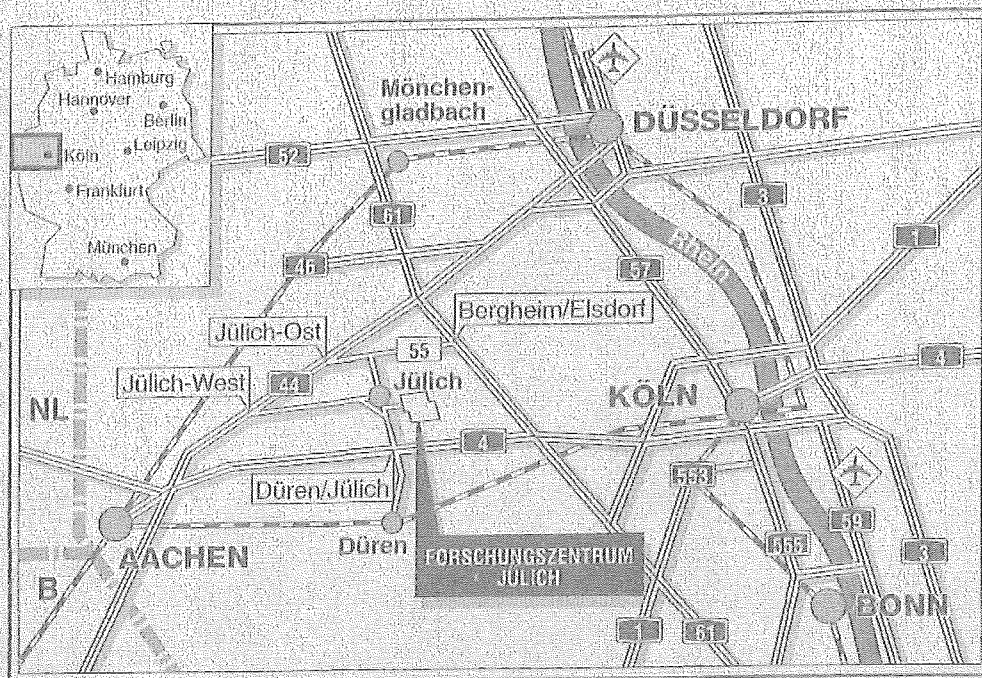


Institut für Energieverfahrenstechnik

**Untersuchung der Metall/Elektrolyt-
Grenzfläche mit Oberflächenröntgen-
beugung**

Jochen Schmidberger



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3335

ISSN 0944-2952

Institut für Energieverfahrenstechnik Jüli-3335

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchung der Metall/Elektrolyt- Grenzfläche mit Oberflächenröntgen- beugung

Jochen Schmidberger

Abstract

In this work the structure of the metal/electrolyte interface was characterized by *in-situ* X-ray surface diffraction (XRSD). For this purpose an electrochemical cell was developed which allowed the simultaneous application of the XRSD technique and the method of cyclic voltammetry. The cell is constructed in such a way that it operates in a thin layer mode during the X-ray scattering experiments and is filled with electrolyte for the recording of cyclic voltammograms.

With this cell the following metal/electrolyte interfaces were investigated: Au(100)/aqueous HClO₄, Au(100)/aqueous H₂SO₄, Pt(100)/aqueous HClO₄, Pt(111)/aqueous H₂SO₄. In all cases the single crystal surfaces are unreconstructed under the given experimental conditions and exhibit a certain island coverage and vacancy density depending on the surface orientation. No anion adsorption effect could be detected by XRSD except in the case of the Au(100)/aqueous H₂SO₄ interface. The analysis revealed an ordered commensurable adsorption layer of sulfate or hydrogensulfate ions with an coverage of about (35±10)%. However, no definite adsorption structure could be determined as shown in the discussion.

On the basis of the results of the clean single crystal surfaces in contact with an electrolyte the structure and electrochemical behaviour of copper underpotential deposition (UPD) on Au(100) and ruthenium deposition on Pt(100) and Pt(111) were characterized.

The copper UPD on Au(100) was chosen as an example of an (1x1)-adsorption. In contrast to the metal deposition systems investigated before this system allowed for the first time the observation of an ordered commensurable metal adsorption layer by XRSD under *in-situ* electrochemical conditions. Furthermore, the anion effect on the structure of the copper UPD on Au(100) was studied in aqueous perchloric acid, aqueous sulfuric acid and in mixtures of both. Detailed experiments with cyclic voltammetry and XRSD were performed. The investigations showed that in presence of H₂SO₄ the copper UPD occurs in a two-step process: first a Cu⁺ ion layer is formed on the Au(100) surface, than the complete discharge occurs. The second step is not observed in pure aqueous perchloric acid. The observed effects have been discussed and interpreted also under consideration of results from STM and QCM investigations of this system.

The investigations of the ruthenium deposition on Pt(100) occurred in perchloric acid while the experiments on Pt(111) were performed in sulfuric acid. In both cases that ruthenium is deposited in the highly coordinated four-fold-hollow and three-fold-hollow sites, respectively, and form a monoatomically high adsorption layer in a commensurable (1x1)-structure. Thus, the XRSD experiments show that the structure of the initial stages of the ruthenium deposition on platinum as well as the copper UPD on gold single crystal surfaces occurs according to the structure of the substrate lattice.

The XRSD results of the ruthenium deposition on Pt(111) in aqueous H₂SO₄ are in good agreement with STM measurements of this system. The comparison of the results obtained by XRSD and STM demonstrates that both techniques reveal partly the same but also complementary information on the interface structure. Therefore, only the consideration of both techniques yields a profound knowledge of the interface structure and underlines the importance of XRSD for the understanding of electrocatalytic processes and the establishing of a correlation between structure and reactivity on an atomic scale.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Elektrochemische Metallabscheidung	5
2.1.1. Nernstsche Gleichung	6
2.1.2. Unterpotentialabscheidung (UPD)	6
2.1.3. Wachstumsformen	8
2.2. Röntgenbeugung	9
2.2.1. Kristallographische Begriffe und Nomenklaturen	9
2.2.2. Braggsche Reflexionsbedingung	13
2.2.3. Streuvektor	14
2.2.4. Das reziproke Gitter	15
2.2.5. Intensität der Bragg-Reflexe	16
2.2.6. Oberflächenröntgenbeugung (XRSD=X-Ray Surface Diffraction)	21
2.2.7. Integrierte Intensität	27
2.2.8. Entwicklung und Möglichkeiten der XRSD	28
2.3. Zyklische Voltametrie	31
3. Experimentelle Technik	33
3.1. Meßanordnung der zyklischen Voltametrie	33
3.2. Meßanordnung der XRSD	34
3.2.1. Aufbau eines Synchrotrons	35
3.2.2. Aufbau der Strahlführungsvorrichtungen (Beamline)	37
3.2.3. Diffraktometer	38
3.2.4. Auflösungsfunktion	40
3.2.5. XRSD-Meßzelle	40
3.2.6. XRSD-Datenaufnahme	43
3.2.7. Wahl der Koordinatensysteme	46
3.3. Meßzellen-, Elektroden- und Elektrolytpräparation	50
4. Charakterisierung der reinen Einkristallobereflächen	53
4.1. Au(100)-Oberfläche	53
4.1.1. Elektrochem. Charakterisierung der Au(100)/wässr. HClO ₄ -Grenzfläche	53
4.1.2. Struktur der Au(100)/wässr. HClO ₄ -Grenzfläche	56
4.1.3. Sensitivitätsanalyse	61
4.1.4. Einfluß der Flammenerhitzung auf die Oberflächenstruktur	63
4.1.5. Sulfatadsorption auf Au(100)	65
4.2. Pt(100)-Oberfläche in wässr. Perchlorsäure	69
4.3. Die Pt(111)/wässr. H ₂ SO ₄ -Grenzfläche	75

5. Kupfer-UPD auf Au(100)	83
5.1. Elektrochemische Charakterisierung in wässr. HClO_4 und wässr. H_2SO_4	84
5.2. Struktur der Kupfer-UPD in wässr. HClO_4	92
5.3. Struktur der Kupfer-UPD in wässr. H_2SO_4	97
5.4. Struktur der Kupfer-UPD in Lösungen aus HClO_4 und H_2SO_4	99
5.5. Zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse	101
6. Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen	107
6.1. Ruthenium OPD auf Pt(111)	108
6.1.1. Elektrochemische Charakterisierung	108
6.1.2. Rutheniumadsorptionsstruktur auf Pt(111)	109
6.1.3. Pt(111)-Oberfläche nach der Rutheniumauflösung	112
6.2. Ruthenium OPD auf Pt(100)	114
6.2.1. Elektrochemische Charakterisierung	114
6.2.2. Strukturbestimmung mit XRD	116
6.2.3. Sensitivitätsanalyse (zweite Rutheniumschicht) und Diskussion	120
7. Zusammenfassung	123
Anhang	128
A.1. Tabelle der verwendeten Akronyme	128
A.2. Symbolverzeichnis	129
A.3. Literaturverzeichnis	132
A.4. Publikationen	140

Danksagung

1. Einleitung

Zur Optimierung und Weiterentwicklung elektrochemischer Sensoren und moderner Elektrokatalysatoren werden in der Elektrochemie große Anstrengungen unternommen, den Einfluß der Elektrodenoberflächenstruktur auf elektrochemische Reaktionen zu untersuchen. Ziel der Anstrengungen ist die Herstellung einer Korrelation zwischen Struktur und Reaktivität.

Die traditionelle Elektrochemie mit ihren Methoden liefert in diesem Zusammenhang makroskopische Aussagen über die Thermodynamik und Reaktionskinetik elektrochemischer Prozesse und erbringt damit einen Beitrag zum Verständnis der Reaktivität von Elektrodenoberflächen. Um ein Verständnis über die Mechanismen elektrochemischer Reaktionen zu erhalten, ist es wichtig, die mikroskopische Struktur der Doppelschicht zu betrachten und im Fall der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche die Metalloberfläche als Reaktionspartner in den Überlegungen zu berücksichtigen.

Zu diesem Zweck wurden in den letzten 10-15 Jahren struktursensitive Methoden in die Elektrochemie eingeführt, die unter in-situ elektrochemischen Bedingungen eingesetzt werden können. Man macht sich dabei die Methoden der Oberflächenphysik zunutze und versucht diese Methoden auf elektrochemische Systeme zu übertragen.

Begonnen hat diese Entwicklung mit der Elektreflexion im Sichtbaren und nahen UV, die Aussagen über optische Eigenschaften der Metalloberfläche in Kontakt mit einem Elektrolyt liefert [1,2]. Des weiteren sind vibrationsspektroskopische Methoden wie die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie [3,4] und die Infrarotspektroskopie [5] zu nennen, die Informationen über Reaktionsprodukte und Zwischenprodukte sowie ihre Bindungsverhältnisse zur Metalloberfläche ergeben. Direkte Strukturaussagen waren jedoch erst mit dem in-situ STM möglich, welches zweidimensionale Abbildungen der Oberflächentopographie, oder genauer, der Zustandsdichte am Fermi-niveau der Elektrode liefert [6]. Im Zusammenhang mit struktursensitiven Methoden sind auch die röntgenabsorptionsspektroskopischen Methoden EXAFS und XANES zu erwähnen, die Aussagen sowohl über die mikroskopische Struktur der nächsten Umgebung eines Oberflächenatoms als auch über den Oxidationszustand geben [7].

Die Röntgenbeugung ist ebenfalls eine struktursensitive Methode und wird traditionell zur Untersuchung geordneter Strukturen mit langer Reichweite ($\sim 500\text{\AA}$) in Festkörpern eingesetzt. Zur Strukturdetektion kommen dabei Photonen im Wellenlängenbereich von $0.01\text{\AA}$ bis einige $10\text{\AA}$ zum Einsatz. Der Vorteil der Verwendung von Photonen, also einer mit Materie schwach wechselwirkenden Sonde, liegt in der Möglichkeit, vergrabene Strukturen untersuchen zu können. Die Röntgenbeugung erlaubt beispielsweise die Untersuchung der Grenzfläche zweier aneinandergrenzender Festkörper oder, wie in dieser Arbeit, die Untersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche unter in-situ elektrochemischen Bedingungen.

Für die Anwendung dieser Methoden auf die Untersuchung von Oberflächenstrukturen birgt die Verwendung von Photonen jedoch einen Nachteil in sich. Um ein oberflächensensitives Signal zu erhalten, sind nämlich aufgrund des schwach wechselwirkenden Charakters dieser Sonde mit Materie hochintensive Röntgenquellen nötig. Dies ist der Grund, warum man lange Zeit dachte, daß eine Anwendung der Röntgenbeugung auf die Untersuchung von Oberflä-

chenstrukturen, insbesondere auf elektrochemische Problemstellungen und der damit verbundenen hohen diffusen Streuung der Photonen in der Elektrolytschicht, nicht möglich ist.

Durch die Entwicklung der *Synchrotrons* ergaben sich jedoch Intensitätssteigerungen mit einem Faktor von 10^6 - 10^{12} gegenüber der klassischen Röntgenröhre. Zur Illustration dieses Intensitätsanstiegs der verfügbaren Röntgenquellen in den letzten 70-80 Jahren ist in Abb. 1.1 die Brillanz gegen das Installationsjahr der entsprechenden Technik dargestellt. Man erkennt sehr deutlich den starken Anstieg in der Brillanz der Röntgenquellen mit der einsetzenden Entwicklung der Synchrotrons. Des weiteren zeigt die Abbildung, daß trotz der hohen Brillanz der Synchrotrons zweiter Generation (SOR, DESY, SRS, SSRL, NSLS) mit der Errichtung des Synchrotrons in Grenoble (ein Synchrotron der dritten Generation) nochmals eine erhebliche Brillanzsteigerung möglich war.

Die hohe Brillanz, die mit den Synchrotrons erreicht wird, erbrachten der Röntgenbeugung den Durchbruch in ihrer Anwendung auf Oberflächenstrukturuntersuchungen und man bezeichnet diese Methode als *Oberflächenröntgenbeugung* oder im angelsächsischen Sprachgebrauch als *X-Ray Surface Diffraction* (XRSD).

Mit der verbesserten Zugänglichkeit zu hochintensiven Röntgenquellen wird XRSD auf eine Vielzahl von Systemen zur Oberflächenstrukturbestimmung verwendet. Ihre Anwendung auf elektrochemische Systeme setzte dabei um 1986 ein. Eine Zusammenfassung der geschichtlichen Entwicklung der XRSD und die Vorstellung bisheriger Ergebnisse bei ihrer Anwendung auf die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche soll am Ende des Abschnitts 2.2 erfolgen, nachdem zuvor die Methode erläutert wurde und damit die Beschreibung der Messungen verständlicher wird.

Auch in dieser Arbeit wurde XRSD zur Strukturuntersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche unter in-situ elektrochemischen Bedingungen in Kombination mit der zyklischen Voltametrie eingesetzt. Es werden dabei die Systeme der Kupferadsorption auf Au(100) und die Rutheniumabscheidung auf Pt(100) bzw. Pt(111) untersucht. Die Experimente mit XRSD an diesen Metallabscheidungssystemen können als Fortsetzung der in den letzten 5-7 Jahren begonnenen Experimente an solchen Systemen verstanden werden und dienen der Gewinnung tiefergehender Einsichten in die Prozesse der elektrochemischen Metallabscheidung und der sich dabei bildenden Strukturen.

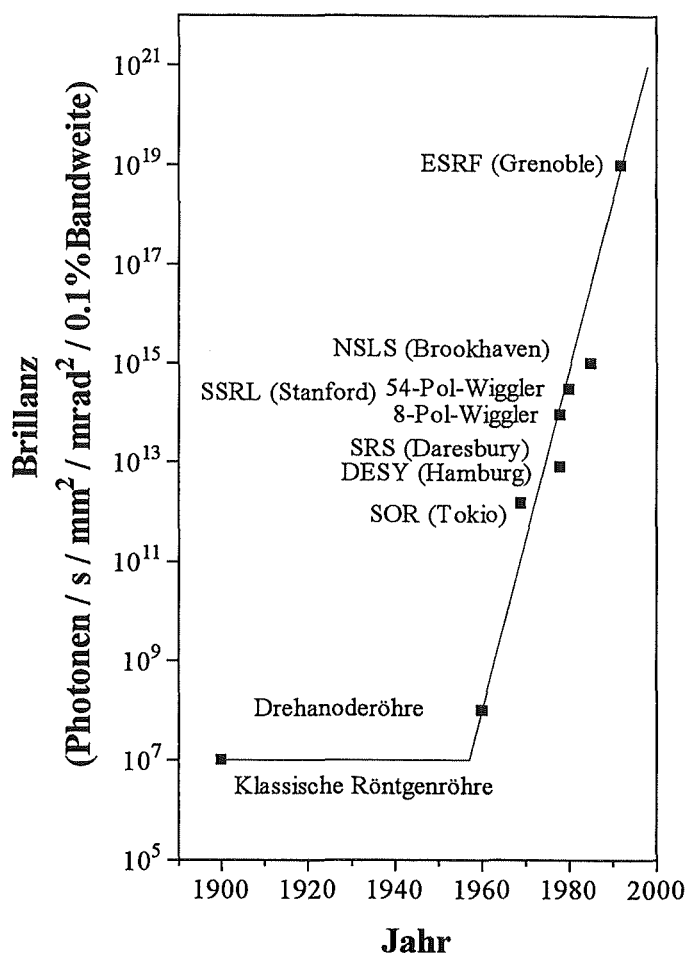


Abb. 1.1: Brillanz verschiedener Röntgenquellen gegenüber dem Installationsjahr der entsprechenden Technik [8].

Das System der Kupfer-Underpotentialabscheidung (UPD=**underpotential deposition**) auf Au(100) wurde in diesem Zusammenhang ausgewählt, da es im Gegensatz zu den bislang mit in-situ XRSD untersuchten Metallabscheidungssystemen aufgrund der Radienverhältnisse von Kupfer zu Gold ein Studium einer (1x1)-Adsorption zuläßt. Für die Überprüfung der Anwendbarkeit der XRSD auch auf solche Systeme ist die Kupfer-UPD auf Au(100) sehr gut geeignet, weil sie schon mit zyklischer Voltametrie [9], in-situ STM [10], in-situ EXAFS [11,12] und in-situ XANES [13] untersucht wurde und damit bereits einige Vergleichsdaten existieren. Trotz der intensiven Untersuchung der Kupfer-UPD auf Au(100) bestehen immer noch Fragen in bezug auf den Abscheidungsmechanismus und den Anioneneinfluß auf die Abscheidungsstruktur, so daß nach der Überprüfung der Anwendbarkeit der XRSD auf dieses System versucht wird, durch Kombination der mit XRSD gewonnenen Strukturdaten und den Ergebnissen der zyklischen Voltametrie, Antworten auf diese Fragen zu geben.

Platin-Ruthenium-Legierungskatalysatoren sind von großer Bedeutung für den Einsatz in Niedertemperaturbrennstoffzellen [14]. Sie zeigen für die elektrokatalytische Oxidation organischer Moleküle wie CO oder Methanol eine gegenüber reinem polykristallinen Platin erhöhte katalytische Wirkung [15,16,17]. Zur Aufklärung der mit diesen Prozessen verbundenen Reaktionsmechanismen erfolgten Experimente mit zyklischer Voltametrie und Infrarotspektroskopie [18] an rutheniumbedeckten Platineinkristalloberflächen. Für deren Interpretation wird das Wissen über die mikroskopische Struktur der Elektrodenoberflächen benötigt, so daß in dieser Arbeit XRSD-Experimente an diesen Systemen erfolgten und mit bereits existierenden STM-Untersuchungen [18] verglichen werden.

Das System der Rutheniumabscheidung auf Platin ist ein Überpotentialabscheidungssystem (OPD=**overpotential deposition**). Überpotentialabscheidungssysteme sind schwieriger als UPD Systeme zu handhaben, so daß bislang alle in-situ XRSD Experimente zur Metallabscheidung an UPD-Systemen durchgeführt wurden. In dieser Arbeit wird somit erstmalig gezeigt, daß die in-situ XRSD auch zur Untersuchung von Überpotentialabscheidungssystemen geeignet ist. Sie liefert in bezug auf die Rutheniumabscheidung auf Platin ergänzende Strukturinformationen zu denen, die bereits aus in-situ STM-Experimenten bekannt sind und vertiefen das Wissen über diese Oberflächenstruktur.

Vor der Untersuchung der Metallabscheidungssysteme wurden zunächst die reinen Einkristalloberflächen in Kontakt mit einem Elektrolyten mit zyklischer Voltametrie und mit XRSD untersucht. Im einzelnen sind dies die Au(100)/wässr. Perchlorsäure-, Au(100)/wässr. Schwefelsäure-, Pt(100)/wässr. Perchlorsäure- und Pt(111)/wässr. Schwefelsäure-Grenzfläche. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieser Grenzflächen dienen als Interpretationsgrundlage für die Metallabscheidungssysteme und zeigen interessante Einsichten in die Struktur der Doppelschicht dieser Systeme.

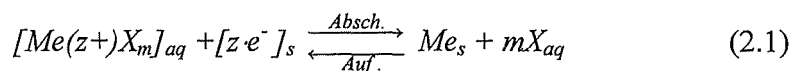
Die Ergebnisse der elektrochemischen und strukturellen Untersuchungen der reinen Einkristall/Elektrolyt-Grenzflächen werden in Kapitel 4, die der Kupfer-UPD auf Au(100) in Kapitel 5 und die der Rutheniumabscheidung auf Pt(100) bzw. Pt(111) in Kapitel 6 dargestellt. Bevor jedoch mit der Präsentation der Ergebnisse begonnen wird, sollen in Kapitel 2 zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert und in Kapitel 3 die experimentelle Technik dargelegt werden.

2. Grundlagen

Wir beginnen mit einem Abschnitt über die Metallabscheidung auf Metallsubstraten, wobei unter anderem die Begriffe der Unterpotential- und Überpotentialabscheidung definiert werden. Im folgenden Abschnitt 2.2 wird die Methode der *Oberflächenröntgenbeugung* (XRSD) beschrieben. Da XRSD eine neue Untersuchungstechnik ist, wird dieser Methode die größte Aufmerksamkeit gewidmet. Beendet wird das Kapitel mit einer kurzen Einführung in die elektrochemische Untersuchungsmethode der zyklischen Voltametrie.

2.1. Elektrochemische Metallabscheidung

Die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Metallen in wässriger Lösung läuft entsprechend der stöchiometrischen Gleichung



ab. Dabei sind $Me(z+)$ z-valente Metallionen des Metalls Me, X komplexbildende Atomgruppen oder Moleküle eines Liganden und z die Anzahl der übertragenen Elektronen e^- .

Die Abscheidung eines Metalls aus einer in der Lösung enthaltenen ionischen Spezies erfolgt in verschiedenen Teilschritten. Die ionische Spezies kann in der Lösung als einfach solvatisiertes Ion (z.B. Cu^{2+} -Ion) oder als zentrales Metallion umgeben von einer komplexen Hülle aus Liganden und Lösungsmittelmolekülen (Komplexe Rutheniumionen) vorliegen. Da gelöste Spezies mit einer komplexen Hülle aus Liganden und Lösungsmittelmolekülen im allgemeinen nicht direkt am Ladungstransfer beteiligt sind, wird der erste Schritt der Abscheidung zunächst eine Umwandlung in eine elektroaktive Spezies sein. Dieser Schritt läuft während des Transports (Diffusion) der Spezies zur Elektrodenoberfläche ab und findet schon vor oder in der Doppelschicht statt. Bevor der Ladungstransfer stattfinden kann, adsorbiert die Spezies an der äußeren oder inneren Helmholtzschicht der Elektrodenoberfläche. Die Entladung kann im Fall eines mehrfach positiven Metallions in mehreren Schritten erfolgen, wobei es zur teilweisen Desolvatisierung und möglicherweise einer chemischen Umwandlung der adsorbierten Spezies kommt. Die Entladung muß dabei keinesfalls vollständig sein. Die attraktiven Kräfte des Substrats können nämlich teilweise durch attraktive Kräfte der Lösung kompensiert werden, so daß adsorbierte Spezies mit einer Teilladung und einer restlichen Solvation stabil sein können. Der letzte Schritt in der elektrochemischen Metallabscheidung ist die Oberflächendiffusion der adsorbierten Spezies bis schließlich der Einbau ins Kristallgitter erfolgt. In diesem Schritt kann es zu weiteren chemischen Veränderungen der Oberflächenspezies kommen.

Bei der Untersuchung elektrochemischer Metallabscheidungssysteme ist man um eine Aufklärung der Reaktionsmechanismen, der Einflußfaktoren auf die Reaktionskinetik sowie des Substrateinflusses auf das Kristallwachstum massiver Metallabscheidungsschichten bemüht. Aufgrund der komplizierten Prozesse begegnet man bei der Abscheidung und Auflösung von Metallen einer Vielzahl unterschiedlicher Phänomene, die in der Literatur ausführlich dar-

gestellt sind [19], [20]. Im folgenden wird daher nur auf einige für diese Arbeit wichtigen Aspekte eingegangen.

2.1.1. Nernstsche Gleichung

Steht eine Metallelektrode in einer Lösung ihrer Ionen, so stelle sich an der Elektrodenoberfläche ein Gleichgewicht zwischen den Metallionen im Elektrolyten und den Metallatomen auf der Elektrode ein. Es handelt sich dabei um ein dynamisches Gleichgewicht, wobei der Nettostrom aus der Auflösung und der Abscheidung des Metalls gleich Null ist. Das sich einstellende Elektrodenpotential wird als Nernst-Potential bezeichnet, für das die Beziehung

$$U_{0,Me/Me^{z+}} = U_{Me/Me^{z+}}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Me(z+)X_m}}{a_X^m} \right) \quad (2.2)$$

gilt. Dabei sind $a_{Me(z+)X_m}$ und a_X die Aktivitäten der Metallionen bzw. des Liganden, R die Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, F die Faraday-Konstante und $U_{Me/Me^{z+}}^{\ominus}$ das Standardpotential des betrachteten Redoxsystems. Für angelegte Elektrodenpotentiale U , die positiver als $U_{0,Me/Me^{z+}}$ sind, erfolgt Metallauflösung, wohingegen für $U < U_{0,Me/Me^{z+}}$ Metallionen entladen und auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. Die Nernst-Gleichung definiert somit das reversible Gleichgewichtspotential $U_{0,Me/Me^{z+}}$ der kathodischen Metallabscheidung bzw. anodischen Metallauflösung.

Die experimentelle Einstellung reversibler Potentiale von Metallelektroden in Kontakt mit einer Lösung ihrer Ionen nach Gleichung (2.2) ist nur möglich, falls alle Prozesse der Transformation des gelösten Ions in das Gitter der Metallelektrode schnell gegenüber konkurrierend elektrochemischen Reaktionen anderer elektroaktiver Substanzen oder der Wasserzerersetzung sind. Darüber hinaus müssen alle löslichen Zwischenprodukte der Metallabscheidung im Elektrolyten in ihren Gleichgewichtskonzentrationen vorliegen. Reines Metall in einer wohldefinierten Phase mit einer Oberfläche, die sich im Gleichgewichtszustand befindet, sind weitere wichtige Voraussetzungen für die Ausbildung reversibler Nernst-Potentiale.

Sind nicht alle aufgeführten Bedingungen erfüllt, kommt es zu einer Abweichung von der freien Reaktionsenthalpie, die Gleichung (2.2) zugrunde liegt. Dies führt zu einer Differenz zwischen dem experimentell gemessenen Elektrodenpotential und dem theoretisch berechneten reversiblen Nernst-Potential. Mißachtet man eine Voraussetzung, so kann dies unter Umständen zur Ermittlung falscher Überpotentialwerte bei der Untersuchung der Elektrodenkinetik führen.

