
**Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur
anodischen Deckschichtbildung auf Zinn und Kupfer/Zinn-
Legierungen**

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

vorgelegt von
Petra Keller
aus Rochlitz

Düsseldorf, Januar 2006

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Abteilung für Physikalische Chemie der Grenzflächen
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. H.-H. Strehblow
Koreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 10.01.2006

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den all den Personen bedanken, ohne deren Hilfe die Anfertigung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Ermunterung und die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung der Materialien und Geräte sowie für seine Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen in konstruktiver Atmosphäre.

Herrn Prof. Dr. K. Schierbaum für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Der Arbeitsgruppe mit all den Mitarbeitern, die ich in den vielen Jahren meiner Uni-Zeit kennen und schätzen lernte:

Dirk Lützenkirchen-Hecht, der mir in einer beeindruckenden Multitasking-Vorstellung die handwerklichen Grundlagen der ESCA- Bedienung nahe brachte und diese Arbeit kritisch las. Dirk Schaepers, Christine Schmidt und Hartmut Prinz danke ich für viele Anregungen und Diskussionen bezüglich der „Fit“-Geheimnisse, für spannende ESCA-Schraubstunden teilweise in Krisensituationen und vor allem für die Ermunterung zu dieser Arbeit. Nicht zu vergessen sind die einmaligen Erlebnisse in Sachen Prügelausbacken, die keiner besser zu pflegen wusste als Holger Hoepke.

Annette Foelske und Julia Kunze danke ich für das Interesse am Fortgang meiner Dissertation.

Besonders danke ich Norman Krings und Andreas Drexler für ihre Geduld in der Unterweisung eines DAU's am Computer, offene Ohren bei fachlichen Diskussionen, die Ermunterung bei Rückschlägen und der Bewältigung der vielen Kleinigkeiten.

Vieles wäre nicht durch die Zaubereien von Martin Schramm möglich gewesen, der in Zeiten höchster Not bis tief in die Nacht unsere Messelektronik reparierte .

Besonders danke ich meinem Mann und meinen Kindern, die mich in dieser Zeit verständnisvoll und geduldig unterstützten.

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

Veröffentlichungen

P. Keller, H.-H. Strehblow, „XPS-Studies on the Formation of Passive Layers on Sn and CuSn Alloys in 0,1 M KOH”, Z. für Physikalische Chemie 219, **11** (2005), 1481

Tagungsbände

P. Keller, H.-H. Strehblow, „Investigation of the passivity of Sn and CuSn alloys in 0,1 M KOH“, Eurocorr2004, Nice, (09/2004)

P. Keller, H.-H. Strehblow, „Passivity of Tin and CuSn Alloys in alkaline media studied by X-ray photoelectron spectroscopy“, Passivity-9, France, (07/2005)

Vorträge

G. Schmidt, P. Plagemann, P. Keller, H.-H. Strehblow, „Effect of Phosphate and Silicate Inhibition on Pitting Corrosion of Copper in Drinking Water“, Eurocorr 2003, Budapest, (2003)

P. Keller, H.-H. Strehblow, „Investigation of the passivity of Sn and CuSn alloys in 0,1 M KOH“, Eurocorr2004, Nice, Frankreich, (09/2004)

P. Keller, H.-H. Strehblow, „Passivity of Tin and CuSn Alloys in alkaline media studied by X-ray photoelectron spectroscopy“, Passivity-9, Paris, France, (07/2005)

H.-H. Strehblow, P. Keller, „Passivity of Cu, Sn and their alloys“, International Conference Science & Economy New Challenges, Warschau, Polen, (06/2005)

P. Keller, H.-H. Strehblow, „XPS-Studies on the Formation of Passive Layers on Sn and CuSn Alloys in 0,1 M KOH“, 16th International Corrosion Congress, Peking, China, (09/2005)

Poster

P. Keller, H.-H. Strehblow, „Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen von Passivschichten auf Zinn und Bronze in 0,1 M KOH“, 79. AGEF-Symposium, Düsseldorf, (11/2004)

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines und Motivation	1
1.2	Stand der Forschung und Zielsetzung der Arbeit	2
1.2.1	Anodische Oxidschichten auf Kupfer	2
1.2.2	Anodische Deckschichten auf Zinn	3
1.2.3	Anodische Deckschichten auf Cu-Sn-Legierungen	7
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Untersuchungsmethoden	9
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie (PES)	10
2.2	Elektrochemische Oxidschichtbildung und Passivität an Metallen	18
2.2.1	Kinetische Aspekte der anodischen Deckschichtbildung	23
2.2.2	Thermodynamische Betrachtungen zur Passivität der Legierungsmetalle	26
2.3	Allgemeine Daten zum System CuSn	31
2.4	Eigenschaften der Legierungsmetalle Zinn und Kupfer	34
3	Experimentelle Untersuchungen	40
3.1	Elektrodenmaterialien	40
3.2	Elektrochemische Versuchsanordnung	40
3.3	Oberflächenanalytik	42
3.3.1	Das UHV-Spektrometer	42
3.3.2	Probenpräparation und Vorbehandlung	44
3.3.3	Aufnahme und Auswertung der XP- Spektren	46
3.3.4	Ermittlung der Standardparameter	49
3.3.5	Schichtdickenbestimmung	55
4	Untersuchungen an polykristallinem Zinn	60
4.1	Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M KOH, pH 13	60
4.1.1	Stromspannungskurven	60
4.1.2	Leitfähigkeitsuntersuchungen	64
4.2	XPS- Untersuchungen an Zinn in 0,1 M KOH	66
4.2.1	Potentialabhängige Schichtbildung	66
4.2.2	Zeitabhängige Schichtbildung	72
4.2.3	XPS Untersuchungen zum Reduktionsprozess	76
4.2.4	Zusammenfassung und Schichtmodell	77
4.3	Elektrochemische Untersuchungen von Zinn in Boratpuffer, pH 9	78
4.4	Elektrochemische Untersuchungen von Zinn in Phthalatpuffer, pH 5,5	80
4.5	XPS- Untersuchungen an Zinn in Phthalatpuffer	83
4.5.1	Potentialabhängige Schichtbildung	83
4.5.2	Schichtmodell	87

5	Untersuchungen an Bronzen	88
5.1	Elektrochemische Untersuchungen an Bronzen in 0,1 M NaOH, pH 13	88
5.1.1	Elektrochemische Untersuchungen und Versuchsplanung	88
5.2	XPS Untersuchungen an CuSn4 in 0,1 M KOH	93
5.2.1	Potentialabhängige Schichtbildung	94
5.2.2	Zeitabhängige Schichtbildung	97
5.3	XPS Untersuchungen an CuSn19 in 0,1 M KOH	100
5.3.1	Potentialabhängige Schichtbildung	100
5.3.2	Zeitabhängige Schichtbildung	103
5.3.3	Passivschichtreduktion	107
5.3.4	Vergleichende Betrachtung und Schichtmodelle	108
5.4	Elektrochemische Untersuchungen an Bronzen in Phthalatpuffer, pH 5,5	111
5.4.1	Elektrochemische Untersuchungen und Versuchsplanung	112
5.5	XPS Untersuchungen an CuSn4 in Phthalatpuffer	117
5.5.1	Potentialabhängige Schichtbildung	117
5.6	XPS Untersuchungen an CuSn19 in Phthalatpuffer	120
5.6.1	Potentialabhängige Schichtbildung	120
5.6.2	Schichtmodelle	124
6	Zusammenfassung	126
7	Anhang	127
7.1	Literaturverzeichnis	127

1 Einleitung

1.1 Allgemeines und Motivation

Kupfer und Kupferbasislegierungen gehören wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften zu den bedeutenden kommerziellen Metallen mit vielfältigen Einsatzbereichen. Kupfer, Zinn und Bronze wurden neben Gold und Silber von den Menschen als erste metallische Werkstoffe benutzt und haben seither den technischen Fortschritt gefördert. Aufgrund der guten elektrischen Eigenschaften, der Festigkeit und Härte sowie der Korrosions- und Verschleißfestigkeit werden Bronzen auch heute noch auf vielfältige Weisen genutzt.

Ziel der Arbeit sollte es sein, das Passivverhalten klassischer Kupfer-Zinn-Legierungen mittels elektrochemischer und oberflächenanalytischer Methoden zu untersuchen und die erzeugten anodischen Deckschichten zu charakterisieren.

Dabei kann man sich bezüglich der Eigenschaften des Kupfers auf sehr umfangreiche Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Prof. Strehblow stützen. Bei der Analyse der Literatur zum elektrochemischen Verhalten des Zinns sowie der Zusammensetzung anodisch gebildeter Oxidschichten wurde sehr schnell klar, dass es keine einheitlichen Auffassungen zu den Bildungsmechanismen der Passivschichten sowie deren Schichtzusammensetzungen gibt. Aus diesem Grund bilden die umfangreichen oberflächenanalytischen Untersuchungen anodisch präparierter Zinnoberflächen die Basis für die Betrachtungen an Bronzen.

Untersuchungen zum Passivitätsverhalten von binären Cu-Sn-Bronzen sind aus der Literatur nur wenig bekannt. Deshalb wurden Bronzen mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt und untersucht.

Voraussetzung für verlässliche Aussagen zur Passivschichtbildung auf Metallen und Legierungen stellt die definierte Probenbehandlung dar. In einer an das UHV-Spektrometer angeschlossenen elektrochemischen Zelle konnten die oxidfreien Metalle und Legierungen kontrolliert präpariert und unter Schutzgas zur Analyse überführt werden. Die systematische Variation der Versuchsparameter Passivierungspotential, Passivierungszeit und pH-Wert der Elektrolyte soll ein umfassendes Bild über die Deckschichtentwicklung sowie deren Zusammensetzung liefern und die Entwicklung von Schichtmodellen ermöglichen.

1.2 Stand der Forschung und Zielsetzung der Arbeit

Elektrochemische Prozesse auf Metallelektroden werden in den meisten Fällen von den auf der Oberfläche gebildeten Oxidschichten beeinflusst. Um ihren Einfluss auf das Schichtwachstum sowie den möglichen Ladungstransfer richtig zu verstehen, sollten die Eigenschaften solcher Schichten gut verstanden sein. Viele Passivschichten sind von nichtstöchiometrischer Natur und haben eine amorphe oder polykristalline Struktur [Y61], auf den Metallen Cu, Ni, Cr, Fe, Fe/Cr etc. konnten Dank neuer Untersuchungsmethoden Passivschichten mit stöchiometrischer Zusammensetzung und kristallinen Strukturen nachgewiesen werden. Es ist bekannt, dass halbleitende Oxidschichten auf Elektrodenoberflächen die Ladungsverteilung, den Potentialabfall an der Metall-Metalloxid-Elektrolyt-Schicht sowie den Charakter der Doppelschicht bestimmen. Kapazitätsmessungen am betreffenden System können somit Informationen über den Bildungsmechanismus und die elektronische Struktur der Schichten liefern [KH80a-c].

1.2.1 Anodische Oxidschichten auf Kupfer

Kupfer steht seit vielen Jahren auf Grund seiner enormen technischen Bedeutung im Mittelpunkt der Forschungsinteressen vieler Arbeitsgruppen. Im Falle des Kupfers besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den thermodynamischen Vorhersagen aus den Pourbaix- Diagrammen [P66] und dem tatsächlichen elektrochemischen Verhalten. Bekannt und umfangreich dokumentiert ist seine Eigenschaft, in schwach sauren und alkalischen Lösungen schützende Oxidschichten auszubilden [SMM01, ST80, SS84, CSA84, HFA86, LSS87, BSA88, KG90, MM92, S92, SBD94, MFH95, FST97], deren Zusammensetzungen und Schichtdicken potential- und passivierungszeitabhängig sind. In saurer Lösung mit pH-Werten kleiner 5 löst sich Kupfer kontinuierlich mit steigendem Potential auf [ST80]. Die Zusammensetzung der anodisch gebildeten Oxidschichten wurde quantitativ und qualitativ mit elektrochemischen und oberflächenanalytischen Methoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [ST80, KG90, FST97], Ionenrückstreuungsspektroskopie (ISS) [ST80], in-situ Raman- [CSA84] und Infrarotspektroskopie (IR) untersucht.

Grundlegende Strukturuntersuchungen der Schichten erfolgten mittels Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) [D94, B56], in-situ Rastertunnelmikroskopie (ECSTM) [KMKS04, MKS03, KMKS03, KMK03] sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die Ergebnisse können im Stabilitätsbereich des Kupfers wie folgt zusammengefasst

werden: Während im Bereich $E > 0,58 - 0,059$ pH/V auf der Kupferoberfläche eine Cu_2O -Schicht liegt, bildet sich mit $E > 0,78 - 0,059$ pH/V eine Duplexschicht mit einer inneren Cu_2O -Schicht und einer elektrolytseitigen $\text{CuO} / \text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht aus. Mit steigendem Elektrodenpotential nimmt die Dicke der anodischen Deckschichten bis zu einem Grenzwert von 6 nm zu. Viel diskutiert und in der Vergangenheit immer wieder für die Betrachtungen zitiert ist die potentiodynamische Strom-Spannungskurve des Kupfers in 0,1M KOH. Man ist sich einig darüber, dass die anodischen Peaks in der genannten Reihenfolge der Oxidation von $\text{Cu}(0)$ zu $\text{Cu}(\text{I})$ -oxid und anschließend der $\text{Cu}(\text{I})$ Oxidation zu $\text{Cu}(\text{II})$ -oxid zugeordnet werden können. Die zwei kathodischen Peaks sind ebenfalls gut ausgebildet und werden mit den entsprechenden Reduktionsstufen von $\text{Cu}(\text{II})$ - zu $\text{Cu}(\text{I})$ -oxid sowie $\text{Cu}(\text{I})$ -oxid zu metallischem Kupfer in Verbindung gebracht. Die Schichtbildung beginnt demzufolge bei tiefen Potentialen mit der Oxidation des metallischen Kupfers zu Cu_2O , im Potentialbereich $E = 0,4 - 0,9$ V wird die oben aufgeführte Duplexschicht $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ nachgewiesen.

1.2.2 Anodische Deckschichten auf Zinn

Die Beständigkeit des Zinns in feuchter Atmosphäre sowie in wässrigen Lösungen lässt sich auf die Ausbildung von schützenden Passivschichten aus Zinnoxiden und Zinnhydroxiden zurückführen [DDG03]. Das Verständnis der lokalen Strukturen und die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften sind wichtig, um den vielfältigen Einsatz z.B. in der Mikroelektronik, in optischen Schichten der Halbleitertechnologie oder in korrosiven Medien sinnvoll zu planen. Ein Haupteinsatzgebiet des Zinns besteht in der Verzinnung von Metallen wie Eisen, was durch Eintauchen in flüssiges Zinn, durch elektrochemische Abscheidung oder durch Aufdampfen erfolgt. Die ausführlichsten Untersuchungen zum Korrosionsverhalten derartiger Zinnüberzüge wurden an Weißblech durchgeführt, das heute fast ausschließlich durch elektrolytische Verzinnung hergestellt wird. Zwischen dem Zinn und dem Stahlgrundmaterial bildet sich eine Legierungsschicht der intermetallischen Verbindung FeSn_2 mit einer tetragonalen Struktur [S71]. Das Oxid SnO_2 ist wegen seiner breiten Verwendung, die von der Optik über Solarzellen bis hin zu Gassensoren [SC91] reicht, eines der meistuntersuchten Metalloxide [SCR93].

Die anodischen Eigenschaften des Zinns wurden intensiv in verschiedenen Elektrolyten mit unterschiedlichen elektrochemischen und oberflächenanalytischen Methoden untersucht [ARF02, GE06, FD09, B47, S52, WSS54, SD63, SA64, PGW67, HS68,

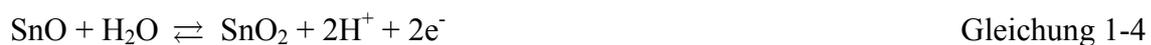
BBM71, SH76, KH80, VJV85, CFS88, SC91, TCH92, R96]. Auch hier wurden die bekannten Pourbaix-Diagramme [P66] genutzt, um erste Informationen hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften des Metalls zu erhalten. Das Zinn weist ein großes Passivitätsfeld über einen weiten pH-Bereich auf, in dem Zinnoxide und Zinnhydroxide stabil sind. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Schichten sowie deren elektrochemische Bildungsmechanismen werden bis heute im Detail allerdings sehr unterschiedlich diskutiert. Im folgenden soll ein Überblick über die bekannten veröffentlichten Ergebnisse gegeben werden.

Sehr frühe Untersuchungen in schwach alkalischer Lösung, z.B. in Boratpuffer, beschreiben die Initialstadien der Passivität auf Zinn als einen Auflösungs-Fällungs-Mechanismus von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ oder SnO [GE06, FD09]. El Wakkad et al. [WSS54] fanden zwei verschiedene Potentiale während der anodischen Oxidation des Zinns in Boratpuffer mit sehr kleinen Stromdichten, die sie sowohl der Bildung von Stannid (HSnO_2^-) als auch Stannat (SnO_3^{2-}) zuordneten. Shah und Davis [SD63] beobachteten unter ähnlichen Bedingungen zwei parallele Prozesse, die sie als Metallauflösung und Oxidbildung interpretierten. Ähnliche Ergebnisse in verschiedenen Lösungen beschrieben Barbre [BBM71], Pugh [PGW67] und Hampson [HS68].

Stirrup und Hampson [SH76] untersuchten Zinn im stark alkalischen Bereich mit der rotierenden Ringscheibenelektrode. Sie beschreiben den ersten Oxidationsschritt als Auflösungs-Fällungs-Mechanismus von $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_2$. Dabei schlugen sie in Übereinstimmung mit ihren experimentellen Ergebnissen folgenden Reaktionsablauf vor:



Die zwei Reaktionen entsprechen der Bildung einer dünnen Schicht von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und / oder SnO auf der Metalloberfläche. Diese Initialschicht wird bei höheren Potentialen entsprechend der folgenden Reaktionen weiter oxidiert:



Im stark alkalischen Bereich sind auch Shams El Dim und Abd El Wahab [SA64] der Meinung, dass der erste Schritt der Passivierung von Zinn mit der Oberflächenbelegung durch $\text{Sn}(\text{OH})_2$ oder SnO beginnt, welches im folgenden zu $\text{Sn}(\text{OH})_4$ oxidiert wird. Varsanyi [VJV85] fand mit Hilfe der Mössbauer Spektroskopie, dass die Passivschicht bei niedrigen Potentialen aus einer Duplexschicht von amorphen $\text{Sn}(\text{OH})_2$ bzw.

hydratisierten SnO und SnO₂ bzw. Sn(OH)₄ besteht. Bei höheren Potentialen fand er in der Passivschicht nur Zinn(IV)-oxide und -hydroxide. Nach Sillen [S52] ist unter den Bedingungen der anodischen Polarisation SnO₂·H₂O die stabilste Spezies, dabei soll der Prozess der Dehydratisierung von Sn(OH)₄ zu SnO₂ irreversibel sein. Daraus wurde geschlossen, dass auch die Dehydratisierung zu SnO₂·H₂O irreversibel sein muss. Diese Reaktion verläuft langsam, kann aber durch das Anlegen eines elektrischen Feldes beschleunigt werden. Bianchi [B47] berichtete von der Sauerstoffentwicklung auf der SnO₂·H₂O-Schicht. Die chemische Umwandlung des Zinns findet demzufolge nach dem ersten Passivierungsschritt und vor der Sauerstoffentwicklung statt. Mittels Elektronendiffraktometrie untersuchten Hampson und Spencer [HS68] Schichten, die in der Sauerstoffentwicklung gebildet wurden. Sie zeigten eine zweischichtige Struktur mit einer dicken, äußeren, schlecht haftenden und grundsätzlich amorphen Schicht von 5SnO·H₂O, die über einer dünnen, gut haftenden Schicht von kleinen SnO₂·H₂O Kristallen liegt. Besondere Beachtung schenkt man den XPS- Untersuchungen von Ansell [ADP77]. Im Gegensatz zu vielen früheren Untersuchungen zeigte er, dass die verschiedenen Oxidationsstufen des Zinns (0, 2, 4) eine Verschiebung der Bindungsenergie der Sn 3d_{5/2} - Signale zur Folge haben und man so die Komponenten der Passivschichten hinsichtlich ihrer Oxidationsstufen unterscheiden kann. Die Gruppe untersuchte unter den Bedingungen der potentiostatischen Polarisation in 0,5 M NaOH gebildete Schichten über einen großen Potentialbereich. Dabei kam man zu dem Ergebnis, dass im Bereich der Immunität nur Sn(II)-Spezies als Oxid und Hydroxid auf den Oberflächen liegen. Im Passivbereich fand man ausschließlich Sn(IV)-Spezies, dabei verschob sich mit steigendem Potential das O²⁻/OH⁻-Verhältnis zugunsten der Oxide unter Zunahme der Schichtdicke. Die Gruppe berechnete eine Schichtdicke von 10 nm zu Beginn der Sauerstoffentwicklung.

Kapusta und Hackermann [KH80a-c] untersuchten Zinn in schwach alkalischer Lösung (Boratpuffer) potentiostatisch und galvanostatisch. Sie kamen zu dem Schluss, dass das Wachstum der Passivschichten auf Zinn als ein komplexer Prozess in verschiedenen Stufen abläuft. Auch sie sehen die Initialstadien der Passivierung in einer Auflösungs-Fällungs-Reaktion, wobei ihrer Meinung nach zu Beginn ein bis zwei Monolagen SnO/Sn(OH)₂ auf dem Metall liegen, die zum stabileren Sn(OH)₄ oxidieren. Bei genügend hohen Potentialen gehen sie von einer direkten Oxidation zu Sn(IV)-Spezies aus, verbunden mit einem kontrollierten dreidimensionalen Schichtwachstumsprozess. Da die Oxidschichtdicken bei hohen Potentialen weiter zunehmen, sprechen sie von

wenig schützenden Schichten. Die kathodische Reduktion der Oxide ist ihrer Meinung nach beim Erreichen der Wasserstoffentwicklung noch nicht abgeschlossen, dadurch ist auch die Bestimmung der Schichtdicken aus elektrochemischen Messungen unmöglich. Aussagen zu Schichtzusammensetzungen treffen sie nicht, vermuten aber, dass es Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung und Stabilität der bei niedrigen und hohen Potentialen gebildeten Oxide gibt. Meticos-Hukovic et al. [MRG95] ordneten Zinn auf Grund ihrer Untersuchungen in Boratpuffer in die Gruppe der Ventilmetalle ein. Das Schichtwachstum soll von der feldstärkeabhängigen Ionenmigration durch die Oxide abhängig sein. Die Schichten sind nach Burleigh [BG88] nichtstöchiometrisch, der Überschuss an Sn-Atomen bzw. freien Sauerstoff zeichnen die Schichten dabei als n-Halbleiter aus. Die Gruppe um Diaz [DDG03] führte umfangreiche elektrochemische Untersuchungen an Zinn in Boratpuffer durch und versuchte daraus die resultierenden Schichtzusammensetzungen herzuleiten. Die Ergebnisse von in-situ EC-STM-Messungen im Prä-Passivbereich interpretieren sie als die Bildung erster Kristallisationskeime von Oxiden auf der Metalloberfläche, in der Oberflächenabbildung ist jedoch nur eine wolkige Schicht zu erkennen. Bei höheren Potentialen verliert die STM-Spitze auf Grund der halbleitenden Eigenschaften der Zinnoxide den Kontakt zur Probe.

Die Gruppe um Seruga [SM92] stellte Untersuchungen am Zinn im Zitratpuffer dar und zeigte die pH-Abhängigkeit der Schichtbildung. Dabei finden auch Sie eine kristalline, innere SnO_2 -Schicht, die von einer porösen, schlecht haftenden äußeren Schicht $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $5\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bedeckt sein soll. In einer späteren Veröffentlichung von Seruga [SMV96] wurden XPS-Untersuchungen von an zwei Potentialen erzeugten Passivschichten auf Zinn veröffentlicht. Im Prä-Passivbereich wurden mittels XPS Sn(0), Sn(II) und Sn(IV) detektiert, bei hohem Potential kurz vor der Sauerstoffentwicklung ausschließlich Sn(IV)-Spezies. An beiden Proben schloss man auf Grund der O 1s-Signale auf Oxide, Hydroxide und Wasser in und auf der Schicht, der detaillierte Aufbau der Schicht wurde nicht näher untersucht.

Ammar et al. [ADK88] untersuchte anodisch gebildete Schichten in 0,1 M KCl und 0,1 M Na_2SO_4 und fand mittels XPS und AES Sn(IV)- und Sn(II)-oxide und -hydroxide. Diese Messungen zeigten außerdem, dass Bestandteile des Elektrolyten in der Schicht eingebaut wurden.

Passivschichten auf Zinn in saurer Lösung sind von Stirrup und Hampson [SH76] untersucht worden: Im Phosphatpuffer wiesen sie $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ in einer Schicht aus SnO_2 und

SnO nach. Nach Laitinen et al. [LSS92] bestehen die Schichten auf Zinn in Schwefelsäure aus SnO und eingelagertem Zinnsulfat bzw. adsorbierten Sulfat/ Bisulfat.

1.2.3 Anodische Deckschichten auf Cu-Sn-Legierungen

Die Klärung der Zusammensetzung von Oxidschichten auf Bronzen ist seit vielen Jahren von Interesse, wobei das Ziel in der Analyse des Zerstörungsgrades sowie in der Erhaltung kostbarer archäologischer Funde besteht. Umfangreich dokumentiert sind die Funde von Bronzen mit verschiedenen Zusammensetzungen sowie unterschiedlichen Oberflächenveränderungen durch die Lagerung in Erde, an Luft sowie in Wasser oder Meerwasser. Dabei ist wiederholt versucht worden, die Ergebnisse zu systematisieren, um überhaupt Vergleiche und Schlussfolgerungen ziehen zu können [CDP98, FNA98, LTL99, PM95, PM99, VBS97, WAW02, WCV00, WVB95]. Weil auf den meisten Bronzen hauptsächlich Kupferverbindungen gefunden wurden, ging man von Korrosionsvorgängen analog denen auf reinem Kupfer aus. Im Falle der Cu-Sn-Bronzen spricht man inzwischen davon, dass die äußere Korrosionsschicht aus einer von der Lagerumgebung abhängigen Oxidschicht (z.B. Malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ in Erde, Brochantit $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ an Luft, Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ in Meerwasser) besteht, welche eine Cu_2O -Schicht auf der Grenzfläche zur Legierung bedeckt. Zinn wird selektiv herausgelöst, man spricht von einer Entzinnung. Nur an einigen Bronzen mit hohem Zinngehalt werden Zinnverbindungen in der natürlichen Patina gefunden [RBF98]. Die Gruppe um Robbiola und Fiaud [RF92] teilt die Strukturen auf korrodierten Bronzeoberflächen in zwei verschiedene Typen ein:

- (1) Die Legierungsoberfläche wird zerstört: Dabei enthält die äußere Schicht Cu(II)-Verbindungen, die von Cu(I)-oxiden zur Legierungsseite hin abgelöst werden.
Im Inneren der Schicht werden Chloride sowie ein erhöhter Zinnanteil gefunden.
- (2) Ausbildung einer die Legierungsoberflächen schützende Duplexschicht:
Die äußere Schicht ist homogen, amorph und enthält Lösungsmittelbestandteile sowie einen bemerkenswerten Zinnanteil vermutlich als Zinnhydroxid.

In einzelnen Fällen liegen Cu(II)-Verbindungen über diesen Schichten. In beiden Fällen spricht man hier von einer selektiven Auflösung des Kupfers.

In den wenigen Veröffentlichungen zu binären CuSn-Legierungen erfolgten die Untersuchungen immer mit Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit archäologischen Korrosionsbedingungen. So stellten Ammelot und Fiaud [AFS99] ihre Untersuchungen an Sn und CuSn13 in 0,5 M NaCl- Lösung vor und verglichen die Ergebnisse mit denen

an reinem Kupfer und Zinn. Sie wiesen auf der Bronze nach kurzem Chloridangriff gleichzeitig Cu_2O und SnO_2 nach. Die Präparationen sowie der Probentransfer erfolgte nicht unter Schutzgas, es wurde mittels XPS nur zwischen Sn(0)- und Sn(IV)-Spezies unterschieden. Mabile et al. [MBS03] führten Untersuchungen an binären CuSn13-Legierungen in 0,01 M Na_2SO_4 Lösung mit dem Ziel durch, unter definierten Bedingungen die Bildung der Korrosionsdeckschichten auf Bronzen zu simulieren sowie deren Zusammensetzung zu charakterisieren. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass Zinn einen große Einfluss auf den Korrosionsmechanismus von Bronzen haben muss und die Korrosion an Bronzen keineswegs mit der des Kupfers gleichgesetzt werden sollte. Die Entstehung einer zinnreichen Oxidschicht interpretieren sie als Ergebnis eines Entkupferungsvorganges: Zinn oxidiert als unedlere Komponente zuerst und verhindert mit einer partiell schützenden Oxidschicht zunächst die Kupferauflösung. Mit der Diffusion von Kupfer durch diese Schicht sowie der Sauerstoffdiffusion durch die Schicht in Richtung der Legierung kommt es zu einer Zinnanreicherung. Bei genügend hohen Potentialen bricht diese Korrosionsschicht und die Kupferauflösung steigt rapide an. In der Arbeitsgruppe von Prof. Strehblow wurden erstmals 1998 von Foelske [F98] elektrochemisch passivierte Bronzen untersucht. Die elektrochemische Präparation der Legierung in Boratpuffer (pH 9) sowie die Überführung der Proben ins UHV-Spektrometer erfolgte unter Schutzgas. Mittels Sputtertiefenprofilierung wurde nachgewiesen, dass es auch schon bei niedrig legierten Bronzen zu einer Zinnanreicherung in der Passivschicht kommt. In der Arbeit ging man aber davon aus, dass die Unterscheidung der Sn(II)- und Sn(IV)-Spezies mittels XPS nicht möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit bilden systematische, elektrochemische Studien die Grundlage für die oberflächenanalytischen Untersuchungen. Elektrochemisch präparierte Deckschichten auf reinem Zinn und auf Bronzen mit verschiedenen Zusammensetzungen sollen hinsichtlich Schichtdicke und Konzentrationsprofil mittels XPS untersucht werden. Dabei bilden die Ergebnisse auf reinem Zinn bzw. reinem Kupfer die Grundlage für die Untersuchungen auf den Bronzen. Die systematische Variation der Parameter Potential, Zeit und pH-Wert des verwendeten Elektrolyten sollen ein umfassendes Bild über das Passivierungs- und Deckschichtverhalten der verwendeten Elektroden liefern und die Entwicklung von Deckschichtmodellen ermöglichen.

2 Theoretische Grundlagen

An dieser Stelle sollen die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Messmethode XPS beleuchtet, die auch für das Verständnis der Vorgehensweise sowie die Interpretation der Ergebnisse wichtig erscheint. Da die interessierenden Proben auch hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften untersucht wurden, werden im Anschluss grundlegende Aspekte der Elektrochemie behandelt. Mit der Betrachtung der aus thermodynamischer Sicht zu erwartenden elektrochemischen Reaktionen der Legierungsbestandteile Kupfer und Zinn bei unterschiedlichen pH-Werten geht die spätere Versuchsplanung einher. Die Darstellung der allgemeinen Grundlagen der Passivität von Metallen sowie die Zusammenstellung der Eigenschaften der Metalle, Oxide und Hydroxide bilden einen weiteren wichtigen Abschnitt dieses Kapitels. Die verwendeten Legierungen werden anhand des Phasendiagramms diskutiert.

2.1 Untersuchungsmethoden

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie, auch bekannt als Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA), wird zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen intensiv genutzt. Die Möglichkeit, auf Grund der hohen Oberflächensensitivität der Methode nur die ersten, wenigen Atomlagen auf einer Probe zu untersuchen sowie Aussagen über deren chemische Bindungszustände zu treffen, erklärt die Berechtigung und Aktualität der Methode.

Die Methode wurde Mitte der 1960er Jahre von Kai Siegbahn und Mitarbeitern an der Universität Uppsala / Schweden entwickelt, er erhielt im Jahr 1981 den Nobelpreis für Physik für seine Arbeit an der XP-Spektroskopie. Das Grundprinzip besteht in der Anregung eines Festkörpers, welcher sich im Ultrahochvakuum befindet, mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Anschließend werden die emittierten Photoelektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert. Im resultierenden Spektrum wird dann die Zahl der detektierten Elektronen pro Energieintervall bezüglich ihrer kinetischen Energie dargestellt. Dabei hat jedes Element sein eigenes, typisches Spektrum, welches zur qualitativen Analyse genutzt wird. Besteht eine Probe aus mehreren Elementen, so ist das resultierende Spektrum die Summe der Einzelspektren. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern werden nur die Photoelektronen aus den obersten Atomlagen detektiert. Die quantitative Auswertung erfolgt durch die Ermittlung der Peakflächen, der Oxidationszustand hingegen kann oft durch

die sorgfältige Analyse der Peaklagen, gegebenenfalls durch eine Peakentfaltung, ermittelt werden.

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem Photoeffekt: Durch die Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$ werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen herausgelöst. Je nach Anregungsquelle unterscheidet man zwischen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), bei der die Anregung mit Röntgenstrahlung mit $E > 100$ eV erfolgt und Elektronen aus dem kernnahen Bereich herausgelöst werden sowie der Ultravioletten Photoelektron Spektroskopie (UPS), bei der die Anregung durch UV-Strahlung mit $E < 100$ eV erfolgt und nur Elektronen aus dem Valenzbandbereich der Proben herausgelöst und in die oberflächennahen Bänder transportiert werden. Gemessen wird die kinetische Energie und Intensität der dabei emittierten Elektronen, die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe geben.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

In Abb. 2-1 ist schematisch die idealisierte Photoemission eines Atoms und einer Festkörperoberfläche dargestellt. Betrachtet man die Photoemission als eine Einteilchenreaktion (Abb. 2-1a), so wird deutlich, dass die kinetische Energie E_{kin} nur von der Röntgenstrahlung $h\nu$ und der Ionisierungsenergie I gemäß folgender Gleichung abhängt :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - I \quad . \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Ionisationsenergie I wird gleich der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie E_b^V gesetzt, wobei man annimmt, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des Teilchens unverändert bleibt (Koopmann'sches Theorem).

Veranschaulicht man sich die Verhältnisse in einem Festkörper (Abb. 2-1b), so wird deutlich, dass die Bindungsenergie nicht auf das Vakuumniveau E_{vak} , sondern auf das Fermi-niveau E_F bezogen wird. Somit findet sich die Austrittsarbeit Φ_P der Probe in Gleichung 2-2 wieder:

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

Wird die Probe während der Messung leitend mit dem Analysator des Spektrometers verbunden, gleichen sich die Fermi-Niveaus von Probe und Spektrometer (Abb. 2-2) an. Damit ist die vom Analysator gemessene kinetische Energie von der Austrittsarbeit Φ_A des Analysators anhängig:

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

Gleichung 2-3

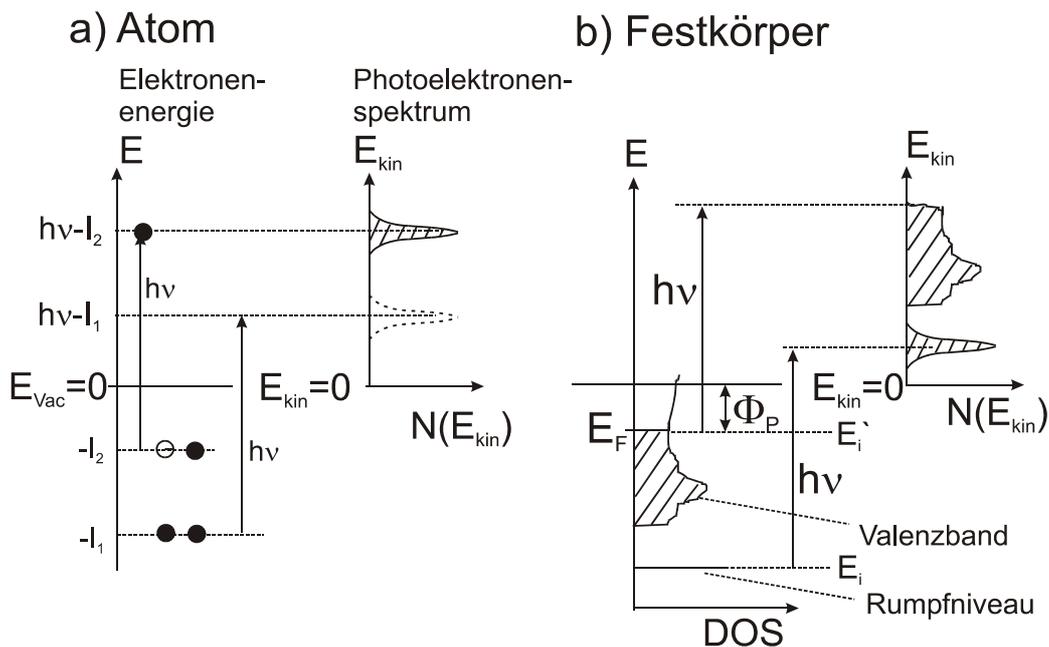


Abb. 2-1: Schema der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie.

In der Praxis ist man aus Anschaulichkeitsgründen dazu übergegangen, die gemessenen kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen entsprechend in die Bindungsenergieskala nach Gleichung 2-4 umzurechnen:

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

Gleichung 2-4

Die nach Gleichung 2-4 bestimmte Bindungsenergie lässt sich nach dem Koopmann'schen Theorem in erster Näherung mit der dazugehörigen Orbitalenergie ($E_B = -E_{\text{orb}}$) korrelieren. Dabei geht man vereinfachend davon aus, dass nach dem Verlassen des Photoelektrons aus dem Atom aus dem N-Elektronensystem ein N-1 Elektronensystem wird.

Energie

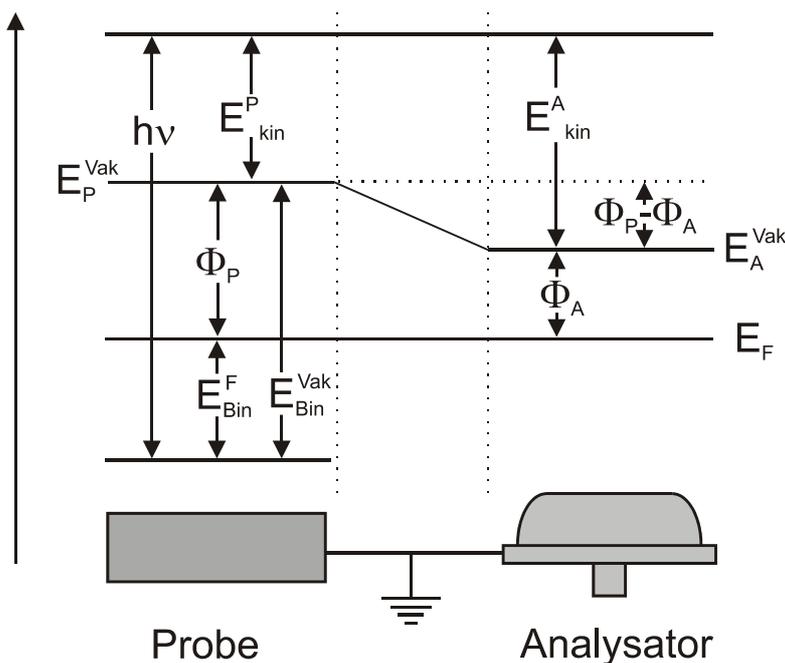


Abb. 2-2: Grafische Darstellung der energetischen Verhältnisse während der Messung.

Die Nomenklatur für die Photoelektronenlinien basiert auf der Spin-Bahn-Kopplung. Die Signalbezeichnung wird dabei aus der Hauptquantenzahl n und der Drehimpulsquantelungszahl l des Ausgangsniveaus des Photoelektrons hergeleitet. Dabei ersetzt man $l = 0, 1, 2, 3$ üblicherweise durch s, p, d, f . Bei einem Bahndrehimpuls des Elektrons von $l > 1$ gibt es aufgrund der Spin-Bahn Kopplung zwei mögliche Zustände $j = l \pm s$ (s ist die Spinquantenzahl). Die relative Intensitäten dieser Duplett-Linien werden durch die Entartung jedes Niveaus $(2j + 1)$ bestimmt. Die p -, d -, und f - Niveaus sind in $p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}$ und $f_{7/2}$ aufgespalten. Dabei betragen die Intensitätsverhältnisse für die p -Niveaus $p_{1/2}/p_{3/2} = 1/2$, für die d -Niveaus $d_{3/2}/d_{5/2} = 2/3$ und für die f -Niveaus $f_{5/2}/f_{7/2} = 3/4$. Die tatsächlich ermittelte Bindungsenergie $E_{B,eff}$ setzt sich aus mehreren Termen zusammen

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

(ΔE_{chem} -chemische Verschiebung, ΔE_{Mad} -Mandelungsterm, $\Delta E_{r,int} + \Delta E_{r,ext}$ Relaxationseffekte)

und beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Systems und dem Endzustand mit einem photoemittierten Elektron. Somit korrelieren die Grund- und Endzustandsenergien mit den Gesamtelektronendichten des Anfangs und Endzustandes in verschiedenen chemischen Umgebungen und das Photoelektronenspektrum gibt

folglich die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und den verschiedenen möglichen Endzuständen wieder.

In Gleichung 2-5 stellt E_B die tatsächliche Bindungsenergie des Elektrons im unbeeinflussten Atom dar. Die chemische Verschiebung ΔE_{chem} und der Mandelungsterm ΔE_{Mad} erfassen statische Effekte und beeinflussen die Energie des Grundzustandes, während die Relaxationseffekte ΔE_r durch dynamische Prozesse im (N-1) Teilchensystem verursacht werden und die energetische Lage des gemessenen Endzustandes beeinflussen. 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 ΔE_r haben die photoemittierten Elektronen in der Regel eine kleinere Bindungsenergie als die aus der negativen Orbitalenergie abgeschätzten.

Die chemische Verschiebung ΔE_{chem} stellt den ausschlaggebenden Term für die Energieverschiebung der Signale dar. In verschiedenen chemischen Umgebungen treten die Valenzelektronen des Atoms mit benachbarten Atomen in Wechselwirkung, wodurch es zu Ladungsdichteänderungen im betrachteten Atom kommt. Folglich sind die gemessenen Elektronen unterschiedlich stark an den Atomkern gebunden. Befindet sich beispielsweise ein stark elektronenziehender Ligand in der Nachbarschaft zu einem Atom, so nähern sich dessen Valenzelektronen dem Liganden und die restlichen Elektronen sind stärker an das Atom gebunden. Umgekehrt bewirkt eine Elektronenabstoßung eine Verringerung der Bindungsenergie. Als Beispiel sei hier ein metallisches Element in einer oxidischen Matrix diskutiert: Wegen der elektronenanziehenden Wirkung des Sauerstoffes kommt es zu einer positiven Partialladung im betreffenden Metallatom. Die Elektronen sind somit schwerer zu entfernen als im reinen Metall. Im Oxid wird das XP-Signal des metallischen Elementes bei niedrigerer kinetischer Energie, also höherer Bindungsenergien erscheinen als im reinen Metall. Diese energetische Verschiebung wird genutzt, um Aussagen zur Oxidationsstufe des nachgewiesenen Elementes zu treffen, die Verschiebung im Spektrum variiert allerdings von Verbindung zu Verbindung.

In manchen Fällen versagt diese einfache Betrachtungsweise allerdings. So beobachtet man im Falle des Cu(I) im Cu_2O keine chemische Verschiebung bezüglich des Cu(0)-Signals, obwohl man das auf Grund der unterschiedlichen Oxidationsstufen erwarten

würde. Die Verschiebung der Bindungsenergien zwischen dem Cu(I) und Cu(II)-Oxiden hingegen ist mit mehr als einem Elektronenvolt deutlich ausgeprägt [SH88, D94, DS95].

Neben den einfachen Photoelektronenpeaks der Hauptgruppenelemente treten gerade bei den Elementen der Übergangsmetalle kompliziertere Strukturen auf. Diese Strukturen sind auf eine Reihe von Zusatzanregungen und Mehrelektronenprozessen zurückzuführen. Die in Abb. 2-3 dargestellten zusätzlichen Anregungen von Elektronen während der Emission des Photoelektrons beeinflusst die Peakform zum Teil ganz erheblich.

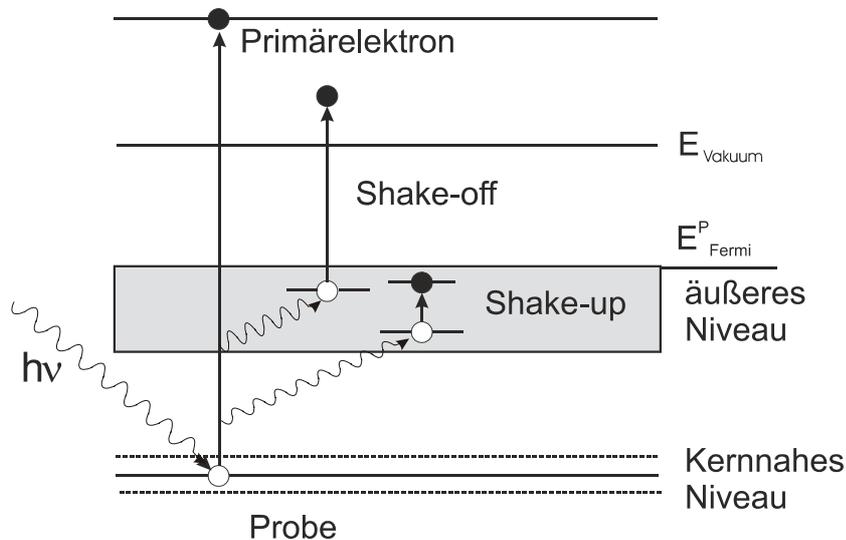


Abb. 2-3: Darstellung der *shake off*- und *shake up*-Prozesse während der Emission von Photonen

Die Photoelektronen geben bei beiden Prozessen vor der Emission kinetische Energie an ein zurückbleibendes Elektron ab und erleiden dadurch einen Energieverlust. Bleibt dabei das zusätzlich angeregte Elektron gebunden, so spricht man von einem *Shake up*-Prozess, wird es emittiert, so nennt man diesen Prozess *Shake off*. Das Photoelektron taucht in beiden Fällen durch den erlittenen Energieverlust bei höherer Bindungsenergie auf. Im Spektrum wird das sichtbar durch diskrete separate Satellitenpeaks, als bekanntes Beispiel sei dazu das CuO $2p_{3/2}$ Signal erwähnt.

Bei geringeren Energieverlusten ist ein kontinuierliches Tailing im Peak, wie typischerweise bei reinen Metallen durch Anregung der Leitungselektronen, zu beobachten. Die relativen Intensitäten und Verschiebungen eines *Shake-up*-Signals lassen Aussagen zum chemischen Zustand eines Elementes zu, da der Energieübertrag orbitalspezifisch ist.

Neben den bisher betrachteten Photoelektronenlinien können zur Interpretation der Bindungszustände außerdem die durch den Auger-Prozess verursachten Signale

herangezogen werden. Dies erlaubt z.B. beim Kupfer die Unterscheidung von Cu(0)- und Cu(I)-Verbindungen. Die Bindungsenergie dieser Signale ist von der gewählten Anregungsquelle (Al K_{α} = 1486,6 eV oder Mg K_{α} = 1253,6 eV) abhängig und entsprechend deren Differenz um 233 eV verschoben. Durch die gezielte Auswahl der Anregungsquelle kann die Überlappung von Auger-Signalen mit XP-Signalen und die daraus folgende Störung bei der Auswertung der Spektren vermieden werden. Die Auger-Elektronenemission ist ein Konkurrenzprozess zur charakteristischen Röntgenemission, dem ein Drei-Elektronen-Prozess zugrund liegt (Abb. 2-4).

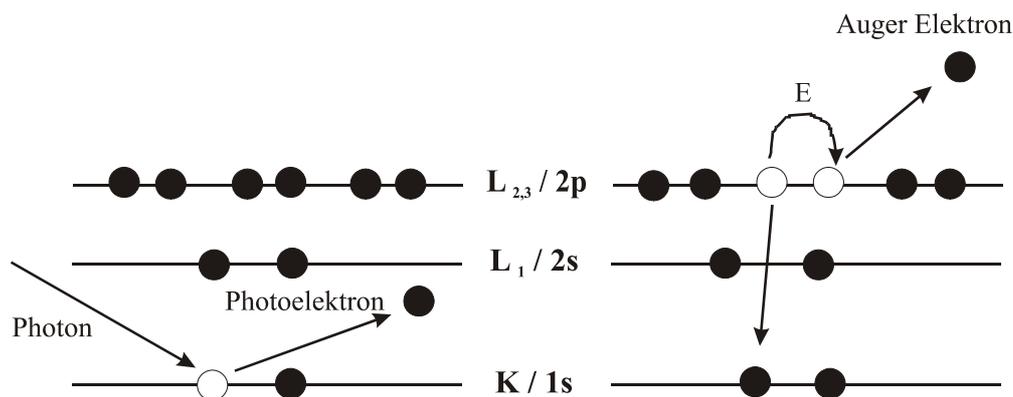


Abb. 2-4: Schematische Darstellung des Auger- Emissionsprozesses.

Nachdem ein kernnahes Elektron aus dem Atom entfernt wurde, fällt ein Elektron aus einem energetisch höheren Niveau in das entstandene kernnahe Loch. Die dabei freiwerdende Energie kann auf zwei verschiedene Arten abgegeben werden:

- 1) durch die Emission eines Röntgenquants mit entsprechender Energie (Röntgenfluoreszenz)
- 2) durch die Übertragung der Energie auf ein drittes Elektron desselben Atoms, welches das Atom durch die zusätzliche Energie als Auger-Elektron verlässt.

Der Energiebetrag, der auf das Auger-Elektron übertragen wird, ist dabei abhängig von der Atomart und den beteiligten Energieniveaus. Aus der Nomenklatur der Auger-Übergänge lassen sich diese Energieniveaus ableiten. So beschreibt die Bezeichnung KLL, dass in einem Atom durch Herausschlagen eines Elektrons in der K-Schale ein Loch entstanden ist, dieses mit einem Elektron aus der L-Schale aufgefüllt wird, welches seine überschüssige Energie auf ein Elektron, ebenfalls der L-Schale, überträgt. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist im Gegensatz zu den Photoelektronen von der äußeren Anregungsenergie unabhängig, da sie allein durch die Energieunterschiede der an dem Prozess beteiligten Elektronen bestimmt wird.

Nach der Emission gelten für die Detektion des Auger- Elektrons die zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie bekannten Gesetzmäßigkeiten.

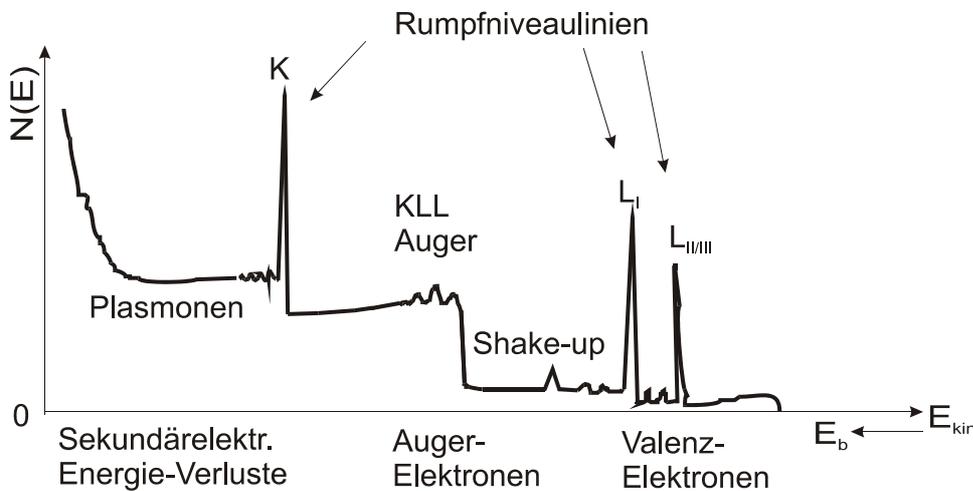


Abb. 2-5: Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums.

In den Spektren treten durch zusätzliche Plasmonenanregungen Verlustpeaks mit einem definierten Energieabstand zum Hauptpeak auf. Diese Signale sind meist sehr intensitätsschwach, können aber unter Umständen zur Charakterisierung des elektronischen Zustandes des betreffenden Elementes herangezogen werden.

Die bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung ebenfalls auftretende Bremsstrahlung verursacht einen Untergrund, der in den XP-Spektren zu Folge hat, dass die Basislinie nicht auf Null abfällt.

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie liefert trotz einer Eindringtiefe der Röntgenstrahlen von mehreren μm ein Spektrum mit Informationen aus wenigen nm dünnen Schichten aus dem Bereich der Oberfläche. Das liegt an der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen, wodurch die Oberflächensensitivität steigt. Die maximale Ausdringtiefe beträgt für 95% der Photoelektronen ungefähr das dreifache der mittleren freien Weglänge λ und ist eine Funktion der kinetischen Elektronenenergie. Für die mittlere freie Weglänge gilt folgende semiempirische Beziehung [SD79]:

$$\lambda = B \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Der Faktor B beträgt für Elemente $0,054 \text{ nm}\cdot\text{eV}^{-1/2}$, für Verbindungen $0,096 \text{ nm}\cdot\text{eV}^{-1/2}$.

