

---

**Oberflächenanalytische Untersuchungen zur anodischen  
Deckschichtbildung auf Kobalt- und Co(0001)-  
Einkristallelektroden**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Annette Foelske

aus Mettmann

Düsseldorf 2004

---

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  
Dritter Gutachter: Prof. Dr. S. Virtanen

Tag der mündlichen Prüfung: 14.01.2004

---

~~~~~

Seht ihr den Mond dort stehen  
Er ist nur halb zu sehen  
Und ist doch rund und schön  
So sind wohl manche Sachen  
Die wir getrost verlachen  
Weil unsere Augen sie nicht seh'n

Wir stolzen Menschenkinder  
Sind eitel arme Sünder  
Und wissen gar nicht viel;  
Wir spinnen Luftgespinste  
Und suchen viele Künste  
Und kommen weiter von dem Ziel.

~~~~~

aus: "Der Mond ist aufgegangen"  
von: Matthias Claudius (1778)

---

---

## **Danksagung**

Ich möchte mich bei den folgenden Personen bedanken, ohne deren Hilfe die Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Anregung zu dieser Arbeit, für den Freiraum, den er mir während der Bearbeitung des Themas lies, für die Bereitstellung der Geräte und für seine Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre.

Herrn Priv. Doz. Dr. G. Staikov für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. S. Virtanen für die freundliche Übernahme der Drittgutachtens.

Der Arbeitsgruppe, insbesondere Julia Kunze, die mich nicht nur in die Geheimnisse der in situ RTM, sondern auch in die des Klettersports eingeweiht hat, wodurch sie mich sowohl in wissenschaftlicher als auch geistiger Hinsicht sehr unterstützt hat, H. Prinz für sein beständiges Interesse am Fortgang meiner Dissertation, P. Keller und dem Rest der Arbeitsgruppe, für ein schönes Arbeitsklima und interessante Anregungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen im Rahmen des DFG-Projekts STR-200/21.

Und nicht zuletzt danke ich meiner Familie dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht hat und mir in dieser Zeit immer uneingeschränkt zur Seite stand.

---

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

### **Veröffentlichungen**

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "Passivity of Cobalt in borate buffer at pH 9.3 studied by XPS" *Surf. Interf. Anal.*, 29, 548 (2000)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "Structure and composition of electrochemically prepared oxide layers on Co in alkaline solutions studied by XPS", *Surf. Interface Anal.*, 34, 125 (2002)

A. Foelske, J. Kunze, H.-H. Strehblow, "Initial stages of the hydroxide formation and its reduction on Co(0001) studied by in situ STM and XPS in 0.1 M NaOH", *Surf. Sci.*, (eingereicht)

### **Tagungsbände**

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "The passivity of Cobalt in Borate Buffer at pH 9.3 studied by X-ray photoelectron spectroscopy", *3rd KSCSymp.*, Zakopane, Polen, 59 (2000)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "The passivity of Co in alkaline electrolytes studied by X-ray photoelectronspectroscopy", *ISE proceedings Vol. 2001*, San Francisco, Corrosion and Corrosion Protection, ISE 09/2001, 9 (2001)

### **Vorträge**

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "The passivity of Cobalt in Borate Buffer at pH 9.3 studied by X-ray photoelectron spectroscopy", *3rd Kurt Schwabe Corrosion Symposium*, Zakopane, Polen, (2000)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "XPS-Untersuchungen von elektrochemisch präparierten Oxidschichten auf Kobalt in Boratpuffer bei pH 9.3", *61. AGEF Seminar*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, Deutschland (2000)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "The passivity of Co in alkaline electrolytes studied by X-ray photoelectronspectroscopy", *ISE Meeting 2001*, San Francisco, USA (2001)

---

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "Structure and composition of electrochemically prepared oxide layers on Co in alkaline solutions studied by XPS", *ECASIA*, Avignon, Frankreich (2001)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "XPS-Untersuchungen zum Aufbau und zur Struktur von elektrochemisch präparierten Oxidschichten auf Kobalt in alkalischen Lösungen", 68. *AGEF Seminar*, Märkische Fachhochschule Iserlohn und Hagen, Iserlohn, Deutschland (2001)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "The Passivity of Co in 0.1 n NaOH studied by in situ STM and XPS", *203rd ECS Meeting*, Paris, Frankreich, (2003)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "In situ STM study of the initial growth of passive layers on Co(0001) in 0.1 M NaOH and its reduction", *ISE Meeting 2003*, Sao Pedro, Brasilien (2003)

H.-H. Strehblow, A. Foelske, "The investigation of passive layers on Co with XPS and STM", *EUROCORR 2003*, Budapest, Ungarn (2003)

#### **Poster**

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "XPS-Untersuchungen zur Passivität des Kobalts in Boratpuffer (pH 9.3)", *100. Bunsentagung*, Stuttgart, Deutschland (2001)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "Initial stages of the oxide formation and its reduction on Co (0001) in alkaline solutions studied by in situ RTM", *Gerischer Symposium*, Berlin, Deutschland (2002)

A. Foelske, H.-H. Strehblow, "Initial stages of the oxide formation and its reduction on Co (0001) in alkaline solutions studied by in situ STM", *ISE Meeting 2002*, Düsseldorf, Deutschland (2002)

---

## Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines	1
1.2	Bibliographie zum Stand der Forschung	1
1.3	Zielsetzung der Arbeit	7
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>10</b>
2.1	Untersuchungsmethoden	10
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie (PES)	10
2.1.2	Rastertunnelmikroskopie (RTM)	16
2.2	Elektrochemische Oxidschichtbildung an Metallelektroden	19
2.2.1	Anodischen Deckschichtbildung und Hochfeldmodell	22
2.2.2	Thermodynamische Betrachtungen zur Passivität des Kobalts	25
2.3	Kristallographische Daten, Obeflächenstrukturen und chemische Eigenschaften	26
2.3.1	Kobalt	26
2.3.2	Co(OH) <sub>2</sub>	27
2.3.3	CoO	28
2.3.4	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30
2.3.5	CoOOH	30
2.3.6	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>32</b>
3.1	Elektrochemie	32
3.1.1	Probenpräparation zur elektrochemischen Analyse	32
3.1.2	Elektrochemische Versuchsanordnung	32
3.2	Oberflächenanalytik im UHV	33
3.2.1	Das UHV-Spektrometer	33
3.2.2	Probenpräparation und Vorbehandlung	35
3.2.3	Aufnahme und Auswertung der XP-Spektren	36
3.2.4	Aufnahme und Auswertung der UP-Spektren	42
3.3	in situ RTM Untersuchungen	43
3.3.1	EC-RTM Apparatur	43
3.3.2	Präparation der Co(0001) Einkristalle	46
<b>4</b>	<b>Elektrochemische und XPS Untersuchungen an polykristallinen Kobaltelektroden</b>	<b>50</b>
4.1	Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH, pH 13	50
4.1.1	Stromspannungskurven	50
4.1.2	Oszillation	56
4.1.3	Zusammenfassung	59
4.2	XPS-Untersuchungen an in 0,1 M NaOH präparierten Schichten	60
4.2.1	Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung (tp = 5 min)	60
4.2.2	Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung (tp = 90 min)	64
4.2.3	Einfluss der Passivierungszeit bei E = 0,35 V	65

4.2.4	Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,55 \text{ V}$ .....	68
4.2.5	XPS Untersuchungen an vorpassivierten Kobaltproben.....	71
4.2.6	XPS Untersuchungen zum Reduktionsprozess.....	73
4.2.7	Zusammenfassung und Diskussion.....	75
4.3	<i>XPS-Untersuchungen in Boratpuffer, pH 9,3</i> .....	82
4.3.1	Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,60 \text{ V}$ ; pH 9,3 .....	83
4.3.2	Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,75 \text{ V}$ ; pH 9,3 [4] .....	85
4.3.3	Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,90 \text{ V}$ ; pH 9,3 .....	86
4.3.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	88
4.4	<i>Phthalatpuffer, pH 5,5</i> .....	91
4.4.1	Elektrochemische Untersuchungen.....	91
4.4.2	XPS Untersuchungen .....	92
4.5	<i>Perchloratlösung, pH 2,2</i> .....	95
4.5.1	Elektrochemie .....	95
<b>5</b>	<b>In situ RTM Untersuchungen auf Co(0001) Einkristalloberflächen in 0,1 M NaOH</b> .....	<b>98</b>
5.1	<i>Elektrochemie</i> .....	98
5.2	<i>Untersuchungen zur Oxidation im UPR-Bereich (<math>E &lt; -0,55 \text{ V}</math>)</i> .....	100
5.2.1	PES-Untersuchungen .....	100
5.2.2	in situ RTM Untersuchungen.....	103
5.2.3	weitere in situ RTM Bilder mit atomarer Auflösung im UPR.....	106
5.2.4	Biasänderung .....	107
5.2.5	Diskussion der Oxidation im UPR Bereich .....	109
5.3	<i>Untersuchungen zur Reduktion des im UPR gebildeten Hydroxids</i> .....	113
5.3.1	Oberflächenmorphologie nach Reduktion des $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$ .....	113
5.3.2	in situ RTM Untersuchung während des Reduktionsprozesses.....	114
5.3.3	XPS Untersuchungen.....	120
5.3.4	Diskussion zur Reduktion des im UPR gebildeten $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$ .....	122
5.4	<i>weitere in situ RTM Untersuchungen</i> .....	130
5.4.1	RTM Untersuchungen zur schrittweisen Oxidation im UPR .....	130
5.4.2	Aktive Auflösung.....	134
5.4.3	Oxidschichtbildung im Bereich der primären Passivität .....	135
5.4.4	Oxidschichtbildung im Bereich der sekundären Passivität.....	139
5.4.5	Untersuchungen an polykristallinem Kobalt .....	140
<b>6</b>	<b>Abschließende Diskussion</b> .....	<b>145</b>
6.1	<i>niedrige Potenziale (primäre Passivität)</i> .....	145
6.2	<i>hohe Potenziale (sekundäre Passivität)</i> .....	148
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>150</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>151</b>
8.1	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	151



---

# **1 Einleitung**

## **1.1 Allgemeines**

Die Untersuchung der Passivität von Metallen steht seit geraumer Zeit im Interesse der Forschung. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind wichtig im Hinblick auf den technischen Einsatz der Metalle und ihrer Legierungen, da deren Korrosionsbeständigkeit hier eine große Rolle spielt. Im Gegensatz zu Metallen, wie Eisen, Nickel, Chrom oder Kupfer, sind sowohl das Passivitätsverhalten von Kobalt als auch die Eigenschaften der Kobaltoxide und -hydroxide zur Zeit noch wenig untersucht. Heute wird Kobalt hauptsächlich als Katalysator, in Datenträgermaterialien oder als Legierungsbestandteil in Materialien verwendet, die sich durch hohe Temperaturbeständigkeit und Härte auszeichnen. In Zukunft wird sich das Anwendungsgebiet von Kobalt möglicherweise auf neuartige magnetische Speicherbausteine (MRAMs) ausweiten, was in jüngster Zeit zum Gegenstand der Forschung geworden ist [1-3].

In der vorliegenden Arbeit wird das Element Kobalt auf seine passivierenden Eigenschaften untersucht. Dabei kommen neben den klassischen elektrochemischen Untersuchungsmethoden im wesentlichen zwei weitere Methoden der Oberflächenanalyse zum Einsatz. Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermöglicht es, die Schichtzusammensetzung zu quantifizieren, während die in situ Rastertunnelmikroskopie (RTM) Aussagen über strukturelle Eigenschaften der Schichten und des Substrates zulässt. Es handelt sich dabei um die Fortsetzung der an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Juli 1999 angefertigten Diplomarbeit mit dem Thema "Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur Passivität des Kobalts"[4]. Die dort erhaltenen Ergebnisse werden hier vertieft und in einen neuen Systemzusammenhang gestellt.

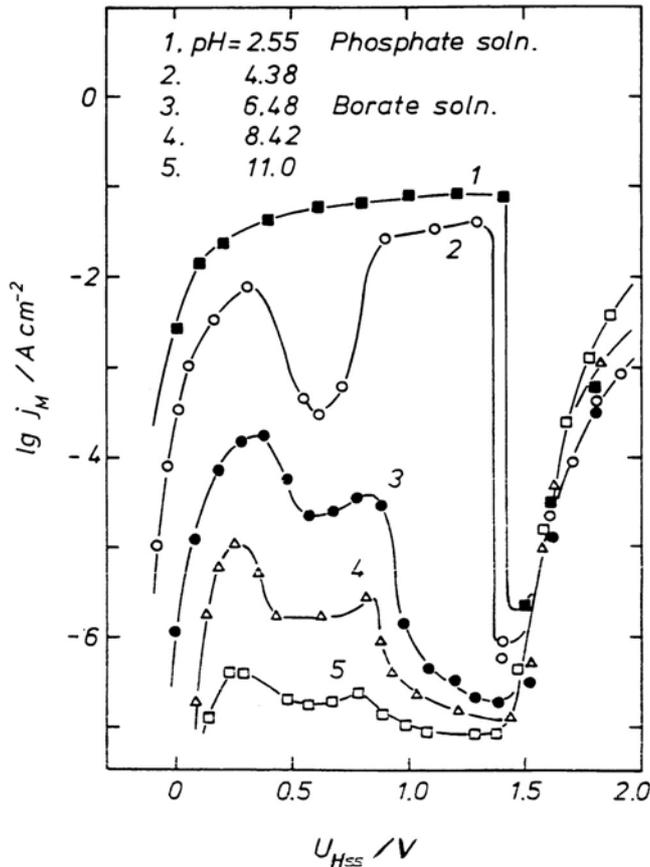
## **1.2 Bibliographie zum Stand der Forschung**

Bis 1975 haben verschiedene Autoren [5-7] Modelle zum Passivschichtaufbau des Kobalts aufgestellt, die in ihrer Art bezüglich Zusammensetzung und Schichtdicke stark variieren und oft keinen direkten analytischen Beweis liefern, da sie überwiegend auf elektrochemischen Untersuchungen beruhen, die mit thermodynamischen Daten über die sich möglicherweise bildenden Kobaltoxide kombiniert wurden. Systematische

---

Untersuchungen an Kobalt Passivschichten, die diese mit oberflächenanalytischen Methoden chemisch charakterisierten fehlten bis dahin. Der Grund hierfür liegt sicherlich in der Vielzahl der Oxide und Hydroxide, die Kobalt bilden kann. So nahm Grube [5] an, dass der Passivfilm in alkalischer Lösung aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}_2$  bestehe, während später Cowling und Riddiford [6] die Bildung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vorschlugen. Behl und Toni [7] vermuteten, dass Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}/\text{CoOOH}$  entstehen. In sauren Elektrolyten variieren die Annahmen ebenso. Während Heusler [8] 1965 die Bildung von  $\text{CoO}_2$  aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als wahrscheinlich ansah, zeigte Göhr [9] 1966, dass  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$  und  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$  aus thermodynamischer Sicht mögliche Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Potenzial sein könnten. Eine ausführliche Übersicht über die bis 1978 durchgeführten Untersuchungen geben die von Heusler [10] und Kudo [11] verfassten Übersichtsartikel. Hier werden erstmals neben den elektrochemischen Untersuchungen auch auf Ellipsometriemessungen basierende Ergebnisse zur Zusammensetzung von Passivschichten in verschiedenen Elektrolyten ( $2,55 \leq \text{pH} \leq 11$ ) vorgestellt. Die in [10] vorgestellten stationären Stromspannungskurven sind in Abb. 1-1 dargestellt. Sie wurden durch potenziostatische Polarisierung für 60 min bei den entsprechenden Potenzialen ermittelt. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, dass sich Kobalt durch die Bildung zweier Passivbereiche auszeichnet. Die sogenannte primäre Passivschicht bildet sich bei niedrigen Passivierungspotenzialen und zeigt ein Minimum in der Stromdichte im Potenzialbereich von  $0,4 \text{ V/HSS} < E < 0,6 \text{ V/HSS}$ . Sie besteht laut diesen Untersuchungen aus einer 2 nm dicken  $\text{CoO}$  Schicht. Bei höheren Potenzialen ( $E = 0,7 \text{ V}$ ) entsteht eine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Schicht auf der  $\text{CoO}$  Schicht (sekundäre Passivschicht), die bei noch höheren Potenzialen zu  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoOOH}$  weiter oxidiert werden kann. Ihre Schichtdicke soll linear mit dem Potenzial wachsen und Dicken von bis zu 4 nm annehmen können. In sauren Elektrolyten setzt Passivität erst bei Potenzialen von  $E = 1,4 \text{ V/HSS}$  ein, was nahe der Sauerstoffentwicklung ist.

Spätere in situ Ellipsometrieuntersuchungen von Ohtsuka und Sato [12 - 14] zeigten auch im Bereich der primären Passivität die Ausbildung einer Zweischichtenstruktur in alkalischer Lösung ( $\text{pH} 11$ ). Demnach befindet sich bei diesem  $\text{pH}$  auf dem  $\text{CoO}$  eine bis zu 12 nm dicke  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Schicht, die erst bei Potenzialen weit oberhalb der sekundären Passivität verschwindet.



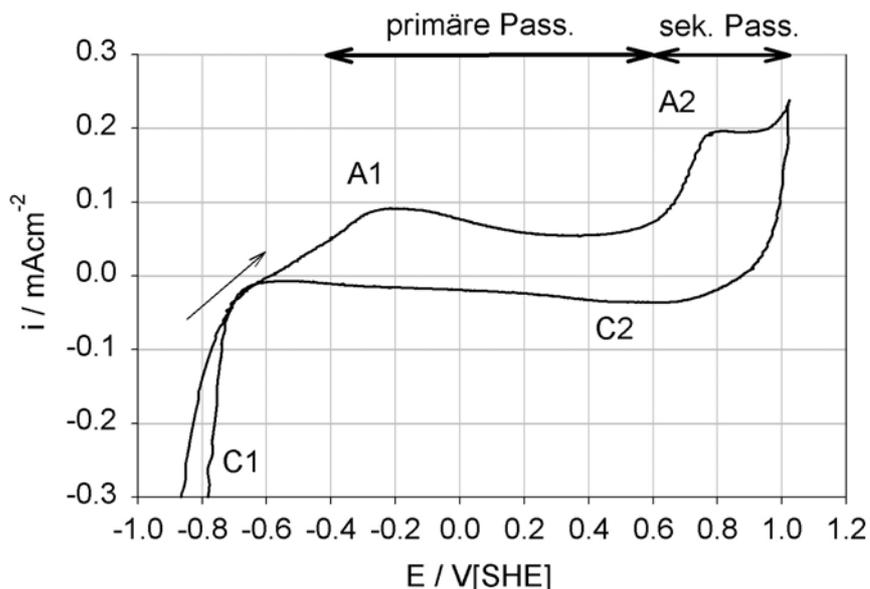
**Abb. 1-1:** Potenziostatische anodische Polarisationskurven von Kobalt in phosphathaltigen Lösungen (pH 2,55; pH 4,38) in Boratpuffer Elektrolyt (pH 6,48, pH 8,42; pH 11), die Potentiale sind den pH Werten der Elektrolyte angepasst (HSS). [10]

Neben den ellipsometrischen Untersuchungen wurden auch die Mössbauer Spektroskopie [15], die Raman Spektroskopie [16], die Augerelektronenspektroskopie (AES) [17] und die Potenzial modulierte Reflektionsspektroskopie (PMR) [18] angewendet. Nachteilig an der Mössbauerspektroskopie ist vor allem, dass eine Untersuchung der Anionen nicht möglich ist, wodurch die Oxide nicht vollständig charakterisiert werden können. Die Untersuchung mittels AES hat ihre Ergebnisse ausschließlich aus den Co:O-Verhältnissen gewonnen und auch die PMR-Analyse lieferte keine eindeutigen Ergebnisse zum Aufbau anodisch gebildeter Kobaltoxidschichten. Insgesamt ist also festzuhalten, dass es noch kein eindeutig belegtes Modell zur Passivschichtbildung des Kobalts gibt, einzig die Ellipsometriemessungen geben Anhaltspunkte zu Aufbau und Schichtdicke.

Es hat sich anhand zahlreicher Beispiele gezeigt, dass sich XPS als Analysenmethode zur Untersuchung elektrochemisch präparierter Passivfilme hervorragend eignet [19-29]. Eine gute Übersicht über die bereits untersuchten Systeme liefert der kürzlich erschiene Übersichtsartikel von Strehblow [30]. Kobalt Passivschichten wurden bislang

mit XPS nicht untersucht. Die wenigen XP-Untersuchungen an Co bezogen sich hauptsächlich auf die katalytischen und adsorbierenden Eigenschaften des Metalls, wobei sich die meisten Autoren [31-41] auf qualitative bzw. halbquantitative Aussagen bezüglich der XP-Spektren der Kobaltspezies Co(0), Co(II) und Co(III) beschränkten. Gründe hierfür sind störende Auger-Signale, durch Satellitenbildung kompliziert strukturierte Spektren und die geringen Unterschiede in der Bindungsenergie der einzelnen Spezies. Im Rahmen eigener Voruntersuchungen [4] ist es gelungen, die XP-Spektren durch Peakentfaltung zu quantifizieren, und die Zusammensetzung der Co-Passivschichten in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial in Boratpuffer, pH 9,3 aufzuklären. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden zusammengefasst.

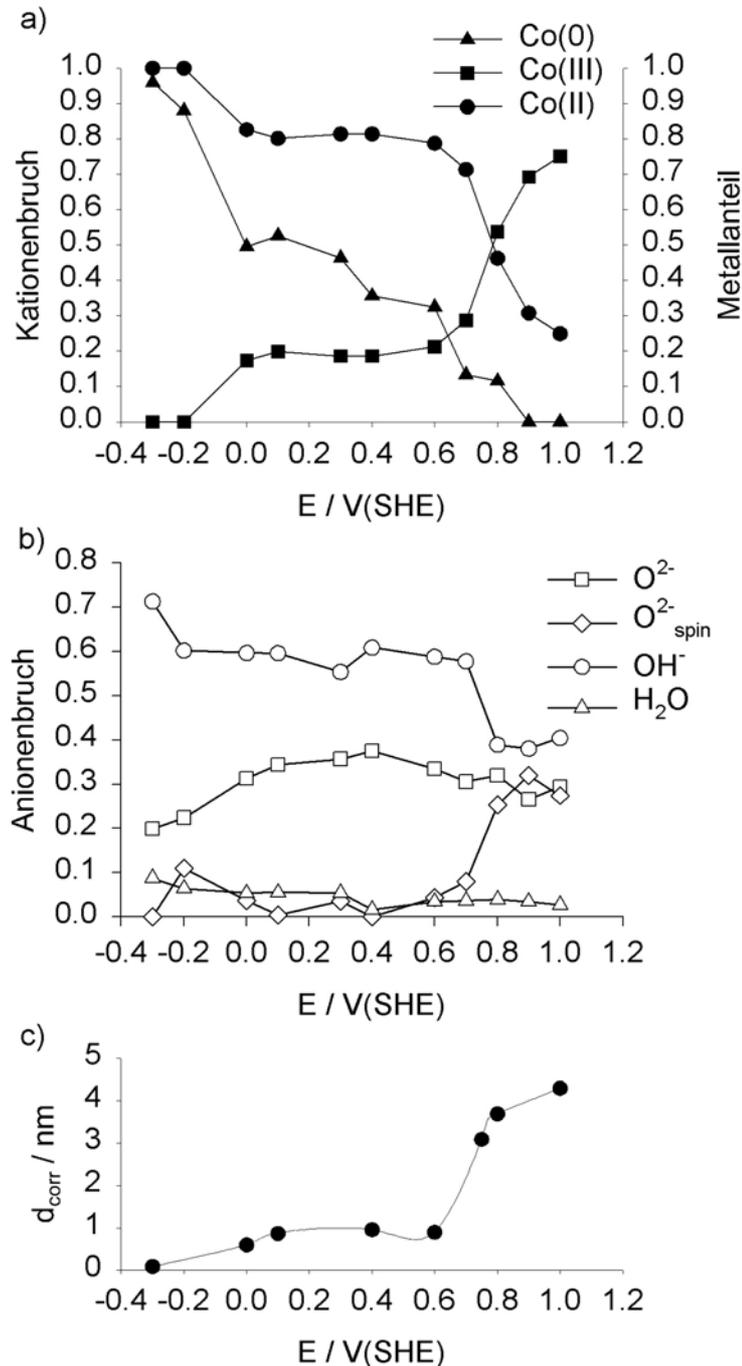
Abb. 1-2 zeigt das elektrochemische Verhalten von Kobalt in Boratpuffer pH 9,3 anhand einer Stromdichte-Potenzialkurve (Zyklovoltamogramm, ZV). Das ZV ist durch einen zweiten Stromanstieg bei  $E = 0,65 \text{ V}$  (A2) gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) gekennzeichnet und lässt sich in zwei Passivbereiche einteilen. (Im folgenden werden alle Potenziale gegen SHE angegeben.) Im Bereich der primären Passivität (A1) fällt die Stromdichte ab  $E > -0,2 \text{ V}$  und wird durch einen erneuten Anstieg der Stromdichte bei  $E > 0,65 \text{ V}$  (A2) vom Bereich der sekundären Passivität abgelöst, bevor bei  $E > 1,0 \text{ V}$  die Sauerstoffentwicklung einsetzt.



**Abb. 1-2:** Stromspannungskurve von Kobalt in Boratpuffer, pH 9,3;  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ . Der zweite Stromanstieg bei  $E = 0,65 \text{ V}$  teilt die Kurve in zwei Passivbereiche ein.

Zur Aufklärung der hier ablaufenden Elektrodenreaktion, die zu den jeweiligen Zusammensetzungen und Schichtdicken der anodisch gebildeten Kobaltoxide führen,

wurden im gesamten Potenzialbereich Passivschichten auf Kobalt für eine Passivierungszeit ( $t_p$ ) von  $t_p = 5$  min potenziostatisch präpariert und mittels XPS untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 1-3 dargestellt.



**Abb. 1-3:** Potenzialabhängigkeit der Schichtzusammensetzung von Kobaltelektroden in Boratpuffer, pH = 9,3;  $t_p = 5$  min: a) Kationenbruch; b) Anionenbruch; c) Schichtdicke

Abb. 1-3a zeigt neben dem Kationenbruch in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial auch die Abnahme des metallischen Signals bezogen auf alle mit XPS detektierten Co-Spezies (Co(0), Co(II), Co(III)), da dies ein Indikator für die zunehmende Schichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial darstellt. In Abb. 1-3b ist die Entwicklung

---

des Anionenbruches ( $O^{2-}$ ,  $O^{2-}_{\text{spin}}$ ,  $OH^-$  und  $H_2O$ ) und Abb. 1-3c die der Schichtdicke, welche aus Sputtertiefenprofilen ermittelt wurde, in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial dargestellt. Bei Potenzialen von  $E < 0,0$  V dominieren  $Co(0)$  und  $OH^-$ . Der Anteil von  $Co(0)$  beträgt hier ca. 90% und die "Schichtdicke" gerade 0,09 nm. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass die Stromspannungskurve hier aber schon einen merklichen Anstieg in der Stromdichte auf  $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$  zeigt, führt zu dem Schluss, dass bei diesen niedrigen Potenzialen Kobalt aufgelöst wird und  $OH^-$  auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Ab einem Potenzial von  $E > 0,00$  V bilden sich ca. 1 nm dünne Schichten bestehend aus  $CoO$  und  $Co(OH)_2$  aus. Drehwinkelmessungen haben ergeben, dass das  $CoO$  an der Phasengrenze zum Metall und das  $Co(OH)_2$  elektrolytseitig liegt. Sobald im Bereich der sekundären Passivität polarisiert wird ( $E > 0,60$  V), setzt verstärkt die Bildung von  $Co(III)$  ein. Das dreiwertige Kobalt liegt sowohl als Spinelloxid, als auch als  $CoOOH$  vor. Die Schichtdicken  $d$  steigen auf Werte von  $d > 4,0$  nm an.

Zeitaufgelöste Präparation im Übergangsbereich bei  $E = 0,75$  V hat ergeben, dass die entgültige Schichtzusammensetzung erst nach einer Passivierungszeit von  $t_p > 5$  min erreicht ist. Anfänglich dominieren - analog zum Potenzialbereich der primären Passivität -  $Co(II)$  und  $OH^-$  in den Passivschichten. Die  $Co(III)$  Bildung setzt ab  $t_p = 5$  min ein und ist mit einem Schichtdickenwachstum von  $d = 2$  nm bei  $t_p = 1$  min auf  $d > 3$  nm bei  $t_p > 5$  min verbunden. Da im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit weitere zeitabhängige Untersuchungen im Bereich der primären und sekundären Passivität durchgeführt wurden, werden diese Ergebnisse im Detail in Kapitel 4.3 näher erläutert und graphisch dargestellt.

Die Literatur zu RTM - Untersuchungen auf  $Co(0001)$  Einkristallen ist rar. Dies liegt zum einen daran, dass Kobalt in der Vergangenheit selten zum Gegenstand der Forschung wurde und zum anderen sicherlich an den Problemen, die bei der Einkristallbeschaffung und Präparation derselben auftreten. Die einzige Veröffentlichung zu elektrochemischen in situ RTM Untersuchungen auf  $Co(0001)$  Oberflächen stammt von Itaya [42]. Ziel dieser Arbeit war es, Aussagen bezüglich des Auflösungsmechanismus von Kobalt in sulfathaltiger Lösung bei pH 3 zu treffen. In dieser Arbeit werden Probleme bei der Einkristallpräparation von  $Co(0001)$  angesprochen, und eine im Unterpotenzialbereich zu beobachtende Überstruktur beschrieben. Bei dieser Überstruktur handelt es sich um ein Moiré Muster, welches eine Periodizität von 1,2 nm zeigt. Eine ähnliche Überstruktur von  $CoO(111)$  auf  $Co(0001)$

---

wurde im Ultrahochvakuum aus LEED-Untersuchungen interpretiert [43]. Itaya ist es allerdings nicht gelungen eine sichere Aussage zur chemischen Zusammensetzung dieser Struktur zu treffen, da  $\text{CoO}(111)$  und  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  eine sehr ähnliche Gitterkonstante besitzen und somit eine Unterscheidung dieser beiden Spezies mit RTM allein nicht möglich ist. Das Muster verschwindet bei etwas höheren Potenzialen, was Itaya darauf zurück führt, dass hier möglicherweise bereits zwei Schichten des Substrates zu  $\text{CoO}(111)$  oxidiert wurden. Zudem konnte Itaya zeigen, dass bei der Auflösung Schicht für Schicht von den Metallterrassen abgetragen werden ("layer-by-layer mode"), wobei die Auflösung entlang den kristallografischen Hauptrichtungen an den Stufenkanten beginnt und an den Ecken bevorzugt stattfindet. In situ RTM-Untersuchungen an passivierten Kobalt-Oberflächen wurden noch nicht durchgeführt.

### **1.3 Zielsetzung der Arbeit**

In dieser Arbeit wird das Passivierungs-, Reduktions- und Korrosionsverhalten von Kobalt in verschiedenen Elektrolyten ( $2,2 \leq \text{pH} \leq 13$ ) durch die Kombination elektrochemischer und oberflächenanalytischer Methoden in situ und ex situ untersucht, wodurch in chemischer, elektrochemischer und struktureller Hinsicht ein umfassender Überblick über das System gegeben wird.

Die Grundlage bilden zum einen die verwendeten Untersuchungsmethoden und Präparationsbedingungen, die es z.B. ermöglichen, gezielt quantitative Informationen zur Interpretation struktureller Beobachtungen zu erhalten. Zum anderen bilden allgemeine Aspekte der Elektrochemie an Metallen und Kobalt eine weitere grundlegende Plattform, die insbesondere bei der Interpretation der erhaltenden Ergebnisse eine Rolle spielen. Die verwendeten oberflächenanalytischen Methoden sind zum einen die im UHV durchgeführten photoelektronen-spektroskopischen Methoden XPS und UPS, wobei der Schwerpunkt auf ersterer liegt. Hiermit werden auf polykristallinem Material elektrochemisch präparierte Schichten auf ihre chemische Zusammensetzung und Dicke untersucht. Bei den in situ Methoden handelt es sich neben einfachen elektrochemischen Untersuchungen (Stromspannungskurven, Transienten) um die elektrochemische in situ RTM, die bei der Untersuchung von  $\text{Co}(0001)$  Elektroden zum Einsatz kommt. Eine Einführung in diese Methoden liefert Kapitel 2.1. Kapitel 2.2 führt in grundlegende Aspekte der elektrochemischen Oxidschichtbildung an Metall- und Kobaltelektroden ein. Die Vorstellung des Kobalts, seiner Oxide und Hydroxide findet im Anschluss in Kapitel 2.3 statt.

---

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird neben dem Beschreiben der Versuchsdurchführungen und der Auswertung insbesondere Wert auf die genaue Beschreibung der methodenabhängigen Probenpräparation gelegt (Kapitel 3). Dies ist insofern notwendig, als dass sich im Rahmen dieser Arbeit herausgestellt hat, dass sich chemische Informationen aus ex situ UHV Methoden durchaus mit strukturellen Beobachtungen aus in situ RTM Messungen kombinieren lassen und sich hervorragend in Bezug auf die Fragestellung ergänzen.

Im Ergebnisteil werden zuerst die aus den elektrochemischen und XPS Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse dargestellt, um einen Überblick über das elektrochemische Verhalten von Kobalt in unterschiedlichen Elektrolyten zu geben (Kapitel 4). Dabei werden die elektrochemischen Untersuchungen in 0,1 M NaOH zuerst vorgestellt (Kapitel 4.1), denen sich das Kapitel der PES Untersuchungen in gleichem Elektrolyten anschließt (Kapitel 4.2). Dieses System ist zugleich das am ausführlichsten behandelte, da sich bereits bei den elektrochemischen Untersuchungen herausgestellt hat, dass Kobalt in 0,1 M NaOH einige interessante Phänomene vorweist. Am Ende dieses Kapitels werden die vorgestellten Ergebnisse zusammenfassend diskutiert (Kapitel 4.2.7). Anschließend werden die zu [4] ergänzenden XPS Ergebnisse zur zeitabhängigen Passivschichtbildung von Kobalt in Boratpufferelektrolyt (pH 9,3) vorgestellt und diskutiert (Kapitel 4.3). Es folgen Untersuchungen in Phthalatpuffer, pH 5,5 (Kapitel 4.4) und in perchlorsaurem Lösung, pH 2,2 (Kapitel 4.5). Dabei nehmen die Ergebnisse mit abnehmendem pH Wert auch an Ergiebigkeit ab, was mit dem untersuchten System zusammenhängt.

Die elektrochemischen in situ RTM Untersuchungen auf Co(0001) Einkristalloberflächen wurden in 0,1 M NaOH durchgeführt und werden gesondert in Kapitel 5 vorgestellt. Den Schwerpunkt bilden dabei Untersuchungen zur Initiation der Oxidschichtbildung (Kapitel 5.2) und deren Reduktion (Kapitel 5.3). Die Diskussionen der Ergebnisse erfolgen jeweils am Ende dieser Kapitel. Da es im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen erstmals gelungen ist Oberflächenvorgänge, die während der Reduktion auf Elektrodenoberflächen ablaufen können, in atomarer Größenordnung zu beobachten, werden hier zudem weitere XPS Untersuchungen vorgestellt, die die zur Interpretation der beobachteten Strukturen notwendige chemische Information liefern. Es schließt sich ein letztes RTM Kapitel an, in dem in situ RTM Untersuchungen bei höheren Potenzialen (Auflösung, Passivschichten und Untersuchungen an polykristallinem Material) vorgestellt werden (Kapitel 5.4).

---

In Kapitel 6 folgt eine auf alle Elektrolyten bezogene abschließende Diskussion der Untersuchungsergebnisse zur anodischen Oxidschichtbildung auf Kobaltelektroden. Kapitel 7 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt zunächst eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Messmethoden (XPS, UPS, in situ RTM). Anschließend werden grundlegende Aspekte der Elektrochemie behandelt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den aus thermodynamischer Sicht zu erwartenden elektrochemischen Reaktionen an Kobaltelektroden bei unterschiedlichen pH Werten und auf den allgemeinen Grundlagen der Passivität von Metallen. Als nächstes werden strukturelle und chemische Eigenschaften des Kobalts und seiner Oxide bzw. Hydroxide vorgestellt.

### 2.1 Untersuchungsmethoden

Die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden sind an anderen Stellen bereits umfassend diskutiert wurden. Daher werden die eingesetzten Verfahren im Folgenden nur soweit vorgestellt, wie sie zum Verständnis der Arbeit notwendig erscheinen.

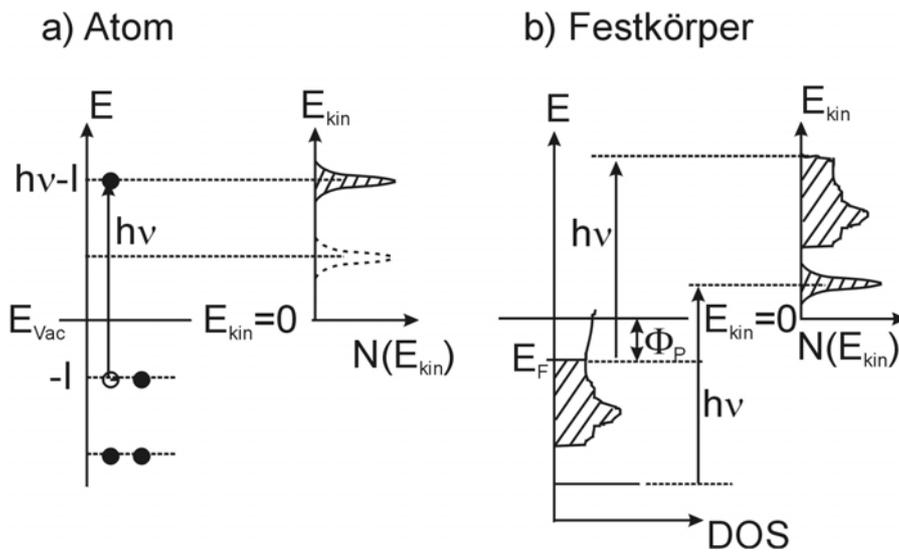
#### 2.1.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Das Grundprinzip der Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Anregung von Photoelektronen der Probe mit Photonen der Energie  $h\nu$ . Gemessen wird die kinetische Energie und Intensität der dabei emittierten Elektronen, die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe geben. Je nach Anregungswellenlänge und detektiertem Signal unterscheidet man zwischen verschiedenen Untersuchungsmethoden. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit kamen die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Ultraviolettelektronenspektroskopie (UPS) zum Einsatz, die im folgenden erklärt werden.

**XPS.** Das Messprinzip der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie ist in Abb. 2-1 dargestellt. Im einfachsten Fall lässt sich die Photoelektronenspektroskopie durch Betrachtung eines Teilchens (Abb. 2-1a) in der Gasphase beschreiben. Hier ist die kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) der freigesetzten Elektronen ausschließlich von der Energie der Röntgenstrahlung  $h\nu$ , sowie von der Ionisierungsenergie  $I$  abhängig:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - I$$

Gleichung 2-1



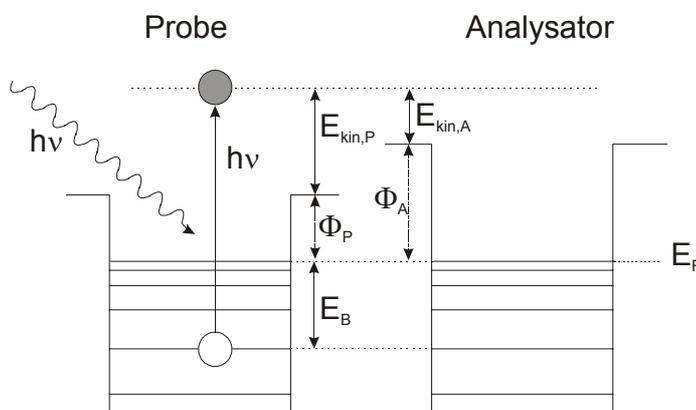
**Abb. 2-1:** Schema der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie: a) Atom; b) Festkörper.

Bei der Betrachtung eines Festkörpers (Abb. 2-1b) ist die Bindungsenergie nicht auf das Vakuumniveau  $E_{\text{vac}}$ , sondern auf das Fermienergielevel  $E_F$  bezogen, und unterscheidet sich somit um den Betrag der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_P$ .

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_P \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Da Probe und Analysator in der Regel leitend verbunden sind, gleichen sich ihre Fermienergielevel an und die kinetische Energie der Photoelektronen relativ zum Analysator gemessen wird, wird die kinetische Energie der Photoelektronen entsprechend der Energiebilanz von Abb. 2-2 unabhängig von der Austrittsarbeit  $\Phi_P$  im Festkörper und abhängig von der des Analysators  $\Phi_A$ :

$$E_{\text{kin,A}} = h\nu - E_B - \Phi_A \quad \text{Gleichung 2-3}$$



**Abb. 2-2:** Grafische Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der Messung.

---

Aus Gründen der Anschaulichkeit werden die gemessenen kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen in der Regel in die Bindungsenergieskala nach Gleichung 2-4 umgerechnet:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin,A}} - \Phi_A \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Wie aus Abb. 2-1b hervorgeht, spiegelt die gemessene Intensität der Signale näherungsweise die Besetzung der Quantenzustände im Ausgangszustand wieder. Unter der Annahme, dass die elektronische Struktur des Festkörpers während des Emissionsprozesses unverändert bleibt (Koopman-Theorem), entspricht somit die Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons nach Gleichung 2-4 der negativen Orbitalenergie des Systems vor dem Ionisationsprozess. Da sich aber das (N-1)-Elektronensystem in einem angeregten Zustand befindet, kann die bei der Relaxation frei werdende Energie auf das Photoelektron übertragen werden, wodurch sich dessen kinetische Energie erhöht. Diese Effekte wirken sich hauptsächlich auf die Valenzelektronen aus. Da bei der XPS aber in der Regel die Rumpfelektronen mit hoher Bindungsenergie gemessen werden, haben diese Relaxationseffekte meist keinen merklichen Einfluss auf die Energielage des gemessenen Signals.

Da Kobalt in seiner Spektrengebung offensichtlich eine Ausnahme ist, soll die Zusammensetzung der effektiven Bindungsenergie  $E_{B,\text{eff}}$  im folgenden näher erläutert werden. Die tatsächlich ermittelte Bindungsenergie setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$E_{B,\text{eff}} = E_B(\text{Atom}) + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}} + \Delta E_{r,\text{int}} + \Delta E_{r,\text{ext}} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  und der Madelung Term  $\Delta E_{\text{Mad}}$  erfassen statische Effekte und beeinflussen die Energie des Grundzustandes, während die Relaxationseffekte  $\Delta E_r$  durch dynamische Prozesse im (N-1) Teilchensystem verursacht werden und die energetische Lage des gemessenen Endzustandes beeinflussen.

Im allgemeinen bildet die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  den ausschlaggebenden Term für die Energieverschiebung der Signale. Sie kommt dadurch zu Stande, dass die gemessenen Elektronen unterschiedlich stark am Atomkern gebunden sind. Der Betrag dieses Terms wird dabei sowohl von der Oxidationsstufe, als auch der chemischen Umgebung des Atoms beeinflusst. Befindet sich beispielsweise ein stark Elektronen ziehender Ligand in Nachbarschaft zu einem Atom, so nähern sich dessen Valenzelektronen dem Liganden und die restlichen Elektronen sind stärker an das Atom gebunden. Umgekehrt bewirkt Elektronenabstoßung eine Verringerung der Bindungsenergie. Die Güte dieser Verschiebung im Spektrum variiert von Verbindung

---

zu Verbindung. Bei einigen Metalloxiden müssen auch andere Effekte berücksichtigt werden, da hier eine geringere Verschiebung der Bindungsenergien, als zu erwarten beobachtet wird. So liegt z.B. zwischen Cu(I)- und Cu(II)-Oxiden ein deutlich messbarer Unterschied von  $> 1$  eV in den effektiven Bindungsenergien vor, während es nicht möglich ist zwischen Cu(0) und Cu(I) anhand der bloßen Betrachtung des Cu  $2p_{3/2}$  Signals zu unterscheiden [44].

Die Relaxationseffekte rühren daher, dass der Zustand des (N-1)-Elektronensystems eben nicht unter Verwendung der Wellenfunktion des entsprechenden N-Elektronensystems beschrieben werden kann. Vielmehr ist das (N-1)-Elektronensystem bestrebt, durch Relaxation die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Durch die so freiwerdende Relaxationsenergie  $\Delta E_r$  haben die photoemittierten Elektronen in der Regel eine kleinere Bindungsenergie, als die aus der negativen Orbitalenergie abgeschätzte.

Insbesondere bei den Übergangsmetalloxiden treten zusätzliche Effekte auf, die ihre Ursache in Spin-Spin Wechselwirkungen haben. So macht sich beim Eisen die Aufspaltung der d-Orbitale in high spin bzw. low spin Komplexen deutlich in der Linienbreite der Fe 2p-Spektren bemerkbar [nach 45]. Satellitensignale mit etwas niedriger kinetischer Energie, als das Primärsignal können aber auch durch Zweielektronenprozesse, wie Mehrfachanregung ("Shake up") oder Mehrfachemission ("Shake off") entstehen. Bleibt das vom emittierten Elektron angeregte Elektron gebunden, so spricht man von einem "Shake up" Satelliten, wird es emittiert so nennt man diesen Prozess "Shake off". Die relativen Intensitäten und Verschiebungen eines "Shake-up"-Signals lassen Aussagen zum chemischen Zustand eines Elementes zu, da der Energieübertrag orbitalspezifisch ist.

Neben den diskutierten Photoelektronenlinien muss außerdem der Auger-Prozess bei der Interpretation von XP-Spektren berücksichtigt werden, da diese Signale unter Umständen mit den XP-Signalen überlappen und somit die Auswertung stören. Die Augerelektronenemission ist ein Konkurrenzprozess zur charakteristischen Röntgenemission, allgemein überwiegt der Augerprozess bei leichten Atomen. Hier wird das durch Photoionisation entstandene Loch dadurch gefüllt, dass ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale in den energetisch tieferen Zustand fällt. Die dabei frei werdende Energie wird strahlungslos auf ein Elektron in einem energetisch höher liegenden Zustand übertragen, wodurch es emittiert wird und somit zum Augersignal beiträgt. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist damit im Gegensatz zu der der

Photoelektronen von der Anregungsenergie unabhängig, da sie durch die Energieunterschiede der an dem Prozess beteiligten Elektronen bestimmt wird. Bezeichnet werden die Augerprozesse mit drei Buchstaben, die den ursprünglichen Niveaus der beteiligten Elektronen in den Niveaus zuzuordnen sind (z.B. LMM).

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie liefert trotz einer Eindringtiefe der Röntgenstrahlen von mehreren  $\mu\text{m}$ , ein Spektrum von sehr dünnen Schichten im nm-Bereich von der Oberfläche. Das hängt mit der geringen Informationstiefe  $c$  der Photoelektronen zusammen, welche durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  bestimmt wird. Als ungefähres Maß für die Informationstiefe  $c$  kann der dreifache Wert der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  angesetzt werden. Für die mittlere freie Weglänge gilt folgende semiempirische Beziehung [46]:

$$\lambda = B \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad \text{mit:} \quad B_{Element} = 0.054 \text{ nm} \cdot \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 2-6a}$$

$$\text{und:} \quad B_{Verbind} = 0.096 \text{ nm} \cdot \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 2-6b}$$

Die Informationstiefe ist außerdem vom Winkel  $\Theta$  der Probenoberfläche zum Analysator abhängig, was zur Messung von zerstörungsfreien Tiefenprofilen ausgenutzt werden kann. So können in Abhängigkeit vom Winkel der Probenoberfläche zum Analysator unterschiedliche Bereiche der Schicht verstärkt detektiert werden, was Aussagen über die tendenzielle Position einzelner Spezies in der Schicht zulässt. Allgemein ist die Intensität der gemessenen Photoelektronen auch von anderen proben- und gerätespezifischen Parametern abhängig und kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$I_A(X) = K\sigma T \int_0^{\infty} N_A(z) \exp(-z / \lambda \cos \Theta) dz \quad \text{Gleichung 2-7}$$

mit:

$I_A(X)$ : Intensität der Photoelektronen des Elementes A aus dem Niveau X

K: gerätespezifische Konstante

$\sigma$ : Photoionisationsquerschnitt

$N_A(z)$ : Verteilung des Elementes A in der Tiefe z

$\lambda$ : mittlere freie Weglänge

$\Theta$ : Emissionswinkel zur Oberflächennormalen

Ist die Verteilung des Elementes A homogen in der Tiefe mit der mittleren Atomdichte  $\bar{N}_A$ , so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$I_A(X) = K\sigma T\bar{N}_A\lambda \cos \Theta \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Diese Intensität wird durch das Aufbringen von Deckschichten erniedrigt. Die Intensität der n-ten Schicht kann formal wie folgt beschrieben werden:

$$I_n = I_n^0 * A_1 * A_2 \dots A_{n-1} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

mit

$$I_n^0 = K\sigma_n T_n N_n \lambda_n \cos \Theta \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_n}{\lambda_n \cos \Theta}\right) \right] \quad \text{Gleichung 2-10}$$

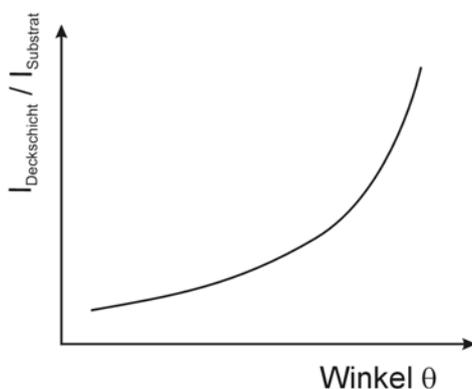
und den Abschwächungskoeffizienten:

$$A_i = \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda_i \cos \Theta}\right) \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Nach T.A. Carlson [47] kann das Verhältnis der Intensitäten von Metall zu Oxid dazu benutzt werden, die Dicke d der Oxidschicht zu bestimmen:

$$\frac{I_{\text{Metall}}}{I_{\text{Oxid}}} = \frac{N_{\text{Metall}} \lambda_{\text{Metall}}}{N_{\text{Oxid}} \lambda_{\text{Oxid}}} \cdot \frac{\exp[-(d / \lambda_{\text{Oxid}})]}{1 - \exp[-(d / \lambda_{\text{Oxid}})]} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Die oben angesprochenen Abhängigkeit der Informationstiefe vom Winkel  $\Theta$  zwischen Analysator und Probennormalen kann zur Erstellung von zerstörungsfreien Tiefenprofilen verwendet werden. Ist c die Informationstiefe bei einem Winkel von  $\Theta = 0^\circ$ , so verringert sich die Informationstiefe um den Faktor  $\cos \Theta$  bei Vergrößerung des Winkels. Das Intensitätsverhältnis von Deckschicht zum Substrat in Abhängigkeit vom Winkel  $\Theta$  ist in Abb. 2-3 qualitativ dargestellt.



**Abb. 2-3:** Intensitätsverhältnis von Deckschicht zu Substrat in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Analysator und Probennormale.

---

**UPS.** Im Rahmen dieser Arbeit wurde die UPS zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Kobalt und seinen Oxiden benutzt. Bei diesem Verfahren werden durch UV-Strahlung (10 - 100 eV) Elektronen aus den Elektronenbändern der Festkörper herausgelöst und ebenfalls ihre kinetische Energie analysiert. Damit gelten prinzipiell alle vorher getroffenen Aussagen zur XPS auch hier. Der wesentliche Unterschied zur XPS liegt darin, dass im Falle der UV-Photoelektronenspektroskopie die Bindungszustände der schwach im Festkörper gebundenen Valenzelektronen untersucht werden. Eine genaue Beschreibung des UPS-Prozesses findet sich in [48].

### 2.1.2 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

**Allgemeines.** Die Rastertunnelmikroskopie gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskopien. Dabei wird im allgemeinen eine Oberfläche mit einer kleinen Sonde abgerastert, wodurch je nach Sonde verschiedene Eigenschaften der Oberfläche mikroskopiert werden können. Entwickelt wurde die Rastertunnelmikroskopie 1982 von G. Binnig und H. Rohrer [49, 50] und war ursprünglich für Untersuchungen im Ultrahochvakuum vorgesehen. Heute hat sich das Einsatzgebiet dieser Methode auf andere Medien, wie Luft oder Elektrolyten ausgeweitet und wird sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch in der Industrie zur Untersuchung feinstrukturierter Oberflächen eingesetzt. Die RTM ist eine direkt abbildende Methode und ermöglicht es, "Bilder" von Oberflächen mit atomarer Auflösung zu erhalten. Die Interpretation dieser "Oberflächenbilder" erweist sich häufig als schwierig, da diese Methode eine konkrete chemische Zuordnung von bspw. abgebildeten atomaren Oberflächenstrukturen nicht gleichzeitig zulässt. Deswegen müssen meist spektroskopische und kristallographische Daten oder auch quantenmechanische Berechnungen zur Absicherung der Interpretation der abgebildeten Strukturen und Oberflächenphänomene zusätzlich herangezogen werden.

**Messprinzip.** Das Messprinzip der RTM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, der auch Namensgeber dieser Methode ist. Die Messgröße ist der Tunnelstrom, der in einer Größenordnung von wenigen nA liegt. Zur Erzeugung des Tunnelstromes wird im allgemeinen eine Metallspitze in einen Abstand von wenigen Atomdurchmessern ( $d < 1 \text{ nm}$ ) zu der zu untersuchenden Oberfläche gebracht und ein Potenzial (bias) zwischen Spitze und Oberfläche angelegt. Die Steuerung der Spitze erfolgt mittels piezokeramischer Stellglieder, mit deren Hilfe zum einen das laterale Abrastern in x-y- Richtung und zum anderen die vertikale Bewegung der Tunnelspitze

in z- Richtung kontrolliert und aufgezeichnet werden. In der Regel wird dabei während der Messung der Tunnelstrom durch die Steuerelektronik konstant gehalten (constant current Modus). Die daraus resultierende lokale Regelabweichung in vertikaler Richtung erzeugt dann das topographische Bild der Oberfläche.

**Tunnelstrom.** Nach dem quantenmechanischen Tunneleffekt gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit ein Teilchen, welches sich in einem Potenzialkasten mit einer Potenzialbarriere von endlicher Höhe und Breite  $d$  befindet, auch außerhalb dieses Kastens anzutreffen (Abb. 2-4). Der einfachste Fall zur Berechnung der Durchtrittswahrscheinlichkeit dieses Teilchens findet seinen quantenmechanischen Ansatz in der stationären Schrödingergleichung. Im eindimensionalen Fall gilt:

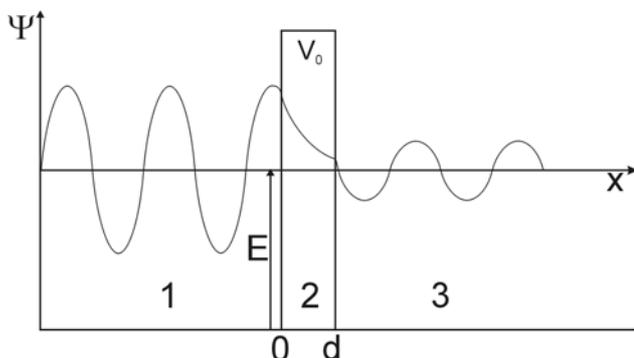
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) = E\Psi \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Setzt man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den Rändern der Potenzialbarriere zueinander ins Verhältnis, so ergibt sich der Transmissionskoeffizient  $T$  für die Tunnelwahrscheinlichkeit zu:

$$T = \frac{\Psi_{III}^2}{\Psi_I^2} = e^{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m_e(V_0-E)}} = e^{-2\kappa d} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Sind Elektronen die betrachteten Teilchen, wie im Falle der Tunnelmikroskopie, die von einer Metallspitze über eine Potenzialbarriere (Luft, Vakuum oder Elektrolyt) in eine Metall- oder Halbleiterprobe übergehen, so kann die Teilchenwelle über ihr Betragsquadrat als Tunnelstrom gemessen werden [51]:

$$I_{\text{Tunnel}} \propto |\Psi(x)|^2 \propto e^{-2\kappa d} \quad [\text{nA}] \quad \text{Gleichung 2-15}$$



**Abb. 2-4:** Schematische Darstellung des Tunneleffektes. Bereich 1: Wellenfunktion des Teilchens im Kasten, Bereich 2: Tunnelvorgang des Teilchens durch die Potenzialbarriere; Bereich 3: Wellenfunktion des Teilchens außerhalb des Kastens nach dem Tunnelvorgang.

Da der Tunnelvorgang isoenergetisch ist, müssen die Fermi-Niveaus der beiden Potenzialtöpfe (Spitze und Substrat) sich energetisch voneinander unterscheiden, damit ein Tunnelstrom fließen kann. Um das zu erreichen, wird eine Vorspannung (Bias)

zwischen Probe und Spitze angelegt, die die Fermiväus gegeneinander verschiebt. Eine genaue Beschreibung des Tunnelstromes ist nach Tersoff und Hamann durch die folgende Beziehung gegeben [51]:

$$I_{\text{tun}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i(T,S)} \underbrace{f(E_i^T)}_{\text{Fermi-Verteilungs-}} \underbrace{[1-f(E_i^S + eU)]}_{\text{Verteilung der Löcher}} \underbrace{|M^{T,S}|^2}_{\text{Matrix-Element}} \underbrace{\delta(E_i^T(k) - E_i^S(k))}_{\text{Tunnelvorgang ist isoenergetisch}} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

(e Zieltopf muss leerer sein als Ausgangstopf) (Probe-Spitze) (Cronecker-Symbol)

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

Die Bestimmung des Tunnelstroms beschränkt sich im Wesentlichen auf die Berechnung des Matrixelementes der Energieübertragungsmatrix. Die Theorie nach Tersoff und Hamann basiert auf der Störungsrechnung nach Bardeen [52], 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.

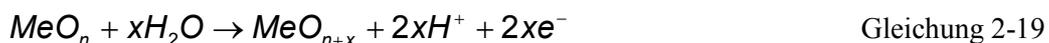
Mittels dieser Vereinfachungen lässt sich die Spitze als mathematischer Punkt beschreiben. Die möglichen Modifikationen von Strukturen und Wellenfunktionen beider Elektroden sind vernachlässigbar und ausschließlich elektronische Zustände nahe am Fermiviveau  $E_F$  werden für den Tunnelprozess in Betracht gezogen. So ist nach [52] der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe an der Position  $r_T$  der Spitze.

$$M^{T,S} = \int dk |\psi_i^S(r_T, k)|^2 \quad \text{Gleichung 2-17}$$

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 nahe am Fermiviveau liegen. Die Näherung durch die Annahme, die RTM- Spitze sei als s-Orbital zu betrachten, führt nach [53] und [54] 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 [55].

## 2.2 Elektrochemische Oxidschichtbildung an Metallelektroden

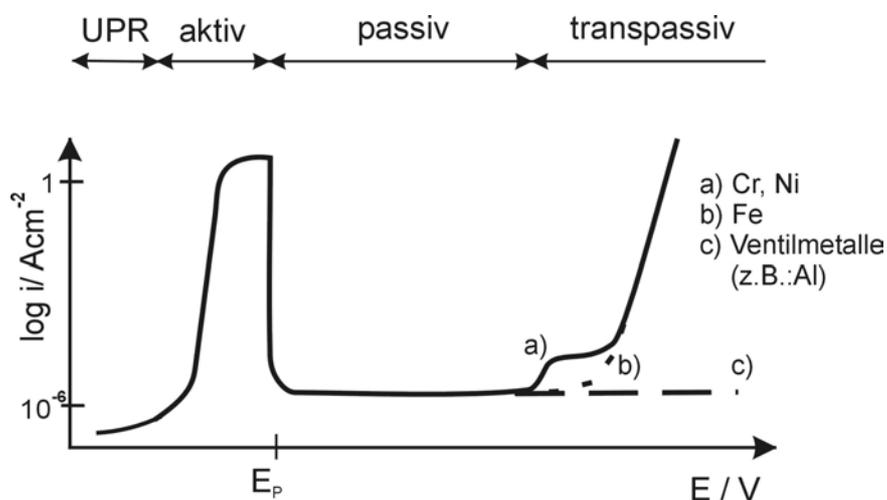
Die elektrochemische Oxidschichtbildung an Metallen ist seit langem Gegenstand der Forschung, da diese Oxidschichten oft schützende Eigenschaften haben und somit der Korrosion entgegenwirken können. Die schützenden Oxidfilme werden Passivschichten genannt. Passivität liegt im allgemeinen dann vor, wenn der gebildete Oxidfilm eine Barriere bildet, die den Durchtritt von Kationen in den Elektrolyten hemmt. Die allgemeinen Elektrodenreaktionen dieser Oxidation lauten:



Das Elektrodenpotenzial lässt sich nach folgender Gleichung mit der freien Reaktionsenthalpie in Zusammenhang bringen:

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Bildet ein Metall in einem Elektrolyten Passivschichten, so ist der anodische Teil der Stromspannungscharakteristik durch einen typischen Kurvenverlauf gekennzeichnet (Abb. 2-5).



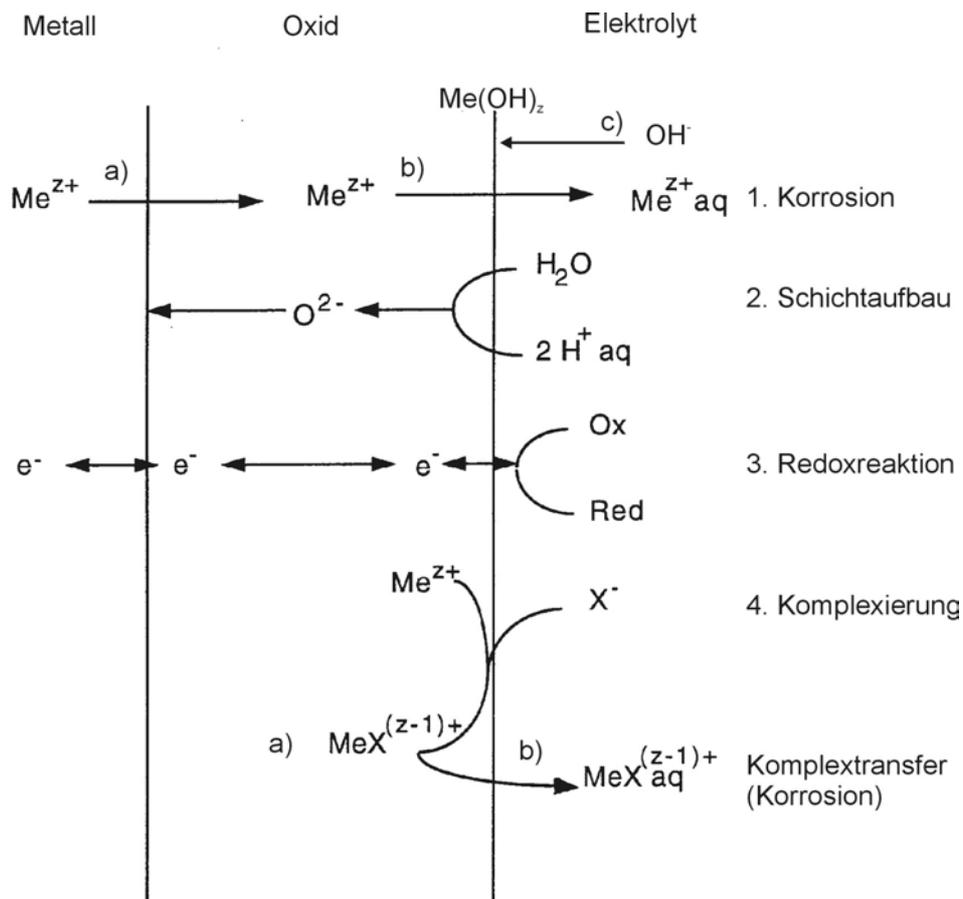
**Abb. 2-5:** Stromdichte-Potenzial-Kurve von Metallen unterteilt in vier charakteristische Bereiche: Initialstadium im Unterpotenzialbereich (UPR); aktive Auflösung bis zum Fladepotenzial; Passivbereich mit niedrigen Stromdichten; a) und b) mit Sauerstoffentwicklung im transpassiven Bereich; c) Ventilmetalle ohne Sauerstoffentwicklung im transpassiven Bereich.

Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung lässt sich die Polarisationskurve in vier Bereiche einteilen. Im Unterpotenzialbereich (UPR) wird bereits bei Potenzialen, die aus thermodynamischer Sicht noch nicht zu einer Oxidation des Metalls führen sollten, bei einigen Metallen ein geringer Anstieg der Stromdichte beobachtet. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist bei Kupfer beobachtet wurden. Die Ladungen der im UPR

---

auftretenden Oxidationspeaks betragen wenige  $\mu\text{C}$  und korrelieren im Falle des Cu mit der Adsorptionsladung, die einer Monolage  $\text{OH}^-$  entspricht. In situ RTM Untersuchungen an Cu Einkristallen haben bestätigt, dass im UPR tatsächlich OH adsorbiert wird, welches mit der Metalloberfläche eine geordnete Struktur bildet [56-58]. Je nach Orientierung der Einkristalle geht diese Adsorption mit einer Rekonstruktion der Elektrodenoberflächen einher. Offensichtlich werden durch diese Reaktionen im UPR der Oxidschichtbildung Strukturen gebildet, die eine weitere Oxidbildung bei höheren Potenzialen begünstigen. In diesem Zusammenhang spricht man auch von "Precursor". Es schließt sich der aktive Bereich an, in dem - je nach Metall und Elektrolyt - Auflösung oder bereits Schichtbildung beobachtet werden kann. Die Stromdichte  $i$  kann Werte von wenigen  $\text{mAcm}^{-2}$  bis zu einigen  $\text{Acm}^{-2}$  bei starker Auflösung annehmen. Zeigt das System Passivität, sinkt die Stromdichte bei einem bestimmten Potenzial, bis sich die Elektrode in einem stationären Auflösungszustand über ein Oxid mit dem Elektrolyten befindet und nur noch eine konstante Reststromdichte von wenigen  $\mu\text{Acm}^{-2}$  messbar ist. Das Potenzial, welches den Passivitätsbereich einleitet wird Passivierungspotenzial ( $E_p$ ) genannt. Korrosion wird beobachtet, wenn das System kein Passivierungspotenzial hat, sich also keine Passivschicht ausbildet und der Strom weiter ansteigt. Auch ist es möglich, dass an bereits gebildeten Passivschichten Korrosion auftritt. Hier wird die Passivschicht bspw. durch aggressive Anionen wie  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  zerstört. Diese Art der Korrosion führt zu Lochfraß auf der Oberfläche und wird lokale Korrosion genannt. Dem Bereich der Passivität schließt sich bei höheren Potenzialen der transpassive Bereich an. Hier können bereits gebildete Oxide weiter oxidiert (Abb. 2-5a) oder direkt Sauerstoff an der passivierten Elektrode entwickelt werden (Abb. 2-5b). Die weitere Oxidation der Passivschicht kann dabei - je nach Eigenschaften der entstehenden Oxide - zu Korrosion führen, oder aber die Metallelektrode weiterhin schützen. Im Falle der Ventilmetalle (Al, Bi, Nb, Ta, Ti und Ce) entstehen nichtleitende Deckschichtoxide, daher wird im transpassiven Bereich kein Sauerstoff gebildet. Hier wächst die Passivschicht bis zu Potenzialen von 100 V auf mehr als 100 nm weiter.