2.1.2. Unterpotentialabscheidung (UPD)

Bei der Abscheidung von Metallen auf fremden Metallsubstraten wird für viele Metallabscheidungssysteme (z.B. Cu auf Au) eine Abweichung von der Nernstschen Gleichung beobachtet. Obwohl auch für diese Systeme die Nernstsche Gleichung aufgrund ihrer Unabhängigkeit von den Substrateigenschaften erfüllt sein muß, detektiert man für bestimmte Metallkombinationen die Ausbildung der ersten Monolage bei Potentialen positiv vom entsprechenden Nernst-Potential. Das Phänomen wird als Unterpotentialabscheidung bezeichnet [21]. Die Potentialdifferenz zwischen der einsetzenden Unterpotentialabscheidung und

dem Nernst-Potential kann dabei einige hundert Millivolt betragen. Als Beispiel ist in Abb. 2.1 das zyklische Voltamogramm (oder kurz CV für cyclic voltammetry, siehe Kapitel 2.3.) der Kupfer-UPD auf der Au(100)-Oberfläche in Schwefelsäure dargestellt. Das relativ breite Strommaximum wird dabei der Abscheidung bzw. Auflösung der Kupfer-UPD-Schicht und der schmale Peak bei etwa 425mV (NHE) einer Phasenumwandlung der auf der UPD-Schicht adsorbierten Anionen zugeordnet [22].

Der Effekt der UPD ist in den meisten Fällen auf die Bildung einer Monolage eines Metalls beschränkt. Sobald größere Metallmengen abgeschieden werden sollen, tritt kathodische Volumenabscheidung (Überpotentialabscheidung) mit einer entsprechenden Potentialverschiebung zu normalen Werten ein.

Eine formale Beschreibung der UPD erhält man durch die Annahme einer von der Bedeckung θ abhängigen Aktivität a_{ML} der abgeschiedenen Monolage, solange die Monolage nicht die gesamte Substratoberfläche bedeckt [23]. Unter der Voraussetzung einer linearen Beziehung zwischen der Aktivität a_{ML} der Monoschicht und der Bedeckung θ lässt sich das reversible Gleichgewichtspotential der Monolage durch [23,24]

$$U_{0,ML} = U_{Me/Me^{z+}}^{\ominus} + U_a + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Me(z+)X_m}}{a_{ML} \cdot a_X^m} \right) \quad (2.3)$$

$$\text{mit } a_{ML} = f_{Me} \cdot \theta, \quad \text{für } 0 \leq \theta \leq 1$$

$$a_{ML} = 1, \quad \text{für } \theta > 1$$

beschreiben, wobei f_{Me} der Aktivitätskoeffizient der abgeschiedenen Metallatome ist. Durch die verminderte Aktivität der Metallmonolage ist ihr Gleichgewichtspotential immer positiver als das der Volumenabscheidung. In dem Term U_a werden auftretende spezifische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, wie z.B. Legierungsbildung, berücksichtigt.

Erklärt wird das Phänomen der UPD durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen und dem Substrat als zwischen den Adsorbatatomen untereinander. Dies führt zu einer größeren freien Adsorptionsenergie auf dem fremden Metallsubstrat, die direkt proportional zur beobachteten Potentialdifferenz zwischen dem reversiblen Gleichgewichtspotential der Monolage und der Volumenabscheidung ist. Für das Beispiel

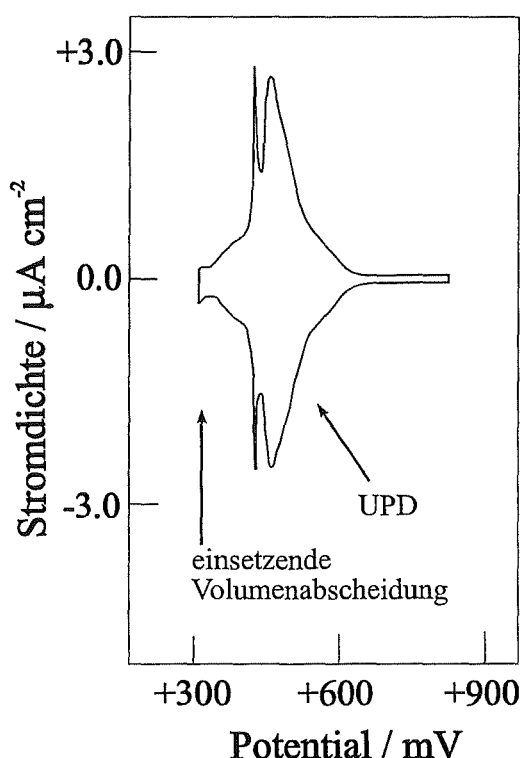


Abb. 2.1: Zyklisches Voltamogramm der Cu UPD auf Au(100) in 0.1M H₂SO₄ + 5mM CuSO₄; Vorschubgeschwindigkeit: 1mV/s.

in Abb. 2.1 ergibt sich eine Potentialdifferenz von $(0.2 \pm 0.02)V$, die einer Adsorptionsenergie

giedifferenz von $38.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entspricht. Unterstützt wird die Interpretation der UPD durch Thermodesorptions- und Feldemissionsexperimente mit adsorbierten Alkalimetallatomen auf Wolfram oder anderen Substraten, in denen die Bindungsenergie zwischen adsorbierter Spezies und Substrat im Durchschnitt um mehr als 1 eV die Bindungsenergie zwischen den Atomen der adsorbierten Spezies untereinander übersteigt [25,26].

2.1.3. Wachstumsformen

Bei kleinen Elektrolyseströmen sind der Ladungsdurchtritt und die Bildung adsorbierter Oberflächenspezies einschließlich des Einbaus in das Kristallgitter die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Unter diesen Voraussetzungen erhält man im allgemeinen kompakte Metallabscheidungsschichten [20]. Ihre Strukturen und physikalischen Eigenschaften hängen von einer Vielzahl von Faktoren, wie Substratmaterial, kristallographische Eigenschaften des abzuscheidenden Metalls, Abscheidungspotential, Strom, gelösten Anionenspezies, Verunreinigungen und Temperatur, ab.

Bei der Untersuchung elektrochemischer Metallabscheidungssysteme ist man um die Herstellung einer Korrelation zwischen diesen Faktoren und der Struktur bzw. der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Metallabscheidungsschicht bemüht. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Frage nach dem Einfluß des Substrats auf die Strukturformation der Metallabscheidungsschichten. Im wesentlichen stehen dazu zwei Beeinflussungsmöglichkeiten zur Verfügung; das Substrat kann zum einen aufgrund attraktiver Kräfte, wie sie z.B. beim UPD-Effekt auftreten, und zum anderen durch sein geordnetes Kristallgitter als Ausgangspunkt neuen Kristallwachstums auf die Strukturbildung einer Vielzahl von Schichten des Metalldepots einwirken.

Sowohl beim Vorhandensein attraktiver Kräfte als auch im Fall der Metallabscheidung auf artgleichen Substraten sollte ein zweidimensionales Lagenwachstum bevorzugt sein, da thermodynamisch der Abschluß einer bereits existierenden Metallschicht gegenüber der Bildung einer neuen Lage begünstigt ist. Man spricht in diesem Fall vom *Frank-van der Merwe Mechanismus* der Metallabscheidung [27]. Das Auftreten dieser Wachstumsform und die damit verbundene Reproduktion des zugrundeliegenden Substratgitters liegt in den sogenannten Halbkristallagen begründet. In diesen Positionen, wie auch in den Fehlstellen der Oberfläche, sind die attraktiven Kräfte im Vergleich zu Positionen auf einer Terrassenfläche am größten und damit auch die Wahrscheinlichkeit für den Einbau einer adsorbierten Spezies am höchsten.

Diese Form der Metallabscheidung kann jedoch nur für mehrere Abscheidungsschichten aufrecht erhalten werden, wenn die physikalischen Eigenschaften (spezifische Oberflächenenergie) von Substrat und abzuscheidendem Metall gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so setzt nach 1-3 Metallschichten dreidimensionales Clusterwachstum ein und man spricht in diesem Zusammenhang vom *Stranski-Krastanov Mechanismus* [27].

Eine dritte Form der Metallabscheidung erhält man, falls die Wechselwirkung zwischen dem fremden Substrat und dem abzuscheidenden Metall kleiner als zwischen den Metallatomen der abzuscheidenden Spezies selbst ist. In diesem Fall setzt direkt dreidimensionales Clusterwachstum auf dem Metallsubstrat ein und man spricht vom *Volmer-Weber Wachstum* [27].

Mit zunehmender Dicke des Metalldepots verringert sich jedoch der Einfluß des Substrats und ein anfängliches epitaktisches Wachstum geht kontinuierlich in ein Wachstum über, das

durch andere Faktoren bestimmt wird. Auslöser sind im allgemeinen auftretende Spannungen im Depot aufgrund einer vorhandenen Fehlanpassung an das Substrat.

Die Struktur der ersten Metallmonolage ist jedoch stark durch die Substratstruktur beeinflusst und bestimmt, wie soeben erläutert, das weitere Wachstum der Metallabscheidung. Trotz der großen technischen Relevanz der elektrochemischen Metallabscheidung, z.B. für den Korrosionsschutz (galvanische Industrie) oder die Entwicklung moderner Elektrokatalysatoren, wie sie für die Niedertemperaturbrennstoffzelle benötigt werden, ist das Wissen über die unter diesen Bedingungen entstehenden Strukturen und der dabei ablaufenden Reaktionen begrenzt. Unter anderem lag dies in der Vergangenheit am Fehlen struktursensitiver Methoden, die unter *in-situ* elektrochemischen Bedingungen eingesetzt werden können. XRSD ist eine Methode, die diesem Mangel Abhilfe leisten kann; sie wird in dem nun folgenden Kapitel erläutert.

2.2. Röntgenbeugung

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der XRSD erläutert. Dazu werden zunächst einige kristallographische Begriffe und Nomenklaturen eingeführt, bevor über die Herleitung der Braggschen Reflexionsbedingung und die Einführung des Streuvektors, das Konzept des reziproken Raumes erläutert wird. Ausgehend von der Röntgenbeugung im dreidimensionalen Fall wird in Abschnitt 2.2.6 dann das Prinzip der XRSD beschrieben. Beendet wird der Abschnitt mit einem Überblick über die geschichtliche Entwicklung der XRSD und einigen Beispielen aus den derzeitigen Einsatzmöglichkeiten.

Die Darstellung der Theorie der XRSD erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Für spezielle Fragestellungen, auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen werden kann, sei deshalb auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [28,29,30].

2.2.1. Kristallographische Begriffe und Nomenklaturen

Kristalle sind dreidimensionale periodische Anordnungen von einzelnen Atomen oder Atomgruppen. Das einzelne Atom bzw. die Atomgruppe wird *Basis* des Kristalls genannt. Die Atome der Basis können gleich oder verschieden sein. Die Zusammensetzung und die Anordnung der Atome innerhalb der Basis ist jedoch immer identisch. Ordnet man jeder Atomgruppe des Kristalls einen Punkt im dreidimensionalen Raum zu, so erhält man das *Raumgitter* der *Kristallstruktur*. Eine Kristallstruktur ist somit definiert durch die Kombination eines Raumgitters mit einer entsprechend gewählten Basis. Die Beschreibung ist jedoch nicht eindeutig. Es können durchaus verschiedene Kombinationen eines Raumgitters mit einer entsprechenden Basis ausgewählt werden. Die physikalischen Eigenschaften der Kristallstruktur, wie z.B. die der Beugung, bleiben davon jedoch unberührt. Es erfolgt lediglich eine andere Beschreibung desselben Phänomens.

Raumgitter

Für jedes Raumgitter lassen sich drei Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ angeben, so daß von jedem Punkt des Raumgitters die anderen Gitterpunkte mit Hilfe der Translation

$$\vec{R}_n = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3, \quad (2.4)$$

mit ganzzahligen Werten für n_1 , n_2 und n_3 , erreicht werden können. Man bezeichnet die Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ als *Translationen* des Raumgitters.

Die Translationen spannen ein Parallelepiped, die sogenannte *Einheitszelle*, auf. Ihr Volumen V ist gleich dem Spatprodukt der Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$, und durch unendliche Aneinanderreihung der Einheitszelle läßt sich der gesamte Raum ausfüllen.

Je nach Wahl des Raumgitters kann die Einheitszelle einen oder mehrere Gitterpunkte pro Zelle besitzen. Einheitszellen mit nur einem Gitterpunkt pro Zelle werden dann als *primitive* und die mit mehreren Gitterpunkten als *nicht-primitive* Einheitszellen bezeichnet. Primitive Einheitszellen sind Zellen mit dem kleinstmöglichen Volumen.

Neben der Translationssymmetrie, die charakteristisch für ein Raumgitter ist, kann das Gitter noch Rotations- und Spiegelsymmetrien aufweisen. Durch Betrachtung solcher Symmetrien kann gezeigt werden, daß im Dreidimensionalen nicht mehr als 14 Raumgitter möglich sind. A. Bravais beschrieb als erster diese Raumgitter, und somit bezeichnet man sie heute als *Bravais-Gitter*. Die 14 Bravais-Gitter unterscheiden sich in ihren Symmetrieeigenschaften und werden aus Gründen der Zweckmäßigkeit in 7 *Kristallsysteme* eingeordnet [31].

Da in dieser Arbeit die Grenzflächenstruktur von Gold- und Platineinkristalloberflächen in Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten untersucht werden soll, wird die weitere Darstellung auf die Kristallstruktur von Gold- und Platineinkristallen begrenzt.

Üblicherweise wird die Kristallstruktur von Gold- und Platineinkristallen durch ein kubisch flächenzentriertes (fcc=face centered cubic) Raumgitter mit einer einatomigen Basis beschrieben. In Abb. 2.2 sind die Translationsvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ einer solchen Definition sowie die durch diese Vektoren aufgespannte Einheitszelle dargestellt. Die Einheitszelle hat die Form eines Rhomboeders und besitzt genau einen Gitterpunkt pro Zelle, so daß die auf diese Weise definierte Zelle primitiv ist.

Zur Beschreibung der Kristallstruktur kann aber auch ein kubisch primitives Gitter mit einer vieratomigen Basis verwendet werden. Die vier Basisatome sind in diesem Fall durch die Gold- bzw. Platinatome, auf die Endpunkte der Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ zeigen, und das Goldatom im Ursprung gegeben. Die kubisch primitive Einheitszelle entspricht dann dem in Abb. 2.2 dargestellten Würfel.

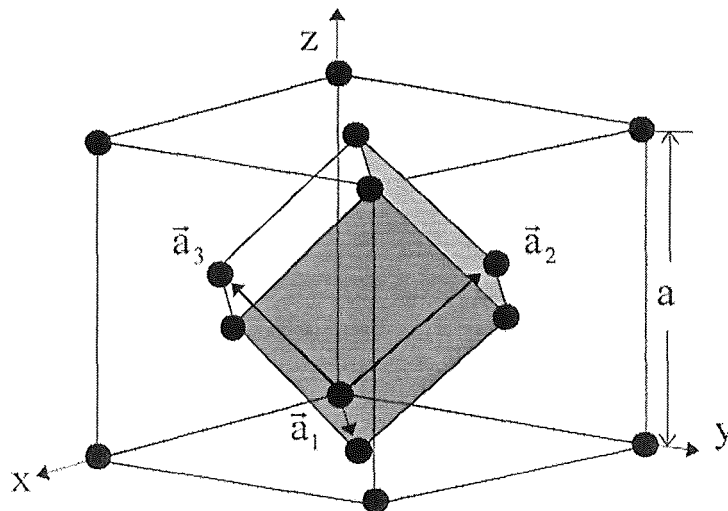


Abb. 2.2: Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters

Die auf diese Weise definierte Einheitszelle enthält vier Atome pro Zelle und stellt somit eine nicht-primitive Beschreibung der Kristallstruktur dar.

Bei der Beschreibung der Beugung an Oberflächenstrukturen wird eine der entsprechenden Oberflächenorientierung angepaßte Beschreibung benutzt. Dabei werden im allgemeinen die beiden Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ parallel und $\vec{a}_3$ senkrecht zur Oberfläche gewählt.

Basis

Alle Basisgruppen sind einander in Zusammensetzung, Anordnung und Orientierung identisch. Um die Lage der Atome innerhalb der Basis zu beschreiben, legt man den Bezugspunkt in den Mittelpunkt eines bestimmten Basisatoms. Die Gesamtheit aller Bezugspunkte bilden das Raumgitter der betreffenden Kristallstruktur. Die Positionen $\vec{r}_j$ der anderen Basisatome können dann in den Koordinaten der Einheitszelle durch

$$\vec{r}_j = x_j \cdot \vec{a}_1 + y_j \cdot \vec{a}_2 + z_j \cdot \vec{a}_3, \quad (2.5)$$

mit $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$, beschrieben werden.

Beschreibung von Oberflächenstrukturen

Die *Oberfläche* eines Kristalls wird im allgemeinen als der Bereich nahe des Kristallrands definiert und schließt alle Atome ein, deren Gleichgewichtslage um etwa 0.02-0.03 Å von der entsprechend äquivalenten Position im Kristallvolumen abweicht. Es gibt Fälle, in denen die auf diese Weise definierte Oberfläche nur eine Atomschicht (die äußere Schicht) einschließt, und es gibt Fälle, in denen die Oberfläche mehr als 5-6 Atomschichten umfaßt.

Die Oberflächenstruktur eines Kristalls ist im allgemeinen in zwei Dimensionen periodisch. Dies bedeutet jedoch nicht notwendigerweise, daß alle Oberflächenatome in einer Ebene liegen müssen, sondern vielmehr, daß Oberflächenstrukturen eine zweidimensionale Periodizität aufweisen. Diese Periodizität wird durch die Verwendung von zweidimensionalen Gittern beschrieben. Dabei ist es üblich, von zweidimensionalen *Netzen* zu sprechen und die durch das Netz definierte Flächeneinheit nicht als Einheitszelle, sondern als *Masche* zu bezeichnen.

Analog zur Klassifikation der Kristallgitter im Dreidimensionalen in 14 Bravais-Gitter führen Symmetriebetrachtungen im Zweidimensionalen zur Einteilung der Netze in 5 Bravais-Netze: das schiefe, das quadratische, das hexagonale, das rechtwinklige und das rechtwinklig zentrierte Netz. Die ersten vier Netztypen weisen einen Gitterpunkt pro Masche auf und werden mit dem Kurzsymbol *p* für 'primitiv' gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu besitzt das rechtwinklig zentrierte Netz zwei Gitterpunkte pro Masche und wird mit dem Kurzsymbol *c* für 'centered' bezeichnet. Dem rechtwinklig zentrierten Netz kommt innerhalb der 5 Bravais-Netze eine Sonderstellung zu, da es auch durch ein primitiv schiefes Netz beschrieben werden kann.

Für den Fall, daß die beiden Vektoren $\vec{o}_1$ und $\vec{o}_2$ die Translationen des Netzes und δ den von ihnen eingeschlossenen Winkel repräsentieren, sind in Tabelle 2.1 die Definitionen der 5 Bravais-Netze zusammengefaßt [32]. Dabei ist für das rechtwinklig zentrierte Netz sowohl die zentrierte als auch die primitive Netzdefinition aufgeführt. Zur mathematischen Behandlung von Beugungsphänomenen an einem rechtwinklig zentrierten Netz wird vorwiegend letztere Definition verwendet.

Netztyp	Gittersymbol	Einschränkungen bezüglich der Achsen und Winkel der gebräuchlichen Maschen
schief	p	$ \vec{o}_1 \neq \vec{o}_2 $ $\delta \neq 90^\circ$
quadratisch	p	$ \vec{o}_1 = \vec{o}_2 $ $\delta = 90^\circ$
hexagonal	p	$ \vec{o}_1 = \vec{o}_2 $ $\delta = 120^\circ$
rechtwinklig	p	$ \vec{o}_1 \neq \vec{o}_2 $, mit $(\vec{o}_1 < \vec{o}_2)$ $\delta = 90^\circ$
rechtwinklig zentriert	c oder p	$ \vec{o}_1^c \neq \vec{o}_2^c $, mit $(\vec{o}_1^c < \vec{o}_2^c)$ $\delta_c = 90^\circ$ oder $ \vec{o}_1^p = \vec{o}_2^p = \sqrt{(\vec{o}_1^c ^2 + \vec{o}_2^c ^2) / 2}$ $\delta_p = 2 \cdot \tan^{-1} (\vec{o}_2^c / \vec{o}_1^c)$

Tab. 2.1: Die 5 Bravais-Netze

Das Substratnetz parallel zur Oberfläche wird im allgemeinen als Vergleichsnetz zur Beschreibung von Oberflächenstrukturen benutzt. Die Achsen des Oberflächennetzes werden dabei auf die Achsen des Substratnetzes bezogen. Weist die Oberflächenstruktur die gleiche Periodizität und die gleiche Orientierung wie das Substratnetz parallel zur Oberfläche auf, so ergeben sich keine Probleme in ihrer Beschreibung.

Das Oberflächennetz ist dann gleich dem Substratnetz und man spricht z.B. von einer Pt(111)- oder Au(100)-Struktur. Dabei impliziert man, daß bis auf eine mögliche Relaxation oder Kontraktion senkrecht zur Oberfläche die Oberflächenstruktur einem idealen Abschluß der Volumenstruktur entspricht. Besitzt die Oberflächenstruktur eine von dem Substratnetz abweichende Periodizität oder Orientierung, so sind die primitiven Translationen des Oberflächennetzes mit denen des Substratnetzes über die Beziehung [31,32]

$$\begin{pmatrix} \vec{o}_1 \\ \vec{o}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \quad \det \mathbf{M} \neq 0 \quad (2.6)$$

verknüpft, wobei die Vektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ die Substratnetztranslationen parallel zur Oberfläche und die Vektoren $\vec{o}_1$ und $\vec{o}_2$ die Oberflächennetztranslationen darstellen. M_{ij} sind reelle Zahlen.

Unter der Voraussetzung, daß die eingeschlossenen Winkel der beiden Maschen gleich sind, kann die Kurzformel nach E.A. Wood angewendet werden [33]. Eine häufig benutzte Formel ist

$$p \text{ oder } c \left(\frac{o_1}{a_1} \times \frac{o_2}{a_2} \right) R\alpha, \quad (2.7)$$

wobei 'p' oder 'c' wieder 'primitiv' oder 'centered', o_1 , o_2 , a_1 , a_2 die Gitterkonstanten des Substrat- und Oberflächennetzes und $R\alpha$ die Verdrehung der beiden Netze zueinander repräsentieren. Drei Beispiele für die Woodsche Schreibweise sind in Abb. 2.3 gegeben. Die Kreise stellen dabei die Atome in der obersten Schicht des Substrats dar und repräsentieren das Vergleichsnetz. In (a) wurde die (100)- und in (b) die (111)-Netzebene des fcc-Gitters als Vergleichsnetz gewählt. Die Linien kennzeichnen das geordnete Oberflächennetz (z.B. von einer adsorbierten Spezies) mit Adatomen an den Schnittpunkten zweier Linien.

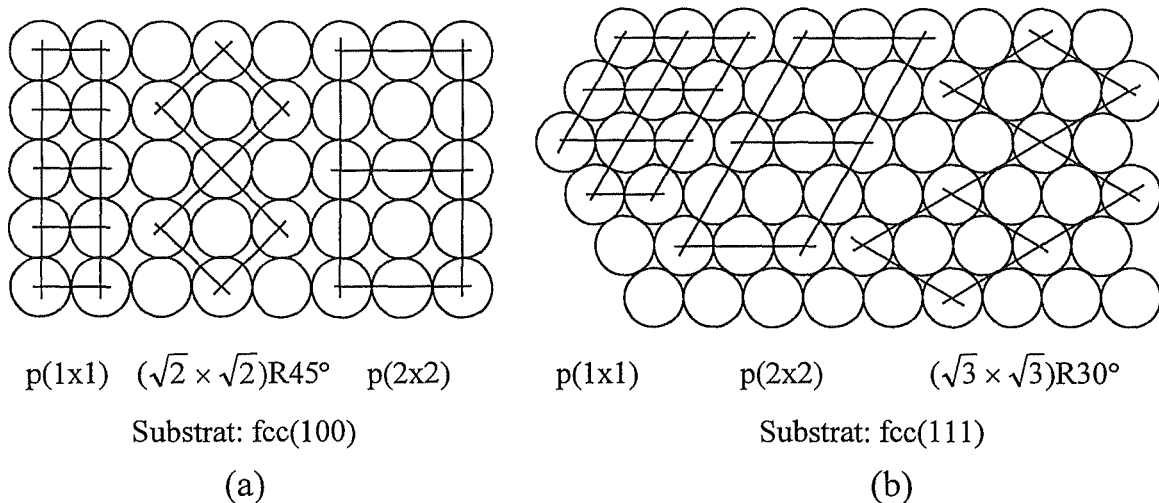


Abb. 2.3: Beschreibung von Oberflächennetzen mit der Woodschen Kurzformel

2.2.2. Braggsche Reflexionsbedingung

Da die mathematische Beschreibung der XRSD aus der Beschreibung der Röntgenbeugung an dreidimensionalen Kristallstrukturen abgeleitet wird, kehren wir zunächst zum dreidimensionalen Fall zurück und betrachten die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und den Kristallbausteinen.

Die Wechselwirkung besteht darin, daß die Photonen der einfallenden Strahlung an den Hüllenelektronen der Gitteratome gestreut werden. Die Überlagerung der elastisch gestreuten Photonen mit einer Wellenlänge im Bereich des optischen Spektrums ($380\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$) führt zur normalen optischen Brechung des einfallenden Lichts. Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung in derselben Größenordnung oder kleiner als die Gitterkonstante a des Festkörpers ($1\text{\AA} \leq a \leq \text{mehrere } 10\text{\AA}$), so können Lichtstrahlen in Richtungen detektiert werden, die von der einfallenden Richtung gänzlich verschieden sind und man erhält man das Phänomen der Beugung.

Eine einfache Erklärung für die an einem Kristall gebeugten Strahlen gab W.L. Bragg. Dabei stellte er sich vor, daß die einfallenden Strahlen an den parallelen Gitterebenen entsprechend dem Reflexionsgesetz, d.h. Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, reflektiert werden. Jede Ebene reflektiert jedoch nur einen geringen Teil der einfallenden Strahlung, wie ein schwach

versilberter Spiegel. Gebeugte Strahlen findet man dann nur in den Richtungen, in denen die an den parallelen Gitterebenen reflektierte Strahlung konstruktiv interferiert.

Somit erhält man als Bedingungsgleichung für den Einfallswinkel θ mit Hilfe von Abb. 2.4 die sogenannte Braggsche Reflexionsgleichung:

$$2a \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.8)$$

wobei λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und n eine ganze Zahl (Beugungsordnung) ist.

Die Braggsche Reflexionsbedingung folgt allein aus dem periodischen Aufbau des Raumgitters. Sie läßt sich auf sämtliche Gitterebenen des Raumgitters anwenden und beschreibt die Richtungen, in welchen gegebenenfalls gebeugte Röntgenstrahlen detektiert werden können.

