Abteilung Elektrochemie
der Universität Ulm

UHV-Untersuchungen an Au(111)- und Au(100)-Elektroden zur Struktur und chemischen Zusammensetzung von Adsorbatschichten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

von
Dominik Kramer
aus Riedlingen

Ulm 2000

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom 1. April 1995 bis Juni 1998 in der Abteilung Elektrochemie der Universität Ulm angefertigt.
Wissenschaftlicher Betreuer: Prof. Dr. D. M. Kolb

Amtierender Dekan: Prof. Dr. O. Marti

1. Gutachter: Prof. Dr. D. M. Kolb
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Witschel

Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2000
Tag der Promotion: 17.02.2000

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG 1

2. DAS NULLADUNGSPOTENTIAL 5

2.1. Bedeutung des Nulladungspotentials 5

2.2. Bestimmung des Nulladungspotentials 6

2.2.1. Aus Messungen der Oberflächenspannung 6

2.2.2. Aus Messungen der Doppelschichtkapazität 7

2.2.3. Methoden mit Flächenänderung 7

2.2.4. Weitere Methoden 8

2.3. Zusammenhang zwischen Nulladungspotential und Austrittsarbeit bzw. Oberflächenorientierung 9

3. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN MEßMETHODEN. 11

3.1. Emersion von Elektroden 11

3.2. Oberflächensensitivität und Informationstiefe 11

3.3. LEED 14

3.3.1. Einleitung 14

3.3.2. Geometrie des Beugungsbildes 15

3.3.3. Benennung von Oberflächenstrukturen 17

3.4. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS) 17

3.4.1. Einleitung 17

3.4.2. XP-Spektrum und Peakenergie 18

3.4.3. Intensitäten der XPS-Linien 20

3.4.4. Untergrund und Linienform 26

3.5. Bestimmung des Bedeckungsgrades mit XPS 27

3.5.1. Intensität einer Monolage 27

3.5.2. Berechnung der Bedeckung eines obenliegenden Adsorbats 28

3.5.3. Nur Adsorbat oder gleichmäßig mit weiterem Adsorbat bedeckt 29

3.6. Augerelektronenspektroskopie AES 30

3.6.1. Grundlagen 30

3.6.2. Energielage der Peaks 31

3.6.3. Intensitäten der AES-Linien 32

4. EXPERIMENTELLER AUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG 33

4.1. Aufbau der Meßapparatur 33

4.2. LEED 34

4.3. AES 36

4.4. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS) 37

Bemerkungen zum Auswertungsprogramm 38

4.5. Präparation der Einkristalle 40

4.6. Elektrochemische Experimente 41

4.7. Meßvorgang 42

5. NULLADUNGSPOTENTIALBESTIMMUNG UND ANIONENADSORPTION ... 45

5.1. Au(111) in Schwefelsäure 45

5.1.1. Rekonstruktion der Au(111)-Fläche 45

5.1.2. Voltammogramm und Kapazitätskurve für Au(111)/H_2SO_4 46

5.1.3. LEED-Untersuchungen 48

5.1.4. Immersionstransienten 52

Benetzungsvorgänge und Eintauchladungsdichten 52

Immersionstransienten für Au(111) 54

5.1.5. Bestimmung des Nulladungspotentials 55

5.1.6. AES-Untersuchungen 57

5.1.7. Untersuchung der Adsorbatschicht mit XPS: Bedeckungsgrad 58

5.1.8. Untersuchung der Adsorbatschicht mit XPS: elektrochemische Verschiebung 63

5.1.9. Austrittsarbeit und absolutes Elektrodenpotential 67

5.2. Au(111) in Perchlorsäure 71

5.2.1. Bestimmung des Nulladungspotentials 71

5.2.2. LEED: Beobachtung der Rekonstruktionsaufhebung 74

5.2.3. XPS-Ergebnisse zur Zusammensetzung der Doppelschicht und elektrochemische Verschiebung 76

5.2.4. AES-Untersuchungen 80

5.3. Au(100) in Schwefelsäure 82

5.3.1. LEED-Untersuchungen: Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche 82

5.3.2. Bestimmung des Nulladungspotentials und elektrochemische Untersuchungen 86

5.3.3. Vergleich mit Potentialsprungtransienten 90

5.3.4. AES- und XPS-Untersuchungen 92

5.4. Zusammenfassung 92

6. ABSCHEIDUNG VON PALLADIUM 95

6.1. Grundlagen zur Metallabscheidung 95

6.2. Bisherige elektrochemische und UHV-Untersuchungen 95

6.3. Experimentelles Vorgehen 96

6.4. Zyklische Voltammogramme 96

6.5. Eintauchtransienten 97

6.6. LEED 98

6.7. XPS-Untersuchungen 100

6.8. AES-Untersuchungen 106

6.9. Zusammenfassung und Diskussion 108

7. ADSORPTION VON 4-AMINOTHIOPHENOL 111

7.1. Selbstorganisierte Monoschichten 111

7.2. Adsorption von 4-Aminothiophenol auf Au(111) aus Schwefelsäure 112

7.3. Struktur des Adsorbats 113

7.4. XPS-Untersuchungen: Bindungsenergien 115

7.5. XPS: Bestimmung des Bedeckungsgrades 118

7.6. Au(111) 4-Aminothiophenol aus Ethanol 120

7.7. Zusammenfassung und Ausblick 121

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 123

9. LITERATURVERZEICHNIS 126

1. Einleitung

Ziel der Forschung in der Chemie ist das Verständnis von Stoff- und Materialeigenschaften sowie von Reaktionen auf atomarer Ebene. Dies gilt für die gesamte moderne Chemie, etwa wenn die organische oder anorganische Chemie Stoffe mit gewünschten Eigenschaften liefert, indem anhand der Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Molekül- bzw. Festkörperstrukturen und Stoffeigenschaften eine gezielte Synthese erfolgt. Das Ziel der Elektrochemie als Wissenschaft ist das Verständnis der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt, und auch in diesem Fachgebiet bedeutet dies eine Kenntnis der Struktur und der Vorgänge auf atomarer Ebene. Dabei zeigt sich eine enge Verwandtschaft zu den Oberflächenwissenschaften. Für diese sind – vor allem zur Untersuchung von Festkörperoberflächen – Ultrahochvakuum-(UHV-)Anlagen und die UHV-Untersuchungsmethoden unverzichtbar, da sie einzigartige und aufgrund der Abwesenheit von kontaminierenden Gasen sehr zuverlässige Möglichkeiten für die Untersuchung sowohl der chemischen Zusammensetzung, als auch der geometrischen und elektronischen Struktur bieten. Kombiniert man eine UHV-Untersuchungsanlage mit einer elektrochemischen Zelle, so kann man den großen Nutzen der Oberflächenwissenschaften für die Elektrochemie erschließen: Wie nämlich gezeigt wurde, kann die elektrochemische Doppelschicht intakt in das Ultrahochvakuum überführt werden [1].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur von Adsorbaten mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht. Die UHV-Methoden LEED und die Variante mit höherenergetischen Elektronen RHEED gehören zu den wichtigsten Verfahren zur Strukturuntersuchung von Oberflächen. Sie haben äußerst wertvolle Beiträge hierzu geleistet und sind auch in Zukunft unentbehrlich, obschon die Bedeutung der Rastersondenmethoden zugenommen hat. Der Versuchsaufbau ist im Vergleich zu Röntgenbeugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung, die in den letzten Jahren auch für die Elektrochemie zunehmend verfügbar wurde, recht einfach.

Vor allem zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung sind die UHV-Methoden, und hier besonders die Photoelektronenspektroskopie, hervorragend geeignet. In der vorliegenden Arbeit wurden die röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) angewandt. Die XPS ermöglicht nicht nur den Nachweis und die quantitative Bestimmung aller Elemente außer Wasserstoff und Helium,

sondern erlaubt meist auch die Ermittlung der Oxidationsstufen, so daß die vorliegenden Verbindungen identifiziert werden können (chemische Information). Gerade für das Verständnis elektrochemischer Vorgänge wie der Metallabscheidung ist die Kenntnis des Ladungszustands der adsorbierten Metallatome äußerst wertvoll. Darüber hinaus können mit der Photoelektronenspektroskopie Informationen über die Verteilung der Ladungen und den Potentialverlauf in der elektrochemischen Doppelschicht erhalten werden. Auf diese Weise leistet sie einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung eines realistischen Doppelschichtmodells.

Für viele elektrochemische Untersuchungen sind absolut saubere Oberflächen eine wichtige Voraussetzung. Daher ist das UHV auch zur Oberflächenpräparation außerordentlich wertvoll, weil sie hier zuverlässig reproduzierbar und kontrollierbar erfolgen kann, z.B. durch Ionenätzen (Sputtern, in der vorliegenden Arbeit mit Argonionen) und Tempern. Für die Bestimmung des Nulladungspotentials reaktiver Oberflächen durch Messung der Eintauchtransienten (Immersionsmethode) ist die UHV-Präparation unerläßlich. Das Nulladungspotential ist eine zentrale Größe zur Beschreibung des Zustands einer Elektrode und daher von grundlegender Bedeutung in der Elektrochemie.
Möchte man die Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens von der Struktur der Elektrodenoberfläche untersuchen, so muß man Elektroden mit atomar wohldefinierter Struktur verwenden. Alle Arbeiten wurden daher mit Hilfe von Goldeinkristallelektroden, genauer mit Au(111)- und Au(100)-Oberflächen, durchgeführt, deren Struktur sehr gut erforscht ist und die relativ leicht zu präparieren sind. Bei den untersuchten Systemen war außerdem das elektrochemische Verhalten bereits mit klassischen elektrochemischen Methoden studiert worden, so daß sich eine sichere Basis für die UHV-Untersuchungen bot.

Die vorliegende Arbeit ist der Grundlagenforschung zuzuordnen, die das Ziel hat, Wissen und Verständnis zu erreichen. Ein Bonmot sagt: Forschungsergebnisse werden immer nutzbringend verwendet, die Frage ist nur wann! Von neuen Erkenntnisse auf den Gebieten, die auch in dieser Arbeit behandelt werden, sollen vor allem folgende technische Anwendungen profitieren: die Verbesserung galvanischer Prozesse, die Optimierung von Katalysatoren und die gezielte Modifikation von Oberflächen (Korrosion, Benetzung, Adhäsion, Reibung, optische Eigenschaften).

Im Folgenden werden zunächst allgemeine Grundlagen und die theoretischen Grundlagen der verwendeten Meßmethoden erläutert. Nach der Darstellung des Aufbaus der Versuchs-

apparatur und der Durchführung der Experimente in Kap. 4 werden dann die Ergebnisse vorgestellt. Mit den Elektrolyten Schwefelsäure und Perchlorsäure wurden mit der Immersionsmethode Nulladungspotentiale bestimmt; außerdem wurde das Adsorbat und die ins UHV überführte Doppelschicht untersucht. Im folgenden Kapitel 6 werden die Untersuchungsergebnisse zur Abscheidung (und Auflösung) von Palladium vorgestellt. Ein wichtiger Aspekt der durchgeführten Messungen war dabei die Ermittlung des Ladungszustandes der abgeschiedenen Metallionen, ein anderer die Bestimmung geordneter Adsorbatstrukturen. Letztlich soll durch die Klärung solcher Fragestellungen ein tiefergehendes Verständnis des Abscheidungsprozesses erhalten werden. Die Metallabscheidung ist durch ihre Anwendung in der Galvanotechnik technisch und wirtschaftlich sehr bedeutsam. Auch die Herstellung heterogener Katalysatoren, z.B. für Brennstoffzellen, erfolgt zunehmend mittels elektrochemischer Metallabscheidung.

Der Ergebnisteil wird mit der Darstellung der Untersuchungsergebnisse zu thiolbedeckten Elektroden abgeschlossen. Das Aufbringen von Thiolen auf Goldoberflächen, wobei spontan eine hochgeordnete Schicht entsteht (*self-assembled monolayer* SAM), hat in den letzten Jahren ein außerordentlich großes wissenschaftliches Interesse hervorgerufen. Da es einerseits eine Vielzahl an möglichen Mercaptanen gibt und da andererseits die gebildete Schicht auch nachträglich modifiziert werden kann, zielen die Untersuchungen auf die Bildung maßgeschneiderter Schichten und damit maßgeschneiderter Oberflächeneigenschaften.

Schließlich wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben. Ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungsgebiete rundet die Arbeit ab.

2. Das Nulladungspotential

Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung von Nulladungspotentialen. Daher soll zuerst klargestellt werden, was Nulladungspotentiale sind und wie man sie bestimmt. Es soll ferner erläutert werden, wie sie bei Einkristallelektroden von der Oberflächenorientierung abhängen.

2.1. Bedeutung des Nulladungspotentials

Das Potential, bei dem eine Elektrode keine Überschußladung trägt, wird Nulladungspotential *pzc* (engl.: *potential of zero charge*) genannt.
Im einfachsten Modell (Doppelschichtmodell [1)] von HELMHOLTZ, 1879) entspricht die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt einem Kondensator mit parallelen Platten: Die Elektrode ist von einer Schicht von Ionen bedeckt, während die Elektrodenoberfläche die entgegengesetzte Ladung trägt. Das *pzc* ist das ausgezeichnete Potential, bei dem der Kondensator ungeladen ist, weil weder die Elektrodenoberfläche noch die angrenzende Lösungsschicht Ladungen tragen.
Reale Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenzen sind jedoch wesentlich komplexer als das einfache Modell: Oft werden Ionen nicht nur elektrostatisch, sondern auch aufgrund von spezifischen chemischen Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden; man nennt sie spezifisch adsorbiert. Die Schwerpunkte der Ionen, die ohne Solvathülle direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, definieren die sogenannte innere Helmholtzebene [2]. Die äußere Helmholtzebene ist durch den minimalen Abstand vollständig solvatisierter Ionen vor der Elektrodenoberfläche festgelegt. Weitere Ionen bilden dann die diffuse Schicht (GOUY und CHAPMAN), die durch das Wechselspiel von thermischer Bewegung und elektrostatischer Anziehung ausgebildet wird. Entscheidend für die Ladung der Elektrode und für das Nulladungspotential ist die Summe aller Ladungen (=Integral der Ladungsdichte). Insgesamt erwartet man bei Elektrodenpotentialen positiv vom *pzc* vorwiegend Anionen vor der Elektrode, negativ vom *pzc* vorwiegend Kationen.

[1] Noch heute ist der Ausdruck “elektrolytische Doppelschicht” für die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt sehr weit verbreitet.

Damit leuchtet ein, daß das Nulladungspotential $E_{\sigma=0}$ eine ganz fundamentale Größe für die Beschreibung der Phasengrenze und damit für die gesamte Elektrochemie ist [3]. Nicht nur die Adsorption von Ionen wird vorwiegend durch das *pzc* bestimmt, sondern auch die Adsorption neutraler (meist organischer) Moleküle. Diese adsorbieren aus wässriger Lösung bei Potentialen um $E_{\sigma=0}$, da mit zunehmender Ladung immer mehr Wasserdipole zur Elektrode gezogen werden. Dementsprechend werden die Oberflächenspannung und die differentielle Doppelschichtkapazität bei Anwesenheit organischer Moleküle bei Potentialen in der Nähe des *pzc* des Leitelektrolyten am stärksten verringert. Aus der Verschiebung des *pzc* relativ zu dem des Leitelektrolyten können Rückschlüsse auf die Orientierung adsorbierter Dipole gezogen werden [4].

2.2. Bestimmung des Nulladungspotentials

2.2.1. Aus Messungen der Oberflächenspannung

Nach der Lippmannschen Elektrokapillargleichung

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{T,p,\mu} = -\sigma$$

ist die Ladungsdichte σ einer flüssigen Elektrode gleich der negativen Änderung der Oberflächenspannung γ mit dem Potential *E*. Da γ bei flüssigen Elektroden (vor allem Quecksilber, aber auch andere, z.B. Gallium) leicht gemessen werden kann (Elektrokapillarkurve), kann das *pzc* hier einfach und direkt aus dem Maximum der Elektrokapillarkurve bestimmt werden, so daß das *pzc* flüssiger Elektroden gut bekannt ist.

Da Festkörperoberflächen auch elastisch deformiert werden können, sind in diesem Fall die Zusammenhänge komplizierter und es gilt hier die verallgemeinerte Lippmanngleichung [5]

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{T,p,\mu} = \sigma + \sum\left(\gamma\delta_{\mathrm{nm}} - g_{\mathrm{nm}}\right)\left(\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{nm}}}{\partial E}\right)_{T,p,\mu},$$

mit der (tensoriellen) Dehnung $\varepsilon_{\mathrm{nm}}$ der Oberfläche durch elastische Deformation (*surface strain*) und der (tensoriellen) elastischen Spannung g_{nm} (*surface stress*). Die Oberflächenspannung γ kann bei Festkörpern nicht direkt gemessen werden. Änderungen von γ werden durch Integration der Ladung erhalten. Die umgekehrte Bestimmung der Ladung und somit des *pzc* von festen Elektroden aus γ ist folglich nicht möglich.

2.2.2. Aus Messungen der Doppelschichtkapazität

Aus dem in Kap. 2.1 erwähnten GOUY- CHAPMAN-Modell ergibt sich die Kapazität C_G der diffusen Schicht zu [6]

$$C_G = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{l_D} \cosh\left(\frac{z e_0 (E - E_{\sigma=0})}{2kT} \right),$$

wobei für die Debyelänge l_D gilt: $l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{2(z e_0)^2 n_0}}$.

Am Nulladungspotential $E_{\sigma=0}$, wo keine Raumladungsschicht im Elektrolyten vorhanden ist, hat die Kapazität C_G demnach ein Minimum. Gemessene Doppelschichtkapazitäten C enthalten neben C_G noch einen konzentrationsunabhängigen Beitrag der inneren Doppelschicht C_i:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_G},$$

der nach dem Modell von STERN [7] durch eine starre (Helmholtz-)Doppelschicht verursacht wird. Aber auch ohne diese muß C_i wegen des Beitrags des Metalls zur Doppelschichtkapazität berücksichtigt werden, wie neuere Modelle zeigen [8, 9].

Die differentielle Doppelschichtkapazität $C = \left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{T,p,\mu}$ kann mit Wechselstromtechniken leicht gemessen werden. Daher wird das Nulladungspotential oft anhand des Minimums von Kapazitätskurven bestimmt. Voraussetzung ist (neben einer sauberen Oberfläche), daß die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht durch die der diffusen Teilschicht bestimmt wird, d.h. die Lösung muß verdünnt sein und es darf keine spezifische Adsorption auftreten. Diese Art der *pzc*-Bestimmung ist die Methode der Wahl für Festelektroden, wie z.B. Silber oder Gold. Bei reaktiven Metallen, wie etwa Platin oder Palladium, kann sie aber wegen des stark eingeschränkten Doppelschichtbereiches nicht angewandt werden.

2.2.3. Methoden mit Flächenänderung

Die Oberflächenladungsdichte $\sigma = Q/A$ kann auch ermittelt werden, indem man bei konstantem Potential die Elektrodenoberfläche A ändert. Diese Methode kann besonders

einfach bei Quecksilberelektroden angewendet werden, aber auch bei Festkörperelektroden: Bei der **Immersionsmethode** [10] mißt man den Strom, der bei verschiedenen Eintauchpotentialen beim ersten Kontakt einer sauberen Elektrodenoberfläche mit dem Elektrolyten fließt. Unter Bedingungen, bei denen keine oder vernachlässigbar geringe faradayschen Ströme fließen, dient dieser Strom ausschließlich zur Aufladung der Doppelschicht. Die Richtung des Ladestroms ändert sich am Nulladungspotential. In der vorliegenden Arbeit wurden mit der Immersionsmethode *pzc*-Werte für Goldeinkristallelektroden in Schwefelsäure und Perchlorsäure bestimmt. Wegen des großen Doppelschichtbereichs von Gold sind die letztgenannten Bedingungen zuverlässig erfüllt.
Der Immersionsmethode verwandt ist die Nulladungspotentialbestimmung durch abrasiven Abtrag der Oberfläche [11, 12]. Allerdings wird hier die Oberflächenstruktur sicherlich gestört.
Es wurde auch versucht, im Prinzip in Umkehrung der Eintauchtechnik zur Bestimmung des Nulladungspotentials, die Ladung der Doppelschicht durch ein inertes Chemisorbat (meist CO) zu verdrängen [13]. Während bei der Immersionsmethode eine neue Schicht aus Solvens und Adsorbaten gebildet wird, möchte man sie hier von der Oberfläche wegschieben. Falls eine vollständige Verdrängung zu einer völlig neutralen Oberfläche gelingen sollte, wird auch hier das Nulladungspotential als das Elektrodenpotential erhalten, bei dem von außen keine Ladung zugeführt werden muß.

2.2.4. Weitere Methoden

Eine Vielzahl weiterer Methoden zur Nulladungspotentialbestimmung ist in [3] beschrieben. Hier sei nur erwähnt, daß man sich die Abstoßung geladener Oberflächen zunutze machen kann, z.B. durch die Reibungsmethode [14]. Wie bereits erwähnt, adsorbieren organische Substanzen vorwiegend am *pzc*; auch dies läßt sich zur Bestimmung von $E_{\sigma=0}$ nutzen [14].

Es wurde auch versucht, mit spektroskopischen Methoden die Orientierung der Wasserdipole an der Elektrode herauszufinden [15, 16]. Die Orientierung eines Dipols an der Phasengrenze sollte sich am *pzc* oder – falls spezifische Wechselwirkungen auftreten – in dessen Nähe ändern.
Da die Elektrode am Nulladungspotential keine Ladung trägt, kompensieren sich am *pzc* die Ladungen von Kationen und Anionen vor der Elektrode. Eine Nulladungspotential-bestimmung kann daher auch durch die Messung der Oberflächenkonzentrationen von Kationen und Anionen erfolgen. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise ist die Abschätzung

des *pzc* durch die Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen der Ionen an herausgezogenen Gold- [17] oder Silberelektroden mittels XPS [18].

2.3. Zusammenhang zwischen Nulladungspotential und Austrittsarbeit bzw. Oberflächenorientierung

Bringt man im Vakuum zwei ungeladene Metalle in Kontakt, so werden sich ihre Oberflächen wegen der im allgemeinen verschiedenen Austrittsarbeiten entgegengesetzt aufladen, und wenn man eine dem Kontaktpotential entsprechende Gegenspannung zwischen die Metalle anlegt, werden sie ungeladen bleiben [2)]. Befinden sich die zwei verschiedenen Metalloberflächen nicht im Vakuum, sondern tauchen in denselben Elektrolyten, so gilt ganz analog: Es können im allgemeinen nur dann beide Oberflächen ungeladen sein, wenn zwischen ihnen eine Potentialdifferenz besteht. Die Nulladungspotentiale werden sich also unterscheiden, und in einer ersten Näherung, die vernachlässigt, daß verschiedene Metalle mit den Lösungsmolekülen unterschiedlich wechselwirken können, wird die Potentialdifferenz $\Delta E_{\sigma=0}$ gleich der Austrittsarbeitsdifferenz $\Delta\Phi^{\mathrm{M}}$ sein. Aufgrund dieser Überlegung erkannte schon A. FRUMKIN, daß verschiedene Elektrodenmaterialien auch unter sonst gleichen Bedingungen (und das heißt vor allem in gleichen Elektrolyten) unterschiedliche Nulladungspotentiale haben müssen und daß die Hauptursache dafür unterschiedliche Austrittsarbeiten sind [19]: "...eine der Existenz von Kontaktpotentialen ... zwischen Metallen im Vakuum analoge Erscheinung" [20].

In der modernen Formulierung nach TRASATTI gilt [21, 22]

$$E_{\sigma=0} = \Phi^{\mathrm{M}} + X^{\mathrm{M}} + K$$

mit dem Phasengrenzenparameter (*interfacial parameter*) X^{M}, der sich aus der Änderung des Oberflächenpotentials $\delta\chi^{\mathrm{M}}$ von M bei Kontakt mit der Lösung und dem Potentialbeitrag g^{S} der Orientierung der Solvensmoleküle zusammensetzt:

$$X^{\mathrm{M}} = \delta\chi^{\mathrm{M}} + g^{\mathrm{S}}.$$

[2] Die Kelvinmethode zur Messung von Austrittsarbeitsdifferenzen beruht darauf, daß die Kompensationsspannung bei ungeladenen Oberflächen gemessen wird.

Die Konstante *K* enthält die Potentialdifferenz an der Grenzfläche Referenzelektrode/Lösung. Im Falle zweier Elektroden folgt aus der obigen Gleichung, wenn dieselbe Potentialskala (dieselbe Referenzelektrode) benutzt wird:

$$\Delta E_{\sigma=0} = \Delta\Phi^{\mathrm{M}} + \Delta X^{\mathrm{M}} .$$

Die Austrittsarbeit Φ^{M} hängt von der kristallographischen Orientierung einer Oberfläche ab. Man wird für verschiedene Kristallflächen desselben Materials ähnliche Wechselwirkungen mit der Lösung erwarten, und dementsprechend ist die Hauptursache für Unterschiede $\Delta E_{\sigma=0}$ der Nulladungspotentiale verschiedener Einkristallflächen der Unterschied $\Delta\Phi^{\mathrm{M}}$ [23].
Die Austrittsarbeit Φ^{M} wächst in der Reihe (110) < (100) < (111). Atomar rauhe („offene“) Oberflächen haben also ein kleineres Φ^{M} als dicht gepackte, geschlossene Oberflächen. Die Ursache hierfür ist der SMOLUCHOWSKI-Effekt: Die Elektronendichte an der Oberfläche eines Kristalls relaxiert im Vergleich zur Elektronendichteverteilung der hypothetischen, sogenannten “idealen” Oberfläche, die man durch Auseinanderschneiden eines Kristalls entlang der Grenzflächen der Wigner-Seitz-Zellen erhalten würde. Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei verringert, indem der Elektronendichteverlauf glatter wird. Es entsteht ein zusätzliches elektrostatisches Potential (eine Doppelschicht) an der Oberfläche, das die Austrittsarbeit verringert. Der Glättungseffekt und damit die Auswirkung auf die Austrittsarbeit ist umso ausgeprägter, je rauher die Oberfläche ist [24].

Der Phasengrenzenparameter X^{M} wächst laut [25] in der Richtung (111) < (100) < (110); demgemäß sollte die Steigung einer Auftragung von Φ^{M} gegen $\Delta E_{\sigma=0}$ etwas kleiner sein als eins. Experimentell ist dies jedoch noch nicht zweifelsfrei belegt: Aus Impedanzspektren erhaltene *pzc*-Werte zeigten bei Auftragung gegen Φ^{M} die Steigung eins [26].

3. Physikalische Grundlagen der verwendeten Meßmethoden

3.1. Emersion von Elektroden

Das Herausziehen der Elektrode aus dem Elektrolyten wird Emersion genannt. Untersuchungen an herausgezogenen Elektroden liefern nur dann brauchbare Ergebnisse im Hinblick auf das Geschehen in der Lösung, wenn

1. die Doppelschicht intakt aus der Lösung herausgezogen wird,
2. keine Elektrolytreste auf der Probe verbleiben, die die Untersuchungen stören,
3. keine Kontamination erfolgt.

Durch umfangreiche Arbeiten, vor allem von HANSEN und KOLB, wurde mit Hilfe von Messungen der Leitfähigkeit von Dünnschichtelektroden [27, 28], der Austrittsarbeit [29, 30, 31, 32, 33] und der Photoelektronenspektren [17, 34] belegt, daß die chemische Zusammensetzung und der Potentialabfall der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt bei Emersion unter Potentialkontrolle in einem weiten Potentialbereich erhalten bleibt [1]. Die herausgezogene Phasengrenzschicht ist nach neueren ellipsometrischen Messungen bei verdünntem Elektrolyten weniger als 2 nm dick [35]. Dies entspricht einer Trennung der Schicht vom Lösungsvolumen gerade außerhalb der äußeren Helmholtzebene, die durch den minimalen Abstand vollständig solvatisierter Ionen von der Elektrodenoberfläche gebildet wird.

3.2. Oberflächensensitivität und Informationstiefe

Sehr viele Oberflächen-Untersuchungsmethoden (eine Übersicht über diese Methoden ist z.B. in [36] und [37] gegeben) – sowohl die in dieser Arbeit angewandten Methoden LEED (*low energy electron diffraction*), AES (Augerelektronenspektrometrie) und XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*), als auch weitere wie z.B. die Elektronen-Energieverlustspektrometrie EELS einschließlich HREELS – sind deshalb so außerordentlich oberflächensensitiv, weil bei ihnen langsame Elektronen detektiert werden, die von der Probe gestreut oder ausgesandt werden. Deren mittlere freie Weglänge ist in Festkörpern sehr klein, und die detektierten Elektronen stammen daher nur von den obersten Atomlagen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, das in einer bestimmten Tiefe *z* einer Probe erzeugt wird (z. B. ein Augerelektron), aus der Oberfläche unter einem bestimmten Winkel α austritt, wird durch die Tiefenverteilungsfunktion $\Phi(z,\mu_0)$ mit $\mu_0 = \cos\alpha$ beschrieben. Bis etwa 1987 wurde meist angenommen, daß diese einem einfachen Exponentialgesetz analog dem Bouguer-Lambertschen Gesetz folgt:

$$\Phi(z,\mu_0) = \exp\left(\frac{-z}{\lambda\ \mu_0}\right), \qquad \mu_0 = \cos\alpha\ . \tag{1}$$

Elektronen erleiden aber nicht nur inelastische Stöße, sondern auch elastische (die man sich bei LEED zunutze macht). Daher ist die Tiefenverteilungsfunktion wesentlich komplizierter [38, 39]; sie kann im Rahmen der Transportnäherung exakt angegeben werden [40] und entspricht der Formel

$$\Phi(z,\mu_0) = -a_1 \exp\left(\frac{-z}{\lambda_t\ \mu_0}\right) + a_2(\mu_0)\exp\left(\frac{-z}{\lambda_a\ \mu_0}\right) + a_3(\mu_0)\exp\left(\frac{-z}{\lambda_a}\right),$$

die zuerst durch empirische Anpassung an Ergebnisse von Monte-Carlo-Berechnungen erhalten wurde [41].

Der Mittelwert der Weglängen, die Elektronen mit bestimmter kinetischer Energie in einem Material zurücklegen, ehe sie bei einem Stoß Energie verlieren, wird „inelastische mittlere freie Weglänge“, kurz IMFP oder λ_i, genannt [3)]. Für Elektronen im Energiebereich von 100 bis 1000 eV beträgt die IMFP typischerweise etwa 0.5 – 2.5 nm oder 2 – 10 Atomlagen, und dies ist – wie oben bereits angemerkt – die Ursache für die ausgesprochene Oberflächensensitivität der elektronenspektroskopischen Methoden. Da in einem Material neben den inelastischen immer auch elastische Stöße auftreten, kann die IMFP nur sehr schwer experimentell bestimmt werden, weshalb statt ihrer die Abschwächungslänge AL oder λ ermittelt wird. Man nimmt dabei an, daß die oben angegebene Näherungsgleichung (1) erfüllt ist, vernachlässigt also elastische Kollisionen. Weitere für die Spektroskopie wichtige Größen sind die Austrittstiefe (die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron die Oberfläche ohne Energieverlust erreicht, ist dort $1/e \approx 37\%$) und die Informationstiefe (die Tiefe, von der ein bestimmter Anteil, z.B. 90%, der detektierten Elektronen stammt) und die Probentiefe ($= 3\lambda$) [42].

[3] Das ist sprachlich ungenau, da ja die mittlere, von inelastischen Stößen freie, Weglänge gemeint ist.

Für die quantitative Bestimmung der vorhandenen Elemente anhand von AE- oder XP-Spektren müssen die freien Weglängen bekannt sein oder sorgfältig abgeschätzt werden. Für eine solche Abschätzung gibt es im wesentlichen zwei Ansätze [43]:

1. Die Anpassung von Kurven der Form $\lambda = A_i E_{\text{kin}}^{-2} + B_i E_{\text{kin}}^{\beta}$ an experimentelle AL-Werte λ.

Diese werden in der Regel aus Spektren von mit dünnen Schichten bedeckten Substraten erhalten. Dieser Ansatz geht auf SEAH und DENCH zurück [44], die aus einer Zusammenstellung experimenteller Daten die Beziehung

$$\lambda = A_i E_{\text{kin}}^{-2} + B_i E_{\text{kin}}^{\beta}$$

mit β = ½ ableiteten, wobei für Elemente $A_i = 538\,(\text{eV})^2$ und $B_i = 0.41\sqrt{a}$ gilt, für anorganische Stoffe $A_i = 2170\,(\text{eV})^2$ und $B_i = 0.72\sqrt{a}$. Die Atomgröße a wird aus dem Molvolumen bzw. der Dichte ρ und der Molmasse M berechnet: $a^3 = \frac{M}{N_{\text{A}}\rho}$. Für den Exponenten β ist aber ein größerer Wert von 0.7 realistisch [45], wobei ein fehlerhaftes β für kleine Energieintervalle nur einen kleinen Fehler im Ergebnis bewirkt [46].

Die zugrundeliegende Gleichung hat keine theoretische Grundlage, sondern ist lediglich als nützliche empirische Näherung gedacht.

2. Die Benutzung von Formeln, die aus berechneten Weglängen folgen.

Die zugrundeliegenden Theorien berücksichtigen, daß die inelastische Streuung von Elektronen bei höheren Energien hauptsächlich durch die Plasmonenanregung dominiert wird, die durch die Bethe-Gleichung

$$\text{IMFP} = \lambda_{\text{i}} = E_{\text{kin}} / (E_p^2 \beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}))$$

wiedergegeben werden kann. Ein Plasmon ist das Quant einer Plasmaschwingung; diese ist eine kollektive longitudinale Anregung des Leitungselektronengases. Die Plasmonenenergie ist

$$E_p = \hbar e_0 \sqrt{\frac{N_e}{V \varepsilon_0 m_e}} \approx \frac{\hbar e_0 \sqrt{N_A}}{\sqrt{\varepsilon_0 m_e}} \sqrt{\frac{\nu\rho}{M}} \approx 28.816\,\text{eV} \sqrt{\frac{\nu\rho\,\text{cm}^3}{M\,\text{mol}}},$$

wobei die Elektronendichte N_e / V meist anhand der Dichte ρ, der Molmasse M und der Zahl der Valenzelektronen ν abgeschätzt wird.

Die zur Zeit genaueste und experimentell überprüfte [47] Formel für die IMFP ist die von TANUMA, eine modifizierte Form der Bethe-Gleichung,

$$\text{IMFP} = \lambda_i/\text{Å} = \frac{E_{\text{kin}}}{E_p^2\left(\beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - \frac{C}{E_{\text{kin}}} + \frac{D}{E_{\text{kin}}^2}\right)},$$

wobei die Parameter β, γ, C, D anhand empirischer Formeln aus der Dichte berechnet werden [48].

3.3. LEED

3.3.1. Einleitung

LEED (*low energy electron diffraction*), die Beugung langsamer Elektronen, ist eine der wichtigsten Methoden zur Strukturbestimmung bei Einkristalloberflächen. Insbesondere bei der Entdeckung und Aufklärung von Rekonstruktionsphänomenen hat es eine herausragende Stellung eingenommen. In der Elektrochemie hat die Bedeutung von LEED durch die weite Verbreitung des Rastertunnelmikroskops, das die direkte Beobachtung von Oberflächen im realen Raum oft auch mit atomarer Auflösung erlaubt, allerdings etwas abgenommen.
Die Elektronenbeugung ist schon relativ lange bekannt und hat bei der Bestätigung der Quantenmechanik eine wichtige Rolle gespielt: DAVISSON und GERMER bewiesen 1927 die Wellennatur des Elektrons durch Elektronenbeugung an Nickel [49]. Zu einem Elektron, das sich entsprechend einer Beschleunigungsspannung U mit dem Impuls p bewegt, gehört nach DEBROGLIE eine Wellenlänge von

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e_0 U}} \approx 0.1\sqrt{\frac{150.4}{U/V}}\,\text{nm}\,.$$

LEED ist eine der leistungsfähigsten Methoden der Oberflächenkristallographie [50]. Es ermöglicht

1. die Bestimmung der Symmetrie, der Art und der Größe des Gitters zweidimensional periodischer Strukturen, z.B. der Oberfläche kristalliner Proben. Dazu genügt eine einfache Betrachtung des Beugungsbildes.
2. die Bestimmung der exakten Atompositionen innerhalb des Gitters. Da hierzu aber exakte Intensitätsmessungen und eine schwierige Strukturuche mit außerordentlich aufwendigen Berechnungen nötig ist, werden derartige Auswertungen immer noch relativ selten und nur in wenigen Laboratorien ausgeführt [51].

3. zumindest im Prinzip Aussagen über die lokale Geometrie, d.h. die Abstände und Anordnung benachbarter Atome, auch wenn keine langreichweitige Ordnung auftritt. Die Information ist in diesem Fall in der diffusen Intensitätsverteilung enthalten.
4. durch eine Analyse von Intensitätsprofilen Aussagen über die Art und Anzahl von Defekten [52], also von Abweichungen von der ideal periodischen Anordnung, wie z.B. Punktdefekte, Stufen oder Domänengrenzen.

Vollständige Strukturbestimmungen mit LEED sind zwar sehr schwierig, man erhält jedoch auch die Abstände senkrecht zur Oberfläche. In diesem Punkt, sowie bei der erreichbaren Genauigkeit, ist LEED den Rastersondenmethoden überlegen.

3.3.2. Geometrie des Beugungsbildes

Bei LEED werden nur elastisch gestreute Elektronen detektiert, für die definitionsgemäß der Energieerhaltungssatz gilt. Die Beträge der Wellenvektoren von einfallendem und gebeugtem Strahl sind also identisch:

$$k^2 = k'^2 .$$

Für konstruktive Interferenz bei der Beugung an einem idealen Gitter müssen die Laue-Gleichungen erfüllt sein. Äquivalent dazu ist die Forderung, daß bei der elastischen Streuung eines Teilchens am Gitter die Impulserhaltung gelten muß. Um das Beugungsbild zu ermitteln, das diese Bedingung erfüllt, verwendet man häufig die mathematische Konstruktion des reziproken Gitters: Beugungsmaxima werden immer dann erhalten, wenn sich dieses mit der sogenannten Ewaldkugel mit dem Radius $k = 2\pi / \lambda$ schneidet.

Für ein ideales zweidimensionales Gitter gelten nur zwei Laue-Gleichungen, und die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche $\mathbf{k}_\perp$ unterliegt keiner Auswahlregel. Es gilt daher

für das ideale zweidimensionale Gitter	für ein dreidimensionales Gitter:
$\mathbf{k}'_\parallel = \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}_{hk}$	$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_{hkl}$

Ein Vektor des reziproken Gitters ist gegeben durch

$\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$	$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$
mit	mit
$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b}\times\mathbf{n}}{A}$, $\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n}\times\mathbf{a}}{A}$,	$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{V}$, $\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{V}$, $\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{V}$,

$A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{n}$,
wobei $\mathbf{n}$ ein Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche ist.

$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$

In einer äquivalenten Definition werden die Vektoren $\mathbf{a}_i^*$ des reziproken mit den Vektoren des realen Gitters $\mathbf{a}_j$ durch

$$\mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

verknüpft.

Das reziproke Gitter eines zweidimensionalen Gitters ist durch Stangen wiederzugeben, wie in Abb. 1 gezeigt ist:

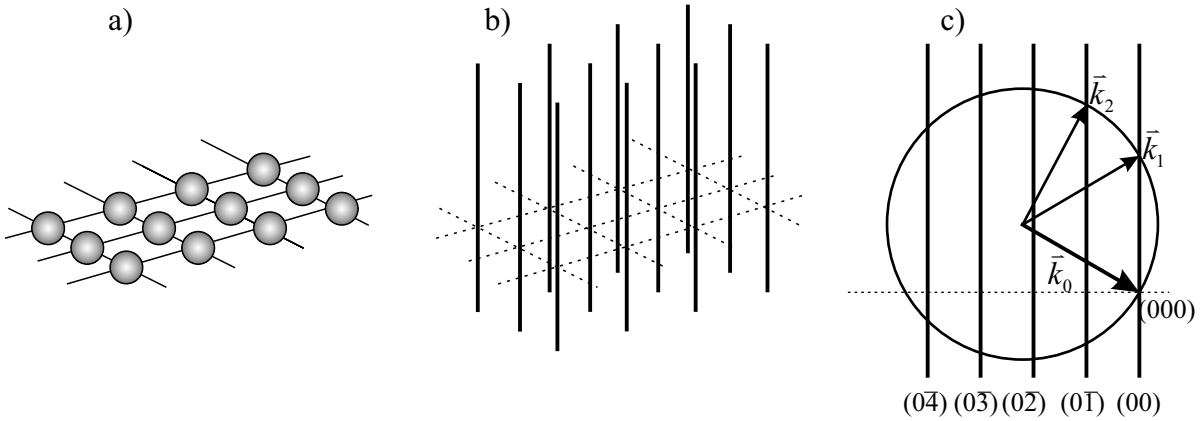


Abb. 1 Schematische Darstellung a) einer zweidimensionalen periodischen Atomanordnung, b) des reziproken Gitters und c) der Konstruktion zweier Beugungsreflexe mit Hilfe der Ewaldkugel

Man erhält für ein orthogonales Gitter und senkrechten Einfall den Beugungswinkel θ mit

$$\sin\theta = \lambda\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}} \, .$$

Durch die Bestimmung der Beugungswinkel, die anhand des Abstandes Probe-Schirm erfolgt, können die Gitterkonstanten *a* und *b* bestimmt werden. Die Gitterkonstanten eines Adsorbats können durch eine Verhältnismessung sehr exakt bestimmt werden, da diejenigen des Substrats in der Regel bekannt sind.

3.3.3. Benennung von Oberflächenstrukturen

Zweidimensional periodische Strukturen lassen sich entsprechend den 14 Bravaisgittern der Kristalle einem von 5 Bravais-Netzen (quadratische, rechteckige oder zentriert rechteckige, hexagonale oder schiefwinklige Einheitszelle) zuordnen.
Um Oberflächenstrukturen auf Einkristallen zu beschreiben, gibt man die Beziehung ihres Gitters zu einer Netzebene im Inneren des Kristalls parallel zur Oberfläche an. Dies kann allgemein durch die Matrixnotation von PARK und MADDEN [53] erfolgen, wobei die Transformationsmatrix **M** die Vektoren $\mathbf{a}_{1o}$ und $\mathbf{a}_{2o}$ der Oberflächen-Einheitszelle mit denen des Substrats ($\mathbf{a}_{1s}$ und $\mathbf{a}_{2s}$) verknüpft:

$$\mathbf{a}_o = \mathbf{M}\mathbf{a}_s$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{a}_{1o} = m_{11}\mathbf{a}_{1s} + m_{12}\mathbf{a}_{2s}$$
$$\mathbf{a}_{2o} = m_{21}\mathbf{a}_{1s} + m_{22}\mathbf{a}_{2s}$$

Wenn der Winkel zwischen den Vektoren der Oberflächenstruktur gleich dem Winkel zwischen den Substratvektoren ist, benutzt man meist die etwas einfachere Nomenklatur nach WOOD [54], bei der die Verhältnisse der Längen der Vektoren der Überstruktur zu denen des Substrats und der Rotationswinkel α als Ausdruck der Form

$$\left(\frac{a_{1o}}{a_{1s}} \times \frac{a_{2o}}{a_{2s}}\right) R\alpha$$

angegeben werden.

3.4. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS)

3.4.1. Einleitung

Die röntgenangeregte Photoelektronenspektrometrie [4)] ist nach Meinung vieler Autoren die wichtigste und meistverwendete Methode zur Charakterisierung der chemischen

[4] Meist wird von Auger- und Photoelektronenspektro*skopie* gesprochen (auch in der englischsprachigen Literatur: *spectroscopy*). Da die Photoelektronenintensität im Spektro*meter* exakt gemessen wird, ist nach [55] die Bezeichnung Spektro*metrie* vorzuziehen. Die Begriffe werden hier synonym verwendet.

Zusammensetzung von Oberflächen [42]. Sie ermöglicht nicht nur eine Elementanalyse, sondern bietet zusätzlich die Möglichkeit, den chemischen (Bindungs-)Zustand eines Elements zu identifizieren. Daher wurde sie auch Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse, ESCA, genannt. Heute wird das Akronym XPS meist bevorzugt. Mit der energiereicheren Röntgenstrahlung können auch Elektronen aus den Rumpfniveaus entfernt werden, während bei einer Anregung mit UV-Strahlung bei der UPS (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie) vor allem das Valenzband untersucht werden kann.
Ein Vorteil gegenüber der Augerelektronenspektroskopie (siehe Kap. 3.6) ist die geringere Strahlungsbelastung der Probe.

3.4.2. XP-Spektrum und Peakenergie

Photoelektronensignale

Bei der XPS wird die Probe mit Röntgenlicht bestrahlt und die emittierten Elektronen werden in Abhängigkeit von der Energie detektiert.

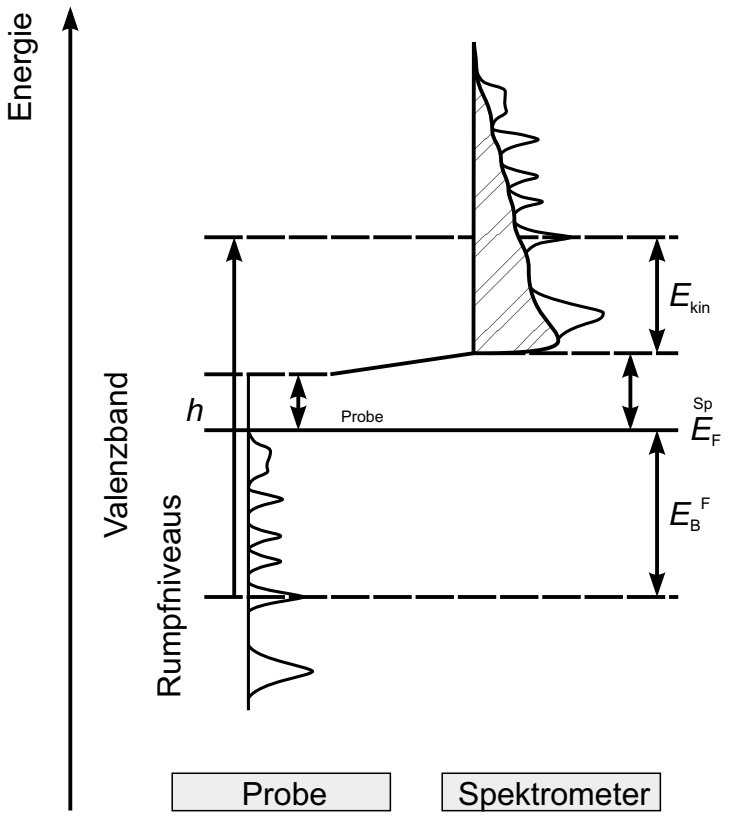


Abb. 2 Energieniveauschema für die Photoelektronen-spektroskopie.

Man erkennt, daß für die meßbare kinetische Energie nach dem Energieerhaltungs-satz

$$h\nu = E_B^F + \Phi_{Sp} + E_{kin}$$

gilt.

Das gemessene Spektrum gibt auf einem durch Sekundär-elektronen gebildeten Unter-grund die Energieniveaus bzw. -bänder der Probe wieder.

Bei der Emission eines Photoelektrons aus einer ungeladenen Probe mit der Austrittsarbeit Φ_{Probe} ins Vakuum würde man zunächst eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \Phi_{\text{Probe}}$ erwarten, wobei $h\nu$ die Energie des anregenden Photons ist und E_{B}^{F} die für das Atomorbital, aus dem das Elektron stammt, charakteristische Elektronenbindungsenergie. Die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen E_{kin} ist aber

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \Phi_{\text{Sp}},$$

mit der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Sp}, da Probe und Spektrometer geerdet sind, was einer leitenden Verbindung entspricht, so daß die meßbare Energie um $\Phi_{\text{Sp}} - \Phi_{\text{Probe}}$ verringert ist. Die Bindungsenergie E_{B}^{F} wird auf das Ferminiveau bezogen, d.h. definitionsgemäß besitzen die Elektronen des Ferminiveaus die Bindungsenergie Null. Sie ist näherungsweise gleich der negativen Orbitalenergie $-\varepsilon$; wenn man relativistische und Korrelationsprozesse berücksichtigt, gilt

$$E_{\text{B}}^{\text{F}} = -\varepsilon - R_X^{\text{in}} - R_X^{\text{ex}} - \varepsilon_{\text{rel}} + \varepsilon_{\text{cor}},$$

wobei die intraatomare Relaxationsenergie R_X^{in}, die auch im isolierten Atom auftritt, von R_X^{ex} unterschieden wird. Die letztere kommt durch den Einfluß der Umgebung des Atoms zustande, das sich bei der XPS meist in oder an einem Festkörper befindet.

Augerpeaks

Die durch den Photoionisationsprozeß entstandenen Ionen relaxieren vorzugsweise durch den Auger-Prozeß (Abb. 5). Die Emission eines Röntgenfluoreszenzphotons ist ein vergleichsweise unbedeutender Vorgang, der in weniger als einem Prozent der Fälle auftritt, weshalb man im Photoelektronenspektrum auch die Auger-Linien findet. Da die kinetische Energie von Augerelektronen im Gegensatz zu der von Photoelektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist, verschieben sich die entsprechenden Peaks durch einen Wechsel der Röntgenquelle gegeneinander und können so leicht identifiziert werden.

Dubletts

Aufgrund des Elektronenspins, der im Atom mit dem Bahndrehimpuls gekoppelt ist, beobachtet man für Photoelektronen aus Niveaus mit einer Nebenquantenzahl $l > 0$ eine Aufspaltung zum Dublett. Die relativen Intensitäten der Dublettpeaks sind durch die jeweilige Entartung $(2j+1)$ bestimmt: $\frac{I_j}{I_{j+1}} = \frac{2j+1}{2(j+1)+1} = \frac{l}{l+1}$. Damit erhält man Intensitätsverhältnisse von 1:2 für p, 2:3 für d und 3:4 für f; s-Niveaus sind nicht aufgespalten.

Satelliten

Bei Verwendung von nicht monochromatischer Röntgenstrahlung beobachtet man zu jedem Peak im Spektrum sogenannte Satelliten bei höherer kinetischer Energie, die durch höherenergetische Anteile der Röntgenstrahlung hervorgerufen werden. Da ihre Intensität bekannt ist, können sie rechnerisch aus dem Spektrum entfernt werden.

Geisterlinien

Außer der gewünschten charakteristischen Röntgenstrahlung der Anodenbeschichtung tritt manchmal in der Anregungsstrahlung noch weitere charakteristische Röntgenstrahlung auf, die meist vom Anodenmaterial Kupfer verursacht wird. In experimentellen Spektren werden dann aufgrund dieser Anregung zusätzliche Signale – sogenannte Geisterpeaks – beobachtet. Die mit Cu-L_α-Strahlung herausgelösten Elektronen haben z.B. im Vergleich zur Mg-K_α-Anregung eine um 323.9 eV geringere Energie. Diese Signale sind also Artefakte.

Plasmonenpeaks und Shake-Up-Satelliten

Regt das emittierte Elektron Oberflächen- oder Volumenplasmonen an, so verläßt es den Festkörper mit entsprechend verringerter Energie. Falls gleichzeitig mit der Emission des Photoelektrons ein weiteres Elektron in ein höheres Niveau angeregt werden kann, beobachtet man ebenfalls einen Peak bei höherer Bindungsenergie (=kleinerer kinetischer Energie).

3.4.3. Intensitäten der XPS-Linien

An der Stelle xyz einer Probe soll sich im Volumen $\mathrm{d}V$ eine Anzahl von $N_\mathrm{M}(xyz)\,\mathrm{d}V$ Atomen des Elements M befinden. Bei der Bestrahlung mit Photonen erhält man dann im Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ einen Beitrag $\mathrm{d}I_\mathrm{M}$ zur Intensität des gemessenen Photoelektronensignals dieses Elements von [56]

$$\mathrm{d}I_\mathrm{M} = J(xyz)\cdot N_\mathrm{M}(xyz)\,\mathrm{d}V\cdot\sigma_\mathrm{M}(h\nu)\cdot L_\mathrm{M}(\gamma)\cdot P(z,E_\mathrm{M},\alpha)\cdot H(E_\mathrm{M})T(E_\mathrm{M})D(E_\mathrm{Detektion})\,\mathrm{d}\Omega\,,$$

mit dem Anregungsterm

$J(xyz)$ Röntgenlichtintensität (Photonenstrom) an der Stelle *xyz*,

den materialspezifischen Größen

$N_\mathrm{M}(xyz)$ Atomdichte des Elements M an der Stelle *xyz*,

$\sigma_\mathrm{M}(h\nu)$ Photoionisationsquerschnitt des Elements M für Photonen mit der Energie $h\nu$,

$L_\mathrm{M}(\gamma)$ Winkelasymmetrieterm der Photonenemission,

E_{M} kinetische Energie des Elektrons,

$P(z, E_{\mathrm{M}}, \alpha)$ Wahrscheinlichkeit, daß das in der Tiefe *z* entstandene Elektron die Oberfläche im Winkel α verläßt (analog zur Tiefenverteilungsfunktion),

den Termen für die Spektrometercharakteristik

$T(E_{\mathrm{M}})$ (ideale) Spektrometertransmission,

$H(E_{\mathrm{M}})$ Term zur Berücksichtigung von Aberrationen und magnetischen Störfeldern,

$D(E_{\mathrm{Detektion}})$ Detektionsempfindlichkeit für das Photoelektron,

$E_{\mathrm{Detektion}}$ Energie, bei der das Elektron detektiert wird ($E_{\mathrm{Detektion}} = E_{\mathrm{Pass}}$ für den Modus mit konstanter Transmission),

sowie den Meßgeometriegrößen

γ Winkel zwischen der Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung und der Beobachtungsrichtung (α) der Photoelektronen,

α Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Beobachtungsrichtung.

Teilchendichte der Atome $N_{\mathrm{M}}(xyz)$

Bei Elementen und homogenen Verbindungen gilt $N_{\mathrm{M}}(xyz) = N_{\mathrm{M}} = \frac{n_{\mathrm{M}} N_A}{V} = \frac{\nu_{\mathrm{M}} \rho N_A}{M}$, wenn jeweils über Raumbereiche mit einer Formeleinheit gemittelt wird, wobei ν_{M} der stöchiometrische Koeffizient ist (ν_{M} = 1 für Elemente), ρ die Dichte und M die Molmasse.

Photonenstrom $J(xyz)$

Aufgrund der relativ großen Eindringtiefe von Röntgenstrahlen, die bei der XPS wegen der meist relativ weichen Strahlung bei 1-10 µm liegt, wird man $J(xyz)$ meist als von der Tiefe *z* unabhängig annehmen. Selbst bei Verwendung von besonders weichen Röntgenstrahlen oder von UV-Licht spielt die Lichtabsorption wegen der dann auch geringeren Reichweite der Photoelektronen kaum eine Rolle. (Eine Berechnung gemäß $J(z) = J_0 \exp(-\rho\, \mu_\rho z \cos\beta)$ ist natürlich möglich; Massenabsorptionskoeffizienten findet man z.B. in [57], Massenschwächungskoeffizienten in [58].) Bei Verwendung nicht monochromatischer Röntgenstrahlung ist die bestrahlte Fläche größer als die von einem konzentrischen Halbkugelschalenanalysator (CHA) erfaßte Fläche, so daß bei korrekter Positionierung der Probe $J(xyz)$ auch als vom Ort unabhängige Größe behandelt werden kann: $J(xyz) \approx J_0$.

Der Photonenstrom J_0 an der Oberfläche wird in der Regel nicht experimentell gemessen und ist somit unbekannt. Daher betrachtet man bei der XPS praktisch immer das Verhältnis der Intensitäten zweier Signale.

Photoionisationsquerschnitt $\sigma_{\mathrm{M}}(h\nu)$

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- und Endzustand der Photoemission und damit die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Photoelektron emittiert wird, wird durch den Photoionisationsquerschnitt $\sigma_{\mathrm{M}}(h\nu)$ beschrieben. $\sigma_{\mathrm{M}}(h\nu)$ ist dem Quadrat des Matrixelements $\left\langle \psi_{\mathrm{fin}} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{\mathrm{ini}} \right\rangle$ proportional, wobei $\hat{H}'$ der Operator für die Wechselwirkung zwischen Elektron und elektromagnetischem Feld ist und ψ_{ini} und ψ_{fin} die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes sind. Für die XPS gilt für den Störoperator $\hat{H}' = -\frac{e}{2mc}\hat{p}\cdot A$ mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ und dem Vektorpotential des Feldes $A = \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}\right)$, das im Rahmen der Dipolnäherung als konstant betrachtet wird. ψ_{ini} und ψ_{fin} sind Vielelektronenwellenfunktionen. Bei Berechnungen von $\sigma_{\mathrm{M}}(h\nu)$ werden aber üblicherweise Einelektronenfunktionen verwendet. Werte für $\sigma_{\mathrm{M}}(h\nu)$ findet man bei Scofield [59], wobei laut [56] zu anderen berechneten Werten keine signifikante Differenz besteht. (Die Werte von Scofield können mit der Formel von EBEL [60] angenähert werden.)

Winkelasymmetrieterm $L_{\mathrm{M}}(\gamma)$

Experimentell werden nur die Photoelektronen erfaßt, die in einen begrenzten Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ emittiert werden. Daher wird die gemessene Intensität durch den differentiellen Photoemissionsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ bestimmt, der vom Winkel γ zwischen Beobachtungsrichtung und einfallender Röntgenstrahlung abhängt:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} L_{\mathrm{M}}(\gamma)\,.$$

Für freie Atome gilt

$$L_{\mathrm{M}}(\gamma) = 1 - \tfrac{1}{2}\beta_{\mathrm{M}}\, P_2 = 1 - \tfrac{1}{4}\beta_{\mathrm{M}}\left(3\cos^2\gamma - 1\right),$$

mit der assoziierten Legendre-Funktion vom Grad 2: $P_2(x) = \tfrac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$ mit $x = \cos\gamma$. Der Asymmetrieparameter β_{M} kann Werte zwischen –1 und 2(für s-Schalen) annehmen, abhängig von der Photonenenergie $h\nu$, der Ordnungszahl Z und der betreffenden Unterschale. β_{M}

wurde von Reilman et al. für die wichtigsten Linien berechnet [61]. Auf diesen Daten beruht auch die Interpolationsformel von EBEL [60].

Die Intensität von XPS- und AES-Linien wird bei kristallinen Proben zusätzlich abhängig vom Detektionswinkel, da Elektronenbeugungseffekte eine starke Anisotropie der Elektronenstreuung bewirken [62, 63, 64]. Zur quantitativen Analyse sollte daher über einen möglichst großen Raumwinkel gemittelt werden.

Austrittswahrscheinlichkeit $P(z,E_{\mathrm{M}},\alpha)$

Für die Wahrscheinlichkeit $P(z,E_{\mathrm{M}},\alpha)$, daß das aus der Tiefe z stammende Photoelektron mit der Energie E_{M} die Oberfläche unter dem Winkel θ verläßt, ohne einen Energieverlust zu erleiden, wird meist die Näherung $P(z,E_{\mathrm{M}},\alpha)\approx\exp\left[\frac{-z}{\lambda(E_{\mathrm{M}})\cos\alpha}\right]$ verwendet. Diese berücksichtigt nicht, daß Elektronen im Festkörper elastische Streuung erleiden. Bei mehreren Schichten der Dicke d_k gilt im Rahmen dieser Näherung $P(z,E_{\mathrm{M}},\alpha)\approx\exp\left[\sum_k\frac{-d_k}{\lambda_k(E_{\mathrm{M}})\cos\alpha}\right]$.

Detektionsempfindlichkeit

Der Ausdruck $S(E_{\mathrm{M}})=H(E_{\mathrm{M}})T(E_{\mathrm{M}})D(E_{\mathrm{Detektion}})$ beschreibt die Abhängigkeit der Detektionsempfindlichkeit von der Energie der Elektronen. Er enthält folgende Anteile [65]:

- der Energieabhängigkeit der Spektrometertransmission $T(E_{\mathrm{M}})$,
- der Energieabhängigkeit des Einflusses von Aberrationen und Magnetfeldeinflüssen $H(E_{\mathrm{M}})$ und
- der Energieabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit $D(E_{\mathrm{Detektion}})$.

Gewöhnlich werden die Elektronen beim Eintritt in das Spektrometer auf eine konstante Energie, die Paßenergie, abgebremst. Bei diesem sogenannten FAT-Modus sollten die Spektrometertransmission und die Detektorempfindlichkeit konstant sein. In guter Näherung kann man daher im FAT-Modus $T(E)D(E_{\mathrm{Detektion}})=1$ annehmen. Ansonsten muß $S(E_{\mathrm{M}})$ experimentell bestimmt werden.

- Oft wird auch die Energieabhängigkeit der vom Spektrometer erfaßten Probenfläche in den Term einbezogen: *étendue* $G(E)$, $G(E) = S(E)A$. Sie ändert sich geringfügig mit der Energie.