Die Informationstiefe ist außerdem vom Winkel Θ der Probenoberflächennormalen zum Analysator abhängig. Dieser Effekt wird bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS, AR = angle resolved) ausgenutzt. Dazu wird die Position der Probenoberfläche, die im Allgemeinen aufgrund der gewünschten maximalen Ausdringtiefe der Photoelektronen senkrecht zum Analysator steht, verändert. Durch das Verkippen der Probe wird die Wegstrecke, welche die austretenden Photoelektronen in der Probe durchwandern müssen, vergrößert. Da sich die Abschwächungseigenschaften der Schichten nicht ändern, geht Informationstiefe verloren. Dies hat zur Folge, dass sich bei zunehmender Abweichung von der senkrechten Grundanordnung die erhaltenen Informationen auf oberflächennähere Bereiche beziehen, da die Ausdringtiefe abnimmt. Trägt man das Intensitätsverhältnis zweier Spezies gegen die Winkeländerung auf, so lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtung ziehen. Es sind dabei drei Fälle bei zunehmender Verkippung der Probe möglich.

a) Das Intensitätsverhältnis A:B nimmt ab: B liegt in der Oberflächenschicht über A

b) Das Intensitätsverhältnis A:B ist gleich: B liegt in der Oberflächenschicht neben A

c) Das Intensitätsverhältnis A:B nimmt zu: B liegt in der Oberflächenschicht unter A

Allgemein ist die Intensität der gemessenen Photoelektronen auch von anderen proben- und gerätespezifischen Parametern abhängig und kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

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

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

K: gerätespezifische Konstante
(Leistung der Röntgenröhre + Detektorempfindlichkeit)

σ : Photoionisationsquerschnitt

T: energieabhängige Transmissionsfunktion des Spektrometers

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

λ : mittlere freie Weglänge

Θ : Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Elementes A in der Tiefe mit der mittleren Atomdichte \bar{N}_A 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:

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

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 [C82] kann das Verhältnis der Intensitäten von Metall zu Oxid dazu benutzt werden, die Dicke d einer einfachen Oxidschicht zu bestimmen:

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

2.2 Elektrochemische Oxidschichtbildung und Passivität an Metallen

Der Begriff der Passivität von Metallen als solches ist seit vielen Jahren bekannt und auf Grund seiner wirtschaftlichen Bedeutung intensiv untersucht. Der Untersuchungsursprung lässt sich bis in das Jahr 1738 zurückverfolgen, als Lomonossow erstmals von der fehlenden Auflösung des Eisen in konzentrierter Salpetersäure berichtete. Dabei beobachtete er, dass in konzentrierter Salpetersäure die Korrosionsgeschwindigkeit auf vernachlässigbar kleine Werte sank, obwohl die thermodynamische Triebkraft der Korrosionsreaktion erheblich zugenommen hatte.

Auch heute bezeichnet man üblicherweise Metalle als passiv, wenn unter den gegebenen Bedingungen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit erwartet, die Metallauflösung aber wegen der Ausbildung meist sehr dünner, porenfreier Oxidschichten gehemmt bzw. blockiert wird. Diese Definition enthält die beiden wichtigen Faktoren für den Ablauf chemischer oder hier elektrochemischer Reaktionen, die bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen: Der thermodynamische Aspekt beschreibt die große Triebkraft der Oxidation von Metallen nach den allgemeinen Gleichungen



mit einer negativen freien Reaktionsenthalpie ΔG bzw. einem genügend hohen Elektrodenpotential E

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Die gebildeten anodischen Oxide stehen mit dem Elektrolyten im Lösungsgleichgewicht und bilden auf Grund ihrer geringen Löslichkeit im angrenzenden Elektrolyten eine Barriere, die den Durchtritt von Kationen hemmt. Dieser kinetische Aspekt führt zu einer Stabilisierung der Oberfläche und damit zu einer geringen Korrosionsrate.

Ein gebräuchliches Instrument zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen sind potentiodynamische Strom-Spannungskurven, der in Abb. 2-6 dargestellte charakteristische Kurvenverlauf soll die folgenden Ausführungen erklärend unterstützen.

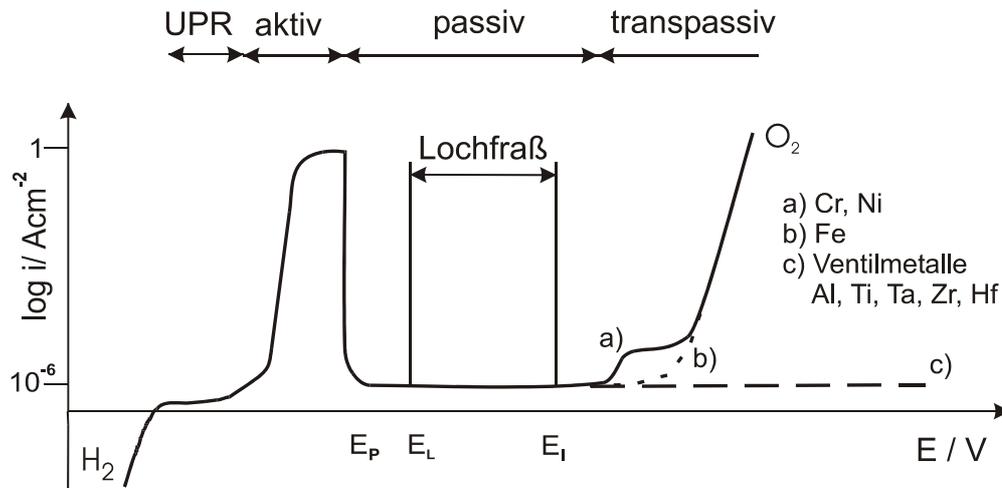


Abb. 2-6: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve von Metallen mit den charakteristischen Bereichen: Wasserstoffentwicklung, Unterpotentialbereich (UPR); aktive Auflösung bis zum Fladepotential; Passivbereich mit möglichem Lochfraß, a) mit transpassivem Bereich, b) ohne Transpassivbereich mit Sauerstoffentwicklung, c) Ventilmetalle ohne Sauerstoffentwicklung im transpassiven Bereich.

Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung lässt sich die Polarisationskurve in vier Bereiche einteilen. Beim Ruhepotential des Metalls kompensieren sich die anodische Metallauflösung und die kathodische Wasserstoffentwicklung. Bei einigen Metallen wird entgegen den thermodynamischen Erwartungen allerdings ein geringer Anstieg der Stromdichte beobachtet und dieser Bereich als Unterpotentialbereich (UPR) bezeichnet.

Beim Kupfer betragen in diesem Bereich die Oxidationspeaks wenige μCcm^{-2} und korrelieren mit der Adsorptionsladung von einer Monolage OH^- . *In situ*- STM Untersuchungen an Kupfereinkristallen bestätigten die Adsorption von OH^- im Unterpotentialbereich in Form einer geordneten Struktur auf der Metalloberfläche. Je nach Orientierung der Einkristalle geht diese Adsorption mit einer Rekonstruktion der Elektrodenoberflächen einher. Anhand der Ergebnisse wird vermutet, dass durch diese Reaktionen im UPR Strukturen gebildet werden, die eine weitere Oxidbildung bei höheren Potentialen begünstigen [KMKS03]. Mit der Überschreitung des Nernstschen Gleichgewichtspotentiales beginnt die aktive, anodische Metallauflösung, gekennzeichnet durch den deutlichen Anstieg der Stromdichte auf typische Werte zwischen wenigen mAcm^{-2} bis zu einigen Acm^{-2} . In Abhängigkeit von Metall und Elektrolyten (pH-Wert) erreicht der Strom einen Grenzwert, da das Löslichkeitsprodukt der gebildeten Salze z.B. beim Eisen FeSO_4 , erreicht wurde. Die Metalloberfläche überzieht sich mit einer primären, porösen Salzdeckschicht. Die diffusionsabhängige Lösungsgeschwindigkeit dieser Primärschicht entspricht dem Grenzstrom vor Eintritt der Passivierung. Mit dem Erreichen des Passivierungspotentiales E_p kommt es zur Ausbildung einer Oxidschicht, die Stromstärke nimmt signifikant ab. Dieses Grenzpotential zwischen der Auflösung und der Passivschichtbildung wurde erstmals von Flade [F11] beobachtet und nach ihm als Fladepotential benannt. Es gehorcht der allgemeinen Beziehung $E_p = E_0 - 0,058 \text{ pH}$. Im Passivbereich beträgt die stationäre Korrosionsstromdichte nur noch wenige μAcm^{-2} und ist neben der Ionen- und Elektronenleitfähigkeit ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschicht. Bei der Anwesenheit von z.B. Halogenidionen tritt häufig trotz der Existenz einer Passivschicht ein Korrosionsangriff auf, der mit hohen örtlichen Stromdichten verbunden ist und sich in der Strom-Spannungskurve mit einem starken Stromanstieg bemerkbar macht. Das Lochfraßdurchbruchpotential E_L ist von der Konzentration der aggressiven Anionen abhängig, die bereits gebildete Passivschicht wird dabei zerstört. Der Vorgang der Lochkeimbildung, dem immer eine Störung der Passivschicht zugrunde liegt, wird mittels drei möglicher Mechanismen, dem Schichtriß, der Penetration oder der Adsorption, diskutiert.

Dem Bereich der Passivität schließt sich bei höheren Potentialen der transpassive Bereich an. Bei einigen Metallen steigt die Stromdichte als Folge der weiteren Oxidation der Oxide entsprechend dem Kurvenverlauf a) in Abb. 2-6 an, in dessen Folge die Metallelektrode entweder weiterhin geschützt bleibt oder erneut Korrosion

einsetzt. Das wohl bekannteste Beispiel ist Chrom, dessen dreiwertige, im Passivbereich gebildete Oxidspezies hier zu löslichen Chromaten und Dichromaten oxidiert werden, in Lösung gehen und so die Oberfläche der Elektrode nicht mehr schützen [H87]. Bei vielen anderen Metallen geht der Passivbereich allerdings direkt in die Sauerstoffentwicklung gemäß Kurvenverlauf b) Abb.2-6 über. Wenn die Passivschicht hingegen aus einem Halbleiter mit einem großen Bandabstand oder gar einem Isolator besteht, wird im transpassiven Bereich kein Sauerstoff gebildet und der Passivbereich kann bis zu 100 V betragen. Auf diesen sogenannten Ventilmetallen (Al, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Ce) wächst die Passivschicht auf mehrere 100 nm weiter an.

Ein Modell für eine oxidbedeckte Metallelektrode, die im Kontakt mit einem Elektrolyten steht, sowie die beim Aufbau von Passivschichten ablaufenden Prozesse und Elektrodenreaktionen sind in Abb. 2-7 dargestellt. Das Modell ist stark vereinfacht, weil die meisten Passivschichten tatsächlich aus mehreren Teilschichten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften bestehen.

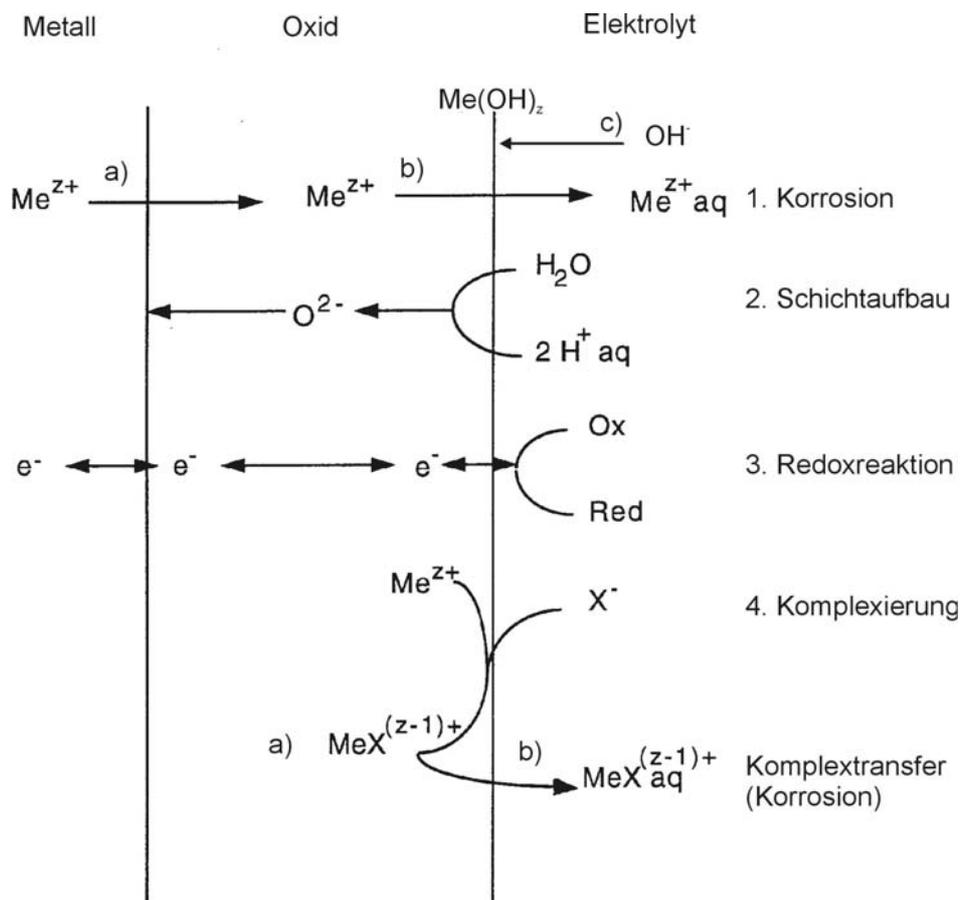


Abb. 2-7: Modellbild der am passiven Metall ablaufenden Elektrodenreaktionen, 1) Metallauflösung, 2) Schichtbildung, 3) Redoxreaktionen mit Elektronenübergängen zum oder vom Metallsubstrat, 4) Komplexbildung und Auflösung während der Passivität.

Das Wachstum der Passivschichten wird wesentlich durch zwei Durchtrittsreaktionen bestimmt: Einerseits müssen die Kationen aus dem Metall in die Oxidschicht und durch diese hindurch zum Elektrolyten wandern (Reaktion 1), andererseits erfolgt in der Gegenrichtung aus dem Elektrolyten der Transport von O^{2-} und OH^- in die Schicht, wodurch ein Schichtwachstum oder eine Schichtauflösung erfolgt (Reaktion 2). Der Aufbau der neuen Oxide aus den gebildeten Kationen und Anionen findet an der Metall/Oxid-Phasengrenze oder am Übergang Oxid-Elektrolyt statt. Ist der Kationentransfer nicht vollständig durchtrittsgehemmt, findet eine Auflösung von Metallionen an der Oxid/Elektrolyt-Phasengrenze statt (Reaktion 1b). In alkalischen Elektrolyten können sich die auflösenden Metallionen vor der Elektrode mit Hydroxid aus dem Elektrolyten verbinden und an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ausfallen (Auflösungs-Ausfällungs-Mechanismus, Reaktion 1c), eine weitere Auflösung des Basismaterials wird gehemmt. Reaktion 3 beschreibt den Elektronentransfer durch die Oxidschicht, der im transpassiven Bereich (z.B. $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$) sowie bei kathodischen und anodischen Redoxprozessen von Bedeutung ist. Nicht zuletzt müssen Komplexbildungs-Reaktionen der Kationen (Reaktion 4) an der Oberfläche der Passivschicht betrachtet werden: Entsprechend der Löslichkeit der entstandenen Komplexe kann ein Einbau in die Schicht (Reaktion 4a) oder der Übergang in den Elektrolyten (Reaktion 4b) erfolgen. All diese Reaktionen tragen zu der im Passivbereich messbaren Reststromdichte bei. Welche Reaktion beim Erreichen des stationären Zustandes überwiegt, hängt wesentlich vom untersuchten System ab und ist nur durch eine detaillierte Analyse der Elektrodenoberflächen ermittelbar.

Im kathodischen Verlauf der Strom-Spannungskurve geht man von der einfachen Umkehrung der an der Oxidation beteiligten Prozesse aus, was im Falle des Kupfers mit der schrittweisen Reduktion der Cu(II)-Verbindungen über Cu(I)-Verbindungen zum metallischen Kupfer belegt werden konnte [ST80]. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Schichten werden die gebildeten Oxide nicht immer vor der Wasserstoffentwicklung reduziert. Oberflächenprozesse wie die Diffusion der reduzierten Metallatome durch die Schicht bei dem Wiedereinbau in das Oberflächengitter der Elektrode verändern das Erscheinungsbild der reduzierten Substratoberfläche [F04].

Diese allgemeinen Betrachtungen der bei der Oxidation beteiligten Prozesse sollen in den nächsten Abschnitten hinsichtlich der Kinetik und der Thermodynamik näher betrachtet werden.

2.2.1 Kinetische Aspekte der anodischen Deckschichtbildung

Die Bildung sowie das Wachstum dicker, dreidimensionaler Oxide auf Metalloberflächen erfordert einen Ionentransfer durch die Grenzflächen Metall/Oxid, Oxid/Elektrolyt sowie durch die bereits vorhandene Oxidschicht. Die Transportvorgänge der Ionen in und durch die Oxidschichten stellen die langsamsten und damit die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse in der Betrachtung der Gesamtkinetik der anodischen Deckschichtbildung dar. Sie werden auf Grund der vorherrschenden großen Feldstärke von 10^6 bis 10^7 V/cm nicht mehr mit dem Ohmschen Gesetz, sondern mit Hilfe des Hochfeldmechanismus beschrieben. Bei diesem Modell geht man davon aus, dass sich die Ionen entlang des Potentialgefälles über Zwischengitterplätze fortbewegen, Abb. 2-8 verdeutlicht diesen *Hopping Vorgang* als Abhängigkeit zwischen Energie und Ort.

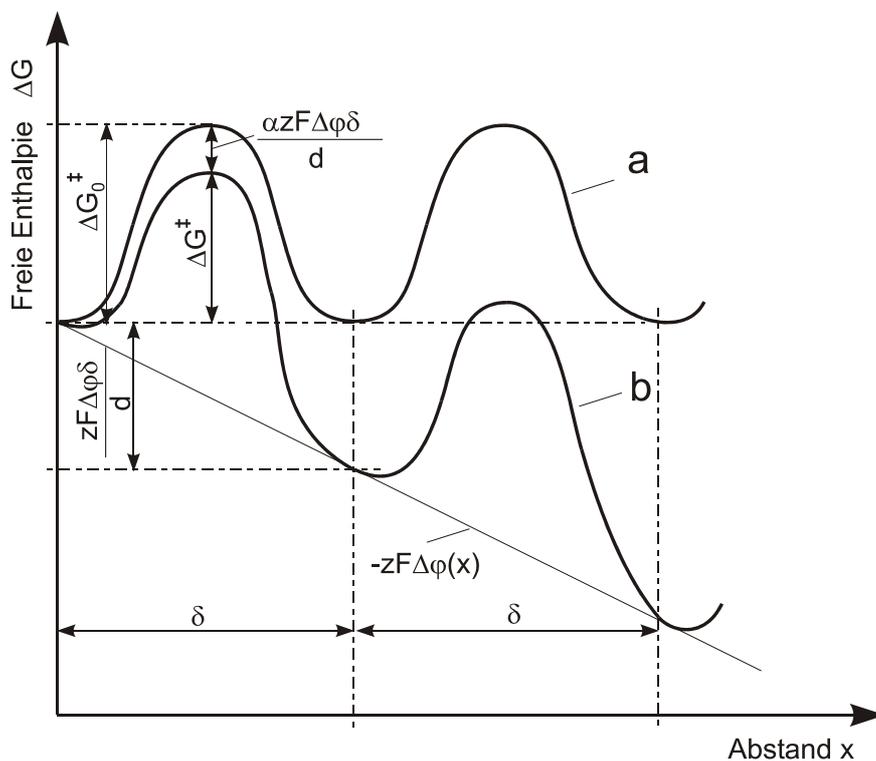


Abb. 2-8: Freie Enthalpie-Abstandskurve zur schematischen Darstellung der Ionenmigration in einer oxidischen Deckschicht nach Cabrera und Mott für a) ohne und b) mit hohem elektrischem Feld [CM49].

- α – Durchtrittsfaktor bzw. Schichtbildungsfaktor (entspricht dem kinetisch wirksamen Anteil der Potentialdifferenz bei Erniedrigung der Aktivierungsenergie, ($\alpha \approx 0,5$))
- δ – Sprungabstand des Ions ($\sim 0,5$ nm) zwischen zwei Potentialmulden
- z – Ladung des wandernden Ions
- $\Delta \varphi$ – Potentialabfall im Oxid mit seiner Schichtdicke d , demnach ist $\Delta \varphi / d$ die Feldstärke
- F – Faraday Konstante
- ΔG^\ddagger – Freie Aktivierungsenthalpie

Die Potentialmulden stellen die Zwischengitterplätze als energetisch günstigste Aufenthaltsorte der Ionen dar. Damit die Ionen von einer Potentialmulde in die nächste gelangen können, muss die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_0^\ddagger aufgebracht werden. Durch das Anlegen eines Potentials wird ΔG_0^\ddagger um die aufgebrachte elektrische Arbeit $\frac{\alpha z F \Delta \varphi \delta}{d}$ verringert, so dass gilt

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \frac{\alpha z F \Delta \varphi \delta}{d} . \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Zur Berechnung des Schichtdickenwachstums muss beachtet werden, dass sich die Gesamtstromdichte i aus mehreren Teilstromdichten zusammensetzt.

$$i = i_{\text{kor}} + i_{\text{ox}} , \quad \text{Gleichung 2-17}$$

i_{kor} : Korrosionsstromdichte, i_{ox} : Schichtbildungsstromdichte

wodurch beschrieben wird, dass sich die Passivschicht gleichzeitig bildet (i_{ox}) und wieder auflöst (i_{kor}). Unter der Annahme, dass sich die Passivschicht nicht wieder auflöst, d.h. die Korrosionsstromdichte $i_{\text{kor}} \approx 0$ ist und die gesamte Stromdichte zum Schichtaufbau verbraucht wird, ist die zugeordnete Stromdichte i exponentiell von der Feldstärke $\Delta \varphi / d_{\text{Schicht}}$ abhängig gemäß

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \delta \Delta \varphi}{RT d_{\text{Schicht}}}\right) . \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Aus dieser Beziehung folgt, dass eine konstante Stromstärke i mit einer konstanten Feldstärke $\Delta \varphi / d_{\text{Schicht}}$ einhergeht und somit ein Schichtdickenzuwachs Δd eine Potentialerhöhung der Elektrode voraussetzt (Abb.2-9).

Eine Potentialerhöhung von E_1 nach E_2 überführt das System Metall/Oxid/Elektrolyt an der Schichtdicke d_1 in einen nicht stationären Zustand, aus dem eine Überspannung an der Phasengrenze zum Elektrolyten resultiert. Dies führt zu einem erhöhten Kationenstrom durch das Oxid zum Elektrolyten bzw. Anionenstrom in der Gegenrichtung, wodurch die Schicht so lange wächst, bis der Potentialabfall zum Elektrolyten wieder den Wert $\Delta \varphi_{2,3,s}$ erreicht hat. Die Schichtdicke ist dann auf den Betrag d_2 angestiegen, es findet keine erhöhte Ionenwanderung mehr statt.

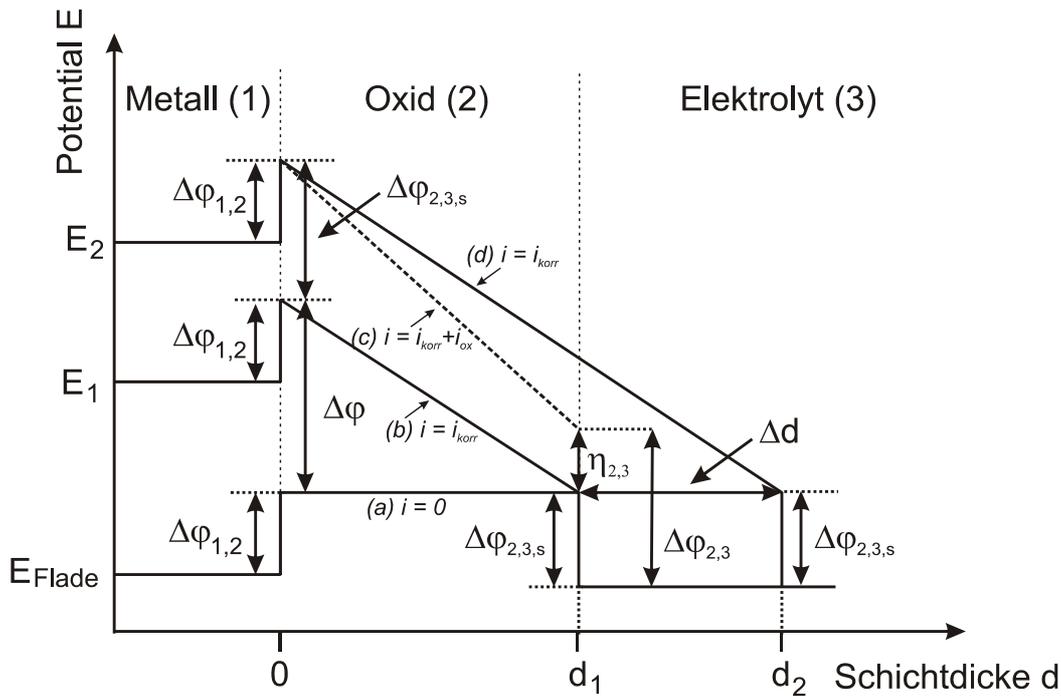


Abb. 2-9: Schematischer Potentialverlauf durch die Passivschicht nach [V54, V61].

- Fladepotential E_{Flade} mit $i=0$,
- Potential $E_1 > E_{Flade}$ mit $i=i_{korr}$, stationärer Zustand mit Schichtdicke d_1 ,
- nach der Potentialerhöhung auf $E_2 > E_1 > E_{Flade}$ mit $i=i_{korr} + i_{ox}$, Schichtwachstum d_1 nach d_2 ,
- Potential E_2 mit $i=i_{korr}$, d.h. Erreichen des stationären Zustandes mit Schichtdicke d_2

Wenn sich die Schicht gleichzeitig mit der Korrosionsstromdichte i_{korr} auflöst, so trägt nur die Differenz $i - i_{korr}$ zum Schichtaufbau bei. Die Geschwindigkeit des Schichtdickenwachstums sowie des Potentialanstieges ist dann unter der Voraussetzung eines reinen Ionenstromes, d.h. unter dem Ausschluss eines Elektronenstromes durch

$$\frac{d}{dt} d_{Schicht} = (i - i_{korr}) \frac{M}{zF\rho r} = \frac{d_{Schicht}}{\Delta\varphi} \cdot \frac{d}{dt} E \quad \text{Gleichung 2-19}$$

M - molare Masse, ρ - Dichte des Oxides, r - Rauigkeitsfaktor

gegeben. Gleichung 2-19 bedeutet für potentialunabhängige Korrosionsstromdichten i_{korr} bzw. $i_{korr} = 0$ in redoxfreien Elektrolyten einen linearen Anstieg des Potentials mit der Zeit, was für die Ventilmetalle Al, Bi, Nb Ta, Ti und Ce gefunden wurde. Bei der Unlöslichkeit der Passivschicht im Elektrolyten, sprich bei $i_{korr} = 0$, bleibt $dd_{Schicht}/dt$ immer positiv, das Wachstum der Schicht kommt theoretisch niemals zum Stillstand und auch die Dicke nähert sich keinem Endwert, sondern nimmt nach dem reziprok-logarithmischen Wachstumsgesetz von Mott und Cabrera [CM49] zu:

$$\frac{1}{d_{schicht}} = konst. - \frac{RT}{\alpha z F \Delta\varphi_{ox}} \ln t \quad \text{Gleichung 2-20}$$

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

Im Falle des Tantals kann man die Linearität zwischen Schichtdicke und Oxidationszeit bzw. Potential zur Kalibrierung von Sputterabtragsraten nutzen [SH83]. Viele Passivschichten haben jedoch eine Stromdichte $i_{\text{kor}} \neq 0$. Für sie existiert eine vom Potential abhängige stationäre Schichtdicke d_{Schicht} , deren Wert asymptotisch mit der Zeit erreicht wird. Das Wachstum der Schicht hört auf, wenn die Gesamtstromdichten der Oxidbildung und die Korrosionsstromdichten gleich sind. Da elektronisch leitenden Schichten das Potential wegen der starken O_2 -Entwicklung nicht über 2 V in gleicher Lösung ansteigen kann, sind diese Schichten auch nicht so dick wie in nicht elektronenleitenden Passivschichten.

2.2.2 Thermodynamische Betrachtungen zur Passivität der Legierungsmetalle

Auf der Grundlage thermodynamischer Berechnungen wurden in der Korrosion die Gleichgewichtspotential- pH- Diagramme (Pourbaix-Diagramme [P66]) eingeführt. Sie sind eine übersichtliche Darstellung möglicher Korrosionsabläufe in wässrigen Medien. Auf der Ordinate erscheinen die Redoxpotentiale für das jeweilige Korrosionssystem, auf der Abszisse werden die pH-Werte aufgetragen. Unter Verwendung thermodynamischer Daten und der Nernstschen Gleichung für Elektrodenpotentiale lassen sich Grenzen der Stabilitätsbereiche der jeweiligen Spezies angeben, die in den Diagrammen als Bereiche der Korrosion, der Immunität sowie der Passivität des betreffenden Metalls erscheinen. Für die praktische Anwendung der Pourbaix-Diagramme sind aber folgende Einschränkungen zu beachten:

- Die Pourbaix- Diagramme stellen Thermodynamische Gleichgewichte dar, die in der Praxis meist nicht gegeben bzw. nicht erreicht werden.
- Pourbaix- Diagramme geben keine Auskunft über Korrosionsgeschwindigkeiten, da sie nicht auf kinetischen, sondern thermodynamischen Daten beruhen.
- Der Begriff der Passivität in diesen Diagrammen bezieht sich nicht exakt auf den passiven Zustand, sondern immer nur auf das Vorhandensein von schwer löslichen Oxiden, Hydroxiden oder anderer schwerlöslicher Verbindungen, wobei die Schutzwirkung chemisorbierter Schichten nicht berücksichtigt wird.
- Die in den Diagrammen genannten pH-Werte gelten stets für die Oberflächen des betreffenden Metalls. Hierbei sind örtliche Abweichungen möglich, da beim Elektronendurchtritt normalerweise im Anodenbereich tiefere und im Kathodenbereich höhere pH-Werte als im Inneren der korrosiven Lösungen vorliegen.

2.2.1.1 Zinn

In den Abb. 2-10a und b sind die von Pourbaix ermittelte Potential-pH-Diagramme für Zinn in Wasser bei 25°C dargestellt, aus denen sich die Bereiche der Korrosion, der Passivität und der Immunität ablesen lassen. Dabei wurde die Bildung löslicher Zinnkomplexverbindungen (mit Ausnahme der Oxokomplexe SnO_3^{2-} und HSnO_2^-) oder die Bildung von Schichten aus unlöslichen Salzen aus den Betrachtungen ausgeschlossen. Das Feld zwischen den gestrichelten Linien kennzeichnet den pH-abhängigen Stabilitätsbereich des Wassers, wobei a) das Gleichgewicht der H_2/H^+ -Elektrode und b) das Gleichgewicht der $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Elektrode beschreibt. Hier wird deutlich, dass die Bereiche der thermodynamischen Stabilität von Zinn und Wasser nicht übereinstimmen. Zinn kann theoretisch unter Wasserstoffentwicklung in stark sauren und basischen Elektrolyten in Lösung gehen, das bleibt aber auf Grund der großen Wasserstoffüberspannung in der Praxis aus.

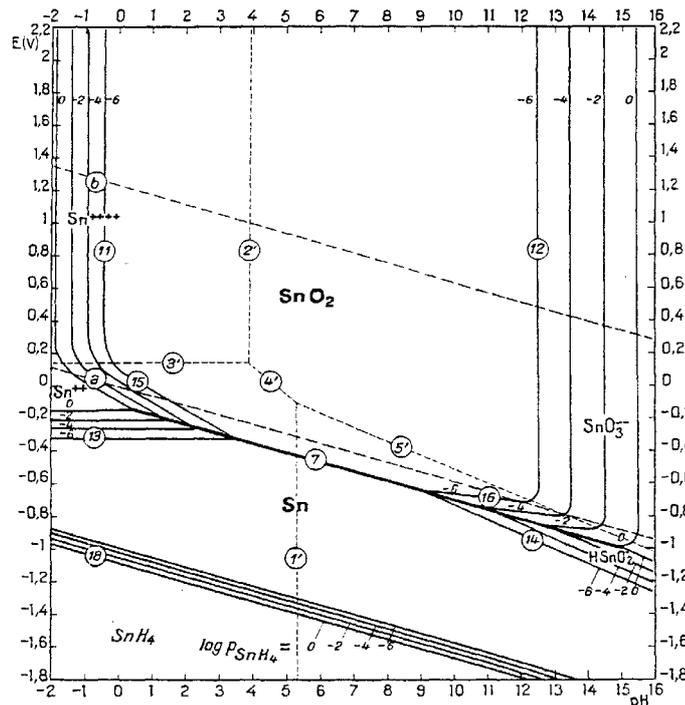


Abb. 2-10 a: Potential-pH-Diagramm für Zinn [P66].

Im Immunitätsbereich liegt Zinn in metallischer Form vor, Korrosion tritt nicht auf. Darüber liegt das große Passivitätsfeld, in dem die Oxide SnO und SnO_2 (Abb. 2-10a) bei $E > -0,096 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sowie bei $E > 0,075 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (Abb. 2-10b) stabil sind. Folglich ist Zinn in den meisten wässrigen Elektrolyten über einen großen Potentialbereich durch die Bildung von schwerlöslichen Oxidschichten geschützt: In sehr sauren Lösungen mit pH 0 ab einem Potential von +0,2 V

und in alkalischen Lösungen pH 12 ab einem Potential von $-0,7$ V. Die Löslichkeit von Zinnhydroxiden steigt bei sehr tiefen pH-Werten an, mit $\text{pH} > 13$ hingegen lässt die Bildung von Stanniten (HSnO_2^-) und Stannaten (SnO_3^{2-}) die Löslichkeit der gebildeten Oxide steigen, so dass beide Bereiche als Korrosionsfelder bezeichnet werden können.

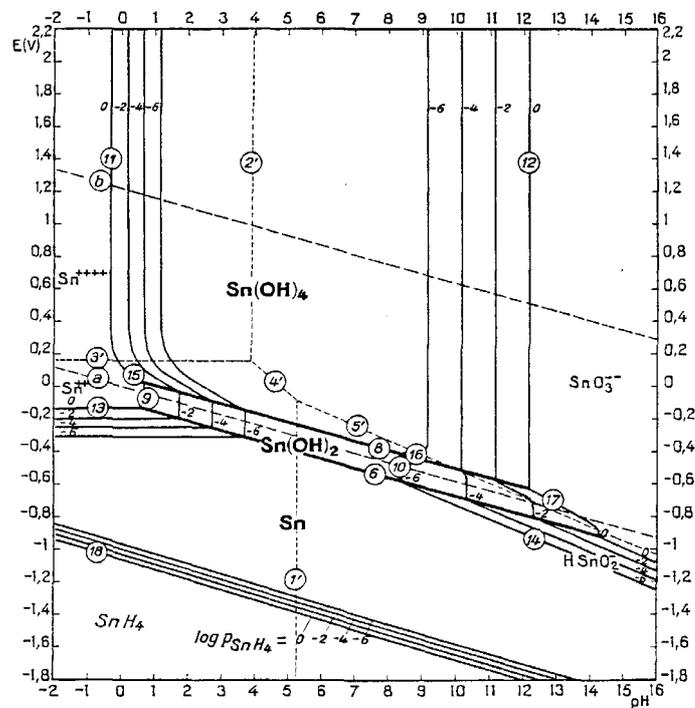


Abb. 2-10b: Potential-pH-Diagramm für Zinn [P66].

Aus den Diagrammen wird weiterhin deutlich, dass Zinn nicht nur zu SnO/SnO_2 und $\text{Sn(OH)}_2/\text{Sn(OH)}_4$ sowie löslichen Sn^{2+} , Sn^{4+} , HSnO_2^- und SnO_3^{2-} oxidiert, sondern bei niedrigen Potentialen auch unter Bildung des gasförmigen SnH_4 reduziert werden kann. Die in wässrigen Lösungen möglichen Reaktionen mit den dazugehörigen Standardpotentialen und ihre pH-Abhängigkeit sind in Tab. 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1: Elektrochemische Daten für das System Sn / wässriger Elektrolyt [P66].

Reaktion	Potential V / SHE
$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = -0,104 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$E^0 = -0,106 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = -0,108 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = -0,096 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,075 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{SnO} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,088 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{Sn(OH)}_2 \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = -0,121 \text{ V} - 0,059 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSnO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,333 \text{ V} - 0,0886 \text{ V} / \text{pH}$
$\text{SnO} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_3^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,812 \text{ V} - 0,1182 \text{ V} / \text{pH}$

2.2.1.2 Kupfer

Das Pourbaix- Diagramm des Kupfers ist in Abb. 2-11, die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen einschließlich der dazugehörigen Standardpotentiale sind in Tab. 2-2 dargestellt.

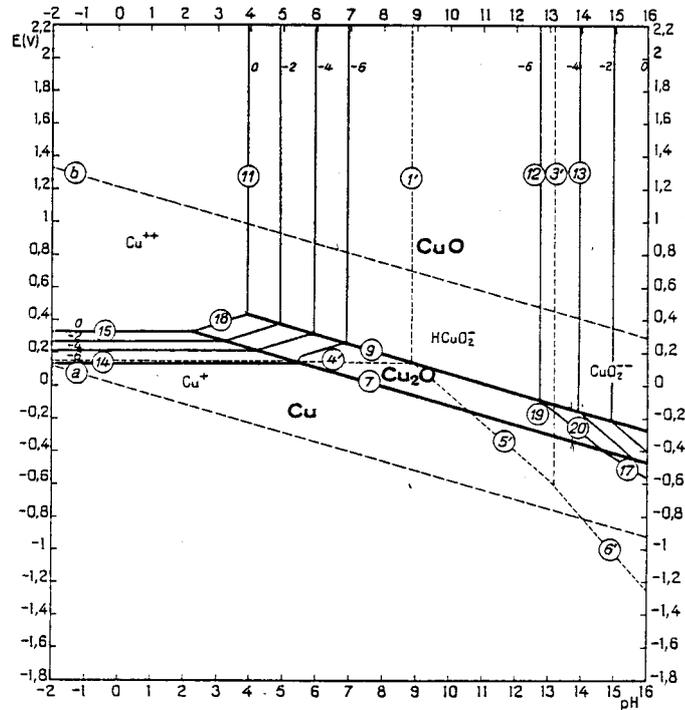


Abb. 2-11: Potential-pH-Diagramm für Kupfer [P66].

In sauren Elektrolyten mit pH-Werten kleiner 5 geht Kupfer unter der Bildung gut löslicher Cu(II)-Salze in Lösung, in stark alkalischen Medien hingegen steigt die Löslichkeit des Kupfers zunehmend durch die Bildung von Cu(II)-Komplexen (HCuO_2^- , CuO_2^{2-}). Kupfer ist damit in stark sauren und stark alkalischen Medien nicht in der Lage, eine schützende Oxidschicht auszubilden.

Tab. 2-2: Elektrochemische Daten für das System Cu / wässriger Elektrolyt [P66].

Reaktion	Potential V / SHE
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	$E^0 = 0,522 \text{ V}$
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,337 \text{ V}$
$\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	$E^0 = 0,167 \text{ V}$
$2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,471 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,570 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,669 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}_2^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,515 \text{ V} - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,609 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0 = 0,747 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$

Die Existenzbereiche für die Oxide Cu_2O (Cuprit) und CuO (Tenorit) bilden das Passivitätsfeld. Die sich hier bildenden dünnen Oxid- bzw. Passivschichten blockieren die weitere Metallauflösung, dabei wird bei $E > 0,58 - 0,059 \text{ pH/V}$ eine Cu_2O -Schicht gebildet, bei $E > 0,78 - 0,059 \text{ pH/V}$ hingegen wird eine $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Duplexschicht gefunden. Im Falle des Kupfers beobachtet man eine gute Übereinstimmung des tatsächlichen elektrochemischen Verhaltens mit den thermodynamischen Voraussagen. Elektrochemische Untersuchungen an Kupferelektroden zeigen die anodische Bildung der Kupferoxide, die sich kathodisch vollständig zum Metall reduzieren lassen. Das soll anhand der in Abb. 2-12 dargestellten Stromdichte-Potentialkurve an Kupfer in 0,1 M KOH exemplarisch besprochen werden.

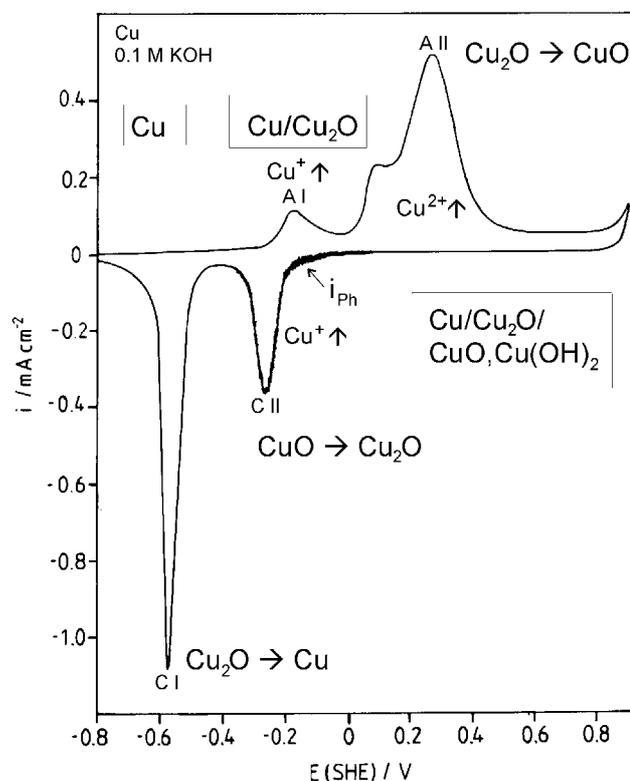


Abb. 2-12: Potentiodynamische Strom-Spannungskurve von Cu in 0,1 M KOH $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$ [ST80].

In alkalischen Medien geht man von der stufenweisen anodischen Bildung von Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO sowie von der teilweisen Bildung löslicher Cu(I)- und Cu(II)-Verbindungen aus. Wie in Abb. 2-12 ersichtlich, lässt sich der erste Peak AI der Oxidation von $\text{Cu}(0)$ zu Cu_2O und löslichen Cu(I)-Verbindungen zuordnen. Der zweite Peak AII beschreibt die Oxidation des Cu_2O zu CuO und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sowie die Bildung löslicher Cu(II)-Verbindungen. Die erste Stufe der Oxidation in alkalischen Medien

Atomdurchmesser von 0,255 nm, der Atomdurchmesser des Zinns von 0,281 nm liegt innerhalb des die Mischbarkeit begünstigenden Durchmesserintervalls von $\pm 14\%$. Der größere Wertigkeitsunterschied hingegen lässt die Mischbarkeit wiederum sinken.

Der kubisch flächenzentrierte α -Mischkristall des Kupfers löst bei Temperaturen von 586 – 520 °C maximal 15,8 wt% (9,1 at%) Zinn. Eine Bronze mit zum Beispiel 10 wt% Zinn erstarrt zwischen 1000 und 850°C und sollte dabei homogene α -Mischkristalle bilden. Allerdings liegen in diesem Bereich die Liquidus- und Soliduskurve weit auseinander, im besprochenen Beispiel beträgt der Erstarrungsbereich beträchtliche 150°C, so dass wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Zinns in Gussbronzen stets erhebliche Kristallseigerungen auftreten. Zinnärmere und infolgedessen weichere Dendriten liegen in einer zinnreichen und härteren Grundmasse eingebettet. Durch längeres Glühen bei Temperaturen > 550 °C oder schnelles Abkühlen entsteht auch hier ein homogenes, polyedrisches, mit Zwillingen durchsetztes Gefüge. Die Segregatbildung von ϵ - Kristallen, im Zustandsdiagramm unterhalb von 350 °C zu sehen, tritt auch bei sehr langsamer Abkühlung nicht auf. Die α -Mischkristalle sind relativ weich und plastisch formbar. Bei weiterer Erhöhung der Zinnanteile bilden sich bei Temperaturen größer 585°C β - Mischkristalle mit einem ebenfalls kfz- Gitter, welche sich beim Abkühlen eutektisch in die ebenfalls kfz γ -Phase umwandeln. In der Literatur geht man davon aus, dass sich diese beiden Phasen kristallographisch sehr ähnlich sind. Durch weitere Abkühlung zerfallen die γ -Mischkristalle für $T < 520$ °C eutektisch in α -Mischkristalle und in die δ -Phase, welcher die chemische Zusammensetzung $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ zugeordnet wird. Diese δ -Phase kristallisiert in einer extrem großen, komplizierten kfz Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von $17,9 \cdot 10^{-10}$ m. Es befinden sich $4 \cdot 52 = 416$ Atome in dieser Elementarzelle. Die δ -Phase ist extrem hart, spröde, schwer verformbar und gilt als der eigentlich härtende Gefügebestandteil der höherlegierten Bronzen. Die sogenannte Hartbronze, auch Weißbronze genannt, enthält 30 wt% Sn und ist eine übereutektische Legierung: Sie besteht aus rundlichen primären δ -Mischkristallen, welche in das $\alpha + \delta$ -Eutektoid eingelagert sind.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass die Erstarrungsverhältnisse der Kupfer-Zinn-Legierungen mit 15-40 wt% (9-27 at%) Zinn außerordentlich kompliziert und leider immer noch nicht restlos geklärt sind.

Ein weiteres praktisches Problem bei der Herstellung von massiven Proben für die hier durchgeführten Untersuchungen stellt die Lunkerbildung im Gefüge infolge der bei der Erstarrung der Schmelze auftretenden Volumenkontraktionen dar, welche sich aus der Flüssigkeitskontraktion (I), der Erstarrungskontraktion (II) und der Festkörperkontraktion (III) zusammensetzen. Insbesondere die beiden Schwindungen I und II verursachen dabei eine Hohlraumbildung. Diese sei am Kupfer exemplarisch dargestellt: 1 kg Kupfer besitzt bei einer angenommenen Gießtemperatur von 1250°C ein spezifisches Volumen $V_s = 128 \text{ cm}^3$, welches sich bei der Erstarrungstemperatur von 1083°C um 3 cm^3 auf $V_s = 125 \text{ cm}^3$ reduziert hat.

An der Oberfläche der Schmelze (Kokille) bildete sich eine Erstarrungsschicht, an der in der Folge neue Schichten anwachsen, bis die gesamte Schmelze in den festen Zustand übergegangen ist. Bei der Erstarrung beträgt $V_s = 120 \text{ cm}^3$, somit bildet sich im Inneren des Gussblockes ein Hohlraum von 5 cm^3 . Die Volumenänderung beim Erstarren beträgt für Kupfer -4,2 %, für Zinn -2,9 %.

Die ersten gegossenen Bronzen mit hohem Zinnanteil zeigten stark lunkerhaltige Strukturen. Um die Gefügestruktur günstig zu beeinflussen, wurden die Legierungen durch die Firma MaTeck im Schleudergussverfahren hergestellt und daraus geeignete Proben herausgetrennt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Bronzen wurden in Dresden am Institut für Werkstoffforschung durch Kokillenguss (CuSn4: α -Phase) sowie durch die Firma MaTeck im Schleudergussverfahren zur Verringerung der Lunkerbildung (CuSn19: δ -Phase im $\alpha + \delta$ Eutektoid) aus den reinen Metallen hergestellt.

2.4 Eigenschaften der Legierungsmetalle Zinn und Kupfer

Metallisches Zinn

Das Schwermetall Zinn ist ein weiches, silbrigglänzendes Metall, welches aus der Schmelze als tetragonales β -Zinn kristallisiert. Diese technisch bedeutende Modifikation ist im Temperaturbereich $13\text{ °C} < T < 162\text{ °C}$ stabil. Wird Zinn mechanisch verformt (verbogen), entsteht durch die Reibung der Kristalle ein typischer Geräusch, das „Zinngeschrei“. Bei Temperaturen kleiner 13 °C ist das im Diamantgitter kristallisierende kubische α -Sn stabil, der Übergang in das pulverige weiße Zinn führt teilweise zur völligen Zerstörung von Zinngegenständen (Zinnpest). Bei 162 °C wandelt sich Zinn in das graue, spröde, leicht pulverisierbare rhombische γ -Zinn um. Dies wird bei der Herstellung des sogenannten Körnerzinns genutzt.

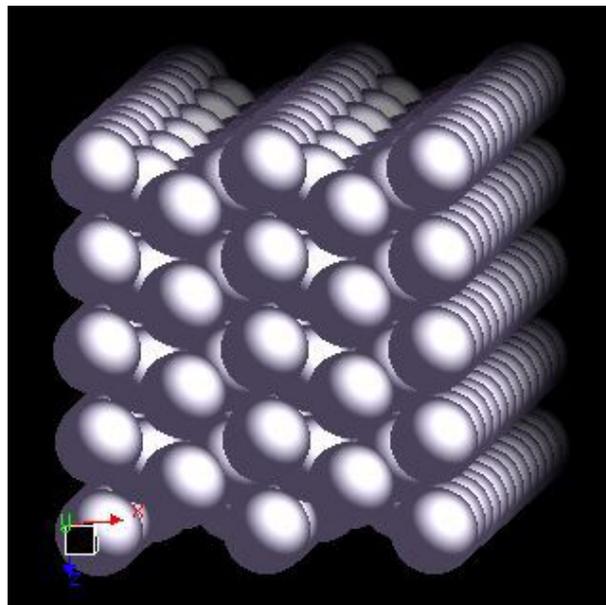


Abb. 2-14: Kristallstruktur von Zinn mit $a=b=583,18\text{ pm}$, $c=318,18\text{ pm}$ und $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [DS61]

SnO

Zinn(II)-oxid ist ein blau-schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das im kubischen Gitter kristallisiert. Es verbrennt an der Luft zu SnO_2 , bei 1080 °C schmilzt SnO unter teilweiser Disproportionierung zu Sn und SnO_2 .

Das amphotere Zinn(II)-oxid löst sich in wässrigen Säuren zu Sn(II)-Salzlösungen, in Alkalilaugen zu Hydroxostanniten, z.B. $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ oder $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

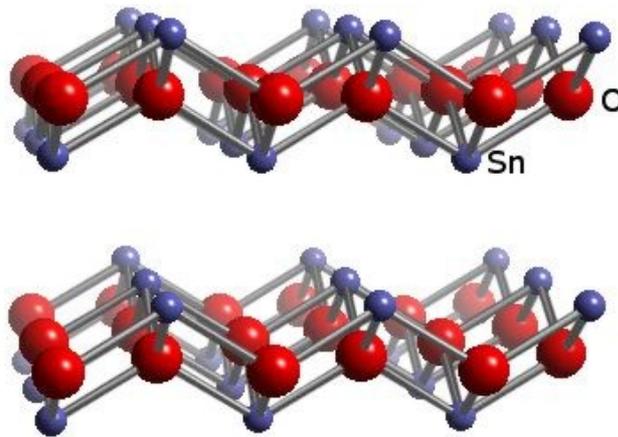
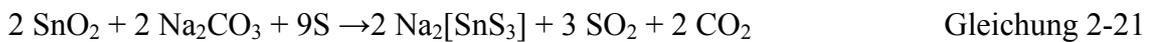


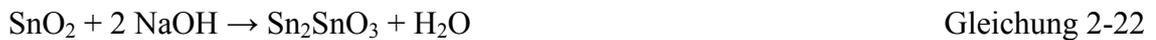
Abb. 2-15: Struktur von SnO [W63].

SnO₂

SnO₂ kann sowohl als amorphes Pulver als auch in tetragonalen, rhombischen oder hexagonalen Kristallstrukturen auftreten. Zinn(IV)-oxid ist in wässrigen Säuren und Basen unlöslich. Erst durch den Aufschluss mit Schwefel und Soda (Freiberger Aufschluss) kann es in lösliche Natriumthiostannate gemäß



oder durch Alkalischmelze in lösliche Stannate entsprechend der Gleichung



überführt werden.

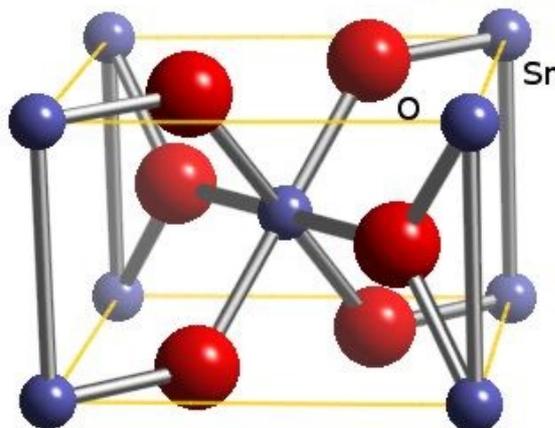


Abb. 2-16: Einheitszelle von SnO₂, a = b = 473,7 pm, c = 314,6 pm, [B56, SH00].

Einige für die Arbeit wichtige physiko-chemische Daten von Zinn und Zinnoxiden sind in Tab. 2.3 zusammengestellt.

Tab. 2-3 : Physiko-chemische Daten des Zinns

Physikalische Daten	Sn	SnO	SnO ₂
Elektronenkonfiguration	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Kr] 4d ¹⁰
Relative Atommasse (g·mol ⁻¹)	118,71	134,69	150,69
Dichte (g·dm ⁻³)	5750 (α, 273K) 7310 (β, 273K) 6973 (m.p.)	6446	6950
Atomradius (pm)	140,5		
Molvolumen (cm ³ ·mol ⁻¹)	20,65 (α, 273K) 16,24 (β, 273K) 17,02 (m.p.)	20,89	21,68
Oxidationszustände	+2, +4		
Elektronegativität (Pauling-Skala)	1,96		
Wärmeleitfähigkeit W·m ⁻¹ K ⁻¹	66,6		
Elektrischer Widerstandskraft (μΩcm / 20°C)	11		
Schmelzpunkt (°C)	231,93	1080	1630
Siedepunkt (°C)	2602		1800-1900
Kritische Temperatur (°C)	5536		
Bindungsenergie (kJ·mol ⁻¹)	7,2		
Verdampfungsenthalpie(kJ·mol ⁻¹)	296,2		
1. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	708,58		
2. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	1411,81		
3. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	2943,07		
Standardpotentiale (V)	s. Kap.2.2.1.1	s. Kap.2.2.1.1	s. Kap.2.2.1.1
Kristallstruktur	T<13,2°C: α-Sn kubisch T>13,2°C: β-Sn tetragonal T>162°C: γ-Sn rhombisch spröde	amorph tetragonal (Zinnstein) rhombisch hexagonal	kubisch

Metallisches Kupfer

Metallisches Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (Raumgruppe Fm-3m), auch kubisch-dichteste Kugelpackung oder Kupfer-Typ genannt. Die Gitterkonstante beträgt $a = 361,48 \text{ pm}$ [SY69, D94].