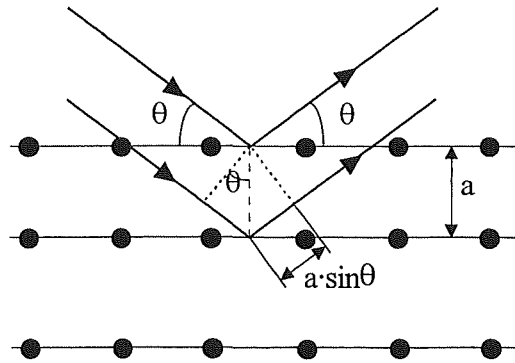


Abb. 2.4: Herleitung der Braggschen Reflexionsbedingung

2.2.3. Streuvektor

Um eine vergleichbare Darstellung der Beugungsspektren zu erhalten, ist es ungünstig, die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen gegen den Einfallswinkel θ aufzutragen, da der Einfallswinkel θ von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist (vgl. Gleichung (2.8)). Zu diesem Zweck führt man den Begriff des Streuvektors ein. Dabei geht man in der Beschreibung der Röntgenstrahlung vom Wellenbild zum Teilchenbild über und ordnet den einfallenden Photonen einen Wellenvektor $\vec{k}$ und den gebeugten Photonen einen Wellenvektor $\vec{k}'$ zu. Da es sich um elastische Streuung handelt, gilt $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = 2\pi/\lambda$. Der Streuvektor $\vec{q}$ ist

dann definiert durch $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ und steht, wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, immer senkrecht auf der beugenden Ebenenschar. Unter Ausnutzung einer einfachen trigonometrischen Beziehung erhält man für den Betrag des Streuvektors:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta. \quad (2.9)$$

Durch Einsetzen der Braggschen Reflexionsbedingung in diesen Ausdruck folgt:

$$|\vec{q}| = n \cdot \frac{2\pi}{a} \quad (2.10)$$

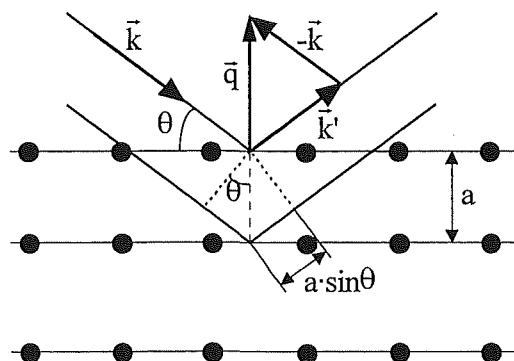


Abb. 2.5: Definition des Streuvektors

Dieser Ausdruck ist äquivalent zur Braggschen Reflexionsbedingung, jedoch unabhängig von der Wellenlänge λ . Für eine einheitliche Darstellung von Beugungsspektren trägt man

deshalb die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen gegen den Betrag des Streuvektors $|\vec{q}|$ auf.

2.2.4. Das reziproke Gitter

In einem Einkristall gibt es eine Vielzahl paralleler Ebenenscharen. Für jede Ebenenschar weisen die Streuvektoren, die die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllen, in eine wohldefinierte Richtung (senkrecht zur Ebenenschar) und besitzen entsprechend Gleichung (2.10) nur ganz bestimmte Längen. Werden alle diese Streuvektoren auf einen gemeinsamen Ursprung bezogen, dann definieren ihre Endpunkte im dreidimensionalen Raum ein neues Gitter, das sogenannte *reziproke Gitter*. Jede Kristallstruktur hat somit zwei mit ihr verbundene Gitter, das Kristallgitter und das reziproke Gitter.

Das reziproke Gitter ist ein abstraktes Gitter, definiert im Impulsraum der Photonen. Die Translationen $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ und $\vec{a}_3^*$ des reziproken Gitters stehen durch folgende Definition mit den Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ des Kristallgitters in Beziehung:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (2.11)$$

Die Vektoren $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ und $\vec{a}_3^*$ haben die Eigenschaft:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad (2.12)$$

mit $\delta_{ij}=1$, wenn $i=j$ und $\delta_{ij}=0$, wenn $i \neq j$ (Kroneckersymbol).

Von jedem Punkt des reziproken Gitters lassen sich die anderen Gitterpunkte durch eine Translation

$$\vec{G}(HKL) = H \cdot \vec{a}_1^* + K \cdot \vec{a}_2^* + L \cdot \vec{a}_3^* \quad (2.13)$$

mit ganzzahligen Werten für H , K und L erreichen. Ein Vektor dieser Form ist ein *reziproker Gittervektor* und man kennzeichnet den entsprechenden Röntgenreflex mit (HKL) .

Während die Vektoren des Kristallgitters die Dimension einer Länge haben, haben die Vektoren des reziproken Gitters die Dimension einer reziproken Länge.

Als Beispiel eines reziproken Gitters sei wieder die Kristallstruktur eines Gold- oder Platineinkristalls betrachtet.

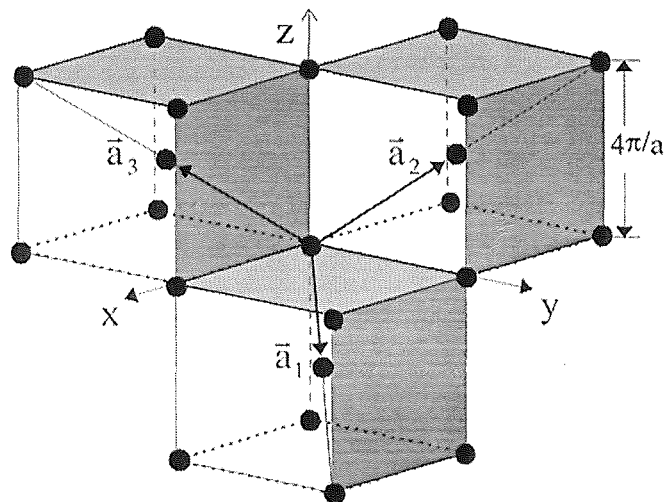


Abb. 2.6: Die primitiven Translationsvektoren des kubisch raumzentrierten Gitters.

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt wurde, kann deren Struktur durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter (siehe Abb. 2.2) mit einer einatomigen Basis beschrieben werden. Durch Anwendung von Gleichung (2.11) ergibt sich für das reziproke Gitter des kubisch flächenzentrierten Gitters das kubisch raumzentrierte Gitter, welches in Abb. 2.6 zusammen mit seinen Translationen dargestellt ist [31].

2.2.5. Intensität der Bragg-Reflexe

Durch die Braggsche Reflexionsbedingung werden lediglich die Richtungen beschrieben, in welche gebeugte Röntgenstrahlen gegebenenfalls ausgesendet werden. Die Intensität der verschiedenen Bragg-Reflexe hängt hingegen von der inneren Struktur der Basis und vom Streuvermögen der Basisatome ab. Sie wird also wesentlich durch die Verteilung der Elektronen im Volumen der Elementarzelle bestimmt.

Für ein besseres Verständnis der Intensitätsformel und um den Beitrag der einzelnen Komponenten des Kristalls zur Intensitätsformel hervorzuheben, wird der Kristall, beginnend mit der Betrachtung eines einzelnen Elektrons, schrittweise aufgebaut. Dabei soll im folgenden vorausgesetzt werden, daß die Röntgenquelle sowie der Beobachtungsort weit vom Kristall entfernt ist, so daß von parallelen Strahlenbündeln ausgegangen werden kann.

Unter diesen Bedingungen wird die Amplitude A_1 der elektrischen Feldstärke der an einem freien Elektron am Ort $\vec{r}_e$ (siehe Abb. 2.7) gestreuten Welle durch die *Thompson Formel* beschrieben:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \cdot \exp[-i \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_e] \\ &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \cdot \exp[-i \vec{q} \cdot \vec{r}_e], \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei A_0 die Amplitude der einfallenden Röntgenstrahlen, e und m die Ladung bzw. die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und R_0 der Abstand zwischen Kristall und Beobachtungsort sind.

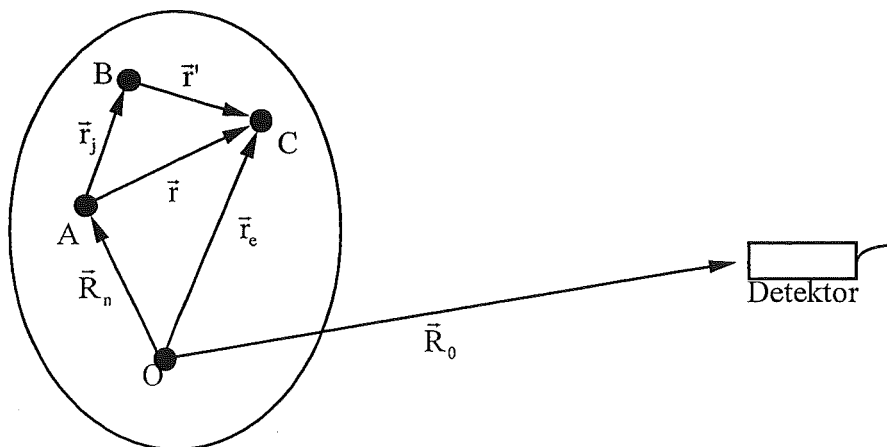


Abb. 2.7: Definition der Realraumvektoren, die in den Gleichungen (2.14) bis (2.29) benutzt werden. Dabei ist der Punkt O der Ursprung des Kristalls, A der Ursprung der n-ten Einheitszelle, B das j-te Atom der n-ten Einheitszelle und C ein Elektron, das zum j-ten Atom in der n-ten Einheitszelle gehört.

Die Konstante e^2/mc^2 hat einen sehr kleinen Wert von $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ (klassischer Elektronenradius). Dies bedeutet, daß auch mit einer großen Anzahl von Elektronen im Festkörper der totale Streuquerschnitt immer noch sehr klein ist und der hier dargestellte kinematische Ansatz, in dem die an einem Objekt gestreute Amplitude als Summe unabhängiger Beiträge aller Elektronen berechnet wird, eine sehr gute Approximation darstellt.

Unter Berücksichtigung der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ der Elektronen im Atom erhält man für die an einem Atom gestreute Amplitude [29]:

$$A_2 = A_0 \cdot \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{r}') \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j + \vec{r}')] d^3r'$$

$$= A_0 \cdot \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \cdot f_j(q) \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)] \quad (2.15)$$

$$\text{mit } f_j(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{r}') \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}'] d^3r'. \quad (2.16)$$

Das Integral $f_j(q)$ ist der atomare Formfaktor des j-ten Atoms und ist definiert als die Fourier-Transformation der Elektronenladungsdichte. Er ist geschrieben als eine Funktion $q=|\vec{q}|$, also unabhängig von der Richtung, da das Atom als kugelsymmetrisch angenommen wird. Für $q=0$ (d.h. $\theta=0$) folgt, daß der atomare Formfaktor f_j gleich dem Wert der Kernladungszahl Z ist. Zur Berechnung des atomaren Formfaktors für $q \neq 0$ benutzt man gewöhnlich die Elektronenverteilung freier Atome, die man nach dem in der Atomphysik bekannten Hartree-Fock-Verfahren berechnet. Eine Umverteilung der Elektronen, bedingt durch den Einbau der freien Atome in ein Kristallgitter, wird in erster Näherung vernachlässigt. In Abb. 2.8 werden die auf diese Weise gewonnen Streufaktoren mit denen aus der Intensität der Röntgenreflexe experimentell bestimmten Daten verglichen. Man beobachtet eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Werten.

Für alle Elemente des Periodensystems sind die Werte für $f_j(q)$ in Abhängigkeit von $\sin\theta/\lambda$ tabelliert und sind in den *International tables for X-ray crystallo-*

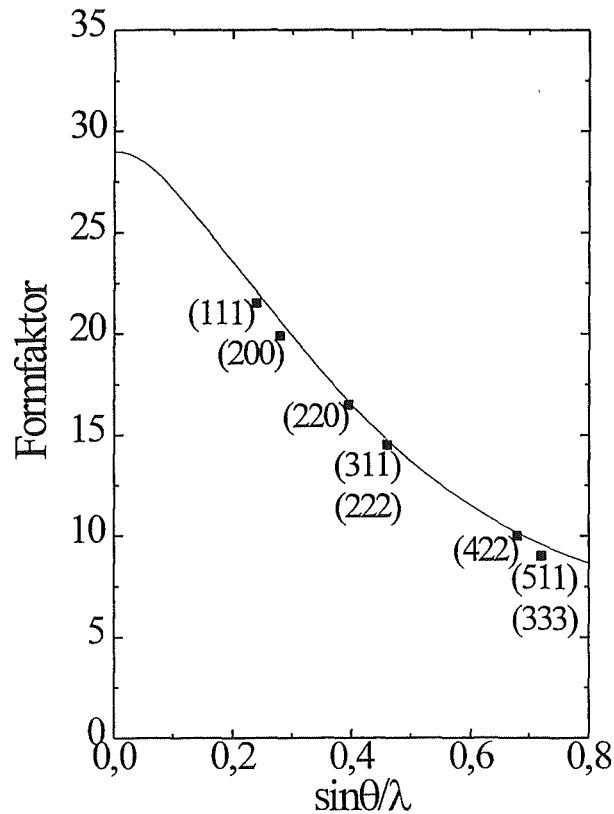


Abb. 2.8: Experimentell ermittelte atomare Formfaktoren für Braggsche Reflexion an verschiedenen durch ihre Millerschen Indices gekennzeichneten Netzebenen des Kupfers. Den berechneten Werten liegt eine nach dem Hartree-Fock-Verfahren ermittelte Elektronenverteilung zugrunde [34].

graphy, Band 3, zu finden. Alle Elemente weisen im wesentlichen den gleichen Kurvenverlauf für $f_j(q)$ auf. Die einzelnen Kurven sind lediglich um den Faktor Z auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

Der dritte Schritt in der Herleitung der Intensitätsformel ist die Addition der Beiträge aller Basisatome zur Amplitude der gestreuten Röntgenstrahlen. Die Basisatome müssen nicht alle das gleiche chemische Element sein, so daß sie durch die Benutzung unterschiedlicher atomarer Formfaktoren $f_j(q)$ unterschieden werden müssen. Sei N_B die Anzahl der Basisatome, dann folgt:

$$\begin{aligned} A_3 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \cdot \sum_{j=1}^{N_B} f_j(q) \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)] \\ &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \cdot F(\vec{q}) \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n], \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\text{wobei } F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_B} f_j(q) \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j]. \quad (2.18)$$

Die Summe $F(\vec{q})$ erstreckt sich über alle Basisatome und wird als *Strukturfaktor* bezeichnet. Im Gegensatz zum atomaren Formfaktor $f(q)$ hängt der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ vom Betrag als auch von der Richtung von $\vec{q}$ ab, da nun die relativen Positionen der Basisatome in die Berechnung eingehen.

Unter Ausnutzung von Gleichung (2.5) und (2.13), wobei für das Entstehen des (HKL)-Reflexes die Beziehung $\vec{q} = \vec{G}(\text{HKL})$ gelten muß, erhält man die gebräuchliche Form des Strukturfaktors:

$$\begin{aligned} F(\text{HKL}) &= \sum_{j=1}^{N_B} f_j \cdot \exp[-i \cdot (H \cdot \vec{a}_1^* + K \cdot \vec{a}_2^* + L \cdot \vec{a}_3^*) \cdot (x_j \cdot \vec{a}_1 + y_j \cdot \vec{a}_2 + z_j \cdot \vec{a}_3)] \\ &= \sum_{j=1}^{N_B} f_j \cdot \exp[-i \cdot 2\pi \cdot (H \cdot x_j + K \cdot y_j + L \cdot z_j)]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Der Strukturfaktor ist eine komplexe Zahl, und für die Intensität der gestreuten Strahlung gilt:

$$I(\text{HKL}) \propto |F(\text{HKL})|^2 \quad (2.20)$$

Dies bedeutet, daß die Intensität eines Röntgen-Reflexes (HKL) verschwindet, falls $F(\text{HKL}) = 0$ ist, also insbesondere wenn der Streuvektor $\vec{q}$ gleich einem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ ist.

Wie die Herleitung gezeigt hat, ist der Strukturfaktor $F(\text{HKL})$ von der inneren Struktur der Basis, also von der Beschreibung der Kristallstruktur, abhängig. Wie bereits erwähnt, kann eine Kristallstruktur durch unterschiedliche Kombinationen eines Raumgitters mit einer Basis beschrieben werden.

Erfolgt die Beschreibung der Kristallstruktur von Gold- oder Platineinkristallen durch ein fcc-Gitter mit einer einatomigen Basis, so erhält man für das reziproke Gitter eine bcc-Struktur mit einem Strukturfaktor $F(\text{HKL})$, der nach Gleichung (2.19) gleich dem atomaren

Streufaktor f der Goldatome ist. Für alle Punkte des bcc-Gitters im reziproken Raum gilt dann:

$$I(HKL) \propto |f|^2. \quad (2.21)$$

Auf der anderen Seite läßt sich die Kristallstruktur eines Gold- oder Platineinkristalls auch durch ein einfach kubisches (sc=simple cubic) Gitter mit einer vieratomigen Basis darstellen. Diese Beschreibung der Gold- oder Platinkristallstruktur hat einen wesentlichen Vorteil gegenüber der zuvor genannten Beschreibung. Bei der Verwendung eines sc-Gitters ist die Einheitszelle gleich der Elementarzelle und das reziproke Gitter ist ebenfalls ein sc-Gitter [31]. Entscheidend ist jedoch, daß die Kristallachsen des reziproken Gitters in dieser Beschreibung in die gleichen Richtungen weisen wie die des Realraumgitters und man daher einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen den Richtungen in den beiden Gittern erhält. Aus diesem Grund greift man bei der theoretischen Darstellung von Beugungsphänomenen an Gold-Platineinkristallen vorwiegend auf die Beschreibung der Kristallstruktur durch ein sc-Gitter mit einer vieratomigen Basis zurück.

In bezug auf die sc-Einheitszelle besteht die Basis der Gold- oder Platineinkristalle aus identischen Atomen an den Positionen 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Damit folgt für den Strukturfaktor

$$F(HKL) = f \cdot (1 + \exp[-i\pi(K + L)] + \exp[-i\pi(H + L)] + \exp[-i\pi(H + K)]). \quad (2.22)$$

Sind alle Indizes gerade oder alle ungerade, so ist $F(HKL) = 4 \cdot f$. Enthalten die Zahlen H , K , L sowohl gerade als auch ungerade Zahlen, so ist $F(HKL)$ gleich Null, da zwei Exponenten

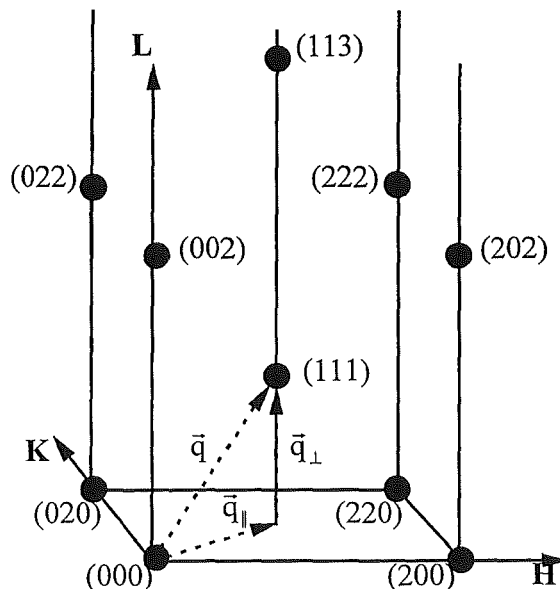


Abb. 2.9: (HKL)-Notation der Röntgen-Reflexe bei Verwendung eines sc-Gitters in Kombination mit einer vieratomigen Basis zur Beschreibung der Kristallstruktur eines Gold- oder Platineinkristalls.

ein ungerades Vielfaches von $-\pi$ sind.

Die Intensität an den entsprechenden Gitterpunkten im reziproken Raum verschwinden und man erhält in dieser Beschreibung der Kristallstruktur eine Notation der Röntgen-Reflexe wie in Abb. 2.9 gezeigt.

Im letzten Schritt der Herleitung der Intensitätsformel müssen die Beiträge aller Basisgruppen aufaddiert werden, um die Intensität der vom gesamten Einkristall gestreuten Strahlung zu erhalten. Dies ist der Schritt, in dem die gestreute Röntgenstrahlung in ganz bestimmte Raumrichtungen fokussiert wird und man vom Phänomen der Röntgenbeugung redet. Unter der Annahme einer Blockform des Kristalls mit N_1 , N_2 und N_3 Einheitszellen entlang der Kristallachsen und unter Ausnutzung der Gleichung (2.4) erhält man aus Gleichung (2.17) für die Amplitude der elektrischen Feldstärke der an einem massiven Kristall gestreuten Röntgenstrahlung:

$$A_4 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp[-i\vec{q} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)]. \quad (2.23)$$

Da die gesamten chemischen Eigenschaften des Kristalls im Strukturfaktor stecken, repräsentiert A_4 eine einfache geometrische Summe.

Die Intensität der Beugungsreflexe ist proportional dem Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke A_4 und wir erhalten die gesuchte *Intensitätsformel*:

$$I(\vec{q}) = A_0^2 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R_0^2} |F(\vec{q})|^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_1)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_2)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_3)}, \quad (2.24)$$

wobei die Terme $\frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_i)}$ als *N-Schlitz-Funktionen* bezeichnet werden.

Im wesentlichen setzt sich die Intensitätsformel somit als Produkt dreier N-Schlitz-Funktionen und dem Strukturfaktor zusammen. Erstere resultieren aus der Struktur des Raumgitters und letzterer ist durch den inneren Aufbau der Basis bestimmt. Dies bedeutet, daß sowohl die Struktur des Raumgitters als auch die der Basis in die Berechnung eingeht und letztendlich, wie es auch sein soll, die Intensität unabhängig von der Wahl des Raumgitter-Basis-Paars ist.

Wie man leicht sieht, nimmt die Intensitätsformel immer genau dann ein Maximum an, wenn für den Streuvektor $\vec{q}$ die Gleichungen

$$\begin{aligned} \vec{q} \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi \cdot H \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi \cdot K \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_3 &= 2\pi \cdot L \end{aligned} \quad (2.25)$$

erfüllt sind. Diese drei Gleichungen, die für das Auftreten eines Beugungsmaximums simultan erfüllt sein müssen, nennt man *von Laue Gleichungen*. Sie lassen sich erfüllen, falls $\vec{q} = \vec{G}(\text{HKL})$ (vgl. Gleichung (2.13)) ist. Die reziproken Gittervektoren $\vec{G}(\text{HKL})$ bzw. die

Definition des reziproken Gitters (2.11) lässt sich somit nachträglich als eine Folge der Laue Gleichungen motivieren und ist in erster Linie ein mathematisch abstraktes Konzept.

Für die Intensität des (HKL)-Reflexes ergibt sich aus Gleichung (2.24)

$$I(HKL) = A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R_0^2} |F(HKL)|^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2, \quad (2.26)$$

wobei N_1 , N_2 und N_3 die Größe des Einkristalls wiedergibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß das Beugungsmuster eines dreidimensionalen Kristalls durch das reziproke Gitter (Definition (2.11)) beschrieben wird und die Intensität der gebeugten Strahlung an einem solchen Gitterpunkt durch (2.26) gegeben ist. An allen anderen Punkten im reziproken Raum ist die Intensität der gebeugten Strahlung gleich Null. Im folgenden wird nun die Intensitätsformel (2.24) als auch die Gleichung (2.26) auf den Spezialfall der Beugung an zweidimensionalen Strukturen übertragen und es werden die damit verbundenen Implikationen diskutiert.

2.2.6. Oberflächenröntgenbeugung (XRSD=X-Ray Surface Diffraction)

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 dargestellt wurde, wird eine Oberflächenstruktur durch ein Oberflächennetz mit den Translationen $\vec{o}_1$ und $\vec{o}_2$ beschrieben. Als Referenzgitter wird das zur Oberfläche parallelliegende Substratnetz benutzt und die Translationen des Substratgitters derart gewählt, daß die beiden Translationen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ parallel zur Oberfläche und die dritte Translation $\vec{a}_3$ senkrecht zur Oberfläche liegen.

Die reziproken Netzvektoren dieser 2D-Struktur können als $\vec{o}_1^*$ und $\vec{o}_2^*$ bezeichnet werden und sind definiert durch

$$\vec{o}_1 \cdot \vec{o}_2^* = \vec{o}_2 \cdot \vec{o}_1^* = 0; \quad \vec{o}_1 \cdot \vec{o}_1^* = \vec{o}_2 \cdot \vec{o}_2^* = 2\pi. \quad (2.27)$$

Diese Definition der reziproken Netzvektoren ist mit der Definition (2.11) der reziproken Gittervektoren des dreidimensionalen Gitters äquivalent.

Zur Verdeutlichung der Definition des reziproken Netzes ist in Abb. 2.10 die Konstruktion des reziproken Netzes eines hexagonalen und eines quadratischen Oberflächennetzes dargestellt. Der erste Fall entspricht den Gegebenheiten einer idealen (111) und der zweite Fall denen einer (100)-Oberfläche eines fcc-Kristalls.

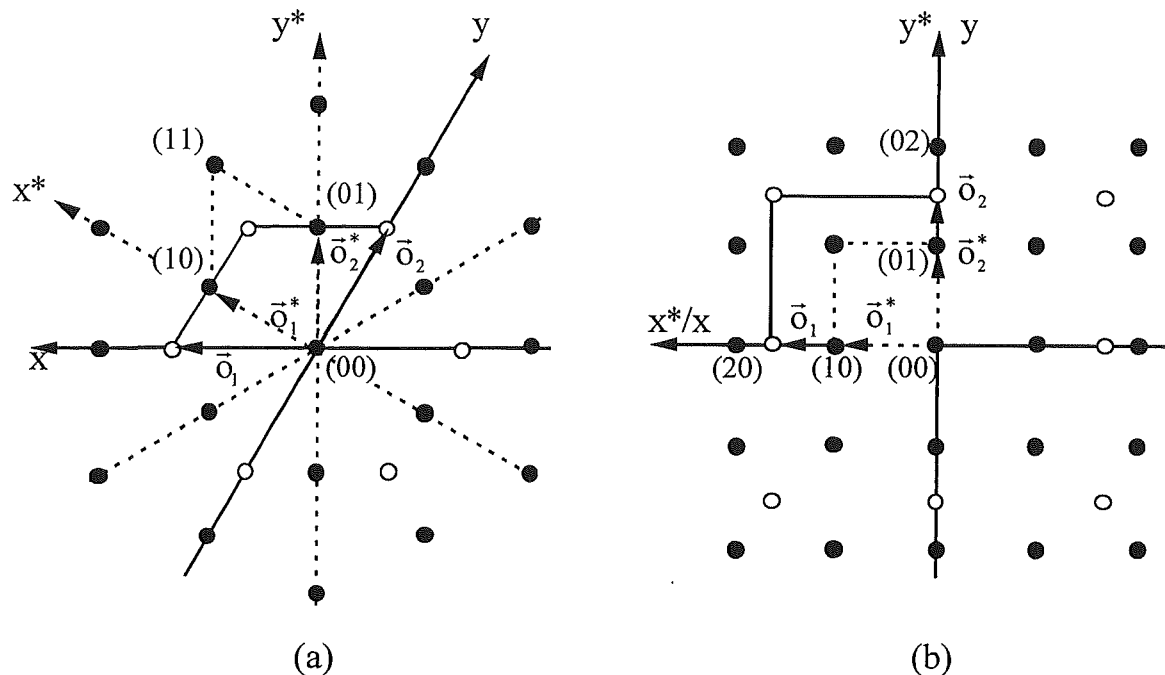


Abb. 2.10: Realraum (offene Kreise) und reziprokes Netz (ausgefüllte Kreise) des (a) hexagonalen und (b) quadratischen Netzes. Die Einheitsmaschen im Realraum und reziproken Raum sind durch durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Des weiteren sind die Indizes einiger reziproker Netzpunkte angegeben. Die x , y - bzw. x^* , y^* -Achsen geben die Koordinatensysteme des Realraums bzw. des reziproken Raums an.