Gesamtintensität

Aus der oben angegebenen Grundgleichung erhält man die gemessene Intensität eines Photonensignals durch Integration über

- das erfaßte Volumen der Probe, d.h.
  - die Tiefe *z* und
  - die Fläche (*x* und *y*)
- und den vom Spektrometer erfaßten Winkelbereich (Aufnahme-Raumwinkel des Analysators).

Unter der Annahme $P(z, E_{\mathrm{M}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-z}{\lambda(E_{\mathrm{M}})\cos\alpha}\right]$ erhält man durch Integration über *z* für die Intensität eines Reinstoffes mit sauberer Oberfläche

$$I_{\mathrm{M}}^{0} \approx \sigma_{\mathrm{M}}(h\nu) J_0 L_{\mathrm{M}}^{*}(\gamma) G(E_{\mathrm{M}}) \frac{\rho_{\mathrm{M}}}{M_{\mathrm{M}}} N_A \lambda_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{M}}) \cos\alpha ,$$

wobei

$$G(E_{\mathrm{M}}) = AT(E_{\mathrm{M}}) D(E_{\mathrm{Detektion}}) H(E_{\mathrm{M}}) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} .$$

Berücksichtigung der elastischen Streuung

Auf Seite 12 wurde bereits dargelegt, daß Elektronen im Festkörper elastische Streuungen erleiden und daß sich dadurch die Reichweite der Elektronen und damit die meßbare Intensität ändert. Dieser Einfluß kann durch zwei Korrekturfaktoren Q_{M} und $(1-\omega)/Q_{\mathrm{M}}$ berücksichtigt werden [66]. Damit ist die Intensität eines Reinstoffes

$$I_{\mathrm{M}}^{0} = Q_{\mathrm{M}} \sigma_{\mathrm{M}}(h\nu) J_0 L_{\mathrm{M}}^{*}(\gamma) G(E_{\mathrm{M}}) \frac{\rho_{\mathrm{M}}}{M_{\mathrm{M}}} N_A \lambda_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{M}}) \cos\alpha ,$$

oder

$$I_{\mathrm{M}}^{0} = Q_{\mathrm{M}} J_0 K_{\mathrm{M}} \text{ mit}$$

$$K_{\mathrm{M}} = K_{\mathrm{M}}(h\nu, \gamma, E_{\mathrm{M}}) = \sigma_{\mathrm{M}}(h\nu) L_{\mathrm{M}}^{*}(\gamma) G(E_{\mathrm{M}}) \frac{\rho_{\mathrm{M}}}{M_{\mathrm{M}}} N_A \lambda_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{M}}) \cos\alpha .$$

Wichtig: $\lambda_M(E_M)$ ist gleich der mittleren inelastischen freien Weglänge IMFP in M; Q_M berücksichtigt die Abweichung zum Fall ohne elastische Streuung. Q_M wird aus der Einzelstreualbedo ω berechnet:

$$Q_M = \sqrt{1-\omega}\;\; H(\mu_0,\omega).$$

Die Chandrasekharsche *H*-Funktion kann näherungsweise – die Abweichungen überschreiten 1.0–1.5% nicht – durch

$$H(\mu_0,\omega) \approx \frac{1+\mu_0(\bar{h}-1)}{1+\mu_0(\bar{h}-1)\sqrt{1-\omega}}$$

wiedergegeben werden, wobei $\bar{h} = 2.9078$ der Maximalwert von *H* ist, $\mu_0 = \cos\alpha$.

Die exakte Integraldarstellung von *H* ist

$$H(\mu_0,\omega) = \exp\left(-\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\xi \,\frac{\mu_0}{1+\mu_0^2\xi^2}\ln\left[1-\frac{\omega}{\xi}\arctan\xi\right]\right)$$ [67].

Die Einzelstreualbedo ω wird aus dem Verhältnis ζ von der mittleren freien Transportweglänge TRMFP = λ_{tr} zur IMFP = λ_i berechnet:

$$\omega = \frac{1}{1-\zeta},$$

wobei Werte für ζ z.B. mit [68] ermittelt werden oder mittels

$$\zeta = \frac{\lambda_{tr}}{\lambda_i}$$

aus den mit [66], [69] oder [70] erhaltenen λ_{tr}-Werten berechnet werden.

Die Abweichungen der Winkelverteilung der Photoemission [71] gegenüber der eines freien Atoms, die in Festkörpern durch die elastische Streuung der Photoelektronen auftritt, werden durch

$$\beta_{eff} = \frac{(1-\omega)\beta_M}{Q_M}$$

erfaßt. Damit lautet der korrigierte Winkelasymmetrieterm ganz analog zur oben angegebenen Formel freier Atome:

$$L_M^*(\gamma) = 1 - \frac{\beta_{eff}}{2}\frac{\left(3\cos^2\gamma - 1\right)}{2}.$$

Der Winkel γ, bei dem die gemessene Intensität mit derjenigen einer hypothetischen isotropen Emission übereinstimmt, wird magischer Winkel ψ_M genannt. ψ_M ist bei Spektren von

Festkörpern keine Konstante (ohne elastische Streuung: $\cos\psi_M = \sqrt{\frac{1}{3}}$, $\psi_M \approx 54.73°$), sondern hängt von der Photoelektronenlinie und dem Winkel zum Detektor ab:

$$\cos\psi_M = \sqrt{\frac{1}{3}\left[1 + \frac{4}{\beta_{\text{eff}}}\left(1 - \frac{1}{Q_{\text{M}}}\right)\right]}$$ [72].

3.4.4. Untergrund und Linienform

Für die Bestimmung der Peakflächen ist ein korrekter Untergrundabzug erforderlich.
Die Elektronen, die einen Energieverlust erleiden, bevor sie die Probe verlassen, bilden den Hauptteil des Untergrunds des Spektrums. Der zur quantitativen Bestimmung von Peakintensitäten notwendige Untergrundabzug kann daher nach SHIRLEY von der Annahme ausgehen, daß der Untergrund an jedem Punkt, d.h. bei einer bestimmten Energie, nur durch die Streuung von Elektronen höherer kinetischer Energie zustandekomme und daher proportional zur integrierten Photoelektronenintensität bei höherer kinetischer Energie ist [73, 74].

Die Photoelektronenlinien von reinen Metallen können durch die Kopplung mit Valenzbandelektronen (shake-up, vergl. Kap. 3.4.2) beträchtliche Asymmetrie zeigen, wobei das Ausmaß der Asymmetrie von der Zustandsdichte oberhalb des Ferminiveaus abhängt. Daher zeigen z.B. die Linien von Palladiummetall eine stärkere Asymmetrie als die von Gold, das am Ferminiveau nur eine relativ geringe Zustandsdichte hat.

3.5. Bestimmung des Bedeckungsgrades mit XPS

Ganz allgemein kann man sagen, daß bei jeder quantitativen Bestimmung von Elementen an einer Oberfläche deren räumliche Verteilung berücksichtigt werden muß [5] [75]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben waren meist mit Mono- oder Submonolagen an Adsorbaten bedeckte Einkristalle, wobei die Bedeckung θ_{Ad} in Monolagen bestimmt werden sollte:

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{\text{Zahl der Adsorbatatome bzw. -Moleküle}}{\text{Zahl der Substratatome der Oberfläche}},$$

d.h. $\theta_{\mathrm{Ad}} = 1$ für eine pseudomorphe Monolage.

Ist ϑ_{Ad} der Bedeckungsgrad mit $\vartheta_{\mathrm{Ad}} = 1$ für eine dichtest gepackte Monolage, so ist

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{F_{\mathrm{Su}}}{F_{\mathrm{Ad}}}\vartheta_{\mathrm{Ad}}$$

mit den Flächen der primitiven Oberflächen-Einheitszellen von Substrat F_{Su} und von Adsorbat $F_{\mathrm{Ad}} = a_{\mathrm{Ad}}^2$ [6].

3.5.1. Intensität einer Monolage

Meist ist bei der AES und XPS die Annahme, daß die anregende Strahlung die erste Monolage praktisch ungeschwächt durchdringt, gut erfüllt. Die Gesamtintensität eines Reinstoffes in unendlich dicker Schicht I_{M}^0, die sich in die Intensität der ersten Monolage $I_{1\mathrm{ML\,M}}^0$ und die des Reststoffes zerlegen läßt, ist dann

---

[5] In sehr vielen Literaturstellen zur quantitativen Analyse anhand von AE- und XP-Spektren wird von homogenen Proben ausgegangen. Die dort angegebene Gleichung zur Berechnung des Molenbruchs x_i eines Elements,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} = \frac{I_i}{I_i^{\mathrm{S}} \sum_k \frac{I_k}{I_k^{\mathrm{S}}}},$$

gilt aber ***nur*** für homogene Gemische und kann daher auf Schichtstrukturen nicht angewandt werden.

[6] a_{Ad} ist wieder die Atomgröße gemäß $a_{\mathrm{Ad}}^3 = \frac{M_{\mathrm{Ad}}}{N_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{Ad}}}$, was einer kubisch einfachen Packung entspricht. Die angegebene Gleichung und der damit berechnete Bedeckungsgrad sind daher wie erwartet unabhängig von der tatsächlichen Adsorbatstruktur.

$$I_{\mathrm{M}}^{0} = I_{1\mathrm{ML\,M}}^{0} + I_{\mathrm{M}}^{0} P(a_{\mathrm{M}}, E_{\mathrm{M}}, \alpha)$$

mit $P(z, E_{\mathrm{M}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-z}{\lambda_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{M}})\cos\alpha}\right]$ und der Atomgröße a_{M}, $a_{\mathrm{M}}^{3} = \frac{M_{\mathrm{M}}}{N_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{M}}}$ [56].

Man erhält daher für die Intensität einer Monolage Adsorbat bei der XPS

$$I_{1\mathrm{ML\,Ad}}^{0} = I_{\mathrm{Ad}}^{0}(1 - P_{\mathrm{Ad}}).$$

I_{Ad}^{0} wird gemessen, gemäß

$$\frac{I_{\mathrm{Ad}}^{0}}{I_{\mathrm{Su}}^{0}} = \frac{I_{\mathrm{Ad}}^{\mathrm{S}}}{I_{\mathrm{Su}}^{\mathrm{S}}}$$

aus den atomaren Sensitivitätsfaktoren $I_{\mathrm{Ad}}^{\mathrm{S}}$ und $I_{\mathrm{Su}}^{\mathrm{S}}$ berechnet, oder anhand von

$$\frac{I_{\mathrm{Ad}}^{0}}{I_{\mathrm{Su}}^{0}} = \frac{Q_{\mathrm{Ad}}\sigma_{\mathrm{Ad}}L_{\mathrm{Ad}}^{*}G_{\mathrm{Ad}}\lambda_{\mathrm{Ad}}\rho_{\mathrm{Ad}}M_{\mathrm{Su}}}{Q_{\mathrm{Su}}\sigma_{\mathrm{Su}}L_{\mathrm{Su}}^{*}G_{\mathrm{Su}}\lambda_{\mathrm{Su}}\rho_{\mathrm{Su}}M_{\mathrm{Ad}}}$$

ermittelt.

3.5.2. Berechnung der Bedeckung eines obenliegenden Adsorbats

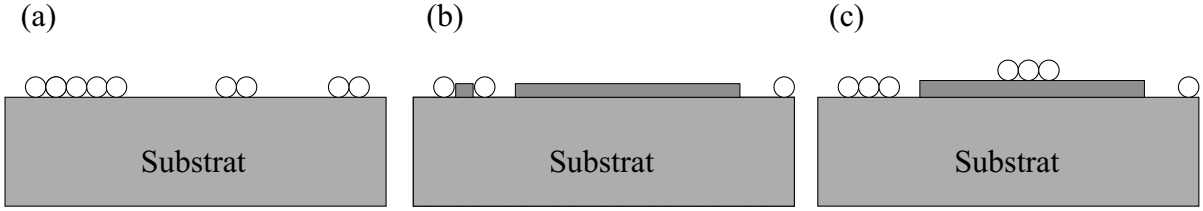


Abb. 3 Substrat mit Adsorbat Ad (○), dessen Bedeckung θ_{Ad} bestimmt werden soll. ϑ_{Ad} soll im Submonolagenbereich liegen: $\vartheta_{\mathrm{Ad}} \leq 1$.
(a) nur Ad, (b), weiteres Adsorbat neben Ad, (c) weiteres Adsorbat zwischen Ad und Substrat.

Aus

$$I_{\mathrm{Ad}} = \vartheta_{\mathrm{Ad}} I_{1\mathrm{ML\,Ad}}^{0} = \vartheta_{\mathrm{Ad}} I_{\mathrm{Ad}}^{0}\left(1 - P_{\mathrm{Ad}}(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha)\right)$$

erhält man direkt

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = I_{\mathrm{Ad}} C_{1}$$

mit $C_{1} = \frac{I_{\mathrm{Su}}^{0} F_{\mathrm{Su}}}{I_{\mathrm{Su}}^{0} I_{\mathrm{Ad}}^{0}\left(1 - P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha)\right) a_{\mathrm{Ad}}^{2}}$ und $P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}})\cos\alpha}\right]$.

Wenn auf der Oberfläche mehrere verschiedene Adsorbate nebeneinander vorliegen, gilt diese Formel für jede Spezies.

3.5.3. Nur Adsorbat oder gleichmäßig mit weiterem Adsorbat bedeckt

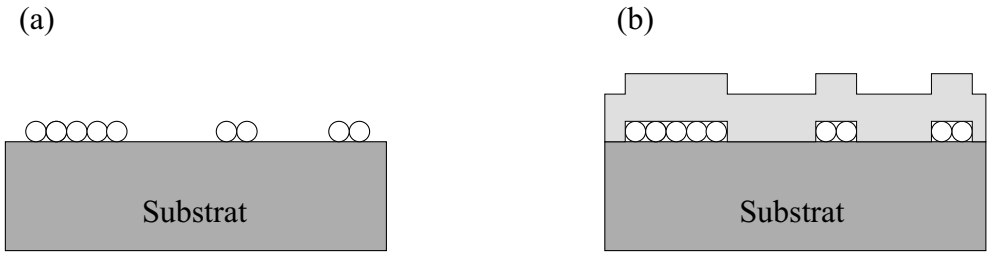


Abb. 4 Mit Adsorbat Ad (○) im Submonolagenbereich ($\vartheta_{\mathrm{Ad}} \le 1$) bedecktes Substrat.

(a) nur Adsorbat Ad, (b) mit weiterem, obenliegendem Adsorbat

Im in Abb. 4 (b) gezeigten Fall ist das Adsorbat Ad, dessen Bedeckungsgrad bestimmt werden soll, von weiterem Adsorbat bedeckt (dessen Zusammensetzung und Dicke unbekannt ist). Es soll aber angenommen werden, daß dieses obenliegende weitere Adsorbat auf die Photoelektronen des Substrats und auf die des unteren Adsorbats Ad dieselbe abschwächende Wirkung hat, so daß mit demselben Abschwächungsfaktor P_{W} gerechnet werden kann (beim in 4 (a) gezeigten Fall keine Abschwächung, also $P_{\mathrm{W}} = 1$). Diese Annahme ist umso besser erfüllt, je homogener die obenliegende Adsorbatschicht ist und je näher die Energien von Adsorbat- und Substratphotoelektronen beieinanderliegen.

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{Su}} &= I_{\mathrm{Su}}^{\text{mit Ad bedeckt}} + I_{\mathrm{Su}}^{\text{nicht mit Ad bedeckt}} \\ &= \vartheta_{\mathrm{Ad}} I_{\mathrm{Su}}^{0} P_{\mathrm{W}} P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Su}}, \alpha) + I_{\mathrm{Su}}^{0} (1 - \vartheta_{\mathrm{Ad}}) P_{\mathrm{W}}. \end{aligned}$$

$$I_{\mathrm{Ad}} = \vartheta_{\mathrm{Ad}} I_{\mathrm{Ad}}^{0} P_{\mathrm{W}} \left(1 - P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha)\right).$$

Man erhält

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{1}{C_2 + \dfrac{I_{\mathrm{Su}}}{I_{\mathrm{Ad}}} C_3}$$

mit

$$C_2 = \left(1 - P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Su}}, \alpha)\right) \frac{a_{\mathrm{Ad}}^2}{F_{\mathrm{Su}}}, \qquad P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Su}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Su}}) \cos\alpha}\right],$$

$$C_3 = \left(1 - P\left(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha\right)\right)\frac{I^0_{\mathrm{Ad}} a^2_{\mathrm{Ad}}}{I^0_{\mathrm{Su}} F_{\mathrm{Su}}}, \qquad P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}})\cos\alpha}\right].$$

Je dicker die Schicht an eventuellem weiteren Adsorbat auf der Oberfläche ist (Abb. 4 (b)), desto besser sollte Bedingung $E_{\mathrm{Su}} \approx E_{\mathrm{Ad}}$ erfüllt sein. Dann ist auch $P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Su}}, \alpha) \approx P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha)$ und man erhält

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{F_{\mathrm{Su}}}{\left(\frac{I_{\mathrm{Su}} I^0_{\mathrm{Ad}}}{I_{\mathrm{Ad}} I^0_{\mathrm{Su}}} + 1\right)\left(1 - P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha)\right) a^2_{\mathrm{Ad}}}, \qquad P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}})\cos\alpha}\right]$$

Bei sehr geringen Bedeckungsgraden kann die Abschwächung des Substratsignals durch das Adsorbat und damit C_2 vernachlässigt werden, so daß dann gilt

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{I_{\mathrm{Ad}}}{I_{\mathrm{Su}} C_3}.$$

Als weitere Näherung (Entwicklung des Exponentialterms in eine TAYLOR-Reihe) erhält man daraus

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}}) F_{\mathrm{Su}} \cos\alpha}{a^3_{\mathrm{Ad}}} \frac{I_{\mathrm{Ad}} I^0_{\mathrm{Su}}}{I_{\mathrm{Su}} I^0_{\mathrm{Ad}}}.$$

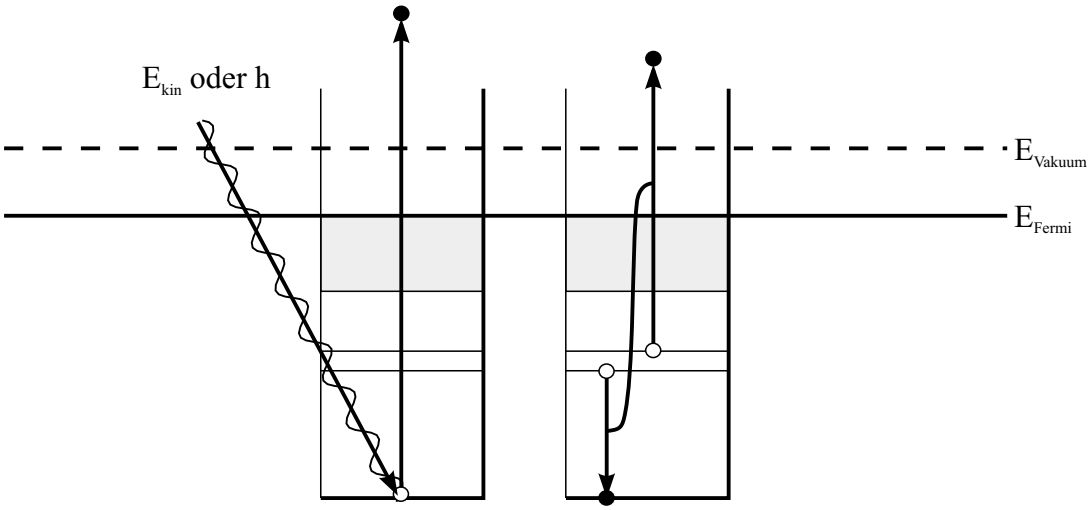
3.6. Augerelektronenspektroskopie AES

3.6.1. Grundlagen

Die Augerelektronenspektrometrie AES ist ein bedeutsames Verfahren zur Oberflächenanalyse, und sie wird in Konkurrenz zur oder in Verbindung mit XPS ebenfalls als das meistgebrauchte Verfahren genannt (z.B. [76]). Sie wird auch zur Lösung vieler technischer Problemstellungen eingesetzt, besonders in der Werkstoff- und Halbleiterforschung. Ihre Stärken liegen vor allem in der Mikrobereichsanalyse [77].

Die Energie eines Elektronenübergangs in einem Atom von einem höheren zu einem niedrigeren Niveau kann durch die Abstrahlung charakteristischer Röntgenstrahlung, aber auch strahlungslos durch die Entsendung eines anderen Elektrons frei werden, des

sogenannten Augerelektrons (Abb. 5). Dieses trägt dann die Energiedifferenz als kinetische Energie mit sich.



a) Anregung eines Rumpfelektrons b) Elektronenübergang und Emission eines Augerelektrons

Abb. 5 Energieniveauschema für die Emission eines Augerelektrons (b).

Der Augerprozeß dominiert gegenüber der Emission eines Photons: mehr als 95% der Ionisationen führen zur Aussendung eines Augerelektrons.
Bei der AES wird in der Regel mit einem Elektronenstrahl angeregt, der typischerweise intensiver ist als ein Röntgenstrahl. Daher ist die AES gegenüber der XPS empfindlicher.

3.6.2. Energielage der Peaks

Eine sehr grobe, aber einfache Abschätzung der Energielage einer Auger-Linie kann aus den Bindungsenergien E_A, E_B und E_C der Elektronen in den Schalen A, B und C erfolgen:

$$E_{kin}^{ABC} \approx E_A - E_B - E_C - \Phi .$$

Nach der Entfernung des Elektrons aus dem Niveau A liegt ein Ion vor. Die Abschätzung wird daher genauer, wenn man statt E_C die entsprechenden Bindungsenergien E_C^{Z+1} des Atoms mit einer um 1 höheren Ordnungszahl verwendet. Wenn man berücksichtigt, daß die Niveaus B und C ununterscheidbar sind (d.h. die Übergänge ABC und ACB sind dasselbe), erhält man

$$E_{\mathrm{kin}}^{\mathrm{ABC}} \approx E_{\mathrm{A}}^{Z} - \tfrac{1}{2}\left(E_{\mathrm{B}}^{Z} + E_{\mathrm{B}}^{Z+1}\right) - \tfrac{1}{2}\left(E_{\mathrm{C}}^{Z} + E_{\mathrm{C}}^{Z+1}\right) - \Phi \,.$$

Der physikalisch korrekte Ausdruck lautet (vergl. Kap. 3.4.2)

$$E_{\mathrm{kin}}^{\mathrm{ABC}} = E_{\mathrm{A}}^{Z} - E_{\mathrm{B}}^{Z} - E_{\mathrm{C}}^{Z} - F + R_{X}^{\mathrm{in}} + R_{X}^{\mathrm{ex}} \,.$$

Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie hängt von der Austrittsarbeit des Spektrometers ab, nicht von der der Probe (analog zur XPS, vergl. 3.4.2).

Zur Verbesserung der Verhältnisse der Signale zum Untergrund und zum Rauschen wird statt des direkten Spektrums $N(E)$ meist mit Hilfe einer Modulationstechnik die Ableitung $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$ aufgezeichnet. Per Konvention gibt man als Energie eines Augerpeaks im differenzierten Spektrum das Minimum der Negativauslenkung bei höherer Energie an. Dies entspricht nicht der Lage des Peakmaximums im undifferenzierten Spektrum.

3.6.3. Intensitäten der AES-Linien

Die Intensität einer Augerlinie ist im direkten Spektrum die Fläche unter dem Augerpeak, der durch Abzug des Untergrundes erhalten wird. Wie man an einem Beispiel mit einem gaußförmigen Peak ($N(E) = N_0 \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{\delta^2}\right) \Rightarrow I = N_0 \delta \sqrt{\pi}$) erkennt, ist die Intensität I im differenzierten Spektrum dem Produkt aus Peak-zu-Peak-Höhe p und dem Quadrat der Halbwertsbreite w ($w = 2\delta\sqrt{\ln 2}$) proportional:

$$I = K\, w^2 p \,.$$

Sehr oft nimmt man an, daß (z.B. für eine Meßreihe) die Halbwertsbreite konstant ist; daher wird die Peak-zu-Peak-Höhe häufig als Maß für die Augerintensität verwendet. Ein besseres Maß ist das Produkt $w_a^2 p$, wobei w_a der Peak-zu-Peak-Abstand auf der Energieachse ist, oder – vor allem bei asymmetrischen Peaks – das Produkt $w_m^2 h$ mit der Höhe h des Peaks über dem Untergrund und w_m, dem Doppelten des Abstandes auf der x-Achse zwischen Nulldurchgang und Minimum. Vorteile bei der Verwendung dieser Produkte sind, daß sie sich (im Gegensatz zu p) kaum mit der Spektrometerauflösung und damit mit der Energie ändern und daß sie bei der Differentiation mit sinusförmiger Modulation eine deutlich bessere Linearität gegenüber dem Verhältnis von Modulationsspannung zu Halbwertsbreite zeigen [56].

4. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

4.1. Aufbau der Meßapparatur

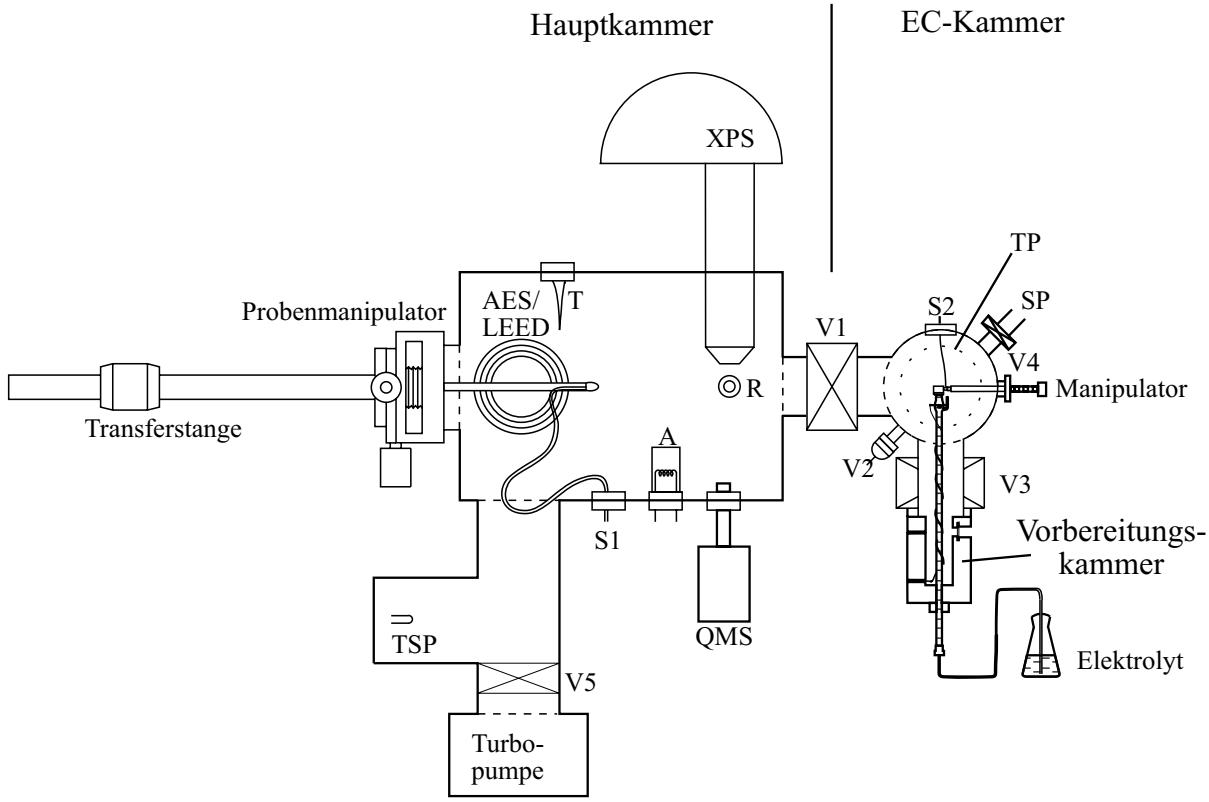


Abb. 6 Schematischer Aufbau der Untersuchungsanlage (nach [80])

A Argonionenquelle (Eigenbau FHI)
QMS Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse (Transpector, Leybold Inficon)
R Röntgenquelle (VSW)
S1 Stromdurchführung für die Probenheizung
S2 Stromdurchführung zur Arbeitselektrode
SP Sorptionspumpen (Varian)
T Ni/NiCr-Thermoelement
TP Durchgangsventil (VAT) und Turbomolekularpumpe (TPU 330, Balzers)
TSP Titansublimationspumpe (VG)
V1 Durchgangsventil für den Transfer der Probe (VAT)
V2 Einlaßventil zum Belüften mit Argon 6.0
V3 Durchgangsventil für die elektrochemische Zelle (VG)
V4 Eckventil zu den Sorptionspumpen (VG)
V5 Schieberventil (VAT)
XPS Hemisphärischer Energieanalysator (VSW)

Elektronenspektroskopische Untersuchungen von Oberflächen müssen aus drei Gründen im Ultrahochvakuum (UHV, Druck kleiner 10^{-7} mbar [78]) durchgeführt werden:

1. Die Elektronenspektroskopie wird durch Gasatome gestört.
2. Es werden Hochspannungen verwendet (bei uns: in der Röntgenröhre 15 kV, im Channeltron 2 kV und in der Elektronenkanone für die AES 2 kV). Bei höheren Drücken würde es zu Überschlägen kommen.
3. Durch Adsorption von Gasen wird die Probe kontaminiert. Die Zeit, in der eine gesäuberte Oberfläche wieder mit einer Schicht aus Gasmolekülen bedeckt ist, ist im UHV auch im ungünstigsten Fall (Haftkoeffizient von eins) definitionsgemäß größer als eine Sekunde [78] und beträgt typischerweise einige Stunden.

Das Evakuieren einer Kammer bis zum UHV kann in Abhängigkeit von deren Größe Stunden bis Tage dauern. Deswegen besteht eine Anlage, die UHV- und EC-Untersuchungen kombiniert, aus mindestens zwei Kammern, die möglichst aneinander angebaut sind, da eine geschlossene Konstruktion Kontaminationen ausschließt [79].
Die verwendete Versuchsanlage war von SOLOMUN speziell zur UHV-Untersuchung von Elektrodenoberflächen aufgebaut worden [80]. Sie ist in [81] im Detail beschrieben, so daß hier nur die wichtigeren Merkmale wiedergegeben werden sollen. Ein entscheidendes Kennzeichen ist die direkte Verbindung der UHV-Untersuchungskammer mit einer ebenfalls UHV-tauglichen Kammer, in der die elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt werden. Der direkte Transfer erlaubt die schnelle Untersuchung empfindlicher Adsorbate, wodurch eine Kontamination der Probenoberfläche ausgeschlossen werden kann.

Für die Herstellung und Aufrechterhaltung des UHV dienen Turbomolekularpumpen (TPU 330, Fa. Balzers), wobei das Vorvakuum durch Drehschieberpumpen (DUO 016B, ebenfalls Fa. Balzers) erzeugt wird. In der Hauptkammer befindet sich noch eine Titansublimationspumpe (ST22, Fa. VG). Die EC-Kammer wird mit zwei zeolithgefüllten Sorptionspumpen (VacSorb 941-6501, Fa. Varian) schnell und sauber evakuiert.

4.2. LEED

In der oberen Hälfte der Abb. 7 ist der Aufbau der LEED-Elektronenoptik (Modell 981-0137, Fa. Varian) schematisch gezeigt. Sie besteht aus einer Elektronenkanone, einer konzentrischen Anordnung von 4 Gittern und einem Fluoreszenzschirm. Die zu

untersuchende Kristalloberfläche wird in den Mittelpunkt der Anordnung gebracht. Das Beugungsbild, das beim Beschuß der Oberfläche mit Elektronen entsteht, wird durch ein Fenster fotografiert (Kamera: Praktica TL3, Schwarzweißfilm Ilford HP5).

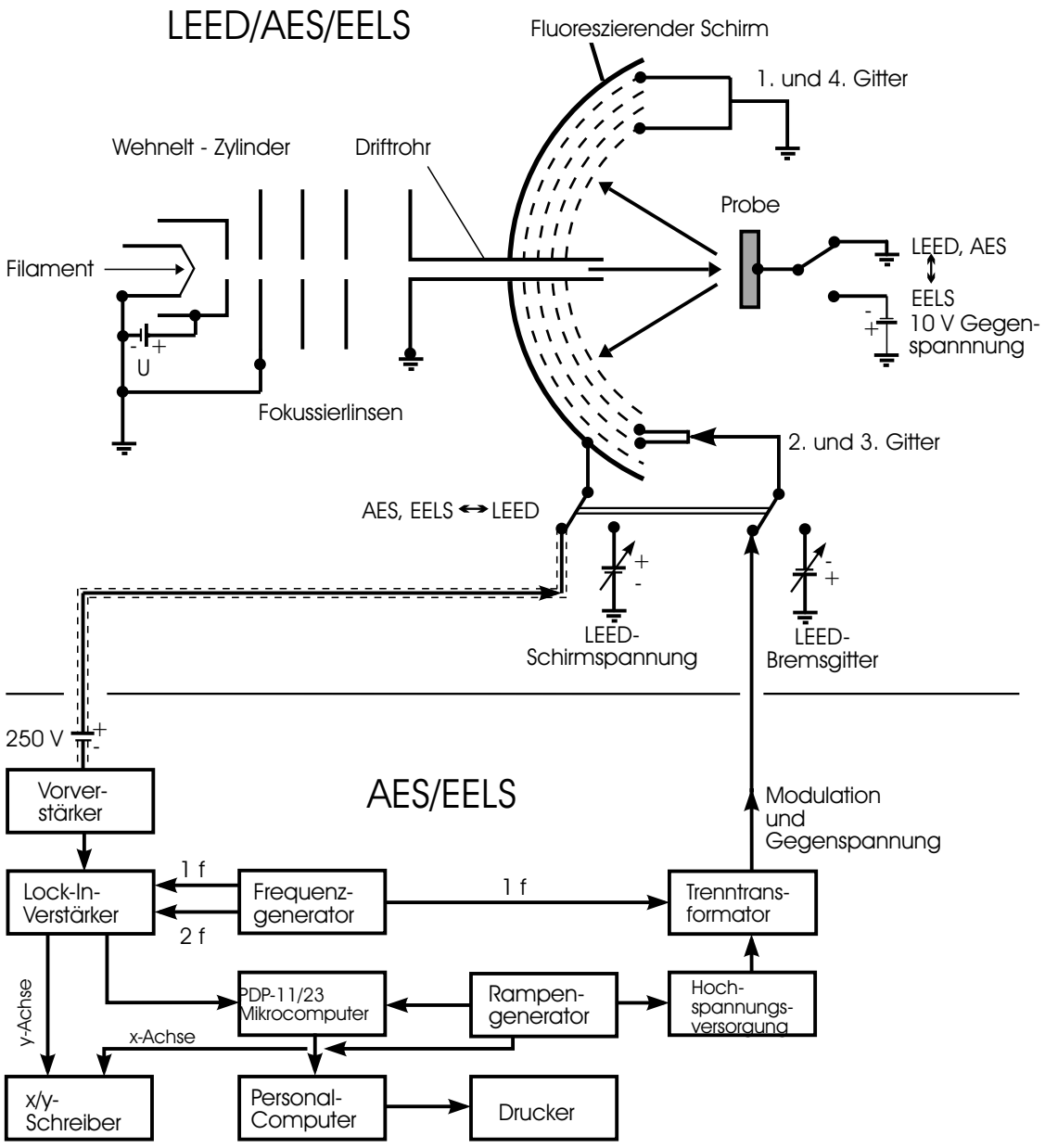


Abb. 7 Schema des LEED/AES/EELS-Aufbaus

Zur Erstellung von Reflexprofilen wurden die Negative der LEED-Bilder mit einem Scanner mit Durchlichtaufsatz eingelesen. Ein Schnittbild der interessierenden Reflexe wurde im pcx-Format gespeichert; aus dieser Datei können die Intensitäten als Graustufenwerte herausgelesen werden.

4.3. AES

Die Anregung erfolgte mit dem Elektronenstrahl der LEED-Kanone; dieser ist intensiver als der Röntgenstrahl des XP-Spektrometers. Die Primärelektronenenergie betrug 2000 eV und die Stromstärke 10 µA.

Es wurde die LEED-Optik als Bremsfeldanalysator benutzt, wobei dem Gegenfeld eine sinusförmige Wechselspannung überlagert wurde (987 Hz, 12 V_{pp}). Mit Hilfe des Lock-in-Verstärkers erhält man dann die Ableitung der Intensität dN/dE.

Da alle Messungen mit gut wärmeleitenden Goldproben gemacht wurden, ist nur mit einer geringen thermischen Belastung zu rechnen, d.h. die Temperaturerhöhung an der Achse des Elektronenstrahls beträgt weniger als ein Grad [82, 83].

Experimentelle Bestimmung der Ortsauflösung

Zur Kontrolle, ob bei der Emersion wie gewünscht nur die Doppelschicht oder auch Elektrolytreste herausgezogen wurden, wurden jeweils mehrere AE-Spektren von verschiedenen Stellen der Probenoberfläche aufgenommen. Eventuelle Elektrolyttropfen würden typischerweise nur an einer Stelle, z.B. am Kristallrand, verbleiben und so zu vom Ort abhängigen Spektren führen. Sinnvolle Messungen erfordern dabei die Kenntnis der Ortsauflösung, die bei unserer Meßanordnung praktisch nur vom Durchmesser des

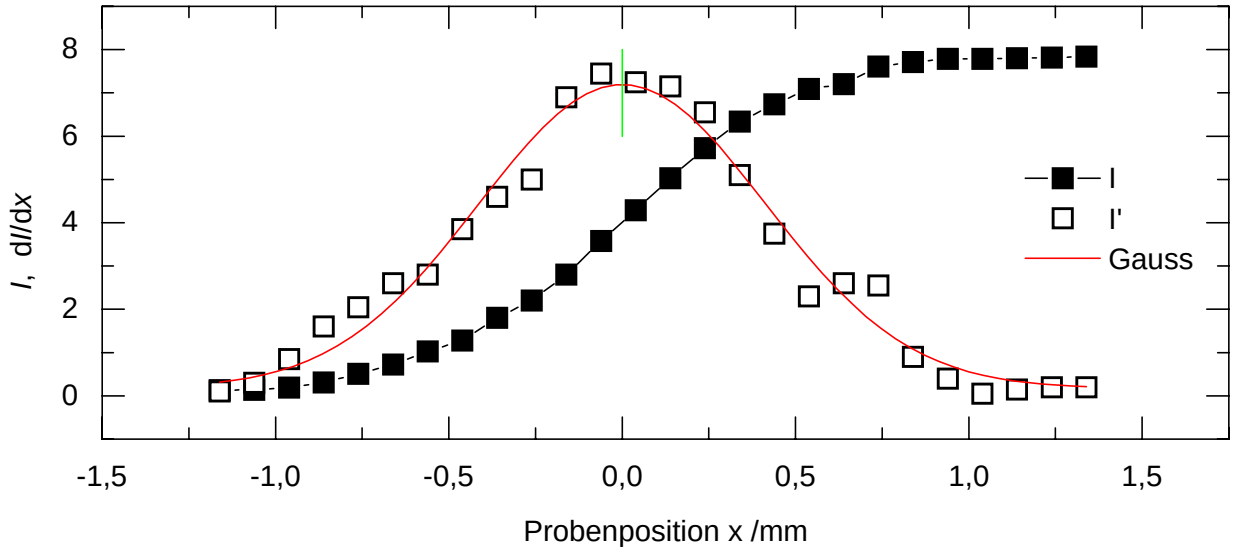


Abb. 8 Au-NOO-Intensität I und deren Ableitung I' in Abhängigkeit von der Probenposition zur Bestimmung des Elektronenstrahldurchmessers

Elektronenstrahls bestimmt wird. Rückstreuung führt zwar zu einer geringfügig größeren analysierten Fläche, aber dieser Effekt ist – wie man anhand der freien Weglänge abschätzen kann – nur bei Auflösungen im µm-Bereich bedeutsam.

Der Durchmesser des fokussierten Elektronenstrahls wird vom Hersteller der Elektronenkanone (Varian) mit 1 mm angegeben [84]. Um die tatsächlich vorliegende Intensitätsverteilung zu untersuchen, wurden Spektren der intensivsten Goldlinie (Au-$N_{67}O_{45}O_{45}$) des sauberen Einkristalls aufgenommen, wobei die Probenposition in 0.2-mm-Schritten verändert wurde, so daß der Elektronenstrahl zunächst voll auf die Fläche des Kristalls traf, und später den Kristallrand erfaßte. Abb. 8 zeigt die Intensität (Peak-zu-Peak-Höhe) dieser Linie in Abhängigkeit von der Probenposition x (x = 0 entspricht dem Kristallrand). Wenn die radiale Intensitätsverteilung im Elektronenstrahl eine Gaußverteilung hat, muß die Ableitung der gemessenen Intensität nach dem Ort ebenfalls eine Gaußverteilung zeigen, wenn man den Kristallrand als Gerade annimmt. Die aus den experimentellen Werten erhaltene Ableitung kann gut durch eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 0.97 mm angenähert werden (2σ = 0.83 mm).

4.4. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS)

Die Aufnahme von XP-Spektren erfolgt computergesteuert: Nach Eingabe von Start- und Endbindungsenergie, der Schrittweite und der Zahl aufzuaddierender Spektren gibt der Computer zur Steuerung des Spektrometers mit Hilfe einer Digital-Analog-Wandlerkarte entsprechende Spannungsrampen aus, die vom Spektrometerkontrollgerät in die entsprechenden Spannungen für den Halbkugelschalenanalysator umgesetzt werden, wobei 10 V einer kinetischen Energie von 5 000 eV entsprechen.

Die Impulse des Channeltrons (ein Elektronenvervielfacher in Form einer gebogenen Röhre) werden in einem Vorverstärker und in der Zähleinheit des Spektrometers verstärkt und dann mit Hilfe einer ebenfalls vom Computer gesteuerten Zählerkarte gezählt. Sie werden dann kanalweise gespeichert.

Es wurden – mit Ausnahme der Sekundärelektronenkanten – immer mehrere Scans aufaddiert (Au: 6; Pd: 10; Cl, S, O, C: 30; N: 50). Dadurch werden statistische Schwankungen und eventuelle Verschiebungen der Primärstrahlungsintensität ausgemittelt.

XP-Spektren wurden zunächst gegen die kinetische Energie aufgetragen. Da aber die Interpretation der Spektren durch die Angabe von Bindungsenergien erleichtert wird, werden

in den gezeigten Spektren zwar die Bindungsenergiewerte angegeben, die Achse verläuft aber nach rechts in Richtung zunehmender kinetischer Energie. Die Bindungsenergie verläuft also von rechts nach links aufsteigend.

Die Spektren wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Anodenstrom von 14 mA aufgenommen, also mit einer Leistung von 210 W. Die verwendete Röntgenröhre hat eine Doppelanode zur wahlweisen Erzeugung von MgK_α- (1253.6 eV) oder AlK_α-Strahlung (1486.6 eV). Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind alle mit MgK_α-Anregung aufgenommen, da diese Linie eine besonders kleine natürliche Halbwertsbreite von nur 0.7 eV hat.
Der verwendete Halbkugelschalenanalysator (CHA) hat einen Durchmesser von 100 mm. Um eine über das gesamte Spektrum konstante Energieauflösung ΔE zu erreichen, werden für XP-Spektren die Elektronen vor dem Eintritt in den Halbkugelschalenanalysator auf eine konstante Paßenergie E_{Pass} abgebremst, indem durch eine variable Bremsspannung ein entsprechendes elektrostatisches Feld erzeugt wird. Für die gezeigten Detailspektren wurde E_{Pass} auf 25 eV eingestellt, da dann die Energieauflösung des Analysators 0.46 eV beträgt und somit keine weitere Linienverbreiterung auftritt.
Nach Einbau eines neuen Kristalls wurde die für eine größtmögliche Signalintensität optimale Probenposition ermittelt. Da die gemessene Bindungsenergie beim CHA praktisch nicht von der Probenposition abhängt, ergibt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die wichtigsten zur Spektrometerkalibrierung verwendeten Linien sind Cu 3p (75.13 eV), Au $4f_{7/2}$ (84.00 eV) und Cu $2p_{3/2}$ (932.66 eV). Die Werte in Klammern sind die Bindungsenergien für Mg-Anregung; für Al-Anoden erhält man wegen der etwas anderen Linienform der K_α-Linie geringfügig abweichende Werte. Wie bekannt ist, weisen die meisten Spektrometer-Spannungsversorgungen eine hervorragende Linearität auf, die für das verwendete Gerät auch mittels Voltmeter bestätigt wurde. Daher reichen im Prinzip zwei Punkte zur Kalibrierung aus.

Bemerkungen zum Auswertungsprogramm

Soll vor der Entfaltung ein Abzug der Satelliten vorgenommen werden, so ist dazu ein korrekter Untergrundabzug nötig. Besonders bei den intensiven Substratlinien wird die Bestimmung des Untergrunds aber durch die dementsprechend intensiven Satelliten

erschwert: Ein korrekter Untergrundabzug ist unter diesen Umständen erst nach dem Abzug der Satelliten möglich. Dieses Dilemma kann gelöst werden, indem man die Satelliten und den Untergrund in die Anpassung mit einbezieht. Die Anpassungsfunktion besteht dann aus den einzelnen Peaks, deren Satelliten im bekannten Abstand auf der Bindungsenergieachse mit den bekannten Intensitätsverhältnissen, sowie einem linearen oder nichtlinearen Untergrund. Das ursprüngliche Spektrum braucht dann – entsprechend der Forderung in [85] – vor der Anpassung nicht verändert zu werden. Das Auswerteprogramm von U. Hamm [81] wurde deshalb dementsprechend modifiziert.

Die gemessene Intensität wird gemäß

$$I = I_{\text{Peaks}} + I_{\text{Satelliten}} + I_{\text{Untergrund}}$$

angenähert, wobei die Untergrundintensität und alle Peaks simultan angepaßt werden. Da die grundlegende Form eines XPS-Peaks einer Lorentzfunktion entspricht, die durch instrumentelle und andere Faktoren entsprechend einer Gaußverteilung verbreitert wird, wurde jeder Peak durch eine entsprechende Summe wiedergegeben:

$$I_{\text{Peaks}} = \sum_{i=1}^{Peakzahl} I_i^0 \left(f_i \exp\left(-x^2 4\ln 2\right) + \left(1 - f_i\right) \frac{1}{1+4x^2} \right).$$

mit

$$x = \frac{E - E_i^0}{w_i \left(1 + \alpha_i \dfrac{E - E_i^0}{w_i} \right)}.$$

E_i^0 Bindungsenergie des i-ten Peaks

I_i^0 Intensität (Peakhöhe)

w_i Halbwertsbreitenparameter. Für symmetrische Peaks ist w_i gleich der Halbwertsbreite (FWHM: *full width at half maximum*). Allgemein gilt $\text{FWHM} = \dfrac{w_i}{1 - \alpha_i / 4}$.

f_i Gaußanteil des Peaks, $\left(1 - f_i\right)$ Lorentzanteil des Peaks

α_i Asymmetrieparameter. Für die meisten Peaks ist $\alpha_i = 0$, d.h. die Peaks sind symmetrisch.

Ein Glätten der Meßkurven kann zwar in bestimmten Einzelfällen zu einer genaueren Bestimmung der Peakfläche führen, die ja für die Berechnung der Bedeckung entscheidend ist. Im Allgemeinen führt Glätten aber zu einer Verfälschung der einzelnen Parameter, denn die Halbwertsbreite wird vergrößert und die Höhe verringert. Aus diesem Grund wurden die

meisten Spektren ohne vorheriges Glätten angepaßt. Da der Untergrund mit in die Anpassung einbezogen wurde, fiel auch der Vorteil einer genaueren Untergrundsbestimmung nicht ins Gewicht.
Die bestmögliche Anpassung an die Meßwerte wird für die kleinste Fehlerquadratsumme erhalten. In diese Summe wurden Abweichungen der für die Dublettpeaks erwarteten Flächenverhältnisse mit eingerechnet (Methode der „Strafterme“). Bei überlappenden Peaks, wie z.B. bei den in der vorliegenden Arbeit gezeigten Palladium-3d-Spektren, ist eine sinnvolle Auswertung nur dann möglich, wenn diese Flächenverhältnisse berücksichtigt werden.

Das neu erstellte Auswerteprogramm ermöglicht die Anpassung von bis zu 8 Peaks, wobei der verwendete Algorithmus, eine einfache Gradientenmethode nach [86], im Vergleich zum Simplexverfahren (nach [87]) deutlich schneller konvergiert. Die Berechnung des Shirley-Untergrundes sowie die Forderung nach bestimmten Flächenverhältnissen war mit einem kommerziellen Fitprogramm [88] nicht möglich. Außerdem wird beim verwendeten Programm nur derjenige Peak neu berechnet, dessen Parameter variiert werden, so daß sich ein weiterer Geschwindigkeitsvorteil ergibt.

4.5. Präparation der Einkristalle

Sämtliche Proben mußten zur Verbesserung der Oberflächenqualität einer Cyanid-Elektropolitur nach TEGART [89] unterworfen werden, ein Verfahren, das zu einem großen Materialabtrag führt. Die Polierlösung bestand aus 6.75 g Kaliumcyanid, 1.5 g Kalium-Natrium-Tartrat, 1.5 g Kaliumhexacyanoferrat(II), 2.25 g fester Phosphorsäure und ca. 1.5 ml konzentrierter Ammoniumhydroxid-Lösung ad 100 ml Wasser. Diese Lösung wurde auf ca. 70°C erhitzt und der Kristall mehrmals für ca. 3 - 5 min elektropoliert. Als Gegenelektrode wurde ein V2A-Stahlblech verwendet. Die Spannung wurde auf ca. 7 - 10 V eingeregelt, so daß sich eine Stromdichte von ca. 1.5 - 2.0 A/cm^2 einstellte.
Die weitere Reinigung der Probe im UHV erfolgte durch Ionenätzen (Sputtern) mit Argonionen. Da hierbei die Probe aufgerauht wird, muß sie nach jedem Sputtern getempert werden. Bei den verwendeten Goldkristallen hat sich eine Sputterzeit von 45 min bei einer Beschleunigungsspannung von 550 V bewährt [81] (3.5 A Glühdrahtstrom). Der Argondruck wurde auf eine Manometerangabe von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt, was einem tatsächlichen Druck von ca. $3.6 \cdot 10^{-5}$ mbar entspricht. Der anschließende Tempervorgang dauerte jeweils 30 min.

Ein Beispiel, das den großen Nutzen der Überwachung der Reinheit der Probenkristalle mit den empfindlichen UHV-Methoden zeigt, ist das Auftreten eines Calcium-Augersignals, das nach dem Tempern eines neuen Au-Einkristalls beobachtet wurde: Es konnte gezeigt werden, daß die Ca-Verunreinigung zwar durch Ionenätzen von der Oberfläche entfernt werden kann, beim Tempern jedoch wieder auftritt; das Ca diffundiert also aus dem Kristallinneren an die Oberfläche (Segregation). Aus früheren Untersuchungen sind ähnliche Ca-Verunreinigungen bekannt, z.B. bei einem Au-Kristall, dessen Ca-Volumenkonzentration nur 2 ppm betrug [1]. (Da das Ca-Signal auch nach mehreren Sputter-Temper-Zyklen und nach massivem Materialabtrag durch Cyanid-Elektropolitur immer wieder auftrat, konnte dieser Kristall nicht für Messungen verwendet werden. Weil die Herkunft der Verunreinigung aus dem Kristallinneren jedoch nachweisbar war, tauschte der Hersteller MaTecK ihn gegen einen neuen ein.)

4.6. Elektrochemische Experimente

Die elektrochemischen Experimente (Aufnahme von Eintauch- oder Potentialsprungtransienten, zyklische Voltammetrie) wurden in der üblichen Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Silber/gesättigtes Silberchlorid/gesättigtes Kaliumchlorid-Elektrode verwendet. Alle Potentiale werden im Folgenden auf diese Elektrode bezogen, deren Potential 0.199 V gegen die Normalwasserstoffelektrode beträgt. Der verwendete Potentiostat ist ein Eigenbau (FHI G050-21).
Da die EC-Kammer aus Edelstahl gefertigt ist, bildet sie einen Faradaykäfig, der die Arbeitselektrode gegen elektrische Felder aus der Umgebung abschirmt.

Zur Bestimmung von Doppelschichtkapazitäten wurde eine Wechselspannung mit einer Spitze-zu-Spitze-Amplitude von 10 mV und einer Frequenz von 18 Hz verwendet. Die phasenempfindliche Detektion erfolgte mit einem Lock-in-Verstärker (SR-830 DSP, Stanford Research Systems/Spectroscopy Instruments).
Die Eintauchtransienten wurden mit einem Digitalspeicheroszilloskop (HAMEG HM 408) aufgenommen, das eine wesentlich bessere Zeitauflösung bietet als die Erfassung mit einem x-t-Schreiber. Die Speicherauflösung des Geräts beträgt 8 bit = 256 Punkte auf der y-(Strom-) Achse und 12 bit = 4096 Punkte auf der Zeitachse, wobei sich für die Eintauchtransienten eine Gesamtaufnahmezeit von 100 ms bewährt hat. Das Auslösen des Speicherns (Triggern)

erfolgt durch den Stromanstieg, wobei Signale vor dem eigentlichen mit Hilfe des Pretriggers erfaßt wurden, der auf 25% eingestellt war.
Alle Glasgeräte wurden gereinigt, indem sie über Nacht in Caroscher Säure (H_2SO_4/H_2O_2 5:1) eingelegt wurden. Dabei werden alle organischen Verunreinigungen oxidativ zerstört. Anschließend wurde mehrfach gründlich mit Milli-Q-Wasser gespült. Die so gereinigten Geräte wurden mit Milli-Q-Wasser gefüllt aufbewahrt; dabei können letzte Sulfatreste von der Glaswand desorbieren.

Chemikalien und Lösungen:

Schwefelsäure 96%	Merck Suprapur®	Art.-Nr. 1.00714
Perchlorsäure 70%	Merck Suprapur®	Art.-Nr. 1.00517
Palladiumchlorid	Merck (>99%)	Art.-Nr. 807110
Palladiumsulfat	Aldrich	Art.-Nr. 20,578–8
Salzsäure	Merck Suprapur®	Art.-Nr. 1.00318
4-Aminothiophenol	Aldrich	Art.-Nr. A8,100–5
Ethanol	Merck (p.a.)	Art.-Nr. 1.00983

Das 4-Aminothiophenol war im Dept. of Inorganic and Analytical Chemistry der Hebrew University of Jerusalem durch Sublimation gereinigt worden. Die wäßrigen Lösungen wurden mit sog. Milli-Q-Wasser angesetzt, das mit einem Gerät der Firma Millipore gereinigt worden war.

4.7. Meßvorgang

Ein typischer Meßablauf besteht aus den folgenden, in Abb. 9 dargestellten, Schritten:

1. Reinigen der Probe durch Sputtern und Tempern.
   Erst wenn AES, XPS und LEED gezeigt haben, daß die Oberfläche sauber und geordnet ist, wird mit den Experimenten begonnen. Vor jedem elektrochemischen Experiment wird erneut gesputtert und getempert.
2. Transfer der Probe in die EC-Kammer (ECK).
3. Belüften der EC-Kammer mit Argon 6.0.
4. Elektrochemisches Experiment.

5. Abpumpen der EC-Kammer mittels Sorptions- und Turbopumpen.
6. Transfer in die Hauptkammer (HK).
7. Untersuchung mittels XPS, LEED und AES in der Hauptkammer, wieder Bild (1).
8. Reinigen der Probe durch Sputtern und Tempern (1).

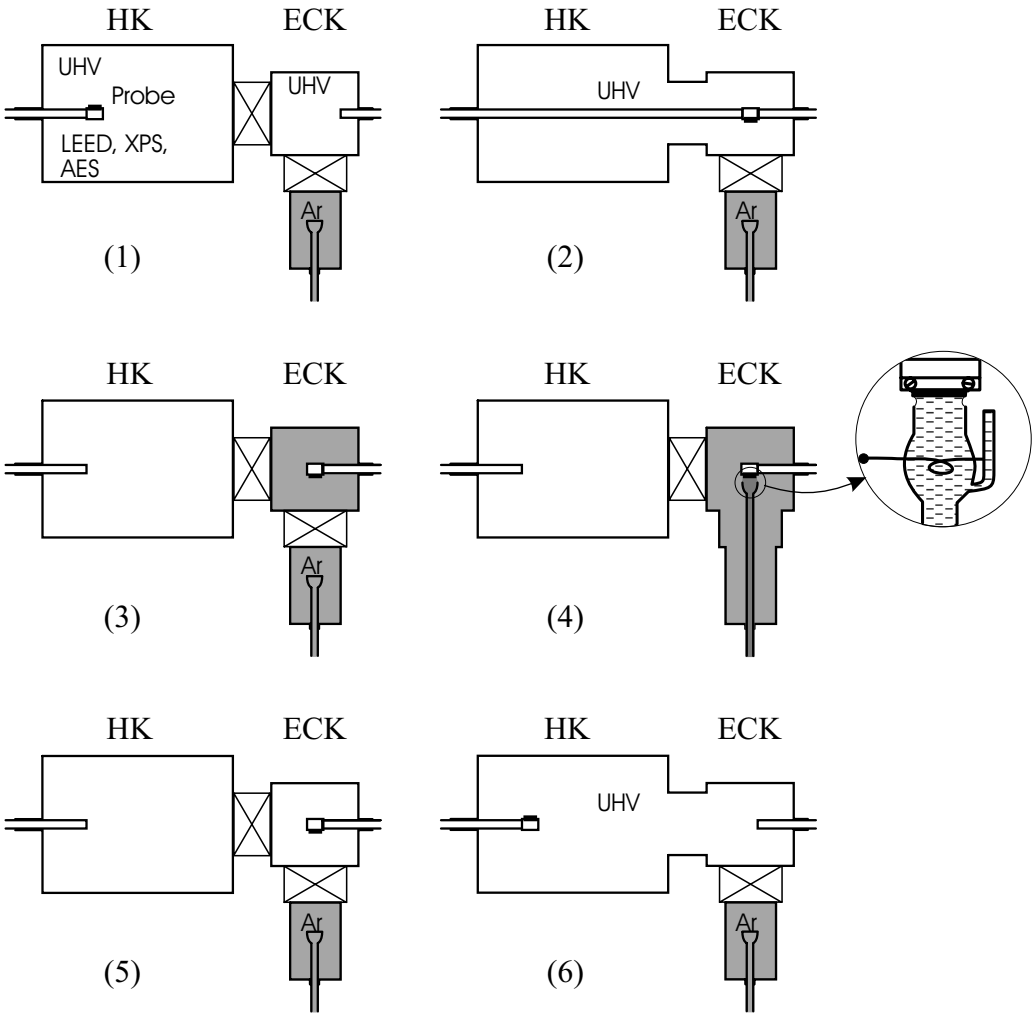


Abb. 9 Ablaufschema einer Messung

5. Nulladungspotentialbestimmung und Anionenadsorption

5.1. Au(111) in Schwefelsäure

5.1.1. Rekonstruktion der Au(111)-Fläche

Die Atome an einer Festkörperoberfläche nehmen oft eine Anordnung ein, die nicht einer Fortsetzung der Struktur im Inneren entspricht. Wenn die vertikalen Abstände der obersten Lagen von den entsprechenden im Volumen abweichen, spricht man von Relaxation. Unter Rekonstruktion versteht man dagegen eine laterale Änderung der Atomanordnung. Häufig ist damit auch eine Änderung der Symmetrie der Anordnung verbunden.

Die (111)-Fläche einer kubisch flächenzentrierten Atomanordnung ist zwar die dichtest gepackte Fläche im Kristall, aber dennoch kann auch in diesem Fall eine Rekonstruktion auftreten, die zu einer noch dichteren Anordnung der Atome der obersten Lage führt. Die rekonstruierte Au(111)-Fläche nimmt dabei eine $((22\pm1) \times \sqrt{3})$-Struktur ein, bei der die oberste Schicht um 4% komprimiert ist (Abb. 10). Auch bei Pt(111) kann eine Rekonstruktion mit verwandter Struktur auftreten: bei Temperaturen oberhalb von 1330 K (0.65 T_m mit dem Schmelzpunkt $T_m = 2045$ K) [90, 91], während der Kondensation von Platindampf [92, 93] und beim Aufdampfen von Kobalt [94], wobei allerdings Co-Atome in der obersten Pt-Schicht enthalten sind [95]. Es ist noch nicht gesichert, ob auch bei Raumtemperatur eine Pt(111)-Rekonstruktion auftritt (mit einer Kontraktion von 0.5% [96]). Im Gegensatz dazu steht zweifelsfrei fest, daß die Au(111)-$(22 \times \sqrt{3})$-Struktur bei Raumtemperatur stabil ist.