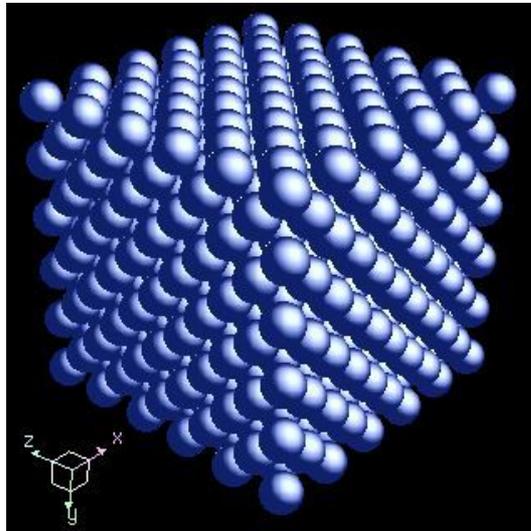


Abb.: 2-17: Kristallstruktur von Kupfer mit $a = b = c = 361,49 \text{ pm}$, und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [SY69].

Cu_2O

Das gelbe bis rote Kupfer(I)-oxid kristallisiert in einer hoch symmetrischen kubischen Raumgruppe (Pn3m) mit einer Gitterkonstanten von $a = 426,96 \text{ pm}$, die in Abb. 2-18 dargestellt ist. Im Gitter des Cu_2O ist jedes Kupferatom linear von zwei Sauerstoffatomen, jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Kupferatomen umgeben.

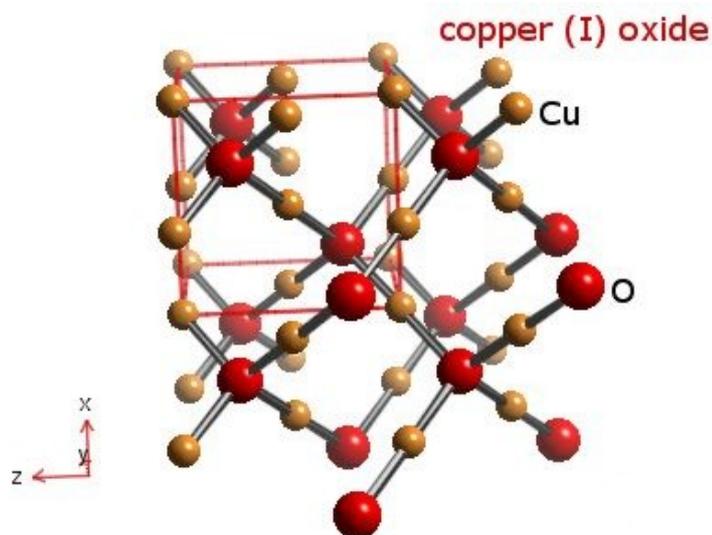


Abb.: 2-18: Kristallstruktur des Cuprit (Cu_2O) [webelements.com].

CuO

Das schwarze, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Kupfer (II)-oxid oder Tenorit kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe B 2/b mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 463,5 \text{ pm}$, $b = 341,0 \text{ pm}$ und $c = 510,8 \text{ pm}$.

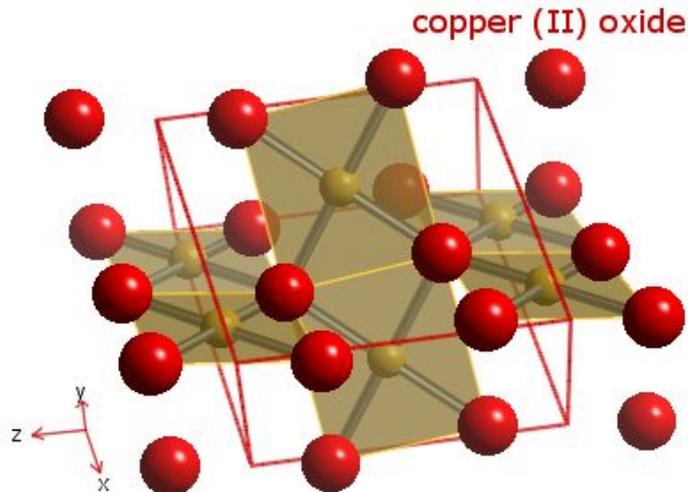


Abb. 2-19: Kristallstruktur des Tenorits (CuO) [webelements.com].

Cu(OH)₂

Das hellblaue Kupfer (II)-hydroxid bildet in der orthorhombischen Raumgruppe Cmcn eine Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 294,9 \text{ pm}$, $b = 1059 \text{ pm}$, $c = 525,6 \text{ pm}$. Die Dichte der Verbindung schwankt aufgrund der hohen Absorption von Wasser in der Struktur, die Wasserabspaltung erfolgt gleichzeitig mit der Umwandlung des Hydroxides in schwarzes CuO [D94].

Einige für diese Arbeit wichtige physiko-chemische Daten von Zinn und Zinnoxiden sind in Tab.2.3 zusammengestellt.

Tab. 2-4 : Physiko-chemische Daten des Kupfers

Physikalische Daten	Cu	Cu ₂ O	Cu(OH) ₂	CuO
Elektronenkonfiguration	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ¹⁰	[Ar]3d ⁹	[Ar]3d ⁹
Relative Atommasse (g·mol ⁻¹)	63,54	143,09	97,56	79,54
Dichte (g·dm ⁻³)	8960 (293) 7940 (p.m.)	6000	3368	6480
Atomradius (pm)	127,8			
Molvolumen (cm ³ ·mol ⁻¹)	7,09 (293K) 8,00 (m.p.)	23,90	29,00	12,40
Oxidationszustand	+1, +2	+1	+2	+2
Elektronegativität (Pauling-Skala)	1,9			
Wärmeleitfähigkeit W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	401			
Elektrischer Widerstandskraft (μΩcm / 20°C)	1,673			
Schmelzpunkt (°C)	1084,62	1230		1326
Siedepunkt (°C)	2562	1800		-
Kritische Temperatur (°C)	5148			
Bindungsenergie (kJ·mol ⁻¹)	13			
Verdampfungsenthalpie (kJ·mol ⁻¹)	306,7			
1. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	745,5			
2. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	1957,9			
3. Ionisationsenergie (kJ·mol ⁻¹)	3555			
Standardpotentiale (V)	Kap.2.2.1.2		Kap.2.2.1.2	Kap.2.2.1.2

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Elektrodenmaterialien

Als Elektrodenmaterial für die elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungen wurde polykristallines Zinn (MaTeck, Reinheit 99,999 %) mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Die Modellbronze CuSn4 stellte das Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, die Bronze CuSn12 das Max-Planck-Institut Düsseldorf durch Schmelzen aus den Reinmetallen Kupfer und Zinn im definierten Mengenverhältnis als Stangen mit einem Durchmesser von 8mm her. Die Bronze CuSn19 wurde von der Firma MaTeck im Schleudergussverfahren aus den Reinmetallen als 12 mm dicke Stangen gegossen.

Das Transfersystem des UHV- Spektrometers ist mit Probenträgern ausgerüstet, die ein M3-Gewinde an der Rückseite der Proben erfordern. Nur die CuSn4 Legierung besitzt Materialeigenschaften, die eine zerspanende Bearbeitung in der hauseigenen Werkstatt zur Herstellung der in der Arbeit von Schmidt [S00] skizzierten Probenpilze erlauben. Zinn besitzt eine zu niedrige Härte, die übrigen Legierungen sind dafür zu spröde. Aus diesen Gründen werden von den Stäben mit Hilfe einer Accutom- Kristallsäge 4 mm dicke Scheiben abgetrennt. Die ausgewählten lunkerfreien Proben wurden mittels Castolin 157N Weichlot-Flussmittel auf M3-Schrauben festgelötet.

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden die Elektroden zur Gewährleistung eines optimalen Randschlusses sorgfältig gereinigt und in kalthärtendes Epoxidharz eingegossen. Die Proben wurden vor den Untersuchungen an den Stirnflächen mit Nassschleifpapier schrittweise bis zu einer Körnung von 4000 und anschließend mit einer Diamantsuspension bis auf 1 µm poliert und mit tridestilliertem Wasser gereinigt.

3.2 Elektrochemische Versuchsanordnung

Für die elektrochemische Messungen werden thermostatisierbare Doppelmantelzellen aus Glas eingesetzt. Diese Gefäße (Abb. 3-1) haben ein Fassungsvermögen von 50 cm³, der Elektrolyt wird mittels Thermostatflüssigkeit auf die gewünschte Versuchstemperatur von 25°C eingestellt. Die Zuleitungen und Versorgungseinrichtungen werden über dichtende Normschliffe von oben eingeführt.

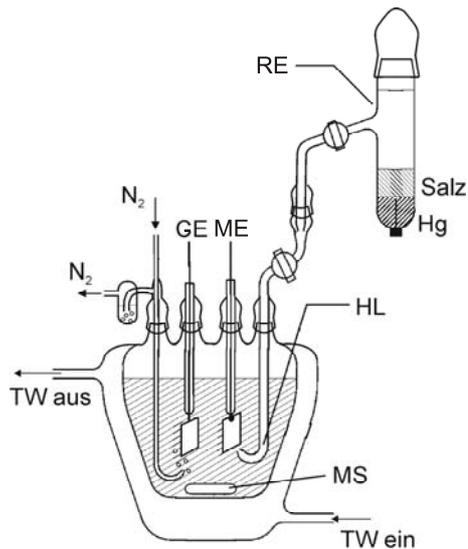


Abb. 3-1: Elektrochemische Messzelle.

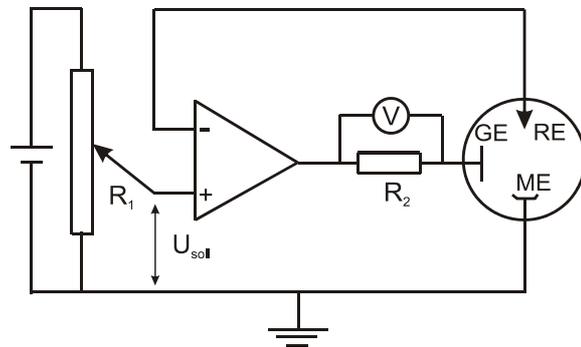


Abb. 3-2: Basisschaltung eines Potentiostaten.

Zur Messung gehören die Arbeits- bzw. **Messelektrode** ME, die **Gegenelektrode** GE aus Platinblech sowie eine geeignete Referenz- oder **Bezugselektrode** RE. Die Bezugselektrode wurde mittels Haber-Luggin-Kapillare HL oder Stromschlüssel mit dem Elektrolyten verbunden und entsprechend dem pH-Wert des Elektrolyten ausgewählt. Es kamen die in Tab. 3-1 aufgeführten Bezugselektroden mit den angegebenen Potentialen relativ zum Potential der Standardwasserstoffelektrode (SHE) zum Einsatz.

Tab. 3-1: Übersicht über die verwendeten Elektrolyte und Bezugssysteme.

Elektrolyt	pH-Wert	Bezugselektrode	Standardpotential
0,1 M NaOH	13	Hg/HgO/1 M-NaOH	140 mV/SHE
Boratpuffer	9,3	Hg/HgO/1 M-NaOH	140 mV/SHE
Phthalatpuffer	5,5	Hg/Hg ₂ SO ₄ /0,5 M-Na ₂ SO ₄	680 mV/SHE

Um Sauerstoff aus dem System auszuschließen, ergänzt man die Versuchsanordnung mit einem Einlass für die Spülgase Stickstoff oder Argon, der notwendige Auslass ist über einen Blasenähler zur Umgebung hin abgeschlossen. Als elektronische Messvorrichtung standen Potentiostaten des Elektroniklabors Schramm / Düsseldorf zur Verfügung (Basisschaltkreis in Abb. 3-2), mit dem alle Elektroden der elektrochemischen Zelle verbunden wurden. Die Messwerterfassung erfolgt mittels AD-

Wandlertarte unter Benutzung eines Datenerfassungsprogramms an einen Computer, der gleichzeitig auch die Steuerung des elektrochemischen Messplatzes erlaubt.

Durch die Aufnahme von potentiodynamischen Strom-Spannungskurven werden die Passivitätsbereiche des Zinns und der Bronzen ermittelt und damit die Grundlage für die oberflächenanalytische Versuchsplanung gelegt. Die Variation der Start- und Endpotentiale, der Scangeschwindigkeit und Mehrfachscans erlauben Aussagen zu den Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten Passivschichten. Nach der elektrochemischen Bildung von Passivschichten auf Zinn konnte durch die Zugabe des Redoxsystems Eisenhexacyanoferrat (II)/Eisenhexacyanoferrat (III) in den Elektrolyten die Leitfähigkeit der Passivschicht untersucht werden.

3.3 Oberflächenanalytik

3.3.1 Das UHV-Spektrometer

Die röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden in einem ESCALAB 200x Ultrahochvakuum-spektrometer der Firma Fisons/VG Scientific durchgeführt. Diese Anlage besteht aus der Schleusen-, der Präparations- und der Analysenkammer sowie einer unmittelbar an die Probenkammer angeflanschten Elektrochemie-zelle (Abb. 3-3).

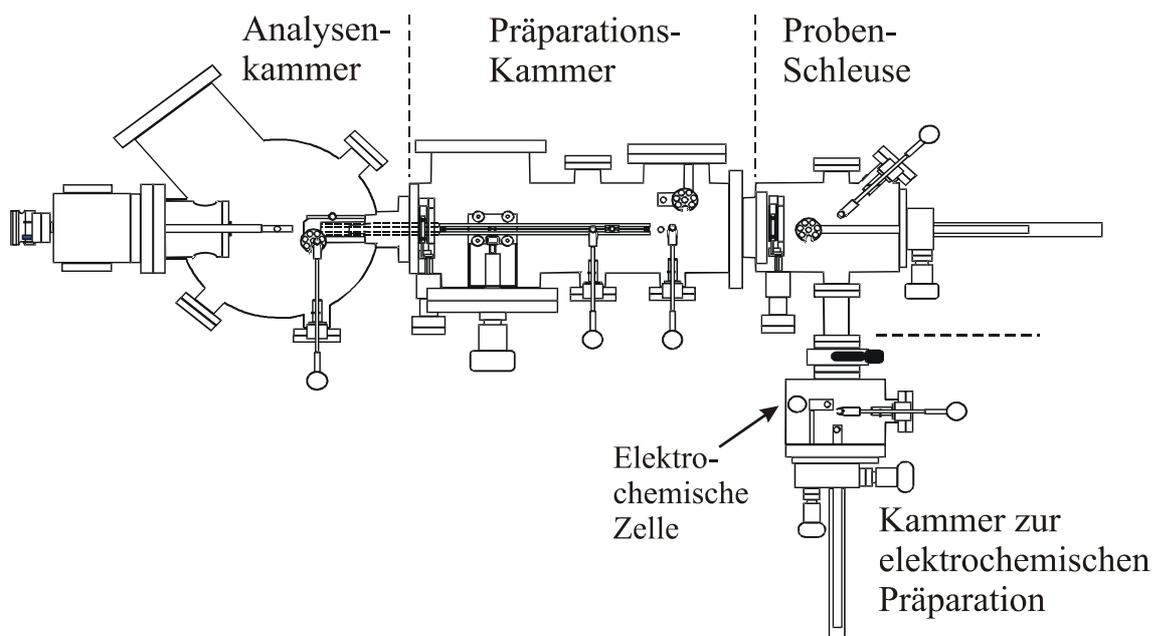


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des UHV-Spektrometers ESCALAB 200x.

Die Proben werden im Spektrometer mit einem Zahnstangenmechanismus zwischen den einzelnen Kammern transportiert. Der Basisdruck in der Analysenkammer beträgt typischerweise weniger als 10^{-7} Pa, in der für die Anregung eine Mg/Al-Doppelanode zur Verfügung steht. Diese Twinanode wird generell mit einer Leistung von 300 W (15 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA Emissionsstrom) betrieben, die Anregung der Photoelektronenspektren erfolgt mit Al K_{α} - Strahlung ($h\nu = 1481,6$ eV). Der Anteil der entstehenden Bremsstrahlung wird durch eine Aluminiumfilterfolie reduziert.

Die Detektion der Photoelektronen erfolgte mit einem Kugelsektoranalysator (Mark II) und einem fünffachen Channeltronarray. Für die XPS- Untersuchungen wird der Analysator mit einer konstanten Passenergie, dem „Constant Analysator Energy Modus“ CAE, betrieben, wobei die Übersichtsspektren mit einer Passenergie von 50 eV, die Einzelspektren mit 20 eV aufgezeichnet wurden. Die Kalibrierung der Energieachse des Spektrometers muss regelmäßig durch die Analyse von gereinigten Kupfer-, Silber- und Goldproben (Tab. 3-2) überprüft werden. Die Daten werden mit der Datenerfassungssoftware ECLIPSE (Fisons Instruments) aus dem AD- Wandler der Spektrometereinheit ausgelesen, die Steuerung des Spektrometers sowie die Erfassung der Messdaten erfolgt mittels IBM-kompatiblen Computer. Die Ergebnisse der Messungen werden exportiert und die Einzelspektren entsprechend den später beschriebenen Routinen ausgewertet.

Tab. 3-2 : Referenz-Bindungsenergien zur Kalibrierung des Spektrometers [S89].

Peak	E_B / eV	
	Mg K_{α} - Anregung	Al K_{α} - Anregung
Au $4f_{7/2}$	$83,98 \pm 0,02$	$84,00 \pm 0,01$
Ag $3d_{5/2}$	$368,26 \pm 0,02$	$268,27 \pm 0,01$
Ag M_{4NN}	$895,75 \pm 0,02$	$1128,78 \pm 0,02$
Cu $2p_{3/2}$	$932,67 \pm 0,02$	$932,66 \pm 0,02$
Cu L_{3MM}	$334,94 \pm 0,02$	$567,96 \pm 0,02$

Für die Probenreinigung und die Anfertigung von Tiefenprofilen durch Sputtern mit Argon-Ionen steht eine an der Präparationskammer angebaute Penning Sputterquelle (Specs PS IQP 10/63) zur Verfügung, welche einen schonenden Abtrag der Oberflächen mit niedrigen Primärenergien ermöglicht. Zur Kalibrierung des Sputterabtrages dienen anodisch gebildete Ta_2O_5 Schichten, welche nach Hofmann und Sanz in 0,1 M

Oxalsäure präpariert werden [SH83]. Bei einem gewählten Potential von 17,96 V wächst eine 30 nm dicke Ta₂O₅-Schicht auf. Diese Oxidschicht wird mit der Penningquelle schichtweise abgesputtert (Argondruck: $9 \cdot 10^{-6}$ mbar, Entladungsstromstärke: 4,5 mA, Entladungsspannung: 520 V, Beschleunigungsspannung: 3,5 kV), und die Probe zwischen den Sputterschritten mittels XPS- Analyse vermessen. Die Sputterzeit bis zum Erreichen des Tantalmetalls dient der Ermittlung der Abtragsrate, sie beträgt unter den obigen Einstellungen 1,8 nm/min.

Die an die Schleusenkammer angeflanschte vierte Kammer ermöglicht die elektrochemische Präparation der Elektroden unter Schutzgas [HCS85, HCC86, HS87]. Somit ist gewährleistet, dass unter definierten Versuchsbedingungen gearbeitet werden kann. Die in der Präparationskammer oxidfrei gesputterten Proben werden ohne Laborluftkontakt in die elektrochemische Zelle überführt, unter Argon-Schutzgasatmosphäre präpariert und danach in das UHV-Spektrometer zurücktransportiert und analysiert.

In dieser 4. Kammer befindet sich ein Glasgefäß, welches mit den erforderlichen Zuleitungen für den Elektrolyten und das Spülwasser sowie einer Platin-Gegenelektrode mit Stromdurchführung ausgerüstet ist. Die Bezugselektrode ist über eine mit Elektrolyt gefüllte Zuleitung mit der Zelle verbunden und sitzt außerhalb der Zelle. Die Elektroden werden außen mit einem Potentiostaten verbunden. Zum Fluten der Vakuumkammer und zum Entgasen des Elektrolyten wurde mit Oxisorb- Reinigungspatronen nachgereinigtes Argon (5.0) verwendet. Für die Herstellung der Elektrolyten wurden ausschließlich Reinstchemikalien und tridestilliertes Wasser verwendet.

3.3.2 Probenpräparation und Vorbehandlung

Die auf Diamantsuspensionen bis auf 1 µm polierten und gereinigten Elektroden werden über die Probenschleuse in die Präparationskammer des Spektrometers gebracht und dort zehn Minuten mit Argon-Ionen gereinigt, so dass eine definierte oxidfreie Probenoberfläche vorliegt. Zur elektrochemischen Präparation wird die Probe in die an die Probenschleuse angeflanschte, unter Vakuum stehende Elektrochemiezelle überführt. Die Elektrochemiezelle wird mittels Plattenventil von der UHV- Apparatur getrennt, so dass diese Einheit zur elektrochemischen Präparation mit Argon geflutet werden kann. In Abb. 3-4 ist die in der Arbeitsgruppe entwickelte Einheit [HCS85, HCC86, HS87] dargestellt. In dieser Kammer befindet sich ein Glasgefäß, in das ein Platindraht als Gegenelektrode (CE) eingelassen ist. Der Elektrolyt wird aus dem

Vorratsgefäß über eine Glasverbindung, die am Boden des Glasgefäßes angebracht ist, in die Zellen durch gezielte Variation der Druckverhältnisse überführt. Diese Zuleitung wird gleichzeitig genutzt, um die Zelle mit der Bezugselektrode (RE) zu verbinden, die sich außerhalb der UHV- Apparatur befindet. Der Probenmanipulator ermöglicht das Eintauchen der Arbeitselektrode (WE) mit der polierten und gereinigten Probenoberfläche in den Elektrolyten "über Kopf", wodurch ein hängender Meniskus erzeugt wird. Das für die Nachreinigung erforderliche deionisierte Wasser wird über eine zusätzliche Leitung von oben in das Glasgefäß eingelassen. Über ein Glasröhrchen wird die Probenoberfläche nach der Präparation und dem Spülen mit Wasser mit Hilfe einer Ar- Gasstromes getrocknet. Die Arbeits-, Gegen-, und Bezugselektrode sind mit dem externen Potentiostat verbunden, über den die Steuerung der Präparation erfolgt. Sowohl der Elektrolyt als auch das zur Reinigung der Proben verwendete Wasser werden vor den Experimenten mit nachgereinigten Argon 5.0 vom Sauerstoff befreit. Die Elektroden werden in den Elektrolyten eingetaucht durch einen Potentialsprung für eine vorgewählte Zeit präpariert. Die Probenoberfläche wird danach durch jeweils dreifaches Eintauchen in dreimal gewechseltes Wasser gespült. Eine Drehschieberpumpe erzeugt das erforderliche Vorvakuum, damit die Proben zur Analyse zurück ins UHV- Spektrometer überführen werden können.

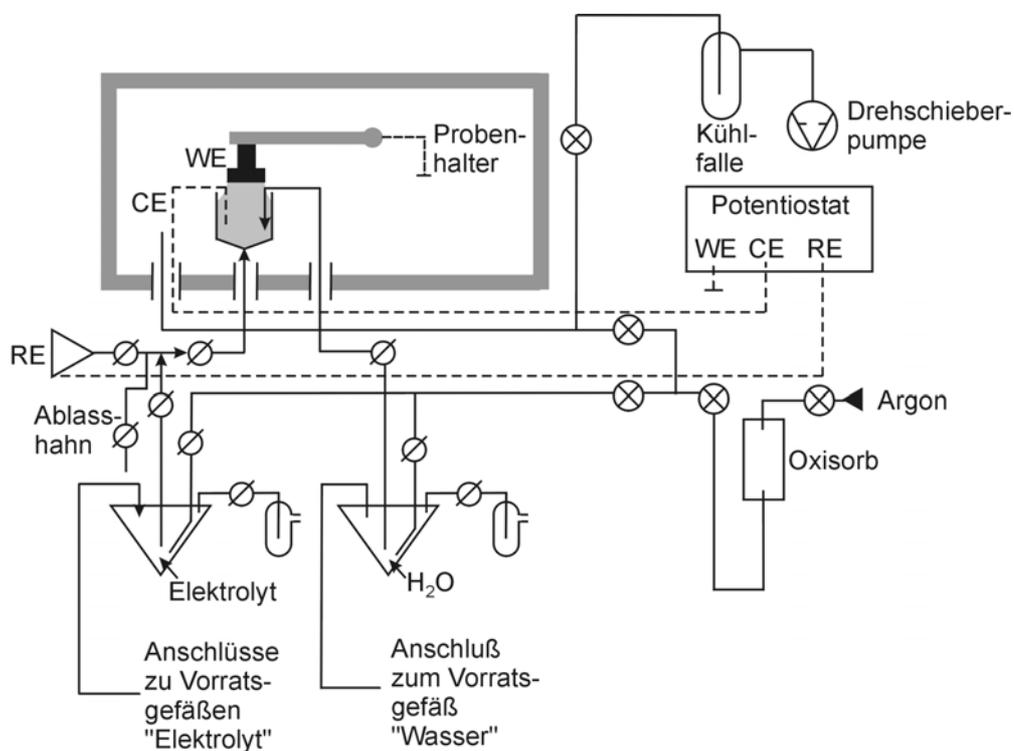


Abb. 3-4: Angebaute Zelle zur elektrochemischen Präparation unter Schutzgas einschließlich der notwendigen Steuer- und Versorgungseinheiten.

3.3.3 Aufnahme und Auswertung der XP- Spektren

Die Aufnahme eines Übersichtsspektrum ist generell der erste Schritt jeder XPS-Analyse, in dem die auf der Oberflächen detektierbaren Elemente festgestellt werden sollen. So kann überprüft werden, ob außer den zu erwartenden Legierungselementen Kupfer, Zinn und Sauerstoff während der Schichtbildung eventuell auch Teile des Elektrolyten in die Passivschicht eingebaut worden sind. Das in Abb. 3-5 dargestellte Übersichtsspektrum einer CuSn19 Elektrode wurde nach einer fünfminütigen Präparation in 0,1 M KOH bei einem Potential von $E = 0,5$ V aufgenommen und zeigt die im Grundlagenteil besprochene additive Überlagerung der Einzelspektren Kupfer, Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die registrierten Peaks konnten vollständig den entsprechenden Signalen der beteiligten Elemente zugeordnet und mittels bekannter Nomenklatur bezeichnet werden.

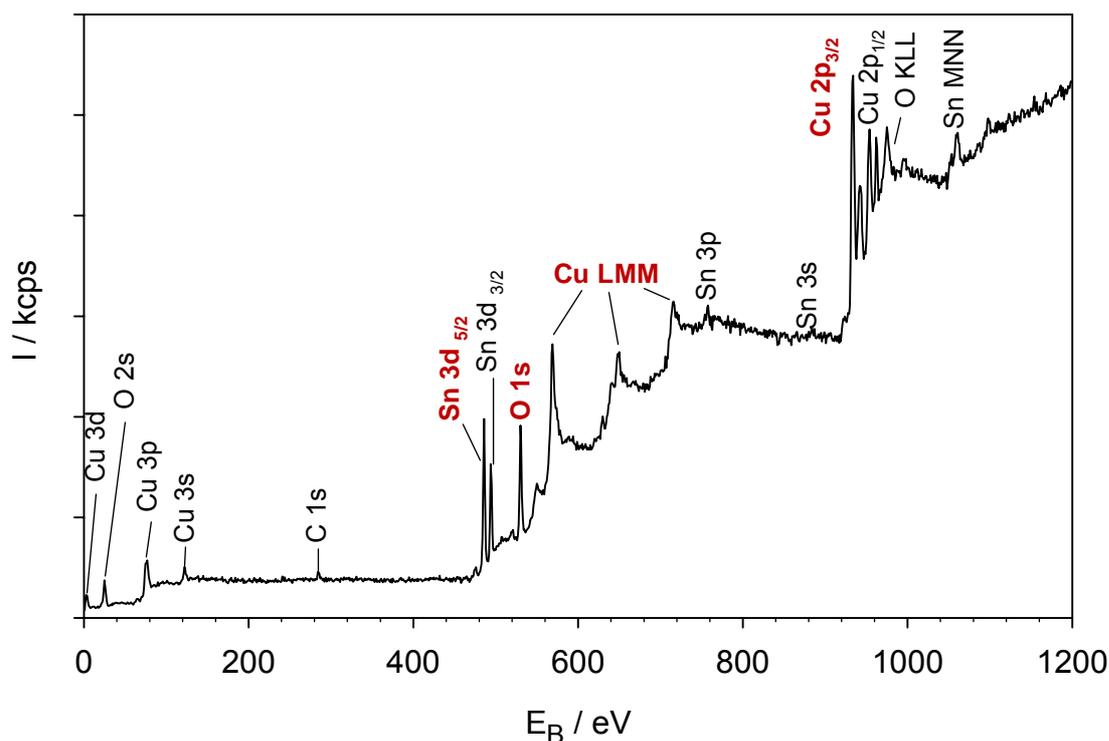


Abb. 3-5: XPS Übersichtsspektrum einer passivierten CuSn19 Elektrode, potentiostatische Präparation in 0,1 M KOH, $E = 0,50$ V, $t_p = 5$ min.

Für die quantitative und qualitative Auswertung erfolgte die Auswahl der intensivsten Signale $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Sn } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$ sowie der Auger- Signale Cu LMM (Unterscheidung der $\text{Cu}(0)$ - und $\text{Cu}(I)$ -Spezies) und Sn MNN . Die Vermessung der Einzelspektren erfolgt mit kleineren Schrittweiten, höheren Integrationszeiten sowie Mehrfachscans und liefert die erforderliche Genauigkeit der Signalgeometrien für die anschließende

Peakentfaltung zur Ermittlung der Oxidationsstufen der Elemente. Durch die Verwendung der Al K_{α} - Anregungsstrahlung liegen die Auger- Signale von Kupfer und Zinn am günstigsten, d.h. am wenigsten störend bezüglich der anderen interessierenden Signale. In Tab. 3-3 sind die Messparameter für die Einzelspektren aufgelistet, wobei die Anzahl der zu integrierenden Messungen (Scans) so gewählt wurde, dass ein hinreichend rauscharmes Spektrum zur Auswertung vorlag.

Tab. 3-3: Standardmessparameter für die Einzelregionen der XPS- Messungen.

Region	Energiebereich (eV)	Passenergie (eV)	Schrittweite (eV)	Integrationszeit (ms)	Anzahl der Scans
Sn 3d _{5/2}	480-500	20	0,05	100	5-8
Cu 2p _{3/2}	925-970	20	0,05	100	5-8
O 1s	511-540	20	0,07	100	5-8
C 1s	280-292	20	0,05	100	3
K 1s	290-298	20	0,07	100	5
Cu LMM	560-580	20	0,05	100	5-8
Sn MNN	1040-1170	20	0,05	100	5

Durch inelastische Streuverluste der austretenden Photoelektronen entsteht eine Untergrundintensität, die üblicherweise mit dem von Shirley [S76] beschriebenen Algorithmus korrigiert wird. Nur in Ausnahmefällen (Cu 2p_{3/2}) findet eine lineare Untergrundkorrektur statt. Im zweiten Auswertungsschritt erfolgt die Beschreibung des gemessenen Spektrums mittels additiv überlagerten Individualkurven für die einzelnen Peaks in den Spektren, das dafür verwendete Programmpaket (MFIIT) wurde in der Arbeitsgruppe Strehblow von Abels [A90, A97] entwickelt. Die Voraussetzung für die Peakentfaltung liegt in der sorgfältigen Erstellung der notwendigen Standardspektren für die einzelnen Oxidationsstufen der Elemente, welche im folgenden Abschnitt beschrieben sind.

Diese Standardspektren werden mathematisch mit den folgenden Gleichungen beschrieben:

$$I_{St} = \sum_i H_i \cdot GLT_i \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$GLT = (GL + \delta(1-GL) \cdot T) \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit

$$T = TM \cdot CT + (1-TM) \cdot \exp(-D ET) \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$GL = \left[1 + \frac{M \cdot (x - x_0)}{\beta^2} \exp \left(\frac{(1-M) \ln 2 (x - x_0)^2}{\beta^2} \right) \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

M - Gauss- Lorentz- Verhältnis G/L (1 = Lorenz, 0 = Gauss)

H - Peakhöhe

GL - Gauss- Lorenz- Funktion

T - Tail-Funktion

TM - Tail- Parameter- Verhältnis CT/ET

CT - konstanter Tail- Parameter

ET - exponentieller Tail- Parameter

D - Abstand vom Peakmittelpunkt in Messkanälen

x - Energiewert, wobei x_0 = Energiewert des Peakmaximums

β - Peakbreitenparameter

St - Standard

δ - Fensterfunktion

Zum Angleichen der Standardspektren an das zu analysierende Probenspektrum wird die Signalgeometrie beibehalten und nur deren Höhe variiert, so dass die tatsächliche Intensität nach Gleichung 3-5 ermittelt werden kann.

$$I_P = \sum_i H_{St,i} \cdot I_{St,i} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Um energetische Verschiebungen aufgrund möglicher Oberflächenaufladungen zu kompensieren, besteht die Möglichkeit, die energetische Lage der Standards geringfügig zu verändern. Aus den integralen Intensitäten, sprich den Flächenanteilen am Gesamtsignal, erhält man die Verteilung bezüglich der vorliegenden Oxidationsstufen.

Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron im Anregungsprozess ausgelöst wird, elementspezifisch unterschiedlich. Diese wird durch die Photoionisationsquerschnitte (cross sections) σ , auch Empfindlichkeitsfaktoren genannt, nach Scofield [S76] beschrieben. Folglich müssen die ermittelten integralen Intensitäten durch die in Tab. 3-4 aufgeführten Photoionisationsquerschnitte korrigiert (dividiert) werden. Daraus

ergeben sich letztlich die atomare Elementverteilungen in den Schichten einschließlich der Oxidationsstufen der detektierten Elemente.

Tab. 3-4: Photoionisationsquerschnitte nach Scofield [S76] für Al K_{α} - Anregung

Region	Cu 2p _{3/2}	Sn 3d _{5/2}	O 1s	K 1s
Photoionisationsquerschnitt	16,73	14,80	2,93	3,97

3.3.4 Ermittlung der Standardparameter

Wie in Kap 3.3.3. aufgezeigt ist für die genaue Quantifizierung der einzelnen Spezies auf den Elektrodenoberflächen die Erstellung entsprechender Standards nötig. Dazu müssen möglichst reine Spezies hergestellt und vermessen werden. Die Evaluierung der Spektren erfolgte mit dem in der Arbeitsgruppe entwickelten Programmpaket (MFIT) [A90, A97]. Die Präparation der Zinn und Kupferstandards soll Gegenstand der folgenden Ausführungen sein.

Zinn

Nach der Analyse der Übersichtsspektren wurde das intensivste Signal Sn 3d_{5/2} zur Auswertung herangezogen und die Peaklagen in Abb. 3-6 grafisch sowie die Standardparameter in Tab. 3-5 tabellarisch wiedergegeben.

Zur Erstellung des Standardspektrums für metallisches Zinn wurde das polierte, polykristalline, reine Metall in der Präparationszelle des Spektrometers oxidfrei gesputtert und anschließend vermessen.

Zur Darstellung der oxidischen Standards kamen verschieden Methoden zum Einsatz. Die Gründe dafür sind in kontroversen Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen zu suchen, in denen kein einheitliches Bild sowohl über die Möglichkeit der Unterscheidung von Sn(II) und Sn(IV) erhalten wurde als auch unterschiedliche Angaben zu Bindungsenergien / Peaklagen gemacht werden [TS77, TWS78, S80, IGZA92, KKS95, JEG96, JFE96, JMEG96, KRB96, AFS98, F98].

Zunächst erfolgt das Vermessen von gepressten SnO- (Chempur) und SnO₂- (Merck) Pulvern, aus dessen Spektren die Lage der Bindungsenergien ermittelt werden konnte. An dieser Stelle wurde deutlich, dass sich die Lage der Peaks für Sn(II) ($E_B = 485,6$ eV) und Sn(IV) ($E_B = 486,4$ eV) mit $\Delta E_B = 0,8$ eV deutlich unterscheidet. D.h. eine Peakentfaltung und damit eine Zuordnung der Oxidationszustände ist mit einer detaillierten Analyse der Sn3d_{5/2} -Niveaus möglich. Allerdings weisen diese Signale im Vergleich zu elektrochemisch erzeugten Oxiden deutlich breitere Signale auf, was

ausführlich von Schaeppers [S97] untersucht wurde. Eine weitere Verfeinerung der Standarderstellung bestand in der thermische Oxidation des Zinns, die hier die Lage der Bindungsenergie für SnO₂ bestätigte. Die für die geplanten Untersuchungen beste und in der Vergangenheit erfolgreich angewendete Methode [S97, D94, S00, C88] zur Standarderstellung besteht aber in der gezielten elektrochemischen Präparation der Oxidspezies auf metallischen Proben, die hier in der angeflanschten Elektrochemiezelle zur Vermeidung der Laborlufteinflüsse erfolgte.

Tab. 3-5: Standardpeakparameter ermittelt aus den Sn3d_{5/2}- und O 1s- Signalen.

	E _B / eV	Höhe	HWB / β	G/L	TM	CT	ET
Sn	484,6	1,000	0,544	0,933	0,190	0,013	0,077
Sn(II)	485,6	0,802	0,911	0,499	0,495	0,010	0,061
Sn(IV)	486,4	1,000	0,837	0,49	0,494	0,010	0,070
O ²⁻	530,00	1,000	0,815	0,422	1,000	0,000	1,000
OH ⁻	531,70	1,000	1,167	0,000	1,000	0,000	1,000
H ₂ O	533,40	1,000	0,933	0,000	1,000	0,000	1,000

Die endgültigen Sn(II), OH⁻ und H₂O⁻ Standards wurden aus diesem Grund auf metallischen Zinn bei niedrigen Potential (-0.95 V) in 0,1 M KOH erzeugt. SnO₂ wächst in 0,1 M KOH bei einem Potential von 1,0 V in genügend großer Schichtdicke auf und dient der Ermittlung der Sn(IV)-Signalgeometrie sowie der O²⁻-Standarderzeugung. In Abb. 3-6 werden die normierten Standards grafisch dargestellt und belegen die deutlichen Unterschiede in den Peaklagen.

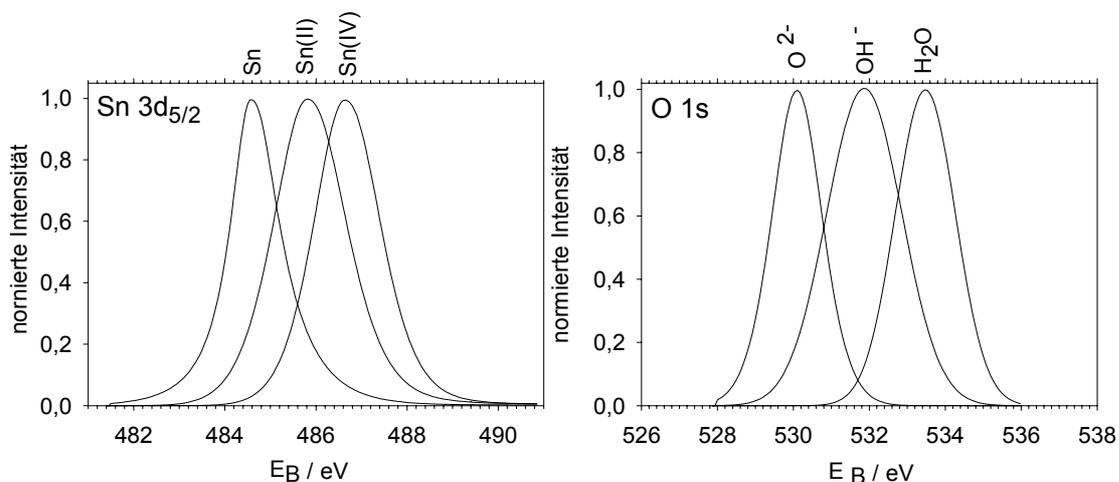


Abb. 3-6: Normierte Standardsignale für Zinn und Sauerstoff.

Das Ergebnis einer Peakentfaltung mit den ermittelten Standards sei am Beispiel einer Zinnelektrode in Abb. 3-7 vorgestellt: Die Probe wurde in 0,1 M KOH bei $E = 0,5$ V nach der beschriebenen Vorgehensweise 30 min präpariert, die Untergründe nach Shirley subtrahiert und die Peaks mit dem Programm MFIT nachgebildet. Die Summe der Standards verläuft nahezu deckungsgleich zum gemessenen Spektrum.

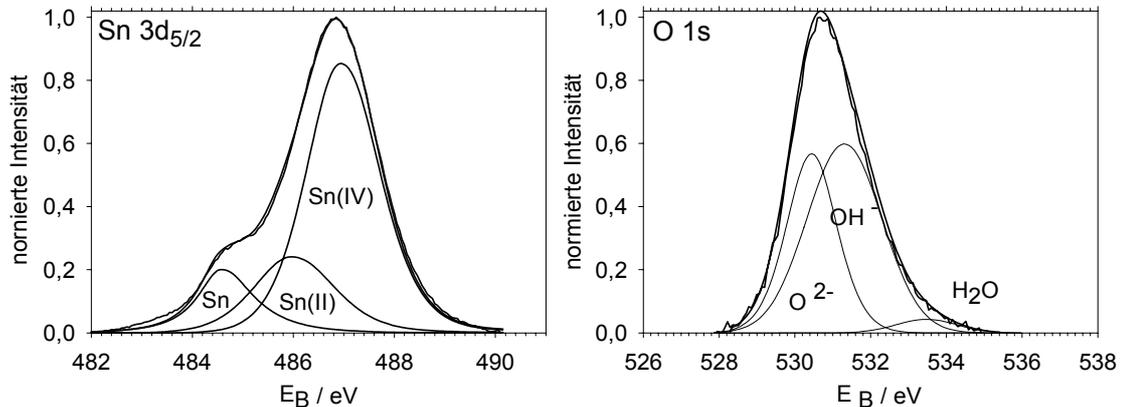


Abb. 3-7: Peakentfaltung der Sn 3d_{5/2} und O 1s Signale von elektrochemisch präparierten Sn in 0,1 M KOH, $E = 0,5$ V und $t_p = 30$ min.

Da bei einigen Elementen die Unterscheidung der Oxidationsstufen allein durch die Analyse der Auger- Signalstrukturen möglich wird, schien es zunächst sinnvoll, auch die Auger- Region Sn MNN näher zu untersuchen. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 3-8 zu sehen. Hier wird deutlich, dass auch auf diese Art eine Unterscheidung zwischen metallischen und oxidischen Spezies möglich ist.

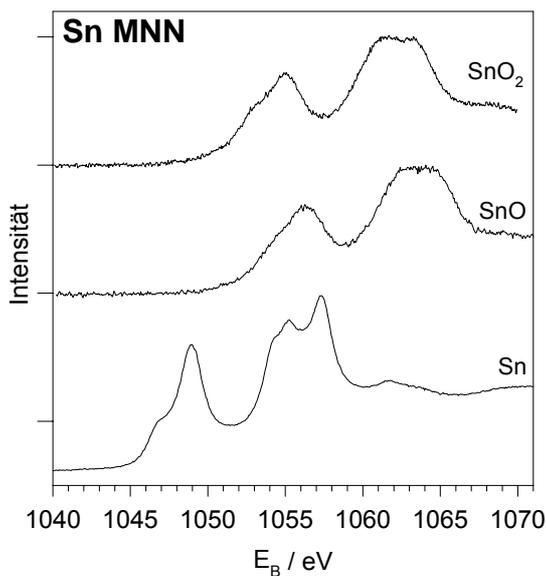


Abb. 3-8: Spektren der Sn MNN- Region.

Die Signale von Sn(II) und Sn(IV) unterscheiden sich allerdings sowohl in der Lage als auch ihrer Struktur nur wenig voneinander. Die Intensitäten dieser Auger-Signale sind gerade bei niedrig legierten Bronzen so gering, dass eine zuverlässige Auswertung nicht möglich ist. Deshalb wurde auf die Möglichkeit einer Unterscheidung der Oxidationsspezies Sn(II) und Sn(IV) mittels der Auger-Signale verzichtet und findet in den Untersuchungen dieser Arbeit keinen weiteren Eingang.

Kupfer

Die Standardverbindungen Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-hydroxid sowie metallisches Kupfer sind präpariert und vermessen worden. Bei der Präparation der oxidischen Spezies konnte auf die umfangreichen Erfahrungen der Arbeitsgruppe von Prof. Strehblow zurückgegriffen werden, die hier angewandten Präparationen sind in den Arbeiten von Collisi [C88] und Druska [D94] detailliert dokumentiert.

In Abb. 3-9 erfolgt die Darstellung der Spektren mit den entsprechenden Peakanpassungen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Standardparameter für die Peakanpassung der Cu 2p_{3/2} - sowie der Cu L₃MM-Auger-Signale zu finden. Beim Cu 2p_{3/2}-Signal musste eine lineare Untergrundsubtraktion vorgenommen werden. Die Ursache dafür liegt im *shake-up* Satelliten der Cu(II)-Verbindungen, welche bei der Untergrundsubtraktion nach Shirley im Bereich zwischen dem Hauptpeak und dem *shake-up*-Signal zu negativen Peakintensitäten führt.

Die Peakanpassungen bestätigten, dass das Cu 2p_{3/2} -Signal von metallischem Kupfer und Cu₂O, d.h. Kupfer(I)-Verbindungen fast identisch sind. Aus diesem Grund erfolgte für alle Kupferverbindungen zusätzlich die Auswertung der gut strukturierten und intensitätsstarken L₃MM-Signale. Erst aus der gemeinsamen Auswertung beider Signale konnten die Intensitätsverhältnisse aller Kupferverbindungen ermittelt werden.

Die Ermittlung der Standardparameter für metallisches Kupfer erfolgt ebenfalls durch die Aufnahme eines XPS-Spektrums an einer polierten, gereinigten, polykristallinen Kupferelektrode.

Der Kupfer(I)-Standard lässt sich mittels Abscheidung von Cu₂O aus einer Cu₂O²⁻-Lösung herstellen. Dazu wurde auf die polierte Kupferelektrode in einer externen elektrochemischen Zelle aus einer 5 M KOH/ges.Cu₂O²⁻-Lösung 10 min Cu₂O abgeschieden, die Probe dreimal mit Wasser gespült und in das UHV-Spektrometer überführt.

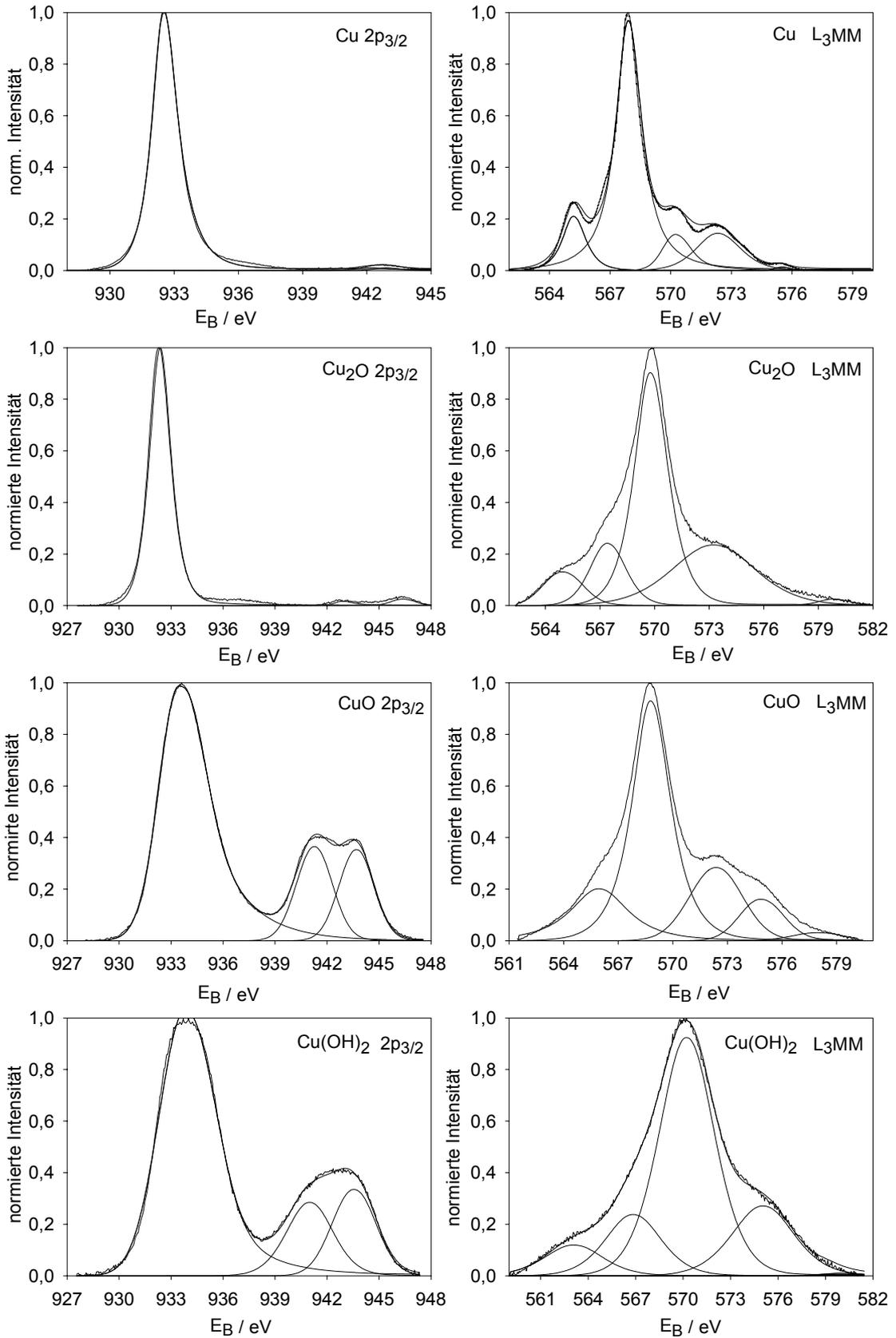


Abb. 3-9: Standardspektren der Kupferverbindungen einschließlich Peak-Anpassung.

Das beim Transfer durch die Laborluft entstandene Cu(II) wurde anschließend in der Transferzelle elektrochemisch bei einem Potential von $-0,235\text{ V}$ in $1,0\text{ M NaOH}$ für 5 min reduziert und danach mit Wasser vom Elektrolyten befreit. Am so präparierten Metall erfolgte im Anschluss die Aufnahme des Standardspektrums.

Bei der Herstellung der Kupfer(II)-oxid- Standards wurde auf die thermische Erzeugung von Oxidschichten zurückgegriffen. Dazu wurde die Kupferprobe unter Luftatmosphäre in einem Ofen bei 800°C erhitzt, die Probe ins UHV überführt und vermessen. Die erzeugten Schichten sind so dick, dass keine metallischen Signale der Probe zu messen sind.

Kupfer(II)-hydroxid lässt sich elektrochemisch nicht in reiner Form herstellen, deshalb musste hier auf die chemische Herstellung der Verbindung zurückgegriffen werden. 1 M CuSO_4 - Lösung wurde dazu in eine 5 M NaOH - Lösung getropft und der sich bildende hellblaue Niederschlag abfiltriert. Der feuchte Niederschlag musste mit Wasser gewaschen und in das Spektrometer eingeschleußt werden, wo der Trocknungsprozess ohne Belastung durch die Laborluft erfolgte und so eine Bildung von CuO vermieden werden konnte.

Tab. 3-6: Peakparameter ermittelt aus den Cu $2p_{3/2}$ - Signalen der Standardverbindungen.

Cu $2p_{3/2}$	E_B / eV	Höhe	HWB / β	G/L	TM	CT	ET
Cu	932,6	1,000	0,687	0,776	0,791	0,000	0,007
	940,4	0,0130	0,383	0,121	1,000	0,000	1,000
	942,8	0,023	0,606	0,484	1,000	0,000	1,000
Cu ₂ O	932,35	1,000	0,746	0,683	0,939	0,002	0,029
	943,8	0,016	0,506	0,571	0,001	0,011	0,048
	946,4	0,025	0,813	0,000	1,000	0,010	0,050
CuO	533,6	1,000	1,334	0,000	0,109	0,003	0,043
	941,3	0,387	1,127	0,038	0,137	0,003	0,078
	943,8	0,338	1,129	0,220	0,397	0,003	0,313
Cu(OH) ₂	934,5	1,000	1,775	0,735	0,523	0,010	0,042
	940,5	0,414	1,484	0,510	0,542	0,012	0,072
	943,5	0,437	1,560	0,000	0,382	0,012	0,107

Tab. 3-7: Peakparameter ermittelt aus den Cu L₃MM- Signalen der Standardverbindungen.

Cu L ₃ MM	E _B / eV	Höhe	HW / β	G/L	TM	CT	ET
Cu	565,2	0,2036	0,648	0,777	0,516	0,012	0,054
	567,9	0,9641	0,749	0,974	0,537	0,009	0,064
	570,2	0,1449	0,760	0,000	0,345	0,010	0,070
	572,4	0,1674	1,362	0,167	0,545	0,011	0,064
	575,5	0,026	1,124	0,099	0,515	0,008	0,055
Cu ₂ O	564,9	0,130	1,226	0,000	0,497	0,010	0,058
	567,4	0,241	1,150	0,448	0,538	0,010	0,064
	569,7	0,903	1,059	0,754	0,504	0,010	0,063
	573,6	0,240	2,756	0,475	0,461	0,010	0,058
	580,0	0,025	0,982	0,593	0,472	0,010	0,061
CuO	565,9	0,201	1,831	0,876	0,480	0,010	0,061
	568,7	0,930	1,213	0,837	0,545	0,008	0,063
	572,5	0,284	1,722	0,116	0,571	0,010	0,084
	575,2	0,161	1,558	0,074	0,424	0,010	0,048
	578,2	0,048	1,629	0,120	0,423	0,010	0,064
Cu(OH) ₂	563,2	0,130	2,090	0,452	0,440	0,011	0,080
	567,1	0,201	2,072	0,324	0,540	0,010	0,079
	570,2	0,937	2,160	0,730	0,537	0,010	0,054
	575,3	0,242	2,452	0,126	0,516	0,009	0,064
	579,8	0,020	1,497	0,655	0,443	0,011	0,067

3.3.5 Schichtdickenbestimmung

XPS Untersuchungen von passivierten Metallen und Legierungen, im vorliegenden Fall Zinn und Bronzen, ermöglichen die Schichtdickenbestimmung der zu untersuchenden Passivschichten auf zwei unterschiedlichen Wegen: Am gebräuchlichsten ist die Schichtdickenbestimmung durch den definierten Sputterabtrag mittels beschleunigter Ar⁺- Ionen. Der Vorteil der Methode besteht in der einfachen Handhabung sowie der Möglichkeit der Untersuchung dickerer Schichten. Bei der Interpretation der Spektren müssen jedoch mögliche Nebeneffekte beachtet werden, da es sonst zu Fehlschlüssen kommen kann. Sehr bekannt ist der Sputterartefakt beim oxidierten Eisen: Unter Ar⁺- Beschuss kommt es zur Reduktion der Eisen(III)-oxide zu Eisen(II)-verbindungen [S97]. Weiterhin kann eine Entwässerung der auf der Oberfläche liegenden

Hydroxidschichten ausgelöst werden. Exemplarisch seien hier die Passivitätsuntersuchungen an binären Fe/Cr Legierungen in Schwefelsäure genannt, bei denen unter Ar^+ -Beschuss die Umwandlung des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zu Cr_2O_3 beobachtet wurde [KS04]. Dieser Effekt darf nicht mit der Entfernung einer eventuell von der Präparation anhaftenden Adsorbatschicht verwechselt werden.