Analog zum dreidimensionalen Fall repräsentiert das reziproke Netz das Beugungsmuster der entsprechenden 2D-Struktur. Weist die 2D-Struktur ein vom Substratnetz abweichendes Netz auf, dann erhält man im reziproken Raum eine Überlagerung der beiden reziproken Netze. In Abb. 2.11 ist dazu das Beispiel einer kommensurablen $p(3 \times 2)$ -Adsorbatstruktur auf einem quadratischen Substratnetz dargestellt. Links ist die Realraumstruktur und rechts das entsprechende Beugungsmuster gezeigt. Man erkennt sehr schön den reziproken Charakter des Beugungsmusters gegenüber der Realraumstruktur. Mit Überlegungen dieser Art können Beugungsmuster beliebiger, durch Gleichung (2.6) bzw. (2.7) definierter 2D-Strukturen berechnet werden.

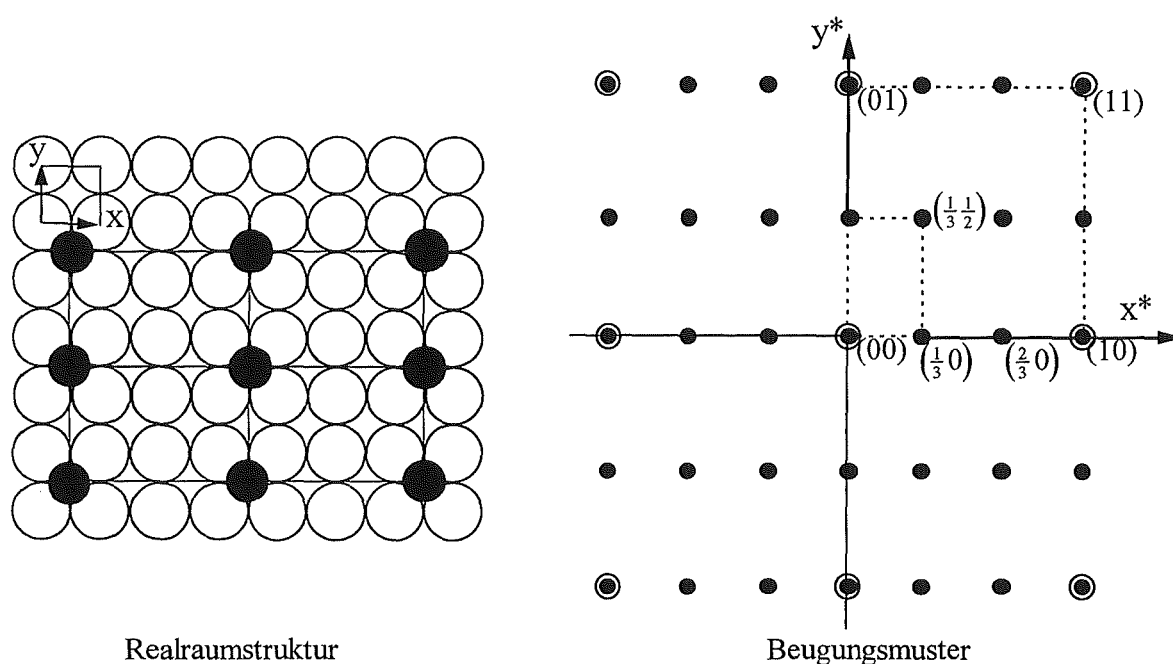


Abb. 2.11: Links ist eine p(3x2)-Adsorbatstruktur (ausgefüllte Kreise) auf einem quadratischen Substratnetz (offene Kreise) dargestellt. Rechts ist das entsprechende Beugungsmuster im reziproken Raum wiedergegeben. Die offenen Kreise stehen für die Beugungspunkte des Substrats und die geschlossenen für die des Adsorbats. Des weiteren sind die Einheitsmaschen im reziproken als auch im Realraum dargestellt. Die Indizierung ausgewählter reziproker Netzpunkte ist in Klammern angegeben.

Die Berechnung der Intensität der an der 2D-Struktur gebeugten Röntgenstrahlung erfolgt über Gleichung (2.24). Im zweidimensionalen Fall gilt jedoch $N_3=1$ und aus Gleichung (2.26) folgt für das Intensitätsmaximum

$$I^{2D}(q_z) = A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R_0^2} |F(q_z)|^2 N_1^2 N_2^2. \quad (2.28)$$

Die Intensität ist somit innerhalb der Ebene der 2D-Struktur auf die Punkte des reziproken Netzes fokussiert, senkrecht zu ihr jedoch diffus und ergeben sogenannte *Intensitätsstäbe*. Sie stellen das charakteristische Merkmal der Beugung an 2D-Strukturen bzw. an Oberflächen dar.

In Abb. 2.12 (a) sind als Beispiel die Intensitätsstäbe des in Abb. 2.11 (links: offene Kreise) verwendeten quadratischen 2D-Substratnetzes (ohne Adsorbat) dargestellt. Die Schnittpunkte der Intensitätsstäbe mit der Ebene des Substratnetzes können dabei im Beugungsmuster in Abb. 2.11 wiedergefunden werden und sind dort durch die offenen Kreise repräsentiert.

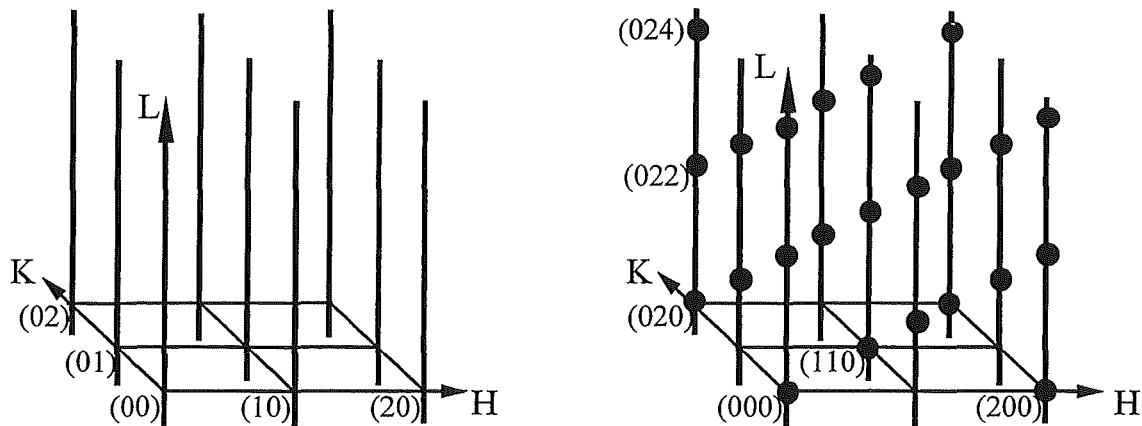


Abb. 2.12: (a) Beugungsbild einer quadratischen 2D-Struktur; (b) Überlagerung des Beugungsmusters einer ideal abgeschlossenen Au(100)- oder Pt(100)-Oberfläche mit den Bragg-Reflexen der darunterliegenden Volumenstruktur.

Experimentell sind zweidimensionale Strukturen in der Regel nicht zugänglich. Spricht man in der Praxis von der Untersuchung zweidimensionaler Strukturen, so meint man generell die Oberflächenstruktur eines massiven Einkristalls. Dies bedeutet für die XRD, daß im reziproken Raum die soeben erläuterten Oberflächenintensitätsstäbe mit den Bragg-Reflexen des massiven Einkristalls überlagert sind. Dies ist in Abb. 2.12 (b) gezeigt, wobei das quadratische Substratnetz aus Abb. 2.11 als idealer Oberflächenabschluß eines (100)-orientierten massiven fcc-Kristalls aufgefaßt wird. Es soll dabei in Abb. 2.12 (b) die Vorstellung vermittelt werden, daß in diesem Fall die Intensitätsstäbe durch die Bragg-Reflexe des darunterliegenden Volumenmaterials verlaufen.

Da die Bragg-Reflexe durch Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Vielzahl von Netzebenen im Kristallvolumen entstehen, ist das Intensitätsprofil senkrecht zur Oberfläche durch die Bragg-Reflexe jedoch nicht so unstrukturiert wie in Abb. 2.12 (b) angedeutet, sondern weist vielmehr einen Verlauf auf, wie er in Abb. 2.13 dargestellt ist.

In dieser Abbildung ist die Intensität I gegen die reziproke Gittervariable L entlang der $(00L)$ -Achse in Abb. 2.12 (b) aufgetragen, wobei der Kurvenverlauf zwischen den Bragg-Reflexen Aussagen über die Oberflächenstruktur erlaubt. Man nennt diese Intensitätsprofile in Richtung der Bragg-Reflexe im angelsächsischen Sprachgebrauch *Crystal Truncation Rods* oder kurz CTRs. Wie in Abb. 2.13 gezeigt, erlauben sie z.B. eine (a) ideale Oberfläche von einer (b) aufgerauten Oberfläche oder (c) von einer, deren erste Schicht gegenüber dem Volumenmaterial expandiert ist, zu unterscheiden. Man beachte jedoch, daß die Intensität I auf der y-Achse in einer logarithmischen Skala dargestellt ist. Bei einer linearen Darstellung würde die CTR zwischen den Bragg-Reflexen in der Nähe der x-Achse verlaufen und geringfügige Änderungen in ihrem Verlauf würden nicht auffallen.

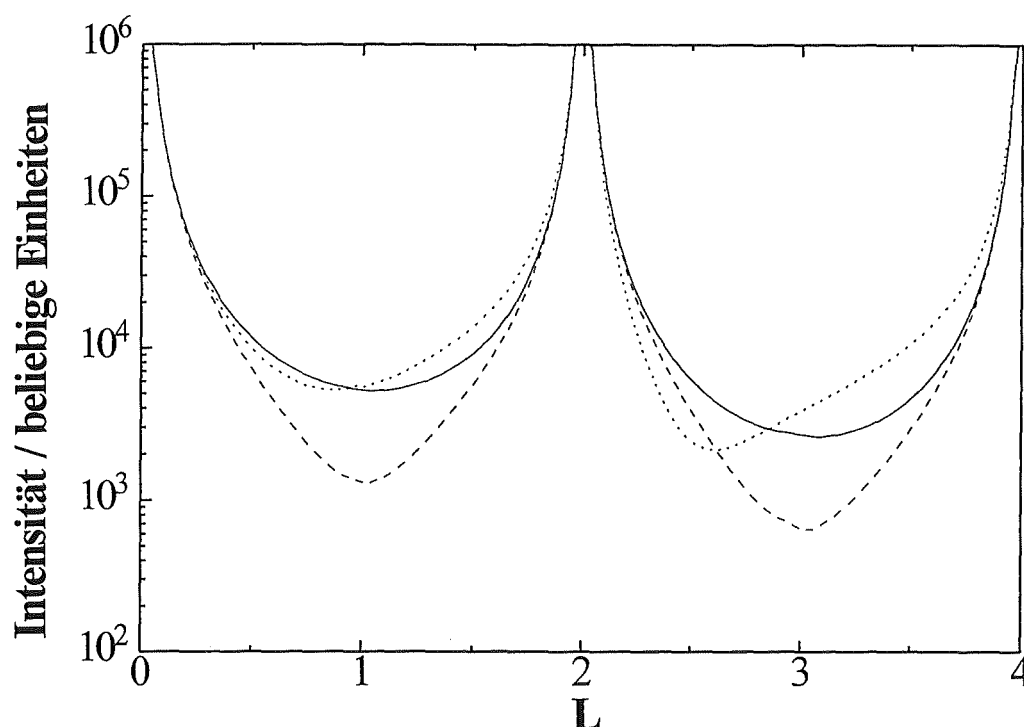


Abb. 2.13: Intensitätsprofile entlang einer (00L)-CTR: Die durchgezogene und gestrichelte Linie entspricht einer ideal abgeschlossenen bzw. einer rauen Oberfläche (25% Fehlstellen in der ersten Schicht). Die gepunktete Kurve repräsentiert den Fall einer Oberfläche, für die der Abstand zwischen der ersten Schicht und dem Volumenmaterial um 5% relativ zur Gitterkonstante expandiert ist.

Prinzipiell unterscheidet man zwei Arten von CTRs: die (00L)- und die Gruppe der (HKL)-CTR. Die (00L)-CTR verläuft durch den Ursprung der (HK)-Ebene und besitzt nur einen Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche. Aus ihrem Kurvenverlauf können Informationen über die vertikale Struktur der Ober- bzw. Grenzfläche gewonnen werden. Die (HKL)-CTR verlaufen durch die entsprechenden reziproken Netzpunkte in der (HK)-Ebene und weisen somit einen Impulsübertrag sowohl senkrecht als auch parallel zur Oberfläche auf. Die (HKL)-CTR lassen somit auch Strukturaussagen parallel zur Oberfläche, z.B. über die Registrierung einer Adsorbatschicht (kommensurable oder inkommensurable) oder über die Position der Adsorption (endständige Positionen, Brücken- oder Muldenplätze), zu.

Zur Berechnung der CTRs geht man von Gleichung (2.23) aus und stellt sich den Aufbau des Einkristalls, ausgehend von der Oberflächenschicht, aus einer unendlichen Anzahl von parallelliegenden Schichten vor. Für den idealen Oberflächenabschluß eines massiven Einkristalls, bei dem alle Ebenen den gleichen Strukturfaktor $F^{\text{Vol}}(\vec{q})$ aufweisen und der Abstand zur jeweils nächsten Ebene immer gleich a_3 ist, ergibt sich

$$A_4^{\text{ideal}} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{N_1 N_2}{R_0} F^{\text{Vol}}(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp(-in_3 q_z \cdot a_3), \quad (2.29)$$

wobei q_z der Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche entspricht.

Für die Intensität der gestreuten Strahlung entlang einer CTR folgt dann

$$I^{Ideal}(q_z) = A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R_0^2} |F^{Vol}(\vec{q})|^2 \cdot \frac{N_1^2 N_2^2}{4 \sin^2(\frac{1}{2} q_z \cdot a_3)}. \quad (2.30)$$

Obwohl diese Funktion nicht direkt auf die Position der Bragg-Reflexe angewendet werden darf, weil in diesem Fall mit (2.30) eine unendlich große Intensität ausgerechnet werden würde, beschreibt sie den Intensitätsverlauf zwischen den Bragg-Reflexen zuverlässig. Um eine exakte Beschreibung der CTR auch in der Nähe des Bragg-Reflexes zu erhalten, müßte der Effekt der Absorption der Röntgenstrahlen, der bislang unberücksichtigt blieb, mit einbezogen werden. Der Kurvenverlauf in der unmittelbaren Nähe des Bragg-Reflexes liefert jedoch nur Aussagen über die Volumenstruktur des Einkristalls. Für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen sind diese Informationen uninteressant, so daß für die Beschreibung der CTRs einer ideal abgeschlossenen Einkristalloberfläche Gleichung (2.30) ausreicht [29].

Besitzt die Oberflächenschicht eine vom Volumen des Einkristalls verschiedene Struktur, wie z.B. im Fall einer aufgerauhten oder adsorbatbedeckten Oberfläche, so muß man in Gleichung (2.29) zu dem Term des idealen Volumenabschlusses noch einen weiteren Beitrag, den Term der Oberflächenschicht, hinzuaddieren. Man erhält dann folgenden Ausdruck:

$$A_4^{CTR} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{N_1 N_2}{R_0} \left(F^{Vol}(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp(-in_3 q_z \cdot a_3) + F^{Ober}(\vec{q}) \cdot \exp(-iq_z \cdot d) \right), \quad (2.31)$$

wobei d gleich dem Abstand zwischen dem Volumen des Einkristalls und seiner Oberflächenschicht ist.

Für die Formfaktoren $F^{Vol}(\vec{q})$ und $F^{Ober}(\vec{q})$ wird nun eine gegenüber der Definition (2.18) erweiterte Version verwendet, die den Effekt der Atomverschiebung aus ihren Gleichgewichtslagen aufgrund thermischer Schwingungen [31] als auch eine von eins verschiedene atomare Schichtdichte $\beta_j^{Vol/Ober}$ (Bedeckung) berücksichtigt:

$$F^{Vol/Ober}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_B} f_j^{Vol/Ober}(q) \cdot \beta_j^{Vol/Ober} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \vec{q}^2 (\sigma_j^{Vol/Ober})^2\right] \cdot \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j^{Vol/Ober}]. \quad (2.32)$$

Der Faktor $\sigma_j^{Vol/Ober}$ in der zusätzlichen Exponentialfunktion beschreibt dabei die mittlere quadratische Verrückung des j-ten Atoms in der Einheitszelle und wird auch als Debye-Waller- oder RMS-Faktor (RMS=root mean square) bezeichnet. Die Intensität der CTR erhält man dann wieder als das Betragsquadrat von Gleichung (2.31).

Abhängig von der Oberflächenstruktur können $F^{Ober}(\vec{q})$ und $F^{Vol}(\vec{q})$ unterschiedlich sein und man erhält einen von der idealen CTR abweichenden Kurvenverlauf. In der Regel ist die Substratstruktur und damit auch $F^{Vol}(\vec{q})$ bekannt. Ziel der Strukturuntersuchung von Oberflächen ist somit die Bestimmung von $F^{Ober}(\vec{q})$ mit seinen die Oberfläche beschreibenden Parametern.

Zusammenfassend läßt sich das Wesen der XRS durch die Entstehung der sogenannten Intensitätsstäbe senkrecht zur Oberfläche beschreiben. Die Schnittpunkte der Intensitätsstäbe mit der Oberflächenebene sind durch das reziproke Netz der Oberflächenstruktur gegeben, so daß aus einem gemessenen Beugungsbild relativ zu dem darunterliegenden Substratnetz

die Symmetrie der Oberflächenmasche, der Rotationswinkel α als auch die Länge der Translationen $\bar{o}_1$ und $\bar{o}_2$ ermittelt werden kann. Des weiteren können aus den CTRs die relativen atomaren Schichtdichten $\beta_j^{\text{Vol/Ober}}$ (Bedeckungsgrade), die RMS-Faktoren $\sigma_j^{\text{Vol/Ober}}$ und der senkrechte Abstand aller Einheitszellenatome der Oberflächenstruktur zum Volumenmaterial bestimmt werden.

2.2.7. Integrierte Intensität

Wie bereits in dem vorhergehenden Kapitel erläutert, besteht das Wesen der Oberflächenstrukturanalyse in der Bestimmung des Strukturfaktors $F^{\text{Ober}}(\vec{q})$. Der Strukturfaktor kann im Prinzip aus der Messung der Intensitätsmaxima der Beugungsreflexe berechnet werden (vergleiche Gleichung (2.26), (2.28) und (2.30)). Die Intensitätsmaxima werden jedoch durch die Kristallqualität der Probe und der Ausdehnung des einfallenden Röntgenstrahls am Probenort beeinflusst; ein detailliertes Wissen über diese Größen wäre notwendig, um exakte Aussagen treffen zu können.

Eine einfachere und weitaus genauere Methode, die auch den beiden oben genannten Effekten Rechnung trägt, besteht in der Aufnahme der integrierten Intensität. Dabei wird die Intensität eines Bragg-Reflexes schrittweise detektiert, beginnend mit einer vom Bragg-Reflex entfernten Position auf Untergrundintensitätsniveau, durch die Position des Bragg-Reflexes bis zu einer Position auf der anderen Seite des Bragg-Reflexes, wiederum auf Untergrundintensitätsniveau. Die untergrundbereinigte Summe des detektierten Reflexes ist dann ein Maß für die integrierte Intensität. Prinzipiell kann ein solches Intensitätsprofil in allen Raumrichtungen registriert werden. Im allgemeinen wird aber eine Rotation des Kristalls um eine Achse senkrecht zur Streuebene (definiert durch die Richtung der einfallenden und gebeugten Röntgenstrahlen) mit fixierter Detektorposition gewählt. Die Aufnahme eines solchen Intensitätsprofils wird im angelsächsischen Sprachgebrauch als *Rocking Scan* bezeichnet.

Im Gegensatz zu einem Bragg-Reflex, dessen Intensität auf einen Punkt im reziproken Raum fokussiert ist, ist die Intensität eines Oberflächenstabes diffus in der Richtung senkrecht zur Oberfläche verteilt. Zur Detektion eines Oberflächenstabes werden deshalb in bestimmten Höhen L im reziproken Raum Rocking Scans durchgeführt, wobei durch die Verwendung von Detektorschlitzen immer nur ein wohldefiniertes Stück Δq_z des Oberflächenstabes detektiert wird.

Wenn Ω die Winkelgeschwindigkeit der Kristallrotation und $\Gamma = V/a_3$ die Oberflächeneinheitszellenfläche ist, dann ergibt sich für die integrierte Intensität:

$$I^{\text{integriert}}(q_z) = A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 |F^{\text{Ober}}(q_z)|^2}{\Gamma \Omega \sin(2\theta)} N_1 N_2 \frac{\Delta q_z}{2\pi} \quad (2.33)$$

Der Ausdruck ist proportional zu $N_1 \cdot N_2$, also gleich der Anzahl der bei der Beugung beteiligten Atome. Anders betrachtet ist $I^{\text{integriert}}(q_z)$ somit proportional zur Größe des ausgestrahlten Oberflächenelements. Des weiteren ist die integrierte Intensität proportional zum experimentellen Parameter Δq_z , der im wesentlichen von der vertikalen Detektorschlitzgröße S_v abhängt.

Ziel der Detektion der Rocking Scans entlang der Oberflächenstäbe und der CTRs ist die Bestimmung von $F^{\text{Ober}}(\vec{q})$. Welche Schritte und Korrekturfaktoren dabei im einzelnen be-

rücksichtigt werden müssen, von der Datenaufnahme bis zur Anpassung der theoretischen Kurven, wird in Kapitel 3.2.6 beschrieben.

2.2.8. Entwicklung und Möglichkeiten der XRSD

Mit der verbesserten Zugänglichkeit zu hochintensiven Röntgenquellen in den letzten 8-10 Jahren setzte eine breite Anwendung der Methode der XRSD zur Untersuchung von Oberflächen- und Grenzflächenstrukturen ein. Je nach Problemstellung bildeten sich dabei leicht unterschiedliche Formen der XRSD aus. Im folgenden soll ein Überblick über die Entwicklungsstadien und Einsatzmöglichkeiten der XRSD vermittelt werden, wobei die Anwendung der XRSD auf die Untersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche im Mittelpunkt des Interesses stehen soll. Aufgrund der großen Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Strukturuntersuchungen mit XRSD generell, als auch ihrer Anwendung auf die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche im speziellen, sollen lediglich ausgewählte Beispiele dargestellt werden, so daß diese Darstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Ausgangspunkt der Entwicklung der XRSD stellen zwei Experimente von Marra, Eisenberger und Cho [35] und Eisenberger und Marra [36] dar. Im ersten Experiment [35] untersuchten sie die Grenzfläche massiver Aluminiumdepots (Schichtdicken: 35-1000 Å) auf einer GaAs-Einkristalloberfläche. Sie zeigten, daß unter sehr kleinen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung die Oberflächensensitivität stark erhöht wird und führten dadurch die Geometrie des *streifenden Einfalls* in die Röntgenbeugung ein. Im zweiten Experiment [36] wurde unter UHV-Bedingungen die Oberflächenstruktur der reinen (2x1)-rekonstruierten Ge(100)-Oberfläche studiert. Bei diesen Messungen wurde XRSD zum ersten Mal zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit einem Bedeckungsgrad kleiner als 100% eingesetzt. Man detektierte verschiedene integrierte Intensitäten von Reflexionen mit einer zweimal so großen Oberflächenmasse wie im darunterliegenden Volumenmaterial und konnte diese Intensitäten mit zuvor aufgestellten Oberflächenstrukturmodellen in Verbindung bringen. Im Gegensatz zum ersten Experiment [35] wurde in diesen Messungen auch erstmalig Synchrotronstrahlung (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL)) eingesetzt. Der Vergleich gegenüber Experimenten, in denen eine Röntgenröhre mit rotierender Anode als Röntgenquelle diente, zeigt Intensitätssteigerungen um einen Faktor von ~100 und unterstreicht die große Bedeutung der Synchrotronstrahlung für diese Technik.

In einer der nächsten Arbeiten untersuchte Robinson die (2x1)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche im UHV [37]. Die Au(110)-Oberfläche war zu diesem Zeitpunkt eine kontrovers diskutierte Oberfläche, da es keine experimentelle Methode gab, die eindeutig zwischen den verschiedenen existierenden Modellvorstellungen unterscheiden konnte. Durch XRSD-Messungen und Anwendung des Konzepts der Patterson Funktion konnte Aufschluß über die atomare Geometrie der Oberfläche gewonnen und das "missing-row"-Modell bestätigt werden. Die dabei entwickelten Ideen wurden 1985 von Bohr et al. zur Untersuchung der (2x2)-rekonstruierten InSb(111)-Oberfläche eingesetzt [38]. Die Benutzung von Standard-Fourier-Methoden aus der dreidimensionalen Kristallographie führten in diesem Fall ohne Verwendung theoretischer Modelle direkt zur Bestimmung der atomaren Oberflächenstruktur.

Ab 1987 setzte eine breite Anwendung der Technik ein. Unter UHV-Bedingungen oder einfach in Kontakt mit Luft wurden die für die Halbleiterindustrie wichtigen Grenzflächenstrukturen der reinen und mit verschiedenen Metallen beschichteten Oberflächen der Halbleiter Si, Ge, GaAs und InSb studiert. Die Untersuchung reiner Metalloberflächen lief aufgrund ihrer im Vergleich zu Halbleiteroberflächen schwierigeren Präparation anfänglich sehr

schleppend an, führte aber dann zu einer Vielzahl interessanter Untersuchungen über Rekonstruktionen, Rauigkeitstransformationen und Phasenübergänge an Metalloberflächen. Die einzelnen Systeme sind in den Referenzen [28] und [29] dargestellt. Für tiefergehende Informationen sei auf die dort angegebene Literatur verwiesen.

Über die ersten Experimente an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche mit XRSD unter *in-situ* elektrochemischen Bedingungen wird im Jahr 1988 berichtet [39]. Samant et al. untersuchten die elektrochemische Abscheidung einer Pb-Monolage (UPD-Schicht) auf Ag(111). Sie beobachteten die Ausbildung einer dichtgepackten hexagonalen Struktur des adsorbierten Pb bei einer Bedeckung von einer Monolage, die um einen Winkel von 4.4° relativ zum Substrat verdreht ist. Aus der Linienbreite der Pb-Beugungsmaxima ergibt sich eine Domänengröße von etwa 150 [39] bis 250 Å [40]. Dadurch wird gezeigt, daß sich auch an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche eine wohlgeordnete zweidimensionale Pb Monolage ausbildet. Aufgrund der kleineren Gitterkonstante des Silbers ist die Pb-Monolage um 1.2% gegenüber ihrer Volumenstruktur komprimiert. Die Kompression steigt mit angelegtem Potential linear bis zu einem Wert von 2.8% bei einsetzender Volumenabscheidung des Pb an [41]. Massive Abscheidung von umgerechnet fünf Monolagen zeigt ein Inselwachstum des Pb mit einer (111)-Ausrichtung der Inseln senkrecht zur Oberfläche, wobei die einzelnen Inseln jedoch zufällig in der Substratebene verteilt sind. Der Grund für den Übergang vom anfänglichen Lagenwachstum (UPD-Schicht) zum nichtepitaktischen Inselwachstum wird auf die Kompression und auf die damit entstehenden Spannungen in der Monolage zurückgeführt. Da weder STM noch LEED in der Lage sind, derartig kleine Veränderungen in einer adsorbierten Monolage zu detektieren, wird durch diese Messungen die große Bedeutung der XRSD für die Bearbeitung von Problemstellungen im Bereich der Elektrokristallisation, oder allgemein für die Bestimmung von Adsorbatstrukturen, deutlich.