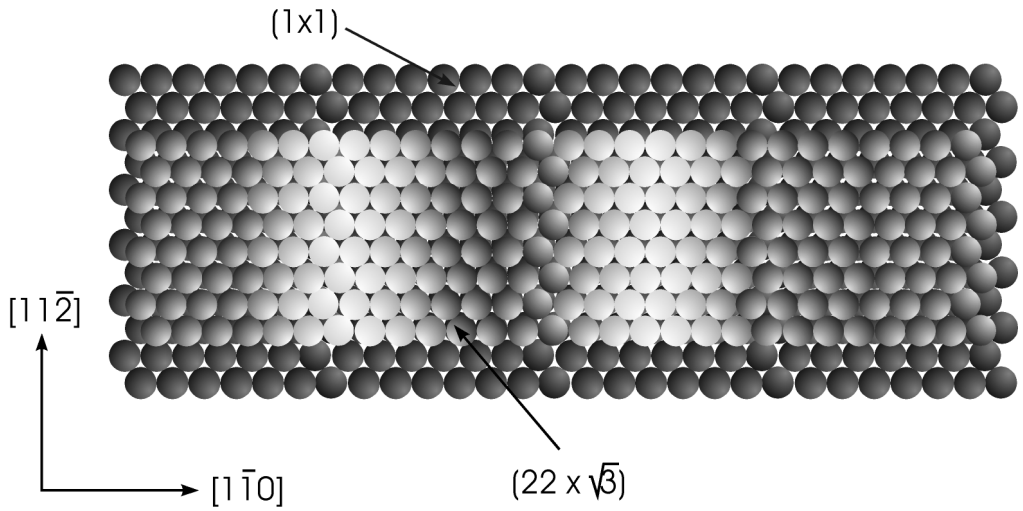


Abb. 10 Struktur der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche

Rekonstruierte Elektrodenoberflächen sind innerhalb gewisser Potentialgrenzen auch im Elektrolyten thermodynamisch stabil [97]. Die genaue Struktur der Au(111)-Rekonstruktion im Elektrolyten hängt vom Potential ab [98]: Die ($p \times \sqrt{3}$)-Elementarzelle kann in einer Richtung komprimiert bzw. elongiert werden ($p \geq 23$).

5.1.2. Voltammogramm und Kapazitätskurve für Au(111)/H_2SO_4

Die Präparation des (111)-orientierten Goldeinkristalles im UHV durch Sputtern und Tempern führt zu einer rekonstruierten (111)-Oberfläche mit ($22 \times \sqrt{3}$)-Struktur. Die Rekonstruktion bleibt erhalten, wenn der Kristall bei genügend negativen Potentialen in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht wird [99]. Wird dann das Probenpotential in positiver Richtung verändert, so wird die Rekonstruktion positiv vom *pzc* aufgehoben, wobei gleichzeitig Anionen adsorbiert werden. Im Voltammogramm äußert sich dies durch einen Stromfluß (Peak in der Strom-Spannungs-Kurve bei +0.4 V, siehe Abb. 11). Untersuchungen zur Bildung und Aufhebung der Rekonstruktion in verschiedenen Elektrolyten, einschließlich eines Festelektrolyten in Form einer Polymermembran [100], weisen nach Meinung einiger Autoren [101] darauf hin, daß diese Übergänge von der induzierten Oberflächenladungsdichte abhängen, nicht aber von der Art des Anions.

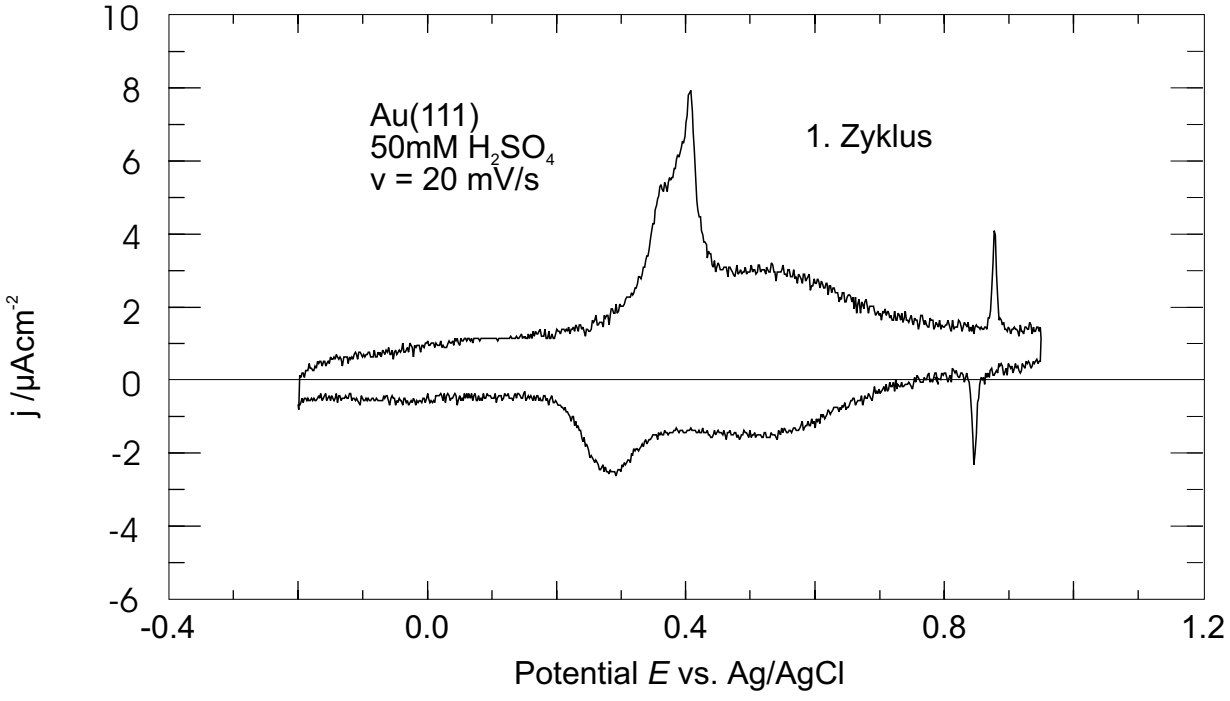


Abb. 11 Zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 50 mM H_2SO_4

Die Art des aus Schwefelsäure adsorbierten Anions ist umstritten: Anhand einer thermodynamischen Analyse chronocoulometrischer Daten (Ladungsdichte vs. Zeit) wurde geschlossen, daß Sulfat die auf Au(111) adsorbierte Spezies sei [102], auch wenn Hydrogensulfat die dominierende Ionenform in Lösung ist (Anhand [103] errechnet man für eine 0.1 molare Lösung, daß 90% als Hydrogensulfat vorliegt).
Bei einer Untersuchung mittels in-situ Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektrometrie (IRAS) wurde dagegen für die (111)-Flächen von Rh, Pt, Cu, Ag und Au in einer 0.5 M Schwefelsäurelösung eine Absorptionsbande beobachtet, die der νS–OH-Schwingung zugeschrieben wurde [104]. Die adsorbierten Anionen sind demnach in all diesen Fällen keine Sulfat- (SO_4^{2-}), sondern Hydrogensulfationen (HSO_4^-). Der Einfachheit halber, und weil das Proton mit unseren spektroskopischen Techniken nicht nachweisbar ist, wird im Folgenden zum Teil auch von Sulfat gesprochen, obwohl es sich wohl eher um Hydrogensulfat handelt.

Die scharfen Stromspitzen im zyklischen Voltammogramm bei etwa +0.87 V sind auf einen Phasenübergang in der adsorbierten Sulfatschicht zurückzuführen, bei dem Hydrogensulfat eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$-Überstruktur bildet [105, 106]. Dieselbe -Struktur, auch $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1$-Struktur genannt, wird auch auf den (111)-Flächen von Pt [107] und Rh [108] beobachtet, und eine sehr ähnliche Struktur findet man auf Cu(111) [109, 110]. In UHV-Experimenten mit Pt(111), bei denen durch Dosierung von SO_3 und H_2O der Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht simuliert wurde, war die SO_3-Menge, die zur Bildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$-Struktur benötigt wurde, deutlich kleiner als die zur Bildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-Struktur [104]. Da man für letztere einen Bedeckungsgrad von 0.33 annehmen kann, muß man davon ausgehen, daß die $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$-Struktur eine primitive Einheitszelle und damit einen Bedeckungsgrad von 0.2 hat. Denselben Bedeckungsgrad erhielten WIECKOWSKI und LIPKOWSKI aus radiochemischen Messungen mit ^{35}S-markiertem Sulfat und aus chronocoulometrischen Messungen [102, 111], wobei die Bestimmung des Bedeckungsgrades hier mit einer sehr hohen Genauigkeit möglich war: (0.2 ± 0.02) ML.

Das gezeigte Voltammogramm (Abb. 11) stimmt mit den aus der Literatur bekannten Kurven (z.B. [112]) sehr gut überein. Die Kurve der differentiellen Kapazität von Au(111) in 10 mM H_2SO_4 ist in Abb. 12 gezeigt.

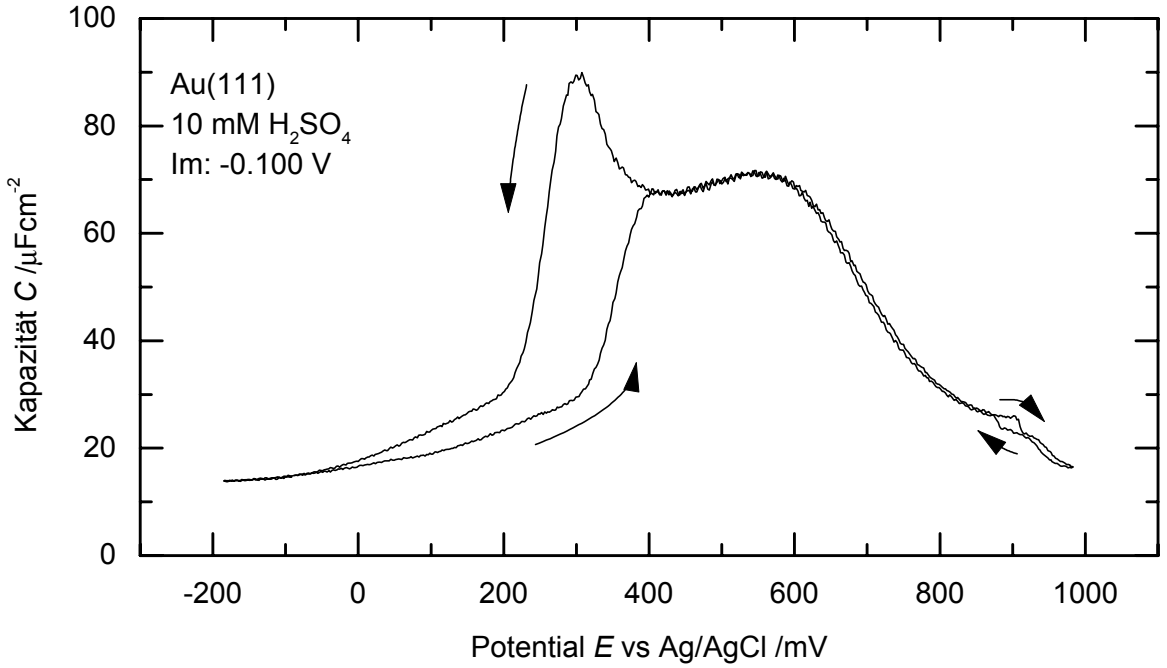


Abb. 12 Kapazitätskurve für Au(111) in 10 mM H_2SO_4

Ähnliche Kapazitätskurven ohne ausgeprägtes Minimum, das dem Nulladungspotential zugeordnet werden könnte, wurden auch in 5- und 3 mmolarer Lösung erhalten. Bei noch stärkerer Verdünnung nahm das Rauschen des Meßsignals zu, so daß das *pzc* auf diese Weise nicht bestimmt werden konnte. Zudem muß bedacht werden, daß Sulfat auf Gold spezifisch adsorbiert, und bei spezifischer Adsorption muß ein Minimum der Kapazität der diffusen Doppelschicht nicht notwendigerweise auftreten. In [113] ist eine Kapazitätskurve von Au(111) in 5 mM Kaliumsulfatlösung bei kathodischem Vorschub gezeigt, die direkt nach dem steilen Kapazitätsabfall (in Abb. 12 bei 0.25 V) ein Minimum enthält. Vermutlich ist bei Abb. 12 der leichte Knick in der Steigung vor dem starken Anstieg der Kapazität ein Hinweis auf das verborgene Minimum.

5.1.3. LEED-Untersuchungen

Aufgrund der Rekonstruktion der Goldoberfläche sind die LEED-Reflexe des Substrats gegenüber denen der unrekonstruierten (1 × 1)-Oberfläche scheinbar verbreitert. Bei genaueren Untersuchungen erkennt man um jeden (1 × 1)-Reflex ein Hexagon aus weiteren Reflexen. Der Abstand vom jeweiligen Zentralreflex beträgt dabei weniger als 4% ($\sqrt{3}/2/22$) des Abstands der (1 × 1)-Reflexe. Daher erkennt man in den hier gezeigten LEED-Bildern

(Abb. 13 bis Abb. 15) unabhängig von der tatsächlichen atomaren Oberflächenstruktur des Au(111) zunächst immer die hexagonale Anordnung der (1 × 1)-Reflexe. Die Reflexe werden aber je nach Emersionspotential eine unterschiedliche Breite aufweisen. Das zeigt sich in den Intensitätsprofilen (Abb. 16). Sie wurden aus Graustufenbildern gewonnen, die mit Hilfe eines Scanners aus den LEED-Bildern erhalten wurden. Mit der Aufhebung der Rekonstruktion wird die Halbwertsbreite FWHM des Reflexes verringert.

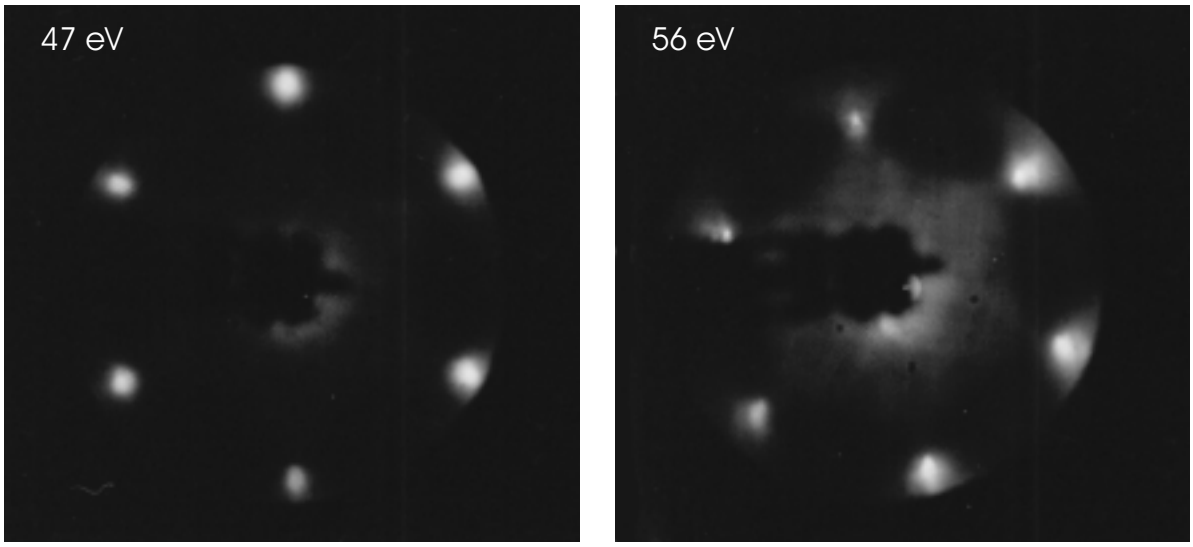


Abb. 13 Elektronenbeugungsbilder (Belichtungszeit jeweils 60 s) der im UHV präparierten, sauberen Au(111)-Oberfläche mit (22 × $\sqrt{3}$)-Struktur. Die Elektronenenergie ist jeweils im Bild angegeben.

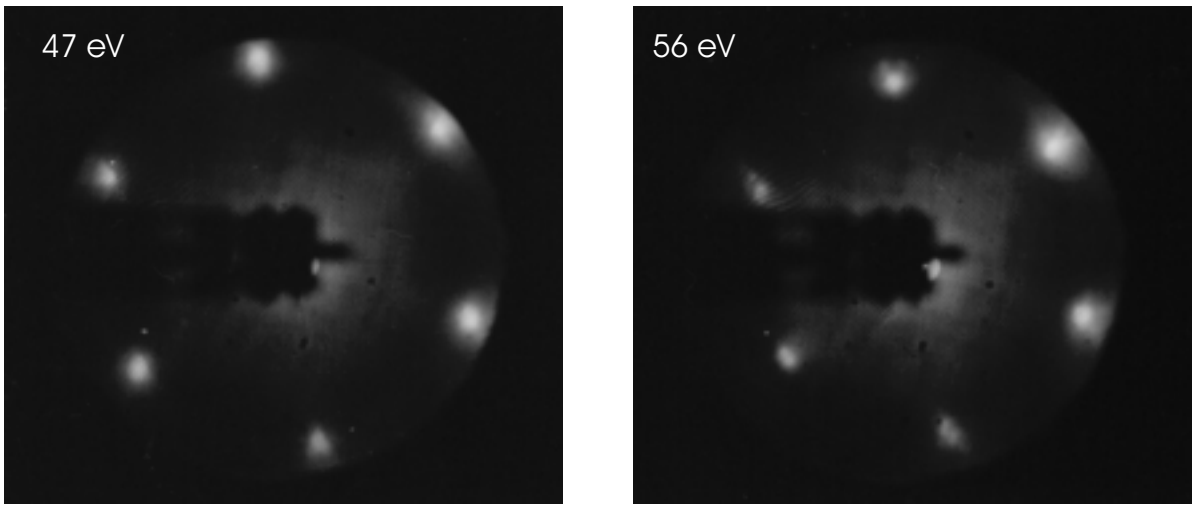


Abb. 14 Elektronenbeugungsbilder (Belichtungszeit jeweils 60 s bei der angegebenen Elektronenenergie) der Au(111)-(22 × $\sqrt{3}$)-Struktur nach Immersion in 50 mM H_2SO_4 bei 0.200 V und Emersion nach 180 s bei diesem Potential.

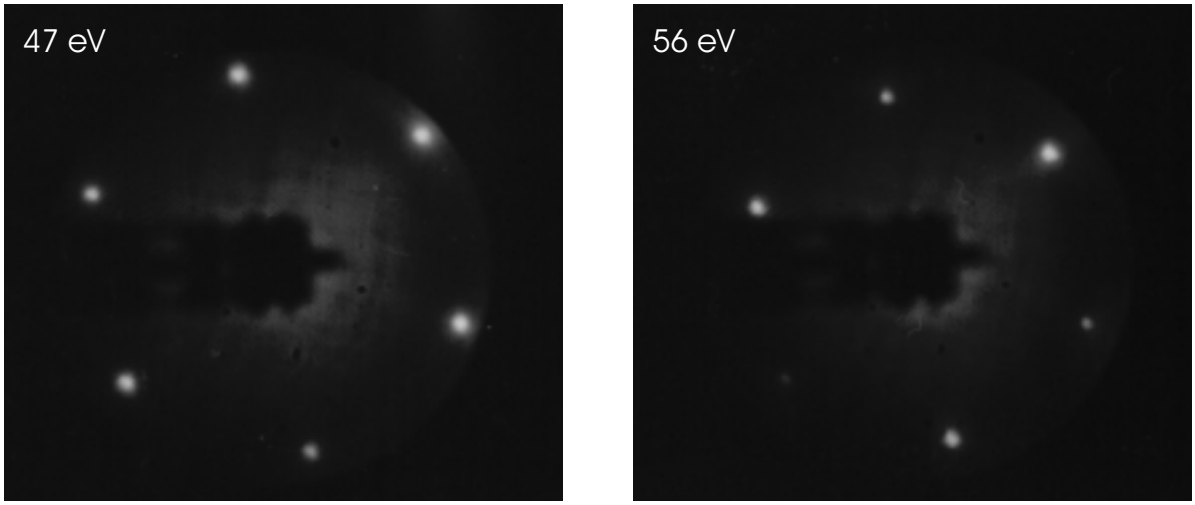


Abb. 15 Elektronenbeugungsbilder (60 s) der Au(111)-(1 × 1)-Struktur nach Emersion bei 0.600 V aus 50 mM H_2SO_4.

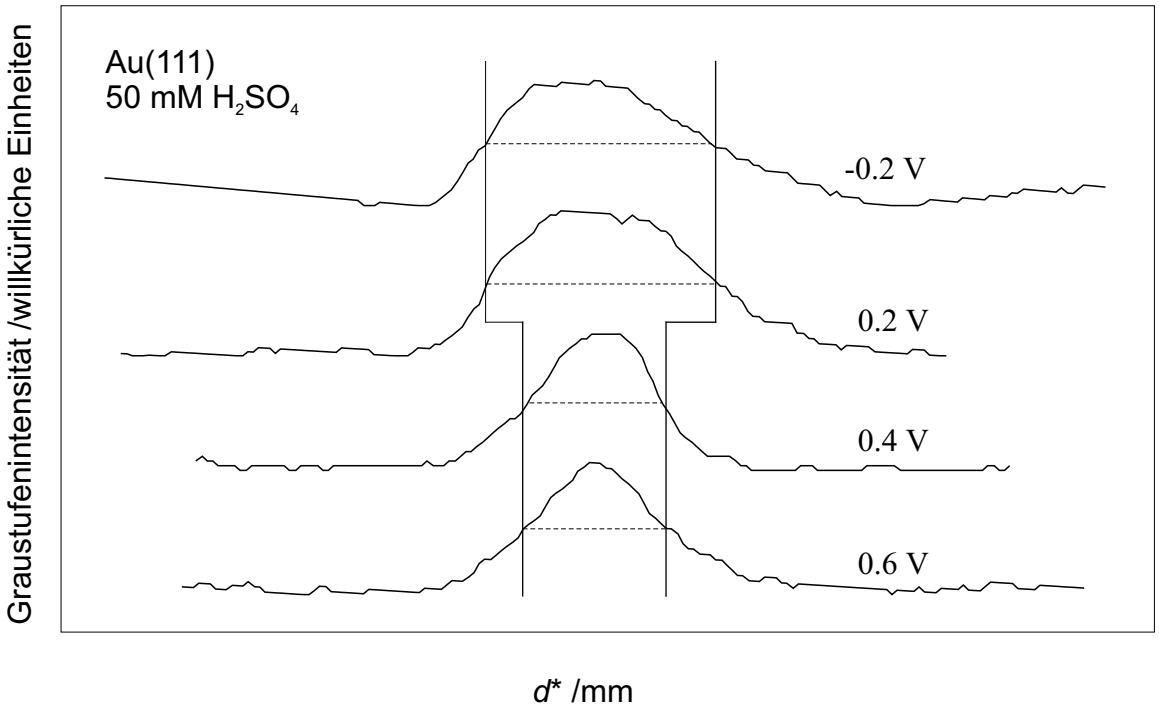


Abb. 16 Profile des mit einer Elektronenenergie von 47 eV und einer Belichtungszeit von 60 s aufgenommenen (01)-Reflexes von Au(111) bei den angegebenen Emersionspotentialen

Die Abhängigkeit der FWHM vom Emersionspotential ist in Abb. 17 gezeigt. Da die Bildung der potentialinduzierten Rekonstruktion einige Zeit erfordern kann, wird nach mehreren

Voltammogrammen auch bei Potentialen negativ des *pzc* nicht mehr die FWHM der thermisch rekonstruierten Oberfläche erreicht.

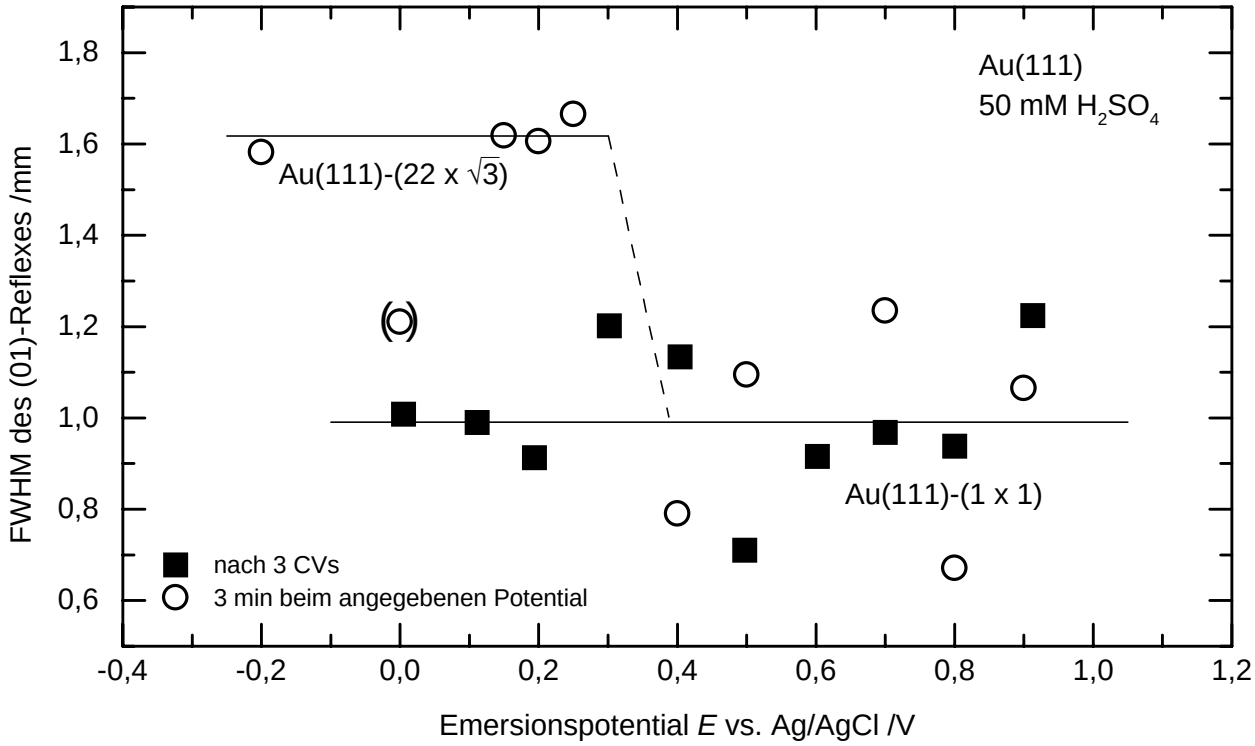


Abb. 17 Abhängigkeit der Reflexbreite vom Emersionspotential

Mittels LEED konnte abgesehen von der Goldrekonstruktion keinerlei Überstruktur gefunden werden, obwohl der Peak des Phasenübergangs zur geordneten Sulfatstruktur im Voltammogramm gefunden wird (bei 0.88 V in Abb. 11, vergl. vorheriges Kapitel). Bei "nassem Herausziehen" war unabhängig vom Potential eine $\begin{pmatrix} 3 & \bar{1} \\ \bar{1} & 3 \end{pmatrix}$-Sulfatstruktur mit einem Bedeckungsgrad von 0.25 beobachtet worden, die durch beim Verdunsten des Elektrolyten verbleibenden Lösungsreste erklärt wurde [114]. In der vorliegenden Arbeit gelang meist ein weitgehend trockenes Herausziehen, d.h. es verblieb höchstens ein kleiner Tropfen Restelektrolyt am Kristallrand, und die letztgenannte Struktur wurde daher nicht beobachtet. Die gezeigten Bilder sind von eventuellen Resten aus dem Elektrolytvolumen unbeeinflußt, da der LEED-Elektronenstrahl nur die Mitte der Oberfläche erfaßte. In einem schmalen Bereich bei positiven Elektrodenpotentialen, (1.12±0.03)V, soll ferner eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur auftreten [115]. Ihr würde ein Bedeckungsgrad von 0.33 entsprechen, was den chronocoulometrischen Daten [102] widerspricht. Sie wurde ebenfalls nicht beobachtet.

5.1.4. Immersionstransienten

Benetzungsvorgänge und Eintauchladungsdichten

Es werden drei Grundtypen von Benetzungsvorgängen unterschieden [116]:

- Immersionsbenetzung keine Änderung der Größe der Flüssigkeitsoberfläche (z.B. tieferes Eintauchen einer senkrecht in einer Flüssigkeit stehenden Platte)
- Adhäsionsbenetzung Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche
- Spreitungsbenetzung Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche

Die Benetzung unserer Elektrode ist demnach eine **Adhäsionsbenetzung**, da die Elektrolytoberfläche stark verkleinert wird. Auch wenn das „Eintauchen“ der Elektrode oft als Immersion bezeichnet wird, ist der Gesamtvorgang **keinesfalls** eine Immersionsbenetzung!

Eine genauere Betrachtung des Vorgangs (Abb. 18) zeigt, daß bei niedrigem Meniskus und bei einer Elektrode, die nicht kleiner ist als das Elektrolytgefäß, Adhäsion, Immersion und Spreitung nacheinander auftreten (Annahme: Das Elektrolytgefäß bewege sich nicht).

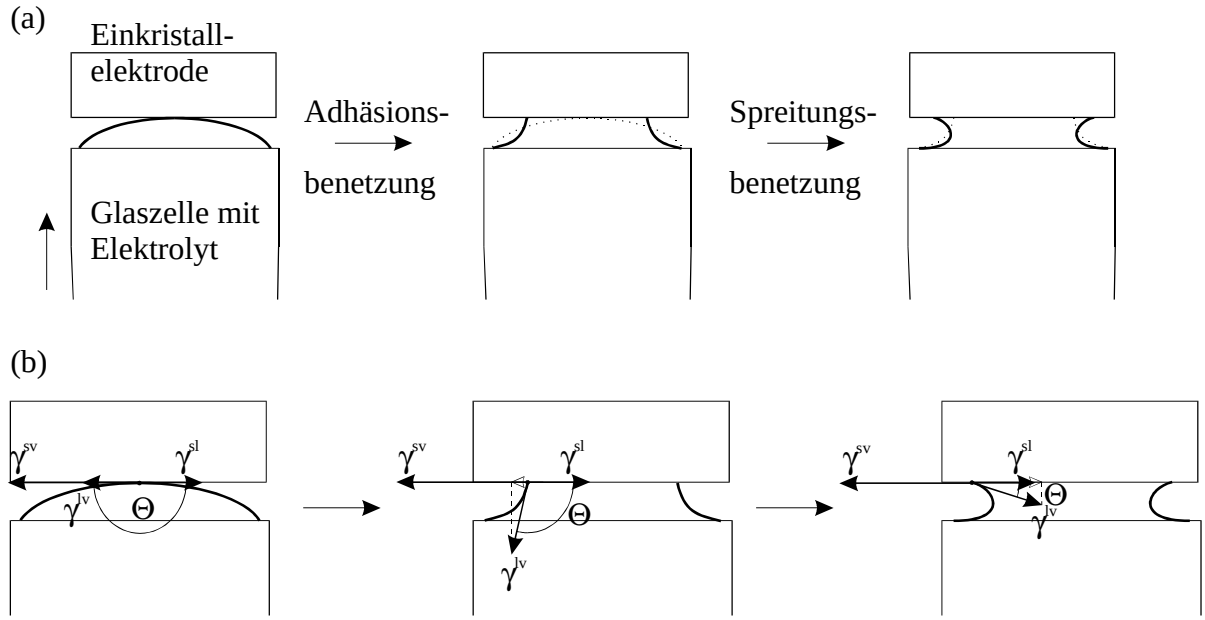


Abb. 18 Schema des Benetzungsvorgangs.
(a) zeigt die Veränderung der Oberfläche Flüssigkeit-Gas lv,
(b) den Einfluß der Oberflächenspannung γ^{lv} in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel θ.

Ist der Kristall deutlich kleiner als das Elektrolytgefäß, so tritt nur Adhäsionsbenetzung auf. Während die Adhäsion wegen der Verkleinerung der Oberfläche durch die Oberflächenspannung des Elektrolyten begünstigt wird, muß bei der Spreitung Arbeit gegen diese Oberflächenspannung verrichtet werden. In unserem Falle kommt noch hinzu, daß zusätzlich noch Hubarbeit gegen die Schwerkraft geleistet werden muß, da der Elektrolyt während der Benetzung von unten nach oben transportiert wird.

Da Wasser auf Gold nicht spontan spreitet, sondern im Gleichgewicht einen Randwinkel Θ mit $0 \le \Theta \le 90°$ ausbildet, der durch die Young'sche Gleichung $\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cdot \cos\Theta$ vorgegeben ist [117, 118], kommt die Spreitungsbenetzung schließlich zur Ruhe (Abb. 18 (b)). Die Benetzungsgeschwindigkeit nimmt dabei stetig ab, da sie vom Benetzungswinkel Θ abhängt, der mit der Zeit ebenfalls stetig abnimmt. Damit wird verständlich, warum die Steigung der Stromdichte der gemessenen Transienten nicht bis zum Stromdichtemaximum stetig ansteigt, wie man das aufgrund des zunehmenden Benetzungsradius erwarten würde. (Abb. 19). Die langsamer werdende Benetzung ist mit ein Grund, weshalb manchmal (z.B. Eintauchen bei -0.100 V in Abb. 52) ein relativ breites Maximum und nur langsam abklingende Ströme beobachtet wurden (Abb. 20). Es muß jedoch auch bedacht werden, daß das Elektrolytgefäß von Hand nach oben bewegt wurde, so daß die zum Teil ungleichmäßigen Stromverläufe verständlich sind.

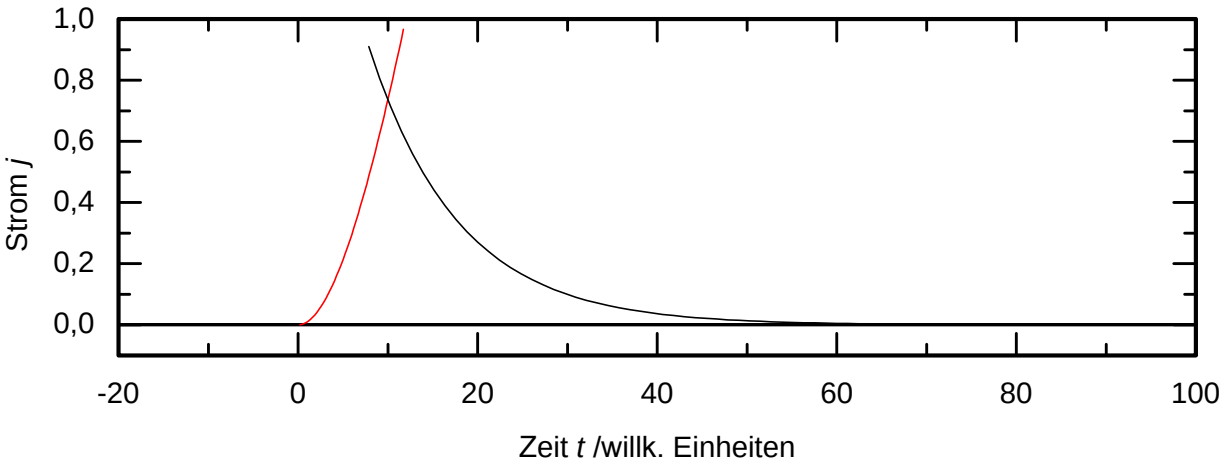


Abb. 19 Stromverlauf $I(t) = 2\pi\, j_0\, \mathrm{v}\tau \left\{ \mathrm{v}t + \mathrm{v}\tau \left(\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} - 1 \right) \right\}$ eines idealen Benetzungsvorgangs mit konstanter Benetzungsgeschwindigkeit $\mathrm{v} = \mathrm{d}r/\mathrm{d}t$. Nach Ende der Benetzung, z.B. am Kristallrand mit Radius r, fällt der Strom exponentiell ab:

$$I(t) = 2\pi\, j_0\, \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}\, \mathrm{v}\tau \left\{ (r - \mathrm{v}\tau)\mathrm{e}^{\frac{r}{\mathrm{v}\tau}} + \mathrm{v}\tau \right\}.$$

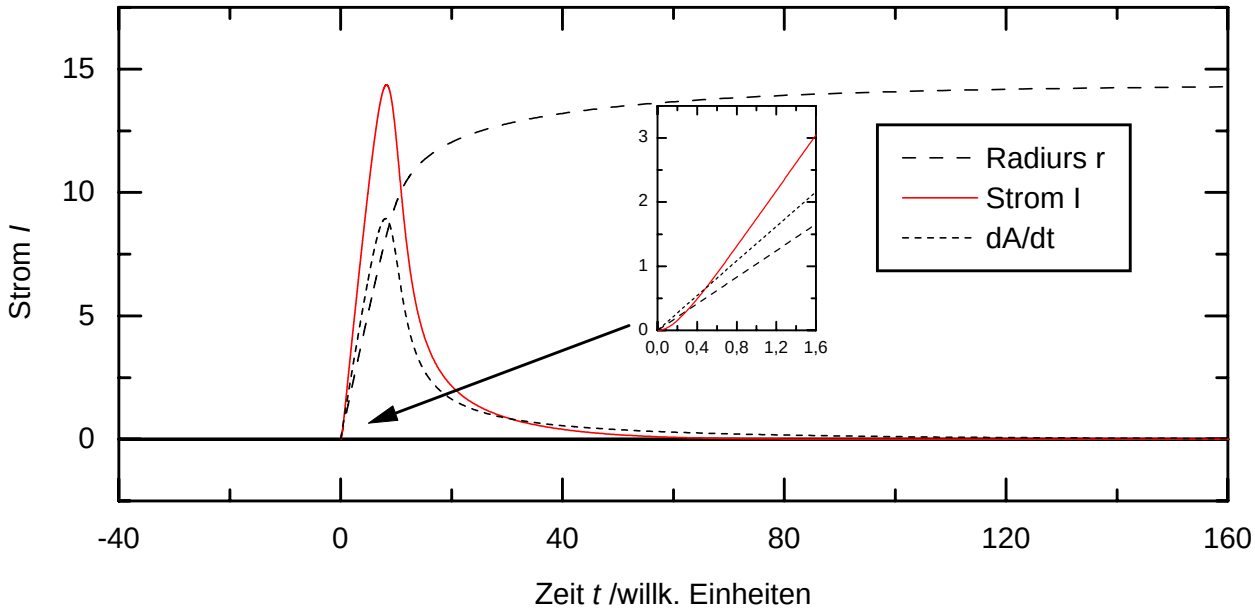


Abb. 20 Simulierter Benetzungsvorgang und dazugehörige Transiente. Es wurde angenommen, daß die Benetzungsgeschwindigkeit linear vom Kosinus des Benetzungswinkels abhängt.

Immersionstransienten für Au(111)

Abb. 21 zeigt eine Serie von Immersionstransienten, die beim Eintauchen der im UHV frisch präparierten rekonstruierten (111)-Goldoberfläche bei verschiedenen vorgegebenen Potentialen erhalten wurden. Beim Eintauchen bei stark negativen Potentialen wird die Elektrode negativ geladen und es fließt ein dementsprechender negativer Strom. Mit zunehmend positivem Eintauchpotential werden die Stromdichten positiver. Zwischen 0.1 und 0.4 V sind die Ströme sehr klein.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß bei stark positiven Potentialen, bei denen die Rekonstruktion aufgehoben wird (z.B. bei +0.60 V in Abb. 21), der Stromfluß sichtlich länger andauert als bei negativen Potentialen, bei denen lediglich die Doppelschicht aufgeladen werden muß. Die Rekonstruktionsaufhebung verläuft nach einem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus und ist damit langsamer als die bloße Aufladung der Doppelschicht (vergl. Kap. 5.3.3).

Der Benetzungsvorgang ist äußerst schnell: Der Eintauchstrom bei –0.20 V z.B. erreicht nach nur 0.6 ms das Minimum. Falls in dieser Zeit die gesamte (111)-Fläche mit Elektrolyt befeuchtet wird, würde dies einer Benetzungsgeschwindigkeit von 0.7 cm/s entsprechen.

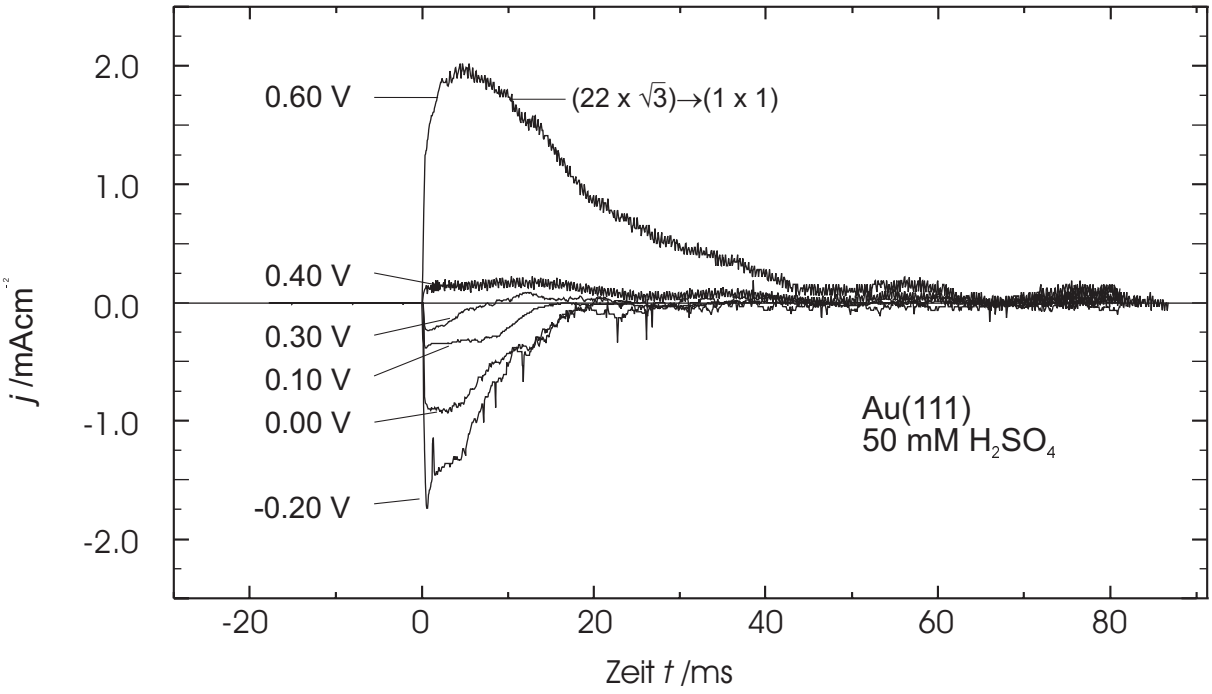


Abb. 21 Eintauchtransienten von Au(111)-(22 × $\sqrt{3}$) in 50 mM H_2SO_4 bei verschiedenen Potentialen

5.1.5. Bestimmung des Nulladungspotentials

In unserer Arbeitsgruppe war mit der Immersionsmethode das Nulladungspotential von Pt(111) in Schwefelsäure und in Perchlorsäure bestimmt worden [81]. Die erhaltenen Werte waren konsistent mit der hohen Austrittsarbeit der Pt(111)-Oberfläche von 5.9 eV [119], lagen aber höher als bisher angenommen. Die Bestimmung der Nulladungspotentiale von Goldeinkristalloberflächen soll deshalb zeigen, inwieweit die Methode zuverlässige Ergebnisse liefert.

Die Integration der Immersionstransienten (vergl. Abb. 21) liefert Eintauchladungsdichten, die in Abb. 22 gegen das Eintauchpotential aufgetragen wurden. Man erkennt, daß bei

Potentialen kleiner 0.28 V vs. Ag/AgCl negative Ströme und Ladungen fließen, während sie oberhalb von 0.28 V ein positives Vorzeichen besitzen. Zusammen mit den Ladungen aus den Eintauchexperimenten sind die Ladungsdichten aufgetragen, die man aus der Integration des ersten positiven Scans des Voltammogramms (Abb. 11) erhält, wobei im letzteren Falle die Ladung für 0.280 V Null gesetzt wurde. Die Auftragung zeigt, daß die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ladungsdichtekurven gut übereinstimmen.

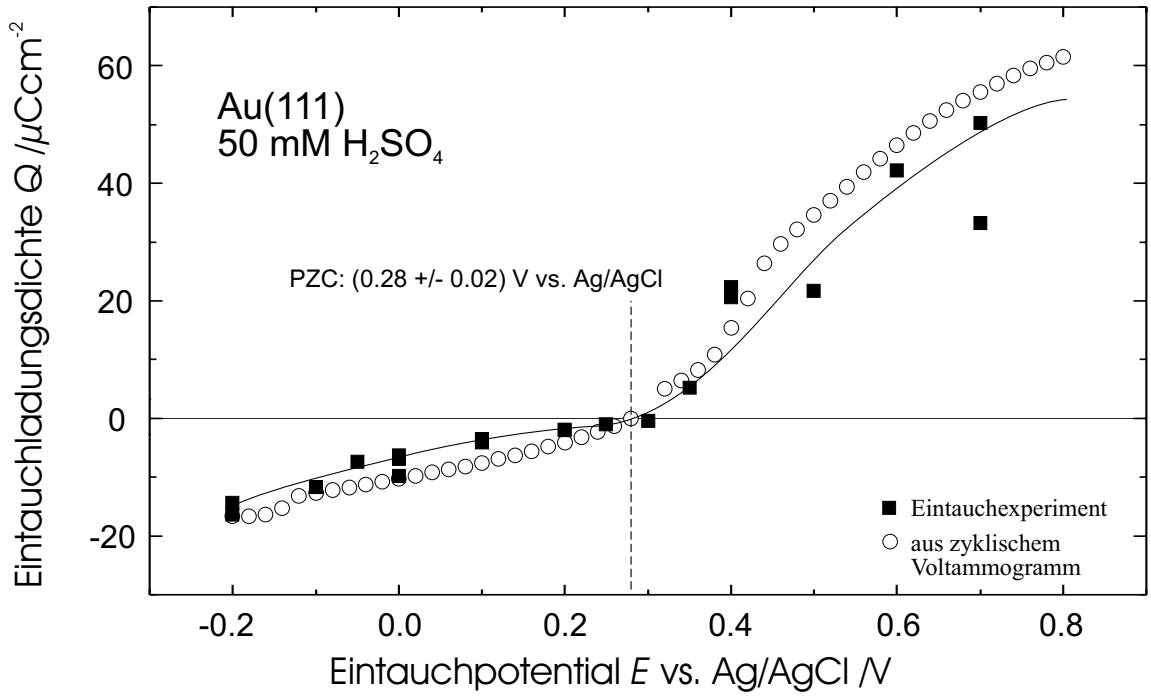


Abb. 22 Eintauchladungsdichte in Abhängigkeit vom Potential für Au(111) in H_2SO_4

Das Nulladungspotential von Au(111)-(1 × 1) in 50 mM H_2SO_4 ergibt sich somit zu 0.28 V vs. AgAgCl. Für Au(111) in 0.01 M $HClO_4$ wurden Nulladungspotentiale von 0.36 V (0.32 V vs. SCE [120]) bzw. 0.35 V (0.31 V vs. SCE [121]) erhalten, für Au(111) in 20 mM KPF_6 0.315 mV vs. SCE [122]. Wenn man bedenkt, daß das Sulfation auf Au(111) eine stärkere Tendenz zur Adsorption hat als das Perchlorat- oder das Kaliumhexafluorophosphation, so muß man auch einen negativeren Wert für das *pzc* erwarten; die Werte passen also gut zueinander.

Anhand von Messungen des *scrape-potential* durch Schneiden eines Golddrahts wurden folgende Ergebnisse erhalten: Das *pzc* von (polykristallinem und durch die mechanische Behandlung im Gitter gestörtem [3]) Gold hängt nicht vom pH ab. Es steigt in der Reihe I^- <

$Br^- < OH^- < Cl^- < ClO_4^- = SO_4^{2-} < F$; in dieser Richtung nimmt die Neigung zur spezifischen Adsorption der Anionen ab [123].

Einen Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten *pzc*-Werte für polykristallines Gold findet man in [14].

Eine Übersicht über die bis 1983 bestimmten *pzc*-Werte von Goldeinkristallflächen ist in [124] gegeben, wobei als Elektrolyt vorwiegend Alkalihalogenide, meist NaF, verwendet wurden. Die in [146] gegebene Übersicht enthält keine neueren Daten für Einkristalle.

5.1.6. AES-Untersuchungen

In Abb. 23 sind AE-Spektren der mit Sulfat bedeckten (111)-Goldoberfläche gezeigt. Ein Vergleich der verschiedenen Spektren läßt kaum Unterschiede zwischen der sauberen und der adsorbatbedeckten Oberfläche erkennen, was vor allem an den sehr geringen Bedeckungsgraden liegt.

Die AE-Spektrometrie diente an diesem System daher vor allem zur Kontrolle eventueller Kontaminationen mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Die C-Bedeckung bei den Spektren in Abb. 23 beträgt nur Bruchteile einer Monolage.

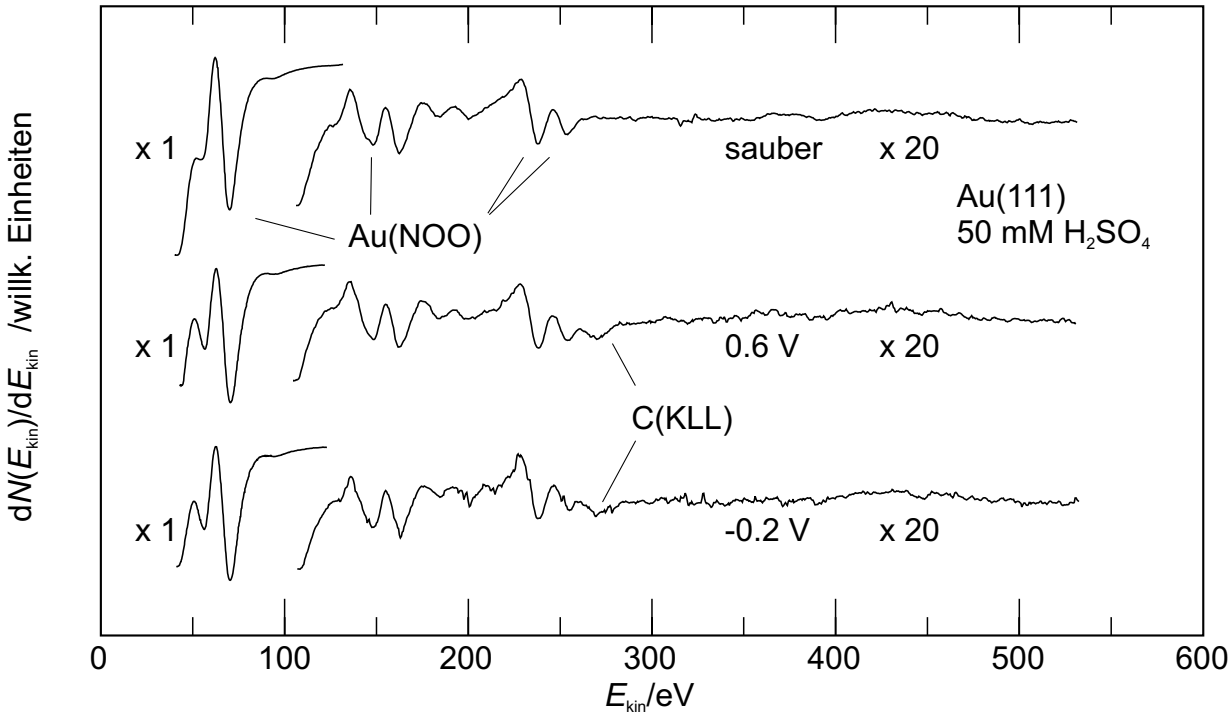


Abb. 23 AE-Spektren einer sauberen Goldoberfläche (oben) und nach Emersion aus Schwefelsäure

5.1.7. Untersuchung der Adsorbatschicht mit XPS: Bedeckungsgrad

Mit der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie XPS wurde die Bedeckung der Oberfläche mit Anionen nach dem trockenen Herausziehen der Elektrode aus dem Elektrolyten (Emersion) unter Potentialkontrolle und nach Überführung ins UHV bestimmt. Dazu zeigen Abb. 24 und Abb. 25 Serien von XP-Spektren der Schwefel-2p-Linien bzw. der Sauerstoff-1s-Linien für verschiedene Emersionspotentiale.

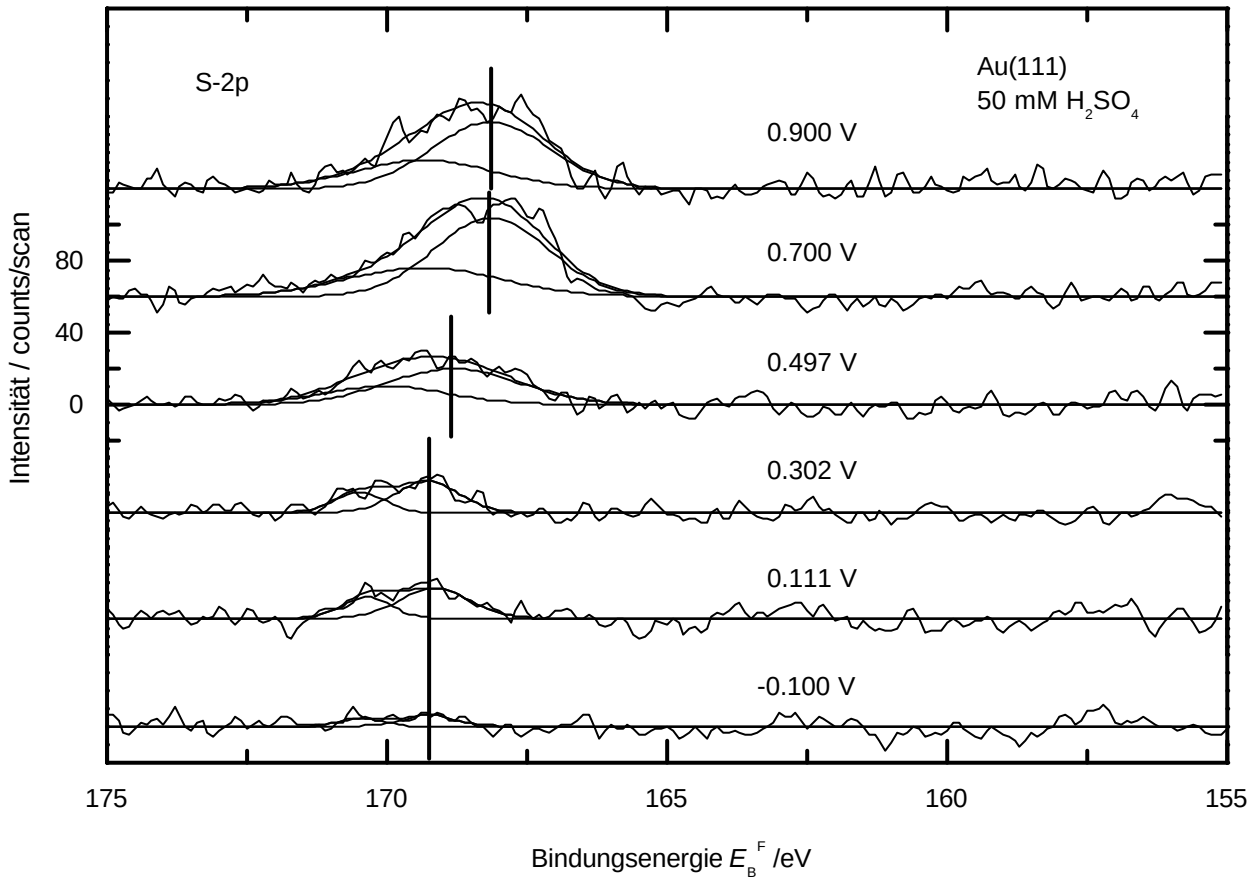


Abb. 24 S-2p-Photoelektronenspektren bei verschiedenen Emersionspotentialen

Wie man anhand der Spektren erkennt, besteht das Sauerstoffsignal aus mindestens zwei Anteilen verschiedener Energie. Da in der Literatur für die Bindungsenergie des O-1s von Wasser Werte von 532.5 [125], 532.8 [126] 533.1 [127] und 533.3 eV [128] angegeben werden, kann in Übereinstimmung mit [129] das Signal bei ca. 532.1 eV dem Wasser, das bei ca. 530.7 eV dem Hydrogensulfatsauerstoff zugeordnet werden (Die Bindungsenergie im Sulfat hängt beim Salz noch vom Gegenion ab; für Kaliumsulfat ist sie 531.2 eV [127]).
Trägt man die aus der Integration der entfalteten Peaks erhaltenen Intensitäten (absolute Flächen in eV·counts/scan) gegen das Emersionspotential auf, so erhält man mit einer

sigmoidalen Anpassung die in Abb. 26 gezeigten Kurven. Trotz der Streuung der Meßwerte tritt die Potentialabhängigkeit der Intensitäten deutlich zutage.

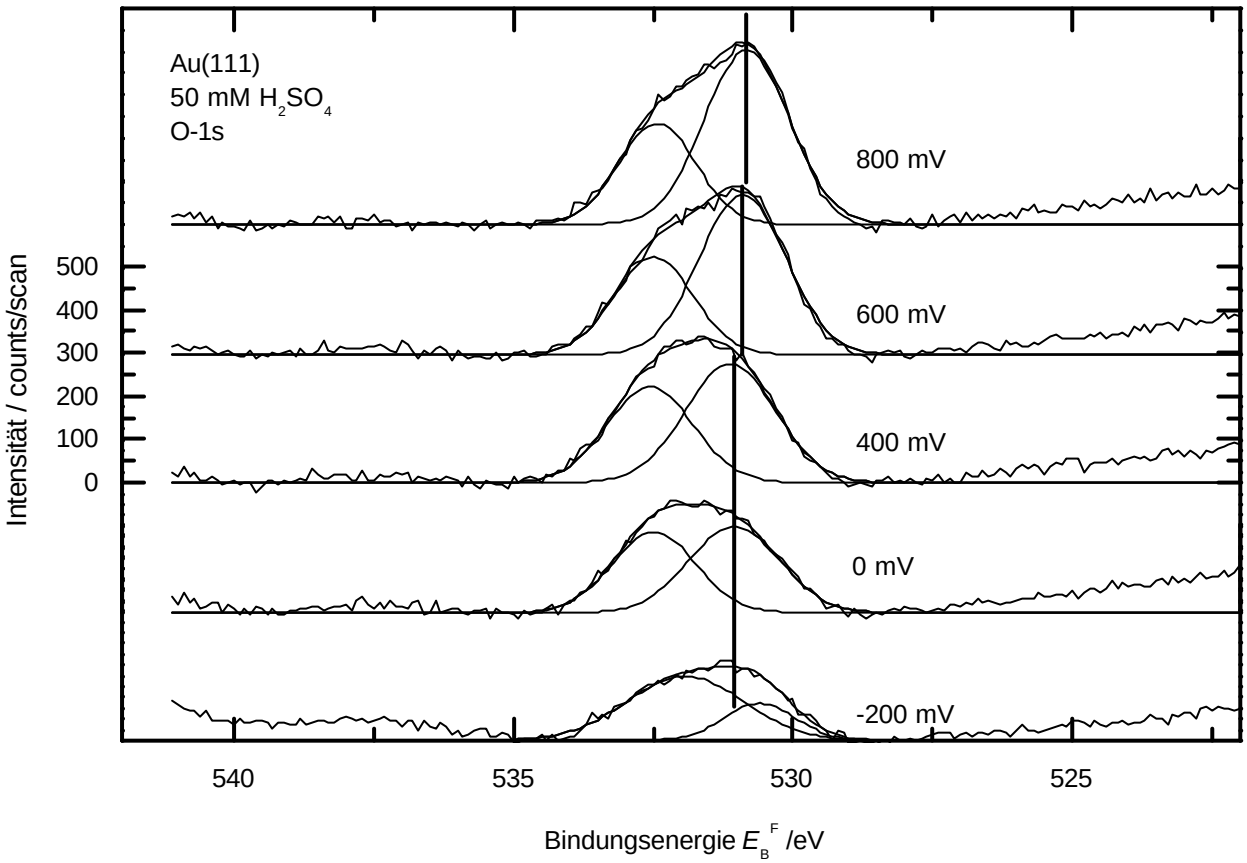


Abb. 25 O-1s-Photoelektronenspektren bei verschiedenen Emersionspotentialen

Bei der Bestimmung des Sulfatsauerstoff-Schwefel-Verhältnisses hatte sich zunächst bei einer ersten Auswertung ein Wert von 3.9 ± 0.7 ergeben. Die relativ große Schwankungsbreite ist nicht nur die Folge von experimentellen Ungenauigkeiten, sondern rührt auch daher, daß die beiden Peaks, die an das Sauerstoffsignal angepaßt wurden, sich sehr stark überlappen [7)]. In diesem Fall kann das Intensitätsverhältnis der beiden Sauerstoffspezies in einem weiten Bereich variiert werden, ohne daß die Fehlerquadratsumme signifikant von dem bei der ersten Auswertung angestrebten absoluten Minimum des Fehlerquadrates abweicht. Der erhaltene Wert von 3.9 spricht aber dafür, daß der tatsächliche Wert mit dem erwarteten von 4

[7] Möglicherweise würde man mit Hilfe von monochromatischer Röntgenstrahlung eine bessere Trennung der Signale der verschiedenen Sauerstoffspezies erreichen. Da mit der Wellenlängenselektion aber auch ein beträchtlicher Intensitätsverlust einhergeht, müßte man wohl Synchrotronstrahlung verwenden, um Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis in vertretbaren Zeiten zu erhalten.