Das in den verwendeten Legierungen enthaltene Kupfer bildet bei höheren Potentialen Kupfer(II)-Verbindungen, die im Sputterprozess zu einwertigen Kupferverbindungen reduziert werden. Dem wurde in der Auswertung der Sputtertiefenprofile durch die Zusammenfassung der oxidischen Spezies Rechnung getragen. Die Reduktion zu metallischen Kupfer wird auf der Grundlage der Untersuchungen von Druska [D94] ausgeschlossen.

Bei Stoffgemischen, Oxiden und Legierungen muss weiterhin der bevorzugte Abtrag einer Komponente ausgeschlossen sein. Der bevorzugte Abtrag des Sauerstoffes aus Metalloxiden täuscht geringere Schichtdicken vor, der präferentielle Abtrag einer Legierungskomponente führt wiederum zu einer Verschiebung der Komponentenverhältnisse an den Oberflächen.

Deshalb wurden die verwendeten Bronzen oxidfrei gesputtert und hinsichtlich ihrer Oberflächenzusammensetzung analysiert. Nach einem Sputterabtrag von 54 nm (30 min Sputterzeit) ergab die wiederholte Analyse die gleichen Cu/Sn Verhältnisse, ein bevorzugter Abtrag einer Legierungskomponente ist demnach unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht zu erwarten. Auch die Verbindungen SnO und SnO_2 wurden als Pulver dieser Belastung ausgesetzt und erfahren keine Änderung ihres Oxidationszustandes bzw. des Sn/O-Verhältnisses während des Sputtervorganges.

In Abb. 3-10 ist ein Sputtertiefenprofil einer Zinnelektrode dargestellt, die in 0,1 M KOH bei einem Potential von $E = 0,8 \text{ V}$ für 5 min potentiostatisch passiviert wurde. In der Abbildung ist der Molenbruch des metallischen Zinns sowie die Summe aller Zinnoxide in Abhängigkeit von der Sputtertiefe aufgetragen. Vor dem Sputterprozess beträgt der Anteil der oxidischen Zinnspezies 92 %. Der schrittweise Abtrag der Oxidschicht erfolgt mit einer Sputterrate von $1,8 \text{ nmmin}^{-1}$ (Ta_2O_5). Die Phasengrenze zwischen Oxidschicht und Metall wird per Definition erreicht, wenn der Anteil an Zinnoxid den Wert von 5 % unterschreitet, was hier bei einer Sputtertiefe von 2,7 nm der Fall ist.

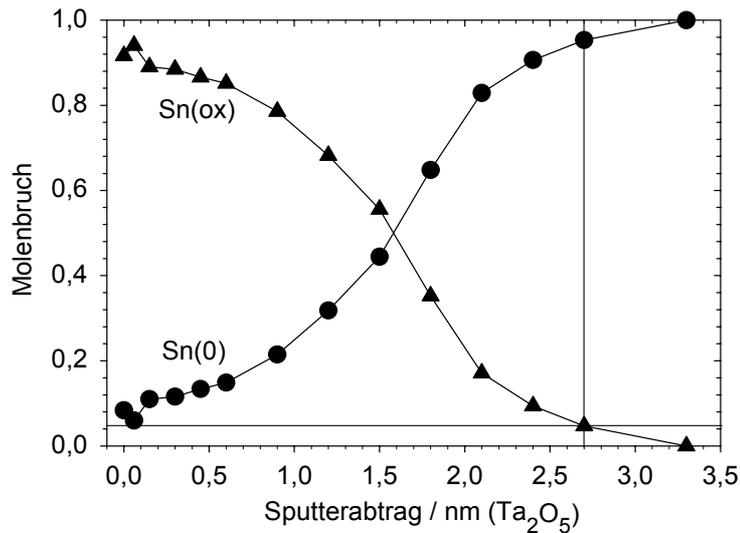


Abb. 3-10: Sputtertiefenprofil einer Zinnelektrode präpariert in 0,1 M KOH für $E = 0,8 \text{ V}$, $t = 5 \text{ min}$.

Foelske [F04] stellt in ihrer Arbeit dar, dass die Ermittlung der Schichtdicken durch den Abtrag mit beschleunigten Ar^+ - Ionen durchaus fehlerbehaftet sein kann. Aus diesem Grund erfolgt eine vergleichende Betrachtung mittels berechneter Schichtdicken aus den metallischen und oxidischen Intensitätsverhältnissen der ungesputterten Proben. Wie in Kapitel 2.1. beschrieben, entspricht die Informationstiefe c der Photoelektronen ungefähr der dreifachen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen λ im Oxid:

$$c = 3 \lambda \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Mit der semiempirischen Beziehung von Seah und Dench (Gleichung 2-6), lässt sich die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ für die zu betrachtenden Elemente Zinn, Kupfer und Sauerstoff berechnen, diese wurden in Tabelle 3-8 aufgelistet. Berücksichtigt man weiterhin, dass die Ausdringtiefe d der Photoelektronen vom Winkel θ zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator nach

$$\cos\theta \cdot c = d \quad \text{Gleichung 3-7}$$

abhängt, so kann man die minimale (d_{\min}) und die maximale Ausdringtiefe (d_{\max}) der Photoelektronen aus der Oxidschicht ermitteln.

Tab. 3-8: Mittlere freie Weglänge und Bandbreite der Schichtdickenerfassung für das Sn 3d_{5/2} - Signal mit E_{kin} = 1001,9 eV und für Cu 2p_{3/2} Signal mit E_{kin} = 553,9 eV im Metall und im Oxid, Sauerstoff O 1s mit E_{kin} = 956,5 eV, θ_{min/max} = 55°/15°.

Spezies	λ / nm	c / nm	d _{min} / nm	d _{max} / nm
Sn(0)	1,70	5,10	2,92	4,93
Sn(ox)	3,04	9,12	5,23	8,81
Cu(0)	1,27	3,81	2,18	3,68
Cu(ox)	2,26	6,78	3,89	6,55
Sauerstoff	2,97	8,91	5,11	8,60

Die metallischen Signale von Zinn und Kupfer sind nach dieser Abschätzung erst bei Deckschichten $d > 5$ nm nicht mehr zu detektieren. An dieser Stelle soll das exemplarisch die Deckschichtbildung des Zinns diskutiert werden.

In Abb. 3-11 ist ein Sputtertiefenprofil einer in Phthalatpuffer präparierten Zinn-elektrode dargestellt, welche bei einem Potential von 2,0 V 5 min passiviert wurde. Der metallische Kationenanteil des Zinns ist auf der Oberfläche mit 0,07 % kaum noch erfassbar. Die aus dem Tiefenprofil nach der oben genannten Definition ermittelte Schichtdicke beträgt 4,6 nm und belegt eine gute Übereinstimmung mit der oben aufgeführten Definition der Schichtgrenze.

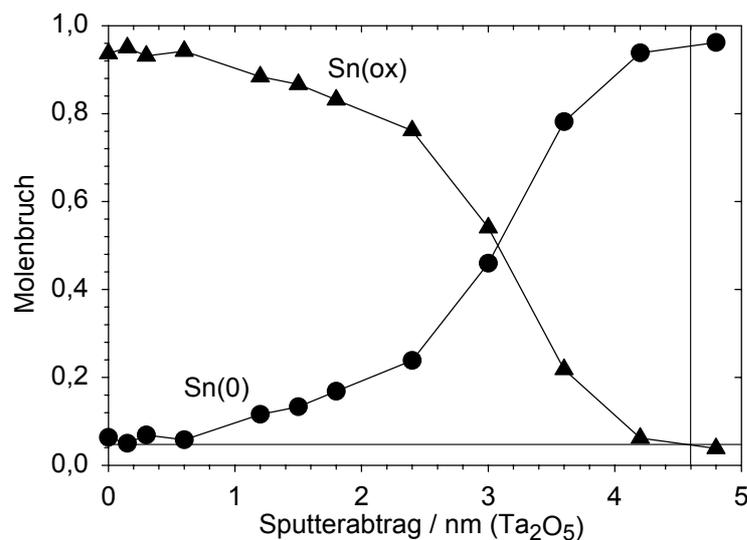


Abb. 3-11: Sputtertiefenprofil von Zinn, präpariert in Phthalatpuffer, E = 2,0 V, t_p = 5 min.

Nach Gleichung 2-12 lässt sich eine Schichtdicke auch anhand der Intensitätsverhältnisse von metallischem zu oxidischen Signalen berechnen. Voraussetzung hierbei ist, dass die Atomdichte der Schicht bekannt und die Schicht so dünn ist, dass das metallische Signal noch erfasst werden kann. Vereinfacht geht man hierbei von einer homogenen Schicht aus. Die mathematische Beziehung für die Schichtdickenberechnung einer Zinnoxidschicht auf Zinn lautet damit

$$\frac{I_{Sn(ox)}}{I_{Sn(0)}} = \frac{D_{Sn(ox)} \lambda_{Sn(ox)}}{D_{Sn(0)} \lambda_{Sn(0)}} \cdot \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda_{Sn(ox)} \cdot \cos(\theta)}\right) - 1 \right]. \quad \text{Gleichung 3-8}$$

In der Abb. 3-12 sind die potentialabhängigen Schichten auf Zinn in 0,1 M KOH dargestellt, wobei eine Gegenüberstellung der aus Sputtertiefenprofilen gewonnenen Dicken mit den berechneten erfolgte. Bei der Berechnung der Schichtdicken wurde zur Vereinfachung eine homogene SnO_2 - Schicht betrachtet und deren Atomdichte einbezogen. Es wird deutlich, dass die berechneten Ergebnisse etwas höhere Schichtdicken liefern, was mit dem vereinfachten Schichtzusammensetzungsmodell zu erklären ist. Bei höherem Potential erreichen die Schichten mit $d > 6$ nm Größenordnungen, bei denen die Berechnungen ungenau werden und deshalb hier die Sputtertiefenprofilierung genauere Ergebnisse liefert.

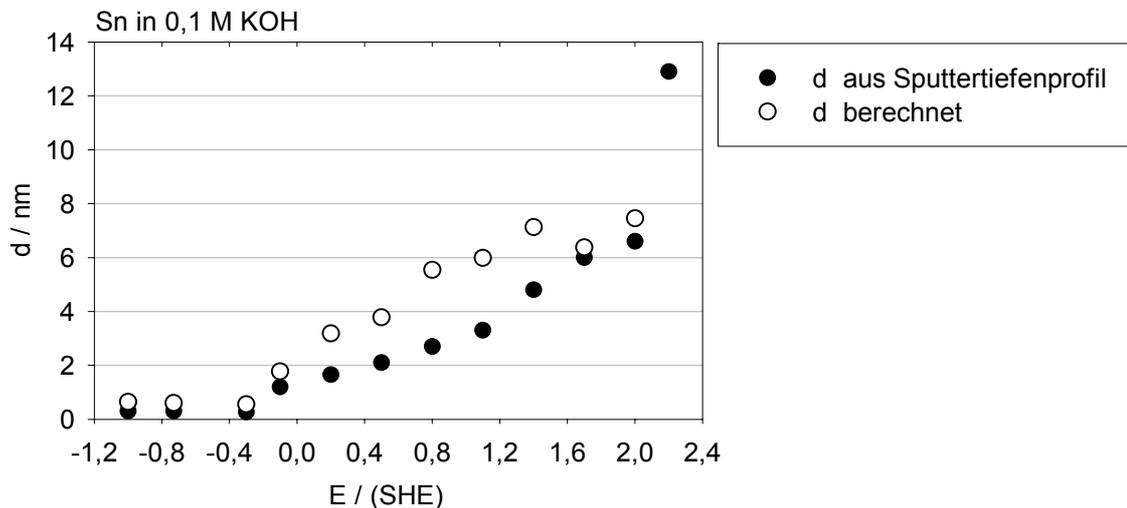


Abb. 3-12: Potentialabhängige Passivschichten auf Sn in 0,1 M KOH $t_p = 5$ min
Vergleich der Schichtdicken ermittelt durch Sputterabtrag mit Ar^+ (Ta_2O_5) bzw. durch Berechnung aus den Intensitätsverhältnissen der Oxidationszustände.

Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Methoden verwendet, wobei die Auftragungen der aus den Sputtertiefenprofilen ermittelten Schichtdicken relativ zum Ta_2O_5 den Schwerpunkt bilden werden.

4 Untersuchungen an polykristallinem Zinn

4.1 Elektrochemische Untersuchungen in 0,1 M KOH, pH 13

Die Elektrodenmaterialien wurden in einem ersten Schritt elektrochemisch charakterisiert. Diese Grundlage ermöglichte die genaue Versuchsplanung für die folgenden oberflächenanalytischen Untersuchungen elektrochemisch erzeugter Passivschichten. Aus diesen Ergebnissen wurden Schichtmodelle entwickelt, die in den darauf folgenden Kapiteln dargestellt werden.

4.1.1 Stromspannungskurven

Abb. 4-1 zeigt eine typische Strom-Spannungskurve von polykristallinem Zinn in 0,1 M KOH. Die Zinnelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei niedrigem Potential von $E = -1,7\text{V}$ eingetaucht und mit einem Potentialvorschub von $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ anodisch polarisiert.

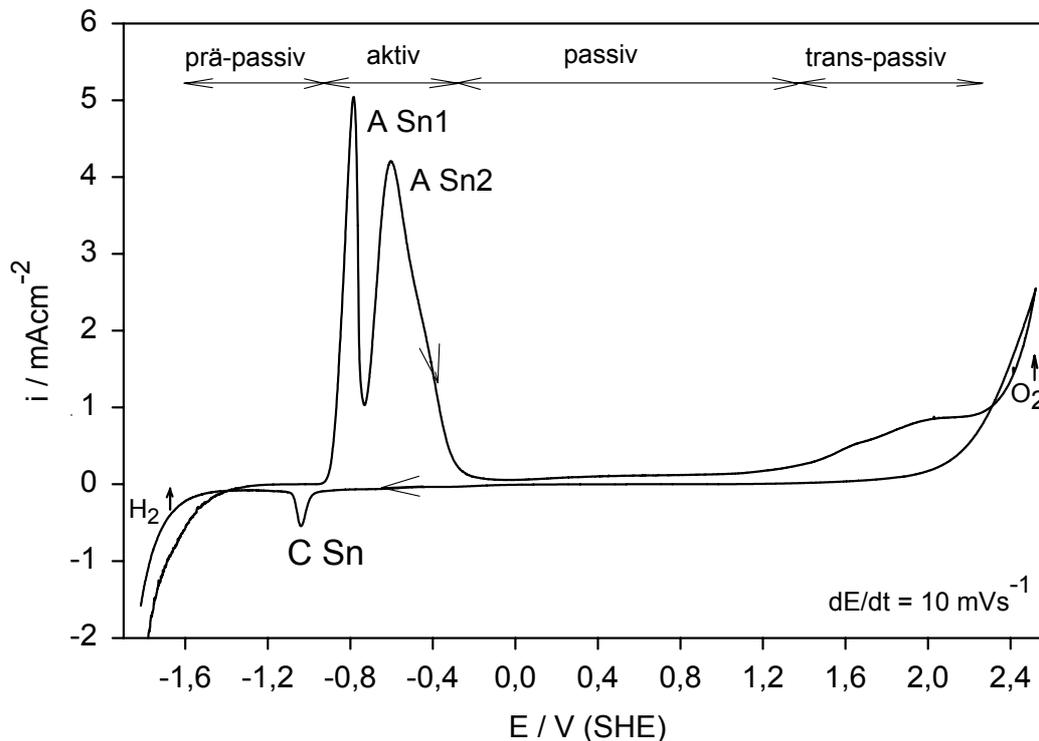


Abb. 4-1: Stromdichte-Potential-Kurve an Zinn in 0,1 M KOH.

Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung kann die Stromspannungskurve in vier charakteristische Bereiche eingeteilt werden: Der Bereich der Immunität, hier als Prä-Passiv-Bereich bezeichnet, erstreckt sich bis zu einem Potential von $E = -0,95 \text{ V}$, die

Kurve nähert sich aus der Wasserstoffentwicklung kommend verschwindend kleinen Stromdichten. In diesem Bereich der Immunität wird somit keine Bildung von Oxidschichten erwartet.

Bei weiterer Erhöhung des Potentials steigt die Stromdichte signifikant an und erreicht bei $E = -0,8 \text{ V}$ das erste Maximum ASn1 mit $i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$, bei $E = -0,73 \text{ V}$ durchschreitet die Kurve ein Minimum, um bis $E = -0,6 \text{ V}$ zu einem zweiten Maximum ASn2 auf $i = 4 \text{ mAcm}^{-2}$ wiederum anzusteigen. Dieser Bereich wird als aktive Zinnauflösung bezeichnet. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Berechnungen von Pourbaix [P66] werden diese anodischen Peaks bei dem herrschenden hohen pH- Wert der Bildung löslicher Stannit- (HSnO_2^-) und Stannatverbindungen (SnO_3^{2-}) zugeordnet. Bei einem Potential von $E = -0,3 \text{ V}$ sinkt die Stromdichte um Größenordnungen, der sich anschließende große Bereich der Passivität ist durch sehr geringe Stromdichten von $i = 50 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ gekennzeichnet, in dem die Bildung einer Schicht von schützenden Zinnoxiden vermutet wird. Entgegen den Erwartungen von Pourbaix schließt sich ein Transpassivbereich bzw. ein zweiter Passivbereich an, bei dem die Stromdichten bis zu $0,8 \text{ mAcm}^{-2}$ ansteigen. Die Sauerstoffentwicklung setzt erst bei einem sehr hohen Potential von $E = 2,4 \text{ V}$ ein, die deutliche Verschiebung von 2 V bezüglich der berechneten thermodynamischen Daten lassen den Einfluss kinetischer Reaktionshemmungen vermuten.

Bei der Betrachtung des kathodische Verlaufes der Stromspannungskurve wird nur ein verhältnismäßig kleiner Reduktionspeak bei $E = -1,1 \text{ V}$ registriert. Die durch Integration der Peakfläche ermittelte kleine Ladung ergibt eine berechnete SnO_2 -Schichtdicke von ca. 2 nm . Dem steht eine ungleich größere Ladungsmenge im anodischen Stromverlauf gegenüber. Dieses Ergebnis lässt drei mögliche Erklärungen zu: 1. Zinn löst sich anodisch auf und geht in Lösung, 2. Zinnoxid wird unvollständig reduziert, 3. Es bilden sich lösliche Zinnverbindungen ohne Veränderung der Oxidationsstufe und damit ohne messbaren Effekt im kathodischen Teil der Stromspannungskurve.

Um die Eigenschaften der elektrochemisch gebildeten Schichten weiter zu untersuchen, wurden Stromspannungskurven in kleineren Potentialbereichen (Abb. 4-2) aufgenommen. Die Vermutung, dass zwischen den zwei Auflösungspeaks bereits eine schützende Oxid- bzw. Hydroxidschicht gebildet wird, soll mit dem ersten Scan aus der Wasserstoffentwicklung kommend bis zu dem Potential $E = -0,73 \text{ V}$ im ersten Stromminimum untersucht werden. Der anschließende kathodische Verlauf zeigt erneut eine Auflösung der Elektrode, was aus dem positiven Peak bei $E = -0,8 \text{ V}$ abgeleitet

wird. Mittels oberflächenanalytischer Untersuchungen soll später geklärt werden, ob der Stromdichteabfall durch die Bildung einer ersten, nicht schützenden Schicht oder durch die Überschreitung der Löslichkeit eines Korrosionsproduktes auf der Elektrode ausgelöst wird. Ein deutlicher Reduktionspeak wird bei $E = -0,9$ V registriert. Der Stromdichteverlauf lässt vermuten, dass keine schützende Passivschicht entstanden ist.

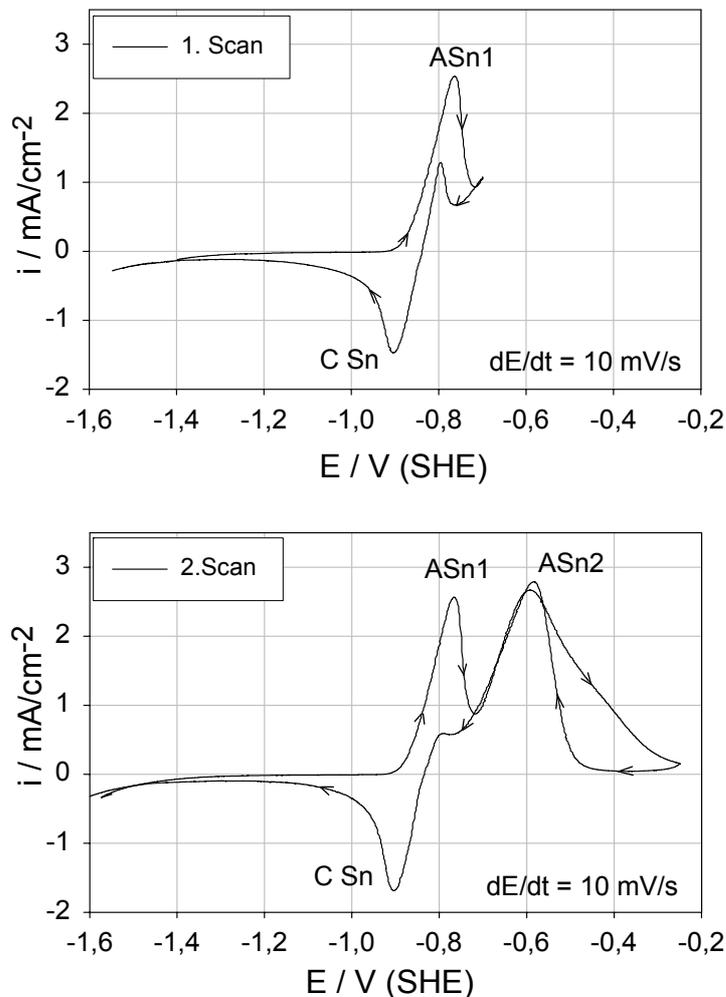


Abb. 4-2: Potentiodynamische Stromdichte-Potential-Kurven in 0.1 M KOH für niedrige Umkehrpotentiale.

Im zweiten Durchlauf (2. Scan) wird das Umkehrpotential auf $E = -0,3$ V erhöht und liegt damit im beginnenden Passivbereich des Zinns, die zwei bereits besprochenen Strompeaks A Sn1 und A Sn2 erscheinen wieder bei den bereits genannten Potentialen. Im kathodischen Verlauf bleibt die Stromdichte bis $E = -0,5$ V auf sehr niedrigem Niveau, was eine die Metallauflösung hemmende Substanz auf der Oberfläche verursacht haben kann. Der Strom steigt aber dann in positiver Richtung als Auflösungspeak auf den Wert des anodischen Durchlaufes an, der zweite Auflösungspeak ist hier etwas weniger stark ausgeprägt. Trotz der Auflösung der

Elektrode kommt es zu einem Reduktionspeak analog zum ersten Durchlauf. Dabei stellt sich die Frage, ob tatsächlich Substanzen auf der Oberfläche reduziert werden oder in Lösung gegangene Zinnverbindung dieser Reaktion zugeordnet werden müssen (Zinnabscheidung auf der Elektrode).

Die Stromdichte-Potential-Kurven einer Zinnelektrode in 0,1 M KOH mit stetiger Erhöhung des Umkehrpotentials sind in der Abb. 4-3 dargestellt, die Einteilung in einen primären und einen sekundären Passivbereich wird so besonders deutlich.

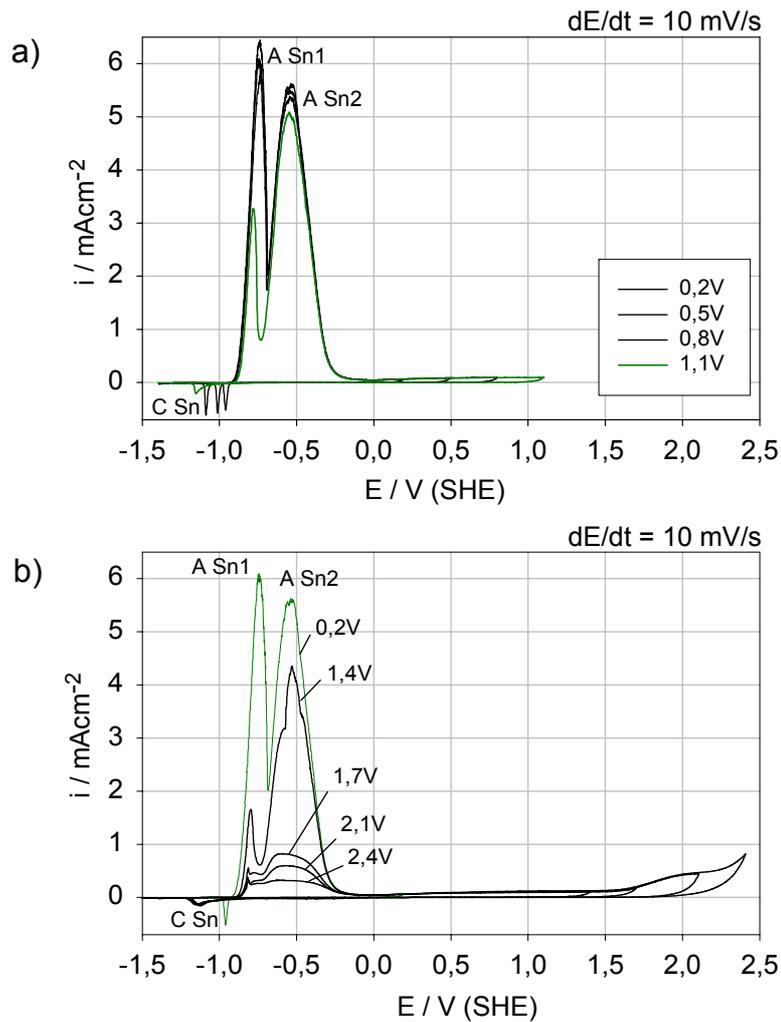


Abb. 4-3: Stromdichte-Potential-Kurven an Sn in 0,1 M KOH mit steigendem Umkehrpotential.

Ab einem erreichten Umkehrpotential von $E = 0,2$ V tritt im kathodischen Rücklauf der Stromdichte-Potentialkurve kein Auflösungspeak mehr auf, es erscheint bei $-0,9$ V ein scharf ausgebildeter Reduktionspeak, der mit steigendem Umkehrpotential vermutlich auf Grund zunehmender Oxidschichtdicken weiter zu negativeren Werten verschoben wird (Abb. 4-3a). Die zwei Peaks ASn1 und ASn2 sind nahezu deckungsgleich. Ab einem Potential von $E > 1,1$ V nimmt die Intensität der Auflösungspeaks mit

steigendem Umkehrpotential ab, der Reduktionspeak verändert seine Geometrie von einem scharfen hin zu einem breiten Reduktionspeak mit konstanter Größe (Abb. 4-3b). Das Ergebnis zeigt, dass auf der Oberfläche der Zinnelektrode im anodischen Oxidationsprozess mit zunehmenden Umkehrpotential eine immer dickere Passivschicht aufgewachsen sein muss, die unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig reduziert werden kann und in der folgenden Versuchsführung eine weitere Auflösung des Metalls verringert. Die konstant geringe Reduktionsladung lässt allerdings nach dem bisherigen Wissensstand nur die Vermutung zu, dass die gebildete Oxidschicht nicht zu metallischen Zinn reduziert wird. Möglicherweise werden die auf der Oberflächen liegenden Korrosionsprodukte in lösliche Stannide HSnO_2^- und / oder Stannate SnO_3^{2-} umgewandelt, der Oxidationszustand dieser Spezies bleibt gleich und kann mit der Aufnahme von Strom-Potentialabhängigkeiten nicht erfasst werden.

4.1.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung von auf Elektroden liegenden Oxid- oder Fällungsschichten besteht in der Bestimmung deren Leitfähigkeiten. Im Falle des Zinns wird laut Pourbaix die Bildung von SnO_2 erwartet, welches bekanntermaßen als n-Halbleiter verbreiteten Einsatz in Elektrodenmaterialien findet. Diese Untersuchungen sollen einen Beitrag leisten, um die elektronischen Eigenschaften der erzeugten Passivschichten zu beschreiben.

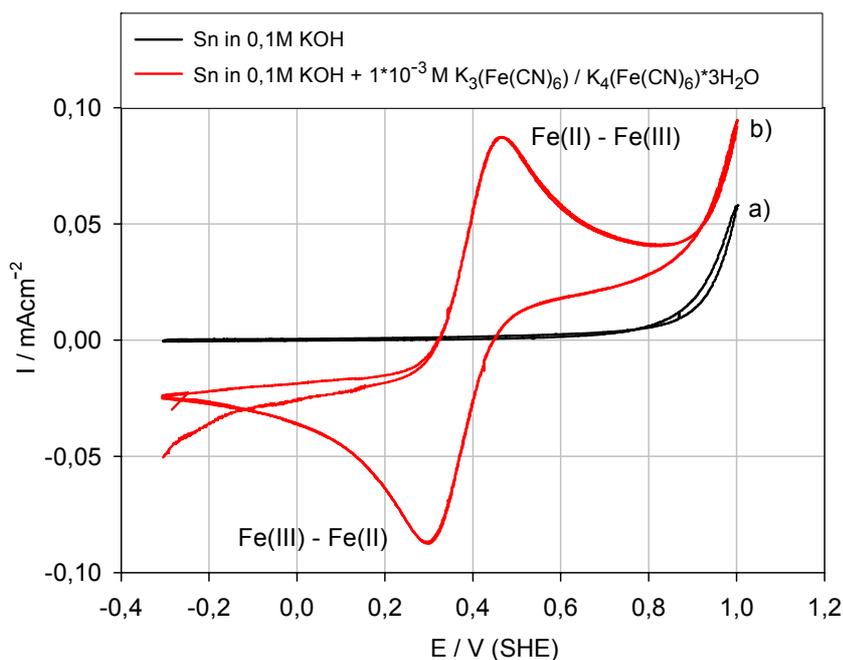


Abb. 4-4: Stromdichte-Potentialkurven an Zinn a) ohne und b) mit Redoxsystem.

Dazu wird die zu untersuchende Schicht zunächst auf dem Metall, hier auf dem Zinn durch anodische Polarisation erzeugt. Wie in der Stromspannungskurven beschrieben, wird die Zinnelektrode unter Potentialkontrolle bei niedrigen Potential in den Elektrolyten eingetaucht und mit $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ anodisch polarisiert. Als Umkehrpotential wurde zunächst $E = 1,0 \text{ V}$ gewählt, die folgende zweite Stromdichte-Potentialkurve im Passivbereich ist in der Abb. 4-4 als schwarze Kurve mit Stromdichte nahe Null dargestellt. Mit der Zugabe des Redoxsystems Fe(II)/Fe(III) in Form einer Lösung aus Kaliumhexacyanoferrat(II) und Kaliumhexacyanoferrat(III) zeigt die rot eingezeichnete Stromspannungskurve einen anodischen Oxidationspeak der Reaktion von Fe(II) zu Fe(III) bei $E = 0,45 \text{ V}$ sowie den korrespondierenden Reduktionspeak von Fe(III) zu Fe(II) im kathodischen Stromverlauf bei $E = 0,3 \text{ V}$. Die unter den oben beschriebenen Bedingungen gebildete Passivschicht ist somit eine die Elektronen leitende Schicht.

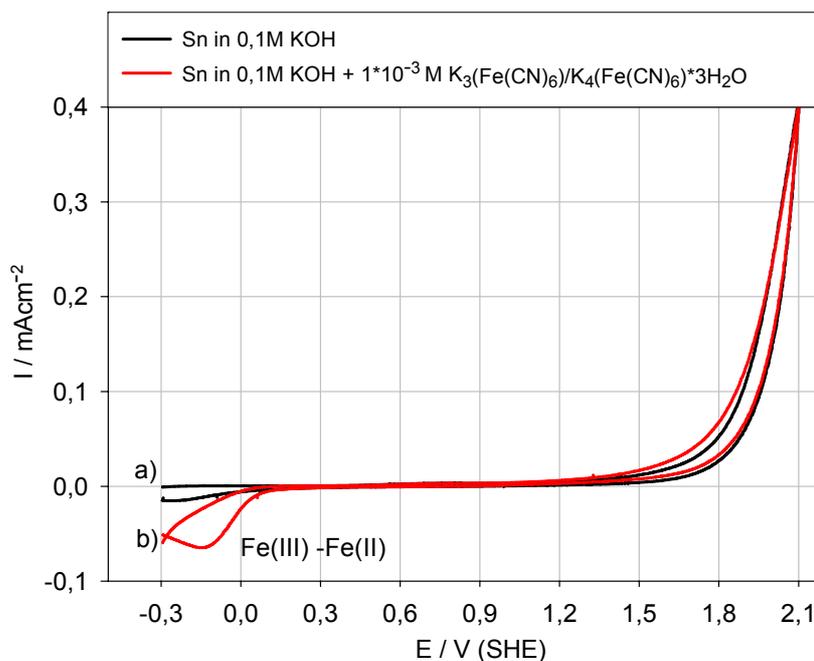


Abb. 4-5: Stromdichte-Potentialkurven an Zinn a) ohne und b) mit Redoxsystem

Eine zweite Probe wurde bis zu einem Potential von $E = 2,1 \text{ V}$ anodisch oxidiert. Die folgende Stromspannungskurve im Bereich der Passivität und der Transpassivität ist in der Abb. 4-5 ebenfalls schwarz eingezeichnet und dokumentiert die geringen registrierten Stromdichten. Auch hier wurde das Redoxsystem Fe(II)/Fe(III) zugegeben und die Stromspannungskurve aufgezeichnet. Unter diesen Bedingungen findet die Oxidation des Eisens nicht statt. Die auf der Elektrode liegende Schicht besitzt Eigenschaften, die einen Elektronentransfer unter anodischen Bedingungen verhindern.

Im Gegensatz dazu wird im kathodischen Kurvenverlauf der Reduktionspeak für Fe(III) zu Fe(II) bei deutlich tieferen Potential von $E = -0,1$ V beobachtet. Dieses Ergebnis lässt die Vermutung zu, dass die vermutete Bildung von SnO_2 tatsächlich stattfindet und die Schicht hier schon so weit entwickelt ist, dass sie bereits n-halbleitende Eigenschaften besitzt.

4.2 XPS- Untersuchungen an Zinn in 0,1 M KOH

Aus den Ergebnissen der in Kap. 4.1 dargestellten elektrochemischen Untersuchungen kann nur bedingt auf die tatsächlichen Reaktionen, die auf der Elektrode stattfinden, geschlossen werden. Deshalb sollen XPS Untersuchungen potentiostatisch präparierter Schichten auf Zinn Aufschluss darüber geben, welche Oxidationsprodukte bei ausgewählten Potentialen entstehen. Eventuell auftretende Schichtungen verschiedener Oxide werden mittels drehwinkelabhängiger Messungen sowie Sputtertiefenprofilierung charakterisiert.

4.2.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Aus der Betrachtung der Stromtransienten an Zinn und Bronzen in 0,1M KOH erweist sich zunächst eine Passivierungszeit von fünf Minuten als sinnvolle Größenordnung. Nach dieser Zeit sind die wesentlichen Reaktionen auf der Oberfläche der Elektrode so weit fortgeschritten, dass in Abhängigkeit vom Passivierungspotential Aussagen über die prinzipielle Schichtentwicklung sowie das Vorliegen unterschiedlicher Oxide und Hydroxide auf dem Metall getroffen werden können. Die Auswahl der Passivierungspotentiale erfolgte anhand der im Kap. 4.1. vorgestellten Stromdichte-Potential-Abhängigkeiten. Dazu werden die Zinnelektroden bei Potentialen im Immunitätsbereich, bei dem Potential $E = 0,73$ V zwischen den zwei Auflösungspeaks sowie im Passivbereich bei systematisch variierten Potentialen von $E = -0,3$ V bis $E = 2,2$ V nach dem im Kapitel 3.3.2. und 3.3.3. beschriebenen Standardverfahren präpariert und analysiert. In Abb. 4-6 sind einige der gemessenen Sn $3d_{5/2}$ Spektren mit steigendem Passivierungspotential dargestellt, das gewählte Potential ist an den entsprechenden Signalen vermerkt. Zur besseren Orientierung wurden die Energielagen der Zinnstandards eingezeichnet, was die Entwicklung der Signalgeometrie veranschaulicht. Während im Bereich der Immunität sowie zwischen den beiden Auflösungspeaks das metallische Zinnsignal den Hauptanteil der Signals bestimmt und nur eine kleine Peak-schulter Hinweise auf Sn(II)-Spezies liefert, arbeitet sich im Passivbereich mit zuneh-

mentem Potential das Sn(IV)-Signal bei höherer Energielage immer stärker heraus. Gleichzeitig verliert das metallische Signal auf Grund zunehmender Oxidschichtdicken auf den Oberflächen an Intensität.

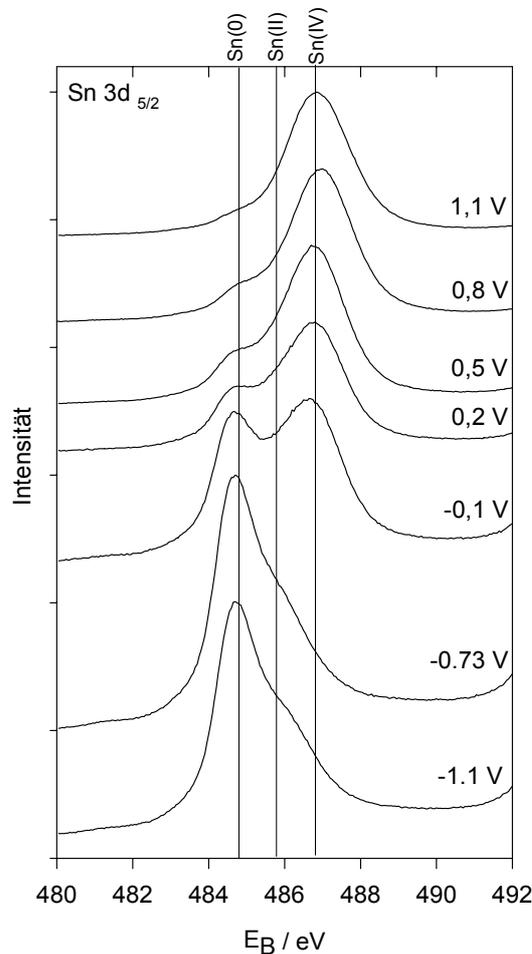


Abb. 4-6: Potentialabhängige Entwicklung der Sn 3d_{5/2} -Spektren von Passivschichten auf Sn.

In Abb. 4-7 sind die quantitativen Schichtzusammensetzungen als Kationen- und Anionenbrüche in Abhängigkeit vom Passivierungspotential dargestellt, welche mit Hilfe der in Kapitel 3.3.3. beschriebene Peakfitanalyse ermittelt wurden.

Bei der Betrachtung der Zinnelektrodenoberfläche nach der Präparation bei $E = -1,0 \text{ V}$ und kleinen negativen Stromstärken ($-5 \mu\text{Acm}^{-2}$ nach 5 min) ist die Metalloberfläche entsprechend der lichtmikroskopischen Untersuchungen unverändert glatt. Im Ergebnis der XPS- Analyse wird Zinn zu 90% in der zweiwertigen Oxidationsstufe gefunden, die nachgewiesenen Anionen O^{2-} und OH^- lassen auf SnO/Sn(OH)_2 ohne Wasseranteil schließen. Aufgrund thermodynamischer Betrachtungen sollte das Metall allerdings oxidfrei vorliegen. Die gefundene Schicht in der Größenordnung von ein bis zwei Monolagen einer Mischung aus Zinnoxid und Zinnhydroxid entsteht möglicherweise im

Reinigungsprozess nach der Probenpräparation (Spülen mit Wasser), denkbar ist aber auch die Bildung einer Initialschicht.

Bei dem Passivierungspotential $E = -0,73 \text{ V}$ fließt ein signifikant höherer Strom, der nach 5 min ca. $225 \mu\text{Acm}^{-2}$ beträgt. Die Probe besitzt nach der Präparation eine stark aufgeraute Oberfläche als Folge einer verstärkten Metallauflösung. Auf der Oberfläche wurde aber ebenfalls ein kleiner Sn(II)-Anteil gefunden, welches $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ im Monolagenbereich zuordnen lässt.

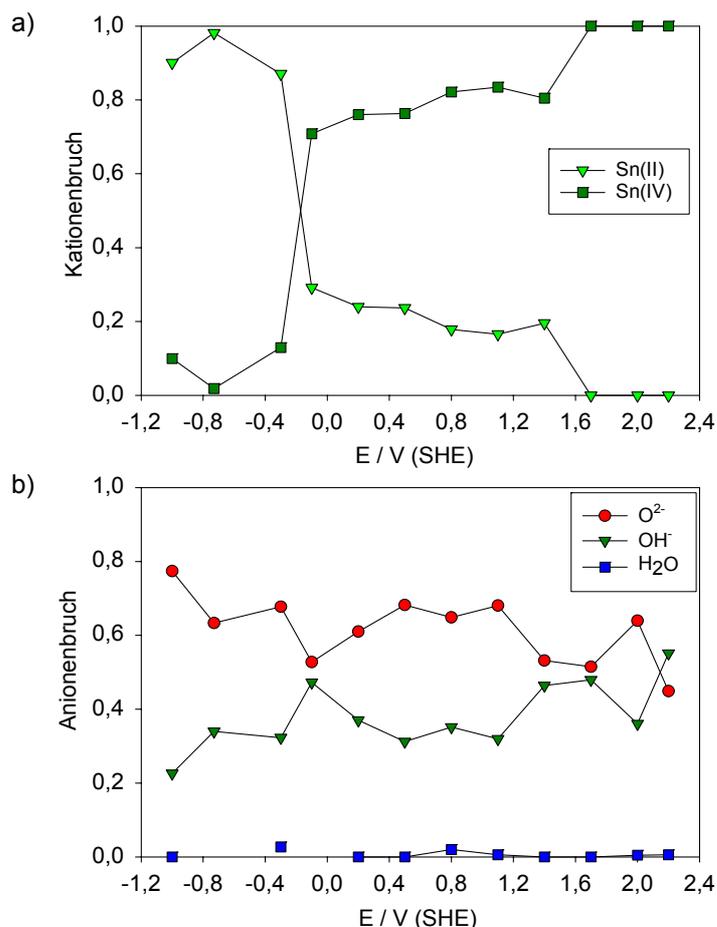


Abb. 4-7: Potentialabhängige Kationen- und Anionenbrüche der auf Zinn in 0,1 M KOH gebildeten Oxidschichten, $t_p = 5 \text{ min}$.

Die Untersuchungen im Passivbereich des Zinns erstrecken sich über einen großen Potentialbereich und beginnen mit einer Präparation bei $E = -0,3 \text{ V}$. Unter diesen Bedingungen wurde trotz kleiner Passivstromdichten von $4 \mu\text{Acm}^{-2}$ auf der Elektrode nur eine dünne Mischschicht aus $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ in der Größenordnung von ein bis zwei Monolagen (0,25 nm) gefunden, was durch das Sputtertiefenprofil (Abb. 4-9) sowie die Berechnung der Schichtdicke aus den Intensitäten belegt ist. Die Probe ist optisch glatt, eine Rauigkeitszunahme infolge einer Metallauflösung hat nicht statt-

gefunden. Erst bei höheren Potentialen findet die Oxidation des Zinns zum Zinndioxid statt. Im Passivbereich von $-0,1 \text{ V} < E < 1,4 \text{ V}$ konnten Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen auf der Zinnoberfläche nachgewiesen werden. Bei einem Passivierungspotential von $E = -0,1 \text{ V}$ wurde ein Sn(II)/Sn(IV)-Verhältnis von 30/70 % ermittelt, mit weiter steigendem Potential verschiebt sich dieses Verhältnis zugunsten der Sn(IV)-Verbindungen.

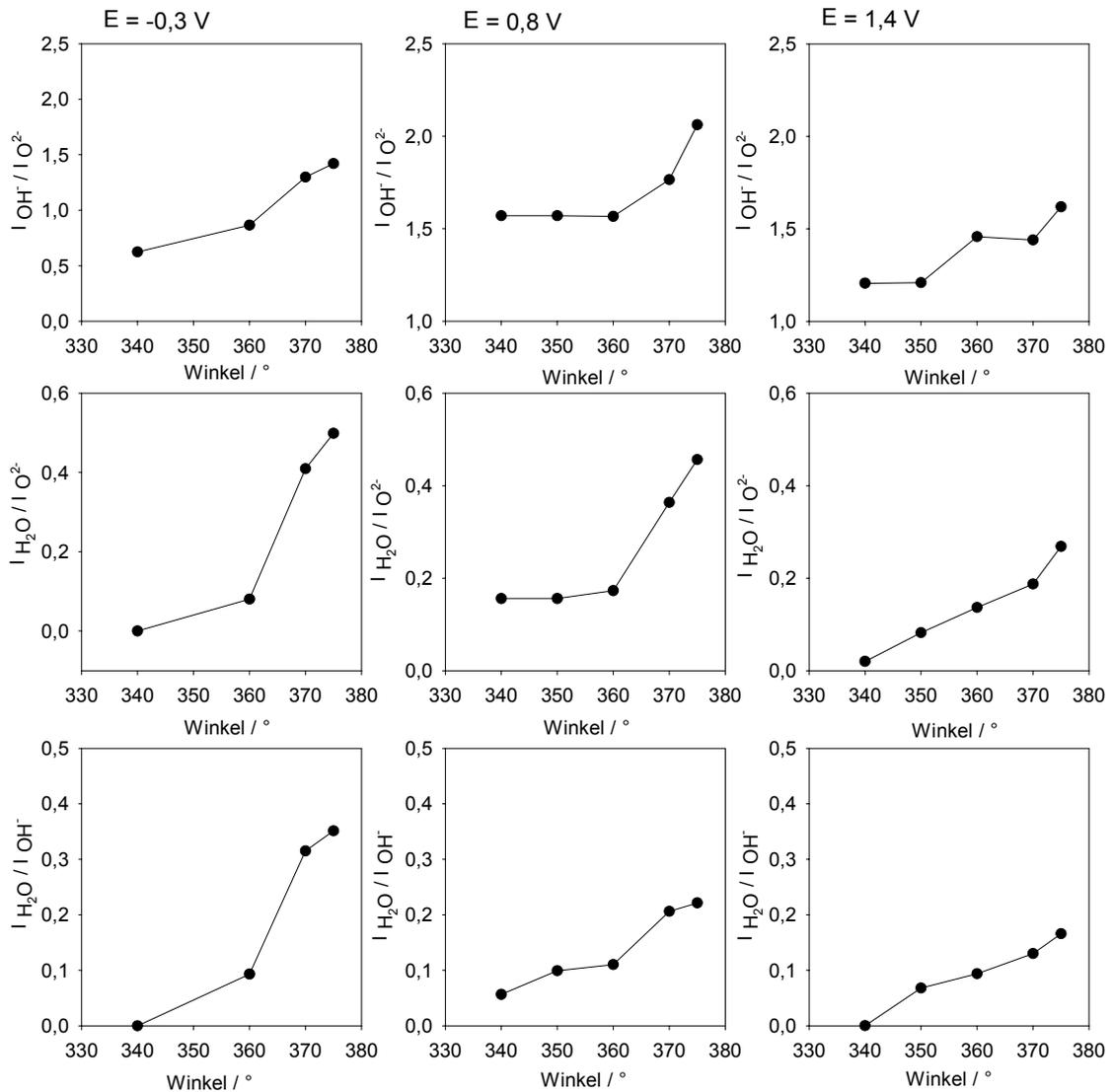


Abb. 4-8: Drehwinkeltiefenprofile der auf Zinn in 0,1M KOH präparierten Schichten für verschiedene Oxidationspotentiale und $t_p = 5 \text{ min}$.

In Abb. 4-8 wurden die Drehwinkeltiefenprofile der Anionen einiger im Bereich der Passivität auf Zinn in 0,1 M KOH präparierter Schichten dargestellt. Wie in Kapitel 2.1 allgemein besprochen, wird durch das Verkippen der Probe bezüglich des Analysators die Ausdringtiefe der Photoelektronen verändert und damit die äußeren Schichten betont. Zur Interpretation der Ergebnisse setzt man die Intensitätsverhältnisse der

detektierten Spezies ins Verhältnis und trägt sie gegen den Verkippungswinkel auf. Die mit steigendem Austrittswinkel zunehmenden Anionenverhältnisse $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ zeigen, dass die Hydroxidschicht über der Oxidschicht liegt. Ebenfalls mit zunehmenden Winkel steigenden die $\text{H}_2\text{O}/\text{O}^{2-}$ Verhältnisse dokumentieren, dass auch das Wasser über der Oxidschicht liegt. Nicht zuletzt steigt auch das $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ Verhältnis in Abhängigkeit vom Winkel, so dass auf die Anionenschichtenfolge geschlossen werden kann. Ausgehend vom Elektrolyten befindet sich im äußersten Schichtbereich vermutlich adsorbiertes Wasser. Die Passivschicht weist eine äußere Hydroxidschicht auf, die in eine Zinnoxidschicht übergeht. Die Drehwinkeltiefenprofile der Kationen sind hinsichtlich einer Schichtung der Oxidationszustände des Zinns jedoch nicht aussagekräftig, was folgende Ursachen haben kann: Sn(II) und Sn(IV) liegen entweder in einer Mischschicht vor oder Sn(II) und Sn(IV) wechseln sich in dünnen Schichten ab. Um diese Frage zu klären, wurden die Oxidschichten mittels beschleunigter Ar^+ -Ionen schrittweise abgetragen und die Schicht nach jedem Sputterschritt vermessen. Einige typische Sputtertiefenprofile sind in Abb. 4-9 dargestellt, dabei erfolgte die Auswahl der Potentiale anhand der markanten Bereiche der Stromdichtepotentialkurve.

Das Sputtertiefenprofil der bei $E = -0,3 \text{ V}$ präparierten Elektrode verdeutlicht, dass die sehr dünne Schicht hauptsächlich Sn(II)-Verbindungen enthält. Die geringe Passivstromdichte gibt Grund zu der Annahme, dass die gebildete Schicht eine Struktur erlangt hat, welche die Elektrodenoberfläche vor weiterer Auflösung schützt. Im Verlauf des Anionenbruches wird deutlich, dass die dünne Hydroxidschicht unter der Belastung des Sputtervorganges instabil sein muss: Bereits nach kurzer Sputterzeit kann nur noch Oxid nachgewiesen werden. Ähnliche Effekte sind bereits früher an anderen Legierungen beobachtet worden [KBAW74].

Das Sputtertiefenprofil einer bei $E = 0,5 \text{ V}$ erzeugten Schicht zeigt die Bildung einer etwa 2 nm dicken Schicht mit einer in Abhängigkeit von der Tiefe veränderlichen Zusammensetzung. Auf der Oberfläche der Oxidschicht, die im direkten Kontakt zum Elektrolyten stand, werden im Zinnsignal Sn(II)- und Sn(IV)- Kationen im Verhältnis 1:3 detektiert. Das metallische Zinnsignal wird auf Grund der geringen Schichtdicke immer noch registriert. Dieser äußeren Mischoxidschicht folgt eine reine Zinndioxidschicht, die mit steigendem Potential an Dicke gewinnt. Bei allen Sputtertiefenprofilen wird unabhängig vom Passivierungspotential und der Gesamtschichtdicke der Passivschicht unterhalb der SnO_2 -Schicht in eine auf dem Metall liegende, etwa 1 nm dicke SnO- Schicht gefunden.

Die Analyse des Sauerstoffsignals zeigt einen sehr geringen Wasseranteil auf der Schicht. Der elektrolytseitige hydroxidische Anionenanteil von ca. 30% wird bis zu einer Sputtertiefe von 0,5 nm vollständig abgetragen bzw. zum Oxid umgewandelt. Die durch Sputterabtrag sowie durch Berechnung ermittelten Oxidschichtdicken wurden bereits in der Abb. 3-12 vorgestellt und zeigen einen näherungsweise linearen Schichtdickenzuwachs in dem untersuchten Potentialbereich $-0,3\text{V} < E < 1,1\text{V}$.

