies ist möglicherweise eine Schicht, bestehend aus Korrosionsprodukten, die durch einen Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus bei der Entstehung der Duplexschicht gebildet wird. Sie bedeckt den darunter liegenden kristallinen Schichtanteil der Cu(II) Oxid-/ Hydroxidschicht, der CuO(001) zugeordnet wird. Dies soll später diskutiert werden. Der auf Cu(001) beobachtete Effekt muss außerdem von der Struktur des jeweiligen Cu Substrates abhängen, da sich für die beiden, verschieden orientierten Substratoberflächen Unterschiede ergeben. Auch dies soll in der Ergebnisdiskussion näher ausgeführt werden.

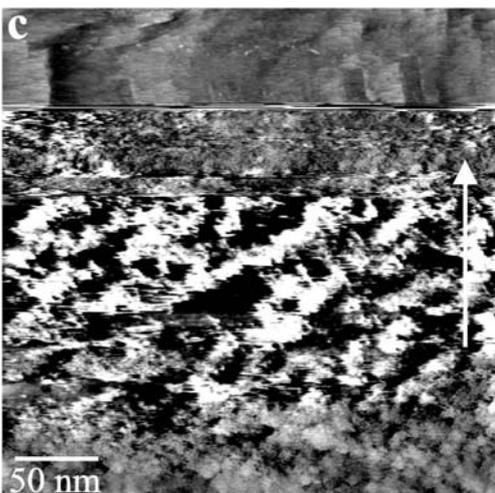
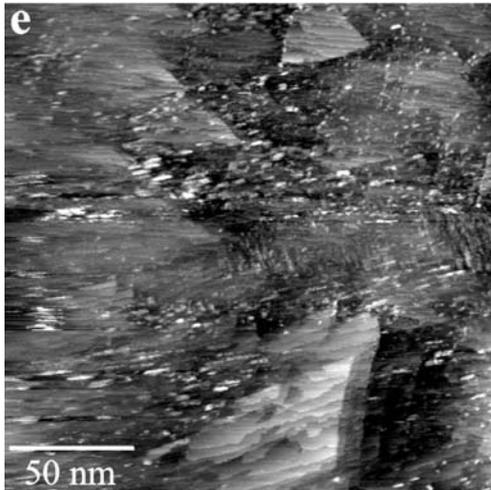
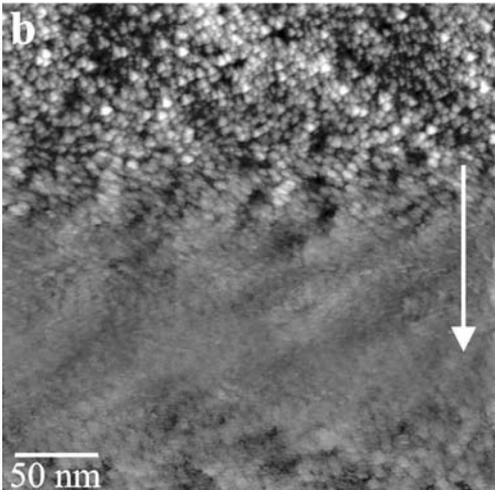
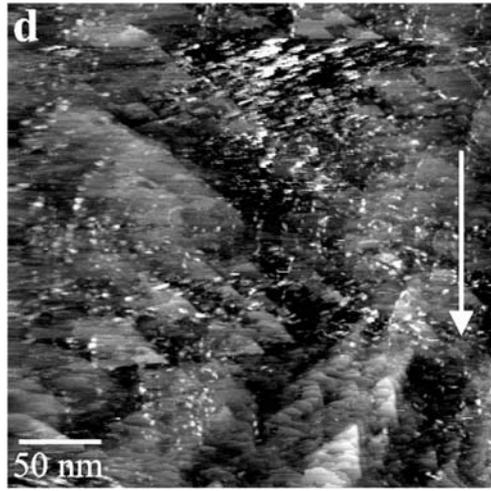
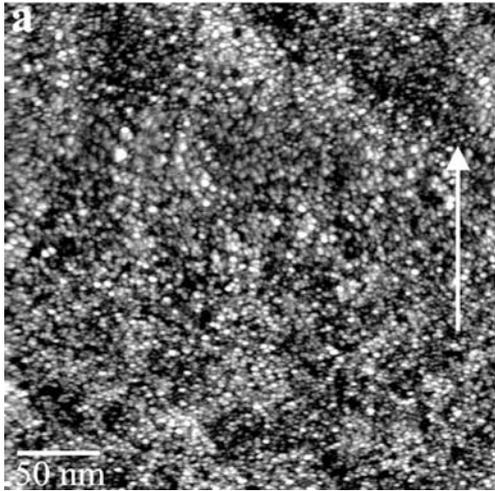


Abbildung 4-42

Sequenz topographischer *in situ* STM Bilder der Duplexschicht auf Cu(001) bei $E = +0.78$ V, die die Änderung der Oberflächenmorphologie während einer Biaserniedrigung zeigen. (a) Oberfläche vor Bias Änderung; scan size: 300 nm, z range = 6 nm, $I_t = 2$ nA, $E_{tip} = -0.32$ V, $E_{bias} = +1.11$ V; (b und c) Änderung der Oberflächenmorphologie nach Bias-Erniedrigung; scan size: 300 nm, z range = 5 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0.042$ V, $E_{bias} = +0.82$ V; (d) die darunterliegende kristalline Schicht wird sichtbar; scan size: 300 nm, z range = 2.5 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0.042$ V, $E_{bias} = +0.82$ V; (e) Zoom auf kristalline Schicht aus (d); scan size: 200 nm, z range = 3 nm, $I_t = 3$ nA, $E_{tip} = -0.042$ V, $E_{bias} = +0.82$ V

4.3.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse

Die Untersuchungen der fest / flüssig Cu(001) / 0,1M NaOH Phasengrenze zeigen, dass das Wachstum des Cu(I) Oxides durch die OH adsorptionsinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche im Unterpotentialbereich der Oxidbildung vorbereitet wird. Diese Rekonstruktion findet vermutlich durch Herauslösung von Cu Atomen aus der obersten Atomlage der Cu(001) Oberfläche statt, die anschließend paarweise als herausgehobene Atome, durch OH Gruppen stabilisiert, in zweifach verbrückten Positionen (2-fold hollow sites) auf der obersten Cu Lage angeordnet werden. Bei $E = -0,81$ V verursacht die Orientierung dieser OH stabilisierten Dubletts von höher positionierten Atomen entlang den $\langle 100 \rangle$ Richtungen die Umordnung der Stufenkanten entlang dieser Richtungen. Die Reorganisation der Stufenkanten unter einer 45° Drehung lässt sich auch durch die Stabilität der verschiedenen atomaren Reihen erklären, das Herauslösen der Cu Atome aus ihrem Oberflächenverband beginnt an den Ecken der Terrassen und schreitet in Richtung der weniger dicht gepackten Atomreihen fort, also in $[100]$ und $[010]$ Richtung, weil dazu weniger Energie erforderlich ist als für einen Angriff an den dicht gepackten Terrassenkanten. Durch die abwechselnde Orientierung der Dubletts entlang der $[100]$ und der $[010]$ Richtung werden Zick-Zack Reihen auf den Terrassen gebildet, die entlang den $\langle 110 \rangle$ Richtungen des Substrates orientiert sind. Eine weitreichende Ordnung der Zick-Zack Reihen ist nicht auf der gesamten Oberfläche gegeben. Dort jedoch, wo weitreichende Cu(001)-c(2x6)OH Domänen ausgebildet sind, sind sie epitaktisch. Die Akkumulation von ad-Inseln in Stufenkantennähe, die nach einer längeren Zeitdauer als die der Adsorptionsschichtbildung beobachtet wird, rührt wahrscheinlich von einem weitreichenden Transport durch den Rekonstruktionsprozess aktivierter und destabilisierter Cu Atome über diese oberste Cu Lage her. Diese Atome könnten, bis zu ihrer Stabilisierung durch Bindung zu OH Gruppen und anschließender Akkumulation zu ad-Inseln über die Oberfläche diffundieren. Derselbe Prozess einer solchen Dublett Stabilisierung wird als Ursache für die Ausbildung der zahlreichen Leerstelleninseln angenommen, die ebenfalls beobachtet werden. Bei $E = -0,31$ V und $-0,21$ V ist die Oberfläche ebenfalls teilweise mit geordneten Domänen einer Adsorbatsstruktur bedeckt. Diese Überstruktur hat mit ihrer Cu(001)-(3x3)OH Periode bezüglich des Substrates eine höhere Symmetrie als die Cu(001)-c(2x6)OH Überstruktur, die bei $E = -0,81$ V entsteht. Die größere Triebkraft für die Adsorbatschichtbildung bei höherer

Überspannung ist wohl die Ursache für die höhere Symmetrie dieser Struktur, da die Rekonstruktion in zwei äquivalenten Richtungen des Substrates stattfinden muss. Die Ausbildung der Dubletts erfolgt dabei sowohl entlang der [100] als auch entlang der [010] Richtung, so dass keine verschieden orientierten Domänen entstehen (siehe Abbildung 4-35, S.97). Des Weiteren ist bei den positiveren Potentialen auch eine höhere Aktivierungsenergie für die Rekonstruktion gegeben, was ebenfalls die Bildung einer symmetrisch höheren Struktur begünstigt. Die Triebkraft für die beobachtete Rekonstruktion ist zunächst die Adsorption von Hydroxid. Bei dem Modell, das für die Rekonstruktion bei höherem Potential vorgeschlagen wird, stehen den rekonstruierenden Cu Atomen (jeweils 4 pro Einheitszelle) nur jeweils ein OH pro Einheitszelle zur Verfügung, das ist halb soviel wie bei der Rekonstruktion bei $E = -0,81 \text{ V}$ ($0,08 \text{ OH}_{\text{ads}}$ pro Cu Atom). Die Bereitschaft der Cu Atome zur Rekonstruktion ist dennoch genauso groß, da gleich viele Cu pro Einheitszelle rekonstruieren. So muss das angelegte positive Elektrodenpotential die Bereitschaft der Cu Atome begünstigen, ihren Atomverband zu verlassen, der Vorgang ist also bereits als eine beginnenden, teilweise Oxidation zu Cu^+ zu verstehen.

Vorangegangene Untersuchungen der Wechselwirkung von Sauerstoffspezies mit der Cu(001) Oberfläche haben gezeigt, dass diese Grenzfläche einer Oberflächenrekonstruktion unterliegt. Es wurde von der Ausbildung einer $c(2 \times 2)$ oder einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ Überstruktur in verdünnter saurer Lösung berichtet, die der Chemisorption von O oder OH Spezies in 4-fold hollow Position der unrekonstruierten Cu(001) Oberfläche zugeschrieben wird [34]. UHV Untersuchungen der $\text{O}_2/\text{Cu}(001)$ Grenzfläche geben Beobachtungen einer $c(2 \times 2)$ Überstruktur unterhalb der Raumtemperatur wieder [106]. Bei Raumtemperatur und darüber wird von einer $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ Struktur berichtet, die mit einer Sauerstoff induzierten Rekonstruktion der Oberfläche einhergeht. Die Rekonstruktion, die zur Ausbildung dieser Überstruktur führt, ist vom Missing Row Typ und entsteht durch Herauslösung jedes vierten Cu Atoms, wodurch ungeordnete O – Cu - Reihen auf der Oberfläche gebildet werden. In diesen Reihen alternieren O und Cu Atome so, dass die Sauerstoffe jeweils 2 Cu Atome verbrücken. Die Ausbildung ähnlicher Reihen wurde bei der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion von Cu(110) und Ni(110) Oberflächen beobachtet [107, 108, 41, 109]. Die Existenz solcher O induzierter Rekonstruktionen von Cu stützt das hier vorgeschlagene Modell der OH induzierten Rekonstruktion der Cu(001) Oberfläche in 0,1 M NaOH, wobei OH Gruppen vermutlich in bindender Position zur Stabilisierung je

zweier, aus dem Oberflächenverband gelöster Cu Atome angeordnet sind. Eine weitere Bestätigung ist durch das epitaktische Aufwachsen des Cu (I) Oxides in [001] Richtung gegeben, das bei höherem Potential beobachtet wird. Tatsächlich befinden sich bei dieser Orientierung die O Spezies, die aus den adsorbierten Hydroxidgruppen entstehen, in zweifacher Bindungsposition auf dem Cu Teilgitter (siehe Abbildung 4-37b). Weiterhin ist aus Abbildung 4-37b ersichtlich, dass das Cu Teilgitter diesen Oxides entlang seiner $\langle 100 \rangle$ Richtung Zick-Zack Reihen ausbildet, die denen der bei niedrigerem Potential ausgebildeten Überstruktur sehr ähnlich sind. Es wird also angenommen, dass die adsorbierte OH Überstruktur, beobachtet im Unterpotentialbereich der Oxidbildung, eine strukturelle Precursor Funktion für das Wachstum des Cu(I) Oxides hat. Die Epitaxie zwischen Substrat und Oxid, die eine 45° Drehung der dichten [110] Richtung von $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ bezüglich der des unterliegenden Cu(001) Substrates aufzeigt, stützt den vorgeschlagenen Mechanismus für die Rekonstruktion und soll später diskutiert werden.

Der Vergleich mit der OH adsorptionsinduzierten Rekonstruktion der Cu(111) Oberfläche zeigt erhebliche Unterschiede zur Rekonstruktion von Cu(001). Auf Cu(111) bildet die OH Adsorbatschicht eine besser geordnete Überstruktur mit einem hexagonalen Gitter, das eine Periode von $(0,6 \pm 0,02)$ nm zeigt (siehe Kap. 4.1.2.2 (S. 40) und Kap. 4.2.2.1 (S. 64) und [20]). Das adsorbierte OH ist in 3-fold hollow Position der obersten Cu Lage angeordnet, die ein hexagonales Gitter mit einer Periode von 0,3 nm ausbildet. Dieser Parameter ist größer als die der Bulk Struktur von 0,256 nm (siehe Kap. 4.2.2.1 (S. 64) und [20]). Die Überstruktur, die man auf Cu(111) findet, ist ebenfalls struktureller Precursor für das Wachstum des (111) orientierten Cu_2O , das im Potentialbereich der Cu(I) Oxidbildung auf dieser dichten Fläche entsteht. Ein markanter Unterschied zur Adsorbatschicht auf Cu(001) ist, dass auf Cu(111) die geordneten OH Gruppen an Cu Atome gebunden sind, die in der obersten Cu Lage verbleiben. Das Herauslösen von Cu Atomen ist zwar nötig, um den Cu-Cu Abstand in der rekonstruierten Lage aufzuweiten, die herausgelösten Atome werden dabei jedoch nicht sofort wieder auf der obersten Cu Schicht abgelagert, wie auf Cu(001), sondern sie wandern bis zu den Terrassenrändern, um dort zu akkumulieren. Das Wachstum der Adsorbatschicht auf Cu(111) kann zeitaufgelöst mit dem STM im Potentialbereich des anodischen Adsorptionspeaks bei $-0,7 \text{ V} \leq E < -0,6 \text{ V}$ beobachtet werden. Auf Cu(001) werden die höher positionierten Cu Atome sofort paarweise durch adsorbierendes OH auf der Terrasse stabilisiert, um die Überstruktur zu bilden. Dies erklärt, warum die

Bildung der Adsorbatschicht auf Cu(001), anders als auf Cu(111), nicht zeitaufgelöst mit dem STM bei dem Potential ihrer Bildung beobachtet werden kann. Auf Cu(111) akkumulieren die herausgelösten Atome nach Oberflächendiffusion bevorzugt an den Stufenkanten, um 2 dimensionale Ausdehnung der Terrassen zu bewirken. Erst in der späteren Phase des Adsorptionsprozesses bilden sich 2D ad-Inseln auf den Terrassen, aufgrund einer weniger effektiven Diffusion der Cu Atome über die mit OH bedeckte Oberfläche. Die ad-Inselbildung, die auch auf Cu(001) nach Rekonstruktion der Terrassen beobachtet wird, ist dem Zusammenschluss von noch nicht durch OH stabilisierten Cu Atomen, bevorzugt an den Stufenkanten zuzuordnen. Die Ausbildung zahlreicher ad-Inseln schließlich wird auf die Stabilisierung der gebildeten Cu Aggregate durch die mit OH verbrückten Dubletts an ihren Stufenkanten zurückgeführt. Die beobachteten ad-Inseln zeigen dieselbe Überstruktur wie die restliche Cu(001) Oberfläche (siehe Abbildung 4-29c, d, S. 88) Diese Stabilisierung verhindert eine Cu Akkumulation an den Stufenkanten, wie sie auf Cu(111) zu Anfang des 2 dimensional Terrassenwachstums beobachtet wird.