Abb. 2-6 zeigt ein vereinfachtes Modell der am Aufbau von Passivschichten ablaufenden Prozesse und Elektrodenreaktionen. Hier ist eine oxidbedeckte Metallelektrode dargestellt, die im Kontakt mit einem Elektrolyten steht.



**Abb. 2-6:** Modellbild der an der passiven Elektrode ablaufenden Elektrodenreaktionen.

Weiteres Wachstum der Oxidschicht findet demnach statt, wenn die Metallelektrode weitere Kationen freisetzt, und diese durch das Oxid treten, bis sie mit den aus dem Wasser stammenden Anionen - welche ebenfalls durch das Oxid treten - kombinieren und die Oxidschichtdicke damit erhöhen (Reaktionen 1a und 2, Abb. 2-6). Ist der Kationentransfer nicht vollständig durchtrittsgehemmt, findet Auflösung von Metallionen an der Oxid/Elektrolyt-Phasengrenze statt (Reaktion 1b, Abb. 2-6). Insbesondere in alkalischen Elektrolyten können die sich auflösenden Metallionen vor der Elektrode mit Hydroxid aus dem Elektrolyten kombinieren und an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ausfallen (Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus, Reaktion 1c, Abb. 2-6). Auch muss immer der Elektronentransfer durch die Schicht berücksichtigt werden (Reaktion 3, Abb. 2-6), welcher insbesondere im transpassiven Potenzialbereich und bei der Reduktion eine wesentliche Rolle spielt. Schlussendlich sind Komplexbildungsreaktionen zu berücksichtigen. Je nach Löslichkeit können die entstandenen Komplexe mit in die Schichten eingebaut (Reaktion 4a, Abb. 2-6) oder aber im Elektrolyten gelöst werden (Reaktion 4b, Abb. 2-6). All diese Reaktionen tragen zu der im Passivbereich messbaren Reststromdichte bei. Welche Reaktion überwiegt, wenn der stationäre

---

Zustand erreicht ist, hängt vom untersuchten System ab und kann u.a. durch Analyse der Elektrodenoberflächen ermittelt werden.

Im Falle der Reduktion geht man im allgemeinen davon aus, dass es sich um die einfache Umkehrung der an der Oxidation beteiligten Prozesse handelt. Allerdings stellen sich häufig die Fragen, ob ein gebildetes Oxid tatsächlich vor der Wasserstoffentwicklung elektrochemisch reduziert werden kann und ob Oberflächenprozesse, wie Diffusion bei dem Wiedereinbau der reduzierten Metallatome in das Oberflächengitter des Substrates das Erscheinungsbild der reduzierten Substratoberfläche beeinflussen können.

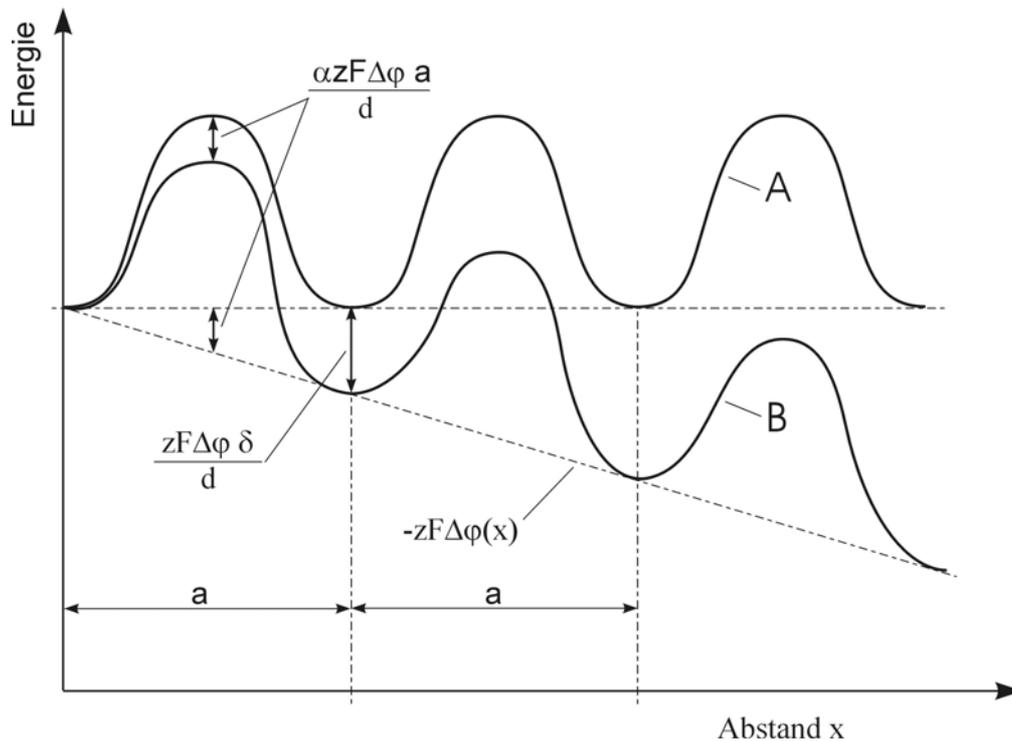
Die vorangegangenen Überlegungen haben gezeigt, dass die bei der Oxidation beteiligten Prozesse sowohl durch kinetische als auch durch thermodynamische Faktoren bestimmt sind, aber auch strukturelle Aspekte müssen berücksichtigt werden, was in den folgenden Abschnitten noch ein wenig näher diskutiert wird.

### **2.2.1 Anodischen Deckschichtbildung und Hochfeldmodell**

Die Transportvorgänge der Ionen in und durch die anodischen Deckschichten sind die langsamsten Prozesse gegenüber Ladungsdurchtritt und Diffusion im Elektrolyten, und bestimmen somit in der Regel die Gesamtkinetik der Schichtbildung und damit auch die maximale Stromdichte des Systems. Für den Ionentransport im Festkörper wird eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, welche durch die hohen Feldstärken im Oxid ( $10^6$  -  $10^7$  V/cm) soweit erniedrigt wird, dass Ionenwanderung in der Deckschicht stattfinden kann. Dieser Mechanismus wird durch das Hochfeldmodell erklärt, welches auf der Vorstellung beruht, dass die Ionen in Richtung des elektrischen Feldes von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz springen (Hopping Modell, Abb. 2-7). Nach der Theorie von Cabrera und Mott [59] hängt die Stromdichte exponentiell von der Feldstärke  $\Delta\phi / d_{\text{Schicht}}$  ab und lässt sich durch Gleichung 2-21 beschreiben.

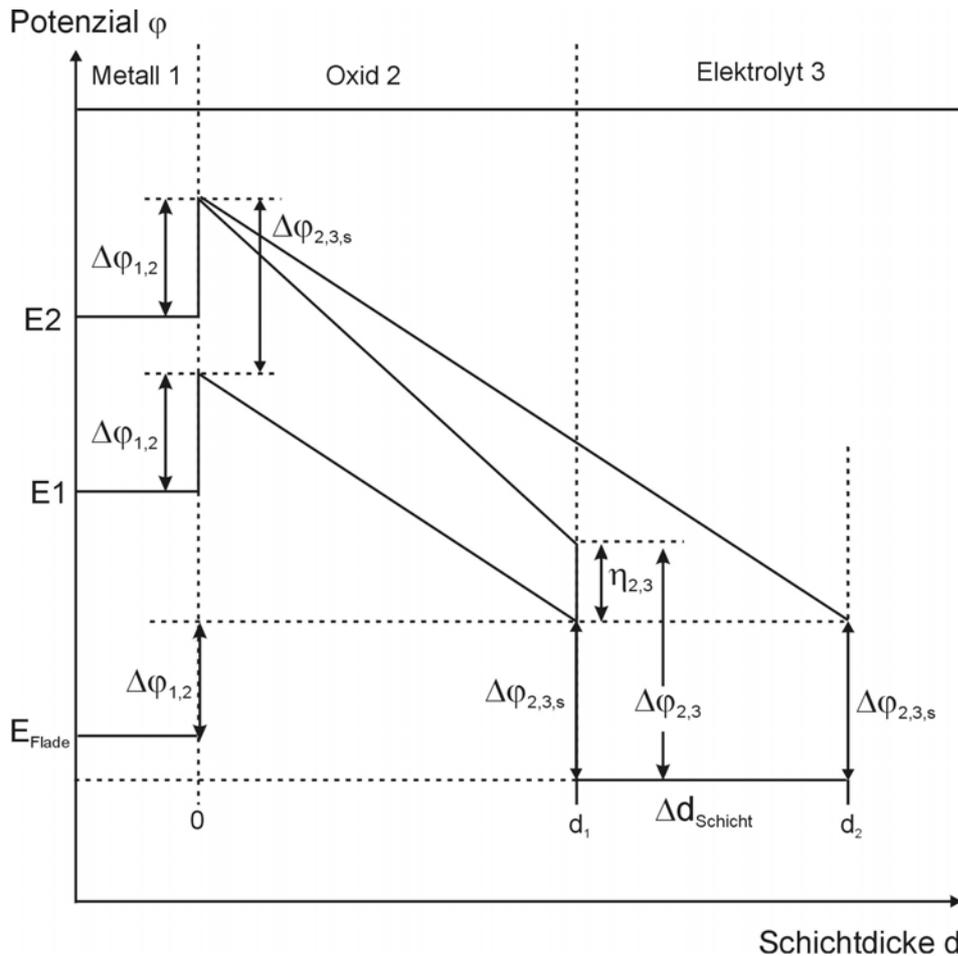
$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi a}{RT d_{\text{Schicht}}}\right) \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Hier sind  $j_0$  die Austauschstromdichte,  $\Delta\phi$  der Potenzialabfall im Oxid,  $d_{\text{Schicht}}$  die Dicke der Schicht,  $z$  die Ladung des Metall Ions,  $F$  die Faraday Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $a$  die Strecke des Ionensprungs und  $\alpha$  ein Durchtrittsfaktor ( $\alpha \approx 0,5$ ).



**Abb. 2-7:** Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung nach Cabrera und Mott A: Teilchenenergie ohne elektrisches Feld; B Teilchenenergie mit elektrischem Feld

Da nach Gleichung 2-21 die Stromdichte nur für ein konstantes Verhältnis von  $\Delta\varphi / d_{\text{Schicht}}$  konstant sein kann, folgt, dass im Rahmen der Gültigkeit dieses Gesetzes die Passivschichtdicke linear mit dem Elektrodenpotenzial ansteigt (Abb. 2-8). Die Potenzialerhöhung von  $E_1$  nach  $E_2$  verursacht, dass das System Metall/Oxid/Elektrolyt an der Schichtdicke  $d_1$  in einen nicht stationären Zustand überführt wird, der sich durch eine Überspannung  $\eta_{2,3}$  an der Phasengrenze zum Elektrolyten bemerkbar macht. Dies führt zu einem erhöhten Kationenstrom durch das Oxid, was mit einem Schichtdickenzuwachs verbunden ist, bis der Potenzialabfall zum Elektrolyten wieder den Wert  $\varphi_{2,3,s}$  erreicht und die Schichtdicke auf den Betrag  $d_2$  angestiegen ist und keine erhöhte Ionenwanderung mehr stattfindet.



**Abb. 2-8:** Potenzialverlauf durch die Passivschicht unter stationären und instationären Bedingungen unter Berücksichtigung der an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt auftretenden Überspannung  $\eta_{2,3}$ , welche zu erhöhter Auflösung und Oxidwachstum von  $d_1$  nach  $d_2$  und damit erneut zu stationären Bedingungen führt.

Die zeitliche Änderung der Oxidschichtdicke ergibt sich mit Gleichung 2-22 und dem Faraday Gesetz zu:

$$\frac{d}{dt} d_{\text{Schicht}} = j \frac{M}{zF\rho} \quad \text{Gleichung 2-23}$$

Hier bedeuten  $M$  die molare Masse und  $\rho$  die Dichte des Oxides. Aus Gleichung 2-23 ergibt sich in Näherung das reziprok-logarithmische Wachstumsgesetz von Cabrera und Mott [60]:

$$\frac{1}{d_{\text{schicht}}} = \text{konst.} - \frac{RT}{\alpha z F \Delta \varphi_{\text{ox}}} \ln t \quad \text{Gleichung 2-24}$$

mit  $\Delta \varphi_{\text{ox}}$ : Potenzial, das in der Schicht abfällt.

Die vorangegangenen Überlegungen haben nur dann Gültigkeit, wenn die gesamte Stromdichte zum Schichtaufbau beiträgt. Dies ist bei Ventilmetallen der Fall, was im Falle des Tantals bspw. bei der Kalibrierung von Sputterabtragsraten ausgenutzt wird

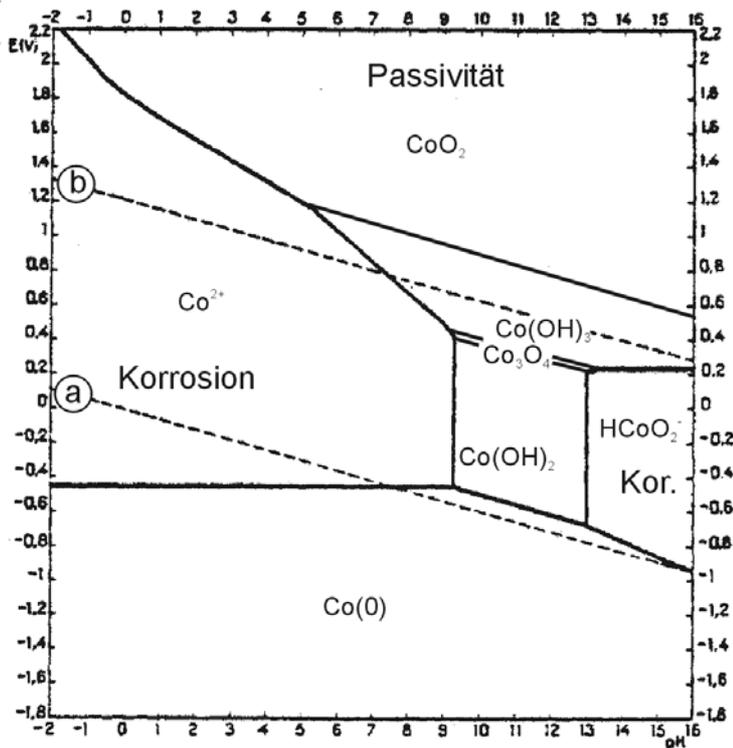
(vgl.: Kapitel 3.2.3). Da sich eine Deckschicht im allgemeinen aber gleichzeitig zu ihrem Aufwachsen auch wieder auflöst, geht in die Gesamtstromdichte  $j$  auch eine nicht zu vernachlässigende Korrosionsstromdichte  $j_{\text{cor}}$  ein:

$$j = j_{\text{ox}} + j_{\text{cor}} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Somit wird im allgemeinen nur der Anteil  $j_{\text{ox}}$  zum Schichtaufbau beitragen.

## 2.2.2 Thermodynamische Betrachtungen zur Passivität des Kobalts

Berücksichtigt man ausschließlich thermodynamische Daten, wie Löslichkeiten oder Standardbildungspotenziale der sich bildenden Oxide bei gewähltem pH Wert, können Potenzial-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) für die Metalle aufgestellt werden, die mögliche Voraussagen über Passivitätsbereiche und Korrosion eines Systems zulassen. Das so erstellte Pourbaix Diagramm von Kobalt [61] zeigt Abb. 2-9.



**Abb. 2-9:** Potenzial-pH Gleichgewichtsdiagramm für Kobalt in wässrigem System.

Die zugehörigen Standardpotenziale der zur Schichtbildung beitragenden Redox-Reaktionen sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Wie aus den thermodynamischen Daten hervorgeht, ist zu erwarten, dass Kobalt in einem pH-Bereich von  $9 < \text{pH} < 13$  über den gesamten Potenzialbereich passiv ist. Bei niedrigen Potenzialen (nahe der Wasserstoffentwicklung; Abb. 2-9: Linie a), wird in diesem pH-Bereich die Bildung von  $\text{Co(OH)}_2$  vorhergesagt, dem sich bei höheren Potenzialen ein schmaler Bereich der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Bildung anschließt, gefolgt von einer Passivschicht bestehend aus  $\text{Co(OH)}_3$ .

Außerhalb dieses pH-Bereiches ist zu erwarten, dass bei niedrigen Potenzialen Korrosion durch  $\text{Co}^{2+}$  Auflösung stattfindet. Ist das Elektrodenpotenzial so hoch gewählt, dass eine Oxidation zu  $\text{Co}(\text{OH})_3$  stattfindet, kann ab  $\text{pH} > 7,5$  unterhalb der Sauerstoffentwicklung im transpassiven Bereich (Abb. 2-9: Linie b) mit der Bildung von Passivschichten gerechnet werden.

**Tabelle 2-1:** elektrochemische Daten für das System Co / wässriger Elektrolyt [61]

Redoxsystem	Reaktion	Potenzial V / SHE
$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}$	$\text{Co} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	$E = 0,095 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{CoO}/\text{Co}$	$\text{Co} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E = 0,166 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$	$3\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E = 0,993 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	$3\text{CoO} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$E = 0,777 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$	$2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1,018 - 0,059 \text{ pH}$

Nun spiegeln diese einfachen Betrachtungen oft nicht das tatsächliche elektrochemische Verhalten von Metallen wieder. Während z.B. das Pourbaix Diagramm die Vorgänge an Cu-Elektroden recht gut beschreibt, wurden im Falle des Fe insbesondere bei niedrigen pH Werten Diskrepanzen festgestellt. Das hängt damit zusammen, dass die Reaktionskinetik hier nicht berücksichtigt wird.

## 2.3 Kristallographische Daten, Obeflächenstrukturen und chemische Eigenschaften

Da sich die hier vorliegende Arbeit auch mit der Struktur elektrochemisch gebildeter Kobaltoxidschichten befasst, werden im folgenden die strukturellen und chemischen Eigenschaften des Metalls und der Oxide im einzelnen soweit behandelt, als dass sie die Grundlage für die spätere Interpretation der Messergebnisse darstellen. Die Schwerpunkte bilden dabei neben den strukturellen Daten - soweit zugänglich - insbesondere Daten zur Leitfähigkeit, Löslichkeit und zur Stabilität der einzelnen Oxide.

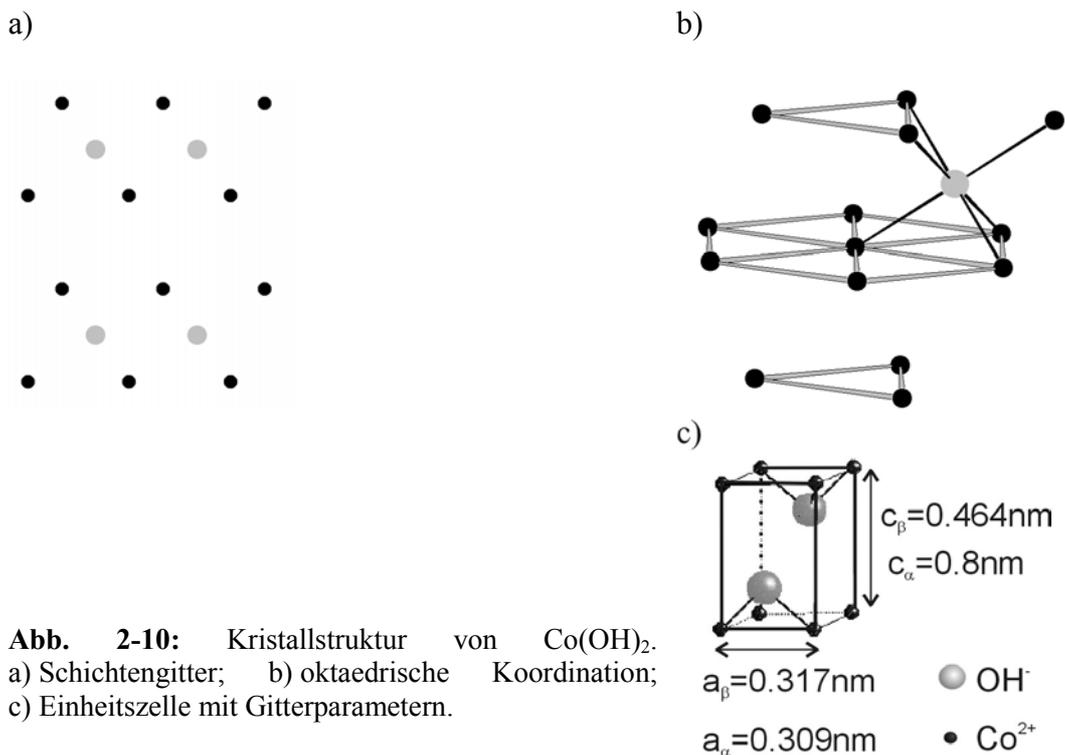
### 2.3.1 Kobalt

Kobalt tritt in einer hexagonalen  $\alpha$ -Modifikation und in einer kubisch flächenzentrierten  $\beta$ -Modifikation auf. Die Umwandlungstemperatur liegt bei ca.  $450^\circ\text{C}$  und ist nur teilweise reversibel [62, 63]. Da die RTM Untersuchungen an  $\text{Co}(0001)$  Einkristallen erfolgten wird im folgenden nur die hexagonale  $\alpha$ -Modifikation betrachtet. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit der Stapelfolge ABA (hcp, hexagonal close-

packing) ist jedes Atom ist von 12 nächsten Nachbarn im Abstand von  $a = 0,25 \text{ nm}$  umgeben. Die Gitterkonstante  $c$  beträgt  $0,41 \text{ nm}$ , die Dichte  $8,3 \text{ gcm}^{-3}$  [64].

### 2.3.2 $\text{Co(OH)}_2$

$\text{Co(OH)}_2$  ist schwerlöslich ( $L = 2 \cdot 10^{-6}$ ), schwach amphoter und tritt in zwei Modifikationen auf, der instabilen  $\alpha$ - und der stabilen  $\beta$ -Modifikation. Beide Modifikationen wurden bereits 1935 von Feitknecht synthetisiert und mittels Röntgenbeugung charakterisiert [65]. Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass beide Modifikationen in einer  $\text{CdI}_2$  Struktur kristallisieren, wobei die  $\alpha$ -Modifikation eine Dehnung der Gitterkonstanten  $c$  von  $0,464$  auf ca.  $0,8 \text{ nm}$  und eine Stauchung des Gitterparameters  $a$  von  $0,3173$  auf  $0,309 \text{ nm}$  aufweist. Beide Modifikationen sind in Abb. 2-9 skizziert.

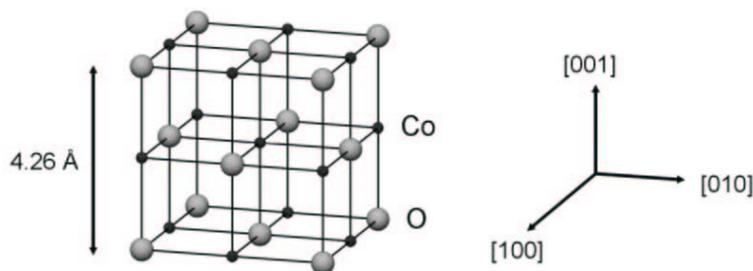


**Abb. 2-10:** Kristallstruktur von  $\text{Co(OH)}_2$ . a) Schichtengitter; b) oktaedrische Koordination; c) Einheitszelle mit Gitterparametern.

Die  $\text{OH}^-$ -Ionen bilden eine hexagonal dichteste Packung der Schichtfolge ABA, wobei sich zwischen zweien dieser Schichten eine Schicht hexagonal angeordneter  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen befindet. Die  $\text{Co}^{2+}$  Ionen sind oktaedrisch von  $\text{OH}^-$  koordiniert. Über die Leitfähigkeit von  $\text{Co(OH)}_2$  ist bislang noch nicht viel bekannt. Nach [66] wurde aus photoelektrochemischen Untersuchungen geschlossen, dass es sich um einen p-Halbleiter mit einer Bandlücke von  $1,8 \text{ eV}$  handelt.

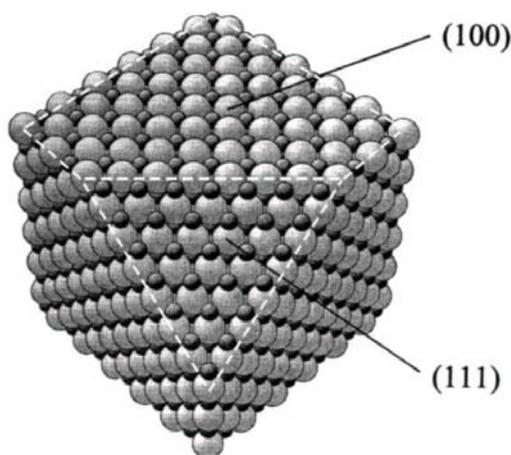
### 2.3.3 CoO

CoO ist ein Übergangsmetalloxid mit Isolator-Charakter. Die Bandlücke wird mit  $2,5 \pm 0,3$  eV angegeben [67]. CoO ist säurelöslich und kristallisiert in der NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 0,426$  nm [68]. Die Kristallstruktur von CoO kann näherungsweise als kubisch dichteste Kugelpackung von starren Sauerstoff-Ionen (kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc)) angesehen werden, wobei die wesentlich kleineren Co-Ionen alle oktaedrischen Gitterlücken dieser Kugelpackung besetzen [69]. Es gibt eben so viele oktaedrische Lücken, wie  $O^{2-}$  Ionen. Die Einheitszelle enthält vier  $Co^{2+}$ - und vier  $O^{2-}$ -Ionen und ist daher nicht primitiv (Abb. 2-11).



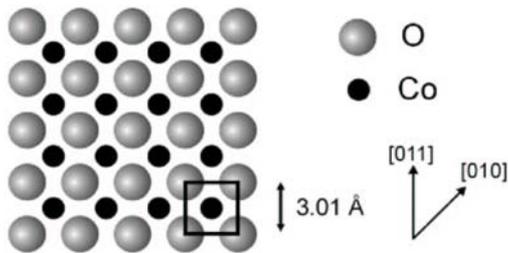
**Abb. 2-11:** Einheitszelle von CoO. Sowohl das O- als auch das Co-Untergitter bilden eine fcc-Struktur. Die Ionen sind der besseren Übersicht wegen symbolisch als kleine Kugeln dargestellt. Jedes Ion ist von 6 nächsten Nachbarn entgegengesetzter Ladung (im Abstand  $L = 0.213$  nm), von 12 zweitnächsten Nachbarn gleicher Ladung (im Abstand  $L\sqrt{2}$ ) und von 8 drittnächsten Nachbarn entgegengesetzter Ladung (im Abstand  $L\sqrt{3}$ ) umgeben.

**Oberflächeneigenschaften.** Zur Interpretation der RTM-Untersuchungen ist es notwendig sowohl die CoO(100)-, als auch die CoO(111)-Oberfläche zu betrachten. Geht man von der Struktur massiver Kristalle aus, so zeigen sich signifikante Unterschiede in der atomaren Besetzung der beiden Oberflächen. Die (100)-Oberfläche ist durch die gleiche Anzahl von Co- und O-Ionen besetzt. Die (111)-Oberfläche ist dagegen entweder von Co- oder von O-Ionen besetzt (Abb. 2-12).



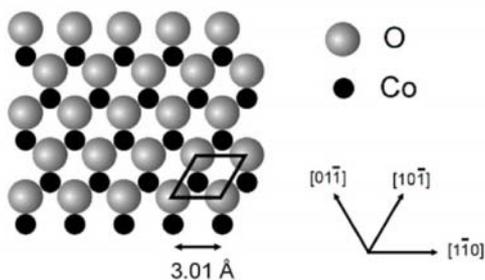
**Abb. 2-12:** Atomare Besetzung der CoO(100)- und CoO(111)-Oberfläche. Die Kationen ( $Co^{2+}$ ) sind dunkel, die Anionen ( $O^{2-}$ ) hell dargestellt.

Bei den  $\{100\}$ -Ebenen handelt es sich um natürliche Spaltfläche von CoO. Beim Spalten des Einkristalls entstehen zwei gleichartige  $\{100\}$ -Oberflächen mit einer  $(1 \times 1)$ -Struktur von Co- bzw. O-Ionen [70]. Die kubische Anordnung der Ionen ist im Modell der CoO(100)-Oberfläche veranschaulicht (Abb. 2-13). Die Oberflächeneinheit zelle hat einen Gitterparameter von 0,301 nm und enthält genau eine Formeleinheit CoO.



**Abb. 2-13:** Modell der CoO(100)-Oberfläche. Die primitive Oberflächeneinheit zelle hat einen Parameter von  $a = 0.301 \text{ nm}$ .

Die  $\{111\}$ -Ebenen sind dagegen keine natürliche Spaltflächen der NaCl-Struktur. Deshalb lassen sich auch keine glatten, defektarmen (111)-Oberflächen auf massiven CoO Kristallen herstellen (Abb. 2-14). Jedoch ist es denkbar CoO(111)-Oberflächen durch Präparation dünner Schichten darzustellen. Solche Schichten wurden beispielsweise im Ultrahochvakuum (UHV) auf Co(0001) oder Au(111) präpariert und mittels LEED und UHV-RTM untersucht [43, 71].



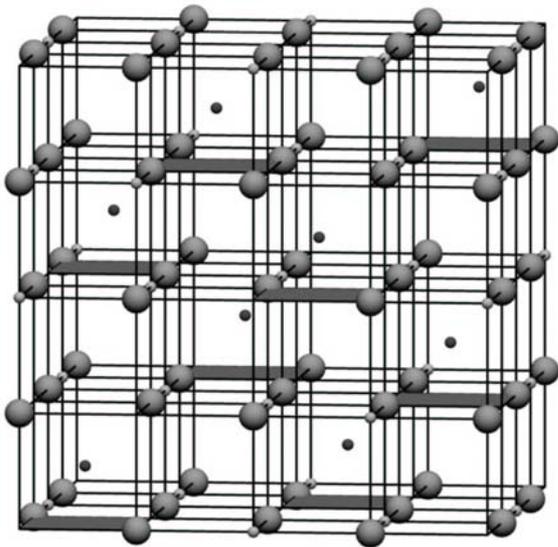
**Abb. 2-14:** Modell der CoO(111)-Oberfläche. Die Oberflächeneinheit zelle erscheint hexagonal mit einem Parameter von 0.301 nm.

Diese Konfiguration ist nicht stabil. Mit zunehmender Schichtdicke würde das Oberflächenpotenzial immer weiter ansteigen, bis hin zu einem instabilen Zustand der Oberfläche. Die Oberfläche kann allerdings durch Verringerung der Oberflächenladung um die Hälfte in einen stabilen Zustand überführt werden. Somit wird das Oberflächenpotenzial von der Schichtdicke unabhängig und ist nur noch vom Abstand der  $\{111\}$ -Ebenen und von ihrer Flächenladungsdichte abhängig [72] (zit. nach [73]). Dieses Absenken der Oberflächenenergie kann z.B. durch Rekonstruktion der Oberfläche oder durch Anlagerung von Teilchen niedrigerer Oxidationsstufe aus der

Gasphase erfolgen. So konnte im UHV mittels LEED am Beispiel von oxidiertem Ni(111) beobachtet werden, dass NiO(111) unterhalb von 600 K eine stabile p(1x1)-Struktur ausbildet, während es oberhalb von 600 K p(2x2)-rekonstruiert vorliegt [74]. Dieser Prozess ist reversibel. Wird der Oberfläche H<sub>2</sub>O angeboten, geht sie wieder in die p(1x1)-Struktur über. Zusammen mit Energieverlustspektren führt dies zu der Annahme, dass die Stabilisierung durch OH<sup>-</sup> Gruppen erfolgt. Sowohl die Rekonstruktion, als auch die Absättigung mit OH<sup>-</sup> führen zu einer Verschiebung der Oberflächenladung und damit zur Stabilisierung der Oberfläche. Ähnliches könnte auch für CoO gelten.

### 2.3.4 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Abb. 2-15 zeigt die Einheitszelle des Spinelloxides Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In der normalen Spinell Struktur sind die O<sup>2-</sup>-Ionen wie im CoO in der fcc-Struktur angeordnet, die Gitterkonstante beträgt 0.808 nm. Co<sup>2+</sup>- und Co<sup>3+</sup>-Ionen treten im Verhältnis 1:2 auf (CoO\*Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Einheitszelle besteht aus 8 Co<sup>2+</sup>, 16 Co<sup>3+</sup> und 32 O<sup>2-</sup> Ionen. Die Co<sup>3+</sup> Ionen besetzen die Hälfte der Oktaederlücken, die Co<sup>2+</sup> ein Achtel der Tetraederlücken [69].



**Abb. 2-15:** Einheitszelle von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (normale Spinellstruktur). Die EZ besteht aus 32 O<sup>2-</sup> Ionen (groß), 8 Co<sup>2+</sup> Ionen (klein, dunkel) und 16 Co<sup>3+</sup> Ionen (klein, hell). Die grau unterlegten Flächen markieren die Grundflächen jener gedachten Teilwürfel, in deren Mitte sich ein Co<sup>2+</sup> Ion befindet.

### 2.3.5 CoOOH

Die Literatur zu CoOOH ist rar. Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass CoOOH im Vergleich zu Co(OH)<sub>2</sub> im basischen weniger löslich ist. Die Datenbank der

Powder Diffraction Files (PDF) enthält unterschiedliche Informationen zur Struktur des CoOOH. So wurde durch Kochen von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  eine rhomboedrische und durch ein Hydrothermalverfahren unter Hochdruck in Natronlauge eine orthorhombische Struktur ermittelt. Es finden sich aber auch Angaben, nach denen das im Mineral vorkommende CoOOH hexagonal ist. Die Angaben aus der PDF Datenbank werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 2-2:** mögliche Kristallstrukturen von CoOOH

PDF - Nr.	Präparation	Struktur	Gitterkonstanten	Literatur
07-0169	Kochen von $\text{Co}(\text{OH})_2$	Rhomboedrisch	a=2.855 b=13.156	[75]
26-0480	Hochdruck phase hydrothermal (100kbar, 600°C)	Orthorhombisch	a=4.353 b=9.402 c=2.840	[76]
26-1107	Mineral aus Mindigi, Shaba, Zaire	Hexagonal	a=2.855 b=8.805	[77]

### 2.3.6 $\text{Co}_2\text{O}_3$

Ob  $\text{Co}_2\text{O}_3$  als stabiler massiver Kristall wirklich existiert ist unsicher. Nach [78] wurde im Jahre 1928 mittels Röntgenbeugung an einem Pulver eine hexagonale Modifikation für  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ermittelt [79]. Als Gitterparameter werden  $a = 0,464 \text{ nm}$  und  $c = 0,575 \text{ nm}$  angegeben. 1976 berichtet [80] dass kommerziell bezogene  $\text{Co}_2\text{O}_3$  Proben tatsächlich nur aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bestanden.

---

## **3 Experimentelles**

In diesem Kapitel werden die angewandten Mess- und Auswerteverfahren beschrieben. Dabei wird neben apparativen Details auch die Probenvorbehandlung sowie Präparation der Proben vorgestellt.

### **3.1 Elektrochemie**

Durch die Aufnahme von potenziodynamischen Strom-Spannungskurven werden die Passivitätsbereiche des Kobalts und charakteristische Potenziale ermittelt, die für detaillierte Untersuchungen interessant erscheinen. Mehrfachscans, potenziostatische Messung sowie die Variation von Start- und End- Potenzialen führen zu weiteren elektrochemischen Ergebnissen.

#### **3.1.1 Probenpräparation zur elektrochemischen Analyse**

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden Kobaltdrähte der Firma HERAEUS mit einer Reinheit von 99.9% verwendet (Durchmesser 1 mm). Um eine definierte und gut polierbare Oberfläche zu erhalten, wurden ca. 5 cm lange Stücke dieses Drahtes in Epoxidharz eingebettet. Vor jeder Aufnahme eines Zyklovoltamogrammes wurden die eingeharzten Kobaltelektroden mit Diamantspray von 3 $\mu$ m auf 1 $\mu$ m in Ethanol poliert und gereinigt.

#### **3.1.2 Elektrochemische Versuchsanordnung**

Die Aufnahme der potenziodynamischen Strom-Spannungskurven erfolgte in einer klassischen Elektrochemiezelle mit 3-Elektroden-Anordnung und Potenziostaten. Die Elektroden wurden unter Potenzialkontrolle eingetaucht und der Elektrolyt durch Spülen mit Argon vor jeder Messung vom Sauerstoff befreit. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Bezugselektroden variieren mit dem pH-Wert des Elektrolyten, wobei folgende Systeme zum Einsatz kamen:

**Tabelle 3-1:** Übersicht über die verwendeten Elektrolyten und Bezugssysteme.

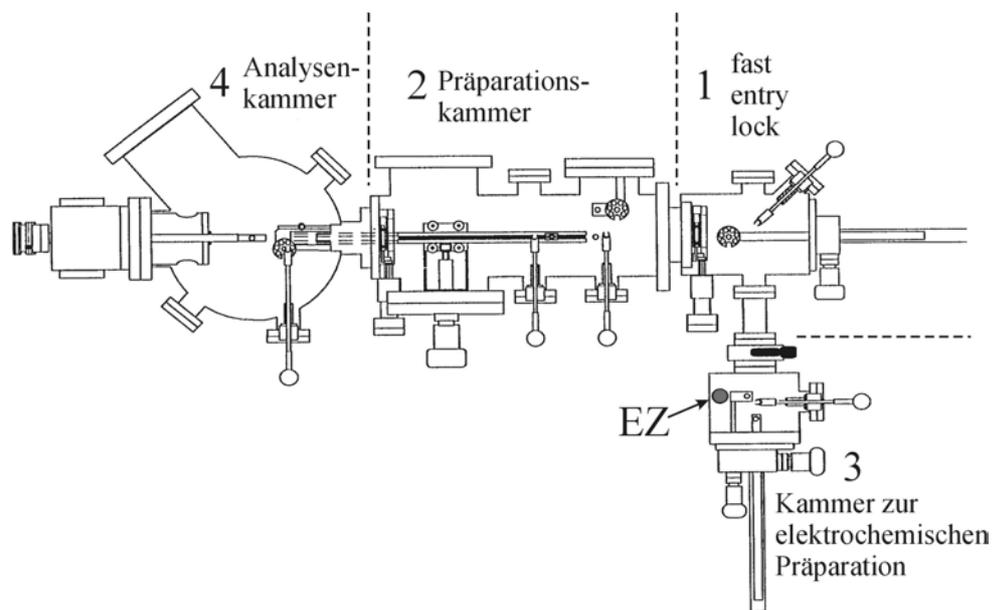
Elektrolyt	pH-Wert	Bezugselektrode	Standardpotenzial
Boratpuffer	9,3	Hg/HgO/1M-NaOH	140 mV/SHE
0,1 M NaOH	13	Hg/HgO/1M-NaOH	140 mV/SHE
Phthalatpuffer	5,5	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.5M-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	680 mV/SHE
HClO <sub>4</sub>	2,2	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.5M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	680 mV/SHE

Da die Anwesenheit von Sulfat im Elektrolyten der Passivität entgegen wirkt und dort lokale Korrosion (Lochfraß) beobachtet wurde, wurde versucht die Diffusion des Sulfates aus dem Bezugselektrodenraum in den Elektrolyten durch ein Diaphragma zu verhindern. Diese Messanordnung verhinderte die Diffusion der Anionen jedoch nicht in dem gewünschten Ausmaß, so dass die sauren Elektrolyten nach der Aufnahme von 1 bis 2 Potenzialdurchläufen gegen frische ausgetauscht wurden. Alle Potenziale werden im folgenden gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) angegeben.

## 3.2 Oberflächenanalytik im UHV

### 3.2.1 Das UHV-Spektrometer

Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein kommerziell erhältliches VG ESCALAB 200x, bestehend aus einem 3-Kammersystem (Schleusen-, Präparations-, und Analysenkammer) (Abb. 3-1). Der Nachweis der Photoelektronen erfolgt mit einem Kugelsektoranalysator (Marck II) und einem fünfachen Channeltronarray. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt mit Al K<sub>α</sub>-Strahlung, zu deren Erzeugung eine Mg/Al Zwillingsanode (Leistung 300 W, Beschleunigungsspannung 15 kV, Filamentsromstärke 20 mA) zur Verfügung steht. Für die Tiefenprofilierung durch Argon Ionen Sputtern wird die an der Präparationskammer angebrachte Penning Sputterquelle (Specs PS IQP 10/63) verwendet, deren Betriebsparameter so eingestellt wurden, dass die Oberfläche möglichst schonend, gleichmäßig und langsam abgetragen wird (Parameter: Argondruck:  $9 \cdot 10^{-6}$  mbar, Entladungsstromstärke: 4,5 mA, Entladungsspannung: 520 V, Beschleunigungs-spannung: 3,5 kV). Die Tiefenskala wurde mit anodisch gebildeten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Schichten bekannter Dicke mit diesen Einstellungen der Penning Sputterquelle zu 2 nm/min kalibriert [81].



**Abb. 3-1:** Schematische Darstellung des UHV-Spektrometers: 1) Schleusenkammer; 2) Präparationskammer; 3) elektrochemische Präparationskammer; 4) Analysenkammer mit Elektrochemiezelle (EZ) zur Präparation.

Die Besonderheit dieses Spektrometers bildet die an die Schleusenkammer angeflanschte elektrochemische Präparationskammer (Abb. 3-1), durch die das hier vorliegende System von UHV Kammern es insgesamt ermöglicht, definierte und reproduzierbare Präparationsbedingungen für jede Probe zu gewährleisten. Durch diesen Zusatz an das VG ESCALAB 200x müssen die Proben nach dem Einschleusen in das UHV selbiges bis zu ihrer Vermessung nicht mehr verlassen, bzw. kommen während der Präparation ausschließlich mit einer Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon in Berührung. Im einzelnen durchläuft jede Probe die Kammern in folgender Reihenfolge:

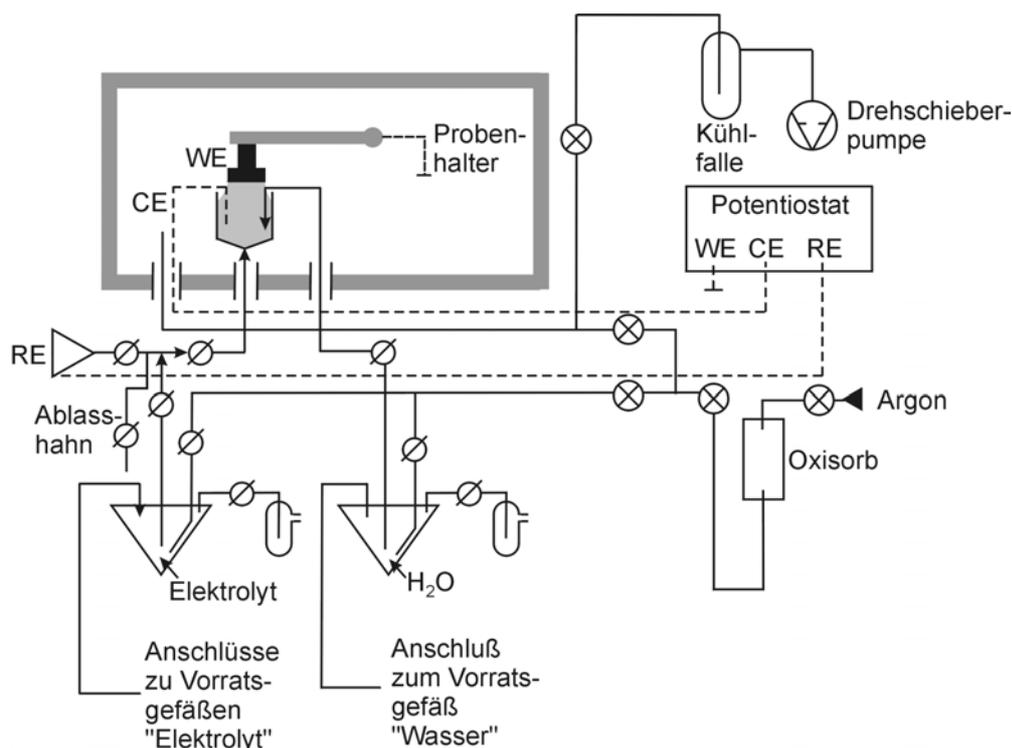
- 1) Schleusenkammer mit Turbopumpe, die für ein schnelles Einschleusen der Proben sorgt.
- 2) Präparationskammer mit Sputterkanone, die für gleiche Startbedingungen aller Proben sorgt (oxidfreies Sputtern).
- 3) Elektrochemische Präparationskammer [82], an die außen ein Potenziostat, sowie eine Bezugselektrode angeschlossen sind. Nach der Präparation in der elektrochemischen Zelle (EZ) wird mit der Drehschieberpumpe für ein ausreichend gutes Vorvakuum gesorgt, so dass der Probentransfer ins UHV - und damit zur Analyse - innerhalb von < 5 min gewährleistet ist.
- 4) Analysenkammer, die neben der Möglichkeit zur XP-Analyse auch die Aufnahme von UP- oder ISS-Spektren zulässt.

---

### 3.2.2 Probenpräparation und Vorbehandlung

Für die Oberflächenanalytik im UHV wurde ein Kobaltstab der Reinheit 99,95% (Durchmesser 12 mm, Länge 200 mm) bei der Firma GOODFELLOW erworben. Herstelleranalyse: Fe 180, Ni 800, C 30, S 150 (Angaben in ppm). Der Kobaltstab wird mit einer Kristallsäge (ACCUTOM) in ca. 3 mm dicke Scheiben gesägt, anschließend werden Schrauben mit M3-Gewinde angelötet, so dass sich die Proben auf die für das UHV-Spektrometer geeigneten Probenträger aus Edelstahl bzw. Kupfer aufschrauben lassen. Als Löthilfe wird CASTOLIN 157 N (Weichlötflußmittel) verwendet. Um zu vermeiden, dass sich während der Präparation Elektrolyt an der Probe bis zum Lötzinn oder gar bis zur verzinkten Schraube hochzieht, was z.B. eine Zinkauflösung und Abscheidung auf der Probe zur Folge haben könnte, wird die Rückseite mit TORR SEAL, einem UHV-festen Kleber, verklebt. Um eine plane, glatte Oberfläche zu erhalten, werden die Kobaltscheiben erst geschliffen, anschließend mit Diamantspray, (3 bzw. 1 µm) in Ethanol poliert und gereinigt. In der Präparationskammer des UHV-Spektrometers werden die Proben durch 20 Minuten Sputtern mit Argon-Ionen vom Restsauerstoff befreit.

Die elektrochemische Präparation der Oxidschichten erfolgt in der Elektrochemiezelle des UHV-Spektrometers, die an die Schleusenkammer angeflanscht ist. Diese elektrochemische Präparations-Kammer ist mit einem Schnellventil von der UHV-Anlage trennbar und kann für die Präparation mit Argon geflutet werden. Die Aufbauskinne dieser Kammer ist in Abb. 3-2 dargestellt. In der Kammer befindet sich ein Glasgefäß mit einem Platindraht, der als Gegenelektrode (CE) dient, einem Probenmanipulator, der das Eintauchen der Arbeitselektrode (WE) in den Elektrolyten "über Kopf" mit der Probenoberfläche ermöglicht (hängender Meniskus), einem Glasröhrchen, welches zum Abblasen der Probenoberfläche mit Argon nach dem Spülen mit Wasser verwendet wird, sowie Zuleitungen für Elektrolyt und Spülwasser (deionisiert, MILLIPORE). Die Bezugslektrode (RE) befindet sich außerhalb der UHV-Apparatur und ist durch einen Normschliff über eine elektrolytgefüllte Zuleitung mit der Zelle verbunden. Die Elektrolyten werden vor der Befüllung der Zelle durch Spülen mit Argon vom Sauerstoff befreit. Die Potenzialkontrolle wird durch einen Potenziostaten gewährleistet, der mit der Arbeits-, Gegen-, und Bezugslektrode verbunden ist.



**Abb. 3-2:** Aufbauskinne der an das UHV-Spektrometer angeflanschten Kammer zur elektrochemischen Präparation.

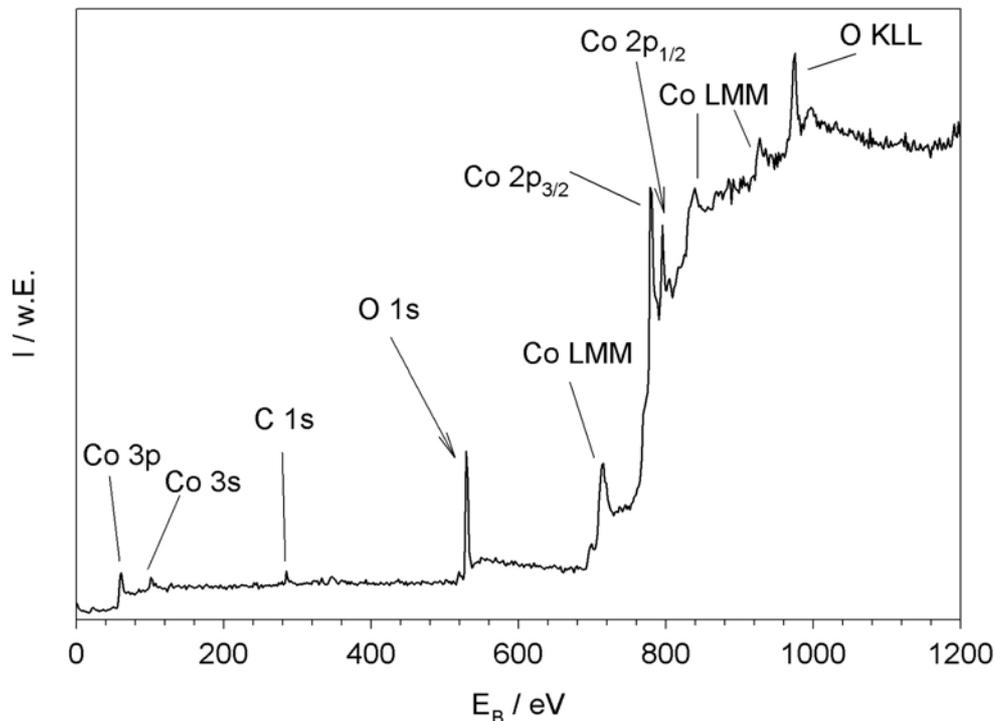
Nach beendeter Passivierung lässt man zur Stromkreisunterbrechung den Elektrolyten aus dem Reaktionsgefäß ablaufen. Anschließend wird die Probenoberfläche durch mehrmaliges Spülen mit deionisiertem Wasser (MILLIPORE) von anhaftenden Elektrolytresten befreit. Bei den zeitabhängigen Messungen wird bei Passivierungszeiten kleiner 10 Sekunden ein Puls-generator verwendet. Dabei wird beim Ruhepotenzial eingetaucht. Der Puls-generator gibt in den Addierer des Potenziostaten ein Rechtecksignal. Nach Beendigung des Pulses wird die Gegenelektrode durch ein Relais abgeschaltet und der Elektrolyt möglichst schnell abgelassen. Vor dem Abpumpen des nachgereinigten Argons wird die Probe mit Argon abgeblasen.

Von jeder präparierten Probe werden winkelaufgelöste XP-Spektren und Tiefenprofilanalysen erstellt.

### 3.2.3 Aufnahme und Auswertung der XP-Spektren

**Aufnahme.** Um zu kontrollieren, ob sich neben den zu erwartenden Bestandteilen der Schicht (Kobalt und Sauerstoff) auch andere Ionen (z.B. aus dem Elektrolyten) in der Schicht befinden, wird von jeder präparierten Probe zuerst ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Ein solches Übersichtsspektrum ist in Abb. 3-3 dargestellt. Die Probe wurde in Natronlauge bei  $E = 0,80 \text{ V}$  für 5 min passiviert. Die Zuordnung der Peaks des

Spektrums zeigt, dass neben den zu erwartenden Elementen nur ein kleines Kohlenstoffsignal zu detektieren ist. Die zur Auswertung wichtigen Signale des Kobalts und Sauerstoffs sind in Abb. 3-3 mit einem Pfeil markiert.



**Abb. 3-3:** XPS Übersichtsspektrum einer passivierten Co-Probe ( $E = 0,80 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ;  $\text{pH} = 13$ ).

Ist die Probe frei von "fremden" Elementen, werden die zur Auswertung wichtigen Regionen ( $\text{Co } 2p_{1/2}$  und  $\text{O } 1s$ ) mit erhöhter Auflösung gemessen. In Tabelle 3-2 sind die Messparameter aufgelistet, wobei die Anzahl der zu integrierenden Messungen (Scans) so gewählt wurde, dass ein rauscharmes Spektrum für die Auswertung vorlag.

**Tabelle 3-2:** Messparameter für die XP-Messungen

Region	Energiebereich / eV	Schrittweite / eV	Integrationszeit / ms	Anzahl der Scans
$\text{Co } 2p_{1/2}$	785 - 816	0,1	50	8-10
$\text{O } 1s$	525 - 537	0,03	50	6-10

Aufgrund der höheren chemischen Verschiebung und eines störenden Auger-Signales ( $\text{Co } L_2M_{23}M_{45}$ ), welches bei Anregung mit  $\text{Al-K}\alpha$ , unter dem  $\text{Co } 2p_{3/2}$  Spektrum und bei Anregung mit  $\text{Mg-K}\alpha$  unter dem  $\text{O } 1s$  Signal liegt, wird zur Quantifizierung der einzelnen Oxidationsstufen das wenig intensive  $\text{Co } 2p_{1/2}$  Signal gemessen und ausgewertet. Im Falle des Sauerstoffs wird wie üblich das  $\text{O } 1s$  Signal vermessen.

**Auswertung.** Die gemessenen Spektren werden vor ihrer Evaluierung nach der Methode von Shirley untergrundkorrigiert und nach der Peakentfaltung mit den entsprechenden Fotoionisationsquerschnitten (Tabelle 3-3) nach Scofield [83]

korrigiert. Auf diese Weise erhält man Signalverhältnisse, die direkt der atomaren Zusammensetzung entsprechen.

**Tabelle 3-3:** Fotoionisationsquerschnitte nach Scofield

Region	Co 2p <sub>1/2</sub>	O 1s
Fotoionisationsquerschnitt	6,54	2,93

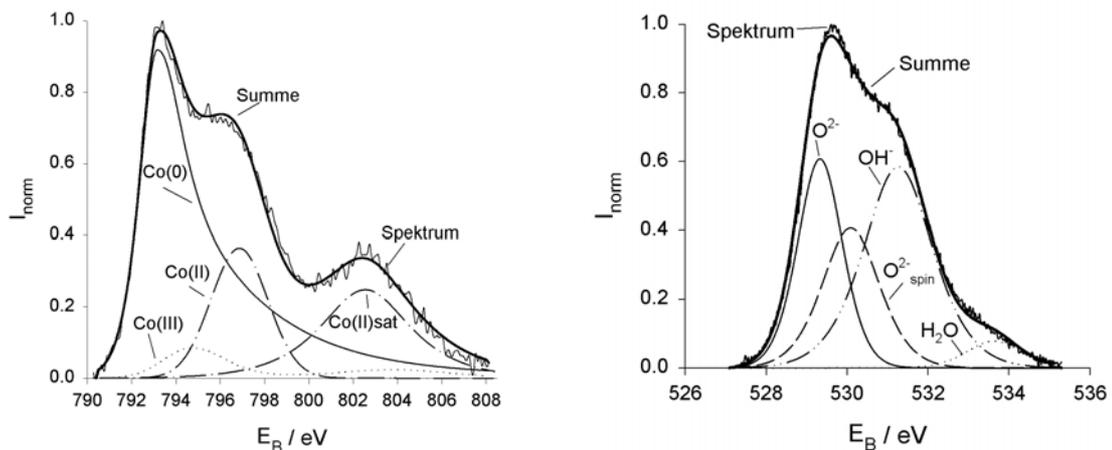
Für die Evaluierung der Spektren wurde ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Programmpaket (MFIT) [84] verwendet. Dieses Programm bildet die gemessene Spektren nach, indem es die Standardspektren aller potentiell auftretenden Spezies additiv überlagert. Die Einzelheiten zur Vorgehensweise bei der Erstellung der Standardspektren sind in [4] detailliert beschrieben. Im folgenden sollen aber die wesentlichen Punkte der Auswertung zusammengefasst werden. Die folgende Tabelle listet die Lage der Bindungsenergien der hier verwendeten Standardspektren auf.

**Tabelle 3-4:** Lage der Bindungsenergien der verwendeten Standardspektren

Co 2p <sub>1/2</sub>	E <sub>B</sub> / eV	O 1s	E <sub>B</sub> / eV
Co(0)	793,05	O <sup>2-</sup>	529,18
Co(II)	796,63	O <sup>2-</sup> <sub>spin</sub>	530,17
Co(II) <sub>sat</sub>	802,25	OH <sup>-</sup>	531,17
Co(III)	794,73	H <sub>2</sub> O	533,60
Co(III) <sub>sat</sub>	803,91		

Auffällig ist dabei, dass die Bindungsenergie des Co(III) Signals geringer ist, als die des Co(II). Damit ist Co das bislang einzige Metall, welches im XPS die Kernladungszahl soweit überkompensiert, dass sich die Verhältnisse umkehren. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der Elektronenkonfiguration der d-Orbitale liegen. Co ist das einzige Element in dem stabile Co(II) high-spin Komplexe gebildet werden können. Die low-spin Konfiguration wird vom Co(III) bevorzugt.

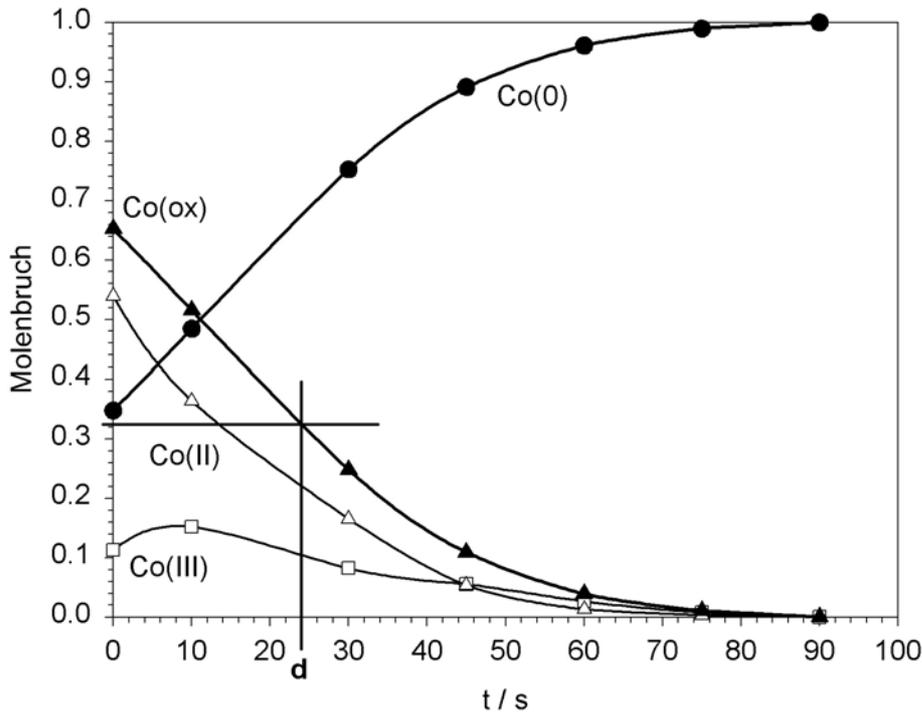
Abb. 3-4 zeigt anhand von zwei Beispiel-Spektren, wie die Standardkurven verlaufen. In Abb. 3-4a ist das Co 2p<sub>1/2</sub> Spektrum einer für 1 ms bei E = 0,6 V in Boratpuffer, pH 9,3 präparierten Probe abgebildet. Es überwiegen das metallische Signal Co(0) und Co(II). Die Summe der Standards verläuft nahezu identisch mit dem gemessenen Spektrum. In Abb. 3-4b ist das gemessene O 1s Signal mit darunter liegenden Standards einer bei 0,8 V für 5 min passivierten Probe dargestellt. Auch hier verläuft die Summe der Standards wie das gemessene Spektrum. Auffällig ist hierbei, dass für die Sauerstoffregion neben den üblichen Spezies wie O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O noch ein vierter Standard eingefügt werden musste, der dem Spinelloxid im Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugeordnet wird. Eventuell aufgeladene Spektren werden mit Hilfe des C 1s Signal (E<sub>B</sub> = 284,6 eV) korrigiert.



**Abb. 3-4:** a) Co  $2p_{1/2}$ -Signal:  $E = 0.6 \text{ V}$ ;  $t_p = 1 \text{ ms}$ ;  $\text{pH } 9.3$ ; b) O  $1s$ -Signal:  $E = 0.8 \text{ V / SHE}$ ,  $t_p = 5 \text{ min}$ ;  $\text{pH } 9.3$

**Schichtdickenbestimmung.** Mit Hilfe der durchgeführten XPS Messungen können zwei Methoden zur Schichtdickenermittlung herangezogen werden. Die eine Methode beruht auf den Ergebnissen der Sputtertiefenprofilanalyse, während die andere Methode auf Gleichung 2-12 beruht. Da im Rahmen dieser Arbeit beide Methoden angewendet und verglichen werden (Kapitel 4.3), sollen im folgenden beide Auswerteverfahren vorgestellt werden.

Die Sputtertiefenprofilanalyse ermöglicht es, anhand des gemessenen Tiefenprofils Schichtdicken relativ zur Tantaloxidskala anzugeben. Voraussetzung hierfür ist, dass eine oxidische Spezies nicht durch bevorzugtes Abtragen von Sauerstoff zum Metall reduziert wird. Die Abtragsrate der Schicht wird bei den gewählten Geräteparametern mit Hilfe von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Schichten bekannter Dicke zu  $2 \text{ nm/min}$  kalibriert. Die Phasengrenze Oxid/Metall befindet sich per Definition in der Tiefe, in der die Summe der kationischen Kobaltanteile auf 50% ihres größten Wertes gefallen ist. Abb. 3-5 zeigt exemplarisch die Vorgehensweise bei der Schichtdickenbestimmung aus einer Sputtertiefenprofilanalyse. Die Probe wurde bei  $E = 0,60 \text{ V}$  für  $60 \text{ s}$  in Boratpuffer,  $\text{pH } 9,3$  präpariert. Der Molenbruch der Kobaltspezies ( $\text{Co}(0)$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{III})$  und  $\text{Co}(\text{ox})$ ) ist gegen die Sputterzeit aufgetragen.  $\text{Co}(\text{ox})$  bildet dabei die Summe der kationischen Anteile, welche zur Schichtdickenermittlung herangezogen werden, da  $\text{Co}(\text{III})$  durch den Sputtervorgang zu  $\text{Co}(\text{II})$ , dieses jedoch nicht weiter zu  $\text{Co}(0)$ , reduziert wird [4].



**Abb. 3-5:** exemplarisches Tiefenprofil zur Schichtdickenermittlung einer bei  $E = 0,60 \text{ V}$  für  $t = 30 \text{ s}$  präparierten Probe,  $\text{pH} = 9,3$ .

Vor dem Sputtern beträgt der Anteil der Kationen in der Schicht 64%. Somit ist nach oben genannter Definition die Schichtdicke erreicht, sobald der Anteil von  $\text{Co(ox)}$  auf 32% gesunken ist, was nach einer Sputterzeit von 24 s der Fall ist (siehe Abb. 3-5). Damit beträgt die Dicke dieser Passivschicht 0,4 nm relativ zur  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Skala. Dieses Verfahren führte zu überraschend dünnen Schichten [4]. So wurden 1,4 nm dünne Oxidschichten relativ zur Tantaloxidskala ermittelt, obwohl im XPS Signal kein Metall mehr zu detektieren war.

Folgende Überlegungen führten daher zu einer "korrigierten"  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Skala, die realistischere Werte für die präparierten Kobaltoxidschichten ergaben. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, entspricht die Informationstiefe  $c$  der Photoelektronen ungefähr der dreifachen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen  $\lambda$  im Oxid:

$$c = 3 \lambda \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Mit der semiempirischen Beziehung von Seah und Dench (Gleichung 2-6), lässt sich  $\lambda$  für die Photoelektronen des Kobalts berechnen. Berücksichtigt man des weiteren, dass die Ausdringtiefe der Photoelektronen vom Winkel  $\theta$  der Probenoberfläche zum Analysator abhängt, so ergeben sich durch folgenden geometrischen Zusammenhang - je nach Winkel - die minimale ( $d_{\min}$ ) und die maximale Ausdringtiefe ( $d_{\max}$ ) der Photoelektronen aus der Oxidschicht:

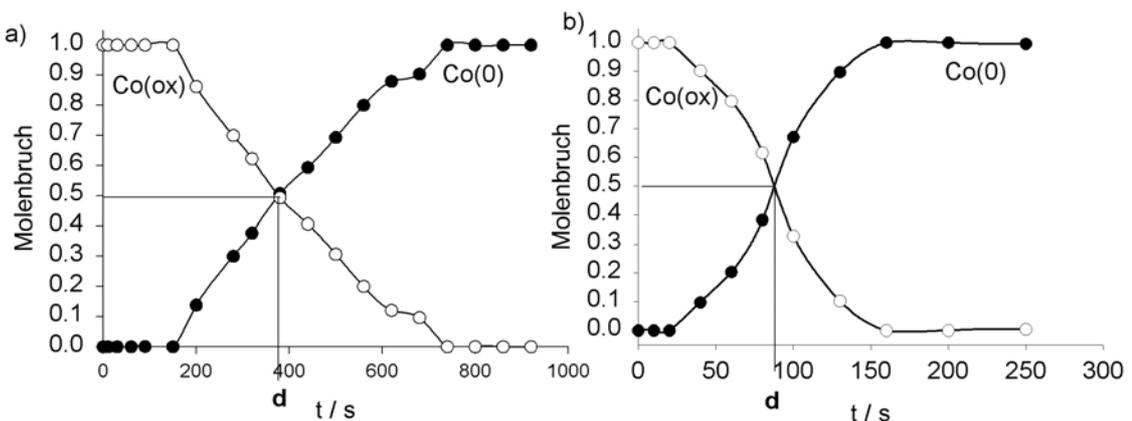
$$\cos\theta \cdot c = d \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Die sich für das Co 2p<sub>1/2</sub> - Signal ergebenden Werte sind in Tabelle 3-5 aufgelistet.