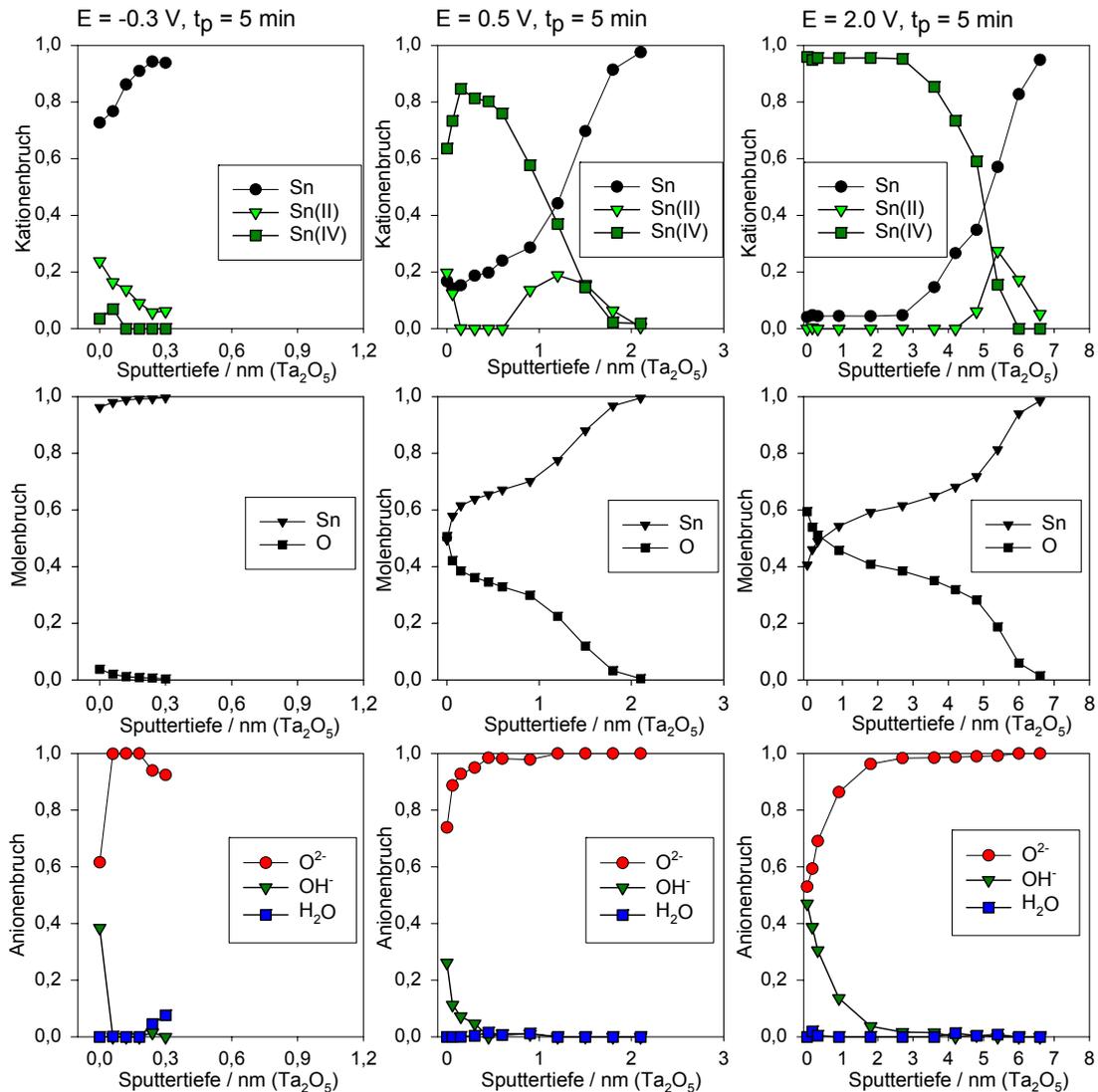


Abb. 4-9: XPS- Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf Zinn in 0,1M KOH (pH = 13) für $E = -0,3\text{ V}$, $E = 0,5\text{ V}$ und $E = 2,0\text{ V}$, $t_p = 5\text{ min}$.

Ein typisches Sputtertiefenprofil für eine im transpassiven Bereich präparierte Elektrode ist in Abb. 4-9 dargestellt, das Passivierungspotential beträgt $E = 2,0\text{V}$. Die Oxidschicht wächst im transpassiven Bereich deutlich bis zu einer Schichtdicke von 6 nm an. Die Schichtdickenzunahme im Potentialbereich $E > 1,4\text{ V}$ korreliert dabei mit den nach 5 min gemessenen anodischen Reststromdichten, die ebenfalls mit dem Potential

ansteigen. Die analysierten Oxidschichten besitzen im elektrolytseitigen Oberflächenbereich keine Sn(II)-Anteile mehr. Bis zu einer Tiefe von 2 nm lassen sich lediglich oxidische und hydroxidische Sn(IV)-Spezies nachweisen. Die folgende SnO₂-Schicht geht auch hier in eine dünne, auf dem Metall liegende Schicht von SnO über, die hier etwas an Dicke gewinnt.

Die bei E = 2,2 V präparierte Schicht weist eine Schichtdicke von 12 nm auf und enthält neben den Zinnoxiden und -hydroxiden auch Kaliumanteile, so dass von einer auf der Elektrode liegenden porösen Fällschicht gesprochen werden muss, die möglicherweise K₂SnO₃ (Stannat) enthält. Dieser Messpunkt liegt in der Stromspannungskurve schon in der ansteigenden Flanke zur Sauerstoffentwicklung, die Oxidschichtbildung wird vermutlich durch den Prozess der Sauerstoffentwicklung erheblich gestört.

4.2.2 Zeitabhängige Schichtbildung

Mit den Ergebnissen der potentialabhängigen Schichtbildung auf Zinn in 0,1 M KOH erfolgte die Auswahl besonders interessanter Potentiale. Mit der Variation der Präparationszeiten lassen sich so Informationen über die Schichtentwicklung gewinnen. Gleichzeitig erfolgte die Versuchsplanung mit Blick auf die späteren Untersuchungen an Bronzen: die Auswahl des Passivierungspotentiales von E = -0,3 V schien besonders interessant, da bei diesem Potential Kupfer noch keine Oxidschichten auf der Oberflächen bildet. Sollte Zinn bei diesem niedrigen Potential mit steigender Passivierungszeit eine besser geordnete und genügend dicke Oxidschicht bilden, so könnte eine folgende Kupferoxidation durch den Wechsel zu höheren Potentialen unterbunden oder zumindest erschwert werden.

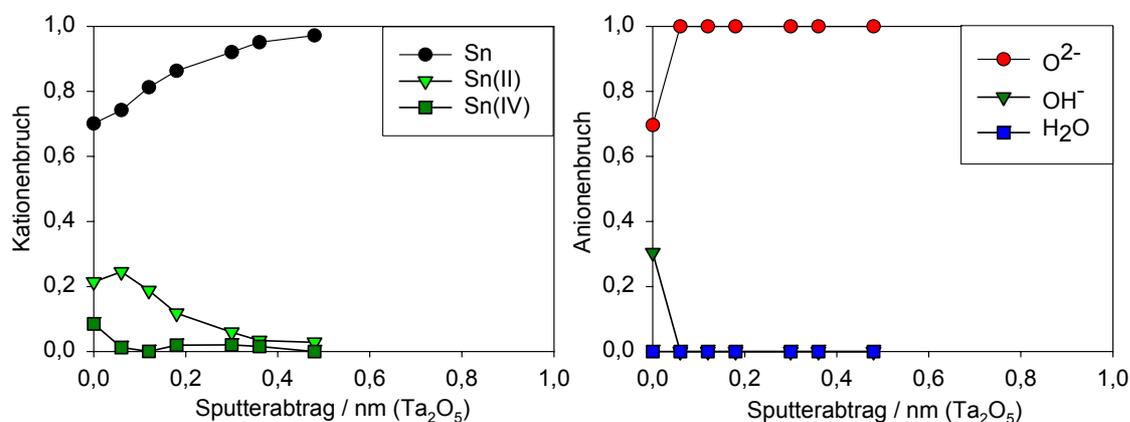


Abb. 4-10: Sputtertiefenprofil von Zinn in 0,1 M KOH, E = -0,3 V, t_p = 90 min.

Da das Ziel des Experimentes in der Erzeugung möglichst dicker Schichten bestand, wurden die Präparationszeiten bis auf 90 min verlängert, das Sputtertiefenprofil mit $t_p = 90$ min ist in der Abb. 4-10 dargestellt. Trotz langer Präparationszeit kommt es nur zu einer geringfügig größeren Schichtdicke mit sehr ähnlicher Zusammensetzung. Die oxidierten Zinnspezies werden hauptsächlich in der zweiwertigen Oxidationsstufe detektiert. Daraus lässt sich ableiten, dass das Schichtdickenwachstum erst mit der Bildung der Sn(IV)-Verbindungen einsetzt. Bei diesem Potential ist offenbar die Triebkraft dafür noch nicht groß genug. Die Hemmung der Kupferoxidation im Falle der Bronzen durch eine vorgeschaltete Erzeugung einer dicken Passivschicht aus SnO₂ bei $E = -0,3$ V erscheint nach diesen Ergebnissen als unwahrscheinlich. Gleichzeitig eröffnet sich aber mit diesem Ergebnis der konstant dünnen Schichten über längere Zeiträume die Möglichkeit künftiger Strukturuntersuchungen an den primären Oxidschichten mit der Methode der Elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie (EC-RTM) unter *in-situ*-Bedingungen, wie sie bereits an Metallen wie Kupfer und Kobalt durchgeführt und veröffentlicht worden sind [F04, K02, KMKS03, KMKS04, FS04].

Das zweite ausgewählte Potential $E = 0,5$ V liegt im mittleren Passivitätsbereich, wo nach fünfminütiger Passivierung eine gut strukturierte Oxidschicht gefunden wird. Hier erfolgte die Variation der Präparationszeiten über einen größeren Bereich: Mit der Wahl von sehr kurzen Passivierungszeiten sollten auch die Anfangsstadien der Schichtbildung erfasst und beschrieben werden.

In Abb. 4-11 wird die zeitabhängige Entwicklung der Passivschicht durch die Gegenüberstellung einer Schicht nach einer sehr kurzen und nach einer langen Präparationszeit verdeutlicht. Nach zwei Sekunden ist die prinzipielle Struktur der späteren Schicht schon erkennbar: Im äußeren Bereich liegt eine Mischung von Sn(II)- und Sn(IV)-Spezies als Hydroxid und Oxid vor, Sn(IV) durchläuft ein Maximum, was die spätere SnO₂-Schicht schon andeutet. Die auf dem Metall liegende SnO-Schicht erreicht ein Maximum mit einem fast 50 %igen Anteil. Die Schicht ist bereits 1,5 nm dick. Mit zunehmender Passivierungszeit erfolgt eine bessere Strukturierung verbunden mit einer Dickenzunahme der Schicht. Dabei setzt sich die ungesputterte elektrolytseitige Schicht aus Sn(II)/Sn(IV) im Kationenverhältnis von 1:3 zusammen, was dem nach 5min erhaltenen Ergebnis entspricht. Die folgende SnO₂ Schicht ist dicker. Die auf dem Metall liegende SnO-Schicht ist anteilig kleiner als nach kurzen Präparationszeiten.

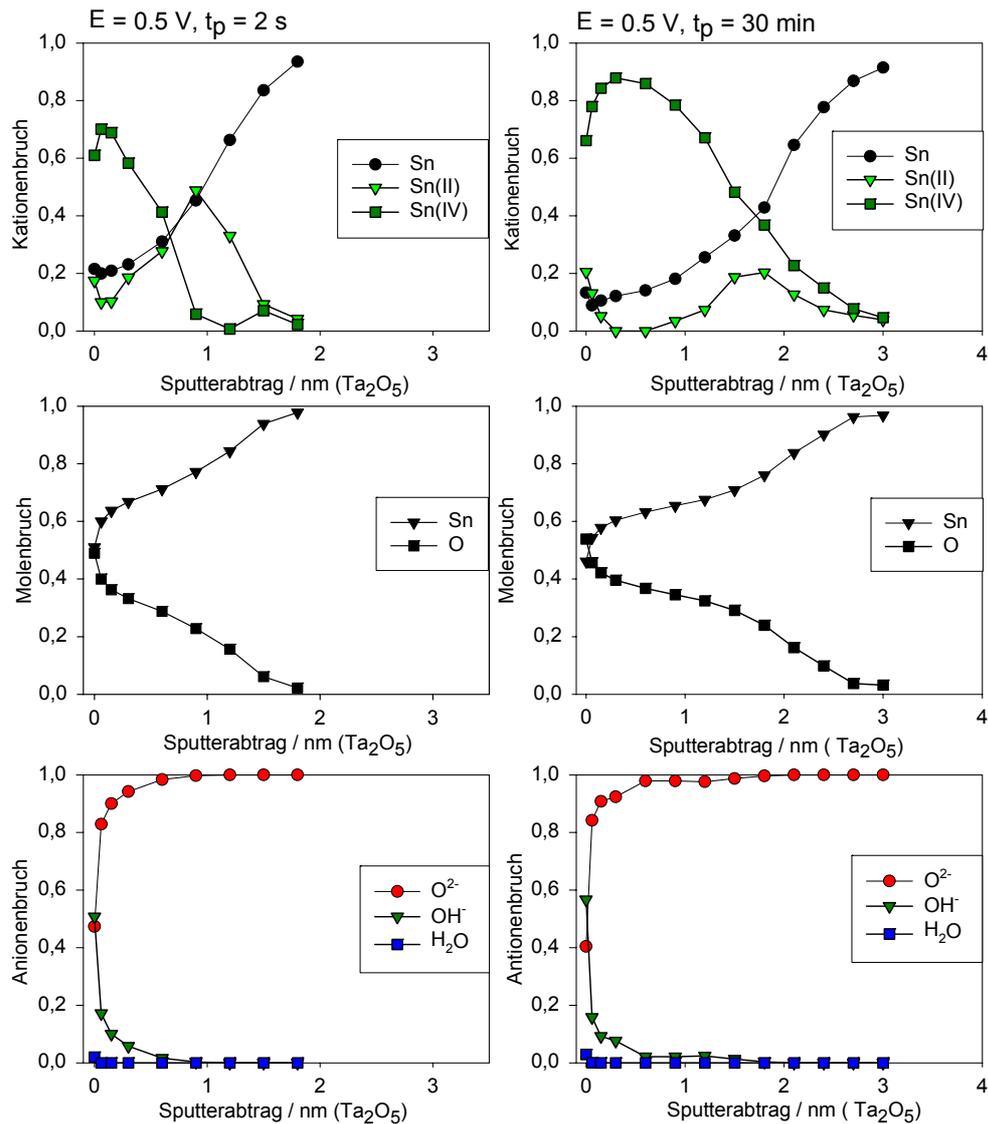


Abb. 4-11: Sputtertiefenprofil von Passivschichten auf Zinn in 0,1 M KOH für $E = 0,5$ V und $t_p = 2$ s bzw. $t_p = 30$ min.

Mit diesen Ergebnissen bestätigen sich die Vermutungen, dass die Passivschichtbildung auf reinem Zinn mit der Bildung von $Sn(OH)_2$ und SnO entsprechend den Gleichungen 1-1 und 1-2 beginnt. Mit längeren Passivierungszeiten oxidieren $Sn(II)$ -oxid und -hydroxid weiter unter der Bildung von $Sn(OH)_4$ und SnO_2 gemäß der Gleichungen 1-3 und 1-4. Rein strukturell ist zu vermuten, dass es im Beginn der Reaktion zu der Bildung von Oxidinseln kommt, diese erste Schicht beeinflusst den Elektronentransfer nicht. Im weiteren Verlauf der Schichtbildung wachsen diese Inseln zu einer geschlossenen SnO_2 Schicht zusammen, welche die im Kap. 4.1.2. dargestellten halbleitenden Eigenschaften besitzt.

Die Abhängigkeit der Kationenanteile von der Passivierungszeit zeigt die Abb. 4-12.

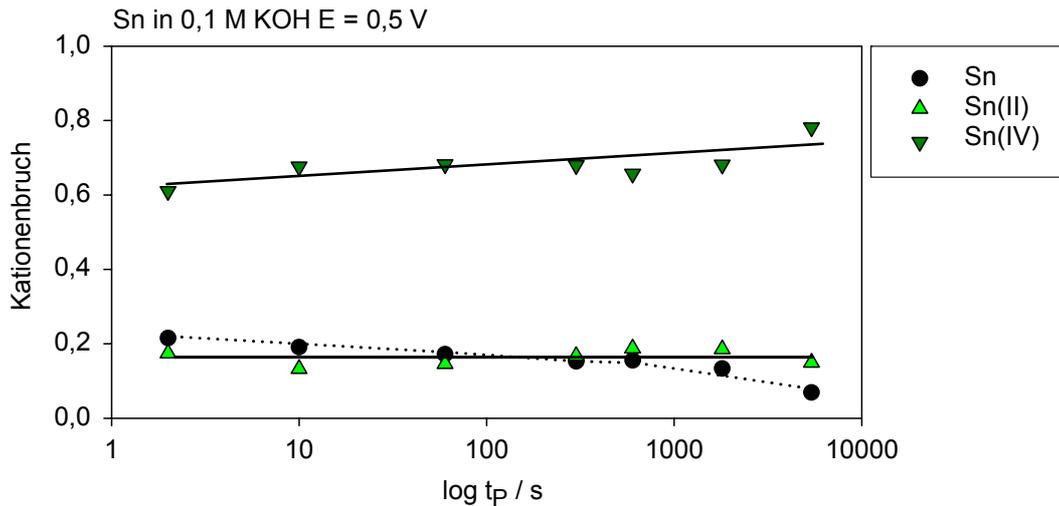


Abb.4-12: Zeitabhängige Entwicklung von Passivschichten auf Zinn mit $E = 0,5 \text{ V}$

Darin wird deutlich, dass mit steigender Passivierungszeit der detektierbare metallische Zinnanteil im Signal durch das Aufwachsen der Oxidschicht und der damit einhergehenden Zunahme der Schichtdicke abnimmt. Der Anteil der Sn(II)- Kationen bleibt zeitunabhängig konstant, d.h. die Summe aus den äußeren Sn(II)-Komponenten und der inneren SnO- Schicht bleibt gleich. Der mit zunehmender Zeit steigende Sn(IV)-Anteil bestätigt, dass das Schichtdickenwachstum auf das Anwachsen der innenliegenden SnO₂-Schicht zurückzuführen ist.

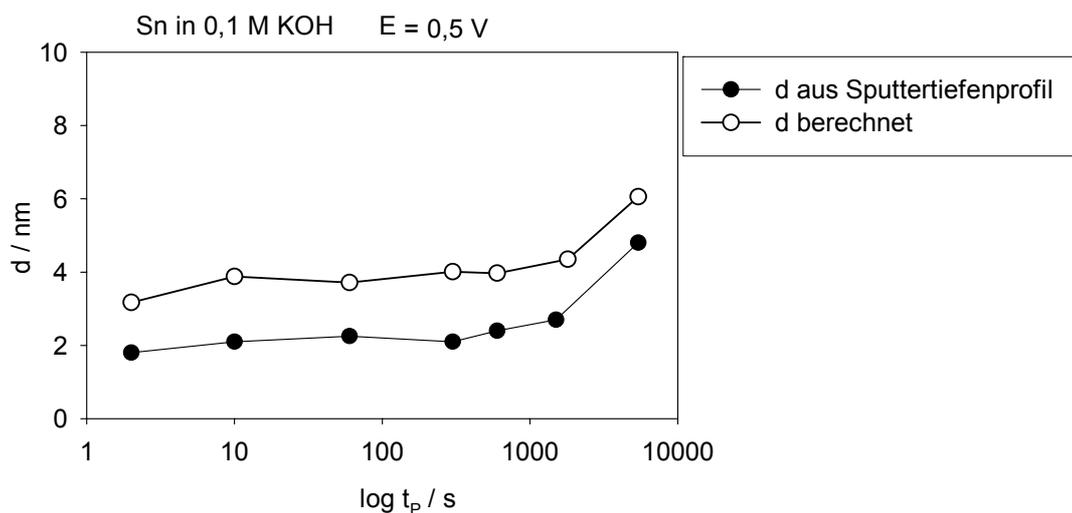


Abb. 4-13: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Passivierungszeit bei $E=0,5 \text{ V}$, ermittelt aus a) Sputtertiefenprofil bezüglich Ta₂O₅, b) berechnet aus der Intensitätsverhältnissen Sn/Sn(ox).

Der in Abb. 4-13 dargestellte Vergleich der Schichtdickenentwicklung in Abhängigkeit von der Passivierungszeit, ermittelt aus dem Sputtertiefenprofil bzw. berechnet aus den Intensitätsverhältnissen der oxidischen und metallischen Signalen der XP-Spektren,

zeigt prinzipiell einen ähnlichen ansteigenden Verlauf. Die berechneten Schichtdicken sind wegen den stark vereinfachten Schichtmodellannahmen etwas höher.

4.2.3 XPS Untersuchungen zum Reduktionsprozess

Die Stromdichte-Potentialabhängigkeit des Zinns zeigte im kathodischen Verlauf den bereits besprochenen kleinen Reduktionspeak, die elektrochemischen Untersuchungen geben keinen Aufschluss über die tatsächliche Reaktion auf der Metalloberfläche. Durch die potentiostatischen Polarisierungen des Zinns mit der anschließenden oberflächenanalytischen Untersuchungen sind die Zusammensetzungen und die Dicken der gebildeten Oxidschichten unter definierten Bedingungen bekannt.

In den folgenden Versuchen werden die Schichten bei den Potentialen $E = 0,5 \text{ V}$, $E = 1,7 \text{ V}$ und $E = 2,1 \text{ V}$ mit der Standardpassivierungszeit $t_p = 5 \text{ min}$ gebildet. Anschließend erfolgt ein Sprung zu Potentialen unterhalb des gemessenen Reduktionspeaks $E = -1,0 \text{ V}$ bzw. $E = -1,2 \text{ V}$, bei denen die Elektroden ebenfalls für eine Zeit von 5 min im Elektrolyten gehalten und die Oxidschichten reduziert werden sollten. Die anschließende XPS- Analyse soll klären, ob und in welchen Zustand die gebildete Oxidschicht auf der Oberfläche erhalten bleibt.

Die bei $E = 0,5 \text{ V}$ und $E = 1,7 \text{ V}$ passivierten und anschließend bei $E = -1,0 \text{ V}$ und $E = -1,2 \text{ V}$ reduzierten Proben weisen auf der Oberfläche keine Passivschicht mehr auf. Wie auf der bei $E = -1,0 \text{ V}$ präparierten Probe liegen auf den Oberfläche etwa ein bis zwei Monolagen aus Sn(II)-Verbindungen.

Die bei $E = 2,1 \text{ V}$ oxidierte und bei $E = -1,2 \text{ V}$ reduzierte Probe besitzt noch eine Oxidschichtdicke von 4 nm (Ta_2O_5), obwohl die Reduktionsstromstärke nach fünf Minuten auf $i = -15 \mu\text{A}$ gefallen ist und konstant bleibt. Neben Zinn in den bekannten Wertigkeiten kann in dieser Schicht auch Kalium nachgewiesen werden, was als ein Indiz für die Auflösung der Schicht durch die Bildung von Kaliumstannat gewertet wird. Kaliumstannat wird ohne Änderung der Oxidationsstufe gebildet und erscheint deshalb nicht in der Stromspannungsabhängigkeit. Die Fällschicht dieses Korrosionsproduktes löst sich offenbar unter den vorliegenden Bedingungen, bei denen der Elektrolyt nicht bewegt werden kann, sehr schwer auf, d.h. der Abtransport von z.B. Stannaten von der Elektrode erfolgt so langsam, dass dieser Zwischenschritt im Experiment erfasst werden konnte. Mit diesem Ergebnis ist auch eine Erklärung für die sinkenden Auflösungspeaks mit steigendem Umkehrpotential gefunden (Abb. 4-3).

Die Elektrodenoberfläche ist noch mit einem Oxid bzw. einem Korrosionsprodukt belegt, welches die weitere Metallauflösung hemmt.

4.2.4 Zusammenfassung und Schichtmodell

Die elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungen an reinem Zinn in 0,1 M KOH bei pH 13 lassen die Entwicklung der in Abb. 4-14 dargestellten Modellbilder zu.

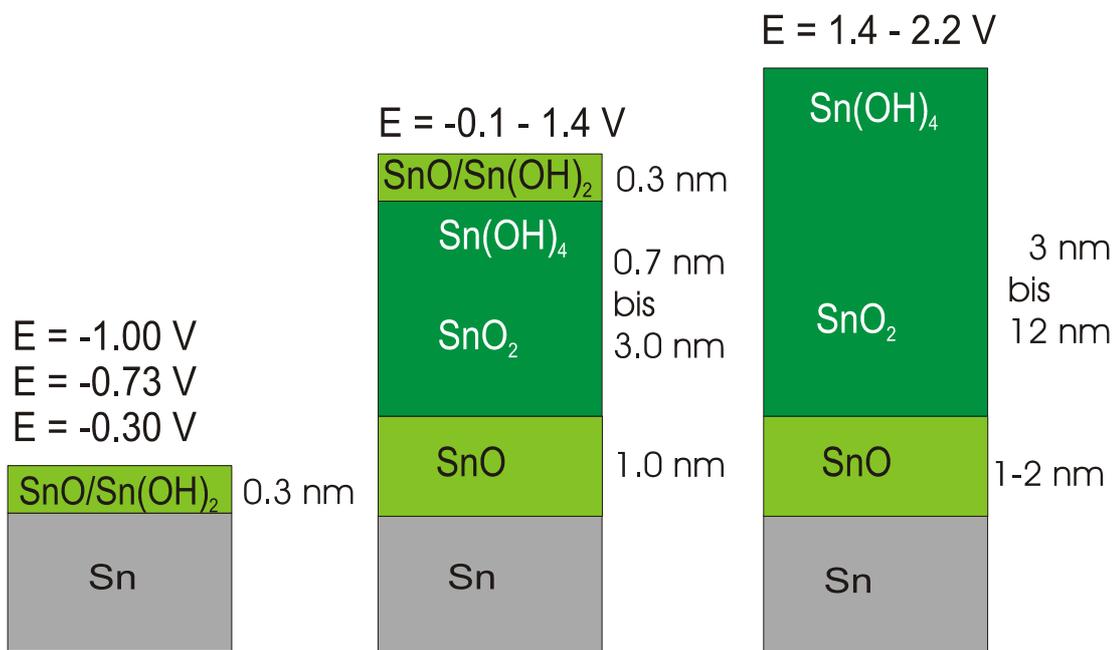


Abb. 4-14: Modellvorstellung zur potentialabhängigen Passivschichtbildung auf Sn in 0,1 M KOH mit $t_p = 5$ min.

Das linke Bild gibt vereinfacht die Situation auf der Oberfläche der Elektroden ohne Berücksichtigung der Aufrauhung der Metalloberflächen bei $E = -0,73$ V wieder. Bezugnehmend auf die in Abb. 4-1 dargestellten Stromdichte-Potentialkurve des Zinns wird im Bereich der Immunität (Prä-passiv-Bereich), im Stromdichteminimum zwischen A Sn1 und A Sn2 sowie im beginnenden Passivbereich eine geringe Menge an Sn(II)-oxiden und -hydroxiden im Monolagenbereich gefunden.

Mit steigendem Potential wächst im Passivbereich eine zunehmend dickere Oxidschicht auf. Untersuchungen durch Drehwinkel- und Sputtertiefenprofilierung ergaben eine Schichtung der Zinnspezies beginnend mit einem elektrolytseitig liegenden Mischung aus SnO/Sn(OH)_2 . Unter dieser Schicht liegt eine mit dem Potential und der Passi-

vierungszeit an Dicke zunehmende reine SnO₂-Schicht, die von einer konstant dicken SnO- Schicht auf dem Metall abgelöst wird. Anhand dieser Ergebnisse sowie zeitabhängiger Messungen kann man von einer Reaktionsfolge Sn(0) → Sn(II) → Sn(IV) ausgehen. Vermutlich kommt es mit zunehmender Zeit und / oder steigendem Passivierungspotential zum Zusammenwachsen der gebildeten Zinndioxidinseln, in deren Ergebnis eine n-leitende SnO₂- Schicht die elektronischen Eigenschaften der Passivschicht bestimmen.

Die Stromdichte-Potentialkurve zeigt im Bereich E >1,4 V höhere Stromdichten. In diesem Transpassivbereich kommt es zu einer deutlichen Schichtdickenzunahme gegenüber dem Passivbereich. Dabei wird in der äußeren Schicht kein Sn(II), sondern ein Gemisch aus Sn(OH)₄ und SnO₂ detektiert. Die innenliegende reine SnO₂-Schicht nimmt an Dicke zu und wird wiederum durch eine dünne, auf dem Metall liegende SnO- Schicht abgelöst.

4.3 Elektrochemische Untersuchungen von Zinn in Boratpuffer, pH 9

In Abb. 4-15 wird die Stromdichte-Potentialabhängigkeit des Zinns in Boratpuffer dargestellt, wobei zunächst die ersten zwei Durchläufe mit verschiedenen Umkehrpotentialen vergleichend betrachtet werden.

Im Gegensatz Messungen in 0,1 M KOH werden in dem auf einem pH = 9 eingestellten Boratpuffer deutlich kleinere anodische Stromdichten registriert.

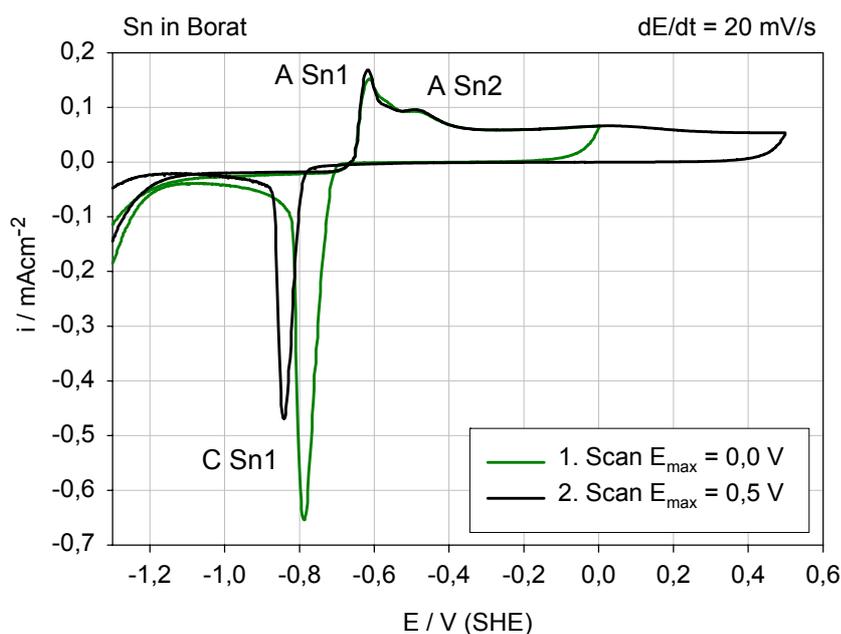


Abb. 4-15: Stromdichte-Potential-Abhängigkeiten von Zinn in Boratpuffer pH 9.

Im anodischen Potentialverlauf zeigt die Kurve aus dem Bereich der Wasserstoffentwicklung kommend den Bereich der Immunität mit sehr kleinen negativen Stromstärken. Im ersten Durchlauf erreicht der anodische Peak A Sn1 bei einem Potential $E = -0,6 \text{ V}$ sein Maximum mit $i_{\text{max}} = 0,15 \text{ mAcm}^{-2}$, der Peak A Sn2 erscheint bei $E = -0,5 \text{ V}$ mit etwas geringerer Stromdichte von $i_{\text{max}} = 0,09 \text{ mAcm}^{-2}$. Vergleichende Betrachtungen mit den nach Pourbaix aufgestellten Abhängigkeiten (Tab. 2-1) lassen bei diesen Potentialen die Oxidation des Zinns zu Zinnoxiden und Zinnhydroxiden erwarten. Die Oxidation des Zinns unter der Bildung schützender Zinnoxidschichten verhindert somit die starke Metallauflösung.

Im kathodischen Verlauf erscheint ein scharfer Reduktionspeak bei $E = -0,75 \text{ V}$. Die geflossenen Ladungsmengen betragen für den anodischen Bereich $1,69 \text{ mCcm}^{-2}$, für den kathodischen Peak $1,74 \text{ mCcm}^{-2}$, und zeigen mit fast identischen Ladungen die Reversibilität und Vollständigkeit der Reaktion. Im zweiten Durchlauf (Abb. 4-15) wurde das Umkehrpotential auf $E = 0,5 \text{ V}$ erhöht. Die anodischen Peaks A Sn1 und A Sn2 erscheinen deckungsgleich bei den im ersten Durchlauf registrierten Potentialen. Im Passivbereich wird bei $E = 0,1 \text{ V}$ eine Erhöhung der Stromdichte erkennbar, dem aber kein zusätzlicher Reduktionspeak zugeordnet werden kann. Es ist hier zu vermuten, dass die gebildete Schicht in diesem Bereich entweder einen anderen Kristallisationszustand erreicht oder Sn(II)-Verbindungen der Oberfläche zu Sn(IV)-Verbindungen oxidiert werden. In der Literatur wird dieser Peak von Kapusta [KH80c] als Auflösung eines zuvor gebildeten Oxides interpretiert.

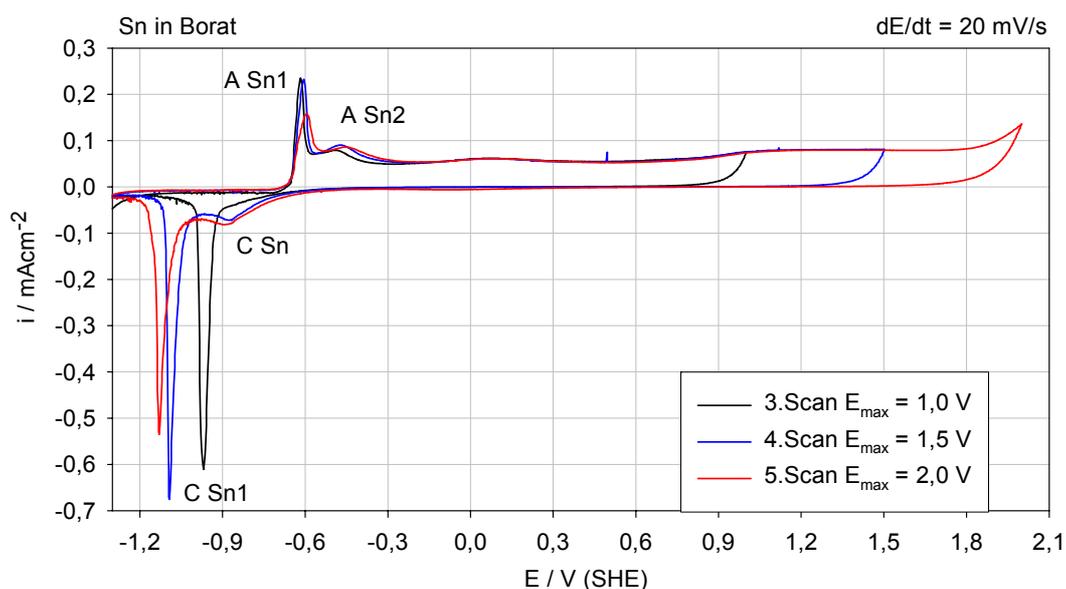


Abb. 4-16: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit an Zinn in Boratpuffer pH 9 für verschiedene Umkehrpotentiale.

In Abb. 4-16 sind drei weitere Stromspannungskurven an Zinn bei systematischer Erhöhung des Umkehrpotentials dargestellt. Im Bereich $E > 1,0$ V steigt die Stromdichte erneut an, im anschließenden kathodischen Verlauf erscheint ein zweiter Reduktionspeak, der als C Sn bezeichnet wurde und bei dem Maximalpotential von $E = 1,5$ V bereits deutlich ausgeprägt ist. Diaz [DDG03] konnte in seinen Untersuchungen für diesen Verlauf noch keine stichhaltige Erklärung liefern, vermutet aber, dass C Sn der Reduktion von Sn(IV) zu Sn(II) zugeschrieben werden sollte. Aus den Abb. 4-15 und 4-16 wird ersichtlich, dass es mit der Erhöhung des anodischen Umkehrpotentials zu einer Verschiebung des Reduktionspeaks C Sn1 in Richtung der Wasserstoffentwicklung kommt. Die Ursache dafür ist in der Schichtentwicklung und dem Schichtdickenwachstum zu sehen.

4.4 Elektrochemische Untersuchungen von Zinn in Phthalatpuffer, pH 5,5

Mit der Wahl eines Elektrolyten im neutralen Bereich (pH 5,5) befindet man sich nach Pourbaix [P66] in der sicheren Passivschichtbildung des Zinns. Dieser Elektrolyt wurde bewusst gewählt, um in den späteren Untersuchungen an Bronzen im Grenzbereich der Stabilität des Kupfers zu arbeiten. Für das Legierungsmetall Kupfer beginnt hier bereits der Bereich der Korrosion, das Metall geht in Lösung, die Ausbildung einer schützenden Schicht ist erschwert.

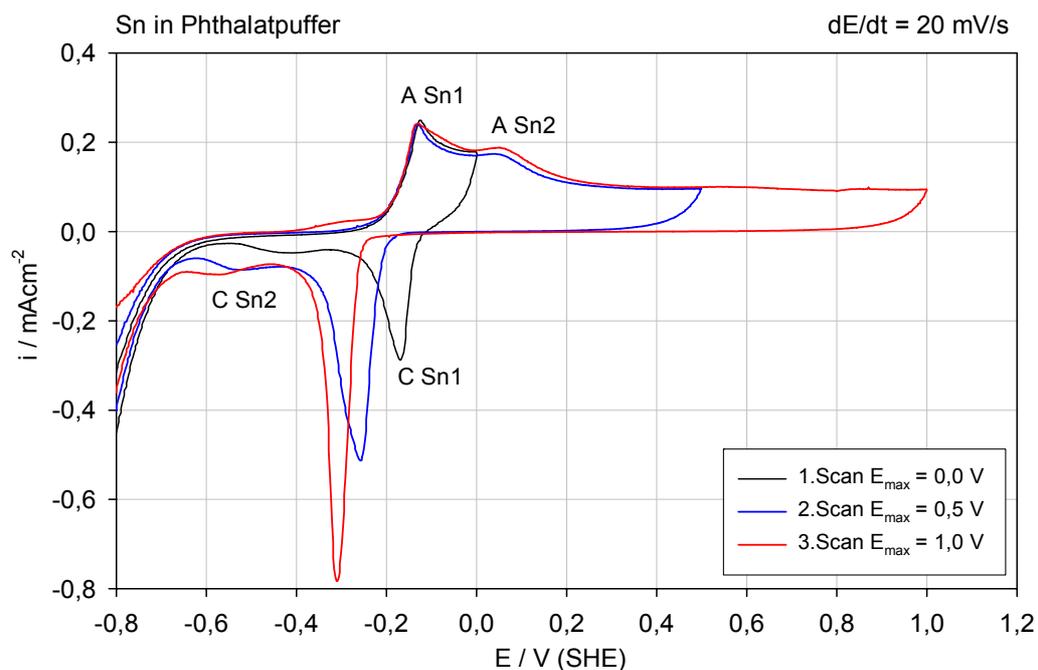


Abb. 4-17: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit von Zinn in Phthalatpuffer, pH 5.5

Auch in Phthalatpuffer werden die elektrochemischen Untersuchungen mit der systematischen Variation der Umkehrpotentiale vertieft, um erste Informationen über die auf der Metalloberflächen stattfindenden Reaktionsschritte sowie die Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten zu erhalten. Der in Abb. 4-17 dargestellte ersten Scan mit einem maximalen positiven Potential von $E = 0,0 \text{ V}$ zeigt bei $E = -0,12 \text{ V}$ den ersten Peak A Sn1, welcher in der Literatur als Oxidation des metallischen Zinns zum zweiwertigen Zinn interpretiert wird. Anders als im stark alkalischen Milieu löst sich die Probe im kathodische Verlauf nicht auf, die geflossene Ladungsmenge am ersten kathodischen Peak C Sn1 bei $E = -0,17 \text{ V}$ und $i = 0,24 \text{ mAcm}^{-2}$ beträgt $0,5 \text{ mCcm}^{-2}$ und korreliert mit der anodischen Ladungsmenge am Peak A Sn1. Somit erfolgt auch hier die vollständige Reduktion der oxidierten Zinnspezies zum Metall. Ein weiterer Peak, gekennzeichnet als C Sn2 erscheint bei $E = -0,42 \text{ V}$ mit deutlich geringerer Intensität. Mit der Erhöhung der Umkehrpotentiale im 2. und 3. Durchlauf erscheint bei $E = 0,03 \text{ V}$ mit $i_{\max} = 0,17 \text{ mAcm}^{-2}$ der zweite anodische Peak A Sn2, der als anschließender zweiter Oxidationsschritt von Sn(II) zum Sn(IV) verstanden wird. Im folgenden Passivbereich sinkt die Stromdichte auf ein Niveau von ca. $i = 0,09 \text{ mAcm}^{-2}$. Die Oxidschichtdicken nehmen vermutlich auch in diesem Elektrolyten mit steigendem Potential zu, wodurch sich die Reduktionspeaks als Folge des erschwerten Elektronentransfers in Richtung Wasserstoffentwicklung verschieben. Die anodischen Peaks erscheinen in den drei aufeinanderfolgenden Durchläufen deckungsgleich, d.h. die Metalloberfläche der Elektrode liegt nach dem Reduktionsprozess in ihrem ursprünglichen Zustand wieder vor, eine Vergrößerung der Oberfläche durch Auflösungsprozesse findet nicht statt. Erstmals erscheint aber im dritten Durchlauf aus der Wasserstoffentwicklung kommend vor den Oxidationspeaks ein Stromplateau, das Adsorbatschichten bzw. die Bildung von Initialschichten zur Ursachen haben könnte. Es besteht die Möglichkeit, dieser Vermutungen durch spätere EC-STM- Untersuchungen auf den Grund zu gehen, sie werden in der vorliegenden Arbeit aber nicht betrachtet. Die mit steigendem Umkehrpotential zunehmenden kathodischen Peakflächen stehen für größere Umsätze im Reduktionsprozess, was mit zunehmenden Schichtdicken zu erklären ist. Vergleichende Betrachtungen der geflossenen anodischen und kathodischen Ladungsmengen belegen aber, dass während der anodischen Oxidation gleichzeitig Zinnverbindungen in Lösung gegangen sein müssen, da die kathodischen Ladungsmengen in 2. und 3. Durchlauf deutlich geringere Werte aufweisen.

Zwei weitere Durchläufe mit maximalen Umkehrpotentialen von $E = 1,5 \text{ V}$ und $E = 2,0 \text{ V}$ sind in Abb. 4-18 zu sehen. Die Stromstärken des Passivbereiches steigen bei Potentialen $E \geq 1,2 \text{ V}$ auf $i_{\text{max}} = 0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ an und erwecken den Eindruck, dass hier der Transpassivbereich mit einer Änderung des Oxidationszustandes der Passivschicht erreicht wurde. Ein deutlicher Unterschied wird in den kathodischen Peakverhältnissen sichtbar. Bei genügend hohem Umkehrpotential ist eine Schicht entstanden, die sich erst im Bereich kleinerer kathodischer Potentiale reduzieren lässt. Dabei wird an C Sn1 ein geringerer Stoffmengenanteil als an C Sn2 reduziert.

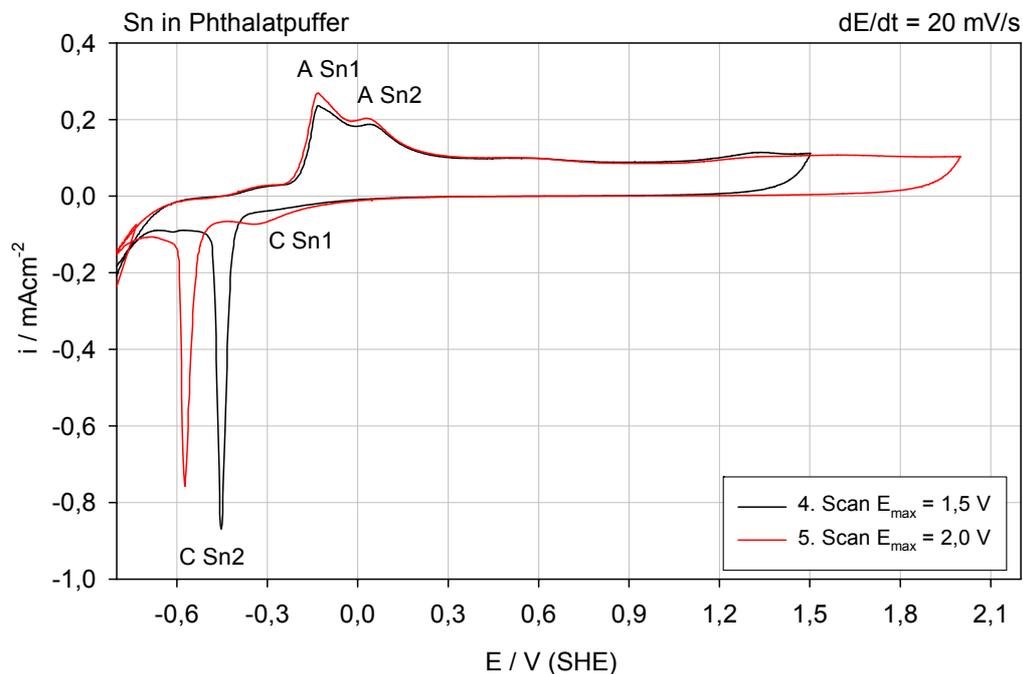


Abb. 4-18: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit von Zinn in Phthalatpuffer, pH 5.5 für verschiedene Umkehrpotentiale

4.5 XPS- Untersuchungen an Zinn in Phthalatpuffer

Auf der Grundlage der elektrochemischen Untersuchungen an Zinnoberflächen in Phthalatpuffer erfolgte die Planung der Experimente zu deren oberflächenanalytischen Charakterisierung, wobei auch hier die bei verschiedenen Potentialen erzeugten Schichten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert wurden.

4.5.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Das Ergebnis der XPS Untersuchungen der in Phthalatpuffer präparierten Zinn-elektroden wurde in Abb. 4-19 potentialabhängig aufgetragen.

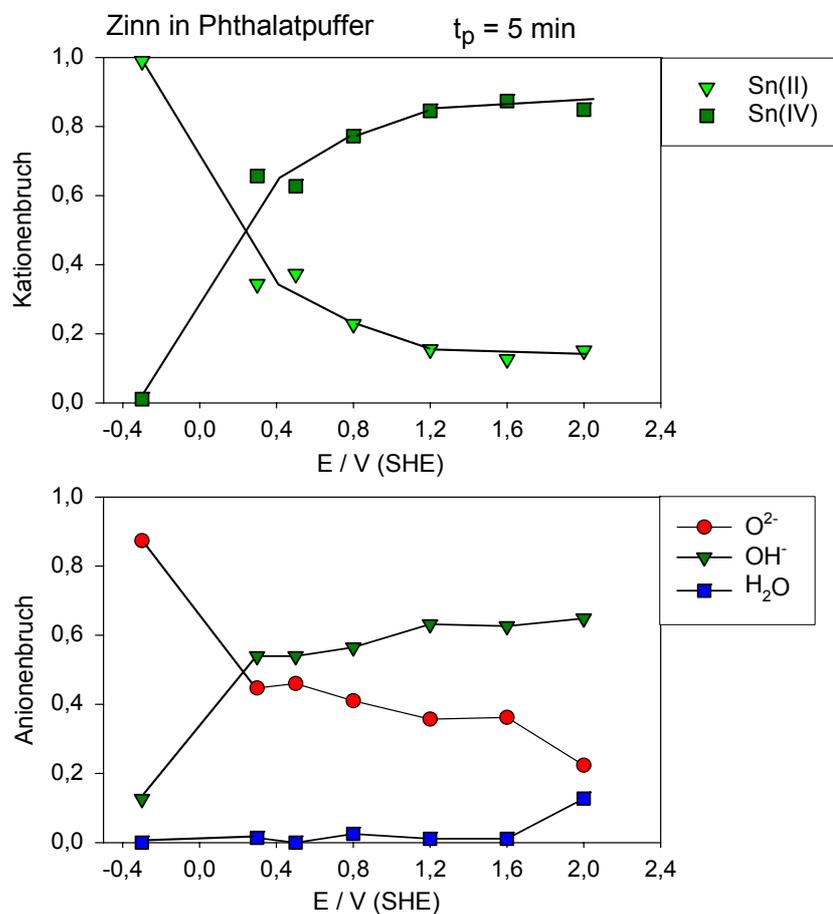


Abb. 4-19: Potentialabhängige Kationen- und Anionenbrüche der auf Zinn in Phthalatpuffer gebildeten Schichten, t_p = 5 min

Zunächst erfolgte die Präparation einer Zinnelektrode im Immunitätsbereich. Das für diese Messung gewählte Potential liegt mit E = -0,3 V kurz unterhalb dem anodischen Oxidationspotential. Am Ende der Präparationszeit von 5 min erreichte die Stromdichte einen Wert von $i = -0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$. Auf der Metalloberfläche liegt entsprechend der XPS-Untersuchungen eine Monolage Sn(II)-Verbindungen. Ob es sich um eine durch den

Waschprozess verursachte Schicht oder eine Adsorbatschicht handelt, kann an dieser Stelle nicht sicher entschieden werden, dazu sind weitere Untersuchungen nötig.

Im Passivitätsbereich wurde das Präparationspotential in den Grenzen $0,3 \text{ V} < E < 2,0 \text{ V}$ systematisch variiert und die erzeugten Oberflächen spektroskopisch analysiert. Der Kationenbruch in Abb. 4-19 verdeutlicht, dass bis zu einem Potential von $E = 1,2 \text{ V}$ der Anteil an Sn(II)-Verbindungen kontinuierlich sinkt, der Anteil an Sn(IV)-Verbindungen entsprechend steigt. Bei höheren Potentialen stellt sich ein konstantes Verhältnis der Zinnspezies von Sn(II)/Sn(IV) = 15/ 85 ein. Ungewöhnlich erscheint hier der mit dem Potential wachsende hydroxidische Anteil im Anionenbruch.

Betrachtet man die Summe der oxidischen Zinnspezies im Verhältnis zum detektierten Sauerstoff, so erhält man die in Abb. 4-20 dargestellten Verlauf. Mit steigendem Passivierungspotential nimmt der Sauerstoffanteil bis $E = 1,2 \text{ V}$ zu, bei höheren Potentialen stellt sich ein konstantes Sn(ox)/Oxid-Verhältnis ein. Offensichtlich wird Zinn mit steigendem Potential zunehmend oxidiert, was auch mit einem steigenden Sauerstoffanteil einhergeht.

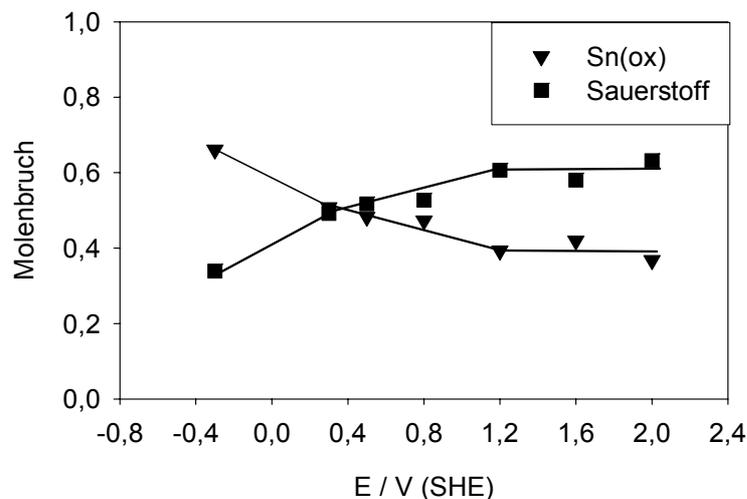


Abb. 4-20: Potentialabhängige Entwicklung der oxidischen Zinnspezies und des Sauerstoffes in Phthalatpuffer, $t_p = 5 \text{ min}$.

Zur Klärung der Schichtstruktur wurden Sputtertiefenprofile angefertigt, die in Abb. 4-21 für ausgewählte Potentiale exemplarisch dargestellt sind. Bei dem Potential $E = 0,3 \text{ V}$ kurz oberhalb den anodischen Oxidationspeaks liegt, im Unterschied zu den in $0,1 \text{ M KOH}$ präparierten Proben, bereits eine ca. 1 nm dicke Passivschicht vor. Elektrolytseitig besteht die Schicht aus einer Mischung von Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen und geht mit zunehmender Sputtertiefe in eine auf dem Metall liegende SnO- Schicht über.

Im mittleren Passivbereich bei $E = 1,2 \text{ V}$ strukturiert sich die Schicht: Elektrolytseitig erscheint Zinn in beiden Oxidationsstufen als Mischung von Oxiden und Hydroxiden auf der Schicht, der Anteil an Sn(IV) fällt im Vergleich zu kleineren Potentials wesentlich höher aus. Die folgende innenliegende SnO_2 -Schicht wird von einer auf dem Metall liegenden SnO- Schicht abgelöst, ähnlich den in $0,1 \text{ M KOH}$ präparierten Elektroden. Mit der weiteren Erhöhung des Passivierungspotentials kommt es zu einer Schichtdickenzunahme, die signifikant durch das Aufwachsen der inneren SnO_2 -Schicht verursacht wird. Stellvertretend sei hier auf das in der Abb. 4-21 dargestellte Sputtertiefenprofil einer bei $E = 2,0 \text{ V}$ präparierten Zinnelektrode verwiesen, auf der ebenfalls eine innere, auf dem Metall liegende SnO- Schicht registriert wurde.