übereinstimmt. Bei unseren und den aus der Literatur bekannten Messungen [115] ergab sich keinerlei Hinweis auf eine Zersetzung des Sulfats im UHV. Es ist daher angesichts der Stabilität von Sulfat vernünftig (z.B. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 176.6$ kJ, $SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3 + 98.98$ kJ), wenn man annimmt, daß das Sulfat als solches und damit das O:S-Verhältnis erhalten bleibt. Deshalb wurden sämtliche Sauerstoffspektren noch einmal ausgewertet, wobei das Verhältnis von Sulfatsauerstoffen zu Sulfatschwefel auf 4 festgelegt wurde. (Abb. 25 zeigt die neu ausgewerteten Kurven.) Natürlich sehen dann die Kurven von Sulfatsauerstoff- und Schwefelbedeckung völlig gleich aus (vergl. Abb. 26). Wie oben schon erwähnt, stimmen die Bedeckungskurven aber auch ohne diese Festlegung weitgehend überein.

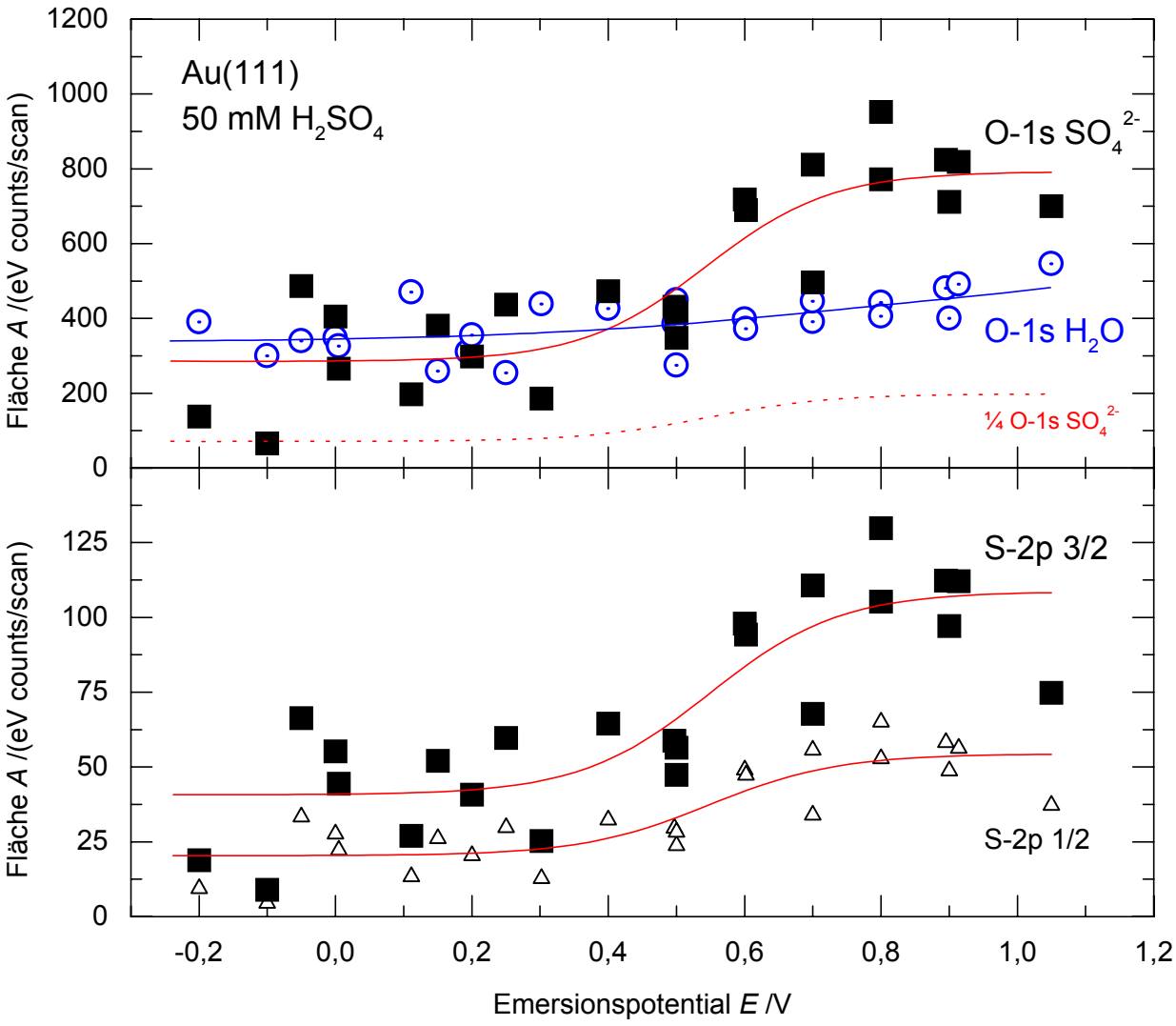


Abb. 26 Abhängigkeit der O-1s- und S-2p-Photoelektronenintensität vom Potential

Es gibt keinen Grund zur Annahme, daß das Verhältnis Sauerstoff/Schwefel von 4 abweiche. Interessanter ist das Verhältnis von Sulfat zu Wasser; dieses kann aus Abb. 26 entnommen

werden, wenn man beachtet, daß ein HSO_4^--Ion vier Sauerstoffatome enthält. Bei höheren Potentialen (oberhalb von 0.7 V) kommen auf ein Hydrogensulfation ca. zwei Wassermoleküle. Dies ist ein sehr vernünftiger Wert, da in der ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)-Struktur pro Hydrogensulfatmolekül ein Wassermolekül gebunden ist.

Die quantitative Auswertung erfolgte nach den beiden in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.3 gegebenen Modellen und den dort angegebenen Formeln, da die Lage der Atome im tetraedrischen Sulfation mit keinem der beiden Modelle übereinstimmt, sondern eher dazwischen anzusiedeln ist. Man erhält dementsprechend mit beiden Modellen praktisch das gleiche Resultat. I^0_{Ad}/I^0_{Su} wurde nach Kapitel 3.5.1 aus den Photoionisationsquerschnitten berechnet, wobei die Werte von SCOFIELD [59] verwendet wurden ($\sigma_{Au-4f7/2}(1254\,eV) = 9.79$, $\sigma_{S-2p3/2}(1254\,eV) = 1.15$). Die Fläche der Au(111)-(1 × 1)-Einheitszelle ist $F_{Au} = (2 \cdot 0.1442\,nm)^2\sqrt{3}/2$. Die erhaltenen Bedeckungsgrade sind in Abb. 27 gegen das Emersionspotential aufgetragen.

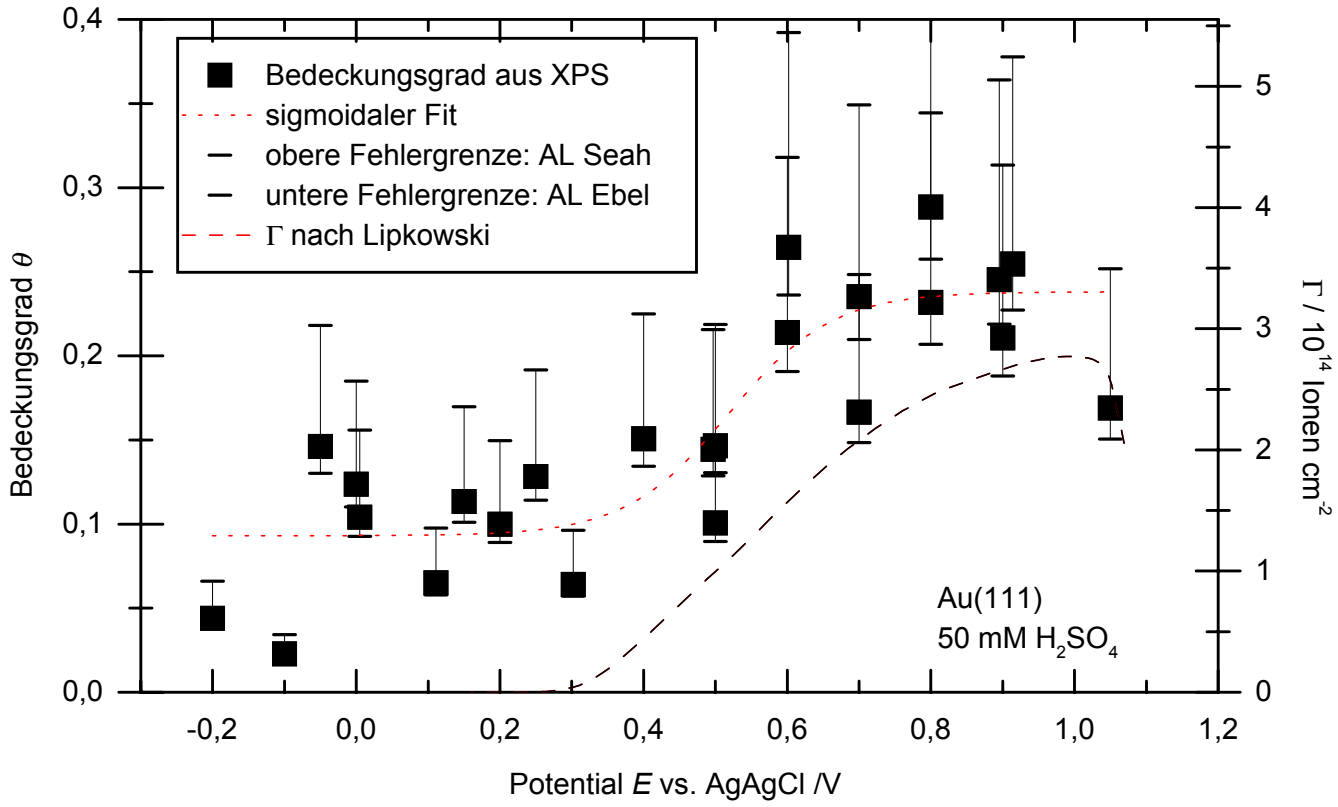


Abb. 27 Aus den O(Sulfat)- und S-Intensitäten erhaltene Bedeckungsgrade

Die oberen "Fehlergrenzen" der Abbildung 27 werden erhalten, wenn die Abschwächungslängen (AL) mit der in Kap. 3.2 angegebenen älteren Formel nach SEAH abgeschätzt werden [44], die unteren bei einer Abschätzung mit den Werten von EBEL [130]. Für die Punkte wurde die AL gemäß AL = $Q_M \cdot$IMFP abgeschätzt. Die IMFP-Werte wurden mit der derzeit genauesten Formel von TANUMA erhalten [48], der Korrekturfaktor Q_M wird – wie in Kap. 3.4.3 beschrieben – aus der Einzelstreualbedo berechnet.

Der stärkste Anstieg der Hydrogensulfatbedeckung fällt erwartungsgemäß mit der Stromspitze im Voltammogramm bei 0.4 V zusammen. Die gestrichelte Linie gibt die Sulfatadsorption gemäß den chronocoulometrischen Messungen von Z. SHI et al. [102] an; man erhält eine sehr gute Übereinstimmung. Unsere Werte scheinen allerdings systematisch etwas zu hoch zu sein; insbesondere sollten sich bei negativen Potentialen keine Sulfationen mehr in der elektrochemischen Doppelschicht befinden. Eine denkbare Ursache für zu hohe Sulfatmengen ist, daß bei der Emersion Elektrolytreste auf der Probe verbleiben. Allerdings war es in vielen Fällen möglich, die Goldelektrode trocken, d.h. ohne sichtbare Lösungsreste, aus der Lösung zu nehmen. Bei den übrigen Messungen verblieben nur kleine Tröpfchen am Kristallrand. Außerdem ist der Überschuß an Sulfat von lediglich Bruchteilen einer Monolage so gering, daß eine Störung durch Elektrolytreste weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Möglicherweise gibt es auch Sulfationen, die im betrachteten Potentialbereich überhaupt nicht desorbieren, da sie an Stufenkanten oder ähnlichen Defekten fest gebunden sind. Sie würden dann bei den chronocoulometrischen und radiochemischen Messungen nicht als Adsorbat erfaßt werden. Prinzipiell ist unsere Methode, bei der die Fläche unter dem Schwefelpeak der Zahl der Hydrogensulfationen direkt proportional ist, wesentlich direkter als die Bestimmung anhand thermodynamischer Überlegungen.

Die Erhöhung des Bedeckungsgrades wirkt sich natürlich auch auf die Spektren des Au-4f-Dubletts aus: Die Intensität der Au-$4f_{7/2}$- und Au-$4f_{5/2}$-Linien wird geringer, die auf der Seite geringerer kinetischer Energie wird entsprechend größer. Abschließend sei daher bemerkt, daß der bei der Anpassung erhaltene Asymmetrieparameter α mit zunehmender Bedeckung immer stärker negativ wird, weil durch die zunehmend dickere Adsorbatschicht die Wahrscheinlichkeit für einen Energieverlust des Photoelektrons steigt.

5.1.8. Untersuchung der Adsorbatschicht mit XPS: elektrochemische Verschiebung

Betrachtet man die Elektronenbindungsenergien genauer, so stellt man fest, daß sie vom Emersionspotential abhängen. Eine Verschiebung der auf das Ferminiveau bezogenen Bindungsenergien mit dem Elektrodenpotential, die durch den elektrostatischen Potentialabfall in der Doppelschicht zustandekommt, wird als elektrochemische Verschiebung[8)] bezeichnet [131]. Sie beruht darauf, daß sich durch die Änderung der Austrittsarbeit des Substrats (siehe unten) die Energieniveaus von Adsorbaten, die sich nicht im elektronischen Gleichgewicht mit dem Substrat befinden, relativ zum Ferminiveau der Probe verschieben (Abb. 28). Die photoelektronenspektroskopisch gemessenen Elektronen-

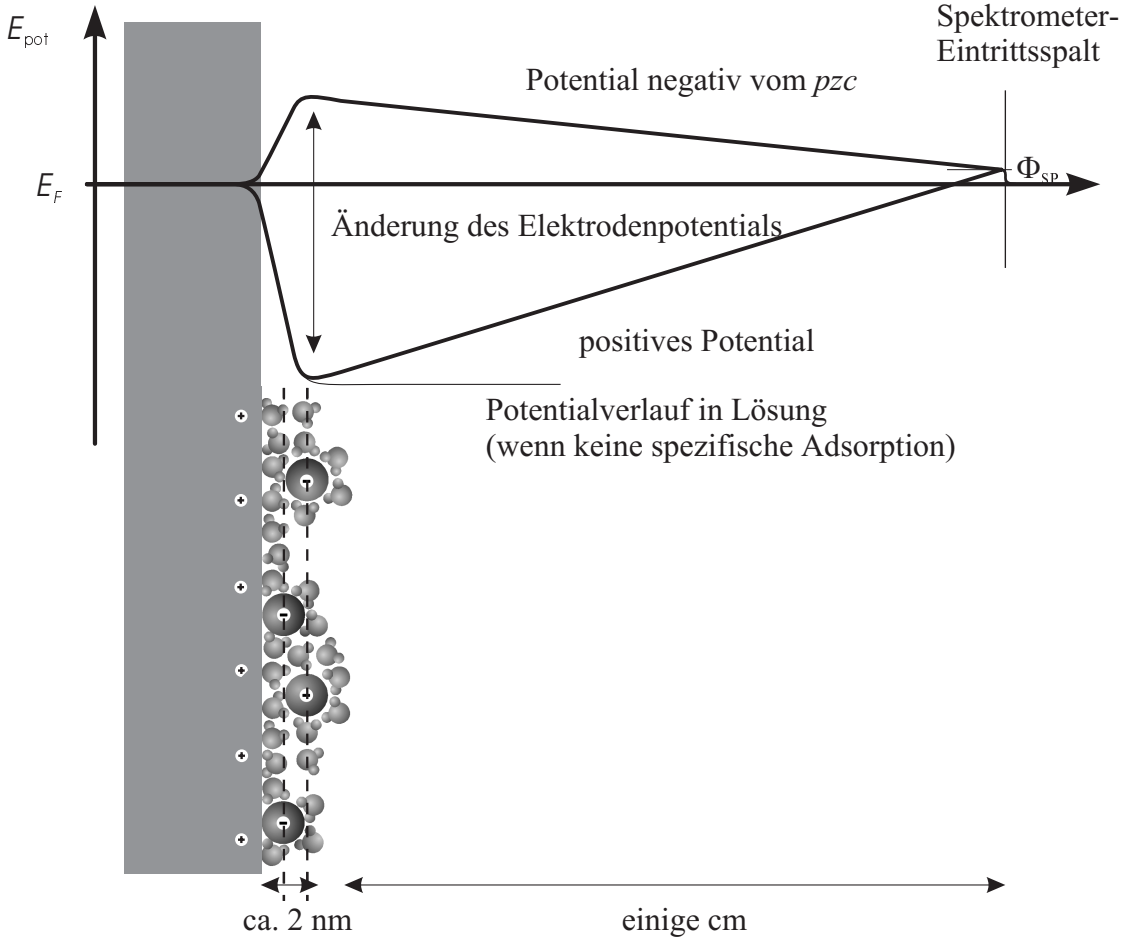


Abb. 28 Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der Doppelschicht sowie im Spektrometer

[8] Da die elektrochemische Verschiebung durch elektrostatische und nicht durch chemische Effekte zustande kommt, wäre zur Unterscheidung von der weit bekannteren chemischen Verschiebung die eindeutigere Bezeichnung “Verschiebung mit dem Potential” geeignet [132].

bindungsenergien ändern sich entsprechend, da sie relativ zum Ferminiveau der Probe angegeben werden. Für Adsorbate, die sich am äußeren Ende der Doppelschicht befinden, ist daher die gemessene Bindungsenergie vom Potentialabfall in der Doppelschicht abhängig.

Für schwach gebundene Adsorbate ist aber das Vakuumniveau der Bezugspunkt. Eine Änderung der Austrittsarbeit eines Substrats führt zu einer Änderung der gemessenen Bindungsenergie von Adsorbaten, während die auf das Vakuum bezogenen Bindungsenergien (in erster Näherung) konstant bleiben [133].
Oft beobachtet man dabei eine lineare Abhängigkeit der Bindungsenergien vom Potential mit der Steigung Eins [1, 129]. Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß eine solche Verschiebung nicht durch eine Änderung des Bedeckungsgrades oder der chemischen Umgebung zustandekommt. Die Bindungsenergien des Sauerstoff-1s-Signals sind in Abb. 29 gegen das Potential aufgetragen. Da man für stark negative Potentiale eine Abweichung von der linearen Abhängigkeit erwartet (hier kann durch die Reduktion kleinster Sauerstoffspuren oder von Protonen das Potential während oder nach der Emersion zusammenbrechen [1]), und da man nur für Potentiale > 0.2 V Sulfationen in der Doppelschicht erwarten kann, wurden für die lineare Regression nur die Werte von Potentialen oberhalb 0.2 V berücksichtigt. Entsprechend wurde bei der Auswertung der S-2p-Bindungsenergien (Abb. 30) verfahren.

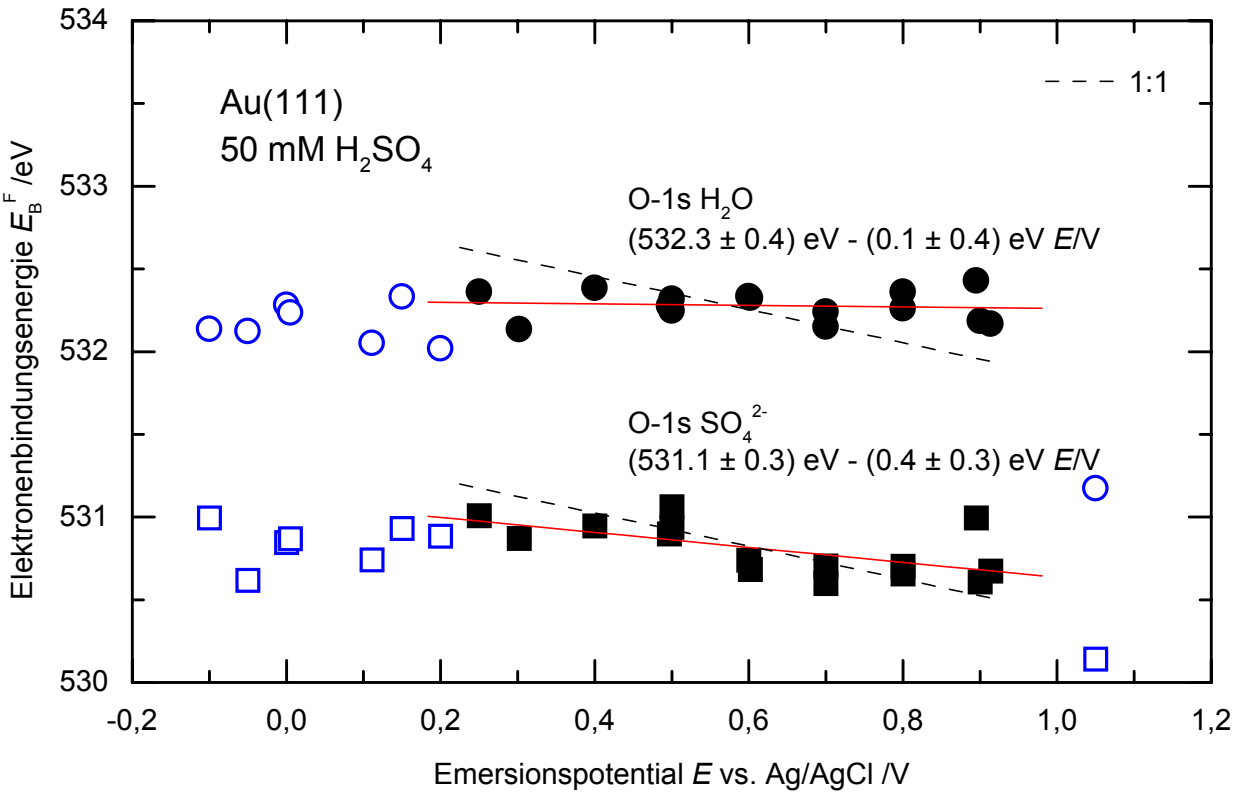


Abb. 29 Abhängigkeit der O-1s-Elektronenbindungsenergie vom Emersionspotential

Bei Potentialen oberhalb 1.0 V beginnt mit der Elektrosorption von OH (die zu einer kleineren Sulfatbedeckung führt, Abb. 27) die Goldoxidation. Deswegen können Werte oberhalb dieses Potentials bei der Berechnung der elektrochemischen Verschiebung ebenfalls nicht berücksichtigt werden. Für den Sulfatsauerstoff erhält man dann die Regressionsgerade 531.1 eV – 0.4 eV E /V; für den Sauerstoff des Wassers 532.3 eV – 0.1 eV E /V.

Man kann davon ausgehen, daß drei Sauerstoffatome des adsorbierten Hydrogensulfats zum Substrat zeigen, das vierte Atom des in guter Näherung tetraedrischen HSO_4^- zeigt dann nach außen. Das Ion hat also eine pseudo-C_3-Achse senkrecht zur Oberfläche [104, 134]. Man müßte daher im Prinzip zwischen zwei verschiedenen Sauerstoffspezies im Sulfat differenzieren können (mit unterschiedlicher chemischer Umgebung und unterschiedlicher elektrochemischer Verschiebung), was aber aufgrund der begrenzten Spektrometer-Auflösung nicht möglich ist. Man kann daher annehmen, daß die in Abb. 25 gezeigte Anpassung von nur zwei Sauerstoffsignalen pro Spektrum eine gemittelte Bindungsenergie für die Sulfatsauerstoffe ergibt, Abb. 29 eine gemittelte Verschiebung mit dem Potential.

Die Schwefelspektren wurden so ausgewertet, daß die Dublettaufspaltung ΔS2p konstant und gleich dem Literaturwert von 1.19 eV [135] war, so daß bei der Auftragung der Bindungsenergien des Schwefels (Abb. 30) zwei parallele Regressionsgeraden erhalten

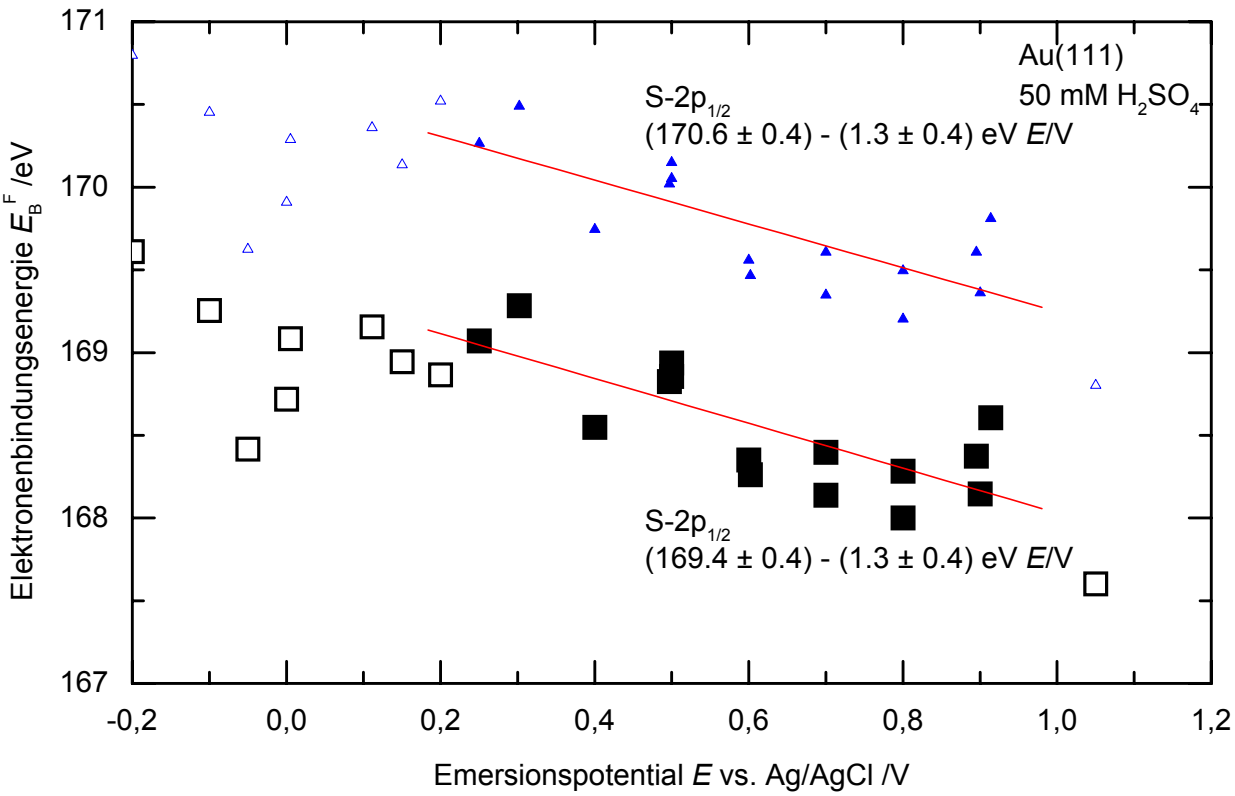


Abb. 30 Abhängigkeit der S-2p-Elektronenbindungsenergie vom Emersionspotential. Nur die gefüllten Punkte (■ und ▲) wurden bei der Regression berücksichtigt.

wurden. Überraschenderweise haben letztere eine viel negativere Steigung als die des Sauerstoffs, nämlich -1.3 eV/V! Wie anhand von Abb. 28 bereits erläutert wurde, wird eine Bindungsenergieverschiebung von -1 eV/V für schwach gebundene Adsorbate erwartet. Eine kleinere Verschiebung sollte für stark ans Substrat gebundene Adsorbate auftreten oder für Adsorbate, die zwischen Substrat und den Ladungsschwerpunkten der Doppelschicht gebunden sind. Es überrascht aber, daß hier zum selben Hydrogensulfat-Molekülion gehörende Atome O und S sich in der Verschiebung so deutlich unterscheiden. Dennoch kann der Unterschied sehr gut erklärt werden, da das Schwefelatom weiter von der Goldoberfläche entfernt ist als die drei an das Substrat gebundenen O-Atome. Wenn diese die Ladung des Ions tragen, befinden sich das Schwefel- und das weitere O-Atom außerhalb des Potentialabfalls der Doppelschicht. Diese Atome zeigen dann die volle Verschiebung von -1 eV/V mit dem Elektrodenpotential. Die direkt am Gold anliegenden Atome liegen in dem Gebiet, wo sich das elektrostatische Potential stark ändert. Mit XPS erhält man eine Bindungsenergie, die einem über das Atom gemittelten Potential entspricht. Die elektrochemische Verschiebung ist dann deutlich kleiner als 1. Sie ist wahrscheinlich auch kleiner als 0.4 eV/V, da dieser Wert auch die Verschiebung des vierten, nach außen weisenden O-Atoms enthält. Die letztere sollte mit der des Schwefels vergleichbar sein, also etwa 1, was bedeuten würde, daß dieses vierte Atom ungeladen ist. Dies ist plausibel, weil dieses O-Atom zur OH-Gruppe des Hydrogensulfat protoniert sein kann und weil die Bindung des Sulfats an das Gold die Ladungsverteilung im Molekül so verändern kann, daß das vierte Atom ungeladen bleibt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß wegen der unterschiedlichen Abstände der Atome zum Substrat eine kleinere elektrochemische Verschiebung der Sulfat-Sauerstoffatome im Vergleich zu der des Schwefels plausibel ist. Es ist außerdem denkbar, daß der Betrag der Steigung für den Schwefel tatsächlich größer ist als eins: Die spezifische Adsorption von Sulfat führt zu einem nichtmonotonen Potentialverlauf in der Doppelschicht, da zur Ladungskompensation auch Gegenionen in die Doppelschicht gebracht werden.

Die elektrochemische Verschiebung des Sauerstoffs von Wasser ist vergleichbar der am Gold anliegenden O-Atome. Das Wasser ist demgemäß ebenfalls direkt an das Goldsubstrat gebunden; es kann auch zum Potentialabfall der Doppelschicht beitragen. Dies entspricht der Erwartung, da Wasser, das nicht in der Doppelschicht gebunden ist, beim Transfer abgepumpt wird.

5.1.9. Austrittsarbeit und absolutes Elektrodenpotential

Bei einem elektrochemischen Experiment mißt man das Potential einer Elektrode immer relativ zu einer Bezugselektrode. Zur Beurteilung der „absoluten“ Energieverhältnisse wäre es interessant, das Potential einer einzelnen Elektrode zu kennen. Da für ein Elektron mehrere Referenzzustände denkbar sind, kann man sich verschiedene Definitionen für ein Einzelelektrodenpotential vorstellen [136]. Es gibt aber nur ein „absolutes“ Elektrodenpotential, das meßbar, von der Geometrie der Zelle unabhängig und Analogon der Elektronenaustrittsarbeit einer isolierten Phase (und damit des Ferminiveaus) ist.
Dieses absolute Potential einer Elektrode ist

$$E_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{M}} = \Phi^{\mathrm{M}} / F + \Delta\psi(\mathrm{M/S})$$

mit $\Delta\psi(\mathrm{M/S}) = \psi^{\mathrm{M}} - \psi^{\mathrm{S}}$ = Differenz der Voltapotentiale zwischen dem Metall M und der Lösung S. $E_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{M}}$ ist die Arbeit, die aufgebracht werden muß, um ein Testelektron aus dem Inneren von M an einen Punkt gerade außerhalb der Lösungsphase zu bringen. $E_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{M}}$ ist eine meßbare Größe, da sowohl die Differenz von Voltapotentialen (innerhalb einer Phase) als auch die Elektronenaustrittsarbeit meßbare Größen sind.
Das absolute Potential einer Elektrode kann entweder durch die Messung von Φ^{M} und $\Delta\psi(\mathrm{M/S})$ bestimmt werden (Abb. 31 (a)), oder durch die Messung in einem Experiment, bei dem die Elektrode bei einer Lösungsschicht bedeckt ist [137], Abb. 31 (b).

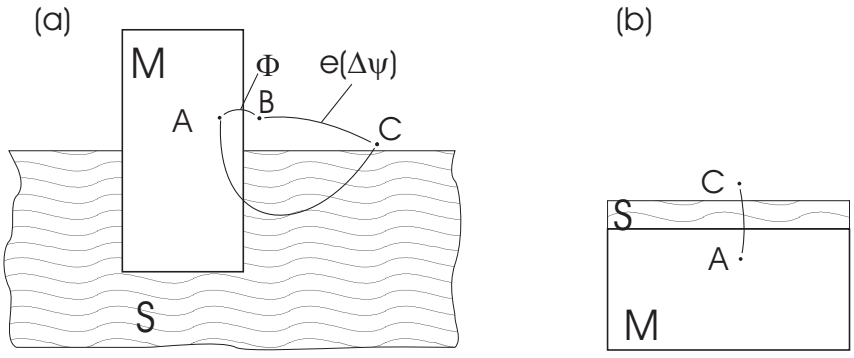


Abb. 31 Schematische Darstellung einer Elektrode zur Erläuterung der Gleichung $E_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{M}} = \Phi^{\mathrm{M}} / F + \Delta\psi(\mathrm{M/S})$. Die Bestimmung der Austrittsarbeit einer herausgezogenen Elektrode ist der Bestimmung von $E_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{M}}$ analog (rechtes Bild). Nach [137].

Das absolute Elektrodenpotential der Normalwasserstoffelektrode liegt nach älteren Arbeiten mit Quecksilberstrahlelektroden bei 4.44 eV [138]. Durch Emersionsexperimente wurden 4.85 eV erhalten [139]. Es gibt allerdings experimentelle Hinweise dafür, daß sich das absolute Elektrodenpotential bei der Emersion um ca. -0.3 eV ändert [140], sowie Bedenken, daß die Struktur der Lösungsschicht im UHV eventuell von der einer voluminösen Lösung abweiche [141].

Eine Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe und damit des absoluten Elektrodenpotentials ist durch die Messung der Sekundärelektronenkante möglich:
Die Elektronenbindungsenergien des Substrats, zum Beispiel die der Au-$4f_{7/2}$-Elektronen, hängen nicht vom Emersionspotential ab; auch das Spektrum der Valenzbandkante, deren Lage das Ferminiveau wiedergibt, ändert sich nicht (Abb. 32a). Bringt man die Probe während der XPS-Messung auf ein Potential von -100 V, so kann die Sekundärelektronenkante des Au(111)-Substrats gemessen werden (Abb. 32b). Diese Kante entsteht durch jene Elektronen, die gerade genügend Energie haben, um die Austrittsarbeit Φ der Probe zu überwinden. Im Spektrometer mißt man daher eine kinetische Energie, die von der Austrittsarbeit abhängt (im Gegensatz zu den übrigen Signalen, die unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe sind).

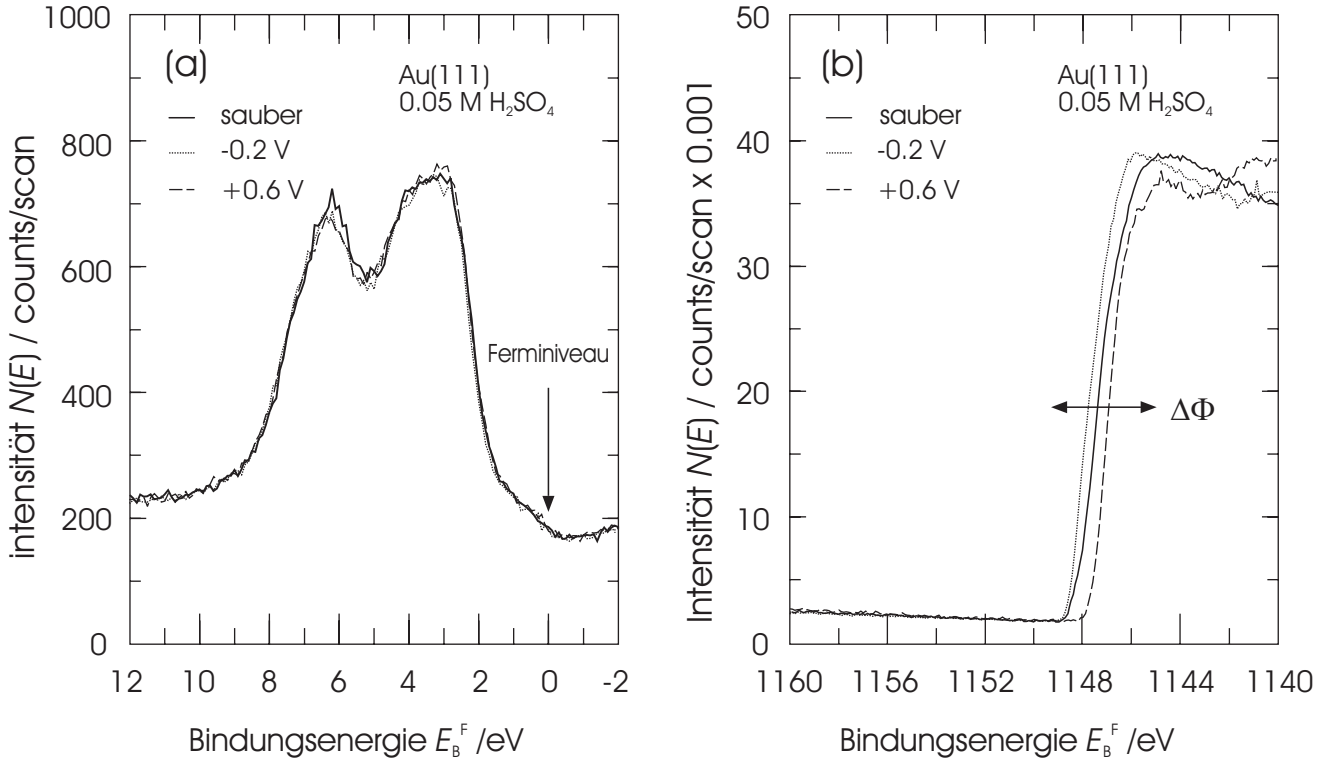


Abb. 32 XP-Spektrum der Valenzbandkante (a) und der Sekundärelektronenkante (b)

Da sowohl die Austrittsarbeit Φ als auch das Elektrodenpotential *E* dem elektrochemischen Potential μ̃ der Elektronen im Metall entsprechen, erwartet man eine lineare Korrelation der beiden Größen Φ und *E* mit einer Steigung von 1. Diese 1:1-Korrelation wird (im Rahmen des Meßfehlers) tatsächlich beobachtet (Abb. 33). Das beweist, daß die elektrochemische Doppelschicht (zumindest ihr Potentialabfall) unverändert ins UHV überführt werden kann [1], [142].

Die Bestimmung der Austrittsarbeit anhand der Sekundärelektronenkante des XP-Spektrums ist nicht sehr exakt: Die Reproduzierbarkeit unseres Spektrometers gestattet zwar Bestimmungen der Bindungsenergie mit einer Wiederholbarkeit von ca. 0.2 eV, aber hier kommen noch der Fehler der Gleichspannung und die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der

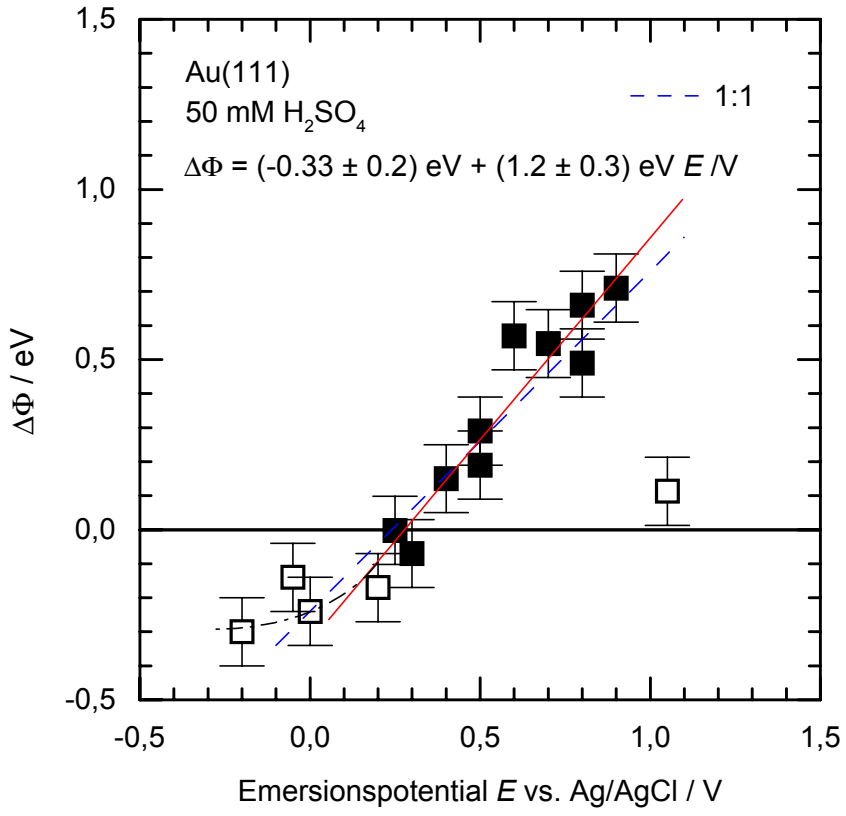


Abb. 33 Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom Emersionspotential. ΔΦ = 0 bezieht sich auf die reine Au(111)-(22 × $\sqrt{3}$)-Oberfläche. Die Fehlerbalken geben die Genauigkeit der XPS-Bindungsenergiebestimmung wieder; der Gesamtfehler der Austrittsarbeits bestimmung ist größer.

Die Regressionsgerade wurde wie in Abb. 29 und Abb. 30 nur für die gefüllten Punkte berechnet; über den Meßbereich von -0.2 V bis 0.9 V gerechnet würde man eine Steigung von 1 erhalten.

Lage der Sekundärelektronenkante hinzu. Deren Intensität schwankte stark; sie war z.B. vom Detektionswinkel abhängig. Die Verschiebung der Kante wurde daher nicht (wie dies bei den Beispielen der Abb. 32b möglich wäre) bei einer bestimmten Intensität bestimmt, sondern es wurde der Schnittpunkt einer Tangente an die Kurve mit einer Geraden durch die Punkte vor dem Anstieg gebildet.

Wie oben erläutert, erlauben diese Austrittsarbeitsmessungen die direkte Abschätzung des absoluten Elektrodenpotentials: Der Austrittsarbeit von 5.3 eV für die reine, rekonstruierte Au(111)-Oberfläche entspricht laut Abb. 33 ein Elektrodenpotential von 0.28 V vs. Ag/AgCl. Dies bedeutet, daß die Austrittsarbeit der reinen Oberfläche gleich der im Elektrolyten am *pzc* ist. Gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen ist dies ein Potential von ca. 0.5 V (E_{NHE} = -0.2 V vs. Ag/AgCl). Für die Austrittsarbeit der Normalwasserstoffelektrode ergibt sich damit ein absoluter Wert von etwa 4.8 eV. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von 4.7 eV [143] gut überein. Dies belegt die Richtigkeit unserer Messungen, da die geringe Differenz zum Literaturwert aufgrund der Meßfehler, der in den vorangehenden Kapiteln bereits diskutierten geringen Elektrolytreste und der schwankenden Bedeckungen, sowie der unvermeidlichen Anwesenheit geringer Verunreinigungen erklärt werden kann. Kritisch für das Ergebnis ist auch die Bestimmung des Potentialbereichs, in dem die 1:1-Korrelation gültig ist, wobei nach Abb. 33 der Ausschluß von Werten unterhalb 0.2 V und oberhalb 1.0 V gerechtfertigt ist.

5.2. Au(111) in Perchlorsäure

5.2.1. Bestimmung des Nulladungspotentials

Die Untersuchungen zum Nulladungspotential von Au(111) in Perchlorsäurelösung wurden zusammen mit denen zur Bestimmung des *pzc* von Pt(111) in Perchlorsäure bereits veröffentlicht [144]. Für Pt(111) hatte sich aus unseren Experimenten ein Potential von (1.1 ± 0.2) V vs. SCE ergeben, ein deutlich höherer Wert als die bisher angenommenen. So wurde in fouriertransformierten IR-Absorptionsspektren bei 0.35 V eine sprunghafte Frequenzänderung einer Absorptionsbande beobachtet, die der O–H-Streckschwingung zugeschrieben wurde [16]. Sie wurde mit einer Änderung der Orientierung der Wassermoleküle erklärt, die in der Nähe des Nulladungspotentials auftreten sollte, das demnach bei 0.35 V liegen soll [16].

Abb. 34 zeigt Eintauchtransienten, die bei den angegebenen Potentialen aufgenommen wurden. Bemerkenswert ist, daß die Aufladung der Doppelschicht wesentlich schneller erfolgt als in Schwefelsäure (vergl. Abb. 21): Die Halbwertsbreiten der Stromspitzen beim Ein-

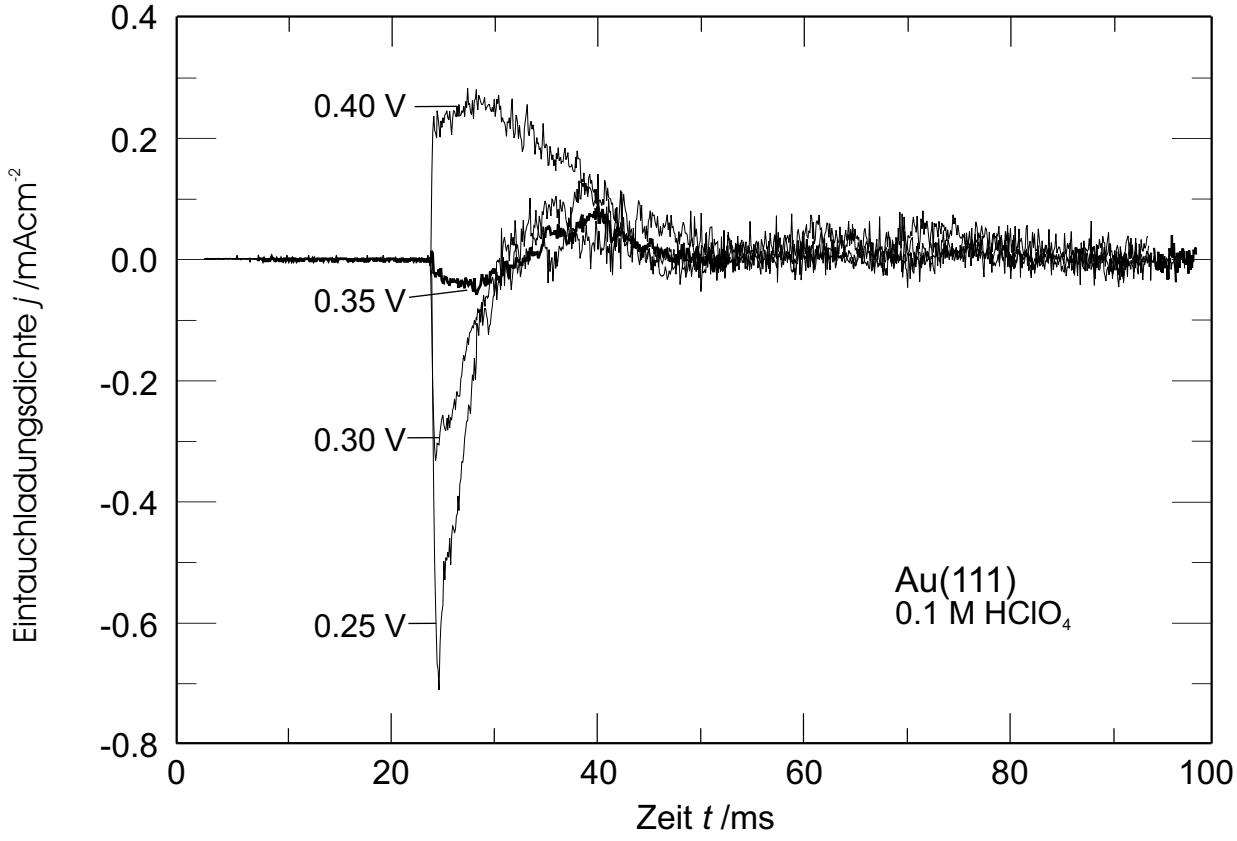


Abb. 34 Eintauchtransienten von Au(111) in 0.1 M Perchlorsäure

tauchen bei 0.300 V und 0.250 V zum Beispiel sind kleiner als 3 ms, und nach 6 ms bzw. 7 ms gehen die Stromkurven durch Null.

Die auftretenden Ströme sind kleiner als die in Schwefelsäure; dies entspricht den vergleichsweise niedrigeren Strömen der zyklischen Strom-Spannungs-Kurve (Abb. 35, im Vergleich zu Abb. 11).

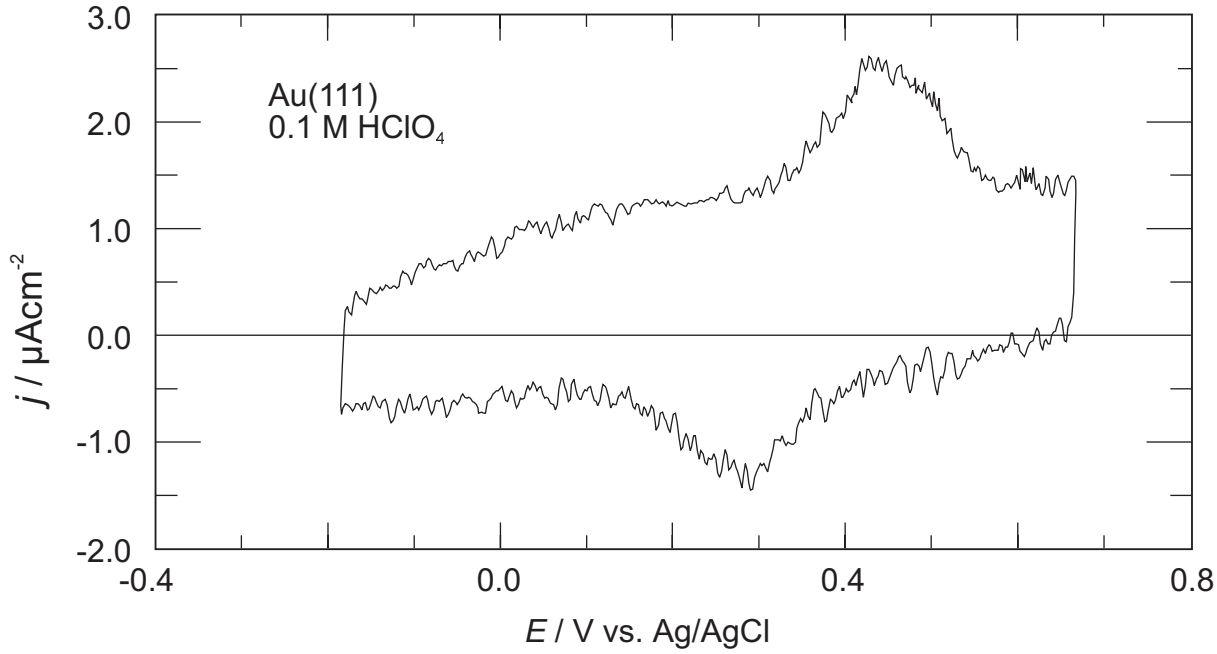


Abb. 35 Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in Perchlorsäure.
Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s

Abb. 36 zeigt die aus den Eintauchtransienten erhaltenen Immersionsladungsdichten in Abhängigkeit vom Potential. Für den kleinen Potentialbereich der in der Zeichnung gegebenen Werte mit Potentialen zwischen 0.15 V und 0.5 V wurde näherungsweise eine lineare Abhängigkeit der Ladung vom Potential angenommen. Dies ist gerechtfertigt, da im genannten Bereich nur das schwach ausgeprägte Strommaximum bei 0.42 V auftritt. Der Nulldurchgang der Ladung wurde dann mit Hilfe der Regressionsgeraden erhalten (Abb. 36). Auf diese Weise wird für Au(111) in 0.1 M $HClO_4$ ein Nulladungspotential von 0.33 V vs. Ag/AgCl erhalten. Integriert man die Stromdichte des Voltammogramms der Abb. 35 und setzt die Ladungsdichte bei 0.33 V für den Vorschub in positiver Richtung Null, so ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Eintauchladungsdichten.

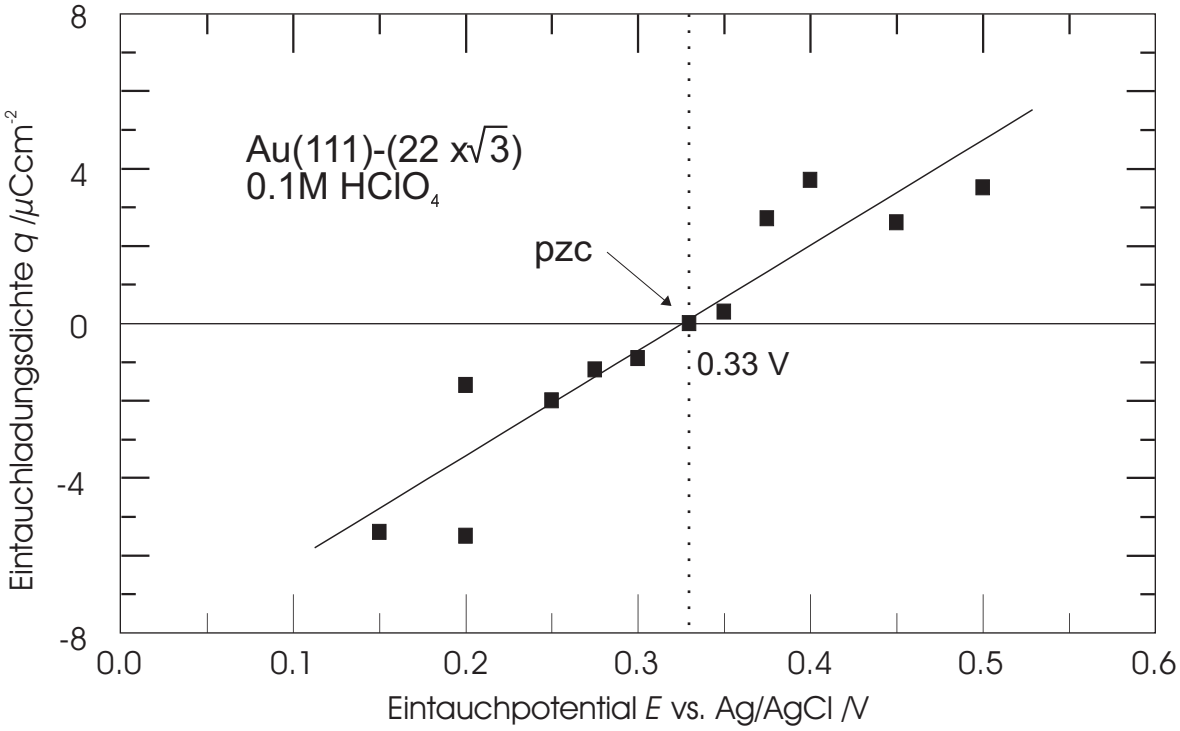


Abb. 36 Eintauchladungsdichten in Abhängigkeit vom Potential für Au(111)/$HClO_4$

Taucht man eine frisch präparierte Goldelektrode bei genügend negativen Potentialen in eine verdünnte Perchlorsäurelösung, so kann das Nulladungspotential der rekonstruierten Fläche anhand des Minimums der differentiellen Doppelschichtkapazität bestimmt werden. Abb. 37 zeigt den ersten Durchlauf einer Kapazitätskurve für Au(111) in 0.01 M Perchlorsäure nach Immersion bei -0.1 V. Man erhält unterschiedliche Minima für Hin- und Rücklauf: eines bei 0.36 V, das dem Nulladungspotential der rekonstruierten $(22 \times \sqrt{3})$-Oberfläche entspricht, und eines bei 0.25 V für die (1×1)-Oberfläche. Die gezeigte Kurve stimmt mit bereits veröffentlichten Kapazitätskurven [120, 121] überein, und auch die Werte des Nulladungspotentials, für das in [121] umgerechnet 0.355 mV für 10 mM $HClO_4$ angegeben wird, stimmen mit der hier gezeigten Meßkurve gut überein. Da das Perchloration schwach spezifisch adsorbiert, erwartet man für höhere Perchloratkonzentrationen ein kleineres *pzc* (Esin-Markov-Effekt [145]). Für polykristallines Gold wurde dieser Zusammenhang auch experimentell gut belegt [146]. Somit kann der geringe Unterschied der für verschiedene Konzentrationen (0.1 M bei den Eintauchexperimenten, 0.01 M bei den Kapazitätskurven) erhaltenen Nulladungspotentiale erklärt werden.

Die Bestimmung des *pzc* von Au(111) in Perchlorsäure belegt somit die Richtigkeit und Zuverlässigkeit unserer Immersionsmethode: Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit

den in-situ-Ergebnissen erhalten. Der erhaltene Wert von 0.33 V steht außerdem in vernünftiger Relation zu dem Wert von 0.28 V für Au(111) in Schwefelsäure (Kap. 5.1.5), da Sulfat stärker spezifisch adsorbiert als Perchlorat. Für polykristallines Gold wurde eine entsprechende *pzc*-Differenz beobachtet [146].

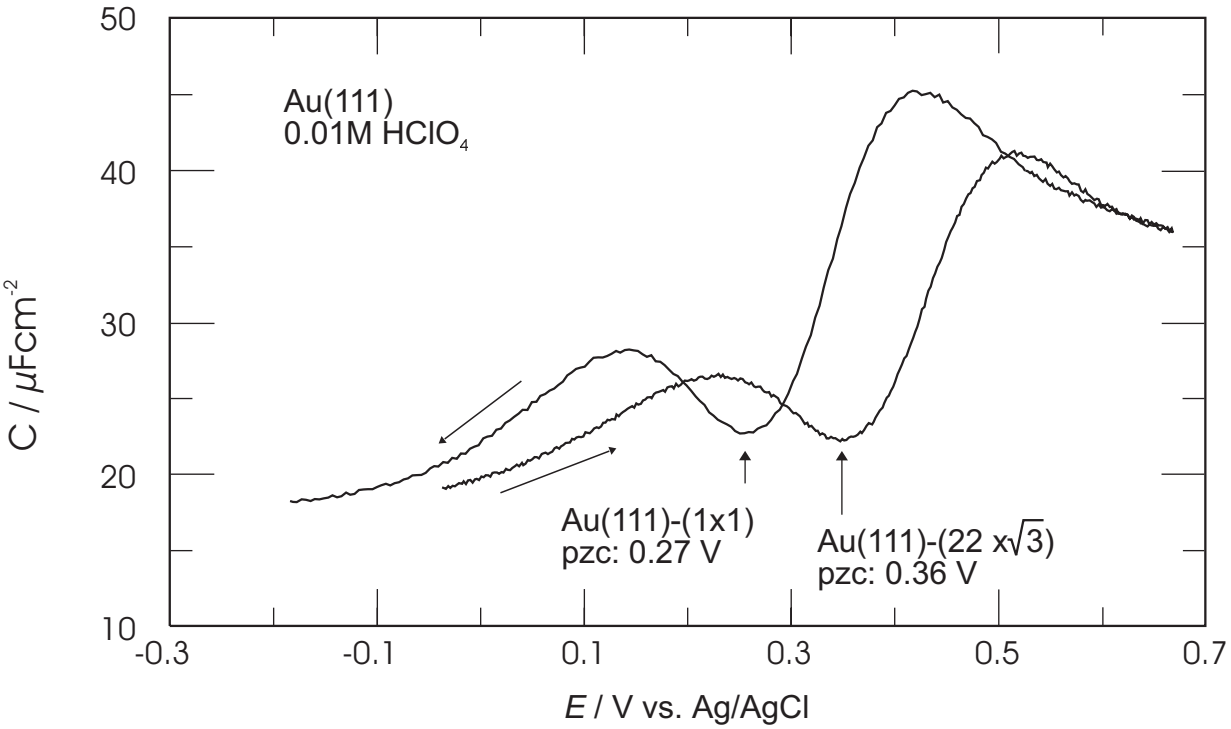


Abb. 37 Differentielle Doppelschichtkapazität für Au(111) in Perchlorsäure

5.2.2. LEED: Beobachtung der Rekonstruktionsaufhebung

Wie in Kap 5.1.2 erläutert, ist die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche bei genügend negativen Potentialen stabil. Dies gilt auch (bzw. wegen der schwächeren spezifischen Adsorption erst recht) für Perchloratlösungen, wie die LEED-Bilder der Abb. 38 belegen. Die Aufhebung der Rekonstruktion bei zunehmend positiven Potentialen zeigt sich analog zu den Bildern in Kap 5.1.2 in schmäler werdenden LEED-Reflexen (Abb. 39). Es wurde derselbe Goldkristall wie für die Sulfatmessungen verwendet, so daß zum Vergleich mit der sauberen Goldoberfläche ebenfalls Abb. 13 herangezogen werden kann.