Die STM Ergebnisse zur Cu(I) Oxidbildung stellen ein epitaktisches Wachstum der Oxidschicht relativ zum Metallsubstrat heraus. Das beobachtete Gitter, dessen Periode mit der des Cu Teilgitters übereinstimmt, zeigt das Wachstum der Cu(I) Oxidschicht entlang der [001] Richtung auf, was mit den Ergebnissen vorangegangener in situ AFM Untersuchungen übereinstimmt [18]. Die hier beschriebenen STM Ergebnisse zeigen, dass die dicht gepackte $\langle 110 \rangle$ Richtung des Oxidgitters um 45° bezüglich der dicht gepackten $\langle 110 \rangle$ Richtung des Cu(001) Substratgitters verdreht ist, was zu der Epitaxiebeziehung $\text{Cu}_2\text{O}(001) [\bar{1} 10] R45^\circ T3^\circ \parallel \text{Cu}(001) [\bar{1} 00]$ führt. Die kristallographischen Richtungsangaben für $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ beziehen sich auf das Cu-Teilgitter der Oxidstruktur, das Oxidgitter ist um $R45^\circ$ gegenüber dem Metallgitter verdreht und um $T3^\circ$ verkippt. Dieses Resultat stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen der AFM Untersuchungen [18] überein. Der Rotation geht die Bildung der Adsorbatschicht aus OH Gruppen im Unterpotentialbereich der Cu(I) Oxidbildung voraus, die zur paarweisen Stabilisierung der herausgelösten Cu Atome durch verbrückende OH Gruppen entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtung des Metallsubstrates führt. Dabei entsteht eine neue kompakte Richtung in $\langle 100 \rangle$, um 45° verdreht bezüglich der dichten $\langle 110 \rangle$ Richtung des Metallsubstrates.

Die Cu(I) Oxidschicht zeigt, aufgrund einer Verkippung der (001) Orientierung der Oxidterrassen zum Cu (001) Gitter, eine facettierte Oberfläche. Aus der mittleren Breite und Höhe der Oxidterrassen wird ein Wert von $\sim 3^\circ$ für diese Verkippung berechnet. Ihr Ursprung liegt im großen Anpassungsfehler zwischen Oxid- und Metallgitter begründet. Dieser Gitter-Anpassungsfehler verursacht epitaktische Spannungen in der Grenzphase, die durch Verkippung des aufwachsenden Oxides herabgesetzt werden können. Im Falle von Cu(001) beträgt der Anpassungsfehler zwischen $\langle 110 \rangle$ Richtung des Oxides und $\langle 100 \rangle$ Richtung des Metalls 19,5 %. Zur Erklärung dieser Epitaxiebeziehung sei die Abbildung 4-43 angeführt, die eine detaillierte Beschreibung der Phasengrenze zwischen $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ und $\text{Cu}(001)$ enthält. Die Cu Atome des Substrates sind im Modell dunkelgrau dargestellt, das verkipppte Cu(I) Oxid ist durch alternierende Cu^+ (hellgrau) und O^{2-} (schwarz) Lagen charakterisiert. Die epitaktische Beziehung zwischen $\text{Cu}(001)$ Substrat und $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ ist durch die Marker in Abbildung 4-43 angegeben.

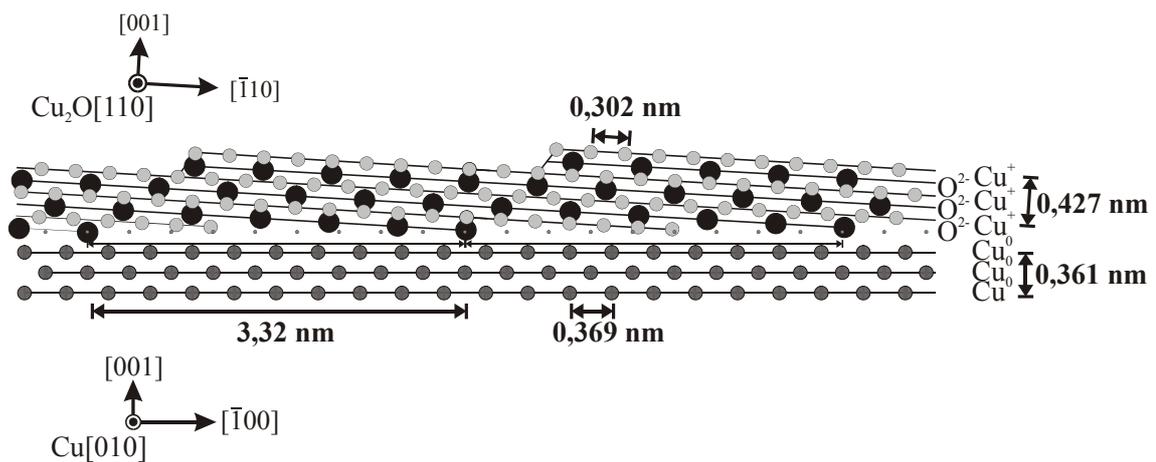


Abbildung 4-43

Seitenansicht entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung einer dünnen $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ Schicht und der $[\bar{1}00]$ Richtung des Cu Metallsubstrates der Grenzfläche $\text{Cu}(001)//\text{Cu}_2\text{O}(001)$, in der die $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ Phase um 3° verkipppt ist. Die Epitaxiebeziehung lautet $\text{Cu}_2\text{O}(001) [\bar{1}10] // \text{Cu}(001) [\bar{1}00]$, zur Berechnung des Modells wurden Bulkparameter verwendet. Der Vektor der Koinzidenzlänge ergibt sich zu 3,32 nm.

Eine perfekte Übereinstimmung zwischen den beiden Gittern wird bei einer Koinzidenzlänge von 3,32 nm mit einer Verkippung von 3° des Oxidgitters und einer Expansion von 2,1 % des Metallgitters erreicht. Die Koinzidenzlänge entspricht 11 Perioden des Oxidgitters (der Cu-Cu Abstand im Oxid in $[\bar{1}10]$ beträgt 0,302 nm) und 9 Perioden des Metallgitters (der Cu-Cu Abstand im Metall in $[\bar{1}00]$ beträgt 0,369, wenn die Expansion von 2,1 % berücksichtigt wird). Die gepunktete Lage in der

Grenzphase zwischen Cu(001) Substrat und Cu₂O(001) Oxid zeigt die voraussichtlichen Lagen der metallischen Cu Atome an, die nun von Spezies der verkippten Cu(I) Oxidschicht besetzt werden. Die Übereinstimmung beider Gitter an bestimmten Gitterpunkten, die die Koinzidenzlänge bestimmt, ist somit aus Abbildung 4-43 ersichtlich. Ähnlich facettierte Oberflächen wurden bereits für Cu₂O(111) auf Cu(111) (siehe Kap. 4.1.2.3 und 4.1.3 (S. 51 und [18])) und für NiO (111) auf Ni(111) [92, 93, 94] beobachtet. Diese Systeme zeichnen sich durch einen ähnlich großen Anpassungsfehler zwischen Oxid- und Metallgitter aus. Der exakte Wert der Verkipfung variiert leicht, da Kontraktionen oder Expansionen der Atomlagen der Gitter in der Grenzschicht erlaubt sind. In allen Fällen dient die Oberflächenfacettierung der Oxidschicht der Herabsetzung des epitaxialen Stresses in der Grenzphase mit dem metallischen Substrat.

Die chemische Zusammensetzung der obersten Lage des anodischen Cu₂O(001) Oxidfilms, gebildet auf Cu(001) kann durch die hier vorgestellten Versuche nicht experimentell direkt bestimmt werden. Die gemessenen Stufenhöhen der Cu(I) Oxidschicht geben jedoch indirekt Aufschluss darüber, dass ausschließlich Terrassen mit gleicher chemischer Zusammensetzung, entweder kationisch oder anionisch, auf dem Oxidfilm vorliegen. Das Verhältnis der atomaren Dichten der O²⁻ Lagen und der Cu⁺ Lagen in einer Cu₂O(001) Monolage in [001] Richtung ist 1:2, für die Verhältnisse der Ladungen ergibt sich also:

$$0,548 \cdot 10^{15} \text{ O}^{2-} \cdot \text{cm}^{-2} * 2 \cdot (1,626 \cdot 10^{-19} \text{ C}) =$$

$$1,096 \cdot 10^{15} \text{ Cu}^{+} \cdot \text{cm}^{-2} * 1 \cdot (1,626 \cdot 10^{-19} \text{ C}) = 178 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

In einer Monolage Cu₂O(001) herrscht also Elektroneutralität. Es ist dennoch unwahrscheinlich, dass die Cu(I) Oxidschicht elektrolytseitig von einer Lage Cu⁺ Ionen begrenzt ist, eine Schichtbegrenzung durch OH oder OH⁻ Gruppen ist in einem wässrigen Elektrolyten eher wahrscheinlich. Die Adsorption von Hydroxid auf Cu₂O(001) ist trotz der oben gezeigten Elektroneutralität begünstigt, da die Oberfläche polar ist. Wie die Struktur von CuO(001) so besteht auch Cu₂O in [001] Richtung aus alternierenden kationischen (1,096 · 10¹⁵ Cu⁺ · cm⁻²) und anionischen (0,548 · 10¹⁵ O²⁻ · cm⁻²) Schichten, wodurch eine hohe Oberflächenenergie auf der Cu₂O(001) Fläche entsteht. Zur Stabilisierung neigt die Fläche zur Adsorption zusätzlicher Ladung aus dem Elektrolyten, und es kann zu einer Adsorption von OH⁻ in (1x1) Epitaxie bezüglich der Cu⁺ Lage kommen. Eine vollständige Bedeckung in (1x1) Epitaxie führt zu einem OH : Cu Verhältnis von 1:1 für die hydroxilierte Cu₂O(001) Schicht.

Die Duplexschicht, die sich auf Cu(001) bildet erscheint im STM Bild entweder kristallin oder amorph. Kristalline Schichten zeigen monoatomare, gekinkte Terrassen mit einer Höhe von $\sim 0,25$ nm und einer Breite von bis zu 20 nm. Die Stufenkanten sind vornehmlich entlang [100] und [010] Richtung des unterliegenden Substrates und entlang den dichten Richtungen des CuO(001) orientiert (siehe Parameter von 0,288 nm im Modell aus Abbildung 4-14, S. 57). Die atomar aufgelösten STM Bilder zeigen ein Gitter mit Abständen, die alle durch Parameter in der (001) Fläche von CuO(001) erklärt werden können (siehe Modell in Abbildung 4-14 auf S. 57). Dieselbe Strukturklärung konnte für CuO auf dem Cu(111) Substrat gegeben werden, so bilden sich also sowohl auf Cu(111) als auch auf Cu(001) Cu(II) Oxide mit einer (001) Orientierung. Die gemessene Stufenhöhe von $\sim 0,25$ nm, die für die Cu(II) Oxide auf beiden Substraten gleich ist, und die dem Abstand zweier polarer CuO Monolagen entspricht, stützt die Interpretation der CuO Oberfläche als (001) Fläche des Cu(II) Oxides. Es wird angenommen, dass auch bei der kristallinen Cu(II) Oxidschicht, die auf Cu(001) entsteht, eine Hydroxilierung der Oxidoberfläche stattfindet, weil sie durch gleichgerichtete elektrostatische Dipolkräfte an der Oberfläche sehr instabil ist (zur genauen Erklärung siehe Abbildung 4-15 auf S. 58). Die Stabilisierung der CuO(001) Oberfläche durch Hydroxilierung in (1x1) Epitaxie führt wahrscheinlich dazu, dass derselbe Parameter für die Cu(II) Oxide, gewachsen auf verschiedenen Substraten, detektiert wird. Diese Beobachtung entspricht der, die für das System NiO auf Ni(111) und Ni(001) gemacht wurde. Das NiO ist in beiden Fällen, also für beide Substrat Unterflächen, in (111) Richtung orientiert, was ebenfalls durch die Hydroxilierung der destabilisierten Oberfläche verursacht wird [91, 92, 93, 96, 97, 98].

Die epitaktische Beziehung zwischen Cu(001) Substrat und aufgewachsenem CuO(001) erlaubt die Bestimmung des gesamten epitaktischen Verhältnisses der Duplexschicht. Es kann als CuO(001) [110] // Cu₂O(001) [1 $\bar{1}$ 0] // Cu(001) [100] notiert werden. Die Daten für die Aufstellung dieser Beziehung sind vorangegangenen Untersuchungen entnommen (s.o. und [18]). Dieses Epitaxieverhältnis entspricht wie bei Cu(111) der parallelen Anordnung der dicht gepackten Richtungen der Cu₂O und der CuO Schicht im Duplexfilm. Der Film ist offensichtlich durch den relativ kleinen Anpassungsfehler zwischen diesen Richtungen stabilisiert, die Parameter entlang [100] des Cu(001) Substrates betragen $0,3 \pm 0,03$ nm für Cu₂O(001) und $0,28 \pm 0,02$ nm für CuO(001).

Ein Auflösungs-Ausfällungs Mechanismus wurde bereits als möglicher Mechanismus für die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) vorgeschlagen [110], der zur Bildung eines außen liegenden, körnigen Cu(OH)₂ führen würde. Es kann durch schnelle Auflösung und Reaktion von Cu²⁺ mit OH⁻ im wässrigen Elektrolyten, gefolgt von Cu(OH)₂ Ausfällung auf der Elektrolytseite der Elektrode entstehen. Der CuO Anteil wird eher durch Ionentransport durch die bereits existierende Passivschicht gemäß dem Hochfeld Mechanismus [71, 72] gebildet. Die verschiedenen Mechanismen für das Wachstum von CuO und Cu(OH)₂ geben Grund zu der Annahme, dass der Oxidanteil im Inneren und der Hydroxidanteil außen, an der Oxid / Elektrolyt Grenzphase vorliegen. Bis jetzt gab es noch keinen Beweis für eine entsprechend präzisere Unterteilung der äußeren Cu(II) Oxid-, Hydroxidschicht und es musste mit dem Modell aus Abbildung 4-9 als äußere Mischschicht beschrieben werden. Die hier gezeigten STM Bilder der Duplexschicht helfen, die Zusammensetzung dieser Schicht und die Anordnung ihrer beiden Bestandteile CuO und Cu(OH)₂ besser zu verstehen. Die Tatsache, dass auf Cu(111) keine körnige Schicht beobachtet wird, führt zu dem Schluss, dass die Orientierung des Substrates für den Bildungsmechanismus und somit für die Natur der sich bildenden Duplexschicht eine entscheidende Rolle spielt. Die auf Cu(001) beobachtete Änderung der Erscheinungsform der Oxidstruktur im STM Bild, aufgrund einer Biaserniedrigung und einer setpoint Erhöhung, die in Abbildung 4-42a-c vorgestellt wurde, zeigt, dass sowohl die körnige als auch die kristalline Komponente auf der Oberfläche vorliegen. Weiterhin wird deutlich, dass der körnige Anteil, der als amorphes Cu(OH)₂ interpretiert wird, welches an der Oxid / Elektrolyt Grenzphase durch Auflösung und Fällung angereichert vorliegt, den äußersten Teil der Duplexschicht darstellt. Dieser Cu(OH)₂ Film kann nicht sehr dicht sein, da die Tunnelspitze hineintauchen und die darunterliegende kristalline Oxidschicht, die als CuO Anteil interpretiert wird, abbilden kann. Die Tatsache, dass keine amorphen Filme auf Cu(111) gebildet werden, weist darauf hin, dass die Duplexschichten, die auf den verschieden orientierten Substraten aufwachsen, unterschiedliche Zusammensetzungen, also ein unterschiedliches Verhältnis zwischen CuO und Cu(OH)₂ haben. Eine Schicht mit höherem Cu(OH)₂ Anteil wird eher amorph und körnig erscheinen als eine Schicht, die vorwiegend aus kristallinem CuO besteht. Das deutet auf einen Einfluss der Substratorientierung auf den Oxidationsmechanismus hin. Die Bildung des Cu(II)-Oxid / - Hydroxids auf dem entsprechenden Cu(111) oder Cu(001) Substrat beginnt mit der Auflösung von bereits auf der Oberfläche aufgewachsenem Cu₂O. Die

Geschwindigkeit dieser Auflösung wird für die Zusammensetzung der Duplexschicht entscheidend sein, da ihre äußere Cu(II) Hydroxid- Komponente durch Auflösung und Ausfällung und ihre innere Cu(II) Oxid-Komponente durch Ionenmigration durch die Bulkschicht gemäß dem Hochfeld Mechanismus gebildet wird. So wird die äußere Cu(OH)₂ Schicht umso dicker sein, je schneller die Auflösung des jeweiligen Cu₂O stattfindet. Dies bedeutet gleichzeitig, dass der Bildungsmechanismus für die Duplexschicht von der Stabilität des jeweiligen Cu(I) Oxides, das vor Beginn der Cu(II) Oxidation die Oberfläche bedeckt, abhängt. Je stabiler also das Cu₂O desto langsamer ist seine Auflösung und desto weniger Cu²⁺ Kationen werden für die Reaktion mit OH⁻ Anionen der Lösung gebildet. Also wird für stabilere Cu₂O Schichten der amorphe Hydroxid- Anteil der Duplexschicht dünner sein. Da auf Cu(111) ein Cu₂O(111) aufwächst, wie in Kapitel 4.1.2.3 und in [18] gezeigt wurde, und auf Cu(001) ein Cu₂O(001) entsteht (siehe Kapitel 4.3.2.3 und [18]), scheint es sinnvoll, dass auf Cu(001) eine dickere amorphe Cu(OH)₂ Schicht mit einem höheren Hydroxidanteil entsteht und auf Cu₂O(111) eher eine kristalline Schicht mit mehr CuO Anteil. Diese Annahme soll durch eine Strukturbetrachtung der Cu(I) Oxide erklärt werden. Cu₂O(111) liegt vor der Oxidation zu Cu(II) auf Cu(111) vor und besteht aus sandwichartigen O²⁻-Cu⁺-O²⁻ Monolagen. In den Cu⁺ Lagen dieser Monoschichten herrscht eine atomare Dichte von $1,27 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, oberhalb und unterhalb der Cu⁺ Lagen sind O²⁻ Lagen mit einer atomaren Dichte von jeweils $0,32 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ angeordnet. Die Dicke dieser Monolagen in [111] Richtung beträgt 0,123 nm, die Sandwich Schichten sind also sehr dünn und die O²⁻ Spezies liegen beinahe auf gleicher Höhe in der Schicht wie die Cu⁺ Spezies (siehe Abbildung 4-44a). Einzelne Monolagen von Cu₂O(111) sind somit elektrisch neutral und in sich stabil. Cu₂O(001) liegt vor der Oxidation zu Cu(II) auf der Cu(001) Fläche vor. Die Cu₂O Struktur ist in [001] Richtung anders geschichtet als in [111] Richtung. Die Cu₂O(001) Monolagen bestehen aus alternierenden Cu⁺ und O²⁻ Lagen, sie sind 0,107 nm dick. Die Dichte der Cu⁺ Lagen in Cu₂O(001) beträgt $1,09 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, die der O²⁻ Lagen $0,59 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Cu₂O(001) Monolagen sind sehr viel weniger stabil, da sie aus polaren Lagen bestehen, die alle die gleichen Abstände von 0,107 nm voneinander haben (siehe Abbildung 4-44b). Die verschiedenen Schichtstrukturen für Cu₂O(111) und Cu₂O(001) sind in Abbildung 4-35 im Vergleich dargestellt.