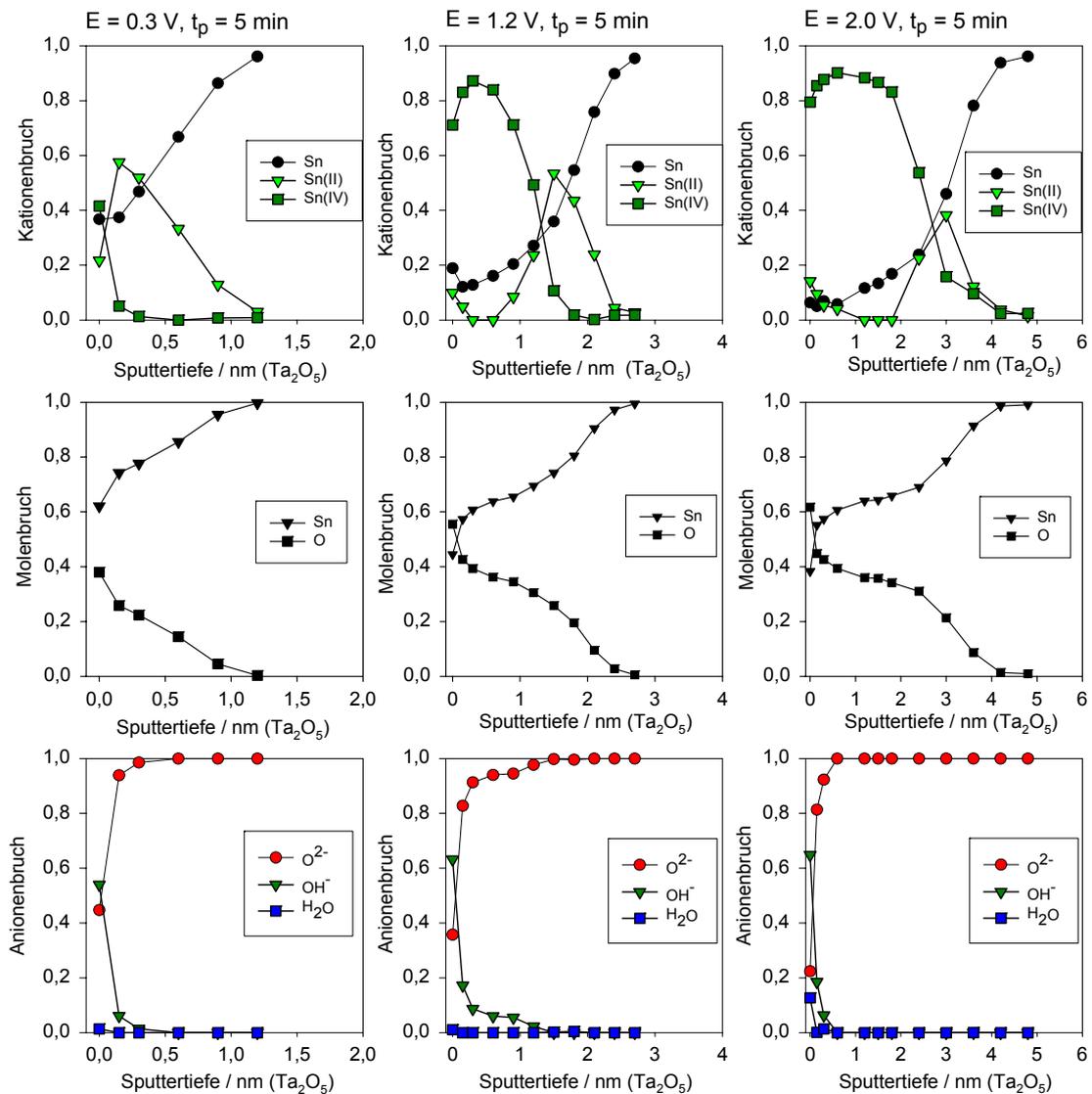


Abb. 4-21: XPS- Sputtertiefenprofile von in Phthalatpuffer (pH 5,5) präparierten Schichten auf Zinn, $E = 0.3 \text{ V}$, $E = 1.2 \text{ V}$, $E = 2.0 \text{ V}$, $t_p = 5 \text{ min}$.

Im Gegensatz zu den Messungen in KOH werden in Phthalatpuffer auch bei hohen Potentialen elektrolytseitig Sn(II)-Spezies detektiert, Elektrolytbestandteile werden in der Passivschicht nicht nachgewiesen.

Die Passivschichtdicken wachsen mit steigendem Potential linear an und erreichen unter den gegebenen Präparationsbedingungen bei $E = 2,0V$ eine Dicke von ca. 4 nm. Die Gegenüberstellung der Schichtdicken, ermittelt aus den Sputtertiefenprofilen mit denen aus den Berechnungen durch die Verwendung der Intensitätsverhältnisse der entfaltenen XPS- Signale erfolgte in Abb. 4-22. Auch hier zeigen die berechneten Schichtdicken geringfügig höhere Werte bei grundsätzlich gleicher Wachstumstendenz. Als mögliche Fehlerquellen seien die Näherung des Sputterabtrages bezüglich Ta_2O_5 , die Veränderungen der oberen Passivschichtzusammensetzung durch den Sputtervorgang und das vereinfachte Schichtmodell genannt.

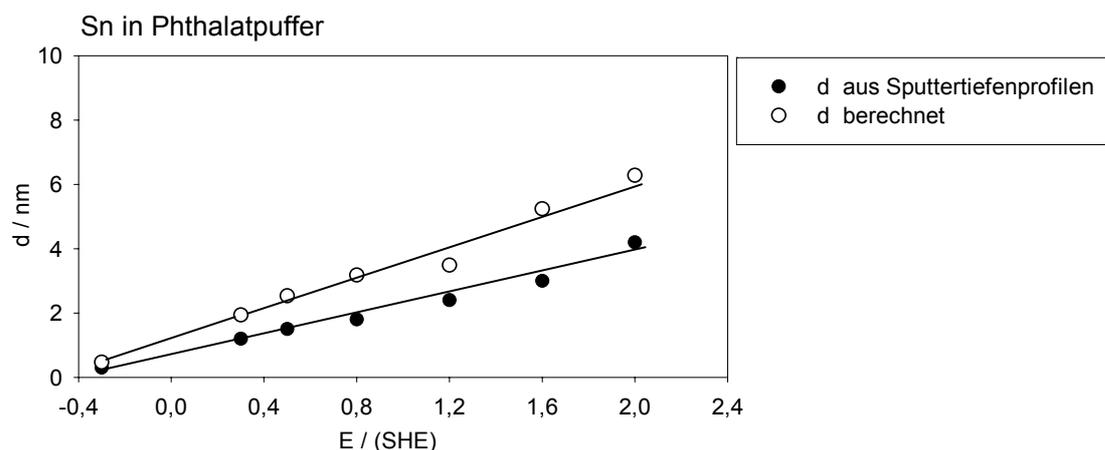


Abb. 4-22: potentialabhängige Passivschichtdicken in Phthalatpuffer pH 5.5, ermittelt aus a) den Sputtertiefenprofilen bezüglich Ta_2O_5 b) den Intensitätsverhältnissen der XPS-Signale.

4.5.2 Schichtmodell

Die Modellbilder der elektrochemisch erzeugten Passivschichten auf Zinn in Phthalatpuffer (pH = 5,5) sind in Abb. 4-23 dargestellt. Im Immunitätsbereich des Zinns können geringe Mengen Sn(II)-Verbindungen im Monolagenbereich nachgewiesen werden. Denkbar ist, dass es sich um Produkte resultierend aus dem Spülvorgang der Präparation handelt. Auf Grund des in der Stromdichte-Potentialkurve registrierten kleinen Stromanstieges kann es sich aber auch um eine auf der Zinnoberfläche gebildeten Initialschicht als Vorstufe des anschließenden Oxidationsprozesses handeln. Zur Klärung dieser Frage steht die EC-STM als mögliche Untersuchungsmethode für spätere Messungen zur Verfügung.

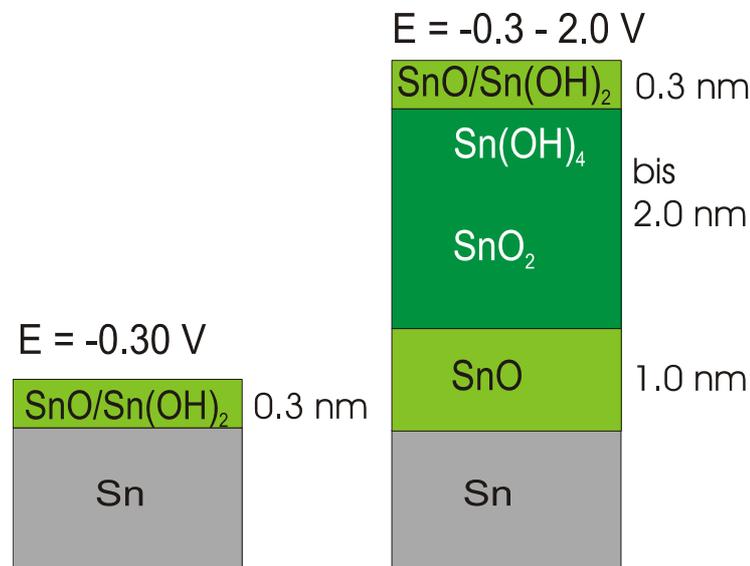


Abb. 4-23: Modellvorstellung zur potentialabhängigen Passivschichtbildung an Zinn in Phthalatpuffer (pH 5,5) und $t_p = 5$ min

Im Bereich der Passivität, der sich über den Potentialbereich von $0,3 \text{ V} \leq E \leq 2,0 \text{ V}$ erstreckt, entwickelt sich eine mit steigendem Potential an Struktur gewinnende Oxidschicht. Diese besteht elektrolytseitig aus einer dünnen Mischschicht von Sn(II)- und Sn(IV)-Oxiden und -Hydroxiden. Die innere SnO_2 -Schicht wächst mit steigendem Potential, es schließt sich metallseitig eine dünne SnO -Schicht an. In keiner der analysierten Schichten konnten Bestandteile des Elektrolyten nachgewiesen werden.

5 Untersuchungen an Bronzen

5.1 Elektrochemische Untersuchungen an Bronzen in 0,1 M NaOH, pH 13

Die in der vorangestellten Kapiteln dargestellten Untersuchungsergebnisse an reinem Zinn sowie die Erkenntnisse aus den Arbeiten der Gruppe von Prof. Strehblow an reinem Kupfer bilden im Folgenden die Grundlagen, um die Untersuchungen zur Passivschichtbildung an Kupfer-Zinn-Modelllegierungen, welche zur Gruppe der klassischen Bronzen gehören, richtig interpretieren zu können. Zunächst werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen betrachtet, auf deren Grundlage die Planung und Durchführung der anschließenden XPS- Analysen erfolgte.

5.1.1 Elektrochemische Untersuchungen und Versuchsplanung

Die Legierung CuSn4 enthält den niedrigsten Zinngehalt der hier untersuchten Bronzen, die Stromdichte-Potential-Kurve wurde mit einem Vorschub von $dE/dt = 10 \text{ mVs}^{-1}$ aufgenommen (Abb.5-1). Der Kurvenverlauf wird von den Eigenschaften des Kupfers wesentlich bestimmt, was im Vergleich mit der Stromdichte- Potentialabhängigkeit an reinem Kupfer in Natronlauge (Abb. 2-12) deutlich wird.

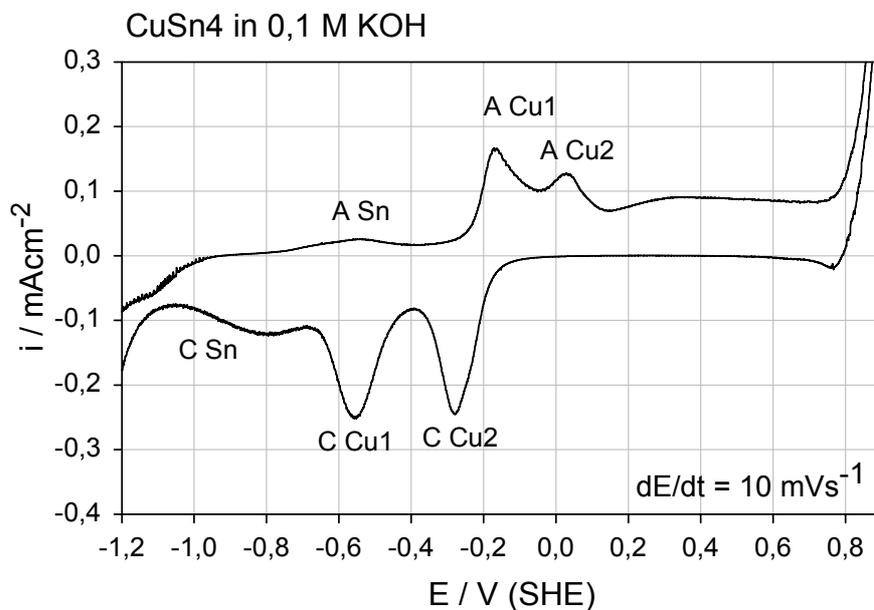


Abb. 5-1: Stromdichte-Potentialabhängigkeit an CuSn4 in 0,1 M KOH, pH 13.

Aus der Wasserstoffentwicklung kommend durchläuft die Kurve im Potentialbereich von $E = -1,0 \text{ V}$ bis $E = -0,8 \text{ V}$ ein Strom-Plateau mit nahezu verschwindend kleinen Stromdichten. Der erste anodische Peak bei $E = -0,55 \text{ V}$ liegt im Bereich der Zinnoxidation bzw. Auflösung (vgl. Abb. 4-1).

Da hier keine weitere Aufspaltung des Peaks wie im Falle des reinen Zinns sichtbar ist, wurde als allgemeine Bezeichnung A Sn gewählt. Die folgenden anodischen Peaks korrelieren mit denen des Kupfers. Dementsprechend ist dem Peak A Cu1 bei $E = -0,16 \text{ V}$ und $i_{\max} = 0,17 \text{ mAcm}^{-2}$ die Oxidation des metallischen Kupfers zu Cu_2O und dem Peak A Cu2 mit $E = 0,03 \text{ V}$ und $i_{\max} = 0,13 \text{ mAcm}^{-2}$ der zweite Schritt der Oxidation von Cu_2O zu CuO zuzuordnen. Es schließt sich der Passivbereich mit Stromdichten kleiner als $0,09 \text{ mAcm}^{-2}$ an. Bei $E = 0,8 \text{ V}$ steigt die Stromstärke signifikant an, die Kurve geht in die Sauerstoffentwicklung über. Im kathodischen Stromdichte-Potential-Verlauf arbeiten sich die zwei Reduktionspeaks in der Reihenfolge C Cu2 ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) und C Cu1 ($\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) heraus, die hier weniger scharf ausgebildet sind als auf reinem Kupfer. Der dritte kathodische Peak liegt im Bereich der Zinnreduktion, ebenfalls mit einer wesentlich breiteren Geometrie als auf dem Reinmetall. Ursache dafür könnte die Bildung von Mischoxidschichten sein.

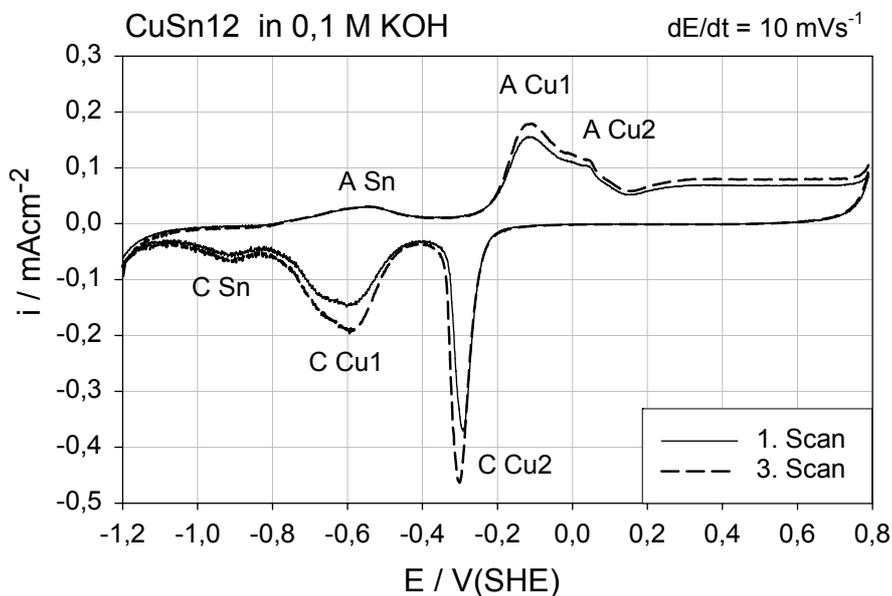


Abb. 5-2: Stromdichte-Potentialabhängigkeit an CuSn12 in 0,1 M KOH, pH 13.

Die Erhöhung des Zinngehaltes der Legierung auf 12 % hat auf den prinzipiellen Stromdichte-Potentialverlauf wenig Einfluss (Abb. 5-2). An dieser Bronze ist der breite Oxidationspeak des Zinns bei $E = -0,55 \text{ V}$ geringfügig stärker ausgeprägt, aber auch noch nicht in zwei Peaks getrennt. Die Peaks A Cu1 und A Cu2 erscheinen an den für

CuSn4 genannten Potentialen, wobei an A Cu2 kleinere Stromdichten registriert werden. Der Reduktionspeak C Cu2 gewinnt hier an Schärfe, was ein Zeichen für eine ungehinderte Reduktion des Cu(II) zum Cu(I) zu werten ist. Unter dem C Cu1-Peak sind zwei separate Reduktionspeaks zu vermuten. Interessant ist der Vergleich von ersten und dritten Durchlauf: Während die Oxidationspeaks des Zinns deckungsgleich sind, ist die Zunahme der Stromdichten bei A Cu1 und A Cu2 sowie bei C Cu2 und C Cu1 ein Indiz für einen größeren Umsatz bezüglich der Reaktionen am Kupfer. Ursachen dafür sind in Auflösungsprozessen, die zusätzlich mit der Vergrößerung der Elektrodenoberfläche einhergehen, zu suchen. Aus den Untersuchungen an reinem Zinn ist bekannt, dass dieser Legierungsbestandteil in 0,1 M KOH als Stannid bzw. Stannat in Lösung geht. Wird Zinn im oberflächennahen Bereich aus der Legierung CuSn12 herausgelöst, so reichert sich Kupfer auf der Oberfläche an, was sich in einem erhöhten Reaktionsumsatz der anodischen Kupferoxidation sowie der kathodischen Kupferreduktion niederschlägt. Der kathodische Peak bei dem Potential $E = -0,9$ V wird der Zinnreduktion zugeordnet.

An der Bronze CuSn19 gewinnt das Zinn als Legierungskomponente im elektrochemischen Verhalten signifikant an Einfluss, was in Abb. 5-3 deutlich zu erkennen ist.

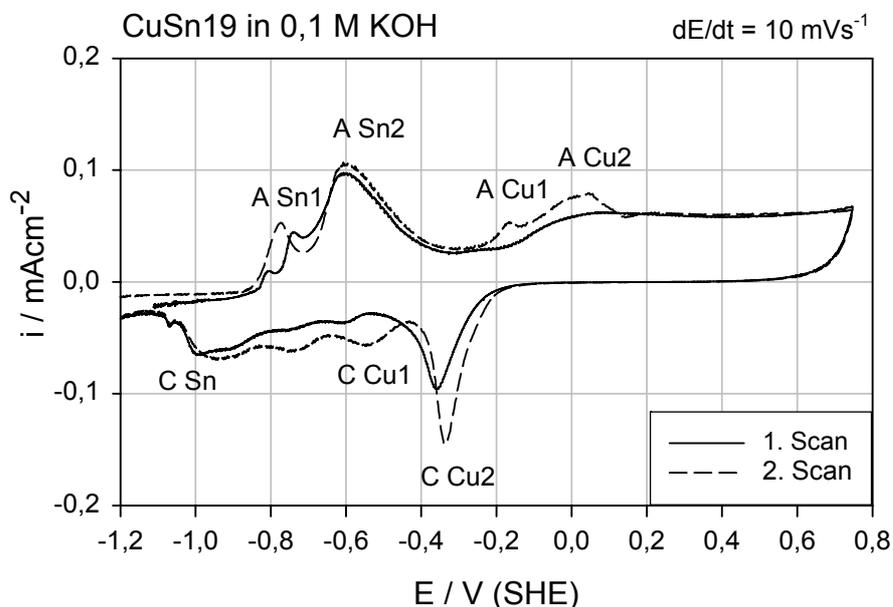


Abb. 5-3: Stromdichte-Potentialabhängigkeit an CuSn19 in 0,1 M KOH, pH 13.

Im ersten Durchlauf arbeiten sich im Oxidationsbereich des Zinns drei Peaks heraus, die Kupferoxidation scheint durch eine Zinnoxidschicht unterdrückt bzw. gehemmt zu sein und lässt sich im Passivbereich nur durch eine geringfügig erhöhte Stromdichte

erahnen. Erst das für die Kupfer(II)-reduktion typische Signal im kathodischen Verlauf lässt auf eine zuvor stattgefundenene Kupferoxidation schließen. Weitere kathodische Peaks bei $E = -0,6 \text{ V}$ und $E = -0,75 \text{ V}$ sind nur schwach ausgeprägt. Im zweiten Durchlauf trennen sich die Peaks an den bekannten Potentialen und können den entsprechenden Reaktionen der Legierungskomponenten, verdeutlicht durch die eingetragenen Bezeichnungen in Abb. 5-3, zugeordnet werden. Die unter diesen Bedingungen gebildete Passivschicht besitzt offensichtlich bessere elektrische Eigenschaften als die auf reinem Zinn, die Sauerstoffentwicklung setzt hier ebenfalls bei dem für das Kupfer bekannten Potential ein. Die vermutete Vergrößerung des Passivitätsbereiches mit dem zunehmenden Zinnanteil in der Legierung, wie es z.B. von Eisen-Chrom-Legierungen bekannt ist, wurde nicht nachgewiesen. Ein anderes Verhalten zeigt die Legierung auch hier im kathodischen Rücklauf: C Cu2 kann auf Grund seines Potentials der Kupfer(II)-reduktion zugeordnet werden. Schwieriger ist die Interpretation und richtige Zuordnung der folgenden Peaks bei $E = -0,55 \text{ V}$, $E = -0,75 \text{ V}$ und $E = -0,9 \text{ V}$.

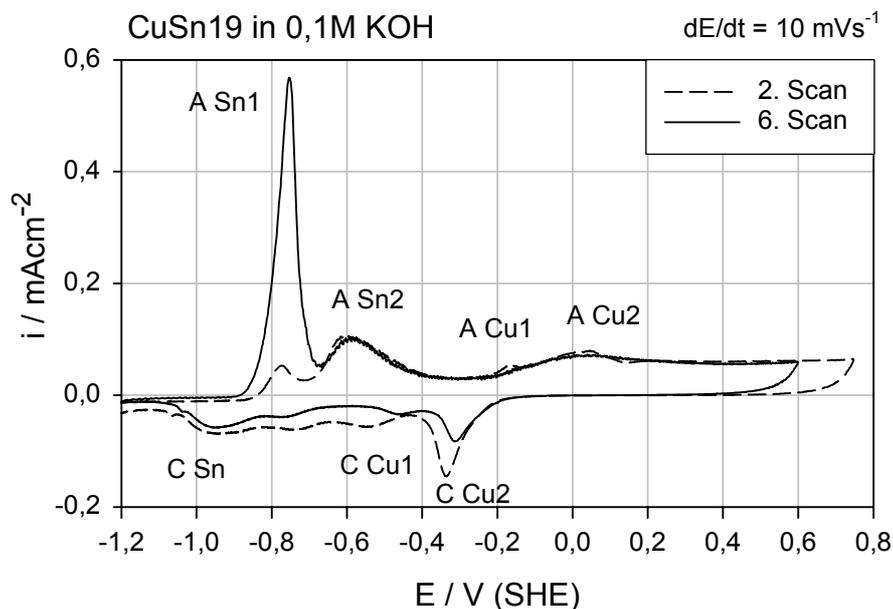


Abb. 5-4: Stromdichte-Potentialabhängigkeit an CuSn19 in 0,1 M KOH, pH 13.

In Abb. 5-4 sind der zweite Durchlauf mit schon gut strukturierten Peaks und der sechste Scan gegenübergestellt. Im Verlauf der Versuchsführung kommt es zu einem gravierenden Anstieg des Auflösungspeaks A Sn1, das elektrochemische Verhalten der Legierung gleicht sich mit fortschreitender Versuchsdauer immer mehr dem des Zinns an. Diese Entwicklung der Stromspannungskurve kann nur mit der oberflächennahen Anreicherung von Zinn in der Passivschicht erklärt werden. In der dynamischen

Versuchsführung werden Kupferoxide gut, Zinnoxide hingegen langsamer reduziert. Eine Restoxidschicht geht im anschließenden anodischen Verlauf als lösliche Spezies in die Bilanz ein.

In Abb. 5-5 sind die Stromdichte-Potentialabhängigkeiten von Zinn und den beiden Bronzen CuSn4 und CuSn19 vergleichend in einem Diagramm dargestellt, was der besseren Orientierung und damit dem Verständnis der oberflächenanalytischen Versuchsplanungen dient.

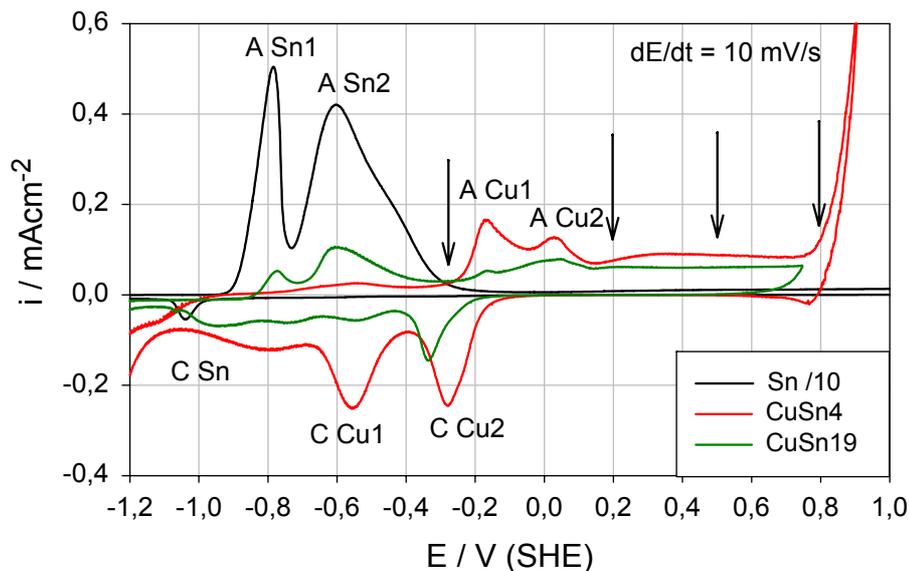


Abb. 5-5: Stromdichte-Potentialabhängigkeiten für Sn, CuSn4 und CuSn19 in 0,1 M KOH.

Die aufgetragenen Stromdichten des Zinns entsprechen nur 1/10 der tatsächlich registrierten Werte, was den großen Einfluss des Kupfers auf die Zinnkorrosion unterstreicht. Die maximalen Stromdichten bei A Sn1 ($E = -0,8 \text{ V}$) betragen an reinem Zinn $i_{\text{max}} = 5 \text{ mAcm}^{-2}$, an der Bronze CuSn19 nur noch $i_{\text{max}} = 0,05 \text{ mAcm}^{-2}$, d.h. die Korrosionsstromstärke an CuSn19 wird um den Faktor 100 erniedrigt. Das Zinn ist offensichtlich im Mischkristall der Bronzen CuSn4 und CuSn19 so gut eingebunden, dass die Auflösung wie beim reinen Metall signifikant verringert wird.

Aus dieser Darstellung geht weiterhin hervor, dass sich die Eigenschaften der Stromdichte-Potential-Abhängigkeiten an Bronzen additiv aus denen der Reinmetalle zusammensetzen und sich in zwei wesentliche Bereiche einteilen lassen: Aus der Wasserstoffentwicklung kommend wird Zinn als unedleres Metall im Potentialbereich $-0,9 \text{ V} < E < -0,3 \text{ V}$ zuerst oxidiert. Anschließend setzt die schrittweise Kupferoxidation im Potentialbereich $E > -0,25 \text{ V}$ ein. So konnten die interessanten Potentiale für die potentiostatischen Schichtpräparationen sowie deren oberflächenanalytischen Untersuchungen mittels XPS festgelegt werden.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei in der potentialabhängigen Schichtentwicklung im Passivbereich der dargestellten Elektroden mit $E > 0,2$ V. Zusätzlich sollen Schichten nach der Zinnoxidation bei einem Potential von $E = -0,3$ V, d.h. noch vor der einsetzenden Kupferoxidation durch zeitabhängige Präparationen genauer untersucht werden. Ziel ist die Beantwortung der Frage, ob hier eine gut schützende Zinnoxidschicht aufwächst, welche die Kupferoxidation bei höheren Potentialen verhindert. Die zeitabhängigen Schichtenpräparationen im Passivbereich bei $E = 0,5$ V sollen Aufschluss über den Reaktionsmechanismus und die Entwicklung der Schichtzusammensetzungen geben.

5.2 XPS Untersuchungen an CuSn4 in 0,1 M KOH

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der oberflächenanalytischen Untersuchungen an zwei Legierungen, an CuSn4 als niedrig legierte und an CuSn19 als hoch legierte Bronze, gegenübergestellt. Mit Hilfe der Ergebnisse der potentialabhängigen sowie der zeitabhängigen Messungen sollen die Unterschiede der Legierungen in der Entwicklung von Passivschichten herausgearbeitet werden.

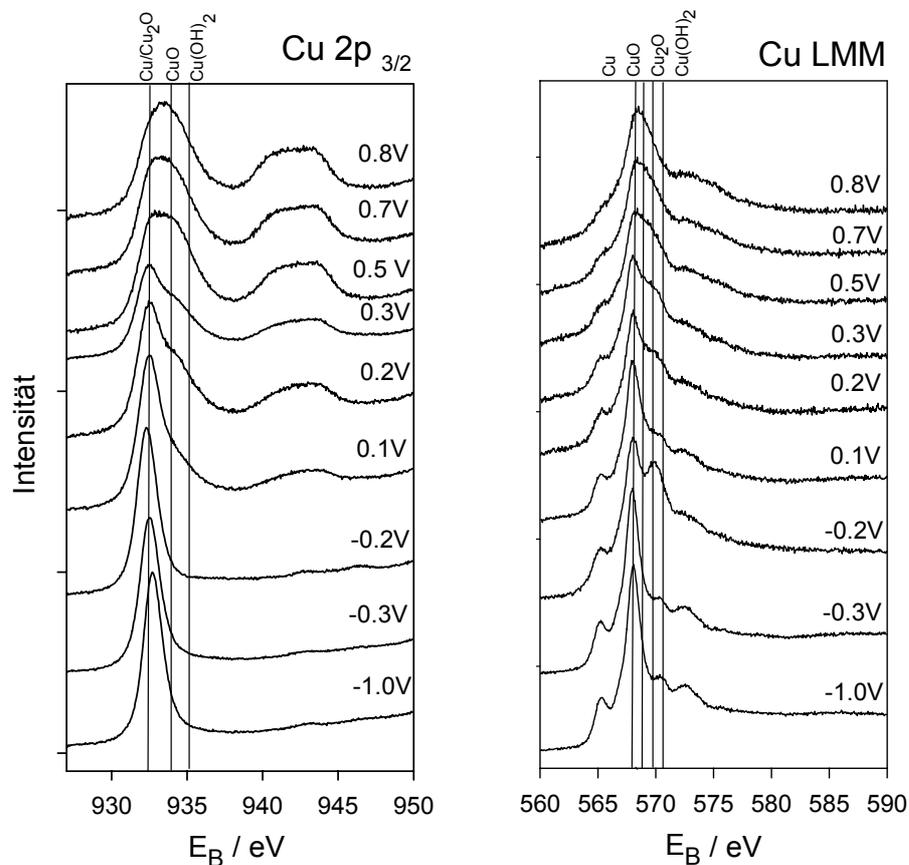


Abb. 5-6 : Potentialabhängige Entwicklung der Cu 2p_{3/2} und Cu LMM Signale von Passivschichten auf CuSn19 in 0,1 M KOH.

Abb. 5-6 zeigt exemplarisch die Entwicklung der XPS- Signale für auf CuSn19 präparierten Schichten und unterstreicht die Notwendigkeit der Auswertung der Auger-Signale zur Unterscheidung von Cu(0)- und Cu(I)-Spezies: Bis zu einem Passivierungspotential von $E = -0,2$ V ist in der Cu $2p_{3/2}$ - Region keine Signalaufspaltung zu erkennen, im Cu LMM- Signal hingegen verändert sich bei diesem Potential die Signalgeometrie deutlich durch das auf der Oberfläche erzeugte Cu_2O .

5.2.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Bei der Betrachtung der potentialabhängigen Schichtzusammensetzungen nach einer Passivierungszeit von 5 min in Abb. 5-7 wird die bereits in der Stromspannungskurve gefundene Ähnlichkeit zum Passivitätsverhalten des reinen Kupfers deutlich.

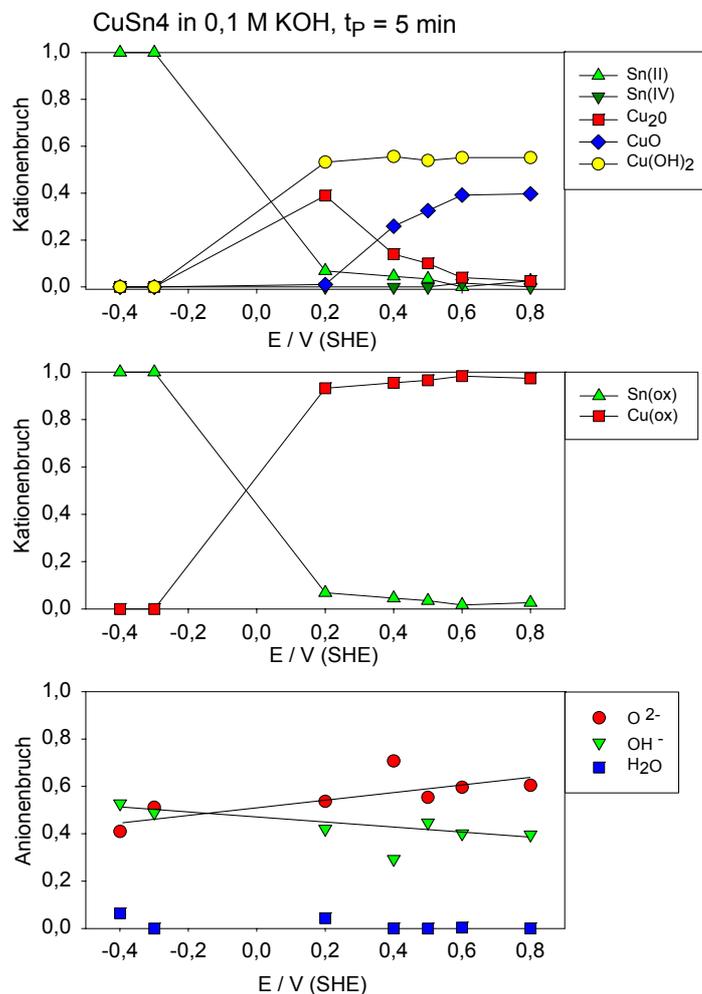


Abb. 5-7: Potentialabhängige Zusammensetzung der auf CuSn4 in 0,1 M KOH gebildeten Oxidschichten für $t_p = 5$ min.

Bei $E = -0,4$ V und $E = -0,3$ V werden auf der Elektrodenoberfläche wie auf reinem Zinn ausschließlich Sn(II)-Verbindungen in Form einer dünnen $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Schicht mit einem sehr geringen Wasseranteil gefunden. Die durch Sputtertiefenprofilierung

ermittelten Schichtdicken betragen ein bis zwei Monolagen. Die geringen Stromstärken am Ende der Präparationen ($i < 1 \mu\text{Acm}^{-2}$) sprechen für eine beginnende Passivschichtbildung.

Das Passivierungspotential $E = 0,2 \text{ V}$ befindet sich nach den elektrochemischen Untersuchungen bereits im Bereich des ersten Kupferoxidationspeaks. Auf der Elektrodenoberfläche wurde eine Oxidschicht mit den drei Kupferverbindungen Cu_2O (39%), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (53%) und CuO (1%) sowie SnO (7%) gefunden. Mit steigendem Potential geht der Anteil der Cu(I)-Spezies zugunsten der Cu(II)-Verbindungen zurück, dabei nimmt auf der Elektrode der CuO - Anteil bei konstantem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Anteil zu. Im Potentialbereich $0,2 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ sinkt der Anteil der detektierbaren oxidischen Zinnverbindungen in der Schicht bis auf einen Kationenanteil von 2,6 % bei $E = 0,8 \text{ V}$. Ursache dafür ist die mit zunehmenden Potential aufwachsende Kupferoxidschicht, die das Signal der innenliegenden Zinnoxide abschwächt. Die Auftragung der Summe der oxidierten Kationen verdeutlicht die Veränderung in der Schichtzusammensetzung: Während unterhalb der Potentiale der Kupferoxidation ausschließlich Zinnoxide auf der Bronze gebildet werden, bestimmen oberhalb dieser Potentiale Kupferoxide mit einem sehr hohen Anteil die Eigenschaften der Passivschichten. Betrachtet man die Ergebnisse bezüglich der Anionen, so wird auch hier die potentialabhängige Entwicklung der Passivschicht deutlich. Die mit dem Potential zunehmende Strukturierung der Oxidschicht erklärt den Rückgang des Wasseranteiles in bzw. auf der Schicht. Der hydroxidische Anteil kann auf Grund der drehwinkelabhängigen Tiefenprofilierung einer elektrolytseitigen Schicht zugeordnet werden. Der OH^- -Anteil nimmt mit steigendem Potential in dem Maß ab, wie der Oxidanteil wächst, was zumindest teilweise auf die Dickenzunahme der inneren Oxidschicht zurückzuführen ist.

Eine Sputtertiefenprofilierung erlaubt einen Einblick in die Struktur der Passivschicht, Abb. 5-8 veranschaulicht mit der Darstellung der Ergebnisse an zwei signifikanten Potentialen die wesentlichen Unterschiede der Passivschichten mit steigendem Potential. Für $E = -0,3 \text{ V}$ befindet man sich an reinem Zinn im beginnenden Passivbereich, an dem nur ein bis zwei Monolagen Sn(II)-Verbindungen gebildet werden, reines Kupfer wird noch nicht oxidiert. Auf der CuSn_4 -Bronze konnte ebenfalls nur eine sehr dünne Schicht, bestehend aus Sn(II)-Verbindungen, nachgewiesen werden. Der hohe hydroxidische Anteil ist ein Hinweis auf eine unvollständig ausgebildete Schicht auf der Elektrode.

Im Gegensatz dazu wird im Sputtertiefenprofil der bei $E = 0,8 \text{ V}$ präparierten Probe eine klare Schichtung der beteiligten Legierungskomponenten deutlich. Elektrolytseitig dominieren die Kupferoxide, im Inneren der Schicht kommt es zu einer Anreicherung von Zinnoxiden bis zu 8 %. Betrachtet man ausschließlich die oxidischen Anteile, sprich die Verhältnisse der Kationen in der Oxidschicht, so steigt der Zinnoxidanteil im Inneren der Passivschicht sogar bis auf 23 %. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass das Zinn primär aus der Legierung herausgelöst wird. Das Kupfer bildet die schützende Oxidschicht und verhindert ein weiteres Auslösen des Zinns, welches sich dann im Inneren der Passivschicht in Richtung Legierung anreichert.

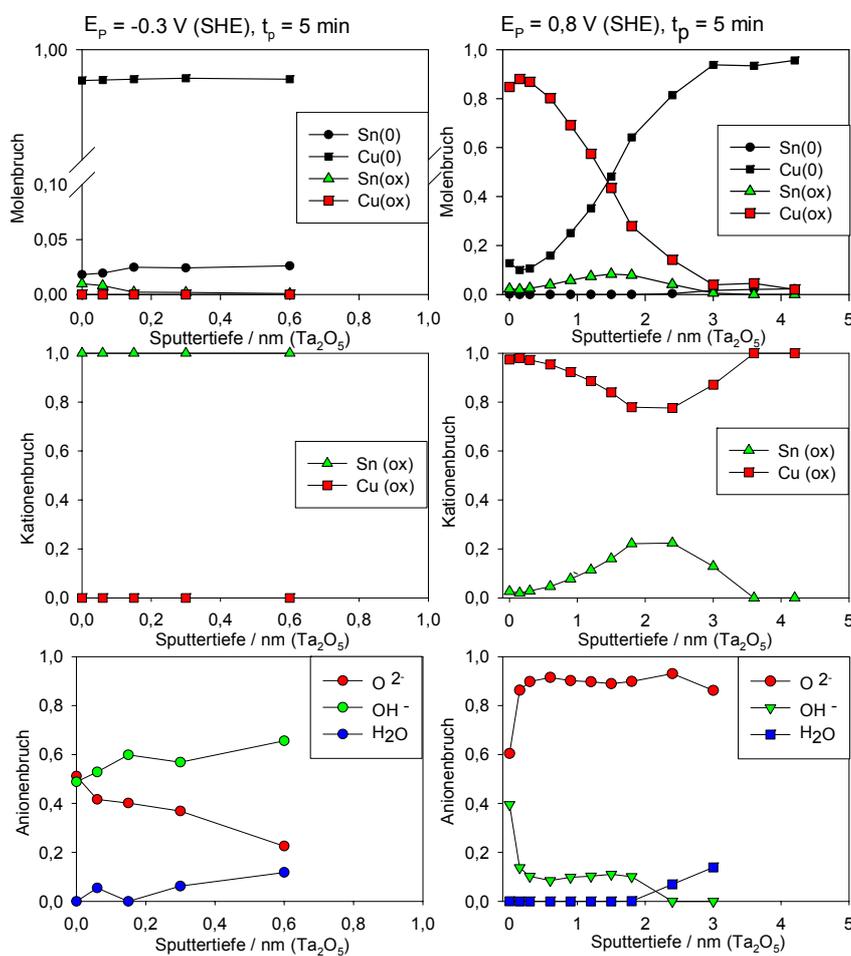


Abb. 5-8: XPS- Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn_4 in $0,1 \text{ M KOH}$ für $E = -0,3 \text{ V}$ und $E = 0,8 \text{ V}$ und $t_p = 5 \text{ min}$.

Die Passivschichtdicken wurden aus den Sputtertiefenprofilen der in $0,1 \text{ M KOH}$ präparierten Legierung CuSn_4 ermittelt. Die Dickenentwicklung liegt im Toleranzbereich der von auf reinem Zinn erzeugten Schichten und ist in Abb. 5-14 vergleichend zu der zweiten Bronze dargestellt.

5.2.2 Zeitabhängige Schichtbildung

Die Variation der Präparationszeiten (5 min, 10 min, 90 min) bei dem Passivierungspotential $E = -0,3 \text{ V}$ ergaben keine Veränderung der auf CuSn4 in 0,1 M KOH erzeugten Schichten: Sowohl deren Zusammensetzung als auch Schichtdicken verändern sich trotz langer Präparationszeiten kaum.

Der Prozess der Passivschichtbildung ist nach einer Passivierungszeit von fünf Minuten keineswegs abgeschlossen. Gleichfalls sollen mit kürzeren Passivierungszeiten die ersten Schritte der Schichtbildung erfasst werden. Die in Abb. 5-8 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen die Schichtentwicklung bei dem Potential $E = 0,5 \text{ V}$ mit Präparationszeiten von $5 \text{ s} < t_p < 90 \text{ min}$.

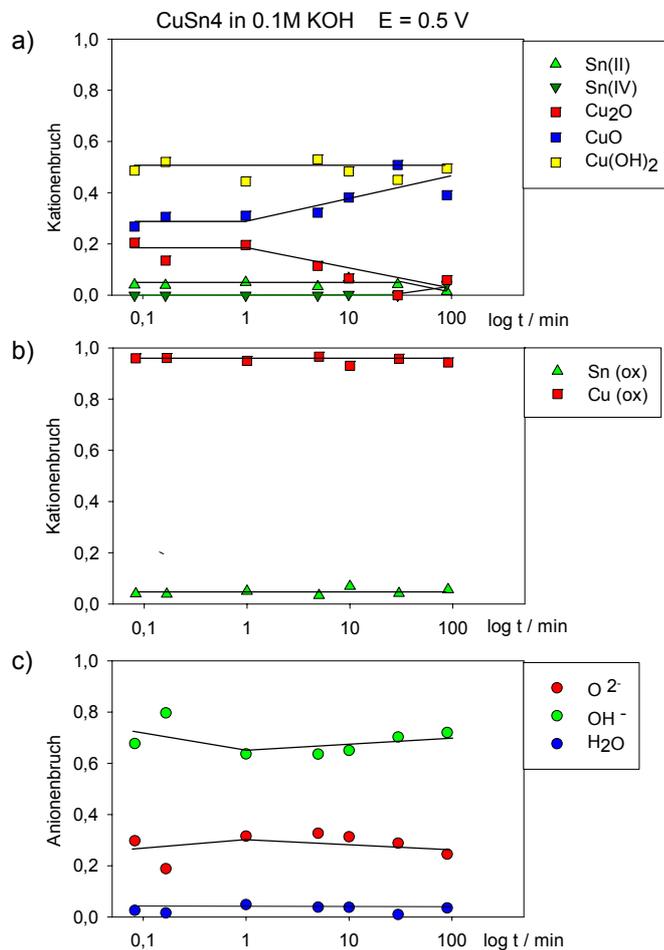


Abb. 5-9: Zeitabhängige Entwicklung der Zusammensetzung von Passivschichten auf CuSn4 in 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$.

Anhand der Summe der Kationenbrüche für Zinn- und Kupferoxide (Abb.5-9b) wird auch hier der starke Einfluss der Kupfers deutlich, das Summenverhältnis ist dabei bemerkenswerter Weise unabhängig von der Präparationszeit. Die Darstellung der einzelnen kationischen Spezies in Abb.5-9a) veranschaulicht aber die Entwicklung des

Schichtaufbau: Zinnoxid wird unabhängig von der Präparationszeit in einem geringen Anteil von 4 % als Sn(II) Spezies detektiert. Die Schicht verändert sich hinsichtlich der Kupferspezies. Bis zu einer Präparationszeit von einer Minute liegen $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{CuO}$ im konstanten Verhältnis von ca. 18 : 50 : 28 vor. Mit längeren Präparationszeiten sinkt der Cu_2O -Anteil bei gleichzeitiger Zunahme des CuO - Anteils, der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Anteil bleibt bei fortschreitender Passivierungszeit konstant. Hier wird, ähnlich wie bei der potentialabhängigen Schichtentwicklung, die schrittweise Oxidation des Kupfers, die mit der Bildung der einwertigen Kupferspezies Cu_2O beginnt und sich mit der Oxidation zu zweiwertigen Kupferverbindungen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO fortsetzt, deutlich. Durch drehwinkelabhängige Messungen war es möglich, die konstante $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Fraktion einer äußeren, mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Schicht zuzuordnen. Der zeitabhängige Anstieg des CuO - Anteiles ist somit als die Summe zweier Faktoren zu verstehen: Einerseits erfolgt die Oxidation des Cu_2O zum CuO in der Schicht, andererseits gewinnt die Schicht durch eine aufwachsende Kupfer(II)Oxidschicht an Dicke, was durch die in Abb. 5-10 dargestellten Sputtertiefenprofile belegt wird.

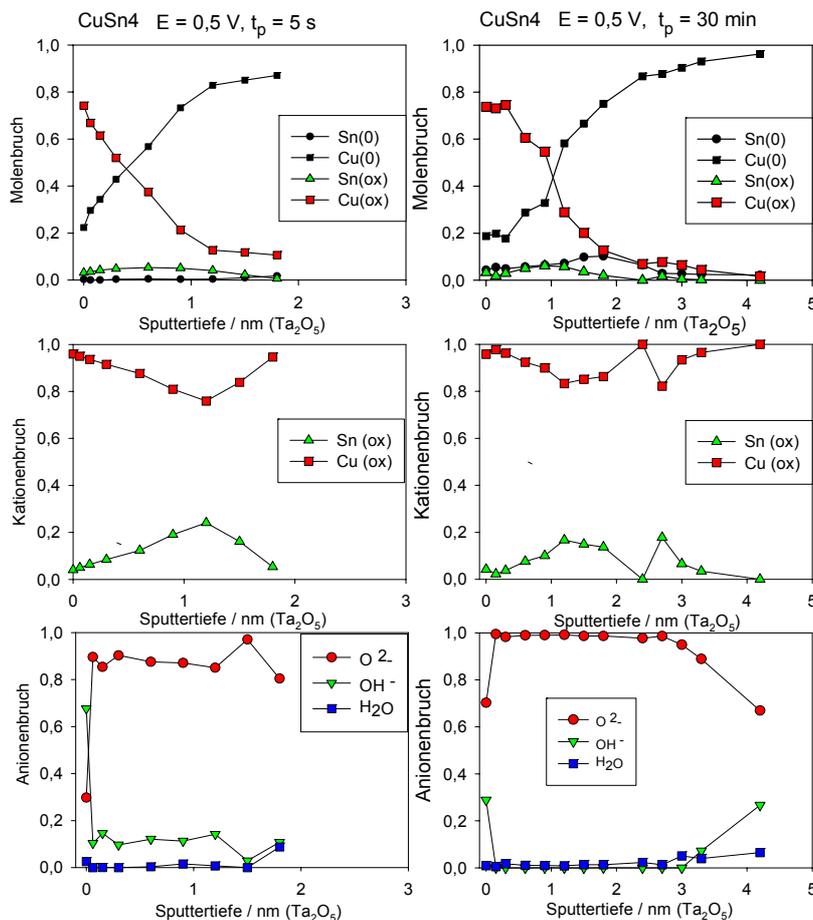


Abb. 5-10: Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn4 in 0,1 M KOH für $E = 0,5$ V und $t_p = 5$ s bzw. $t_p = 30$ min.

Nach einer Präparationszeit von fünf Sekunden wird bereits die Struktur der Schicht sichtbar, deren Hauptbestandteil Kupferoxide sind. Die Stromdichte betrug nach 5 s beachtliche $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Diese hohe Stromdichte kann als ein deutliches Zeichen für die noch stattfindenden Schichtbildungsreaktionen interpretiert werden. Zinnoxide werden im Inneren der Schicht in einem gegenüber der Legierungszusammensetzung angereicherten Anteil detektiert. Kalium konnte nicht nachgewiesen werden. Damit kann der Einschluss von Elektrolytbestandteilen sowie die Bildung von Kaliumstannat auf der Elektrode ausgeschlossen werden. Der Anionenbruch zeigt im ungesputterten Zustand der Probe einen OH^- -Anteil von 70 %, was charakteristisch für einen ersten Schichtbildungsschritt und die Entstehung einer ersten voluminösen hydroxidischen Schicht ist. Durch die Sputterbelastung sinkt der OH^- -Anteil bereits nach dem ersten Sputterschritt signifikant und bleibt im weiteren Abtrag über die gesamte Schicht konstant bei ca. 10 %. Der Vergleich mit der für 30 min gebildeten Schicht verdeutlicht, dass die Kupferoxidschicht eine doppelt so große Schichtdicke erreicht hat. Die Anreicherung der innenliegenden Zinnoxide hingegen bewegt sich in der Größenordnung der für kurze Präparationszeiten gefundenen Werte, was ursächlich am kleinen Zinnangebot der Legierung liegt und mit den in Abb. 5-8 dargestellten Ergebnissen korreliert. Die am Ende der Präparationszeit registrierte Stromdichte beträgt weniger als $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, d.h. die Passivschichtbildung hat sich einem stationären Zustand angenähert. Auf dieser Probe wurde ein deutlich geringerer äußerer OH^- -Anteil gefunden, der bereits nach dem ersten Sputterschritt vollständig von der Oberfläche entfernt wurde. Alle Ergebnisse belegen, dass auf der Probe mit Zunahme der Reaktionszeiten eine strukturell verbesserte, d.h. entwässerte und damit besser schützende Passivschicht aufwachsen konnte. Die Schichtdicken steigen mit zunehmender Passivierungszeit in der in Abb. 5-11 gezeigten Abhängigkeit.

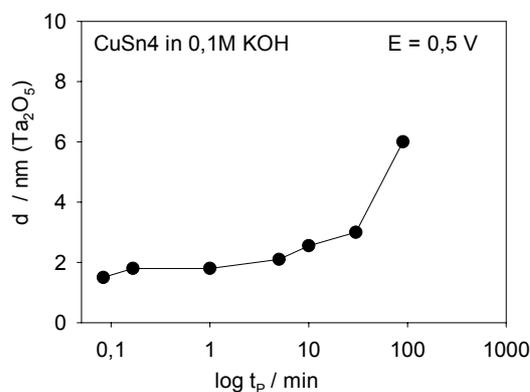


Abb. 5-11: Zeitabhängige Schichtdickenentwicklung auf CuSn4 in 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$.

5.3 XPS Untersuchungen an CuSn19 in 0,1 M KOH

5.3.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Die hochlegierte Bronze CuSn19 wurde analog der im vorherigen Kapitel dargestellten Untersuchungen potentialabhängig mit einer Passivierungszeit von fünf Minuten präpariert, die Ergebnisse sind in Abb. 5-11 dargestellt.

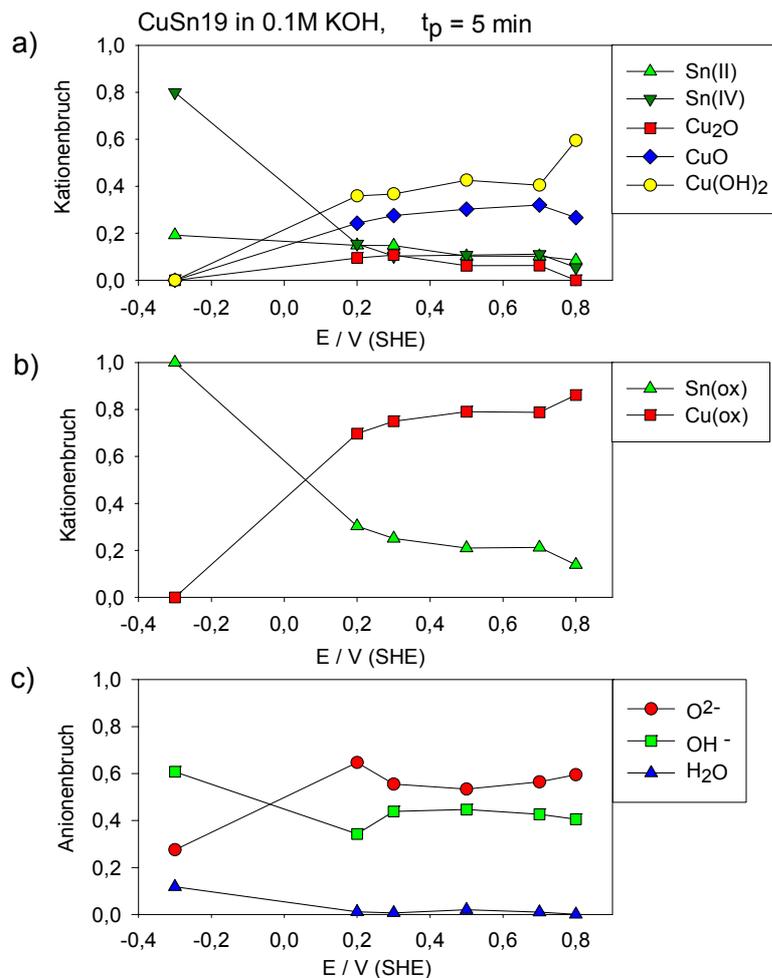


Abb. 5-12: Potentialabhängige Zusammensetzung der auf CuSn19 in 0,1 M KOH gebildeten Oxidschichten für $t_p = 5$ min.