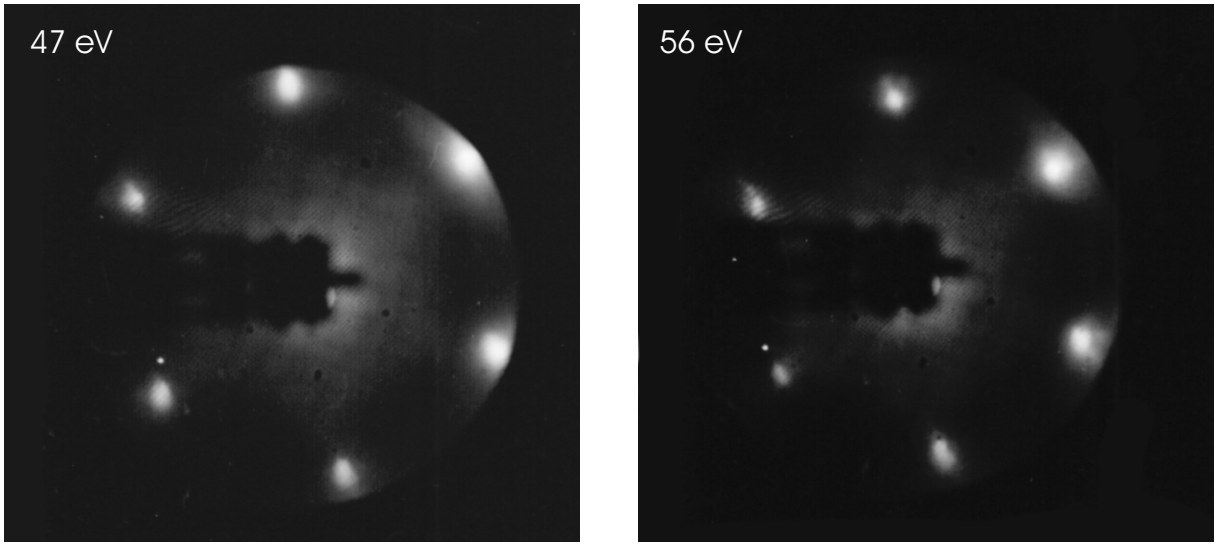


Abb. 38 Elektronenbeugungsbilder (Belichtungszeit jeweils 60 s) der Au(111)-$(22 \times \sqrt{3})$-Struktur nach Emersion bei -0.192 V aus 0.1 M Perchlorsäure. links: 47 eV, rechts 56 eV

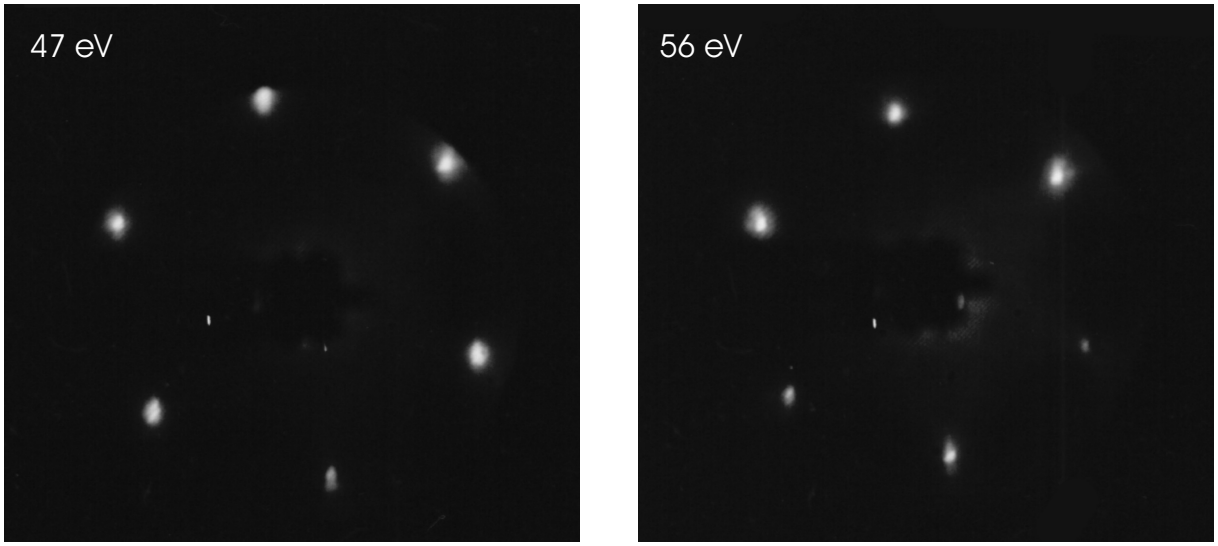


Abb. 39 LEED-Bilder (60 s, 47 eV und 56 eV) nach Emersion bei 0.644 V aus 0.1 M $HClO_4$.

5.2.3. XPS-Ergebnisse zur Zusammensetzung der Doppelschicht und elektrochemische Verschiebung

Perchlorat kann in einem Röntgen- oder Elektronenstrahl (Photo-, Auger- oder Primärelektronen) Sauerstoff abspalten, wobei die Zersetzung erst beim Chlorid endet [147, 148, 81]. Die Cl-2p-Elektronenbindungsenergien [149, 150, 151, 152, 153] in den Anionen ClO_n^-, n = 0-4, zeigen aber eine starke, lineare Abhängigkeit von der Zahl n der Sauerstoffatome (und damit auch von der Oxidationszahl des Cl) mit einer Steigung von

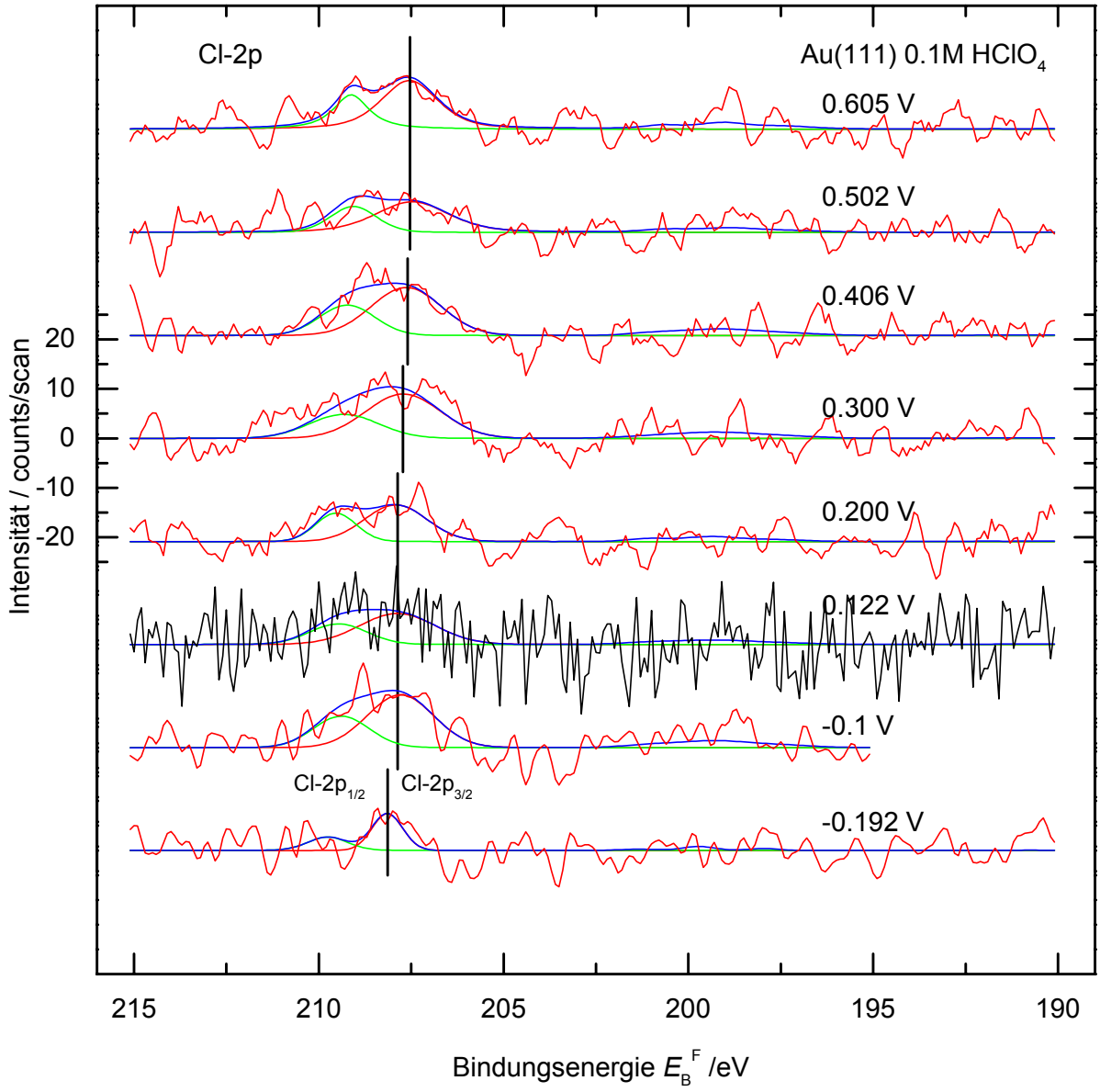


Abb. 40 Spektren des Cl-2p-Dubletts für die angegebenen Emersionspotentiale. Die Peaks der angepaßten Funktion bei einer Bindungsenergie von ca. 200 eV sind lediglich Satelliten aufgrund der nicht monochromatischen Strahlung.

(1.3±0.2) eV pro Oxidationsstufe. Die Bindungsenergie ändert sich somit zwischen Perchlorat und Chlorid (vergl. Abb. 65) um ca. 10 eV, so daß eine solche Zersetzungsreaktion zweifelsfrei nachgewiesen werden kann. Beispielspektren des Cl-2p-Dubletts sind in Abb. 40 gezeigt.

Für die Cl-$2p_{3/2}$-Bindungsenergie wurden Werte zwischen 207.2 und 208.2 eV gemessen. Dies beweist eindeutig, daß es sich um Perchlorat handelt, und daß also keine Zersetzung des Perchlorats im UHV stattgefunden hat.

Aufgrund des geringen Bedeckungsgrades und der kleinen Photoionisationsquerschnitte für Chlor heben sich die Cl-Signale trotz der Addition von 30 Spektren nicht sehr stark vom Untergrund ab. Bis auf ein Originalspektrum (0.122 V) sind daher in Abb. 40 zweifach geglättete und damit vom Rauschen weniger beeinflußte Kurven gezeigt. Bei der Auswertung wurde der Abstand zwischen den Cl-$2p_{3/2}$ und Cl-$2p_{1/2}$ auf den Literaturwert von 1.6 eV [154, 155] festgelegt, da die Anpassung sonst unterschiedliche Dublettabstände ergeben hätte, was physikalisch unsinnig wäre. Das Flächenverhältnis der beiden Peaks wurde auf den Wert 2 festgelegt. Die Maxima der Cl-$2p_{3/2}$-Peaks sind in Abb. 40 durch einen Strich markiert; man erkennt die elektrochemische Verschiebung.

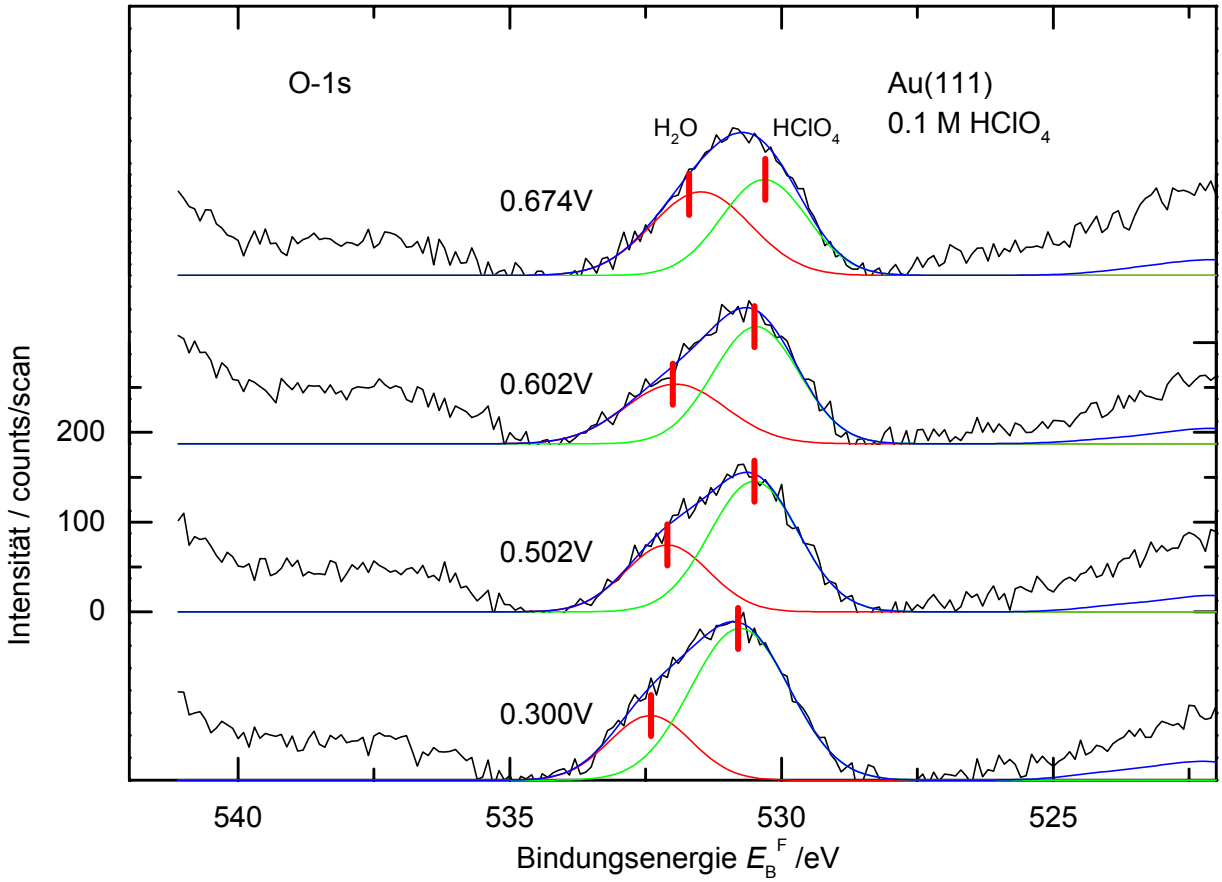


Abb. 41 Sauerstoff-1s-Spektren nach Emersion aus Perchlorsäure bei den angegebenen Potentialen

Die O-1s-Spektren (Abb. 41) enthalten ähnlich wie beim Sulfat ein relativ breites Signal, das oft eine Schulter zeigt und somit aus mindestens zwei Peaks besteht. Analog zum Sulfat wurden zwei Peaks angepaßt, wobei der Peak mit höherer Bindungsenergie dem Wasser zugeschrieben wurde, der andere dem Sauerstoff des Perchlorats. Beide Peaks zeigen eine Verschiebung mit dem Potential.

Die erhaltenen Bindungsenergiewerte sind in Abb. 42 und Abb. 43 gegen das Emersionspotential aufgetragen. Bei einer linearen Regression für Potentialwerte größer 0.2 V ergeben sich Bindungsenergiewerte von 209.6 eV – 1.0 eV *E*/V für das Cl-2$p_{1/2}$-Signal und für das doppelt so intensive Cl-2$p_{3/2}$-Signal 208.0 eV – 0.9 eV *E*/V. Für den Sauerstoff des Perchlorats wurde wieder eine betragsmäßig kleinere Steigung erhalten, nämlich etwa 0.4 eV/V (Abb. 44); dieser Unterschied kann analog zum Verhalten beim Sulfation mit der unterschiedlichen Lage von Chlor- und Sauerstoffatomen innerhalb der Doppelschicht erklärt werden.

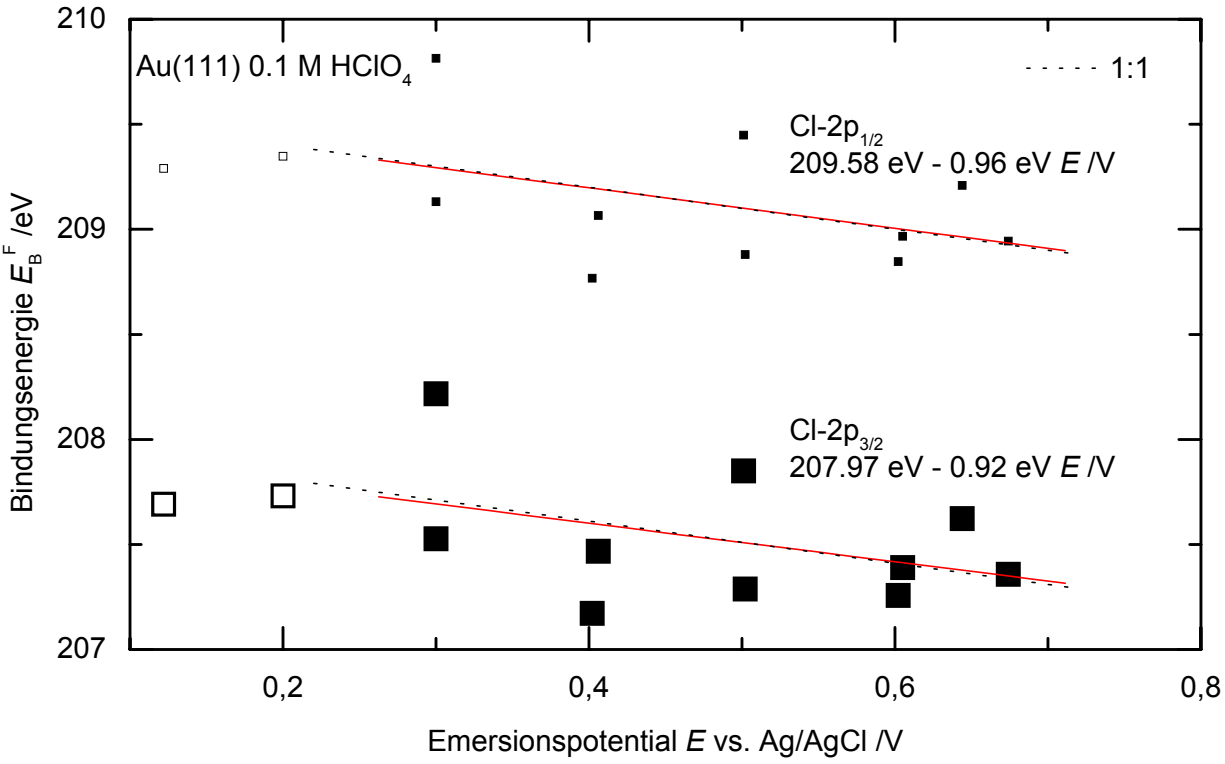


Abb. 42 Abhängigkeit der Cl-2p-Elektronenbindungsenergie vom Emersionspotential

Für das O-1s-Signal des Wassers (Abb. 43 oben) ergibt sich eine Bindungsenergie von 532.2 eV – 0.9 eV *E*/V. Das Chlor des Perchlorats und das Wasser zeigen damit im Rahmen der Meßgenauigkeit beide eine Steigung von eins. Bei der Emersion aus Schwefelsäure hatte sich für das Wasser eine geringere Steigung von nur -0.1 eV/V ergeben. Sicher bildet Hydrogensulfat wegen seines Protons andere Wasserstoffbrücken aus als Perchlorat, und

vielleicht bindet Wasser deshalb an Perchlorat und nicht wie vermutlich in H_2SO_4 direkt an das Goldsubstrat. Eventuell beeinflußt die stärkere spezifische Adsorption des Sulfats auch die Bindung des Wassers.

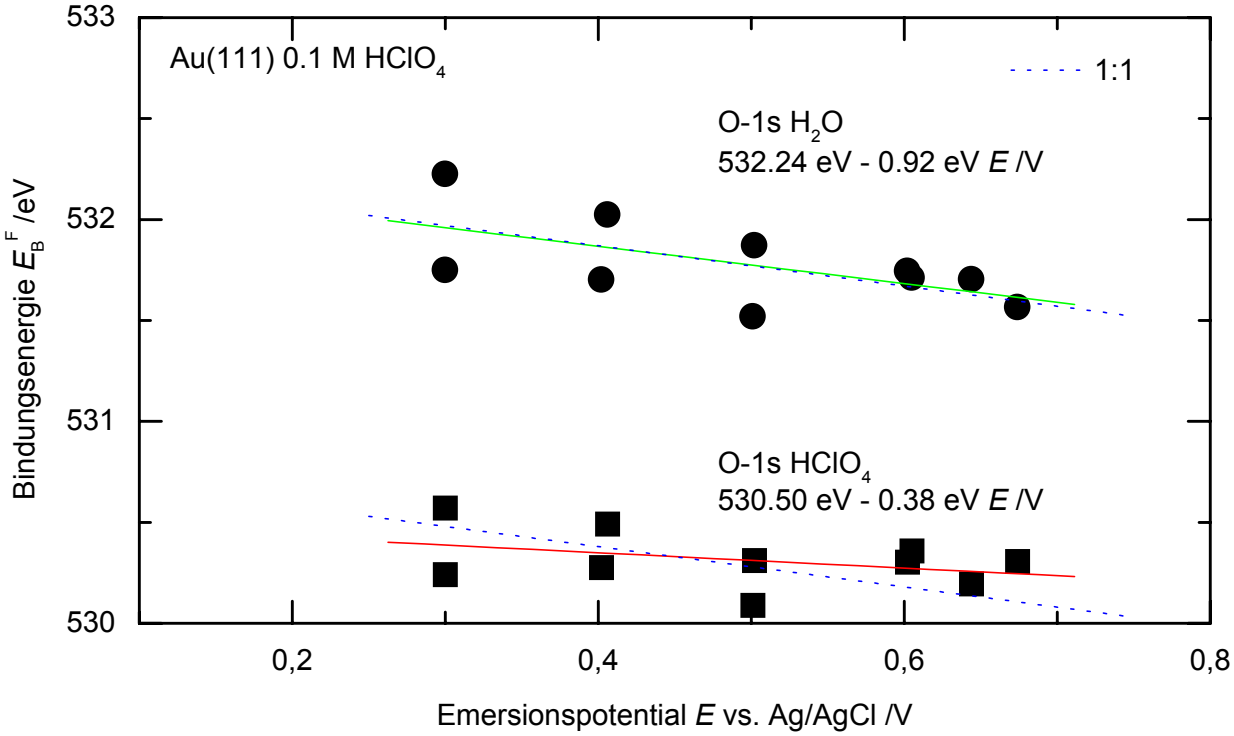


Abb. 43 Abhängigkeit der O-1s-Elektronenbindungsenergie vom Emersionspotential

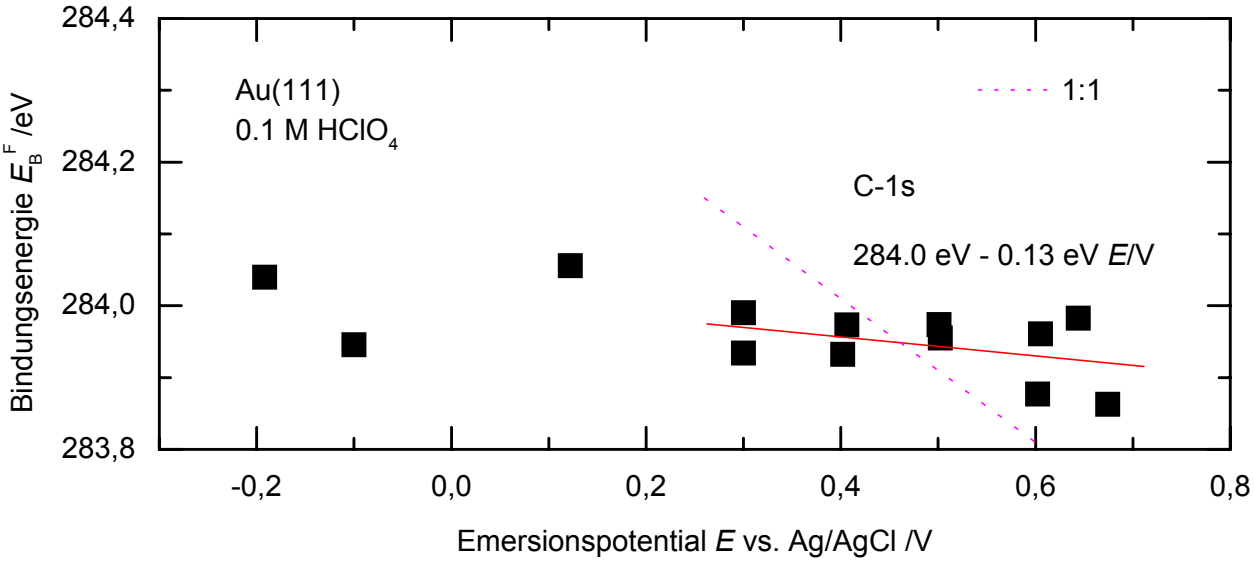


Abb. 44 Bindungsenergien und elektrochemische Verschiebung für das C-1s-Signal geringer Verunreinigungen

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch für den Kohlenstoff der geringen Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche befinden, eine elektrochemische Verschiebung beobachtet werden kann (Abb. 44). Sie ist aber sehr gering, was bedeutet, daß die entsprechenden Kontaminationen sich nahe am Gold befinden. Sie sind also nicht erst während der XPS-Messungen vom UHV-Restgas auf der Probe adsorbiert.

Die Intensitäten der O- und Cl-Peaks zeigen leider starke Streuungen statt einer Abhängigkeit vom Potential. Die Gründe hierfür sind sicherlich die recht geringe Signalintensität von Cl im XP-Spektrum einerseits und die sehr geringe Bedeckung andererseits: Eine quantitative Abschätzung des Perchlorat-Bedeckungsgrades anhand der Cl-2p-Spektren (Photoionisations-querschnitt für Cl-2p: 2.36 [59]) ergab Bedeckungsgrade kleiner 0.1 ML. Vielleicht tragen auch geringe Reste aus dem Elektrolyten auf der Probenoberfläche zu den beobachteten Schwankungen bei. Man muß sich natürlich fragen, inwieweit dann die beobachteten elektro-chemischen Verschiebungen zuverlässig sind. Da die Schwankungen zwischen den bei gleichen Potentialen gemessenen Bindungsenergien vergleichsweise gering sind, und da auch keine systematische Abhängigkeit von den Intensitätsschwankungen beobachtet wurde (etwa, daß bei relativ hoher Bedeckung besonders hohe Bindungsenergien aufträten o.ä.), kann man annehmen, daß die genannten EC-Verschiebungen real und einigermaßen zuverlässig sind.

5.2.4. AES-Untersuchungen

Abb. 45 zeigt Augerspektren, die nach Emersion der Elektrode bei den angegebenen Potentialen erhalten wurden. Leider ist die Anionenbedeckung so gering, daß sich die Spektren kaum von dem der sauberen Oberfläche unterscheiden. Das stärkste Signal von Sauerstoff ist bei 510 eV, das von Perchlorat oder Chlorid bei 181 eV zu erwarten [156]. Das letztere überlappt mit den Au(NOO)-Peak bei 183 eV. Anhand des intensiven C-KLL-Signals ist aber eine zuverlässige Kontrolle einer eventuellen Kontamination mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen möglich. Die aus den Spektren bestimmte Kohlenstoffbedeckung betrug ca. 0.06 ML. Es zeigte sich keine Abhängigkeit dieser Verunreinigung vom Potential, so daß der Einfluß auf die elektrochemische Verschiebung gering sein dürfte.

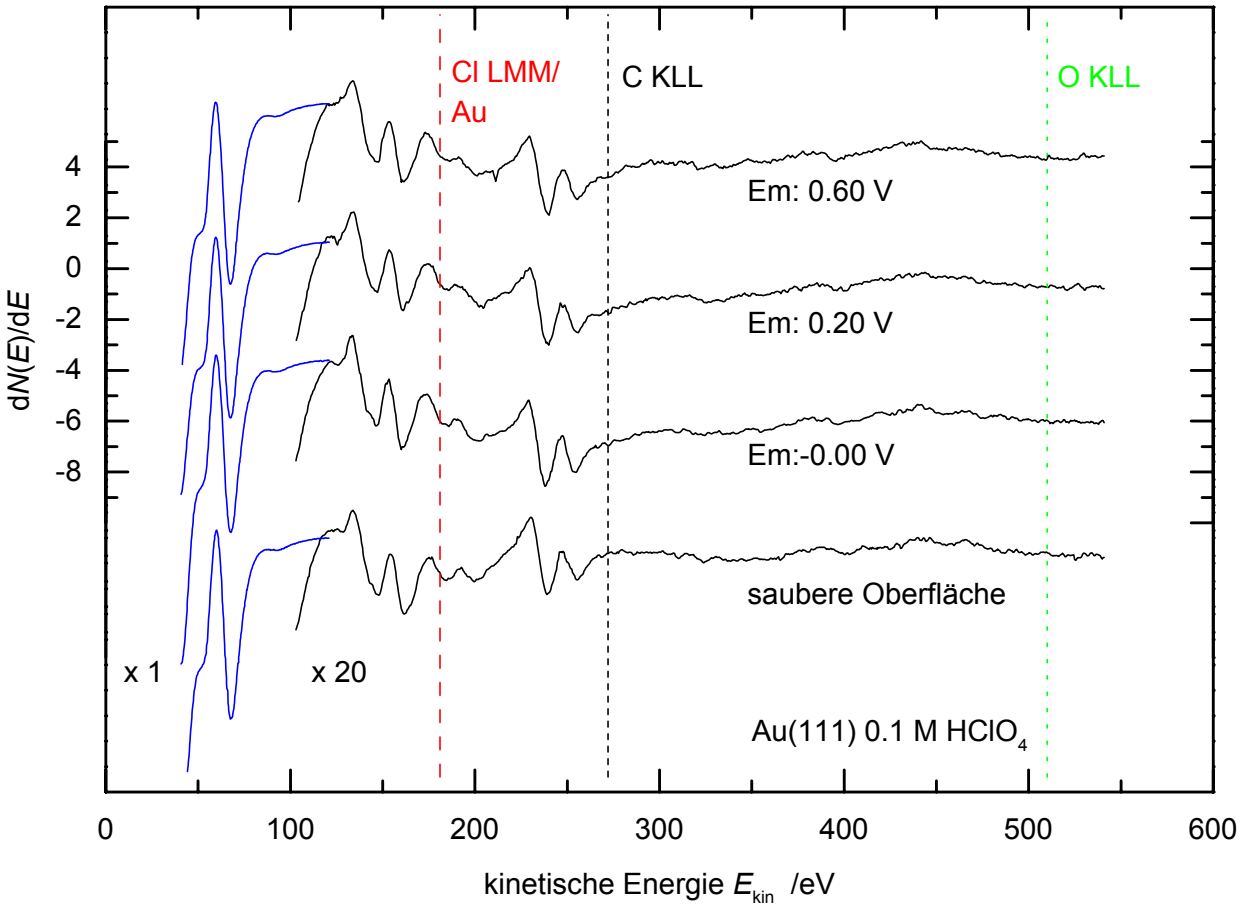


Abb. 45 Augerspektren für Au(111) in Perchlorsäure

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Augerelektronenspektroskopie wegen des relativ intensiven Elektronenstrahls eine Zersetzung des Perchlorats zu Chlorid stattfindet. Außerdem ist der O-KLL-Peak ohnehin relativ schwach, so daß man in den Spektren praktisch keinen Sauerstoff erkennen kann.

Es sei noch erwähnt, daß die erhaltene C-KLL-Intensität eine deutliche Abhängigkeit von der exakten Position der vom Elektronenstrahl erfaßten Fläche zeigte (nur deren Spektrum wird erhalten; der Durchmesser beträgt ca. 1 mm, siehe Abb. 8). Oft wurden in der Nähe der Stelle, an der beim Abzug des Kristalls von der Lösung manchmal ein letztes Tröpfchen Elektrolyt verbleibt, und die bei wiederholten Emersionsversuchen immer wieder benetzt wird, bis ein trockener Abzug gelingt, die größten Kontaminationen nachgewiesen.

5.3. Au(100) in Schwefelsäure

5.3.1. LEED-Untersuchungen: Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche

Für die unrekonstruierte Au(100)-(1 × 1)-Oberfläche erwartet man eine quadratische Atomanordnung und somit eine quadratische Anordnung der LEED-Reflexe, die nach Emersion bei positiven Potentialen auch beobachtet wird (Abb. 46).

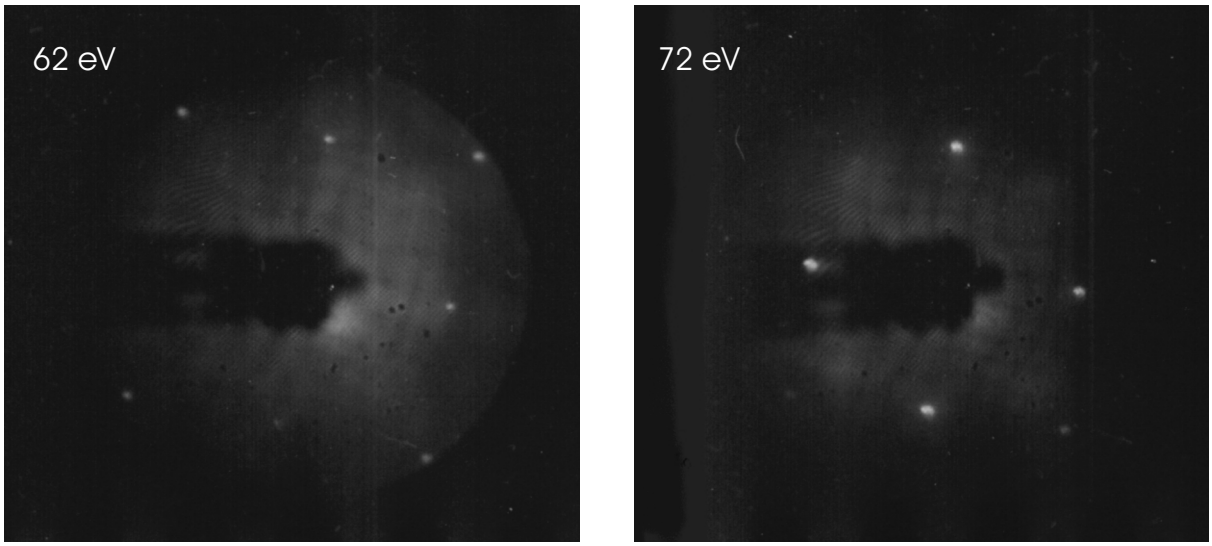


Abb. 46 Elektronenbeugungsbilder (Belichtungszeit jeweils 120 s) der Au(100)-(1 × 1)-Struktur nach Emersion bei 0.710 V aus H_2SO_4.

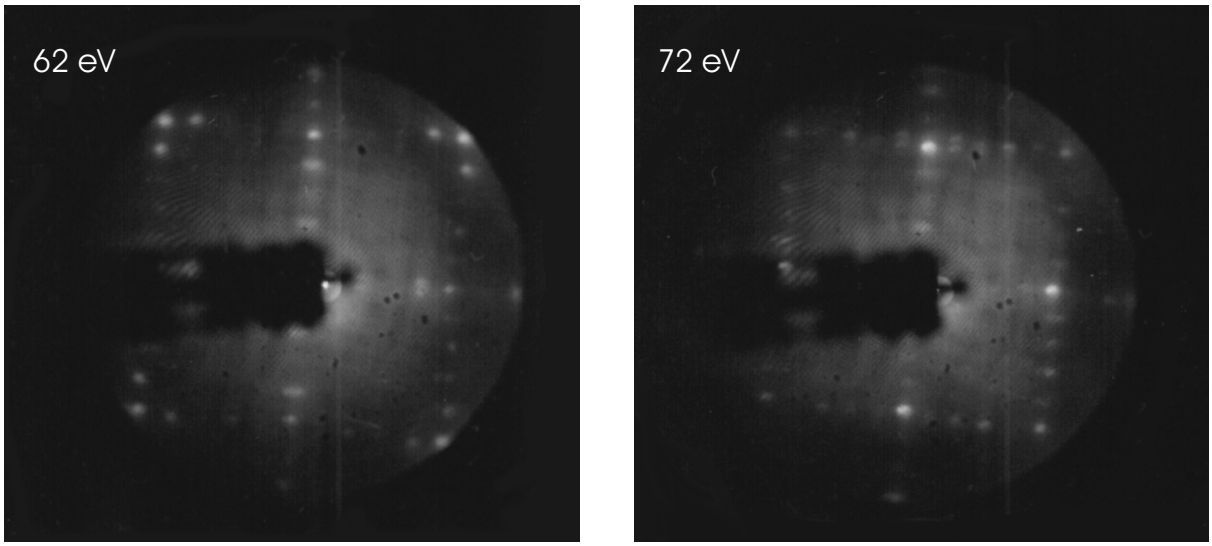


Abb. 47 LEED-Bilder (120 s) der potentialinduziert rekonstruierten Au(100)-Fläche nach Emersion bei –0.220 V aus H_2SO_4.

Mittels LEED wurde gezeigt, daß die Au(100)-Oberfläche von Gold rekonstruiert [157, 158], wobei die Struktur zunächst als Au(100)-(5 × 1) bezeichnet wurde, was beim Betrachten von relativ schlecht aufgelösten Bildern oder bei nicht sehr gut geordnetem Gefüge, wie z.B. bei potentialinduzierter Rekonstruktion (Abb. 47) auch naheliegt.
Sehr gut aufgelöste LEED-Bilder (Abb. 48) zeigen, daß bei Rekonstruktion eine hexagonale Anordnung von Goldatomen über dem quadratischen (100)-Gitter vorliegt [159]. Im Beugungsbild beobachtet man dann außer der quadratischen Anordnung von Reflexen, die dem Substrat entsprechen, zwei hexagonale reziproke Gitter, die um 90° gegeneinander verdreht sind (Abb. 49).

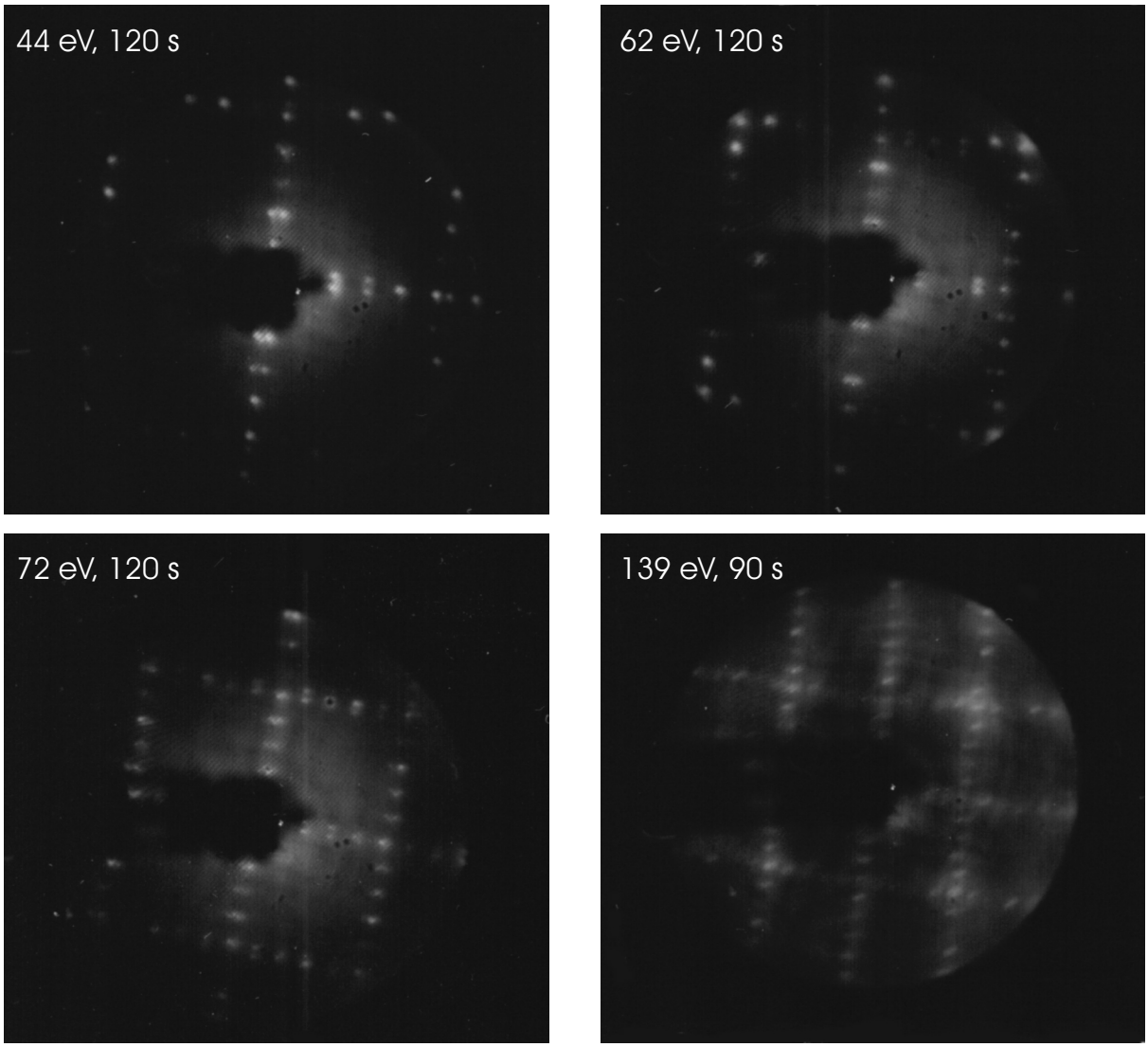


Abb. 48 Elektronenbeugungsbilder der thermisch rekonstruierten Au(100)-(hex)-Oberfläche.

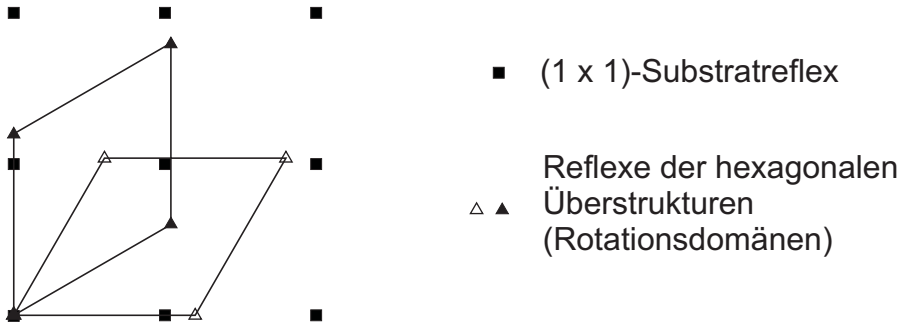


Abb. 49 Schema des Beugungsbilds der Au(100)-(hex)-Rekonstruktion

Die relativen Größen von hexagonalem und quadratischem Gitter zueinander führen nach [159] zu einer zusätzlichen Periodizität mit einer Koinzidenz der Einzelgitter: (5 × 20) (in [160] ebenfalls angenommen). Es kommt zu einer Modulation der *z*-Höhe: Wenn z.B. der Rand der (5 × 20)-Elementarzelle so gewählt wird, daß an ihm die oberen Goldatome in Muldenplätzen liegen, so liegen sie in der Mitte der Zelle oben auf den unteren Atomen. Die *z*-Modulation (= Korrugation) führt zu den beobachteten Satellitenreflexen. Die hexagonale Anordnung der Atome und die Korrugation sind auch in STM-Bildern gut zu erkennen (Abb. 50).

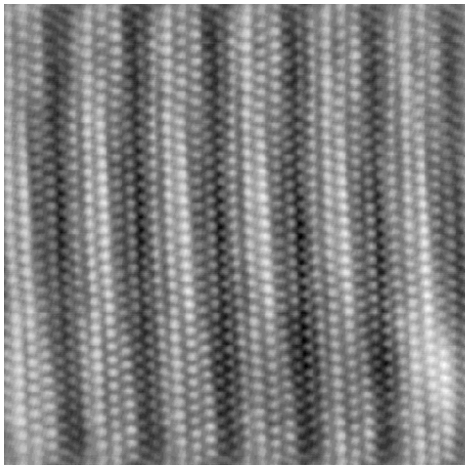


Abb. 50 STM-Bild der rekonstruierten Au(100)-(hex)-Oberfläche (in Schwefelsäure abgebildet); freundlicherweise von M. KLEINERT zur Verfügung gestellt (vergl. [181]).

Nach RHEED-Untersuchungen [161], die eine höhere Auflösung als gewöhnliche LEED-Aufnahmen haben, handelt es sich um eine inkommensurate Struktur, die am ehesten noch als (5 × 53), eventuell auch als (5 × 26) bezeichnet werden kann. Die zusätzlichen Reflexe werden durch Mehrfachstreuung erklärt.

Eine genauere Betrachtung des LEED-Bildes führt – wie im Übersichtsartikel [162] beschrieben – auf eine c(26 × 68)-Struktur mit folgenden Fehlergrenzen: c(26±1, 68±2.5).

Elektronenmikroskopie in Reflexion REM ergab eine $\begin{pmatrix} 27 & 2 \\ -1 & 10 \end{pmatrix}$-Einheitszelle [163] bzw. $\begin{pmatrix} 14 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ [164], was einer (28 × 5)-Struktur sehr ähnlich ist, aber gegen die Substratzelle um 4.2° verdreht ist. Verschiedene Formen der Rekonstruktion können nebeneinander auf einer Au(100)-Oberfläche als Domänen mit unterschiedlicher Orientierung auftreten [165, 166]. Auch mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie wurde bestätigt, daß in verschiedenen Domänen verschiedene Rekonstruktionen auftreten [167].

Mit der Heliumatomstreuung zeigte sich im wesentlichen die dominante fünffache Periodizität [168]. In einer neueren Untersuchung mit hochauflösendem LEED ergab sich eine Struktur mit einer (5 × 28±2)-Einheitszelle [169] (konsistent mit [170]; hier wird ebenfalls klar belegt, daß sich sechs Atome auf fünf Substratatomen befinden, und daß sich daraus eine starke Korrugation ergibt). UHV-STM ergab eine Gitterzelle $\begin{pmatrix} X & 0 \\ Z & Y \end{pmatrix}$ für die rekonstruierte Oberfläche mit $X = 24\pm3$, $Y = 43$ oder 48 je nach Temperatur und $-5 \le Z \le 0$ [171].

Die Rekonstruktionsstruktur ist gemäß absoluten Röntgenreflektivitätsmessungen (eine Röntgenbeugungsmethode) inkommensurat [172, 173, 174, 175]. Sowohl in diesen Messungen als auch mittels RHEED [176] und Transmissions-Elektronenmikroskopie TEM [177] wurde eine Rotation der hexagonalen Schicht gegenüber der [110]-Richtung belegt.

Die Struktur der rekonstruierten Fläche wird oft und so auch im Folgenden kurz mit Au(100)-(hex) bezeichnet, da sich bei allen erläuterten Modellen eine hexagonal dichtest gepackte Schicht von Goldatomen auf einer unrekonstruierten Au(100)-Unterlage befindet.

Zum Rekonstruktionsverhalten der Au(100)-Oberfläche in schwefelsaurem Elektrolyten liegen ausführliche in-situ-STM-Studien vor [178, 179]. Es wurde gezeigt, daß im Elektrolyten (0.1 M H_2SO_4) ein anioneninduzierter Übergang zwischen der (hex)-Struktur und der (1 × 1)-Struktur (mit quadratischem Gitter) stattfindet. Die Destabilisierung der Au(100)-(hex)-Struktur wird nicht von der Oberflächenladung hervorgerufen: Die für eine Au(111) berechnete Oberflächenenergie, die der von Au(100)-(hex) gleich sein sollte, zeigt, daß die Au(100)-(1 × 1)-Oberflächenenergie stets größer ist. Das zeigt, daß der Einfluß der Oberflächenladung allein den Übergang nicht erklären kann [180].

In 0.1 M H_2SO_4 wurde mit der in-situ-Rastertunnelmikroskopie eine geordnete Adstruktur beobachtet, die bei der Aufhebung der Rekonstruktion entsteht und die aus Reihen von Sulfat oder Hydrogensulfat besteht, wobei die $\begin{pmatrix} 1.4 & 0 \\ 0 & 3.6 \end{pmatrix}$-Überstruktur eine Bedeckung von etwa 0.2 hat [181]. In unseren Emersionsexperimenten wurde keine entsprechende Überstruktur beobachtet.

5.3.2. Bestimmung des Nulladungspotentials und elektrochemische Untersuchungen

Abb. 51 zeigt ein zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Fläche in 50 mM Schwefelsäure. Die Meßkurve wurde für eine im UHV präparierte und daher rekonstruierte Oberfläche erhalten: Man beobachtet bei 400 mV einen ausgeprägten Strompeak, der durch die Aufhebung der Rekonstruktion entsteht. Im 2. Zyklus wird eine wesentlich kleinere Stromspitze beobachtet (Höhe: 5 μAcm^{-2} statt 8 μAcm^{-2}, Ladung: 6 statt 24 μCcm^{-2}), die durch die potentialinduzierte Rekonstruktion zustandekommt. In welchem Außmaß die Rekonstruktion bei negativen Potentialen wieder gebildet wird, hängt davon ab, wie lange und bei welchen Potentialen die Oberfläche gehalten wird [182].

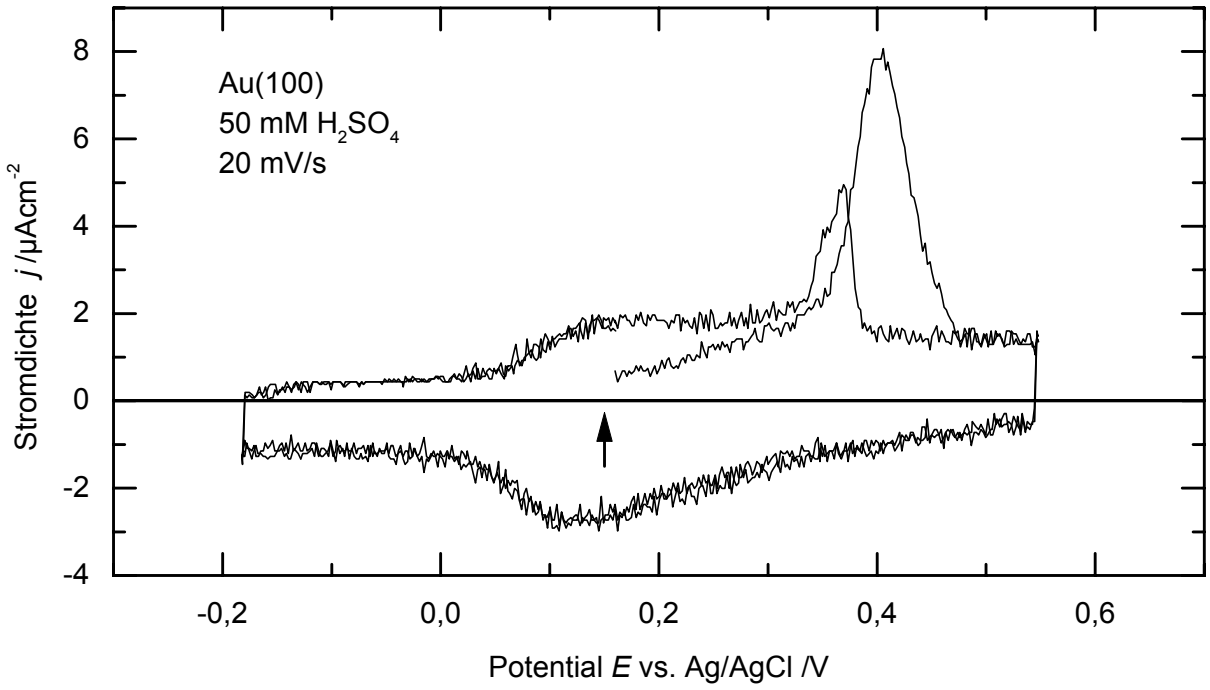


Abb. 51 Zyklisches Voltammogramm für Au(100) in 50 mM H_2SO_4. Der Pfeil zeigt das Immersionspotential an.

Abb. 52 zeigt Eintauchtransienten der Au(100)-Oberfläche in 50 mM H_2SO_4. Es mag bemerkenswert sein, daß die Stromtransienten in der Nähe des Nulladungspotentials sehr stark zum Überschwingen tendieren, wie im Einschub in Abb. 52 an einem Beispiel gezeigt ist. Dieses Verhalten war im Falle von Au(100) besonders ausgeprägt, trat aber auch bei Au(111) auf, beispielsweise in Abb. 21 und in Abb. 34 erkennbar. Es fließt in diesen Fällen immer zuerst ein kathodischer Strom, der sehr schnell (im gezeigten Beispiel nach 5 ms) in einen anodischen, langsamer abklingenden Stromfluß umschlägt. Die verschiedenen Zeitkonstanten sind zwar aufgrund der hohen Beweglichkeit des Protons in Lösung (0.0036 cm^2/sV) im Vergleich zum Sulfation (0.00083 cm^2 /sV) plausibel, aber dennoch ist das Überschwingen nicht nur auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten zurückzuführen, da es bei gewöhnlichen Potentialsprungtransienten nicht auftritt. Der Neuaufbau der Doppelschicht vor der Elektrode, bei dem gleichzeitig die Doppelschichten Metall-Gasphase und Elektrolyt-Gasphase verschwinden, unterscheidet sich offensichtlich von einer bloßen Umladung.

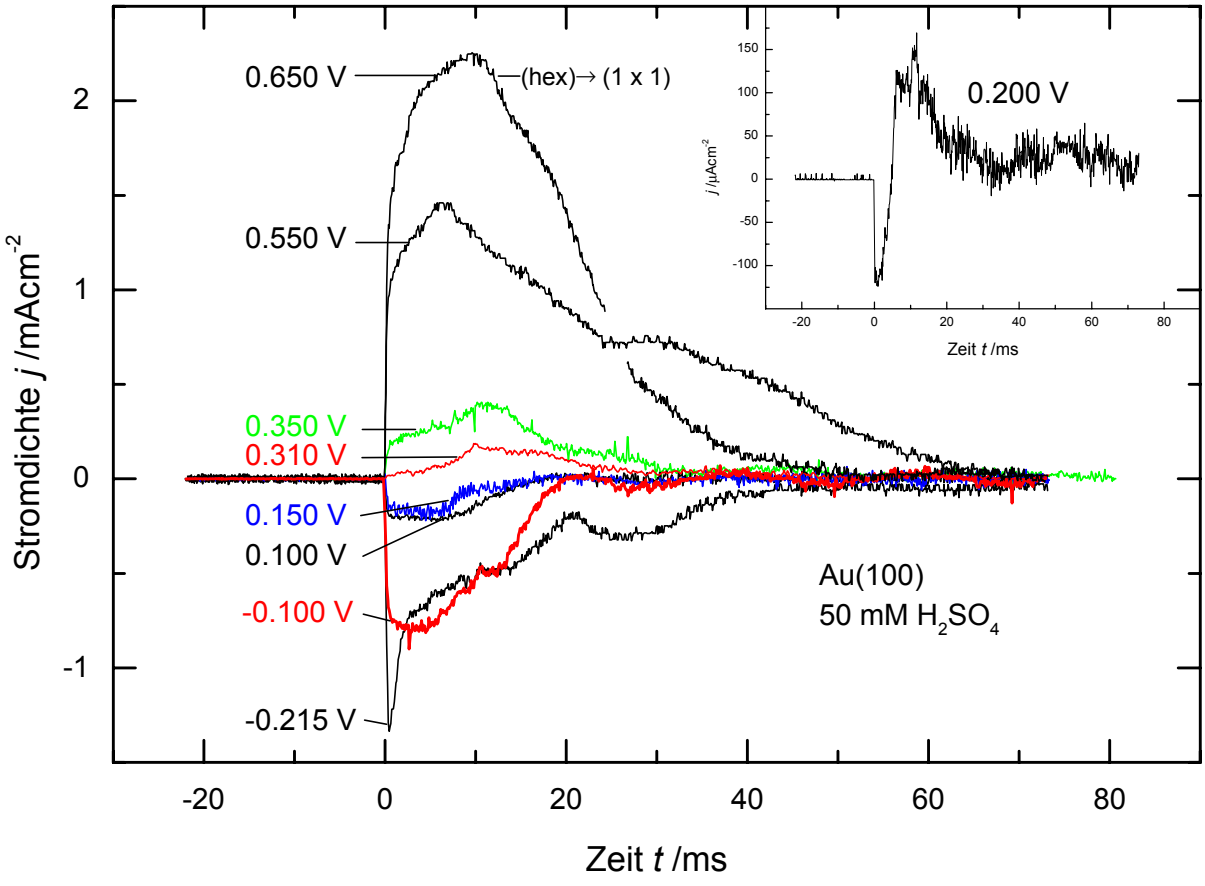


Abb. 52 Eintauchtransienten für Au(100)-(hex) in 50 mM Schwefelsäure

Die aus den Transienten durch Integration erhaltenen Eintauchladungsdichten sind in Abb. 53 gezeigt. Zum Vergleich mit dem Voltammogramm ist in Abb. 54 der erste Vorschub in positiver Richtung integriert worden. Die so erhaltene Ladungskurve stimmt recht gut mit der Ladungskurve aus den Eintauchtransienten überein: die Ladungsdichtedifferenz zwischen dem Eintauchen bei –100 mV und dem bei 350 mV sowie die Ladungsdichtedifferenz zwischen denselben Potentialwerten im Voltammogramm beträgt in beiden Fällen 19.6 μCcm^{-2}. Bei sehr kleinen Potentialwerten weichen die Kurven voneinander ab; hier müßte man zum Vergleich ein Voltammogramm mit Vorschub in negativer Richtung verwenden.

Der Nulldurchgang der Ladungsdichtekurve liegt bei 210 mV vs. Ag/AgCl (es wurde ein Polynom 4. Ordnung angepaßt, das als durchgezogene Linie auch in Abb. 53 eingezeichnet ist). Das Nulladungspotential der nicht rekonstruierten (1 × 1)-Au(100)-Fläche kann durch die Bestimmung der Doppelschichtkapazität gemessen werden und liegt bei 0.05 V (Abb. 55). Für das im Vergleich zum Sulfat schwächer adsorbierende Perchlorat wurde in 0.01 molarer Säure ein Wert von 0.20 V bestimmt [183]. Die Kapazitätsmessungen der rekonstruierten Fläche ergaben bei den verwendeten Konzentrationen (10, 8 und 5 mM) kein Minimum (allenfalls eine Andeutung davon bei ca. 0.24 V, vergl. Abb. 55) und erlaubten daher keine Nulladungspotentialbestimmung.

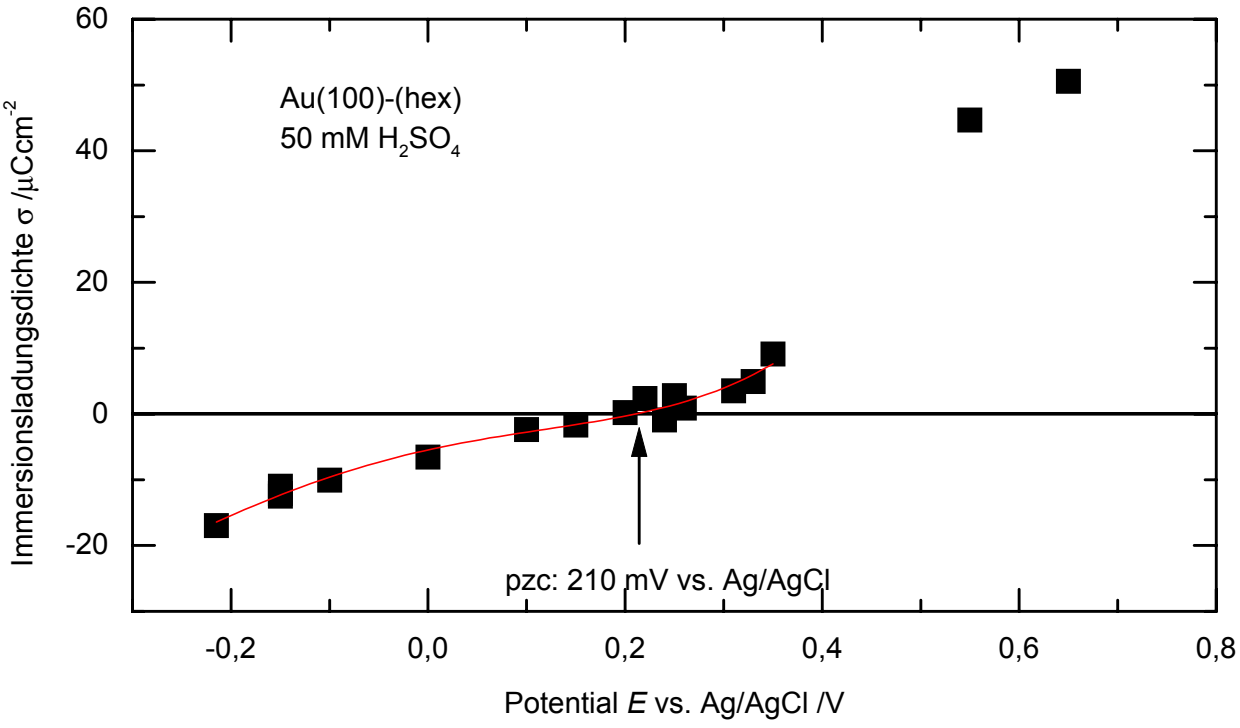


Abb. 53 Eintauchladungsdichten für Au(100)-(hex) in 50 mM H_2SO_4

Allerdings wurde in früheren Arbeiten für Au(100) in H_2SO_4 ein Minimum im ersten positiven Vorschub beobachtet und daraus ein Nulladungspotential von 0.28 V vs. SCE = 0.32 V vs. Ag/AgCl abgeleitet [184]. Für Au(100)-(hex) in $HClO_4$ wurde ein Nulladungspotential von 0.36 V (vs. Ag/AgCl, 0.32 V vs. SCE [120]) bzw. 0.35 V (0.55 V vs. nhe [183]) erhalten. Das Perchloration adsorbiert schwächer, so daß in Perchlorsäure ein positiveres *pzc* resultiert.