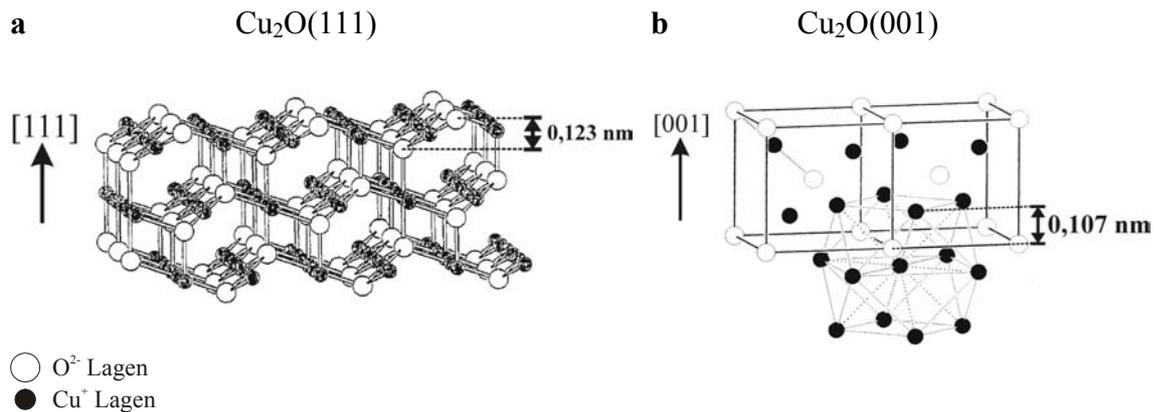


Abbildung 4-44

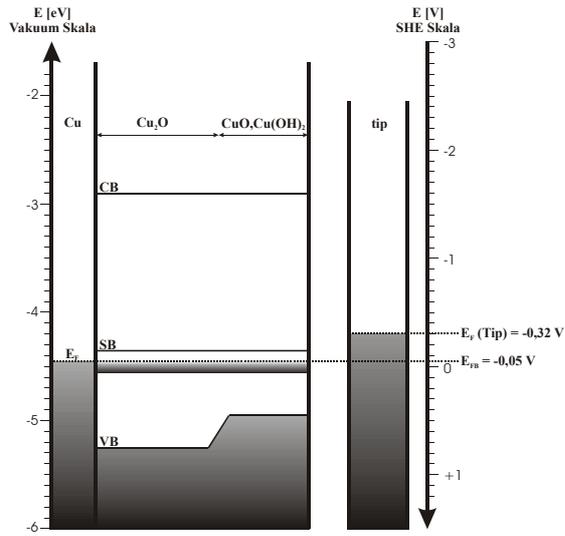
Modelle zur unterschiedlichen Schichtung in (a) $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ nach [21] und (b) $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ nach [63]. Die Höhen der einzelnen Monolagen sind ebenfalls eingezeichnet.

Es ist anzunehmen, dass $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ einer rascheren Auflösung unterliegt als $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, da seine polaren Schichten sehr viel instabiler sind als die nach außen neutralen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Monolagen. Durch die raschere Auflösung des $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ wird der Auflösungs-Ausfällungs Mechanismus begünstigt, und es können voluminösere, amorphe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Schichten entstehen. Bei $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ ist die Auflösung durch höhere Stabilität der Monolagen gehemmt, und die $\text{Cu}(\text{II})$ Oxidbildung erfolgt bevorzugt durch Ionenmigration durch das Innere der Schicht gemäß dem Hochfeld Mechanismus.

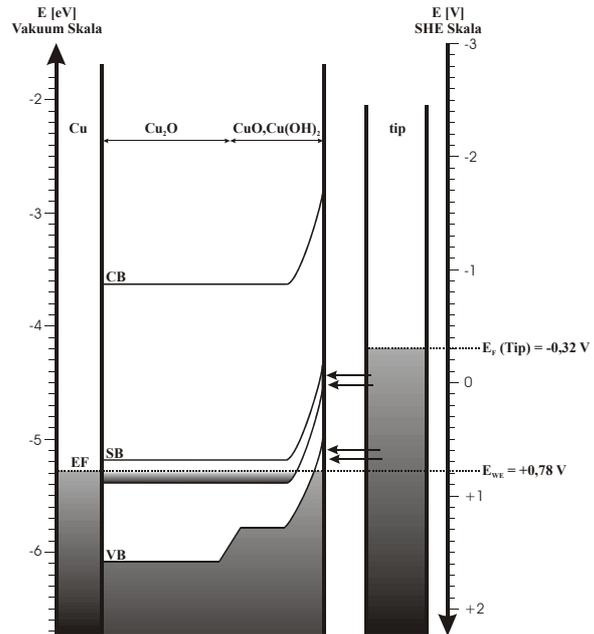
Die elektronischen Eigenschaften der Passivschichten müssen beim STM Tunnelprozess berücksichtigt werden, dazu wird ein Bandstrukturmodell für das System entworfen. Nach photoelektrochemischen Studien [111] beträgt die Höhe der indirekten und der direkten Bandlücke 2,35 eV, bzw. 3,0 eV. Die $\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Oberfläche des Duplexfilms setzt die Bandlücke um etwa 0,3 eV herab. Die Potentialabhängigkeit des Photostromes ergibt ein Flachbandpotential von $E_{\text{FB}} = -0,28 \text{ V/SHE}$ für den Cu_2O Film und von $E_{\text{FB}} = -0,05 \text{ V/SHE}$ für die Duplexschicht in 0,1 M KOH [111]. Nach UV Photoelektronen-Spektroskopie Untersuchungen [56] liegt das Fermi Niveau für Cu_2O 0,8 eV, und für die Duplexschicht 0,5 eV über dem Valenzband, was auf p-Halbleitung dieser Oxidfilme hinweist. Leitfähigkeitsmessungen an gut geordneten, kristallinen Cu_2O Schichten lassen auf die Anwesenheit eines Subbandes in der Bandlücke, in der Nähe des Fermi Niveaus schließen [112, 113]. Diese Vermutung wurde durch elektrochemische Charge-Transfer Messungen im Dunkeln bestätigt [57]. Nach den STM Beobachtungen zu schließen wird dieses Subband unter anderem durch Oberflächenzustände gebildet, die durch den Hydroxidanteil in den Schichten erzeugt

werden. Die Abbildung 4-45a-c zeigen Bandmodelle für anodisches Kupferoxid bezogen auf Vakuum- und SHE- Skala, die nach den o.g. Werten konstruiert wurden. Die Position der Vakuum Skala zur elektrochemischen Skala wurde dabei, nach früher ermittelten Werten von 4,3 eV [114], 4,7 eV [115, 116] und 4,5 eV [117], zu 4,5 eV gesetzt. Die Energiediagramme geben die Situation am Flachbandpotential (Abbildung 4-45a) und bei einem Probenpotential von $E = +0,78$ V wieder, bei dem die Oberfläche von der Duplexschicht bedeckt wäre (Abbildung 4-45b,c). In Abbildung 4-45a und b beträgt das Potential der STM Spitze $E = -0,32$ V, während es in Abbildung 4-45c auf $E = -0,04$ V erhöht wird. In dem oben beschriebenen STM Versuch, kann durch diese Erhöhung des Spitzenpotentials, also einer Erniedrigung der Vorspannung zwischen Probe und Spitze ($E_{\text{bias}} = E_{\text{Probe}} - E_{\text{tip}}$), ein Durchtunneln der amorphen Hydroxidschicht bewirkt werden, wobei es gelingt, anschließend den kristallinen Anteil der $\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Schicht sichtbar zu machen. Im Allgemeinen wird das Tunneln über die Kupferoxidschicht in erheblichem Maße durch die Anwesenheit des Subbandes in der Bandlücke ermöglicht, über die sonst eigentlich keine adiabatischen Elektronenübergänge stattfinden könnten.

a



b



c

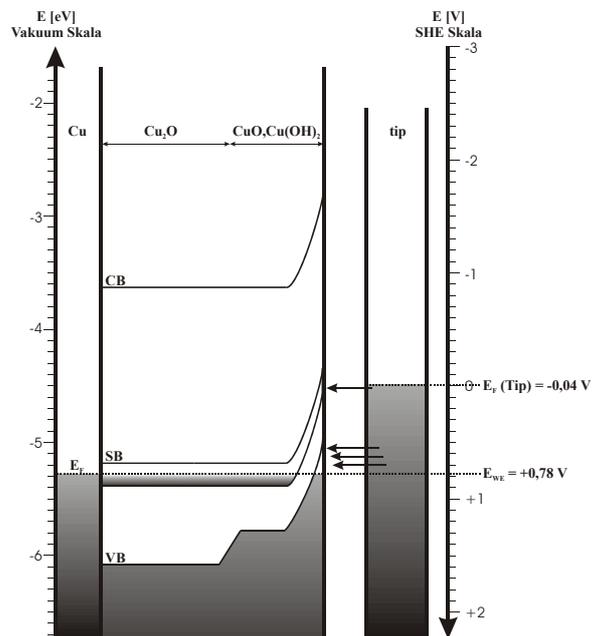


Abbildung 4-45

Bandstrukturmodell von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ auf Cu beim Tunnelprozess; (a) $E_{\text{WE}} = E_{\text{FB}} = -0,05 \text{ V}$, $E_{\text{tip}} = -0,32 \text{ V}$; (b) $E_{\text{WE}} = +0,78 \text{ V}$, $E_{\text{tip}} = -0,32 \text{ V}$, $E_{\text{bias}} = +1,11 \text{ V}$; (c) $E_{\text{WE}} = +0,78 \text{ V}$, $E_{\text{tip}} = -0,04 \text{ V}$, $E_{\text{bias}} = +0,82 \text{ V}$.

Die äußere körnige Struktur wird solange beobachtet, wie ihre spezifischen elektronischen Zustände sich im Energiebereich zwischen den Fermi Niveaus von

Spitze und Oberfläche befinden. Es muss dabei auch betont werden, dass die körnige Struktur bei leicht unterschiedlichen Vorspannungen in verschiedenen Experimenten beobachtet werden konnte (siehe Tabelle 4-1), was auf eine Abhängigkeit der Bildgebung von der jeweiligen STM Spitze hindeutet. Wenn bei einer bestimmten Spitze, der Bias durch Erhöhung der Spitzenspannung erniedrigt wird, werden die spezifischen elektronischen Oberflächenzustände des Hydroxides aus dem Energiebereich des Tunnelprozesses ausgeschlossen und das Tunneln wird beschränkt auf die Zustände, die bildgebend für die kristalline CuO Struktur sind. Als Konsequenz darauf nimmt der Abstand zwischen Spitze und Probe ab und die Spitze kann mechanisch mit der äußersten, nicht mehr in den Tunnelprozess involvierten körnigen Schicht in Kontakt treten. Diese Wechselwirkung kann zu einer lokalen Entfernung der äußersten amorphen Schicht führen, während nach und nach die unterliegende kristalline Schicht in Erscheinung tritt. Diese Vermutung wird durch die Anwesenheit der restlichen Körner gestützt, die auch noch auf der Oberfläche detektiert werden, wenn schon der kristalline Schichtanteil beobachtet wird (siehe Abbildung 4-42d, e).

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass alle Cu(I) Oxidschichten hydroxiliert vorliegen. Die Cu(II) Duplexschichten haben, wie bereits erläutert, einen noch höheren Hydroxid Anteil. Selbst bis zu 8 nm dicke Oxid / Hydroxidschichten können mit dem STM abgebildet werden (siehe Tabelle 4-1, S. 106 und Abbildung 4-45b und c). Der amorphe Schichtanteil wird in dem Versuch aus Abbildung 4-42 (S. 110) detektiert, wenn ein negativeres Potential an der STM Spitze anliegt (siehe Abbildung 4-45b), die Elektronenübergänge finden dann wohl bevorzugt in leere Zustände des Subbandes und nur zum Teil in leere Zustände des Valenzbandes statt. Genaue Aussagen zur Verteilung der Übergänge können nicht getroffen werden, da über die Breite und genaue Lage des Subbandes keine Angaben gemacht werden können. Für eine qualitative Betrachtung kann das Halbleitermodell jedoch trotzdem einige Aussagen liefern. Im STM Versuch wird der kristalline Anteil der Schicht erkennbar, wenn das Spitzenpotential erniedrigt wird, was in Abbildung 4-45c dargestellt ist. Der Tunnelvorgang läuft dann vorwiegend durch Elektronenübergänge in leere Zustände des Valenzbandes. Dieser geringe Unterschied in der Verteilung der leeren Zustände, in die Elektronenübergänge stattfinden können, könnte eine mögliche Ursache für die Detektierung verschiedener Oberflächenmorphologien (amorph oder kristallin) sein. Es kann jedoch mit Hilfe des Halbleiter-Bandmodells keine genaue Aussage über die Vorgänge beim Tunneln über die Duplexschicht getroffen werden, da

die energetischen Unterschiede nicht sehr groß sind, und da sich im Modell keine erheblichen Unterschiede für die Tunnelbedingungen durch die Potentialerniedrigung an der Spitze ergeben. Sicher ist jedoch, dass Hydroxide meist Oberflächenzustände in der Bandlücke erzeugen, in die getunnelt werden kann. Dabei wird im STM die Topography dieser Schicht detektiert, die die Oberflächenzustände erzeugt. Ist sie amorph und besonders dick, wie auf Cu(001) so wird dies im STM Bild deutlich. Bei der Verringerung des Abstandes zwischen STM Spitze und Probe durch eine Erniedrigung des Bias und eine Erhöhung des Tunnelstromes können die jeweiligen Oberflächenzustände, die das Bild erzeugt haben, aus dem Bereich ausgeschlossen werden, über den der Tunnelprozess stattfindet. Die Spitze nähert sich dabei der Probe und macht den unter dem Hydroxid liegenden kristallinen Teil der Schicht sichtbar. Dabei können zusätzlich mechanische Wechselwirkungen zur lokalen Beseitigung der amorphen Cu(OH)₂ Schicht führen.

4.3.4 Bilanz des Kapitels 4.3

Auf Cu(001) wird im Unterpotentialbereich der Oxidation ($-0,81 \text{ V} < E < -0,21 \text{ V}$) eine geordnete OH Adsorbatschicht gebildet, deren Struktur eine Precursor- Funktion für die Bildung der anodischen Cu₂O(001) Passivschicht bei höherem Potential hat. Das Adsorbat, gebildet bei $E = -0,81 \text{ V}$, besteht aus OH- stabilisierten Dubletts von herausgehobenen Atomen, orientiert entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtungen, deren Ausbildung sowohl Umorientierung der Stufenkanten entlang diesen Richtungen, als auch Organisation dieser Dubletts in Zick-Zack Reihen mit einer Hauptorientierung entlang $\langle 110 \rangle$ hervorruft. Eine weitreichende Ordnung der Zick-Zack Reihen ist teilweise gegeben durch senkrecht aufeinander stehende Domänen epitaktischer Cu(001)-c(2x6)OH Strukturen. Ein weitreichender Transport von durch die Rekonstruktion aktivierten und destabilisierten Cu Atomen bewirkt die Akkumulation von ad-Inseln in Stufenkantennähe. Die Diffusion dieser ad- Atome dauert bis zu ihrer Stabilisierung durch Bindung zu OH Gruppen und Akkumulierung zu ad-Inseln an. Derselbe Prozess führt vermutlich auch zur Ausbildung der zahlreichen Leerstelleninseln auf der Cu(001) Oberfläche. Eine Überstruktur mit höherer Symmetrie, die partiell auf der Oberfläche in geordneten Domänen vorliegt, bildet sich bei $E = -0,31 \text{ V}$ und $E = -0,21 \text{ V}$. Sie zeigt eine Cu(001)-(3x3)OH Periodizität bezüglich des darunter liegenden Substrates. Diese symmetrisch höhere Überstruktur bildet sich aufgrund der größeren Triebkraft bei positiveren Potentialen für die Rekonstruktion, die dabei in den zwei äquivalenten

Richtungen des Substrates ablaufen kann. Das vorgeschlagene Modell für die OH induzierte Rekonstruktion von Cu(001) wird einerseits durch verschiedene Beispiele von O- induzierten Rekonstruktionen auf Kupfer gestützt, die aus der Literatur bekannt sind [118, 106-109]. Die strukturellen Ähnlichkeiten des Cu-Teilgitters in Cu₂O(001), das Zick-Zack Reihen entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung des Metallsubstrates zeigt, mit der rekonstruierten Cu(001) Fläche, die Zick-Zack Reihen aus OH stabilisierten Cu-Dubletts bildet, stützen die oben beschriebene Modellvorstellung. So wird die OH Überstruktur als struktureller Precursor für das Wachstum des Cu(I) Oxides interpretiert.