Aufgrund des größeren Zinnangebotes in der Legierung gewinnt diese Komponente im Schichtbildungsprozess an Einfluss, der Anteil der Zinnoxide (Abb. 5-12b) liegt im Passivbereich $0,1 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ mit 20 - 40 % deutlich über den Werten, die auf CuSn4 erreicht wurden. Die Abbildung verdeutlicht die Entwicklung der Schicht: Bei einem niedrigen Potential $E = -0,3 \text{ V}$ findet die Oxidation des Zinns unter der Bildung von Zinnoxiden auf der Oberfläche im Monolagenbereich statt (Abb. 5-12 a, b).

Ungewöhnlich ist hier der hohe Sn(IV)-Anteil, wofür noch keine Erklärung gefunden wurde. Kupfer wird nicht oxidiert und liegt auf der Elektrode in metallischer Form vor.

Mit der Erhöhung des Passivierungspotentials kommt es auch hier zur Bildung von Kupferoxiden. Ihre Schichtzusammensetzung entspricht der auf dem Reinmetall beobachteten Folge $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO / Cu_2O . Im Vergleich zu CuSn4 ist der detektierbare Anteil an $\text{Cu}(\text{I})$ -Verbindungen in diesen Passivschichten gerade im Bereich niedriger Potentiale geringer und beträgt maximal 10 %. Die Entwicklung der kationischen Kupferspezies geht mit der Abnahme der $\text{Cu}(\text{I})$ -Verbindungen und unter Zunahmen der $\text{Cu}(\text{II})$ -Anteile einher. Der Gesamtanteil der Zinnoxide sinkt zu Beginn der Kupferoxidation bis zu einem Potential $E = 0,3 \text{ V}$ und bleibt bis $E = 0,7 \text{ V}$ konstant. Die Zunahme des oxidischen Kupferanteiles mit gleichzeitiger Abnahme der Zinnoxide bei $E = 0,8 \text{ V}$ deutet auf Veränderungen der Schicht auf Grund der beginnenden Sauerstoffentwicklung hin. Auffällige Unterschiede werden im Vergleich zu CuSn4 -Legierung bei den Oxidationsstufen des Zinns beobachtet: An den anodisch präparierten Schichten wurden im Potentialbereich $0,1 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ $\text{Sn}(\text{II})$ - und $\text{Sn}(\text{IV})$ -Spezies zu gleichen Anteilen registriert.

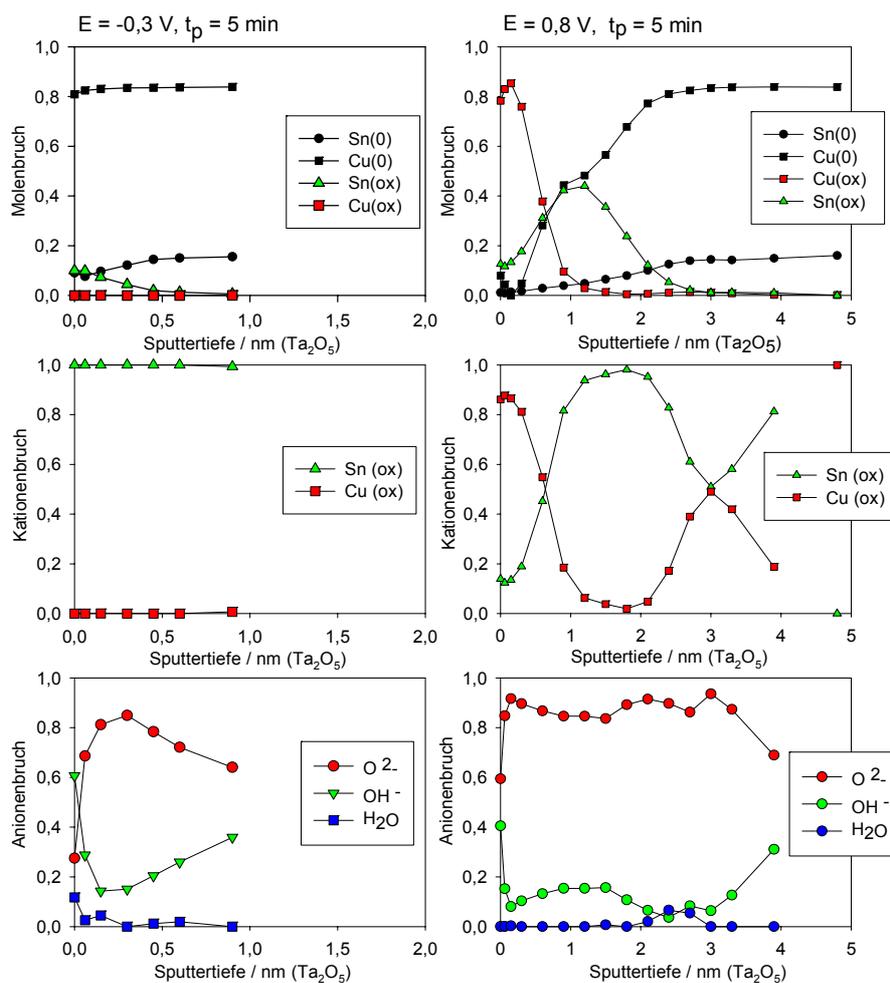


Abb. 5-13: XPS- Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn19 in $0,1 \text{ M KOH}$ für $t_p = 5 \text{ min}$ und $E = -0,3 \text{ V}$ sowie $E = 0,8 \text{ V}$.

Die in Abb. 5-13 dargestellten Sputtertiefenprofile verdeutlichen den Schichtaufbau für zwei signifikante Potentiale. Auch auf der Bronze CuSn19 können auf der bei $E = -0,3 \text{ V}$ präparierten Elektrodenoberfläche ausschließlich Zinnoxide mit geringer Schichtdicke von $0,4 \text{ nm}$ nachgewiesen werden.

Eine deutliche Veränderung der Schichtzusammensetzung mit steigendem Passivierungspotential zeigt die bei $E = 0,8 \text{ V}$ präparierte Elektrode: Bei diesem Potential wird Kupfer oxidiert. Bei der Ausbildung der Oxidschicht kommt es zu einer Schichtung der oxidierten Legierungsbestandteile. Dabei liegen die Kupferoxide elektrolytseitig auf der Passivschicht und bedecken die innenliegende Zinnoxidschicht. Die ausschließliche Betrachtung der oxidischen Spezies in Abb. 5-13 zeigt, dass die innenliegende Oxidschicht mit einem Anteil von 99% aus einer fast reinen, vermutlich geschlossenen SnO_x - Schicht besteht.

Leider können im Sputtertiefenprofil auf Grund der Reduktion der Kupferverbindungen durch den Ionenbeschuss keine Aussagen zu deren Oxidationszustand gemacht werden. Bei der Betrachtung der Zinnspezies ist das jedoch möglich. Auch hier wird die innere SnO_2 -Schicht von einer auf der Legierung liegenden, dünnen SnO - Schicht abgelöst, eine Schichtfolge, die bereits auf reinem Zinn nachgewiesen wurde.

Die potentialabhängige Schichtentwicklung verdeutlicht auch der Anionenbruch (Abb.5-13): Bei dem Passivierungspotential $E = -0,3 \text{ V}$ liegt auf der Elektrode eine Schicht mit einem hohen hydroxidischen Anteil. Im ungesputterten Zustand beträgt das Anionenverhältnis auf der Elektrode $\text{O}^{2-} : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} \approx 28 : 60 : 12$, nach kurzem Sputterabtrag sinkt der OH^- -Anteil deutlich, bleibt aber signifikant über dem Gehalt der Schichten, die bei höheren Potentialen präpariert wurden.

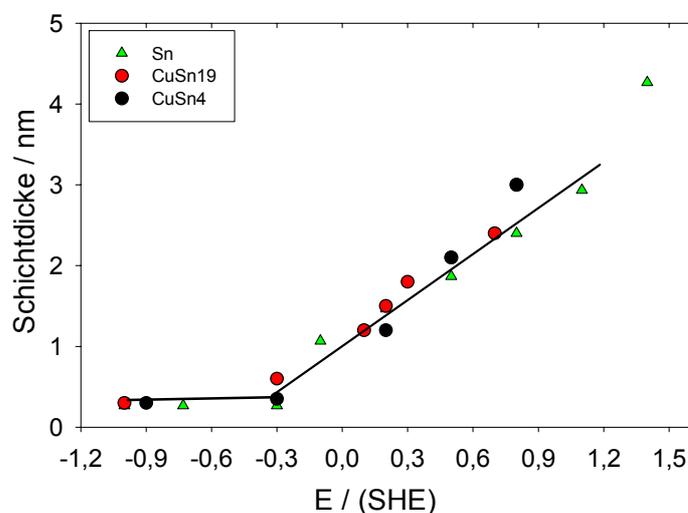


Abb. 5-14: Vergleich der zeitabhängigen Schichtdickenentwicklung der Passivschichten auf Sn, CuSn4 und CuSn19 in $0,1 \text{ M KOH}$ für $t_p = 5 \text{ min}$.

Bei steigendem Passivierungspotential verschiebt sich das Anionenverhältnis zugunsten des Oxides, bei $E = 0,8 \text{ V}$ verhält sich $\text{O}^{2-} : \text{OH}^- = 60 : 40$, Wasser wird in und auf diesen Schichten nicht mehr detektiert. Auch bei diesen Passivschichten fällt der hydroxidische Anteil bereits nach kurzer Sputterbelastung signifikant ab und beträgt in der Passivschicht ca. 10 %.

Die potentialabhängige Schichtdickenentwicklung wurde durch den Sputterabtrag mit Ar^+ -Ionen bezüglich Ta_2O_5 ermittelt und das Ergebnis vergleichend zu CuSn4 und reinem Zinn in Abb. 5-14 dargestellt. Die Passivschichtdicken sind für die zwei ausgewählten Legierungen und reines Zinn gleich: Sie betragen im Potentialbereich $-1,0 \text{ V} < E < -0,3 \text{ V}$ ca. 0,2 – 0,4 nm und nehmen mit weiterer Erhöhung des Passivierungspotentials bis 3 nm näherungsweise linear zu.

5.3.2 Zeitabhängige Schichtbildung

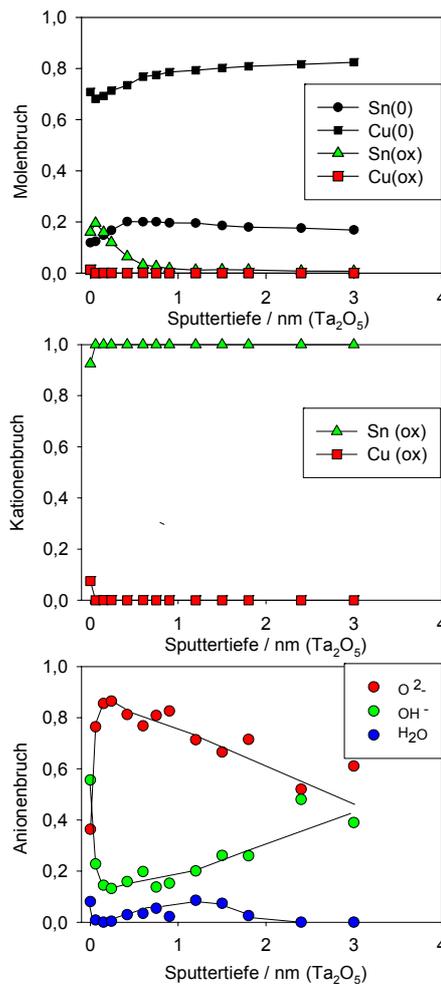


Abb. 5-15: XPS- Sputtertiefenprofil: Passivschicht auf CuSn19 in 0,1 M KOH für $E = -0,3 \text{ V}$ und $t_p = 90 \text{ min}$.

Bei dem Präparationspotential $E = -0,3 \text{ V}$ und langen Passivierungszeiten verändert sich die Oberfläche der Bronze CuSn19 gegenüber den Standard-Bedingungen ($t_p = 5 \text{ min}$) nur geringfügig. Das wird in Abb. 5-15 mit $t_p = 90 \text{ min}$ deutlich. Nach 90 minütiger Passivierungszeit wird auf der Elektrode Kupfer unverändert in metallischer Form gefunden. Zinn wurde zu Sn(II)- und Sn(IV)-oxiden bzw. -hydroxiden oxidiert und stärker angereichert, was beim Vergleich der Sputtertiefenprofile in Abb. 5-15 (90 min) und Abb. 5-13 (5 min) deutlich wird. Das lässt sich durch das hohe Zinnangebot der Legierung erklären. Im Anionenbruch wird eine leichte Zunahme der oxidischen Anteile in der Schicht gefunden. Unabhängig von der Passivierungszeit bleibt die Schichtdicke mit 0,3 - 0,5 nm aber sehr gering.

In Abb. 5-16 sind die Ergebnisse der zeitabhängigen Passivierung auf CuSn19 in 0,1 M KOH bei $E = 0,5 \text{ V}$ dargestellt und zeigen einen signifikant anderen Verlauf als bei der zuvor dargestellten Legierung CuSn4 (Kap. 5.3.1, Abb. 5-12).

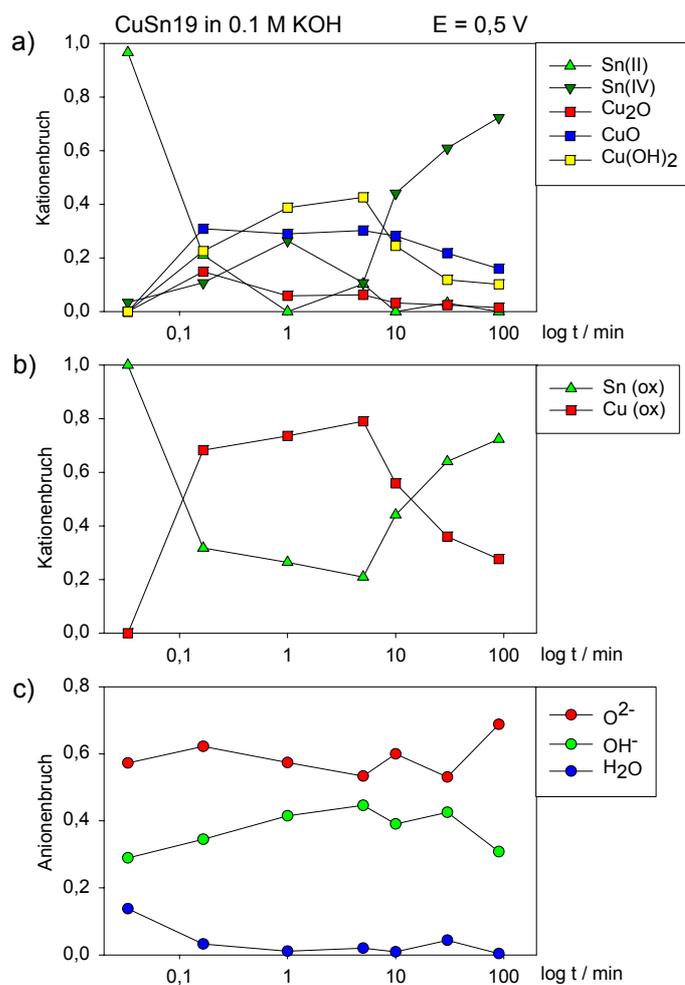


Abb. 5-16: Zeitabhängige Entwicklung der Passivschichtzusammensetzung auf CuSn19 in 0,1 M KOH für $E = 0,5 \text{ V}$.

Die Reaktion auf der Elektrodenoberfläche beginnt mit der Umsetzung des unedleren Metalls Zinn zu den Sn(II)-Verbindungen SnO und Sn(OH)₂ gemäß der Gl. 1-1 und 1-2 als erste Oxidationsschritte. Die erzeugte Schicht ist noch sehr dünn und besteht ausschließlich aus oxidierten Zinnverbindungen, wie sie im Sputtertiefenprofil von Abb. 5-17a an einer für zwei Sekunden präparierten Elektrode nachzuweisen sind. In einem zweiten Schritt oxidieren Zinn und Kupfer, deren Oxide im Verhältnis der Legierungszusammensetzung auf der Elektrode detektiert werden. Die Oxidation des Kupfers verläuft in der bekannten Reihenfolge Cu(0) → Cu(I) → Cu(II). Der Anteil der Cu(I)-Verbindungen sinkt mit zunehmender Passivierungszeit bei gleichzeitiger Zunahme der Cu(II)-Spezies (Abb. 5-16a). Ein für diese Phase typisches Tiefenprofil ist in Abb.5-17b dargestellt und erlaubt den Einblick in die Elementverteilung innerhalb der Schicht. Die elektrolytseitige Kupferoxidschicht mit einem Anteil von 80 % Cu(ox) bedeckt die innenliegende Zinnoxidschicht, welche von einer Sn(IV)-Schicht in eine auf der Legierung liegende Sn(II)-Schicht übergeht.

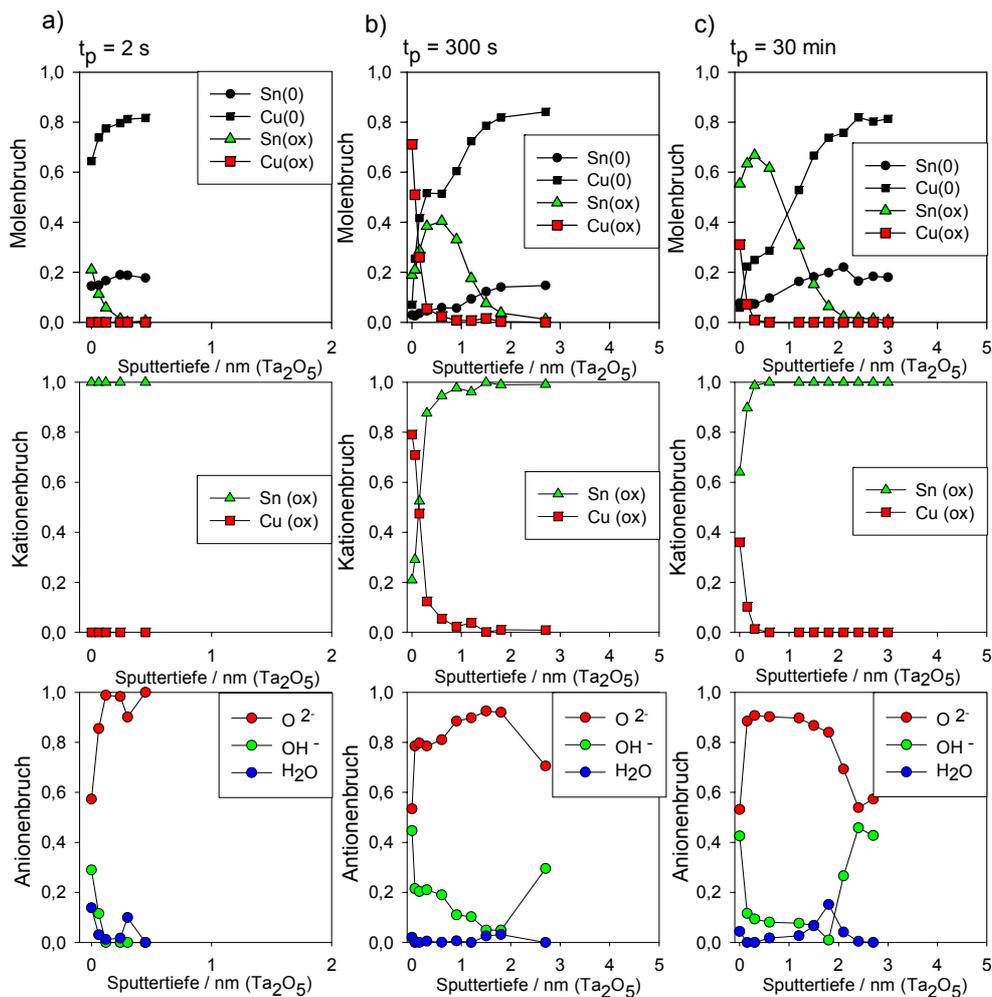


Abb. 5-17: Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn19 in 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$, für verschiedene Oxidationszeiten $t_p = 2 \text{ s}$, $t_p = 300 \text{ s}$, $t_p = 30 \text{ min}$.

Bei Passivierungszeiten $t_p > 10$ min verändern sich Oxidanteile in der Schicht nochmals: In dieser dritten Phase der Passivschichtbildung geht die Kupferoxidfraktion zu Lasten der Zinnoxidfraktion zurück, dabei steigt der Sn(IV)-Anteil besonders stark an. Hier gibt das in Abb. 5-17c dargestellte Sputtertiefenprofil die Veränderungen in der Schicht wieder: Die äußere Kupferoxidschicht ist deutlich kleiner geworden und weist nur noch eine Schichtdicke von 0,3 nm auf. Zudem ist ihr Anteil auf der Oberfläche nach einer Reaktionszeit von 30 min auf 35 % gesunken. Die Schicht besteht hauptsächlich aus Zinnoxiden, wobei auch hier die SnO_2 -Schicht in eine auf dem Metall liegenden SnO- Schicht übergeht.

Trotz so gravierender Veränderungen in der Zusammensetzung der Schicht nimmt deren Schichtdicke, dargestellt in Abb. 5-18 als Funktion der Oxidationszeit, nur mäßig zu und beträgt bei den längsten Passivierungszeiten gerade 1,8 nm (Ta_2O_5).

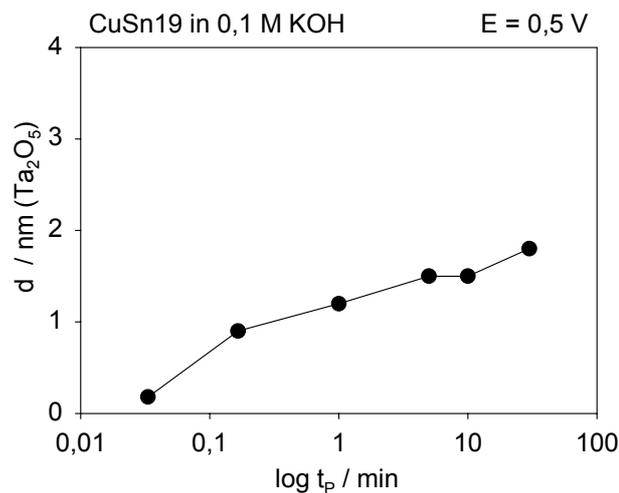


Abb. 5-18: Zeitabhängige Schichtdickenentwicklung auf CuSn19 in 0,1 M KOH für $E = 0,5$ V

Diese Ergebnisse können als konkurrierende, konzentrationsabhängige Reaktionen der Legierungsmetalle auf der Elektrode verstanden werden: Mit der primären Oxidation des Zinns kommt es an der Grenzfläche der Legierung zu einer Abreicherung des Metalls, in dessen Folge das angereicherte Kupfer verstärkt oxidiert werden kann. Die Kupferoxidbildung führt wiederum zu einer Abreicherung des Kupfers und damit zur Anreicherung des Zinns im oberen Legierungsbereich und damit wieder zur verstärkten Zinnoxidation. Nach ca. zehn Minuten ist das Angebot des Zinns in der hochlegierten Bronze groß genug, um die Zinnoxidinseln zu einer geschlossen Schicht auswachsen zu lassen, eine Wanderung des Kupfers durch die Schicht ist dann kaum noch möglich.

5.3.3 Passivschichtreduktion

Auch bezüglich der Bronzen stellt sich die Frage der Reversibilität der Schichtbildungsreaktionen, sprich der Reduzierbarkeit der gebildeten Passivschichten. Die CuSn4 Legierung ist dem Verhalten des Kupfers sehr ähnlich, von dem die Reduktion der Schichten in der Literatur ausführlich besprochen wurde. Aus diesem Grund fiel die Wahl für diese Versuche auf die hochlegierte CuSn19-Bronze, die sowohl mit steigendem Potential als auch mit zunehmender Passivierungszeit eine strukturierte Duplexschicht, bestehend aus einer äußeren Kupferoxidschicht und einer innenliegenden Zinnoxidschicht, ausbildet. Die Probe wurde nach dem oben beschriebenen Standardverfahren 5 min bei $E = 0,5 \text{ V}$ passiviert, die Zusammensetzung der ca. 2 nm dicken Schicht ist im Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 ausführlich dargestellt.

Nach einem Potentialsprung auf $E = -1,0 \text{ V}$ und einer Reaktionszeit von ebenfalls 5 min weist die Elektrode die in Abb. 5-19 dargestellte Oberflächenzusammensetzung auf.

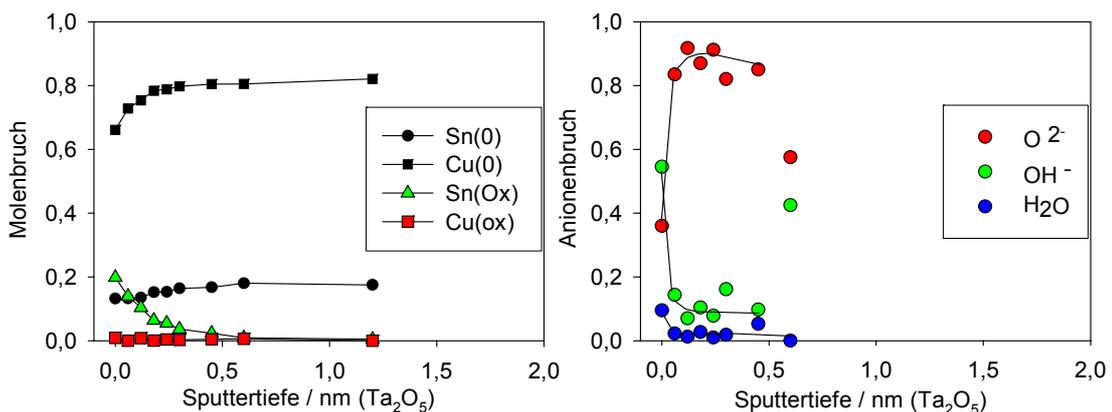


Abb. 5-19: Reduktion einer auf CuSn19 in 0,1 M KOH, bei $E = 0,5 \text{ V}$ für 5 min gebildeten Passivschicht. Die Reduktion wurde bei $E = -1,0 \text{ V}$ und $t_p = 5 \text{ min}$ durchgeführt.

Wie in Abb. 5-19 zu erkennen ist, wird Kupfer als äußere Oxidschicht vollständig zum Metall reduziert. Zinnoxide und -hydroxide konnten noch in der Größenordnung einer Initialschicht, die auch durch den Reinigungsprozess entstanden sein kann, auf der Elektrode nachgewiesen werden. Es wurde keine erhöhte Zinnkonzentration auf der Oberfläche der Legierung gefunden, die unter der Annahme der Reduktion der erzeugten Sn(ox)- Schicht aber vorliegen sollte. Die Zinnoxidschicht ist, wie auf reinem Zinn nachgewiesen, während der genügend langen Reaktionszeit als Stannat in den Elektrolyten abtransportiert worden. Die Zunahme des anodischen Auflösungspeaks in Abb. 5-4 hält den Zwischenschritt in der Reduktion der Passivschicht fest. Kupferoxid wird zunächst reduziert. Die freigelegte Zinnoxidschicht geht in Lösung, wobei in der elektrochemischen Versuchsführung die Zinnoxidschicht noch nicht vollständig

abgebaut ist und somit im anschließenden Durchlauf als zunehmende anodische Oxidations- bzw. Auflösungsreaktion registriert wird.

5.3.4 Vergleichende Betrachtung und Schichtmodelle

Die entstandenen Schichten auf den Bronzen CuSn4 und CuSn19 bei den ausgewählten Passivierungspotentialen $E = -0,3 \text{ V}$ und $E = 0,8 \text{ V}$ sind in der Abb. 5-20 als Modelle veranschaulicht. Auf beiden Legierungen oxidiert das Zinn bei tiefen Potentialen analog zu dem Verhalten des reinen Metalls im oberflächennahen Bereich. Dabei wird auf der Bronze CuSn19 aufgrund des höheren Zinngehaltes im Basismaterial eine geringfügig dickere Initialschicht mit Sn(IV)-Fraktionen gefunden. Am Ende der Präparationen betragen die Stromdichten auf beiden Legierungen $1-2 \mu\text{Acm}^{-2}$. Trotz der sehr dünnen Schichten auf Legierungsmaterial wird der Elektronen- und Ionentransfer durch eine geschlossene Schicht genügend gehemmt. Sie besitzt unter den gegebenen Bedingungen passivierende Eigenschaften.

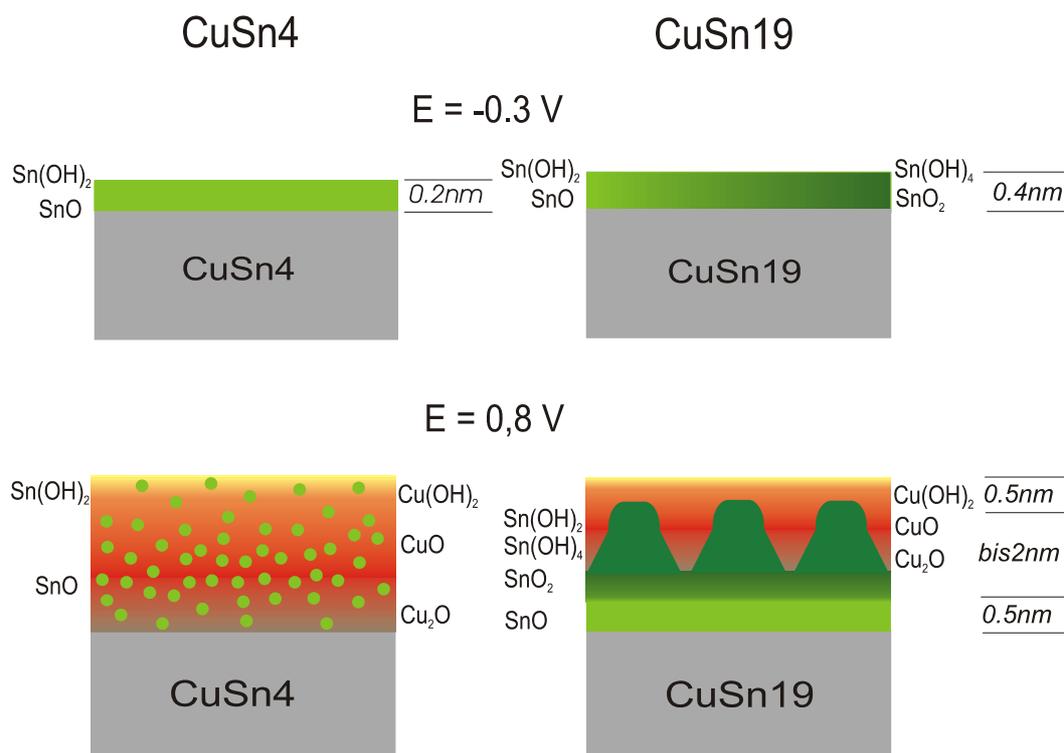


Abb. 5-20: Potentialabhängiger Entwicklung der Passivschichten auf CuSn4 und CuSn19 in $0,1 \text{ M KOH}$, $t_p = 5 \text{ min}$.

Mit steigendem Potential setzt die Kupferoxidation ein. Die entstehenden Passivschichten unterscheiden sich dabei auf Grund des unterschiedlich hohen Zinngehaltes der Bronzen signifikant. Der bereits in der Stromdichte-Potentialabhängigkeit

gefundenen dominierenden Einfluss des legierten Kupfers wird auch bei der Analyse der Passivschichten auf CuSn4 deutlich. Die potentialabhängige Entwicklung der Schicht gehorcht den Gesetzmäßigkeiten des reinen Kupfers, wobei das elektrolytseitig liegende Cu(OH)₂ in das innenliegende CuO übergeht. Im Kontakt zum Metall wurde einwertiges Kupferoxid Cu₂O detektiert. Aufgrund des zu geringen Zinngehalts ist diese Legierungskomponente nicht in der Lage, eine geschlossene Oxidschicht zu bilden, sondern wird in der Kupferoxidschicht als zweiwertige Spezies in Form von kleinen Inseln eingeschlossen.

Ganz anders verhält sich die Bronze CuSn19 mit dem deutlich höheren Zinngehalt im Basismaterial: Der Einfluss des Zinns, der bereits in den elektrochemischen Untersuchungen deutlich wurde, bestätigte sich bei der XPS Analyse der potentiostatisch erzeugten Schichten. Grob kann die Schicht in eine äußere Kupferoxidschicht und eine innere, auf der Legierung liegende Zinnoxidschicht eingeteilt werden. Bei der Betrachtung der Oxidationsstufen beider Legierungsbestandteile wird deutlich, dass ihre Verteilung in den Oxidschichten denen auf den Reinmetallen ähnelt. Kupfer liegt elektrolytseitig als zweiwertiges Hydroxid Cu(OH)₂ vor, welches eine CuO-Schicht bedeckt. Diese Verbindungen schließen das einwertige Cu₂O ein. Ebenfalls als Hydroxid steht das Zinn in der Passivschicht in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die folgende, innenliegende SnO₂ Schicht strukturiert sich mit steigendem Potential und gewinnt an Dicke. Darunter wird SnO im direkten Kontakt zur Legierung detektiert. Die potentialabhängigen Untersuchungen an CuSn19 lassen vermuten, dass Zinnoxide, wie in Abb. 5-20 gezeigt, zunehmend geschlossener Schichten ausbilden, welche die weitere Korrosion des Kupfers hemmen.

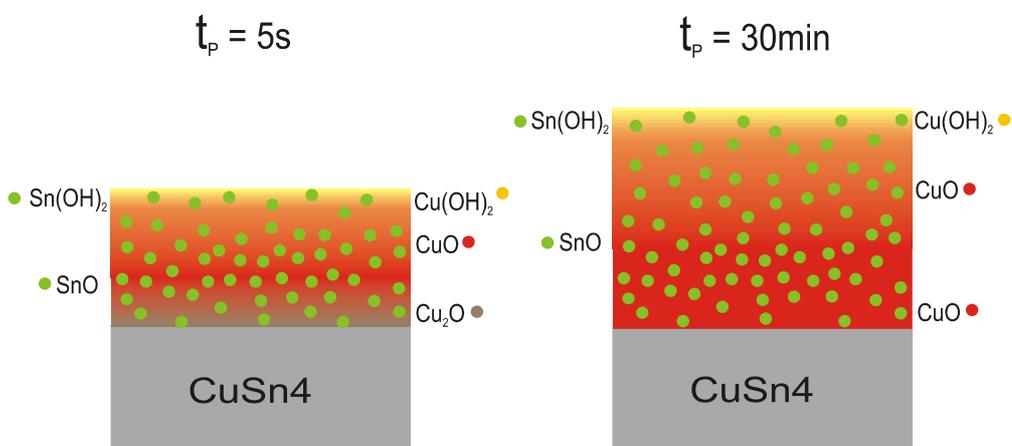


Abb. 5-21: Zeitabhängige Entwicklung der Passivschichten auf CuSn4 in 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$

Die zeitabhängige Entwicklung von Passivschichten auf der Bronze CuSn4 in 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$ wird in Abb. 5-21 als Modellbild veranschaulicht. Längere Reaktionszeiten führen zur Schichtdickenzunahme bei prinzipiell gleicher Verteilung der Oxide in der Schicht. Auf Grund der hohen Schichtdicke und der Tiefenerfassung der Messmethode kann die dünne Cu_2O -Schicht auf der Legierung bei $t_p > 10 \text{ min}$ nicht mehr erfasst werden, obwohl sie durchaus vorhanden sein kann.

Die zeitabhängige Schichtentwicklung auf der Bronze CuSn19 in 0,1 M KOH bei $E = 5 \text{ V}$ ist in Abb. 5-22 als Modellbildsequenz dargestellt und zeigt den interessanten Reaktionsablauf. Die Schichtbildung startet mit der Oxidation der unedleren Komponente Zinn unter Bildung der für niedrige Potentiale bekannten Mischschicht aus Zinnoxiden und -hydroxiden.

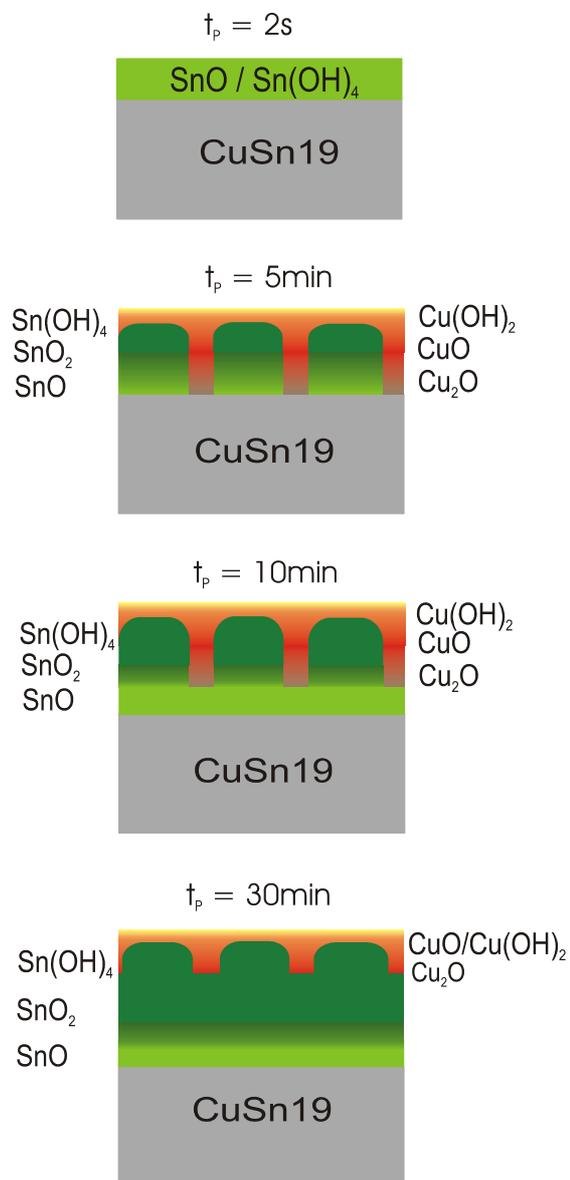


Abb. 5-22: zeitabhängige Entwicklung der Passivschicht auf CuSn19, 0,1 M KOH, $E = 0,5 \text{ V}$.

Im zweiten Schritt setzt die Kupferoxidation ein. Die Verteilung der Kupferoxid- zu Zinnoxidfraktionen in der Schicht entspricht zu diesem Zeitpunkt in etwa der Legierungszusammensetzung. Bei Reaktionszeiten größer 10 min kehrt sich das Verhältnis zugunsten der Zinnoxide um, nach 30 min beträgt der Zinnoxidanteil dann 75 %. Sputtertiefenprofile zeigen bei hohen Passivierungszeiten ebenfalls eine Schichtung der Oxide mit einer äußeren Kupferoxidschicht und einer inneren, an Dicke zunehmende Zinnoxidschicht.

Im Vergleich zu den Potentialabhängigkeiten erreicht die Zinnoxidfraktion bei langen Passivierungszeiten höhere Gesamtanteile gegenüber den Kupferoxiden. Hier bestätigt sich die Vermutung, dass erst mit der Bildung und dem dreidimensionalen Wachsen von SnO_2 -Inseln, die letztendlich zu einer geschlossenen Oxidschicht zusammenwachsen, die weitere Oxidation des Legierungsmetalls Kupfer gestoppt wird. Die innere anwachsenden SnO_2 -Schicht geht in eine auf der Legierung liegenden SnO-Fraktion über.

5.4 Elektrochemische Untersuchungen an Bronzen in Phthalatpuffer, pH 5,5

Nach den Untersuchungen der Bronzen im alkalischen Elektrolyten wurde für weitere Experimente Phthalatpuffer mit einem pH 5,5 im leicht sauren Bereich ausgewählt. Während die Legierungskomponente Zinn in diesem Elektrolyten sehr gute passivierende Eigenschaften besitzt (vgl. Abschnitt 4.4 und 4.5), geht Kupfer in diesem pH- Bereich in Lösung, die Ausbildung schützender Passivschichten aus Kupferoxiden ist also erschwert.

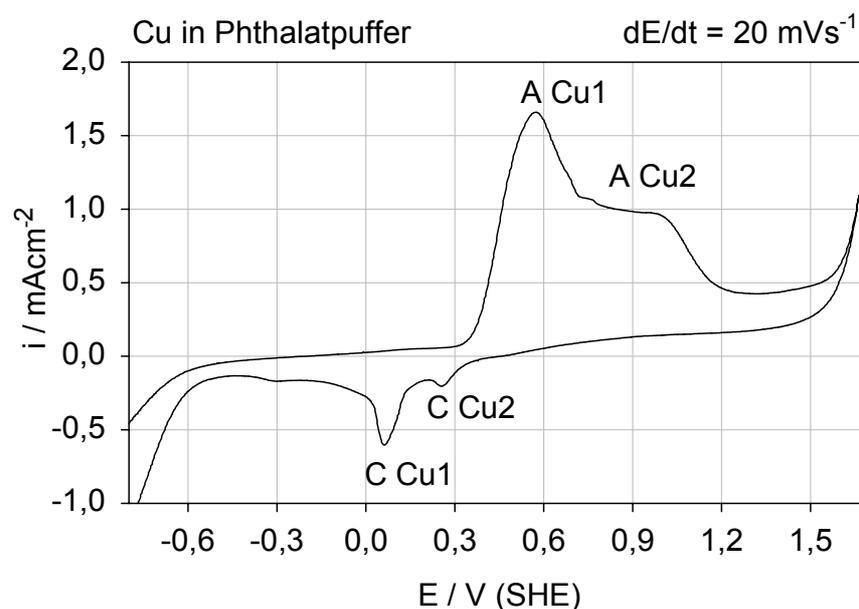


Abb. 5-23: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit an Cu in Phthalatpuffer, pH 5,5.

In Abb. 5-23 ist die Stromdichte-Potentialabhängigkeit an Kupfer in Phthalatpuffer dargestellt. Die Oxidation des Kupfers verläuft schrittweise: An A Cu1 wird Cu(0) zu Cu(I)-, an A Cu2 wird Cu(I) zu Cu(II)-Verbindungen oxidiert. In kathodische Richtung verläuft die stufenweise Reduktion der Oxide an C Cu2 und C Cu1 in umgekehrter Reihenfolge. Die Integration der anodischen Peakflächen A Cu1 und A Cu2 ergeben eine Gesamtladungsmenge von $46,7 \text{ mCcm}^{-2}$. Die korrespondierenden kathodischen Peaks C Cu2 und C Cu1 sind deutlich kleiner, die ermittelte Ladungsmenge von $4,8 \text{ mCcm}^{-2}$ erreicht nur ein Zehntel des Wertes der anodischen Prozesse. Dieses Ergebnis belegt, dass Kupfer im anodischen Prozess verstärkt zu löslichen Verbindungen oxidiert und in den Elektrolyten übergeht.

Um so interessanter erscheint die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens der beiden Bronzen CuSn4 und CuSn19 sowie der oberflächenanalytischen Untersuchung potentiostatisch erzeugter Schichten, die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

5.4.1 Elektrochemische Untersuchungen und Versuchsplanung

Die für die XPS- Untersuchungen notwendigen Voruntersuchungen bestanden in der Aufnahme der Stromdichte-Potentialabhängigkeiten, welche für CuSn4 mit einem Vorschub von $dE/dt = 20 \text{ mVs}^{-1}$ in Abb. 5-24 dargestellt ist.

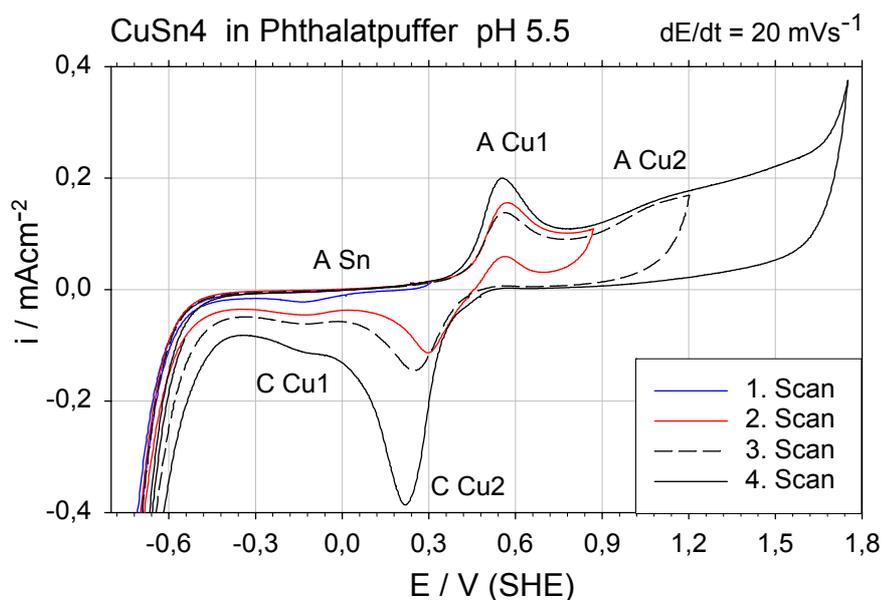


Abb. 5-24: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit an CuSn4 in Phthalatpuffer, pH 5,5 für verschiedene Umkehrpotentiale.

Aus der Wasserstoffentwicklung kommend nähert sich die Stromdichte im anodischen Verlauf dem Wert Null und durchläuft im Bereich $-0,4 \text{ V} < E < 0,2 \text{ V}$ ein sehr niedriges Stromplateau. Vergleichende Betrachtungen mit dem elektrochemischen Verhalten auf reinem Zinn in Phthalatpuffer (Abb. 4-17 und 4-18) lassen in diesem, hier mit A Sn bezeichneten Bereich die Zinnoxidation erwarten. Diese kann aber, vermutlich wegen des sehr geringen Gehaltes in der Legierung, nicht nachgewiesen werden.

Die Stromdichte im blau eingezeichneten ersten Durchlauf steigt bis zum Umkehrpotential von $E = 0,3 \text{ V}$, der beginnenden Kupferoxidation, leicht an. Der kleine kathodische Peak bei $E = -0,15 \text{ V}$ ist nach dem Vergleich mit den Ergebnissen auf reinem Zinn (Abb. 4-17) ein Indiz für die Reduktion von oberflächlich gebildeten Zinnoxid- und -hydroxid- Spezies.

Im zweiten Durchlauf steigt ab einem Potential von $E > 0,3 \text{ V}$ der Strom signifikant an und erreicht bei $E = 0,57 \text{ V}$ mit $i = 0,15 \text{ mAcm}^{-2}$ ein Maximum, an dem die Oxidation des metallischen Kupfers zu Cu(I)-Verbindungen zu erwarten ist. Durch die Wahl des Umkehrpotentials $E = 0,85 \text{ V}$ soll die Elektrode nach Durchlaufen des Peaks A Cu1 auf die Bildung einer schützenden Schicht geprüft werden. Im anschließenden kathodischen Verlauf wird aber im Potentialbereich von A Cu1 ein erneuter Stromanstieg registriert, d.h. unter der beschriebenen Versuchsführung entstand noch keine gut schützende Oxidschichten und das sich das Legierungsmaterial löst sich weiterhin auf. Im weiteren kathodischen Verlauf arbeiten sich bei $E = 0,3 \text{ V}$ und bei $E = -0,15 \text{ V}$ zwei kathodische Peaks heraus, die der Kupferreduktion (C Cu) und der Zinnreduktion (C Sn) zuzuordnen sind. Im Gegensatz zu den Messungen an den reinen Metallen Kupfer und Zinn ist es an dieser Legierung nicht möglich, die einzelnen Reduktionsschritte



zu trennen, weshalb die allgemeinen Bezeichnungen C Cu und C Sn gewählt werden.

Die weitere Erhöhung der Umkehrpotentiale auf $E = 1,2 \text{ V}$ im dritten bzw. $E = 1,75 \text{ V}$ im vierten Durchlauf hat eine Intensitätszunahme des ersten Oxidationspeaks A Cu1 zur Folge, was ursächlich an einer größerer Elektrodenoberfläche nach vorangegangenen Auflösungsreaktionen liegt. Im vierten Durchlauf steigt die Stromdichte im anodischen Verlauf nach einem Minimum bei $E = 0,75 \text{ V}$ auf Grund der fortschreitenden Oxidation des Elektrodenmaterials weiter an. Für $E > 1,6 \text{ V}$ geht die Kurve wie bei reinem Kupfer in die Sauerstoffentwicklung über. Der kathodische Reduktionspeak C Cu erreicht ein fast vierfach so großes Stromdichtemaximum im Vergleich zum 2. Durchlauf, was mit dem wesentlich größeren Reduktionsumsatz infolge einer im anodischen Prozess

gebildeten dickeren Schicht korreliert. Diese Oxidschicht kann allerdings auch eine Fällungsschicht auf der Legierung sein.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass die elektrochemischen Eigenschaften der CuSn4-Legierung im Phthalatpuffer wesentlich durch die des Kupfers bestimmt werden. Die Oxidation des Legierungsmetalls Zinn kann durch dieses Messverfahren in Form von anodischen Peaks nicht belegt werden, erst im kathodischen Verlauf ist mit dem Reduktionspeak des Zinns die Bildung dieser Oxide auf der Legierung nachzuweisen. Vermutlich führt die Auflösung des Kupfers aus der Legierung zu einer Anreicherung und Oxidation des Zinns an der Elektrodenoberfläche, wodurch der Reduktionsumsatz steigt. Die deutlich geringeren Stromdichten im Vergleich zum reinen Kupfer beweisen den Einfluss des Zinns.

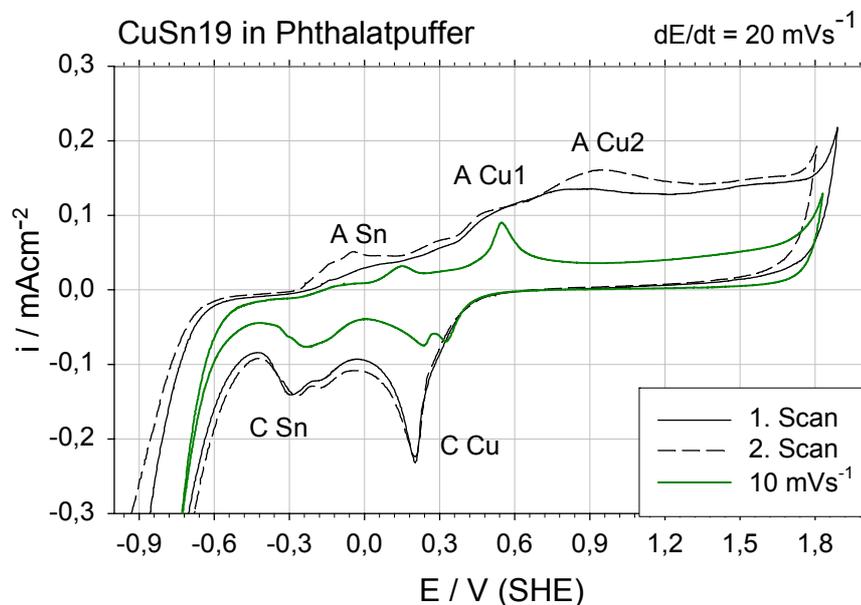


Abb. 5-25: Stromdichte-Potential-Abhängigkeit an CuSn19 in Phthalatpuffer, pH 5,5.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Bronze CuSn19 sind in der Abb. 5-25 als Stromdichte-Potential-Abhängigkeit grafisch dargestellt. Die schwarze, durchgezogene Linie (1. Scan) zeigt eine noch wenig ausgeprägte Signalstruktur, wobei aber schon in den für die Oxidation der Legierungskomponenten bekannten Bereichen deutliche Stromstärkezunahmen registriert werden. Im zweiten Durchlauf arbeitet sich mit $E > -0,3$ V der anodische Zinnoxidationspeak A Sn heraus.

Anschließend steigt die Stromdichte weiter an, die Bereiche der Kupferoxidation wurden mit A Cu1 und A Cu2 bezeichnet. Im Potentialbereich $E > 1,2$ V erreicht die Kurve eine Stromplateau mit Stromdichten von $0,13 \text{ mAcm}^{-2}$ und geht in die

Sauerstoffentwicklung bei $E > 1,8$ V über. Mit einem Vorschub von 20 mV/s ist es nicht möglich, im kathodischen Verlauf die Reduktion der Kupferspezies aufzutrennen, es erscheint ein breiter Peak bei $E = 0,2$ V. Bei $E = -0,25$ V und $E = -0,3$ V werden zwei weitere Reduktionspeaks registriert, hier findet die Reduktion der Zinnoxide statt. Die grün eingezeichnete Kurve wurde mit einem Potentialvorschub von $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ aufgenommen und verdeutlicht einen wesentlich besser strukturierten Kurvenverlauf. Im Bereich der Zinnoxidation sind, wie beim Reinmetall, zwei Peaks zu erkennen. Weiterhin arbeitet sich der erste Oxidationspeak des Kupfers schärfer heraus. Im folgenden Potentialbereich findet, gekennzeichnet durch die erhöhte Stromdichte, die Oxidation des Kupfers statt. Auch im kathodischen Verlauf sind Veränderungen sichtbar: Der Kupferreduktionspeak spaltet sich in zwei Signale auf und zeigt auch hier die schrittweise Reduktion des Legierungsmetalls Kupfer.

In Abb. 5-26 wurden die Stromdichte-Potentialabhängigkeiten der beiden Bronzen, des Zinns und des Kupfers zur Veranschaulichung der späteren Versuchsplanung der oberflächenanalytischen Schichtuntersuchungen dargestellt und die ausgewählten Messpunkte mit Pfeilen markiert.