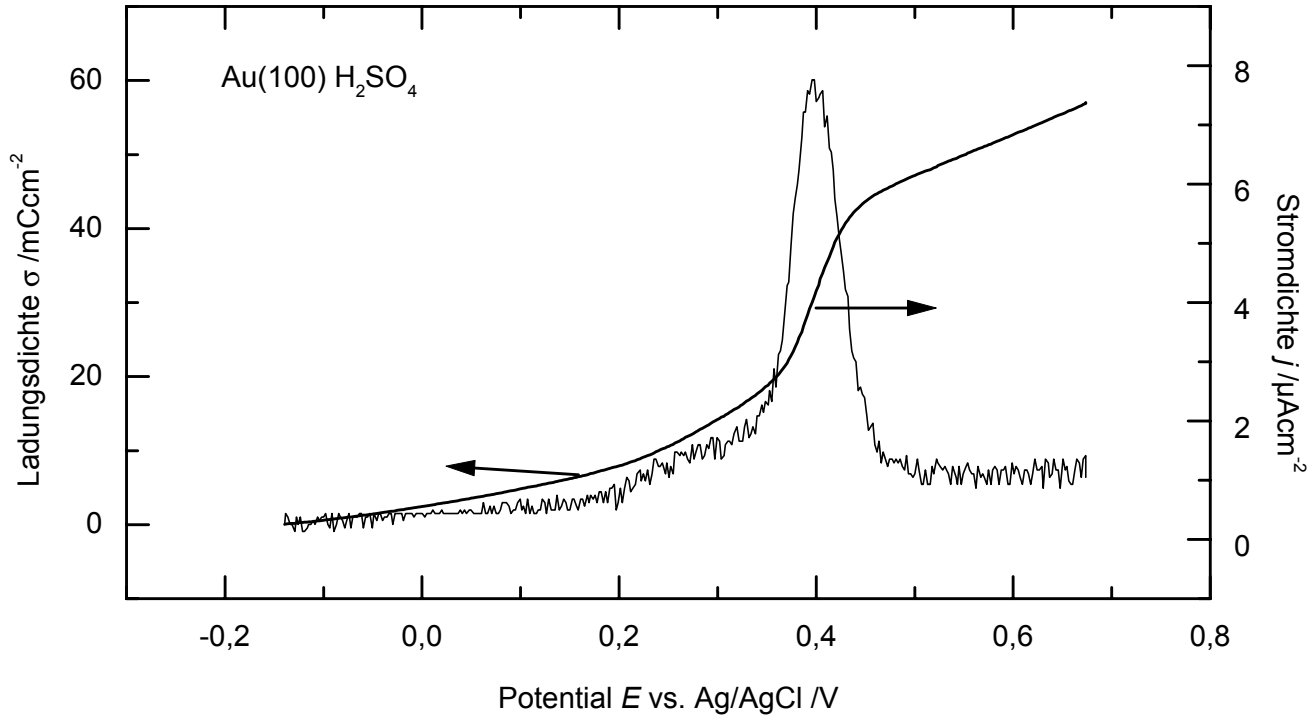


Abb. 54 Integration des ersten Vorschubs (in positiver Richtung) des Voltammogramms (Eintauchpotential: -0.200 V)

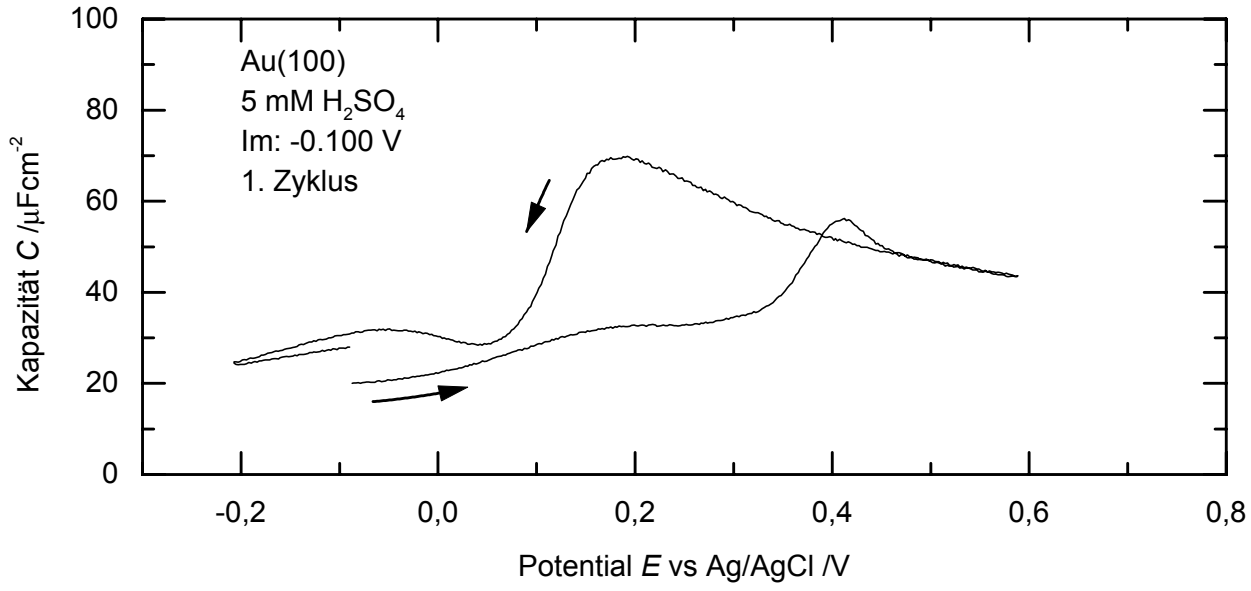


Abb. 55 Differentielle Doppelschichtkapazität für Au(100) in 5 mM H_2SO_4

Die Übereinstimmung zwischen den aus der Kapazität bestimmten Werten und dem aus Eintauchtransienten erhaltenen *pzc*-Wert von 0.21 V ist hier offensichtlich nicht so gut, wofür wir gegenwärtig keine Erklärung haben. Es fällt allerdings auf, daß die Eintauchtransienten großen Schwankungen unterworfen sind (Abb. 52).

5.3.3. Vergleich mit Potentialsprungtransienten

Zur genaueren Untersuchung des Rekonstruktionsverhaltens der Au(100)-Oberfläche und zum Vergleich mit den Eintauchtransienten wurden Potentialsprungexperimente ausgeführt (Abb. 56). Dazu wurde der Au(100)-Kristall im UHV präpariert, wobei durch das Tempern eine thermisch rekonstruierte Oberfläche erhalten wird. Wird der Kristall bei Potentialen negativ vom *pzc* unter Potentialkontrolle in den Elektrolyten eingetaucht (für die gezeigten Experimente bei –0.150 V), so bleibt die Rekonstruktion erhalten. Daher setzt sich der Strom

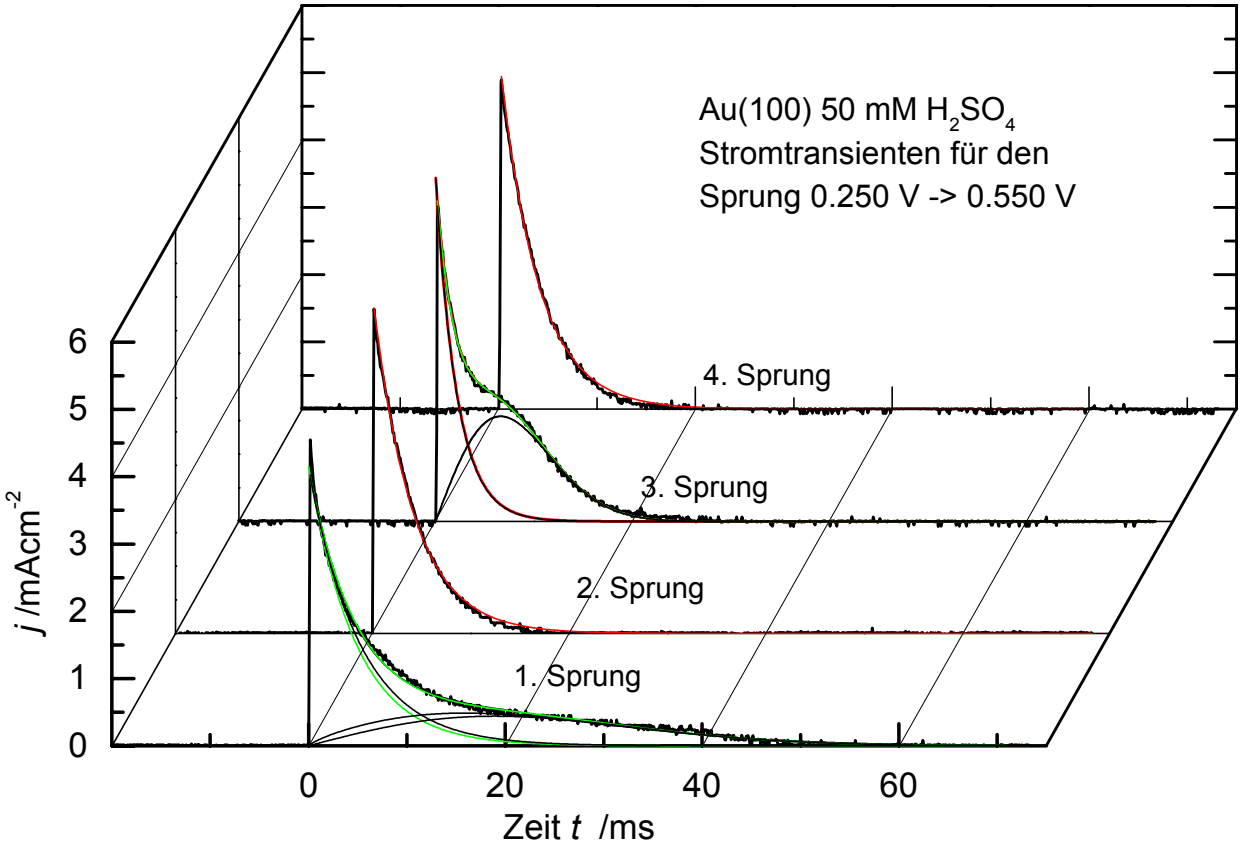


Abb. 56 Verlauf der Stromdichte bei einem Potentialsprung von 0.250 V nach 0.550 V für 1. eine im UHV präparierte, thermisch rekonstruierte (hex)-Oberfläche, 2. nach 10 min bei 0.550 V,
3. nach 75 min Halten bei –0.150 V (potentialinduziert rekonstruiert),
4. nach weiteren 10 min bei 0.550 V.

bei einem ersten Potentialsprung aus zwei Anteilen zusammen: Ein Teil entspricht der Umladung der Doppelschicht, der andere der Aufhebung der thermischen Rekonstruktion.

Es wurde dann 10 min bei 0.550 V gewartet; man kann sicher sein, daß dann eine vollständige Rekonstruktionsaufhebung erreicht ist. Springt man dann zu 0.250 V und sofort wieder zurück zu 0.550 V, so erhält man eine Stromdichtekurve, die nur der Umladung der Doppelschicht der nicht-rekonstruierten (1 × 1)-Oberfläche entspricht. Anschließend wurde 75 min bei –0.150 V gewartet, wobei die Rekonstruktion potentialinduziert wieder gebildet wird. Eine so lange Wartezeit ist nötig, da die Rückbildung der Rekonstruktion langsam verläuft: erst nach 40 min sind 90% der Oberfläche wieder rekonstruiert [121].

Die Auswertung der Transienten kann zunächst wie in [185] durch Abzug der Doppelschichttransienten erfolgen, wozu diese aber meist verschoben und normiert werden müssen. Man kann aber stattdessen in die folgende Anpassung einen Term $c_1 \exp(-c_2 t)$ für die Doppelschichtaufladung einschließen. Anschließend kann durch Anpassung der Stromdichtekurve $I(t)$ an die Avrami-Gleichung

$$I(t) = k_2 t^{m-1} \exp(-k_1 t^m)$$

die Dimensionalität bzw. Ordnung *m* der Keimbildung ermittelt werden [186]. Für die Kurve 1 wurde so $m = 1.78$ erhalten, für den dritten Sprung $m = 1.99$. Aber auch mit $m = 2$ wird nur eine geringfügig schlechtere Anpassung erhalten, wie man an den in Abb. 56 ebenfalls eingetragenen Kurven mit $m = 2$ erkennen kann (beim dritten Sprung sind die Kurven kaum als verschiedenen erkennbar). Ein Exponent $m = 2$ entspricht der instantanen Keimbildung im BFT-Modell [186], für die bei kleinen Zeiten ein linearer Anstieg gemäß $I(t) \propto t$ und nach dem Maximum ein relativ langsames Abklingen typisch ist.

Bei einem erneuten Potentialsprung verläuft die Aufhebung der Rekonstruktion wesentlich rascher: Das Maximum der durch Anpassung erhaltenen Kurve liegt vor 7 ms, während das der thermischen Rekonstruktion bei 15-20 ms liegt. Gründe hierfür sind die kleineren Domänen der potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche und von der Rekonstruktions-aufhebung verbliebene Inseln. Deren Ränder dienen als Keime für die erneute Aufhebung der Rekonstruktion [178].

Die Stromdichten des 2. und 4. Potentialsprungs verlaufen eindeutig exponentiell abnehmend mit Zeitkonstanten von 4 s bzw. 3.8 s (Halbwertszeit ca. 3 s). Die größeren Halbwertsbreiten

der Eintauchtransienten, vor allem aber ihr oft ungleichförmige Verlauf, zeigen, daß der Benetzungsvorgang einen beträchtlichen Einfluß auf sie hat.

5.3.4. AES- und XPS-Untersuchungen

Die Augerspektren unterschieden sich wie bei Au(111) wegen der geringen Bedeckung nur wenig von denjenigen der sauberen Oberfläche. Die trockene Emersion war schwierig, wahrscheinlich auch aufgrund der im Vergleich zur (111)-Fläche höheren atomaren Rauhigkeit der (100)-Fläche. Daher zeigten die XP-Spektren keine so eindeutige Potentialabhängigkeit der Bedeckung und der Bindungsenergie wie bei Au(111).

5.4. Zusammenfassung

Zu den wichtigsten Ergebnissen dieses Kapitels zählen zunächst die aus den Eintauchtransienten bestimmten Nulladungspotentiale. Sie sind in der folgenden tabellarischen Übersicht zusammengefaßt:

System	Nulladungspotential vs. Ag/AgCl
Au(111)-$(22 \times \sqrt{3})$ 0.05 M H_2SO_4	0.28 V (Kap. 5.1.5)
Au(111)-$(22 \times \sqrt{3})$ 0.1 M $HClO_4$	0.33 V (Kap. 5.2.3)
Au(100)-(hex) 0.05 M H_2SO_4	0.21 V (Kap. 5.3.2)

Für Au(111)/ H_2SO_4 konnte eine ausgezeichnete Übereinstimmung der anhand der XP-Spektren bestimmten Adsorptionsisotherme mit bisherigen Ergebnissen festgestellt werden.

Eine neuer und unerwarteter Befund ist, daß für die elektrochemischen Verschiebungen der Zentralatome und der Sauerstoffe in Perchlorat- und Hydrogensulfationen verschiedene Werte erhalten wurden. Während sich für Chlor und Schwefel Werte ergaben, die im Rahmen der Meßgenauigkeit nahe bei -1 liegen, liegt der der Sauerstoffe bei -0.4. Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle noch einmal wiedergegeben:

Atom auf herausgezogenem Au(111)	elektrochemische Verschiebung
O (1s) HSO_4^-	-0.4 eV/V (Kap. 5.1.8)
S (2p) HSO_4^-	-1.3 eV/V "
O (1s) H_2O	-0.1 eV/V "
O (1s) ClO_4^-	-0.4 eV/V (Kap. 5.2.3)
Cl (2p) ClO_4^-	-0.9 eV/V "
O (1s) H_2O	-0.9 eV/V "

Die O-Atome des Wassers zeigen bei der Adsorption aus Schwefelsäure nur eine kleine Verschiebung. Sie müssen daher direkt an das Substrat gebunden sein. Atome mit einer Verschiebung von -0.4 eV/V befinden sich zwischen den Ladungszentren der Doppelschicht und sind ebenfalls nahe am Substrat lokalisiert. Vermutlich sind auch sie direkt an die Goldoberfläche gebunden, weil im Falle des Perchlorats keine Atome mit geringerer Verschiebung vorhanden sind. Die Atome mit einer Verschiebung von ca. -1 eV/V liegen dagegen außerhalb bzw. am Rande des Potentialabfalls der Doppelschicht und sind damit weiter vom Substrat entfernt.

6. Abscheidung von Palladium

6.1. Grundlagen zur Metallabscheidung

Die Abscheidung eines Metalls auf einem Fremdsubstrat kann nach verschiedenen Wachstumsmechanismen erfolgen [187, 188]: Ist die Bindungsenergie der Metallatome untereinander deutlich größer als die der Bindung an das Substrat, wird ein Wachstum in Form von dreidimensionalen Inseln erwartet (Volmer-Weber-Wachstum). Ist dagegen die Bindungsenergie für die Adatome auf dem Substrat größer als die der Atome in der abgeschiedenen Schicht, so können eine oder mehrere Monolagen des Metalls bereits bei Potentialen größer als das Nernstpotential der Volumenabscheidung aufgebracht werden: Unterpotentialabscheidung (UPD). Besteht eine große kristallographischer Fehlanpassung (*misfit*) zum Substrat, so wird das weitere Wachstum (nicht mehr im UPD-, sondern im sog. OPD-Bereich) in Form von dreidimensionalen Inseln erfolgen (Stranski-Krastanov-Wachstum). Andernfalls findet bei geringem kristallographischen *misfit* lagenweises Wachstum statt (Frank-van-der-Merwe-Monolagenwachstum).

UPD-Schichten sind auch im Hinblick auf eine technische Anwendung als Elektrokatalysatoren (Substanzen, die unter sonst konstanten Bedingungen Elektrodenprozesse beschleunigen [189]) interessant [190]. Ein System, das hinsichtlich der Elektrokatalyse, etwa für Brennstoffzellen, interessant ist, ist elektrolytisch abgeschiedenes Palladium, z.B. auf Au(111).

6.2. Bisherige elektrochemische und UHV-Untersuchungen

Aufdampfexperimente, bei denen Palladium im Vakuum auf Au(111) aufgebracht wurde, ergaben zunächst, daß schon geringe Mengen von Pd die Rekonstruktion der Goldoberfläche aufheben [191]. Nachfolgende UHV-STM-Arbeiten zeigten jedoch zusätzlich, daß gerade an den „Ellenbogen“ der rekonstruierten Au-Oberfläche die Nukleation von Pd-Inseln erfolgt, wobei die Pd-Atome in den Inseln dichtest gepackt sind [192]. Bei Raumtemperatur erfolgt das Wachstum pseudomorph, d.h. die Pd-Atome besitzen den Abstand der Substratatome [193]. Dies sollte auch erwartet werden, da sich die Gitterkonstanten der beiden Metalle nur

wenig unterscheiden (Au 408 pm, Pd 389 pm). Für die ersten Schichten wächst der epitaktische Metallfilm lagenweise auf [194], analog zu vakuumabgeschiedenem Pd auf Pt(111) [195].
Mit Hilfe von in-situ-STM-Messungen konnte auch für die elektrochemische Abscheidung lagenweises Wachstum der ersten beiden Schichten nachgewiesen werden [196]. Durch elektrochemische Halteexperimente wurde gezeigt, daß im System Au(111)/ 0.1 M H_2SO_4+0.1 mM H_2PdCl_4 zwischen 0.54 V und 0.65 V eine Unterpotentialabscheidung von einer Monolage Pd auftritt, während die Massivmetallabscheidung erst bei 0.50 V einsetzt [196].
Die Abscheidung erfolgt bis zu mehreren Monolagen in (111)-Orientierung, bis dann an gebildeten dreidimensionalen Clustern ein polykristallines, rauhes Volumenwachstum einsetzt.

6.3. Experimentelles Vorgehen

Das experimentelle Vorgehen zur Aufnahme von Voltammogrammen und zur Pd-Abscheidung orientierte sich an den Arbeiten von BALDAUF [197, 196]: Die Elektrode wurde bei einem anodischen Potential von 850 mV (hier gegen Ag/AgCl) mit dem palladiumhaltigen Elektrolyten in Kontakt gebracht. Hierbei wird die Rekonstruktion aufgehoben, aber noch kein Pd abgeschieden. Dann wurde das Potential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von in der Regel 5 mV/s in kathodischer Richtung verändert. Am Stromintegrator des Potentiostaten wurde die geflossene Ladung verfolgt. Nach Umsatz der für den gewünschten Bedeckungsgrad berechneten Ladungsmenge wurde der Stromkreis am Potentiostaten durch Umschalten auf “stand by” unterbrochen. Danach erfolgte sofort die Emersion. Zum Teil gelang sie “trocken”, andernfalls wurden anhaftende Elektrolytreste mit Wasser abgewaschen.

6.4. Zyklische Voltammogramme

Ein zyklisches Voltammogramm der Pd-Abscheidung und -Auflösung ist in Abb. 57 gezeigt. Es stimmt mit den in [196] und [198] vorgestellten überein. Gemäß den Experimenten an gestuften Kristallen in [198] kommt das Peakpaar C/C' durch die Abscheidung bzw. Auflösung von Pd an Stufenkanten zustande. Demgemäß zeigte die für Abb. 57 verwendete Au(111)-Kristalloberfläche vermutlich eine leichte Fehlorientierung gegenüber der idealen

(111)-Ebene, da die Präparation im UHV im allgemeinen zu relativ hohen und reproduzierbaren Oberflächenqualitäten führt. Der scharfe Peak A, der bei sofortiger Umkehr der Vorschubrichtung nach A als Peakpaar A/A' erscheint, entsteht durch einen Phasenübergang in einem adsorbierten Chloropalladatkomplex, höchstwahrscheinlich $[PdCl_4]^{2-}$.

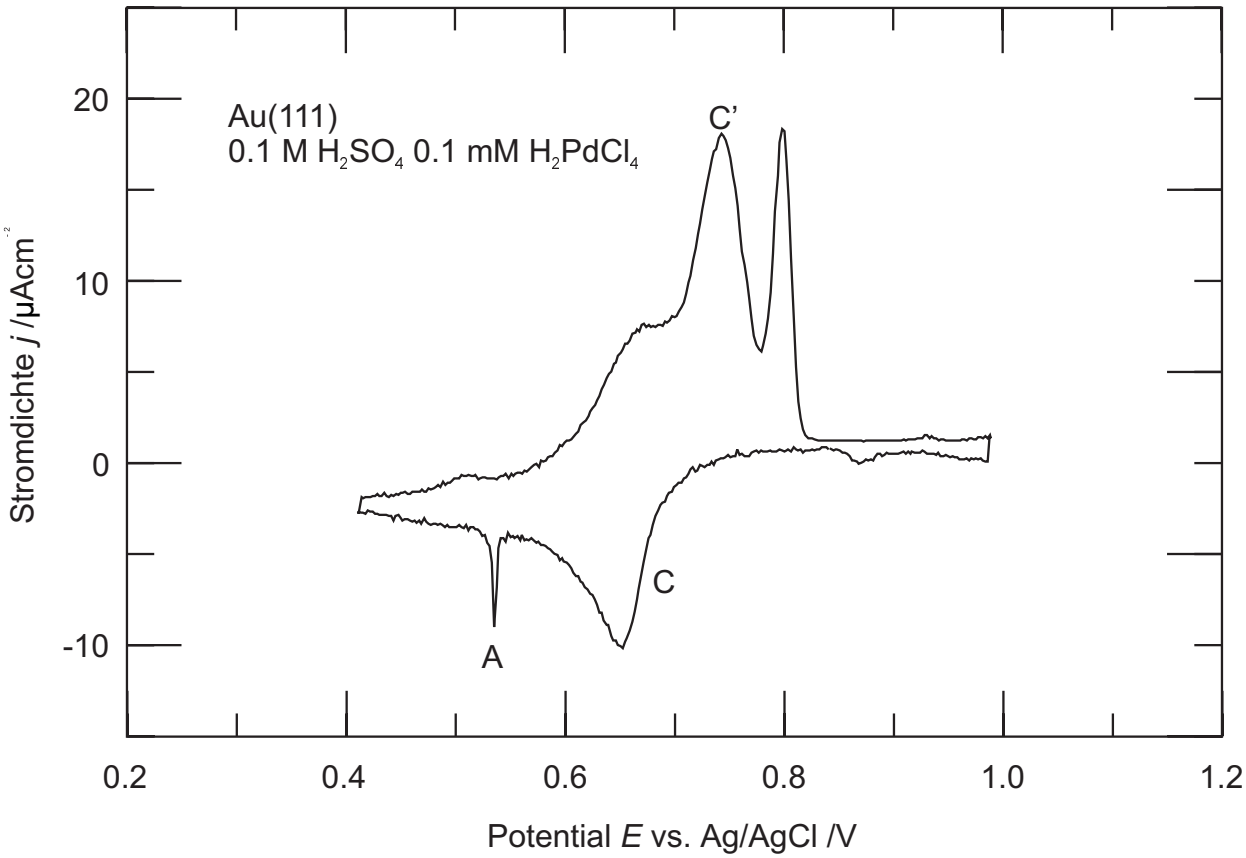


Abb. 57 Zyklisches Voltammogramm für Au(111) in chloridhaltiger Pd-Lösung

6.5. Eintauchtransienten

Abb. 58 zeigt eine Transiente, die beim Eintauchen der Au(111)-Kristallfläche in 0.1 M H_2SO_4/0.1 mM H_2PdCl_4 erhalten wurde. Die vollständige Entladung einer Monolage eines zweiwertigen Ions auf Au(111) erfordert eine Ladung von 440 µCcm^{-2}. Tatsächlich gemessen wurden aber nur 47 µCcm^{-2}. Es wurde vorgeschlagen, daß eine Au(111)-Elektrode in $[PdCl_4]^{2-}$-haltiger Lösung mit dem Tetrachlorokomplexe $[PdCl_4]^{2-}$ bedeckt ist, wobei die Bedeckung 14% einer Monolage beträgt [199]. Die beobachtete Ladung, die für die vollständige Entladung eines zweiwertigen Ions eine Bedeckung von ca. 0.1 ML ergibt, stimmt damit gut überein, da der Komplex bei der Adsorption nicht völlig entladen wird.

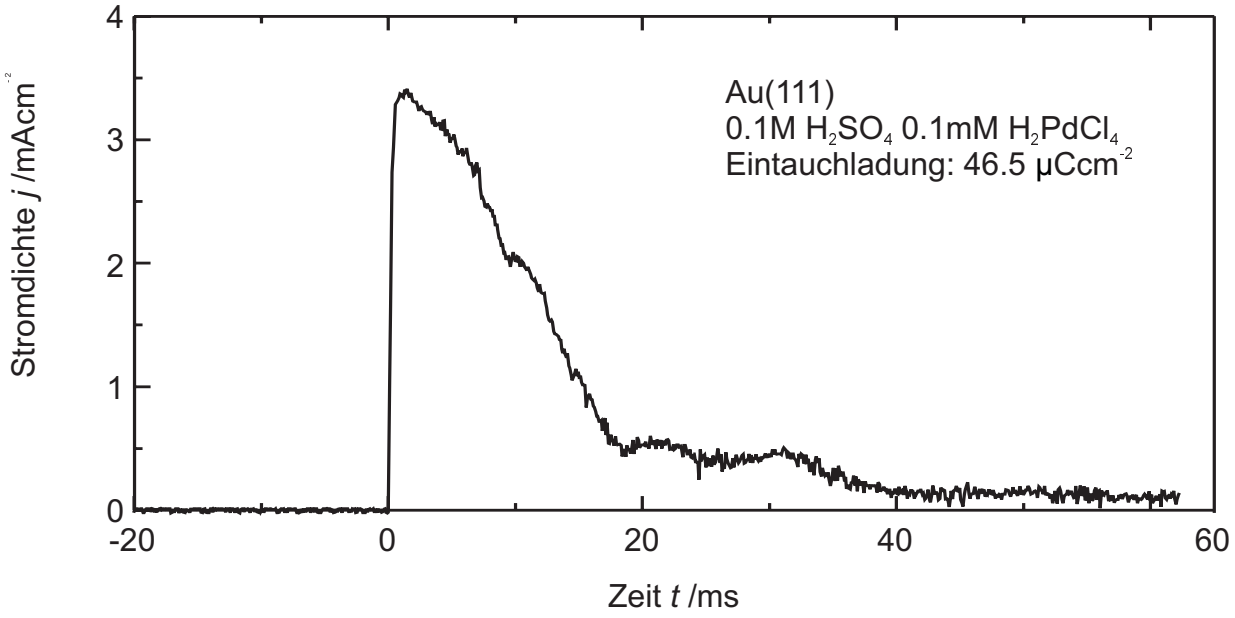


Abb. 58 Eintauchtransiente der sauberen Au(111)-Oberfläche in 0.1 M H_2SO_4/0.1 mM H_2PdCl_4

6.6. LEED

Weil Pd auf Au(111) pseudomorph abgeschieden wird, wird man vielleicht erwarten, daß sich Beugungsbilder der Pd-bedeckten Au(111)-Oberfläche nicht merklich von den in Kap. 5.1.2 gezeigten Bildern unterscheiden. Daher war es zunächst überraschend, daß in unseren ex-situ-Untersuchungen eine geordnete Überstruktur, nämlich eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Struktur, beobachtet wurde. Die Elektronenbeugungsbilder sind in den folgenden Fotografien (Abb. 59 und Abb. 60) gezeigt.

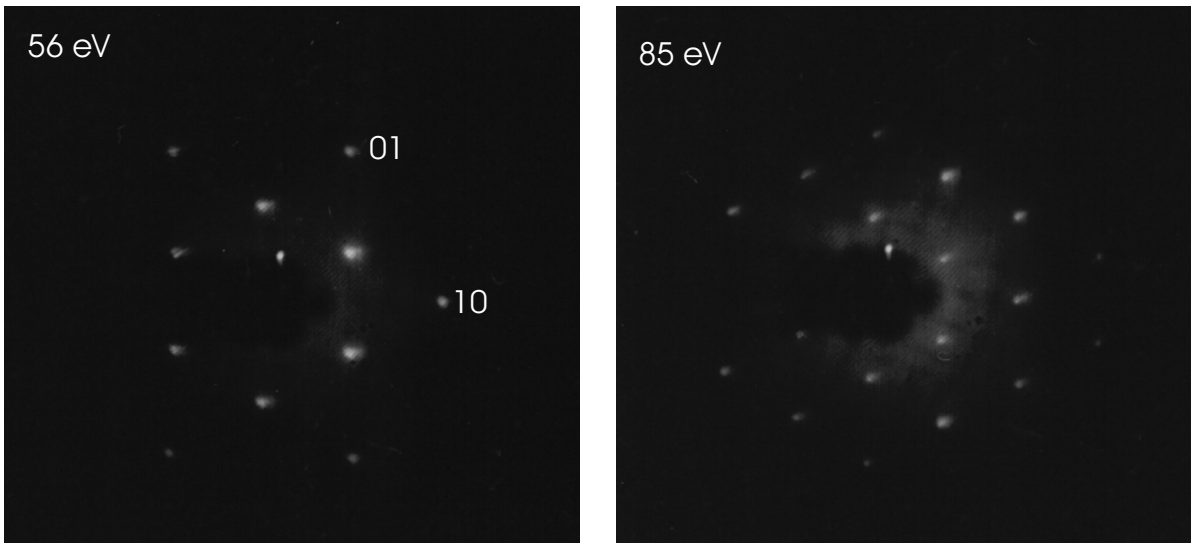


Abb. 59 LEED-Bilder der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Überstruktur

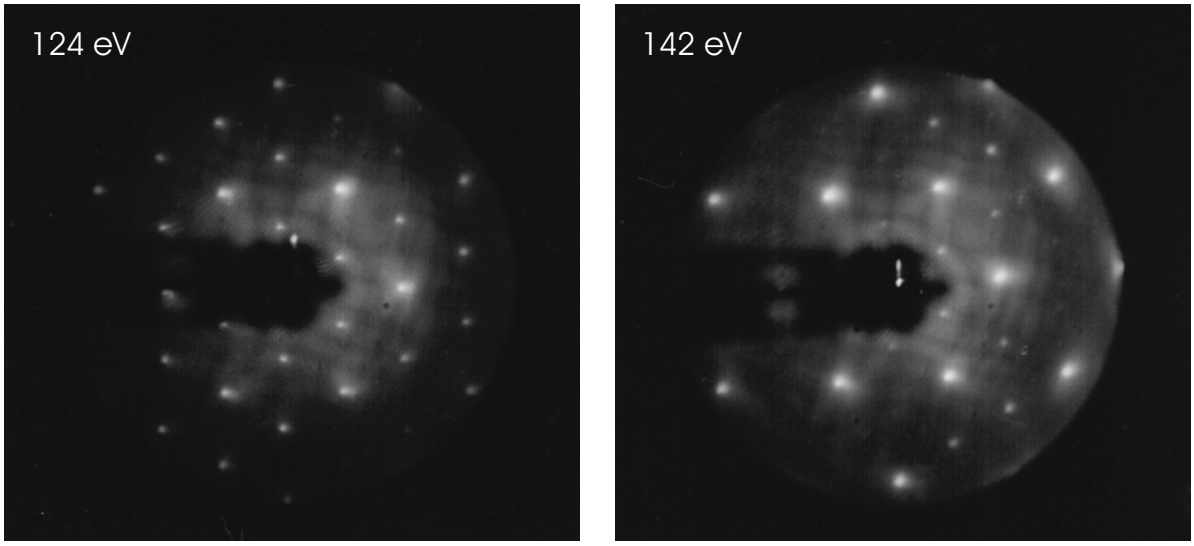


Abb. 60 Elektronenbeugungsbilder (Belichtungszeit: 60 s) einer durch elektrochemische Abscheidung aus 0.1 M H_2SO_4/0.1 mM H_2PdCl_4 palladiumbedeckten (111)-Goldoberfläche mit $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Überstruktur

Es ist bemerkenswert, wie außerordentlich klar die Beugungsbilder sind; die Überstrukturreflexe sind sehr intensiv, z.T. genauso intensiv wie die des Substrates. Auf den Beugungsbildern bei höherer Elektronenenergie sind selbst Überstrukturreflexe der dritten Beugungsordnung klar erkennbar; dies belegt, daß die Struktur einen sehr hohen Ordnungsgrad haben muß.

Ein Modell der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Überstruktur im realen Raum ist in Abb. 61 gezeigt. Sie wurde bei Palladium-Bedeckungen von 0.2 bis 4 Monolagen beobachtet.

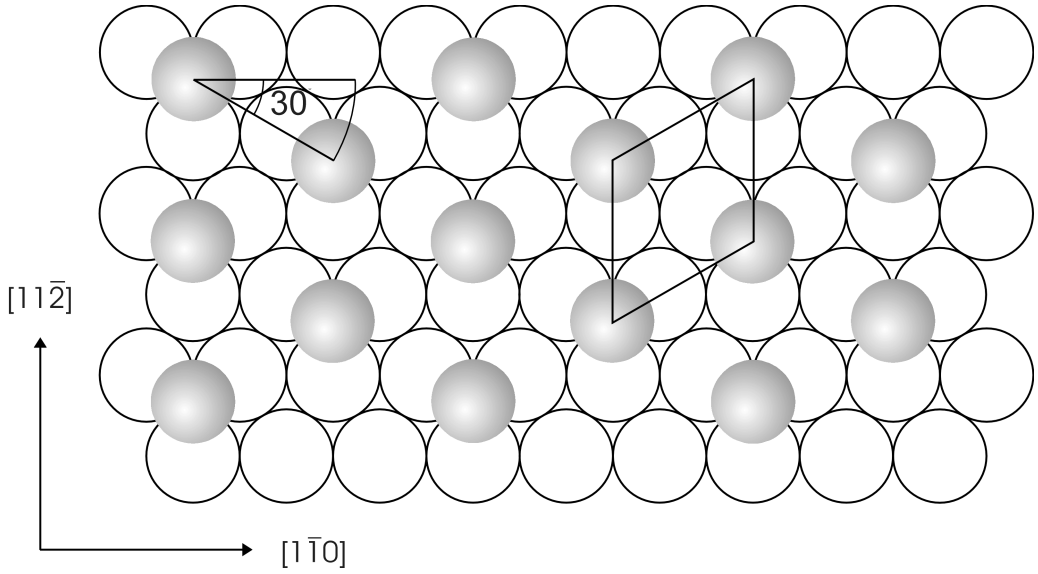


Abb. 61 Realraumbild einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Überstruktur

Die Überstruktur erwies sich als außerordentlich stabil: Sie konnte selbst nach mehrstündigen XPS-Messungen und nach AES-Messungen praktisch unverändert beobachtet werden. Zur Deutung der Überstruktur sollen zunächst die AE- und XP-Spektren diskutiert werden.

6.7. XPS-Untersuchungen

Die intensivste Linien im Photoelektronenspektrum des Palladiums sind die Pd-3d-Linien, die aber leider der Au-$4d_{5/2}$-Linie überlagert ist (Abb. 62). Dadurch wird eine exakte Bestimmung der Bindungsenergie erschwert.

Zunächst wurde versucht, die Spektren durch Differenzbildung auszuwerten, wobei das Au-4d-Spektrum der sauberen Goldoberfläche vom Gesamtspektrum abgezogen wird. Dazu wird zunächst die Lage der Spektren auf der Bindungsenergieachse kontrolliert und eventuell korrigiert, da schon kleine Verschiebungen zueinander zu deutlichen Abweichungen im Differenzspektrum führen können. Dann muß das Goldspektrum normiert werden, weil die Intensitäten der Goldlinien durch das darüberliegende Palladium stark abgeschwächt werden, wie man z.B. am Au-$4d_{3/2}$-Peak in Abb. 62 gut erkennt. Da sich aber der Untergrund nicht um denselben Faktor ändert, müßte man im Goldspektrum die Peaks vom Untergrund trennen. Da dann ohnehin die Goldpeaks und der Untergrund separat behandelt werden müssen, wurde eine Anpassung der Spektren mit Neuanpassung der Goldpeaks der Differenzspektrenbildung vorgezogen. Ein großer Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß dann die unveränderten Rohdaten in die Anpassung eingehen. Eine korrekte Berücksichtigung der Goldsignale wird dabei sichergestellt, indem man die Flächenverhältnisse von Au-$4d_{5/2}$ und Au-$4d_{3/2}$ auf den „Sollwert“ von 1.5 festlegt. Auch für die Palladiumlinien gilt dasselbe Verhältnis von 1.5 für die Pd-$3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Peaks. Ferner sind auch die Dublettaufspaltungen konstant und bekannt: Man findet Literaturwerte von 5.25 eV [200, 201], 5.27 eV [202, 203, 204] und 5.28 eV [205] für ΔPd-3d und 18.0 eV für ΔAu-4d [206, 207]. Aus unseren Spektren der sauberen Oberfläche ergab sich ΔAu-4d zu 17.93 eV. Die Anpassung ergab in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Rohspektren (Abb. 62 und Abb. 63).

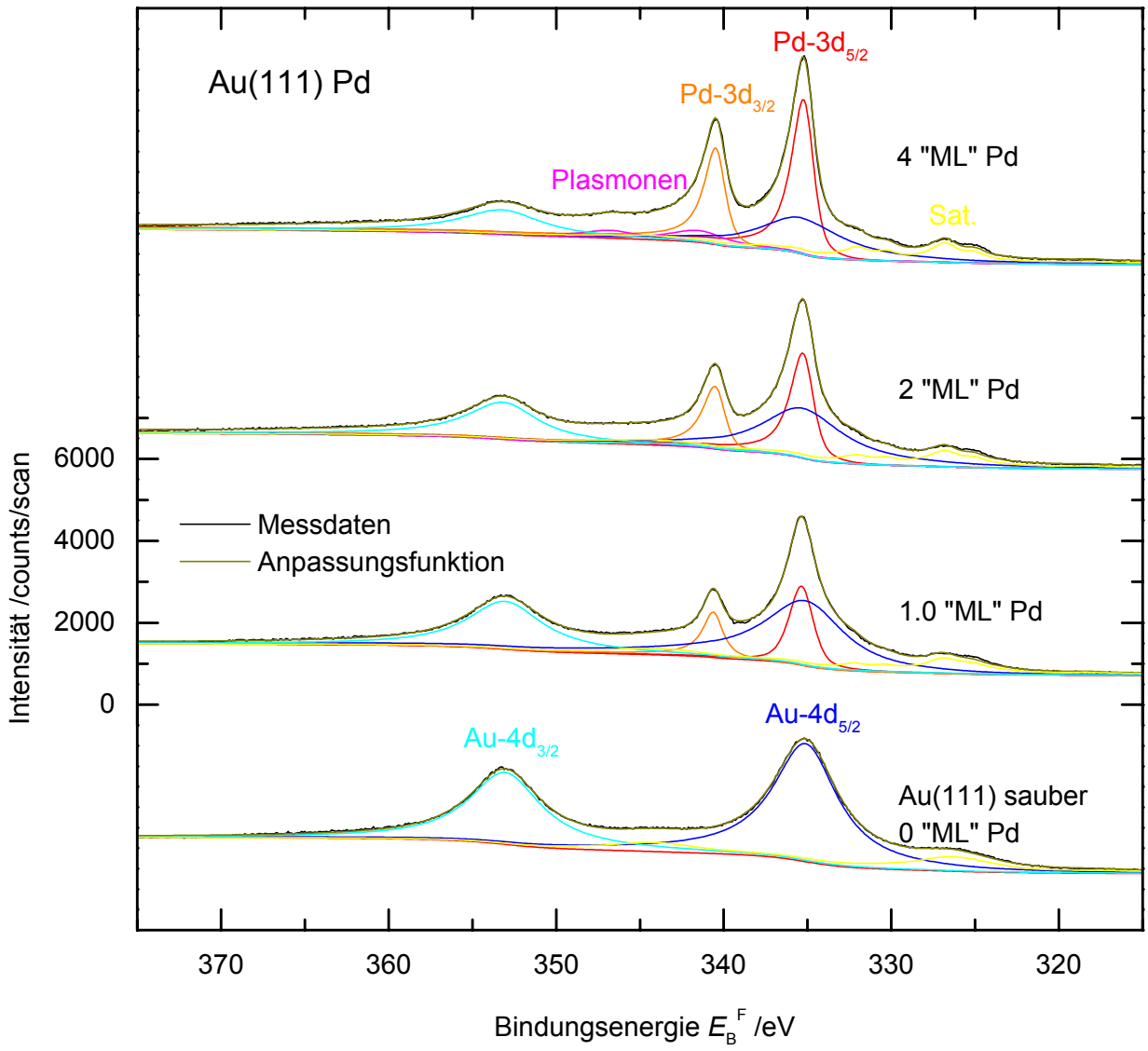


Abb. 62 XP-Spektren des Pd-3d/Au-4d-Bereiches von Goldelektroden, die mit unterschiedlichen Palladiummengen belegt sind. Rohspektren mit dem durch die Anpassung erhaltenen nichtlinearen Untergrund nach Briggs und den Peaks. Die Peaks zwischen 324 und 333 eV sind Satelliten.

Für Pd-3d$_{5/2}$ wurde eine Bindungsenergie von (335.25 ± 0.15) eV erhalten. Dieser Wert stimmt gut mit den Literaturwerten von 335.2 eV [200, 208, 209] bzw. 335.3 eV [210] für reines Pd überein. Man kann daher feststellen, daß die Spektren für die Pd-Abscheidung mit nullwertigem Pd konsistent sind. Wegen des experimentellen Vorgehens bei der Abscheidung – Kontrolle der Abscheidungsladung anstatt des Potentials sowie Emersion ohne Potentialkontrolle – mußten Untersuchungen im Hinblick auf eine eventuelle elektrochemische Verschiebung durch Reimmersion und anschließendes potentialkontrolliertes Herausziehen der Probe erfolgen. Aufgrund der Streuung der Meßwerte kann nur festgestellt werden, daß der Betrag der Steigung $\mathrm{d}E_B^F/\mathrm{d}E$, wenn er nicht Null ist, sicher kleiner als 0.5 eV/V ist. Für

adsorbierte Metallatome würde man zwar zunächst (nach dem im Kap. 5.1.8 gezeigten Modell) gar keine elektrochemische Verschiebung erwarten, da ein elektronisches Gleichgewicht mit dem Substratmetall bestehen sollte. Dennoch wurde für die Kupferabscheidung auf Gold eine Verschiebung (bis zu 1 eV/V) beobachtet, die mit dem Einfluß des hohen Gradienten des elektrischen Feldes an der elektrochemischen Phasengrenze erklärt wurde [211]. Für die Abscheidung von Bismut auf Au(111) und Pt(111) [81] sowie von Blei auf Pt(111) [212] wurde allerdings kein derartiger Effekt beobachtet.

Beim Aufdampfen von Palladium auf Platin(111) wurde beobachtet, daß die Bindungsenergie der Pd-Elektronen bei kleinen Bedeckungen auch vom Bedeckungsgrad abhängt [195]. Diese Beobachtung wurde durch das mit abnehmender Bedeckung schmäler werdende Valenzband der Pd-Atome erklärt, das sich dann auf das Ferminiveau des Substrats zubewegt. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Au und Pt erwartet man daher auch für das System Pd auf Au eine Verschiebung der Bindungsenergie um ca. 0.2 eV. Bei einem Bedeckungsgrad von 0.1 ML wurde tatsächlich eine etwas geringere Bindungsenergie von 335.15 eV beobachtet. Da eine trockene Emersion relativ lange Zeit benötigt, ist eine exakte Kontrolle des Emersionspotentials gleichzeitig mit der Kontrolle der Abscheidungsladung etwas schwierig, so daß die Verfolgung dieses Phänomens aufwendige Reimmersionsuntersuchungen erfordert hätte.

Man erkennt im gezeigten Spektrum für 1 ML Pd praktisch keine Peaks höherer Oxidationsstufen; dies zeigt, daß kein Palladium aus dem Elektrolyten auf der Oberfläche ist. Äußerst bemerkenswert ist der Peak bei 346.8 eV im Spektrum der mit 4 ML Palladium bedeckten Oberfläche. Diese Bindungsenergie liegt 6.3 eV höher als die des Pd-$3d_{3/2}$-Peaks und damit höher als die vierwertiger Pd-Verbindungen (s.u.), so daß – im Einklang mit dem Abscheidungspotential von 0.300 V – höherwertige Palladiumspezies ausgeschlossen werden können. Es muß sich daher um einen Plasmonenverlustpeak handeln, wobei für Palladiummetall eine Verlustenergie von 6.5 eV angegeben wird [213]. Auch die anderen Photoelektronen, z.B. die Pd-$3d_{5/2}$-Elektronen, können durch die Anregung von Plasmonen Energie verlieren, so daß entsprechende Verlustpeaks bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Die XPS-Linien von Metallen zeigen wegen shake-up-Prozessen oft eine deutliche Asymmetrie, wobei das Ausmaß der shake-up-Prozesse und damit die Asymmetrie mit zunehmender Besetzungsdichte in der Nähe des Ferminiveaus zunimmt [37]. Auch in den Spektren mit mehreren Monolagen kann man eine Asymmetrie der Peaks erkennen, und dem entspricht die wesentlich höhere Intensität im Valenzbandspektrum bei kleinen

Bindungsenergien, d.h. in der Nähe der Fermikante (Abb. 64). Die Änderung der elektronischen Struktur der Elektrode durch die Abscheidung von Palladium, die durch die gezeigten Spektren belegt wird, ist z.B. im Hinblick auf katalytische Eigenschaften von großer Bedeutung.

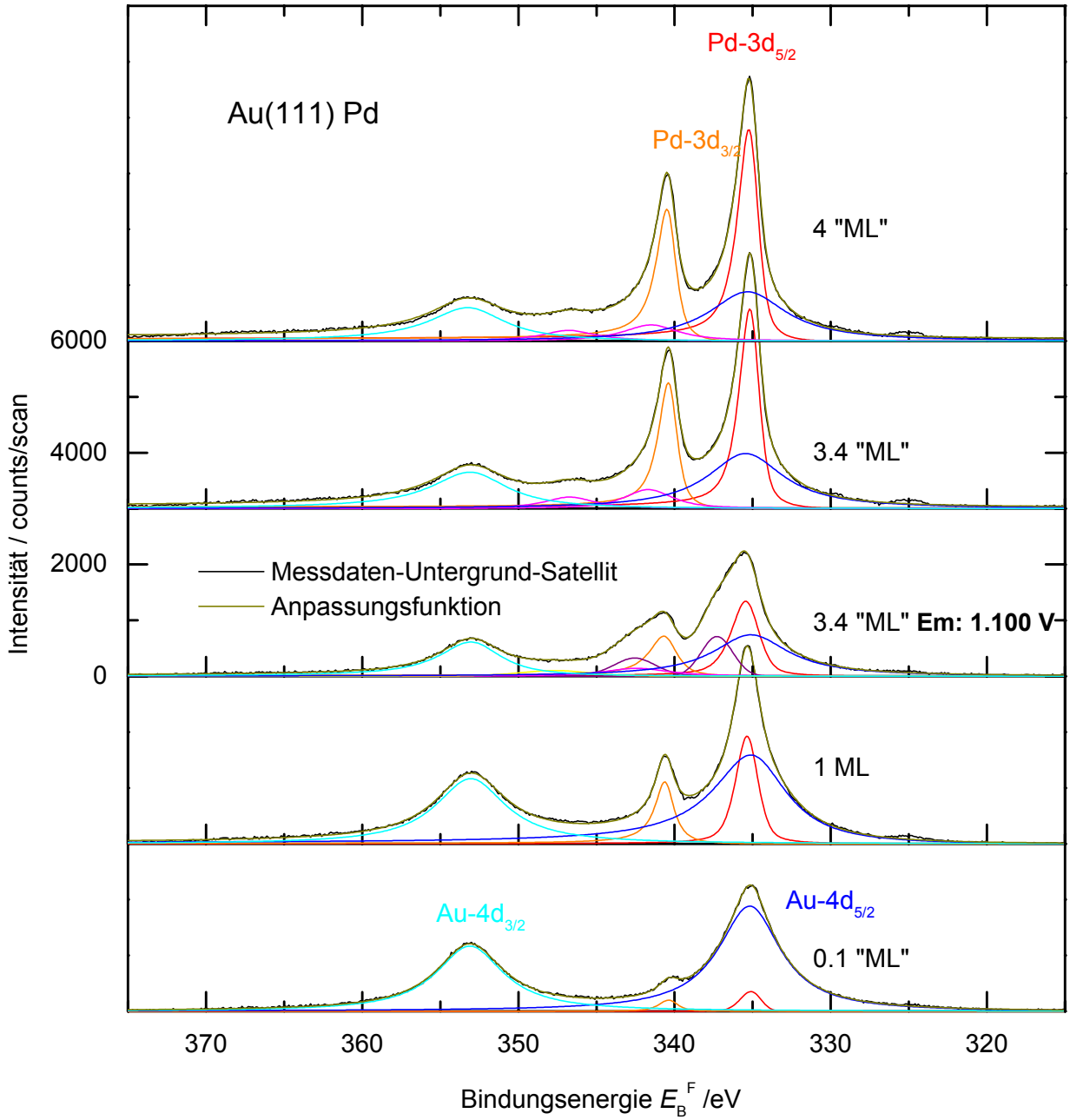


Abb. 63 XP-Spektren von Au(111)/Pd nach Abzug des Untergrunds und der Satelliten. Eines der dargestellten Spektren wurde nach Oxidation einer mit 3.4 "ML" Pd bedeckten Oberfläche in 0.1 M H_2SO_4 erhalten.

Zum Vergleich ist in Abb. 63 auch ein Spektrum gezeigt, die nach Oxidation der Pd-Schicht in Schwefelsäure erhalten wurden. Wird z.B. eine Palladiumschicht (3.85 ML) bei 1.300 V

oxidiert, so wird praktisch alles Pd oxidiert, und die Bindungsenergie erhöht sich um 1.3 eV. Dies entspricht dem Literaturwert 1.3 eV für die chemische Verschiebung [214] für PdO. Für Palladium(II)chlorid werden 2.2 eV, für Kaliumtetrachloropalladat(II) 2.7 eV [215] und für Kaliumhexachloropalladat(IV) 4.7 eV [216] angegeben. Je nach den Oxidationsbedingungen wurden auch Werte größer als 1.3 eV erhalten, wobei sich allerdings keine Korrelation zu der mittels XPS ermittelten Chloridmenge auf der Oberfläche ergab. Es handelte sich aber immer um zweiwertiges Palladium. Die Spektren belegen eindeutig, daß das Pd bei der Oxidation weitgehend auf der Oberfläche verbleibt.

Die quantitative Auswertung der Palladiumspektren erfolgt bei Bedeckungen bis zu einer Monolage nach dem in Kap. 3.5.3 erläuterten Modell. $I^0_{\mathrm{Ad}} / I^0_{\mathrm{Su}}$ wurde nach Kapitel 3.5.1 aus den Photoionisationsquerschnitten [59] berechnet (Für Mg-K$_\alpha$: $\sigma_{\mathrm{Au}-4f7/2} = 9.79$ $\sigma_{\mathrm{Au}-4d5/2} = 9.50$, $\sigma_{\mathrm{Pd}-3d5/2} = 9.54$). Nach [48] sind die IMFP-Werte in Pd 1.28 nm für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 918.4 eV (Pd-3d$_{5/2}$ und Au-4d$_{5/2}$) und 1.53 nm bei 1169.6 eV (Au-4f$_{7/2}$). Unabhängig davon, ob die Au-4d$_{5/2}$-Linien, die fast die gleiche Bindungsenergie wie die Pd-Peaks haben und die daher keine Störung der Auswertung durch weiteres Adsorbat erfahren, oder intensiven Au-4f$_{7/2}$-Linien verwendet wurden, ergaben sich Bedeckungsgrade, die höher lagen als die aus der Ladung berechneten. Bei einer 0.1 ML Pd entsprechenden Ladung zum Beispiel ergab sich eine Bedeckung von 0.21 (mit Au-4d$_{5/2}$) bzw. 0.25 (aus Au-4f$_{7/2}$). Eine mögliche Erklärung für die Differenz ist die Reduktion von adsorbierten Chloropalladatkomplexen nach dem Verlust der Potentialkontrolle, die zu einer Erhöhung der Pd-Bedeckung um ca. 14% führen sollte (vergl. Kap. 6.5). Eine solche Reduktion würde auch erklären, warum in den XP-Spektren nur Pd^0 gefunden wurde, obwohl sich die Komplexe auf der Elektrode befinden sollten. Auch wenn eine volle Monolage Pd abgeschieden wurde, war die XP-Bedeckung entsprechend höher. Da die Adsorption des Komplexes auch ungeordnet erfolgen kann, ist dies kein Widerspruch zur Beobachtung in [198], daß im Voltammogramm der Spike des Phasenübergangs in der Adsorbatschicht verschwindet, wenn die Pd-Bedeckung eine Monolage erreicht.

Für *n* Monolagen eines Adsorbats erwartet man bei lagenweisem Wachstum eine XPS-Intensität von $I_{n\,\mathrm{ML\,Ad}} = I_{1\,\mathrm{ML\,Ad}} \sum_{i=1}^{n} P_{\mathrm{Ad}}^{i-1}$ mit $P_{\mathrm{Ad}} = P(a_{\mathrm{Ad}}, E_{\mathrm{Ad}}, \alpha) \approx \exp\left[\frac{-a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}})\cos\alpha}\right]$ (vergl. Kap. 3.5.3). Für Pd-3d$_{5/2}$ gilt P_{Pd} = 0.81, und weil kleinere Abweichungen vom exakt lagenweisen Wachstum sich nicht sehr stark auf die Intensitäten auswirken, stimmen die gemessenen Intensitäten mit dieser Formel gut überein.

Es wurden auch Pd-3p-Spektren aufgenommen (zweitintensivste Pd-Linie). Leider überlappt die Pd-$3p_{3/2}$-Linie, die für Pd^0 bei einer Energie von ca. 532.3 eV [200, 204, 217] liegt, mit den Sauerstoff-1s-Linien und mit dem Anstieg zum Au-$4p_{3/2}$-Peak. Zur vollständigen Auswertung muß daher auch das Pd-$3p_{1/2}$-Spektrum aufgenommen und berücksichtigt werden. Die Pd-$3p_{3/2}$-Bindungsenergie verschiebt sich bei einer Oxidation um 2 eV [217]; die breiten Peaks bei um über 6 eV höherer Bindungsenergie sind daher ebenfalls als Energieverlustpeaks, z.B. durch Plasmonen, zu erklären. Erwartungsgemäß findet man nur wenig Sauerstoff auf der Oberfläche. Auch die S-2p-Spektren zeigen, daß sich nach Pd-Abscheidung nur wenig Sulfat auf der Oberfläche befindet.

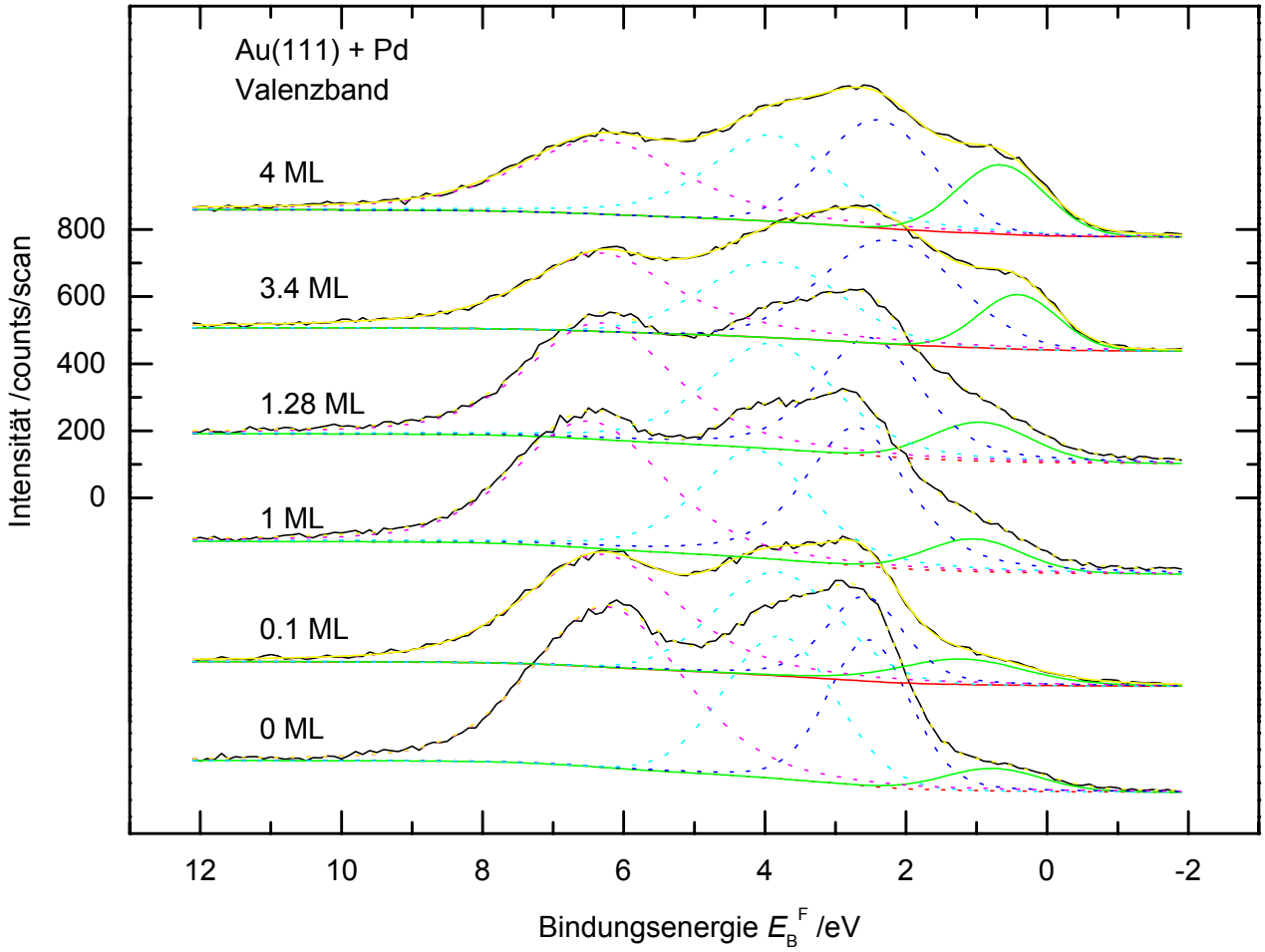


Abb. 64 Valenzbandspektren von sauberen und mit Pd bedeckten Goldoberflächen. Man erkennt die mit steigender Pd-Bedeckung zunehmende Besetzungdichte unterhalb der Fermikante. Die eingezeichneten Peaks dienen nur zur Veranschaulichung dieses Effekts.