Die Cu(I) Oxidschicht wächst epitaktisch auf das Cu(001) Substrat auf, ihr beobachteter Gitterparameter ist mit dem des Cu-Teilgitters identisch. Die Passivschicht wächst entlang der [001] Richtung, was mit vorangegangenen Ergebnissen aus AFM Untersuchungen übereinstimmt [18]. Eine Drehung der dicht gepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung um 45° bezüglich der dicht gepackten Richtung des Cu(001) Substratgitters ergibt eine epitaktische Beziehung von Cu₂O(001) $[1\bar{1}0]R45^\circ T3^\circ \parallel$ Cu(001) [100], was ebenfalls mit den vorangegangenen AFM Untersuchungen konform geht [18]. Die Drehung wird durch die Bildung der Adsorbatschicht initiiert, die aus auf der obersten Cu Lage positionierten Cu Dubletts besteht, die durch verbrückende OH Gruppen stabilisiert sind. Die Orientierung der Dubletts entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtungen des Metalls zeigt ihre 45° Drehung bezüglich der dichten $\langle 110 \rangle$ Richtung des Metalls an.

Die Cu(I) Oxidschicht zeigt eine facettierte Oberfläche aufgrund einer Verkippung der (001) orientierten Oxidterrassen bezüglich dem Cu(001) Gitter. Eine perfekte Anpassung der beiden Gitter wird bei einer Koinzidenzlänge von 3,32 nm mit einer Verkippung von 3° des Oxidgitters und einer Kontraktion von 2,1 % der Metallterrassen erreicht. Diese Verkippung führt zur Herabsetzung der epitaxialen Spannungen in der Metall / Oxid Grenzfläche. Die Cu(I) Oxidterrassen haben auf der gesamten Cu₂O(001) Oberfläche die gleiche chemische Zusammensetzung, denn es werden ausschließlich Stufenhöhen in der Größenordnung einer Monolage beobachtet. Die Cu(I) Oxidoberfläche ist vermutlich in (1x1) Epitaxie von adsorbiertem Hydroxid bedeckt, da der Parameter des Cu-Teilgitters mit dem STM gemessen wird. Durch die Adsorption von negativ geladenem OH⁻ aus dem Elektrolyten kann sich die polare Oberfläche stabilisieren. Dickere, 3-dimensionale Oxidschichten erzeugen facettierte Oberflächen

nach ihrer Reduktion, da die Oberflächenmobilität der Cu Atome nicht ausreicht, um die strukturellen Modifikationen durch die Ausbildung eines mehrere Monolagen dicken Oxidfilms auszuheilen.

Auf Cu(001) werden amorphe oder kristalline $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Schichten beobachtet, was mit der Stabilität des vorher gebildeten $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ und dem Oxidbildungsmechanismus zusammenhängen muss. Die Topographie der Schichten hängt, bei den hier geführten Untersuchungen, nicht mit dem entsprechenden Oxidbildungspotential zusammen, jedoch mit der Dicke des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Films. Für die gezeigten STM Experimente wurde stets der Potentialbereich gewählt, der im Passivbereich hinter dem Peak A_{II} liegt. Legt man Potentiale an, die im Bereich dieses großen Peaks liegen, bilden sich sichtbare Duplexschichten. Die aktive Auflösung und Bildung von Cu^{2+} ist im Bereich des Peaks A_{II} am stärksten. Die amorphen Hydroxidfilme, die elektrolytseitig, ganz außen in der Schicht gefunden werden, können mit der STM Spitze durchdrungen werden, wenn man den Abstand zwischen Probe und Spitze verringert. Die Annahme, dass die Cu(II) Hydroxidschichten durch einen Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus gebildet werden wird durch die STM Beobachtungen gestützt. Die Beobachtung des körnigen Hydroxidfilms muss eng mit der energetischen Verteilung von Oberflächenzuständen zusammenhängen, die in der Bandlücke zwischen den beiden Fermi Niveaus von Spitze und Probe liegen. Auf Cu(001) ist die Anzahl solcher durch Hydroxid erzeugter Oberflächenzustände ausreichend groß, so dass ein Tunneln über diese Zustände eine Beobachtung der körnigen Struktur möglich macht. Eine Erniedrigung der Vorspannung und eine Erhöhung des Tunnelstroms führt zum Ausschluss der Oberflächenzustände aus dem Energiebereich, in dem der Tunnelprozess stattfindet, so dass das kristalline Cu(II) Oxid, das unter der amorphen Schicht angeordnet ist, sichtbar wird. Die kristalline Duplexschicht auf Cu(001) ist (001) orientiert, was vermutlich durch ihre Stabilisierung durch Hydroxylierung verursacht wird. Diese Orientierung kann durch Untersuchung der Gitterparameter bestimmt werden, wenn atomare Auflösung des kristallinen CuO-Schichtanteils erzielt wird. Die Adsorption von zusätzlicher Ladung kann auf der CuO(001) Fläche stattfinden, da die CuO Kristallstruktur durch die Anwesenheit einer polaren begrenzenden Fläche erheblich destabilisiert wird. Diese Stabilisierung findet auch auf CuO(001) statt, das sich auf Cu(111) bildet, die CuO Orientierung ist also nicht abhängig vom jeweiligen Metallsubstrat.

4.4 Cu(011)

4.4.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH

Abbildung 4-46 zeigt die potentiodynamische Strom-Spannungs Kurve von Cu(011) in 0,1 M NaOH, aufgenommen in der elektrochemischen STM Zelle mit klassischer Bezugs- und Gegenelektrodenanordnung (siehe Beschreibung auf S. 36). Durch die andere Zellgeometrie kommt es zu einer leichten Veränderung der Oxidations- und Reduktionspeaks, eine Potentialverschiebung wird jedoch nicht beobachtet. Das Potential wurde zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung verändert. Die Peaks A_I und A_{II} in anodischer Richtung zeigen die Oxidation von Cu^0 zu Cu^+ und von Cu^+ zu Cu^{2+} . Die kathodischen Peaks C_I und C_{II} stehen mit der Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ und der von Cu^+ zu Cu^0 in Verbindung.

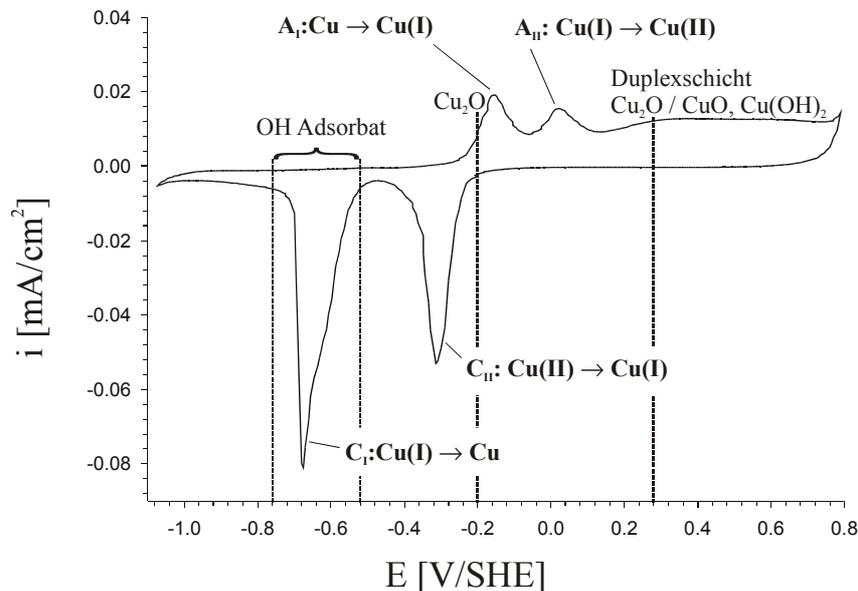


Abbildung 4-46

Potentiodynamische Strom- Spannungskurve von Cu(011) in 0,1 M NaOH, Potentialvorschub: 20 mV/s. Die Reaktionen, die den charakteristischen Peaks entsprechen, sind ebenfalls angegeben.

Die detaillierten STM Untersuchungen zu Adsorptionsphänomenen und zur Bildung von anodischem Oxid wurden in verschiedenen Potentialbereichen durchgeführt, die in der Strom- Spannungskurve in Abbildung 4-46 durch die gestrichelten Linien markiert

sind. Die metallische Oberfläche wird routinemäßig bei $E \leq -1,0$ V auf ihre Morphologie hin überprüft, um sicherzustellen, dass große Terrassen mit monoatomaren Stufen und nicht zu viele Defekte auf der Oberfläche vorliegen. Der Unterpotentialbereich der Oxidation wird bei $-0,79$ V $< E \leq -0,51$ V untersucht und das Wachstum des anodischen Cu(I) Oxidfilms bei $E = -0,2$ V verfolgt. Messungen zur Strukturuntersuchung der Duplexschicht wurden bei $E = +0,27$ V durchgeführt.

4.4.2 In situ STM Untersuchung zur anodischen Oxidation in 0,1 M NaOH

4.4.2.1 Metallische Cu(011) Fläche

Wie für die anderen Orientierungen wird auch auf Cu(011) die Terrassentopographie der metallischen Oberfläche vor den Versuchen bei $E \leq -1,0$ V systematisch überprüft. Für die Cu(011) Oberfläche ergeben sich dabei einige Schwierigkeiten bei der Abbildung, da auf der (011) Fläche aufgrund ihrer offenen Struktur die Oberflächendiffusion am höchsten ist. Aus Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik von Kristallisationsvorgängen bei der Elektrokristallisation von Kupfer nach [119] können Aussagen über die Oberflächendiffusion von ad-Atomen auf Cu Oberflächen mit den Orientierungen (110), (100) und (111) getroffen werden. Aus potentiostatischen Einschaltmessungen ergeben sich Werte für die Austauschstromdichten i_0 der drei Kristallflächen, aus denen ad-Atom Konzentrationen und Bedeckungsgrade im Gleichgewicht berechnet werden. Die bei der Kristallisation relativ geringe Durchtrittshemmung wird von einer Hemmung der Oberflächendiffusion überlagert, die auf der (110) Fläche am geringsten, auf der (100) Fläche etwas stärker und auf der (111) Fläche erheblich stärker ist. Der Bedeckungsgrad durch ad-Atome ist also auf der am wenigsten dichten Fläche am höchsten, nimmt für die dichtere (100) etwas und für die dichtest gepackte (111) Fläche erheblich ab. Die Stromdichte i_0 von Cu (110) liegt in diesen Versuchen bei 2 bis 2,7 mA/cm², dies entspricht einem Austausch von 6 bis 9 kompletten Cu Monolagen pro Sekunde [119].

Die STM Bilder der metallischen Oberfläche erscheinen daher insbesondere im Bereich der Stufenkanten, wo die Mobilität der Oberflächenatome am größten ist, recht verschwommen. Abbildung 4-47 zeigt die metallische Oberfläche zweier verschiedener Cu(011) Proben. Die Höhe der Stufenkanten liegt mit $\sim 0,25$ nm im atomaren Bereich und zeigt gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert für den Netzebenenabstand in [011] Richtung von 0,256 nm.

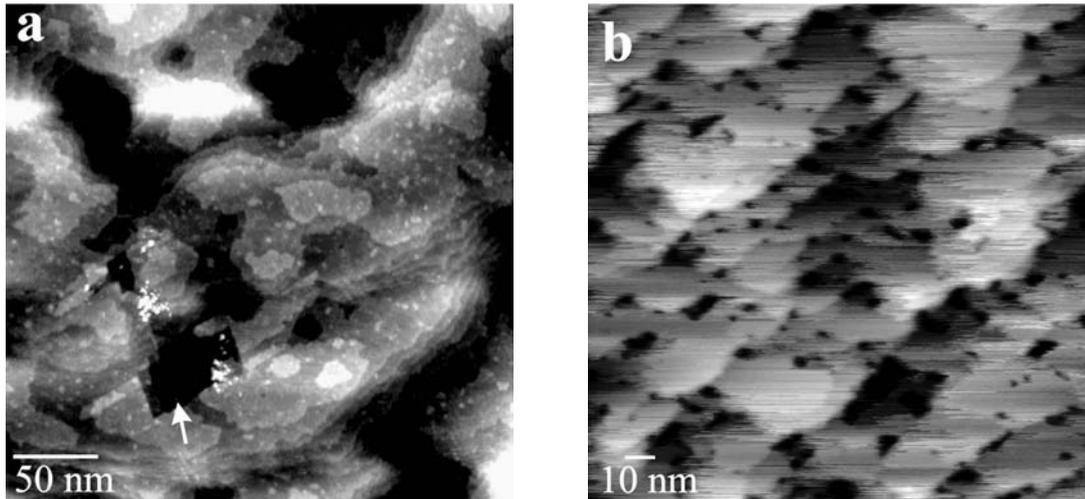


Abbildung 4-47

Topographische in situ STM Bilder der metallischen Cu(011) Oberfläche bei $E = -1,0$ V nach kathodischer Reduktion des natürlichen Oxides; (a) scan size = 300 nm, z range = 3 nm, $I_t = -2$ nA, $E_{tip} = -0,41$ V; (b) scan size = 168 nm, z range = 3,5 nm, $I_t = 3,3$ nA, $E_{tip} = -0,29$ V.

Als typische Formen für Inseln und Leerstelleninseln werden auf der (011) Oberfläche Rechtecke erwartet, deren Stufenkanten senkrecht zur [001] und zur $[\bar{1}10]$ Richtung orientiert sind. Dabei liegen an den verschiedenen Stufentypen verschiedene Mikrofacetten vor, die unterschiedlich stabil sind. Stufen senkrecht zur $\langle 110 \rangle$ Zonenachse zeigen eine um 45° gedrehte $\{100\}$ Mikrofacette, Stufen senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ Zonenachse zeigen eine $\{111\}$ Mikrofacette. Die (111) Stufen sind dabei viel stabiler, weil die Zahl der Bindungspartner bei der Stufenbildung erhalten bleibt. In den in Abbildung 4-47 gezeigten Beispielen sind diese Rechteckformen nicht sehr deutlich ausgeprägt, dies ist wohl auf Schwierigkeiten bei der Präparation zurückzuführen. Die größeren Defekte, die im STM Bild der Abbildung 4-47a zu sehen sind, haben dennoch rechteckigen Charakter (siehe z.B. Pfeil in Abbildung 4-47).

4.4.2.2 Unterpotential Oxidation und Rekonstruktion

Erhöht man das Potential auf Werte, die im Unterpotentialbereich der Oxidbildung liegen, so finden deutliche Veränderungen auf der (011) Oberfläche statt, was in Abbildung 4-48 gezeigt ist. Es bilden sich aufgrund der Adsorption von Hydroxid, die sich durch einen Ladungsaustausch im Unterpotentialbereich der Oxidbildung beim Variieren des Elektrodenpotentials von $E = -1,0$ V bis $E = -0,7$ V bemerkbar macht, dunkle Bereiche auf der (011) Oberfläche aus. Die stark verschwommene Erscheinung

der Stufenkanten des Metalls nimmt bei Erhöhung des Potentials ab, und ihre Begrenzung wird deutlicher erkennbar. Abbildung 4-48a zeigt ein in situ STM Bild der sich mit diesen Adsorptions-Desorption-Zyklen verändernden Cu(011) Oberfläche. Das Verhalten des Stromes bei Potentialveränderung ist aus Abbildung 4-48b zu entnehmen. Die Pfeile im STM Bild zeigen die Bereiche an, an denen die Stufenkanten des Metalls durch Oberflächendiffusion verschwimmen.

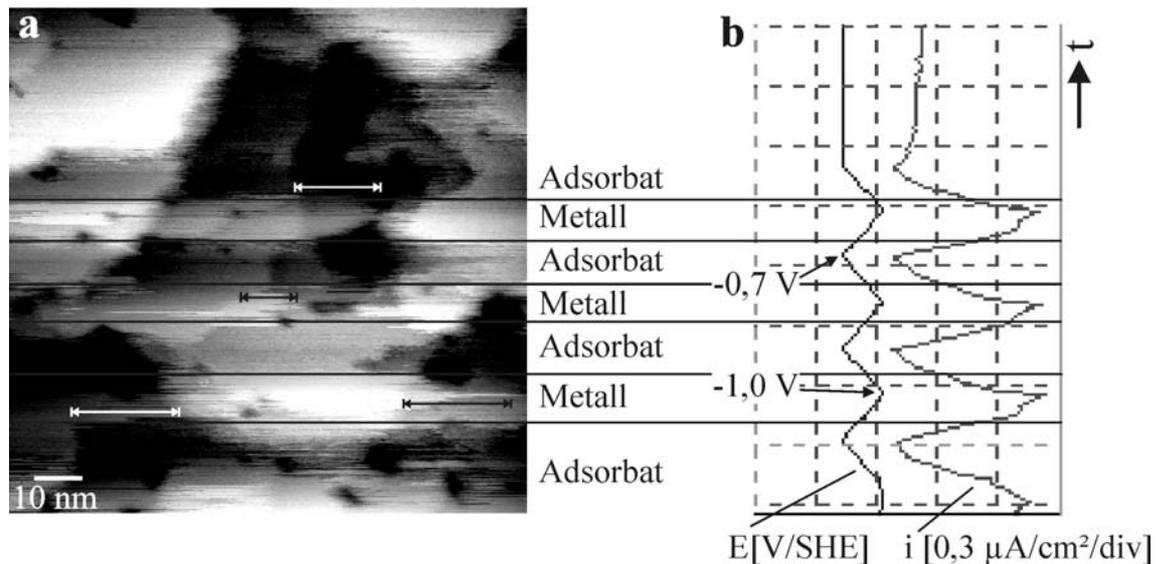


Abbildung 4-48

(a) Topographisches in situ STM Bild der Cu(011) Oberfläche bei $E = -1,0 \text{ V}$ (metallisch) und $E = -0,7 \text{ V}$ (adsorbatbedeckt); scan size = 108 nm, z range = 3 nm, $I_t = 3 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,29 \text{ V}$. Die waagerechten Marker zeigen die Ausschmierung der Terrassenkanten ohne Adsorbat an. (b) Potential- und Stromverlauf mit der Zeit für die Ad- und Desorptionsvorgänge auf der Cu(011) Oberfläche, die in (a) gezeigt ist, in 0,1 M NaOH; Potentialvorschub: 20 mV/s.