**Tabelle 3-5:** mittlere freie Weglänge und Bandbreite der Schichtdickenerfassung für das Co 2p<sub>1/2</sub> Signal im Metall und im Oxid, mit E<sub>kin</sub> = 686,6 eV und θ<sub>min/max</sub> = 55/15°

Spezies	λ / nm	d <sub>min</sub> / nm	d <sub>max</sub> / nm
Co(0)	1,42	2,43	4,11
Co-Oxid	2,52	4,33	7,30

Somit sollte das metallische Signal im Co 2p<sub>1/2</sub> Spektrum erst bei Deckschichten von d > 4 nm nicht mehr zu detektieren sein, was bedeutet, dass die in Boratpuffer bei E > 0,80 V präparierten Schichten mindestens 4 nm dick sein müssen (vgl.: Abb. 1-3a). Dies führt zu einem Korrekturfaktor von 2,94 relativ zur Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala, der es ermöglicht realistischere Werte für die Schichtdicken zu erhalten. Die korrigierte Schichtdicke d<sub>corr</sub> der in Abb. 3-5 vorgestellten Passivschicht beträgt dann d<sub>corr</sub> = 1,2 nm relativ zur korrigierten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Skala. Eine weitere Möglichkeit zur Korrektur der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala, wäre eine andere Definition der Schichtdicke einzuführen. So könnte man die Verringerung der oxidischen Spezies auf 10% als Korrekturansatz einfügen, was die Werte von d ungefähr verdoppeln würde. Da aber insbesondere bei dicken Schichten, die 50% Marke genau beim Schnittpunkt der Coox- mit der Metallkurve verläuft, was exemplarisch in Abb. 3-6 gezeigt ist, wurde sie als eindeutig bestimmbar und mit wenig Fehlern behaftet angesehen und somit im Rahmen dieser Arbeit zur Schichtdickenermittlung aus Sputtertiefenprofilen nach oben beschriebener Vorgehensweise, herangezogen.



**Abb. 3-6:** Tiefenprofile zweier in 0,1 M NaOH präparierter dicker Schichten: a) E = -0,35 V; t = 90 min; b) E = 0,35 V, t = 90 min.

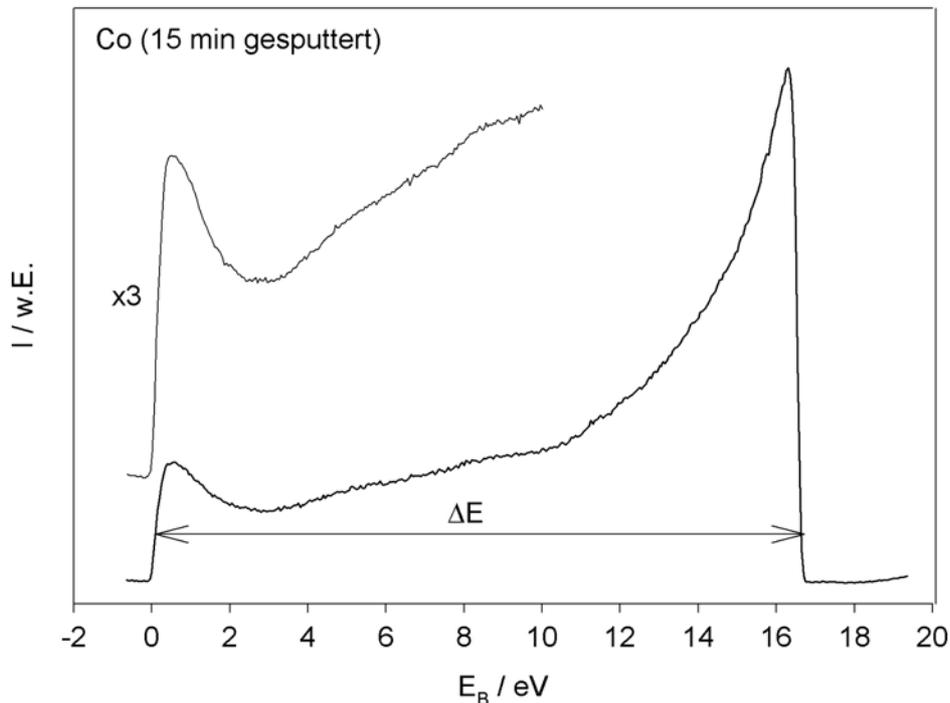
Nach Gleichung 2-12 lässt sich eine Schichtdicke auch anhand des Intensitätsverhältnisses von metallischem Signal zu oxidischem Signal iterativ berechnen. Voraussetzung hierbei ist, dass die Atomdichte der Schicht bekannt und

---

homogen ist und dass die Schicht so dünn ist, dass das metallische Signal noch erfasst werden kann. In dem in Abb. 3-5 dargestellten Beispiel beträgt das Intensitätsverhältnis von  $I_{\text{Co(ox)}}/I_{\text{Metall}}$  1,87, was nach iterativer Lösung von Gleichung 2-12 einer Schichtdicke von  $d = 1,45 \text{ nm Co(OH)}_2$  entspricht. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem nach der korrigierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Skala ermittelten Wert von 1,2 nm aus dem Sputtertiefenprofil überein. Bei dem wesentlich dichter gepackten CoO ergibt die Lösung der Gleichung einen Wert von 2,6 nm, welcher über 1,2 nm von den anderen beiden Werten abweicht. Nun zeigt die Auswertung des O 1s Signals, dass CoO und  $\text{Co(OH)}_2$  zu ungefähr gleichen Teilen in der Schicht vorliegen, so dass die Berechnung dieser Schichtdicke möglicherweise mit der mittleren Atomdichte beider Spezies den genauesten Wert liefert. In diesem Falle würde die Schichtdicke  $d = 2,1 \text{ nm}$  betragen. Dieses Beispiel macht deutlich, wie wichtig für die Berechnung nach Gleichung 2-12 die Kenntnis der Schichtzusammensetzung und deren Atomdichte ist. Zudem sind die Deckschichten oft so dick, dass kein Metall mehr detektiert wird und hier auf das Verfahren der Tiefenprofilierung zurückgegriffen werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Methoden verwendet, wobei die Auftragung der aus der Tiefenprofilen ermittelten Schichtdicken relativ zur korrigierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Skala den Schwerpunkt bilden.

### 3.2.4 Aufnahme und Auswertung der UP-Spektren

**Aufnahme.** Die UPS Messungen wurden ebenfalls mit dem VG-ESCA Lab durchgeführt. Die UV-Quelle (Leybold-Heraeus 865940) wird mit Helium (99,999%) gespeist. Für die Aufnahme der Spektren wurde die He(I) Linie mit der Photonenenergie von 21,2 eV benutzt. Der Helium-Druck in der UV-Quelle betrug  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ , der Druck in der Analysenkammer  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ . Die UV-Quelle wurde mit 75 mA bei 480 V betrieben. Die Probenvorspannung betrug -5 V, da hier im Gegensatz zu positiven Vorspannungen nach [85] die Spektrenweite  $\Delta E$  (vgl.: Abb. 3-7), unabhängig von der Spannung ist. Abb. 3-7 zeigt ein so aufgenommenes UP-Spektrum einer gesputterten Kobaltprobe. Der Anstieg der Intensität bei  $E_F = 0,0 \text{ eV}$  zeigt das Fermi-Niveau des Metalls. Den zweiten markanten Punkt zur Bestimmung von  $\Delta E$  bildet die Abbruchkante bei 16,6 eV.



**Abb. 3-7:** UPS Spektrum einer gesputterten Co Metall Oberfläche

**Auswertung.** Zur Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeit  $W_p$  wurden zur Ermittlung der energetischen Lage von Fermi- bzw. Valenzbandkante und Abbruchkante die Wendepunkte an diesen charakteristischen Punkten bestimmt und so die Spektrenweite  $\Delta E$  ermittelt. Aufgrund der negativen Vorspannung gilt:

$$\Delta E = h\nu - W_p$$

Die Elektronenaustrittsarbeit für die gesputterte Kobaltprobe beträgt somit  $W_p = 4,6 \text{ eV}$ .

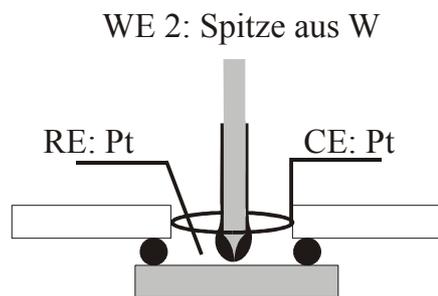
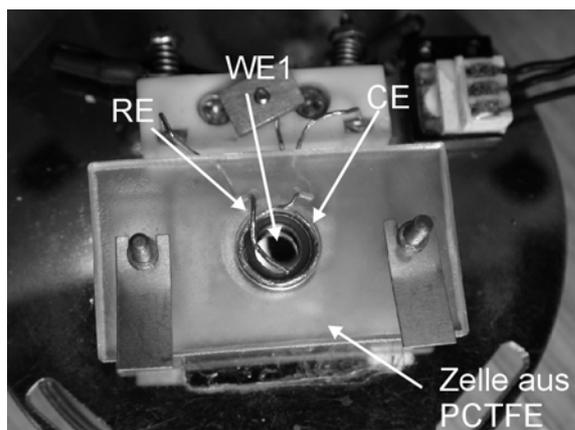
### 3.3 in situ RTM Untersuchungen

#### 3.3.1 EC-RTM Apparatur

**Gerät.** 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. Da die hier vorgestellten Untersuchungen in situ durchgeführt wurden und damit neben der Messelektrode auch die Spitze unter Potenzialkontrolle gehalten werden muss, ist im Gegensatz zu dem experimentellen Aufbau der klassischen Elektrochemie eine Vierelektroden-Anordnung notwendig. Das Potenzial der Probe (WE 1) wird dabei wie üblich über einen Potenziostaten mittels Dreielektroden-Anordnung geregelt. Ein zweiter Potenziostat regelt das Potenzial der Tunnelspitze, was zu einem zweiten Regelkreis führt, in dem das Potenzial der Spitze

ebenso, wie das der Probe über die Gegenelektrode relativ zur Bezugselektrode eingeregelt wird. Die Wahl des Spitzenpotenzials (Tunnelspannung) kann relativ zur Bezugselektrode ( $E_{tip}$ ) oder zur Arbeitselektrode ( $E_{bias}$ ) vorgenommen werden. Der Strom wird jeweils an Probe und Spitze 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.

**EC-RTM Zelle.** 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 Zellgeometrie wurde von Lorena H. Klein, Ing. de Recherche am LPCS (Paris), entworfen und für die Konstruktion der hier verwendeten RTM Zellen teilweise übernommen. Die Probenoberfläche beträgt  $0,16 \text{ cm}^2$ . Ein Foto der EC-RTM Zelle ist in Abb. 3-8a zu sehen, ein Schema der Messanordnung zeigt Abb. 3-8b. Die Zelle besitzt eine ringförmig in der Zelle befestigte Gegenelektrode aus Pt und eine Pseudo-Referenzelektrode aus Pt.



**Abb. 3-8:**

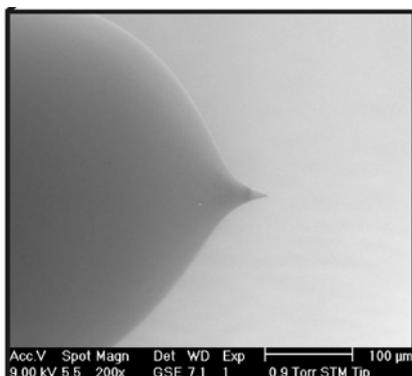
- a) Foto der elektrochemischen RTM Zelle mit ringförmiger Gegenelektrode (CE) aus Pt und Bezugselektrode (RE) aus Pt.
- b) Schemazeichnung der elektrochemischen RTM Zelle. Die isolierte Spitze ist als eine der Arbeitselektroden der Messanordnung ebenfalls abgebildet (stark vergrößert).

Vor Beginn der Messungen werden die elektrochemischen Zellen gründlich gereinigt. Dazu werden sie zuerst in Carot'scher Säure ( $2/3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $1/3 \text{ HNO}_3$ ) ausgekocht, anschließend mit Millipore Wasser (Widerstand  $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) abgespült, dann in heiße, konzentrierte  $\text{HNO}_3$  gegeben, erneut mit viel Wasser abgespült und noch einmal in Carot'scher Säure ausgekocht. Die Vitonringe werden nur kurz in heißer Carot'scher Säure gereinigt und danach direkt, zusammen mit den Zellen ca. 5 mal in Millipore Wasser ausgekocht. Nach dem letzten Auskochen mit Wasser, werden die noch heißen

---

Zellen und Ringe mit Argon trocken geblasen und am selben Tag zusammen mit den Proben ins RTM eingebaut.

**Herstellung der RTM-Spitzen.** Die Rastertunnel Spitzen werden aus Wolframdraht der Reinheit 99,9+ % mit 0,5 mm Durchmesser angefertigt. Sie werden zunächst in 3 M NaOH bei 10 V geätzt, so dass eine ideale Form entsteht, die nach dem Ätzvorgang mit einer Lupe überprüft wird. Die richtige Form der RTM Spitzen ist entscheidend für die spätere Messung, da die Spitze das bildgebende Element darstellt. Für die in situ Versuche müssen die Spitzen mit Apiezon-Wachs so isoliert werden, dass kein Faradayscher Strom die Messung des Tunnelstroms verfälschen kann, aber dennoch ein Tunneln der Elektronen in das Substat möglich ist. Zur Isolierung der Spitzen wurde eine Apparatur verwendet, die dies ermöglicht [57]. Ein beheizbarer, u-förmig gebogener Platindraht wird mit Apiezon-Wachs benetzt und soweit beheizt, dass das Wachs geschmolzen ist. Anschließend wird die Spitze genau in der Mitte dieses Drahtes positioniert und durch eine Abwärtsbewegung so isoliert, dass sie komplett mit Wachs überzogen ist. Um das obere Ende der isolierten Spitze wieder frei zuschmelzen, wird sie dem gesäuberten heißen Platindraht dann erneut angenähert. Während des Freischmelzens wird die mit Wachs bedeckte Spitze ständig durch eine Stereolupe beobachtet, damit so wenig metallisches Wolfram wie möglich freigelegt wird. 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. In Abb. 3-9 ist ein elektronenmikroskopisches Bild einer mit Apiezon- Wachs isolierten Spitze abgebildet. Der Übergang von Wachs zu Wolfram ist deutlich zu erkennen.



**Abb. 3-9:** REM Bild einer mit Apiezon-Wachs isolierten Spitze.

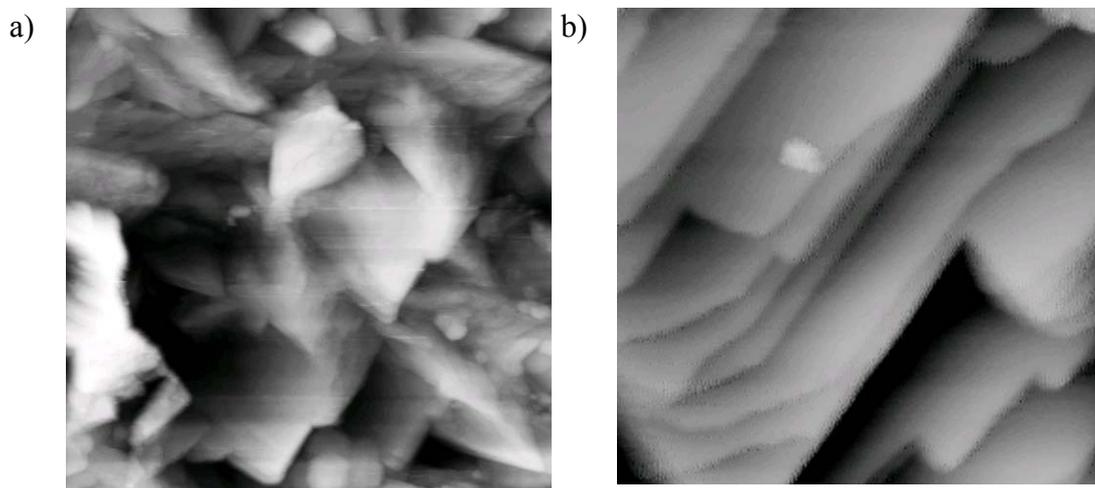
---

### 3.3.2 Präparation der Co(0001) Einkristalle

Die Co(0001) Einkristalle wurden bei der Firma Mateck erworben, haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Orientierung der Oberfläche von  $< 0,1^\circ$ . Eine geeignete Präparationsmethode zu entwickeln, die zu im RTM gut abbildbaren Terrassen führt, hat sich als schwierig erwiesen. Probleme bereiteten sowohl die mechanische, als auch die Elektropolitur, sowie die aufgrund der in Kapitel 2.1 angesprochene Phasenumwandlung niedrig zu wählende Temperatur zum Tempern in Wasserstoffatmosphäre. In der Literatur [86] finden sich zwei mögliche Vorgehensweisen zur Politur von Kobalt. Zum einen wird das Elektropolieren in 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Lösung bei 1.80 V gegen eine Edelstahlelektrode beschrieben und zum anderen das chemische Polieren in einer Mischung aus 40 ml Milchsäure (90%), 30ml HCl (32%) and 5 ml  $\text{HNO}_3$  (65%) für 3-15 min. In der in der Literatur einzig auffindbaren in situ RTM Untersuchung auf Co(0001) Einkristallen [42] ist beschrieben, dass die Elektropolitur in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu relativ rauen Oberflächen führt, was im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Es hat sich außerdem herausgestellt, dass die chemische Politur der elektrochemischen vorzuziehen ist. Am Ende dieses Abschnitts werden topographische RTM Bilder von Co(0001) Oberflächen vorgestellt, die unterschiedlich vorbehandelt wurden. Zunächst soll aber beschrieben werden, welche Präparationsschritte für alle Co(0001) Einkristalle gleich sind.

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 eine chemische oder elektrochemische Politur vorgenommen. Nach der Politur werden die Proben gründlich mit deionisiertem Wasser (Widerstand  $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) und absolutem Ethanol abgespült, mit Stickstoff trockengeblasen und sofort in den Reaktor überführt, in dem sie anschließend getempert werden. Die Temperanlage wird mit Hilfe eines Pumpstandes, der als Primärpumpe eine Turbo- und als Sekundärpumpe eine Drehschieberpumpe enthält evakuiert. Wenn ein ausreichend gutes Vakuum erreicht ist, wird das System mit Wasserstoff geflutet, und die Einkristalle im Wasserstoffstrom (1bar) bei etwa 653 K für 48 Stunden getempert. Nach dem Tempern können die Einkristalle in dem Reaktor, unter leichtem Wasserstoff Überdruck transportiert werden, wodurch mögliche Kontamination durch die Laborluft vermieden wird. Die Einkristalle werden in die RTM Zelle eingebaut und mit dem Elektrolyten unter Potenzialkontrolle bei  $E = -0,85 \text{ V}$ , was einem Reduktionspotenzial entspricht, benetzt. Anschließend wird

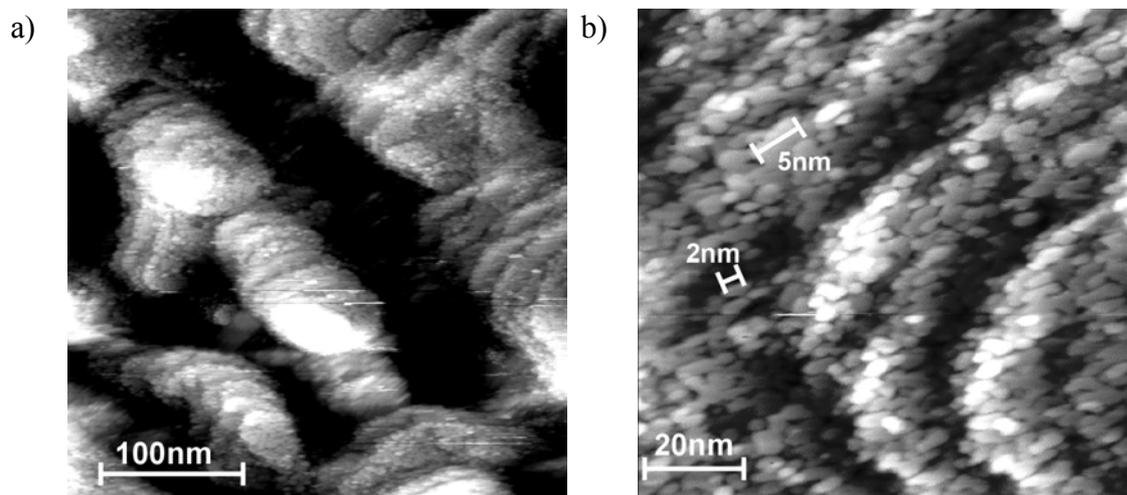
das Potenzial auf -1,05 V erniedrigt, um das natürliche Oxid zu reduzieren und erneut wieder auf -0,90 V erhöht, um eine zu starke Wasserstoffentwicklung auszuschließen. Die nun folgenden in situ RTM Bilder zeigen die verschiedenen Topographien der metallischen Oberflächen der Einkristalle nach unterschiedlichen Vorbehandlungen. Zunächst wurde versucht, die Einkristalle nach [86] vor dem Tempern in 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Lösung bei 1.80 V gegen eine Edelstahlelektrode zu elektropolieren. Die dabei resultierende Oberflächentopographie zeigen die in situ RTM Bilder in Abb. 3-10. Im 400 nm x 400 nm großen Bildausschnitt (Abb. 3-10a) zeigt die Oberfläche eine Korrugation von 35 nm. Die Oberfläche ist stark facettiert, was bedeutet, dass diese Art der Vorbehandlung offensichtlich nicht zu einem gleichmäßigen und definierten Abtrag der Kobaltoberfläche führt, was aber generell bei der Präparation von Einkristalloberflächen angestrebt ist. In Abb. 3-10b ist ein 75 nm x 75 nm Ausschnitt der so präparierten Metalloberfläche dargestellt. Auch hier ist die Facettierung gut zu erkennen. Diese Oberflächentopographie stellt extrem ungünstige Voraussetzungen für RTM Messungen dar. Zum einen müssen hier äußerst gute und stabile Spitzen hergestellt werden und zum anderen ist es schwierig Aussagen über veränderte Oberflächentopographien durch Oxidation zu treffen, da diese zu facettierten Oberflächen führen können [57] und somit keinen Unterschied in ihrer Topographie zu der Oberfläche vor der Oxidation zeigen würden.



**Abb. 3-10:** in situ RTM Bilder der Co(0001) Oberflächen nach der Elektropolitur; a) 400 nm x 400 nm Ausschnitt; b) 75 nm x 75 nm Ausschnitt.

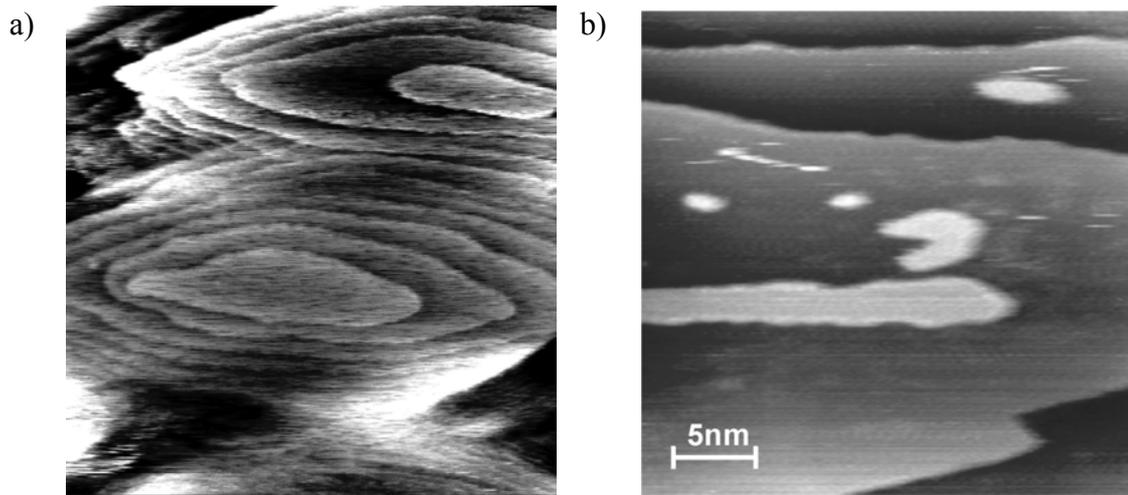
In Abb. 3-11a ist ein 350 nm x 350 nm großer Ausschnitt einer Co(0001) Oberfläche abgebildet, die für 5 min chemisch poliert und 48 h im H<sub>2</sub>-Strom getempert wurde. Die Korrugation der Oberfläche beträgt 7 nm, was deutlich niedriger ist, als nach der Elektropolitur. Nur bestehen die einzelnen "Terrassen" hier aber aus 2 bis 5nm kleinen

Inseln mit abgerundeten Stufenkanten (Abb. 3-11b), die ebenfalls hohe Anforderungen an die Spitzenqualität stellen. Es scheint, als wäre die Annealing-Temperatur zu niedrig gewählt, als dass diese Inseln zu großen Terrassen verschmelzen. Dennoch wurden einige Versuche mit Proben dieser Oberflächentopographie durchgeführt, was zu interessanten Ergebnissen führte und die im Ergebnisteil ausführlich beschrieben werden.



**Abb. 3-11:** in situ RTM Bilder der Co(0001) Oberflächen nach chemischen polieren in Milchsäure/HCl/HNO<sub>3</sub> (65%) für 5 min. a) 350 nm x 350 nm Ausschnitt; b) 100 nm x 100 nm Ausschnitt.

Um noch günstigere Ausgangsbedingungen zu erhalten, wurde die Zeit der chemischen Politur auf bis zu 15 min ausgeweitet. Hiernach konnten gut reproduzierbar Terrassen mit einer Ausdehnung von bis zu 100 nm dargestellt werden. Beispiele hierzu geben die in Abb. 3-12 gezeigten in situ RTM Bilder. Zwar ist diese Art der Präparation auch noch nicht perfekt, sie ermöglicht es aber immerhin Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit auf einzelnen Terrassen mit monoatomaren Stufenkanten aufzunehmen.



**Abb. 3-12:** in situ RTM Bilder der Co(0001) Oberflächen nach chemischen polieren in Milchsäure/HCl/HNO<sub>3</sub> (65%) für 5 min. a) 100 nm x 100 nm Ausschnitt; b) 25 nm x 25 nm Ausschnitt.

---

## 4 Elektrochemische und XPS Untersuchungen an polykristallinen Kobaltelektroden

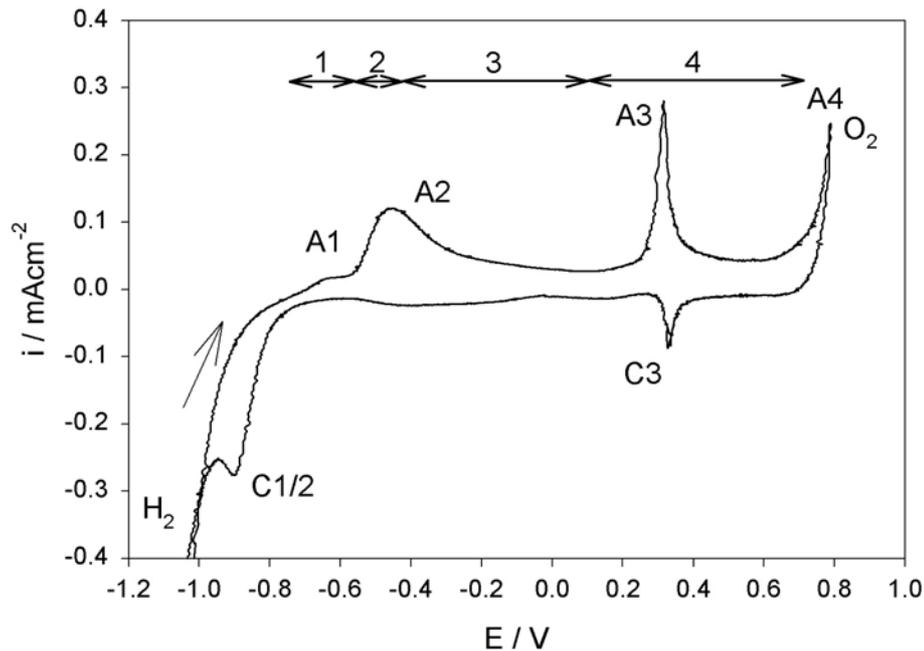
### 4.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M NaOH, pH 13

Bei der Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Kobalt in 0,1 M NaOH hat sich herausgestellt, dass einige interessante Phänomene, wie z.B. scharfe Oxidations- und Reduktionspeaks oder Oszillation zu beobachten sind. Zur Aufklärung dieser Phänomene wurde dieses System sowohl elektrochemisch, als auch oberflächenanalytisch am ausführlichsten behandelt.

#### 4.1.1 Stromspannungskurven

Abb. 4-1 zeigt eine typische Strom-Spannungskurve von polykristallinem Kobalt in 0,1 M NaOH. Die Kobaltelektrode wurde unter Potenzialkontrolle in der Wasserstoffentwicklung bei  $E = -1,1 \text{ V}$  eingetaucht und mit einem Potenzialvorschub von  $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$  anodisch polarisiert. Der Stromdichteverlauf zeigt, dass das ZV in insgesamt 4 Potenzialbereiche eingeteilt werden kann, die im folgenden definiert werden.

Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung ist im Unterpotenzialbereich der Passivschichtbildung (UPR) bei  $E = -0,70 \text{ V}$  ein geringer Stromanstieg auf wenige  $\mu\text{Acm}^{-2}$  zu beobachten (Bereich 1; A1), der durch einen Stromanstieg auf  $0,15 \text{ mAcm}^{-2}$  bei  $E > -0,55 \text{ V}$  vom aktiven Bereich (Bereich 2; A2) abgetrennt wird. Es schließt sich der Potenzialbereich der primären Passivität (Bereich 3:  $-0,30 \text{ V} < E < 0,1 \text{ V}$ ) an, in dem die Stromdichte von  $0,15 \text{ mAcm}^{-2}$  mit zunehmendem Potenzial kontinuierlich auf wenige  $\mu\text{Acm}^{-2}$  sinkt (primäre Passivität). Bei  $E > 0,1 \text{ V}$  ist ein erneuter Stromdichteanstieg zu beobachten (Bereich 4; sekundäre Passivität), bevor bei  $E > 0,80 \text{ V}$  die Sauerstoffentwicklung einsetzt (A4). Der Potenzialbereich der sekundären Passivität ist dabei durch das Auftreten eines scharfen Oxidationspeaks bei  $E = 0,35 \text{ V}$  (A3) charakterisiert, dem ein scharfer Reduktionspeak (C3) bei  $E = 0,37 \text{ V}$  im kathodischen Rückscan gegenüber steht. Der Stromdichteverlauf deutet zudem im Potenzialbereich von  $0,30 \text{ V} > E > 0,00 \text{ V}$  und  $0,00 \text{ V} > E > -0,50 \text{ V}$  zwei weitere Reduktionsbereiche an. Ein gut ausgeprägter Reduktionspeak (C1/2) ist bei  $E < -0,80 \text{ V}$  zu erkennen, bevor bei noch negativerem Potenzial ( $E < -0,90 \text{ V}$ ) die Wasserstoffentwicklung einsetzt.

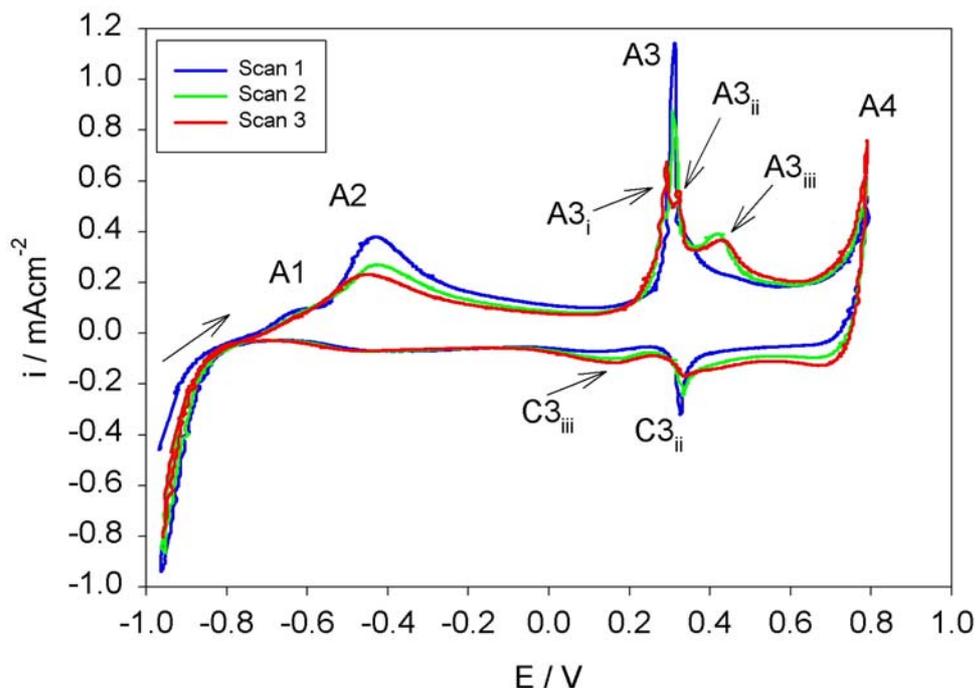


**Abb. 4-1:** Einteilung der Stromspannungskurve von Co in 0,1 M NaOH in 4 Bereiche: Bereich 1: UPR Bereich 2: aktiv; Bereich 3: Primäre Passivität; Bereich 4: sekundäre Passivität. Den vier Oxidationspeaks (A1 bis A4) stehen zwei Reduktionspeaks (C1/2 und C3) gegenüber;  $dE/dt = 5\text{mV/s}$ .

Ein Vergleich mit der allgemeinen Strom-Spannungscharakteristik von Metallen zeigt, dass das elektrochemische Verhalten von Kobalt in 0,1 M NaOH in guter Näherung dem der Metalle Cr und Ni ähnelt (Vgl.: Abb. 2-5a). Zudem weist das ZV zwei Auffälligkeiten vor. Die erste Auffälligkeit ist der Stromdichteanstieg in einem Potenzialbereich unterhalb der aktiven Auflösung (A1). Dieser Bereich wird im folgenden als Unterpotenzialbereich der Hydroxidschichtbildung (UPR) bezeichnet. Unter Berücksichtigung des Pourbaix-Diagramms (Abb. 2-9) ist in 0,1 M NaOH aus thermodynamischer Sicht bei einem Potenzial von  $E = -0,67\text{ V}$  die Bildung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bereits möglich. Ob dies tatsächlich an der Elektrode gebildet wird oder ob es sich - ähnlich wie beim Cu oder Ag - um OH-Adsorption handelt (Kapitel 2.2) und warum sich bei  $E > -0,50\text{ V}$  der aktive Bereich mit hohen Stromdichten anschließt ist mit oberflächenanalytischen Methoden zu klären. Die zweite Auffälligkeit im Kurvenverlauf des ZV ist das Redoxpaar A3/C3. Solch scharfe Oxidationspeaks treten im allgemeinen nur bei Einkristallelektroden von Edelmetallen (z.B. Pt) auf. Es muss sich hierbei um eine sehr schnelle Oxidationsreaktion eines Oxides mit gut orientierter Kristallstruktur handeln. Unüblich ist außerdem die Potenziallage vom Reduktionspeak C3, welcher im Vergleich zu A3 bei positiveren Potenzialen erscheint. Da die Reduktion eines gebildeten Oxides meist gehemmt ist, ist üblicher Weise eine Hysterese von einigen mV zwischen Oxidation und Reduktion zu beobachten, wobei das

Reduktionspotenzial bei negativeren Potenzialen liegt. So bleibt zu klären, ob es sich bei A3/C3 tatsächlich um ein Redoxpaar handelt, oder ob bei C3 eine andere Oxidspezies, die bei höheren Potenzialen gebildet wurde, reduziert wird.

Zur weiteren Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens wurden Mehrfachscans der Polarisationskurven aufgenommen, wobei teilweise Start- ( $E_{\text{start}}$ ) und Umkehrpotenzial ( $E_{\text{rev}}$ ) in anodischer oder kathodischer Scanrichtung variiert wurden, um bestimmte Oxidations- oder Reduktionsreaktionen zu unterdrücken. Abb. 4-2 zeigt ein Beispiel dieser Untersuchungen. In der hier gezeigten Strom-Spannungskurve wurde die Stromdichte durch dreimaliges Durchlaufen des Potenzialbereiches von  $E_{\text{Start}} = -0,95 \text{ V}$  bis  $E_{\text{rev}} = 0,80 \text{ V}$  aufgezeichnet. Die kathodische Wasserstoffentwicklung wird bei diesem Experiment also unterdrückt. Der Potenzialvorschub beträgt  $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$ .



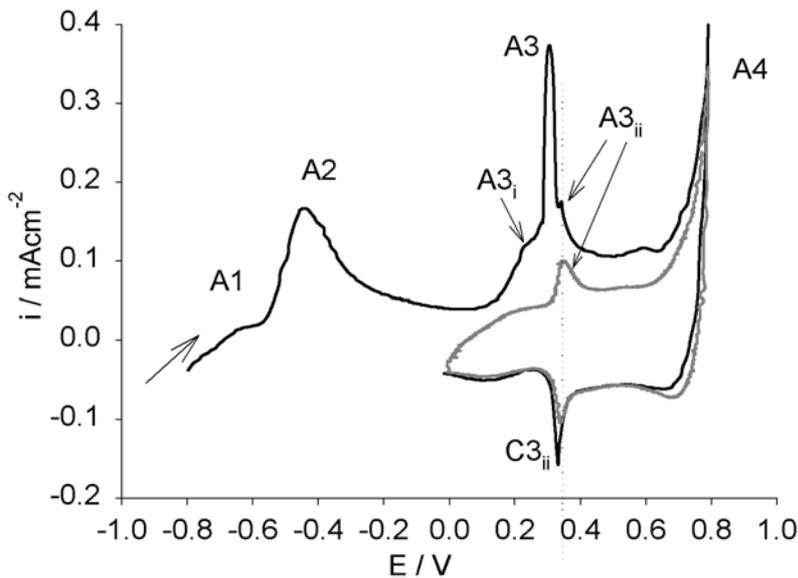
**Abb. 4-2:** Stromspannungskurve von Kobalt in 0,1 M NaOH. Mehrfachscans;  $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$

Im ersten Scan zeigt die Stromspannungskurve die typischen Oxidationspeaks A1 bis A4 (vgl. Abb. 4-1). Im zweiten und dritten Durchlauf sind signifikante Änderungen in der Polarisationskurve zu beobachten. Im Gegensatz zu Scan 1 ist im zweiten und dritten Potenzialdurchlauf A1 im UPR der Stromspannungskurve nicht so gut ausgeprägt, hier steigt die Stromdichte nahezu linear mit dem Potenzial an. Das Maximum der Stromdichte im Aktivbereich (A2) sinkt von  $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$  im ersten Potenzialdurchlauf auf  $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$  im zweiten und dritten Scan. Im Bereich der primären Passivität sinken die Stromdichten unabhängig von der Scanzahl auf ähnlich

---

niedrige Werte von  $0,15 \text{ mAcm}^{-2}$ . Im Bereich der sekundären Passivität sind weitere Unterschiede in Abhängigkeit von der Scanzahl auszumachen. Der zweite Scan zeigt bei  $E = 0,28 \text{ V}$  eine Schulter, bevor bei  $E = 0,32 \text{ V}$  der scharfe Oxidationspeak A3 erscheint. Im dritten Scan ist diese Schulter zu einem weiteren scharfen Peak ausgewachsen, so dass A3 in zwei scharfe Oxidationspeaks gespalten ist (A3i; A3ii). Die Reduktion zeigt in allen drei Scans C3ii, wobei dieser Peak im ersten Durchlauf am schärfsten ist. Mit zunehmender Scanzahl prägt sich im Potenzialbereich von  $0,22 \text{ V} > E > 0,05 \text{ V}$  ein weiterer Reduktionspeak (C3iii) aus. Außerdem tritt bei Scan 2 und 3 ein weiterer Oxidationspeak (A3iii) bei  $E = 0,42 \text{ V}$  auf. Anschließend sinkt die Stromdichte im Bereich der sekundären Passivität auf die gleichen Werte, wie im ersten Scan und auch die Sauerstoffentwicklung setzt wie im ersten Scan bei  $E = 0,80 \text{ V}$  ein. Das hier gewählte Umkehrpotenzial von  $E = -0,95 \text{ V}$  in kathodischer Richtung reicht offensichtlich nicht aus, um die gebildeten Passivschichten vollständig zu reduzieren, da die Stromdichte von A2 mit zunehmender Scanzahl sinkt. Dies beeinflusst auch die Entwicklung der primären Passivschicht, da deren Weiteroxidation sich im transpassiven Bereich bei A3 erheblich vom ersten Potenzialdurchlauf unterscheidet. Die Spaltung von A3 und das Auftreten von A3iii deuten darauf hin, dass mit zunehmender Scanzahl entweder anders orientierte Oxide oder Hydroxide auf der Elektrode gebildet werden oder dass chemisch unterschiedliche Redox-Reaktionen ablaufen. Für ersteres spricht die Aufspaltung von A3 in A3i und A3ii. Diese Oxidationspeaks liegen eng nebeneinander, während das Erscheinen von A3iii eher für letzteres spricht. Die Tatsache, dass sich C3iii parallel zu A3iii stärker ausprägt, suggeriert, dass es sich hierbei um ein Redoxpaar mit starker Hysterese handeln könnte. C3ii stellt möglicherweise die Gegenreaktion zu A3ii dar.

Zur weiteren elektrochemischen Untersuchung der Oxidationspeaks A3i-iii wurden Stromspannungskurven mit Mehrfachscans bei einem kathodischen Umkehrpotenzial von  $E_{\text{rev}} = 0,0 \text{ V}$  aufgenommen. Das gewählte Umkehrpotenzial soll die im Bereich der primären Passivität ablaufenden Reaktionen unterdrücken und weitere Hinweise darüber geben, ob und in wieweit das Auftreten der Peaks A3i-iii von der im Bereich der primären Passivität ablaufenden Oxidationsreaktion abhängig ist. Abb. 4-3 zeigt den Stromdichteverlauf dieses Versuches.

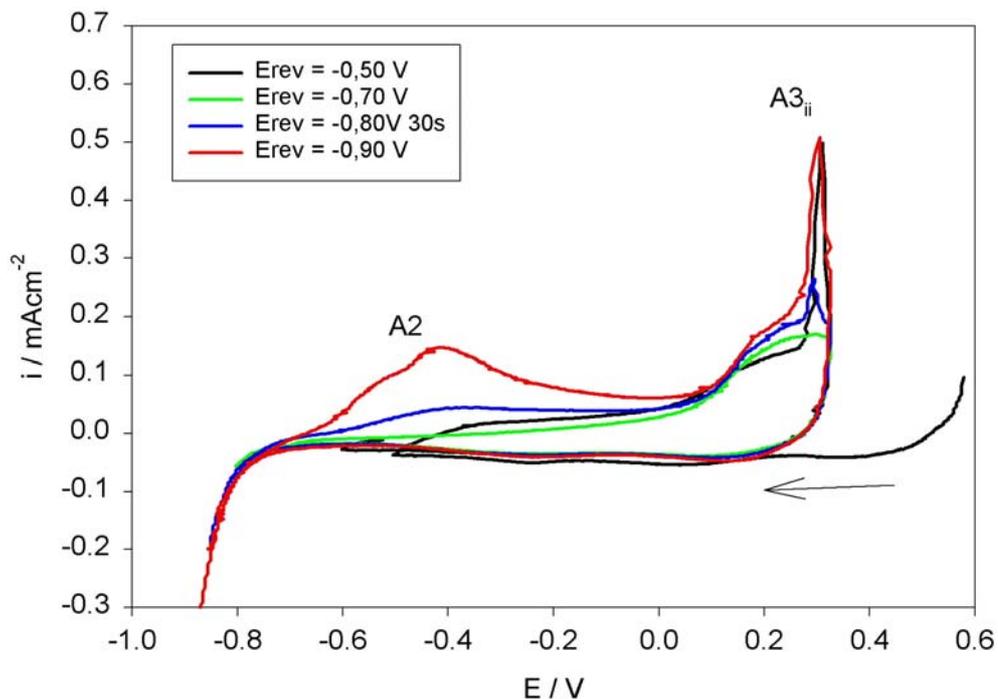


**Abb. 4-3:** Mehrfachscans im Bereich der sekundären Passivität ( $E_{rev} = 0,0 \text{ V}$ ).

Startend in der Wasserstoffentwicklung treten alle typischen Oxidationspeaks im ersten Potenzialdurchlauf auf. Des Weiteren sind bei diesem ZV im ersten Scan die zu A3i und A3ii gehörigen Schultern gut zu erkennen (vgl.: Abb. 4-2). Die Umkehrung des kathodischen Rücklaufs in anodische Richtung bei  $E_{rev} = 0,00 \text{ V}$  führt zu niedrigeren Stromdichten während der Oxidation, die während der Reduktion fließende Ladungsmenge bleibt dagegen konstant. A3 und A3i werden nicht mehr detektiert, dafür erscheint bei  $E = 0,35 \text{ V}$  A3ii in guter Ausprägung. Der Stromdichteverlauf der Reduktion zeigt, dass C3ii die Reduktionsreaktion zu der bei A3ii stattfindenden Oxidation darstellt. Dies bestätigt die anhand von Abb. 4-2 gemachten Schlussfolgerungen. Die Oxidation bei A3ii findet somit auch im ersten Scan statt, nur liegt der Oxidationspeak hier unter der Schulter von A3 und ist somit nicht aufzulösen. Weitere Scandurchläufe bei dem Umkehrpotential von  $E_{rev} = 0,00 \text{ V}$  reproduzieren den hier dargestellten Kurvenverlauf. Die Integration der anodischen und kathodischen Stromdichte im Potenzialbereich von  $0,0 \text{ V}$  bis  $0,60 \text{ V}$  ergibt die gleiche Ladungsmenge für Oxidations- und Reduktionsreaktion, was für die Reversibilität der im Potenzialbereich der sekundären Passivität ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen spricht. Es kann auch geschlussfolgert werden, dass die größere Ladungsmenge im ersten Potenzialdurchlauf auf eine Weiteroxidation der im Bereich der primären Passivität gebildeten Passivschicht zurückzuführen ist. Die Reduktion der durch Weiteroxidation entstandenen Oxidationsprodukte führt bei dem gewählten kathodischen Umkehrpotential von  $E = 0,0 \text{ V}$  nicht wieder zu der Zusammensetzung der frisch gebildeten primären Passivschicht, da A3i und A3 bei erneuter

Potenzialerhöhung nicht detektiert werden. Die bei A3i und A3 ablaufenden Oxidationsreaktionen sind also abhängig von der vorher frisch gebildeten primären Passivschicht auf einer vollständig reduzierten Elektrodenoberfläche.

Um herauszufinden, ab welchem kathodischen Umkehrpotenzial die Elektrodenreaktionen des scharfen Oxidationspeaks A3 erneut auftritt, wurde das in Abb. 4-4 dargestellte Experiment durchgeführt. Das Eintauchpotenzial der Elektrode liegt in diesem Fall im Bereich der sekundären Passivität bei  $E = 0,60 \text{ V}$ . Das auf kathodischer Seite liegende Umkehrpotenzial wurde von  $E_{\text{rev}} = -0,50 \text{ V}$  im ersten Scan in  $100 \text{ mV}$  Schritten kontinuierlich auf  $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$  erniedrigt, wobei im fünften Scan bei  $E = -0,80 \text{ V}$   $30 \text{ s}$  gewartet wurde. Das Umkehrpotenzial auf anodischer Seite beträgt in allen Fällen  $E = 0,33 \text{ V}$ , um ausschließlich bis zur bei A3 auftretende Oxidationsreaktion zu ermöglichen.



**Abb. 4-4:** Mehrfachscans mit systematischer Erniedrigung des Reduktionspotenzials von  $E_{\text{rev}} = -0,50 \text{ V}$  bis  $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$ .

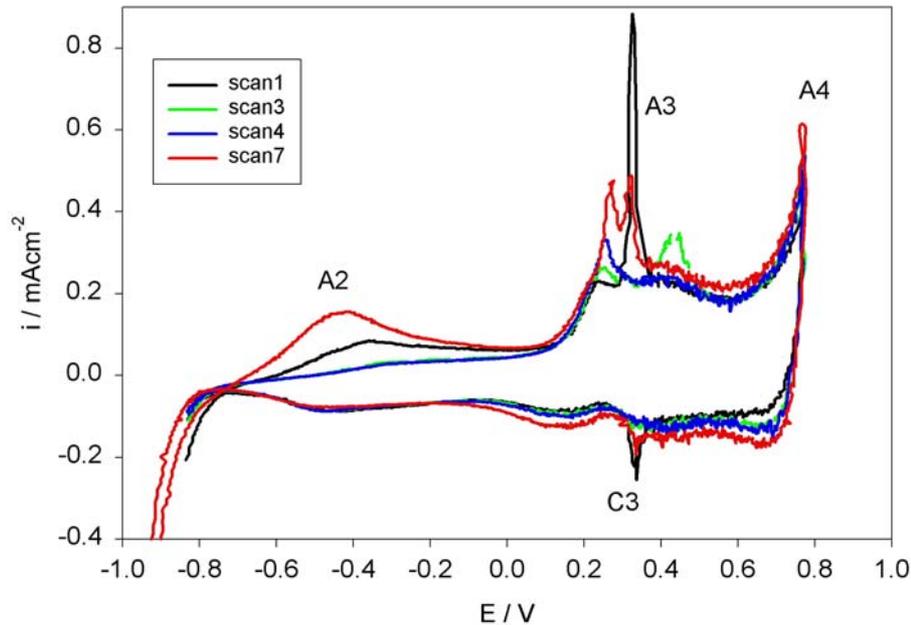
Der erste kathodische Scan endet bei einem Potenzial von  $E_{\text{rev}} = -0,50 \text{ V}$ , welches in den Aktivbereich fällt. Auffällig ist, dass trotz des Eintauchens der Elektrode im Bereich der sekundären Passivität A3 im ersten anodischen Potenzialscan in guter Ausprägung erscheint. Diese Beobachtung gibt einen Hinweis darauf, dass die bei höheren Potenzialen potenziostatisch präparierten Oxidschichten eine andere Zusammensetzung haben, als bei potenziodynamischer Entwicklung, was in Kapitel 4.2.5 anhand von XPS Untersuchungen bestätigt wird. Bei den Umkehrpotenzialen

---

$E_{rev} = -0,60 \text{ V}$ ;  $-0,70 \text{ V}$  und  $-0,80 \text{ V}$  findet die zu A3 gehörende Reaktion dagegen nicht statt. Hier ist der Übersichtlichkeit halber nur der Verlauf bei  $E_{rev} = -0,70 \text{ V}$  gezeigt. Zudem zeigen die kathodischen Potenzialdurchläufe auch keine der Oxidation entsprechenden Reduktionspeaks. Möglicherweise wird hier ein Oxid gebildet, welches äußerst resistent gegen Reduktion ist. Des Weiteren ist von  $E_{rev} = -0,60 \text{ V}$  bis  $E_{rev} = -0,80 \text{ V}$  der Stromdichteanstieg im Aktivbereich (A2) nicht zu detektieren. Das Warten für  $t = 30 \text{ s}$  bei  $E = -0,80 \text{ V}$  führt dagegen zu einem deutlichen Anstieg der Stromdichte im Bereich der Aktivität und der primären Passivität. Parallel dazu wird ein Stromanstieg bei A3 auf ca.  $0,20 \text{ mAcm}^{-2}$  detektiert. Die weitere Erniedrigung des kathodischen Umkehrpotenzials auf  $E_{rev} = -0,90 \text{ V}$  führt zu einer deutlichen Ausprägung von A2, und einem Anstieg der Stromdichte im Bereich der primären Passivität auf  $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ , dem bei  $E = 0,31 \text{ V}$  der scharfe Oxidationspeak A3 folgt.

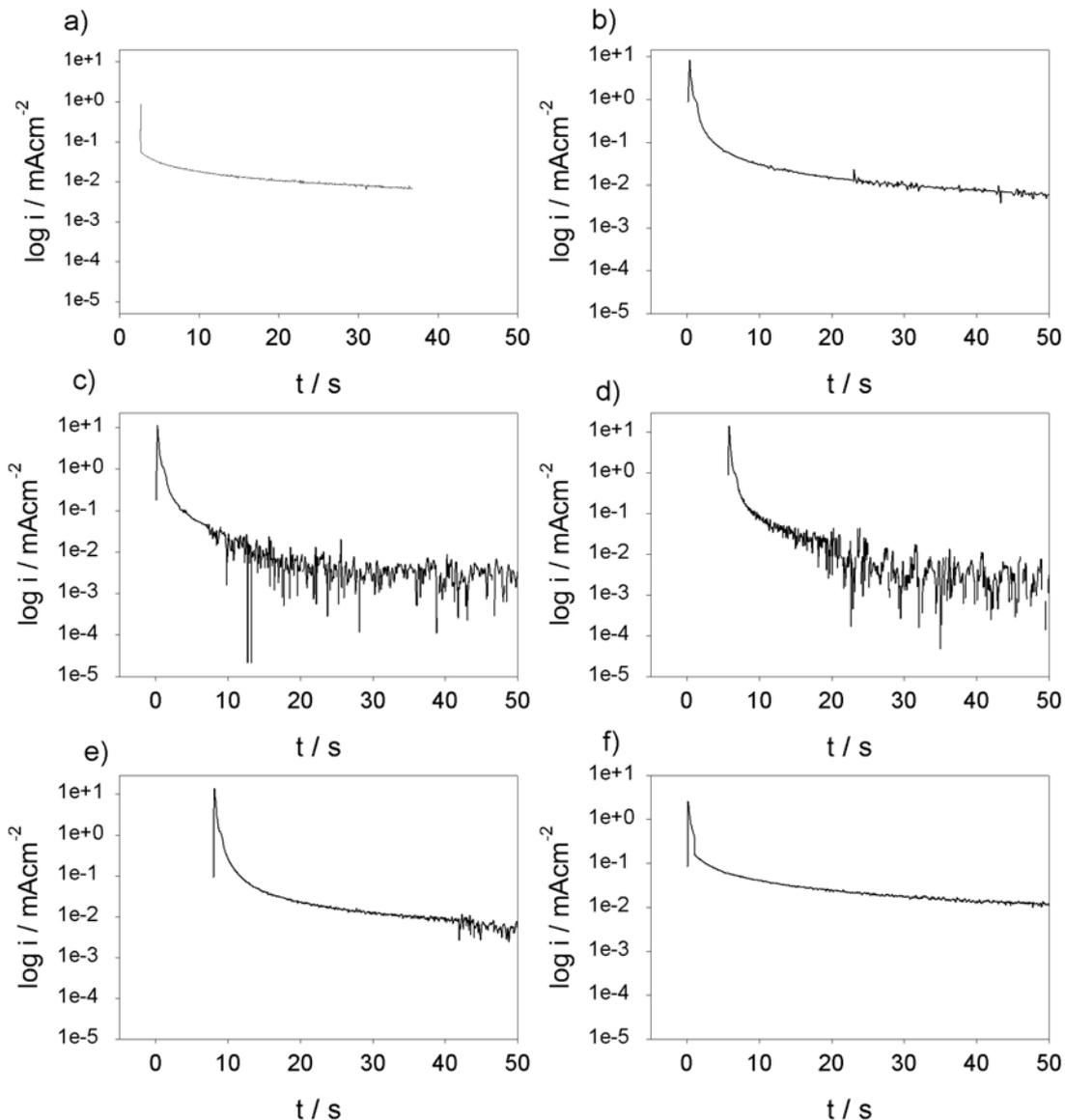
#### **4.1.2 Oszillation**

Eine weitere Auffälligkeit im elektrochemischen Verhalten von Kobalt in  $0,1 \text{ M NaOH}$  ist, dass bei bestimmten Messfrequenzen, Potenzialvorschüben und Versuchsanordnungen die Stromdichte reproduzierbar im Bereich der sekundären Passivität schwingt. Dieses Phänomen ist in Abb. 4-5 dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein wie in Abb. 4-2 vorgestelltes ZV. Deutlich zu erkennen sind die oszillierenden Stromschwankungen im Bereich der sekundären Passivität, die im Potenzialbereich der primären Passivität nicht zu beobachten sind. Solche Schwankungen in der Stromdichte können messtechnische Ursachen haben. Allerdings wäre ein Oszillieren des Stromes dann über den gesamten Potenzialbereich zu erwarten, zudem ist die Messanordnung im allgemeinen nicht so störanfällig und elektrochemische Oszillationsreaktionen an Kobalt in phosphathaltiger Lösung sind ebenfalls ein bekanntes Phänomen [87, 88].



**Abb. 4-5:** Oszillation im ZV im Bereich der sekundären Passivität in 0,1 M NaOH.

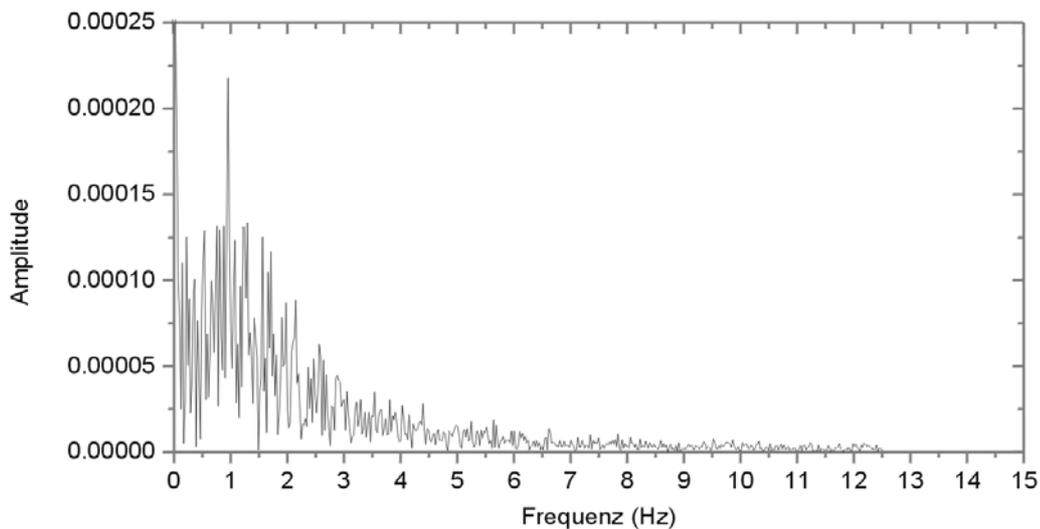
Aus diesem Grund wurde versucht das Potenzial mit maximaler Oszillation zu ermitteln. Dazu werden die Proben unter Potenzialkontrolle bei  $E = -0,75$  V in den Elektrolyten getaucht. Dann wird die Probe bei einem gewählten Potenzial polarisiert und die Stromdichteentwicklung mit der Zeit gemessen. Die Aufnahme dieser Transienten erfolgt mit einer Frequenz von 20 bzw. 25 Hz. Abb. 4-6 zeigt sechs Beispiele, wobei die Stromdichte in logarithmischer Skalierung gegen die Zeit aufgetragen wurde. In Abb. 4-6a ist der Transient einer bei  $E = 0,0$  V oxidierten Probe dargestellt. Bei diesem Potenzial ist laut Abb. 4-5 keine Oszillation zu erwarten, während die in Abb. 4-6b bis f gezeigten Transienten nach Abb. 4-5 Oszillation zeigen sollten, da hier Potenzialsprünge in den Bereich der sekundären Passivität vorgenommen wurden. Der Vergleich der drei Stromdichte-Zeit Kurven zeigt, dass in allen sechs Fällen die Stromdichte nach dem Potenzialsprung auf einige  $\text{mAcm}^{-2}$  ansteigt, um dann nach Bildung der Passivschicht gegen einige  $\mu\text{Acm}^{-2}$  zu sinken, bis nur noch die Reststromdichte gemessen wird und sich die Elektrode im stationären Zustand mit dem Elektrolyten befindet. Auffällig ist hierbei, dass die Stromdichte bei dem Potenzialsprung auf  $E = 0,00$  V innerhalb von ca. 100 ms auf wenige  $\mu\text{Acm}^{-2}$  sinkt (Abb. 4-6a), während dieser Prozess beim Sprung in den Potenzialbereich der sekundären Passivität 1,5 bis 2 s dauert (Abb. 4-6b-f).



**Abb. 4-6:** Transienten von Co in 0,1 M NaOH. a) ohne Oszillation bei  $E = 0,0$  V; b)  $E = 0,34$  V; c)  $E = 0,35$  V; d)  $E = 0,36$  V; e)  $E = 0,37$  V; f)  $E = 0,6$  V.

Wie erwartet führt der Potenzi sprung auf  $E = 0,00$  V nicht zur Oszillation (Abb. 4-6a). Die Stromdichteschwankungen betragen hier  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$  und sind messtechnischer Natur. Zudem ist bei Vergrößerung eines Ausschnittes dieses Transienten ein Rechtecksignal zu erkennen, welches einen weiteren Hinweis darauf gibt, dass es sich hierbei um ein messtechnisches Phänomen handelt. Um herauszufinden, bei welchem Potenzial die Oszillation am stärksten ist, wurde es im Bereich der sekundären Passivität systematisch erhöht und die Stromdichte gemessen. Offensichtlich liegt das Potenzial maximaler Oszillation bei dieser Versuchsanordnung zwischen  $0,35 \text{ V} < E < 0,36 \text{ V}$  (Abb. 4-6c, d). Hier können Amplituden von bis zu  $8 \mu\text{Acm}^{-2}$  gemessen werden. Zudem unterscheidet sich der Kurvenverlauf eindeutig von dem in Abb. 4-6a gemessenen Rechtecksignal. Die Größenordnung der Amplituden liegt dennoch nahe der durch die Messfehler

verursachten Toleranzen, so dass keine eindeutigen Muster zu erkennen sind. Allerdings ergibt die einfache Fouriertransformation der in Abb. 4-6c, d gezeigten Transienten eine Periodizität von ca. 1 Hz. Das Ergebnis der Fouriertransformation des in Abb. 4-6d dargestellten Transienten ist in Abb. 4-7 dargestellt. Damit liegt das Potenzial maximaler Oszillation in Nähe der Oxidationspeaks A3i-iii.



**Abb. 4-7:** Fouriertransformation der Stromdichte-Zeit-Kurve von Abb. 4-6d.

#### 4.1.3 Zusammenfassung

Die elektrochemischen Voruntersuchungen von Kobalt in 0,1 M NaOH zeigen, dass in diesem System einige interessante und komplizierte Elektrodenprozesse ablaufen. Die Aufklärung dieser Prozesse kann nicht alleine durch diese Untersuchungen erfolgen, da Kobalt vielfältige Elektrodenreaktionen eingehen kann. Dennoch lassen sich die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen wie folgt zusammenfassen:

- Im UPR der Hydroxidschichtbildung findet bereits eine Elektrodenreaktion statt.
- Kobalt zeigt in 0,1 M NaOH zwei Passivitätsbereiche.
- A2 und A3 sind Ausdruck zweier zusammenhängender, aufeinander folgender Elektrodenreaktionen.
- Die Reduktion der anodisch gebildeten Oxide findet bereits bei  $E = -0,80$  V statt, ist aber offensichtlich kinetisch gehemmt.
- Noch niedrigere Potenziale ( $E < -0,80$ ) reduzieren die Oxidschicht soweit, dass die an A2 und A3 ablaufenden Oxidationen erneut ablaufen können.
- Bei  $0,35 \text{ V} < E < 0,36 \text{ V}$  zeigt das System elektrochemische Oszillation.

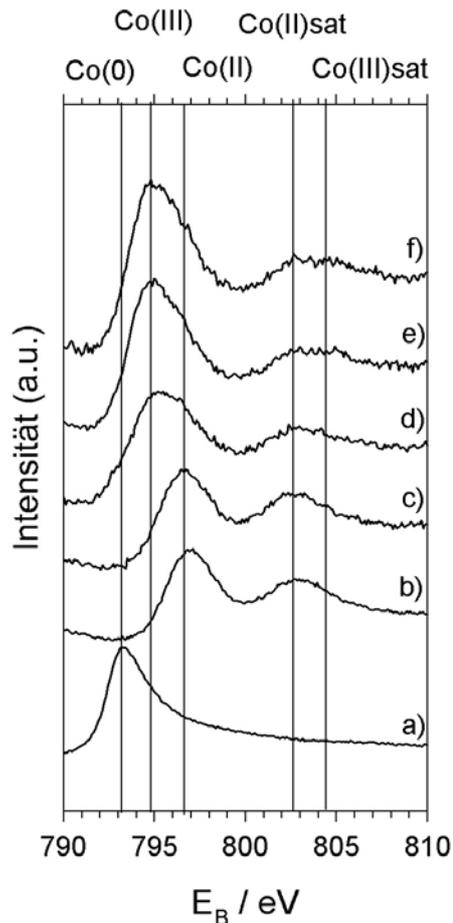
---

## 4.2 XPS-Untersuchungen an in 0,1 M NaOH präparierten Schichten

Da zur Interpretation der in Kapitel 4.1 vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen nicht direkt auf die an der Elektrode stattfindenden Reaktionen geschlossen werden kann, wurden im gesamten Potenzialbereich anodische Oxidschichten potenziostatisch präpariert und mittels XPS auf ihre Schichtzusammensetzung untersucht. Diese Methode gibt Aufschluss darüber welche Oxidationsprodukte in den angesprochenen Potenzialbereichen entstehen, wie dick diese Schichten sind und ob gegebenenfalls eine Schichtung unterschiedlicher Oxide oder Hydroxide vorliegt.

### 4.2.1 Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung ( $t_p = 5 \text{ min}$ )

Im folgenden werden die XPS Ergebnisse der im Potenzialbereich von  $-0,6 \text{ V} < E < 1,0 \text{ V}$  für jeweils fünf Minuten oxidierten Proben vorgestellt. Abb. 4-8 zeigt einige der gemessenen Co  $2p_{1/2}$  Spektren mit zunehmendem Passivierungspotenzial. Diese Abbildung dient der Veranschaulichung und qualitativen Abschätzung der Kationenverhältnisse in den präparierten Schichten. Die Energielagen der Peakmaxima der verwendeten Standardspektren sind ebenfalls markiert. Die Beschreibung der quantitativen Schichtzusammensetzung ermittelt aus der in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Peakfitanalyse findet im Anschluss statt. In Abb. 4-8a ist das metallische Kobaltsignal einer für 20 min oxidfrei gesputterten Probe dargestellt. Abb. 4-8b und c zeigen zwei typische Co  $2p_{1/2}$  Spektren der im Bereich der primären und Abb. 4-8d-f der im Bereich der sekundären Passivität präparierten Schichten.