Spektren des Cl-2p-Dubletts sind in Abb. 65 gezeigt. Die Bindungsenergien sind mit 197.9 eV für Cl-$2p_{3/2}$ und 199.5 eV für Cl-$2p_{1/2}$ im für Chlorid typischen Bereich, z.B. wurde

für Cl-$2p_{3/2}$ in KCl 197.6 eV und für NaCl 198.5 eV erhalten [149]. Chlorid wird sich niemals zwischen Pd und Goldsubstrat befinden, sondern es liegt die in Abb. 3 (b) oder Abb. 3 (c) gezeigte Situation vor. Zur Bestimmung des Bedeckungsgrades muß daher die in Kap. 3.5.2 hergeleitete Formel verwendet werden. Der Photoionisationsquerschnitt für Cl-2p ist 2.36 [59] und mit [48] errechnet man eine IMFP von ca. 1.90 nm für Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 1055.2 eV. Damit wurden Cl-Bedeckungsgrade von maximal 27% errechnet. Dies genügt für die Ausbildung einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Struktur mit einem idealen Bedeckungsgrad von 33.3%, während z.B. bei einer Bedeckung von 14% mit $[PdCl_4]^{2-}$ eine Cl-Bedeckung von 56% resultieren würde.

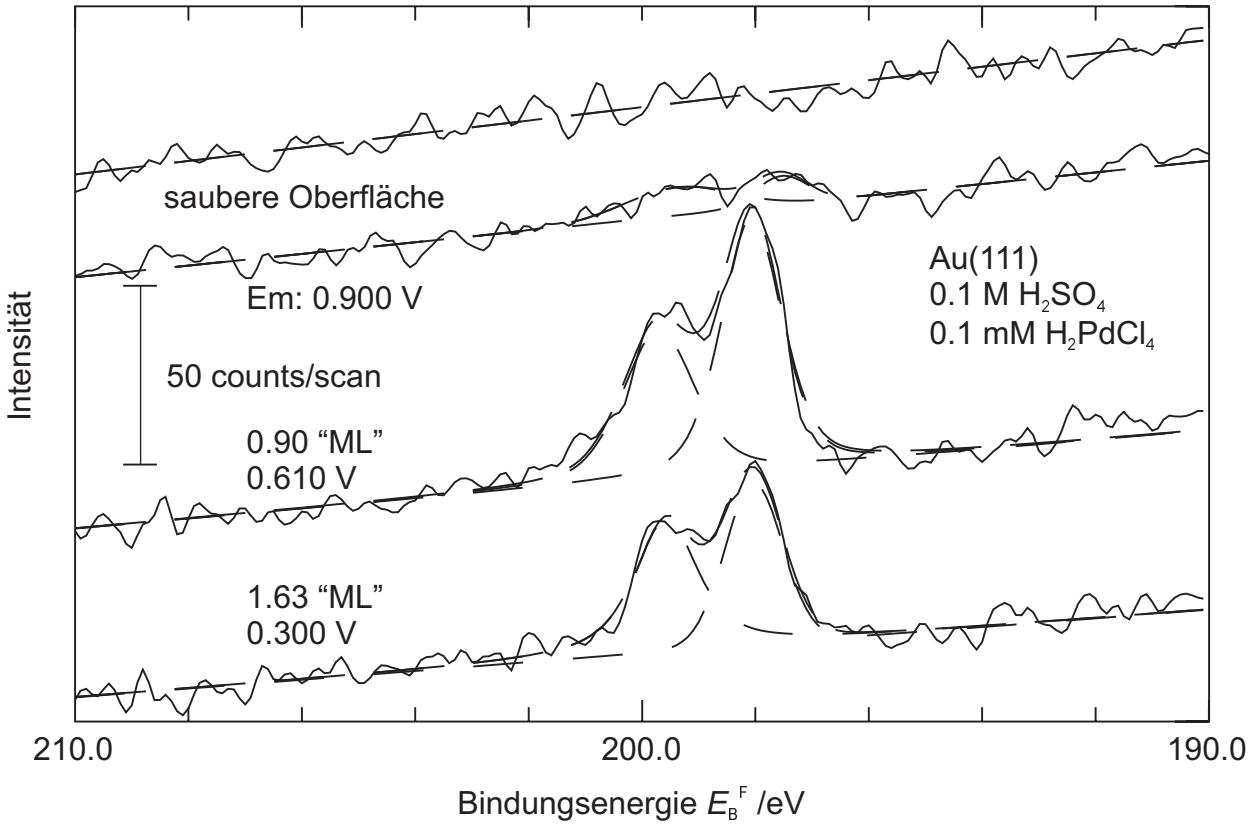


Abb. 65 Spektren des Cl-2p-Dubletts

6.8. AES-Untersuchungen

Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Struktur wurde nur beobachtet, wenn gleichzeitig in den AE- und XP-Spektren große Mengen Chlorid gefunden wurden, niemals aber, wenn die Chloridmengen

gering waren (z.B. nach Zykeln in chloridionenfreier Schwefelsäure). Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß die Struktur durch Chloridionen gebildet wird.

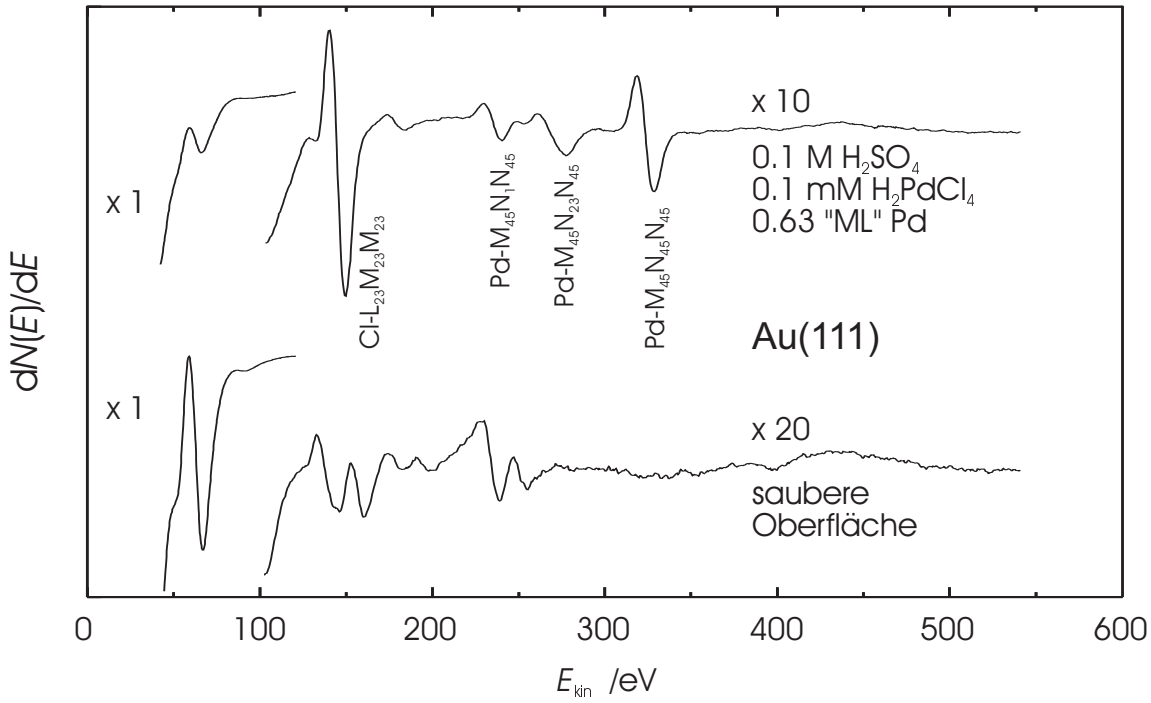


Abb. 66 Augerspektren einer sauberen und einer mit Pd belegen Au(111)-Oberfläche

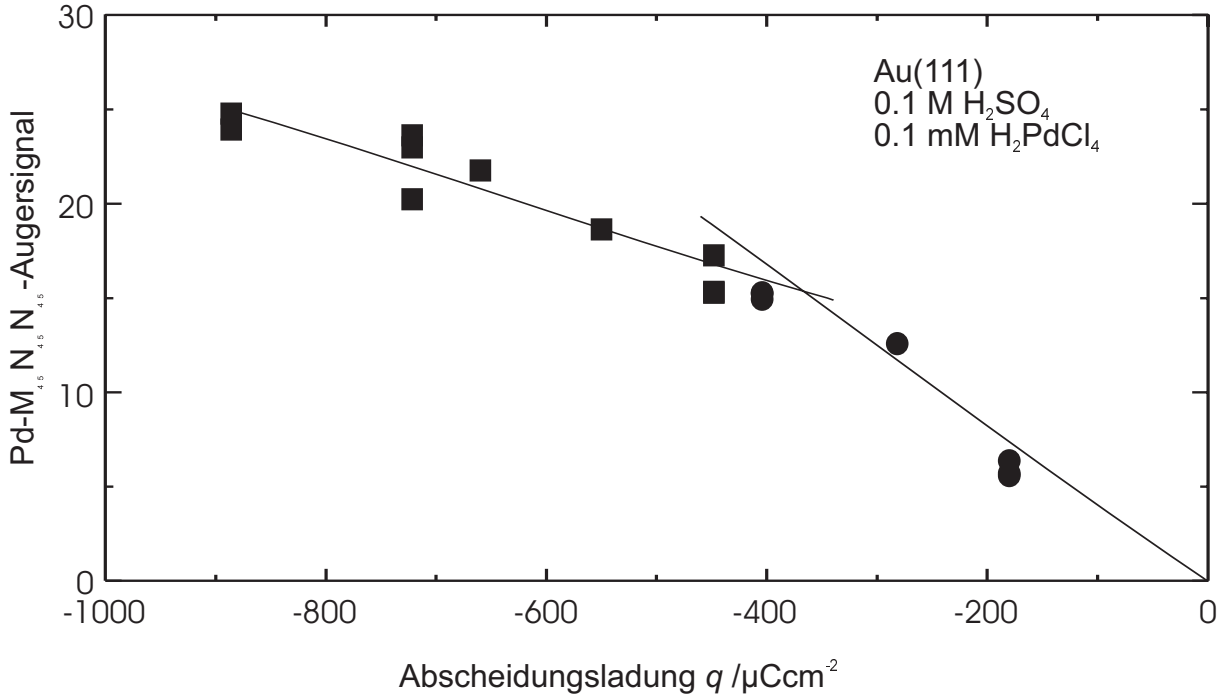


Abb. 67 Abhängigkeit des Pd-Augersignals von der Abscheidungsladung

Wird die Intensität (Peak-zu-Peak-Höhe) des Palladium-$M_{45}N_{45}N_{45}$-Augersignals (kinetische Energie des Augerelektrons: 330 eV, vergl. Abb. 66) gegen die Abscheidungsladungsdichte aufgetragen, so erhält man das Diagramm der Abb. 67. Erste STM-Untersuchungen hatten für die ersten beiden abgeschiedenen Palladiumschichten ein lagenweises Wachstum ergeben [196]. Da einer pseudomorphen Monolage Palladium eine Ladungsdichte von -440 μCcm^{-2} entspricht, erwartet man, daß das zunächst linear ansteigende Augersignal bei -440 μCcm^{-2} etwas nach unten abknickt, weil bei der Abscheidung einer zweiten Monolage das Augersignal der unteren Schicht durch das darüberliegende Palladium abgeschwächt wird. Die gefundene Abhängigkeit stimmt mit den Erwartungen überein.

Neuere STM-Arbeiten zeigen, daß die Abscheidung von Palladium auf Au(111) sowohl in 0.1 M H_2SO_4/0.1 mM $PdSO_4$ als auch in 0.1 M H_2SO_4/0.1 mM H_2PdCl_4 nach dem Stranski-Krastanov-Wachstumsmechanismus erfolgt [218]. Allerdings werden bei chloridhaltigem Elektrolyten zwei Monolagen zweidimensional abgeschieden, bevor das dreidimensionale Wachstum einsetzt (bei chloridfreier Lösung: nur eine Monolage). Bei Überschuß von Chlorid (0.1 M H_2SO_4 + 0.1 mM H_2PdCl_4 + 0.4 mM HCl) werden sogar vier Monolagen zweidimensional abgeschieden.
Die Palladiumabscheidung beginnt an Defekten (Inselrändern und Stufenkanten). Es wächst eine glatte Monolage auf, darauf eine zweite. Das Wachstum der vierten Lage auf der dritten beginnt vor Vollendung der dritten Monolage: dreidimensionales Wachstum.

6.9. Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Abscheidung von Pd auf Au(111) wurde eine geordnete Struktur gefunden. Anhand der AE- und XP-Spektren wurde gezeigt, daß es eine Adsorbatstruktur ist, die Chloridionen enthält. Rastertunnelmikroskopische *in-situ*-Messungen während der Pd-Abscheidung zeigen aber, daß im Elektrolyten eine andere, hexagonale oder verzerrt hexagonale Struktur auftritt, die höchstwahrscheinlich von einem Palladium-Chlorokomplex aufgebaut wird (Abb. 68). Nach [199] handelt es sich um eine $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R\ 19.1^\circ$ -Struktur, zu der ein Bedeckungsgrad von 14% gehört. Die mit einer Quarzmikrowaage bei der Adsorption beobachtete Massenänderung entspricht der Adsorption des Tetrachlorokomplexes $[PdCl_4]^{2-}$ [199]. Auch auf Au(100) wird die geordnete Adsorption von $[PdCl_4]^2$ beobachtet [219]. Die Chlorokomplexe des Palladiums sind so groß, daß sie keine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$-Struktur bilden können.

Die im UHV beobachtete Struktur besteht daher nur aus Chloridionen, so daß das Adsorbat als Au(111)$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ Cl^- bezeichnet werden muß. Falls bei den STM- und bei den vorliegenden Untersuchungen gleiche Abscheidungsbedingungen geherrscht haben, so daß auch hier in Lösung eine Chlorokomplexstruktur vorlag, hat beim Transfer der Elektrode ins UHV eine Zersetzung dieses Komplexes stattgefunden. Die freiwerdenden Chloridionen bilden dann Inseln mit der beobachteten Überstruktur.

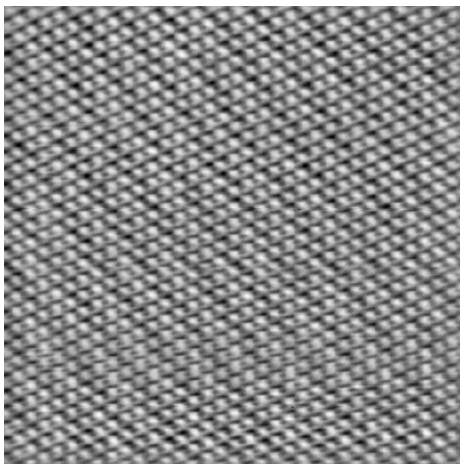


Abb. 68 Rastertunnelmikroskopisches Bild (23 nm x 23 nm) der höchstwahrscheinlich durch einen Chlorokomplex verursachten Überstruktur (freundlicherweise von M. KLEINERT zur Verfügung gestellt)

7. Adsorption von 4-Aminothiophenol

7.1. Selbstorganisierte Monoschichten

Schwefelhaltige Moleküle adsorbieren häufig spontan auf Gold und bilden geordnete Monolagen aus (*self assembled monolayers* SAM) [220]. Die Präparation von SAMs ist äußerst einfach: Man taucht das Substrat in eine Lösung des oberflächenaktiven Stoffes. Aufgrund der Vielfalt der verwendbaren Moleküle eröffnet sich die Möglichkeit, die Oberfläche gezielt zu verändern und ihr gewünschte Eigenschaften zu verleihen. So kann etwa die Austrittsarbeit einer Goldoberfläche durch Adsorption von Thiolen gezielt verändert werden [221].

Mögliche Anwendungen liegen bei der Korrosionsinhibierung [222] und im Aufbau von spezifischen Sensoren. Bedeckt man zum Beispiel die vergoldete Oberfläche einer Quarzmikrowaage mit Thiolen, die eine zur molekularen Erkennung geeignete Endgruppe enthalten, so können bestimmte Moleküle in der Gasphase mit hoher Selektivität nachgewiesen werden [223, 224]. Mit Hilfe chiraler Thiole kann die Erkennung auch stereoselektiv erfolgen [225]. Desweiteren können SAMs auch als pH-Sensoren verwendet werden [226].

Zur Detektion und quantitativen Bestimmung von Pestiziden können Sensoren verwendet werden, die sich die spezifische Bindung des Pestizids an leicht verfügbare monoklonale Antikörper zunutze machen. Die Bestimmung ist besonders empfindlich, wenn das Prinzip der kompetitiven Bindung verwendet wird: Das Pestizid wird auf einer Piezokristall-Oberfläche fixiert. Die Massenzunahme nach Zugabe des Antikörpers ist dann umso kleiner, je mehr Pestizid in der Lösung vorhanden war. Zur Fixierung des Herbizids 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure wurden 4-Aminothiophenolschichten verwendet [227], die auch in der vorliegenden Arbeit präpariert wurden.

Thiolschichten auf Gold können dazu benutzt werden, um Moleküle (z.B. DNA [228]) auf der Oberfläche zu fixieren. Die fixierten Moleküle können dann mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet werden. Wohldefinierte chemische Reaktionen mit den funktionellen Gruppen einer Thiolschicht (z.B. Hydroxy- oder Aminothiophenol [229]) sind möglich.

Die Zahl der möglichen Anwendungsgebiete von SAMs wird durch die Möglichkeit, mit einer Stempeltechnik willkürliche Muster auszubilden [230, 231, 232], weiter vergrößert. Der Ordnungsgrad der aufgedruckten Schichten ist laut Röntgenbeugungsmessungen sogar noch größer als der von Filmen aus der Lösung [233].

Bisher wurde davon ausgegangen, daß Thiole auf Au(111) nur Monolagen ausbilden. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen wiesen jedoch darauf hin, daß Aminothiophenole Mehrfachschichten ausbilden können [234]. Dieser Sachverhalt soll in den im Folgenden vorgestellten Untersuchungen genauer betrachtet werden.

7.2. Adsorption von 4-Aminothiophenol auf Au(111) aus Schwefelsäure

Bei der Adsorption von Thiolen auf Goldoberflächen entstehen gemäß folgender Reaktionsgleichung Oberflächenthiolate:

$$Au(s) + R\text{-}S\text{-}H \rightarrow Au\text{-}S\text{-}R + \tfrac{1}{2}\, H_2$$

Ein Beleg für diesen Reaktionsweg stammt aus hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektren (HREELS) von adsorbiertem Thiophenol, die keine Bande für eine S-H-Streckschwingung zeigen [235].

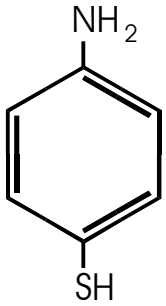


Abb. 69 4-Aminothiophenol (4-Aminobenzolthiol C_6H_7NS)

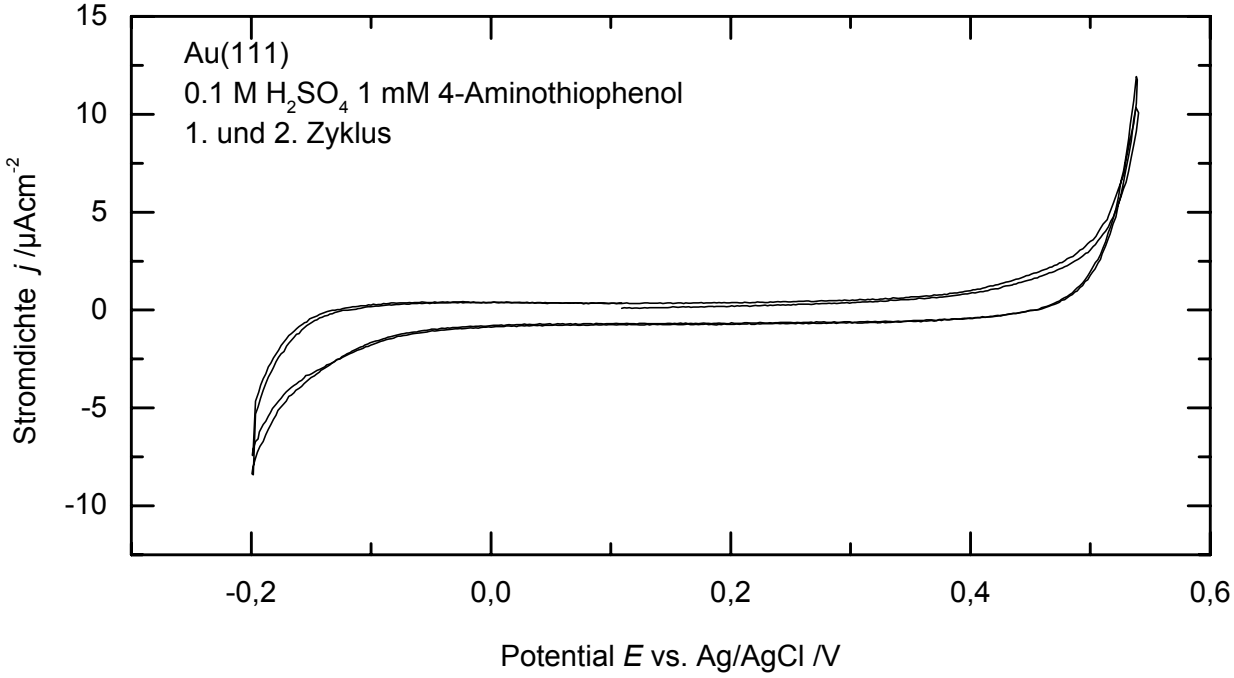


Abb. 70 Voltammogramm für Au(111) in 0.1 M H_2SO_4/1 mM 4-Aminothiophenol

Abb. 70 zeigt den 1. und 2. Zyklus eines Voltammogramms von Au(111) in 1 mM 4-Aminothiophenol in 0.1 M H_2SO_4. Weitere Zyklen in diesem Potentialbereich unterschieden sich nicht von den gezeigten. Man erkennt, daß im Potentialbereich von ca. -50 mV bis 400 mV nur sehr geringe Ströme fließen. Sie beruhen auf der bloßen Umladung der Doppelschicht, wobei wegen der geringen Dielektrizitätskonstante des organischen Materials die Doppelschichtkapazität deutlich verringert ist. Es fließen keine faradayschen Ströme und man kann daher annehmen, daß sich die Bedeckung der Oberfläche mit 4-Aminothiophenol nicht ändert. Oberhalb von 500 mV beginnt die Oxidation des Amins; bei -200 mV setzt die Wasserstoffentwicklung und Reduktion des Adsorbats ein. Nach [236, 237] beginnt die Oxidation mit der Bildung des Radikalkations -S-C_6H_4-NH_2^+. Sie führt zu einer Polymerisation der auf der Elektrode adsorbierten Moleküle [238]. Eine ausführliche Diskussion des elektrochemischen Verhaltens von ortho-, meta- und para-Aminothiophenol wird in [234] gegeben.

Der Winkel Au-S-Ar von Thiophenol liegt bei 76° [239]. Dieser Winkel wird vermutlich beim adsorbierten Aminothiophenol einen ähnlicher Wert haben. Im Folgenden wird wie in [240], die Abkürzung ATh für 4-Aminothiophenol verwendet, da die Bezeichnung ATP üblicherweise für Adenosintriphosphat verwendet wird. In der genannten Literaturstelle wurde ATh dazu benutzt, um Heteropolyanionen geordnet an eine Elektrodenoberfläche zu binden. Die pH-abhängige Eigenschaften einer mit ATh belegten Elektrode wirken sich auch auf die Redoxaktivitäten aus [241].

7.3. Struktur des Adsorbats

Das Elektronenbeugungsbild zeigte keine sichtbaren Reflexe für das Adsorbat, das demzufolge keine periodische Anordnung einnimmt: Es zeigte sich, daß die erhaltenen Adsorbatschichten ungeordnet und relativ dick waren. Das Aminothiophenol verhält sich hier ähnlich wie Thiophenol, das auf Gold [242] und Platin [243] ebenfalls nur schlecht definierte Schichten bildet. Andere Thioaromaten wie p-Biphenylmercaptan bilden dagegen wohldefinierte Monolagen, wobei bei einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Struktur der Schwefelatome günstige intermolekulare Wechselwirkungen möglich sind [242]. In einer soeben veröffentlichen STM-Untersuchung der Adsorption von 4-Hydroxythiophenol wurde eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Struktur gefunden [244]. Man sollte wegen der großen Ähnlichkeit zum hier

untersuchten Molekül bei uns auch eine ähnliche Struktur erwarten. Bei der Beobachtung von 4-Aminothiophenoladsorbaten mit dem STM konnte jedoch noch keine eindeutige Struktur bestimmt werden [234]. Im STM-Bild erkennt man Inselketten, die nicht die dreizählige Symmetrie des Au(111)-Substrats aufweisen, sondern einer zweizähligen Symmetrie entsprechen. Die Stufenhöhe der Inselkanten unterscheidet sich von der Au(111)-Stufenhöhe (2.3 Å), so daß es sich nicht um Goldinseln handeln kann. Als überzeugendste Erklärung wurde daher die Ausbildung von Mehrfachschichten vorgeschlagen [234]. Auch in der Arbeit [244] wurde eine sehr hohe (bis 50%) Bedeckung einer Au(111)-Oberfläche mit Inseln beobachtet. Da eine Stufenhöhe von 2.6 Å mitgeteilt wird, ist die dort angegebene Erklärung als Goldinseln vermutlich falsch: wahrscheinlich liegen auch hier Multischichten vor. Die dargestellten Augerspektren zeigen sehr unterschiedliche Bedeckungen, was ebenfalls Mehrfachschichten wahrscheinlich macht.

Daß bei niedrigen Elektronenenergien im LEED-Bild nicht einmal mehr die Reflexe des Goldsubstrates sichtbar waren, belegt, daß die Schichtdicke über eine Monolage hinausging.

Für Alkanthiole ist bekannt, daß die strukturelle Ordnung durch die Anwesenheit eines Elektrolyten bei positiven Potentialen nicht beeinträchtigt wird. Bei langkettigen Alkanthiolen gilt dies auch für negative Potentiale [245]. Allerdings werden Alkanthiolschichten bei der Bestrahlung mit langsamen Elektronen zersetzt; dabei wird auch die Struktur zerstört [246]. Dennoch müßte man bei einer geordneten Struktur zumindest kurzfristig ein LEED-Bild beobachten können.

Möchte man von UHV-Untersuchungen auf die Vorgänge in-situ schließen, so ist ein möglichst schneller Transfer der modifizierten Probe ins UHV notwendig. Der Hauptbeitrag zur Transferzeit ist das Abpumpen der EC-Kammer auf ein Druckniveau, bei dem der Druck in der Hauptkammer nicht übermäßig beeinträchtigt wird. Die Abpumpzeit wiederum hängt stark von der Zeit ab, in der die EC-Kammer den Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt war. Aus diesem Grund werden die elektrochemischen Experimente auf das notwendige Mindestmaß beschränkt, und die Zeiten für die Thioladsorption mußten daher beschränkt werden, so daß Adsorptionszeiten länger als 90 min nicht angewandt werden konnten. Durch diese Beschränkung konnten nur weitgehend ungeordnete Adsorbate untersucht werden.

7.4. XPS-Untersuchungen: Bindungsenergien

Bei der Adsorption von Pyrazin auf Au(111) und Ag(111) beobachtet man in den Stickstoffspektren eine deutliche elektrochemische Verschiebung, wobei allerdings auch bei nichtidentischer Umgebung der N-Atome das Signal nicht in zwei Peaks aufgelöst werden konnte [247, 248]. Dies war ein Grund für die Auswahl von Aminothiophenol als Adsorbat, da hier die Heteroatome Stickstoff und Schwefel getrennt spektroskopiert werden können.
Da sich in der Regel eine Änderung der Umgebung eines Atoms auf die mit XPS gemessene Elektronenbindungsenergie auswirkt, sind für Untersuchungen der elektrochemischen Verschiebung konstante Bedeckungen über einen möglichst weiten Potentialbereich erwünscht. Da viele Thiole auf Gold eine geschlossene monomolekulare Schicht ausbilden (Bedeckung 1/3 Monolagen), bieten sich Thiole zur Untersuchung der elektrochemischen Verschiebung an. Die Adsorption der Thiole erfolgt unter Deprotonierung; die S-Au-Bindung ist relativ stark (Chemisorption). Eine genügend starke Haftung des Adsorbats ist eine Voraussetzung für Untersuchungen im UHV. 4-Aminothiophenol schien daher der ideale Kandidat für unsere Untersuchungen zu sein: Die Aminogruppe kann über Wasserstoffbrücken eine besonders stabile Adsorbatschicht bilden. Vor allem aber kann auch die Elektronenbindungsenergie des Stickstoffs unabhängig von der des Schwefels untersucht werden. Da bekannt ist, daß die Adsorption der Thiole über den Schwefel erfolgt, liegt die Lage des Stickstoffatoms fest und man kann die elektrochemische Verschiebung zweier Atome mit verschiedener Position innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht untersuchen.
Da Aminothiophenol in neutralen (wäßrigen) Lösungen kaum löslich ist, wurde 0.1 M H_2SO_4 als Lösungsmittel und Leitelektrolyt verwendet; der Aminostickstoff ist unter diesen Bedingungen protoniert. Der pK_a-Wert von 4-Aminothiophenol beträgt 4.3; der pK_a-Wert von auf Gold adsorbiertem 4-Aminothiophenol ist 6.9 bei einem Elektrodenpotential von 0.2 V; der Oberflächen-pK_a-Wert hängt allerdings stark vom Potential ab [249].

In einigen Fällen war die Adsorbatschicht so dick, daß bei der XP-Spektrometrie Aufladungseffekte beobachtetet wurden (Abb. 71 und Abb. 72). Aufladungseffekte sind bei der Elektronenspektroskopie von Isolatoren bestens bekannt [250]. In der Regel werden dabei alle Peaks auf der Energieachse um denselben Betrag verschoben, so daß eine Korrektur möglich ist. Die in Abb. 71 und Abb. 72 gezeigten Spektren sind aber die des leitenden Substrats, dessen Bindungsenergie konstant sein sollte. Änderungen der Austrittsarbeit wirken sich wegen der leitenden Verbindung zum Spektrometer gewöhnlich ebenfalls nicht auf die

gemessene Bindungsenergie aus. Anhand von weiteren Spektren konnten Kontaminationen ausgeschlossen werden, so daß die gezeigten Spektren nur Au-4f-Linien enthalten. Für Au-$4f_{7/2}$ sind Bindungsenergien von bis zu 87.7 eV bekannt (für $AuCl_3(PhEt)_3$ [251]). Aus dem gezeigten Spektrum ergab sich aber ein Peak mit 88.4 eV, und ein Peak bei dem außergewöhnlich geringen Wert von 79.7 eV. Die gezeigten Spektren können daher nur so erklärt werden, daß auf der Oberfläche Bereiche unterschiedlicher Austrittsarbeit vorhanden waren. Wegen der Verschiebung um viele eV muß es sich um Bereiche mit unterschiedlicher Ladung handeln. Die auf das Ferminiveau bezogenen Bindungsenergien müssen im Mittel gleich dem der sonst gemessenen Au-Bindungsenergien sein, da die Ferminiveaus der Probe und des Spektrometereintrittsspalts angeglichen sind. Daher sind die Au-$4f_{7/2}$-Peaks symmetrisch um 84 eV angeordnet.

Eine Analyse des in Abb. 71 oben gezeigten Spektrums ergibt anhand der Dublettaufspaltung, die nach unseren Messungen (3.66 ± 0.02) eV beträgt (3.65 eV nach [201], 3.67 eV nach [205, 252]), daß sich (mindestens) vier unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche befunden haben.

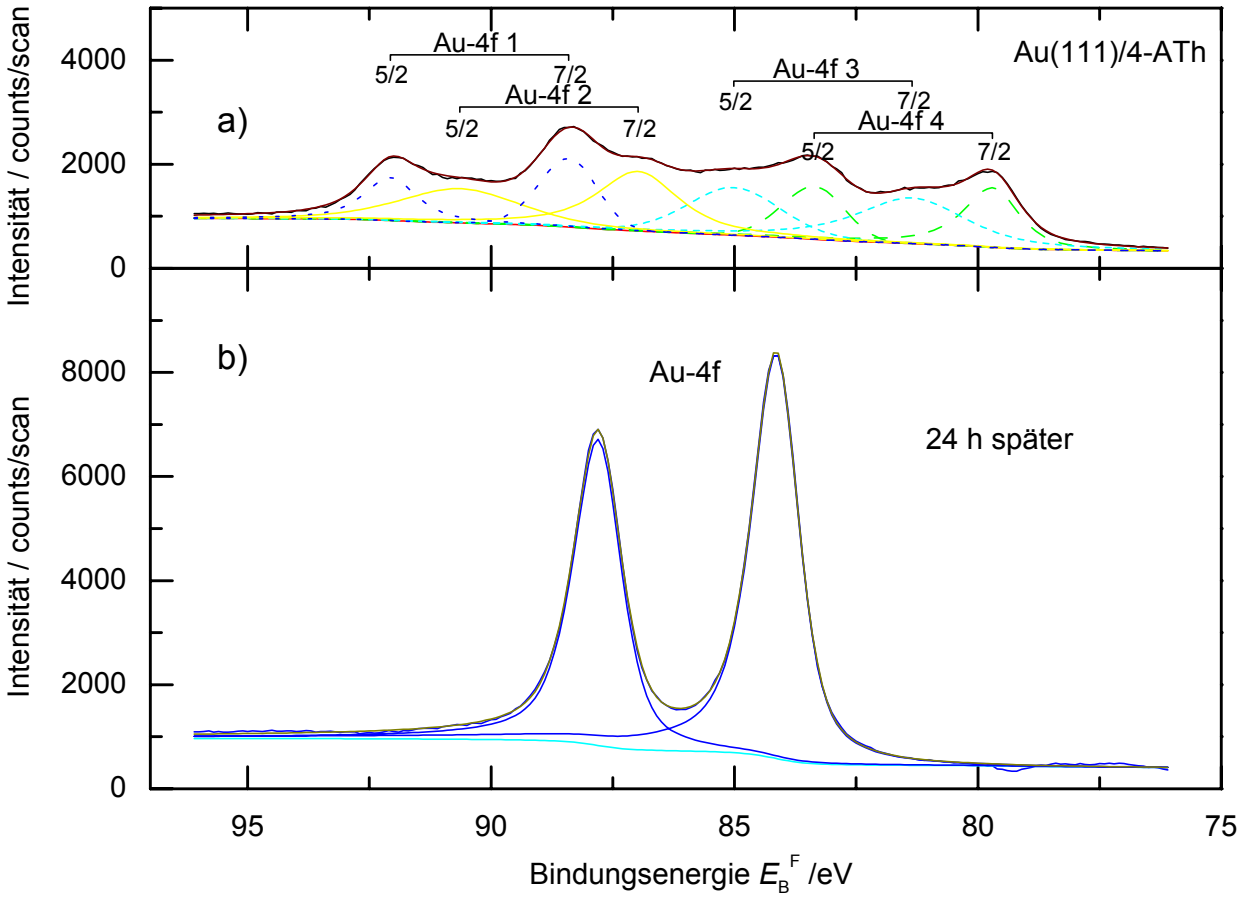


Abb. 71 Photoelektronenspektren des Au-4f-Dubletts der mit 4-Aminothiophenol und Sulfat bedeckten Au(111)-Oberfläche

Meist verschwanden die unterschiedlichen Aufladungen während der Spektroskopie mit der Zeit, wie in Abb. 71 b) und Abb. 72 gezeigt ist.

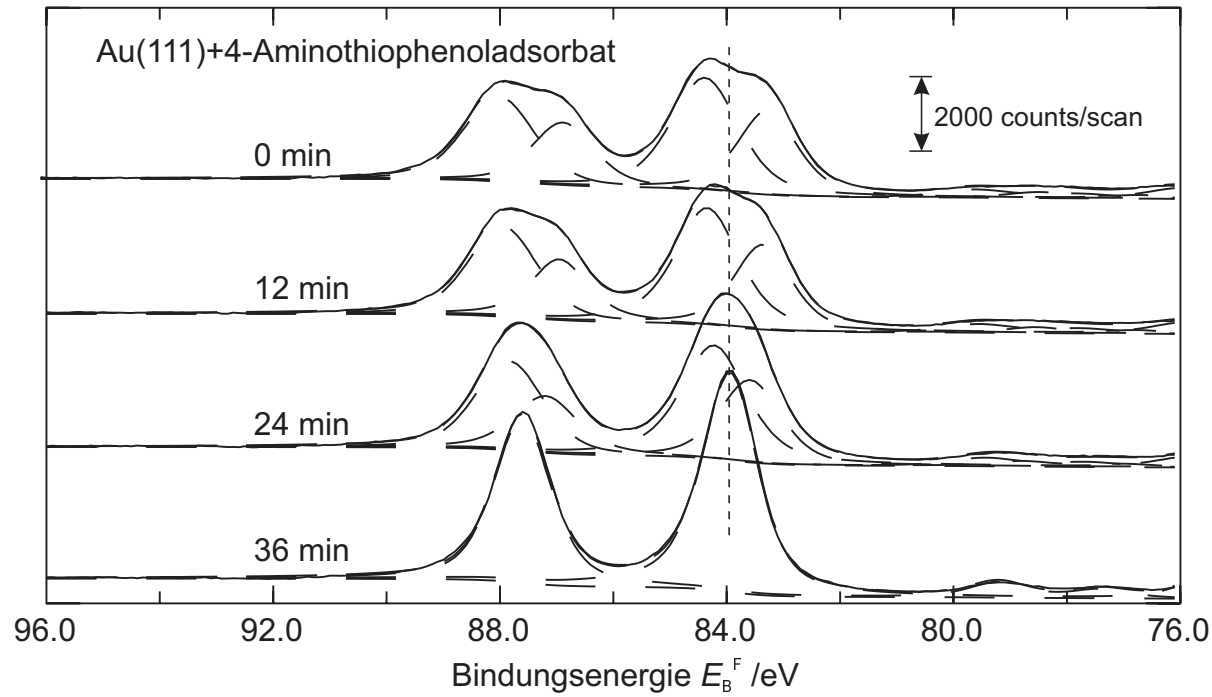


Abb. 72 Veränderung des Au-4f-XP-Spektrums während der Messung

Die Atome der obersten Lage Gold befinden sich in einer anderen Umgebung und in anderen Bindungsverhältnissen als die innen gelegenen Goldatome. Sie müssen daher eine andere Au-Elektronenbindungsenergie haben. Vermutlich ist die Differenz der Photoelektronenenergie aber zu klein, um detektiert zu werden [253].

In der Literatur findet man zahlreiche Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen von Thiolen auf Gold mit Hilfe der XPS. Die S-2$p_{3/2}$-Bindungsenergien der meisten adsorbierten Monolagen von Thiolen liegen bei ca. 162.0 eV [254]: So liegt z.B. die von Hexadecanthiol bei 162.1 eV und von 2-Mercaptobenzothiazol bei 162.3 eV [255]. Für Octadecanthiolat wird E_B^F = 161.9 eV angegeben [256]. Damit liegen sie um ca. 1 eV niedriger als die der meisten reinen Thiole [257]. Während die S-2p-Bindungsenergie in Thiophenol (Benzolthiol) 163.3 eV beträgt [258], ist sie in Monoschichten von Thiophenol auf Gold 162.0 eV [259] bzw. E_B^F = 162.3 eV [235]. In Übereinstimmung mit der Literatur lag die in der vorliegenden Arbeit gemessene S-2$p_{3/2}$-Bindungsenergie die Aminothiophenolschwefels ebenfalls bei 162.3 eV.

Für ein aromatisches Thiol (2-Mercaptobenzothiazol) wurden N-1s-Bindungsenergien von 399.0 eV und 400.6 eV (N protoniert) beobachtet [255]. In guter Übereinstimmung mit dieser

Angabe wurden für 4-ATh in der vorliegenden Arbeit (Abb. 73) 399.0 eV und 401.3 eV gemessen.

7.5. XPS: Bestimmung des Bedeckungsgrades

Für die bei verschiedenen Potentialen herausgezogenen Elektroden wurde aus den XP-Spektren des S-2p-Dubletts der Bedeckungsgrad bestimmt. Bei der Berechnung von Bedeckungen aus den gemessenen XPS-Intensitäten muß beachtet werden, daß die Photoelektronenintensität deutlich abgeschwächt wird, wenn die Elektronen eine Adsorbatschicht passieren müssen; je nach Lage eines Atoms in der Adsorbatschicht wird man daher eine andere Intensität messen. Der Aufbau einer Thiol-Monoschicht ist bekannt: Man kann davon ausgehen, daß die Schwefelatome direkt am Gold anliegen. Da die Photoelektronen des Goldes wie die des Schwefels die weitere Adsorbatschicht durchdringen müssen, kann in diesem Fall, der Abb. 4 (b) entspricht, die Abschwächung des Schwefelsignals berücksichtigt werden.

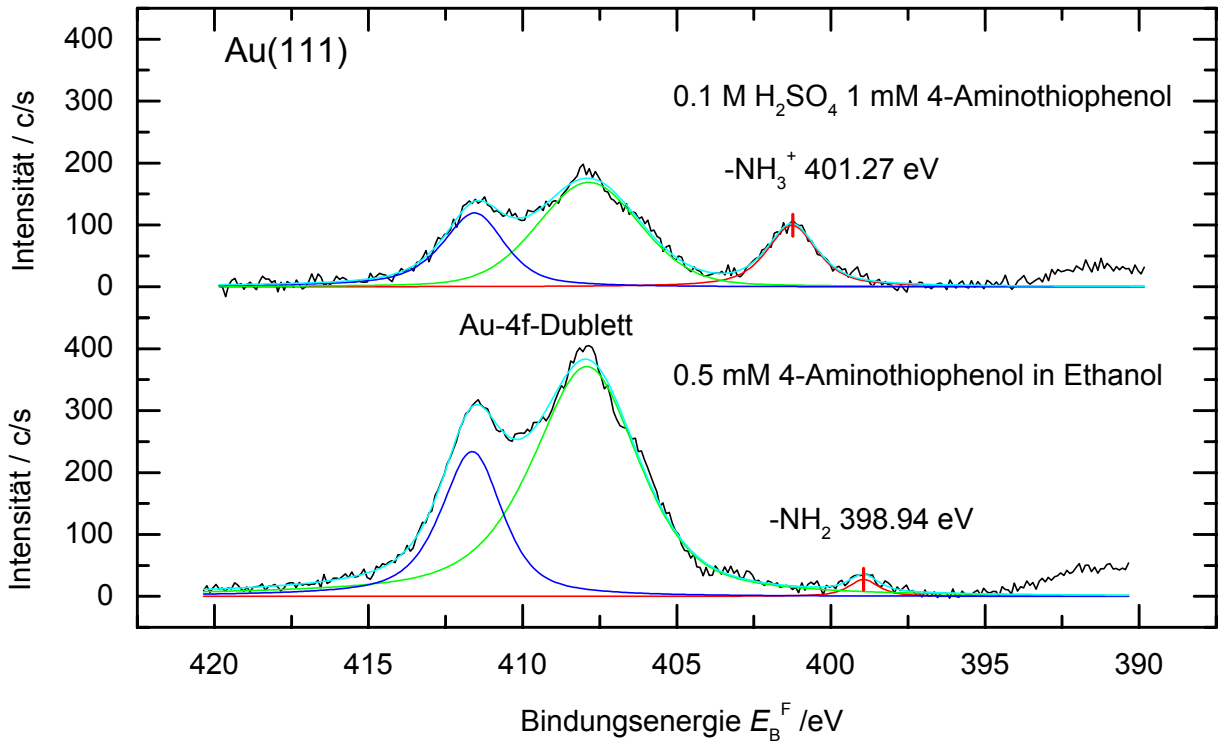


Abb. 73 N-1s-Photoelektronenspektren für 4-Aminothiophenol auf Au(111). Die starke Abschwächung des Goldsignals bei Adsorption aus sulfathaltiger Lösung zeigt, daß die Adsorbatschicht sehr dick sein muß.

Da sich die kinetischen Energien der Au-4f-Photoelektronen nicht sehr von denen des Schwefels unterscheiden, erhält man eine einigermaßen zuverlässige Abschätzung des Bedeckungsgrades mit Hilfe der in Kapitel 3.5.3 hergeleiteten Formel

$$\theta_{\mathrm{Ad}} = \frac{F_{\mathrm{Su}}}{(\frac{I^{\mathrm{S}}_{\mathrm{Ad}} I_{\mathrm{Su}}}{I_{\mathrm{Ad}} I^{\mathrm{S}}_{\mathrm{Su}}} + 1)(1 - \exp(-\frac{a_{\mathrm{Ad}}}{\lambda_{\mathrm{Ad}}(E_{\mathrm{Ad}})\cos\beta}))a^2_{\mathrm{Ad}}}.$$

Die erhaltenen Bedeckungsgrade lagen nach Aufbringung von Aminothiophenol aus Schwefelsäure alle oberhalb von 0.66 ML. Da einer Monoschicht eine Bedeckung von 0.33 ML entspricht, war also stets mehr als die zwei Monoschichten entsprechende Menge Aminothiophenol vorhanden. Außerdem war das Schwefelsignal des Sulfats stets stärker als das des Thiols (vergl. Abb. 74 oben); es befanden sich also erhebliche Sulfatmengen in der herausgezogenen Schicht.

Da das Stickstoffatom beim vorliegenden pH von ca. 1 protoniert ist (Abb. 73), ist es nicht verwunderlich, wenn zur Ladungskompensation Sulfationen mit herausgezogen werden; es bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen Sulfat und Ammoniumstickstoff (–$NH_3^{\oplus}\cdots SO_4^{2-}\cdots H_3^{\oplus}N$–). Mittels Quarzkristall-Mikrowaagen wurde bereits nachgewiesen, daß auf Gold gebundene Hydroxythiophenole weitere Moleküle binden [260].
Die aus Thiol und Sulfat gebildete Schicht ist sehr hydrophil; es ist daher nicht verwunderlich, daß die trockene Emersion so schwierig war. Die vom pH-Wert abhängige Ladung des an der Goldoberfläche adsorbierten 4-Aminothiophenols kann zur pH-abhängigen Adsorption von Ionen verwendet werden; man erhält eine pH-sensitive modifizierte Goldoberfläche [261].

Beobachtet man die Schichten längere Zeit im UHV, so nimmt die Intensität des Sulfatschwefels ab. Gleichzeitig verringert sich die N-1s-Elektronenbindungsenergie um ca. 2 eV. Für die Bindungsenergiedifferenz zwischen $–NH_2$ und $–NH_3^+$ wurde in verschiedenen Aminosäuren ebenfalls etwa 2 eV erhalten [262], und bei der Protonierung verändert sich die Bindungsenergie von Pyridin um 2.2 eV [263, 264], von Anthranilsäure (o-Amino-benzoesäure) um 2.4 eV [265]. Da man erwartet, daß Hydrogensulfat (das in Lösung und vermutlich auch im Adsorbat überwiegt) als H_2SO_4-Molekül ins UHV desorbiert, ist eine Deprotonierung des Stickstoffs plausibel.
Sputtert man die Adsorbatschicht mit Argonionen, so nehmen von Beginn an nicht nur die Intensitäten von Sulfat-O-1s und Sulfat-S-2p ab, sondern auch die von N-1s, C-1s und Thiolat-S-2p: alle Signale sind nach zweiminütigem Sputtern etwa um ein Fünftel verringert.

Hinsichtlich des Aufbaus der Adsorbatschicht ist dies kein eindeutiges Ergebnis, da die Sputterraten nicht nur von der geometrischen Anordnung, sondern auch von den relativen Bindungsstärken abhängen und da vor allem bei längerem Sputtern Durchmischungen auftreten können.

7.6. Au(111) 4-Aminothiophenol aus Ethanol

Taucht man eine saubere Goldelektrode in eine Lösung von 4-Aminothiophenol in Ethanol, so adsorbiert das Thiol spontan auf der Oberfläche. Nach den Angaben aus der Literatur bildet sich bei mehrstündigem Eintauchen eine einzelne Molekülschicht an Adsorbat [266]. Es wird vermutet, daß diese Schicht selbstorganisiert, d.h. geordnet (dichtest gepackt) ist. 4-Aminothiophenol löst sich sehr gut in Ethanol und läßt sich aus dieser Lösung gut auf Gold aufbringen: Wie unsere Ergebnisse zeigen (Abb. 74 und Abb. 73 unten), erhält man gerade

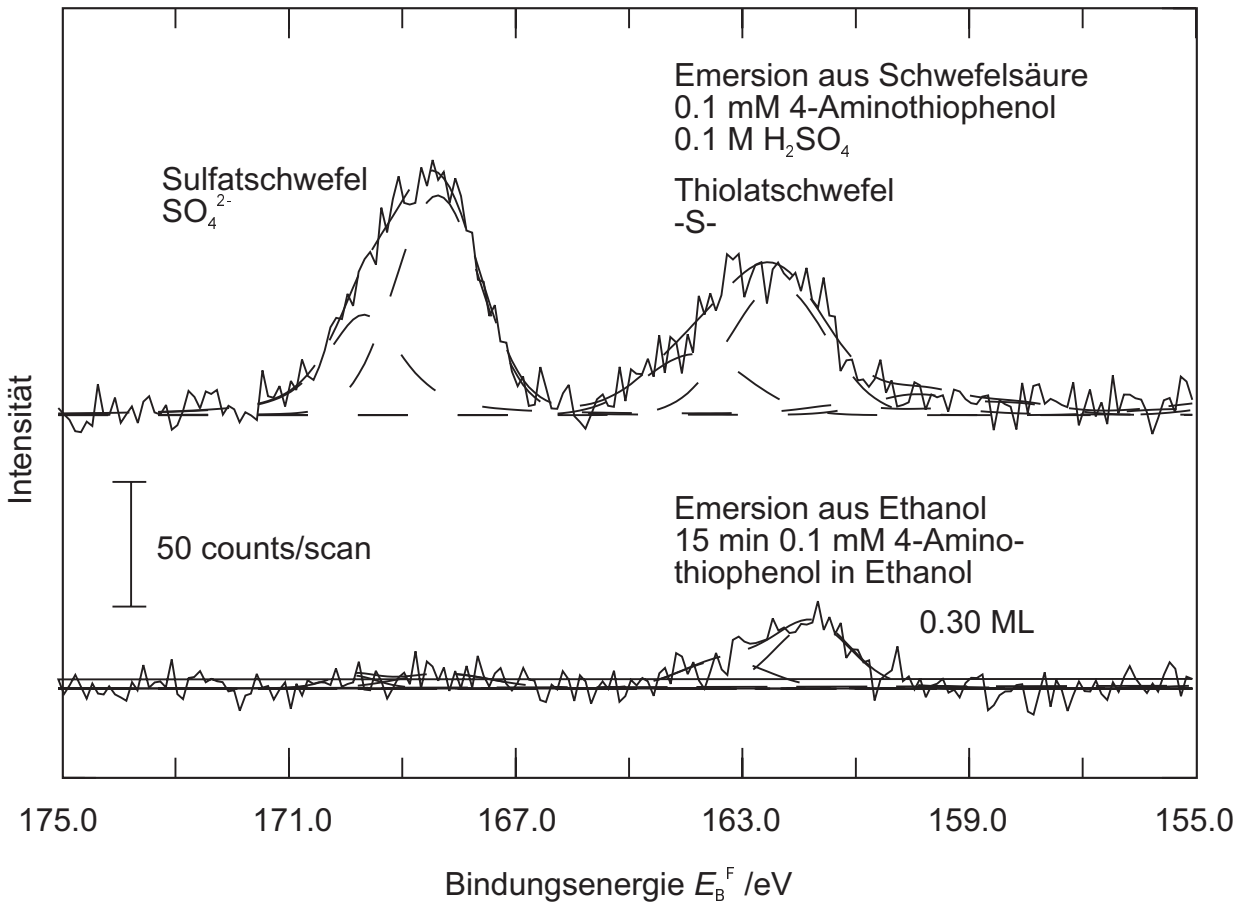


Abb. 74 XP-Spektren des S-2p-Dubletts für 4-Aminothiophenol auf Au(111).
Oberes Spektrum: Adsorption aus schwefelsaurer Lösung
Unteres Spektrum: Adsorption aus ethanolischer Lösung

eine Monoschicht auch schon, wenn man die Elektrode nur 15 Minuten in Kontakt mit der ethanolischen Lösung bringt.
Die aus den Spektren bestimmte Bedeckung beträgt 1/3 ML (bezogen auf die Zahl der Substratatome), d.h. auf der Elektrode befindet sich gerade eine Monoschicht organisches Adsorbat.
Durch Wiedereintauchen der auf diese Weise mit 4-Aminothiophenol belegten Au(111)-Fläche in einen geeigneten Elektrolyten, z.B. Natriumsulfat, soll der Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Elektronenbindungsenergien von N-1s und S-2p-Elektronen untersucht werden. Die bisherigen Versuche führten aber noch nicht zum Erfolg, da sich gezeigt hat, daß auch aus 0.1 M Natriumsulfatlösung eine trockene Emersion äußerst schwierig ist. Wenn die verbleibende Schicht jedoch zu dick ist, wird nicht nur die Bestimmung des Bedeckungsgrades gestört, sondern es treten bei der Elektronenspektrometrie auch Aufladungseffekte auf, die eine genaue Bestimmung der Bindungsenergien unmöglich machen.

7.7. Zusammenfassung und Ausblick

4-Aminothiophenol ist zur Beobachtung elektrochemischer Verschiebungen gut geeignet; die bisherigen Untersuchungen wurden jedoch dadurch erschwert, daß durch die große Hydrophilie der adsorbatbelegten Elektrode oft größere Elektrolytmengen am Elektrodenkristall haften blieben. Durch Variation des Elektrolyten soll ein System gefunden werden, bei dem zumindest weitgehend ein trockenes Herausziehen der Elektrode möglich ist. Da sich in der vorliegenden Arbeit aber auch zeigt (Kap. 5.2.8 und 5.3.2), daß wohl auch sehr eng benachbarte Atome unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen können, kann das Ziel, verschiedene Atome als Potentialsonde für den Potentialverlauf der Doppelschicht zu verwenden, vielleicht auch mit einem äußerst einfachen Thiol erreicht werden: Messungen der elektrochemischen Verschiebung (über einen Potentialbereich von etwa einem Volt [267]) der S- und C-Atome von Ethanthiol auf Gold wären daher wohl ebenfalls lohnenswert.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur Adsorption von ATh auf Au(111) können wie folgt zusammengefaßt werden: Die Hypothese von SCHNEEWEIß [234], nach der sich bei der Adsorption von 4-Aminothiophenol aus schwefelsauer Lösung Schichtstrukturen der Art Gold/ATh-Kation/Sulfatanion/ATh-Kation ausbilden, wurde durch die XP-Spektren

untermauert. Bei der Adsorption aus Ethanol bilden sich hingegen Monolagen mit einer Bedeckung von $\theta = 1/3$ ML aus.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Sämtliche Messungen dieser Arbeit wurden an Au(111)- und Au(100)-Elektroden ausgeführt, deren Struktur und elektrochemisches Verhalten in Sulfat- und Perchloratelektrolyten mit klassischen elektrochemischen Methoden bereits gut charakterisiert worden sind. Dabei wurden folgende Ziele verfolgt:

1. Die Methode der Bestimmung von Nulladungspotentialen durch Eintauchexperimente sollte angewandt und überprüft werden, wobei zum Vergleich auch Bestimmungen anhand der Doppelschichtkapazitätskurven vorgenommen wurden.
   Gleichzeitig sollte dabei die Anionenadsorption und das Rekonstruktionsverhalten der Goldoberflächen untersucht werden, vor allem mit den UHV-Methoden XPS und LEED.
2. Zur Kontrolle der vorgenannten Untersuchungen wurden Spektren der Sekundärelektronenkante aufgenommen und die Verschiebung der Austrittsarbeit mit dem Emersionspotential bestimmt. Eine lineare Abhängigkeit bestätigt, daß die Doppelschicht intakt ins UHV überführt werden kann.
3. Die Abscheidung von Palladium auf Au(111) sollte untersucht werden, wobei ein Schwerpunkt auf der Suche nach geordneten Strukturen und deren chemischen Zusammensetzung lag.
4. Es sollte die Adsorption von 4-Aminothiophenol untersucht werden. Die dabei erhoffte Beobachtung von elektrochemischen Verschiebungen von N und S war aufgrund der großen Schichtdicke nicht möglich.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Durch Eintauchen der im UHV präparierten Au(111)- und Au(100)-Elektroden in schwefelsäurehaltigen und perchlorsäurehaltigen Elektrolyten konnte gezeigt werden, daß derartige Eintauchexperimente zur Bestimmung von Nulladungspotentialen sehr gut geeignet sind. Für Au(111) ergaben sich in guter Übereinstimmung mit den bisher bekannten Werten 0.28 V und 0.33 V für Schwefelsäure und für Perchlorsäure; für die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche in Schwefelsäure wurde ein *pzc* von 0.21 V bestimmt. Alle Potentialangaben beziehen sich auf eine Ag/AgCl, KCl(gesättigte)-Referenzelektrode.
2. Die aus den XPS-Messungen erhaltenen Adsorptionsisothermen der Anionen stimmen mit dem elektrochemischen Verhalten und den bisher aus der Literatur bekannten

Adsorptionsisothermen sehr gut überein. Die mit XPS bestimmten Bedeckungsgrade sind lediglich etwas zu hoch, vielleicht aufgrund von geringen Elektrolytresten.

3. Die bestimmte Austrittsarbeitsverschiebung zeigt für Au(111)/H_2SO_4 die erwartete lineare Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und bestätigt daher, daß die elektrochemische Doppelschicht intakt ins UHV überführt werden kann.
4. Bei der Abscheidung von Palladium auf Au(111) aus einer Lösung von $PdCl_2$ wurde eine geordnete Struktur beobachtet, die den AES- und XPS-Ergebnissen zufolge von Chloridionen gebildet wird. Das Pd-Augersignal zeigt eine Abhängigkeit von der abgeschiedenen Menge, die mit dem aus anderen Messungen geschlossenen lagenweisen Wachstum übereinstimmt.
5. Bei der Adsorption von 4-Aminothiophenol aus schwefelsaurer Lösung auf Au(111)-Einkristalloberflächen bilden sich ungeordnete Mehrfachschichten, die beträchtliche Mengen von Sulfat enthalten; der Stickstoff ist zum Ammoniumion protoniert. Adsorbiert man dagegen das 4-Aminothiophenol aus ethanolischer Lösung (wobei keine Potentialkontrolle möglich ist, weil ohne Leitsalz gearbeitet wird), so erhält man genau eine Monoschicht des unprotonierten organischen Adsorbats.
6. Bei der genauen Auswertung der XP-Spektren von Sulfat und Perchlorat ergaben sich Belege für unterschiedliche elektrochemische Verschiebungen von Schwefel- bzw. Chlor- und von Sauerstoffatomen, die mit der Lage der jeweiligen Atome in der Doppelschicht erklärt werden können.

Die vorliegende Arbeit zeigt auch Gebiete auf, in denen weitergehende Untersuchungen lohnend sind:

1. Die nunmehr bewährte Immersionsmethode zur Bestimmung des Nulladungspotentials sollte auf weitere Einkristalloberflächen angewandt werden. Vor allem für Metalle mit reaktiven Oberflächen, und hier besonders Pd, ist die Immersionsmethode die *pzc*-Bestimmungsmethode der Wahl. Andere Methoden liefern zwar äußerst wertvolle Daten, z.B. die Orientierung von Molekülen in der Doppelschicht; der Schluß auf das *pzc* ist aber im Vergleich zur Immersionsmethode nur ein indirekter Weg.
2. Anionenadsorption und Rekonstruktion bleiben wichtige Untersuchungsbereiche, wobei die UHV-Methoden zur Klärung grundsätzlicher Fragen zum Aufbau der Doppelschicht unersetzlich bleiben: Der Aufbau von Adsorptionsschichten im UHV bei sogenannten non-situ-elektrochemischen Experimenten [268] liefert hierzu wichtige Hinweise, und Emersionsexperimente bilden dazu ein wichtiges Gegenstück.