Weitere XRSD-Experimente an Metallabscheidungssystemen der folgenden Substrat/Adsorbat-Kombinationen folgten: Ag(111)/Bi [42], Ag(111)/Tl [43,44], Au(111)/Pb [45], Au(111)/Tl [46], Au(111)/Bi [47], Au(100)/Pb [48], Pt(111)/Pb, Pt(110)/Pb, Pt(100)/Pb [49]. In allen Fällen handelt es sich um Unterpotentialabscheidungssysteme, und es steht bei allen Untersuchungen der Einfluß der Wechselwirkungsstärke zwischen Substrat und Adsorbat als auch der Einfluß der Substratstruktur auf die Abscheidungsstruktur im Mittelpunkt des Interesses. In bezug auf den Einfluß der Wechselwirkungsstärke zeigt der Vergleich der Systeme Ag(111)/Pb [40], Au(111)/Pb [45] und Pt(111)/Pb [49] keine Unterschiede in der Adsorptionsstruktur der Pb-Monolage in den ersten beiden Fällen. Beide Male wird eine inkommensurable hexagonale Überstruktur des Pb bestimmt. Im Gegensatz dazu wird bei der Abscheidung von Pb auf Pt(111) eine kommensurable rechteckige Struktur beobachtet, die mit *in-situ* STM bestätigt wurde [49]. Der Unterschied im Abscheidungsverhalten wird auf geringere Wechselwirkungskräfte zwischen Ag bzw. Au und Pb als im Vergleich zwischen Pt und Pb zurückgeführt. Die größeren Wechselwirkungskräfte zwischen Pt/Pb äußern sich auch in einer größeren Austrittsarbeitsdifferenz dieser Metallkombination und führen im Vergleich zu einer Ag- oder Au-Oberfläche zu einer größeren freien Adsorptionsenergie des Pb auf einer Pt-Oberfläche.

Der Einfluß der Substrat- auf die Adsorbatstruktur wird beim Vergleich der Pb-Abscheidung auf Pt(111), Pt(110) und Pt(100) deutlich [49]. Wie bereits erwähnt, wird auf der Pt(111)-Oberfläche eine kommensurable rechteckige Adsorptionsstruktur des Pb beobachtet, wohingegen auf den beiden anderen Flächen Pb ungeordnet adsorbiert. Mit *in-situ* STM wurde auf Pt(100) lediglich eine Inselbildung des adsorbierten Pb detektiert. Dieser Unterschied im Abscheidungsverhalten wird auf einen Einfluß der Substratorientierung auf die Wechselwirkungskräfte zwischen Substrat und Adsorbat zurückgeführt, die sich auch im zyklischen

Voltamogramm in Form unterschiedlicher Potentiallagen der Monolagenadsorption niederschlagen.

Neben den Anwendungen der XRSD auf Metallabscheidungssysteme wurde die Methode auch auf die Untersuchung des Phänomens der Rekonstruktion der Au(111) [50], [51], Au(110) [52] und Au(100)-Oberfläche [53] unter elektrochemischen Bedingungen angewendet. Bei allen Untersuchungen steht die Potentialabhängigkeit des Rekonstruktionseffekts im Mittelpunkt. Es zeigte sich, daß für alle Oberflächen die Rekonstruktion bei negativen Potentialen auftritt und für Potentiale größer als ein vom betrachteten System abhängiger Schwellenwert wieder aufgehoben wird. Die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Elektrolytlösungen (NaF, NaCl, NaBr, LiCl, CsCl, HClO₄) ergibt keinen Effekt auf die Rekonstruktionsstruktur [51,52]. Es wird jedoch in Übereinstimmung mit anderen Experimenten [54,55] eine Abhängigkeit des obengenannten Schwellenwerts vom vorhandenen Anionentyp beobachtet, wobei sich der Schwellenwert in der Reihenfolge $F^- > Cl^- > Br^-$ zu negativen Potentialen verschiebt [51,52]. Weiterhin zeigen die Untersuchungen, daß der Effekt nur teilweise auf die zunehmende Wechselwirkungsstärke der Anionen mit dem Substrat in der Reihenfolge $F^- < Cl^- < Br^-$ zurückgeführt werden kann, und es wird die Oberflächenladungsdichte, die sowohl die Anionenadsorption als auch das anliegende Elektrodenpotential berücksichtigt, als strukturbestimmender Faktor der Rekonstruktion vorgeschlagen. Dabei wird eine kritische Ladungsdichte von 0.07 Elektronen pro Oberflächenatom [50] angegeben, unterhalb der die Au(111)-Oberfläche im rekonstruierten Zustand und darüber in der (1x1)-Struktur vorliegt [51].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der in-situ XRSD ist die Untersuchung der Oberflächenrauigkeit von Metallelektroden. Robinson et al. konnten zeigen, daß die Rauigkeit der Au(100)- [56] und Au(110)-Oberflächen [57] sich nicht signifikant im Potentialbereich zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung verändert. Tendenziell wurde jedoch eine geringe Abnahme der Oberflächenrauigkeit in der Nähe der Wasserstoffentwicklung beobachtet.

Die Ausbildung geordneter Anionenadsorptionsstrukturen von Cl^- , Br^- und I^- auf Au(111) wurden ebenfalls bereits mit XRSD unter elektrochemischen Bedingungen untersucht. In allen drei Fällen bilden sich inkommensurable hexagonal geordnete Monoschichten aus, die mit steigendem Potential komprimiert werden [58,59]. Die Bildung der geordneten Schichten kann in den Experimenten mit Strommaxima in den zyklischen Voltamogrammen korreliert werden, wodurch eine Interpretation dieser Strommaxima durch eine pzc-Verschiebung (pzc = **p**oint of **z**ero **c**harge) aufgrund der Anionendesorption bzw. -adsorption unterstützt wird. Da die Intensität der an einer Monolage gestreuten Strahlung proportional zur Kernladungsdichte Z der adsorbierenden Spezies ist, ist der Nachweis einer geordneten Chlor-Monolage ein erstaunliches Ergebnis in diesem Zusammenhang und eröffnet Perspektiven für Strukturuntersuchungen von Adsorbaten mit einer ähnlich kleinen Kernladungszahl, wie z.B. organischer Adsorbatschichten [58,59].

Die Frage nach der Vergleichbarkeit der mit in-situ XRSD bestimmten Oberflächenstrukturen mit denen anderer struktursensitiver Methoden, wie z.B. LEED, kann nicht einheitlich beantwortet werden. Am Beispiel der elektrochemischen Abscheidung von Bi auf Ag(111) [42] zeigen die Ergebnisse der in-situ XRSD- und der LEED-Experimente zunächst keine Übereinstimmung. Die Autoren des Artikels [42] sind jedoch der Meinung, daß die Entstehung zusätzlicher LEED-Intensitätsmaxima durch verstärkte Mehrfachstreuung an einer inkommensurablen Adsorptionsschicht bei der Interpretation der LEED-Daten nicht berücksichtigt wurde. Unter Einbeziehung der Mehrfachstreuung (dynamische Streutheorie) erhalten sie die gleiche Adsorbatstruktur aus den LEED- und XRSD-Messungen.

Der Vergleich zeigt somit zum einen, daß die Adsorbatstruktur unabhängig von den Untersuchungsbedingungen (in-situ oder ex-situ) sein kann, und zum anderen, daß XRSD aufgrund seiner leichteren Interpretierbarkeit (kinematische Streutheorie, keine Mehrfachstreuung) einen Vorteil gegenüber LEED besitzt und zuverlässigere Ergebnisse liefern kann.

Ein Beispiel guter Übereinstimmung von LEED- und XRSD-Experimenten ergibt sich aus dem Vergleich der mit LEED beobachteten Oberflächenstruktur einer durch Vakuumabscheidung hergestellten Pb-Monolage auf Ag(111) mit der durch in-situ XRSD detektierten Oberflächenstruktur einer elektrochemisch abgeschiedenen Pb-Monoschicht [39]. Obwohl die Pb-Monolage unter verschiedenen Bedingungen erzeugt und untersucht wurde, zeigt sich in beiden Fällen eine inkommensurabel hexagonale, um 4.4° relativ zum Substrat verdrehte Adsorbatstruktur. Dieses und das vorherige Beispiel zeigen somit, daß sich unabhängig vom Abscheidungsprozeß (Vakuumabscheidung, elektrochemische Abscheidung) und unabhängig von den Untersuchungsbedingungen (ex-situ, in-situ) die gleiche Adsorbatstruktur einstellen kann.

Das Beispiel der Pb-Abscheidung auf Pt(110) und Pt(100) zeigt, daß dies jedoch nicht immer so sein muß. LEED-Experimente an einer herausgezogenen Elektrode [60] zeigen eine geordnete Überstruktur des adsorbierten Pb auf Pt(100), wogegen in-situ XRSD-Messungen [49] eine ungeordnete Struktur ergeben.

Der Verlust der Potentialkontrolle, die Verdunstung des Elektrolytwassers und die Wechselwirkung zwischen den auf der Oberfläche verbleibenden Anionen und dem Adsorbat kann somit zu Veränderungen in der Oberflächenstruktur der Adsorbatschicht führen, wodurch die Notwendigkeit von in-situ Techniken zur Untersuchung von Metallabscheidungsschichten in wässrigen Lösungen unterstrichen und deutlich wird.

An dieser Stelle soll der Exkurs beendet und die Erläuterung der allgemeinen Grundlagen mit der Darstellung der zyklischen Voltametrie fortgesetzt werden.

2.3. Zyklische Voltametrie

Die zyklische Voltametrie ist eine Standardmethode zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme. Das Potential an der Arbeitselektrode wird dabei mit einer zeitlich konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit zwischen einem negativen und positiven Umkehrpotential variiert [61].

Die Wahl des negativen und positiven Umkehrpotentials hängt von der jeweiligen Problemstellung ab. In wässrigen Lösungen ist der maximale Potentialbereich durch die Wasserstoffentwicklung bei negativen und durch die Sauerstoffentwicklung bei positiven Potentialen beschränkt. Zur Untersuchung ausgewählter Prozesse und insbesondere zur Charakterisierung einkristalliner Platinoberflächen wird, wie in Kapitel 4.2 und 4.3, die Potentialvariation in der Regel auf einen kleineren Potentialbereich begrenzt.

Der durch die Elektrode fließende Strom wird in Abhängigkeit vom anliegenden Potential registriert und in einem sogenannten zyklischen Voltamogramm (oft mit CV für Cyclic Voltamogram abgekürzt) dargestellt. Dabei wird auf der Abszisse das Potential und auf der Ordinate die Stromdichte aufgetragen. Im Prinzip ist ein zyklisches Voltamogramm also eine Strom-Spannungscharakteristik des elektrochemischen Systems.

Der beobachtete Strom wird mit verschiedenen Prozessen an der Grenzfläche in Verbindung gebracht. Dies kann die Adsorption oder Desorption von Atomen oder Molekülen aus dem Elektrolyten, die potentialinduzierte Aufhebung von Oberflächenrekonstruktionen oder ein-

fach nur die Umladung der Doppelschicht sein. Die zyklische Voltametrie ist bei der Untersuchung derartiger Systeme hochempfindlich und erlaubt die Charakterisierung adsorbatbedeckter Oberflächen im submonolagen Bereich. Sie liefert thermodynamische und kinetische Daten der entsprechenden Reaktionen durch Untersuchung des Einflusses der Umkehrpotentiale und der Variation der Vorschubgeschwindigkeit (mehrere Größenordnungen) auf den Kurvenverlauf der zyklischen Voltamogramme. Zur Herstellung einer Korrelation zwischen den beobachteten Strömen und den entsprechenden Prozessen reicht jedoch die Auswertung der CVs alleine nicht aus, sondern erfordert den Vergleich mit anderen Meßmethoden, wie beispielsweise STM, infrarotspektroskopischen Methoden, DEMS, EXAFS oder XRS.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode zur elektrochemischen Charakterisierung der Gold- und Platineinkristalloberflächen in Kontakt mit Perchlorsäure- und Schwefelsäurelösungen eingesetzt (vergleiche Kapitel 4). Durch Vergleich der aufgenommenen CVs mit denen in der Literatur angegebenen können qualitative Rückschlüsse über die Qualität der Einkristallorientierung und der Elektrolytreinheit gewonnen werden. Des weiteren wird die Methode zur Untersuchung der Kupfer-UPD auf Goldeinkristallen verwendet (vergleiche Kapitel 5.1), wobei der Anioneneinfluß auf den Abscheidungsprozeß von besonderem Interesse sein wird. Darüber hinaus wird die Methode zur elektrochemischen Charakterisierung rutheniumbedeckter Platineinkristalloberflächen eingesetzt (Kapitel 6), wobei deren Interpretation aufgrund der komplexen Prozesse an dieser Grenzfläche schwierig ist.

3. Experimentelle Technik

In diesem Kapitel werden die Meßapparaturen der zyklischen Voltametrie (Abschnitt 3.1) und der XRSD (Abschnitt 3.2) erläutert. Die elektrochemischen Messungen wurden zum größten Teil am *Institut für Energieverfahrenstechnik* durchgeführt und dienten als vorbereitende Experimente für die XRSD-Untersuchungen. Im Fall der Kupfer-UPD auf Gold wurden mit ihnen thermodynamische Größen, wie z.B. der Bedeckungsgrad oder die Potentiallagen der Abscheidung bzw. Auflösung des Kupfers, bestimmt. Die Strukturuntersuchungen mit XRSD wurden an der *National Synchrotron Light Source (NSLS)* im Brookhaven National Laboratory (BNL) in Upton (USA) und am *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* in Grenoble (Frankreich) durchgeführt.

Neben der Darstellung der experimentellen Apparaturen schließt dieses Kapitel auch die Beschreibung der XRSD-Datenaufbereitung (Abschnitt 3.2.6) und die Erläuterung der Präparationsmethoden der Elektroden und Elektrolyte ein (Kapitel 3.3).

3.1. Meßanordnung der zyklischen Voltametrie

Zur elektrochemischen Charakterisierung der reinen Au(100)-, Pt(100)- und Pt(111)-Oberflächen sowie der rutheniumbedeckten Platineinkristalle und der Kupfer-UPD auf Au(100) wurde die zyklische Voltametrie eingesetzt. Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde ein Meßaufbau, bestehend aus einem Potentiostaten (Modell 362 von EG&G), einem X-Y-Schreiber (Modell 3023 von Yokogawa Hoskushin Electric) und einer Glaszelle mit einer Dreielektrodenanordnung (Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode) verwendet. Der gesamte Aufbau ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

Als Arbeitselektroden dienten Gold- bzw. Platineinkristalle mit einem Durchmesser von 10mm und einer Höhe von 4mm. Über einen Henkel, bestehend aus einem Draht des jeweiligen Elektrodenmaterials, der in einer Nute in der Außenwand der flachen Zylinder befestigt werden konnte, wurden die Einkristalle am Haken des Arbeitselektrodenhalters aufgehängt. Durch Verringerung der Höhe über der Elektrolytoberfläche wurde der Kontakt zwischen den Einkristallelektroden und dem Elektrolyten hergestellt. Damit jedoch ein Beitrag der polykristallinen Seitenwände zum CV vermieden wird, wurden die Einkristalle nach Kontaktherstellung wieder soweit hochgezogen, bis die Elektrolytoberfläche die Form eines hängenden Meniskus ausbildete.

In den Experimenten mit Goldeinkristallen diente ein aufgewickelter polykristalliner Golddraht mit einem Durchmesser von 1mm und einer Länge von 50mm als Gegenelektrode. Bei den Untersuchungen mit Platineinkristallen kam ein entsprechend dimensionierter Platindraht zum Einsatz.

Als Referenzelektrode wurde eine Au/AuO_x-Elektrode verwendet, deren Durchmesser 0.5mm und deren Länge 15 mm betrug. Die Präparation der einzelnen Elektroden wird in Abschnitt 3.3 erläutert.

Zu Beginn jeder Meßserie wurden alle Teile der Glaszelle in einem Gemisch aus 50% konzentrierter Schwefelsäure (Firma: Riedel-de Haen, Konzentration: 95-97%, Reinheit: Analysen-Qualität) und 50% konzentrierter Salpetersäure (Firma: Riedel-de Haen, Konzentration: 65%, Reinheit: reinst) kurz ausgekocht. Danach wurden die Glasteile etwa 20-25 Mal mit kaltem und dreimal mit kochendem Reinstwasser (Millipore-Milli-Q⁺-Wasser) abgespült. Nach dieser Grundreinigung wurden zu Beginn der nachfolgenden Experimente alle Teile nur noch einmal kurz mit kochendem Reinstwasser übergossen.

Nach dem Einbau aller Elektroden in die Glaszelle erfolgte der Kontakt mit dem Elektrolyten unter potentiostatischer Kontrolle, wobei Potentiale in der Nähe des Nullladungspotentials der jeweiligen Elektrode gewählt wurden. Die Aufnahme der CVs begann in der Regel mit einem Potentialvorschub zu negativen Potentialen. Das negative und positive Umkehrpotential war von der jeweiligen Problemstellung abhängig. Bei der Charakterisierung der reinen Goldeinkristalloberflächen waren die Potentialgrenzen derart gewählt, daß an den Elektrodenoberflächen die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung einsetzte. In den Experimenten der Kupfer-UPD auf Goldeinkristallen wurde das negative Umkehrpotential auf Werte positiver als das der Kupfervolumenabscheidung beschränkt. Das positive Umkehrpotential wurde bei diesen Untersuchungen im allgemeinen im Doppelschichtbereich des CVs bei Potentialen kurz vor der Hydrooxidionenadsorption gewählt. Bei der Charakterisierung reiner und rutheniumbedeckter Platineinkristalloberflächen wurde das negative Umkehrpotential in die Nähe der Wasserstoffentwicklung und das positive auf Werte zwischen 700 und 1000mV gesetzt, so daß noch keine irreversible Oberflächenaufräuhung stattfand.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der reinen Gold- und Platineinkristalle sind in Kapitel 4 dargestellt. Die CVs der Kupfer-UPD auf Au(100) und der rutheniumbedeckten Platinoberflächen werden in Abschnitt 5.1 bzw. 6.1.1 und 6.1.2 vorgestellt.

3.2. Meßanordnung der XRSD

In diesem Kapitel werden, neben der Darstellung des allgemeinen Aufbaus eines Synchrotrons und der Strahlführung bis zur Probenposition, die verwendeten Diffraktometer und die XRSD-Meßzelle beschrieben. Darüber hinaus werden die Aufnahme und Aufbereitung der XRSD-Daten sowie die verwendeten Koordinatensysteme im reziproken Raum erläutert.

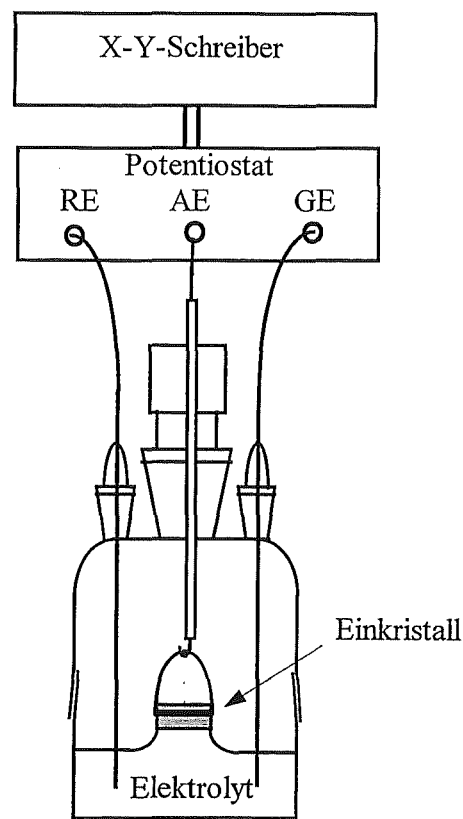


Abb 3.1: Meßaufbau der zyklischen Voltametrie; RE=Referenzelektrode, AE=Arbeitslektrode, GE=Gegenelektrode

3.2.1. Aufbau eines Synchrotrons

Die Erzeugung von Synchrotronstrahlung beruht auf dem Phänomen, daß ein beschleunigtes Elektron elektromagnetische Strahlung emittiert. Theoretisch wurde dieser Effekt bereits im Jahre 1897 von J. Larmor [62] beschrieben, wobei er den Ausdruck

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \left(\frac{dp}{dt} \right)^2 \quad (3.1)$$

für die insgesamt abgestrahlte Leistung P eines beschleunigten, nicht-relativistischen Elektrons mit der Ladung e , Masse m und Impuls p herleitete. c und t sind in diesem Zusammenhang die Lichtgeschwindigkeit bzw. Zeit.

In einem Synchrotron werden die Elektronen mit Hilfe starker Ablenkmagnete auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Beschleunigung der Elektronen tritt dabei in Form einer starken Zentripetalkraft auf. Neben den Ablenkmagneten gibt es zusätzlich die Möglichkeit, sogenannte *Wiggler* und *Undulators* zur Röntgenstrahlerzeugung einzusetzen. Im Gegensatz zu den Ablenkmagneten, die die Kurvensegmente des Rings bilden, sind die Wiggler und Undulator in den geraden Wegstrecken des Synchrotrons eingebaut. Aufgrund einer periodischen Magnetstruktur innerhalb dieser Geräte beschreibt der Elektronenstrahl einen sinusförmigen Kurvenverlauf mit mehreren Perioden. Durch den lokal kleineren Kurvenradius wird dabei im Vergleich zu einem Ablenkmagneten eine um mehrere Größenordnungen höhere Intensität emittiert. Weitere Besonderheiten der einzelnen Röntgenquellen (Ablenkmagnet, Wiggler und Undulator) sind ausführlich in dem Übersichtsartikel von Winick [63] dargestellt.

Die Untersuchungen der Kupfer-UPD auf Au(100) als auch die Rutheniumabscheidung auf Pt(111) wurden an der NSLS an einem Ablenkmagneten durchgeführt, wohingegen die Experimente der Rutheniumabscheidung auf Pt(100) am ESRF an einem Wiggler erfolgten. Die deutlich höhere Intensität des Wiggler führt dabei zu einem stark verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis der Daten zwischen den Bragg-Reflexen (siehe Kapitel 6.1).

Der prinzipielle Aufbau des ESRF in Grenoble und der NSLS in Upton ist sehr ähnlich, so daß im folgenden das ESRF exemplarisch in Abb. 3.2 erläutert werden soll. In einer ersten Stufe werden die Elektronen zunächst mit einem Linearbeschleuniger, der in Abb. 3.2 andeutungsweise dargestellt ist, auf eine Energie von 200 MeV gebracht, bevor sie in das Synchrotron eingekoppelt werden. Im Synchrotron werden die Elektronen dann bis auf eine Energie von 6 GeV beschleunigt. Um die Elektronen während der Beschleunigungsphase auf einer Kreisbahn mit einem konstantem Durchmesser zu halten, wird die Feldstärke der Ablenkmagnete synchron mit der Energie erhöht, wodurch diese Anlage seinen Namen erhalten hat. Bei einer Energie von 6 GeV wird der Elektronenstrahl schließlich in den großen Speicherring überführt und erzeugt dann in den bereits erwähnten Röntgenquellen (Ablenkmagnet, Wiggler und Undulator) hochintensive Röntgenstrahlung unterschiedlicher Eigenschaften. Die in den Röntgenquellen erzeugte Strahlung wird tangential aus dem Speicherring ausgekoppelt und danach über spezielle Strahlführungsvorrichtungen, die im angelsächsischen Sprachgebrauch als *beamlines* bezeichnet werden, auf die Probenposition geleitet.

Die auf diese Weise erzeugte Röntgenstrahlung zeichnet sich gegenüber der Röntgenstrahlung einer konventionellen Röntgenröhre durch folgende Eigenschaften aus:

- (a) Hohe Eingangsintensität (vergleiche Abb. 1.1)
- (b) Fokussierte Strahlung
- (c) Durchstimmbare Photonenenergie
- (d) Hohe Auflösung im Streuvektor
- (e) Lineare Polarisation horizontal zur Ebene der Elektronenkreisbahn.

Zur Durchführung von XRS-Experimenten unter UHV-Bedingungen haben die Messungen von Eisenberger und Mara [35,36] und Robinson [37] gezeigt, daß eine Röntgenröhre mit rotierender Anode als Röntgenquelle ausreichen kann. Die Experimente betonen jedoch, daß zur Bearbeitung der meisten Problemstellungen der Oberflächen- und Grenzflächenphysik die XRS erst in Kombination mit der Synchrotronstrahlung zu einer leistungsfähigen Methode wird. Insbesondere bei der Untersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche ist aufgrund der starken diffusen Streuung der ein- und auslaufenden Röntgenstrahlen in der darüberliegenden Elektrolytschicht und dem Kapton-Fenster die Benutzung hochintensiver Synchrotronstrahlung unumgänglich.

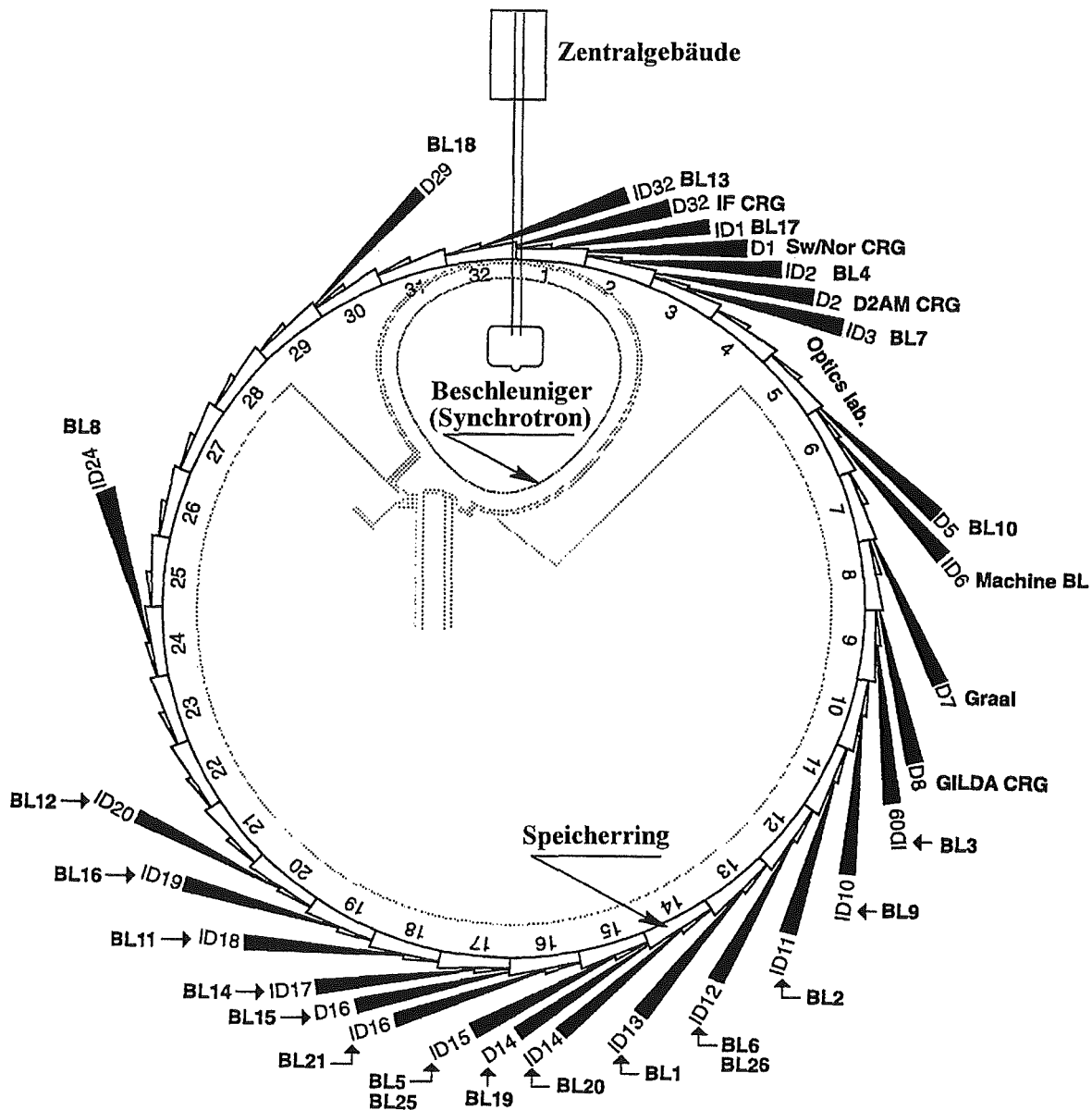


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des ESRF in Grenoble [64]; die ID-Nummern kennzeichnen die verschiedenen Beamlines.