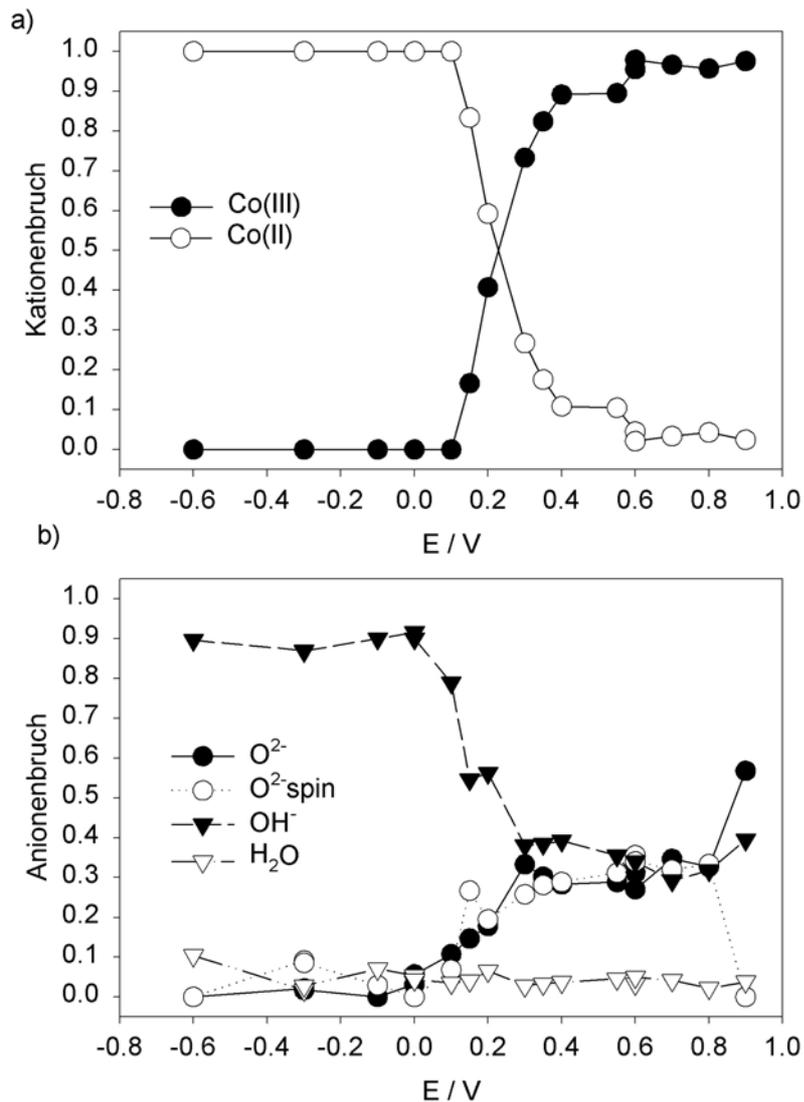


**Abb. 4-8:** Entwicklung der Co 2p<sub>1/2</sub> XP-Spektren von Co-Passivschichten mit steigendem Passivierungspotenzial ( $t_p = 5$  min) a) gesputtert; b)  $E = -0,30$  V; c)  $E = 0,0$  V; d)  $E = 0,30$  V; e)  $E = 0,70$  V; f)  $E = 1,0$  V

Die Schichten der bei  $E = -0,30$  V und  $E = 0,00$  V präparierten Proben (Abb. 4-8b, c) sind offensichtlich so dick, dass kein Metall detektiert wird, da das bei  $E_B = 793$  eV auftretende Signal der gesputterten Probe nicht zu erkennen ist. Zudem zeigt die qualitative Betrachtung der XP-Spektren, dass die bei niedrigen Potentialen gebildeten Deckschichten nahezu vollständig aus Co(II)-Oxid bzw. Hydroxid bestehen. Die bei höheren Potentialen passivierten Oberflächen zeigen einen deutlichen Energieshift zu kleineren Bindungsenergien, da sich nun anteilig auch Co(III)-Oxide bzw. -Hydroxide in der Passivschicht befinden. Bei der bei  $E = 0,30$  V präparierten Probe (Abb. 4-8d) liegen neben Co(III) auch Co(II) und Co(0) vor, was sich durch eine Peakverbreiterung zu hohen und niedrigen Bindungsenergien bemerkbar macht. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die bei niedrigeren Potentialen gebildeten Oxidschichten dicker sind, als die bei hohen. Erhöht man das Potenzial weiter, so nehmen sowohl die

metallischen, als auch die Co(II)-Anteile im Spektrum ab. Dies deutet auf Schichtdickenwachstum und weitere Oxidation der Passivschichten hin.

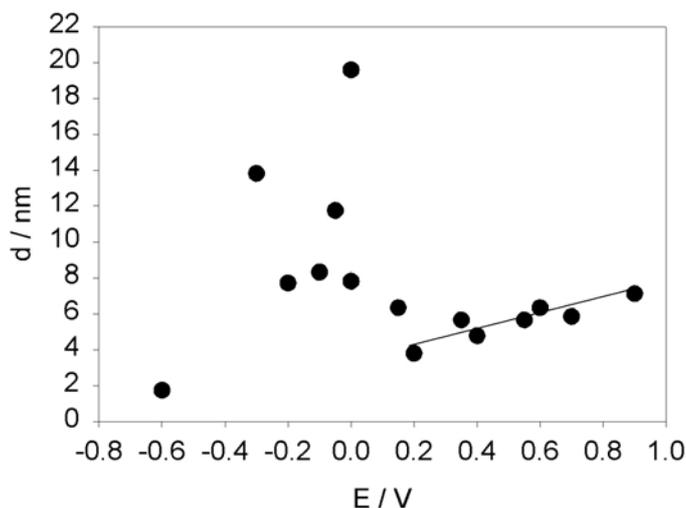
Die quantitative Zusammensetzung der Passivschichten in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial zeigt Abb. 4-9. In Abb. 4-9a ist die Entwicklung des Kationenbruchs (Co(II), Co(III)) und in Abb. 4-9b die des Anionenbruchs ( $O^{2-}$ ,  $O^{2-}_{spin}$ ,  $OH^-$  und  $H_2O$ ) mit zunehmendem Potenzial bei einer Passivierungszeit von  $t_p = 5$  min dargestellt.



**Abb. 4-9:** Quantitative Zusammensetzung der Passivschichten in 0,1 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial ( $t_p = 5$  min): a) Kationenbruch; b) Anionenbruch

Im Bereich der primären Passivität ist zu 100% Co(II) auf der Elektrodenoberfläche zu finden. Ab einem Potenzial von  $E > 0,1$  V setzt die Oxidation zum dreiwertigen Co ein. Der Anteil von Co(III) in der Schicht nimmt im Potenzialbereich von  $0,10 \text{ V} < E < 0,60 \text{ V}$  kontinuierlich mit steigendem Passivierungspotenzial zu. Während bei  $E = 0,15 \text{ V}$  erst 15% Co(III) detektiert werden, sind es bei  $E = 0,20 \text{ V}$  bereits 40%

und bei  $E = 0,30 \text{ V}$  bereits 73%. Bei Potentialen von  $E \geq 0,60 \text{ V}$  wird schließlich kein  $\text{Co(II)}$  mehr detektiert und der  $\text{Co(III)}$  Anteil beträgt 100%. Die Betrachtung des Anionenbruches zeigt, dass parallel zur  $\text{Co(III)}$ -Entwicklung die Anteile von  $\text{OH}^-$  in der Schicht abnehmen und Oxide entstehen. Bis zu einem Potential von  $E = 0,0 \text{ V}$  bestehen die Passivschichten damit zu 100% aus  $\text{Co(OH)}_2$ . Bei  $E = 0,1 \text{ V}$  sinkt der Anteil von  $\text{OH}^-$  in der Schicht bereits ein wenig auf 78%. Da hier noch kein  $\text{Co(III)}$  detektiert wird, der  $\text{O}^{2-}$  Anteil aber bereits 10% beträgt, liegt  $\text{Co(II)}$  zu geringen Teilen als  $\text{CoO}$  vor. Im Übergangsbereich ( $0,1 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$ ) dominiert  $\text{OH}^-$  noch mit 55%. Hier setzt zusammen mit der Bildung von  $\text{Co(III)}$  auch die Bildung von Spinelloxid ein und der Anteil an  $\text{O}^{2-}$  steigt. Ab  $E > 0,2 \text{ V}$  bleibt die Zusammensetzung der Anionen in der Schicht nahezu konstant.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{O}^{2-}_{\text{spin}}$  liegen nebeneinander zu gleichen Teilen vor. Eine Ausnahme bildet die bei  $E = 0,90 \text{ V}$  präparierte Probe. Bei diesem Potential wird bereits Sauerstoff an der Elektrode entwickelt (vgl.: Abb. 4-1). Hier wird im O 1s Signal kein Spinelloxid detektiert. Die aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Abhängigkeit der Schichtdicke vom Passivierungspotenzial (korrigierte  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Skala), ist in Abb. 4-10 dargestellt und zeigt im Potentialbereich der primären Passivität einen recht ungewöhnlichen Verlauf.

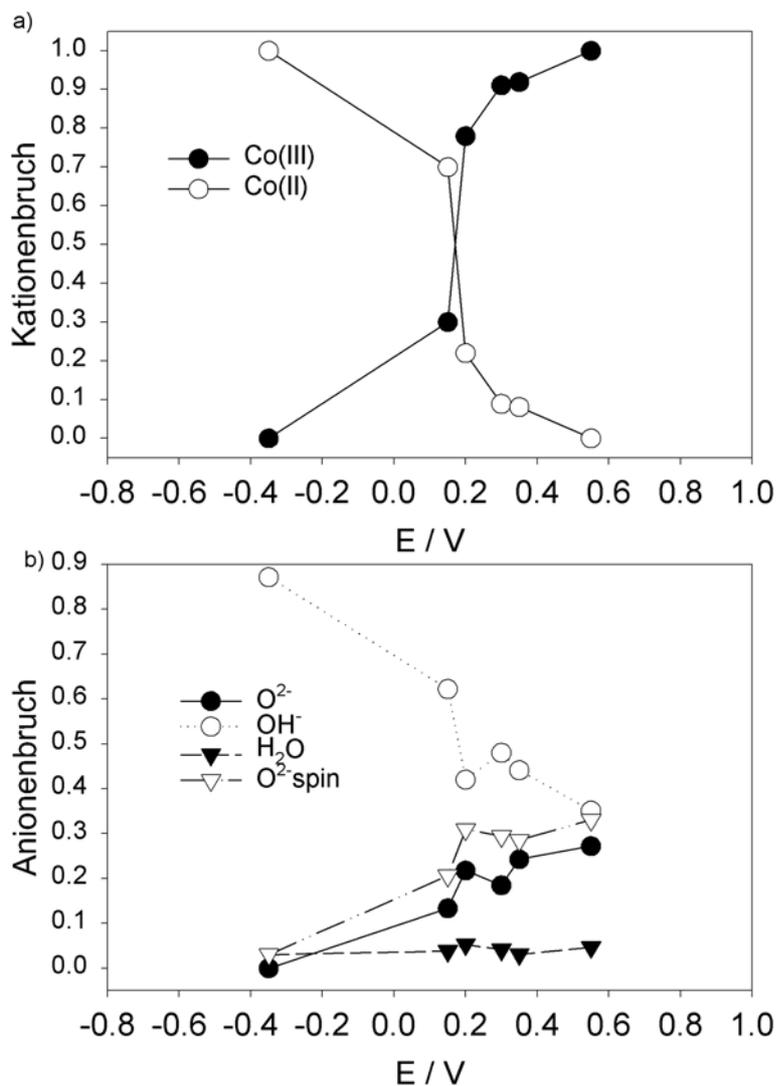


**Abb. 4-10:** Schichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial,  $t_p = 5 \text{ min}$ .

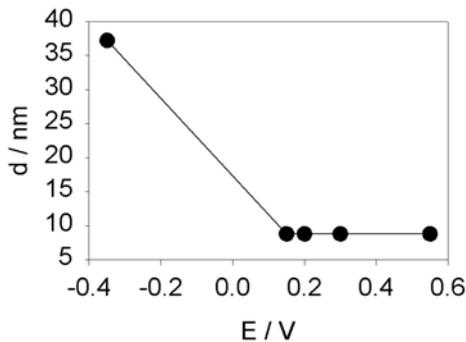
Im Unterpotenzialbereich ( $E = -0,60 \text{ V}$ ) wird eine  $1,5 \text{ nm}$  dünne  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht gebildet, die im Bereich der primären Passivität auf Dicken von  $d > 10 \text{ nm}$  anwächst. Auffällig ist auch, dass die Schichtdicken in diesem Potentialbereich Schwankungen zeigen. Dieses Verhalten deutet auf einen Auflösungs-Ausfällungsmechanismus hin. Sobald  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(III)}$  Entwicklung einsetzt ( $E \geq 0,10 \text{ V}$ ) nimmt die Schichtdicke auf  $4 \text{ nm}$  ab, um dann im Potentialbereich der sekundären Passivität linear mit dem Potential auf  $7 \text{ nm}$  ( $E = 0,90 \text{ V}$ ) anzusteigen.

#### 4.2.2 Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung (tp = 90 min)

Zur Untersuchung der Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung bei längeren Passivierungszeiten, die insbesondere Aufschluss über die Oxidschichtzusammensetzung im Übergangsbereich von primärer zu sekundärer Passivität liefern soll, wurden im Potenzialbereich von  $-0,35 \text{ V} \leq E \leq 0,60 \text{ V}$  Kobaltproben für einen Zeitraum von 90 min potenziostatisch präpariert und mit XPS untersucht. In Abb. 4-11 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. In Abb. 4-11a ist der Kationenbruch und in Abb. 4-11b der Anionenbruch gegen das Potenzial aufgetragen. Abb. 4-12 zeigt die aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Entwicklung der Schichtdicke mit steigendem Potenzial.



**Abb. 4-11:** Quantitative Zusammensetzung der Passivschichten in 0,1 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial, tp = 90 min; a) Kationenbruch; b) Anionenbruch.



**Abb. 4-12:** Schichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial,  $t_p = 90\text{min}$

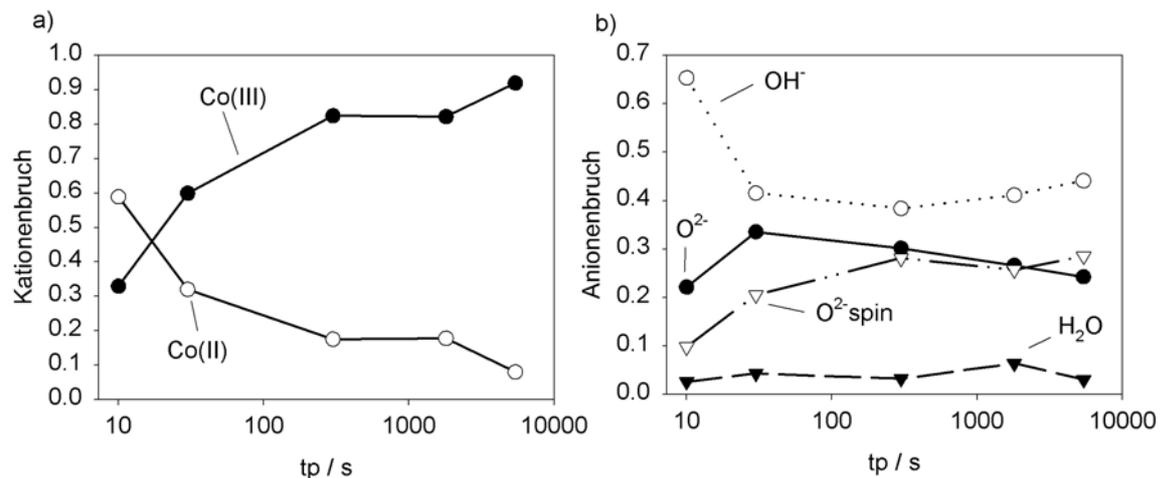
Im Bereich der primären Passivität wird bei  $E = -0,35\text{ V}$  auch nach 90 min Oxidation kein  $\text{CoO}$  gebildet. Hier wächst ausschließlich die Dicke der  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht von  $d = 13\text{ nm}$  ( $t_p = 5\text{ min}$ ) über  $d = 22\text{ nm}$  ( $t_p = 30\text{ min}$ ) auf  $d = 38\text{ nm}$  ( $t_p = 90\text{ min}$ ) an. Im Übergangsbereich ( $0,0\text{ V} < E < 0,30\text{ V}$ ) wird im Vergleich zu 5 min mit 30 bzw. 80% ungefähr doppelt soviel  $\text{Co(III)}$  gebildet, was sich auch durch die Abnahme von Hydroxid in den Schichten bemerkbar macht. Lange Passivierungszeiten im Potenzialbereich der sekundären Passivität führen zu konstanten Schichtdicken von  $d = 9\text{ nm}$ , zeigen also nicht mehr die lineare Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial, welche bei einer Passivierungszeit von  $t_p = 5\text{ min}$  beobachtet wurde. Im Vergleich zu den für 5 min präparierten Proben sind folgende Unterschiede festgestellt worden:

Wie bei einer Passivierungszeit von  $t_p = 5\text{ min}$  wird im Bereich der primären Passivität ausschließlich  $\text{Co(OH)}_2$  detektiert. Auffällig ist die Schichtdicke der so präparierten Probe. Sie ist mit  $d > 35\text{ nm}$  relativ dick. Im Übergangsbereich setzt bei langen Passivierungszeiten verstärkt die Bildung von  $\text{Co(III)}$  und  $\text{O}^{2-}$  ein. Bei  $E = 0,15\text{ V}$  liegen bereits 30% der Kationen als  $\text{Co(III)}$  vor, bei  $E = 0,20\text{ V}$  bereits 78%, weitere 100 mV höher sind es 90% und bei  $E = 0,55\text{ V}$  wird schließlich kein  $\text{Co(II)}$  mehr detektiert. Die Schichtdicke im Bereich der sekundären Passivität beträgt konstant  $d = 9\text{ nm}$  und ist unabhängig vom Passivierungspotenzial und der Schichtzusammensetzung.

#### 4.2.3 Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,35\text{ V}$

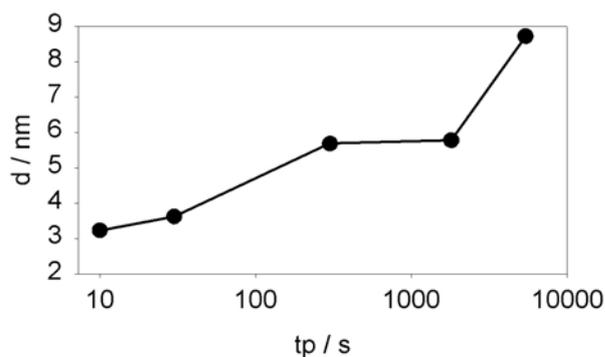
Da das System, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, bei  $E = 0,35\text{ V}$  elektrochemische Oszillation zeigt, erschien dieses Potenzial interessant für zeitabhängige XPS-Untersuchungen der Oxidschichtbildung. Zwar konnte während der Präparation in der ESCA-Elektrochemie-Zelle keine Oszillation der Stromdichte beobachtet werden, was mit der unterschiedlichen Zellgeometrie zusammen hängen kann, zudem waren die beobachteten Stromschwankungen mit Amplituden von  $8\text{ }\mu\text{A}$  relativ gering und mit

einer Periodizität von 1 Hz sehr schnell, dennoch wurden bei  $E = 0,35 \text{ V}$  in einem Zeitraum von 10 Sekunden bis 90 Minuten Oxidschichten präpariert und mittels XPS auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4-13 dargestellt. In Abb. 4-13a ist der Kationenbruch und in Abb. 4-13b der Anionenbruch gegen die Passivierungszeit (log t-Skalierung) aufgetragen.



**Abb. 4-13:** Zeitabhängigkeit der Schichtzusammensetzung in 0,1 M NaOH bei  $E = 0,35 \text{ V}$ . a) Kationenbruch; b) Anionenbruch

Zu Beginn bei  $t_p = 10 \text{ s}$  dominieren  $\text{Co(II)}$  und  $\text{OH}^-$  mit einem Anteil von 60% die Schicht. Der Anteil von  $\text{Co(II)}$  sinkt kontinuierlich mit der Zeit, und fällt nach 90 min auf  $< 10\%$ . Der  $\text{OH}^-$ -Anteil ist nach einer Minute auf 40% gesunken und bleibt ab dort nahezu konstant.  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{O}^{2-\text{spin}}$  haben ebenso bereits nach 1 min ihre endgültigen Anteile von 25 - 30% in der Schicht angenommen. Nur die Kationen werden mit der Zeit immer weiter zu  $\text{Co(III)}$  oxidiert, bis 90% der Kationen dreiwertig in der Passivschicht vorliegen. Abb. 4-14 zeigt die aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Entwicklung der Schichtdicke mit der Zeit. Sie steigt in diesem Zeitraum von  $d = 3,2 \text{ nm}$  auf  $d > 8 \text{ nm}$  an.

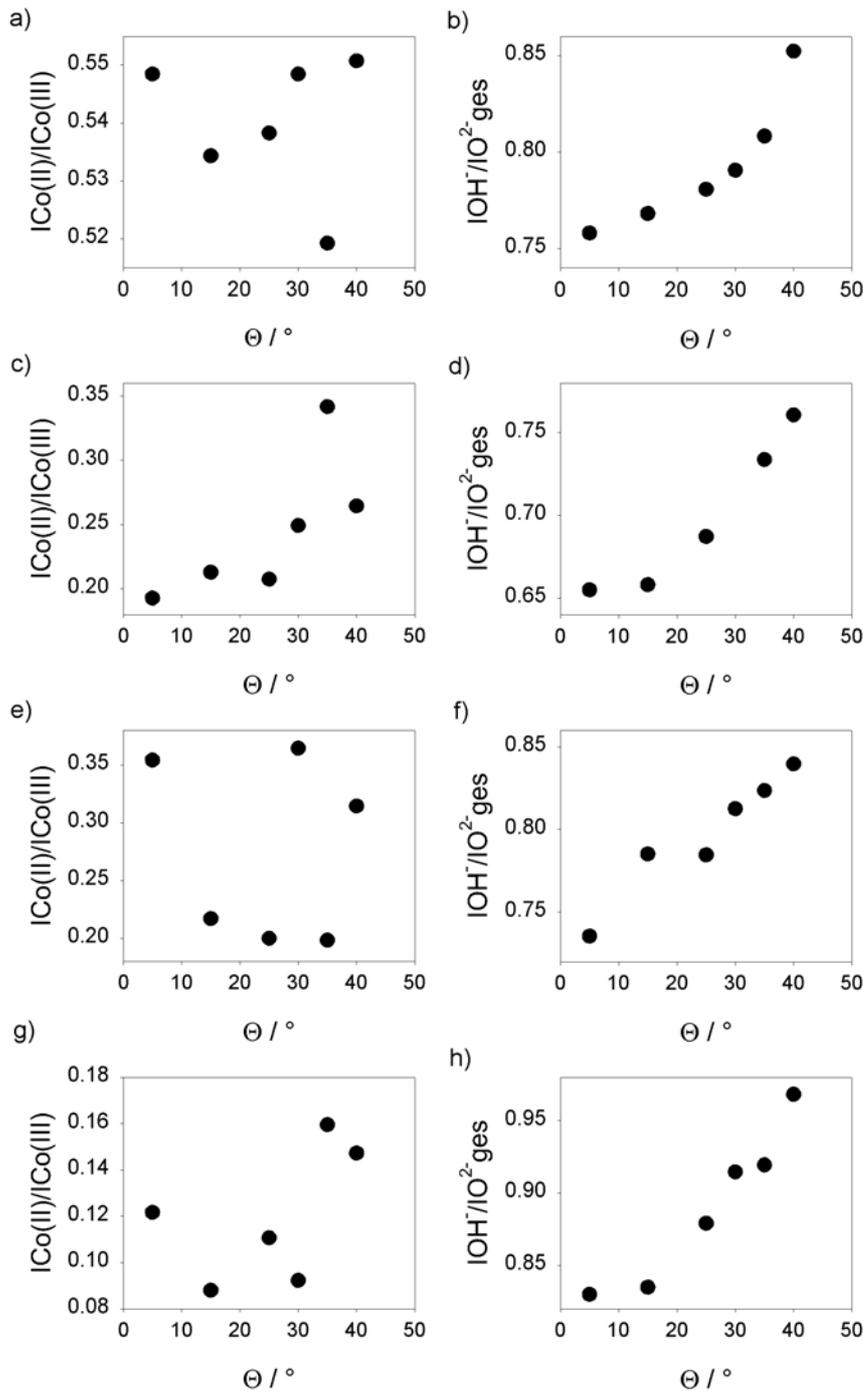


**Abb. 4-14:** Zeitabhängigkeit der Schichtdicke in 0,1 M NaOH bei  $E = 0,35 \text{ V}$ .

**Drehwinkeltiefenprofile.** Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, ist es möglich, durch das Messen der Drehwinkel zerstörungsfreie Tiefenprofile zu erhalten. In Abb. 4-15 sind

---

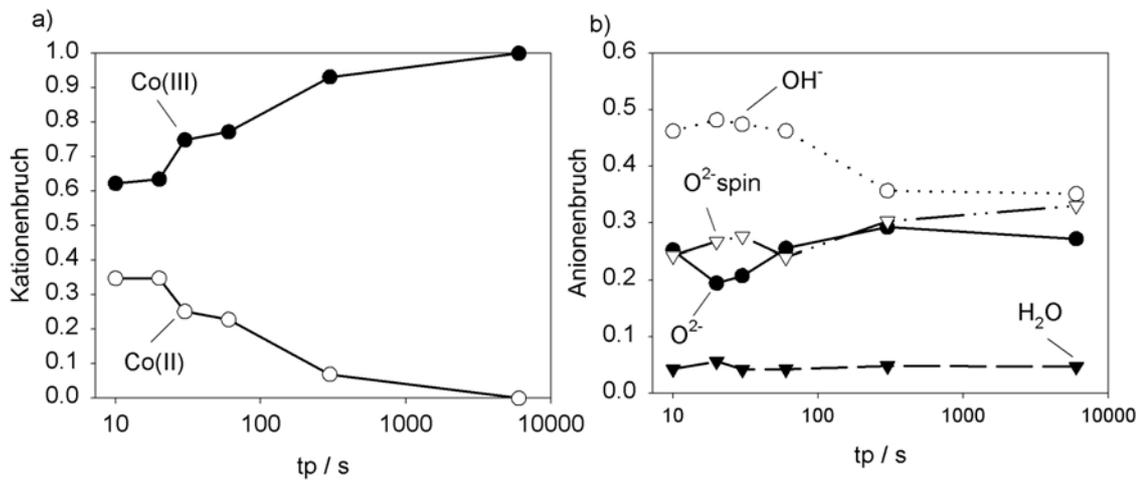
die Intensitätsverhältnisse der kationischen und anionischen Spezies in Abhängigkeit vom Probenwinkel zum Analysator der bei  $E = 0,35 \text{ V}$  präparierten Passivschichten dargestellt. Die erste Spalte (Abb. 4-15a, c, e, g) zeigt das Intensitätsverhältnis von Co(II) zu Co(III) mit zunehmender Passivierungszeit. In der zweiten Spalte (Abb. 4-15b, d, f, h) sind die entsprechenden Intensitätsverhältnisse von  $\text{OH}^-$  zu  $\text{O}^{2-}$  dargestellt. Betrachtet man die Entwicklung der Kationenverhältnisse, so ist eine eindeutige Tendenz nur bei der für 300 s präparierten Oxidschicht zu erkennen. Hier befindet sich das gebildete Co(II) eindeutig in den äußeren Regionen der Schicht, was durch den Anstieg des Intensitätsverhältnisses mit dem Winkel indiziert wird. Im Falle der Anionen sind die Verhältnisse klarer. Hier ist in allen Fällen eine Anreicherung von  $\text{OH}^-$  in den äußeren Regionen der Schicht zu beobachten. Somit ist festzuhalten, dass  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{CoOOH}$  elektrolytseitig lokalisiert sind und die Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  an der Grenze zum Substrat. Dies führt dazu, dass das Intensitätsverhältnis von Co(II)/Co(III) keine eindeutige Tendenz aufweist, da Co(II) sowohl an der Phasengrenze Metall/Oxid, als auch Oxid/Elektrolyt lokalisiert ist. Zudem ist es auch anteilig in der Spinelloxidschicht anwesend.



**Abb. 4-15:** Drehwinkeltiefenprofile der bei  $E = 0,35$  V präparierten Schichten: a), b)  $t_p = 30$  s; c), d)  $t_p = 300$  s; e), f)  $t_p = 1800$ s; g), h)  $t_p = 5400$  s

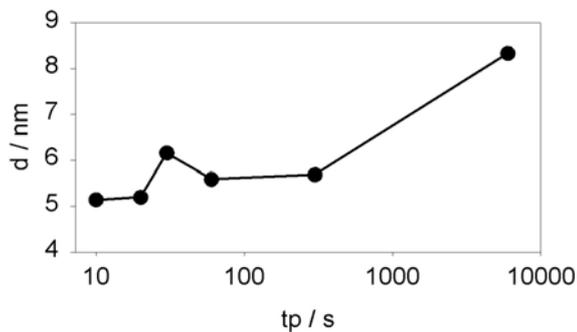
#### 4.2.4 Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,55$ V

Abb. 4-16 zeigt die Entwicklung der sekundären Passivschicht bei  $E = 0,55$  V in Abhängigkeit von der Passivierungszeit (log t-Skalierung). In Abb. 4-16a ist der Kationenbruch und in Abb. 4-16b der Anionenbruch gegen die Passivierungszeit aufgetragen.



**Abb. 4-16:** Zeitabhängigkeit der Schichtzusammensetzung in 0,1 M NaOH bei  $E = 0,55$  V. a) Kationenbruch; b) Anionenbruch

Im Gegensatz zu  $E = 0,35$  V dominiert Co(III) von Beginn an mit einem Anteil von 60% die Schicht. Der Anteil von Co(III) steigt kontinuierlich mit der Zeit bis er nach 100 min 100% beträgt. Der OH<sup>-</sup>-Anteil beträgt zu Beginn noch 50% sinkt aber nach 5 min auf 35% und bleibt dann konstant. Dementsprechend steigen die Anteile an Oxid von jeweils ca. 25 auf 30% an. Abb. 4-17 zeigt die Entwicklung der aus Sputtertiefenprofilen ermittelten Schichtdicke mit der Zeit bei  $E = 0,55$  V.

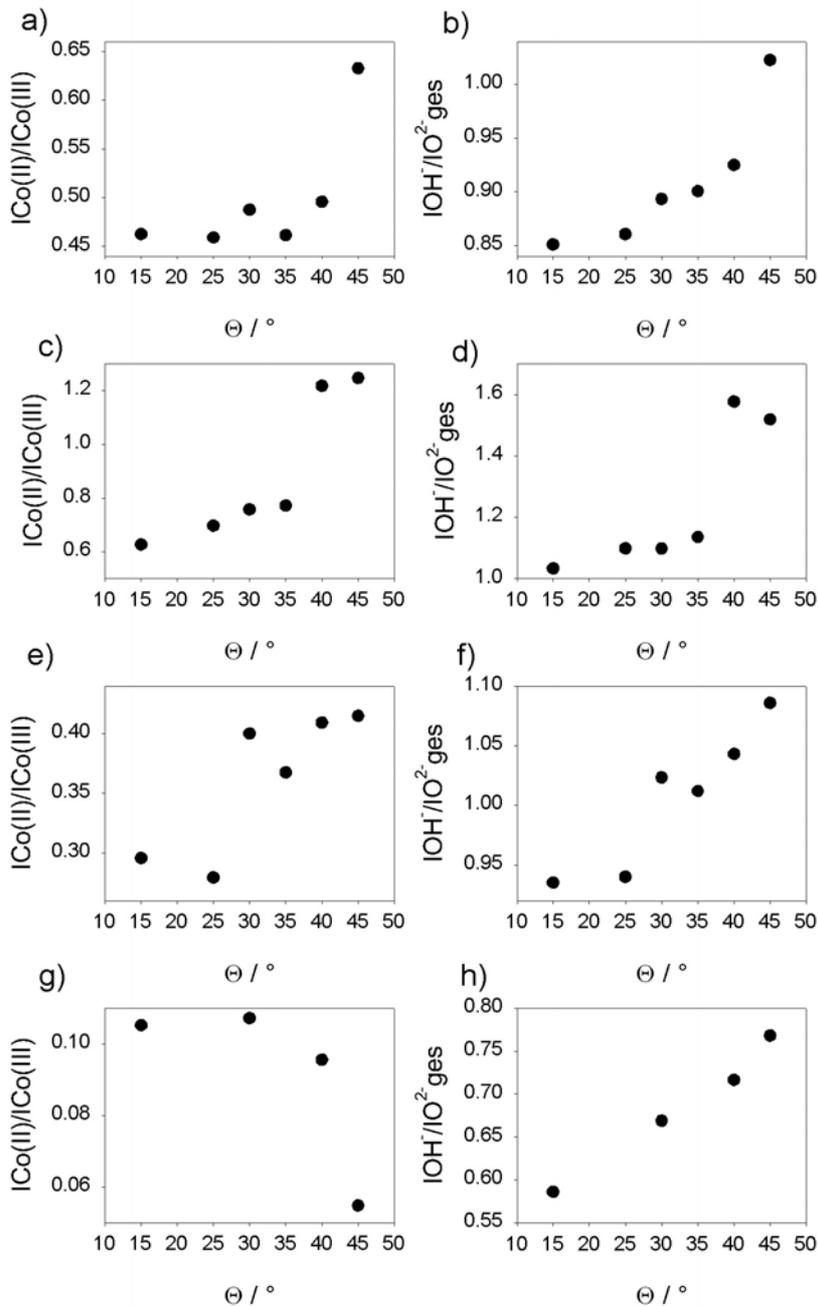


**Abb. 4-17:** Zeitabhängigkeit der Schichtdicke in 0,1 M NaOH bei  $E = 0,55$  V.

Die Schichtdicke beträgt bereits nach 10 s Oxidation  $d = 5$  nm und steigt auf  $d > 8$  nm nach 90 min bei  $E = 0,55$  V an. Auffällig ist, dass die Schichtdicke nach 30 s augenscheinlich ein Maximum durchläuft, welches aber nicht mit einer Auffälligkeit in der Schichtzusammensetzung zu korrelieren ist. Einzig der Anteil von O<sup>2-</sup> durchläuft zu diesem Zeitpunkt ein Minimum. Möglicherweise ist nach 30 s an der Phasengrenze Metall/Oxid vorher gebildetes CoO zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxidiert, was die Sputtereigenschaften der Schicht oder die Schichtdicke verändern könnte.

**Drehwinkeltiefenprofile.** Die Drehwinkeltiefenprofile der so präparierten Passivschichten sind in Abb. 4-18 dargestellt. Die erste Spalte (Abb. 4-18a, c, e, g) zeigt das Intensitätsverhältnis von Co(II) zu Co(III). In der zweiten Spalte (Abb.

4-15b, d, f, h) ist das Intensitätsverhältnis von  $\text{OH}^-$  zu  $\text{O}^{2-}$  (gesamt) dargestellt. Bis zu einer Passivierungszeit von  $t_p = 60$  s sind  $\text{Co(II)}$  und  $\text{OH}^-$  eindeutig elektrolytseitig auf der Elektrode lokalisiert. Dabei zeigt die Winkelabhängigkeit der Kationenverhältnisse nahezu den gleichen Verlauf, wie die der Anionenverhältnisse. Bei einer Passivierungszeit von 300 s ist dagegen  $\text{Co(III)}$  elektrolytseitig lokalisiert, wobei auch hier  $\text{OH}^-$  außen zu finden ist.



**Abb. 4-18:** Drehwinkeltiefenprofile der bei  $E = 0,55$  V präparierten Schichten: a), b)  $t_p = 10$  s; c), d)  $t_p = 30$  s; e), f)  $t_p = 60$ s; g), h)  $t_p = 300$  s

Somit kann festgehalten werden, dass selbst bei einem Passivierungspotenzial von  $E = 0,55$  V zu Beginn  $\text{Co(OH)}_2$  elektrolytseitig auf der Elektrode zu finden ist. Erst

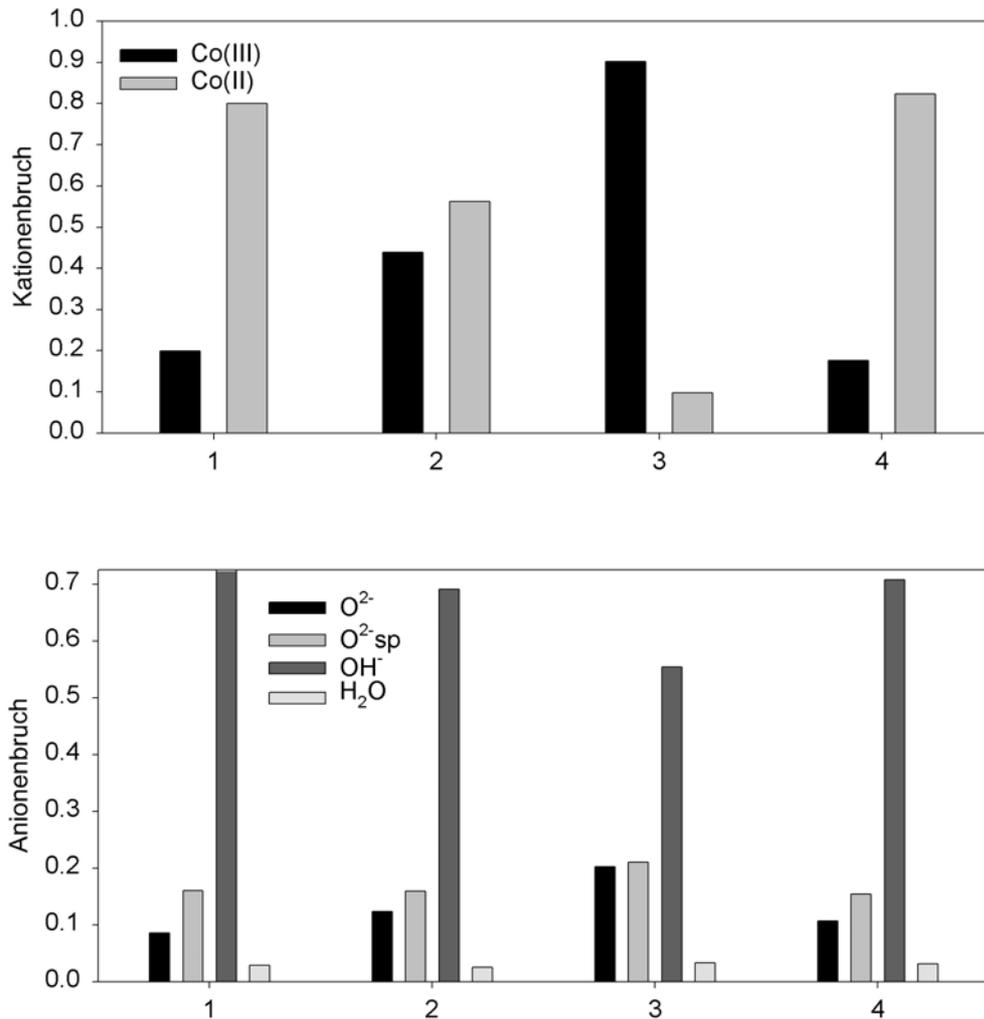
---

längere Passivierungszeiten führen zu einer vollständigen Oxidation zu den höhervalenten Oxiden, wobei dann das höhervalente  $\text{CoOOH}$  den elektrolyseitigen Platz einnimmt.  $\text{Co(II)}$  liegt dann vorübergehend im  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vor. Bei diesen Untersuchungen muss immer berücksichtigt werden, dass die Schicht nicht immer vollständig mit XPS erfasst wird. Die sich an der Phasengrenze Metall/Oxidschicht befindlichen Oxide können bei diesen Potenzialen also nicht detektiert werden.

#### 4.2.5 XPS Untersuchungen an vorpassivierten Kobaltproben

Um die Schichtzusammensetzung der durch zyklen des Potenzials entstehenden sekundären Passivschicht zu reproduzieren, wurden Proben bei  $E = -0,20 \text{ V}$  für jeweils  $t_p = 5 \text{ min}$  vorpassiviert, anschließend bei  $E = 0,35 \text{ V}$  unterschiedlich lange weiteroxidiert und mit XPS untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in dem Balkendiagramm von Abb. 4-19 dargestellt. Die erste Probe wurde nach der Oxidation bei  $E = -0,20 \text{ V}$  für 30 s (Nr. 1 in Abb. 4-19), die zweite für 5 min (Nr. 2 in Abb. 4-19) und die dritte für 30 min bei  $E = 0,35 \text{ V}$  weiteroxidiert (Nr. 3 in Abb. 4-19). Nach den in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Ergebnissen startet somit jede der präparierten Proben mit einer ca. 10 nm dicken  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht. Die Balkendiagramme machen deutlich, dass die vollständige Oxidation des  $\text{Co(OH)}_2$  zu den dreiwertigen Oxiden einige Zeit dauert. Nach 30 s Weiteroxidation wird mit XPS noch 80 %  $\text{Co(II)}$  detektiert (Nr. 1 in Abb. 4-19), nach 5 min sind es immer noch 60% (Nr. 2 in Abb. 4-19) und erst nach 30 min Weiteroxidation bei  $E = 0,35 \text{ V}$  ist schließlich mit 10% fast kein  $\text{Co(II)}$  mehr zu detektieren (Nr. 3 in Abb. 4-19). Die Unterschiede in der Anionenverteilung ist nicht so gravierend. In dem gewählten Zeitraum sinkt der  $\text{OH}^-$  Anteil nur um 15% von  $> 70\%$  auf ca. 55%. Die Summe der oxidischen Anteile steigt dementsprechend von  $< 30\%$  auf ca. 40%. Diese Oxidation geht auch mit einem Schichtdickenwachstum einher. Die Sputtertiefenprofilierung ergibt, dass die Schichtdicke für die für 30 s weiteroxidierte Probe  $d = 10 \text{ nm}$  beträgt. Die für 5 min weiteroxidierte zeigt dagegen mit  $d = 20 \text{ nm}$  eine doppelt so dicke Schicht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht solange weiterwächst, bis das  $\text{Co(OH)}_2$  vollständig zu den höhervalenten Oxiden oxidiert ist. Die für 30 min bei  $E = 0,35 \text{ V}$  weiter oxidierte Probe wurde bei einem Reduktionspotenzial von  $E = -0,80 \text{ V}$  für 30 min reduziert, um zu ermitteln über welche Spezies der Reduktionsprozess verläuft und wie reversibel dieser ist. Die Schichtzusammensetzung der reduzierten  $\text{Co(III)}$ -oxid-hydroxidschicht zeigt das vierte Balkendiagramm (Nr. 4 in Abb. 4-19). Die Passivschicht besteht nach Reduktion wieder

zu 80% aus  $\text{Co(OH)}_2$ . Die aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicke beträgt 13,5 nm. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Reduktionsprozess über  $\text{Co(OH)}_2$  verläuft und dass die Reduktionskraft des hier gewählten Potentials von  $E = -0,80 \text{ V}$  nicht ausreicht, um die vorher gebildete Schicht in dieser Zeit vollständig zum Metall zu reduzieren.



**Abb. 4-19:** XPS Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung der sekundären Passivschicht nach Vorpassivierung bei  $E_1 = -0,20 \text{ V}$ : 1)  $E_2 = 0,35 \text{ V}$ ;  $t_p = 30 \text{ s}$ ; 2)  $E_2 = 0,35 \text{ V}$ ;  $t_p = 5 \text{ min}$ ; 3)  $E_2 = 0,35 \text{ V}$ ;  $t_p = 30 \text{ min}$ ; 4)  $E_3 = -0,80 \text{ V}$   $t_{\text{red}} = 30 \text{ min}$ ;

Da die ermittelte Schichtdicke um einen Betrag von 7 nm geringer ist als die für 5 min weiteroxidierte Probe, ist jedoch auch festzustellen, dass ein Teil der Passivschicht bei diesem Reduktionspotential bereits zum Metall reduziert wurde. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich die Oxide nach Reduktion zum  $\text{Co(OH)}_2$  auflösen, was aber unwahrscheinlich ist, da  $\text{Co(OH)}_2$  sich bei diesem pH offensichtlich nicht auflöst, was die Dicken der im Bereich der primären Passivschicht gebildeten  $\text{Co(OH)}_2$  Schichten deutlich zeigen. Denkbar ist auch, dass sich die  $\text{Co(OH)}_2$  Schichten in ihrer Modifikation unterscheiden. So ist es möglich, dass durch Oxidation die  $\alpha$ -Modifikation

---

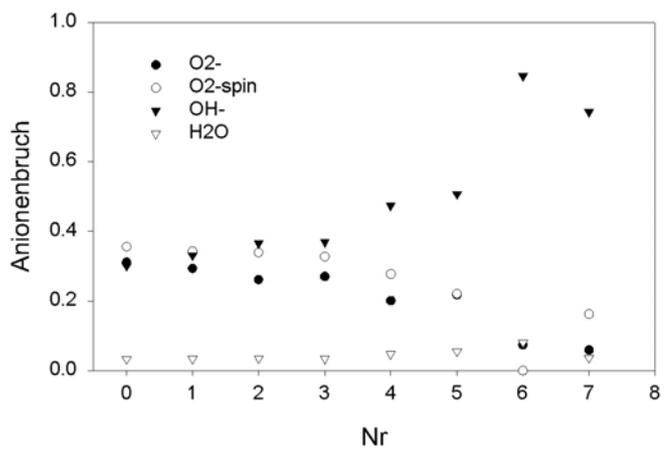
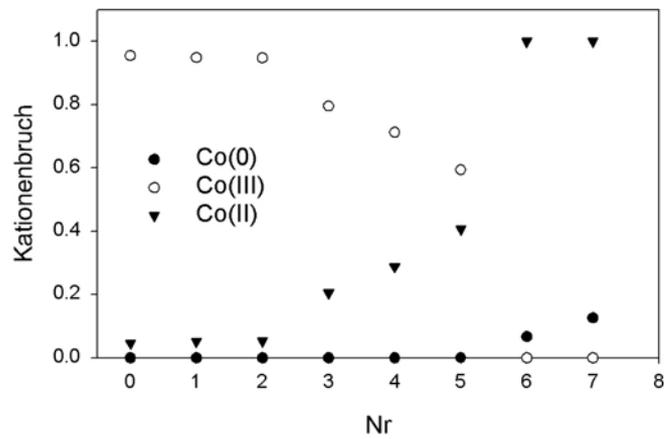
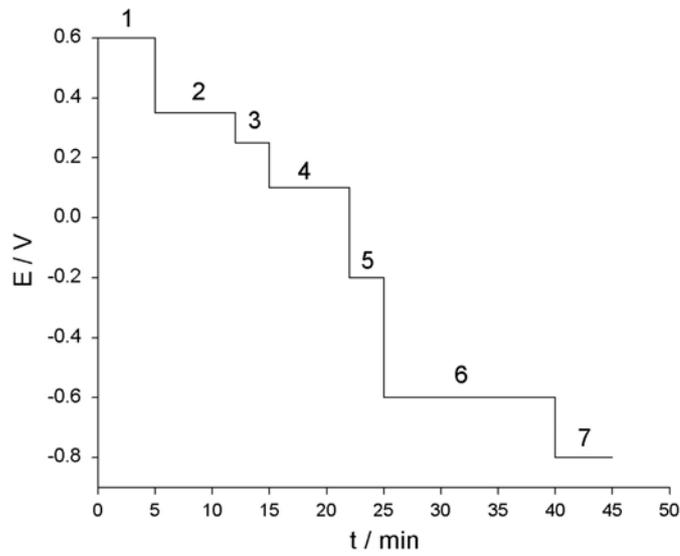
und durch Reduktion die  $\beta$ -Modifikation bildet, welche in ihrer Gitterkonstanten  $c$  um 0,34 nm kleiner ist, als die der  $\alpha$ -Modifikation.

Der Reduktionsprozess der im Bereich der sekundären Passivität gebildeten Schichten wurde im Rahmen dieser Arbeit noch etwas ausführlicher untersucht. Diese Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

#### 4.2.6 XPS Untersuchungen zum Reduktionsprozess

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens der im Bereich der sekundären Passivität gebildeten Passivschicht, wurde eine Oxidschicht bei  $E = 0,60\text{V}$  potenziostatisch für  $t_p = 5\text{ min}$  oxidiert und durch kontinuierliches Senken des Reduktionspotenziales wieder reduziert. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Abb. 4-20a zeigt den Verlauf des Versuches und gibt die zu den jeweiligen Reduktionsschritten gehörenden Reduktionspotenziale und Zeiten an. In Abb. 4-20b ist der Kationenbruch und in Abb. 4-20c der Anionenbruch in Abhängigkeit der Reduktionsschritte dargestellt. Zudem zeigt Abb. 4-20b auch den Anteil von metallischem Kobalt am  $\text{Co } 2p_{1/2}$  Signal, da dies ein Maß für die Schichtdicke ist.

Die Schichtzusammensetzung bleibt bis zu einem Reduktionspotenzial von  $E = 0,25\text{ V}$  nahezu konstant; es ist allerdings ein leichter Anstieg von Hydroxid in der Schicht zu beobachten, was möglicherweise auf die Bildung von  $\text{CoOOH}$  aus  $\text{Co}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist (Schritt 3, Abb. 4-20). Mit weiterer Reduktionszeit und sinkendem Potenzial nehmen sowohl die  $\text{Co(II)}$ , als auch die  $\text{OH}^-$  Anteile in der Schicht zu. Die Reduktion bei  $-0,60\text{ V}$  für 12 min senkt zum einen den  $\text{Co(III)}$  Anteil auf 0,0% und zum anderen ist die Schicht hier erstmals so dünn, dass Metall detektiert wird. Der Anionenbruch zeigt, dass die Reduktion über  $\text{Co(OH)}_2$  verläuft. Nach einer Reduktionszeit von  $t_{\text{red}} = 300\text{ s}$  bei  $E = -0,80\text{ V}$  ist der Metallanteil im Vergleich zur Vorstufe nicht wesentlich angestiegen. Zur vollständigen Reduktion reichen anscheinend sowohl Reduktionspotenzial, als auch Reduktionszeit hier noch nicht aus.



**Abb. 4-20:** XPS Untersuchungen zur Reduktion der sekundären Passivschicht. a) Versuchsschema: 1. 0,60 V/5 min; 2. 0,35 V/7 min; 3. 0,25 V/3 min; 4. 0,10 V/2min; 5. 0,10 V/5min; 6. -0,20 V/3 min; 7. -0,60 V/12 min; 8. -0,80 V/5 min; b) Kationenbruch, c) Anionenbruch.

---

#### 4.2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Insgesamt ist festzuhalten, dass die XPS-Ergebnisse zur Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung sehr gut mit den potenziodynamischen Stromspannungskurven korrelieren. Wie zu erwarten bildet sich im Bereich der primären Passivität ( $-0,35 \text{ V} < E < 0,10 \text{ V}$ ) ein niedervalentes Oxid, welches im Falle der Natronlauge, pH 13, aus  $\text{Co(OH)}_2$  besteht. Im Übergangsbereich von primärer zu sekundärer Passivität ( $E = 0,15 \text{ V}$ ) setzt, die Bildung der höhervalenten Kobaltoxide ein. Diese Entwicklung verläuft von  $\text{CoO}$  über  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{CoOOH}$ , bis bei entsprechend langen Oxidationszeiten und hohen Potenzialen ( $E > 0,5 \text{ V}$ ) kein  $\text{Co(II)}$  mehr zu detektieren ist.

Auf der Grundlage, der XPS Ergebnisse werden im folgenden die möglichen Elektrodenprozesse in den in Kapitel 4.1.1 definierten Potenzialbereichen der Stromspannungscharakteristik diskutiert (vgl.: Abb. 4-1).

##### 1) UPR: $-0,70 \text{ V} < E < -0,55 \text{ V}$

Die im Unterpotenzialbereich bei  $E = -0,60 \text{ V}$  untersuchte Probe gibt Hinweise auf die Initialstadien der Passivschichtbildung von Kobaltelektroden in  $0,1 \text{ M NaOH}$ . Die präparierte Elektrode zeigt, dass im Unterpotenzialbereich eine wenige Monolagen dünne  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht auf der Elektrode gebildet wird. Für diesen Potenzialbereich liegen keine Untersuchungen anderer Autoren vor. Im Vergleich dazu wurden im Falle des Kupfers die Initialstadien der Oxidbildung mit in situ RTM untersucht und festgestellt, dass Kupfer in alkalischer Lösung bei Potenzialen, die aus thermodynamischer Sicht noch nicht zu einer Oxidation des Metalls führen, bereits OH adsorbiert, was je nach Orientierung des Substrates mit einer Rekonstruktion der Oberfläche einhergeht (siehe Kap 2.2, [56], [57]). Ähnliches wurde auch beim Silber diskutiert [89, 90, 91]. Das elektrochemische Verhalten von Kobalt unterscheidet sich von Kupfer und Silber insofern, als dass hier im UPR bereits eine wenige Monolagen dünne Schicht bestehend aus  $\text{Co(OH)}_2$  gebildet und nicht nur eine OH Adsorption beobachtet wird. Aus thermodynamischer Sicht ist die  $\text{Co(OH)}_2$  Bildung bei diesem pH-Wert bereits möglich, denn nach [61] ist in  $0,1 \text{ M NaOH}$  folgende Oxidationsreaktion

$$\text{Co} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + 2e^-$$

bei einem Potenzial von  $E = -0,672 \text{ V}$  bereits zu erwarten. Somit stimmen die hier gemachten Untersuchungen mit den thermodynamischen Werten gut überein. Damit ist der Begriff "UPR der Hydroxidschichtbildung" nicht ganz sauber formuliert. Da sich aber der aktive Bereich bei höheren Potenzialen anschließt, wird er in dieser Arbeit als solcher definiert und beibehalten. Das Gleichgewichtspotenzial liegt nur  $95 \text{ mV}$  über

---

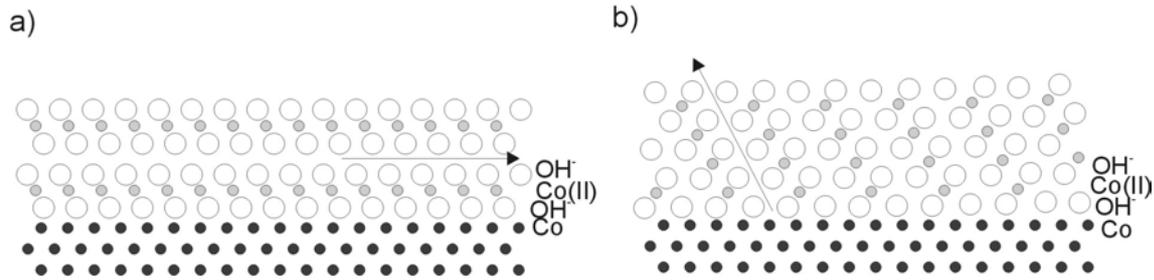
dem der reversiblen Wasserstoffelektrode. Somit ist in einem Potenzialbereich von  $-0,767 \text{ V} < E < -0,67 \text{ V}$  eine vorangehende OH Adsorption möglich. Die Stromspannungskurven zeigen aber in diesem Potenzialbereich keine Änderung in der Stromdichte, so wie sie beim Kupfer beobachtet wurde. Somit ist eine OH Adsorption, die mit einer Rekonstruktion der Oberfläche einhergeht im Falle des Kobalts unwahrscheinlich, was die in situ RTM Untersuchungen in den Kapiteln 5.2 und 5.4.1 noch zeigen werden. Das Gleichgewichtspotenzial zwischen Co und CoO sollte bei pH 13 bei einem Potenzial von  $E = -0,601 \text{ V}$  liegen. Die XPS Untersuchungen zeigen aber, dass sich hier ausschließlich  $\text{Co(OH)}_2$  auf der Elektrode befindet.

## **2) primäre Passivschicht: $-0,35 \text{ V} < E < 0,10 \text{ V}$**

Über den gesamten Potenzialbereich der primären Passivität wird ausschließlich  $\text{Co(OH)}_2$  mit XPS detektiert. Die Ergebnisse der Schichtdicken aus Sputtertiefenprofilen zeigen, dass die  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht bei einer Passivierungszeit von 5 min nicht linear mit dem Potenzial anwächst, sondern zwischen 8 und 20 nm schwankt. Dieses Ergebnis stimmt im wesentlichen mit den in [12] getroffenen Aussagen überein. Allerdings wurde aufgrund der Ellipsometermessungen (pH = 11) geschlossen, dass sich im Bereich der primären Passivität unter der  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht noch eine 2 nm dicke CoO Schicht befindet. Nun konnte die Existenz einer 2 nm dicken CoO Schicht an der Phasengrenze zum Metall mit XPS nicht bestätigt werden. Dies kann daran liegen, dass aufgrund der dicken Schichten mit XPS nicht die vollständige Schicht erfasst werden kann und somit die ganz innen liegenden Bereiche nicht detektiert werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass bei diesem pH kein CoO gebildet wird, oder dass die für die Auswertung der Ellipsometriemessungen angenommen optischen Konstanten für CoO nicht ganz richtig abgeleitet wurden. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 4.3.4 noch näher eingegangen. Die bei  $E = -0,35 \text{ V}$  präparierten Proben zeigen, dass im Übergangsbereich von aktiver Auflösung zur primären Passivschicht eine Deckschicht gebildet wird, die aus einem dicken  $\text{Co(OH)}_2$  Film besteht, der mit der Zeit von 13 nm nach 5 min über 22 nm nach 30 min auf 38 nm nach 90 min Oxidation bei diesem Potenzial wächst, was einem linearen Anstieg mit der Zeit entspricht. Ähnliche Beobachtungen wurden in [12] beschrieben. Die Auflösungsrate des  $\text{Co(OH)}_2$  ist demnach in Boratpuffer Elektrolyt in einem pH Bereich von 11-12,5 am niedrigsten und steigt in stark alkalischer Lösung (pH 14) durch Auflösung als  $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$  wieder an. Niedrigere pH Werte erhöhen die Auflösungsrate ebenso. Eine Schlussfolgerung aus den in [12] vorgestellten Untersuchungen ist, dass die bei pH 11 im aktiven Bereich

---

gebildete  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht nach einer Stunde Oxidation bei  $E = -0,367 \text{ V}$  ca. 20 nm dick ist und aus  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  mit großen Mengen gebundenem Wasser bestehen soll. Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass  $\text{Co(OH)}_2$  auch bei pH 13 noch stabil ist. Das starke Schichtdickenwachstum mit der Zeit legt nahe, dass eine reine  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht auf der Elektrode diese nicht vollständig schützt. Die in [12] postulierte Aussage, dass das gebildete  $\text{Co(OH)}_2$  große Mengen an gebundenem Wasser enthält konnte nicht bestätigt werden. Der Gehalt an Wasser ist mit  $< 10\%$  über den gesamten Potenzialbereich ähnlich gering. (Näheres zur möglichen Struktur des  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  siehe Punkt 4) in diesem Kapitel.) Wahrscheinlich wird der dicke  $\text{Co(OH)}_2$  Film über einen Auflösungs-Ausfällungsmechanismus gebildet, da sich im UPR Bereich bereits ein 2D- $\text{Co(OH)}_2$  Film gebildet hat, der - induziert durch den Anstieg der Stromdichte bei höheren Potenzialen - beschädigt wird und sich dann durch Fällung gelöster  $\text{Co}^{2+}$  Ionen als dicker 3D-Film auf der Elektrode neu bildet. In [12] wird vorgeschlagen, dass das  $\text{Co(OH)}_2$  die Migrationen der Ionen durch die Schicht zulässt und somit trotz der relativ schlechten Elektronenleitfähigkeit keine schützende Barriere bilden kann. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Möglicherweise werden an der Phasengrenze zum Metall  $\text{Co}^{2+}$  Ionen freigesetzt, die durch die "Kanäle" der Sandwichstruktur zur Phasengrenze Hydroxid/Elektrolyt wandern können und dort mit  $\text{OH}^-$  kombinieren und zum Schichtdickenwachstum beitragen. Dabei ist es wahrscheinlicher, dass dies im  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  passiert, da hier eine Aufweitung der Gitterkonstanten  $c$  um 0,36 nm im Vergleich zur  $\beta$ -Modifikation vorliegt und diese Kanäle somit ausreichend Platz für diesen Mechanismus bieten sollten. Zudem sollte diese Eigenschaft von der Orientierung und/oder Verkipfung des  $\text{Co(OH)}_2$  auf der Elektrodenoberfläche abhängen. Abb. 4-21 zeigt zwei mögliche Anordnungen des  $\text{Co(OH)}_2$  auf der Elektrodenoberfläche. In Abb. 4-21a ist eine  $\text{Co(OH)}_2$  in paralleler Epitaxie zum Substrat angenommen. Hier sollte die Deckschichtleitung parallel zur Oberfläche stattfinden, welche den Elektronen und Ionentransport durch die Schicht erschwert. Eine wie Abb. 4-21b dargestellte Verkipfung des Hydroxides um  $60^\circ$  wird dagegen eine Schichtenleitung zur Elektrode über die Sandwichschichten zulassen.



**Abb. 4-21:** Modell zur Schichtleitung des  $\text{Co(OH)}_2$  auf der Elektrodenoberfläche. a)  $\text{Co(OH)}_2(0001)/\text{Co}(0001)$  ohne Verkippung; b) Schichtenleiter durch eine  $60^\circ$  Verkippung des  $\text{Co(OH)}_2$

### 3) sekundäre Passivschicht: $0,10 \text{ V} < E < 0,90 \text{ V}$

Die sekundäre Passivschicht besteht im wesentlichen aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoOOH}$ . Die zeitabhängigen Untersuchungen zeigen, dass auch im Bereich der sekundären Passivität die Schichtbildung über  $\text{Co(OH)}_2$  verläuft, welches mit der Zeit zu den höhervalenten Oxiden bzw. Hydroxiden oxidiert wird. Dabei ist die Oxidationskraft bei  $E = 0,55 \text{ V}$  entsprechend höher, als bei  $E = 0,35 \text{ V}$ , was dazu führt, dass die  $\text{Co(OH)}_2$  Anteile bei höherem Potenzial von Beginn an niedriger sind, als bei  $E = 0,35 \text{ V}$ . Im Gegensatz zu den [12] gemachten Aussagen konnte anhand der Drehwinkeltiefenprofile nicht festgestellt werden, dass sich eine dünne  $\text{CoO}$  Schicht an der Phasengrenze zur Elektrode befindet. Was allerdings bestätigt werden kann, ist dass vorhandenes  $\text{Co(II)}$  als  $\text{Co(OH)}_2$  elektrolytseitig lokalisiert ist (Abb. 4-15, Abb. 4-18). Auch wird in [12] die mögliche Bildung von  $\text{CoOOH}$  ausgeschlossen. Die Anionenbrüche zeigen aber eindeutig, dass  $\text{OH}^-$  bei diesem pH immer vorliegt, was auch unabhängig von  $\text{Co(II)}$  in der Schicht ist. Nun wurden die in [12] vorgestellten Untersuchungen bei pH 11 durchgeführt, was eine mögliche Ursache für die beobachteten Unterschiede sein kann. Es muss aber auch immer berücksichtigt werden, dass die optischen Konstanten für die Ellipsometriemessungen nicht ganz eindeutig zu bestimmen waren. In [6] wird auf der Grundlage elektrochemischer Untersuchungen und thermodynamischer Überlegungen die Bildung von  $\text{CoOOH}$  aus  $\text{Co(OH)}_2$  in  $0,1 \text{ M NaOH}$  vorgeschlagen, was mit den hier durchgeführten Untersuchungen im Einklang steht. Das lineare Schichtdickenwachstum der sekundären Passivschicht bei einer Passivierungszeit von  $t_p = 5 \text{ min}$  von  $4$  auf  $8 \text{ nm}$  mit dem Potenzial gehorcht der Theorie nach Cabrera und Mott. Auffällig ist hier, dass nach  $t_p = 90 \text{ min}$  die Schichtdicke unabhängig von Potenzial konstant  $9 \text{ nm}$  beträgt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die höhervalenten Oxide und Hydroxide ausschlaggebend für die Ausbildung einer die Elektrode schützenden Passivschicht sind.