3. Bei UHV-Experimenten muß der Erhalt der Doppelschicht bei der Überführung ins UHV stets sorgfältig überprüft werden; die Bestimmung der Austrittsarbeit kann den Erhalt des Ladungszustandes schnell und zuverlässig belegen.
4. Die Metallabscheidung kann heute vorzüglich mit dem STM untersucht werden. In-situ STM und die elektrochemischen UHV-Untersuchungsmethoden sind aber keine Konkurrenten, sondern komplementäre Techniken [269]: Die Photoelektronenspektrometrie ist zur Feststellung der chemischen Identität eine sehr sinnvolle Ergänzung, vor allem weil sie auch die Feststellung des Ladungszustandes erlaubt. Immer wieder kommt es nämlich zu Spekulationen, ob an der Oberfläche nur teilweise entladene Metallionen existieren. z.B. wurde in [270] für die Abscheidung von Antimon aus schwefelsaurer Lösung auf Gold(111) und Gold(100)-Einkristalloberflächen vermutet, daß zunächst Sb(III) adsorbiert werde, das dann zum nullwertigen Antimon reduziert wird. Es wäre sehr interessant zu prüfen, ob in diesem Falle tatsächlich ein Oberflächen-Redoxsystem des Antimons vorliegt oder ob es sich wie bei der Abscheidung von Bismut auf Platin, für das wir das vermutete Auftreten von zweiwertigem Bi [271] ausschließen konnten [272], um eine Reaktion von Sauerstoffspezies handelt.
5. Es hat sich bestätigt, daß Messungen der Elektronenbindungsenergie von Atomen, die an bestimmten Positionen der Doppelschicht lokalisiert sind, Rückschlüsse auf das dortige Potential zulassen. Diese Atome dienen dann als Sonde für den Potentialverlauf der Doppelschicht (z.B. [273]) und erlauben so einen „tiefen Einblick in das Herz der Elektrochemie“.

9. Literaturverzeichnis

[1] D. M. Kolb,
UHV Techniques in the Study of Electrode Surfaces,
Z. Phys. Chem. N.F. **154** (1987) 179-199

[2] D. C. Grahame,
The electrical double layer and the theory of electrocapillary,
Chem. Rev. **41** (1947) 441-501

[3] A. N. Frumkin, O. A Petrii, B. B. Damaskin,
Potentials of Zero Charge, in:
J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager,
Comprehensive treatise of electrochemistry, Band **1**, Plenum Press, New York 1980

[4] B. B. Damaskin, V. E. Kazarinov,
The Adsorption of Organic Molecules, in:
J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager,
Comprehensive treatise of electrochemistry, Band **1**, Plenum Press, New York 1980

[5] J. Lipkowski, W. Schmickler, D. M. Kolb, R. Parsons,
Comments on the thermodynamics of solid electrodes,
J. Electroanal. Chem. **452** (1998) 193-197

[6] W. Schmickler,
Interfacial Electrochemistry,
Oxford University Press, New York, Oxford, 1996

[7] O. Stern,
Zur Therorie der elektrolytischen Doppelschicht,
Z. Elektrochem. u. angew. Phys. Chem. **30** (1924) 508-516

[8] W. Schmickler,
Die Elektrochemie im Umbruch,
Nachr. Chem. Tech. Lab. **33**(10) (1985) 372-878

[9] W. Schmickler,
Die Doppelschicht in wässriger und nichtwässriger Lösung, in:
J. W. Schultze, Grundlagen von Elektrodenreaktionen, Dechema-Monographien
Band **102**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, 3-19

[10] V. Jendrašic,
Immersion-Electrode Method for the Determination of the point of zero charge of solid metals,
J. Electroanal. Chem. **22** (1969) 157-164

[11] T. N. Anderson, R. S. Perkins, H. Eyring,
Zero-Charge Potentials of Solid Metals,
J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 4496

[12] R. S. Perkins, R. C. Livingston, T. N. Anderson, H. Eyring,
Voltage Transients of Freshly Produced Noble Metal Electrode surfaces,
J. Phys. Chem. **69**(10) (1965) 3329-3334

[13] M. J. Weaver,
Potentials of Zero Charge for Platinum(111)-Aqueous Interfaces: A Combined Assessment from In-Situ and Ultrahigh Vacuum Measurements,
Langmuir **14** (1998) 3932-3936

[14] J. O'M. Bockris, S. D. Argade, E. Gileadi,
The Determination of the potential of zero charge on solid metals,
Electrochim. Acta **14** (1969) 1259-1283

[15] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richter, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. B. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen,
Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface,
Nature **368** (1994) 444-446

[16] T. Iwasita, X. Xinghua,
Adsorption of water at Pt(111) electrode in $HClO_4$ solutions. The potential of zero charge,
J. Electroanal. Chem. **411** (1996) 95-102

[17] D. M. Kolb, D. L. Rath, R. Wille, W. N. Hansen,
An ESCA Study on the Electrochemical Double Layer of Emersed Electrodes,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87** (1983) 1108-1113

[18] D. Hecht, H.-H. Strehblow,
A surface analytical investigation of the electrochemical double layer on silver electrodes in cloride solutions,
J. Electroanal. Chem. **436** (1997) 109-118

[19] A. Frumkin,
New Electrocapillary Phenomena,
J. Colloid Sci. **1** (1946) 277-291

[20] A. Frumkin, A. Gorodetzkaja,
Kapillarelektrische Erscheinungen an Amalgamen. I. Thalliumamalgame,
Z. Physikal. Chem. **136** (1928) 451-472

[21] S. Trasatti,
The Work Function in Electrochemistry, in:
H. Gerischer, C. W. Tobias, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engeneering, Vol. **10**, John Wiley & Sons, 1977, 213-321

[22] S. Trasatti,
Potentials of zero charge. What they suggest about the structure of the interfacial region, in: A. F. Silva, Trends in Interfacial Electrochemistry,
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston 1986, 25-48

[23] S. Trasatti,
Phenomenological Approach to Metal/Electrolyte Interfaces, in:
R. Guidelli, Eectrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology,
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992, 245-273

[24] R. Smoluchowski,
Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals,
Phys. Rev. **60** (1941) 661-674

[25] S. Trasatti,
Systematic trends in the crystal face specificity of interfacial parameters: the cases of Ag and Au,
J. Electroanal. Chem. **329** (1992) 237-246

[26] D. Eberhardt, E. Santos, W. Schmickler,
Impedance Studies of Reconstructed and Non-reconstructed Gold Single Crystals Surfaces,
J. Electroanal. Chem. **419** (1996) 23-31

[27] W. N. Hansen, C. L. Wang, T. W. Humpherys,
A study of electrode immersion and emersion,
J. Electroanal. Chem. **93** (1978) 87-98

[28] W. N. Hansen,
Electrode resistance and the emersed double layer,
Surf. Sci. **101** (1980) 109-122

[29] D. L. Rath, D. M. Kolb,
Continuous work function monitoring for electrode emersion,
Surf. Sci. **109** (1981) 641-647

[30] G. J. Hansen, W. N. Hansen,
Continuous work function monitoring of the emersed double layer,
J. Electroanal. Chem. **150** (1983) 193-200

[31] W. N. Hansen,
The emersed double layer,
J. Electroanal. Chem. **150** (1983) 133-140

[32] E. R. Kötz, H. Neff,
Anodic iridium oxide films: an UPS study of emersed electrodes,
Surf. Sci. **160** (1985) 517-530

[33] E. R. Kötz, H. Neff, K. Müller,
A UPS, XPS and work function study of emersed silver, platinum and gold electrodes,
J. Electroanal. Chem. **215** (1986) 331-344

[34] S. Scherson, S. Krause, D. M. Kolb,
An XPS Study of emersed gold electodes,
J. Electroanal. Chem. **176** (1984) 363-368

[35] K. J. Woelfel, J. E. Pemberton,
Determination of emersed electrochemical interface thickness by ellipsometry: Aqueous electrolytes on Ag,
J. Electroanal. Chem. **456** (1998) 161-169

[36] D. P. Woodruff, T. A. Delchar,
Modern Techniques of Surface Science - Second Edition,
Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Cambridge 1994

[37] G. Ertl, J. Küppers,
Low Energy Electrons and Surface Chemistry,
2. Auflage, VCH, Weinheim 1985

[38] W. S. M. Werner, W. H. Gries, H. Störi,
A Monte Carlo study of the angular dependence of the depth distribution function of signal electrons in electron spectroscopies,
J. Vac. Sci. Technol. A **9**(1) (1991) 21-26

[39] W. S. M. Werner,
On the Attenuation of Auger and Photoelectrons in solids with thin overlayers,
Surf. Sci. **257** (1991) 319-327

[40] I. S. Tilinin, W. S. M. Werner,
Escape probability of Auger electrons from noncrystalline solids: Exact solution in the transport approximation,
Phys. Rev. B **46**(21) (1992) 13739-13746

[41] W. S. M. Werner, I. S. Tilinin,
Attenuation of electrons in non-crystalline solids,
Surf. Sci. (Letters) **268** (1992) 319-324

[42] B. D. Ratner, D. G. Castner,
Electron Spectroscopy for Chemical Analyis, in:
J. C. Vickermann, Surface Analysis – The Principal Techniques,
John Wiley & Sons, New York 1997

[43] G. C. Smith,
Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation,
Updates in Applied Physics and Electrical Technology,
Plenum Press, New York 1994

[44] M. P. Seah, W. A. Dench,
Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids,
Surf. Interf. Anal. **1** (1) (1979) 2-11

[45] C. D. Wagner, L. E. Davis, W. M. Riggs,
The Energy Dependence of the Electron Mean Free Path,
Surf. Interf. Analysis **2** (2) (1980) 53-55

[46] C. J. Powell,
The quest for universal curves to describe the surface sensitivity of electron spectroscopies,
J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **47** (1988) 197-214

[47] G. Gergely, M. Menyhard, K. Pentek, A. Sulyok, A. Jablonski, B. Leslak, Cs. Daroczi,
Experimental determination of the inelastic mean free path for Cu, Ag, W, Au and Ta, in the energy range 500-3000 eV by elastic electron spectroscopy and using Ni reference sample,
Vacuum **46**(5/6) (1995) 591-594

[48] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn,
Material dependence of electron inelastic mean free paths at low energies,
J. Vac. Sci. Technol. A **8**(3) (1990) 2213-2216

[49] C. Davisson, L. H. Germer,
The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel,
Nature **119** (1927) 558-560

[50] H. Wedler, K. Heinz,
Information on Surface Structure by Low Energy Electron Diffraction,
Vakuum in Forschung und Praxis, **1995** (1995) 107-114

[51] M. A. VanHove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan,
Low-energy electron diffraction : experiment, theory and surface structure determination, Springer series in surface sciences 6,
Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1986

[52] M. Henzler,
LEED studies of surface imperfections,
Appl. Surf. Sci. **11/12** (1982) 450-469

[53] R. L. Park, H. H. Madden, Jr,
Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption,
Surf. Sci. **11** (1968) 188-202

[54] E. A. Wood,
Vocabulary of Surface Crystallography,
J. Appl. Phys. **35**(4) (1964) 1306-1312

[55] H.-H. Perkampus,
Lexikon Spektroskopie (parat),
VCH, Weinheim 1993

[56] M. P. Seah,
Quantification of AES and XPS, in:
D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Second Edition, Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley/Salle+Sauerländer, Aarau, 1990, 201-255

[57] B. L. Burton, E. S. Ebisu,
Low Energy X-ray and Electron Absorption within solids, in:
C. L. Grant, C. S. Barrett, J. B. Newkirk, Advances in X-Ray Analysis Vol. **17**,
Plenum Press, New York 1974, 187-213

[58] J. H. Hubbell, S. M. Seltzer,
Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, National Institute of Standards and Technology (NIST), Physics Laboratory, Physical Reference Data,
http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoeff/cover.html

[59] J. H. Scofield,
Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV,
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **8** (1976) 129-137

[60] M. F. Ebel,
Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie, in:
M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, Angewande Oberflächenanalyse,
Springer-Verlag, Berlin 1985, 221-294

[61] R. F. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson,
Relative Intensities in Photoelectron Spectroscopy of Atoms and Molecules,
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **8** (1976) 389-394

[62] C. J. Powell,
Recent developments in quantitative surface analysis by electron spectroscopy,
J. Vac. Sci. Technol. A **4**(3) (1986) 1532-1539

[63] W. F. Egelhoff Jr.,
A new tool for studying epitaxy and interfaces: The XPS searchlight effect,
J. Vac. Sci. Technol. A **3**(3) (1985) 1511-1513

[64] W. F. Egelhoff Jr.,
X-ray photoelectron and Auger-electron forward scattering: A new tool for studying epitaxial growth and core-level binding-energy shifts,
Phys. Rev. B **30**(2) (1984) 1052-1055

[65] C. J. Powell, M. P. Seah,
Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy,
J. Vac. Sci. Techol. A **8**(2) (1990) 735-763

[66] A. Jablonski,
Universal quantification of elastic scattering effects in AES and XPS,
Surf. Sci. **364** (1996) 380-395

[67] A. Jablonski, I. S. Tilinin, C. J. Powell,
Mean escape depth of signal photoelectrons from amorphous and polycrystalline solids,
Phys. Rev. B **54**(15) (1996) 10927-10937

[68] A. Jablonski, C. J. Powell,
Evaluation of correction parameters for elastic-scattering effects in x-ray photoelectoron spectroscopy and Auger electron spectroscopy,
J. Vac. Sci. Technol. A **15**(4) (1997) 2095-2106

[69] A. Jablonski,
Transport cross section for electrons at energies of surface-sensitive spectroscopies,
Phys. Rev. B **58**(24) (1998) 16470-16480

[70] A. Jablonski, I. S. Tilinin,
Towards a universal description of elastic scattering effects in X-ray photoelectron spectroscopy,
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **74** (1995) 207-229

[71] A. Jablonski, J. Zemek,
Angular distribution of photoemission from amorphous and polycrystalline solids,
Phys. Rev. B **48**(7) (1993) 4799-4805

[72] A. Jablonski, C. J. Powell,
Elastic-electron-scattering effects on angular distributions in x-ray-photoelectron spectroscopy,
Phys. Rev. B **50**(7) (1994) 4739-4748

[73] D. A. Shirley,
High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold,
Phys. Rev. B **5**(12) (1972) 4709-4714

[74] A. Proctor, P. M. A. Sherwood,
Data Analysis Techniques in X-ray Photoelectron Spectroscopy,
Anal. Chem. **54** (1982) 13-19

[75] J. E. Fulghum, R. W. Linton,
Quantitation of Coverages on Rough Surfaces by XPS: an Overwiew,
Surf. Interf. Analysis **13** (1988) 186-192

[76] G. B. Hoflund,
Spectroscopic Techniques: X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), and Ion Scattering Spectroscopy (ISS), in:
J. C. Rivière, S. Myhra, Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for problem-solving, Marcel Dekker, New York 1998, 57-158

[77] I. F. Ferguson,
Auger microprobe analysis,
Bristol, New York, Adam Hilger 1989

[78] R. Lamprecht,
Was ist Vakuum?,
Vakuum in der Praxis, **1** (1989) 23-29

[79] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow,
XPS und ISS Untersuchungen von Elektrodenoberflächen und Passivschichten mit einem Probentransfer in einer geschlossenen Anordnung, in:
J. W. Schultze, Grundlagen von Elektrodenreaktionen, Dechema-Monographien Band **102**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, 33-52

[80] T. Solomun, W. Richtering, H. Gerischer,
Electrochemical Reactivity of Ordered and Disordered n-GaAs(110) Surfaces. A Combined XPS, LEED and Electrochemical Study,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 412-416

[81] U. W. Hamm,
UHV-Untersuchungen zur Struktur und chemischen Zusammensetzung von organischen, ionischen und metallischen Adsorbaten,
Dissertation, Universität Ulm, 1995

[82] H. J. Dudek,
Zeitlicher und räumlicher Temperaturverlauf im Material bei fokussierter Elektronenbestrahlung,
Optik **30**(5) (1970) 453-460

[83] H. J. Dudek,
Thermische Wirkung von Elektronenstrahlen II,
Z. angew. Physik **31** (1971) 331-337

[84] Instruction Manual LEED/Auger Electron gun, Varian associates, Palo Alto, California

[85] P. M. A. Sherwood,
Data Analysis in XPS and AES, in:
D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Second Edition, Vol. 1,
Wiley, Chichester 1990, 555-586

[86] P. R. Bevington,
Data reduction and error analysis for the physical sciences,
Mc-Graw-Hill, New York, 1969

[87] K. Ebert, H. Ederer, T. L. Isenhour,
Computer Applications in Chemistry, An Introduction for PC Users,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989

[88] Microcal Origin, Microcal Software Inc., Northamton, MA 01060 USA

[89] McG. Tegart,
The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry,
Pergamon Press, London 1956

[90] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, K. G. Huang, D. Gibbs,
Reconstruction of the Pt(111) Surface,
Phys. Rev. Lett. **68** (14) (1992) 2192-2195

[91] G. Grübel, K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie,
Reconstruction of the Pt(111)-surface: X-ray scattering measurements,
Phys. Rev. B **48** (24) (1993) 18119-18139

[92] M. Bott, M. Hohage, T. Michely, G. Comsa,
Pt(111) Reconstruction Induced by Enhanced Pt Gas-Phase Chemical Potential,
Phys. Rev. Letters **70**(10) (1993) 1489-1492

[93] M. Hohage, T. Michely, G. Comsa,
Pt(111) network reconstruction: structure, growth and decay,
Surf. Sci. **337** (1995) 249-267

[94] P. Grütter, U. Dürig,
Quasidentritic growth of Co induced by localized reconstruction of Pt(111),
Surf. Sci. **337** (1995) 147-152

[95] E. Lundgren, B. Stanka, W. Koprolin, M. Schmid, P. Varga,
An atomic-scale study of the Co induced dendrite formation on Pt(111),
Surf. Sci. **423** (1999) 357–363

[96] S. Gallego, C. Ocal, F. Soria,
Surface and bulk reconstruction of Pt(111) 1×1,
Surf. Sci. **377-379** (1997) 18-22

[97] D. M. Kolb,
Surface Reconstruction at Metal–Electrolyte interfaces, in:
J. Lipkowski, P. N. Ross, Structure of Electrified Interfaces,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1993, 65-102

[98] B. M. Ocko, O. M. Magnussen, J. X. Wang, R. R. Adzic,
Surface X-ray Scattering and Scanning Tunneling Microscopy Studies at the Au(111) Electrode, in:
A. A. Gewirth and H. Siegenthaler, Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface,
NATO ASI Series, Vol. 288, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995, 103-119

[99] M. S. Zei, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb,
On the Stability of Reconstructed Gold Surfaces in an Electrochemical Cell,
Surf. Sci. **221** (1989) 23-34

[100] J. X. Wang, R. R. Adzic,
Surface reconstruction at metal|solid posymer electrolyte interfaces: Au(111)|Nafion® interface,
J. Electroanal. Chem. **448** (1998) 205-210

[101] J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport, H. S. Isaacs,
In situ x-ray –diffraction an –reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption,
Phys. Rev. B **46** (16) (1992) 10321-10337

[102] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski,
Investigations of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry,
J. Electroanal. Chem. **366** (1994) 317-326

[103] A. F. Holleman, N. Wiberg,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
19-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1985

[104] Y. Shingaya, M. Ito,
Model double layer structures on M(111) (M = Pt, Rh, Au, Cu, and Ag) in a sulfuric Acid solution,
Electrochim. Acta **44** (1998) 745-751

[105] O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, R. J. Behm,
In situ Scanning Tunnelling Microscopy Observation of a Disorder–Order Phase Transition in Hydrogensulfate Adlayers on Au(111),
Faraday Discuss. **94** (1992) 329-338

[106] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver,
The adsorption of sulfate on gold(111) in acidic aqueous meda: adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy,
J. Electroanal. Chem. **375** (1994) 357-366

[107] A. M. Funtikov, U. Stimming, R. Vogel,
Anion adsorption from Sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes,
J. Electroanal. Chem. **428** (1997) 147-153

[108] L.-J. Wan, S.-L. Yau, K. Itaya,
Atomic Structure of Adsorbed Sulfate on Rh(111) in Sulfuric Acid Solution,
J. Phys. Chem. **99** (1995) 9507-9513

[109] W.-H. Li, R. J. Nichols,
An in situ STM study of sulphate adsorption on copper(111) in acidic aqueous electrolytes,
J. Electroanal. Chem. **456** (1998) 153-160

[110] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt,
In-situ STM investigation of adsorbate structures on Cu(111) in sulfuric acid electrolyte,
Surf. Sci. **416** (1998) 121-140

[111] Z. Shi, J. Lipkowski, S. Mirwald, B. Pettinger
Electrochemical and second harmonic generation study of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode,
J. Electroanal. Chem. **396** (1995) 115-124

[112] A. Cuesta, L. A. Kibler, D. M. Kolb,
A method to prepare single crystal electrodes of reactive metals: application to Pd(hkl),
J. Electroanal. Chem. **466**(2) (1999) 165-168

[113] A. Hamelin, J.-P. Bellier,
Étude expérimentale de surfaces d'or d'orientation cristallographique {100} au contact de solutions aqueuses,
C. R. Acad. Sc. Paris **279C** (1994) 371-374

[114] M. S. Zei, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb,
The structure of H_2SO_4 monolayers on Au(111),
J. Electroanal. Chem. **229** (1987) 99-105

[115] P. Mrozek, M. Han, Y.-E. Sung, A. Wieckowski,
Sulfate adsorption on a Au(111) electrode studied by AES, CEELS, LEED and cyclic voltammetry,
Surf. Sci. **319** (1994) 21-33

[116] M. J. Schwuger,
Lehrbuch der Grenzflächenchemie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1996

[117] J. F Padday,
Wetting, spreading and adhesion,
Academic Press, London 1978

[118] R. G. Linford,
The derivation of Thermodynamic Equations for Solid Surfaces,
Chem. Rev. **78**(2) (1978) 81-95

[119] M. Kiskinova, G. Pirug, H. P. Bonzel,
Adsorption and Decomposition of H_2O on a K-Covered Pt(111) Surface
Surf. Sci. **150** (1985) 319-338

[120] D. M. Kolb, J. Schneider,
Surface Reconstruction in Electrochemistry:
Au(100)-(5 × 20), Au(111)-(1 × 23), and Au(110)-(1 × 2),
Electrochim. Acta **31** (1986) 929-936

[121] H. Striegler,
Rekonstruierte Elektrodenoberflächen im Kontakt mit organischen Verbindungen,
Dissertation, Universität Ulm, 1998

[122] D. Eberhardt, persönliche Mitteilung, vergl. [26]

[123] D. D. Bodé, Jr., T. N. Andersen, H. Eyring,
Anion and pH Effects on the Potentials of Zero Charge of Gold and Silver Electrodes,
J. Phys. Chem. **71** (1967) 792-797

[124] A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov, A. Popov,
The electrochemical double layer on sp metal single crystals: The current status of data
J. Electroanal. Chem. **145** (1983) 225-264

[125] F. P. Coenen, M. Kästner, G. Pirug, H. P. Bonzel, U. Stimming,
Characterization of Coadsorbed H2O/HClO4 on Au(111) by X-ray Photoelectron Spectroscopy,
J. Phys. Chem. **98**(32) (1994) 7885-7890

[126] N. Mårtensson, P.-Å. Malmquist, S. Svensson, E. Basilier, J. J. Pireaux, U. Gelius, K. Siegbahn,
Molecular and Solid Water, a Comparative ESCA Study,
Nouveau J. Chim. **1**(3) (1977) 191-195

[127] C. D. Wagner, D. A. Zatko, R. H. Raymond,
Use of the Oxygen KLL Auger Lines in Identification of Surface Chemical States by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,
Anal. Chem. **52** (1980) 1445-1451

[128] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, Ya. V. Salyn,
An X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Certain Oxides,
Russian J. Inorg. Chem. **20**(9) (1975) 1279-1283 (Zh. Neorg. Khim. **20** (1975) 2307))

[129] A. T. D'Agostino, W. N. Hansen,
Observation of Systematic Electrochemically Induced Binding Energy Shift in the XPS spectra of Emersed Cs^+ Double Layer Species,
Surf. Sci. **165** (1986) 268-276

[130] H. Ebel, M. F. Ebel, P. Baldauf, A. Jablonski,
The Energy Dependence of Attenuation Lengths in Elements,
Surf. Interf. Anal. **12** (1988) 172-173

[131] A.T. D'Agostino, W. N. Hansen,
Shift in Core Level Binding Energy in Double-Layer Species on Potentiostatically Emersed Electrodes,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **46** (1988) 155-164

[132] F. Forstmann, persönliche Mitteilung

[133] K. Jacobi, H. H. Rothermund,
UV photoemission from physisorbed atoms and molecules: electronic binding energies of valence levels in mono- and multilayers,
Surf. Sci. **116** (1982) 435-455

[134] Y. Shingaya, M. Ito,
Comparison of a bisulfate anion adsorbad on M(111) (M = Pt, Rh, Au, Ag and Cu)
J. Electroanal. Chem. **467** (1999) 299-306

[135] C. J. Vesely, D. W. Langer,
Electronic Core Levels of the II*B*-VI*A* Compounds,
Phys. Rev. B **4** (1971) 451-462

[136] S. Trasatti,
The “absolute” electrode potential – the end of the story,
Electrochim. Acta **35**(1) (1990) 269-271

[137] S. Trasatti,
Electrode Potentials and Energy Scales, in:
R. Guidelli, Eectrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology,
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992, 229-244

[138] S. Trasatti,
The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)
Pure & Appl. Chem. **58**(7) (1986) 955-966

[139] E. R. Kötz, H. Neff, K. Müller,
A UPS, XPS and work function study of emersed silver, platinum and gold electrodes,
J. Electroanal. Chem. **215** (1986) 331-344

[140] Z. Samec, B. W. Johnson, K. Doblhofer,
The absolute electrode potential of metal electrodes emersed from liquid electrolytes,
Surf. Sci. **264** (1992) 440-448

[141] S. Trasatti,
Surface science and electrochemistry: concepts and problems,
Surf. Sci. **335** (1995) 1-9

[142] W. N. Hansen,
The emersed double layer,
J. Electroanal. Chem. **150** (1983) 133-140

[143] J. Schneider, C. Franke, D. M. Kolb,
Image-potential induced surface states at the Ag(111)-electrolyte interface,
Surf. Sci. **198** (1988) 277-284

[144] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb,
The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: an ex situ approach to the immersion technique,
J. Electroanal. Chem. **414** (1996) 85-89

[145] J. Koryta, J. Dvorák, V. Boháckova,
Lehrbuch der Elektrochemie,
Springer Verlag, New York, 1975

[146] J. Chen, L. Nie, S. Yao,
A new method for rapid determination of the potential of zero charge for gold|solution interfaces,
J. Electroanal. Chem. **414** (1996) 53-59

[147] A. J. Downs, C. J. Adams,
Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, in:
J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson,
Comprehensive inorganic chemistry, Vol. **2**
Pergamon Press, Oxford, New York, Sidney, Braunschweig 1973, 1107-1594

[148] L. A. Price, E. R. Johnson,
The Radiation-Induced Decomposition of the Alkali and Alkaline Earth Perchlorates,
I. Product Yields and Stochiometry, J. Phys. Chem. **69**(2) (1965) 359-377,
II. Mechanism of the Decomposition, J. Phys. Chem. **69**(2) (1965) 377-384

[149] A. G. Wren, R. W. Phillips, L. U. Tolentino,
Surface Reactions of Chlorine Molecules and Atoms with Water and Sulfuric Acid at Low Temperatures,
J. Colloid Interface Sci. **70**(3) (1979) 544-557

[150] T. Yoshida, K. Yamasaki, S. Sawada,
An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Biuret Metal Complexes,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**(5) (1978) 1561-1562

[151] V. I. Nefedov, É. K. Zhumadilov, T. Yu. Kopytova,
Comparison of the Chemical Shifts of X-ray Electron and Auger Lines,
J. Struct. Chem. USSR **18** (1977) 549-553

[152] K. Kishi, S. Ikeda,
X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Reaction of Evaporated Metal Films with Chlorine Gas,
J. Phys. Chem. **78** (1974) 107-112

[153] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, A. G. Majorova, L. A. Nazarova, I. B. Baranovskii,
X-ray Electron Study of Complexes with an Rh-Rh Bond,
Russian J. Inorg. Chem. **19**(5) (1974) 736-738 (Zh. Neorg. Khim. **19** 1353-1357)

[154] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, E. Olson,
Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal,
Phys. Scr. **1** (1970) 272-276

[155] A. Barrie, I. W. Drummond, Q. C. Herd,
Correlation of calculated and measured 2p spin-orbit splitting by electron spectroscopy using monochromatic x-radiation,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **5** (1974) 217-225

[156] P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, N. C. MacDonald,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy – A reference Book of Standard Data,
Physical Electronics Industries, Minnesota 1972

[157] D. G. Fedak, N. A. Gjostein,
A low energy electron diffraction study of the (100), (110) and (111) surfaces of gold,
Acta Metallurgica **15** (1967) 827-840

[158] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin,
Surface Structure of Clean Au(100) and Ag(100) Surfaces,
Phys. Rev. **161** (3) (1967) 586-588

[159] D. G. Fedak, N. A. Gjostein,
On the anomalous surface structures of gold,
Surf. Sci. **8** (1967) 77-79

[160] J. F. Wendelken, D. M. Zehner,
Au(100): Characterization of reordered and “normal“ surfaces via LEED, AES, and ELS,
Surf. Sci. **71** (1978) 178-194

[161] F. Grønlund, P. E. Højlund Nielsen,
The 5 × 20 surface structure of gold,
J. Appl. Phys. **43** (10) (1972) 3919-3921

[162] M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartoš, G. A. Somorjai,
The surface reconstructions of the (100) crystas faces of iridium, Platinum, and gold,
Surf. Sci. **103** (1981) 189-217

[163] N. Wang, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl,
Method of directly imaging the reconstruction on Au(111) and Au(100) by reflection electron microscopy,
Ultramicroscopy **45** (1992) 291-298

[164] G. Lehmpfuhl, Y. Uchida,
REM studies of surface crystallography,
Ultramicroscopy **48** (1993) 445-451

[165] N. Wang, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl,
REM study of Au(100) reconstructed surfaces,
Surf. Sci. (Letters) **284** (1993) L419-L425

[166] N. Wang, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl,
In-situ observation of the phase transition on Au(100) surfaces,
Surf. Sci. (Letters) **296** (1993) L1-L7

[167] D. N. Dunn, J. P. Zhang, L. D. Marks,
UHV microscopy of the reconstructed Au(001) surface,
Surf. Sci. **260** (1992) 220-228

[168] K. H. Rieder, T. Engel, R. H. Swendsen, M. Manninen,
A Helium Diffraction Study of the Reconstructed Au(100) Surface,
Surf. Sci. **127** (1983) 223-242

[169] Y.-F. Liew, G.-C. Wang
High Resulution Low Energy Electron Diffraction Characteriation of Reconstructed Au(001) Surfaces,
Surf. Sci. **227** (1990) 190-196

[170] N. Ikarashi, K. Kobayashi, H. Koike, H. Hasegawa, E. Yagi,
Profile and plan-view imageing of reconstructed surface structures of gold,
Ultramicroscopy **26** (1988) 195-204

[171] G. K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll,
Real-Space Observation of the reconstruction of Au(100),
Surf. Sci. **144** (1984) 321-335

[172] D. Gibbs, B. M. Ocko, D. M. Zehner, S. G. J. Mochrie,
Absolute x-ray reflectivity study of the Au(100) surface,
Phys. Rev. B **38** (11) (1988) 7303-7310

[173] S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, B. M. Ocko, D. Gibbs,
Structure and Phases of the Au(001) Surface: X-Ray Scattering Measurements,
Phys. Rev. Lett. **64** (24) (1990) 2925-2928

[174] B. M. Ocko, D. Gibbs, K. B. Huang, D. M. Zehner, S. G. J. Mochrie,
Structure and phases of the Au(001) surface: Absolute x-ray reflectivity,
Phys. Rev. B **44** (12) (1991) 6429-6443

[175] D. L. Abernathy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, D. Gibbs,
Orientational epitaxy and lateral structure of the hexagonally reconstructed Pt(001) and Au(001) surfaces,
Phys. Rev. B **45** (16) (1992) 9272-9291

[176] H. Melle, E. Menzel,
Superstructures on Spherical Gold Crystals,
Z. Naturforsch. **33a** (1978) 282-289

[177] K. Yamazaki, K. Takayanagi, Y. Tanishiro, K. Yagi,
Transmission electron microscope study of the reconstructred Au(001) surface,
Surf. Sci. **199** (1988) 595-608

[178] A. S. Dakkouri,
Untersuchungen zur Rekonstruktion von und Adsorption organischer Moleküle auf Au(100)- und Au(111)-Elektroden mit Hilfe der *in situ* Rastertunnelmikroskopie,
Dissertation, Universität Ulm, 1996

[179] D. M. Kolb, A. S. Dakkouri, N. Batina,
The surface structure of gold single-crystal electrodes, in:
A. A. Gewirth, H. Siegenthaler, Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface,
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995, 263-284

[180] K. P. Bohnen, D. M. Kolb,
Charge- versus adsorbate-induced lifting of the Au(100)-(hex) reconstruction in an electrochemical environment,
Surf. Sci. (Letters) **407** (1998) L629-L632

[181] M. Kleinert, A. Cuesta, A. Kibler, D. M. Kolb,
In-situ observation of an ordered sulfate adlayer on Au(100) electrodes,
Surf. Sci. **430**(1-3) (1999) L521-L526

[182] P. Skoluda,
The voltammetric features associated with the lifting of charge-induced surface reconstruction on Au(100),
J. Electroanal. Chem. **442** (1998) 9-12

[183] P. N. Ross, A. T. D'Agostino,
The effect of surface reconstruction on the capacitance of Au(100) surfaces,
Electrochim. Acta **37**(4) 615-623

[184] D. M. Kolb, J. Schneider,
The study of reconstructed electrode Surfaces: Au(100)-(5 × 20),
Surf. Sci. **162** (1985) 764-775

[185] P. Skoluda, D. M. Kolb,
The Kinetics of the (5 × 20) → (1 × 1) Structural Transition for Au(100),
Surf. Sci. **260** (1992) 229-234

[186] M. F. Hölzle,
Zweidimensionale Phasenübergänge in adsorbierten Monoschichten,
Dissertation, Universität Ulm, 1995

[187] W. J. Lorenz, G. Staikov,
2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization – an atomistic view by in situ STM,
Surf. Sci. **335** (1995) 32-43

[188] G. Staikov,
Fundamentals of electrodeposition of metals, in:
A. A. Gewirth, H. Siegenthaler, Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface,
NATO ASI Series, Vol. **288**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995

[189] J. W. Schultze,
Grundlagen der Elektrokatalyse, in:
J. W. Schultze, Grundlagen von Elektrodenreaktionen, Dechema-Monographien Band **102**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, 273-296

[190] W. Vielstich,
Zur Katalyse von upd-Schichten an technischen Elektroden, in:
J. W. Schultze, Grundlagen von Elektrodenreaktionen, Dechema-Monographien Band **102**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, 329-337

[191] C. J. Baddeley, C. J. Barnes, A. Wander, R. M. Ormerod, D. A. King, R. M. Lambert,
Surface Crystallography of three catalytically important structures in the Au(111)-Pd-system,
Surf. Sci. **314** (1994) 1-12

[192] A. W. Stephenson, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert,
Nucleation and growth of catalytically active Pd islands on Au(111)-22$\times\sqrt{3}$ studied by scanning tunneling microscopy,
Surf. Sci. **398** (1998) 172-183

[193] R. M. Ormerod, C. J. Baddeley, R. M. Lambert,
Geometrical and electronic effects in the conversion of acetylene to benzene on Au(111)/Pd and Au/Pd surface alloys,
Surf. Sci. **259** (1991) L709-713

[194] B. E. Koel, A. Sellidj, M. T. Paffett,
Ultrathin films of Pd on Au(111): Evidence for surface alloy formation,
Phys. Rev. B **46** (12) (1992) 7846-7856

[195] M. Han, P. Mrozek, A. Wieckowski,
X-ray-photoelectron-spectroscopy and Auger-electron-spectroscopy study of ultrathin palladium films on a Pt(111) substrate,
Phys. Rev. B **48**(11) (1993) 8329-8335

[196] M. Baldauf,
Struktur und katalytische Eigenschaften dünner Pd-Filme auf Au- und Pt-Einkristallelektroden,
Dissertation, Universität Ulm, 1996

[197] M. Baldauf,
Elektrochemische Charakterisierung von dünnen Palladiumfilmen auf Goldelektroden,
Diplomarbeit, Universität Ulm, 1992

[198] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D. M. Kolb,
Initial stages of Pd deposition on Au(hkl). Part I: Pd on Au(111),
Surf. Sci. **443**(1-2) (1999) 19-30

[199] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki,
Electrochemical Layer-by Layer Growth of Palladium on an Au(111) Electrode Surface: Evidence for Important Role of Adsorbed Pd Compelx,
J. Phys. Chem. B **102** (1998) 4366-4373

[200] F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, P. A. Bennett, Z. Zolnierek, Ch. Freiburg,
Electronic Structure of Ni and Pd alloys. II. X-ray photoelectron core-level spectra,
Phys. Rev. B **27** (1983) 2179-2193

[201] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg,
Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy,
Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Devision, Eden Prairie 1979

[202] R. T. Poole, P. C. Kemeny, J. Liesegang, J. G. Jenkins, R. C. G. Leckey,
High resolution photoelectron studies of the d bands of some metals,
J. Phys. F **3** (1973) L46-L48

[203] R. Nyholm, N. Martensson,
Core level binding energys for the elements Zr-Te (Z = 40–52),
J. Phys. C **13** (1980) L279-L284

[204] P. M. Th. M. van Attekum, J. M. Trooster,
An x ray photoelectron spectroscopy study of PdSb, BtBi and AuSn,
J. Phys. F **9**(11) (1979) 2287-2300

[205] K. Asami,
A precisely consistent energy calibration method for x-ray photoelectron spectroscopy,
J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **9** (1976) 469-478

[206] J. C. Fuggle, E. Källne, L. M. Watson, D. J. Fabian,
Electronic structure of aluminium and aluminium-noble-metal alloys studied by soft x-ray and x-ray photoelectron spectroscopies,
Phys. Rev. B **16**(2) (1977) 750-761

[207] W. McLean, C. A. Colmenares, R. L. Smith, G. A. Somorjai,
Chemisorption of CO and CO2 on Gold-Supported ThO2 Films,
J. Phys. Chem. **87**(5) (1983) 788-793

[208] G. J. Slusser, N. Winograd,
Surface segregation of PdAg alloys induced by ion bombardement,
Surf. Sci. **84** (1979) 211-221

[209] A. C. Michel, L. Lianos, J. L. Rousset, P. Delichère, N. S. Prakash, J. Massardier, Y. Jugnet, J. C. Bertolini,
Surface characterization and reactivity of Pd_8Ni_{92}(111) and (110) alloys,
Surf. Sci. **416** (1998) 288-294

[210] M. G. Ramsey, F. P. Leisenberger, F. P. Netzer, A. J. Roberts, R. Raval,
High-resolution core-level photoemission of the CO-induced Pd(110) surface reconstruction,
Surf. Sci. **385** (1997) 207-215

[211] D. M. Kolb, R. Michaelis,
Influence of the surface electric field on the electronic states of an adsorbate,
J. Electroanal. Chem. **384** (1990) 507-510

[212] R. L. Borup, D. E. Sauer, E. M. Stuve,
An ex situ study of electrodeposited lead on platinum(111). Part I:
Examination of the surface redox behavior of lead and dynamic emersion,
Surf. Sci. **293** (1993) 10-26

[213] Y. Baer, P. F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling, K. Siegbahn,
Band Structure of Transition Metals Studied by ESCA,
Phys. Scripta **1** (1970) 55-65

[214] K. S. Kim, A. F. Gossmann, N. Winograd,
X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Palladium Oxides and the Palladium-Oxygen Electrode,
Anal. Chem. **46**(2) (1974) 197-200

[215] G. Kumar, J. R. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Moddeman, M. M. Jones,
Photoelectron Spectroscopy of Coordination Compounds. II. Palladium Complexes,
Inorg. Chem. **11**(2) (1972) 296-300

[216] V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, I. I. Moiseev, A. P. Sadovskii, A. S. Berenbljum,
A. G. Knizhnik, S. L. Mund,
ESCA and X-Ray Spectral Study of Pd(0), Pd(I) and Pd(II) Compounds with
Triphenylphoshine Ligands,
Inorg. Chimica Acta **35** (1979) L343-L344

[217] R. Cavicchi, S. Semancik,
Reactivity of Pd and Sn adsorbates on plasma and thermally oxidized SnO_2(110),
Surf. Sci. **257** (1991) 70-78

[218] M. Kleinert,
Die Anfangsstadien der Palladiumabscheidung auf Au(111),
Diplomarbeit, Universität Ulm, 1997

[219] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki,
Epitaxial growth of a palladium layer on an Au(100) electrode,
J. Electroanal. Chem. **473** (1999) 2-9

[220] A. Ulman,
Formation and Structure of Self-Assembled Nonolayers,
Chem. Rev. **96** (1996) 1533-1554

[221] R. W. Zehner, B. F. Parsons, R. P. Hsung, L. R. Sita,
Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from
X–[C_6H_4–C≡C–]$_n$$C_6H_4$–SH (n = 0, 1, 2; X = H, F, CH_3, CF_3, and OCH_3),
Langmuir **15** (1999) 1121-1127

[222] G. K. Jennings, P. E. Laibinis,
Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in
aqueous environments,
Colloids and Surfaces A **116** (1-2) (1996) 105-114

[223] T. Weiss, K. D. Schierbaum, W. Göpel, U. Thoden van Velzen, D. N. Reinhoudt,
Self-assembled monolayers of supramolecular compounds for chemical sensors,
Sensors and Actuators B **26** (1995) 203-207

[224] J. Rickert, T. Weiss, W. Göpel,
Self-assembled monolayers for chemical sensors: Molecular recognition by
immobilized supramolecular structures,
Sensors and Actuators B **31** (1996) 45-50

[225] T. Fukuda, Y. Maeda, H. Kitano,
Stereoselective Inclusion of DOPA Derivatives by a Self-Assembled Monolayer of
Thiolated Cyclodextrin on a Gold Electrode,
Langmuir **15** (1999) 1887-1890

[226] N. Nakashima, T. Taguchi,
pH-Sensitive phosphate lipid self-assembled monolayers on gold,
Colloids and Surfaces A **103** (3) (1995) 159-165

[227] J. Horácec, P. Skládal,
Improved direct piezoelectric biosensors operating in liquid solution for the competitive label-free immunoassay of 2,4-dichlorphenoxyacetic acid,
Anal. Chim. Acta **347** (1997) 43-50

[228] N. Higashi, M. Takahashi, M. Niwa,
Immobilization of DNA through Intercalation at Self-Assembled Monolayers on Gold,
Langmuir **15** (1999) 111-115

[229] L. Sun, R. C. Thomas, R. M. Crooks,
Real-Time Analysis of Chemical Reactions Occuring at a Surface-Confined Organic Monolayer,
J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 8850-8852

[230] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides,
Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science,
Langmuir **10** (1994) 1498-1511

[231] G. Bar, S. Rubin, T. N. Taylor, B. I. Swanson, T. A. Zawodzinski, Jr.,
J. T. Chow, J. P. Ferraris,
Patterned self-assembled monolayers of ferrocene and methyl terminated alkanethiols on Gold: A combined electrochemical, scanning probe microscopy, and surface science study,
J. Vac. Sci. Technol. A **14**(3) (1996) 1794- 1800

[232] M. Groß,
Drucken und Schreiben im Nanometermaßstab,
Spektrum d. Wiss. **9** (1999) 17-22

[233] A. S. Eberhardt, R. M. Nyquist, A. N. Parikh, T. Zawodzinski, B. I. Swanson,
Defects in Microcontact-Printed and Solution-Grown Self-Assembled Monolayers,
Langmuir **15** (1999) 1595-1598

[234] M. A. Schneeweiß,
In situ rastertunnelmikroskopische Studien zur anodischen Goldoxidation und zur Adsorption von Aminothiophenolen auf Au(111),
Dissertation, Universität Ulm, 1997

[235] C. M. Whelan, M. R. Smith, C. J. Barnes,
HREELS, XPS, and Electrochemical Study of Benzenethiol Adsorption on Au(111),
Langmuir **15** (1999) 116-126

[236] W. A. Hayes, C. Shannon,
Electrochemistry of Surface-Confined Mixed Monolayers of 4-Aminothiophenol and Thiophenol on Au,
Langmuir **12** (1996) 3688-3694

[237] W. A. Hayes, H. Kim, X. Yue, S. S. Perry, C. Shannon,
Nanometer-Scale Patterning of Surfaces Using Self-Assembly Chemistry.
2. Preparation, Characterization, and Electrochemical Behavior of Two-Component Organothiol Monolayers on Gold Surfaces,
Langmuir **13** (1997) 2511-2518

[238] S. Kuwabata, R. Fukuzaki, M. Nishizawa, C. R. Martin, H. Yoneyama,
Electrochemical Formation of a Polyanailine-Analogue Monolayer on a Gold Elektrode,
Langmuir **15** (1999) 6807-6812

[239] K. T. Carron, L. G. Hurley,
Axial and Azimuthal Angle Determination with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Thiophenol on Copper, Silver, and Gold Surfaces,
J. Phys. Chem. **95** (1991) 9979-9984

[240] S. Liu, Z. Tang, A. Bo, E. Wang, S. Dong,
Electrochemistry of heteropolyanions in colombically linked self-assembled monolayers,
J. Electroanal. Chem. **458** (1988) 87-97

[241] E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner,
pH-switched electrochemistry of pyrroloquinoline quinone at Au electrodes modified by functionalized monolayers,
J. Electroanal. Chem. **408** (1996) 107-112

[242] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruehning, I. Rubinstein,
Thioaromatic Monolayers on Gold: A new Family of Self-Assembling Monolayers,
Langmuir **9** (1993) 2974-2981

[243] D. A. Stern, E. Wellner, G. N. Salaita, L. Laguren-Davidson, F. Lu, N. Batina, D. G. Frank, D. C. Zapien, N. Walton, A. T. Hubbard,
Adsorbed Thiophenol and Related Compounds Studied at Pt(111) Electrodes by EELS, Auger Spectroscopy, and Cyclic Voltammetry,
J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 4885-4893

[244] Q. Jin, J. A. Rodriguez, C. Z. Li, Y. Drici, N. J. Tao,
Self-assembly of aromatic thiols on Au(111),
Surf. Sci. **425** (1999) 101-111

[245] M. H. Schoenfisch, J. E. Pemberton,
Effects of Electrolyte and Potential on the in Situ Structure of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver,
Langmuir **15** (1999) 509-517

[246] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Gölzhäuser, S. Frey, M. Grunze,
Modification of alkanethiolate on Au-substrate by low energy electron irradiation: Alkyl chains and the S/Au interface,
Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999) 3163-3171

[247] U. W. Hamm, V. Lazarescu, D. M. Kolb,
Adsorption of pyrazine on Au(111) and Ag(111) electrodes: An *ex situ* XPS study,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**(20) (1996) 3785-2790

[248] V. Lazarescu,
Adsorption of pyrazine on Au(111) and Ag(111): on the role of the electronic factor,
Surf. Sci. **335** (1995) 227-234

[249] M.B. Bryant, R.M. Crooks,
Determination of Surface pK_a Values of Surface-Confined Molecules Derivatized with pH-Sensitive Pendant Groups,
Langmuir **9** (1993) 385-387

[250] H. J. Dudek, Auger-Elektronen-Mikroanalyse, Grundlagen und Anwendungen, und M. F. Ebel, Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie, in:
M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, AES, Auger-Elektronen-Spektroskopie, XPS, Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie, Springer-Verlag Berlin, 1985, 97-220

[251] A. McNeillie, D. H. Brown, W. E. Smith, M. Gibson, L. Watson,
X-Ray Photoelectron Spectra of Some Gold Compounds,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980** (1980) 767-770

[252] T. D. Thomas, P. Weightman,
Valence electronic structure of AuZn and AuMg alloys derived from a new way of analyzing Auger-parameter shifts,
Phys. Rev. B **33**(8) (1986) 5406-5413

[253] F. Bensebaa, Y. Zhou, Y. Deslandes, E. Kruus, T. H. Ellis,
XPS study of metal-sulfur bonds in metal-alkanethiolate materials,
Surf. Sci. **405** (1998) L472-476

[254] T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, I. Kojima, H. Azehara, H. Hokari, U. Akiba, M. Fujihira,
High-Resolution X-ray Photoelectron Spectra of Organosulfur Monolayers on Au(111): S(2p) Spectral Dependence on Molecular Species,
Langmuir **15** (1999) 6799-6806

[255] D. Zerulla, I. Uhlig, R. Szargan, T. Chassé,
Competing interaction of different thiol species on gold surfaces,
Surf. Sci. **402-404** (1998) 604-608

[256] B. Jäger, H. Schürmann, H. U. Müller, H-J. Himmel, M. Neumann, M. Grunze, Ch. Wöll,
X-ray and Low Energy Electron Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers on Au-substrates,
Z. Phys. Chem. **202** (1997) 263-272

[257] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger,
X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces,
Langmuir **12** (1996) 5083-5086

[258] B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Hohansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn,
Molecular Spectroscopy by Means of ESCA, II. Sulfur Compounds,
Phys. Scripta **1** (1970) 286-298

[259] C.-J. Zhong, R. C. Brush, J. Anderegg, M. D. Porter,
Organosulfur Monolayers at Gold Surfaces: Reexamination of the Case for Sulfide Adsorption and Implications to the Case for Sulfide Adsorption and Implications to the Formation of Monolayers from Thiols and Disulfides,
Langmuir **15** (1999) 518-525

[260] Y. Mo, M. Sandifer, C. Sukenik, R. J. Barriga, M. P. Soriaga, D. Scherson,
In Situ Quartz Crystal Microgravimetric Studies of Molecular Adsorbates Containing Thiol and Hydroquinone Moieties Bound to Au(111) Surfaces in Aqueous Electrolytes,
Langmuir **11** (1995) 4626-4628

[261] L. Sun, B. Johnson, T. Wade, R. M. Crooks,
Selective Electrostatic Binding of Ions by Monolayers of Mercaptan Derivatives Adsorbed to Gold Substrates,
J. Phys. Chem. **94** (1990) 8869-8871

[262] T. Yoshida, S. Sawada,
X-Ray Photoelectron Spectroscopy of EDTA,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**(1) (1974) 50-53

[263] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly,
Nitrogen 1s Electron Binding Energies. Correlations with Molecular Orbital Calculated Nitrogen Charges,
Inorg. Chem. **8**(12) (1969) 2642-2647

[264] B. J. Lindberg, J. Hedman,
Molecular Spectroscopy by Means of ESCA,
Chem. Scripta **7** (1975) 155-166

[265] T. Yoshida,
An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Several Ligands in Coordination Compounds,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **53** (1980) 1327-1330

[266] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo,
Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold,
J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 321-335

[267] H. Hagenström, M. A. Schneeweiß, D. M. Kolb,
Modification of a Au(111) Electrode with Ethanethiol. 1. Adlayer Structure and Electrochemistry,
Langmuir **15** (1999) 2435-2443

[268] F. T. Wagner,
Simulation of the Electrical Double-Layer in Ultrahigh Vacuum, in:
J. Lipkowski, P. N. Ross, Structure of Electrified Interfaces,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1993, 309-400

[269] M. P. Soriaga, K. Itaya, J. L. Stickney,
In-situ STM and electrochemical UHV technique: Complementary, Noncompeting Techniques, in: W. J. Lorenz, W. Plieth, Electrochemical Nanotechnology: In Situ Local Probe Techniques at Electrochemical Interfaces,
WILEY-VCH, Weinheim 1998, 267-276

[270] G. J. Jung, C. K. Rhee,
Two electrochemical processes for the deposition of Sb on Au(100) and Au(111): irreversible adsorption and underpotential deposition,
J. Electroanal. Chem. **463** (1997) 277-280

[271] J. Clavilier, J. M. Feliu, A. Aldaz,
An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes,
J. Electroanal. Chem. **243** (1988) 419-433

[272] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb,
On the valence state of bismuth adsorbed on a Pt(111) electrode: an electrochemistry, LEED and XPS study,
Electrochim. Acta **43**(19-20) (1988) 2969-2978

[273] E. R. Savinova, D. Y. Zemlyanov, A. Scheybal, R. Schlögl, K. Doblhofer,
Ex Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Interface between a Ag(111) Electrode and an Alkaline Electrolyte. 2. Structure of the Double Layer,
Langmuir **15** (1999) 6552-6556

Symbole und Abkürzungen

α Beobachtungs- bzw. Austrittswinkel eines Elektrons relativ zur Probennormalen

β Eintrittswinkel der Röntgenstrahlen relativ zur Probennormalen

γ Oberflächenspannung = Arbeit, um eine Einheitsfläche an neuer Oberfläche zu bilden

γ^{sv} Oberflächenspannung der Phasengrenze fest-gasförmig

γ^{sl} Oberflächenspannung der Phasengrenze fest-flüssig

γ^{lv} Oberflächenspannung der Phasengrenze flüssig-gasförmig

ϑ_{Ad} Bedeckungsgrad eines Adsorbats ($\vartheta_{Ad} = 1$ für eine dichtest gepackte Monolage)

θ_{Ad} Bedeckungsgrad eines Adsorbats (relativ zur Zahl der Substratatome)

Θ Benetzungswinkel, Randwinkel

δ_{nm} KRONECKER-Deltasymbol: $\delta_{nm} = 1$ für $n = m$, $\delta_{nm} = 0$ für $n \neq m$

$\delta\chi^{M}$ Änderung des Oberflächenpotentials von M bei Kontakt mit der Lösung

ε_0 Elektrische Feldkonstante: $\varepsilon_0 = 8.854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m

ε_{nm} Dehnung einer Oberfläche durch elastische Deformation (*surface strain*)

ε_{rel} Korrekturterm für die Energie aufgrund relativistischer Prozesse

ε_{rel} Korrekturterm für die Energie aufgrund von Korrelationsprozessen

ε_r Permittivitätszahl, Dielektrizitätszahl

λ = AL *attenuation length*, Abschwächungslänge (Annahme: Exponentialgesetz gilt)

λ_e DEBROGLIE -Wellenlänge eines bewegten Teilchens

λ_t = TMFP *total mean free path*, gesamte mittlere freie Weglänge, d.h. die mittlere Weglänge zwischen zwei beliebigen Stößen, elastisch oder inelastisch

λ_a = AP *attenuation parameter*, Abschwächunsparameter, Kehrwert der Steigung der logarithmisch aufgetragenen Tiefenverteilungsfunktion für großes *z*

λ_i = IMFP *inelastic mean free path*, inelastische mittlere freie Weglänge

λ_{tr} =TRMFP *transport mean free path*, mittlere Transportweglänge, durchschnittliche Weglänge, die ein Elektron zurücklegt, bis sein Impuls in der ursprünglichen Richtung ausschließlich durch elastische Streuung auf 1/*e*-tel seines Anfangswertes reduziert ist

μ chemisches Potential

μ_0 Kosinus des Austrittswinkels $\mu_0 = \cos\alpha$

ν Frequenz des Lichts

ρ Dichte

σ Ladungsdichte

τ Zeitkonstante, RC-Glied $\tau = RC$ mit R = Elektrolytwiderstand, C = Doppelschichtkapazität

Φ^{M} Austrittsarbeit

Φ_{Probe} Austrittsarbeit der Probe

Φ_{Sp} Austrittsarbeit des Spektrometereintrittsspalts

$\Phi(z, \mu_0)$ =DDF *depth distribution function*, Tiefenverteilungsfunktion, die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron aus der Tiefe z die Oberfläche ohne Energieverlust unter dem durch μ_0 bestimmten Winkel verläßt

a Atomgröße (= Molvolumen/AVOGADRO-Konstante)

C_G GOUY-CHAPMAN-Modell-Kapazität, Kapazität der diffusen Schicht

C_i Kapazität der inneren Doppelschicht (nach Helmholtz und/oder Metallbeitrag)

d* Abstand auf dem Beugungsbild (reziproker Raum)

e_0 Elektrische Elementarladung: $e = 1.602176462 \cdot 10^{-19}$ C

E Elektrodenpotential

$E_{\sigma=0}$ Nulladungspotential

E_B^F auf das Ferminiveau bezogene Elektronenbindungsenergie

E_{kin} kinetische Energie des Elektrons

E_p Energie einer Plasmonenschwingung

F_{Su} Fläche der primitiven Oberflächen-Einheitszelle des Substrats

F_{Ad} Fläche einer quadratischen, primitiven Oberflächen-Einheitszelle des Adsorbats

g^S Potentialbeitrag der Orientierung der Solvensmoleküle beim Kontakt mit M

g_{nm} elastische Spannung = Arbeit zur elastischen Deformation (*surface stress*)

h PLANCK-Konstante: $h = 6.62606876 \cdot 10^{-34}$ J·s

$\hbar$ Drehimpulsquantum: $\hbar = h / 2\pi = 1.054571596 \cdot 10^{-34}$ J·s

I Intensität (XPS in counts/scan, AES: willk. Einheiten)

k BOLTZMANN-Konstante: $k = 1.3806503 \cdot 10^{-23}$ J/K

K von der Referenzelektrode abhängige Konstante (Potentialdifferenz)

l Nebenquantenzahl (l = 0,1,2,3 für s, p, d, f -Orbitale)

l_D Debyelänge

m_e Ruhemasse des Elektrons: $m_e = 9.1093897 \cdot 10^{-31}$ kg

M Molmasse

N_A AVOGADRO-Konstante: $N_A = 6.02214199 \cdot 10^{23}$ /mol

p Druck

Q Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der elastischen Elektronenstreuung

R_X^{in} intraatomare Relaxationsenergie

R_X^{ex}	extraatomare Relaxationsenergie
t	Zeit
T	absolute Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
v	Benetzungsgeschwindigkeit $\mathrm{v} = \mathrm{d}r/\mathrm{d}t$
v	Zahl der Valenzelektronen
X^M	Phasengrenzenparameter (*interfacial parameter*)
z	Tiefe in der Probe

Abb.	Abbildung
AmTP	Aminothiophenol
AES	Augerelektronenspektroskopie
CV	zyklisches Voltammogramm/zyklische Voltametrie
CHA	*concentric hemispherical analyser*, konzentrischer Halbkugelschalenanalysator
EC	Elektrochemie
EELS	*electron energy loss spectroscopy*, Elektronen-Energieverlustspektroskopie
ECK	Elektrochemiekammer der UHV-Anlage
ESCA	*electron spectroscopy for chemical analysis*, Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse
FWHM	*full width at half maximum*, Halbwertsbreite
HREELS	*high resolution electron energy loss spectroscopy*, hochaufgelöste Elektronen-Energieverlustspektroskopie
HK	Hauptkammer der UHV-Anlage
Kap.	Kapitel
LEED	*low energy electron diffraction*, Beugung langsamer Elektronen
nhe	*normal hydrogen electrode*, Normalwasserstoffelektrode
pzc	*potential of zero charge*, Nulladungspotential
RHEED	*reflection high energy electron diffraction*, Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion
SAM	*self assembled monolayer*, selbstorganisierte Monolage
SCE	*saturated calomel electrode*, gesättigte Kalomelelektrode
SHE	*standard hydrogen electrode*, Standardwasserstoffelektrode
STM	*scanning tunneling microscope*, Rastertunnelmikroskop(ie)
UHV	Ultrahochvakuum
UPD	*underpotential deposition*, Unterpotentialabscheidung
UPS	*ultra-violet photoelectron spectroscopy*, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
vs.	*versus,* gegen
XPS	*x-ray photoelectron spectroscopy*, Röntgen-Photoelektronenspektrometrie

Veröffentlichungen

U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb,
On the valence state of bismuth adsorbed on a Pt(111) electrode: an electrochemistry, LEED and XPS study,
Electrochim. Acta **43**(19-2) (1998) 2969-2978

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in
U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb,
The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: an ex situ approach to the immersion technique,
J. Electroanal. Chem. **414** (1996) 85

Danksagung

Dem Wissenschaftlichen Betreuer und Doktorvater Prof. Dr. D. M. Kolb danke ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Betreuung meiner Arbeit.

Prof. Dr. W. Witschel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Dr. Uwe W. Hamm danke ich für die Einarbeitung in die Bedienung der UHV-Anlage.

Meiner Frau danke ich für ihre Geduld sowie die Hilfe beim Korrekturlesen und Ausdrucken.

Allen Mitgliedern der Abteilung Elektrochemie danke ich für die freundliche Begleitung und die Unterstützung und für anregende Diskussionen. Besonders danke ich M. Kleinert für die Überlassung von STM-Bildern und R. Randler für das Korrekturlesen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Dominik Kramer

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Dominik Kramer
Geburtsdatum:	22.05.1969
Geburtsort:	Riedlingen (Württ.)
Familienstand:	verheiratet (seit 22.05.98)
Staatsbürgerschaft:	deutsch

Schulbildung

1975 – 1979	Grundschule in Uttenweiler
1979 – 1988	Gymnasium in Riedlingen
19.05.1988	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Studium und Beruf

1988 – 1995	Studium der Chemie in Ulm
24.03.95	Diplomprüfung
07.94-03.95	Diplomarbeit in der Abteilung Elektrochemie („Struktur und chemische Zusammensetzung von Bismutschichten auf Pt(111)- und Au(111)-Elektroden: Eine UHV-Untersuchung“)
ab 01.04.95	Promotion in der Abteilung Elektrochemie
01.04.95 – 31.03.96	wissenschaftliche Hilfskraft der Universität Ulm
01.04.96 – 31.03.98	wissenschaftlicher Angestellter, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Projekt „UHV-Untersuchungen an Elektroden zur Struktur und chemischen Zusammensetzung von Adsorbatschichten“)
01.04.98 – 29.02.00	wissenschaftlicher Angestellter der Abteilung Elektrochemie