Nach Adsorption von OH auf der Oberfläche erscheinen die Stufenkanten weniger verschwommen als bei negativerem Potential, wo die reine Metalloberfläche beobachtet wird, da die Oberflächendiffusion der Cu Atome durch die adsorbierte Spezies unterbunden wird (siehe Bereiche in Abbildung 4-48a, auf denen die Oberfläche adsorbatbedeckt ist). Dieser Effekt ist auch in Abbildung 4-48 deutlich zu erkennen, die Terrassenkanten schmelzen nach OH Desorption aus und erscheinen nach Adsorption besser definiert. Die Ladung für Adsorption und Desorption von OH auf der Cu(011) Oberfläche beträgt $(87 \pm 10) \mu\text{C}/\text{cm}^2$, das entspricht, bezogen auf die Ladung einer Lage Cu(011), die eine atomare Dichte von $1,082 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufweist, etwa 0,5 Monolagen, also einem Bedeckungsgrad von $0,544 \cdot 10^{15} \text{ OH}\cdot\text{cm}^{-2}$, wenn man einen Einelektronenprozess für die Adsorption voraussetzt.

Neben dieser Fixierung der Cu Atome auf der Oberfläche bildet sich auch eine Überstruktur auf Cu(011) aus, die in Abbildung 4-49 und Abbildung 4-50 gezeigt ist. Die Abbildung 4-49 zeigt die Veränderung der (011) Oberfläche bei einem Potentialsprung auf $E = -0,51$ V. Die Terrassen erscheinen nach dem Potentialsprung, der durch den horizontalen Pfeil in Abbildung 4-49 gekennzeichnet ist, etwas dunkler im STM Bild, was wieder auf einen elektronischen Effekt durch das Tunneln über O-Spezies zurückgeführt werden kann, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde.

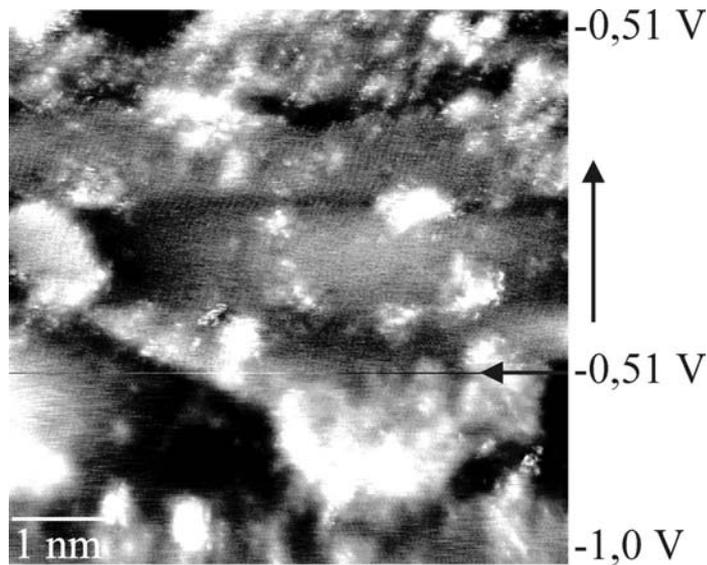


Abbildung 4-49

Topographisches in situ STM Bild der Cu(011) Oberfläche bei $E = -1,0$ V (metallisch) und $E = -0,51$ V (adsorbatbedeckt); scan size = 40 nm, z range = 0,6 nm, $I_t = 1$ nA, $E_{tip} = -0,41$ V.

Des weiteren bildet sich eine über weite Bereiche der Oberfläche geordnete Adsorbatstruktur aus, ihre genaue Struktur ist in Abbildung 4-50 gezeigt. Die Überstruktur zeigt Adsorbat-Reihen in $[0\bar{1}1]$ Richtung senkrecht zur $[100]$ Richtung des Substrates. Der Abstand dieser Reihen voneinander in $[0\bar{1}1]$ Richtung beträgt $(0,49 \pm 0,02)$ nm, der Abstand einzelner Spezies innerhalb der Reihen entlang $[100]$ wird zu $(0,36 \pm 0,02)$ nm vermessen. Die Terrassenhöhe der mit Adsorbat bedeckten Oberfläche beträgt $\sim 0,2$ nm. Die STM Bilder sind von einer recht großen Drift geprägt, die Reihenstrukturen sind jedoch trotzdem gut erkennbar.

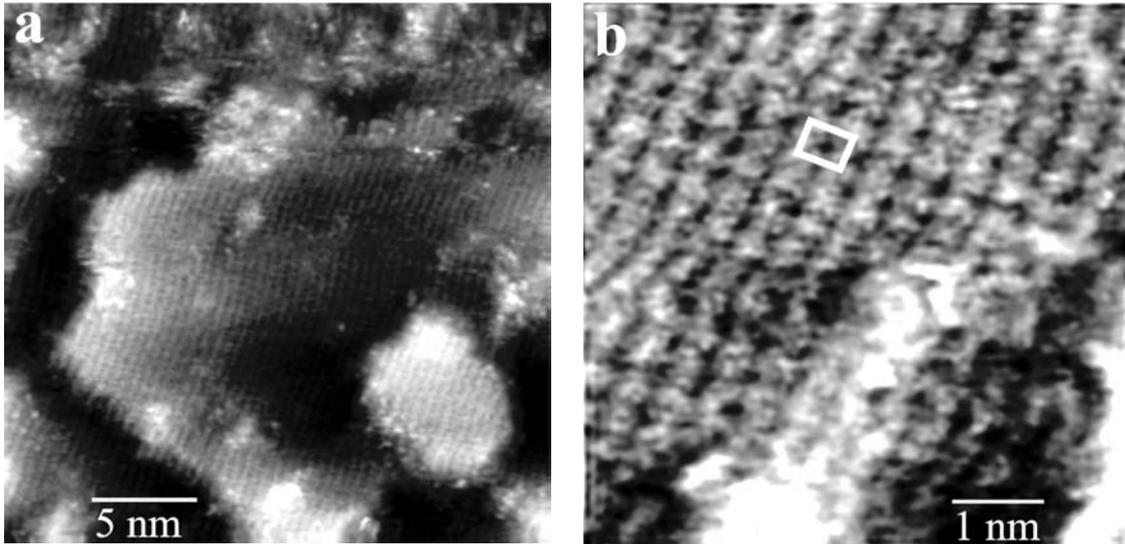
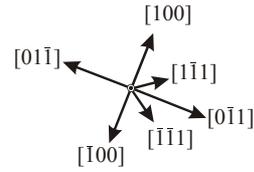


Abbildung 4-50

Topographische in situ STM Bilder der mit OH-Adsorbat bedeckten Cu(011) Oberfläche bei $E = -0,51 \text{ V}$; (a) scan size = 26 nm, z range = 0,4 nm, $I_t = 2 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,41 \text{ V}$; (b) Überstruktur mit eingezeichneter (2x1) Einheitszelle, scan size = 6 nm, z range = 0,2 nm, $I_t = 2 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,421 \text{ V}$

Interpretationsansätze dieser Adsorbat Überstruktur werden in der Diskussion zu diesem Kapitel vorgestellt.

4.4.2.3 Cu(I) Oxidbildung bei höherem Potential

Erhöht man das Elektrodenpotential durch einen Potentialsprung von $E = -1,0 \text{ V}$ auf $E = -0,2 \text{ V}$, so findet ein rasches Oxidwachstum statt, wobei nach weniger als 30 s facettenartig wachsende Cu(I) Oxidkristalle beobachtet werden. Die oxidierte, von einer facettierten Oberfläche abgeschlossene, kristalline Cu(I) Oxidschicht ist in Abbildung 4-51 abgebildet. Abbildung 4-51a zeigt einen größeren Ausschnitt der Oberfläche und die Abbildung 4-51b eine Vergrößerung der Oxidterrassen. Diese sind nicht so gleichmäßig in eine bestimmte Vorzugsrichtung angeordnet wie die Cu(I) Oxidfacetten auf Cu(111) und Cu(001). Auch zeigen die Stufenkanten teilweise eher eine lineare und gekinkte Struktur, wie aus Abbildung 4-51b deutlich wird.

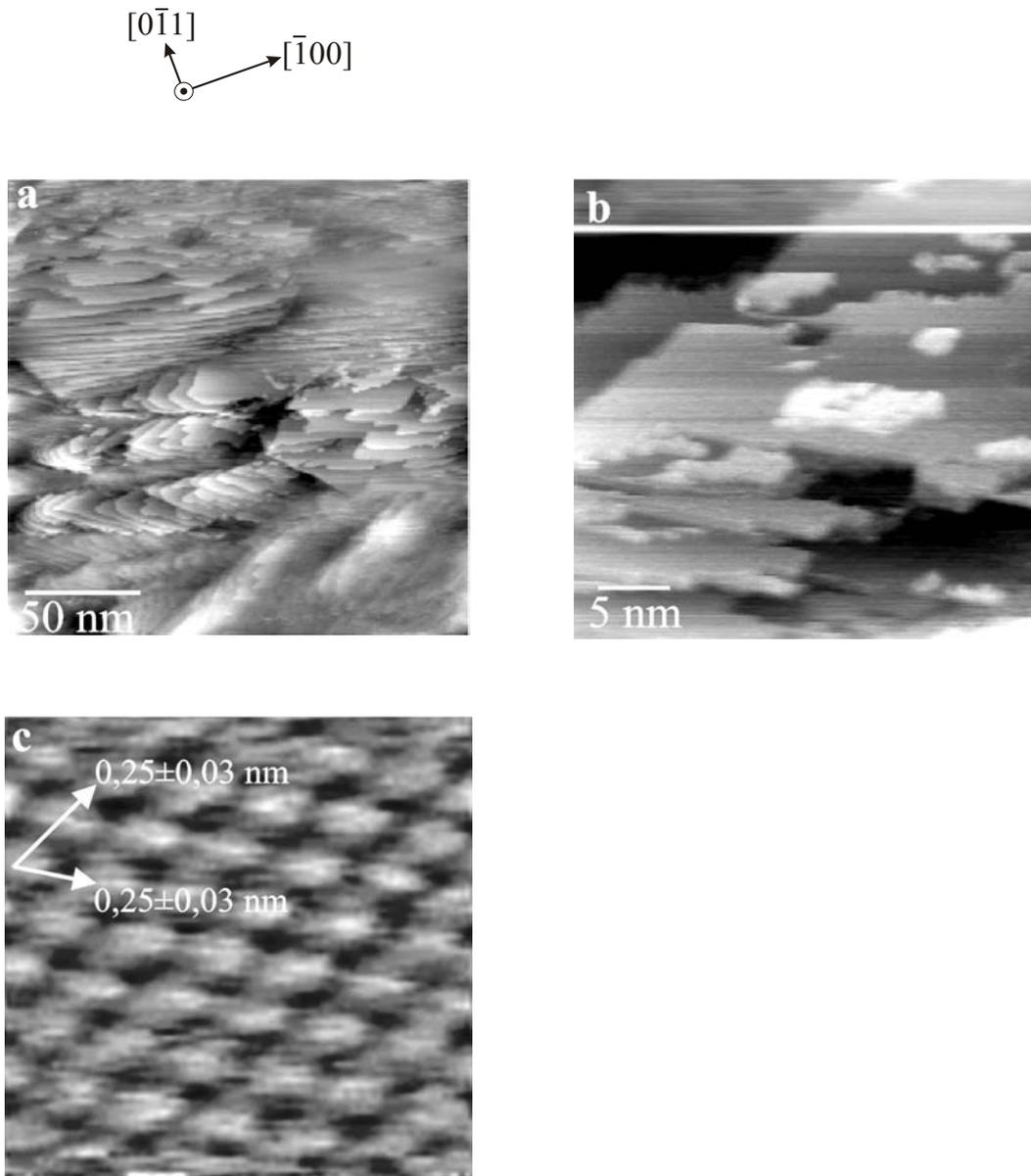


Abbildung 4-51

Topographische in situ STM Bilder der mit kristallinem Oxid bedeckten Cu(011) Oberfläche bei $E = -0,2 \text{ V}$ in $0,1 \text{ M NaOH}$; (a) scan size = 200 nm , $z \text{ range} = 2,5 \text{ nm}$, $I_t = 4 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,15 \text{ V}$; (b) scan size = $32,5 \text{ nm}$, $z \text{ range} = 2,5 \text{ nm}$, $I_t = 4 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,35 \text{ V}$; (c) scan size = $1,5 \text{ nm}$, $z \text{ range} = 0,15 \text{ nm}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,35 \text{ V}$

Die atomare Auflösung, die in Abbildung 4-51c gezeigt ist, lässt eine quasi hexagonale Struktur mit einem Parameter von $(0,25 \pm 0,03) \text{ nm}$ erkennen. Die atomare Struktur des Oxides zeigt einen Winkel von $\sim 60^\circ$ zwischen den beiden Hauptrichtungen. Nimmt man an, dass das Cu(I) Oxid epitaktisch auf die Cu(011) Oberfläche aufwächst, so würde man eine rechteckige Struktur erwarten, wenn davon ausgegangen wird, dass das Cu-Teilgitter im STM Bild erscheint, eine verzerrt hexagonale, wenn das O-Teilgitter abgebildet würde. Die aus den STM Bildern

ermittelten Parameter stimmen nicht mit dem des Sauerstoff Teilgitters überein. Der detektierte Gitterparameter muss also anders erklärbar sein. In den vorangegangenen Untersuchungen der Cu(I) Oxide auf Cu(111) und Cu(001) wurden stets die Gitterparameter der Cu-Teilgitter für die jeweiligen Oxide gemessen. Es wurde angenommen, dass die jeweiligen Cu(I) Oxidoberflächen hydroxiliert im wässrigen Elektrolyten vorliegen und mit dem STM die Periode dieser hydroxilierten Oberfläche gesehen wird. Dabei wird OH⁻ in (1x1) Epitaxie auf der Cu(I) Oxidoberfläche adsorbiert. Geht man davon aus, dass sich auf Cu(011) ebenfalls ein epitaktisches Cu₂O(011) bildet, so würde sich für die hydroxilierte Oxidoberfläche eine verzerrt hexagonale Struktur mit einer adsorbierten Hydroxid-Spezies pro Elementarzelle bilden. Die Hydroxid Spezies wären dabei in quasi zweifach verbrückter Position zwischen jeweils zwei Cu Atomen (weiße Kreise in Abbildung 4-52) und einem Sauerstoff Atom (kleinere graue Kreise) angeordnet. Sie lägen aufgrund ihrer Ladung dabei näher an den Cu Kationen. Zur Erklärung der zu ~0,25 nm bestimmten Periode muss eine Kontraktion der Cu₂O(011) Oberfläche in [100] Richtung angenommen werden, die als Rekonstruktion zur Stabilisierung der Oberfläche durchaus denkbar wäre. Ein Modell für diese Überlegung ist in Abbildung 4-52 zu sehen.

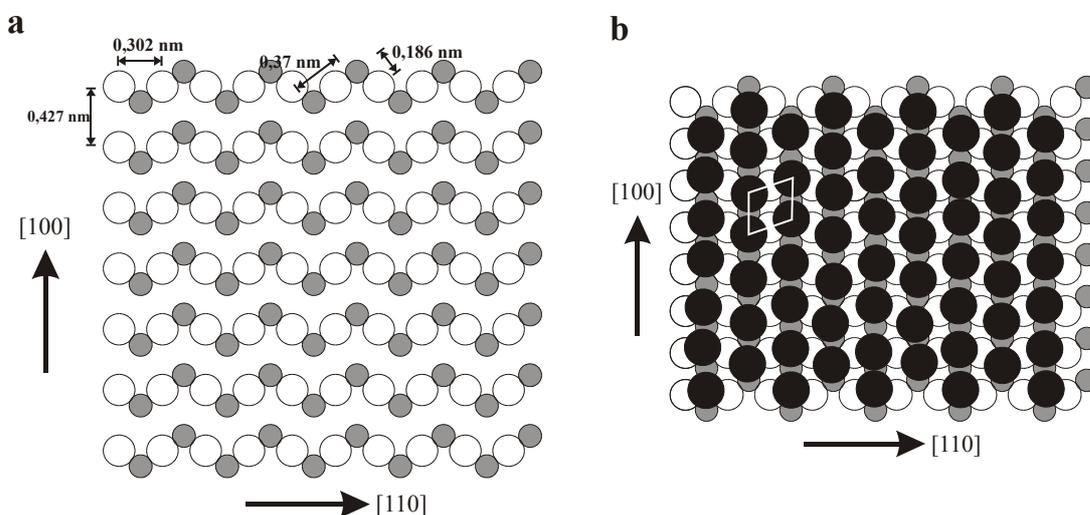


Abbildung 4-52

Modell zur Oberflächenstruktur des Cu₂O(011). Gezeigt ist eine Lage Oxid bestehend aus Cu⁺ (weiße Kreise) und O²⁻ (kleinere, graue Kreise; kleiner dargestellt aus Gründen der Übersichtlichkeit); (a) unrekonstruierte Lage Cu₂O(011), (b) hydroxilierte und rekonstruierte Lage Cu₂O(011), die schwarzen Kreise stellen OH Gruppen dar.