---

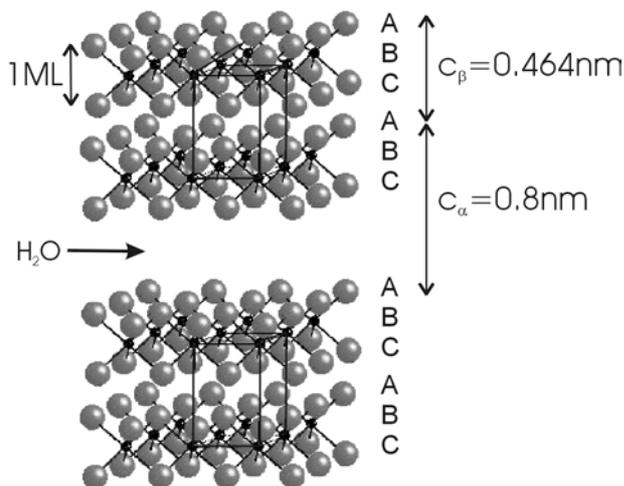
#### 4) Oxidationspeak A3: $E = 0,35 \text{ V}$

Im folgenden soll das Auftreten des scharfen Oxidationspeaks A3 in der Strom-Spannungscharakteristik diskutiert werden, da dieser ein außergewöhnliches Phänomen für ein polykristallines Material darstellt. Wie anhand von Abb. 4-3 und Abb. 4-4 gezeigt und diskutiert wurde, ist Voraussetzung für das Auftreten von A3 die bei A2 stattfindende Oxidationsreaktion, d.h. die Bildung einer frischen  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht (primäre Passivschicht) auf der Elektrode. Zudem findet diese Reaktion in Boratpuffer pH 9,3 nicht statt, was damit zusammen hängen kann, dass hier im Bereich der primären Passivität nicht die  $\text{Co(OH)}_2$  Fällungsschicht, sondern eine 1 bis 2 nm dünne Mischschicht bestehend aus  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(OH)}_2$  gebildet wird (vgl.: Abb. 1-2, Abb. 1-3 und Abb. 4-23). Die Versuche zur schrittweisen Reduktion der im Bereich der sekundären Passivität potenziostatisch oxidierten Kobaltelektroden (Kapitel 4.2.6) haben gezeigt, dass dieser Prozess über  $\text{Co(OH)}_2$  verläuft. Die ZVs zeigen dagegen, dass A3 bei einer durch potenziodynamische Reduktion gebildeten  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht nicht auftritt, was auf einen Wechsel der Modifikation zurück geführt werden kann. Der scharfe Oxidationspeak A3 wird erst wieder detektiert, wenn die Elektrode soweit reduziert wurde, dass ein frischer  $\text{Co(OH)}_2$  Film im Bereich der primären Passivität auf der Elektrode ausfallen kann. Möglicherweise fallen dabei je nach Kristallisationsbedingungen sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ - $\text{Co(OH)}_2$  aus. Die Bildung von  $\alpha$ - $\text{Co(OH)}_2$  könnte Ursache für den im ZV auftretenden scharfen Oxidationspeak A3 (vgl.: Abb. 4-1) sein. Die Strukturaufklärung des  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Co(OH)}_2$  erfolgte 1935 von Feitknecht mittels Röntgendiffraktometrie [65]. Nach [65] unterscheiden sich beide Modifikationen u.a. dadurch, dass die  $\beta$ -Modifikation eine vollständig geordnete  $\text{CdI}_2$ -Schichtstruktur ausbildet, während in der  $\alpha$ -Modifikation auf 4 geordnete  $\text{Co(OH)}_2$  Sandwichschichten eine ungeordnete folgt. Dies hat zur Folge, dass sich die Modifikationen in der Gitterkonstanten  $c$  erheblich unterscheiden. Während für die Gitterkonstante  $c$  der  $\beta$ -Modifikation ein Wert von 0,464 nm ermittelt wurde, beträgt sie in der  $\alpha$ -Modifikation 0,8 nm (vgl.: Abb. 4-22) [65]. Zudem wird beschrieben, dass 20% der  $\alpha$ -Modifikation anfällig für die Oxidation zum  $\text{CoOOH}$  sind. Die XPS Untersuchungen zur Weiteroxidation des im Bereich der primären Passivität gebildeten  $\text{Co(OH)}_2$  zeigen, dass in den ersten 30 s bei  $E_2 = 0,35 \text{ V}$  tatsächlich erst 20% des zweiwertigen Kobalts zu  $\text{Co(III)}$  oxidiert wurden, und dass die Oxidation erst nach 30 = min nahezu vollständig ist (vgl.: Abb. 4-19). Da zu erwarten ist, dass die an A3

ablaufende Oxidation sehr schnell ist, könnte es sich bei diesen Ergebnissen tatsächlich um eine partielle Oxidation von  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  zu  $\text{CoOOH}$  handeln:



Nun ist die Struktur des  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  bislang nicht vollständig charakterisiert worden, allerdings kann das  $\text{Ni(OH)}_2$  möglicherweise zum Vergleich herangezogen werden.  $\text{Ni(OH)}_2$  kann ebenfalls eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Modifikation bilden. In diesem Zusammenhang wird eine Interkalation von Wasser zwischen den Schichten diskutiert [92]. Diese Interkalation könnte auch im Falle des  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  vorliegen und Ursache für das Auftreten von A3 in den Stromspannungskurven sein. In Abb. 4-22 ist ein Strukturvorschlag für diese Modifikation modellhaft dargestellt. Die Grundstruktur wird von der  $\beta$ -Modifikation vorgegeben, wobei zwischen jeder fünften und sechsten Monolage (ML) die Dehnung in c-Richtung durch interkaliertes Wasser verursacht wird. Eine Monolage entspricht dabei per Definition - wie in Abb. 4-22 markiert - einer  $\text{OH}^- \text{-Co}^{2+} \text{-OH}^-$  Sandwichschicht, mit der Schichtfolge ABC. Der Übersichtlichkeit halber sind die sich oben und unten anschließenden  $\text{OH}^- \text{-Co}^{2+} \text{-OH}^-$  Sandwichschichten in Abb. 4-22 nicht dargestellt.



**Abb. 4-22:** Kristallstrukturen des  $\text{Co(OH)}_2$  nach [65]. Im Falle der  $\alpha$ -Modifikation ist die c-Achse um 0,34 nm im Vergleich zur stabileren  $\beta$ -Modifikation gedehnt. Die Interkalation von Wasser könnte Ursache für diese Expansion sein.

In der hier vorgeschlagenen  $\alpha$ -Modifikation wäre somit jede fünfte Monolage besonders anfällig für die Oxidation zum  $\text{CoOOH}$ , da für die Oxidationsreaktion, die Protonen der Zwischenschichten über das Wasser ("Tunneleffekt") leicht in den Elektrolyten abgeführt werden können. Die Ladungsmenge von A3 beträgt ca.  $750 \mu\text{Ccm}^{-2}$  (Potentialbereich:  $0,286 \text{ V} < E < 0,335 \text{ V}$ ). Dies entspricht einer Oxidation von 4-5 ML  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$ . Somit würden 3,5 nm  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  an der Stelle A3 partiell zum  $\text{CoOOH}$

---

oxidiert. Da die aus Sputtertiefenprofilen erhaltenen Schichtdicken im Bereich der primären Passivität Dicken von  $d > 6$  nm haben, was ca. 12 Monolagen  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> entspricht, korreliert die hier vorgestellte Modellvorstellung sowohl mit der Ladungsmenge als auch mit den XPS Ergebnissen. Bei dem durch potenziodynamische Reduktion entstandenen Co(OH)<sub>2</sub> handelt es sich dann möglicherweise um die stabilere  $\beta$ -Modifikation. Sie entsteht durch die Reduktion vorher gebildeter Oxidschichten auf der Elektrode, die bereits eine kompakte Struktur vorgeben und bildet sich somit nach einem anderen Mechanismus. Diese Vermutung ist ein weiteres Argument für die anodische Bildung von  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> im Bereich der primären Passivität nach dem Auflösungs-Ausfällungsmechanismus, und die spezifische Oxidation dieses Hydroxides zu CoOOH an der Stelle A3. Die in Kapitel 5.4.3 vorgestellten in situ RTM Untersuchungen werden noch genauer auf die unterschiedliche Morphologie der anodisch gebildeten primären Passivschicht und der durch Reduktion der höhervalenten Oxide entstandenen Co(OH)<sub>2</sub> Schicht eingehen und die hier gemachten Annahmen weiter bestätigen.

Ein Vergleich mit den aus thermodynamischen Daten ermittelten Bildungspotenzialen (Tabelle 2-1) ergibt, dass der Potenzialbereich, in dem A3 liegt auch der Oxidation von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder CoOOH entsprechen kann. Das Gleichgewichtspotenzial der Oxidation von Co(OH)<sub>2</sub> zu CoOOH ist in [61] nicht angegeben. Allerdings findet sich in der Literatur [6] eine Potenzialangabe von 0,31 V für diese Reaktion in 0,1 M NaOH, was gut mit den hier vorliegenden Messungen übereinstimmt. Die Beobachtung, dass das Auftreten von A3 im ZV die Bildung von Co(OH)<sub>2</sub> im Bereich der primären Passivität auf der Elektrode voraussetzt, unterstützt zudem den oben beschriebene Mechanismus für das Auftreten des scharfen Oxidationspeaks. Trotzdem kann die Oxidation von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder CoOOH in dem Potenzialbereich der sekundären Passivität zusätzlich ablaufen und ist zudem wahrscheinlich. Die beobachtete Aufspaltung des Oxidationspeaks A3 in A3i-iii bei Mehrfachscans lässt eine genaue Zuordnung der an der Elektrode ablaufenden Prozesse sogar möglicherweise zu, was im folgenden diskutiert werden soll.

Nach [61] befindet sich das Redoxgleichgewicht von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co(OH)<sub>2</sub> in 0,1 M NaOH bei  $E = 0,226$  V. Die in Kapitel 4.1 dargestellten Stromspannungskurven zeigen alle im ersten Potenzialdurchlauf einen Anstieg der Stromdichte bei  $E > 0,20$  V. Somit ist es möglich, dass diese Oxidationsreaktion neben der oben beschriebenen an der Stelle A3i (Abb. 4-3) abläuft. Da eine Aufspaltung von A3 im ersten Potenzialschan nie

---

beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass sich die Oberflächenmorphologie durch die auf der Elektrodenoberfläche stattfindenden Prozesse ändert und somit nach Reduktion die Keimbildung unterschiedlich kristallographisch orientierte Hydroxide zulässt. Ob diese Änderung durch Oxidation und/oder Reduktion verursacht wird, ist anhand der hier vorgestellten Untersuchungen nicht zu beurteilen. Das Auftreten von A3iii bei  $E = 0,45 \text{ V}$  (Abb. 4-2 und Abb. 4-5) könnte zudem seine Ursache in der Oxidation von dem stabilem  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  zu  $\text{CoOOH}$  haben, da dieser Peak nur erscheint, wenn das vorher anodisch gebildete Oxid nicht vollständig reduziert wurde. In [93] wird für das Gleichgewichtspotenzial von  $\text{CoOOH}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ein Wert von  $E = 0,381$  angegeben, was ebenfalls eine mögliche Reaktion im Bereich der sekundären Passivität sein kann.

Für das Redoxpaar A3ii/C3ii muss eine andere Reaktion, als für A3 vorliegen, da die hier ablaufenden Reaktionen im Bereich der sekundären Passivschicht vollständig reversibel sind und auch bei mehrfachem Durchlauf bei einem Umkehrpotenzial von  $E = 0,0 \text{ V}$  reproduzierbar auftreten.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die hier vorgestellten Untersuchungen interessante Phänomene über das elektrochemische Verhalten von Kobalt in  $0,1 \text{ M NaOH}$  hervorgebracht haben, aber eine vollständige Aufklärung der Elektrodenprozesse schwierig ist, da Kobalt eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen eingehen kann und selbst das Wissen über die kationischen und anionischen Anteile in der Schicht, die im Potenzialbereich von A3 ablaufenden Vorgänge nicht im einzelnen im Detail erklären kann. Dennoch konnten für jeden Potenzialbereich schlüssige Modellvorstellung entwickelt werden.

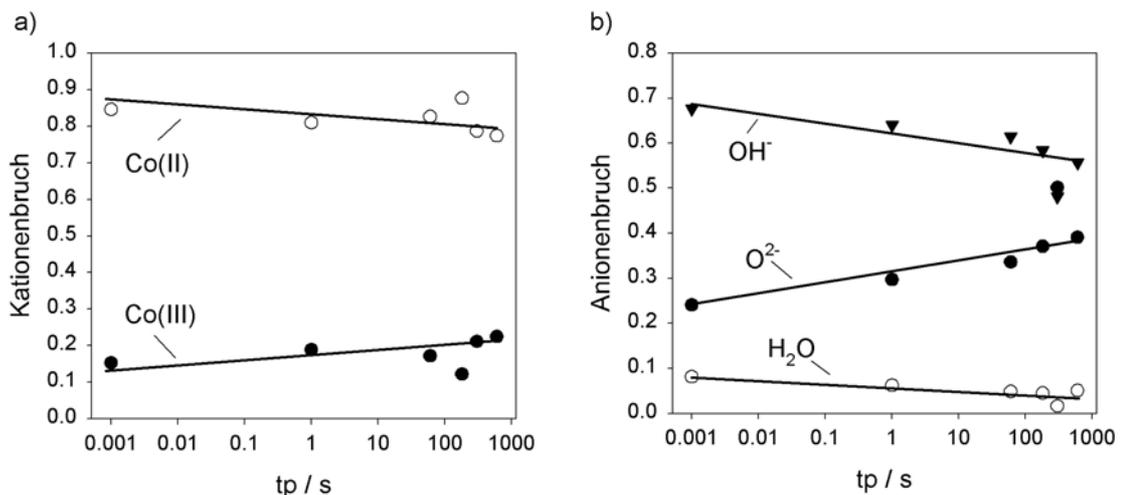
### **4.3 XPS-Untersuchungen in Boratpuffer, pH 9.3**

Wie bereits einleitend in Kapitel 1.2 erwähnt wurde, sind die elektrochemischen Untersuchungen zu Kobalt in Boratpuffer pH 9,3 und zugehörige XPS Untersuchungen zur Potenzialabhängigkeit der Schichtbildung und zur Zeitabhängigkeit im Übergangsbereich zwischen primärer und sekundärer Passivität bei  $E = 0,75 \text{ V}$  in [4] ausführlich beschrieben und erläutert wurden (siehe auch Abb. 1-2 und Abb. 1-3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere Messreihen zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Schichtbildung durchgeführt; die eine im Bereich der primären Passivität bei einem Passivierungspotenzial von  $E = 0,60 \text{ V}$  und die andere im Bereich der sekundären Passivität bei einem Potenzial von  $E = 0,90 \text{ V}$ . Zur vergleichenden

Diskussion werden die Ergebnisse bei  $E = 0.75 \text{ V}$  aus [4] erneut vorgestellt und mit den neuen Untersuchungen im Zusammenhang diskutiert. Zudem werden die in Kapitel 3.2.3 vorgestellte Methode zur Schichtdickenermittlung aus den Sputtertiefenprofilen mit der aus den Intensitätsverhältnissen von Metall und Oxid nach Gleichung 2-12 verglichen und diskutiert.

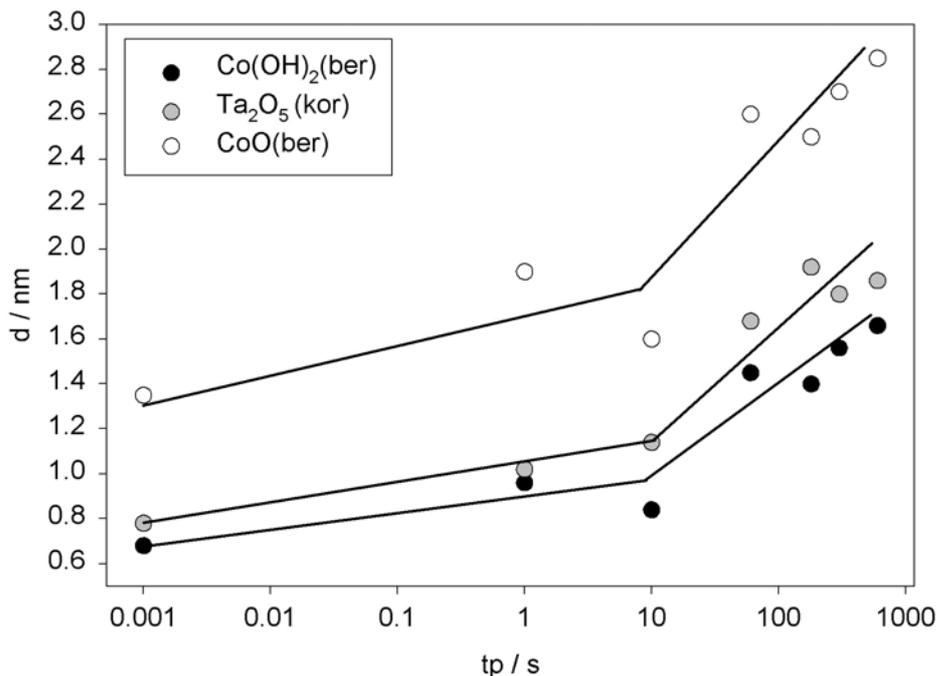
#### 4.3.1 Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,60 \text{ V}$ ; pH 9,3

Zur Untersuchung des Einflusses der Passivierungszeit auf die Zusammensetzung der Passivschichten im Potenzialbereich der primären Passivität wurden in einem Zeitraum von  $1 \text{ ms} \leq t_p \leq 600 \text{ s}$  bei einem Potenzial von  $E = 0,60 \text{ V}$  Oxidschichten präpariert und mit XPS vermessen. Die Ergebnisse nach der Peakentfaltung der aufgenommenen Spektren sind in Abb. 4-23 dargestellt. In Abb. 4-23a ist die Entwicklung des Kationenbruches und in Abb. 4-23b die des Anionenbruches als Funktion der Zeit (log Skalierung) dargestellt. Über den gesamten Zeitraum ändert sich die Schichtzusammensetzung nicht wesentlich. Von Beginn an dominiert Co(II) mit einem Anteil von 85% die Schicht und sinkt mit zunehmender Passivierungszeit minimal auf 80%. Der Anteil von Co(III) beträgt dementsprechend zu Beginn 15% und steigt geringfügig auf 20%. Die Entwicklung der anionischen Anteile zeigt, dass von Beginn an sowohl Oxid, als auch Hydroxid in der Schicht vorliegen. Mit zunehmenden Passivierungszeiten nimmt der Hydroxid Anteil etwas von 67% auf 55% ab, während der Oxid-Anteil von 24% auf 39% ansteigt. Der Anteil von Wasser sinkt von 8% auf 5%.



**Abb. 4-23:** Zeitabhängigkeit der Schichtzusammensetzung im Bereich der primären Passivität bei  $E = 0,60 \text{ V}$ : a) Kationenbruch; b) Anionenbruch.

Die so präparierten Schichten zeigen über den gesamten Zeitraum Metallanteile in den Co 2p<sub>1/2</sub> Spektren, welche nahezu linear mit zunehmender Passivierungszeit abnehmen, was ein Schichtdickenwachstum anzeigt. Da die Schichtzusammensetzung zudem relativ eindeutig ist, können in dieser Versuchsreihe zwei Verfahren zur Schichtdickenberechnung herangezogen und verglichen werden (vgl. Kapitel 3.2.3). So zeigt Abb. 4-24a die aus den Sputtertiefenprofilen und nach der korrigierten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala ermittelten Schichtdicken und Abb. 4-24b, c die anhand der Intensitätsverhältnisse des metallischen und des oxidischen XP-Signals nach T. A. Carlson (vgl.: Gleichung 2-12) berechneten. Da die hier präparierten Schichten, wie aus Abb. 4-23 hervorgeht, aus Co(OH)<sub>2</sub> und CoO bestehen, wurde zur Berechnung der Schichtdicken einmal die Atomdichte des Co(OH)<sub>2</sub> (Abb. 4-24b) und einmal die des CoO (Abb. 4-24c) herangezogen. Die Dichten wurden aus den kristallografischen Daten ermittelt (vgl.: Kapitel 2.3) und betragen 3,46 gcm<sup>-3</sup> fürs β-Co(OH)<sub>2</sub> und 6,5 gcm<sup>-3</sup> fürs CoO. Dieses Verfahren ermöglicht es die minimale und maximale Dicke der Schicht zu bestimmen und diese mit den aus Sputtertiefenprofilen ermittelten zu vergleichen.



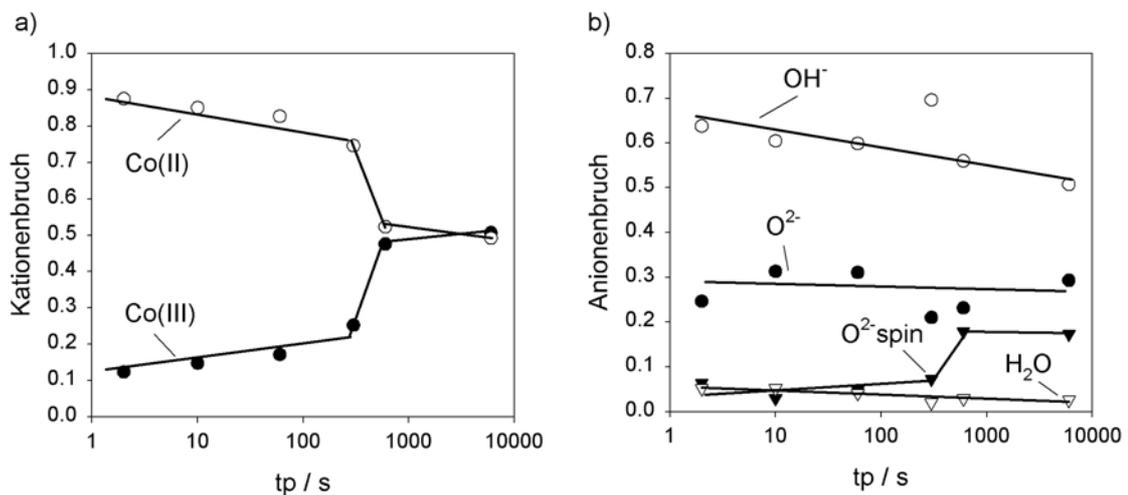
**Abb. 4-24:** Einfluss der Passivierungszeit auf die Schichtdicke der primären Passivschicht und Vergleich der aus der korrigierten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala ermittelten Schichtdicken mit den nach T. A. Carlson berechneten; mit:  $\rho(\beta\text{-Co(OH)}_2) = 3,46 \text{ gcm}^{-3}$  und  $\rho(\text{CoO}) = 6,5 \text{ gcm}^{-3}$

Wie aus Abb. 4-24 hervorgeht liegt die Schichtdicke relativ zur korrigierten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala zwischen den berechneten Werten und bildet somit einen gut übereinstimmenden Mittelwert. In den ersten 10 s ist ein leichter Anstieg der Passivschichtdicke von 0,7 auf 1,1 nm zu beobachten. Mit der Zeit wächst sie auf 1,5 nm nach 60 s bis auf 1,8 nm nach

10 min weiter an. Da die Passivschicht zu größeren Anteilen aus Hydroxid, als aus Oxid besteht (vgl.: Abb. 4-23b), korrelieren die aus Sputtertiefenprofilen ermittelten Schichtdicken besser mit den auf der Grundlage der Atomdichte des Hydroxides berechneten. Dennoch weichen sie um 0,2 nm ab, was auf die CoO Anteile in der Schicht zurückgeführt wird. Die auf der Grundlage der Atomdichte im CoO berechneten Schichtdicken weichen bis zu 0,9 nm von den aus Sputtertiefenprofilen ermittelten ab, was zu erwarten ist, da CoO einen geringeren Anteil in der Schicht hat. Diese Beobachtung spricht für die Güte des in [4] eingeführten Faktors von 2,94 zur Schichtdickenkorrektur, der aus Sputtertiefenprofilen relativ zu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ermittelten Ergebnisse (vgl.: Kapitel 3.2.3).

#### 4.3.2 Einfluss der Passivierungszeit bei E = 0,75 V; pH 9,3 [4]

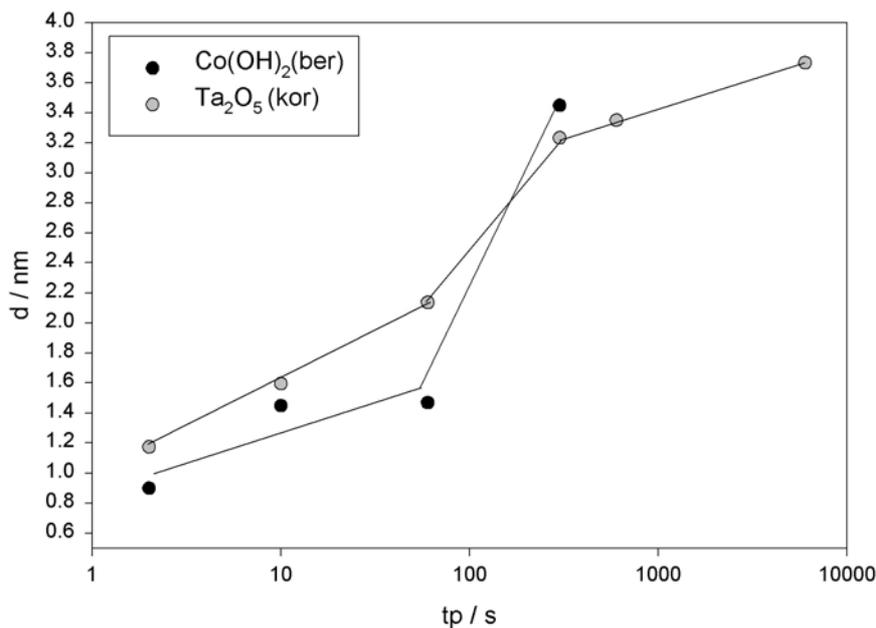
Die in [4] ermittelten Ergebnisse zur Schichtbildung im Übergangsbereich bei E = 0.75 V in Abhängigkeit von der Passivierungszeit (2 s < t<sub>p</sub> < 90 min) sind in Abb. 4-25 dargestellt und werden im folgenden aus Gründen der Vollständigkeit kurz erläutert. In Abb. 4-25a ist die Entwicklung des Kationenbruches und in Abb. 4-25b die des Anionenbruches mit zunehmender Passivierungszeit dargestellt.



**Abb. 4-25:** Zeitabhängigkeit der Schichtzusammensetzung im Übergangsbereich von primärer zu sekundärer Passivität bei E = 0,75 V: a) Kationenbruch; b) Anionenbruch [4].

Bis zu einer Passivierungszeit von t<sub>p</sub> = 300 s finden sich kaum Anteile von Co(III) in der Schicht. Ab t<sub>p</sub> > 300 s steigt der Co(III) Anteil von 20% auf 50% an, und bleibt anschließend konstant. Der Anteil an Hydroxid und Wasser sinkt mit der Zeit. Offensichtlich wird im Übergangsbereich, bei diesem Potenzial zuerst eine der primären Passivschicht äquivalente CoO/Co(OH)<sub>2</sub> Schicht ausgebildet, die bei längeren Passivierungszeiten weiter oxidiert wird. Zur vollständigen Oxidation von Co(II) zu

Co(III) reicht die Oxidationskraft bei diesem Potenzial noch nicht aus, so dass die Oxidation zu höherwertigen Kationen selbst nach  $t_p = 90$  min nicht vollständig ist. Der Rest Co(II) liegt wahrscheinlich als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und/oder  $\text{Co}(\text{OH})_2$  vor. Co(III) liegt sowohl im Spinelloxid, als auch als  $\text{CoOOH}$  vor, da mit der Co(III) Entwicklung das Spinelloxid entsteht und weiterhin  $> 50\%$  Hydroxidanteile in der Schicht zu finden sind. Die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Passivierungszeit ist in Abb. 4-26 dargestellt. Hier korreliert die aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicke erneut gut mit der aus den Intensitätsverhältnissen von Metall und Oxid berechneten. Sie beträgt nach 2 Sekunden Oxidation bereits 1 nm und steigt bei einer Minute Passivierung auf 1,3 nm bzw. 2 nm an. Mit dem verstärkten Einsetzen der Co(III) Bildung ab  $t > 90$  s ist ein weiteres Schichtdickenwachstum auf 3,2 nm zu beobachten. Mit weiterer Co(III) Zunahme steigt auch die Schichtdicke weiter an, was durch das Verschwinden des metallischen Signals im Co  $2p_{1/2}$  Spektrum bei  $t_p \geq 600$  s angedeutet wird (Abb. 4-26a). Nach 100 min Passivierung beträgt die Dicke der Mischoxidschicht 3,8 nm relativ zur korrigierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Skala.

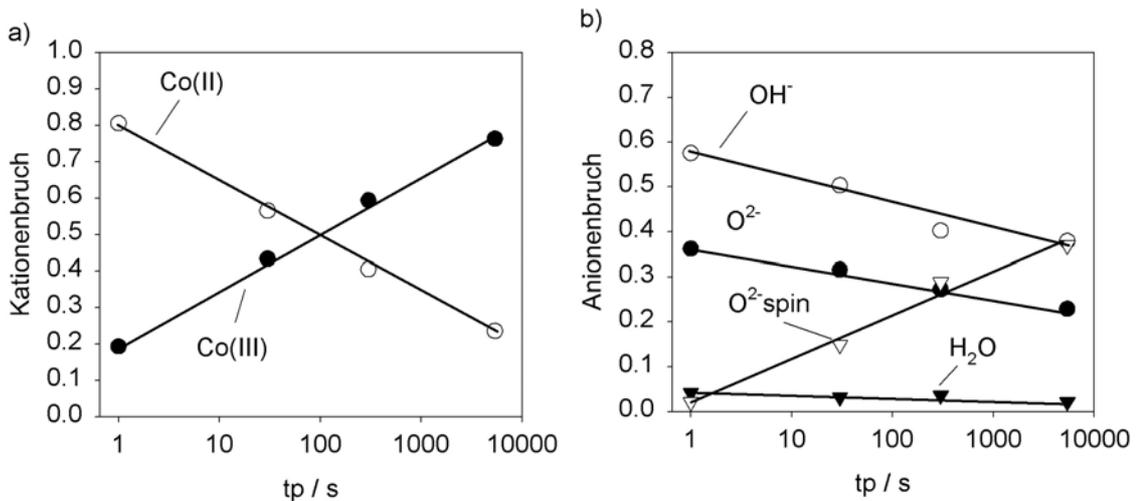


**Abb. 4-26:** Einfluss der Passivierungszeit auf die Schichtdicke im Übergangsbereich von primärer zu sekundärer Passivschicht und Vergleich der aus der korrigierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Skala ermittelten Schichtdicken mit den nach T. A. Carlson berechneten; mit:  $\rho(\beta\text{-Co}(\text{OH})_2) = 3,46 \text{ gcm}^{-3}$ .

### 4.3.3 Einfluss der Passivierungszeit bei $E = 0,90 \text{ V}$ ; $\text{pH } 9,3$

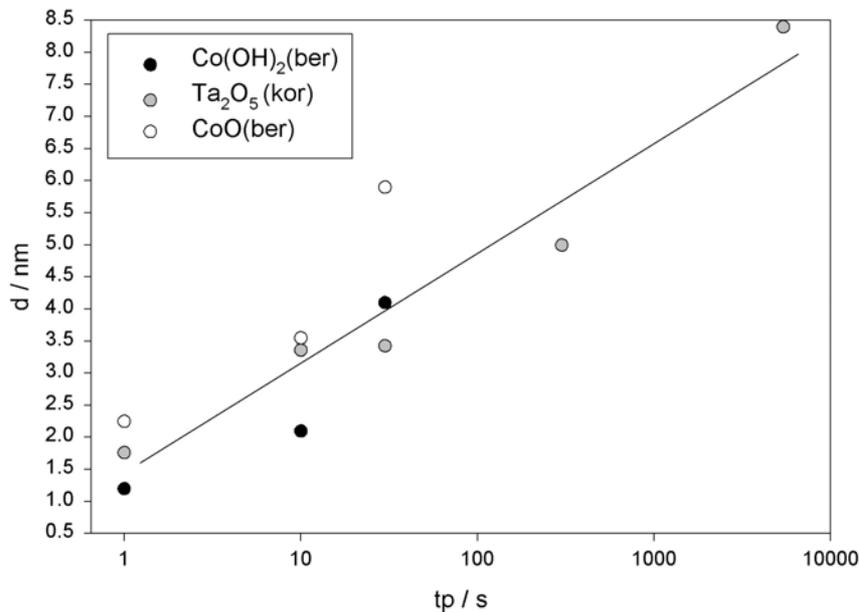
Die quantitative Zusammensetzung der Passivschichten in Abhängigkeit von der Passivierungszeit ( $1 \text{ ms} \leq t_p \leq 5400 \text{ s}$ ) im Bereich der sekundären Passivität zeigt Abb.

4-27. In Abb. 4-27a ist die Entwicklung des Kationenbruches und in Abb. 4-27b die des Anionenbruches mit zunehmender Passivierungszeit (log-Skalierung) dargestellt. Auch hier ist zu Beginn der Co(III) Anteil mit 20% gering, steigt aber linear mit  $\log t_p$  auf 80% an, der Anteil an Co(II) sinkt dementsprechend von 80% auf 20%. Parallel zum sinkenden Co(II) Anteil nehmen auch die Anteile von  $\text{OH}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  mit der Zeit ab. Der Anteil Spinelloxid steigt dagegen von nahezu 0% auf ca. 40%, was für eine Oxidation von  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(OH)}_2$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoOOH}$  spricht.



**Abb. 4-27:** Zeitabhängigkeit der Schichtzusammensetzung im Bereich der sekundären Passivität bei  $E = 0,90 \text{ V}$ : a) Kationenbruch; b) Anionenbruch.

Abb. 4-28 zeigt den Schichtdickenverlauf in Abhängigkeit von der Passivierungszeit. Hier ist erneut die anhand des Intensitätsverhältnisses von metallischem und kationischen Anteilen im XPS Signal berechneten Schichtdicken bezogen auf die Atomdichte im  $\text{Co(OH)}_2$  und im  $\text{CoO}$  neben den aus Sputtertiefenprofilen ermittelten dargestellt.



**Abb. 4-28:** Einfluss der Passivierungszeit auf die Schichtdicke der sekundären Passivschicht und Vergleich der aus der korrigierten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Skala ermittelten Schichtdicken mit den nach T. A. Carlson berechneten; mit:  $\rho(\beta\text{-Co(OH)}_2) = 3,46 \text{ gcm}^{-3}$  und  $\rho(\text{CoO}) = 6,5 \text{ gcm}^{-3}$

Das metallische Signal ist bereits nach einer Passivierungszeit von  $t_p = 300 \text{ s}$  nicht mehr zu detektieren, was einen signifikanten Anstieg der Schichtdicke indiziert. Die Schichtdicke nimmt von 1,5 nm nach einer Sekunde Passivierung auf 8 nm nach 90 min Oxidation bei  $E = 0,90 \text{ V}$  zu. Dabei ist parallel zum linearen Anstieg von Co(III) mit  $\log t_p$  in der Schicht auch ein lineares Schichtdickenwachstum mit  $\log t_p$  zu beobachten.

#### 4.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

##### 1) primäre Passivschicht $E = 0,60 \text{ V}$

Die zeitabhängigen Untersuchungen der Oxidschichtbildung der primären Passivschicht in Boratpuffer, pH 9,3 bei  $E = 0,60 \text{ V}$  haben gezeigt, dass schon bei sehr kurzen Passivierungszeiten (Puls von 1 ms) eine  $d < 1 \text{ nm}$  dünne Schicht bestehend aus CoO und Co(OH)<sub>2</sub> auf der Elektrode entwickelt wird. Längere Passivierungszeiten führen zu einer Dehydratisierung der Schichten, mit einem parallelen Anstieg der Schichtdicke auf  $d < 2 \text{ nm}$ . Ein Vergleich mit dem Verhalten in 0,1 M NaOH Elektrolyt, pH 13 zeigt, dass sich die Kobaltelektroden bei niedrigerem pH anders verhalten. Die Untersuchungen in Natronlauge haben gezeigt, dass hier nach dem Auflösungs-Ausfällungsmechanismus Hydroxidschichten von  $d > 20 \text{ nm}$  auf der Elektrodenoberfläche entstehen können. Diese Beobachtung erklärt auch die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten bei den unterschiedlichen Elektrolyten. Ein Vergleich der Stromspannungskurven in Boratpuffer- (Abb. 1-2) und

---

Natriumhydroxid- Elektrolyt (Abb. 4-1) zeigt im anodischen Teil zwei signifikante Unterschiede im Stromdichteverlauf. So werden der Stromdichteanstieg im UPR der Hydroxidschichtbildung (A1) und der scharfe Oxidationspeak A3 in Boratpuffer nicht beobachtet. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Unterschiede auf die verschiedenen pH Werte zurückzuführen sind, da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Co(OH)}_2$  bei  $\text{pH} > 10$  soweit verringert wird, dass es auf der Elektrode ausfällt [94]. Die Stabilisierung von  $\text{Co(OH)}_2$  bei erhöhtem pH hat offensichtlich auch Einfluss auf die im UPR ablaufende Reaktion, da hier bei pH 13 im Gegensatz zum Boratpuffer - wo neben Metall nur  $\text{OH}^-$  mit XPS detektiert werden - bereits 1-2 ML  $\text{Co(OH)}_2$  gebildet werden. Nun ist in der in Boratpuffer präparierten primären Passivschicht neben  $\text{CoO}$  auch  $\text{Co(OH)}_2$  anzutreffen. Dieses  $\text{Co(OH)}_2$  wird aber nicht durch Ausfällung gebildet, sondern durch die Stabilisierung der durch die Passivschicht zum Elektrolyten durchtretenden  $\text{Co}^{2+}$  Ionen, die an der Phasengrenze mit  $\text{OH}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  kombinieren und zum Wachstum der  $\text{CoO}$  Schicht beitragen. Das Wachstum ist dabei so gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass sich ein erheblicher Teil der  $\text{Co}^{2+}$  Ionen als  $[\text{HCoO}_2]^-$  auflöst, was auch in [12] für pH 10 beobachtet wurde. Die sich in Boratpuffer auf dem  $\text{CoO}$  befindliche  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht ist wenige Monolagen dünn, was dazu führt, dass die dem  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  zugeordneten Reaktionen an der Elektrode nicht ablaufen können. Diese Beobachtung unterstützt das in Kapitel 4.2.7 diskutierte Modell der partiellen  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  Oxidation an der Stelle A3.

Ein Vergleich mit den aus Ellipsometer Messungen stammenden Ergebnisse von [11], die bei pH 8,42 durchgeführt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Untersuchungen. Das Problem bei diesen Verfahren war allerdings, dass keine genauen optischen Konstanten der Kobaltoxide für die Auswertung der Ellipsometermessungen bekannt waren, so dass zusätzlich auf weitere elektrochemische Untersuchungen zur Schichtdickenbestimmung (Auswertung der Reduktionsladung) zurückgegriffen werden musste. Zudem konnten aus diesen Untersuchungen nicht die Anteile von  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(OH)}_2$  ermittelt werden, so dass die Passivschicht als "hydratisierte  $\text{CoO}$  Schicht" beschrieben wurde. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass für  $t_p = 60$  min oxidierte Kobaltproben im Bereich der primären Passivität aus hydratisiertem  $\text{CoO}$  bestehen, die eine Schichtdicke von ca. 2,3 nm haben und in Zusammensetzung und Dicke unabhängig vom Potenzial sind. Ähnliche Untersuchungen bei pH 10 [12] kamen zu einem ähnlichen Ergebnis. Dass Zusammensetzung und Dicke der primären Passivschicht unabhängig vom

---

Bildungspotenzial sind, wurde bereits in [4] bestätigt (vgl. Abb. 1-3). Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen aber, dass in der primären Passivschicht neben CoO elektrolytseitig definitiv auch  $\text{Co(OH)}_2$  vorliegt.

## **2) Übergangsbereich $E = 0,75 \text{ V}$**

Die im Übergangsbereich von primärer zu sekundärer Passivität durchgeführten Untersuchungen zeigen sehr deutlich, dass die Schichtbildung durch  $\text{CoO/Co(OH)}_2$  initiiert und erst nach  $t_p > 300 \text{ s}$  zu den höhervalenten Oxiden ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$ ) weiteroxidiert wird. Der Vergleich mit den in NaOH durchgeführten Untersuchungen in diesem Bereich veranschaulicht auch hier wieder den Einfluss der sich zunächst bildenden  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht. Im Boratpuffer bildet sich im Gegensatz zur Natronlauge zunächst die 2 nm dünne  $\text{CoO/Co(OH)}_2$  Schicht aus, die durch Weiteroxidation nach  $t_p = 90 \text{ min}$  auf 4 nm anwächst. In NaOH beträgt die Schichtdicke im Übergangsbereich ( $E = 0,1 \text{ V}$ ) nach  $t_p = 5 \text{ min}$  bereits 6 nm und wächst nach 90 min auf 8 nm an (vgl.: Abb. 4-9 bis Abb. 4-12). Somit ist festzuhalten, dass sich im Übergangsbereich in beiden Elektrolyten zunächst eine der primären Passivschicht äquivalente Oxidschicht ausbildet, die bei längeren Passivierungszeiten weiter oxidiert wird, was mit einer weiteren Metalloxidation und damit Schichtdickenwachstum verbunden ist.

## **3) sekundäre Passivschicht $E = 0,90 \text{ V}$**

Im Bereich der sekundären Passivität steigen in Boratpuffer sowohl die  $\text{Co(III)}$  und  $\text{O}^{2-}$  Anteile als auch die Schichtdicke linear mit dem Logarithmus der Zeit. Nach 90 min Oxidation bei  $E = 0,90 \text{ V}$  beträgt die Schichtdicke 8,5 nm und erreicht damit ähnliche Werte, wie die in NaOH präparierten sekundären Passivschichten. Die Schichtzusammensetzung erreicht auch ähnliche Werte, wie die der sekundären Passivschicht in Natronlauge. Die aufgrund der pH Unterschiede beobachteten Unterschiede in der primären Passivität und im Übergangsbereich sind hier also nicht festzustellen. Ein Vergleich mit den aus Ellipsometermessungen stammenden Ergebnissen zeigt einige Unterschiede. In [12] wurde geschlossen, dass es sich bei der sekundären Passivschicht um eine Duplexschicht handelt, die an der Phasengrenze zum Metall eine  $\text{CoO}$  Schicht hat, der sich eine  $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$  Schicht ( $0 \leq \Delta \leq 1/3$ ) nach außen anschließt. Die tatsächliche Zusammensetzung des " $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ " bleibt in [12] weitgehend offen. So wird angenommen, dass es sich um Spinelloxid handelt, dessen Anteile sich mit zunehmenden Potenzial aufgrund der Bildung von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{CoOOH}$  verringern könnten. Danach hätten die im Rahmen der hier vorgestellten

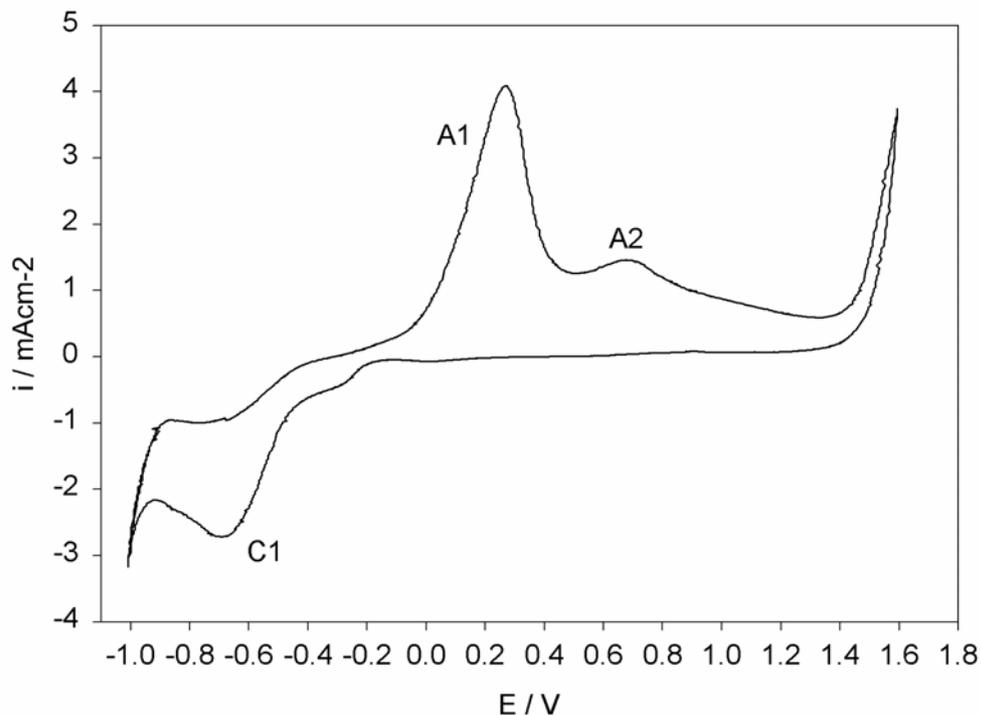
---

Untersuchungen durchgeführten Drehwinkelmessungen zeigen müssen, dass Co(II) Innen lokalisiert ist. Dies konnte aber nicht bestätigt werden. Im Gegenteil, die Drehwinkelversuche legen nahe, dass keine Schichtung vorliegt oder Co(II) elektrolytseitig lokalisiert ist. Die hier vorgestellten Untersuchungen belegen aber, dass es sich bei der sekundären Passivschicht um eine Mischschicht aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  handelt.

#### **4.4 Phthalatpuffer, pH 5,5**

##### **4.4.1 Elektrochemische Untersuchungen**

Zur Untersuchung der Passivschichtbildung von Kobalt in sauren Elektrolyten, wurden Strom-Spannungskurven in Phthalatpuffer Elektrolyt bei pH 5,5 aufgenommen. Abb. 4-29 zeigt ein Beispiel des so ermittelten Stromdichte-Potenzialverlaufs. Der Potenzialvorschub beträgt 20 mV/s. Die Probe wurde unter Potenzialkontrolle in der Wasserstoffentwicklung bei  $E = -1,0 \text{ V}$  eingetaucht und anodisch bis zur Sauerstoffentwicklung bei  $E = 0,90 \text{ V}$  polarisiert. Die Stromdichte steigt ab  $E > -0,20 \text{ V}$  an und erreicht bei  $E = 0,30 \text{ V}$  ein Maximum von  $i > 4 \text{ Acm}^{-2}$  (A1). Dann sinkt die Stromdichte auf  $1 \text{ Acm}^{-2}$  und steigt ab  $E > 0,50 \text{ V}$  erneut an, durchläuft bei  $E = 0,75 \text{ V}$  ein zweites Maximum (A2), um dann ab  $E > 0,8 \text{ V}$  auf  $i < 1 \text{ Acm}^{-2}$  abzusinken, bevor bei  $E = 1,6 \text{ V}$  die Sauerstoffentwicklung einsetzt. Der kathodische Rücklauf zeigt keine Reduktionsbereiche. Einzig bei  $E = -0,60 \text{ V}$  ist ein Reduktionspeak (C1) zu erkennen, bevor bei  $E < -1,0 \text{ V}$  die Wasserstoffentwicklung einsetzt.

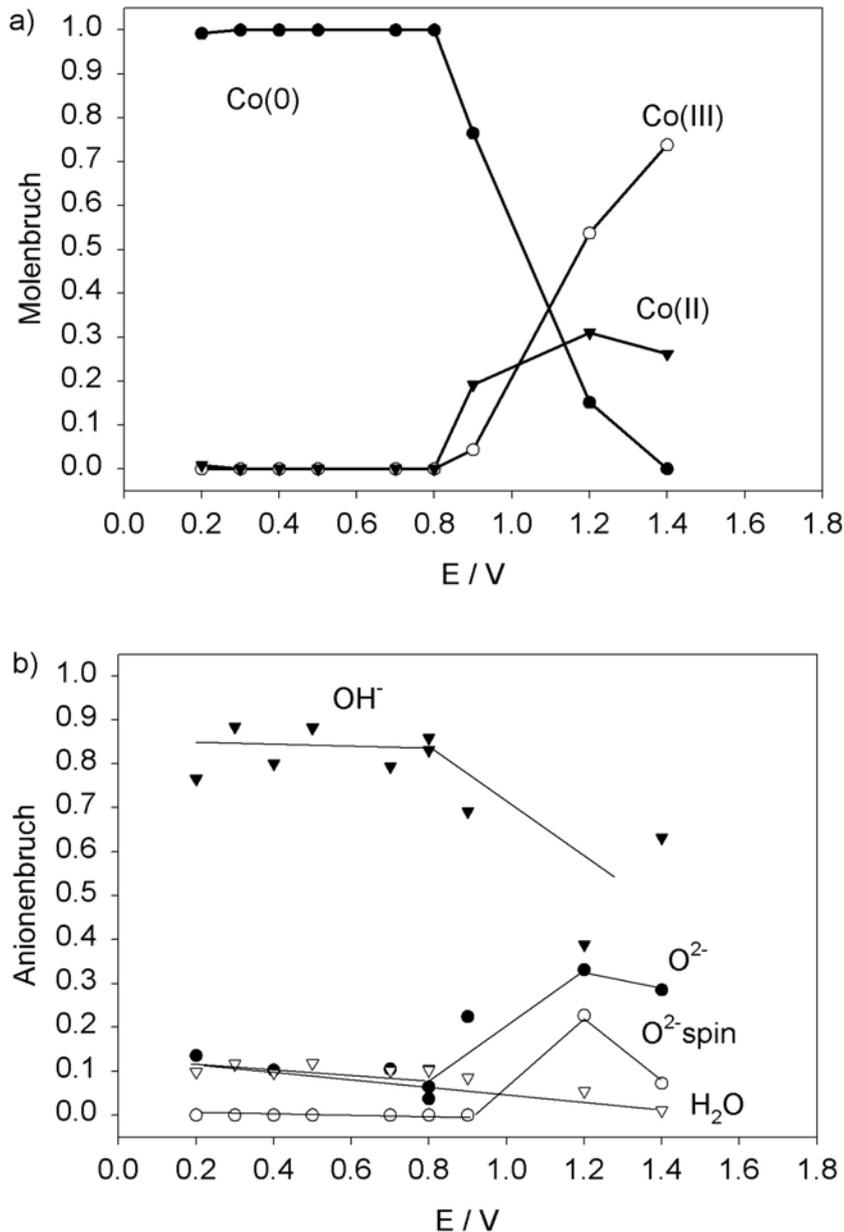


**Abb. 4-29:** ZV von Co in Phthalpuffer pH 5,5  $dE/dt = 20\text{mV/s}$

Nach [61] sollte bei diesem pH Wert im Potenzialbereich von  $-0,23\text{ V} < E < 1,2\text{ V}$  Kobalt als  $\text{Co}^{2+}$  aufgelöst werden. Ab  $E > 1,2\text{ V}$  sollte demnach durch die Entwicklung von " $\text{CoO}_2$ " - dessen Existenz umstritten ist - Passivität möglich sein. Die hohen Stromdichten bei A1 und das Fehlen der Reduktionspeaks sprechen für diese Vorgänge. Allerdings legt die Abnahme der Stromdichte bei  $E > 0,25\text{ V}$  nahe, dass sich hier eine Passivschicht bildet, ebenso wie das Absinken der Stromdichte bei Potenzialen direkt unterhalb der Sauerstoffentwicklung. Der Reduktionspeak C1 könnte neben Reduktion auch Metallabscheidung anzeigen. Die Elektroden zeigten nach diesen Untersuchungen keinen Lochfrass. Die zwei Oxidationspeaks A1 und A2 könnten auch ihre Ursache in unterschiedlichen Auflösungsmechanismen haben, da der Elektrolyt mit Phthalat möglicherweise einen Komplexbildner für  $\text{Co}^{2+}$  bereit hält. Zudem ist auch möglich, dass bei niedrigen Potenzialen (A1) zweiwertiges und bei höheren Potenzialen dreiwertiges Kobalt aufgelöst wird.

#### 4.4.2 XPS Untersuchungen

Zur Untersuchung der in den Stromspannungskurven auftretenden Oxidationsreaktionen, wurden im Potenzialbereich von  $0,20\text{ V} < E < 1,5\text{ V}$  Kobaltproben für jeweils 5 min potenziostatisch präpariert und mit XPS untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4-30 dargestellt.



**Abb. 4-30:** XPS Ergebnisse der potenziostatischen Präparation in Phthalatpuffer, pH = 5,5; a) Molenbruch der Co-Anteile, b) Anionenbruch

Im Gegensatz zu den sonst erstellten Diagrammen ist hier nicht - wie üblich - der Kationenbruch, sondern die Summe der Anteile der Spezies Co(0), Co(II) und Co(III) (Molenbruch) bezogen auf das gesamte Co  $2p_{1/2}$  Signal berechnet wurden (Abb. 4-30a). Dies hängt damit zusammen, dass die bei  $E < 0,90$  V präparierten Proben keine oxidierten Anteile zeigen, ihre Analyse aber dennoch dargestellt werden soll. In Abb. 4-30b ist wie üblich der Anionenbruch in Abhängigkeit vom Passivierungspotenzial dargestellt. Bis zu einem Potenzial von  $E = 0,80$  V befindet sich keine Deckschicht auf der Elektrode. Das Co  $2p_{1/2}$  Signal ist zu 100% dem metallischen Signal zuzuordnen. Zudem finden sich OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O auf der Elektrode, welche möglicherweise an dieser

---

adsorbiert und in die an der Elektrode stattfindenden Auflösungs Vorgänge involviert sind. Diese Beobachtung spricht auch für die Güte der Präparation in der ESCA-Elektrochemiezelle, da hiermit endgültig bewiesen ist, dass selbst kleinste Mengen oxidierten Kobalts ausschließlich durch die Präparation und nicht durch z.B. Spülen der Elektrode oder den Proben transfer durch das Kammernsystem verursacht sein können. Diese Beobachtung spielt insbesondere bei der Bewertung der XPS Ergebnisse an sehr dünnen Schichten eine wesentliche Rolle, wie sie in den Kapiteln 5.2.1 und 5.3.3 in dieser Arbeit noch vorgestellt werden. Ab  $E > 0,80\text{V}$  setzt Schichtbildung ein. Hier ist die Elektrode zunächst mit einem dünnen  $\text{CoO/Co(OH)}_2$  Film bedeckt. Das metallische Signal nimmt mit 80% immer noch den Hauptanteil des XP-Spektrums ein,  $\text{Co(III)}$  wird nur in geringen Mengen detektiert. Ab einem Potenzial von  $E = 1,2\text{ V}$  setzt verstärkt die  $\text{Co(III)}$  Entwicklung ein. Gleichzeitig sinkt der  $\text{OH}^-$  Anteil von 80 auf 40%, dementsprechend steigen die oxidischen Anteile in der Schicht. Bei  $E = 1,4\text{ V}$  ist die Schicht so dick, dass kein metallisches Signal mehr detektiert wird. Zudem ist der  $\text{Co(III)}$  Anteil von 50 auf 80% gestiegen. Diese Ergebnisse erklären aber nicht das Auftreten der Auflösungspeaks A1 bei  $E = 0,30\text{ V}$  und A2 bei  $E = 0,70\text{ V}$ . Auffällig ist allerdings das Erscheinungsbild der Proben nach der Präparation. Von den Oberflächen wurden Fotos aufgenommen, die in der folgenden Abbildung dargestellt sind. Abb. 4-31a und b zeigt zwei Beispiele der im Potenzialbereich von A1 für 5 min oxidierten Proben. Bis auf einige  $1\mu\text{m}$  Kratzer, die von der mechanischen Politur stammen, haben diese Proben ein glattes Erscheinungsbild. Die im Potenzialbereich von A2 präparierten bei  $E = 0,50$  präparierte Probe hat eher das Erscheinungsbild einer elektropolierten Probenoberfläche. Ansätze von Korngrenzen sind zu erkennen. Dass die Auflösungsrate hier höher, als bei niedrigeren Potenzialen ist, zeigt auch die Größe der Stromdichte nach der Oxidation. Während bei  $E = 0,20$  und  $0,30\text{ V}$  nach 5 min die Stromdichte auf  $0,2$  bzw  $0,6\text{ mAcm}^{-2}$  sinkt, beträgt sie bei  $E = 0,50\text{ V}$  nach 5 min Oxidation noch  $2\text{ mAcm}^{-2}$  und ist damit um eine Zehnerpotenz höher. Die bei  $1,4\text{ V}$  präparierte Probe hat wieder eine glatte Probenoberfläche, da hier Passivschichtbildung stattfindet. Möglicherweise ist der Unterschied in der Probenbeschaffenheit auf unterschiedliche Auflösungs Vorgänge zurückzuführen, die an den anodischen Peaks A1 und A2 ablaufen.

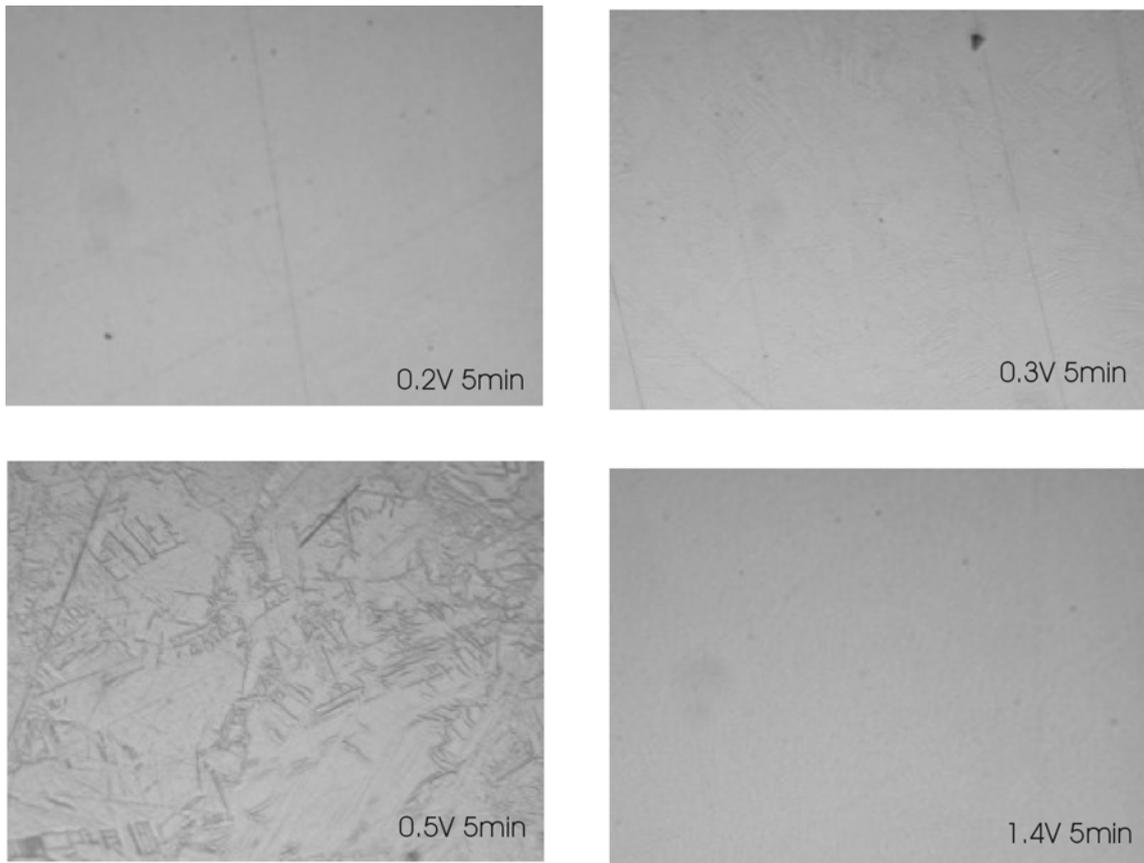


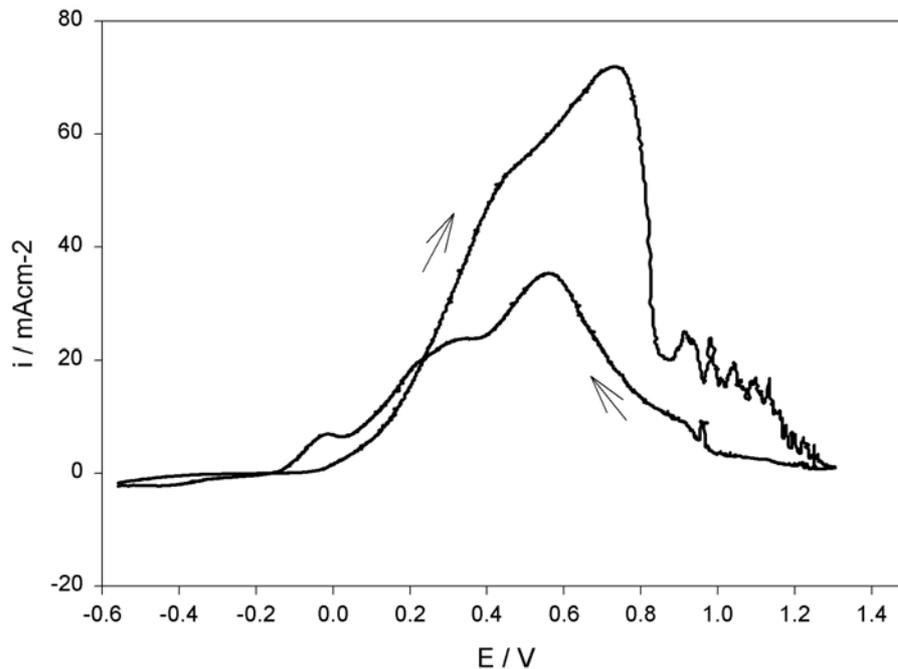
Abb. 4-31: Oberflächenbeschaffenheit nach Oxidation in Phthalatpuffer, pH 5,5 bei unterschiedlichen Potenzialen: a)  $E = 0,2 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ; b)  $E = 0,3 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ; c)  $E = 0,5 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ; d)  $E = 1,4 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ;

## 4.5 Perchloratlösung, pH 2,2

### 4.5.1 Elektrochemie

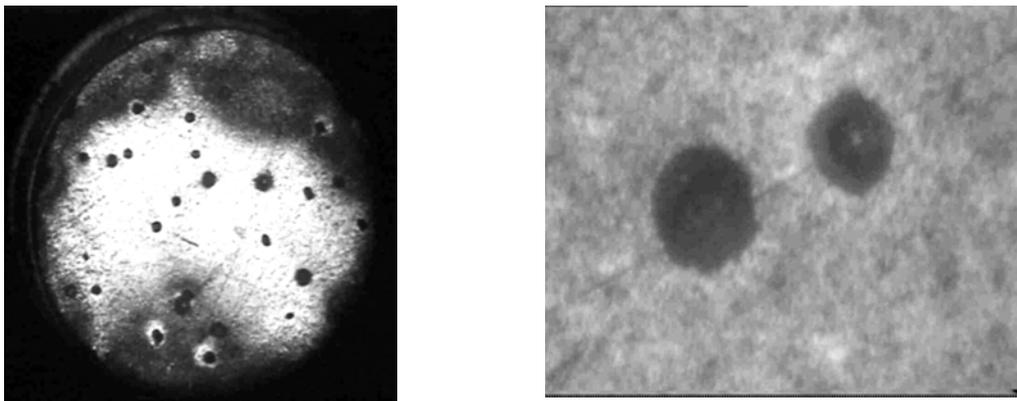
Die elektrochemischen Untersuchungen von Kobaltelektroden in Perchloratlösung pH 2,2 haben ergeben, dass Kobalt in diesem Elektrolyten schwer zu passivieren ist. Eine Stromspannungskurve ist in Abb. 4-32 dargestellt. Die Stromdichte beginnt ab  $E > -0,10 \text{ V}$  zu steigen, was erneut gut mit dem aus thermodynamischer Sicht zu erwartenden Bildungspotenzial von  $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$  übereinstimmt. Nach [61] sollte bei pH 2 der Beginn der  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Entwicklung bei  $E = -0,03 \text{ V}$  liegen. Bis zu einem Potenzial von  $E = 0,80 \text{ V}$  steigt die Stromdichte im ZV auf  $i > 70 \text{ mAcm}^{-2}$  an und sinkt dann auf  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  ab. dieses Potenzial entspricht dem der Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nach [61]. Bei noch höheren Potenzialen sinkt die Stromdichte weiter. Das Absinken ist mit einer Oszillation des Stromes verbunden, die möglicherweise durch Schichtbildung und Auflösung verursacht ist. Bei  $E = 1,3 \text{ V}$  beträgt die Stromdichte noch  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ . Im Potenzialrücklauf werden erneut ausschließlich anodische Ströme detektiert. Die

Stromdichten erreichen hier Werte von  $i > 30 \text{ mAcm}^{-2}$ , was bedeutet, dass auch hier Auflösung stattfindet.



**Abb. 4-32:** CV in Perchloratlösung pH 2,2

Abb. 4-33a zeigt ein Foto von der Elektrodenoberfläche nach der Aufnahme einer Stromspannungskurve. Es sind Löcher von bis zu 0,5 mm Durchmesser statistisch verteilt auf der Elektrodenoberfläche zu sehen. Abb. 4-33b zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Elektrodenoberfläche.



**Abb. 4-33:** Lokale Korrosion in Perchloratlösung pH 2,2

Die Löcher haben eine runde bzw. ansatzweise hexagonale Form und sind bevorzugt an Polierriefen lokalisiert. Die lokale Korrosion spricht dafür, dass sich beim Potenzialdurchlauf durchaus eine Passivschicht gebildet hat, die aber lokal durch  $\text{ClO}_4^-$  Ionen aufgelöst wird.

---

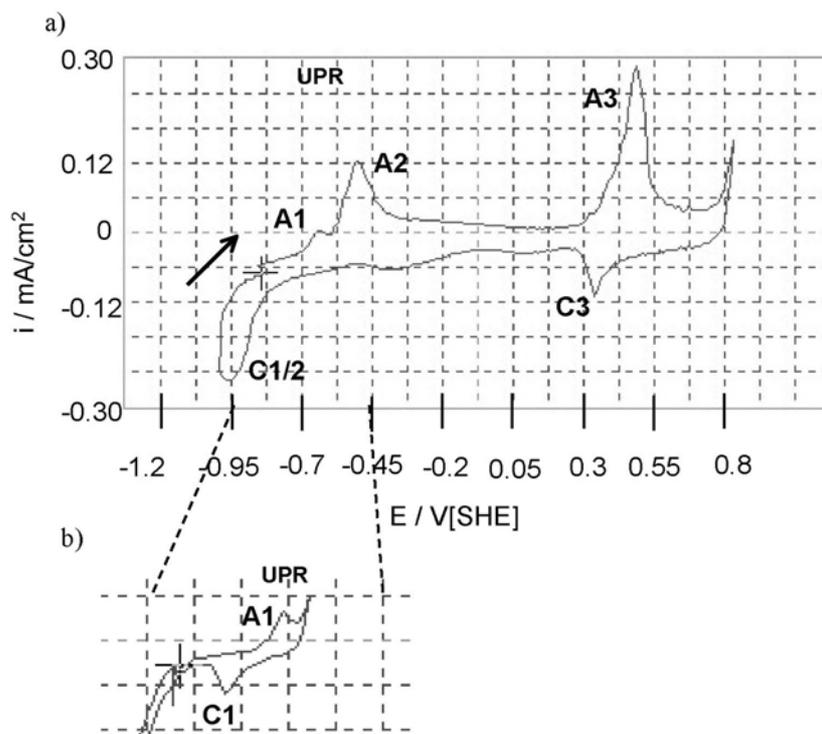
Da im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchung der Passivität des Kobalts im Vordergrund stand, wurden in diesem Elektrolyt keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt.

## 5 In situ RTM Untersuchungen auf Co(0001) Einkristalloberflächen in 0,1 M NaOH

Die in diesem Kapitel vorgestellten in situ RTM Untersuchungen auf Co(0001) Einkristalloberflächen sollen Aufschluss über die Struktur der Passivschichten und die Bildungsmechanismen derselben geben. Zunächst wird anhand von Stromdichtepotenzialkurven ein Vergleich des elektrochemischen Verhaltens mit dem bereits diskutierten polykristallinen Material hergestellt. Um chemische Informationen über die Schichtzusammensetzung der mit RTM abgebildeten Strukturen zu erhalten, wurden zudem weitere XPS und UPS Untersuchungen durchgeführt, die auch in diesem Kapitel vorgestellt werden.

### 5.1 Elektrochemie

Abb. 5-1a zeigt eine Stromdichte-Potenzialkurve einer Co(0001) Elektrode in 0,1 M NaOH welches mit der RTM Zelle aufgenommen wurde. Ein Vergleich mit dem polykristallinen Material (vgl.: Abb. 4-1) zeigt, dass kaum Unterschiede zu sehen sind. Auch hier lässt sich der anodische Stromdichteverlauf in vier Potenzialbereiche einteilen.