3.2.2. Aufbau der Strahlführungsvorrichtungen (Beamline)

Eine Beamline hat die Aufgabe, die aus dem Speicherring ausgekoppelte Röntgenstrahlung zu monochromatisieren und unter möglichst geringen Intensitätsverlusten auf die Probenposition zu fokussieren. Zur Erfüllung dieser Anforderungen sind in den Strahlengang der Röntgenstrahlung verschiedene Apparaturen eingebaut. In Abb. 3.3 ist der schematische Aufbau der in dieser Arbeit benutzten Beamlines mit den wichtigsten funktionellen Elementen gezeigt.

Die Eingangs- und Ausgangsschlitze (S1-S4 in Abb. 3.3) im Strahlführungssystem dienen in diesem Zusammenhang als Strahlbegrenzer. Schlitz S3 definiert dabei die Ausdehnung des auf die Probe einfallenden Röntgenstrahls. Die Größen von S3 in den einzelnen Experimenten sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. Da man bei der Anwendung der XRS auf elektrochemische Problemstellungen mit der Schwierigkeit geringer Intensitäten zu kämpfen hat, sind die Detektorschlitze S4 in allen Experimenten doppelt so groß wie die Eingangsschlitze S3 gewählt worden, um möglichst alle gebeugte Strahlung zu detektieren. Der Schlitz S4 dient dabei der Reduzierung der Untergrundstrahlung.

Der in Abb. 3.3 gezeigte toroidale Spiegel hat die Aufgabe der Strahlfokussierung und der nachfolgende Monochromator dient dazu, die Strahlung mit der gewünschten Wellenlänge aus dem weißen Röntgenstrahl herauszufiltern. Dies geschieht mit einer Genauigkeit von etwa $\Delta E/E \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ [64], wobei E die Energie der Photonen repräsentiert. Die in den einzelnen Experimenten benutzten Photonenenergien sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Die in den einzelnen Experimenten benutzten Beamlines, Photonenenergien und Schlitzgrößen.

Experiment	Photonenenergie / keV	Schlitzgröße S3 / mm ² (horizontal x vertikal)	Beamline
Cu UPD auf Au(100)	9.0 [*] 8.35 ^{**} , 11.2 ⁺	ca. 3.5 x 1.0 ca. 2.5 x 1.0	X16C (NSLS) X7B (NSLS)
Ru OPD auf Pt(111)	11.2 ⁺	ca. 2.5 x 1.0	X7B (NSLS)
Ru OPD auf Pt(100)	11.0 ⁺⁺	ca. 0.5 x 0.5	ID11 (ESRF)

^{*} März 1994, ^{**} Juli 1994, ⁺ März 1995, ⁺⁺ Juni 1995

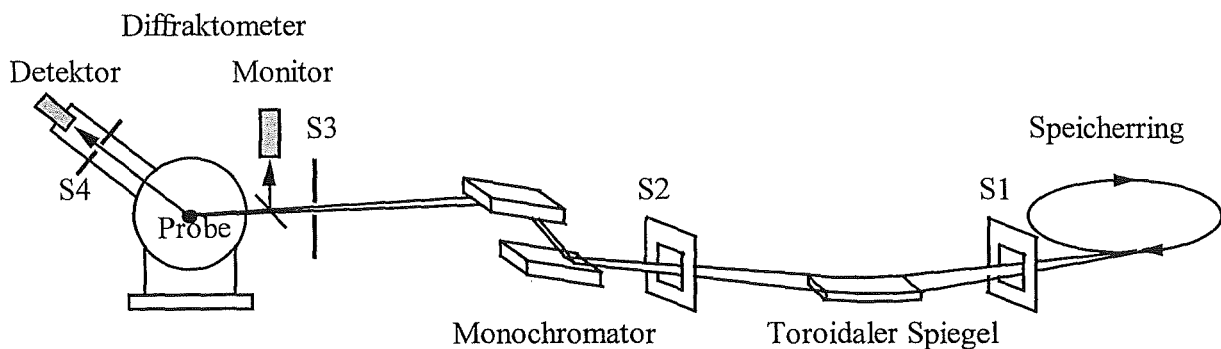


Abb. 3.3: Schematische Darstellung einer Beamline.

Da der Strom des Elektronenstrahls nach seiner Injektion in den Speicherring mit der Zeit abnimmt und damit auch die Intensität der Röntgenstrahlung mit der Zeit schwächer wird, muß am Ende der Beamline vor der Probenposition ein Monitor installiert sein, der die Anzahl der einfallenden Photonen detektiert. Die Intensität I_0 des Monitors dient dann bei der Datenauswertung der Normierung der im Detektor registrierten Strahlung.

In den Experimenten dieser Arbeit wurde der Monitor derart benutzt, daß die Detektion der gebeugten Strahlung solange erfolgte, bis der Monitor einen fest vorgegebenen Wert I_0 erreicht hatte. Durch diese Vorgehensweise wird die Zeit der Datenaufnahme an die Anzahl der einfallenden Photonen gekoppelt und die einzelnen in Kapitel (3.2.6) noch vorzustellenden *Rocking Scans* entlang einer CTR erhalten die gleiche statistische Basis.

Die Beschreibung der einzelnen Elemente einer Beamline soll an dieser Stelle beendet werden. Für eine tiefergehende Erläuterung der erwähnten Geräte sei wiederum auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [63,65].

3.2.3. Diffraktometer

Der auf der linken Seite von Abb. 3.3 skizzierte Diffraktometer dient zur Einstellung der verschiedenen Winkelpositionen der Probe und des Detektors relativ zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung. Die Beamlines X16C und ID11 waren mit einem schnellen Kappa-Diffraktometer ausgestattet, wohingegen X7B mit einem sogenannten Vier-Kreis-Diffraktometer bestückt war. Die schnellen Kappa-Diffraktometer haben die Form eines beweglichen Ellenbogens, der, wie die Vier-Kreis-Diffraktometer, mit vier unabhängigen Motoren in jede Raumrichtung des dreidimensionalen Raums gedreht werden konnte. Die Bewegungen der einzelnen Motoren eines Kappa-Diffraktometers sind jedoch schwer darstellbar, so daß in Abb. 3.4 der Vier-Kreis-Diffraktometer mit seinen Motoren für die vier Winkel ϕ , χ , θ und 2θ abgebildet ist. Alle Achsen sind innerhalb eines Fehlers von $10\mu\text{m}$ konzentrisch zueinander angeordnet und erreichen eine Winkelauflösung von 0.005° [66]. Alle Winkelbewegungen werden mit Schrittmotoren angetrieben, die über den Meßwerterfassungscomputer kontrolliert werden können. Der Computer führt dabei gleichzeitig die nichtlineare Transformation eines Punktes im reziproken Raum in die entsprechenden Winkelpositionen ϕ , χ , θ und 2θ im Realraum durch [67].

Ein Diffraktometer kann in verschiedenen Modi betrieben werden [68]. In dieser Arbeit wurden die Diffraktometer ausschließlich im sogenannten *symmetrischen Vier-Kreis-Modus* benutzt (vergleiche Abb. 3.4). In diesem Modus ist die Probe derart montiert, daß die ϕ -Achse parallel zur Probenoberflächennormale liegt. Die azimuthale Orientierung der Probe ist dann allein durch den ϕ -Winkel bestimmt, und zueinander symmetrische Röntgenreflexe unterscheiden sich nur durch eine ϕ -Rotation. Die Streuebene, die durch die Einfallsrichtung der Röntgenstrahlen, Probe und Detektor bestimmt ist, ist im symmetrischen Vier-Kreis-Modus immer vertikal zur Ebene des Synchrotrons ausgerichtet. Diese Ausrichtung der Streuebene hat den Vorteil, Intensitätsverluste aufgrund der horizontalen Polarisation der Röntgenstrahlung zu vermeiden, so daß der Polarisationsfaktor für alle Experimente in dieser Arbeit gleich eins ist. Des weiteren wird im symmetrischen Vier-Kreis-Modus der Diffraktometer derart betrieben, daß $\theta = (2\theta)/2$ (θ und 2θ sind unabhängige Winkel!) ist, wodurch die χ -Achse immer symmetrisch auf halbem Weg zwischen ein- und auslaufendem Röntgenstrahl steht (vergleiche Abb. 3.4).

Die Probenausrichtung ist der wichtigste und schwierigste Vorgang bei der Durchführung von XRSD-Messungen. Im ersten Schritt dieser Prozedur wird der Einkristall zunächst optisch

ausgerichtet, bis er sich im Drehzentrum des Diffraktometers befindet und der einfallende Röntgenstrahl ihn im Mittelpunkt seiner Oberfläche trifft.

Anschließend erfolgt die kristallographische Ausrichtung des Einkristalls. Dazu werden die Positionen zweier Bragg-Reflexe aufgesucht, die zusammen mit dem Nullpunkt den gesamten reziproken Raum aufspannen. Die Positionen der Bragg-Reflexe werden in die sogenannte Orientierungsmatrix eingegeben, wodurch eine eindeutige Beziehung zwischen den Winkeln im Realraum und den Koordinaten im reziproken Raum hergestellt wird. Mit Hilfe der Orientierungsmatrix wird der Computer in die Lage versetzt, die nichtlineare Transformation zwischen Realraum und reziprokem Raum durchzuführen, und alle Detektionsrichtungen können relativ zum Koordinatensystem des reziproken Raumes angegeben werden.

Zum Nachweis der gebeugten Strahlung wurde in allen Experimenten ein Szintillationsdetektor eingesetzt.

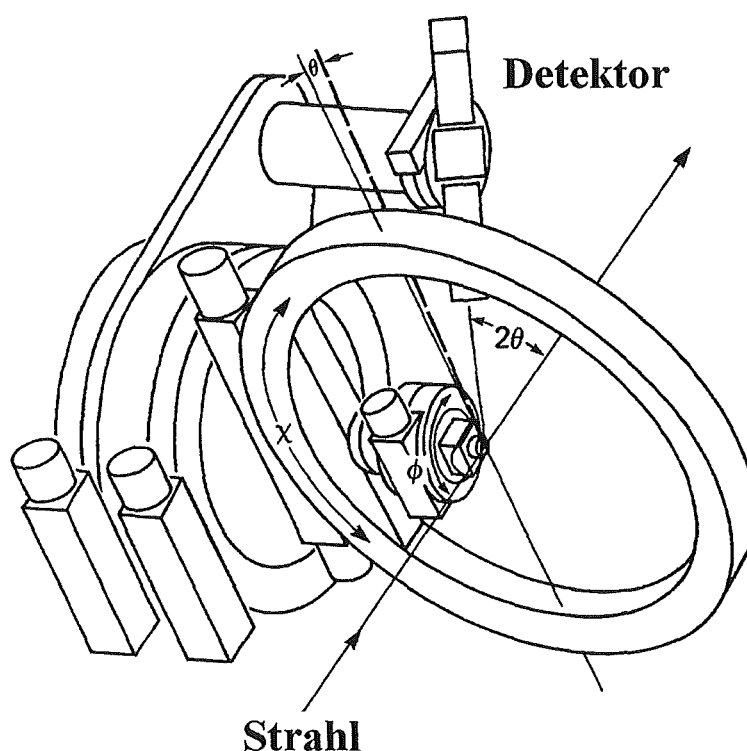


Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Vier-Kreis-Diffraktometers [66]. Der Streuwinkel 2θ ist dabei der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und dem Detektor. Eine Probenrotation wird durch den Winkel ϕ gegeben. Der Winkel θ beschreibt die Neigung zwischen dem χ -Kreis und der Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung, während der Winkel χ von der Probenoberflächennormalen und der Streuebene (Ebene, die Detektor, Probe und den einfallenden Röntgenstrahl enthält) eingeschlossen wird.

3.2.4. Auflösungsfunktion

Die Auflösungsfunktion eines XRSD-Instruments definiert die Genauigkeit, mit der der Streuvektor im reziproken Raum bestimmt werden kann und wird im allgemeinen als ein Volumen im reziproken Raum, begrenzt durch die 50% Kontur der Auflösungsfunktion, angegeben. Zwei der drei unabhängigen Komponenten des Streuvektors liegen dabei in der Streuebene und eine senkrecht zu ihr. Im einzelnen sind dies die longitudinale Komponente q_l , parallel zum Streuvektor $\vec{q}$, die transversale Komponente q_t , in der Streuebene jedoch senkrecht zu $\vec{q}$, und die Komponente $q_\perp$, senkrecht zur Streuebene. Die beiden Komponenten in der Streuebene sind miteinander über den Einfallswinkel θ korreliert, wohingegen $q_\perp$ in erster Näherung vom Einfallswinkel θ unabhängig ist [66,68].

In der vertikalen Streugeometrie sind die drei Komponenten des Auflösungsvolumens näherungsweise durch

$$\begin{aligned}\Delta q_l &= k(\Delta\alpha_M + \Delta\alpha_S) \cdot \cos\theta \\ \Delta q_t &= k(\Delta\alpha_M + \Delta\alpha_S) \cdot \sin\theta \\ \Delta q_\perp &= k\Delta\beta\end{aligned}\tag{3.2}$$

gegeben, wobei $k=2\pi/\lambda$, $\Delta\alpha_M$ die Darwin-Breite des Monochromators (ein Maß für die Energieauflösung des Monochromators), $\Delta\alpha_S$ die vertikale Winkelakzeptanz der Detektorschlitze und $\Delta\beta$ das quadratische Mittel aus der horizontalen Akzeptanz der Spiegel und der horizontalen Detektorakzeptanz sind. Typische Werte für die Darwin-Breite des Monochromators sind $\Delta\alpha_M=0.008^\circ$. $\Delta\alpha_S$ läßt sich dagegen mit dem Ausdruck S_v/R_0 berechnen, wobei S_v für die vertikale Schlitzgröße und R_0 für den Abstand zwischen der Probe und dem Detektor steht. In allen Experimenten betrug R_0 etwa 80cm. Unter Vernachlässigung des Beitrags der Spiegelakzeptanz läßt sich $\Delta\beta$ mit dem gleichen Ausdruck wie für $\Delta\alpha_S$ beschreiben, nur daß in diesem Fall die horizontale Detektorakzeptanz S_h zu verwenden ist.

Mit der angegebenen Größe der Darwin-Breite des Monochromators und den Werten in Tab. 1 für die Schlitzgrößen liegt $q_\perp$ in den durchgeführten Experimenten im Bereich von etwa $0.01\text{--}0.04\text{\AA}^{-1}$, und für q_l bzw. q_t ergeben sich Werte von etwa $0.005\text{--}0.04\text{\AA}^{-1}$.

Die hier dargestellte Diskussion der Auflösungsfunktion des Streuvektors besitzt nur in erster Näherung Gültigkeit und soll lediglich eine Abschätzung der Größenordnungen liefern. Eine ausführliche Darstellung der Auflösungsfunktion ist weitaus komplizierter und in [69] oder [70] beschrieben.

3.2.5. XRSD-Meßzelle

Die XRSD-Meßzelle ist das Kernstück des Aufbaus und erlaubt die kombinierte Charakterisierung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche mit zyklischer Voltametrie und XRSD unter in-situ elektrochemischen Bedingungen. Eine schematische Darstellung der beiden in dieser Arbeit benutzten Varianten ist in Abb. 3.5 gezeigt.

Die massiven Teile der Meßzellen bestehen aus Kelf[®] und wurden in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Energieverfahrenstechnik angefertigt. Der Durchmesser der Zelle beträgt etwa 75mm, wohingegen die Höhe sich auf etwa 45mm beläuft. Nach oben sind die Meßzellen durch ein röntgenstrahltransparentes Kapton-Fenster mit einer Dicke von $12.5\mu\text{m}$ abgeschlossen. Der Einkristall sitzt in einem Kelf-Stempel in der Mitte der Zelle und ist kon-

zentrisch von der Referenz- und der Gegenelektrode umgeben. Über die Kapillaren D und E in Abb. 3.5 kann Elektrolyt in die Zelle gepumpt und wieder abgeleitet werden, wodurch ein problemloser Elektrolytwechsel möglich wird. Die Abdichtung der Kapton-Folie erfolgt über einen Kalrez[®] O-Ring (Perfluorelastomer, Firma: du Pont) am äußeren Rand der Zelle, auf den die Folie mit dem Edelstahlteil F gepreßt wird. Die Oberfläche der Meßzelle ist derart gearbeitet, daß sämtliche Einfallswinkel von Null bis 90° erlaubt sind. Dadurch ermöglicht die Meßzelle die Geometrie des sogenannten streifenden Einfalls und erfüllt eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen. Wie nämlich in Abschnitt 2.2.6 gezeigt wurde, ist die Oberflächenstrukturanalyse durch die Detektion von Oberflächenintensitätsstäben charakterisiert, deren Intensität aufgrund des Formfaktors in Gleichung (2.28) mit steigendem q_z abnimmt und damit nur unter kleinen Einfallswinkeln gut meßbar ist.

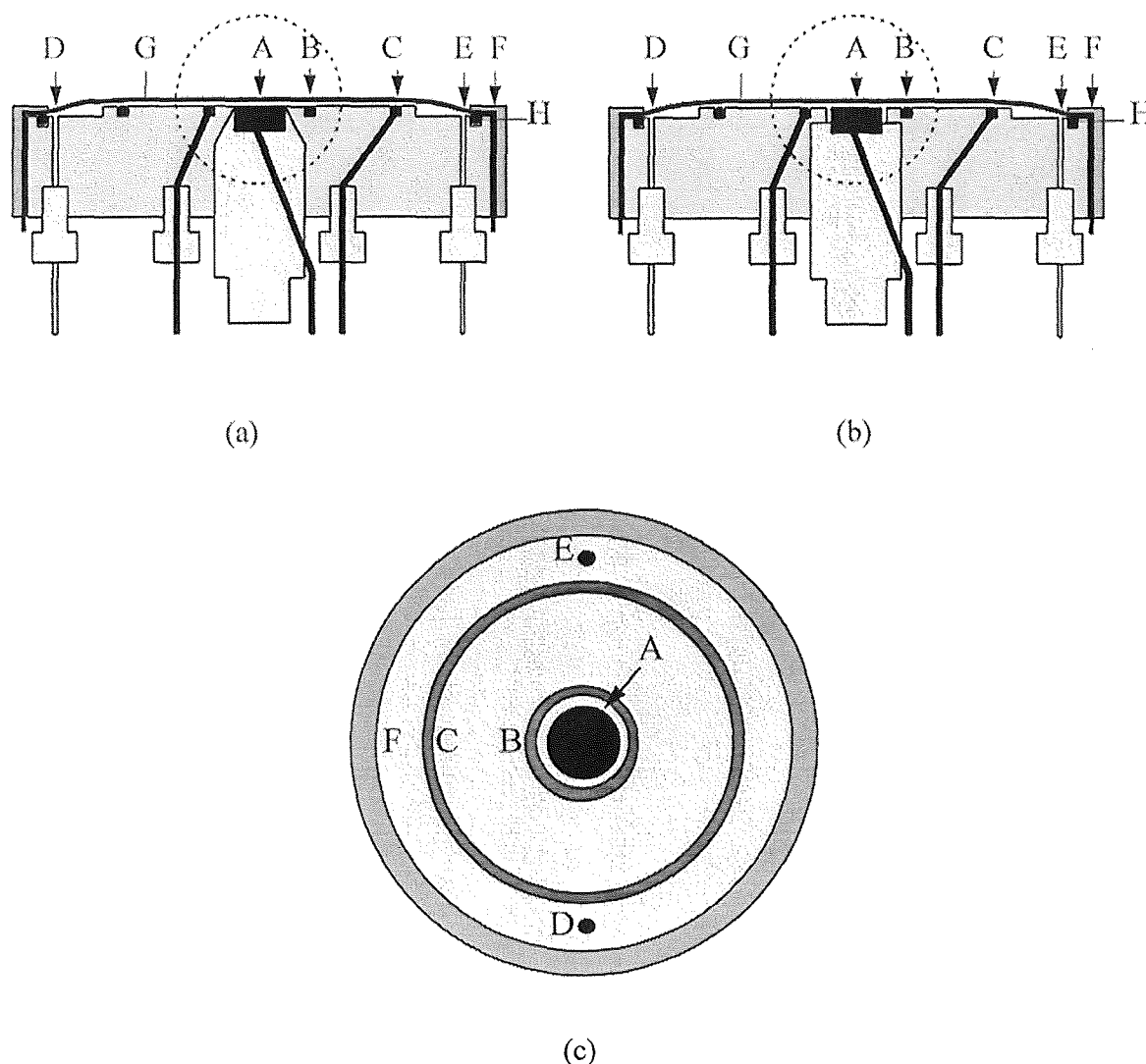


Abb. 3.5: XRSD-Meßzelle: (a) Schnitt durch Variante I, (b) Schnitt durch Variante II der XRSD-Meßzellen, (c) Aufsicht. Die Buchstaben stehen für: A=Einkristall, B=Referenzelektrode, C=Gegenelektrode, D=Elektrolyteinlaß, E=Elektrolytauslaß, F=Stahlteil, G=Kapton-Folie und H=Kalrez[®] O-Ring. Die gestrichelten Kreise kennzeichnen den Bereich, in dem sich die beiden Varianten der Meßzelle unterscheiden. Die Unterschiede entstehen infolge einer veränderten Probenhalterung, die eine einfachere Montage des Einkristalls erlaubt.

Zur Reduzierung der Röntgenstrahlabsorption in der Kapton-Folie und der Elektrolytschicht, insbesondere in der Geometrie des streifenden Einfalls, wird die Meßzelle für die Durchführung der XRSD-Experimente im Dünnschichtmodus betrieben. Dabei wird aus der Meßzelle so viel Elektrolyt herausgenommen, bis nur noch ein dünner Elektrolytfilm (etwa 60-100µm) zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Kapton-Fenster verbleibt. Trotz aller Anstrengungen, dünne Elektrolytschichten herzustellen, bleibt jedoch die diffuse Streuung der Röntgenstrahlung in diesen Schichten der begrenzende Faktor für das Signal/Rausch-Verhältnis. Aus diesem Grund sind in dieser Arbeit die Messungen auf Einfallswinkel größer als 1.5° beschränkt, da ansonsten der Weg der Röntgenstrahlung durch den Elektrolyten zu lang ist. Bei UHV-Messungen werden dagegen Einfallswinkel von bis zu 0.2°-0.5° gewählt.

In bezug auf die XRSD-Eigenschaften sind die beiden in Abb. 3.5 dargestellten Varianten der Meßzelle einander äquivalent. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrem Verhalten bei der Aufnahme der CVs. Generell wurde die Meßzelle für die Aufnahme von CVs mit Elektrolyt aufgepumpt, bis die Kapton-Folie eine deutliche Wölbung ausbildete. Dies diente zur Reduktion diffusionslimitierender Effekte während der zyklischen Voltametrie. Mit der in Abb. 3.5 (a) gezeigten Variante der Meßzelle, die derart gearbeitet ist, daß nur die einkristalline Oberfläche des Kristalls in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt, war es möglich, CVs zu detektieren, die annähernd denen in der Glaszelle (Abb. 3.1) entsprechen. Mit dieser Variante wurden die Kupfer-UPD auf Au(100) und die Ruthenium-OPD auf Pt(111) untersucht. Im Gegensatz dazu erlaubt der in Abb. 3.5 (b) dargestellte Zellentyp wegen des Kontakts der Seitenflächen mit dem Elektrolyten nur die Aufnahme polykristalliner CVs. Diese Variante zeichnet sich jedoch durch eine einfachere Handhabung beim Einbau des Einkristalls aus, so daß diese Version zur Untersuchung der sehr empfindlichen Oberflächenstruktur des reinen und des mit Ruthenium bedeckten Pt(100)-Einkristalls eingesetzt wurde.

Als Referenzelektrode kam in allen Untersuchungen eine Goldoxidelektrode zum Einsatz. In den Experimenten mit Goldeinkristallen diente ein 1mm dicker Golddraht als Gegenelektrode, wohingegen in den Versuchen mit Platineinkristallen ein entsprechend dicker Platindraht verwendet wurde. Die Präparation der Elektroden und Elektrolyte ist in Kapitel 3.3 erläutert.

Die großen Kelf-Teile wurden, im Gegensatz zur Reinigungsprozedur der Glaszelle, in kalter Caroscher Säure (Trivialname für Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5), ein Gemisch aus konzentriertem H_2O_2 (Firma: Merck, Reinheit: MOS Selectipur) und konzentrierter H_2SO_4 gereinigt, um eine irreversible Verformung in heißer Säure zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurden die Kelf-Teile für etwa 12 Stunden in dieses Gemisch gelegt und anschließend, wie im Fall der Glaszelle, etwa 20-25 Mal mit kaltem und dreimal mit kochendem hochreinem Wasser (Wasseraufbereitungsanlage: Millipore MilliQ⁺) übergossen. Die Kapton-Folie und der Kalrez O-Ring wurden ebenfalls mit dieser Prozedur gereinigt, wobei jedoch bei der Kapton-Folie auf ein Übergießen mit heißem Wasser verzichtet wurde, da Kapton in Kontakt mit heißem Wasser hydrolisiert. Nach erfolgreichem Einbau der Kaptonfolie, Referenz- und Gegenelektrode wurde die XRSD-Meßzelle nochmals kurz mit Caroscher Säure gereinigt und mehrmals mit hochreinem Wasser gespült.

Auf die Reinheit und die Qualität der in diesen Zellen detektierten CVs wird bei der Vorstellung der Meßergebnisse in den Kapiteln 4, 5 und 6 eingegangen. An dieser Stelle soll jedoch schon festgehalten werden, daß die Meßzellen in bezug auf die elektrochemische Charakterisierung von Goldoberflächen infolge der Prozedur einer Potentialvariation zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung und anschließendem Elektrolytwechsel in die Lage versetzt werden, einkristalline CVs wie in der Glaszelle aufzunehmen. In den CVs ist lediglich eine geringfügige Sauerstoffkontamination zu beobachten. Für Platinoberflächen ist eine Reinigung durch die beschriebene Prozedur nur eingeschränkt möglich, da sich die Oberflächen-

struktur von Platineinkristallen irreversibel durch Oxidbildung verändert. In diesen Fällen ist eine leichte Kontamination zu beobachten, worauf in Kapitel 4 noch genauer eingegangen wird.

Die Meßzellen sind derart gearbeitet, daß sie in den Goniometerkopf Modell 1003 der Firma Huber passen, der selbst wiederum auf die Kappa- und Vier-Kreis-Diffraktometer montiert werden konnte.

Abschließend läßt sich sagen, daß die beiden in Abb. 3.5 gezeigten Varianten der Meßzelle den hohen Anforderungen der Kombination von zyklischer Voltametrie und XRSD hervorragend angepaßte Meßzellen sind.

3.2.6. XRSD-Datenaufnahme

Die Detektion der CTRs erfolgt durch die Aufnahme von Rocking Scans in verschiedenen Höhen L der CTR. Zur Registrierung der $(0,0,L)$ CTR wurde dabei immer nur der θ -Motor und zur Detektion der (H,K,L) CTR immer nur der φ -Motor bewegt. Vier typische Intensitätsprofile von Rocking Scans sind in Abb. 3.6 dargestellt.