Abbildung 4-52a zeigt die oberste Lage des nicht rekonstruierten Cu₂O(011) Gitters, Abbildung 4-52b die hydroxilierte und durch Kontraktion rekonstruierte Oberfläche. In der Zeichnung sind die grau dargestellten O Spezies aus Gründen der Übersichtlichkeit

kleiner dargestellt als die Cu Spezies. Der Modellvorschlag aus Abbildung 4-52b gibt nicht völlig maßstabsgetreu alle vermessenen Abstände wieder, erklärt jedoch qualitativ die erhaltenen STM Ergebnisse. Die Reduktionsladung dieser Cu₂O Schicht zu metallischem Kupfer ergibt eine Ladungsdichte von 2270 μC/cm², was 18 Monolagen Cu₂O(011) entsprechen würde, wenn man sich auf die Ladung einer Cu₂O(011) Lage bezieht, die eine atomare Dichte von $0,775 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ hat, und einen Einelektronenprozess voraussetzt. Die Ladung einer Lage Cu₂O beträgt dann 124 μC/cm². Eine Monolage Cu₂O(011) besteht aus einer gemischten Lage aus Cu⁺ und O²⁻ Ionen, die in Zick-Zack Reihen angeordnet sind (siehe Abbildung 4-52a) und einer Lage Cu⁺, die in einem Abstand von 0,15 nm Reihen oberhalb oder unterhalb der Fehlreihen der Cu⁺-O²⁻ Zick-Zack Reihen liegt. Diese Cu⁺ Reihen sind in [110] Richtung um 0,15 nm versetzt.

Es bildet sich also bei einem Potential von $E = -0,2 \text{ V}$ in 0,1 M NaOH ein dreidimensionaler Oxidfilm auf Cu(011), dessen Oberfläche facettiert und wahrscheinlich hydroxiliert ist, was mit bisherigen Untersuchungen an anderen Orientierungen übereinstimmt (siehe Kap. über Cu(111) und Cu(001), S. 44, S. 74, S. 98). Die Oxidterrassen zeigen eine Höhe von etwa 0,15 - 0,2 nm und eine Breite die von 6 nm bis zu 34 nm reicht. Daraus errechnet sich eine Verkippung von $\sim 1^\circ$ zwischen Cu₂O(011) und unterliegendem Metallsubstrat, wenn eine durchschnittliche Terrassenbreite von 10 nm zur Berechnung verwendet wird. Die große Terrassenbreite des Cu₂O, das sich auf Cu(001) bildet, deutet darauf hin, dass bei der Oxidation der offenen Cu(011) Struktur weniger große Anpassungsschwierigkeiten bestehen.

4.4.2.4 Kupfer(II) Oxidbildung

Bei höherem Potential im Passivbereich ($E > 0,15 \text{ V}$) wird, wie bereits für Cu(111) und Cu(001) ausführlich erläutert, ein Duplexfilm mit einer inneren Cu(I) Oxidschicht und einer äußeren gemischten Schicht aus Cu(II) Oxid und Hydroxid gebildet. Auf Cu(011) werden bei Potentialsprüngen auf $E \geq +0,27 \text{ V}$ kristalline Filme beobachtet.

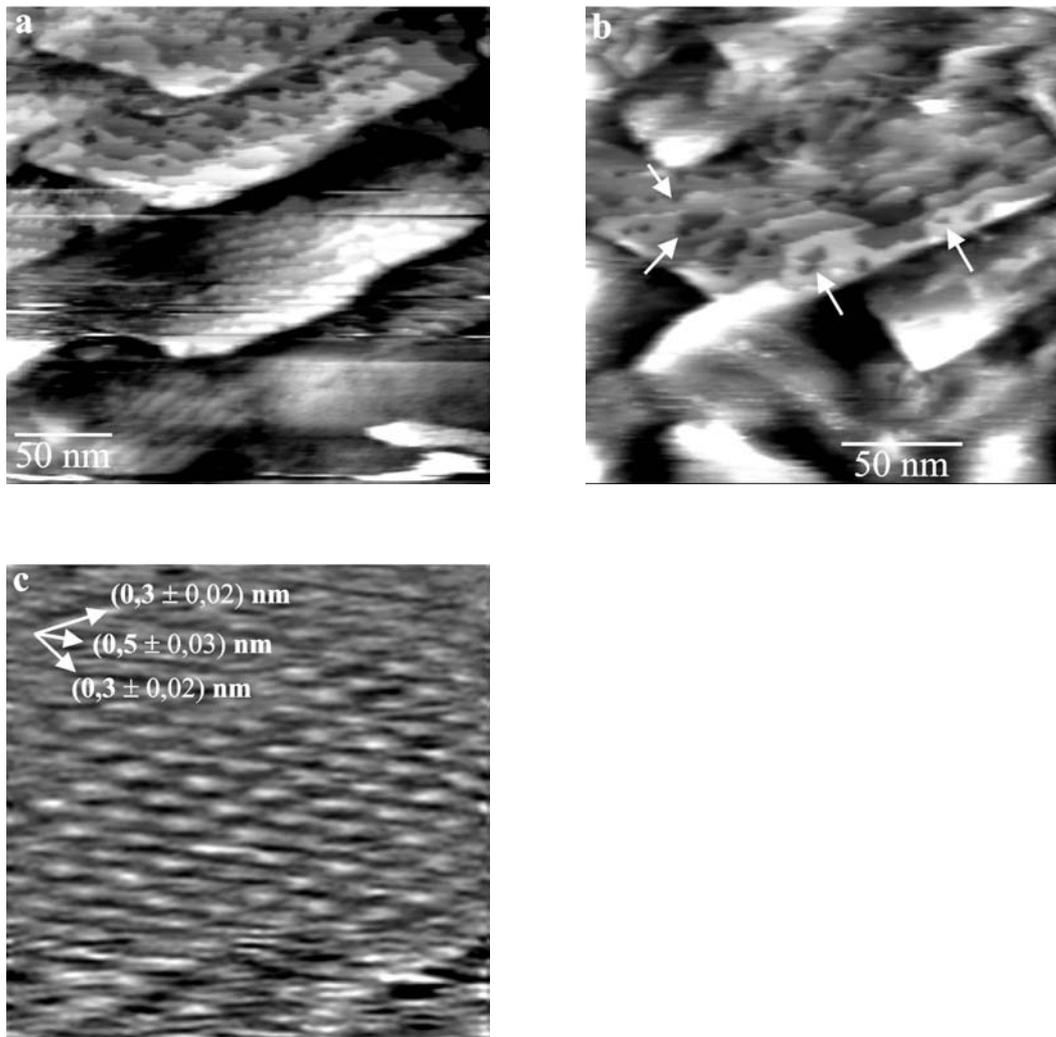


Abbildung 4-53

Topographische STM Bilder von Cu(011) in 0,1 M NaOH nach der Bildung einer Cu(I)/Cu(II) Duplexschicht bei $E = 0,27 \text{ V}$; (a) scan range = 250 nm, z range = 2 nm, $I_t = 3,0 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,37 \text{ V}$, (b) scan range = 200 nm, z range = 2,5 nm, $I_t = 3,0 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,37 \text{ V}$ (c) scan range = 4,4 nm, z range = 0,2 nm, $I_t = 4,0 \text{ nA}$, $E_{\text{tip}} = -0,35 \text{ V}$.

Auch auf der Cu(011) Fläche hat die Duplexschicht eine sehr unebene Morphologie. Die Stufenkanten sind weniger gekinkt als die der Duplexschichten auf Cu(111) und Cu(001) und die kristalline Oxidschicht zeigt kleinere Terrassen, die eher einen facettierten Charakter aufweisen. Abbildung 4-53 lässt verzahnte Einkerbungen und

kleine Löcher in Nähe der Stufenkanten erkennen, was auf lokale Auflösung an diesen Stellen zurückzuführen sein könnte. Der Zoom auf die Terrassenkanten zeigt die Stellen lokaler Auflösung vergrößert (Pfeile in Abbildung 4-53b). Die Höhe der Oxidfacetten beträgt etwa 0,1 nm, liegt also im Bereich atomarer Dimensionen, ihre Breite reicht von ~15 nm bis ~25 nm. Der atomaren Auflösung sind die Strukturparameter für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Schicht zu entnehmen. Für die beiden Hauptrichtungen ergibt sich ein Parameter von jeweils $(0,3 \pm 0,02)$ nm, sie spannen einen Winkel von $\sim 60^\circ$ auf. Des Weiteren kann ein Parameter von $(0,5 \pm 0,03)$ nm ermittelt werden. Die vermessenen Parameter stimmen sehr gut mit denen auf $\text{CuO}(001)$ überein, die auch schon für die Duplex-Oxide auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Cu}(001)$ gefunden werden. Die Literaturdaten, die den vermessenen Parametern entsprechen, sind 0,288 nm in den atomar dichten Richtungen und 0,47 nm in a_0 -Richtung.

Die potentiodynamische Reduktion dieser Duplexschicht findet in zwei Schritten statt, wie aus der Stromspannungskurve aus Abbildung 4-46 ersichtlich ist, so dass die Oxidanteile jeder Schicht gemäß den Gleichungen 4-1 bis 4-3 (S. 50) unterschieden werden können. Die Schichtdicke (δ) der jeweiligen Spezies wird durch die Ladungsdichte (q) der Reduktionspeaks nach Gleichung 4-4 (S. 50) berechnet. Die gemessene Reduktionsladung des Peaks C_{II} beträgt $q_{II} = 1,3 \text{ mC/cm}^2$, was einer Schichtdicke von $\delta = 1,7 \text{ nm}$ entspricht, wenn man annimmt, es bildete sich nur CuO , oder einer Schichtdicke von $\delta = 3,9 \text{ nm}$, wenn man annimmt, es bildete sich nur $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Der Oxidanteil des inneren Teils der Duplexschicht, also der Cu_2O Anteil, ergibt sich aus der Differenz der beiden Ladungsdichten der kathodischen Peaks C_I und C_{II} zu $q_I = 3,466 - 1,3 = 2,2 \text{ mC/cm}^2$. Das entspricht einer Dicke von $\delta_I = 2,7 \text{ nm}$. Die Gesamtdicke der Duplexschicht ergibt sich dann zu $\delta = \delta_I + \delta_{II} = 4,4$ oder $6,6 \text{ nm}$, wenn die äußere Schicht als Oxid oder Hydroxid angesehen wird.

4.4.3 Diskussion und Interpretation der STM Ergebnisse

Auch auf $\text{Cu}(011)$ können Strukturen verschiedener anodisch gebildeter Spezies sichtbar gemacht werden. Aufgrund der offenen Struktur dieser (011) Fläche ergeben sich dabei insbesondere bei der Probenpräparation und bei der Abbildung der metallischen Oberfläche in 0,1 M NaOH mit dem STM einige Schwierigkeiten. Die hohe Oberflächendiffusion sorgt besonders im Bereich der Terrassenkanten für verschwommene Bilder, wenn kein Adsorbat oder Oxid für eine Fixierung der Oberflächenatome sorgt. Im Unterpotentialbereich der Oxidbildung kommt es bei

Erhöhung des Potentials auf $E = -0,79$ V zur Ausbildung einer OH Adsorbatschicht, die bei ihrer Bildung eine Fixierung der Atome an den Stufenkanten bewirkt. Ad- und Desorption werden ebenfalls durch kleine anodische und kathodische Peaks angezeigt. Die Bildung der Adsorbatschicht verläuft so rasch, dass keine bevorzugten Entstehungsorte für ihre Nukleation ausgemacht werden können. Es wird jedoch zum wiederholten Male deutlich, dass die Oberfläche nach Ausbildung der Adsorbatschicht etwas dunkler erscheint, was, wie bereits für Cu(111) und Cu(001) erläutert, kein topographischer, sondern ein elektronischer Effekt ist, der durch Tunneln über die O-Spezies hervorgerufen wird. Nach OH Adsorption bildet sich eine (2x1)-Überstruktur mit Reihen entlang der [100] Richtung des Substrates. Die Struktur dieser Adsorbatschicht auf Cu(011) kann nach zwei verschiedenen Modellvorstellungen beschrieben werden, die beide aus der Literatur bekannt sind. Zum einen ließe sie sich als (2x1) OH Überstruktur interpretieren, bei der sich auf Cu(011) OH-Reihen in [100] Richtung ausbilden, wie in Abbildung 4-52 gezeigt ist. Diese Modellvorstellung existiert in der Literatur bereits für die Adsorption von O- oder OH- Spezies in saurer Lösung, die mittels in situ STM beobachtet wurde [39]. Des weiteren gibt es noch die Annahme, dass sich durch eine „added-row“ Rekonstruktion Cu-O-Cu-Reihen entlang [100] auf der Oberfläche ausbilden [40, 41], was bei der auf Cu(011) sehr hohen Oberflächendiffusion der Cu Atome ebenfalls durchaus denkbar ist. Die Abbildung 4-54 zeigt diese beiden möglichen Arten der Rekonstruktion im Vergleich. Beide Möglichkeiten wären mit Hilfe der Ladung für Adsorption und Desorption der Schicht vertretbar, da sich in beiden Modellen strukturell eine Bedeckung von 0,5 Monolagen ergibt. Die aus der Ladung berechnete Bedeckung entspricht ebenfalls 0,5 Monolagen, also $0,544 \cdot 10^{15}$ OH \cdot cm $^{-2}$. Für eine genauere Charakterisierung der im Unterpotentialbereich der Oxidbildung mit dem STM in 0,1 M NaOH beobachteten Struktur wäre eine genauere atomare Auflösung notwendig, aus der sich einzelne Details besser erkennen lassen. Im Rahmen der hier vorgestellten kleineren Versuchsreihe auf Cu(011) soll nicht weiter über die vorliegende Überstruktur spekuliert werden, da keine genauer aufgelösten STM Aufnahmen oder andere zusätzliche Daten zur weiteren Interpretation vorliegen.

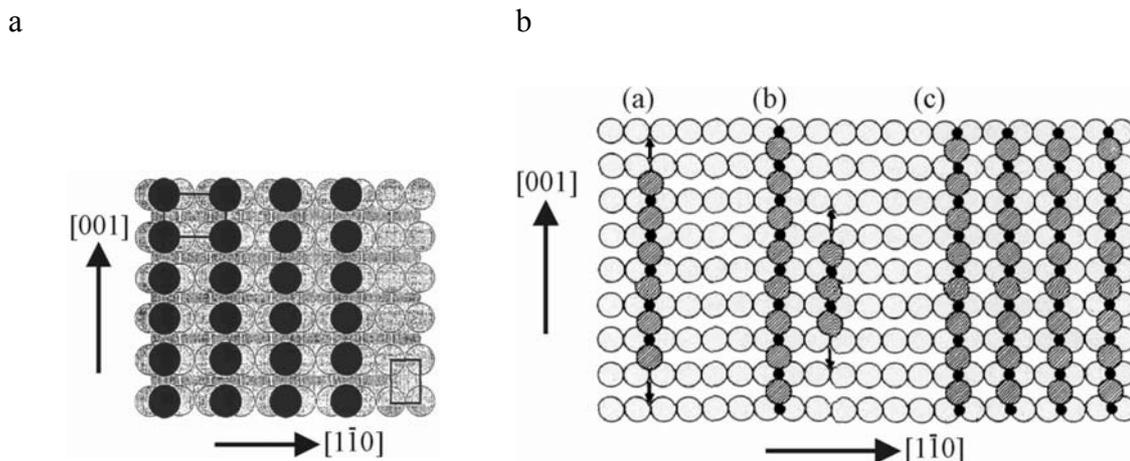


Abbildung 4-54

Modelle zur Rekonstruktion der Cu(011) Oberfläche; (a) (2x1) Reihenstruktur von adsorbiertem O oder OH (schwarze Kreise) in zweifacher Brückenposition auf dem Cu(110) Substrat (grau) nach [39]; (b) „added-row“ Rekonstruktion mit Cu-O-Reihen in [001] Richtung des Substrates nach [41], es sind eindimensional wachsende Reihen (a), und fortschreitendes 2-dimensionales Wachstum (b,c) gezeigt, die hellen Kreise entsprechen dem Cu Substrat die schraffierten Kreise entsprechen „added-row“ Cu Atomen auf dem (110) Substrat, die kleinen schwarzen Kreise sind O Atome.