**Abb. 5-1:** Stromspannungskurve von Co(0001) in 0,1 M NaOH aufgenommen in der in situ RTM Zelle; a) gesamter Potenzialbereich; b) Redoxpaar im UPR

Der UPR beginnt bei  $E = -0,70 \text{ V}$ , gefolgt vom aktiven Bereich. Der Potenzialbereich der sekundären Passivität setzt hier erst bei  $E > 0,30 \text{ V}$  ein. Damit beginnt der Potenzialbereich der sekundären Passivität auf  $\text{Co}(0001)$  im Vergleich zum polykristallinem Kobalt bei um  $150 \text{ mV}$  positiverem Potenzial. Der scharfe Oxidationspeak A3 liegt bei  $E = 0,45 \text{ V}$ , was damit zusammenhängen kann, dass das vorher gebildete  $\text{Co}(\text{OH})_2$  auf der einkristallinen Oberfläche definiert in einer Orientierung aufwächst und schwieriger zu oxidieren ist, da diese Modifikation stabiler ist. Der Reduktionspeak C3 liegt hier bei  $E = 0,35 \text{ V}$ , somit bilden A3 und C3 augenscheinlich ein Redoxpaar. Abb. 5-1b zeigt das Redoxpaar der zum UPR gehörenden Reaktion. Reduktions- und Oxidationspeak scheinen nahezu identisch zu sein, was für eine Reversibilität der Prozesse spricht. In Tabelle 5-1 ist die Auswertung der Ladungsmenge  $Q$  der Reduktionspeaks nach Oxidation bei unterschiedlichen Potenzialen aufgelistet. Die Ladungsmenge steigt von  $300 \mu\text{Ccm}^{-2}$  einer bei  $E = -0,65 \text{ V}$  polarisierten Probe auf  $700 \mu\text{Ccm}^{-2}$  einer bei  $E = -0,62 \text{ V}$  oxidierten Probe. Die XPS-Untersuchungen (Kapitel 4.2) haben gezeigt, dass in diesem Potenzialbereich eine ca.  $1 \text{ nm}$  dünne Schicht bestehend aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  gebildet wird.

**Tabelle 5-1:** Reduktionsladung in Abhängigkeit von Oxidationspotenzial im UPR

E / mV/SHE	-650	-630	-620	-620
Q / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	308 (1,0 ML)	536 (1,5 ML)	544 (1,5 ML)	728 (2 ML)

Unter der Annahme, dass das Hydroxid (0001) orientiert ist, ergibt sich mit  $a = b = 0,31 \text{ nm}$  und  $c = 0,464 \text{ nm}$  nach Gleichung 5-2, dass 1 bis 2 Monolagen (ML)  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  bei  $-0,65 \text{ V} < E < -0,62 \text{ V}$  im UPR reduziert werden. Eine Monolage wird dabei per Definition von einer  $\text{OH}^- \text{-Co}^{2+} \text{-OH}^-$  - Sandwichschicht gebildet. Geht man davon aus, dass es sich hierbei um die  $\beta$ -Modifikation handelt, so sollten sich hier  $0,5$  bis  $1 \text{ nm}$  dünne  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Schichten bilden, was gut mit den bisher vorgestellten XPS Untersuchungen übereinstimmt.

$$N(\text{ML}) = \frac{Q * N_A}{z * F * 1,15 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$N(\text{ML}) = \text{Anzahl Monolagen}$

$N_A = 6.022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Q = \text{Ladungsmenge} / \text{C} * \text{cm}^{-2}$

$z = 2$

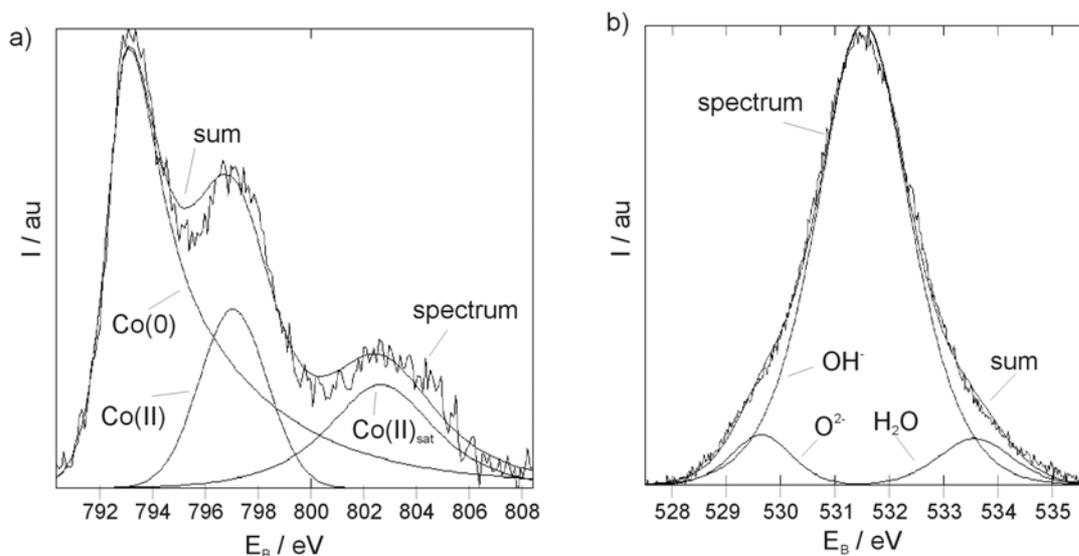
$F = 96485 \text{ C} * \text{mol}^{-1}$

$\text{Anzahl der } \text{Co}(\text{OH})_2 \text{ Einheiten} = 1,15 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

## 5.2 Untersuchungen zur Oxidation im UPR-Bereich ( $E < -0,55$ V)

### 5.2.1 PES-Untersuchungen

Um die im nächsten Abschnitt vorgestellten Schichten genauer chemisch zu charakterisieren, wurde eine sauber gesputterte Kobaltprobe bei  $E = -0,62$  V für fünf Minuten oxidiert und mit XPS vermessen. Das Ergebnis der Peakentfaltung ist in Abb. 5-2 dargestellt. Abb. 5-2a zeigt das gemessene und ausgewertete Co  $2p_{1/2}$  und Abb. 5-2b das entsprechende O 1s Signal. Die quantitative Auswertung des Co  $2p_{1/2}$  ergibt dass 63% Co(0) und 37% Co(II) zur Spektrengebung beitragen. Das O 1s Signal hat eine maximale Bindungsenergie von  $E_B = 531,5$  eV, was der Energielage von  $\text{OH}^-$  entspricht. Zudem sind geringe Anteile  $\text{O}^{2-}$  bei  $E_B = 529,5$  eV und  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $E_B = 534,0$  eV zu erkennen. Die Quantifizierung ergibt, dass 88%  $\text{OH}^-$ , 4,7%  $\text{O}^{2-}$  und 7%  $\text{H}_2\text{O}$  auf der präparierten Oberfläche zu finden sind.



**Abb. 5-2:** XPS Spektren und Peakentfaltung der im UPR bei  $E = -0,62$  V oxidierten Probe: a) Co  $2p_{1/2}$  Signal; b) O 1s Signal.

Die nach Korrektur der Signale durch den Fotoionisationsquerschnitt berechneten atomaren Anteile in der Schicht betragen 20%  $\text{Co}^{2+}$ , 43%  $\text{OH}^-$ , 29% Co(0), 0,03%  $\text{O}^{2-}$  und 0,04%  $\text{H}_2\text{O}$ . Damit beträgt das Intensitätsverhältnis von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  1 : 2 was bedeutet, dass die Elektrode bei diesem Potenzial von einem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Film bedeckt ist. Da diese Schicht eindeutig charakterisiert und homogen ist, ist es möglich die Schichtdicke anhand der Beziehung von C. A. Carlson (Gleichung 2-12) relativ genau zu berechnen. Die Atomdichte ist in diesem Fall bekannt. Die iterative Lösung nach Gleichung 2-12 ergibt, dass ein 0,6 nm dünner  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Film die Elektrode bedeckt. Dies bedeutet, dass 1-2 ML  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  die Elektrode bedecken (vgl.: Abb. 4-22), was

---

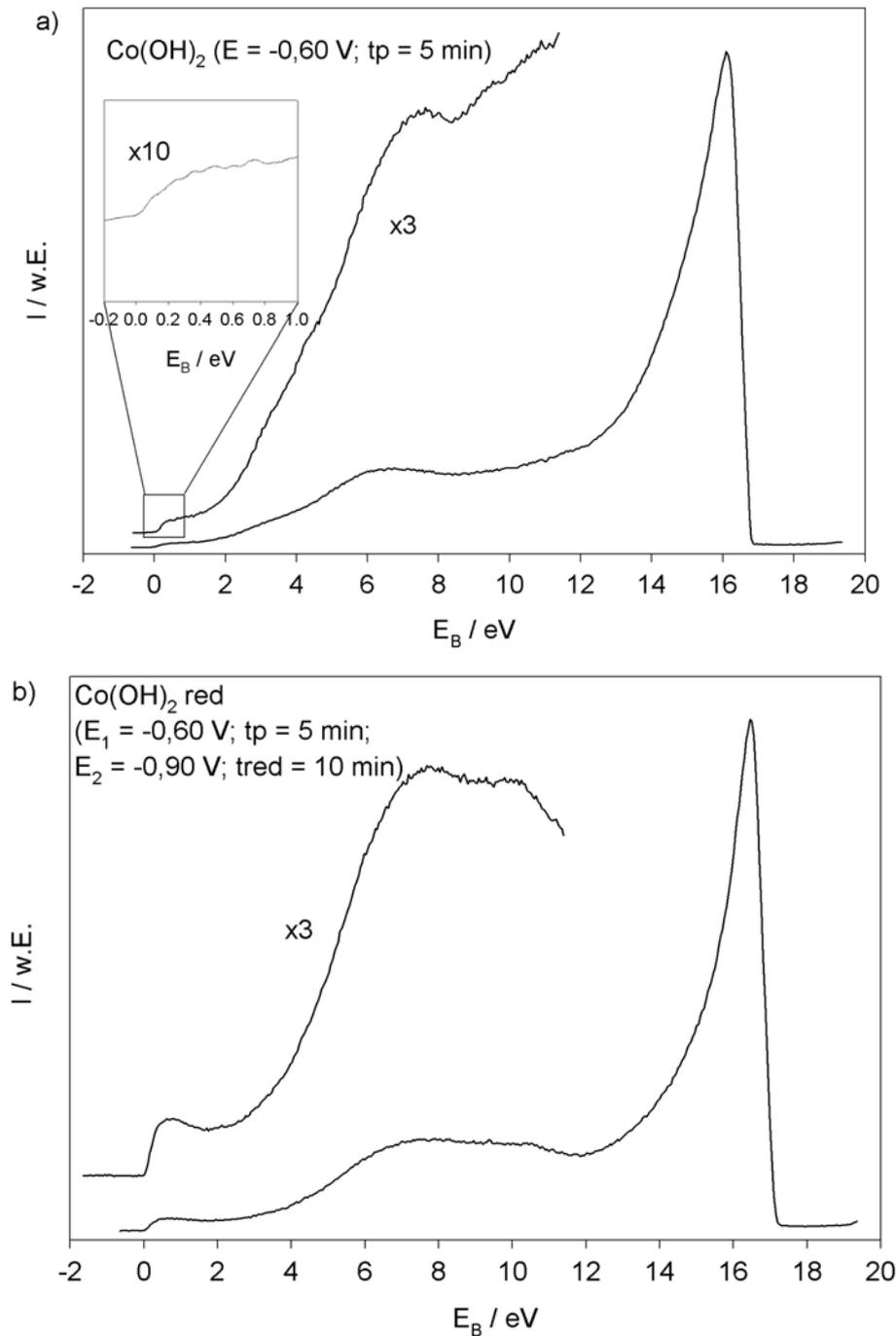
mit den im vergangenen Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zur Reduktionsladung gut übereinstimmt (vgl.: Tabelle 5-1). Aufgrund dieser Untersuchungen sind die im folgenden Abschnitt vorgestellten in situ RTM Bilder chemisch eindeutig charakterisiert und werden als  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Deckschichten interpretiert.

Im Hinblick auf die in dem Kapitel 5.3 vorgestellten in situ RTM Untersuchungen wurde eine Probe im UPR der Hydroxidschichtbildung bei  $E = -0,60 \text{ V}$  für 5 min oxidiert, mit UPS vermessen und anschließend bei  $E = -0,90 \text{ V}$  für 10 min reduziert und erneut vermessen. Die Elektronenaustrittsarbeiten  $W_p$  wurden, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, aus der jeweiligen Spektrenbreite  $\Delta E$  und der Photonenenergie  $h\nu$  berechnet.

Das UPS Spektrum des im UPR gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ist in Abb. 5-3a dargestellt. Die Elektronenaustrittsarbeit wurde zu  $W_p = 4,9 \text{ eV}$  bestimmt und liegt damit  $0,3 \text{ eV}$  über der der metallischen Probenoberfläche. Um den Anstieg der Elektronendichte im Bereich des Fermi-niveaus zu verdeutlichen, ist der Spektrenverlauf zwischen  $0 \text{ eV} < E_B < 12 \text{ eV}$  und zwischen  $-0,2 \text{ eV} < E_B < 1,0 \text{ eV}$  in dieser Abbildung zudem vergrößert dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass das Spektrum bereits im Bereich des Fermi-niveaus des Metalls an Intensität zunimmt. Eine Abschätzung der Ausdringtiefe der Photoelektronen nach [46], wie sie in Kapitel 3.2.3 bereits für die Schichtdickenkorrektur der Tiefenprofilskala vorgenommen wurde, ist hier ebenfalls möglich. Für eine kinetische Energie von  $20 \text{ eV}$  ergibt sich ein Wert von  $0,40 \text{ nm} < d < 0,7 \text{ nm}$  für die Informationstiefe von UP-Spektren ( $\cos\theta \cdot 3\lambda = d$ ). Damit liegt die Schichtdickenerfassung hier im Monolagenbereich. Es ist somit schwer zu entscheiden, ob es sich bei dem Anstieg des Spektrums bei  $E = 0,1 \text{ eV}$  um Valenzbandelektronen der Deckschicht oder um Elektronen an der Fermikante des Substrates handelt. Da die Intensität der Photoelektronen im weiteren Spektrenverlauf aber nicht wieder abnimmt, ist es durchaus möglich, dass hier die Valenzelektronen der dünnen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Deckschicht detektiert werden. Dies würde bedeuten, dass die Valenzbandkante der hier präparierten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Schicht nur  $0,1$  bis  $0,2 \text{ eV}$  unter der Fermikante des Metalls lokalisiert ist.

Das UPS Spektrum der bei  $E = -0,90 \text{ V}$  für  $t_{\text{red}} = 10 \text{ min}$  reduzierten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Deckschicht zeigt Abb. 5-3b. Die Elektronenaustrittsarbeit wurde zu  $W_p = 4,6 \text{ eV}$  bestimmt. Damit liegt sie im Bereich der metallischen Probenoberfläche. Der Spektrenverlauf bei niedrigen Bindungsenergien ähnelt ebenfalls dem der gesputterten Kobaltoberfläche (vgl.: Abb. 3-7), wobei die d-Bandübergänge hier eine schwächere

Intensität zeigen. Die Maxima bei  $6 \text{ eV} < E_B < 8 \text{ eV}$  weisen darauf hin, dass sich auch nach Reduktion noch ein Hydroxid auf der Elektrodenoberfläche befindet.

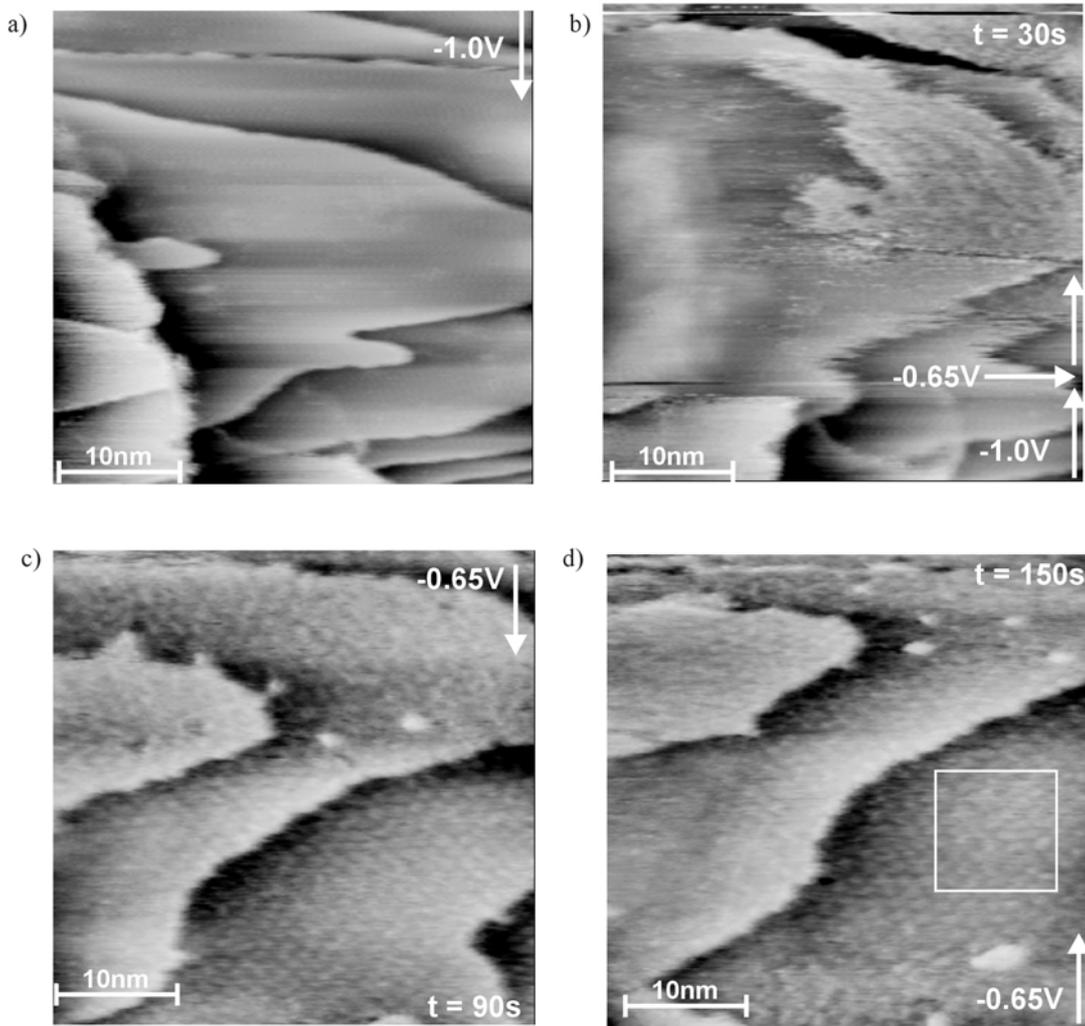


**Abb. 5-3:** UPS Spektren a)  $\text{Co(OH)}_2$  bedeckte Elektrode;  $E = -0,60 \text{ V}$ ;  $t_p = 5 \text{ min}$ ; b) a) nach Reduktion;  $E = -0,90 \text{ V}$ ;  $t_{red} = 10 \text{ min}$

Diese Untersuchung zeigen, dass im UPR der Hydroxidschichtbildung eine sehr dünne  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht die Elektrodenoberfläche bedeckt, welche bei Potentialen positiver als die Wasserstoffentwicklung nicht vollständig reduziert wird. Die Valenzbandkante dieser Deckschicht ist wahrscheinlich  $0,1$  bis  $0,2 \text{ eV}$  unterhalb des Fermi-niveaus des Metalls lokalisiert.

### 5.2.2 in situ RTM Untersuchungen

Die in Abb. 5-4 dargestellte Sequenz von RTM Bildern zeigt die Co(0001) Oberfläche vor, während und nach dem Potenzi sprung von  $E = -1,0 \text{ V}$  auf  $E = -0,65 \text{ V}$ , und zeigt somit das Wachstum von 1 ML  $\text{Co(OH)}_2$  auf einer Co(0001) Unterfläche (vgl.: Tabelle 5-1).

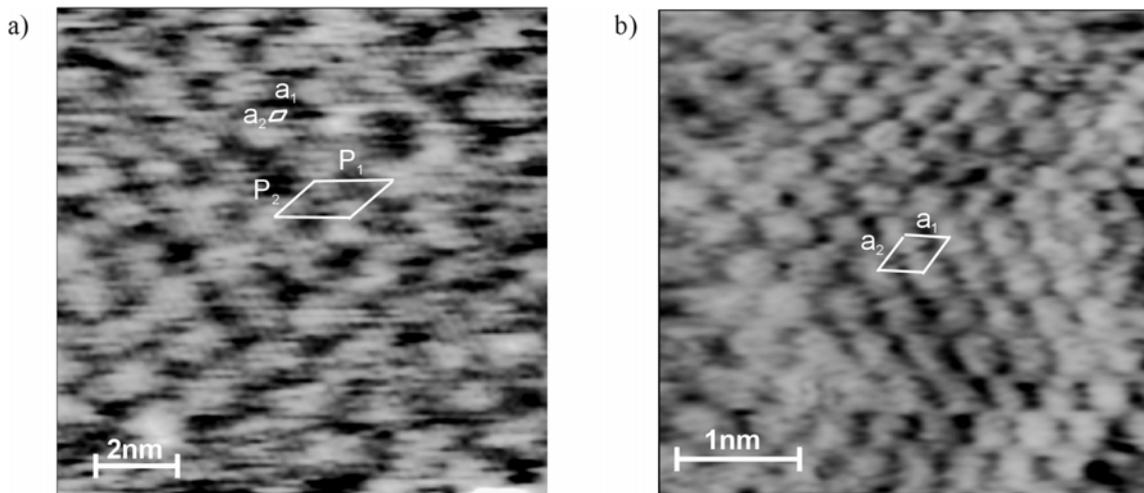


**Abb. 5-4:** in situ RTM Bildsequenz einer Co(0001)-Oberfläche vor, während und nach einem Potenzi sprung auf  $E = -0,65 \text{ V}$ , die das Wachstum einer 1ML dünnen Überstruktur von  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  auf einer Co(0001)-Oberfläche zeigt.  $E_{\text{tip}} = -0,45 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ . Scanrichtung, Zeit und Potenzial sind in den Bildern markiert; z-range: 1.0 nm. a) metallische Kobaltoberfläche,  $E = -1,0 \text{ V}$ ; b) Potenzi sprung auf  $E = -0,65 \text{ V}$  (siehe horizontaler Pfeil); c) und d) Überstruktur der  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  bedeckten Co(0001) Oberfläche nach 30 bis 90 s (c) und nach 90 bis 150 s bei  $E = -0,65 \text{ V}$  (d).

Die Probe wurde durch chemisches Polieren für 15 min präpariert, so dass hier der Reaktionsverlauf auf einer relativ großen Terrasse beobachtet werden kann (vgl.: Kapitel 3.3.2). Abb. 5-4a zeigt einen (40 x 40) nm Ausschnitt der Metalloberfläche bei  $E = -1,0 \text{ V}$ . Die Metalloberfläche erscheint glatt. Atomare Auflösung der Metallatome einer unbedeckten Oberfläche konnte im Rahmen dieser RTM Untersuchungen nicht

---

erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich -ähnlich wie beim Kupfer- auf eine hohe Oberflächenmobilität der Metallatome zurückzuführen. Die Höhe der Stufenkanten beträgt  $(0.20 \pm 0.02)$  nm, was der halben Gitterkonstanten  $c$  aus den kristallographischen Daten für metallisches Kobalt entspricht (vgl.: Kapitel 2.3.1). Das RTM Bild in Abb. 5-4b zeigt denselben Oberflächenausschnitt, wobei an der durch den horizontalen Pfeil markierten Stelle der Potenzi­alsprung auf  $E = -0,65$  V vorgenommen wird. Sofort setzt eine Oberflächenreaktion ein. Die Stufenkanten erscheinen ausgefranst. Nach ca. 10 sec bei  $E = -0,65$  V zeigt die Terrasse eine Aufhellung an den Rändern, denen eine Verdunklung in der Terrassenmitte gegenüber steht. Am oberen Bildrand scheint die Oberflächenreaktion bereits abgeschlossen zu sein, da hier die Stufenkanten nicht mehr ausgefranst, sondern erneut glatt erscheinen und die Spitze wieder ein scharfes Bild der Oberfläche zeigt. Im nächsten Oberflächenscan bestätigt sich diese Vermutung (Abb. 5-4c). Es wird ein klares Bild der Oberfläche aufgenommen und die durch die Oxidationsreaktion verursachten Änderungen der Oberflächenmorphologie können im einzelnen untersucht werden. Das Erscheinungsbild der Oberfläche hat sich durch die Bildung einer Monolage  $\text{Co}(\text{OH})_2$  im Vergleich zur unbedeckten Metalloberfläche stark verändert. Die Terrassen sind nun mit einer Struktur bedeckt, die sich innerhalb von  $t_p = 30$  s nach dem Potenzi­alsprung gebildet hat. Die Höhe der Stufenkanten ist von  $(0.20 \pm 0.02)$  nm auf  $(0.28 \pm 0.02)$  nm gestiegen. Die Oberflächenstruktur zeigt ein leicht verzerrtes hexagonales Muster und wird als eine Monolage  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  auf  $\text{Co}(0001)$  interpretiert. In Abb. 5-4d ist der sich anschließende Scan von 90 bis 120 s nach dem Potenzi­alsprung dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 5-4c macht deutlich, dass sich das Erscheinungsbild der Oberfläche mit der Zeit nicht mehr ändert. Die Unterschiede in den Bildern sind auf eine Drift zurückzuführen, welche möglicherweise durch den Potenzi­alsprung verursacht wurde. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass die Terrasse in dem RTM Bild von Abb. 5-4d mit der in Abb. 5-4c identischen hexagonalen Überstruktur bedeckt ist. Eine Vergrößerung der Oberflächenflächenstruktur zeigt der in Abb. 5-5a dargestellte Zoom auf die Terrasse nach der Oxidation. Der zugehörige Bildausschnitt ist in Abb. 5-4d als Rechteck markiert.



**Abb. 5-5:** Vergleich der Richtungen von a) Überstruktur und b) atomare Anordnung der Oberflächenatome des  $\text{Co(OH)}_2(0001)$ ; a)  $E = -0.65$  V, eine Einheitszelle ist mit den Gitterparametern  $a_1$ ,  $a_2$  und eine Koinzidenzzelle mit der Periodizität  $P_1$ ,  $P_2$  markiert;  $E_{\text{tip}} = -0.45$  V,  $I_t = 1$  nA, z-range: 0.5 nm, b) atomare Auflösung des  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  Oberflächengitters, eine Einheitszelle ist mit den Gitterparametern  $a_1$ ,  $a_2$  markiert.

Das Ausmessen der Überstruktur ergibt eine Periodizität  $P$  von  $P_{1,2} = (1,25 \pm 0,20)$  nm. Die gemessene Korrugation der Überstruktur beträgt 0.04 nm. Zudem sind hier auch Oberflächenatome sichtbar, die die Einheitszellen der  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht zeigen. Die kristallografischen Richtungen der Anordnung der Atome in der Einheitszelle und die der Koinzidenzzellen der Überstruktur verlaufen nahezu parallel. Eine Einheitszelle ist in Abb. 5-5a ebenfalls markiert. Abb. 5-5b zeigt einen Zoom mit atomarer Auflösung der Koinzidenzzelle der Überstruktur nach  $t = 30$  min bei  $E = -0.65$  V. Deutlich zu erkennen ist hier die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome, die die Einheitszellen bilden. Der mittlere Atomabstand beträgt  $a_{1,2} = (0,33 \pm 0,05)$  nm. Die Überstruktur ist in Abb. 5-5b nicht so deutlich aufgelöst, was damit zusammenhängen kann, dass der Scanbereich zu klein gewählt ist, oder die Spitze zu diesem Zeitpunkt Höhenunterschiede schlechter auflöst. Die aus Abb. 5-5b ermittelte Korrugation von 0.04 nm zeigt, dass es sich um Höhendifferenzen handelt, die schon nahe der Nachweisgrenze der Methode liegen. Die in Abb. 5-4 und Abb. 5-5 gezeigten Bilder zeichnen sich alle durch eine Vergrößerung der Strukturabstände entlang der horizontalen und damit schnellen Scanrichtung aus, der eine Verkürzung der Abstände entlang der vertikalen und damit langsamen Scanrichtung gegenübersteht. Trotz der zu beobachtenden Drift werden die Winkel der Strukturen mit  $(60 \pm 15)^\circ$  bzw.  $(120 \pm 15)^\circ$  gemessen, was recht gut mit den zu erwartenden Winkeln für eine hexagonale Kristallstruktur übereinstimmt.

### 5.2.3 weitere in situ RTM Bilder mit atomarer Auflösung im UPR

Die Bildung eines kristallinen  $\text{Co(OH)}_2$  Films auf für 5 min chemisch polierten  $\text{Co(0001)}$  Oberflächen konnte ebenfalls beobachtet werden. Abb. 5-6a zeigt die Oberflächentopographie einer ML  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  bei  $E = -0,65 \text{ V}$  auf einer Oberfläche, die vor der Oxidation aus Inseln bestand (vgl.: Kapitel 3.3.2, Abb. 3-11). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Inseln mit einer kristallinen  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  Schicht bedeckt sind. Die Überstruktur ist hier nicht zu erkennen, was damit zusammenhängen kann, dass sich auf den 2-4 nm kleinen Inseln das Muster mit einer Periodizität von 1,25 nm nicht so deutlich ausprägen kann. Es ist aber auch möglich, dass die geringe Korrugation des Musters auf der relativ rauen Oberfläche von der Spitze nicht detektiert werden kann. Das Inset in Abb. 5-6a zeigt die atomare Auflösung der Hydroxidschicht. Die Oberflächenatome zeigen eine hexagonale Anordnung. Die Parameter der Struktur betragen  $a = (0,31 \pm 0,02) \text{ nm}$ .

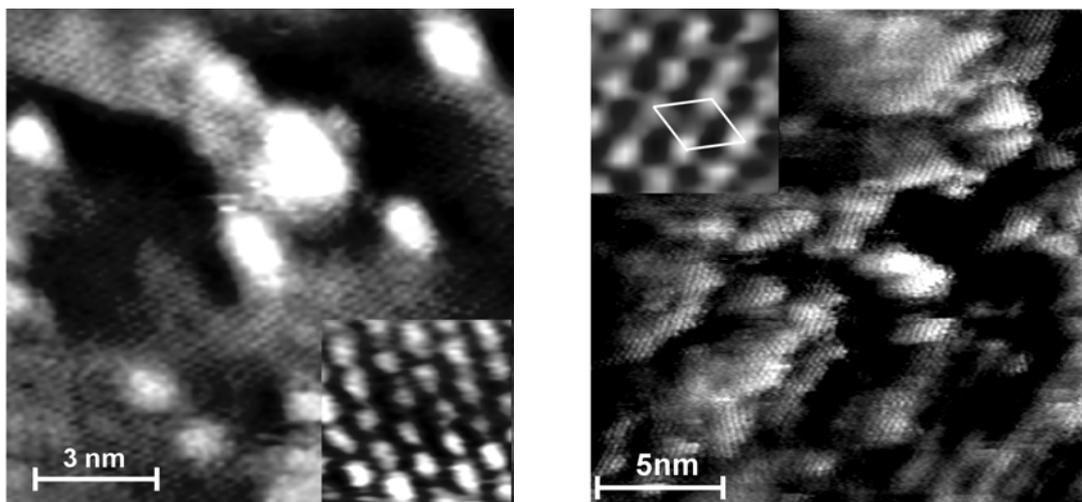


Abb. 5-6: in situ RTM Bilder mit atomarer Auflösung der  $\text{Co(OH)}_2(0001)$ -Deckschicht auf für 5 min chemisch polierten Einkristalloberflächen, z-range: 0,3 nm, a)  $E = -0,65 \text{ V}$ ,  $E_{\text{tip}} = -0,28 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ; b)  $E = -0,62 \text{ V}$ ,  $E_{\text{tip}} = -0,28 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ;

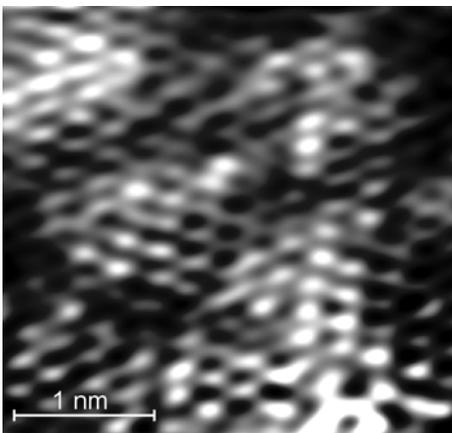
In Abb. 5-6b ist ein weiteres Beispiel der Oberflächenbeschaffenheit einer vor der Oxidation aus Inseln bestehenden Substratoberfläche nach Oxidation im UPR der Hydroxidbildung dargestellt. Hier wurde das Potenzial auf  $E = -0,62 \text{ V}$  erhöht, was nach Tabelle 5-1 2 ML  $\text{Co(OH)}_2$  entspricht. Nach der Oxidation entsteht auch hier eine kristalline Hydroxidschicht die eine hexagonale Anordnung der Oberflächenatome zeigt. Das Inset in Abb. 5-6b zeigt einen Zoom auf die Oberfläche. Der Gitterparameter beträgt  $a = (0,31 \pm 0,02) \text{ nm}$ . Es ist durchaus möglich, dass die dunklen Punkte in dem Inset die untere Schicht Atome darstellen, allerdings sind solche Interpretationen von

---

RTM-Bildern sehr gewagt, da immer auch elektronische Beiträge zu Tunneleffekten berücksichtigt werden müssen.

#### 5.2.4 Biasänderung

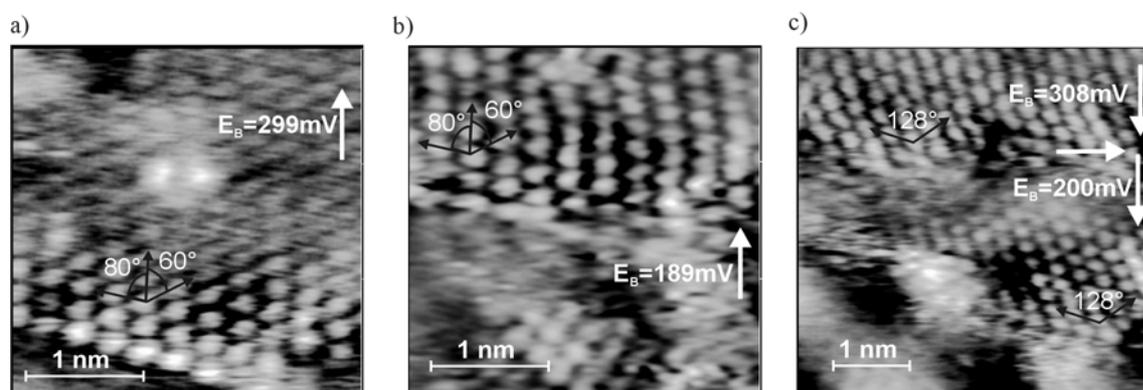
Wie bereits erwähnt, war es nicht möglich die unbedeckte Co(0001) Substratoberfläche vor der Oxidation atomar aufzulösen. Während der in situ RTM Untersuchungen von mit Hydroxid bedeckten Co(0001) Oberflächen bei  $E < -0,60$  V wurden aber unter gewissen Tunnelbedingungen RTM Bilder mit atomarer Auflösung aufgenommen, in denen die atomaren Abstände der hexagonalen Oberflächenstrukturen 0,25 nm betragen. Dieser Wert stimmt mit dem Literatur entnommenen Gitterparameters für die Substratunterfläche überein (vgl.: Kapitel 2.3.1). Ein Beispiel zeigt das in Abb. 5-7 dargestellte RTM Bild. Das Bild wurde bei einem Potenzial von  $E = -0,63$  mV aufgenommen. Somit befindet sich eine  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche. Die Vorspannung beträgt 10 mV und die Korrugation 0,1 nm. Die Oberflächenatome zeigen eine hexagonale Anordnung, der gemessene atomare Abstand beträgt im Unterschied zu den bislang vorgestellten in situ RTM Bildern hier aber  $a = (0,25 \pm 0,04)$  nm.



**Abb. 5-7:** atomare Auflösung der Substratunterfläche einer mit  $\text{Co(OH)}_2$  bedeckten Elektrode.  $E_{\text{tip}} = -0.62$  V,  $I_t = 2,5$  nA, z-range: 0.1 nm.

Da im Vergleich zu den bislang vorgestellten RTM Bildern der einzige Unterschied in der Spitzenspannung und damit der angelegten Vorspannung liegt (niedrigeres Bias) wurde versucht diesen Effekt auszunutzen, um eine mögliche Epitaxie der Deckschicht zum Substrat zu ermitteln. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abb. 5-8 dargestellt. Vorspannung ( $E_{\text{Bias}}$ ) und Scanrichtung sind jeweils markiert. Bei dem in situ RTM-Aufnahmen in Abb. 5-8a beträgt die Vorspannung 0,30 V, das Potenzial der Probe

beträgt  $E = -0,65$  V. Der durchschnittliche Gitterparameter der hexagonalen Oberflächenstruktur wird zu  $a = (0,31 \pm 0,03)$  gemessen. Im nächsten Oberflächenscan wurde die Spitzenspannung erniedrigt, was einer Erniedrigung des Bias auf  $0,19$  V und damit eine Annäherung der Spitze an die Oberfläche bewirkt. Der darauf folgende Oberflächenscan ist in Abb. 5-8b gezeigt. Der durchschnittliche Gitterparameter beträgt  $a = (0,27 \pm 0,03)$  nm, was einer Verkürzung um  $0,04$  nm im Vergleich zu Abb. 5-8a entspricht. Ein Vergleich der kristallografischen Richtungen der Oberflächenatome ergibt, dass die Atome den gleichen Richtungen folgen. Auch die Abweichung um  $20^\circ$  vom für eine hexagonale Struktur erwarteten idealen Winkel von  $60^\circ$  in einer Richtung ist in beiden Bildern - mit gleicher Scanrichtung - nahezu identisch.



**Abb. 5-8:** in situ RTM Bildsequenz mit atomarer Auflösung und Biasänderung während des Scan-Vorgangs; Scanrichtung und Bias sind in den Bildern jeweils markiert;  $E = -0,65$  V;  $I_t = 2,0$  nA; z-range:  $0.1$  nm: a)  $E_{\text{Bias}} = 0,30$  V;  $E_{\text{tip}} = -0,35$  V; b)  $E_{\text{Bias}} = 0,19$  V;  $E_{\text{tip}} = -0,45$  V; c) Die Änderung der Vorspannung (siehe horizontaler Pfeil) bewirkt, dass zwei hexagonal angeordnete Atomsorten unterschiedlicher Größe sichtbar werden, die in parallele Epitaxie zeigen.

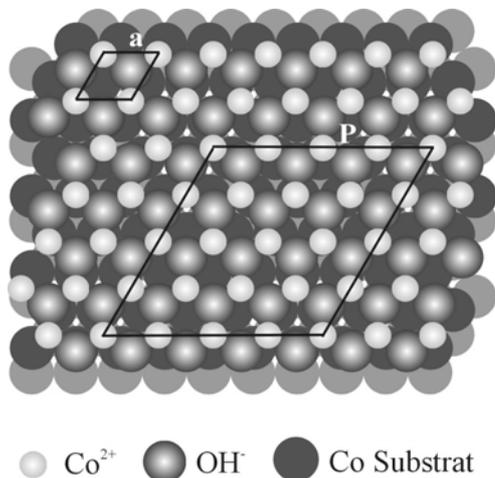
Ein direkter Größen- und Richtungsvergleich kann dem in situ RTM Bild in Abb. 5-8c entnommen werden. Hier ist es gelungen während des Oberflächenscans eine Änderung der Vorspannung von  $E_{\text{Bias}} = 0,30$  V auf  $E_{\text{Bias}} = 0,20$  V vorzunehmen, ohne dass die Spitze das Bild verliert (siehe horizontaler Pfeil in Abb. 5-8c). Ein Vergleich der Größe der im oberen Bildbereich abgebildeten Atome mit jener der im unteren Bildbereich sichtbaren suggeriert bereits einen Größenunterschied. Da die Tunnelbedingungen geändert wurden, kann dies aber auch mit einer anderen Bildgebung der Spitze zusammen hängen. Das Ausmessen der Gitterparameter bestätigt aber, dass zwei verschiedene Strukturen in einem Bild sichtbar gemacht wurden. Der Atomabstand im oberen Bildteil beträgt  $a = (0,32 \pm 0,03)$  nm, während im unteren Bildteil ein Gitterparameter von  $a = (0,27 \pm 0,03)$  nm gemessen wird. Ein Vergleich der kristallografischen Richtungen beider Atomspesies ergibt, dass sie in paralleler bzw.

---

antiparalleler Epitaxie zueinander stehen. Damit ist die Epitaxie der  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht zum  $\text{Co(0001)}$  Substrat mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt.

### 5.2.5 Diskussion der Oxidation im UPR Bereich

Auf der Grundlage der in Kapitel 5.2.1 vorgestellten PES Untersuchungen in Kombination mit den elektrochemischen Untersuchungen (Kapitel 5.1) werden die im UPR Bereich der Hydroxidschichtbildung aufgenommenen kristallinen Oberflächenstrukturen als 1 bis 2 ML  $\text{Co(OH)}_2$  auf  $\text{Co(0001)}$  interpretiert. Die vorgestellten RTM Bilder mit atomarer Auflösung der Oberflächenstrukturen zeigen alle eine hexagonale Anordnung der Atome im Oberflächengitter (vgl.: Abb. 5-5b; Abb. 5-6a, b; Abb. 5-8). Der aus diesen RTM Messungen ermittelte Gitterparameter einer Einheitszelle beträgt 0,31 nm bis 0,33 nm. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem aus Literaturangaben entnommenen Wert von  $a = 0.317$  nm für die stabile  $\beta$ -Modifikation des  $\text{Co(OH)}_2$  überein. Da im XPS kein  $\text{O}^{2-}$  gefunden wurde, ist die Bildung von  $\text{CoO(111)}$ , welches einen dem  $\text{Co(0001)}$  ähnlichen Gitterparameter von  $a = 0,301$  nm zeigen würde, ausgeschlossen. Somit handelt es sich bei den im UPR aufgenommenen Oberflächenstrukturen um 1 bis 2 ML  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  auf  $\text{Co(0001)}$ . Abb. 5-9 zeigt ein Modellbild einer  $\text{Co(0001)}$  Substratoberfläche, die mit einer Monolage  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  in paralleler Epitaxie bedeckt ist.



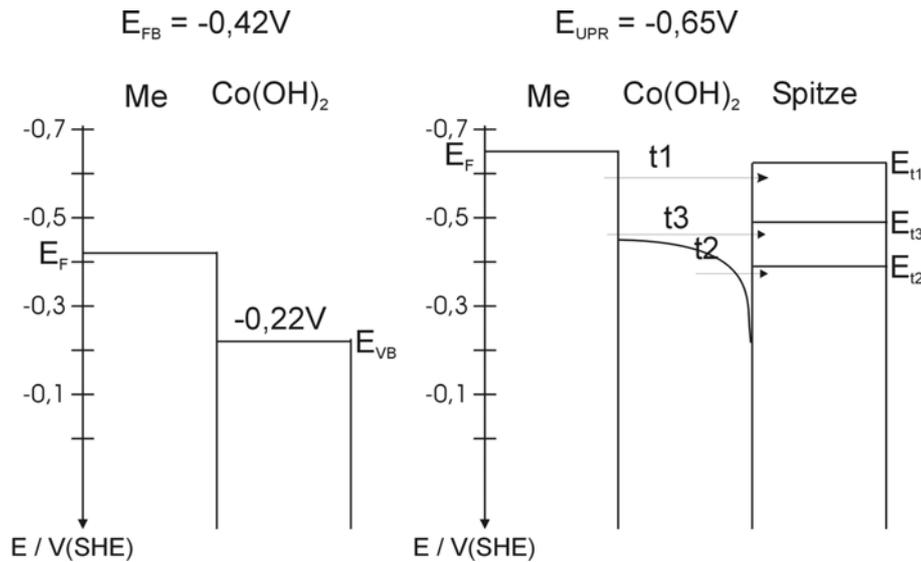
**Abb. 5-9:** Model von einer ML  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  in paralleler Epitaxie auf dem  $\text{Co(0001)}$  Substrat. Eine Einheitszelle des  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  mit dem Gitterparameter  $a$  und eine Koinzidenzzelle der Überstruktur mit der Periodizität  $P$  sind markiert.

Diesem Modellbild wurden die der Literatur entnommenen atomaren Abstände und die Atomradien der einzelnen Atomsorten zugrunde gelegt. Von der Metallunterfläche sind drei übereinander liegende Flächen abgebildet. Auf der obersten (dunkel graue Kreise) befindet sich eine Schicht  $\text{OH}^-$  Ionen (dunkel graue Kugeln), der sich eine Schicht  $\text{Co}^{2+}$

---

Ionen (hellgraue Kugeln) nach oben anschließt. Der Übersichtlichkeit halber, ist die sich versetzt zur untersten Anionenschicht anschließende OH-Schicht hier nicht dargestellt. Die Einheitszelle des  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Oberflächengitters und die Koinzidenzzelle der Überstruktur sind in dem Modellbild ebenfalls markiert. Die beobachtete Überstruktur (vgl.: Abb. 5-4c,d; Abb. 5-5a) zeigt eine durchschnittliche Periodizität von 1.25 nm, welche offensichtlich auf die Gitterfehlpassung von Substrat und Deckschicht zurückzuführen ist. Die Gitterfehlpassung zwischen dem  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Gitter ( $a = 0.317$  nm) und dem  $\text{Co}(0001)$  Gitter ( $a = 0.25$  nm) beträgt 20%. Damit ergibt sich für die Koinzidenzzelle der Überstruktur eine Periodizität von 1.27 nm, was gut mit der gemessenen übereinstimmt. Wie in Abb. 5-9 gezeigt, besteht die Koinzidenzzelle damit aus 16 Einheitszellen  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  und bildet eine  $5 \times 5$  Überstruktur in Bezug zum darunter liegenden  $\text{Co}(0001)$  Substrat. Die vorgestellten in situ RTM Untersuchungen, in denen die Vorspannung variiert wurde (Kapitel 5.2.4) unterstützen dabei die Vermutung, dass die Hydroxidschicht in paralleler bzw. antiparalleler Epitaxie zur Substratunterfläche aufwächst. Hier wurden unterschiedliche Atomabstände in Abhängigkeit von der Vorspannung gemessen. Während die bei  $E_{\text{Bias}} = 0,30$  V gemessenen Atomabstände 0,32 nm betragen und somit mit denen des  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  korrelieren, entsprechen die bei  $E_{\text{Bias}} = 0,20$  V gemessenen atomaren Abstände mit 0,27 nm eher der Gitterkonstante des Substrates. Die kristallografischen Richtungen beider Strukturen verlaufen dabei parallel (vgl.: Abb. 5-8). Zur Erklärung und Veranschaulichung der bei diesen RTM Abbildungen herrschenden Tunnelbedingungen wird im folgenden ein Energiediagramm entwickelt, welches die in Kapitel 5.2.1 vorgestellte UPS-Untersuchung, die photoelektrochemischen Messungen von Di Quarto [66] und die Tunnelparameter der in Abb. 5-8 vorgestellten RTM Untersuchungen kombiniert. Abb. 5-10 zeigt das so entwickelte Energiediagramm, welches den Tunnelprozess im UPR der Hydroxidschichtbildung beschreiben soll. Im linken Diagramm sind die Flachbandbedingungen und im rechten Diagramm die bei Polarisierung bei  $E = -0,65$  V herrschenden Bedingungen in der Bandstruktur abgebildet. Die Energieskala ist auf SHE bezogen. Nach [66] liegt das Flachbandpotenzial einer mit  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bedeckten Kobaltelektrode bei  $E = -0,42$  V/SHE. Das UPS Spektrum in Abb. 5-3a zeigt, dass bei einer dünnen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Schicht elektronische Zustände in Nähe des Fermi-niveaus des Metalls liegen. In dem hier vorgestellten Modell wird angenommen, dass die Valenzbandkante des p-Halbleiters 0,2 eV unterhalb des Fermi-niveaus bei  $E = -0,22$  V lokalisiert ist. Dieser Wert ist anhand des UP-Spektrums nicht ganz genau

zu ermitteln, sollte aber in dieser Größenordnung liegen. Wird das Elektrodenpotenzial nun auf  $E = -0,65 \text{ V}$  erniedrigt, verschiebt sich das Fermi-niveau des Metalles auf diesen Wert. Das Valenzband des p-Halbleiters verbiegt sich entsprechend, so dass in diesem Modell die höchstbesetzten Zustände im  $\text{Co(OH)}_2$  bei  $E = -0,45 \text{ V}$  liegen. Je nach angelegter Spitzenspannung können nun Elektronen aus dem  $\text{Co(0001)}$  Substrat oder aus dem  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  in unbesetzte Zustände der Spitze nahe des Fermi-niveaus tunneln.



**Abb. 5-10:** Bandstruktur von  $\text{Co/Co(OH)}_2$  beim Tunnelprozess im UPR; links: Flachbandbedingungen nach [66]; rechts Bandverbiegung und mögliche Tunnelprozesse bei  $E = -0,65 \text{ V}$ ;  $E_{t1} = -0,64 \text{ V}$ ;  $E_{t2} = -0,35 \text{ V}$ ;  $E_{t3} = -0,45 \text{ V}$

Liegt an der Spitze, so wie in dem in Abb. 5-7 gezeigten RTM Bild, eine sehr negative Spannung an ( $E_{t1} = -0,62 \text{ V}$ ), ist zu erwarten, dass ausschließlich Metall detektiert wird, da das Hydroxid hier aufgrund der Bandlücke von  $1,8 \text{ eV}$  keine besetzten Zustände hat. Das RTM Bild in Abb. 5-7 ist zudem sehr kontrastarm, was auf die geringe Tunnelwahrscheinlichkeit, verursacht durch die niedrige Vorspannung ( $E_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ ), zurück geführt werden kann. Die Tunnelvorgänge des in Abb. 5-8 gezeigten Versuches sind in Abb. 5-10 mit  $t_2$  und  $t_3$  markiert. Bei  $E_{t2} = -0,35 \text{ V}$  können aufgrund der Bandverbiegung zu negativeren Elektronenpotenzialen Elektronen von besetzten Zuständen des Valenzbandes der  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschicht in unbesetzte Zustände der Spitze nahe des Fermi-niveaus tunneln ( $t_2$ ). Ab einem Spitzenpotenzial von  $E_{\text{tip}} = 0,45 \text{ V}$  wird erneut die Bandlücke erreicht und der Tunnelprozess ist nur noch aus dem  $\text{Co(0001)}$  Substrat möglich ( $t_3$ ). Zudem bewirkt die Potenzialerhöhung auch eine Annäherung der Spitze an die Oberfläche, was zusätzlich den Tunnelprozess aus der tiefer liegenden Substratschicht begünstigt. Es soll an dieser Stelle auch erwähnt

---

werden, dass bei einem Spitzenpotenzial von  $E = -0,45 \text{ V}$  oftmals noch die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome des  $\text{Co(OH)}_2$  beobachtet wurde (vgl.: Abb. 5-5). Offenbar bildet dieses Potenzial einen energetischen Grenzbereich in der Besetzung des Valenzbandes, welcher je nach Spitze, Tunnelbedingungen und Probenpotenzial zur Auflösung der Deckschicht führt oder dieselbige unterbindet. Das Ergebnis aus diesen Untersuchungen ist die parallele bzw. antiparallele Epitaxie, die das  $\text{Co(OH)}_2$  in bezug zum  $\text{Co(0001)}$  Substrat hat. Dieses Ergebnis wird durch die folgenden Gründe weiter unterstützt.

Zum einen spricht dafür, dass die gemessene Periodizität der Überstruktur gut mit der sich aus dem Modell ergebenden übereinstimmt. Des weiteren wurde eine ähnliche Struktur im Unterpotenzialbereich der aktiven Auflösung bereits bei  $\text{pH } 3$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Lösung aufgenommen [42]. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass  $\text{CoO(111)}$  in paralleler Epitaxie zum Substrat ebenfalls eine Überstruktur mit einer Periodizität von  $1,2 \text{ nm}$  zeigt. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben hat  $\text{CoO(111)}$  mit  $a = 0,302$  einen mit RTM von  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  kaum zu unterscheidenden Gitterparameter, deswegen war bei den in [42] veröffentlichten Untersuchungen nicht eindeutig festzustellen, ob es sich tatsächlich um  $\text{CoO(111)}$  oder  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  handelt. Die hier dargestellten XPS Ergebnisse (vgl.: Abb. 5-2) zeigen aber deutlich, dass im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  mit RTM gemessen wurde. Dennoch ist es möglich, dass beide Strukturen eine ähnliche Überstruktur auf der  $\text{Co(0001)}$  Substratoberfläche bilden. Zudem gibt es eine im UHV durchgeführte LEED Untersuchung zur  $\text{CoO(111)}$  Schichtbildung auf  $\text{Co(0001)}$  [43]. Bei dieser Untersuchung wurde ebenfalls die bereits beschriebene  $5 \times 5$  Überstruktur von  $\text{CoO(111)}$  in paralleler Epitaxie zum Substrat beobachtet. Für den Oxidationsmechanismus im UHV wurde folgendes postuliert: Die Oxidation beginnt an den Stufenkanten und weitet sich anschließend zu den Zentren der Terrassen aus, bis alle Metallatome der obersten Schicht oxidiert sind und eine geschlossene  $\text{CoO}$  Deckschicht entsteht [43]. Dieser Mechanismus kann möglicherweise mit dem in Abb. 5-4b gezeigten Potenzialsprung bestätigt werden. Die Stufenkanten erscheinen direkt nach dem Sprung auf  $E = -0,65 \text{ V}$  heller und ausgefranst, was indiziert, dass die Oxidation an den Kanten beginnt. Die oben liegenden  $\text{Co}$  Atome werden oxidiert, gleichzeitig nach oben gezogen, so dass sich  $\text{OH}^-$  Ionen zwischen das Substrat und die Kationen schieben können. Die Höhenmessungen der Stufenkanten ergeben, dass diese

---

Reaktion zu einer Expansion der halben Gitterkonstanten  $c$  von 0,20 nm auf 0,28 nm verursacht.

### 5.3 Untersuchungen zur Reduktion des im UPR gebildeten Hydroxids.

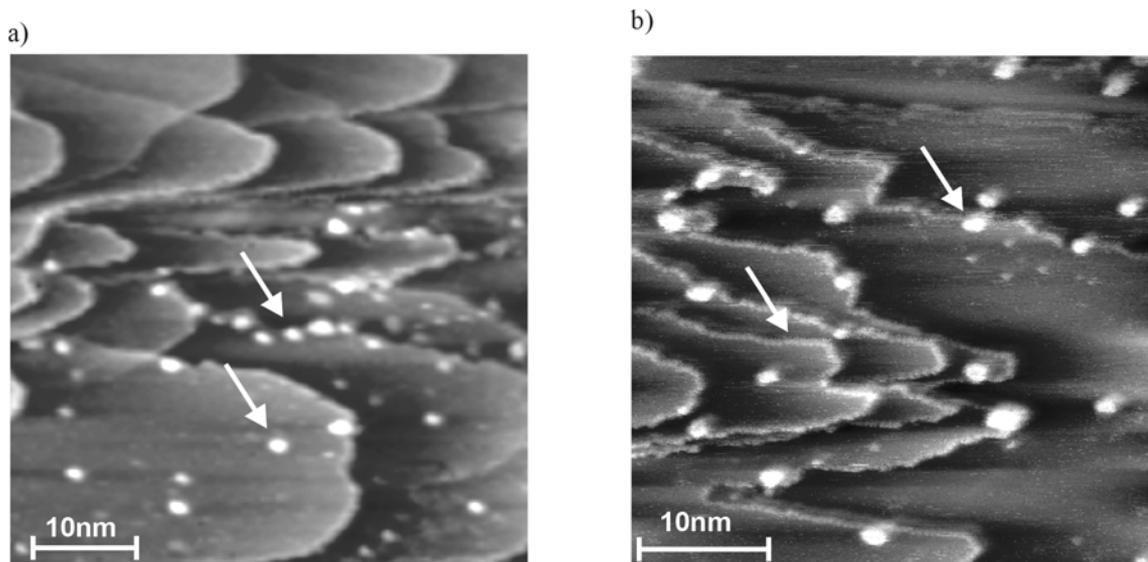
In diesem Kapitel wird die Änderung der Substratoberflächenbeschaffenheit nach Reduktion der im UPR gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Schicht beschrieben. Dabei werden zunächst Beispiele für die generell zu beobachtenden Änderungen nach Reduktion erläutert. Im Anschluss wird eine Bildsequenz vorgestellt, bei der es möglich war die während der Reduktion ablaufenden Oberflächenprozesse im Detail über einen Zeitraum von 12 Minuten zu verfolgen. Zusätzliche Informationen zur chemischen Zusammensetzung der dabei beobachteten Strukturen liefert eine XPS-Untersuchung, bei der die RTM Bedingungen der Reduktion nachgestellt wurden.

#### 5.3.1 Oberflächenmorphologie nach Reduktion des $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$

Generell wurden nach der Reduktion des im UPR gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  folgende Veränderungen der Substratoberfläche beobachtet:

- i) die Terrassen sind merklich vergrößert
- ii) Cluster bleiben auf den Terrassen zurück
- iii) die Stufenkanten sind dekoriert

Abb. 5-11 zeigt exemplarisch zwei in situ RTM Bilder der  $\text{Co}(0001)$  Oberfläche nach Reduktion des Hydroxides.



**Abb. 5-11:**  $\text{Co}(0001)$  Substratoberfläche nach Reduktion des im UPR gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$ , welches zuvor bei  $E = -0.63 \text{ V}$  (a) bzw.  $E = -0.65 \text{ V}$  (b) gebildet wurde; Cluster and Dekoration sind jeweils mit einem Pfeil markiert;  $E = -1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ,  $E_{\text{tip}} = -0.50 \text{ V}$ , z-range: 1.5 nm

---

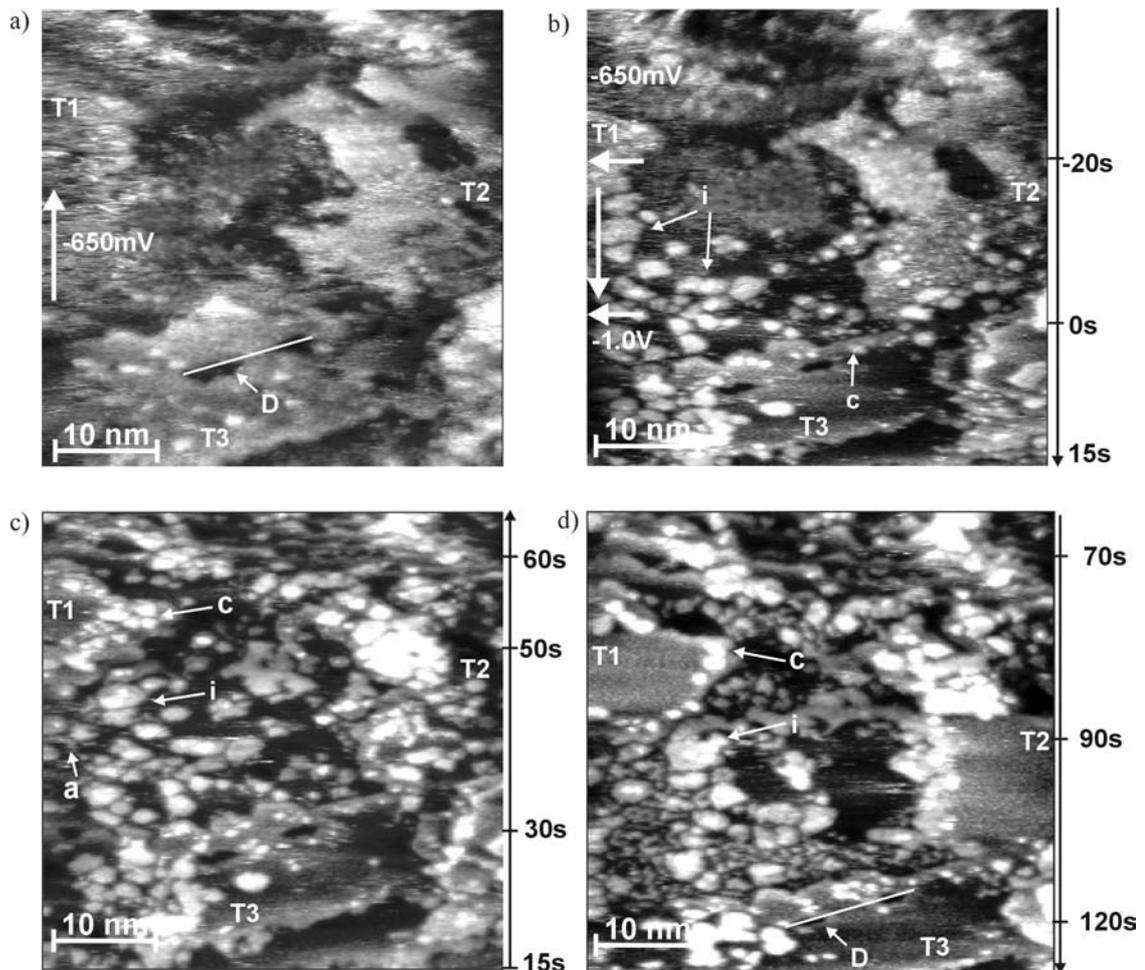
Deutlich zu erkennen sind die auf der Oberfläche verteilten Cluster, die einen Durchmesser von  $d < 2$  nm haben und die Dekoration an den Stufenkanten (siehe Pfeile in Abb. 5-11).

### 5.3.2 in situ RTM Untersuchung während des Reduktionsprozesses

Das RTM Bild in Abb. 5-12a zeigt die Oberflächentopographie der Co(0001) Elektrode 100 min nach dem in Abb. 5-4b gezeigten Potentialsprung auf  $E = -0,65$  V. Die Auflösung der hexagonalen Überstruktur ist hier schlechter zu erkennen, als in Abb. 5-4c, d und Abb. 5-5a. Diese Beobachtung kann die verschiedensten Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass die Hydroxidschicht mit der Zeit altert und zusätzliches OH zur Stabilisierung dieser dünnen Schicht adsorbiert ist. Es ist aber auch möglich, dass es sich um ein messtechnisches Problem handelt, da sich Spitzeneigenschaften und Tunnelparameter geändert haben. Da die sich anschließenden Bilder aber recht scharf sind und atomare Strukturen hervorragend aufgelöst werden, ist ersteres wahrscheinlicher. Trotz der etwas unscharfen Bildgebung sind Überstruktur, Terrassen und Defekte in Abb. 5-12a zu erkennen. Drei Terrassen sind in diesem Oberflächenausschnitt zu sehen, die - wie im Bild markiert - im folgenden mit T1, T2 und T3 bezeichnet werden.

Während des Oberflächenscans in Abb. 5-12b wird das Potenzial potenziodynamisch mit einer Geschwindigkeit von  $dE/dt = 20$  mV/s von  $E = -0,65$  V auf das Reduktionspotential von  $E = -1,0$  V verringert (siehe horizontaler Pfeil bei  $t = -20$ s; Abb. 5-12b), und für die folgende Bildsequenz konstant gehalten (siehe horizontaler Pfeil bei  $t = 0$  s; Abb. 5-12b). Zum bessern Verständnis der Bildbeschreibung von Abb. 5-12 werden zunächst folgende Strukturen definiert:

- 1) Inseln (i): Strukturen, die sich durch Oberflächenbeweglichkeit auszeichnen, eine Mindestgröße von  $2 \times 2$  nm haben und vorwiegend zwischen den Terrassen lokalisiert sind.
- 2) Cluster (c): Strukturen, die sich durch Oberflächenbeweglichkeit auszeichnen, als helle Punkte mit einem Durchmesser von  $d < 2$  nm erscheinen und vorwiegend auf den Terrassen lokalisiert sind.
- 3) Ad-Einheiten (a): Strukturen, die ab einer Reduktionszeit von  $t_{\text{red}} > 40$  s auftreten, sich durch Oberflächenbeweglichkeit auszeichnen, einen Durchmesser von  $0,4$  nm haben, den kristallografischen Richtungen des Substrates folgen und zwischen den Terrassen lokalisiert sind.



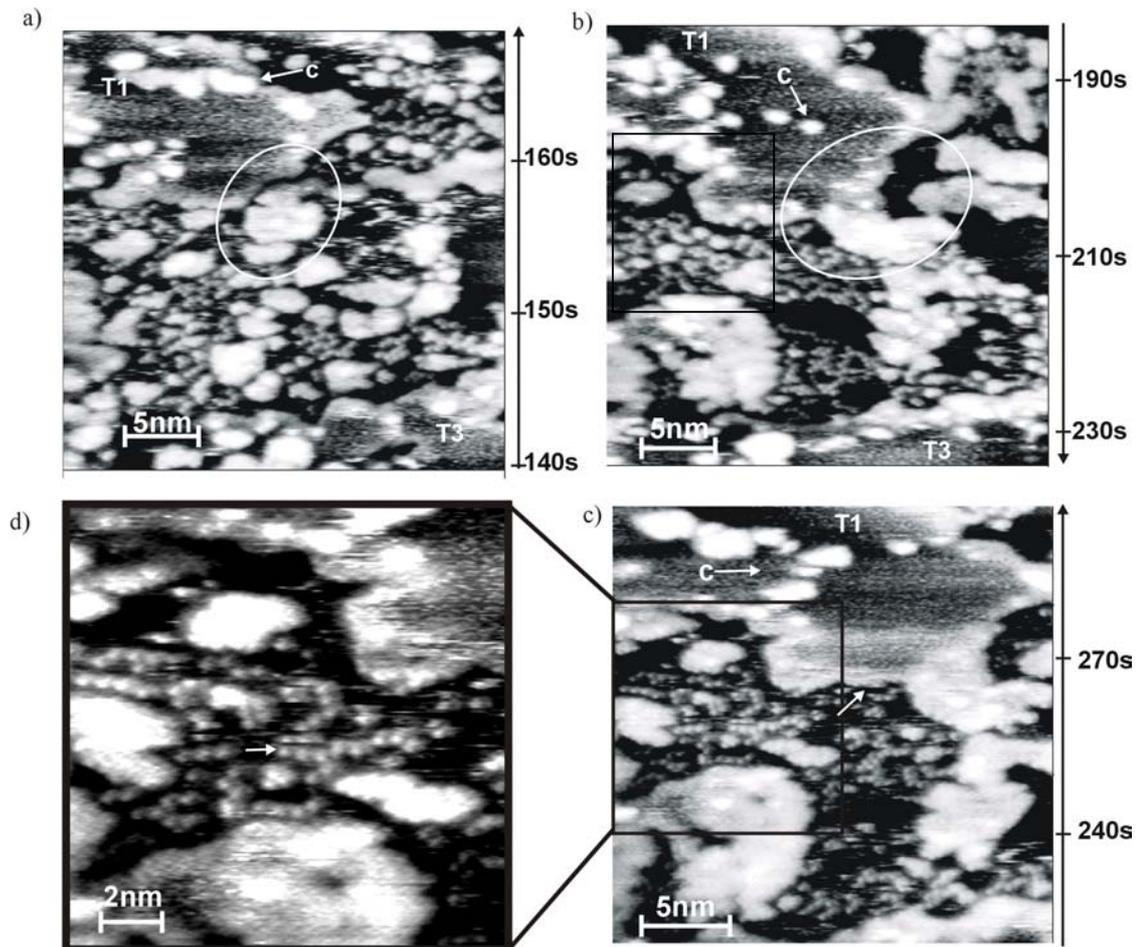
**Abb. 5-12:** in situ RTM Bildsequenz von Co(0001) in 0,1 M NaOH, die die während der potenziodynamischen Reduktion einer ML  $\text{Co(OH)}_2$  bei  $E = -1.0$  V ablaufenden Oberflächenvorgänge in dem Zeitintervall von 0 bis 120 s zeigt;  $E_{\text{tip}} = -0.49$  V, z-range: 1 nm,  $I_t = 3.0$  nA. Die Scanrichtungen sind jeweils markiert. a)  $\text{Co(OH)}_2$  bedeckte Oberfläche bei  $E = -0.65$  V mit 3 Terrassen: T1, T2 and T3 und 2 Defekten: D; b) dynamische Potenzialerniedrigung auf  $E = -1.0$  V während des Scanvorganges statend bei  $t = -20$  s und endend bei  $t = 0$  s ( $dE/dt = 20$  mV/s), der  $\text{Co(OH)}_2$  Film verschwindet, Inseln (markiert mit i) und Cluster (markiert mit c) erscheinen; c)  $E = -1.0$  V von  $t = 15$  s bis 65 s; Anzahl an Inseln ist erhöht, ad-Einheiten (markiert mit a) erscheinen; d)  $E = -1.0$  V von  $t = 65$  s bis  $t = 125$  s, Terrassen und Inseln sind vergrößert, die Anzahl der ad-Einheiten nimmt zu, die Cluster befinden sich bevorzugt in Nähe der Stufenkanten von T1, T2 und T3, die Defekte sind verkleinert.