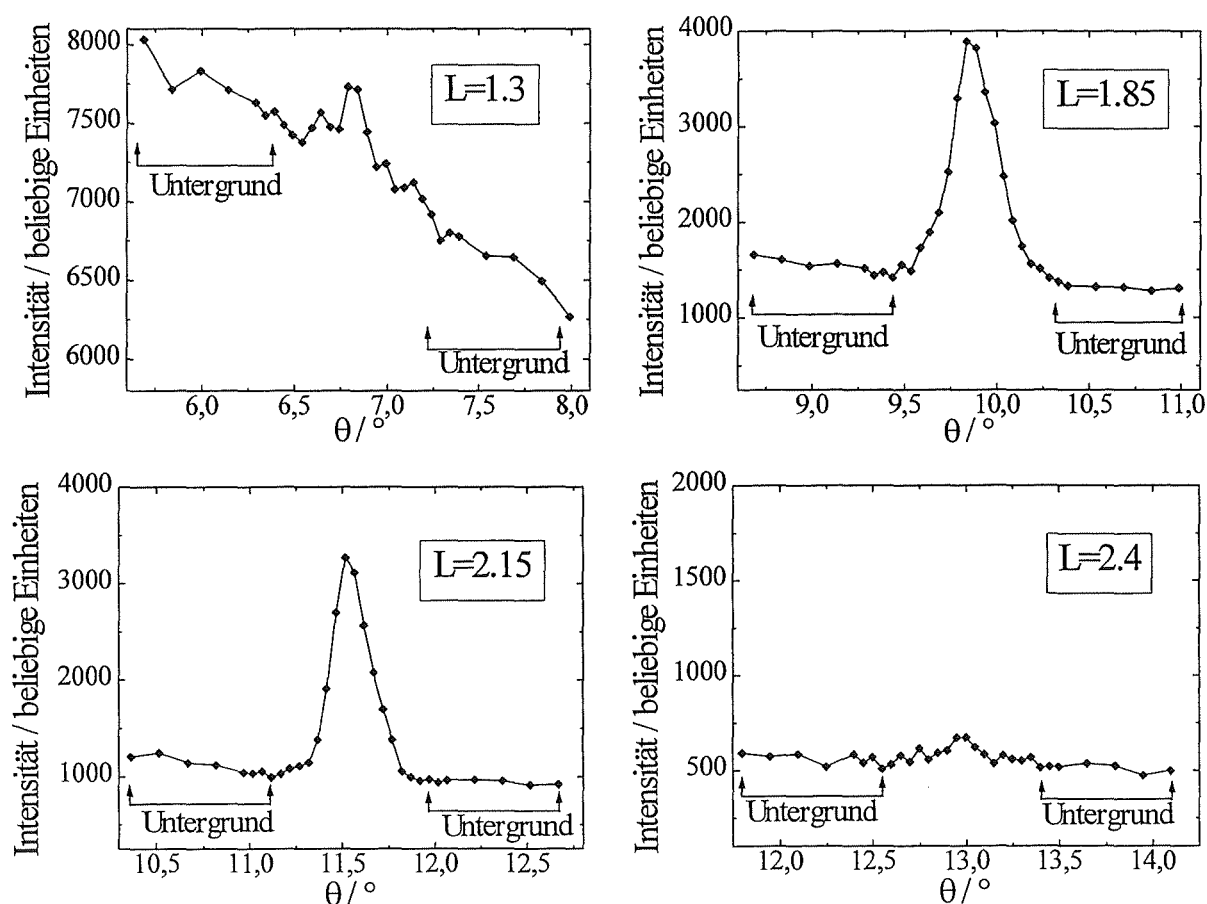


Abb. 3.6: Typische Intensitätsprofile zur Bestimmung der integrierten Intensität. Als Beispiele sind die Rocking Scans über die $(0,0,L)$ CTR der Au(100)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von $U=780\text{mV}$ (NHE) bei (a) $L=1.3$, (b) $L=1.85$, (c) $L=2.15$ und (d) $L=2.4$ dargestellt, die an der Beamline X7B (NSLS) aufgenommen wurden.

Sie zeigt die Rocking Scans der (0,0,L) CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ HClO₄ + 50μmol/dm³ Cu(ClO₄)₂ bei einem Potential von U=780mV (NHE) in den Höhen L=1.3, 1.85, 2.15 und 2.4. Die Rocking Scans bei L=1.8 und 2.15 liegen in der Nähe des Bragg-Reflexes bei L=2.0, so daß diese Intensitätsprofile deutlich mehr Intensität enthalten als die Rocking Scans bei L=1.3 und 2.4, die sich in der Nähe des CTR-Minimums befinden. In allen Fällen wird die starke diffuse Streuung der Röntgenstrahlung in der Kapton-Folie und der Elektrolytschicht deutlich, die zu einem großen Untergrundsignal und damit zu einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis insbesondere in den Fällen L=1.3 und 2.4 führt. Der Bereich des Untergrundsignals ist in allen Bildern mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die experimentelle integrierte Intensität ist gleich der Fläche unter den Intensitätskurven minus dem Untergrund. In guter Näherung gilt der Ausdruck:

$$I^{\text{exp}} = B \cdot \left[\sum_{i=1}^{K_S} S_i - \frac{K_S}{K_U} \sum_{i=1}^{K_U} U_i \right], \quad (3.3)$$

wobei S_i und U_i die Zählraten in jedem mit 'Signal' bzw. 'Untergrund' gekennzeichnetem Meßpunkt sind und B dem durchfahrenen Winkelbereich pro Meßpunkt entspricht. Der Faktor vor der Untergrundsummation normiert die Anzahl der Signal- zur Anzahl der Untergrundmeßpunkte.

Unter Berücksichtigung der Zählratenstatistik ($\Delta S_i = \sqrt{S_i}$ bzw. $\Delta U_i = \sqrt{U_i}$) ergibt sich für den Fehler der integrierten Intensität:

$$\sigma^{\text{exp}} = B \cdot \left[\sum_{i=1}^{K_S} S_i + \left(\frac{K_S}{K_U} \right)^2 \sum_{i=1}^{K_U} U_i \right]^{1/2}. \quad (3.4)$$

Um eine Größe zu erhalten, die proportional zum Strukturfaktor ist, müssen eine Reihe von Korrekturfaktoren an die mit Gleichung (3.3) und (3.4) berechneten Werte angebracht werden. Die meisten davon ergeben sich direkt aus Gleichung (2.33).

Winkelgeschwindigkeit Ω

Die Winkelgeschwindigkeit Ω , mit der ein Rocking Scan aufgenommen wurde, ergibt sich zu:

$$\Omega = \frac{\text{Durchfahrener Winkelbereich pro rocking scan}}{\text{Totale Monitorzählrate pro rocking scan}} \quad (3.5)$$

Nicht alle Rocking Scans entlang einer CTR wurden mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit aufgenommen. Um die Zählratenstatistik zu verbessern, wurden die Scans in der Nähe des CTR-Minimums in der Regel für eine längere Zeit gemessen, so daß eine entsprechende Korrektur durch Multiplikation mit Ω nötig ist.

Lorentz Faktor

Entsprechend Gleichung (2.33) muß die integrierte Intensität I^{exp} mit einem Faktor $\sin(2\theta)$ multipliziert werden, der durch die Betrachtung der integrierten Intensität auftritt.

Flächenkorrektur

Wie in Abb. 3.7 gezeigt, begrenzen die Eingangs- und Detektorschlitze das an der Beugung beteiligte aktive Flächenelement. Es ergibt sich aus der Fläche A des dargestellten Parallelogramms zu:

$$A = S_3 S_4 / \sin(2\theta). \quad (3.6)$$

Zur Korrektur dieses Effektes muß die gemessene integrierte Intensität I^{exp} somit nochmals mit dem Faktor $\sin(2\theta)$ multipliziert werden.

Insgesamt muß I^{exp} somit unter allen Einfallswinkeln zur Lorentz- und Flächenkorrektur mit dem Faktor $\sin^2(2\theta)$ multipliziert werden. Als Ergebnis erhält man den experimentell gemessenen Strukturfaktor $|F_{hk}^{\text{exp}}|^2$, an den der nachfolgend geschilderte Angleich einer theoretischen Funktion erfolgt.

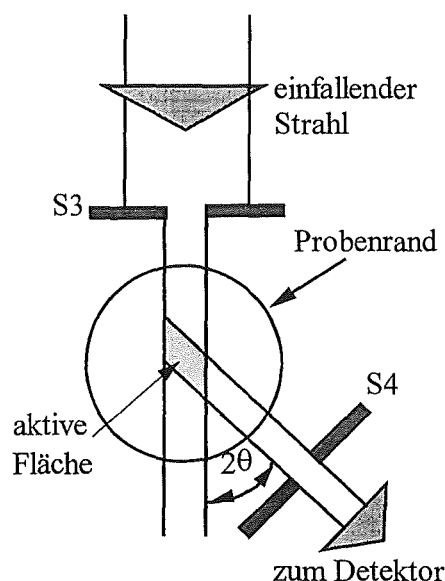


Abb. 3.7: Bestimmung der aktiven Fläche

Modellanpassung

Um Aussagen über die untersuchte Grenzflächenstruktur vornehmen zu können, werden an die experimentell gemessenen Strukturfaktoren $|F_{hk}^{\text{exp}}|^2$ theoretische Kurven entsprechend dem Quadrat der Gleichung (2.31) angepaßt. Es sind jedoch noch zwei weitere Korrekturfaktoren nötig, so daß sich letztendlich folgende Anpassungsfunktion ergibt:

$$|F_{hk}^{\text{theo}}(q_z)|^2 = C \cdot \exp\left(-\frac{q_{Ab}}{q_z}\right) \cdot |A_4^{\text{CTR}}(q_z)|^2, \quad (3.7)$$

wobei C einem Skalierungsfaktor entspricht und der zusätzliche Exponentialterm die winkelabhängige Absorption der Röntgenstrahlung in der Elektrolytschicht berücksichtigt. q_{Ab} wurde dabei auf Werte von $0.7-1.1 \cdot a_3^*$ gesetzt und ist ein Maß für die Absorption der Röntgenstrahlung in der Kaptonfolie und der Elektrolytschicht. Aufgrund seines exponentiellen Charakters hat dieser Term für kleine L -Werte einen großen Einfluß auf den Kurvenverlauf der CTR und führt zu reduzierten Intensitätswerten in diesem Bereich.

Zur Durchführung des Angleichs werden für die untersuchten Grenzflächensysteme verschiedene Strukturmodelle entwickelt und der mit Gleichung (3.7) berechnete Strukturfaktor $|F_{hk}^{\text{theo}}|^2$ mit dem experimentell bestimmten Strukturfaktor $|F_{hk}^{\text{exp}}|^2$ verglichen. Zur Überprüfung der Qualität der Anpassung wird entsprechend dem Ausdruck

$$R = \frac{\sum_{hk=1}^{N_{\text{exp}}} |F_{hk}^{\text{exp}} - F_{hk}^{\text{theo}}|}{\sum_{hk=1}^{N_{\text{exp}}} F_{hk}^{\text{exp}}} \quad (3.8)$$

ein Anpassungstest durchgeführt, wobei N_{exp} die Anzahl der Meßpunkte der CTR ist. Der R-Wert liefert Aussagen über den absoluten Anpassungsfehler der theoretischen Kurve an die Meßwerte und erlaubt die Strukturmodelle auf diese Weise miteinander zu vergleichen. Eine Optimierung der Anpassung erfolgt durch Minimierung des R-Werts, wobei falsche Modelle sukzessive ausgeschlossen werden können.

In der Nähe der Bragg-Reflexe ist, wie in Abschnitt 2.2.6 dargelegt wurde, die kinematische Beschreibung des Intensitätsverlaufs der CTR nicht mehr möglich, da Absorptionseffekte der gebeugten Strahlung im Einkristall berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grund wurden die Meßpunkte in einem Abstand von $0.1 \cdot a_3^*$ links und rechts von den Bragg-Reflexen bei dem Angleich nicht berücksichtigt. Bei kleinen L-Werten entsteht das Problem, daß das aktive Flächenelement der Probenoberfläche die Ränder des Einkristalls erreicht und die zuvor beschriebenen Korrekturen nicht mehr ausreichend sind. Die Meßpunkte für $L \leq 0.4$ der (1,1,L)-CTRs wurden deshalb ebenfalls bei der Anpassung der theoretischen Kurve nicht berücksichtigt. Für die (0,0,L)-CTR hingegen verschwindet bei den Messungen an X16C und X7B für die Meßpunkte mit $L \leq 1.2$ das Signal aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses im Untergrund, so daß für diese Messungen der Anpassungsbereich auf $L > 1.2$ beschränkt ist. Im Fall der Experimente an ID11 konnte wegen der höheren Eingangsintensität der Anpassungsbereich der (0,0,L)-CTR bis auf Werte $L > 0.5$ erweitert werden. Für noch kleinere L-Werte tritt dann jedoch, wie im Fall der (1,1,L)-CTRs wieder das Problem auf, daß das aktive Flächenelement der Probenoberfläche die Einkristallränder erreicht.

Bei der Anpassung der theoretischen Kurven wurden für die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR stets das gleiche Strukturmodell verwendet und die Berechnung des R-Wertes erfolgte unter gleichzeitiger Berücksichtigung beider CTRs. Die theoretischen Kurven sind somit auf die Anpassung eines gemeinsamen Strukturmodells für beide CTRs optimiert und wurde solange fortgeführt, bis R-Werte kleiner als 0.1 erreicht wurden. In der Regel lagen die R-Werte im Bereich von 0.07-0.09.

Der R-Wert ergibt jedoch lediglich den absoluten Fehler des Angleichs relativ zu den Meßwerten und erlaubt keine Abschätzung der Anpassungsunsicherheiten der einzelnen Strukturparameter. Zu diesem Zweck wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, welche in Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist.

3.2.7. Wahl der Koordinatensysteme

In diesem Abschnitt werden die zur Ausrichtung der Einkristalle und zur Auftragung der XRSD-Daten zugrundegelegten Koordinatensysteme erläutert. Die Wahl des jeweiligen Koordinatensystems orientiert sich dabei immer an der unrekonstruierten Oberflächenstruktur der Einkristalle. Beginnend mit der Pt(111)-Oberfläche wird für jeden Fall die Realraumstruktur und der entsprechende reziproke Raum in einer Aufsicht auf die Oberfläche und einer Seitenansicht dargestellt. Die Abbildungen enthalten die Positionen und die Notationen der Bragg-Reflexe in dem jeweiligen Koordinatensystem sowie eine Markierung der Bereiche, über die die CTRs detektiert wurden. Eine Beschreibung des Verlaufs der sogenannten *longitudinalen*

Intensitätsprofilen, die zur Suche nach Oberflächenintensitätsstäben durchgeführt wurden, wird ebenfalls gegeben.

Koordinatensystem der Pt(111)-Oberfläche

Zur Beschreibung der Pt(111)-Oberfläche wird ein Raumgitter mit den Gittertranslationsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ in Kombination mit einer dreiatomigen Basis verwendet. Relativ zu einem kartesischen Koordinatensystem sind die drei Gittertranslationsvektoren durch

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\sqrt{2}}a \\ \sqrt{\frac{3}{8}}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{3}a \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

gegeben. Die Positionen der drei Basisatome sind in Abb. 3.8 durch ein Kreuz (×) gekennzeichnet und können durch folgende Tripel beschrieben werden:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Atom: } & (0,0,0) \\ 2. \text{ Atom: } & \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{24}}, -\frac{a}{\sqrt{3}} \right) \\ 3. \text{ Atom: } & \left(0, \frac{a}{\sqrt{6}}, -\frac{2a}{\sqrt{3}} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Aus dieser Definition des Raumgitters und der Basisatompositionen ergibt sich, mit der Oberflächenschicht beginnend, die typische Stapelfolge ABCABC... eines kubisch flächenzentrierten Gitters, die auf der linken Seite von Abb. 3.8 zu sehen ist. Die reziproken Gittervektoren folgen aus Gleichung (2.11) und sind zusammen mit dem entsprechenden Gitter auf der rechten Seite in Abb. 3.8 dargestellt. Der obere Teil repräsentiert dabei die Beschreibung des reziproken Gitters in der Oberflächenebene und der untere die Beschreibung senkrecht zur ihr.

Zur Untersuchung der Pt(111)/H₂SO₄-Grenzfläche als auch zur Bestimmung der Abscheidungsstruktur von Ruthenium auf dieser Oberfläche in Kontakt mit Schwefelsäure wurden die (0,0,L)- und die (1,0,L)-CTRs detektiert. Die entsprechenden Bereiche sind in Abb. 3.8 markiert. Zusätzlich wurden longitudinale Intensitätsprofile in den Höhen L=0.2, 0.3, 0.4 in die [110]-, [210]- und [120]-Richtung durchgeführt. Sie dienten zur Suche nach Oberflächenintensitätsstäben einer (nxm)-Struktur der Rutheniumabscheidung bzw. einer $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur der

HSO₄⁻-Adsorption auf Pt(111), welche bereits mit dem STM unter in-situ-Bedingungen beobachtet wurde [71]. Die entsprechenden Achsen sind ebenfalls in Abb. 3.8 dargestellt.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen sind in Kapitel 4.3 und 6.2 zu finden.

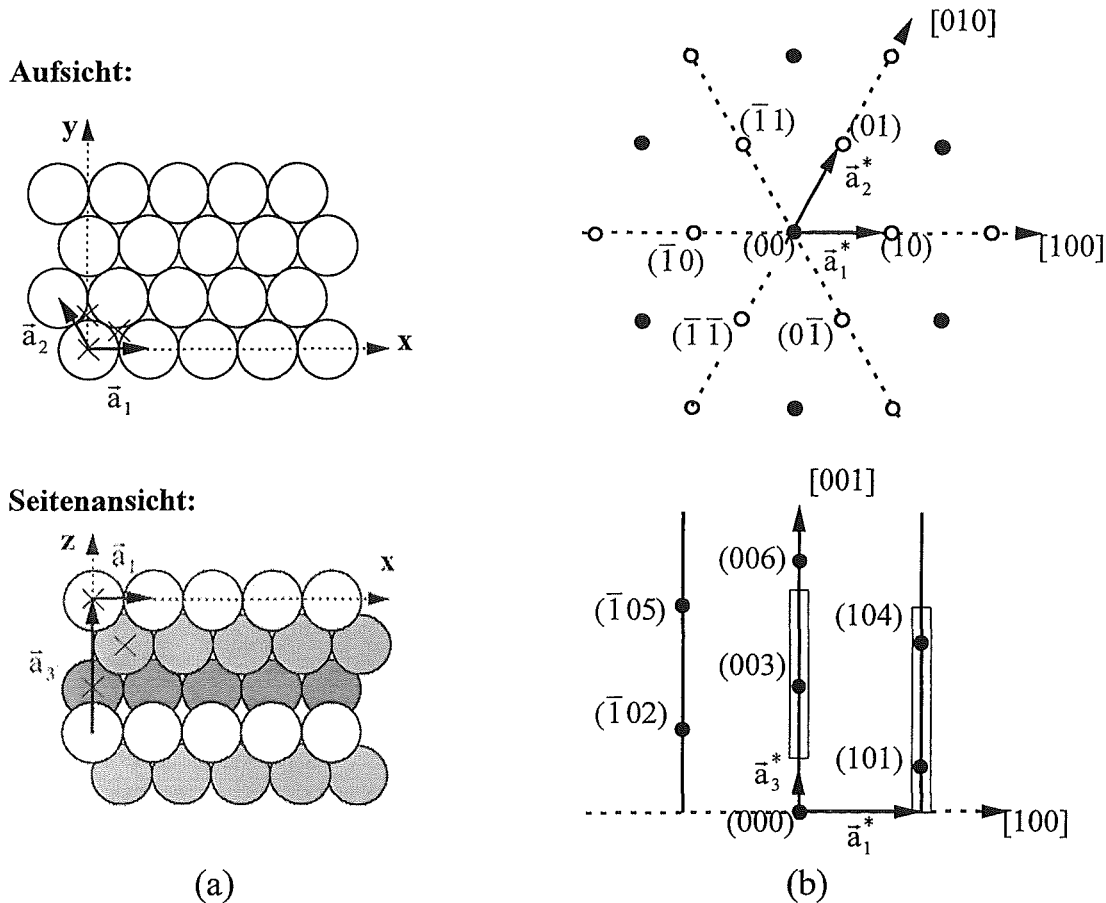


Abb. 3.8: Koordinatensystemwahl im Fall der Pt(111)-Oberfläche. Darstellung im (a) Realraum und (b) reziproken Raum. Die offenen ($\circ$) und geschlossenen ($\bullet$) Kreise im reziproken Raum repräsentieren die Schnittpunkte der CTRs bzw. die Bragg-Reflexe des Volumenmaterials mit der Oberflächenebene. Die beiden Rechtecke kennzeichnen die Bereiche, in denen die CTRs detektiert wurden. Die Kreuze ($\times$) in der Realraumstruktur zeigen die Positionen der Basisatome.

Koordinatensystem der Pt(100)- bzw. Au(100)-Oberfläche

Zur Beschreibung dieser Einkristalloberfläche wurde eine vieratomige Basis in Kombination mit den folgenden Gittertranslationsvektoren definiert:

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Die Positionen der vier Basisatome sind in Abb. 3.9 wiederum durch ein Kreuz ($\times$) gekennzeichnet und können in diesem Fall durch folgende Positionen beschrieben werden:

1. Atom: $(0,0,0)$
 2. Atom: $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$
 3. Atom: $(\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2})$
 4. Atom: $(0, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$.
- (3.12)

Zur Strukturuntersuchung der reinen als auch der mit Ruthenium bedeckten Pt(100)-Oberfläche in Perchlorsäure wurden die $(0,0,L)$ - und die $(1,1,L)$ -CTRs detektiert, deren Bereiche in Abb. 3.9 markiert sind.

Die longitudinalen Intensitätsprofile erfolgten in den Höhen $L=0.2, 0.3, 0.4$ in die $[100]$ -, $[010]$ - und $[110]$ -Richtung. Die entsprechenden Achsen sind ebenfalls in Abb. 3.9 dargestellt. Die gleichen CTRs und longitudinalen Intensitätsprofile wurden im Fall der reinen und der kupferbedeckten Au(100)-Oberfläche durchgeführt. Die longitudinalen Intensitätsprofile waren dabei derart ausgerichtet, Oberflächenintensitätsstäbe einer (5×20) -Rekonstruktion der reinen und $(n \times m)$ -Strukturen der metallbedeckten Oberflächen aufzuspüren.

Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.1, 4.2, 5 und 6.1 zu finden.

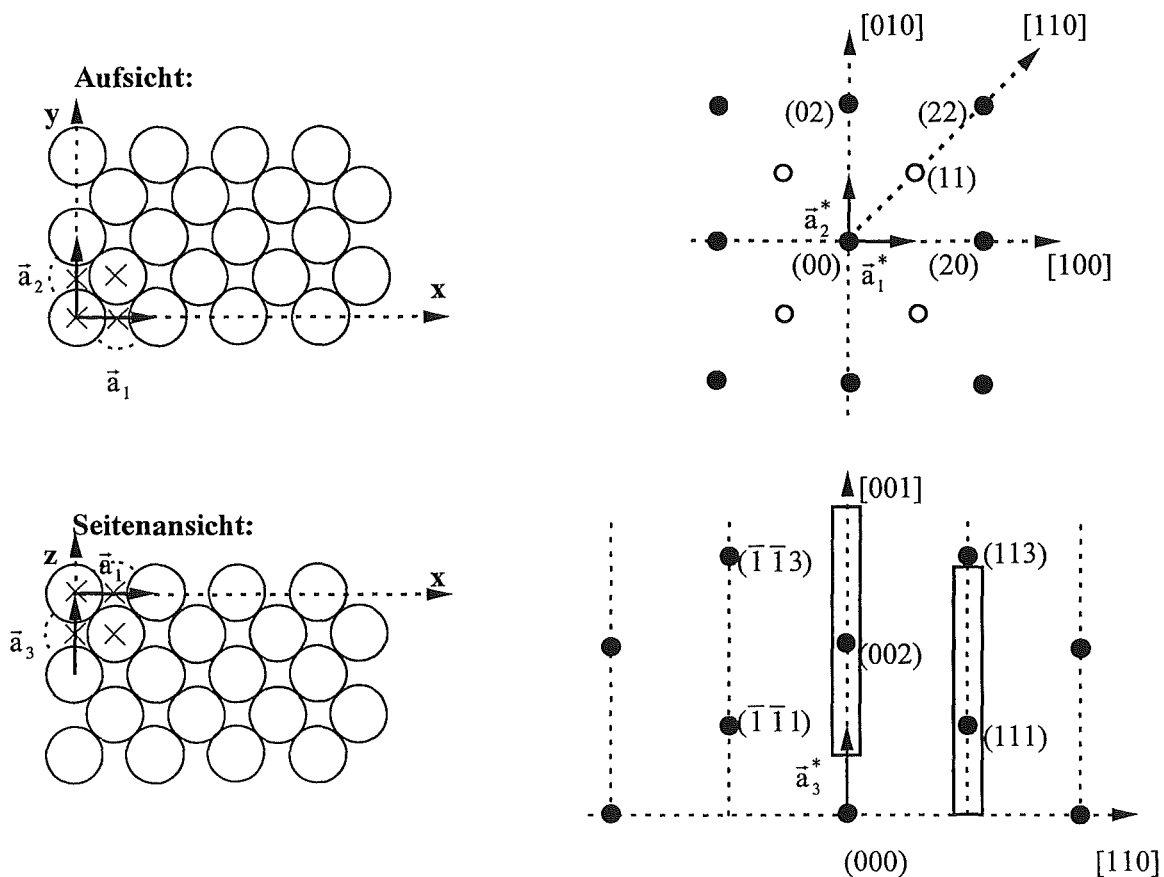


Abb. 3.9: Koordinatensystemwahl im Fall der Au(100)- und Pt(100)-Oberfläche. Darstellung im (a) Realraum und (b) reziproken Raum. Die offenen ($\circ$) und geschlossenen ($\bullet$) Kreise im reziproken Raum repräsentieren die Schnittpunkte der CTRs bzw. die Bragg-Reflexe des Volumenmaterials mit der Oberflächenebene. Die beiden Rechtecke kennzeichnen die Bereiche, in denen die CTRs detektiert wurden.

3.3. Elektroden- und Elektrolytpräparation

Zur Reinigung der Drähte der Referenz- und Gegenelektrode wurde eine Flammenerhitzung in einer Wasserstoffflamme vorgenommen. Danach wurden die Drähte in hochreinem Wasser abgekühlt.

In allen Experimenten kam eine Au/AuO_x-Referenzelektrode zum Einsatz. Zu ihrer Präparation wurde ein Golddraht nach einer Flammenerhitzung stufenweise anodisch oxidiert. Je nachdem, in welchem Elektrolyt die Experimente durchgeführt werden sollten, erfolgte dies in 0.1mol/dm³ HClO₄ oder H₂SO₄. Der Potentiostat EG&G 362 wurde zu diesem Zweck als Galvanostat betrieben und in einer ersten Stufe für eine Zeit von 20 Minuten auf eine Stromdichte von 60 mA/cm² und in der zweiten Stufe für denselben Zeitraum auf eine Stromdichte von 150 mA/cm² eingestellt. Die Farbe des Golddrahts wechselte dabei von einem anfänglich goldgelben über einen rötlichen Ton zu dunkelbraun. Nach einer Einstellzeit von etwa 1-2 Stunden, in der das Elektrodenpotential in der Regel noch um etwa 50-80 mV ansteigen konnte, stellte sich ein Ruhepotential von (1.23 ± 0.01) V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (oder kurz NHE für **n**ormal **h**ydrogen **e**lectrode) ein. Dieses Potential blieb in den oben aufgeführten Elektrolyten über mehrere Tage hinweg stabil. Da die Au/AuO_x-Referenzelektrode keine geläufige Referenzelektrode ist, sind in dieser Arbeit zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen mit Literaturwerten alle Potentiale gegen NHE angegeben.