Bei Anlegen eines positiveren Potentials von $E = -0,2 \text{ V}$ kommt es zur raschen Ausbildung eines 3 dimensionalen, kristallinen Cu(I) Oxidfilms, der eine facettenartige Struktur hat, wie die Cu(I) Oxide auf Cu(111) und Cu(001). Die Stufenkanten dieser Oxidterrassen sind, anders als die von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ und $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ eher linear und gekinkt. Bei der atomaren Auflösung wird eine annähernd hexagonale Struktur detektiert, die durch ihren Parameter von $0,25 \text{ nm}$ die mögliche Bildung eines (011) orientierten Oxides anzeigt, dessen Oberfläche vermutlich hydroxiliert vorliegt (siehe Modell aus Abbildung 4-52). Bei Adsorption von OH kann es auf der $\text{Cu}_2\text{O}(011)$ Oberfläche zu Kontraktionen in [100] Richtung des Oxides kommen, was zu einer Stabilisierung der Oberfläche führen würde, da in der so gebildeten dichteren Struktur die Oberflächenatome mehr Bindungspartner haben. Für die Ausbildung der mit dem STM detektierten Struktur wäre eine Kontraktion der obersten Oxidlage von etwa 18% in [100] Richtung des $\text{Cu}_2\text{O}(011)$ nötig. Die Bildung von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ kann weitgehend ausgeschlossen werden, weil auf (111) orientiertem Cu_2O ein Gitterparameter von $(0,3 \pm 0,02) \text{ nm}$ gefunden wird. Das hier vorgeschlagene Modell ist eine Annahme, die sich auf die mit dem STM vermessenen Parameter stützt.

Der Verkippungsgrad der 3D Cu(I) Oxidschicht beträgt etwa 1° und ist, wie bei $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ und $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ auch bei dem Cu(I) Oxid auf Cu(011) auf den

Anpassungsfehler von ~18 % zurückzuführen. Bei der Berechnung des Anpassungsfehlers wird eine epitaktische Beziehung von $\text{Cu}_2\text{O}(011) [110]TI^\circ \parallel \text{Cu}(011) [110]$ oder $\text{Cu}_2\text{O}(011) [\bar{1}\bar{1}0]TI^\circ \parallel \text{Cu}(011) [110]$ vorausgesetzt. Der Verkippungsgrad ist in dem hier vorgestellten Fall für die (011) Orientierung kleiner als für die beiden anderen, es ergeben sich jedoch bei der Ermittlung der mittleren Terrassenbreiten einige Ungenauigkeiten, da die Oxidterrassen nicht so einheitlich facettiert sind wie die von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ und $\text{Cu}_2\text{O}(001)$, die sich auf die Berechnung des Verkippungsgrades auswirken können.

Bei Potentialen von $E > +0,25$ V entsteht eine dreidimensionale, kristalline $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht auf $\text{Cu}(011)$. Sie zeigt eine etwas andere Morphologie als die Duplexschichten, die sich auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Cu}(001)$ bilden, was durch lokale Auflösung der CuO Schicht bedingt sein kann. Ihre Terrassenkanten erscheinen weniger gekinkt und nicht so exakt linear ausgerichtet wie die der Schichten auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Cu}(001)$. Auch lassen sich Löcher an den Stufenkanten und in Stufenkantennähe ausmachen, die auf eine kurzzeitige lokale Auflösung des Passivfilms hinweisen. Die atomare Auflösung der Duplexschicht zeigt wieder ein Gitter, das einem (001) orientierten CuO entspricht, wie bereits die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Schichten auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Cu}(001)$. Es bildet sich also auch auf (011) orientiertem Kupfer ein kristallines $\text{CuO}(001)$ aus. Es liegt nahe, dass durch die stabilisierende Hydroxilierung der Duplexschicht in (1x1) Epitaxie (siehe Kap.4.1.3 und 4.3.3, S. 57), die auch für das $\text{CuO}(001)$ auf $\text{Cu}(011)$ angenommen wird, das Oxid in (001) Richtung orientiert vorliegt. Die Orientierung des kristallinen CuO ist also, nach den hier durchgeführten Versuchen, von der Orientierung des unterliegenden Substrates unabhängig. Das Wachstum amorpher Schichten wird auf $\text{Cu}(011)$ nicht beobachtet.

4.4.4 Bilanz des Kapitels 4.4

Die anodische Oxidation von Cu(011) in 0,1 M NaOH mittels in situ STM hat gezeigt, dass im Unterpotentialbereich der Oxidation, bei $-0,79 \text{ V} < E \leq -0,51 \text{ V}$, eine geordnete (2x1) OH Überstruktur gebildet wird, die auf die Adsorption von OH Spezies im Unterpotentialbereich der Oxidbildung zurückzuführen ist. Diese Überstruktur besteht aus Reihen entlang der [100] Richtung des Substrates und kann entweder als (2x1) OH Überstruktur oder als (2x1) OH added-row Phase interpretiert werden. Durch die Adsorption werden die Oberflächenatome, die auf Cu(011) einer starken Oberflächendiffusion unterliegen, fixiert, und die Stufenkanten erscheinen im STM Bild weniger verschwommen.

Im Potentialbereich der Cu(I) Oxidbildung wird bei $E = -0,2 \text{ V}$ ein kristallines, 3-dimensionales Oxid gebildet, das in seiner quasi hexagonalen atomaren Auflösung einen Gitterparameter von $\sim 0,25 \text{ nm}$ zeigt. Dieser Parameter kann als Abstand adsorbierter Hydroxidspezies auf der Cu₂O(011) Oberfläche verstanden werden. Bei Hydroxilierung der CuO(011) Oberfläche kommt es vermutlich zur zusätzlichen Stabilisierung der Oberfläche durch Kontraktion der obersten Lage des Gitters in [100] Richtung des Cu₂O(011). Die Verkippung des Oxides ist mit 1° kleiner als die der Cu(I) Oxide auf Cu(111) und Cu(001).

Im Potentialbereich der Duplexschichtbildung entsteht ein 3-dimensionaler, kristalliner Passivfilm mit einer etwas anderen Morphologie als die der Duplexschichten, die auf Cu(111) und Cu(001) entstehen. Es werden Löcher in Stufenkantennähe beobachtet, die auf kurzzeitige lokale Auflösung der Passivschicht zurückgeführt werden können. Die atomare Auflösung dieser Passivschicht zeigt ein Gitter, das mit seinen Parametern dem des (001) orientierten CuO entspricht. Man findet also, unabhängig von der Substratorientierung des Kupfers, für alle 3 Kristall-Orientierungen ein CuO(001) im Passivbereich der Oxidation. Diese Orientierung liegt vermutlich in der Stabilisierung des CuO durch Hydroxilierung der durch elektrostatische Dipolwechselwirkungen destabilisierten Oberfläche begründet. Auf Cu(011) werden keine amorphen Duplexfilme beobachtet.

5 Abschließende Interpretation und Diskussion

5.1 Vergleichende Betrachtung von Cu(111), Cu(001) und Cu(011) als Substrat

Gezeigt wurden Strukturuntersuchungen in engem Zusammenhang mit elektrochemischen Messungen zur Aufklärung von Bildungsmechanismen anodisch entstehender Oxide und deren Vorstufen in Form von OH Adsorbaten an den drei niedrig indizierten Kupfer Einkristallobereflächen Cu(111), Cu(001) und Cu(011).

5.1.1 Metallische Oberfläche und Struktur

Bei vergleichender Betrachtung der metallischen Oberflächen von Cu(111), Cu(001) und Cu(011) ergeben sich als besondere Unterscheidungsmerkmale ihre verschiedenen, strukturgemäß typischen Formen von Terrassen- und Leerstelleninseln, die auf die verschiedenen Stabilitäten der einzelnen Stufenkanten, gemäß den stereographischen Projektionen, verweisen. Auf Cu(111) findet man hexagonale, auf Cu(001) quadratische und auf Cu(011) eher rechteckige Formen. Des weiteren ergeben sich Unterschiede in der Bildschärfe durch die verschieden starken Oberflächendiffusionsraten auf den 3 Flächen. Die Diffusion ist auf der dichten (111) Fläche am geringsten, weshalb diese sich am deutlichsten abbilden lässt. Die am wenigsten dicht gepackte (011) Fläche ergibt aufgrund der sehr hohen Oberflächendiffusion recht unscharfe Bilder der metallischen Oberfläche.

5.1.2 Rekonstruktion im Unterpotentialbereich der Oxidation

Es konnte gezeigt werden, dass auf Cu(111) die anodische Oxidation durch die Bildung einer geordneten Precursor Phase adsorbierten Hydroxids im Unterpotentialbereich der Oxidation vorbereitet wird. Unter dieser adsorbierten Phase rekonstruiert die oberste Lage der metallischen Cu Oberfläche, um sich der Oberflächenanordnung des (111) orientierten Cu_2O strukturell anzupassen. Der Übergang von der Adsorbatphase zum 2-dimensionalen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ kann eindeutig durch die gleichzeitige Abbildung von OH Adsorbat und Cu(I) Oxid auf der Cu(111) Oberfläche gezeigt werden. Beide Phasen liegen dabei hydroxiliert vor, es ergeben sich jedoch unterschiedliche Parameter. Die OH Adsorbatschicht zeigt den Parameter des Sauerstoff-Teilgitters im (111) orientierten Cu_2O , während das 2-dimensionale

Cu₂O(111) den Parameter des Cu-Teilgitters erkennen lässt. So besteht also das 2D Cu₂O(111), das bevorzugt an den Terrassenkanten vorliegt, aus einer abschließenden Cu⁺ Schicht, die vermutlich durch Reaktion mit den Cu Spezies entsteht, die durch die Rekonstruktion der Cu(111) Oberfläche aus dem Oberflächenverband gelöst und zum Terrassenrand transportiert werden. Diese Cu⁺ Schicht liegt in 0,1 M NaOH bei diesem Potential wohl hydroxiliert vor.

Der Einfluss von Chlorid auf die anodische Oxidation von Cu(111) wurde in alkalischen Lösungen für Konzentrationsverhältnisse [Cl⁻] / [OH⁻] von 0,01 bis 10 untersucht. Die geordnete OH Adsorbatstruktur, die zuvor in chloridfreier NaOH Lösung im Unterpotentialbereich der Oxidation beobachtet wurde, bildet sich ebenfalls in Anwesenheit von Chlorid. Atomar aufgelöste Bilder belegen die Rekonstruktion der obersten Cu Lage zu einer weniger dicht gepackten hexagonalen Struktur und die Adsorption von Hydroxid auf dreifach verbrückten Adsorptionsplätzen (three-fold hollow sites) dieser Struktur. Bei der OH Adsorption wird eine Precursor Oberflächenschicht ausgebildet, die die Struktur von (111) orientiertem Cu₂O annimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Adsorptionsprozess, der eine Vorstufe des Wachstums anodischer Oxidschichten auf Cu(111) ist, durch die Anwesenheit von Chloriden zwar modifiziert werden kann, die Oberflächenmorphologie aber unter den hier vorgestellten Versuchsbedingungen stärker durch Reaktionen mit Hydroxiden beeinflusst wird als durch Reaktion mit Chloriden. Dies ist direkt in den STM Bildern sichtbar, gebildete Strukturen können dabei durch einen Vergleich mit Referenzmessungen ohne Chlorid interpretiert und zugeordnet werden. Bei mittleren Konzentrationsverhältnissen von [Cl⁻] zu [OH⁻] haben die Untersuchungen insbesondere zu einer eindeutigen Aufklärung der Adsorbatstruktur geführt. Die genaue Anordnung der adsorbierten OH Spezies in dreifach verbrückten Plätzen auf der rekonstruierten Cu(111) Oberfläche konnte beobachtet werden. Bei höheren Chlorid-Konzentrationen überwiegt der aggressive Charakter der Halogenid-Spezies, der unter anderen Bedingungen bereits zu Lochkorrosions Phänomenen führen kann.

Auf der Cu(001) Oberfläche wird die anodische Oxidation ebenfalls durch die Ausbildung einer Adsorbatschicht vorbereitet, die eine Rekonstruktion der obersten (001) Lage verursacht. Die gebildete Überstruktur besteht aus OH stabilisierten, entlang $\langle 100 \rangle$ orientierten Cu Dubletts, die durch Rekonstruktion aus dem Oberflächenverband der obersten Cu Lage gelöst werden und sich auf dieser obersten Lage wieder anlagern. Der Rekonstruktionsprozess bewirkt die Umorientierung der Stufenkanten entlang den

$\langle 100 \rangle$ Richtungen und die Ausbildung von Zick-Zack Reihen entlang den $\langle 110 \rangle$ Richtungen des Substrates mit alternierenden Dublett Orientierungen entlang $[100]$ und $[010]$. Eine weitreichende Ordnung der Zick-Zack Reihen ist partiell durch $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 6)\text{OH}$ Domänen gegeben. Ad-Inseln und Löcher werden durch einen weitreichenden Transport von Cu gebildet, das durch die Rekonstruktion aktiviert und destabilisiert auf der (001) Oberfläche vorliegt. Diese destabilisierten Atome können mit anderen akkumulieren und schließlich durch Ausbildung der Adsorbatsstruktur auf ihrer Oberfläche und an den Terrassenkanten stabilisiert werden. Bei diesem Vorgang bilden sich zahlreiche kleine ad-Inseln auf der Oberfläche aus. Bei leicht höherem Potential, also größerer Triebkraft für die Rekonstruktion, kommt es zur Ausbildung einer höher symmetrischen Überstruktur in $\text{Cu}(001)\text{-(}3\times 3\text{)OH}$ Epitaxie zum $\text{Cu}(001)$ Substrat. Für die Bildung dieser Überstruktur wird der gleiche Rekonstruktionsmechanismus angenommen, der für die Ausbildung der Zick-Zack Reihen sorgt. Bei größerer Triebkraft findet die Rekonstruktion dabei aber gleichzeitig entlang der beiden äquivalenten kristallographischen $\langle 100 \rangle$ Richtungen statt.

Die OH induzierte Rekonstruktion von $\text{Cu}(001)$ zeigt signifikante Unterschiede zur OH induzierten Rekonstruktion von $\text{Cu}(111)$. Die Überstruktur auf $\text{Cu}(111)$ ist besser geordnet und besteht aus einem hexagonalen Gitter mit einer Periode von $(0,6\pm 0,02)$ nm. Das adsorbierte OH ist in dreifach verbrückter Position auf der rekonstruierten obersten Cu-Lage angeordnet, die ein ebenfalls hexagonales Gitter bildet, das mit seinem Parameter von 0,3 nm weniger dicht gepackt ist als die Bulk $\text{Cu}(111)$ -Lagen mit ihrer Gitterperiode von 0,256 nm. In der auf $\text{Cu}(111)$ gebildeten Überstruktur sind die OH Gruppen an Cu Atome gebunden, die in der obersten Cu Lage verbleiben, und die aufgrund der Rekonstruktion herausgelösten Cu Atome werden nicht direkt in Paaren angeordnet auf die oberste Cu Lage gehoben, wie es auf der $\text{Cu}(001)$ Oberfläche passiert. Auf $\text{Cu}(111)$ wandern die herausgelösten Cu Atome zu den Terrassenrändern und bewirken dort eine Ausdehnung der Terrassen, dieser Vorgang ist vergleichsweise langsam. Die Adsorbatschichtbildung auf $\text{Cu}(111)$ kann deshalb in der Zeitskala der STM Bildgebung sichtbar gemacht werden, wohingegen die herausgelösten Atome auf $\text{Cu}(001)$ unmittelbar durch adsorbierende OH Gruppen stabilisiert werden. Auf $\text{Cu}(001)$ ist es deshalb, anders als auf $\text{Cu}(111)$, nicht möglich, die Adsorbatschichtbildung zeitaufgelöst mit dem STM abzubilden. Die Bildung von ad-Inseln im Endstadium des OH Adsorptionsprozesses auf $\text{Cu}(111)$ wird ebenfalls auf $\text{Cu}(001)$ beobachtet. Sie bilden sich nach Rekonstruktion der Terrassen, aufgrund der

Aggregation herausgelöster, nicht sofort stabilisierter Cu Atome, bevorzugt an den Stufenkanten. Die ad-Inseln auf Cu(001) stabilisieren sich schließlich durch OH Adsorption in zweifach verbrückter Position, so dass sie nicht wie auf Cu(111) an den Stufenkanten akkumulieren und 2-dimensionales Wachstum der Terrassen hervorrufen.

Auf Cu(011) kommt es ebenfalls zur Bildung einer Überstruktur im Unterpotentialbereich der Oxidbildung. Diese Überstruktur hat eine (2x1) Symmetrie und ähnelt damit den für die (011) Orientierung bereits häufig beobachteten Arten von Überstrukturen.

5.1.3 Cu(I) Oxidbildung

Die Messungen zeigen, dass alle 3 Cu(I) Oxide epitaktisch, entsprechend dem jeweils unterliegenden Substrat aufwachsen. Auf Cu(111) bildet sich ein 3-dimensionales, kristallines Cu₂O(111), auf Cu(001) ein 3-dimensionales, kristallines Cu₂O(001) und auf Cu(011) ein 3-dimensionales, kristallines Cu₂O(011). Bei Cu₂O(111) und Cu₂O(001) werden die Cu-Teilgitter der jeweiligen Orientierung detektiert. Es wird angenommen, dass dabei der Parameter von in (1x1) Epitaxie adsorbiertem Hydroxid abgebildet wird. Auf Cu₂O(011) verursacht diese Hydroxilierung eine Kontraktion des Oxidgitters in seine [100] Richtung, wodurch eine Stabilisierung durch die Ausbildung einer höheren Symmetrie bewirkt wird. Die Hydroxid Spezies, die die äußerste Lage der Oxidschicht darstellen, haben nach dieser Rekonstruktion durch Kontraktion mehr Cu⁺ Bindungspartner in der unterliegenden Cu₂O(011) Lage, wodurch die Oberflächenstabilität erhöht wird. Alle drei Cu₂O Filme sind kristallin und facettiert, wenn 3-dimensional. Sie weisen Verkipnungen von 1° bis zu 6° aufgrund der starken Anpassungsfehler zwischen Substrat und Oxid auf. Die Stufenkanten der Oxidterrassen von Cu₂O(111) und Cu₂O(001) auf Cu(111) und Cu(001) sind abgerundet, auf Cu₂O(011) auf Cu(011) hingegen erscheinen sie eher linear und gekinkt. Bei Zugabe von Chloriden zeigen die Terrassenkanten von Cu₂O(111) eingekerbte Bereiche, was auf lokale Auflösung des Oxides durch den Chlorideinfluss zurückzuführen ist.