Schon während des potenziodynamischen Reduktionsprozesses ( $-20 \text{ s} < t < 0 \text{ s}$ ) sind deutliche Änderungen in der Oberflächenmorphologie zu beobachten. Der Hydroxidfilm verschwindet und zwischen den Terrassen entstehen 2 - 4 nm kleine Inseln (Markierung i; Abb. 5-12b). Die Inseln zeigen geradlinige Stufenkanten und haben teilweise hexagonale Form. Die gemessene Höhe dieser Inseln beträgt  $0.20 \pm 0.03$  nm. Nach einer Reduktionszeit von  $0 \text{ s} < t_{\text{red}} < 20 \text{ s}$  sind Cluster - in Abb. 5-12b mit c markiert - auf T3 verteilt zu beobachten. Zudem zeigt Terrasse T3 nicht mehr die hexagonale Überstruktur des  $\text{Co(OH)}_2$  Films, sondern erscheint bereits nach  $t_{\text{red}} = 5$  s bei  $E = -1,0$  V vollkommen geglättet. Abb. 5-12c zeigt die Änderungen der

---

Oberflächenmorphologie nach einer Reduktionszeit von  $15 \text{ s} < t < 65 \text{ s}$ . Die Anzahl der zwischen den Terrassen lokalisierten Inseln hat im Vergleich zu Abb. 5-12b zugenommen und erreicht zu diesem Zeitpunkt ihr Maximum. In dem Reduktionsbereich von 50 bis 60 s ist in der Nähe der Stufenkanten von T1 eine Akkumulation von Clustern zu erkennen. Nach 70 bis 120 s ist die Anzahl von Inseln gesunken, dafür haben einige an Größe zugenommen (Marker i, Abb. 5-12d), was augenscheinlich auf ein Zusammenwachsen mehrerer kleiner Inseln zu einer größeren zurückzuführen ist. Der Vergleich von T1 in Abb. 5-12c mit Abb. 5-12d zeigt eine deutliche Terrassenvergrößerung durch den Reduktionsprozess. Zudem scheint die Anzahl der an den Stufenkanten lokalisierten Clustern abgenommen zu haben. Das Zentrum von T1 ist geglättet, dennoch befinden sich weiterhin Cluster in der Nähe ihrer Stufenkante. Ähnliches wird auf Terrasse T2 beobachtet. Ein Vergleich der Größe, der sich auf T3 befindlichen eine Atomlage tiefen Löcher (Abb. 5-12a, Marker D) vor und nach der Reduktion, ergibt, dass sie kontinuierlich mit der Zeit kleiner werden. Die Länge dieser Löcher, gemessen entlang der eingezeichneten Linien in den RTM Bildern Abb. 5-12a und Abb. 5-12d, nimmt von ca. 6 nm auf 4 nm (linkes Loch) bzw. von 3 nm auf 2,5 nm (rechtes Loch) ab. Auffällig an Abb. 5-12d ist, dass bei einer Reduktionszeit von 90 bis 120 s zwischen den Terrassen eine zusätzliche Struktur entsteht. Hierbei handelt es sich um zweidimensionale (2D) Ad-Einheiten, die kettenartige Strukturen bilden, welche den kristallografischen Richtungen der Co(0001) Substratunterfläche folgen. Diese Ad-Einheiten können bereits vereinzelt nach 45 s (Abb. 5-12b, Marker a) beobachtet werden, sind aber erst nach  $t_{\text{red}} > 90 \text{ s}$  deutlich als solche zu erkennen.

Abb. 5-13 zeigt einen 30 nm x 30 nm Zoom auf T1 und ihre nähere Umgebung in einem Reduktionszeitraum von 140 bis 300 s. In dem Oberflächenscan von  $140 \text{ s} < t_{\text{red}} < 170 \text{ s}$  ist zu beobachten, dass sich einige Inseln in direkter Nachbarschaft zu T1 befinden, zudem sind weiterhin Cluster an den Stufenkanten von T1 lokalisiert. Die Ketten aus Ad-Einheiten folgen den Richtungen der Co(0001) Substratoberfläche (Abb. 5-13a). Ein Vergleich mit Abb. 5-13b zeigt, dass T1 mit einer der Nachbarinseln zusammengewachsen ist (Kreis; Abb. 5-13a, b). Zudem zeigen die Cluster nun nicht mehr die bevorzugte Lokalisierung in Nähe der Stufenkanten von T1, sondern sind - eher zufällig - auch in ihrer Mitte zu beobachten (siehe Marker c in Abb. 5-13b). Die Cluster haben eine Größe von 1-2 nm und zeigen eine Höhe von  $(0.21 \pm 0.02) \text{ nm}$ .



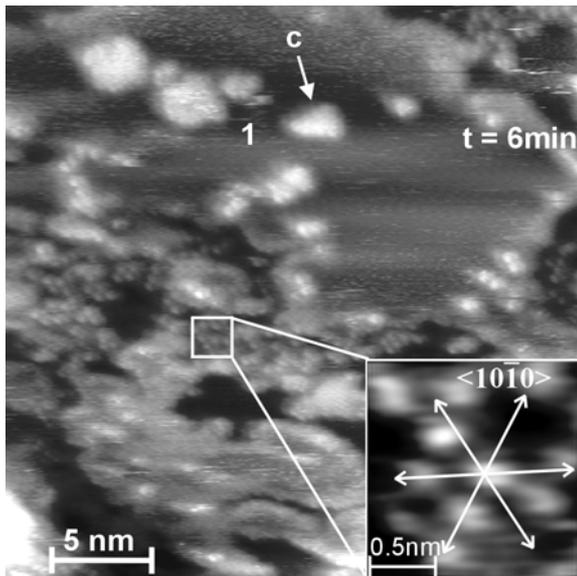
**Abb. 5-13:** in situ RTM Bildsequenz, die die während der Reduktion einer ML  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bei  $E = -1.0 \text{ V}$  ablaufenden Oberflächenvorgänge in dem Zeitintervall von 2 bis 4 min zeigt;  $E_{\text{tip}} = -0.49 \text{ V}$ ,  $z \text{ range: } 1 \text{ nm}$ ,  $I_t = 3.0 \text{ nA}$ . Scanrichtung und Reduktionszeit sind markiert. a) Vergrößerung von T1, bei  $E = -1.0 \text{ V}$  nach 140 s bis 170 s, die Anzahl der Inseln hat abgenommen, eine Insel befindet sich in direkter Nachbarschaft zu T1, die Cluster befinden sich weiterhin bevorzugt an den Stufenkanten; die ad-Einheiten sind weiterhin zwischen den Terrassen verteilt, b) T1 bei  $E = -1.0 \text{ V}$  nach 185 s bis 230 s, die Ad-Einheiten bilden unvollständige Hexagons, Dreiecke und Rhomben. T1 ist mit einer Insel zusammengewachsen (weißer Kreis), die Cluster sind nun auch im Zentrum von T1 zu beobachten; c) bei  $E = -1.0 \text{ V}$  nach 235 s bis 280 s, die Cluster sind auf T1 verteilt, Dekoration der Stufenkanten (siehe Pfeil); d) Vergrößerung der Ad-Einheiten, der Pfeil markiert eine Stelle, an der die Diffusion dreier Einheiten in einer Reihe beobachtet wird.

Die Anzahl der Ad-Einheiten scheint mit abnehmender Anzahl an Inseln zuzunehmen und hat in einem Reduktionszeitraum von 100 bis 200 s ihren Maximalwert erreicht. Offensichtlich zeigen die Ad-Einheiten Oberflächendiffusion. Der Diffusionsprozess kann mit RTM nicht im einzelnen aufgelöst werden, jedoch macht ein Vergleich der Bilder untereinander deutlich, dass diese Einheiten über die Oberfläche diffundieren. Die Diffusion der Ad-Einheiten ist insbesondere in den mit dem Quadrat markierten Ausschnitten der Oberfläche zu erkennen (Abb. 5-13b, c). Hier sind die Stufenkanten von T1, sowie die Form und die Orte der aufgenommen Inseln in beiden Scanrichtungen nahezu konstant. Somit kann ausgeschlossen werden, dass kleinste

---

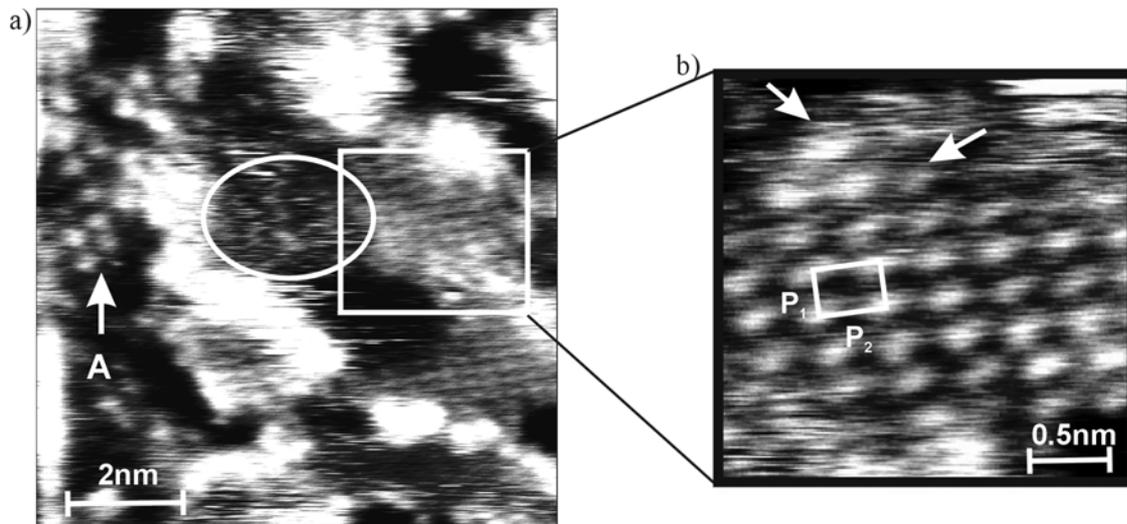
Veränderungen in der Bildgebung durch Drift oder Spitzeneffekte verursacht wurden. Die Verteilung und Anordnung der Ad-Einheiten in diesem Bereich unterscheidet sich dagegen in den RTM Bildern erheblich. Einen weiteren Hinweis auf Oberflächendiffusion gibt das RTM Bild von Abb. 5-13d. Hier ist der zuvor diskutierte Bereich vergrößert dargestellt. Es ist durchaus möglich, dass an der mit dem Pfeil markierten Stelle drei Ad-Einheiten während des Diffusionsprozesses aufgenommen wurden. Die in Scanrichtung untere Atomkette an dieser Stelle zeigt drei vollständige Ad-Einheiten, welche weiter oben erneut erscheinen, allerdings ist der untere Teil dieser Einheiten nicht von der Spitze aufgenommen wurden, sie erscheinen vielmehr abgeschnitten. Diese Beobachtung kann damit zusammenhängen, dass sich diese Atome während des Scanvorganges von unten nach oben bewegt und damit die Spitze "überholt" haben. Das in Abb. 5-13d gezeigte RTM Bild macht erneut deutlich, dass die Ad-Einheiten den kristallografischen Richtungen des Co(0001) Substrates folgen. Deutlich zu erkennen sind unvollständige Sechsecke, Dreiecke und Rhomben mit  $60^\circ$  und  $120^\circ$  Winkeln. Der Abstand zwischen zweien dieser Ad-Einheiten beträgt mindestens zwei atomare Abstände der Substratunterfläche, d.h. Abstände von mindestens  $(0,50 \pm 0,02)$  nm entlang der Hauptachsen  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  und  $(0,43 \pm 0,02)$  nm entlang der  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Richtungen, die sich senkrecht zu den Hauptachsen befinden. Die Höhe dieser Einheiten wird zu  $(0,18 \pm 0,02)$  nm bestimmt und ihr Durchmesser beträgt  $(0,40 \pm 0,02)$  nm.

Abb. 5-14 zeigt Terasse T1 nach 6 min Reduktion bei  $E = -1.0$  V. Die Ad-Einheiten sind in der Nähe der Stufenkanten von T1 akkumuliert. Diese Beobachtung unterstützt erneut die Annahme ihrer Oberflächendiffusion. Der kleine Bildausschnitt in Abb. 5-14 zeigt eine Vergrößerung dieser akkumulierten Ad-Einheiten. Deutlich zu erkennen ist auch hier wieder die der Substratrichtungen folgende Anordnung.



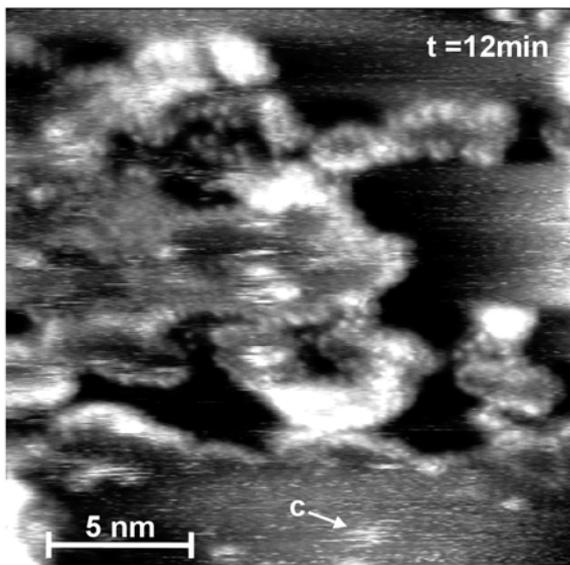
**Abb. 5-14:** in situ RTM Bild von Terrasse T1 nach  $t = 6$  min bei  $E = -1.0$  V;  $E_{\text{tip}} = -0.49$  V,  $I_t = 3.0$  nA, z-range: 1 nm; die Ad-Einheiten akkumulieren an den Stufenkanten von T1, Cluster (c) bleiben auf T1 zurück, das Inset zeigt einen Zoom auf die Ad-Einheiten, der ihre hexagonale Orientierung und Größenskala zeigt.

In einem Reduktionszeitraum von 9 bis 11 Minuten wurde eine weitere Struktur auf der Oberfläche gefunden. Es handelt sich dabei um eine atomar aufgelöste Rechteckstruktur, die in den in situ RTM Bildern von Abb. 5-15 dargestellt ist. Abb. 5-15a zeigt dabei einen  $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$  großen Ausschnitt der Oberfläche. Insgesamt erscheint die Oberfläche im RTM Bild hier sehr streifig, was erneut ein Indiz für die hohe Oberflächenmobilität aller beobachteten Strukturen ist. An dem linken Bildrand ist die hexagonale Anordnung einiger Ad-Einheiten zu sehen (siehe Pfeil A). Am rechten Bildrand sind zwei 2 bis 3 nm große Domänen zu erkennen, deren atomare Anordnung rechteckig verläuft. Die Tatsache, dass links hexagonale und rechts rechteckige Strukturen sichtbar sind und dass diese Struktur über einen Zeitraum von drei Minuten atomar aufgelöst werden konnte, schließt dabei eine Fehlmessung der Rechteckstruktur aus. Eine Vergrößerung dieser Struktur ist in Abb. 5-15b dargestellt. Hier erscheinen insbesondere die Ränder der Domäne streifig, was auf einen am Rand stattfindenden Diffusionsprozess zurückzuführen sein kann. Die atomaren Abstände in der Struktur betragen  $P_1 = (0.26 \pm 0.04) \text{ nm}$  und  $P_2 = (0.39 \pm 0.04) \text{ nm}$ .



**Abb. 5-15:** in situ RTM Bilder einer Rechteckstruktur, die in einem Zeitraum von 9 bis 11 min nach Reduktion bei  $E = -1.0$  V aufgenommen wurden,  $E_{\text{tip}} = -0.49$  V,  $I_t = 5$  nA, a) am linken Bildrand ist die hexagonale Anordnung der Ad-Einheiten zu sehen (A), während im rechten Bildrand Domänen mit rechteckiger Oberflächenstruktur erkennbar sind, z-range = 0.5 nm; b) Vergrößerung der Rechteckstruktur, z-range = 0.05 nm.

Abb. 5-16a zeigt einen Zoom nach 12 min Reduktion auf Bereiche von Stufenkanten von Terrassen. Die Ad-Einheiten haben nun entlang dieser Kanten eine dekorierende Struktur gebildet, während die benachbarten Bereiche um diese Kanten herum glatt erscheinen. Zudem sind Cluster auf den Terrassen zurück geblieben.

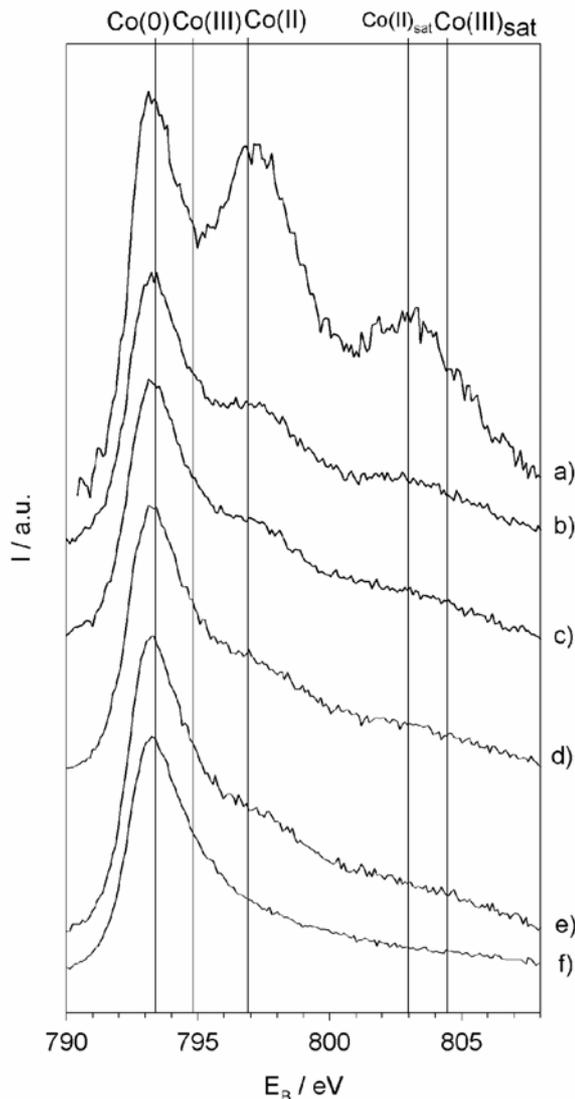


**Abb. 5-16:** in situ RTM Bild nach 12 min Reduktion bei  $E = -1.0$  V, die Ad-Einheiten dekorieren die Stufenkanten, Cluster befinden sich auf den Terrassen  $E_{\text{tip}} = -0.49$  V,  $I_t = 5$  nA.

### 5.3.3 XPS Untersuchungen

Um chemische Informationen über die beim Reduktionsprozess mit RTM aufgenommenen Strukturen zu erhalten, wurde eine polykristalline Kobaltprobe bei

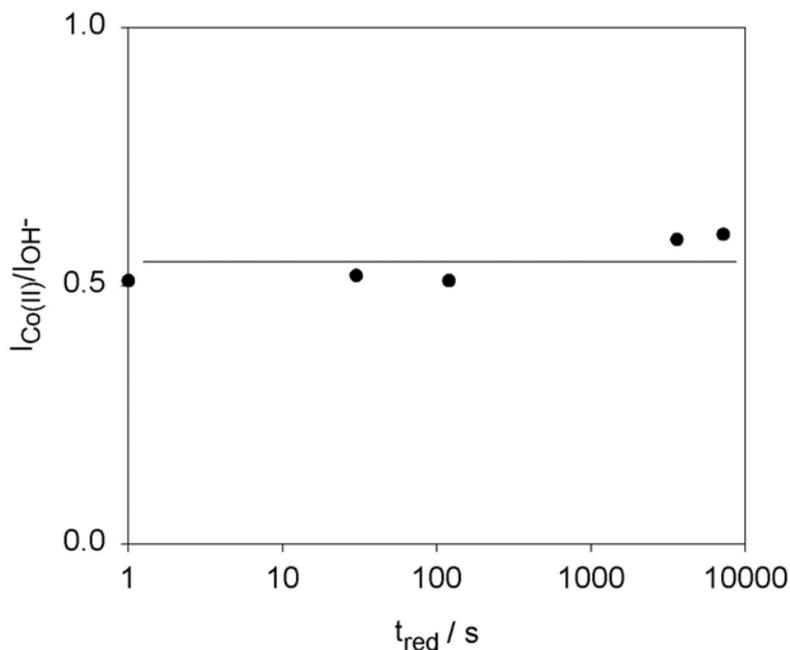
einem Potenzial von  $E = -0,62 \text{ V}$  für 5 min oxidiert und dann Schrittweise potenziostatisch bei  $E = -1,0 \text{ V}$  reduziert. Zwischen den einzelnen Reduktionsschritten sind jeweils XP-Spektren aufgenommen wurden. Der qualitative Verlauf der XP-Spektren dieser Versuchsreihe ist in Abb. 5-17 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb. 5-17f das Spektrum einer oxidfrei gesputterten Metalloberfläche ebenfalls dargestellt.



**Abb. 5-17:** Co 2p<sub>1/2</sub> Spektren zur Oberflächenzusammensetzung durch Reduktion. a) oxidiert bei  $E = -0,62 \text{ V}$ ;  $t = 5 \text{ min}$ ; b) reduziert bei  $E = -1,0 \text{ V}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ; c) reduziert bei  $E = -1,0 \text{ V}$ ,  $t = 120 \text{ s}$ ; d) reduziert bei  $E = -1,0 \text{ V}$ ;  $t = 360 \text{ s}$ ; e) reduziert bei  $E = -1,0 \text{ V}$ ;  $t = 720 \text{ s}$ ; f) oxidfrei gesputterte Probe.

Abb. 5-17a zeigt den Spektrenverlauf des Co 2p<sub>1/2</sub> Signales der bei  $E = -0,62 \text{ V}$  präparierten Co(OH)<sub>2</sub> Schicht. Der Spektrenverlauf zeigt, dass neben dem metallischen Signal ausschliesslich Co(II) detektiert wird. Nach 30 s Reduktion bei  $E = -1,0 \text{ V}$  (Abb. 5-17b) ist das meiste Co(OH)<sub>2</sub> bereits reduziert. Das Spektrum zeigt aber im Vergleich zum sauber gesputterten, dass sich noch Co(II) Anteile auf der Oberfläche befinden. Längere Reduktionszeiten führen zu einer weiteren Abnahme an Co(II), aber selbst

nach 12 min Reduktion bei  $E = -1,0 \text{ V}$  sind noch Anteile von  $\text{Co(II)}$  zu erkennen. In Abb. 5-18 ist das Intensitätsverhältnis der  $\text{Co(II)}$  und  $\text{OH}^-$  Anteile aus den XP-Spektren dargestellt. Das Verhältnis von  $\text{OH}^-$  zu  $\text{Co(II)}$  liegt in allen Fällen nahe 1 : 2. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die Reduktion des im UPR gebildeten  $\text{Co(OH)}_2$  zum Metall bei diesem Potenzial nicht vollständig verläuft, sondern  $\text{Co(OH)}_2$  in Teilen auf der Oberfläche zurück bleibt. Diese chemische Information korreliert mit den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten UPS Untersuchungen (vgl.: Abb. 5-3a, b) und ist ein Bestandteil der im nächsten Abschnitt vorgestellten Diskussion über die während des Reduktiosprozesses mit RTM aufgenommenen Strukturen.



**Abb. 5-18:** XPS Ergebnisse zum Reduktionsprozess eines  $\text{Co(OH)}_2$  Films bei  $E = -1.0\text{V}$  als Funktion der Zeit (log Skalierung). Das Verhältnis  $\text{Co}^{2+} : \text{OH}^-$  beträgt in allen Fällen 1 : 2.

### 5.3.4 Diskussion zur Reduktion des im UPR gebildeten $\text{Co(OH)}_2(0001)$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.3 gezeigten in situ RTM Bildsequenz (Abb. 5-12 bis Abb. 5-16) wird deutlich, dass einige Oberflächenreaktionen und Strukturen zu diskutieren sind. Zum einen entstehen während der Reduktion Inseln, die eine überkritische Größe haben und wahrscheinlich als Kristallisationskeime für 2D Metallwachstum dienen. Zum anderen werden kleine Cluster beobachtet, die an den Stufenkanten in das Substrat eingebaut werden, und ebenfalls zur Terrassenvergrößerung führen. Somit tragen zum Terrassenwachstum zwei verschiedene Strukturen bei, so dass zwei verschiedene Mechanismen für diesen Prozess diskutiert werden müssen. Eine weitere Struktur sind die beobachteten Ad-

---

Einheiten, welche das Bestreben haben, zu den Stufenkanten zu diffundieren, wodurch weiteres Terrassenwachstum blockiert wird. Dies führt im Endstadium der Reduktion zur Dekoration der Terrassen. Zudem wurde eine Rechteckstruktur aufgenommen, die wahrscheinlich einen Übergangszustand einiger Domänen der Ad-Einheiten auf der Oberfläche während der Reduktion darstellt.

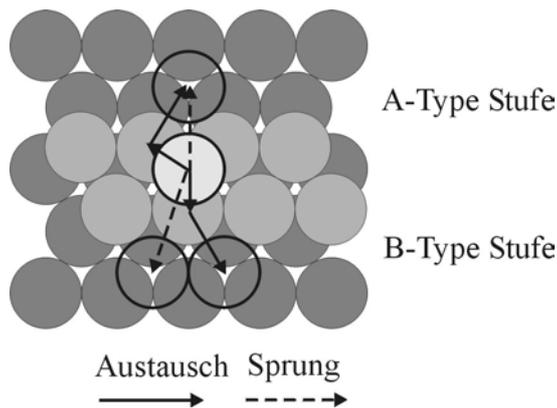
Der erste Wachstumsmechanismus wird durch die zu Beginn des Reduktionsmechanismus beobachteten Inseln realisiert. Sie sind in ihrer Funktion als 2D-Kristallisationskeime bereits während der dynamischen Potenzialerniedrigung von  $E = -0,65 \text{ V}$  auf  $E = -1,0 \text{ V}$  zu beobachten (Abb. 5-12b). Ihre Zahl steigt in den ersten 70 Sekunden an, durchläuft ein Maximum und nimmt dann ab  $t_{\text{red}} > 70 \text{ s}$  wieder ab, da sie mit der Zeit zusammenwachsen (Abb. 5-12c, d). Auch ist ein Zusammenwachsen einer Insel mit einer Terrasse beobachtet worden (Abb. 5-13a, b). Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die Inseln aus reduzierten Kobaltatomen bestehen müssen, da sie sonst schwerlich mit einer Metallterrasse zusammenwachsen könnten. Die ausgemessene Stufenhöhe von 0.20 nm ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Inseln aus einer Monolage reduzierter Kobaltatome bestehen. Zudem können die Inseln in ihrer Funktion als Kristallisationskeime auch zur Bildung neuer Terrassen auf der Oberfläche beitragen.

Der zweite Wachstumsmechanismus wird durch die Cluster realisiert und kann als 1D-Wachstumsmechanismus bezeichnet werden, da er durch den Einbau einzelner Kobaltatome an Stufenkanten und Defekten auf atomarer Ebene abläuft. Die Cluster, diffundieren während der Reduktion über die Terrassen. Dabei sind im einzelnen die folgende Stadien zu unterscheiden. Zu Beginn der Reduktion ( $40 \text{ s} < t_{\text{red}} < 60 \text{ s}$ ) ist eine hohe Konzentration von Clustern in der Nähe der Stufenkanten von T1 und T2 zu beobachten (Abb. 5-12c). Im sich anschließenden Oberflächenbild ( $70 \text{ s} < t_{\text{red}} < 120 \text{ s}$ ) sind beide Terrassen vergrößert und geglättet und die Anzahl der Clusteratome in Nähe der Stufenkanten hat augenscheinlich abgenommen (Abb. 5-12d). Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass hier ein Terrassenwachstum stattfindet, welches auf den Einbau von vormals Clusteratomen in die Stufenkanten zurückzuführen ist. Ein ähnlicher Prozess lässt möglicherweise auch die auf T3 lokalisierten Defekte in ihrem Durchmesser schrumpfen. Nun wäre aber zu erwarten, dass dieser Prozess dazu führt, dass alle Clusteratome in das Co(0001) Metallgitter eingebaut würden und nicht nach der Reduktion auf der Oberfläche zurück bleiben. Diese Annahme lässt sich bei Betrachtung der Cluster und Ad-Einheiten im späteren Stadium des

---

Reduktionsprozesses aber widerlegen, was die folgenden Überlegungen begründen sollen. Bis zu einem Zeitpunkt von  $70 \text{ s} < t_{\text{red}} < 170 \text{ s}$  sind die Cluster wie oben beschrieben in der Nähe der Stufenkanten lokalisiert (Abb. 5-12d, Abb. 5-13a). Gleichzeitig erscheinen die Ad-Einheiten auf der Oberfläche und auch ihr Diffusionsprozess beginnt nun. Nach einer Reduktionszeit von  $t_{\text{red}} > 180 \text{ s}$  bewegen sich die Cluster von den Stufenkanten weg und verteilen sich über die gesamte Terrasse T1, d.h. sie werden auch in ihrer Mitte beobachtet (Abb. 5-13b, c und Abb. 5-14). Zudem zeigt der Vergleich der Terrassenform von T1 in den RTM Bildern ab diesem Zeitpunkt keine signifikante Änderung mehr, im Vergleich zum Beginn des Reduktionsprozesses (vgl.: Abb. 5-13b,c und Abb. 5-14). Eine vorstellbare Ursache für diese Beobachtung und die Wanderung der Cluster auf der Terrasse ist, dass ab einer Reduktionszeit von  $t_{\text{red}} > 180 \text{ s}$  bereits Ad-Einheiten zu den Stufenkanten von T1 diffundiert sind und dort weiteres 2D-Terrassenwachstum, durch die Besetzung aktiver Stellen blockieren. Dass Dekoration an einigen Stellen bereits zu beobachten ist, zeigt die in Abb. 5-13c mit dem Pfeil markierte Stelle.

Wie im in situ RTM Bild in Abb. 5-16b zu sehen, zeichnet sich die Morphologie der Oberfläche nach der Reduktion oft durch Terrassen mit langen Stufenkanten aus. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass ein gerichtetes Wachstum stattfindet, welches möglicherweise auf Diffusionsbarrieren zurückzuführen ist. Die in diesem Zusammenhang zu diskutierende Diffusionsbarriere wurde von Ehrlich und Schwoebel bereits 1966 postuliert [95, 96]. Die möglichen Mechanismen, die das Terrassenwachstum durch den Diffusionsprozess von Clusteratomen über die Stufenkanten in die Halbkristallagen der Terrassen verursachen, sollen im folgenden ein wenig näher diskutiert werden. Betrachtet man eine (111) oder (0001) Oberfläche, so existieren zwei Typen von Stufenkanten, die sich genau gegenüber liegen (vgl.: Abb. 5-19). Wie aus dem Modellbild hervorgeht, koordinieren die Stufenatome an den A-Typ Stufen quadratisch mit der sich unten anschließenden Atomlage, während sie an den B-Typ Stufen hexagonal koordiniert sind.



**Abb. 5-19:** Modellbild zur Darstellung von A- und B-Typstufen und "Austausch"- und "Sprung"-Mechanismus.

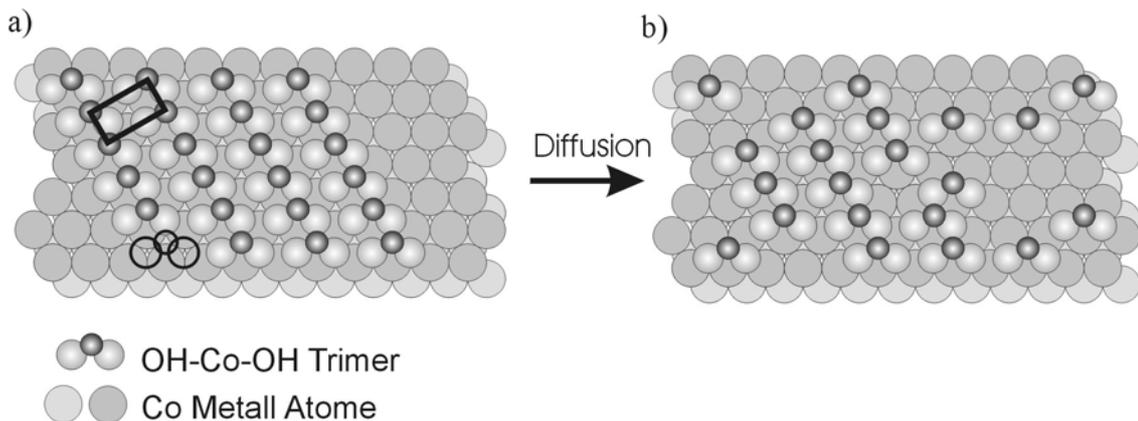
Für den Einbau eines Cluster-Atomes durch einen Diffusionsprozess über die Kante in die Halbkristalllage sind zwei Mechanismen für jeden Stufentyp denkbar, die jeweils mit einem unterschiedlichen Energieaufwand verbunden sind. Bei dem hopping Mechanismus überwindet das sich oben auf der Terrasse an der Stufenkante befindliche Atom die Diffusionsbarriere der Stufenkante und springt auf einen freien Gitterplatz in der Halbkristalllage (siehe Abb. 5-19, gestrichelte Pfeile). Bei dem Austausch-Mechanismus sind zwei Atome an dem Platzwechsel beteiligt. Ein Atom löst sich aus dem unteren Atomverband an der Stufenkante und nimmt den neuen Platz ein, der einer Halbkristalllage entspricht, während das Atom oben auf der Terrasse nachrückt und dabei eine Ebene nach unten in die entstandene Leerstelle fällt (siehe Abb. 5-19, durchgezogene Pfeile). Dieser Prozess ist mit einem geringeren Energieaufwand, als der Sprung Mechanismus verbunden. Die verschiedenen Diffusionsbarrieren sind kürzlich für einige Metalle mit (111) Oberflächen berechnet wurden. So finden sich Literaturangaben für Aluminium [97], Platin [98] oder Nickel [99], während die entsprechenden Werte für Co(0001) fehlen. Allerdings gibt es eine Berechnung für gestufte Rh(111) Oberflächen, welche im folgenden vergleichend herangezogen wird [100]. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass der Austauschmechanismus im allgemeinen energetisch begünstigt ist. Zudem lassen sich für diesen Mechanismus über eine B-Typ Stufe niedrigere Energiebarrieren berechnen, als für den A-Typ. Dementsprechend sollte die Metallabscheidung an B-Typ Stufen bevorzugt ablaufen, was zu einer Verkürzung derselben führt. Dieser Mechanismus sollte also zu dreieckigen Terrassen führen, die einen Winkel von  $60^\circ$  einschließen, was im Falle der Terrassen in Abb. 5-11b beobachtet werden konnte. Zwar konnte dieser Mechanismus nicht im Detail im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen beobachtet werden,

---

dennoch hilft er bei der Erklärung der nach Reduktion oft beobachteten langen Stufenkanten der Terrassen insbesondere im Vergleich zu ihrem Erscheinungsbild vor der Reduktion.

Die mit RTM beobachteten Ad-Einheiten bestehen wahrscheinlich aus adsorbierten OH-Co-OH-Trimeren. Die XPS Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reduktion bei diesem Potenzial nicht vollständig reversibel ist, sondern noch  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  Ionen im Verhältnis 1:2 detektiert werden. Zudem zeigen die Ad-Einheiten mit 0.40 nm einen für einzelnen Atome zu großen Durchmesser, was insbesondere auch bei dem Größenvergleich mit den Atomen in der Rechteckstruktur deutlich wird (Abb. 5-15a). Die Trimeren zeigen von Beginn ihrer Erscheinung an Oberflächendiffusion und bilden am Ende die dekorierende Struktur. Würde es sich also um Metallatome handeln, würden sie die Substratterrassen nicht dekorieren, sondern - wie die Clusteratome - in das Co(0001) Gitter eingebaut werden. Nach 6 min Reduktion bei  $E = -1.0 \text{ V}$  ist eine Ansammlung von Trimeren in Nähe von T1 zu beobachten. Diese Akkumulation scheint zu einer Abnahme der Oberflächenmobilität zu führen, was durch stärkere Wechselwirkungskräfte der Ad-Einheiten untereinander verursacht sein kann und sich in weniger streifig erscheinende RTM Bilder niederschlägt. Nach  $t_{\text{red}} = 12 \text{ min}$  dekorieren die Trimere schließlich die Stufenkanten (Abb. 5-16a). Die Höhe dieser Struktur beträgt  $(0.24 \pm 0.02) \text{ nm}$  und ist damit nur um 0.02 bis 0.06 nm höher, als eine monoatomare Stufe des Substrates und somit schwer aufzulösen. Auffällig ist, dass die gemessene Höhe der Trimeren während des Diffusionsprozesses nur  $(0.18 \pm 0.02) \text{ nm}$  beträgt, was um 1/3 weniger ist, als die dekorierende Struktur zeigt (Abb. 5-13). Es könnte sein, dass diese Beobachtung mit Ladungseffekten zusammenhängt, es könnte aber auch sein, dass sie ihre Position zur Substratunterfläche verändern. So ist denkbar, dass die OH-Co-OH Trimern während des Diffusionsprozesses flach auf der Oberfläche liegen, und sich in der dekorierenden Struktur in eine aufrechte Position begeben. Diese aufrechte Position würde die Koordination der Atome erhöhen und somit einen Energiegewinn nach sich ziehen. Sicher ist, dass die Trimeren die Winkel der Stufenkanten besetzen und sich nicht oben auf den Rändern der Terrassen befinden, denn dies würde sich in deutlich größeren Höhendifferenzen bemerkbar machen. Da die Dekoration nach der Reduktion unabhängig davon beobachtet wurde, ob während dieses Prozesses die Oberfläche mit RTM gescannt wurde oder nicht, ist die Möglichkeit, dass die Trimeren durch den Scanvorgang mit der RTM Spitze an die Stufenkanten geschoben werden ausgeschlossen.

Bei der beobachteten Rechteckstruktur handelt es sich wahrscheinlich um eine "missing row" Struktur des vorher gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Filmes. Möglicherweise fehlt hier die oberste Schicht  $\text{OH}^-$  Ionen und jede zweite der  $\text{Co}^{2+}$  Kationen Reihen. Die gemessenen atomaren Abstände werden vom  $\text{Co}(0001)$  Substrat vorgegeben und passen gut zu den  $\langle 10\text{-}10 \rangle$  und deren orthogonale  $\langle 11\text{-}20 \rangle$  Richtungen. In Abb. 5-20a ist ein Modell der so entstehenden "missing row" Struktur dargestellt.



**Abb. 5-20:** a) mögliches Modell der Rechteckstruktur bestehend aus Trimeren (Draufsicht), ein Rechteck ist markiert; b) statistisch angeordnete Trimere (Ad-Einheiten).

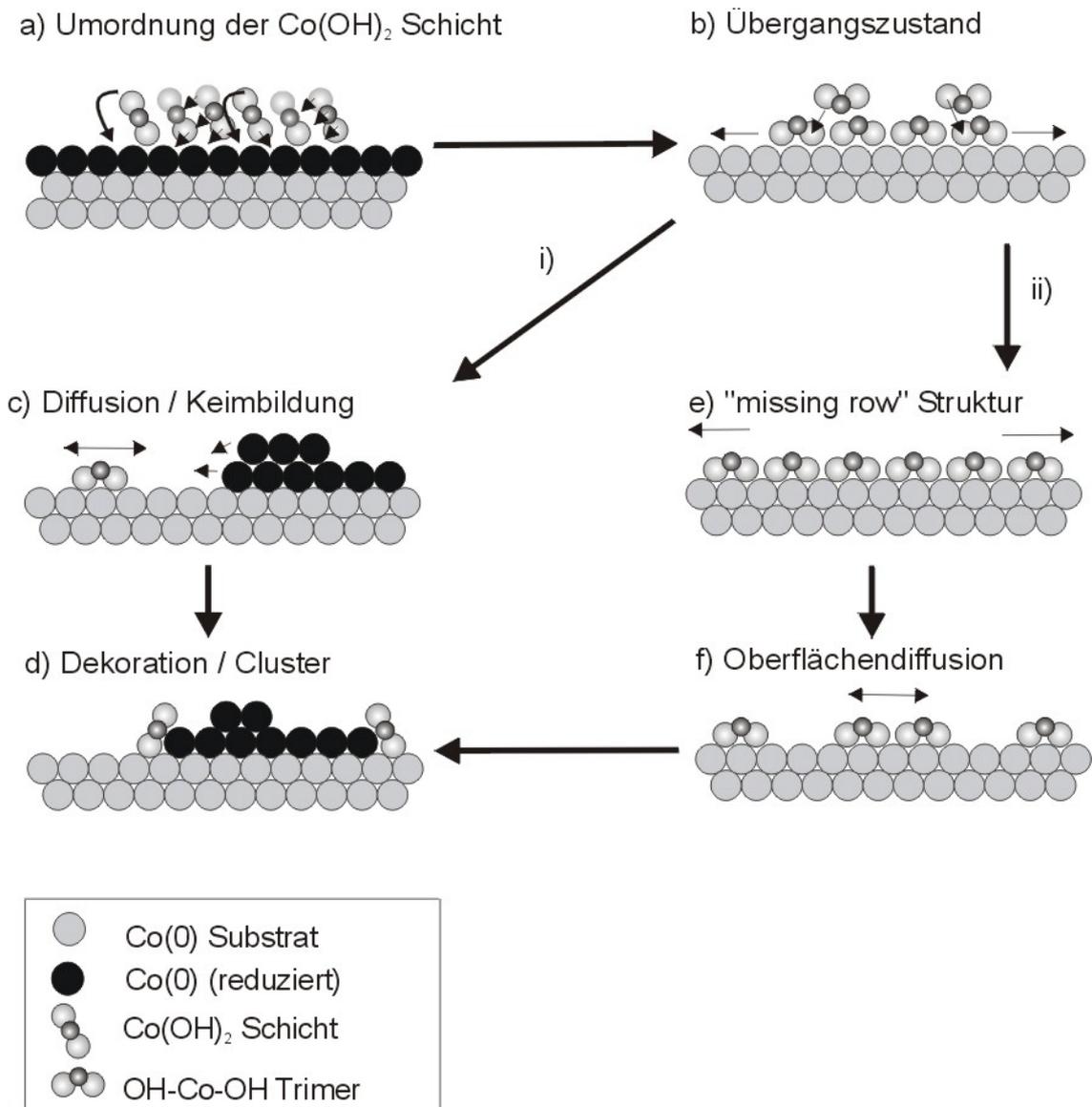
Die  $\text{Co}(0001)$  Substratoberfläche bilden in dem Modell die hell- bzw. dunkelgrauen großen Kreise. Auf dem Substrat befindet sich eine Atomlage  $\text{OH}^-$  Anionen (hell graue Kugeln), die sich im Gegensatz zur vollständigen Monolage  $\text{Co}(\text{OH})_2$  genau in den Gitterplätzen der obersten  $\text{Co}(0001)$  Schicht befinden. Diese  $\text{OH}^-$  Schicht ist durch eine darüber liegende Schicht  $\text{Co}^{2+}$  Kationen stabilisiert. Im Gegensatz zur vollständigen ML  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ist aber nur jede zweite Reihe der  $\text{OH}^-$  Lage mit Kationen belegt, wodurch die mit RTM beobachtete Rechteckstruktur erklärt werden könnte. Die negative Ladung der Anionen wird bei dieser Anordnung kompensiert, da sich wie im Modellbild zu erkennen 2 Anionen ein Kation "teilen" und damit elektronisch neutrale  $\text{OH-Co-OH}$  Trimere bilden. Die zwischen Substrat und Kationen befindliche geschlossene Deckschicht von  $\text{OH}^-$  Ionen wird bei der Aufnahme mit RTM nicht detektiert, so dass ausschließlich die Kationen zur Bildgebung beitragen und somit eine Rechteckstruktur beobachtet werden kann. Ein sich so ergebendes Rechteck ist in Abb. 5-20a markiert. Die gemessenen Gitterparameter von  $P_1 = (0.26 \pm 0.04)$  nm und  $P_2 = (0.39 \pm 0.04)$  nm (vgl.: Abb. 5-15) stimmen zudem gut mit den aus der  $\text{Co}(0001)$  Substratunterfläche vorgegebenen Gitterparametern von  $P_1 = 0.25$  nm und  $P_2 = 0.43$  nm überein. Aus dieser Übergangsstruktur können an den Kanten der Domänen die bereits diskutierten  $\text{OH-Co-OH}$  Trimeren durch einen Diffusionsprozess freigesetzt werden. Dieser Vorgang ist im

---

Modellbild von Abb. 5-20b dargestellt. Dieser Diffusionsprozess wird durch das sehr streifige Erscheinen der Domänenränder in Abb. 5-15a belegt.

Auch ist es möglich, dass zu den beobachteten und diskutierten Strukturen reduzierte Co Metallatome während des Reduktionsprozesses auf der Oberfläche zwischen den Terrassen diffundieren und an den Stufenkanten in das Co(0001) Metallgitter eingebaut werden. Dieser Prozess ist wahrscheinlich so schnell, dass er mit der Methode RTM nicht aufgelöst und somit nicht beobachtet werden kann. Die hier gemachten Untersuchungen lassen aber den Schluss zu, dass sich die reduzierten Co Atome bevorzugt in Clustern oder Inseln anordnen und sich damit in kleinen atomaren Verbänden zusammenschließen und als solche den Diffusionsprozess zu freien Gitterplätzen starten.

Abschließend sollen die diskutierten Oberflächenstrukturen, die während der Reduktion mit RTM aufgenommen wurden, in einem Modellbild (Abb. 5-21) zusammengefasst werden. Abb. 5-21a zeigt eine Seitenansicht von einer ML  $\text{Co}(\text{OH})_2$  auf dem Metallsubstrat. Die durch die unterschiedlichen Gitterparameter zustande kommende Fehlanpassung ist angedeutet. Die Pfeile deuten einen möglichen Rekonstruktionsmechanismus der  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ML an. Dieser Mechanismus konnte nicht aufgelöst werden, führt aber zu einer Übergangsstruktur, aus der sich die beobachteten Strukturen entwickeln lassen. Bei dem hier vorgeschlagenen Mechanismus (Abb. 5-21a) klappt an einem Domänenrand eine OH-Co-OH Einheit um. Die Anionen dieser Einheit besetzen nun die Gitterplätze des Substrates, was zu einer Verkürzung ihrer Abstände führt. Das sich in der nächsten Einheit anschließende  $\text{OH}^-$  Ion fällt in den nächsten freien Gitterplatz und zieht wie angedeutet das übernächste Kation mit. Das führt dazu, dass nun über der sich rekonstruierenden Schicht eine OH-Co-OH Einheit ungebunden "schwebt" (Abb. 5-21a, b). Zudem ist aber nun auch auf dem Substrat Platz für die Wiederholung des Mechanismus, da nun erneut eine komplette OH-Co-OH Einheit umklappen kann, was zu einer zweiten ungebundenen OH-Co-OH Einheit führt usw..



**Abb. 5-21:** Zusammenfassendes Modell der Reduktionsprozesse (Seitenansicht): a) eine ML  $\text{Co}(\text{OH})_2$  auf  $\text{Co}(0001)$ ; b) möglicher Übergangszustand; c) Anordnung der Atome nach unvollständiger Reduktion des Übergangszustandes: Diffusion, Keimbildung und Terrassenwachstum durch Anlagerung an den Stufenkanten; d) Endstadium der Reduktion: Dekoration der Stufenkanten und auf den Terrassen zurückbleibende Cluster; e) Rechteckstruktur; f) Diffusion der Trimere aus der Rechteckstruktur.

Aus dem so entstehenden Übergangszustand (Abb. 5-21b), können nun alle mit RTM beobachteten Strukturen hervorgehen, wenn man davon ausgeht, dass im weiteren Reaktionsverlauf zum einen (i) Reduktion stattfindet, was zu den beobachteten Clustern und Inseln führt und zum anderen (ii) eine weitergehende Umlagerung ohne Reduktion stattfindet, was zur beobachteten "missing row" Struktur führt. In dem hier vorgeschlagenen Übergangszustand werden die Kationen näher an die Oberfläche gebracht, was ihre Reduktion begünstigt. Werden sie reduziert, lagern sie sich als Cluster oder Inseln zusammen, die über die Metalloberfläche diffundieren und im Falle der Inselbildung als Kristallisationskeime fungieren können (Abb. 5-21c). Die

---

Clusteratome werden an Terrassenrändern der Co(0001) Substratunterfläche eingebaut, da diese Stellen zu Beginn der Reduktion noch nicht anders besetzt sind. Es ist möglich, dass die im Übergangszustand "schwebenden" Einheiten dabei nicht reduziert werden und stattdessen erste OH-Co-OH Einheiten bilden, die nun auch den Diffusionsprozess über die Oberfläche starten. Der Diffusionsprozess dieser Einheiten ist durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat im Vergleich zu der Inseln und Clustern wahrscheinlich langsamer, so dass es eine Zeit braucht (hier ca. 200 s), bis die Stufenkanten der Terrassen durch sie blockiert werden (Abb. 5-21d). Sind die Stufenkanten blockiert, ist es den Clusteratomen nicht mehr möglich, sich in das Metallgitter einzubauen und sie bleiben nach dem Reduktionsprozess auf den Terrassen liegen. Die Höhenmessungen suggerieren dabei, dass sich die Ad-Einheiten während der Diffusion parallel zum Substrat anordnen (Abb. 5-21c) und an den Kanten aufrichten (Abb. 5-21d), was einen Energiegewinn durch Erhöhung der Koordination nach sich ziehen würde. Die 2 - 3 nm großen Domänen mit Rechteckstruktur können wie in Abb. 5-21e angedeutet ebenfalls aus der Übergangsstruktur entstehen. An den Domänengrenzen starten erneut OH-Co-OH Einheiten ihre Oberflächendiffusion zu den Stufenkanten (Abb. 5-21f), wo sie diese dekorieren und somit blockieren.

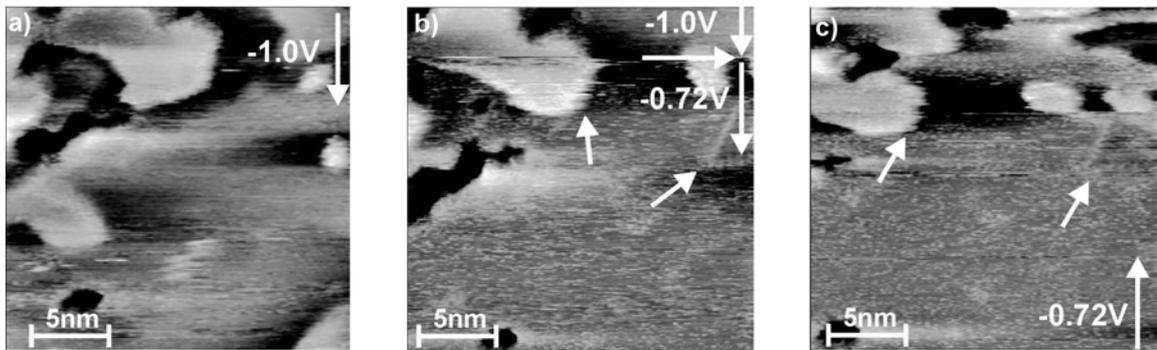
An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass solche Reduktionsprozesse bislang noch nicht dokumentiert wurden, so dass keine Vergleiche mit der Literatur vorgenommen werden können und hier ein bislang einmaliges Phänomen beobachtet und beschrieben wurde.

## **5.4 weitere in situ RTM Untersuchungen**

### **5.4.1 RTM Untersuchungen zur schrittweisen Oxidation im UPR**

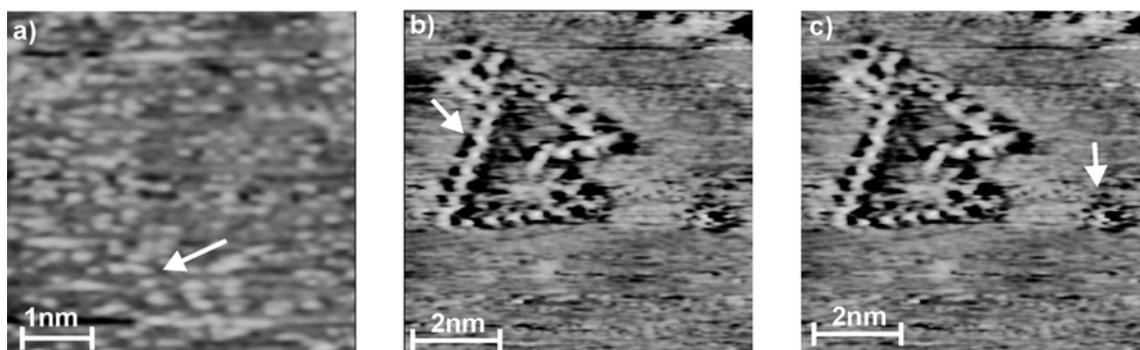
Zur Untersuchung der Initialstadien der Oxidschichtbildung wurde das Potenzial der Co(0001) Elektrode beginnend bei  $E = -1,0$  V schrittweise auf  $E = -0,65$  V erhöht und mit RTM beobachtet. Die so entstandene Bildsequenz ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die erste Bildsequenz zeigt Abb. 5-22. Das in situ RTM Bild in Abb. 5-22a zeigt die unbedeckte Metalloberfläche bei  $E = -1,0$  V. In dem RTM Scan von Abb. 5-22b wird an der mit dem horizontalen Pfeil markierten Stelle ein Potenzi sprung auf  $E = -0,72$  V vorgenommen. Im Vergleich zur Metalloberfläche bei  $E = -1,0$  V erscheinen die Terrassenränder sofort nach dem Potenzi sprung ausgefranst (siehe Pfeil) und auf der Oberfläche werden ungeordnete Erhöhungen detektiert, die wie diffus

verteilte Punkte in atomarer Größenordnung im RTM Bild erscheinen. Zudem wird eine zweidimensionale Struktur bestehend aus zwei Atomreihen, die in einem Winkel von  $60^\circ$  zueinander angeordnet sind, aufgezeichnet (siehe Abb. 5-22b, Pfeil rechts). Diese Struktur war in Abb. 5-22a noch nicht erkennbar und wurde im weiteren Versuchsverlauf über einen Zeitraum von 10 min weiter betrachtet.



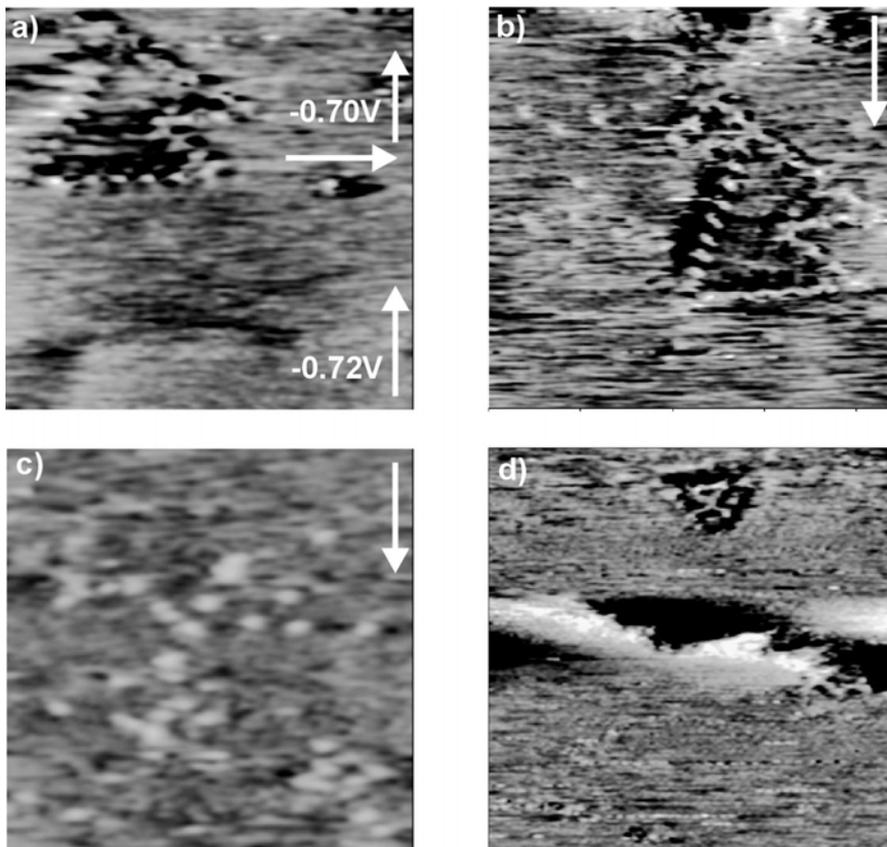
**Abb. 5-22:** in situ RTM Bildsequenz zur schrittweisen Oxidation im UPR  $E_{\text{tip}} = -0,40 \text{ V}$ ;  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ ; z-range:  $0,8 \text{ nm}$ : a) Metall bei  $E = -1,0 \text{ V}$ ; b) Potenzialsprung auf  $E = -0,72 \text{ V}$ ; c)  $E = -0,72 \text{ V}$ ;  $t = 1 \text{ min}$ ,

Der Rückscan (Abb. 5-22c) zeigt keine Veränderungen der Oberfläche mit der Zeit. Die Terrassenkanten sind weiterhin ausgefranst, die zweidimensionale Struktur wird an selber Stelle erneut detektiert und das von der Spitze aufgelöste unstrukturierte Oberflächenbild bleibt erhalten. Einen  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$  Zoom auf die ungeordnet erscheinende Substratoberfläche von (Abb. 5-22c) ist Abb. 5-23a dargestellt. Teilweise ordnen sich die diffus verteilten Atome linear auf der Oberfläche an. Der Abstand zwischen ihnen schwankt zwischen  $0,22 \text{ nm}$  bis  $> 0,50 \text{ nm}$ . Die Abb. 5-23b und c zeigen die in Abb. 5-22b, c vorgestellte zweidimensionale Struktur bei 6 und 8 min nach dem Potenzialsprung auf  $E = -0,72 \text{ V}$ . Die Atomketten folgen der hexagonalen Struktur des Substrates. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen gesäumten Punktdefekt des Einkristalls, es könnte sich aber auch schon um eine Struktur handeln, die eine Vorstufe der weiteren Oxidation darstellt. Neben den Atomreihen befindet sich eine weitere Ansammlung von Atomen, bei denen es sich auch um fest adsorbiertes  $\text{OH}^-$  handeln könnte (siehe Pfeil in Abb. 5-22c).



**Abb. 5-23:** in situ RTM Bildsequenz zur schrittweisen Oxidation im UPR;  $E = -0,72 \text{ V}$   $E_{\text{tip}} = -0,55 \text{ V}$ ;  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ ; z-range:  $0,5 \text{ nm}$ ; a) ungeordnete Oberfläche, b) zweidimensionale Struktur;  $t = 6 \text{ min}$ , c) zweidimensionale Struktur  $t = 8 \text{ min}$

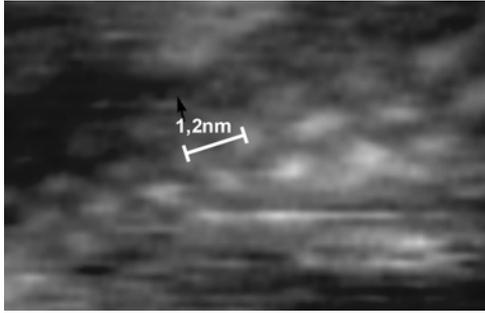
Da das Erscheinungsbild der Oberfläche auch nach 8 min bei  $E = -0,72 \text{ V}$  keine Änderungen zeigt, wurde das Potenzial unter gleichzeitigem Scannen der zweidimensionalen Struktur um weitere 20 mV auf  $E = -0,70 \text{ V}$  erhöht, was in der folgenden Bildsequenz dargestellt ist. Der Potentialsprung (horizontaler Pfeil in Abb. 5-24a) führt kurzzeitig zu einer unscharfen Bildgebung der zweidimensionalen Struktur, die im nächsten Oberflächenscan (Abb. 5-24b) aber wieder scharf abgebildet wird. Links neben der Struktur sind auf der Oberfläche kleine Erhöhungen auszumachen, die aber weiterhin keine Ordnung zeigen (Abb. 5-24b; c). Im weiteren Verlauf des Versuches ging die beobachtete Struktur verloren, d.h. sie konnte selbst bei Abbildung eines größeren Bereichs nicht mehr gefunden werden, was für die Auflösung dieser Struktur spricht. Möglicherweise hat sie sich aber auch umgeordnet und erscheint jetzt als Dreieck wie in Abb. 5-24d gezeigt. Die Oberfläche erscheint weiterhin sehr "unruhig" im RTM, geordnete Strukturen, wie sie von einem strukturierten Adsorbat zu erwarten wären sind aber auch nach 15 min bei  $E = -0,70 \text{ V}$  nicht zu beobachten.



**Abb. 5-24:** in situ RTM Bildsequenz zur schrittweisen Oxidation im UPR;  $E_{\text{tip}} = -0,55 \text{ V}$ ;  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ ; z-range:  $0,5 \text{ nm}$ ; a) Potenzialsprung auf  $E = -0,70 \text{ V}$  unter gleichzeitigem scannen der zweidimensionalen Struktur; b) sich dem Potenzialsprung anschließender Oberflächenscan, c) Vergrößerung des linken Bereiches von (b); d)  $E = -0,70 \text{ V}$ ;  $t = 8 \text{ min}$

Da die Spitze offensichtlich geeignet war, atomare Strukturen auflösen zu können, kann davon ausgegangen werden, dass Kobalt keine geordnete Adsorbatstruktur mit  $\text{OH}^-$  Ionen bildet, was einen deutlichen Unterschied zu dem Halbedelmetall Kupfer oder dem Edelmetall Silber darstellt. Dennoch kann es sein, dass der Bereich vor der Oberfläche bereits eine hohe Konzentration von  $\text{OH}^-$  Ionen aufweist, da sie nicht glatt erscheint, sondern partiell Erhöhungen in atomarer Größenordnung zu beobachten sind. Nach 15 min bei  $E = -0,70 \text{ V}$  wurde das Potenzial weiter auf  $E = -0,65 \text{ V}$  erhöht. Es tritt augenblicklich eine Oberflächenreaktion ein und das in Kapitel 5.2.2 vorgestellte Moirémuster erscheint (Abb. 5-25).

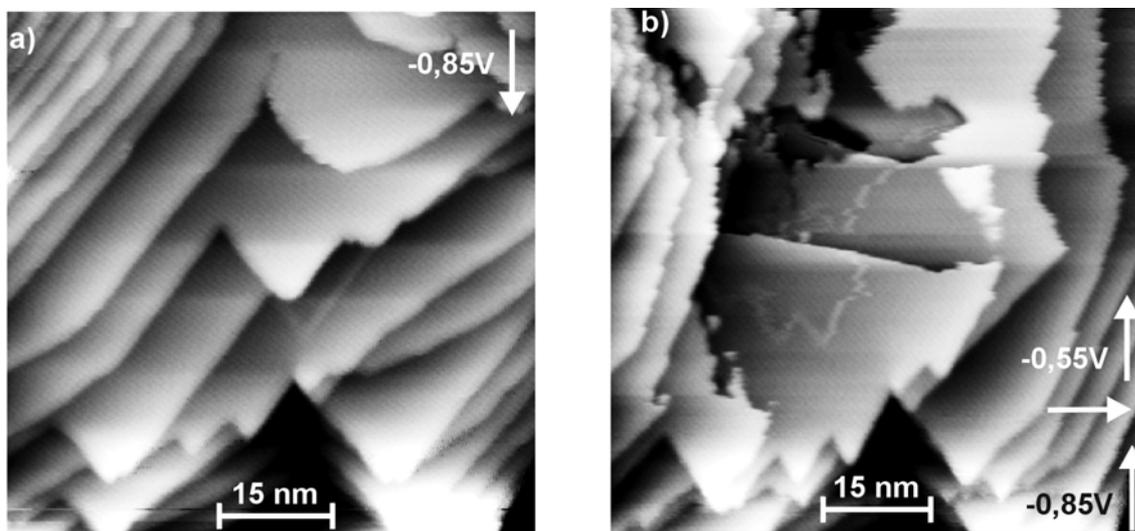
Insgesamt ist festzuhalten, dass im Falle des Kobalts die vollständige Oxidation der obersten Metallschicht zum  $\text{Co}(\text{OH})_2$  die Passivschichtbildung initiiert.