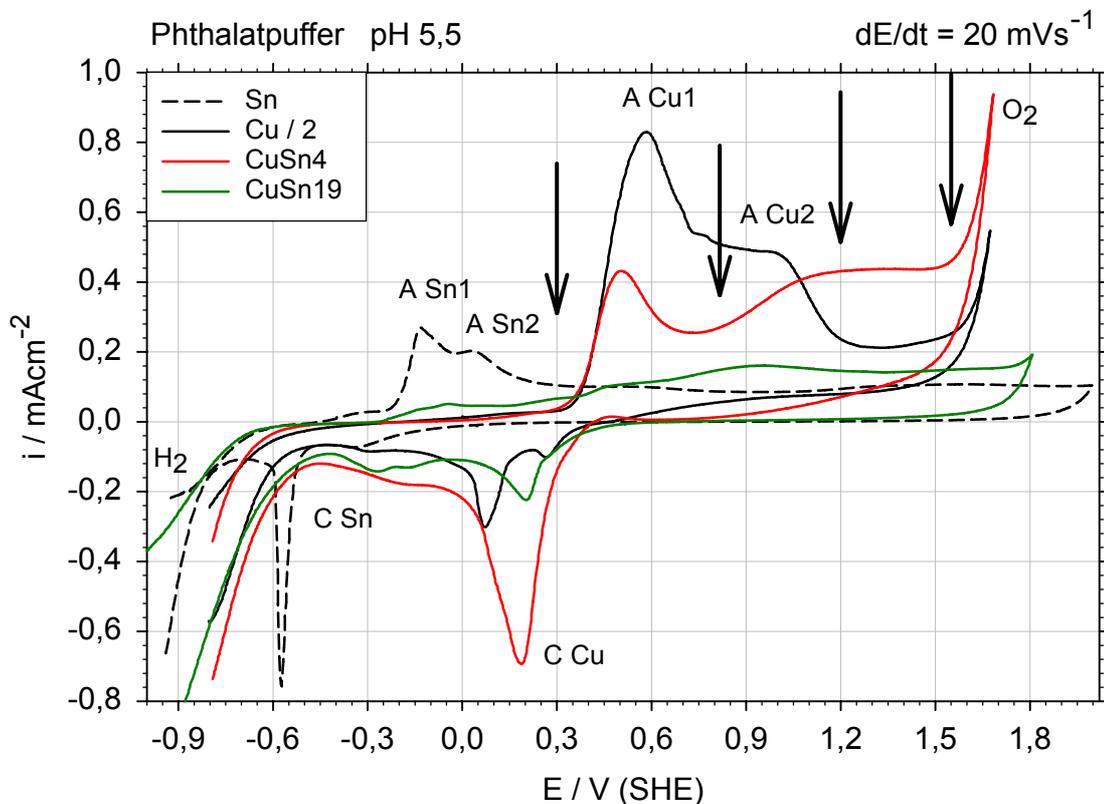


Abb. 5-26: Vergleich der Stromdichte-Potential-Abhängigkeiten an Sn, Cu, CuSn4 und CuSn19 in Phthalatpuffer.

Die Stromdichten des Kupfers wurden aus Gründen der verständlichen Darstellung halbiert. Daraus lässt sich schon der positive Einfluss der Legierungskomponente Zinn auf das Passivverhalten ableiten. Bereits die Zugabe von 4 % Zinn im Falle der niedriglegierten Bronze CuSn4 führt dazu, dass der Auflösungsprozess des Kupfers deutlich reduziert wird, die registrierten Stromdichten betragen nur noch ein Viertel der Werte im Vergleich zum reinen Kupfer. Der hohe Zinnanteil in der Bronze CuSn19 führt nochmals zu einer deutlichen Verringerung der Stromdichten und, im Gegensatz zu den Untersuchungen in alkalischen Elektrolyten, zu einem größeren Passivbereich. Auf dieser Legierung setzt die Sauerstoffentwicklung erst bei Potentialen von $E > 1,8$ V ein, ein Indiz für die Bildung einer Zinnoxidschicht, welche die weitere Kupferkorrosion verhindert sowie die Sauerstoffentwicklung verzögert.

Auch im leicht sauren Milieu des Phthalatpuffers mit einem pH von 5,5 liegen die Oxidations- bzw. Reduktionspeaks der Legierungen im Potentialbereich der reinen Metalle Kupfer und Zinn und lassen sich somit gut zuordnen. Für das niedrigste, für die oberflächenanalytischen Schichtuntersuchungen ausgewählte Potential $E = 0,3$ V wird das Zinn bereits oxidiert, das Kupfer hingegen sollte noch als metallische Spezies vorliegen. Aus den Untersuchungen am Reinmetall Zinn ist bereits bekannt, dass bei diesem Potential sehr dünne, schützende Passivschichten aufwachsen (vgl. Abschn. 4.5). Die Passivierungspotentiale $E = 0,8$ V, 1,2 V und 1,6 V befinden sich im Passivbereich des Zinns und im Oxidationsbereich des Kupfers. Potentiostatische Schichtpräparationen und deren anschließende oberflächenanalytische Untersuchung sollen die Schichtenwicklung in Abhängigkeit vom Passivierungspotential aufzeigen. Ziel der Untersuchungen ist ebenfalls die Charakterisierung der auf der Elektrode erzeugten Oxidschichten, gegebenenfalls die Feststellung einer Schichtung verschiedener Oxide durch Drehwinkel- und Sputtertiefenprofilierung. Letztendlich sollen die Ergebnisse wiederum die Entwicklung beschreibender Modellbilder ermöglichen und die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Legierungen CuSn4 und CuSn19 gegenübergestellt werden.

5.5 XPS Untersuchungen an CuSn4 in Phthalatpuffer

Die elektrochemische Präparation auf der Legierung erfolgte potentiostatisch in Phthalatpuffer mit einem pH Wert 5,5 und einer Passivierungszeit von $t_p = 5$ min unter Argon als Schutzgas in der im Kap 3.3.2 beschriebenen Vorgehensweise.

5.5.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Die Ergebnisse der XPS-Analyse sind in Abb. 5-27 veranschaulicht und zeigen ein signifikant anderes Ergebnis im Vergleich zu den im 0,1M KOH präparierten Schichten. Bei einem Passivierungspotential von $E = 0,3$ V können auf der Legierung nur oxidierte Zinnspezies nachgewiesen werden, dabei beträgt das Verhältnis $\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)} = 97/3$, Kupfer wird, wie nach den elektrochemischen Untersuchungen erwartet, nicht oxidiert und konnte folglich nur als Metall detektiert werden. Die Stromstärke betrug am Ende der Präparation ca. $1 \mu\text{Acm}^{-2}$, d.h. unter diesen Bedingungen finden auf der Elektrode nur noch sehr geringe Umsätze statt, es ist ein stationärer Zustand erreicht.

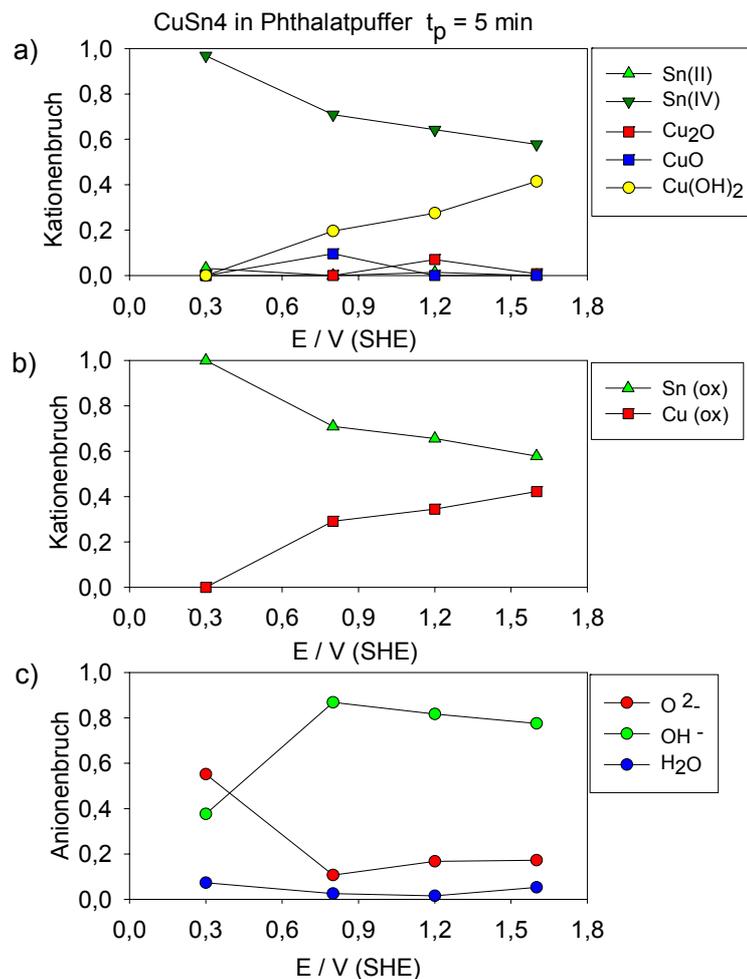


Abb. 5-27: Potentialabhängige Zusammensetzungen der auf CuSn4 in Phthalatpuffer gebildeten Oxidschichten für $t_p = 5$ min.

Das in Abb.5-28 dargestellte Sputtertiefenprofil zeigt, dass sich die erzeugte Schichtdicke im Monolagenbereich bewegt. Im Gegensatz zum reinen Metall und der hoch legierten CuSn19 Bronze ist die gemessene Schichtdicke auf Grund des geringen Zinnangebotes an der Legierungsoberfläche, welches in eine metallische Kupfermatrix eingebettet ist, deutlich geringer. Vermutlich ist eine Initialschicht, bestehend aus einer wasserhaltigen Mischschicht von Zinnoxiden und -hydroxiden verantwortlich für den Stromabfall, was auch durch die Anteile der anionischen Bestandteile (Abb. 5-27) untermauert wird.

Mit der Potentialerhöhung in den Passivbereich beider Legierungsbestandteile werden weitere Unterschiede zu den im basischen Elektrolyten erzeugten Schichten deutlich (vgl. Abb. 5-7). Im frisch präparierten und ungesputterten Zustand wird auf der Bronze mit steigendem Potential ein fallender, aber im Vergleich zur Legierung sehr hoher Zinnoxidanteil als vierwertige Spezies auf der Oberfläche registriert. Der Anteil der Zinn(IV)-oxide entspricht bei $E = 0,8 \text{ V}$ mit 70 % dem 17,5fachen im Vergleich zum Volumen des Legierungsmaterials. Dieser Anteil fällt auf 60% bei $E = 1,6 \text{ V}$ bei gleichzeitiger Zunahme der oxidischen Kupferanteile. Die Ergebnisse der Kationenverhältnisse (Abb. 5-27a) dokumentieren, dass Kupfer hauptsächlich als Korrosionsprodukt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ detektiert wird. Unterstützt wird das Ergebnis durch den hohen hydroxidischen Anteil, sichtbar im Anionenbruch in Abb. 5-27c.

Diese Ergebnisse dokumentieren sehr eindrucksvoll, dass das Kupfer unter diesen Bedingungen in Lösung geht und sich nicht als schützende Oxidschicht auf der Legierung entwickelt. Das belegen zusätzlich die in Abb. 5-30 aufgetragenen Stromstärken, die bei dieser niedrig legierten Bronze nach fünfminütiger Präparation noch sehr hoch sind und bei $E = 1,6 \text{ V}$ ca. $400 \mu\text{Acm}^{-2}$ erreichen. Interessant wären hier ergänzende zeitabhängige Messungen zur Klärung der Frage, ob mit fortschreitender Passivierungszeit durch die weitere Zinnanreicherung ein Zustand erreicht wird, bei dem die Ausbildung einer geschlossenen Zinndioxidschicht eine weitere Auflösung des Kupfers inhibiert oder ob bei dieser Legierungszusammensetzung eine nicht zu stoppenden Materialauflösung stattfindet. Das wäre der Fall, wenn die sich bildenden, kleinen Zinnoxidpartikel zusammen mit dem sich auflösenden Kupfer in den Elektrolyten getragen würden und so die Ausbildung einer geschlossenen, schützenden Zinnoxidschicht verhindern würde. Dies wäre auch ein wichtiges Ergebnis hinsichtlich der Eingangs dargestellten Vermutungen und Untersuchungen an archäologischen Materialien.

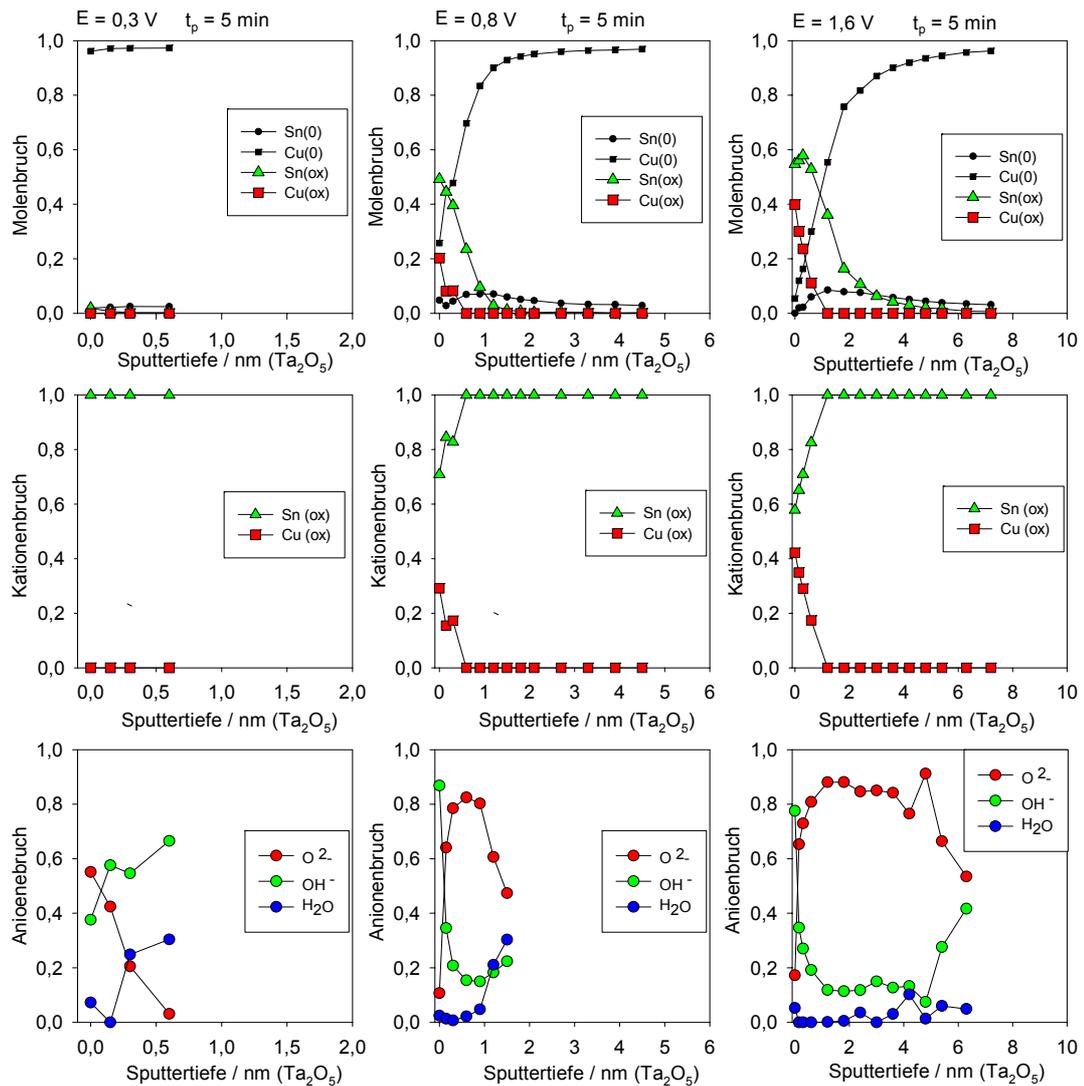


Abb. 5-28: XPS-Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn4 in Phthalatpuffer für $t_p = 5$ min, $E = 0,3$ V, $E = 0,8$ V, $E = 1,6$ V.

Die Sputtertiefenprofile der in Phthalatpuffer erzeugten Schichten (Abb. 5-28) auf CuSn4 dokumentieren bei höheren Präparationspotentialen eine andere Zusammensetzung der Schicht als im basischen Elektrolyten. Kupfer wird aus dem Bereich der Elektrodenoberfläche herausgelöst, das Zinn verbleibt auf der Legierung und reichert sich sowohl in der Oxidschicht als auch im Interface zum darunter liegenden Metall stark an. Die Sputtertiefenprofile bei $E = 0,8$ V und $E = 1,6$ V zeigen, dass sich elektrolytseitig eine Mischschicht aus den Korrosionsprodukten des Kupfers mit Zinnoxiden und Zinnhydroxiden bildet, die in eine innenliegende Zinnoxidschicht übergeht. Mit steigendem Potential nimmt die Gesamtschichtdicke zu, dabei wachsen die beiden Reaktionsprodukte Kupferhydroxid und Zinnoxid im äußeren Schichtbereich im konstanten Verhältnis zueinander auf. Der hohe hydroxidische Anteil ist dem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zuzuordnen und wird durch die Sputterbelastung zerstört, er sinkt nach

kurzem Abtrag deutlich unter Zunahme der entsprechenden oxidischen Anteile. Die aus der Sputtertiefenprofilierung ermittelten Schichtdicken sind in Abb. 5-32 dargestellt. Die Schichtdickenzunahme ist beim CuSn4 deutlich stärker ausgeprägt als beim Reinform Zinn, was bei diesem pH wesentlich auf die schwach schützenden Kupferhydroxidschichten und einem zu geringen Sn-Anteil zurückgeführt werden kann.

5.6 XPS Untersuchungen an CuSn19 in Phthalatpuffer

5.6.1 Potentialabhängige Schichtbildung

Auch die Bronze CuSn19 wurde potentialabhängig in Phthalatpuffer nach dem in dieser Arbeit dargestellten Standardverfahren präpariert und die erzeugten Schichten XPSpektroskopisch analysiert, die Ergebnisse sind in Abb. 5-29 grafisch dargestellt.

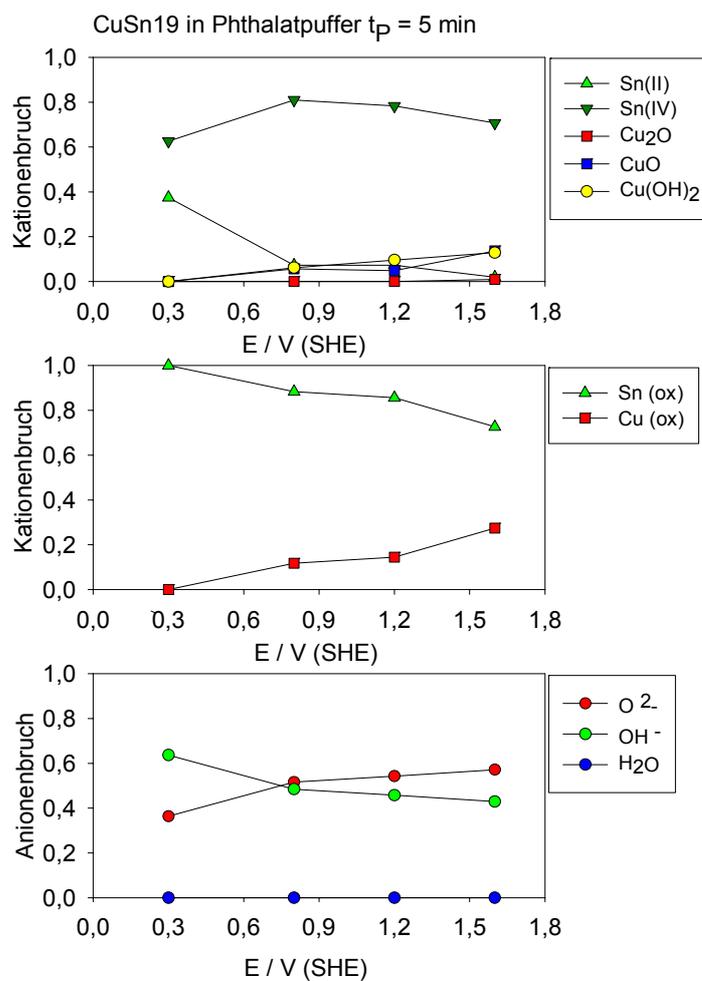


Abb. 5-29: Potentialabhängige Zusammensetzung der auf CuSn19 in Phthalatpuffer gebildeten Oxidschichten für $t_p = 5$ min.

Auf dieser Bronze wurde bei dem Potential $E = 0,3 \text{ V}$ das Kupfer erwartungsgemäß nicht oxidiert, die erzeugte Mischschicht besteht aus Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen in einem ähnlichen Verhältnis wie beim Reinmetall, allerdings mit einem höheren hydroxidischen Anteil. Bereits hier macht sich das größere Zinnangebot im Basismaterial bemerkbar. Das in Abb. 5-31 dargestellte Sputtertiefenprofil bestätigt bei diesem niedrigen Potential die Bildung einer ca. 0,5 nm dicken Zinnoxidschicht.

Mit der Erhöhung des Passivierungspotentials auf $E = 0,8 \text{ V}$ beginnt die Oxidation des Kupfers, dessen Anteile in den Oxidschichten deutlich geringer ausfallen als auf CuSn4. Mit steigendem Potential fällt der absolute Anteil der Zinnoxide in der Passivschicht, allerdings auf ein für das Zinn hohem Niveau von 88 % bei $E = 0,8 \text{ V}$ auf 73 % bei $E = 1,6 \text{ V}$. Der Hauptanteil der oxidischen Zinnspezies ist vierwertig, das Verhältnis beträgt im Passivbereich $\text{Sn(IV)/Sn(II)} \approx 10/1$. Kupfer wird auf der Legierung als mit dem Potential zunehmender Anteil von Cu(OH)_2 und CuO detektiert, die beiden Spezies liegen im gleichen Mengenverhältnis vor. In Phthalatpuffer werden auf den erzeugten Passivschichten keine Cu(I)-Verbindungen als Beleg der schrittweisen Kupferoxidation gefunden. Als Erklärung kommen folgende Möglichkeiten in Betracht: Diese Spezies gehen sofort in Lösung oder werden in Spülprozess der Präparation entfernt. Denkbar ist aber auch die Disproportionierungsreaktion in der Oxidschicht gemäß der Gleichung $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)} + \text{Cu(0)}$. Durch den höheren Zinnanteil in der Legierung und folglich auch in der erzeugten Oxidschicht wird ein qualitativ anderer Schichtzustand erreicht, was in der Betrachtung der anionischen Spezies deutlich wird. Auf dieser Bronze liegen wesentlich mehr oxidische Bestandteile als auf den Schichten der Bronze CuSn4.

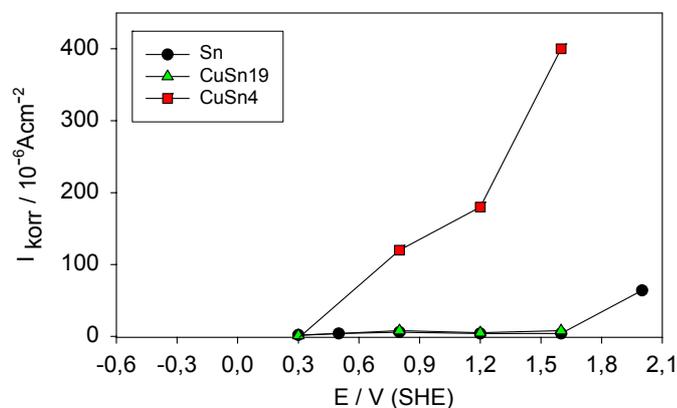


Abb. 5-30: Vergleich der potentialabhängigen Stromstärkeentwicklung nach $t_p = 5 \text{ min}$ für Sn, CuSn4 und CuSn19 in Phthalatpuffer, pH 5,5.

Der Anteil der Oxide nimmt mit steigendem Potential zu. Wasser wurde in und auf keiner der Schichten detektiert. Auf den elektrochemisch präparierten Bronzen CuSn19 kann sich offensichtlich durch das erhöhte Zinnangebot leichter eine schützende Zinnoxidschicht bilden, die eine weitere Auflösung der Legierungskomponente Kupfer verringert. Die Stromdichten nach fünfminütiger Präparationszeit (Abb. 5-30) liegen mit ca. $5 \mu\text{Acm}^{-2}$ nur minimal über den für reines Zinn gemessenen Werten.

Die Struktur der Passivschichten konnte auch hier mit Hilfe der Sputtertiefenprofilierung untersucht werden (Abb. 5-31). Bei dem Potential $E = 0,8 \text{ V}$ besteht die Passivschicht aus einer dünnen, elektrolytseitigen Kupferoxidschicht in der Größenordnung einer Monolage, die anschließende reine Zinnoxidschicht weist den vom reinen Zinn bekannten Übergang vom SnO_2 zum auf der Legierung liegenden SnO auf.

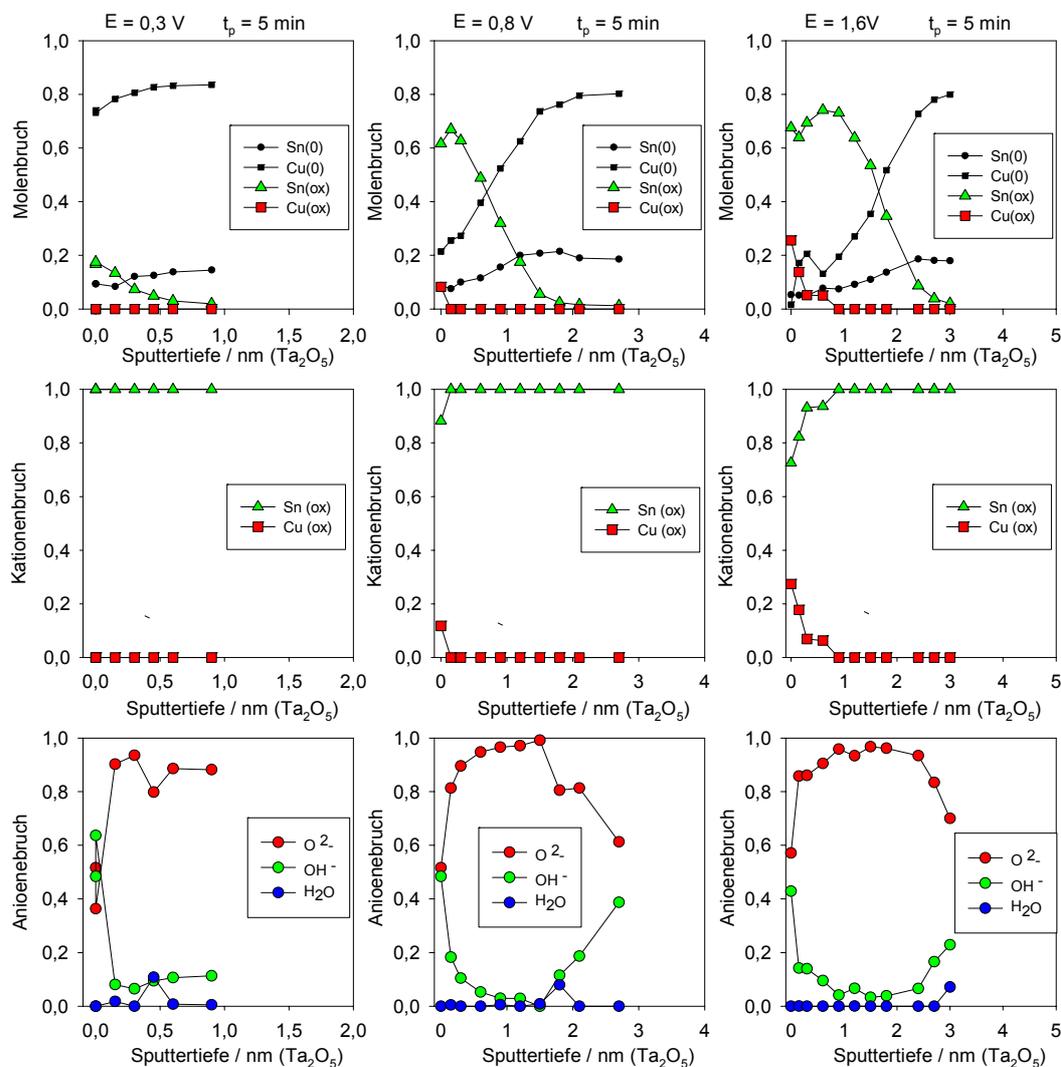


Abb. 5-31: XPS- Sputtertiefenprofile von Passivschichten auf CuSn19 in Phthalatpuffer für $t_p = 5 \text{ min}$, $E = 0,3 \text{ V}$, $E = 0,8 \text{ V}$, $E = 1,6 \text{ V}$.

Nach der Potentialerhöhung auf $E = 1,6 \text{ V}$ wächst die Schicht auf eine Dicke von $2,5 \text{ nm}$ an. Die äußere Kupferoxidschicht gewinnt an Intensität und kann bis zu einer Tiefe von 1 nm nachgewiesen werden. Aber auch hier bestimmt das Zinn mit der Bildung der bekannten Schichtstruktur die Eigenschaften der Passivschicht.

In Abb. 5-32 sind die potentialabhängige Schichtdickenentwicklungen des Reinformmetalls Zinn und der zwei Bronzen CuSn4 und CuSn19 vergleichend dargestellt. Auch im Phthalatpuffer mit einem pH 5,5 hängen die Zusammensetzungen der entstehenden Oxidschichten auf den Elektroden wesentlich von den elektrochemischen Eigenschaften der Legierungsmetalle ab. So geht Kupfer in diesem Elektrolyten verstärkt in Lösung mit der Konsequenz, dass im Präparationsprozess auf der Legierung CuSn4 wegen des geringeren Zinngehaltes nicht nur um Größenordnungen höhere Stromdichten registriert werden, sondern auch die Schichtdicke signifikant stärker ansteigt.

CuSn19 bietet einen höheren Zinnanteil im Basismaterial, so dass nach einer Kupferauflösung zu Beginn der Präparation das verbleibende Zinn schneller zu einer passivierenden Schicht zusammenwachsen kann. Die resultierenden, aus den Sputtertiefenprofilen ermittelten Schichtdicken auf dieser Legierung liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie beim reinen Zinn, die Dickenzunahme mit steigendem Potential entspricht dem Verlauf des Zinns.

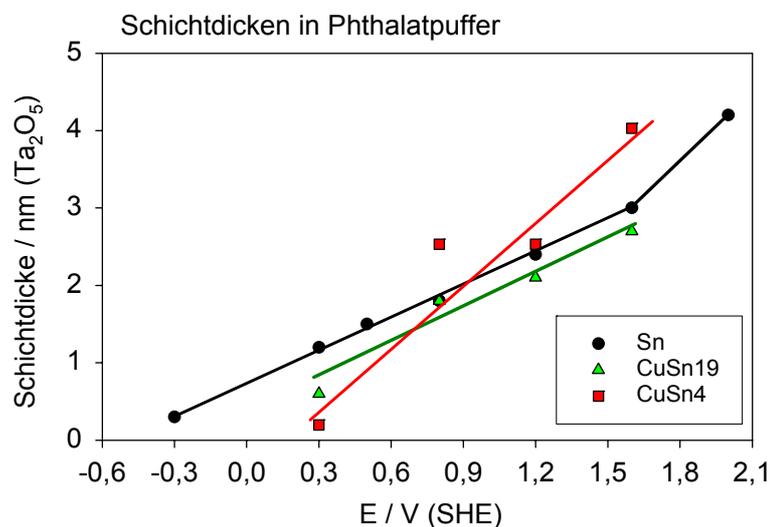


Abb. 5-32: Vergleich der potentialabhängigen Schichtdickenentwicklung der Passivschichten auf Sn, CuSn4 und CuSn19 in Phthalatpuffer, pH 5,5, $t_p = 5 \text{ min}$.

5.6.2 Schichtmodelle

Die Ergebnisse der elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungen von in Phthalatpuffer erzeugten Schichten ermöglichen die Entwicklung der in Abb. 5-33 dargestellten potentialabhängigen Schichtmodelle.

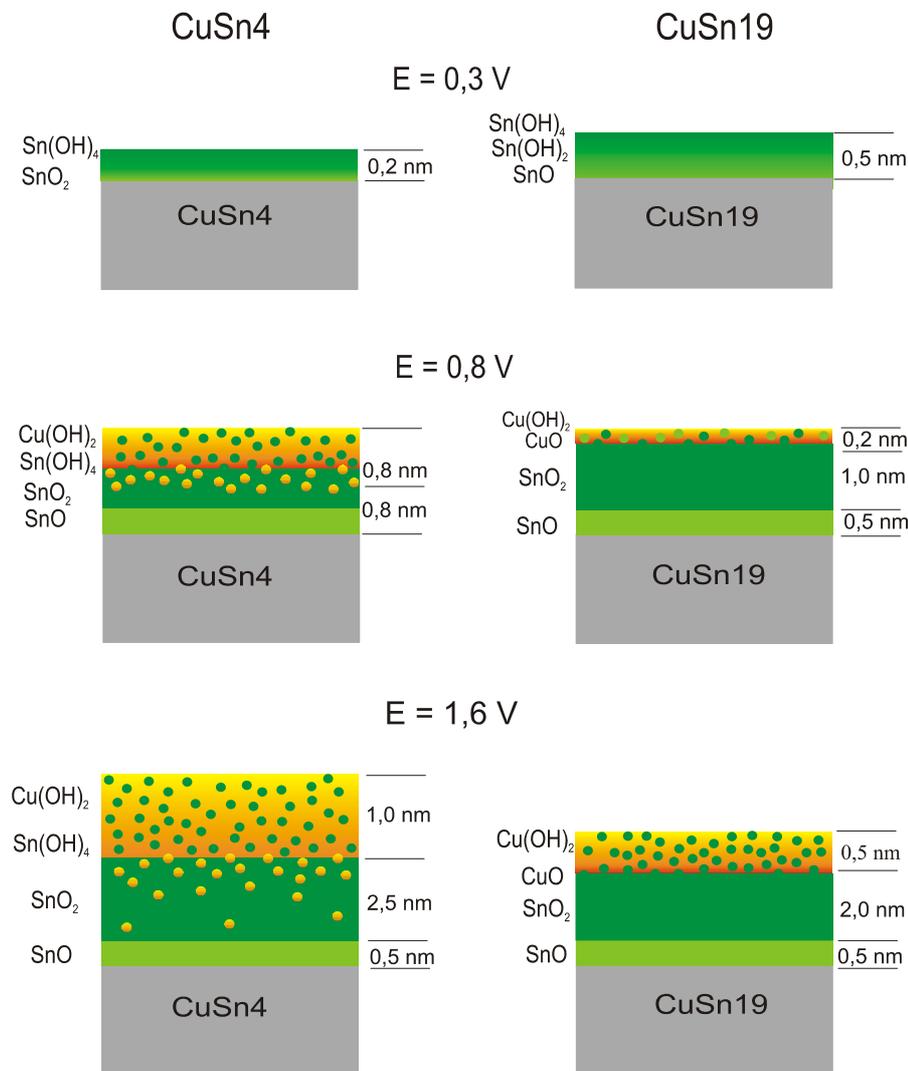


Abb. 5-33: Potentialabhängiger Entwicklung der Passivschichten auf CuSn4 und CuSn19 in Phthalatpuffer für $t_p = 5$ min.

Die für die reinen Metalle gefundenen Eigenschaften beeinflussen auch im pH- Bereich von 5,5 die Passivschichtbildung auf beiden Bronzen signifikant. Zinn oxidiert als die unedlere Komponente der beiden Legierungsmetalle zuerst, so dass bei dem niedrigen Potential $E = 0,3$ V ausschließlich Zinnoxide und -hydroxide auf der Elektrode detektiert werden. Im beginnenden Passivbereich des Zinns entstehen auf Bronzen ebenfalls nur sehr dünne, unausgereifte Schichten, welche zwar eine weitere Oxidation

des metallischen Zinns hemmen, die durch Potentialerhöhung einsetzende Kupferoxidation aber nicht unterbinden können.

Mit der Erhöhung des Präparationspotentials wird der Bereich der Kupferoxidation erreicht. Vom reinen Kupfer ist bekannt, dass es in diesem pH- Bereich verstärkt in Lösung geht. Bei der Präparation der niedriglegierten Bronze CuSn4 fließen hohe Korrosionsströme, ein Indiz für den Auflösungsprozess des Kupfers, was sich in den Zusammensetzungen der erzeugten Schichten widerspiegelt. Auf dem Basismaterial entsteht eine mit dem Potential an Dicke gewinnende Duplexschicht, die hauptsächlich aus einer äußeren, elektrolytseitigen Mischschicht $\text{Cu(OH)}_2/\text{Sn(OH)}_4/\text{SnO}_2$ sowie einer dünnen, inneren, auf der Legierung liegenden SnO_2/SnO - Schicht besteht. Der Prozess der Schichtbildung kann wie folgt beschrieben werden: Aus der Legierung wird zunächst ein erheblicher Kupferanteil herausgelöst. Die für eine passivierende Zinnoxidschicht ausreichende Zinnmenge reichert sich im legierungsnahen Bereich in einer vermutlich sehr aufgeweiteten, ungeordneten Struktur an und erklärt die starke Schichtdickenzunahme. Trotz des geringen Zinngehaltes kann der Abtransport des Korrosionsproduktes Cu(OH)_2 verglichen mit dem Reinmetall Kupfer offensichtlich verlangsamt werden, d.h. es existiert ein positiver Einfluss auf die Reaktionskinetik.

An der Bronze CuSn19 werden während des Präparationsprozesses signifikant geringere Korrosionsstromstärken registriert, d.h. der Reaktionsumsatz an der Elektrode für die Bildung löslicher Kupferverbindungen einschließlich der Zinnoxidation ist deutlich kleiner. Auf Grund des wesentlich höheren Zinnangebotes in der Legierung muss weniger Kupfer aus der Oberfläche der Elektrode herausgelöst werden, um die für die Schichtbildung notwendige Zinnkonzentration zu erreichen. Es kommt damit schneller zur Ausbildung von passivierenden Oxidschichten mit der vom Zinn bekannten potentialabhängigen Schichtdickenentwicklung.

Die Passivschichten setzen sich aus einer wesentlich dünneren, elektrolytseitigen Mischschicht, bestehend aus $\text{Cu(OH)}_2/\text{Sn(OH)}_4/\text{SnO}_2$ und einer inneren, mit dem Potential anwachsenden reinen Zinnoxidschicht zusammen. Die SnO_2 -Schicht geht auch hier in die auf der Legierung liegenden SnO - Schicht über.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden elektrochemisch gebildete Oxidschichten auf reinem Zinn und auf Bronzen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Auf der Basis umfangreicher Kenntnisse des Passivverhaltens von Kupfer sollte der Einfluss des Legierungsmaterials Zinn in binären CuSn- Bronzen verschiedener Zusammensetzung geklärt werden. Das elektrochemische Verhalten von Zinn und Bronzen wurde in basischen und leicht sauren Elektrolyten studiert, auf oxidfreien Oberflächen die Bildungspotentiale in einem weiten Bereich zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung sowie die Präparationszeiten systematisch variiert und die erzeugten Schichten oberflächenanalytisch charakterisiert.

Im basischen Elektrolyten 0,1 M KOH (pH 13) löst sich Zinn im von Pourbaix berechneten Potentialbereich unter Bildung löslicher Stannite und Stannate auf. Im folgenden Passivbereich bilden sich gut strukturierte Schichten aus, die potential- und zeitabhängig an Schichtdicke gewinnen. Die Erarbeitung der XPS- Zinnstandards Sn(0), Sn(II) und Sn(IV) ermöglichte erstmals die Entwicklung detaillierter Schichtmodelle: Die mit dem Elektrolyten im Kontakt stehende äußere Mischschicht enthält Zinn(II)- und Zinn(IV)-hydroxide, die innere reine SnO₂-Schicht besitzt halbleitende Eigenschaften und geht in eine auf dem Metall liegende SnO- Schicht über. Im Phthalatpuffer (pH 5,5) wird eine Auflösung des Zinns nicht beobachtet. Die Passivschichten besitzen in diesem pH- Bereich einen ähnlichen Aufbau wie in 0,1M KOH.

Die für die reinen Metalle gefundenen Eigenschaften bestimmen auf den Bronzen CuSn4 und CuSn19 stark den Prozess der elektrochemischen Passivschichtbildung. Im für das Zinn kritischen Elektrolyten 0,1 M KOH verursacht das Kupfer der Bronzen eine Senkung der Auflösungsstromdichten um Größenordnungen. Auf CuSn4 bildet sich die vom Kupfer bekannte, gut schützende Duplexschicht Cu(OH)₂, CuO / Cu₂O aus, Zinnoxide werden leicht angereichert im Inneren der Schicht detektiert.

Auf CuSn19 gewinnt das Legierungsmetall Zinn an Einfluss und wird als die unedlere Komponente im ersten Schritt auf der Oberfläche oxidiert. In der zweiten Phase der Schichtbildung liegen Kupfer- und Zinnoxide im Verhältnis der Legierungsmetalle auf der Elektrode. Schließlich führt das Zusammenwachsen der gebildeten Zinnoxidinseln zu einer geschlossenen, für das Kupfer undurchlässigen Schicht, der Zinnanteil steigt mit Erhöhung der Präparationszeit und dem Potential auf Grund zunehmender Zinnoxidschichtdicken. Die kationischen Spezies verteilen sich in den Passivschichten in der für die Reinelemente gefundenen Folge.

Mit den vergleichenden Studien im leicht sauren Elektrolyten Phthalatpuffer (pH 5,5) wurde das Verhalten der Legierungen im Grenzbereich der Stabilität des Kupfers untersucht. Die unterschiedlichen Zinnzugaben beeinflussen die zu verzeichnenden Passivstromdichten erheblich, die Auflösung des Kupfers wird mit zunehmenden Zinnanteil in der Bronze verringert. Im Beispiel der niedriglegierten Bronze CuSn4 lösen sich zunächst erhebliche Kupfermengen unter der Bildung von Cu(II)-Ionen auf. Erst mit einer genügend hohen Anreicherung des Zinns auf dem Basismaterial kommt es zur Ausbildung einer korrosionshemmenden Zinnoxidschicht.

Auf der Legierung CuSn19 entsteht auf Grund des deutlich höheren Zinnangebotes wesentlich schneller die für die Kupfer-Ionen schwer durchlässige Zinnoxidschicht, die geringen Passivstromdichten sind ein Indiz für die Ausbildung dieser Passivschicht.

7 Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- [A90] J.M. Abels, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, (1990)
- [A97] J.M. Abels, Dissertation, Universität Düsseldorf, (1997)
- [ADK88] I. A. Ammar, S. Darwish, M.W. Khalil, A. Galal, *Mat.-wiss. und Werkstofftech.* 19, (1988), 294
- [ADP77] R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey, P.M.A. Sherwood, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 124, (1977), 1360
- [AFS97] F. Ammeloot, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Electrochimica Acta*, Vol.42, No 23-24, (1997), 3565
- [AFS98] F. Ammeloot, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 2549
- [AFS99] F. Ammeloot, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Electrochimica Acta* Vol.44, (1999), 2549
- [AGR 96] C.M.V.B. Almeida, B.F. Giannetti, T. Rabockai, *J. of Electroanalyt. Chemistry* 422, (1997), 185
- [ARF 02] P.E. Alvarez, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, C.A. Gervasi, J.R. Vilche, *Corrosion science* 44, (2002), 49
- [B47] G. Bianchi, *Chimica Ind. Milano*, Vol.29, (1947, 295,)
- [B56] V.W.H. Baur, *Acta Crystallographica*, 9, (1956), 515
- [BBM71] H. Barbre, C. Bagger, E. Maahan, *Electrochimica Acta*, 16, (1971), 559
- [BG88] T. D. Burleigh, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 135, No. 12, (1988), 2938
- [BKG 94] H. Bubert, M. Korte, R.P.H. Garten, E. Grallath, M. Wielunski, *Analytica Chimica Acta* 297, (1994), 187
- [BSA88] J. Gomez Beccera, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim Acta*, **33**, (1988), 613
- [C 82] T.A. Carlson, *Surf. Interface Anal.*, 4(4), (1982), 125
- [C 88] U. Collisi, Dissertation, Düsseldorf (1988)
- [CDP98] A. Climent-Font, G. Demortier, C. Palacio, I. Montero, J.L. Ruvalcaba-Sil, D. Diaz, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B134*, (1998)

-
- [CFS88] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik, *Physical Review B*(1988)
- [CKJ85] Y.M. Chen, T.J.O. Kelfe, W.J. James, *Thin Solid Films*, 129, (1985), 205
- [CM49] N. Cabera, N.F. Mott, *Rep. Progr. Pysics* 12, (1949), 163
- [CSA84] M.R.G. De Chiavo, R.C. Salvarezza, A. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, 14, (1984), 165
- [D94] P.Druska, Dissertation, Düsseldorf (1994)
- [DDG03] R. Diaz, I. Diez-Perez, P. Gorostiza, F. Sanz, J. R. Morante, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol.14, (2003), 533
- [DS61] V.T. Deshpande, D.B. Sirdeshmukh, *Acta Crystallogr.*, 14, (1961), 355
- [DS95] P. Druska, H.-H. Strehblow, *Surface and Interface Anal.* 23, (1995), 440
- [EK85] G. Ertl, J. Küppers, Verlag Chemie, Weinheim (1985)
- [F04] A. Foelske, Dissertation, Düsseldorf (2004)
- [F11] F. Flade, *Z. Physik. Chemie*, 76, (1911), 513
- [F98] A. Foelske, Praktikumsarbeit: Düsseldorf (1998)
- [FD09] F. Foerster, M. Dolch, *Z. Elektrochem.* Vol. 16, (1909), 599
- [FNA98] K.P. Fitzgerald, J. Nairn, A. Atrens, *Corrosion Science*, Vol.40, No. 12, (1998), 2029
- [FS04] A. Foelske, H.-H. Strehblow, *Surface Science* 554, (2004), 10
- [FST97] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, *Corrosion* 53, (1997), 389
- [GE06] H. Goldschmidt, G. Eckhardt, *Z. Phys. Chem.* Vol. 56, (1906), 385
- [H87] S. Haupt, Dissertation, Düsseldorf (1987)
- [HCC86] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Surface and Interface Analysis*, 9, (1986), 357
- [HCS85] S. Haupt, U. Collisi, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.*, 194, (1985), 179
- [HFA86] J.C. Hamilton, J.C. Farmer, R.J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986), 739
- [HS 87] S. Haupt, H.-H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.*, 228, (1987), 365
- [HS68] N. Hampson, N.A., Spencer, *Br. Corros J.* , Vol.3, (1968), 1
- [IGZA92] G.M. Ingo, L.Giorgi, N. Zacchetti, N. Azzetti, *Corrosion Science*, Vol.33, No. 3, (1992), 361
- [JEG 96] V.M. Jimenez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Eliphe, *Surface Science* 336, (1996), 556

-
- [JFE 96] V.M. Jimenez, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *Surface Science* 350, (1996), 123
- [JMEG96] V.M. Jimenez, J.A. Mejias, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *Surface Science* 366, (1996), 545
- [K02] J. Kunze, Dissertation, H.- H.- Universität, Düsseldorf, (2002)
- [KBAW74] K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy, N. Winograd, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 5, (1974), 351
- [KG90] W. Kautek, J.G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.*, 137, (1990), 2672
- [KH80a] S. Kapusta, N. Hackermann, *Electrochimica Acta*, 25, (1980), 949
- [KH80b] S. Kapusta, N. Hackermann, *Electrochimica Acta*, 25, (1980), 1001
- [KH80c] S. Kapusta, N. Hackermann, *Electrochimica Acta*, 25, (1980), 1625
- [KH81] S. Kapusta, N. Hackermann, *Electrochimica Acta*, 25, (1981), 128
- [KKS95] L. Köver, Z. Kovacs, R. Sanjines, G. Moretti, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 23, (1995), 461
- [KMKS03] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, (2003), 1157
- [KMKS03] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 554-555, (2003), 113
- [KMKS04] J. Kunze, V. Maurice, L. H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Corrosion Science* 46, (2004), 245
- [KRB96] L. Kaplan, I. Rusmann, R. L. Boxmann, S. Goldschmidt, M. Nathan, E. Ben-Jacob, *Thin Solid Films* 290-291, (1996), 355
- [KS04] P. Keller, H.-H. Strehblow, *Corrosion Science*, 46, (2004), 1939
- [L90] D. Landolt, *Surface and Interface Analysis*, Vol.15, (1990), 395
- [LSS87] M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Electrochimica Acta*, 32, (1987), 733
- [LSS92] T. Laitinen, K. Salmi, G. Sundholm, P. Kinikka, A. Yli-Pent, *Electrochimica Acta* 37, (1992), 1797
- [LTL99] G. Laguzzi, L. Tommesani, L. Luvidi, R. Bucci, G. Brunoro, *Corrosion Science* 41, (1999), 197
- [MBS03] I. Mabilie, A. Bertrand, E.M.M. Sutter, C. Fiaud, *Corros. Science* Vol.45, (2003), 855
- [MFH95] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E.M.M. Sutter, *Corr. Sci.* 37, (1995), 1903

-
- [MKS03] V. Maurice, L. H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *J. of the Electrochemical Society* 150 (7): (2003), B316-B324
- [MM92] S.T. Mayer, R.H. Müller, *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 426
- [MRG95] M. Meticos-Hukovic, A. Resetic, V. Gvozdic, *Electrochimica Acta*, Vol.40, No.11, (1995), 1777
- [MSM00] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Surf. Sci.* 458 (2000) 185
- [P98] E. Paparazzo, Kap. 19, *Archaeomaterials*, in “Handbook of surface and interface Analysis“, Marcel Dekker, (1998)
- [PGW67] R. Pugh, D.R. Gabe, M. Warner, *Corrosion Science* 7, (1967), 807
- [PM95] E. Paparazzo, L. Moretto, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 76, (1995), 653
- [PM99] E. Paparazzo, L. Moretto, *Vacuum* 55, (1999), 59
- [Pou66] M. Pourbaix, “Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions” Pergamon Press, Oxford, (1996)
- [R96] S.A.M. Refaey, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No 16, (1996), 2545
- [RBF98] L. Robbiola, J.-M. Blengino, D. Fiaud, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 12, (1998), 2083
- [RF92] L. Robbiola, C. Fiaud, *International Symposium on Control of Copper and Copper alloy Oxidation*, p. 157, Rouen, France 6.-8.7.1992
- [S00] C. Schmidt, *Dissertation Düsseldorf*, (2000)
- [S52] Sillen, L.G., *J. Chem. Educ.*, Vol.29, (1952), 600
- [S71] W. Schütz, *Metalloberflächen* 25, 6, (1971), 190
- [S76] J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, 8, (1976), 129
- [S80] D. Shuttleworth, *American Chemical Society*, (1980)
- [S87] D. Speckmann, *Dissertation, Düsseldorf* (1987)
- [S89] M.P. Seah, *Surf. Interface Analy.* 14, (1989), 488
- [S91] H. Schumann, „*Metallographie*“, 13. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991)
- [S92] H.-H. Strehblow, *Proc. Of the International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation; Revue de Metallurgie*, Rouen, France, 33, (1992)
- [S97] D. Schaepers, *Dissertation, Düsseldorf*, 1997
- [SA64] A.M. Shams El Dim, F.M. Abd El Wahab, *Electrochimica Acta*, Vol.9, (1964), 883

-
- [SBD94] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, G. Chatainier, M. Provincial, *J. of Power Sources* 52, (1994), 31
- [SBD94] H.-H. Strehblow, P. Borthen, P. Druska, *Synchrotron Techniques in International Electrochemistry*, C.A. elendres, A. Tahdjeddine, (Ed.), NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands, (1994), 295
- [SC91] S. Semancik, R. E. Cacicchi, *Thin Solid Films*, (1991), 206
- [SCR93] R. Sanjines, C. Coluzza, D. Rosenfeld, F. Gozzo, P. Almeras, F. Levy, *J. Appl. Phys* 73(8), (1993)
- [SD79] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 1, (1979), 2
- [SD63] S. Shah, D.E. Davis, *Elektrochimica Acta*. Vol. 8, (1963), 703
- [SGS00] M.P. Seah, I.S. Gilmore, S.J. Spencer, *Surface Science*, (2000), 461
- [SH68] N.A. Hampson, N.E. Spencer, *Br. Corros.*, 3, (1968), 1
- [SH76] B.N. Stirrup, N.A. Hampson, *J. Electroanal. Chem.* Vol.76, (1976), 45
- [SH83] J. M. Sanz, S. Hofmann, *Surf. Interf. Anal.*, 5(5), (1983), 210
- [SH88] H.H. Speckmann, S. Haupt, H.-H. Strehblow, *Surf.and Interface Anal.* 11, (1988), 148
- [SH00] M. Sinner-Hettenbach, *Dissertation, Uni-Tübingen*, (2000)
- [SM92] M. Seruga, M. Metikos- Hukovic, *J. Elektroanal. Chem.* Vol. 334, (1992), 223
- [SMM01] H.-H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, *Electrochimica Acta*, Vol 46, Issue 24-25, (2001), 3755
- [SMV96] M. Seruga, M. Metikos-Hukovic, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz, K. Wandelt, *J. of Electroanalytical Chemistry* 407, (1996), 83
- [SS84] H.-H. Strehblow, H.D. Speckmann, *Werkst. Korros.* 35, (1984), 512
- [ST80] H.-H. Strehblow, B. Tietze, *Electrochimica Acta* Vol.25, (1980), 839
- [SY69] M.E. Straumanis, L.S. Yu, *Acta Crystallog.*, 25A, (1969), 676
- [TCH92] J.-M. Themlin, M. Chtaib, L. Henrard, *Physical Review B*, Vol 46, No 4, (1992), 2460
- [TS77] J.H. Thomas, S.P. Sharma, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 14, No. 5, (1977), 1168
- [TWS78] H.G. Tompkins, G.K. Wertheim, S.P. Sharma, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(1), (1978), 20
- [V54] K. J. Vetter, *Z. Electrochem.* 58, (1954), 230

-
- [V61] K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, (1961)
- [VBS97] T.N. Vorobyova, V.P. Bobrovskaya, V.V. Sviridov, Metal Finishing, (1997), 14
- [VJV85] M.L. Varsanyi, J. Jaen, A. Vertzes, L. Kiss, Electrochimica Acta Vol.30, (1985), 529
- [W63] R.W.G. Wyckoff, in Crystal Structure, Vol.1, Interscience, John Wiley & Sons, (1963)
- [WAW02] M: Wadsak; T. Aastrup, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, M. Schreiner, Corrosion science 44, (2002), 791
- [WCV00] M. Wadsak, I. Constantinides, G. Vittiglio, Mikrochim. Acta 133, (2000), 159
- [WSS54] El Wakkad, S.E.S., Salem, T.M., El Sayed, S.A., J. chem. Soc, (1954), 3103
- [WVB95] H. Wojtas, S. Virtanen, H. Böhni, Corrosion Science, Vol. 37, (1995), 793
- [Y61] L. Yuang, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, (1961)