5.1.4 Cu(II) Oxidbildung

Auf Cu(111), Cu(001) und Cu(011) werden im Potentialbereich der Duplexschichtbildung (001) orientierte, kristalline Cu(II) Oxide beobachtet. Die Orientierung von CuO ist dabei unabhängig von der Orientierung der

Substratunterfläche stets (001). Die CuO(001) Deckschichten sind aufgrund ihrer Schichtstruktur aus alternierenden Cu^{2+} und O^{2-} Lagen durch die elektrostatischen Dipol Wechselwirkungen an der Oberfläche stark destabilisiert, so dass wahrscheinlich an den CuO Oberflächen eine Stabilisierung durch Hydroxilierung erfolgt. Diese Adsorption von Hydroxidionen kann die Orientierung von CuO beeinflussen, wodurch es immer zur Ausbildung einer (001) orientierten Schicht kommt.

Auf Cu(001) werden einzig neben den kristallinen CuO(001) Schichten auch amorphe Schichten beobachtet. Es kann durch Variation der Tunnelbedingungen gezeigt werden, dass dieser amorphe Anteil der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ Duplexschicht die elektrolytseitige Begrenzung des Passivfilms darstellt, und dass unter der amorphen Schicht ein kristallines Cu(II) Oxid liegt. So kann gezeigt werden, dass die einzelnen Komponenten, aufgrund ihrer verschiedenen Bildungsmechanismen, räumlich getrennt übereinander angeordnet sind und keine Mischphase bilden, wie bisher gelegentlich angenommen wurde. Das CuO entsteht bei der Oxidation eher durch Ionenmigration durch die Passivschicht gemäß dem Hochfeld-Mechanismus, während das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ eher durch einen Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus gebildet wird, was erklärt, warum es ganz außen auf der Duplexschicht zu finden ist.

6 Zusammenfassung

Die Struktur anodischer Oxide und deren Vorstufen wurden an den drei niedrig indizierten Kupfer Einkristallobersflächen Cu(111), Cu(001) und Cu(011) durch STM Messungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass auf Cu(111) die anodische Oxidation durch die Bildung einer geordneten Precursor Phase adsorbierten Hydroxids im Unterpotentialbereich der Oxidation vorbereitet wird. Während der OH Adsorption rekonstruiert die oberste Lage der metallischen Cu Oberfläche, um sich der Struktur des Cu Teilgitters im (111) orientierten Cu₂O strukturell anzupassen. Im Anfangsstadium der Cu(I) Oxidbildung entsteht, bevorzugt an den Terrassenkanten, 1 Monolage Cu₂O(111). Es findet ein Phasenübergang 1. Ordnung bei der Umwandlung des OH Adsorbates in Oxid statt, dabei koexistieren beide Strukturen auf der Cu(111) Oberfläche. Untersuchungen der OH Adsorbatstruktur in NaOH-Lösungen mit Cl⁻ Zusatz haben zu einer eindeutigen Aufklärung der Precursor Adsorbatstruktur auf Cu(111) geführt. Die genaue Anordnung der adsorbierten OH-Spezies in dreifach verbrückten Plätzen auf der rekonstruierten Cu(111) Oberfläche konnte ermittelt werden. Bei höheren Chlorid-Konzentrationen überwiegt der aggressive Charakter der Halogenid-Spezies.

Auf der Cu(001) Oberfläche wird die anodische Oxidation ebenfalls durch die Ausbildung eines OH Adsorbates vorbereitet, das eine Rekonstruktion der obersten (001) Lage verursacht. Die gebildete Überstruktur besteht aus OH stabilisierten Cu Dubletts, die durch die Rekonstruktion aus dem Oberflächenverband der obersten Cu(001) Lage gelöst werden und sich um 45° gedreht wieder anlagern. Der Rekonstruktionsprozess bewirkt die Umorientierung der Stufenkanten entlang den nicht dicht gepackten Richtungen [100] und [010] und die Ausbildung von Zick-Zack Reihen entlang [110] und $[\bar{1}10]$. Eine weitreichende Ordnung ist partiell durch Cu(001)-c(2x6)OH Domänen gegeben. Ad-Inseln und Löcher werden durch einen Transport von Cu Atomen gebildet, die, durch die Rekonstruktion aktiviert und destabilisiert, auf der Oberfläche umherdiffundieren können.

Auf Cu(011) kommt es ebenfalls zur Bildung einer Überstruktur im Unterpotentialbereich der Oxidation. Diese Überstruktur hat eine (2x1) Symmetrie und ähnelt damit den für die (011) Orientierung bereits häufig beobachteten Arten von Überstrukturen.

Die Cu(I) Oxide wachsen epitaktisch auf Cu(111), Cu(001) und Cu(011), entsprechend dem jeweils unterliegenden Substrat auf. Sie sind kristallin und, aufgrund des großen misfits zwischen Oxid- und Substratgitter, facettiert. Die beobachteten Verkippungen der Facetten variieren zwischen 1° und 6°. Bei Zugabe von Chloriden zeigen die Terrassenkanten von Cu₂O(111) eingekerbte Bereiche, was auf lokale Auflösung des Oxides durch den Chlorideinfluss zurückzuführen ist.

Auf Cu(111), Cu(001) und Cu(011) werden im Potentialbereich der Duplexschichtbildung kristalline Cu(II) Oxide beobachtet. Die Orientierung von CuO ist dabei, unabhängig von der Orientierung der Substratunterfläche, stets (001). Stabilisierende Adsorption von Hydroxidionen kann die Orientierung von CuO beeinflussen, wodurch es immer zur Ausbildung einer (001) orientierten Schicht kommt. Allein auf Cu(001) werden neben kristallinem Cu(II) Oxid auch feinkörnige, amorph erscheinende Schichten beobachtet. Sie werden als Cu(OH)₂ Anteil der Duplexschicht interpretiert, der sich als äußere Fällungsschicht bildet. Durch Variation der Tunnelbedingungen kann im STM Experiment gezeigt werden, dass CuO und Cu(OH)₂, aufgrund ihrer verschiedenen Bildungsmechanismen, räumlich getrennt übereinander angeordnet sind.

7 Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Hel. Phys. Acta* **55** (1982) 726
- [2] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930
- [3] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM – Experimental and Theoretical Aspects*, VCH, Weinheim, 1996
- [4] J.R. Lloyd, J.J. Clement, *Thin Solid Films* **262** (1995) 135-141
- [5] C.-K. Hu, R. Rosenberg, K.Y. Lee, *Appl. Physics Lett.* **74** (1999) 1945-1947
- [6] C.K. Hu, J.M.E. Harper, *Mat. Chem. And Physics* **54** (1998) 5-16
- [7] L. Arnaud, G. Tartavel, T. Berger, D. Mariolle, Y. Gobil, I. Touet, *Microelectronics Reliability* **40** (1) (2000) 77-86
- [8] T.G. Koetter, H. Wendrock, H. Schuehrer, C. Wenzel, K. Wentzig, *Microelectronics Reliability* **40** (8) (2000) 1295-1299 (5)
- [9] H. von Helmholtz, *Monatsber. Preuss. Akad. Wiss.*, **11** (1881)
- [10] H.-H. Strehblow, *Mechanisms of Pitting Corrosion in “Corrosion Mechanisms in Theorie and Practice”*, Eds. P. Marcus, J. Oudar; Marcel Decker, Inc. New York, Basel, Hong Kong 1995
- [11] V. Maurice, L.H. Klein, P. Marcus, *Electrochem. And Solid-State Lett.* **4**(1) (2001) B1-B3
- [12] *Scanning Tunneling Microscopy II*, R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), Springer Series on Surface Sciences **28**; Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [13] A.A. Gewirth, H. Siegenthaler (Eds.) *Nanoscale Probes of Solid/Liquid Interface. NATO Series E, Applied Sciences* **288**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995
- [14] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth – An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH-Wiley, Weinheim 1996
- [15] D.M. Kolb, in *Advances in Electrochemistral Science and Engeneering*, R.C. Alkire, D.M. Kolb, Editors, Vol. 7, Wiley-VCH, Weinheim 1997

-
-
- [16] G. Staikov, W.J. Lorenz, E. Budevski, in *Imaging of Surfaces and Interfaces – Frontiers in Electrochemistry*, P. Ross and J. Lipkowski, Editors, Vol. 5, S. 1, Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [17] W.J. Lorenz, W. Wiesbeck, G. Staikov, *Electrochemical Society Proceedings* Vol. 99-27, 655-670
- [18] N. Ikemiya, T. Kubo, S. Hara, *Surf. Sci.* **323** (1995) 81
- [19] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 524
- [20] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Surface Sci.* **458** (2000) 185
- [21] T. Bredow, G. Pacchioni, *Surface Sci.* **21** (1997), 373
- [22] F. Besenbacher, J.K. Norskov, *Prog. Surface Sci.* **44** (1993) 5
- [23] H.D. Speckmann, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.H. Strehblow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 392
- [24] M.G. Figueroa, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 655
- [25] S. Sathiyarayanan, M. Sahre, W. Kautek, *Corros. Sci.* **41** (1999) 1899
- [26] G. Mankowski, J.P. Duthil, A. Giusti, *Corrosion Sci.* **39** (1997) 27
- [27] D.W. Suggs, H.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10725
- [28] D.W. Suggs, H.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8349
- [29] T.P. Moffat, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **451** (1997) 75
- [30] M. Kruff, B. Wohlmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Sci* **601** (1997) 601
- [31] M.R. Vogt, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R. J. Behm, *Surface Sci* **399** (1998) 49
- [32] O.M. Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M. R. Vogt, R. J. Behm, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 3725
- [33] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Sci* **416** (1998) 121-140
- [34] B.J. Cruikshank, D. Sneddon, A. Gewirth, *Surface Sci. Letters* **281** (1993)L308-L314
- [35] M.R. Vogt, F.A. Möller, C.M. Schilz, O.M Magnussen, R.J. Behm, *Surface Sci.* **367** (1996) L33-L41
- [36] C.B. Ehlers, I. Villegas, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* **248** (1990) 403-412
- [37] P. Broekmann, M. Anastasescu, A. Spaenig, W. Lisowski, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 241-254

-
-
- [38] O.M Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M. R. Vogt, R. J. Behm, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3725-3733
- [39] J.R. LaGraff, A. Gewirth, *Surface Sci.* **326** (1995) L461-L466
- [40] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **67**(7) (1991) 855-858
- [41] D.J. Coulman, J. Winterlin, R.J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1990) 1761
- [42] L.-J. Wan, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **473** (1999) 10-18
- [43] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Surface Sci.* **458** (2000) 185
- [44] F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48** (1926), 860
- [45] W.M. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2nd ed., Prentice Hall, New York, (1952)
- [46] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 384-392
- [47] L. Gmelin, E. Pietsch, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. A. Vol 60, Cu[A], Teil 2, Gmelin-Institut für anorg. Chemie und Grenzgebiete, Frankfurt/M., (1955), 1053ff
- [48] H.-H. Strehblow, B. Titze, *Electrochim. Acta*, **25**, (1980), 839
- [49] H.-H. Strehblow and H. D. Speckmann, *Werks. Korros.* **35**, (1984), 512
- [50] M.R.G. De Chiavo, R.C. Salvarezza, A. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 165
- [51] J.C. Hamilton, J.C. Farmer, R.J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **133**, (1986), 739.
- [52] M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.D. Speckmann and H.-H. Strehblow, *Electrochim. Acta*, **32**, (1987), 733
- [53] J. Gomez Beccera, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **33**, (1988), 613
- [54] W. Kautek, J.G. Gordon, *J Electrochem. Soc.* **137**, (1990), 2672
- [55] S.T. Mayer, R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **139**, (1992), 426.
- [56] H.-H. Strehblow, *Proc. of the International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation; Revue de Métallurgie*, Rouen, France, July 6-9, (1992), 33
- [57] H.-H. Strehblow, P. Borthen and P. Druska, *Synchrotron Techniques in International Electrochemistry*, C. A. Melendres and A. Tahdjeddine, (Ed.),

-
- NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1994, 295
- [58] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen and E.M.M. Sutter, *Corros. Sci.* **37** (1995) 1903
- [59] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, *Corrosion* **53**, (1997), 389
- [60] C.A. Melendres, G.A. Bowmaker, J.M. Leger, B.J. Beden, *J. Electroanal. Chem.* **449**, (1998), 215.
- [61] H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999), 357.
- [62] E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Cryst.*, **25a**, (1969), 676
- [63] P. Druska, Oberflächenanalytische Untersuchungen an elektrochemisch hergestellten Deckschichten auf Cu/Ni-Legierungen, Dissertation Universität Düsseldorf, (1994)
- [64] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, 1994, CRC Press
- [65] Powder Diffraction File, Inorganic and Organic , Compiled by JCPDS-International Centre for Diffraction Data, JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, (1974-2001) Set 1-51
- [66] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Vol. 1, Wiley: New York, 1963
- [67] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 1997
- [68] E. Lange, H. Göhr: *Thermodynamische Elektrochemie*. Dr Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1962
- [69] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (1998)]
- [70] J. O'M Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *proc. Royal Soc., London*, **A247** (1963) 55
- [71] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12** (1949) 163
- [72] F.P. Fehlner, *Oxid. Metals* **2** (1970) 59
- [73] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB-Verlag Technik Berlin (1974)
- [74] H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C. M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2398
- [75] J. S. Foster, J. Frommer, *Nature* **333** (1988) 542
- [76] J. Jahanmir, P. E. West, T. N. Rhodin, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2086
- [77] R. Berthe, J. Halbritter, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6880

-
-
- [78] G Repphun, J. Halbritter, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 1693
- [79] J Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1996
- [80] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**(2) (1961) 57-59
- [81] V.M. Hallmark,, S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D.Swalen, R.J. Wilson, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2879
- [82] J. Winterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 59
- [83] Überblick in S.N. Magonov, M.-H. Wangbo, Adv. Mater. **6** (1994) 355
- [84] H. Ou-Yang, B. Källebring, R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **98** (1993) 7565
- [85] H. Ou-Yang, R.A. Marcus, B. Källebring, J. Chem. Phys. **100** (1994) 7814
- [86] E. Preuss, B. Krahl-Urban, R. Butz, *Laue Atlas*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974
- [87] H. Prinz, *Röntgenabsorptionsspektroskopische und röntgendiffraktometrische Strukturuntersuchungen an nanostrukturierten, einkristallinen Elektrodenoberflächen*, Dissertation Universität Düsseldorf, (2001)
- [88] R.H. Milne, A. Howie, A. Philos. Mag. A **49** (1984) 665
- [89] J.C. Yang, M. Yeadon, B. Kolasa, J.M. Gibson, J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 2103
- [90] H.-H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, Electrochim. Acta **46** (2001) 3755
- [91] V. Maurice, H. Talah, P. Marcus, Surf. Sci. **304** (1994) 98
- [92] T. Suzuki, T. Yamada, K. Itaya, J. Phys. Chem. **100** (1996) 8954
- [93] D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 1393
- [94] O.M. Magnussen, J. Scherer, B. M. Ocko, R.J. Behm, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 1222
- [95] D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 7896
- [96] P.W. Tasker, J. Phys. C **12** (1979) 4977-4984
- [97] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund, Surface Sci. **315** (1994) L977
- [98] N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus, Surface Sci. **407** (1998) 36-58
- [99] S. Härtinger, B. Pettinger, K. Doblhofer, J. Electroanal. Chem. **397** (1995) 335
- [100] D.Y. Zemlyanov, E. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, R. Schlögl, Surface Sci. **418** (1998) 441
- [101] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, Surface Sci. **425** (1999) 296-312

-
-
- [102] L.H. Dubois, Surface Sci. **119** (1982) 399
- [103] H. Niehus, Surface Sci. **130** (1983) 41
- [104] J. Haase, H.-J. Kuhr, Surface Sci. **203** (1988) L695
- [105] Y. Xu, M. Mavrikakis, Surface Sci. **494** (2001) 131
- [106] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, Phys. Rev. B **42** (1982) 863
- [107] F. Besenbacher, J. Norskov, Prog. Surf. Sci. **44** (1993) 5
- [108] G. Ertl, Surface Sci. **6** (1967) 208
- [109] L. Eierdal, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, Surface Sci. **312** (1994) 863
- [110] D.W. Shoosmith, T.E. Rummery, D. Owen, W. Lee, J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 790
- [111] U. Collisi, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem. **210** (1986) 213
- [112] C. Noguét, M. Tapiero, J.P. Zielinger, Phys. Status Solidi A **24** (1974) 565
- [113] M. Tapiero, J.P. Zielinger, C. Noguét, Phys. Status Solidi A **33** (1976) 155
- [114] S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. **66** (1974) 313
- [115] R. Gomer, S. Tryson, J. Chem. Phys. **66** (1977) 4413
- [116] D. Kolb, Z. Phys. Chem. NF **154** (1987) 170
- [117] D. Luetzenkirchen-Hecht, H.-H. Strehblow, Electrochim. Acta **43** (1998) 2957
- [118] B.J. Cruikshank, D. Sneddon, A. Gewirth, Surface Sci. **281** (1993) L308-L314
- [119] D. Postl, G. Eichhorn, H. Fischer, Z. für Physikal. Chemie **77** (1972) 138-148