**Abb. 5-25:** in situ RTM Bild der Moiré Struktur nach einem Potenzi­alsprung auf  $E = -0,65 \text{ V}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,45 \text{ V}$ ;  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ ; z-range:  $0,5 \text{ nm}$ .

### 5.4.2 Aktive Auflösung

Abb. 5-26 zeigt eine in situ RTM Bildsequenz, die während eines Potenzi­alsprunges von  $E = -0,85 \text{ V}$  auf  $E = -0,55 \text{ V}$  in  $0,1 \text{ M NaOH}$  aufgenommen wurde. Damit kann hier die Änderung der metallischen Oberfläche nach Erreichen des Potenzi­als, welches der aktiven Auflösung zugeordnet wird beobachtet werden. In Abb. 5-26a ist die Metalloberfläche vor dem Potenzi­alsprung dargestellt. Da dieser Versuch mit einer elektropolierten Probe durchgeführt wurde ist die Metalloberfläche stark facettiert. Es sind dennoch kleine Terrassen mit geraden Stufenkanten und Winkeln von  $60^\circ$  in der Bildmitte zu beobachten.



**Abb. 5-26:** in situ RTM Bildsequenz zur Auflösung bei  $E = -0,55 \text{ V}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,40 \text{ V}$ ;  $I_t = 1,25 \text{ nA}$ ; z-range:  $2 \text{ nm}$  a) Metall bei  $E = -0,85 \text{ V}$ ; b) Potenzi­alsprung auf  $E = -0,55 \text{ V}$ .

Im nächsten Oberflächenscan wurde der Potenzi­alsprung auf  $E = -0,55 \text{ V}$  vorgenommen (siehe horizontaler Pfeil in Abb. 5-26b). Ein Vergleich der unteren Bildregionen beider RTM Bilder zeigt, dass es sich um die gleichen Oberflächenausschnitte handelt. Direkt nach dem Potenzi­alsprung ändert sich das Erscheinungsbild der Oberfläche erheblich. Die in Abb. 5-26a gezeigten Terrassen in der Bildmitte verschwinden und im oberen

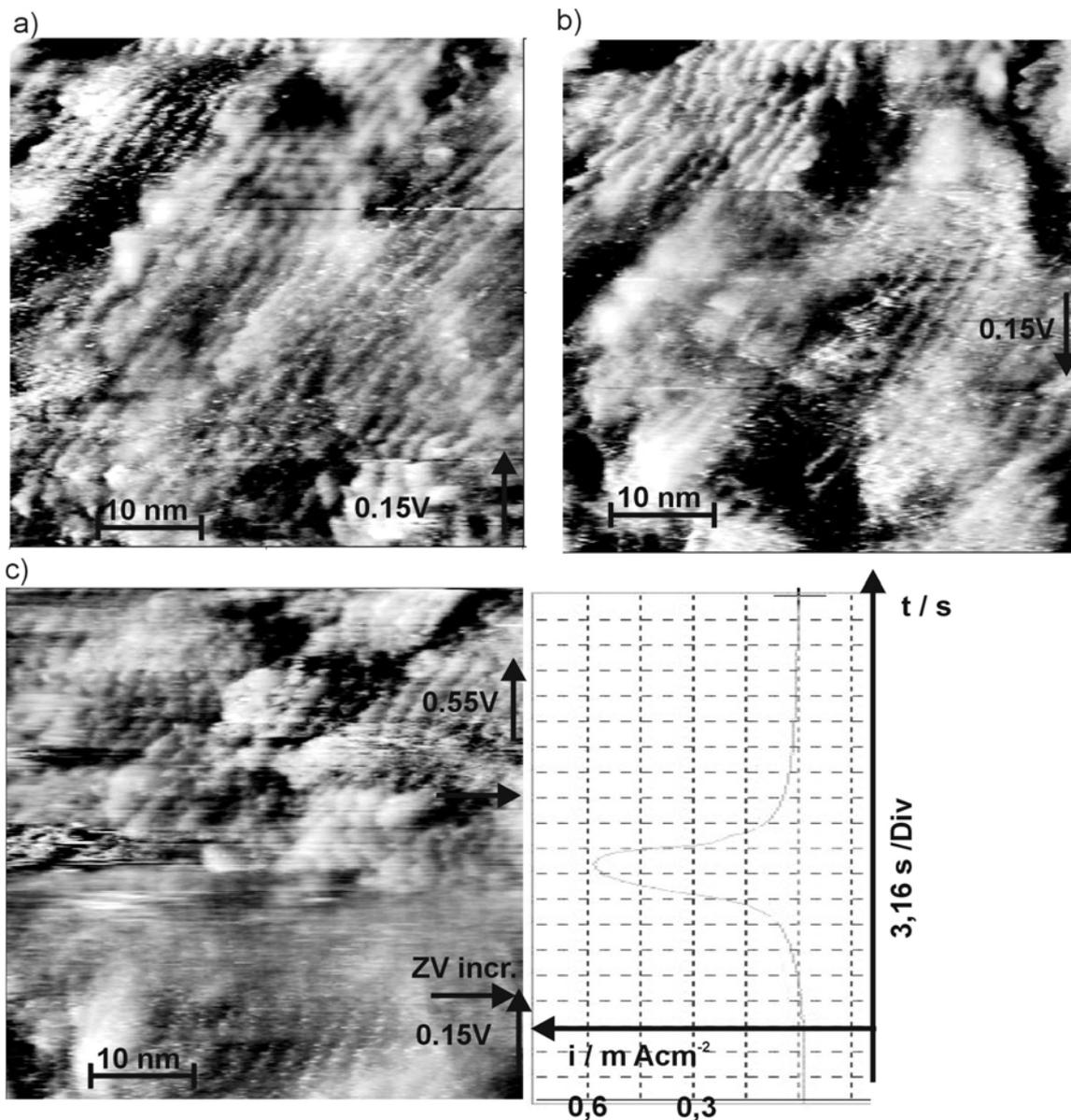
---

Bildteil entstehen Löcher, da wo vorher noch die Terrassen zu sehen waren. Zudem erscheinen die Stufenkanten ausgefranst. Die Facetten im oberen Bildteil von Abb. 5-26a sind nach dem Potentialsprung nicht mehr vorhanden. Aus diesem Versuch kann geschlossen werden, dass in diesem Potenzialbereich tatsächlich aktive Auflösung in 0.1 M NaOH stattfindet. Der Mechanismus verläuft ähnlich dem in [42] beschriebenen "layer-by-layer" mode. Das bedeutet, dass startend von den Stufenkanten am schnellsten die "freiliegenden" Terrassen Schicht für Schicht aufgelöst werden.

#### **5.4.3 Oxidschichtbildung im Bereich der primären Passivität**

Die Beobachtung der Oxidschichtbildung bei höheren Potenzialen in 0,1 M NaOH mit in situ RTM hat sich als schwierig herausgestellt. Die Gründe dafür liegen sicherlich in der schlechten Leitfähigkeit, dem Bildungsmechanismus und der Dicke der durch Auflösung Ausfällung gebildeten  $\text{Co(OH)}_2$  Deckschichten. So war es während der Messungen oft schwierig die Spitze im Kontakt mit der Oberfläche zu halten, da die angelegte Vorspannung nur in einem geringen Bereich (ca.  $\pm 100$  mV) variiert werden konnte. Dennoch wurden einige Versuche durchgeführt, die einen Einblick in die Struktur der Passivschichten liefert. Im folgenden wird ein Versuch vorgestellt, in dem die primäre Passivschicht potenziodynamisch aufgebracht, weiter oxidiert und erneut reduziert wurde. Die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit wird in einer Bildsequenz dargestellt.

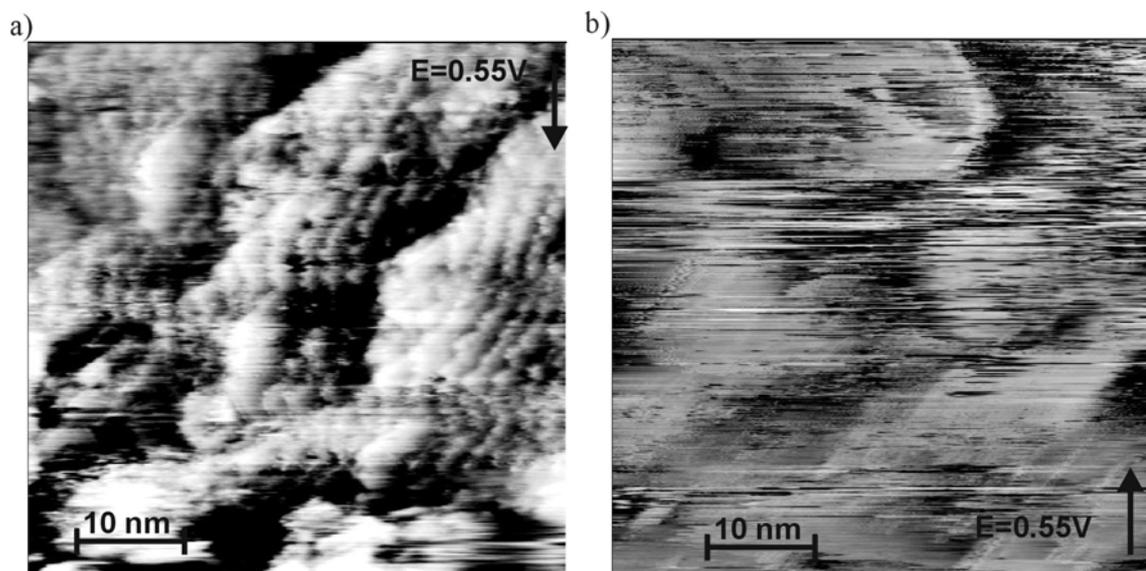
Die RTM Bilder (Abb. 5-27a, b) wurden bei einem Elektrodenpotenzial von  $E = 0,15$  V aufgenommen, welches bereits 20 min nach der potenziodynamischen Polarisation anlag. Erst zu diesem Zeitpunkt war es möglich zwei Oberflächenbilder hintereinander aufzunehmen, die in beiden Scanrichtungen das gleiche Bild zeigen. Die so gebildete Passivschicht erscheint im RTM facettiert. Die Kanten der Facetten sind ausgefranst, rund und ohne lineare Begrenzung. Die Stufenbreite der Facetten beträgt ca. 1 nm. Diese Beobachtung hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass das Hydroxid noch weiter nach dem Auflösungs-Ausfällungsmechanismus wächst. Diese Beobachtung korreliert mit der in Kapitel 4.2.7 gemachten Modellvorstellung, dass  $\text{Co(OH)}_2$  mit seiner Schichtstruktur als gerichteter Leiter aufwächst, der sowohl den Ionen- als auch den Elektronentransport parallel zu den Schichten - zulässt.



**Abb. 5-27:** in situ RTM Bilder einer potenziodynamisch gebildeten primären Passivschicht bei  $E = 0,15 \text{ V}$  und deren potenziodynamische Oxidation auf  $E = 0,55 \text{ V}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,50 \text{ V}$ ;  $I_t = 2,5 \text{ nA}$ ;  $z\text{-range} = 2 \text{ nm}$ ; a) und b) Oberflächenmorphologie der primären Passivschicht nach  $t = 20 \text{ min}$ ; das Hydroxid erscheint facettiert; c) dynamische Potenzialerhöhung auf  $E = -0,55 \text{ V}$ , die sich nicht auf die Oberflächenmorphologie der Schicht auswirkt.

Im dritten Scan wurde während des Scanvorgangs das Potenzial dynamisch genau soweit erhöht, bis die am Oxidationspeak A3 ablaufende Oberflächenreaktion abgeschlossen ist und dann auf dem Niveau  $E = 0,55 \text{ V}$  gehalten (Abb. 5-27c). Die gemessene Stromdichteentwicklung mit der Zeit während der Potenzialerhöhung ist ebenfalls abgebildet. Der Oxidationspeak A3 während des Scanvorganges ist sehr schön ausgeprägt. Während des Stromdichteanstiegs wird das Bild etwas unscharf, was mit der gleichzeitigen Erniedrigung des Bias oder des Stromflusses auf der Elektrode zusammen hängen kann. Gegen Ende des Scans ist die Stromdichte aber wieder gegen

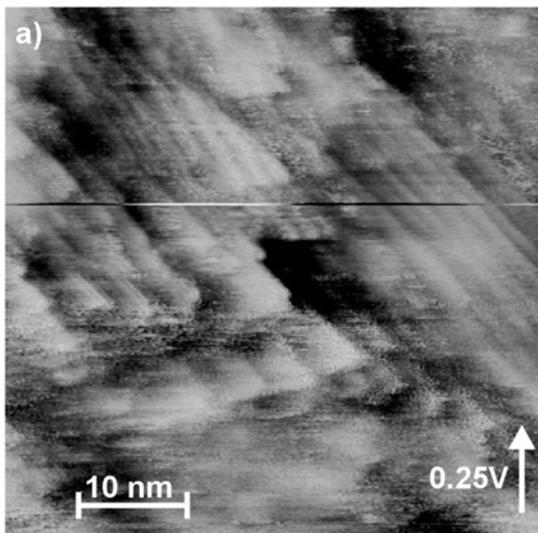
0,0 mAcm<sup>-2</sup> gesunken und die Spitze nimmt erneut ein genauso scharfes Bild der Oberfläche auf, wie vor der Potenzialerhöhung. Auffällig ist, dass sich das RTM Bild nach der Potenzialerhöhung zunächst nicht von denen der primären Passivschicht unterscheidet. Im oberen Bildbereich sind erneut die Facetten zu sehen, die bereits bei E = 0,15 V aufgenommen wurden. Diese Beobachtung bestätigt die in Kapitel 4.2.7 gemachte Modellvorstellung, dass der scharfe Oxidationspeak A3 seine Ursache darin hat, dass  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> partiell zum CoOOH oxidiert wird und dass diese Oxidation nicht mit einer Änderung der Kristallstruktur und damit Oberflächenstruktur verbunden ist. Selbst im nächsten Oberflächenscan (Abb. 5-28a) werden zunächst erneut die ausgefransten Facetten vom RTM abgebildet.



**Abb. 5-28:** in situ RTM Bilder der potenziodynamisch oxidierten primären Passivschicht bei E = 0,55 V; I<sub>t</sub> = 2,5 nA; z-Range = 2 nm; a) direkt nach Potenzialerhöhung; E<sub>tip</sub> = -0,55 V; b) sekundäre Passivschicht; E = 0,55 V; t = 10 min; E<sub>tip</sub> = -0,45 V

Auch die durch die Potenzialerhöhung verursachte Biasserhöhung von -0,7 V auf -1,2 V hat keinen Einfluss auf die Bildgebung. Im unteren Bildrand von (Abb. 5-28a), ca. 100 s nach der dynamischen Potenzialerhöhung auf E = 0,55 V, verliert die Spitze das Bild und anschließende Versuche die Spitze erneut in Kontakt mit der Oberfläche zu bringen schlugen zunächst fehl. Diese Beobachtung induziert, dass nun auch Oxidationsreaktionen ablaufen, die eine vollständige Umordnung der Schicht zur Folge haben. Auch diese Beobachtung konnte mit XPS belegt werden. Die in Kapitel 4.2.5 vorgestellten Untersuchungen zur Weiteroxidation von vorpassierten Hydroxidschichten haben gezeigt, dass nach 30 s Weiteroxidation des Co(OH)<sub>2</sub> bei E = 0,35 V erst 20% zum Co(III) oxidiert sind, selbst nach 5 min liegen 60% Co(II) vor und erst nach 30 min ist die Oxidation nahezu vollständig. Auch wurde dabei ein

Schichtdickenwachstum beobachtet, was die weiteren RTM Messungen zusätzlich erschweren kann. Erst nach  $t_p = 15\text{min}$  bei  $E = 0,55\text{ V}$  konnte erneut ein Bild der weiteroxidierten Oberfläche aufgenommen werden. Dieses Bild ist stark verrauscht und kaum aussagekräftig, dennoch wird es in Abb. 5-28b gezeigt. Nach weiteren vergeblichen Versuchen, ein topografisches Bild der Passivschicht zu erhalten, wurde das Potenzial soweit erniedrigt, dass die Reduktionsreaktion an C3 vollständig ablaufen kann und bei einem Reduktionspotenzial  $E = 0,25\text{ V}$  für die folgende Sequenz von RTM Bildern gehalten. Sofort war ein Tunneln wieder möglich. Die Oberflächentopographie ist erneut facettiert. Allerdings sind Unterschiede im Vergleich zur durch Oxidation gebildeten Passivschicht auszumachen. Die Facetten sind nun linear begrenzt und haben eine dreieckige Form (siehe Abb. 5-29).

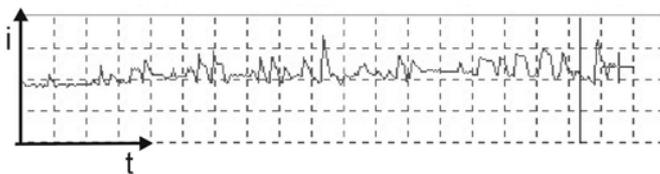
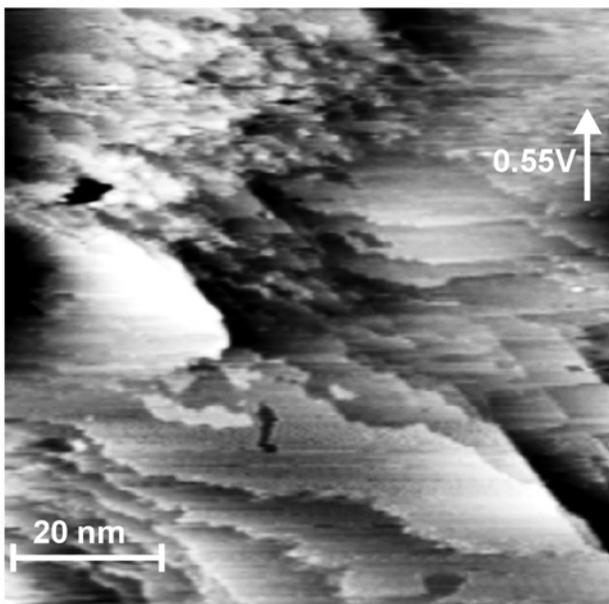


**Abb. 5-29:** RTM Bilder im Bereich der primären Passivität nach Reduktion der sekundären Passivschicht;  $E = 0,15\text{ V}$ ;  $I_t = 3\text{ nA}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,30\text{ V}$ ;  $z\text{-range} = 1\text{ nm}$ ; die Facetten sind geradlinig begrenzt.

Die Änderung des Erscheinungsbildes der Oberfläche nach Reduktion der bei  $E = 0,55\text{ V}$  weiteroxidierten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Schicht kann mehrere Ursachen haben. Da es sich hierbei um eine Mischschicht handelt, wie die in Kapitel 4.2.6 vorgestellten XPS Untersuchungen zeigen, ist nicht ganz eindeutig auszumachen welche Kobaltoxidspezies hier aufgenommen wurde. Eindeutig zu erkennen ist aber, dass die so präparierte Schicht sich von der potenziodynamisch präparierten  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  insofern unterscheidet, als dass die Facetten nun linear begrenzt sind, so wie es für ein stabiles Oxid oder Hydroxid auch zu erwarten ist.

#### 5.4.4 Oxidschichtbildung im Bereich der sekundären Passivität

Die potenziostatische Oxidation bei  $E = 0,55 \text{ V}$  ermöglicht es, im Gegensatz zur potenziodynamischen Behandlung, RTM an den im Potenzialbereich der sekundären Passivität präparierten höhervalenten Oxiden zu betreiben. Die in Kapitel 4.2 vorgestellten PES Untersuchungen haben gezeigt, dass die potenziostatisch gebildeten primären Passivschichten maximal 8 nm dick sind und aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  bestehen. Zudem wurde elektrochemische Oszillation beobachtet. Das in Abb. 5-30a gezeigte in situ RTM Bild wurde nach einer Passivierungszeit von  $t_p = 90 \text{ min}$  bei  $E = 0,55 \text{ V}$  aufgenommen.

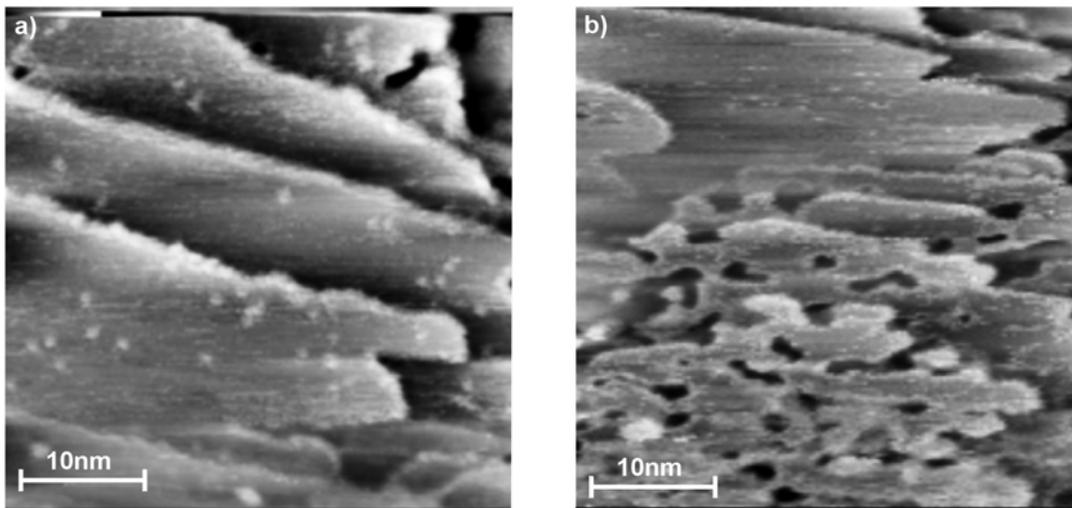


**Abb. 5-30:** In situ RTM Bild einer potenziostatisch gebildeten sekundären Passivschicht auf  $\text{Co}(0001)$ ;  $E = 0,55 \text{ V}$ ;  $I_t = 2 \text{ nA}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,40 \text{ V}$ , z-range: 3 nm

Im Gegensatz zur im letzten Kapitel vorgestellten primären Passivschicht, wächst das Oxid in diesem Potenzialbereich nicht facettiert auf, sondern bildet Terrassen, die sich durch eine Länge von bis zu 60 nm und Breite von bis zu 20 nm auszeichnen. Allerdings zeigt die Oberfläche kein einheitliches Bild in der Topographie. So sind neben den Bereichen mit geradlinigen Stufenkanten auch welche mit ausgefranzten Kanten und auch facettierte Bereiche zu beobachten. Während der Messung wurde ein Oszillieren des Stromes aufgezeichnet (Abb. 5-29b), was aber keinen merklichen Einfluss auf die Bildgebung des Scanvorganges hat. Die maximale Amplitude beträgt

---

hier  $25\mu\text{Acm}^{-2}$ . Es möglich, dass auch diese Methode zu langsam ist, um die durch Oszillation verursachten Veränderungen an der Elektrode zu beobachten, oder, dass die kleinen Stromdichteschwankungen keine merkliche Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit verursachen. Die Oberflächentopographie nach Reduktion dieser Oxidschicht ist ähnlich uneinheitlich, wie das Erscheinungsbild des Oxides. So finden sich zum einen Terrassen mit geraden Stufenkanten (vgl.: Abb. 5-31a) und auch zerfranst erscheinende Bereiche (vgl.: Abb. 5-31b). Die Stufenkanten sind dekoriert und auf den Terrassen befinden sich wie nach Reduktion des in UPR gebildeten  $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$  Cluster.

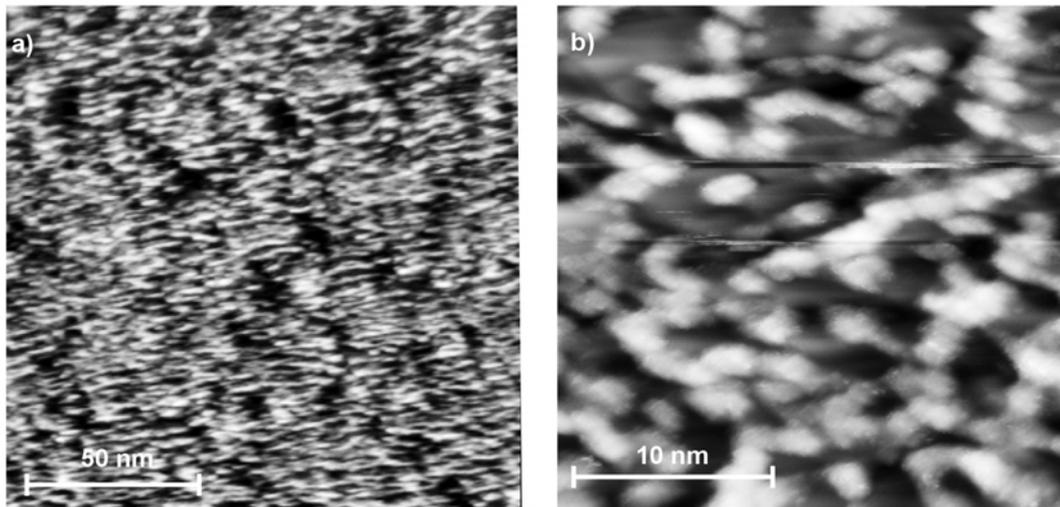


**Abb. 5-31:**  $\text{Co}(0001)$  Oberfläche nach Reduktion der sekundären Passivschicht;  $E = -1.0\text{ V}$ ;  $I_t = 2\text{ nA}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,40\text{ V}$ ; a) dekorierte Terrassen mit Clustern; b) dekorierte und durchlöchernde Bereiche.

#### 5.4.5 Untersuchungen an polykristallinem Kobalt

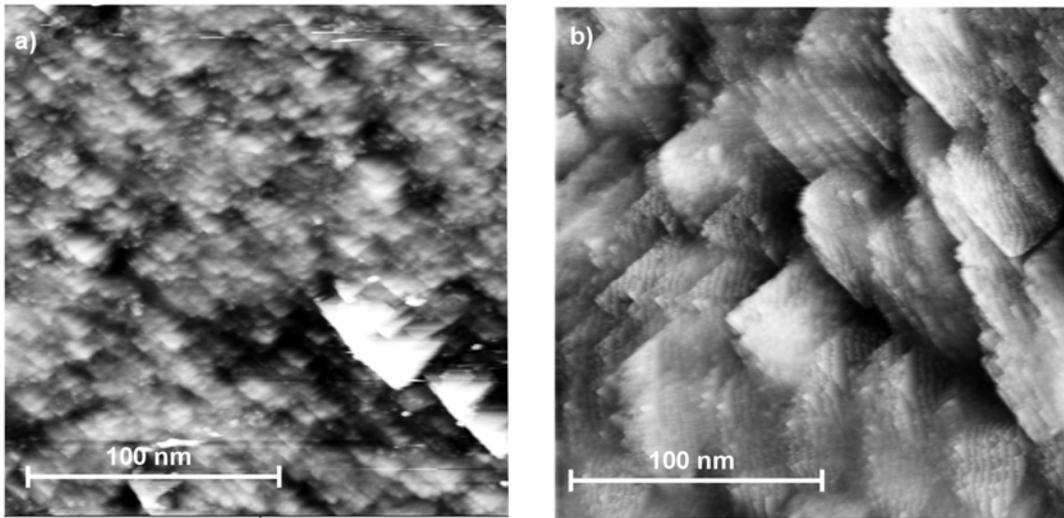
Da wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben die  $\text{Co}(0001)$  Einkristalle bei Temperaturen von  $T < 400^\circ$  getempert werden mussten, was sich nachteilig auf ihre Präparation auswirkte, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch einige Versuche mit polykristallinem Kobalt durchgeführt. Der Vorteil sollte darin bestehen, dass hier der Tempervorgang in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt werden konnte. Somit war zu erwarten, dass diese Präparation zu Oberflächen führt, die sich durch eine geringere Rauigkeit auszeichnen. Die Oberflächenbeschaffenheit nach dieser Präparation zeigen die in situ RTM Bilder in Abb. 5-32. Das RTM Bild in Abb. 5-32a zeigt einen  $(150 \times 150)\text{ nm}$  großen Ausschnitt und Abb. 5-32b einen  $(50 \times 50)\text{ nm}$  großen Ausschnitt der so präparierten Oberflächen bei  $E = -0,90\text{ V}$ . Insgesamt zeigt die

geringe Korrugation der Oberfläche (2 nm) über einen weiten Scanbereich, dass hohe Temperaturen die Oberfläche insgesamt glätten. Allerdings ist das Erscheinungsbild "schwammig", was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass während der Präparation Wasserstoff in das Material diffundiert ist und somit das Material versprödet (Wasserstoffversprödung).



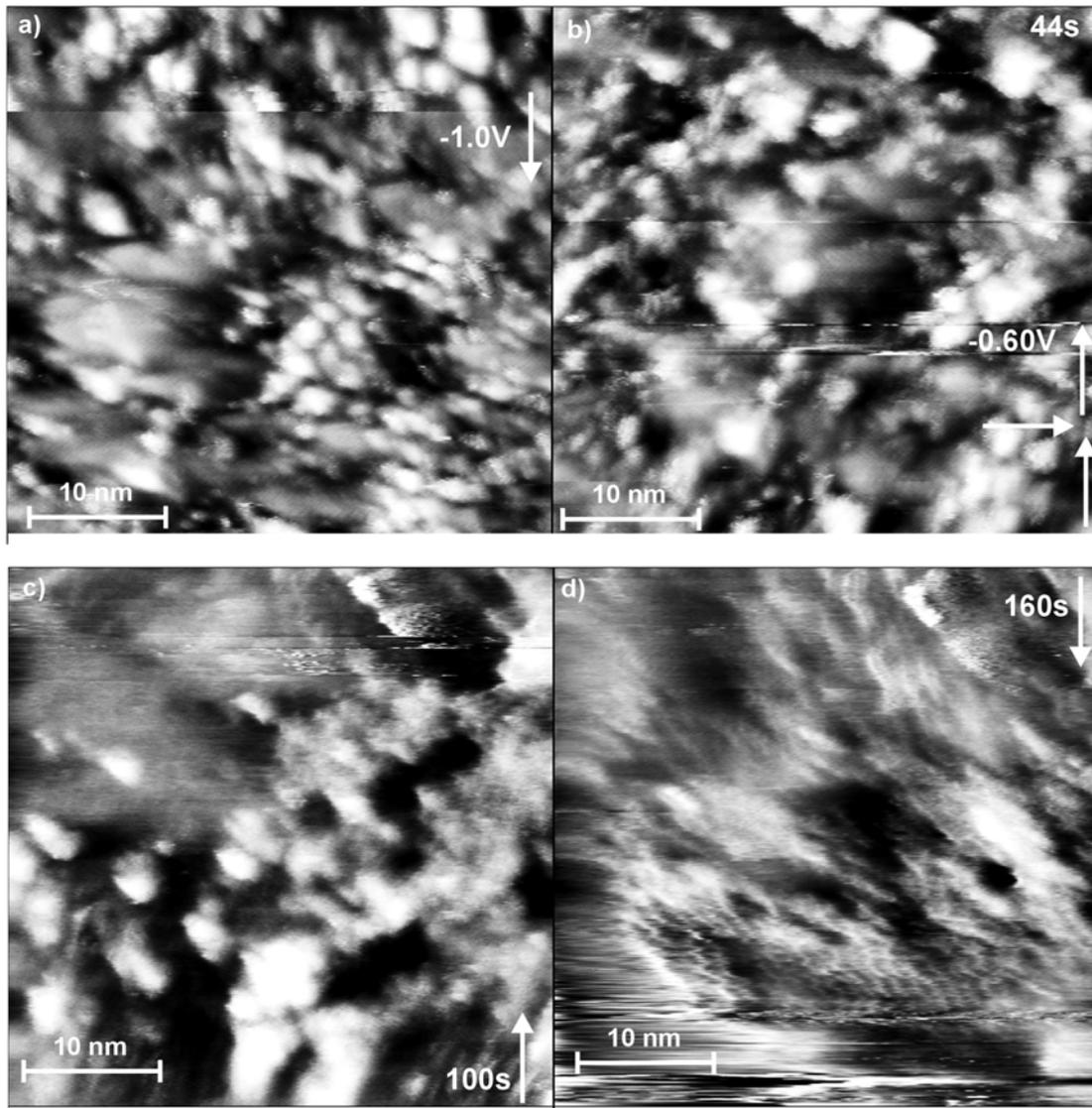
**Abb. 5-32:** In situ RTM Bilder von polykristallinem Kobalt, welches bei 900°C für 48h in H<sub>2</sub>-Atmosphäre getempert wurde; E = -0,85 V; I<sub>t</sub> = 2 nA; E<sub>tip</sub> = -0,45 V;. a) 150 nm x 150 nm großer Oberflächenausschnitt; b) Vergrößerung der durch Wasserstoffversprödung entstandenen Oberflächenmorphologie.

Dass es sich nicht um ein durch schlechte RTM Spitzen verursachtes messtechnisches Problem handelt, zeigt ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit vor, und nach Oxidation im UPR der Hydroxidschichtbildung. In Abb. 5-33 ist ein (150 x 150) nm großen Ausschnitt einer polykristallinen Metalloberfläche direkt nach dem Tempervorgang dargestellt, welche sich ebenfalls durch Versprödung auszeichnet. In Abb. 5-33b ist ein gleich großer Ausschnitt nach Reduktion eines vorher aufgebrauchten Oxides abgebildet. Im Gegensatz zur frisch präparierten Oberfläche sind nun weite Bereiche facettiert. Die Facetten laufen dreieckig zu. Somit hat sich die Oberflächentopographie durch Oxidation und Reduktion stark verändert, was auf eine starke Umordnung der Oberflächenatome durch die Elektrodenprozesse zurückgeführt werden kann.



**Abb. 5-33:** in situ RTM Bilder von Polykristallinen Co-Oberflächen  $E = -0,85 \text{ V}$ ;  $I_t = 2,5 \text{ nA}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,45 \text{ V}$ ; a) nach Tempern in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei  $T = 900^\circ\text{C}$ ;  $E = -0,90 \text{ V}$ ; b) Reduzierte Co-Metalloberfläche, der eine Oxidation vorangegangen ist.

Diese Umordnung findet hier bereits während der Oxidation im UPR der Hydroxidschichtbildung statt, was die folgende in situ RTM Bildsequenz zeigt. In Abb. 5-34a wurde das Elektrodenpotenzial von  $E = -0,90 \text{ V}$  auf  $E = -0,60 \text{ V}$  während des Scanvorganges potenziostatisch erhöht. Sofort tritt eine Oberflächenreaktion ein, die mit einer extremen Umordnung der Oberflächenatome verbunden ist. Die oben liegenden Bereiche verschwimmen und die hellen "Flecken" dehnen sich aus (Abb. 5-34b). Nach weiterem halten des Potenzials von  $E = -0,60 \text{ V}$  verliert die Spitze langsam den Kontakt zur Substratunterfläche und gibt nur noch ein "nebulöses" Bild von der Oxidation zum  $\text{Co}(\text{OH})_2$  wieder (Abb. 5-34c oben). Im nächsten Scan nimmt die Bildgebung noch an Unschärfe zu, bis es der Spitze nicht mehr möglich den Kontakt zu halten, so dass sie später erneut angenähert werden muss, was in Abb. 5-35a gezeigt wird. Die Oxidation hat zu einer signifikanten Veränderung der Oberflächentopographie geführt, da wie in der Bildsequenz von Abb. 5-34 gezeigt, diese Oxidation mit einer starken Umordnung der Atome verbunden ist.

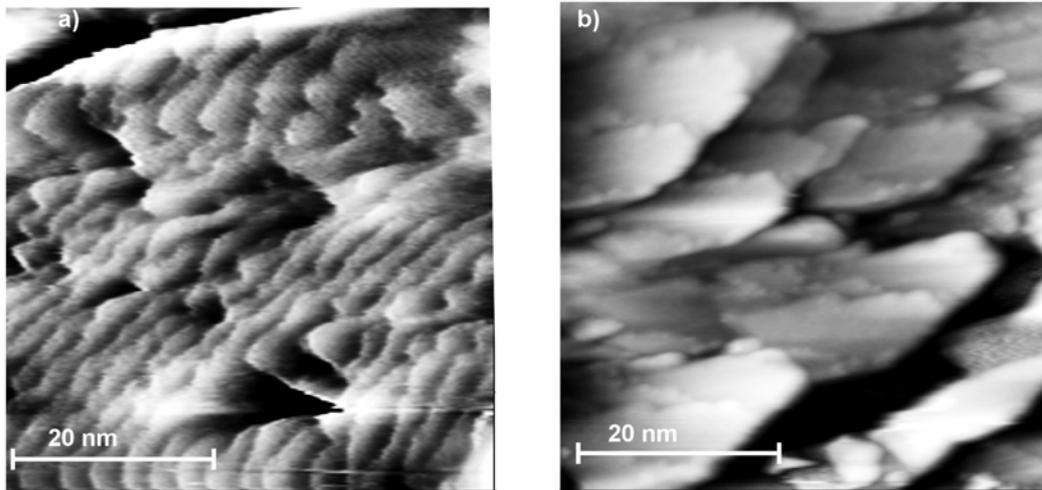


**Abb. 5-34:** Oxidation einer getemperten polykristallinen Kobaltelektrode;  $I_t = 2 \text{ nA}$ ;  $E_{\text{tip}} = -0,47 \text{ V}$  a) Metall;  $E = -0,85 \text{ V}$ ; b) Potenzialsprung auf  $E = -0,60 \text{ V}$  (siehe horizontaler Pfeil); c) Veränderungen der Oberflächenmorphologie nach dem Potenzialsprung; d) die Spitze verliert das Bild, Facettenbildung.

Nach einigen Minuten ist der Oxidationsprozess aber abgeschlossen und die Elektrode mit einem facettiert aufgewachsenen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bedeckt (Abb. 5-35a). Das Erscheinungsbild der Metalloberfläche nach Reduktion des Hydroxides ist in Abb. 5-35b dargestellt. Bei diesem Versuch sind durch Oxidation und Reduktion im UPR hexagonale Plättchen auf der Metalloberfläche zu sehen, die eine Größenordnung von 15 nm haben. Diese Topographie unterscheidet sich von der in Abb. 5-33b, wo Facetten nach Reduktion beobachtet wurden. Dies könnte mit einer anderen Orientierung der Substratunterfläche zusammenhängen. Da sie die während der Oxidation und Reduktion ablaufenden Prozesse beeinflussen kann. Eine genaue Zuordnung der Orientierung ist mit diesen Versuchen aber nicht möglich, so dass hier nur spekuliert werden kann, dass

---

im Falle von (Abb. 5-35b) eine  $\text{Co}(0001)$  orientierte Unterfläche die Bildung der hexagonal erscheinenden Plättchen begünstigt hat.



**Abb. 5-35:** a) Im UPR gebildetes  $\text{Co}(\text{OH})_2$  auf Co poly; b) Metalloberfläche nach Reduktion der  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

---

## 6 Abschließende Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Passivschichtbildung auf Kobalt- und Co(0001)-Elektroden durch die Kombination elektrochemischer und oberflächenanalytischer Methoden bei unterschiedlichen pH Werten untersucht. Die Kombination von in situ RTM und XPS lieferte dabei sowohl strukturelle als auch chemische Informationen, die sehr gut mit den elektrochemischen und thermodynamischen Erwartungen korrelieren.

Da Kobalt aufgrund seiner chemischen Eigenschaften sowohl in zweiwertiger ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ) als auch dreiwertiger Form ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) Passivschichten bilden kann, ist eine Zerteilung der Stromspannungscharakteristiken in die Potenzialbereiche der primären (niedrige Potentiale) und sekundären Passivität (höhere Potentiale) sinnvoll. Es konnte festgestellt werden, dass sich insbesondere der Bildungsmechanismus und die Zusammensetzung der primären Passivschichten in Abhängigkeit vom pH Wert erheblich unterscheiden.

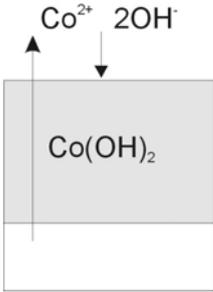
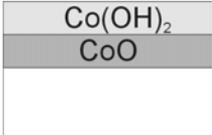
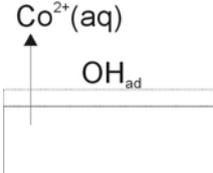
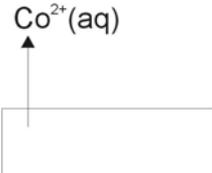
In der abschließenden Diskussion der Ergebnisse, werden Modelle vorgestellt, die das Verhalten von Kobaltelektroden in den zwei Potenzialbereichen bei unterschiedlichen pH Werten vergleichend darstellen. Aus diesem Grund und zur besseren Vergleichbarkeit mit den in [10-12] publizierten stationären Stromspannungskurven (Abb. 1-1), werden in diesem Kapitel alle Potentiale gegen die pH-Wert korrigierte HSS-Elektrode ("Hydrogen Electrode in Same Solution") angegeben.

### 6.1 niedrige Potentiale (primäre Passivität)

Tabelle 6-1 fasst die wesentlichen Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung bei niedrigen Potentialen in den unterschiedlichen Elektrolyten zusammen. Stabile primäre Passivschichten konnten nur in alkalischen Elektrolyten beobachtet werden. Hier unterscheiden sich sowohl die Schichtzusammensetzung als auch die Bildungsmechanismen erheblich. Der Potenzialbereich der primären Passivität in 0,1 M NaOH (pH 13) reicht von 0,41 V/HSS bis 0,86 V/HSS, während in Boratpuffer (pH 9,3) erst bei  $E > 1,15$  V Co(III) Entwicklung einsetzt. Die XPS Untersuchungen ergaben, dass in 0,1 M NaOH ein purer  $\text{Co(OH)}_2$  Film gebildet wird, der Dicken von 8 nm bis  $> 30$  nm annehmen kann und nach einem Auflösungs-Ausfällungsmechanismus gebildet wird. Das beobachtete Schichtdickenwachstum wird dabei von der Kristallstruktur des  $\text{Co(OH)}_2$  begünstigt.  $\text{Co(OH)}_2$  kristallisiert in der hexagonalen  $\text{CdI}_2$  Sandwichstruktur und kann bei einer Verkippung zum Substrat als Schichtenleiter Kanäle für den

Elektronen- und Ionentransport zwischen Elektrode und Elektrolyt bereitstellen. Dabei begünstigt die  $\alpha$ -Modifikation des Hydroxides im Vergleich zur  $\beta$ -Modifikation den Stofftransport, da sich hier zwischen jeder fünften Schicht interkaliertes Wasser befindet, welches für eine Aufweitung der Gitterkonstanten  $c$  um 0,34 nm sorgt.

**Tabelle 6-1:** Zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung bei niedrigen Potenzialen.

	pH 13	pH 9,3	pH 5,5	pH 2,2
Potenzial / HSS	0,41 V - 0,86 V	0,35 V - 1,15 V	0,32 - 1,32 V	0,12 - 1,42V
Modell				
Mechanismus	Auflösung-Ausfällung	Wachstum vom Bulk heraus	Auflösung	Auflösung
Schichtdicke	8 bis > 30 nm	1 bis 2 nm	keine	keine
Zeitverlauf	Dickenwachstum	Dehydratisierung	-	-

Das durch Fällung auf der Elektrode gebildete  $\text{Co(OH)}_2$  zeigt im RTM eine Facettenstruktur. XPS Untersuchungen ergaben, dass die Reduktion des  $\text{Co(OH)}_2$  kinetisch gehemmt ist und bei diesem pH nicht vollständig verläuft. Da  $\text{Co(OH)}_2$  bei  $\text{pH} < 11$  löslich ist, wird diese Fällungsschicht in Boratpufferelektrolyt ( $\text{pH} 9,3$ ) nicht beobachtet. Hier besteht die primäre Passivschicht aus einer 1 bis 2 nm dünnen Duplexschicht bestehend aus  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(OH)}_2$ , wobei das Hydroxid elektrolytseitig und das Oxid an der Phasengrenze zur Elektrode lokalisiert ist. Die bei  $E = 1,14$  V gemachten zeitabhängigen Untersuchungen zeigen, dass die Schichtdicke mit der Zeit von 1 nm auf 2 nm anwächst und gleichzeitig dehydratisiert. Bei diesem pH wird das Oxid im Gegensatz zu pH 13 vom Elektrodenmaterial aus gebildet. Die äußere  $\text{Co(OH)}_2$  Schicht stabilisiert den  $\text{CoO}$  Film und wirkt damit der hohen Oberflächenenergie, entgegen, die durch eine Gitter- und Strukturfehlpassung verursacht ist. Da die Passivschichten bei pH 9,3 sehr dünn sind, ist langsame Auflösung und Neubildung der Schicht bei diesem pH wahrscheinlich. In Phthalatpuffer Elektrolyt ( $\text{pH} 5,5$ ) zeigt die Stromspannungscharakteristik bei anodischer Polarisierung und niedrigen Potenzialen zwei Anstiege in der Stromdichte. Der erste Anstieg beginnt bei  $E = 0,32$  V und erreicht das Maximum von  $i = 4 \text{ mAcm}^{-2}$  bei  $E = 0,60$  V. Das zweite Maximum liegt bei

---

$E = 1,07 \text{ V}$ . Die XPS Untersuchungen haben ergeben, dass sich in dem gesamten Potenzialbereich keine Oxidschicht bildet, es wird ausschließlich  $\text{OH}^-$  auf der Oberfläche detektiert. Der einzige Unterschied war in der Elektrodenbeschaffenheit nach der Polarisierung auszumachen. Während die bei  $E < 0,70 \text{ V}$  polarisierten Proben nach der Präparation eine glatte Oberfläche zeigten, erschienen die bei  $E > 0,70 \text{ V}$  polarisierten poliert, was auf unterschiedliche Auflösungsmechanismen hinweist. Erst bei  $E = 1,22 \text{ V}$  wird ein  $0,5 \text{ nm}$  dünner  $\text{CoO}$  Film im XPS detektiert, welcher durch  $\text{OH}^-$  stabilisiert wird. Dieses Verhalten ist auf die Löslichkeit von  $\text{CoO}$  in sauren Lösungen zurückzuführen. Die hohen Stromdichten im ZV in perchlorsaurem Lösung ( $\text{pH } 2,2$ ) induzieren ebenfalls Auflösung in diesem Potenzialbereich.

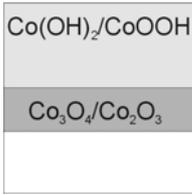
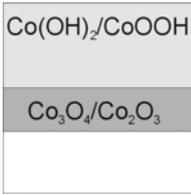
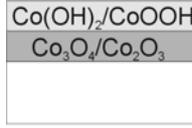
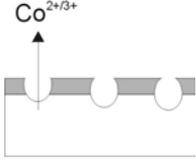
In situ RTM Untersuchungen in Kombination mit XPS Untersuchungen in  $0,1 \text{ M NaOH}$  ergaben, dass die Hydroxidschichtbildung durch das Aufwachsen eines 1 bis 2 Monolagen dünnen  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  Films initiiert wird. Dieser Film bildet sich in einem Potenzialbereich von  $0,07 \text{ V} < E < 0,17 \text{ V}$ , was mit den thermodynamischen Daten korreliert. In diesem Potenzialbereich wird in allen verwendeten Elektrolyten bereits ein geringer Anstieg in der Stromdichte beobachtet, allerdings kann das Hydroxid nur in Natronlauge stabilisiert werden. Das Hydroxid wächst in paralleler bzw. antiparalleler Epitaxie zum  $\text{Co}(0001)$  auf, was durch Änderung der Tunnelbedingungen während der RTM Untersuchungen mit atomarer Auflösung belegt wurde. Die Oberflächenatome zeigen einen Gitterparameter von  $a = 0,31 \text{ nm}$ . Verursacht durch eine Gitterfehlpassung von 20% in den Gitterparametern  $a$  von  $\text{Co}(0001)$  und  $\text{Co(OH)}_2(0001)$ , zeigt das bei  $E < 0,17 \text{ V}$  gebildete  $\text{Co(OH)}_2(0001)$ , neben der hexagonalen Struktur der Oberflächenatome, auch eine hexagonale Überstruktur mit einer Periodizität von  $1,25 \text{ nm}$ . In situ RTM in Kombination mit XPS Untersuchungen zum Reduktionsprozess der 1-2 Monolagen  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  zeigen, dass nach diesem Prozess die Stufenkanten der Terrassen mit  $\text{OH}^- \text{-Co}^{2+} \text{-OH}^-$  Trimeren dekoriert sind. Diese Trimeren bilden sich in den Anfangsstadien der Reduktion ( $t_{\text{red}} = 1 \text{ min}$ ) direkt aus dem Hydroxid und aus einer partiell reduzierten "missing row" Übergangsstruktur. Sie haben einen Durchmesser von  $0,4 \text{ nm}$  und diffundieren über die Substratoberfläche, wobei sie der hexagonalen Anordnung der Oberflächenatome des Substrates folgen. Ihr Abstand beträgt immer mindestens zwei atomare Abstände des  $\text{Co}(0001)$  Substrates. In den späteren Stadien der Reduktion ( $t_{\text{red}} = 12 \text{ min}$ ) blockieren die Trimeren die Stufenkanten der Metallterrassen. Diese Blockade verhindert die weitere Integration reduzierter Metallatome, so dass  $1 \text{ nm}$  kleine Cluster bestehend aus Metallatomen auf

den Terrassen zurück bleiben. Diese Fehlanpassung - ebenso wie die parallele Epitaxie - verhindert weiteres Schichtwachstum vom Bulkmaterial heraus und führt zu einer "Schicht-für-Schicht-Auflösung" des Substrates bei  $E = 0,27 \text{ V}$ , welche ebenfalls mit in situ RTM beobachtet werden konnte.

## 6.2 hohe Potenziale (sekundäre Passivität)

Tabelle 6-2 fasst die wesentlichen Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung bei hohen Potenzialen zusammen. Im Gegensatz zur primären Passivschicht finden sich sowohl in der Schichtdicke als auch in der Schichtzusammensetzung der sekundären Passivschicht in Abhängigkeit vom pH Wert nicht so gravierende Unterschiede.

**Tabelle 6-2:** Zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung bei hohen Potenzialen.

	pH 13	pH 9,3	pH 5,5	pH 2,2
Potenzial / HSS	$E > 0,86 \text{ V}$	$E > 1,15 \text{ V}$	$E > 1,32 \text{ V}$	$E > 1,42 \text{ V}$
Modell				
Mechanismus	Oxidation von $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$	Oxidation von $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$	über $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$	lokale Korrosion
Schichtdicke	4 bis 9 nm	4 bis 9 nm	> 4 nm	-
Zeitverlauf	Co(III) Anteil steigt; $d_{\text{max}} = 9 \text{ nm}$	Co(III) Anteil steigt; $d_{\text{max}} = 8 \text{ nm}$	-	-

Die XPS Untersuchungen belegen, dass die Schichtbildung über die niedervalenten Oxide und Hydroxide der primären Passivschicht verläuft, welche in den Anfangsstadien der Oxidation gebildet und mit zunehmender Passivierungszeit weiter oxidiert werden. Die Bildung der aus den höhervalenten Oxiden und Hydroxiden zusammengesetzte sekundäre Passivschicht erreicht dabei aufgrund der stärkeren Oxidationskraft bei höheren Potenzialen schneller den stationären Zustand mit dem Elektrolyten, als bei niedrigen Potenzialen. Die Co(III) Entwicklung ist immer mit einem Schichtdickenzuwachs auf  $d \geq 4 \text{ nm}$  verbunden. Die sekundäre Passivschicht besteht aus einem an der Phasengrenze zum Metall lokalisierten Mischoxid, welches elektrolytseitig von einer Schicht aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{CoOOH}$  bedeckt ist. In Natronlauge (pH 13) ist ein lineares Schichtdickenwachstum bei einer Passivierungszeit von 5 min

---

zu beobachten. Nach 90 min ist kein Co(II) mehr mit XPS zu detektieren, die Schichten sind dann unabhängig vom Potenzial 9 nm dick und bestehen aus  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoOOH}$ . In Boratpuffer bildet sich nach 90 min bei  $E = 0,90 \text{ V}$  ebenfalls eine  $> 8 \text{ nm}$  dicke Schicht, wobei hier noch 20% Co(II) mit XPS detektiert werden. In situ RTM Untersuchungen in 0,1 M NaOH auf Co(0001) Einkristallen zeigen, dass das höhervalente Oxid Terrassen bildet, die bis zu 80 nm lang sein können, was im Kontrast zu den beobachteten Facetten im Bereich der primären Passivität steht. Elektroden, die durch Vorpassivierung mit einem dicken  $\text{Co(OH)}_2$  Film bereits bedeckt sind und weiter oxidiert werden, zeigen, dass diese Oxidation mindestens 30 min dauert, bis sie nahezu vollständig ist. Die Reduktion verläuft immer über  $\text{Co(OH)}_2$ , welches bei genügend negativen Potenzialen und langen Zeiten zum Metall reduziert wird. In situ RTM Untersuchungen zeigen, dass auch hier der Reduktionsprozess nicht vollständig ist und Dekoration der Metallterrassen und Cluster zurückbleiben. In Phthalatpuffer bildet sich auch eine sekundäre Passivschicht aus.

In Natronlauge ist zudem bei  $E = 1,07 \text{ V}$  eine für polykristalline Materialien unübliche Elektrodenreaktion beobachtet wurden. Hier wird ein scharfer Oxidationspeak im ZV beobachtet, dessen Ladungsmenge einer Oxidation von 4 Monolagen  $\text{Co(OH)}_2$  zu  $\text{CoOOH}$  entspricht. Dieser Peak hat seine Ursache in der partiellen Oxidation von  $\alpha$ - $\text{Co(OH)}_2$ , welches aufgrund seiner Struktur, für den schnellen Oxidationsprozess leicht Protonen über die mit Wasser gebundenen Zwischenschichten abgeben kann. Für diese Reaktion ist keine Phasenumwandlung nötig, was ebenfalls mit in situ RTM Untersuchungen bestätigt werden konnte.

---

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Passivierungs- und Reduktionsverhalten von Kobalt- und Co(0001)-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten ( $2,2 < \text{pH} < 13$ ) mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Methoden XPS und in situ RTM hervorragend ergänzen, da sowohl chemische als auch strukturelle Informationen über das Passivverhalten von Kobalt erhalten wurden, die mit thermodynamischen Erwartungen und elektrochemischen Untersuchungen korrelieren.

Kobalt weist in alkalischen Elektrolyten zwei Passivitätsbereiche vor. Die primäre Passivschicht wird bei niedrigen Potenzialen gebildet und besteht bei pH 13 aus einer  $\text{Co(OH)}_2$  Fällungsschicht, die auf Dicken von  $d > 30$  nm anwachsen kann. Bei pH = 9,3 wird das Hydroxid nicht stabilisiert, hier besteht die primäre Passivschicht aus einer 1-2 nm dünnen  $\text{CoO/Co(OH)}_2$  Schicht, die mit der Zeit dehydratisiert. Aufgrund der Löslichkeit des CoO in sauren Elektrolyten ist hier bei niedrigen Potenzialen keine Schichtbildung zu beobachten. Die sekundäre Passivschicht bildet sich bei hohen Potenzialen und ist in ihrer Zusammensetzung bei allen pH Werten nahezu identisch. Sie besteht aus einer bis zu 9 nm dicken Mischschicht von an der Elektrode lokalisiertem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , der sich elektrolytseitig  $\text{Co(OH)}_2$  und  $\text{CoOOH}$  anschließen. Ein in der Stromspannungscharakteristik bei pH 13 auffallender, scharfer Oxidationspeak bei  $E = 0,35$  V/SHE wird durch die partielle Oxidation von  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  zu  $\text{CoOOH}$  verursacht.

In Natronlauge wird die Oxidation durch das Aufwachsen von 1 bis 2 Monolagen  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  in paralleler Epitaxie zum  $\text{Co}(0001)$  Substrat initiiert. Das Hydroxid zeigt aufgrund einer Gitterfehlpassung zum  $\text{Co}(0001)$  Substrat eine hexagonale Überstruktur mit einer Periodizität von 1,25 nm und löst sich bei höheren Potenzialen erneut auf. In dieser Arbeit konnten erstmals die bei einer Reduktion ablaufenden Elektrodenprozesse mit in situ RTM in atomarer Größenordnung beobachtet werden. Bei der Reduktion von  $\text{Co(OH)}_2(0001)$  wurden Keimbildung, Terrassenwachstum und Oberflächendiffusion von Metallclustern und  $\text{OH}^-\text{Co}^{2+}\text{-OH}^-$  Trimeren beobachtet. Die Trimeren diffundieren zu den Stufenkanten, dekorieren sie und verhindern die weitere Integration von Metallatomen in das  $\text{Co}(0001)$  Substrat, so dass Dekoration und Clusterbildung das Endstadium der Reduktion in diesem Elektrolyten zeigen.

---

## 8 Anhang

### 8.1 Literaturverzeichnis

---

- [1] P. Grünberg, "Magnetische Übergitter. Oszillierende Zwischenschichtkopplungen in magnetischen Schichtsystemen", *Phys. Bl.*, **49**, 27 (1993)
- [2] P. Grünberg, "Riesenmagnetowiderstand in magnetischen Schichtstrukturen", *Phys. Bl.*, **51**, 1077 (1995)
- [3] G. Reiss, H. Bückl, A. Hütten, "Riesenmagnetowiderstand - Transfer in die Anwendung", *Phys. Bl.*, **54**, 339 (1998)
- [4] A. Foelske, "Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur Passivität des Kobalts", *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf (1999)
- [5] G. Grube und O. Feucht, *Z. Elektrochem.*, **28**, 568 (1922)
- [6] R. D. Cowling, A. C. Riddiford, *Electrochim. Acta*, **14**, 981 (1969)
- [7] W. K. Behl, J. E. Toni, *Electoanal.Chem. Interfacial Electrochem.*, **31**, 63 (1971)
- [8] K. E. Heusler, *Corrosion Science*, **6**, 183 (1965)
- [9] H. Göhr, *Electrochim. Acta*, **11**, 827 (1966)
- [10] K. E. Heusler, "Passivity and Breakdown of Passivity of Nickel, Kobalt, and Chromium", *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, Electrochem. Soc. Inc., Princeton, New Jersey, 771 (1978)
- [11] K. Kudo, An Ellipsometric Study of Passivating Films on Kobalt in neutral Borate Solution, aus *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, Electrochem. Soc. Inc., Princeton, New Jersey, 918 (1978)
- [12] T. Ohtsuka, N. Sato, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 167 (1983)
- [13] N. Sato, T. Ohtsuka, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1735 (1978)
- [14] T. Ohtsuka, N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2522 (1981)
- [15] G. W. Simmons, E. Kellermann, H. Leidheiser, *J. Electrochem. Soc.*, **12**, 1276, (1976)
- [16] C. A. Melendres, S. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2239 (1976)
- [17] G. T. Burstein, D.H. Davies, *Corrosion Science*, **20**, 989 (1980)
- [18] G. Larramona, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **293**, 237 (1990)
- [19] S. Haupt, H.-H. Strehblow, *Langmuir*, **3**, 873 (1987)

- 
- [20] H. D. Speckmann, S. Haupt, H.-H. Strehblow, *Surf. Interf. Anal.*, **11**, 148 (1988)
- [21] H.-W. Hoppe, H.-H. Strehblow, *Surf. Interf. Anal.*, **14**, 121 (1989)
- [22] H.-W. Hoppe, S. Haupt, H.-H. Strehblow, *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 514 (1994)
- [23] D. Schaepers, H.-H. Strehblow, U. Künzelmann, Y. Schwarz, *Surf. Interf. Anal.* **21**, 342 (1994)
- [24] S. Haupt and H.-H. Strehblow, *Corr. Science*, **37**, 43 (1995)
- [25] P. Druska, H.-H. Strehblow and S. Golledge, *Corr. Science*, **Vol. 38**, No.6, 835 (1996)
- [26] P. Druska and H.-H. Strehblow, *Corr. Science*, **Vol. 38**, No. 8, 1369 (1996)
- [27] T. Jabs, P. Borthen, H.-H. Strehblow, *J. Electrochem. Soc.*, **Vol 144**, No.4, 1231 (1997),
- [28] C. Schmidt, H.-H. Strehblow, *J. Electrochem. Soc.*, **Vol. 145**, No. 3, 834 (1998)
- [29] C. Schmidt, H.-H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 984 (1999)
- [30] H.-H. Strehblow, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, editors: Alkire, Kolb, **Vol. 8**, Wiley VCH, Weinheim, Germany, 286-373 (2002)
- [31] Hirokawa et al., *J. of Electron Spec. and Rel. Phen.*, **6**, 333 (1975)
- [32] McIntyre, M. G. Cook, *Analytical Chem.*, **47**, No. 13, 2208 (1975)
- [33] T.L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, No.1 (1977)
- [34] G. Tyuliev and S. Angelov, *Appl. Surf. Sci.*, **32**, 381-391 (1988)
- [35] E. J. O'Sullivan et al., *IBM J. Res. Develop.*, **42**, No. 5 (1998)
- [36] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wedler, *Surf. Science*, **296**, 374 (1993)
- [37] F. Grellner, B. Klingenberg, D. Borgmann, G. Wedler, *J. of Electron Spectr. and Rel. Phen.* **71**, 107 (1995)
- [38] V.M. Jiménez, A. Fernández, J.P. Espinós, González-Elipé, *J. of Electron Spectr. and Rel. Phen.*, **71**, 61 (1995)
- [39] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Catalysis Today*, **39**, 329 (1998)
- [40] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wedler, *Surf. Sci.*, **383**, 13 (1997)
- [41] S. Angelov, G. Tyuliev, T. Marinova, *Appl. Surf. Sci.*, **27**, 381 (1987)
- [42] S. Ando, T. Suzuki, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **431**, 277 (1997)
- [43] M.E. Bridge, R.M. Lambert, *Surf. Sci.*, **82**, 413 (1979)
- [44] K. Wandelt, *Surf. Sci. Rep.* **2**, 93 (1982)
- [45] Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 5, *Wiley VCH*,

- 
- [46] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2 (1979)
- [47] T.A. Carlson, *Surf. Interface Anal.*, **4** (4), 125 (1982)
- [48] G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1985)
- [49] G. Binnig, H. Rohrer, *Hel. Phys. Acta*, **55**, 726 (1982)
- [50] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930
- [51] J Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1996
- [52] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**(2) (1961) 57-59
- [53] V.M. Hallmark, S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D.Swalen, R.J. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2879
- [54] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 59
- [55] Überblick in S.N. Magonov, M.-H. Wangbo, *Adv. Mater.* **6** (1994) 355
- [56] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Surf. Sci.* **458** (2000) 185
- [57] H.-H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, *Electrochimica Acta*, Vol 46, Issue 24-25, 3755 (2001)
- [58] J. Kunze, In situ RTM Untersuchungen zu anodischen Deckschichtbildung auf niedrig indizierten Kupfer Einkristalloberflächen in alkalischer Lösung, Dissertation, H.-H.-Universität, Düsseldorf (2002)
- [59] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Progr. Phys.*, 12, 163 (1948/49)
- [60] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Progr. Phys.*, 12, 163 (1948/49)
- [61] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 322 (1966)
- [62] W. Betteridge, Cobalt and its Alloys, Ellis Horwood, England (1982).
- [63] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
- [64] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2<sup>nd</sup> edition, Vol.1, Wiley, New York, (1963)
- [65] W. Feitknecht, W. Lotmar, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1369 (1935).
- [66] Di Quarto, Persönliches Gespräch, Tagung der International Society of Electrochemistry (ISE 2003), Brasilien, Sao Pedro (2003)
- [67] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 6090
- [68] C. Weißmantel, C. Hamann, Grundlagen der Festkörperphysik, Berlin VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1989)

- 
- [69] Kleber, Kristallchemie, Leipzig, B. G. Teubner (1963)
- [70] M. R. Castell, S. L. Dudarev, C. Muggelberg, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 59 (1999), 7342
- [71] I. Sebastian, M. Heiler, K. Meinel and H. Neddermeyer, *Appl. Phys.*, **A 66** (1998) 525.
- [72] M. Haßel, Adsorptionsuntersuchungen an polaren und unpolaren CoO Flächen, Dissertation: Ruhr Universität Bochum, (Fakultät für Chemie (1994)
- [73] I. Sebastian, Rstertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO Schichten auf Ag(100) und Au(111), Disertation: Martin Luther Universität Halle-Wittenberg (2000).
- [74] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Scie. Let.*, 315, (1994), L977
- [75] Dokl. Akad. Nauk SSSR, volume 94, page 229, (1954) primary reference: Kondrashev, Fedorova.
- [76] *J. Solid State Chem.*, volume 6, page 1, (1973) primary reference :Chenavas et al.
- [77] *Mineral. Mag.*, volume 39, page 152, (1973) primary reference :Deliens, Goethals
- [78] H. Landolt, R. Börnstein, Eds Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen in Naturwissenschaft und Technik, neue Serie, Berlin, Springer 1961ff
- [79] G. Natta, M. Strada, *Gaz. Chim. Ital.* 58 (1928), 419
- [80] C. R. Brundel, T. J. Huang, D. W. Rice, *Surf. Sci.* 60 (1976) 286
- [81] J. M. Sanz, S. Hofmann, *Surf. Interf. Anal.*, 5(5), 210 (1983).
- [82] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.*, **9**, 357 (1986)
- [83] J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, **8**, 1976, 129
- [84] J.M. Abels, Dissertation, Düsseldorf (1997)
- [85] U. Collisi, "Elektrochemische, Photoelektrochemische und Oberflächenanalytische Untersuchungen an oxidischen Deckschichten auf Kupfer", Inaugural Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1988).
- [86] G. Petzow, Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, Gebrüder Borntraeger Berlin, Stuttgart, 1994, 87
- [87] R. D. Otterstedt, P.J. Plath, N.I. Jaeger, J.C. Sayer, J.L. Hudson, *Chem. Eng. Sci.*, **Vol. 51**, No. 10, pp, (1996) 1747

- 
- [88] R. D. Otterstedt, N.I. Jaeger, P.J. Plath, J.L. Hudson, *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) 1221
- [89] T.P. Dirkse, D. B. de Vries, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959), 920
- [90] P. Stonehart, *Electrochim. Acta* **13** (1968) 1789
- [91] C. Alonso, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, A. J. Arvia, *Electrochim Acta* **35** (1990) 489
- [92] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *J. Electrochim. Acta*, 1966; **11** 1079
- [93] T. Kessler, A. Visinitin, M.R. de Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 315 (1989)
- [94] K. H. Gayer, A.B. Garrett, *J. Am. Soc.*, **72**, (1950) 3921
- [95] G. Ehrlich, F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 1039.
- [96] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 3682.
- [97] R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1996) 254
- [98] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 168
- [99] C.-L. Liu, J.B. Adams, *Surf. Sci.* **294** (1993) 197
- [100] F. Maca, M. Kotrla, O.S. Trushin, *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 579