Die Gold- und Platineinkristalle wurden zu ihrer Reinigung vor jedem Experiment ebenfalls mit einem Wasserstoffbrenner ausgeglüht [72]. Aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes von Gold wurden jene Einkristalle dabei nur bis zur Rotglut erhitzt, wohingegen die Platineinkristalle bis auf eine Temperatur, bei der sie hellgelb glühten, gebracht wurden. Die Goldeinkristalle wurden anschließend entweder an der Laborluft oder in einer Argonatmosphäre für eine Zeitdauer von etwa 3 Minuten abgekühlt und dann in Reinstwasser getaucht [72]. Für die Herstellung der Schutzgasatmosphäre wurde dabei eine Glaszelle verwendet, die der in Abb. 3.1 dargestellten Meßzelle baugleich war. Wegen ihrer hohen Reaktivität und der schnellen Oberflächenkontamination sollten Platineinkristalle auf jeden Fall nach ihrer Flammenerhitzung in eine Schutzgasatmosphäre überführt werden [74]. Die Pt(111)-Einkristalle wurden aus diesem Grund immer in einer Argon Atmosphäre abgekühlt. Systematische Experimente von Clavilier et al. [74-76] haben ergeben, daß im Gegensatz zu den Pt(111)-Einkristallen die Größe der wohlgeordneten Domänen auf der Oberfläche eines Pt(100)-Einkristalls in einer reduzierenden Atmosphäre zunimmt. Aus diesem Grund wurden die Pt(100)-Einkristalle nach ihrer Flammentemperatur in eine Atmosphäre, bestehend aus etwa 70% Argon und 30% Wasserstoff, überführt. Nach einer Abkühlzeit von 3-5 Minuten wurden die Platineinkristalle ebenfalls in Reinstwasser getaucht.

Mit einem schützenden Wassertropfen an der einkristallinen Oberfläche wurden die Einkristalle anschließend in die Glas- bzw. XRSD-Meßzelle eingebaut, wobei der Elektrolytkontakt in der XRSD-Zelle ohne Potentialkontrolle erfolgte.

Die elektrochemische und strukturelle Charakterisierung der Pt(111) und Pt(100)-Oberfläche wurde in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ bzw. in 0.1mol/dm³ HClO₄ vorgenommen. Die Au(100)-Oberfläche wurde in beiden Elektrolyten untersucht. Zur Herstellung der Elektrolyte wurden 70%-ige Perchlorsäure, 96%-ige Schwefelsäure (Firma: Merck, Reinheit: Suprapur) und hochreines Wasser (Firma: Millipore, Modell: Milli-Q plus 185) benutzt. Für die Herstellung der metallhaltigen Elektrolyte wurden Cu(ClO₄)₂, CuSO₄ (Firma: Merck, Reinheit: p.a.-Qualität) und RuCl₃ (Firma: Heraeus, Best-Nr: 006783, Rutheniumanteil: 40.9%) verwendet. Die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind im Fall

der Kupfer-UPD auf Au(100) in Kapitel 5 und im Fall der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen in Kapitel 6 aufgeführt.

Vor jedem Experiment wurden die Elektrolyte zur Entfernung des in ihm gelösten Sauerstoffs für eine Zeit von mindestens 30 Minuten mit Stickstoff oder Argon (Firma: Messer Griesheim, Reinheit: 99.999%) gespült. Im Fall der Glaszelle fand die Entlüftung in der Zelle statt, und nach einer anfänglichen Spülung im Elektrolyten für den oben genannten Zeitraum wurde anschließend für die Aufnahme von CVs die Gasspülung auf den Gasraum über der Lösung beschränkt. Bei der XRSD-Meßzelle dagegen erfolgte die Gasspülung in einem separaten Vorratsbehälter, der über eine Teflonkapillare mit der XRSD-Meßzelle verbunden war. Über diese konnte nach der Entlüftung der Elektrolyt mit einem geringen Überdruck in die XRSD-Meßzelle gepumpt werden. Die Entlüftung des Elektrolyten erfolgte dabei immer vor dem Einbau des Einkristalls, so daß die Meßzelle nach der Montage des Einkristalls direkt mit Elektrolyt aufgefüllt werden konnte. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, daß der Einkristall während und nach der Einbauprozedur immer mit einem Tropfen hochreinem Wasser oder Elektrolyt benetzt war.

4. Charakterisierung der reinen Einkristalloberflächen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen und strukturellen Untersuchungen der Au(100)-, Pt(100)- und Pt(111)-Oberfläche in Kontakt mit wässr. Perchlorsäure bzw. wässr. Schwefelsäure vorgestellt. Sie bilden die Grundlagen für die Interpretation der Untersuchungen der Kupfer-UPD auf Au(100) und der Rutheniumadsorption auf Pt(100) und Pt(111), die in den nachfolgenden Kapiteln (Kapitel 5 bzw. 6) diskutiert werden.

4.1. Au(100)-Oberfläche

Im ersten Teil dieses Unterkapitels (Abschnitt 4.1.1) wird die elektrochemische Charakterisierung der Au(100)-Oberfläche in wässr. Perchlorsäure vorgestellt, wobei ein Vergleich der CVs, die in der Glaszelle und in der XRSD-Meßzelle detektiert wurden, vorgenommen wird. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzfläche werden in Abschnitt 4.1.2 diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 4.1.3 eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, die den Einfluß der Anpassungsparameter auf den Verlauf der theoretischen Kurven aufzeigt und eine Abschätzung der Anpassungsunsicherheiten der Strukturparameter erlaubt.

Zur Herstellung reiner und glatter Metalloberflächen werden in dieser Arbeit alle Einkristalloberflächen mit der Methode der Flammenerhitzung präpariert (vergleiche Kapitel 3.3). Um die Effektivität dieser Präparationsmethode zu demonstrieren, wird in Abschnitt 4.1.4 am Beispiel des Au(100)-Einkristalls ein Vergleich zwischen drei Präparationszuständen vorgenommen und die Qualität der Oberflächenstruktur auf der Basis von XRSD-Messungen vorgenommen. Im Abschnitt 4.1.5 werden dann die Strukturuntersuchungen der Au(100)-Oberfläche in Kontakt mit schwefelsäurehaltigem Elektrolyt vorgestellt und mit der Struktur der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzfläche verglichen. Die Interpretation der Messungen erfolgt dabei unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens von Perchlorat- und Sulfat- bzw. Hydrogensulfatanionen.

4.1.1. Elektrochem. Charakterisierung der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzfläche

Die elektrochemische Charakterisierung der Au(100)-Oberfläche in wässr. Perchlorsäure dient zwei Zwecken. Zum einen werden in Abschnitt 5.1 die Messungen der Kupfer-UPD auf Au(100) vorgestellt. Für deren Interpretation es wichtig ist, die Eigenschaften der reinen Au(100)-Oberfläche zu kennen, da bei elektrochemischen Messungen immer die Eigenschaften des Substrats mitgemessen werden.

Des weiteren weist jede Goldeinkristallorientierung einen spezifischen Kurvenverlauf im CV auf [77], so daß zum anderen anhand der detektierten CVs durch Vergleich mit denen in der Literatur auf die Reinheit der elektrochemischen Umgebung und die Qualität der Präparation bzw. Orientierung der Oberfläche geschlossen werden kann. Diese Eigenschaft der

zyklischen Voltametrie wurde eingesetzt, um den Oberflächenzustand des Au(100)-Einkristalls vor und nach seiner Montage in die XRSD-Meßzelle zu überprüfen.

Vor dem Einbau des vollständig präparierten Einkristalls wurde deswegen ein CV in der Glaszelle gemessen, welches in Abb. 4.1 gezeigt ist. Es wurde in den Potentialgrenzen von -60mV und 1650mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen. Die Potentialgrenzen sind derart gewählt, daß am negativen Umkehrpotential die Wasserstoffentwicklung und am positiven Umkehrpotential die Sauerstoffentwicklung einsetzt.

Auffällig sind in diesem CV die vier Strommaxima, die bei positiven Potentialen im Bereich von 1200mV bis 1650mV zu sehen sind und verschiedenen Stufen der Goldhydroxid- bzw. Gold-oxidbildung zugeordnet werden [77]. Die OH⁻-Adsorption setzt jedoch nicht erst bei 1200mV ein, sondern findet bereits im Potentialbereich von 900 bis 1200mV statt, der als Voroxidationsbereich der Au(100)-Oberfläche bezeichnet wird. Das breite Strommaximum in diesem Bereich deutet dabei auf eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den adsorbierenden OH⁻-Ionen hin [77]. Die im Potentialbereich von 900mV bis 1650mV geflossene Ladungsmenge beträgt etwa $(432 \pm 43) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und steht in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [77]. In der entgegengesetzten Potentialrichtung findet die Reduktion der gebildeten Gold-oxidschicht in einem Potentialbereich zwischen 1300mV und 780mV statt, was zu einem

Strommaximum bei etwa 1100mV führt. Negativ von 780mV erstreckt sich ein weiterer Bereich, in dem nur geringe, mit der Umladung der Doppelschicht verbundene Ströme fließen. Wie die Aufnahme dieses Bereichs mit einer vierzigfach höheren Empfindlichkeit zeigt, ist dieser Bereich jedoch nicht so unstrukturiert, wie es auf den ersten Blick aussieht. Sie zeigt eine potentialbedingte Variation der Doppelschichtkapazität mit Werten zwischen $(52 \pm 5) \mu\text{F}/\text{cm}^2$ im Maximum (450mV) und $(27 \pm 3) \mu\text{F}/\text{cm}^2$ vor der Wasserstoffentwicklung bei etwa 0mV. Charakteristisch für das CV einer Au(100)-Oberfläche ist, von negativen Potentialen kommend, der Strompeak bei 770mV. Er resultiert aus der Aufhebung der hexagonalen Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche und einer damit verbundenen Verschiebung des Nullladungspotentials ($pzc = \text{point of zero charge}$). Der Effekt ist bereits eingehend mit der Methode der zyklischen Voltametrie [77], STM [78-80] und XRSD [53] unter in-situ

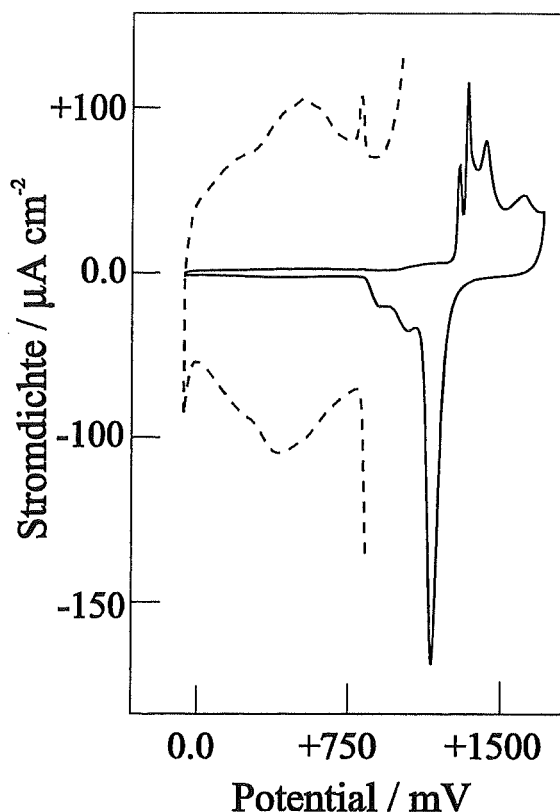


Abb. 4.1: Zyklisches Voltamogramm der Au(100)-Oberfläche in 0.1M HClO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s. Der Doppelschichtbereich ist mit einer vierzigfachen Vergrößerung dargestellt (gestrichelte Kurve).

elektrochemischen Bedingungen untersucht worden, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung miteinander stehen [81].

Zusammenfassend läßt sich also festhalten, daß die wie in Abschnitt 3.3 beschrieben präparierte Oberfläche alle elektrochemischen Eigenschaften einer wohlgeordneten Au(100)-Elektrode aufweist und der Elektrolyt keine Verunreinigungen enthält.

Der Einkristall wurde anschließend in die XRSD-Meßzelle eingebaut und die Qualität der Einkristalloberfläche wiederum durch die Detektion eines CVs überprüft. Das entsprechende CV in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ im Potentialbereich von 670mV bis 1650mV ist in Abb. 4.2 zu sehen. Für das untere Umkehrpotential wurde dabei ein Wert kurz vor der einsetzenden Kupfer-UPD gewählt.

Das CV zeigt ebenfalls die vier charakteristischen Strompeaks der Goldhydroxid- bzw. Goldoxidbildung bei positiven Potentialen und den entsprechenden kathodischen Reduktionspeak bei entgegengesetzter Potentialvariation. Die im Potentialbereich von 900mV bis 1650mV geflossene Ladungsmenge beträgt $460\mu\text{C/cm}^2$ und ist damit etwa 6% größer als die Ladungsmenge, die in der Glaszelle detektiert wurde. Dies liegt vermutlich daran, daß nicht die gesamte polykristalline Seitenwand gegen den Elektrolyten isoliert werden konnte. Da aufgrund der einsetzenden Kupfer-UPD die Rekonstruktion der Au(100) unterbunden ist [10], ist das Strommaximum bei 770mV nicht zu beobachten. Dagegen kann im Potentialbereich von 780mV bis 1050mV ein kleiner, sehr breiter Strompeak beobachtet werden. Dieser Strom wird auf die Oxidation von H_2O_2 zurückgeführt, welches bei negativen Potentialen aufgrund einer geringen Sauerstoffkontamination im Elektrolyten gebildet wird. Die Sauerstoffkontaminationen entstehen infolge eines geringfügigen Sauerstofftransports über die Kaptonfolie. Ansonsten weist das CV keine weiteren Verunreinigungen auf und der Vergleich mit dem CV in der Glaszelle (gestrichelte Kurve) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Meßzelle gewährleistet somit in bezug auf die Untersuchung der Au(100)-Oberfläche eine hohe Reinheit der elektrochemischen Umgebung und erlaubt die Einstellung wohldefinierter Bedingungen für die XRSD-Untersuchungen.

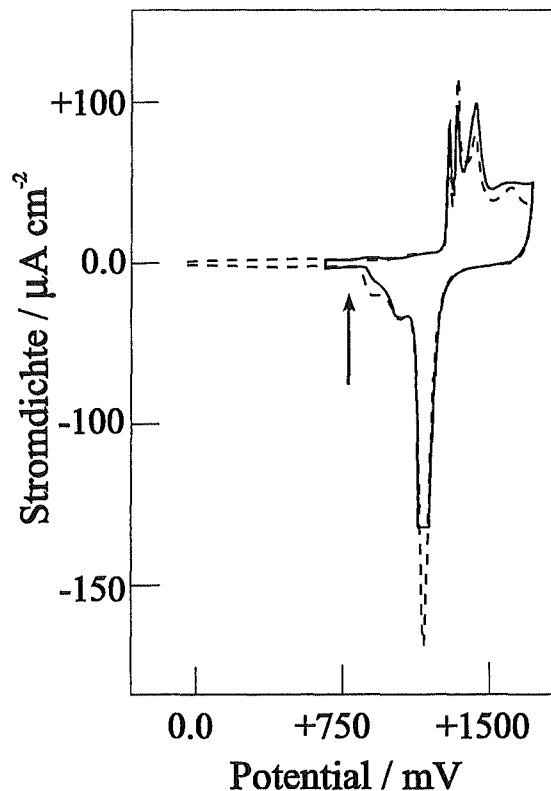


Abb. 4.2: Vergleich der CVs des Au(100)-Einkristalls in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ in der Glaszelle (gestrichelte Kurve) und in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in der XRSD-Meßzelle (durchgezogene Linie); Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s . Der Pfeil kennzeichnet das Potential, an dem die Strukturuntersuchungen der Au(100)/ HClO_4 -Grenzfläche durchgeführt wurden (780mV).

Zur Charakterisierung der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzflächenstruktur wurde das Potential auf den mit dem Pfeil gekennzeichneten Potentialwert von 780mV eingestellt und für etwa 7-8 Stunden für die Durchführung der XRSD-Messungen konstant gehalten.

4.1.2. Struktur der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzfläche

Wie der Kurvenverlauf einer theoretisch berechneten CTR aussieht, wurde bereits in Kapitel 2.2.6 Abb.2.13 gezeigt. Die experimentell bestimmte (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR der Au(100)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von 780mV ist in Abb. 4.4 dargestellt. Man erkennt die einzelnen Meßwerte und deren Fehlerbalken. Die gezeigten Ausschnitte der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR reichen von $L=1.2-3.2$ bzw. $L=0.4-3.1$. Wie erwartet, liegen bei $L=2.0$ in der (0,0,L)-CTR und bei $L=1.0$ und $L=3.0$ in der (1,1,L)-CTR Bragg-Reflexe des Au(100)-Einkristalls (vergleiche Abb. 3.2.7, Koordinatensystem Au(100)). Aufgrund der hohen Zählrate in der Nähe der Bragg-Reflexe (logarithmische Skala!) ist der statistische Meßfehler in diesem Bereich klein. Zu beiden Seiten der Bragg-Reflexe fallen die gemessenen Intensitätswerte sehr stark ab und die entsprechenden statistischen Fehler werden größer. Für $L<1.2$ verschwindet das Signal in der (0,0,L)-CTR im Rauschen, und es ist keine Aussage über den weiteren Kurvenverlauf möglich. Aus diesem Grund wurden die Intensitätswerte im Bereich $L<1.2$ beim Angleich der theoretischen Kurve nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für $L<0.4$ im Fall der (1,1,L)-CTR.

Die Anpassung der Strukturparameter an die gemessene (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR geschieht durch Minimierung des R-Faktors (vergleiche Abschnitt 3.2.6). Die auf diese Weise erzeugten theoretischen Kurven sind in den Abb. 4.3 (a) und (b) als durchgezogene Linie in relativ guter Übereinstimmung mit den Meßwerten zu erkennen. In dem hier gezeigten Fall ergibt die Anpassung eine unrekonstruierte Au(100)-Oberfläche ((1x1)-Struktur) mit einer Schichtdichte von 26% und 96% in der ersten bzw. zweiten Goldschicht. Für alle darunterliegenden Goldschichten ergibt sich eine Schichtdichte von 1. Die RMS-Faktoren der Goldatome in der ersten und zweiten Goldschicht und im Einkristallvolumen betragen $\sigma_1=0.45\text{\AA}$, $\sigma_2=0.14\text{\AA}$ und $\sigma_{\text{Volumen}}=0.08\text{\AA}$. Die Positionen der Goldatome in der ersten und zweiten Goldschicht entsprechen der Fortsetzung der Volumenstruktur des Au(100)-Einkristalls. Der vertikale Abstand der ersten und zweiten Schicht zur jeweils benachbarten Schicht beträgt also $2.041\text{\AA}$. Alle Ergebnisse der Anpassung sind zusammenfassend in Abb. 4.4 dargestellt und stehen in guter Übereinstimmung mit einer bereits früher durchgeführten XRSD-Studie an diesem Grenzflächensystem [53].

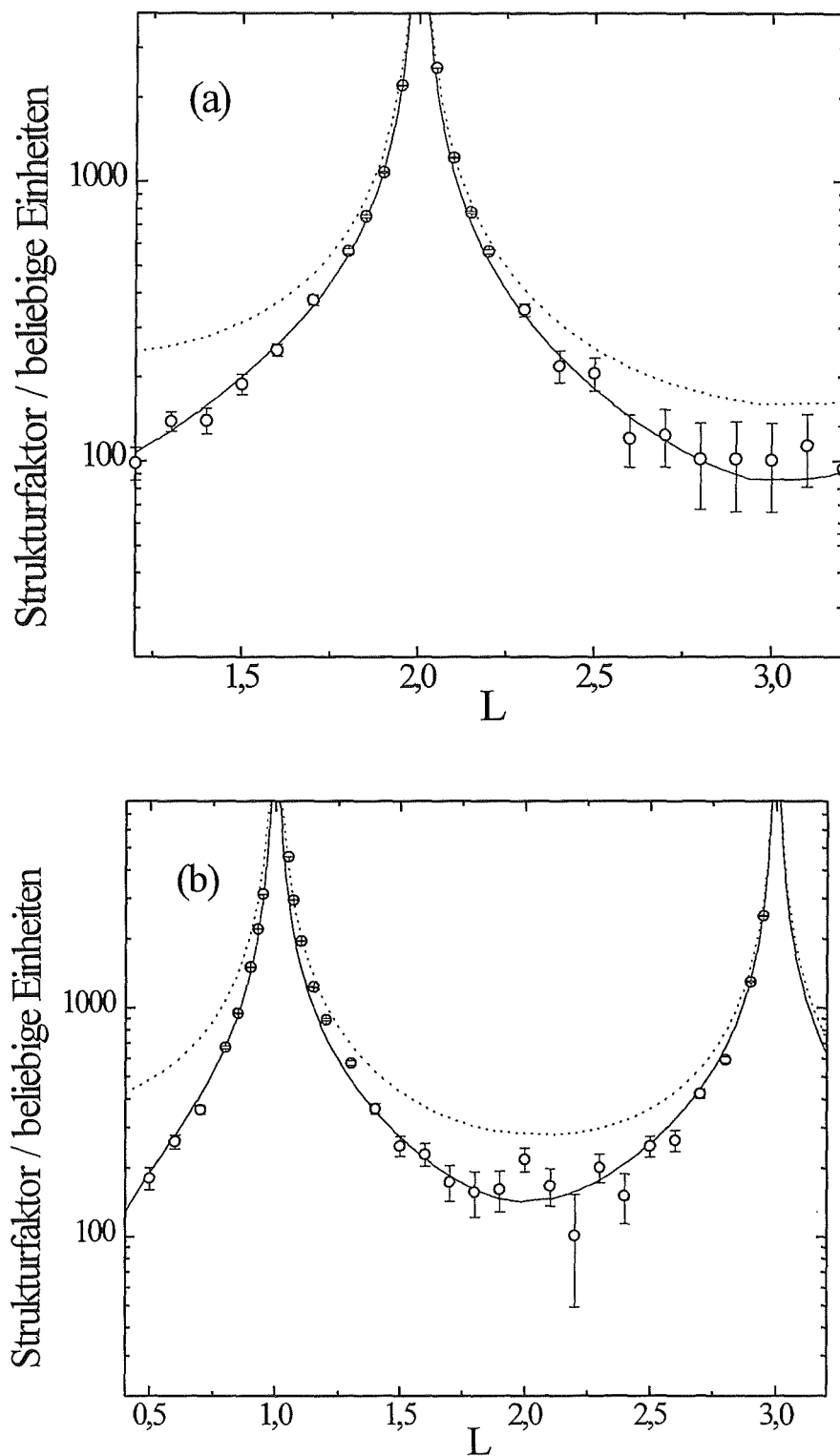


Abb. 4.3: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Au(100)-Oberfläche in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 50 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von 780mV. Die durchgezogene Linie entspricht einem Oberflächenstrukturmodell mit einer 26%-igen Inselbedeckung in der ersten und einer 4%-igen Fehlenstellendichte in der zweiten Goldschicht (siehe Text). Die gestrichelte Linie repräsentiert den Kurvenverlauf einer idealen unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche.

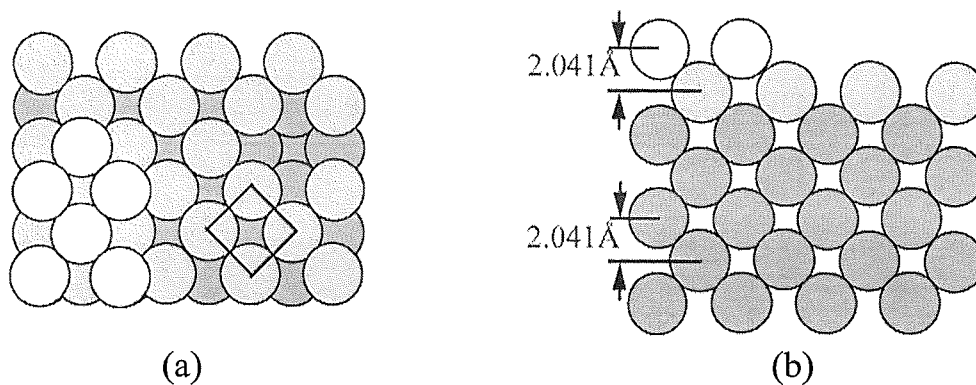


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Realraumstruktur der Au(100)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von 780mV: (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht. Die erste Goldschicht (Goldinseln) ist weiß, die zweite Goldschicht (Au(100)-Ebene) ist hellgrau und die Goldschichten des Volumenmaterials sind dunkelgrau dargestellt.

Zum Vergleich dieser Oberflächenstruktur mit einem Modell einer ideal abgeschlossenen unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche ist in Abb. 4.3 (a) und (b) die gestrichelte Kurve dargestellt. Die deutliche Fehlanpassung dieser Kurve an die Meßwerte zeigt, daß diese Annahme der Au(100)/HClO₄-Grenzflächenstruktur nicht richtig ist. Der Kurvenverlauf der ideal abgeschlossenen Oberfläche dient jedoch als Referenzstruktur und wird auch in den folgenden Abbildungen bei Bedarf dargestellt.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß der Kurvenverlauf der (0,0,L)-CTR einer unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche mit einer 26%-igen Goldinselbedeckung gleich dem Intensitätsprofil einer unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche mit 26% Fehlstellen in der ersten Goldschicht ist. Das gleiche gilt auch für die (1,1,L)-CTR. XBSD ist also nicht in der Lage, eine Goldinselbedeckung von einer entsprechend großen Fehlstellendichte in der ersten Goldschicht zu unterscheiden. Eine Anpassung der theoretischen Kurven entsprechend einem Modell einer unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche mit ca. 26% Fehlstellen in der ersten Goldschicht wäre somit auch denkbar.

Aus theoretischen Überlegungen ist jedoch bekannt, daß zur Minimierung der Oberflächenenergie Metalloberflächen rekonstruieren [82]. Im Fall der Au(100)-Oberfläche haben molekulardynamische Berechnungen ergeben, daß Oberflächenstrukturen mit der höchsten Koordination der Goldatome thermodynamisch am stabilsten sind [83], so daß die Ausbildung einer gegenüber den Volumenschichten dichtgepackteren Oberflächenschicht erwartet wird. In-situ STM-Messungen [78-80] stehen in guter Übereinstimmung mit dieser Theorie und zeigen bei negativen Potentialen ($U=200\text{-}500\text{mV}$) große Domänen einer hexagonalen insel-freien Oberflächenstruktur. Wie diese STM-Untersuchungen weiterhin zeigen, geht diese Oberflächenstruktur im Potentialbereich von 750-1000mV, begleitet von einer starken Inselbildung, in ihre unrekonstruierte (1x1)-Struktur über. Die Goldinseln besitzen dabei anfänglich einen Durchmesser von etwa 10-20Å und wachsen innerhalb einer Zeit von 10-30 Sekunden auf eine Größe von etwa 40-70Å an. Gleichzeitig reduziert sich die Anzahl der Inseln, so daß die großen Inseln auf Kosten der kleinen wachsen und der Inselbedeckungsgrad konstant bleibt. Er liegt in diesen Messungen [78-80] im Bereich zwischen 20-25%.

Da die Adsorption von Atomen oder Molekülen auf einer offenen Oberfläche energetisch günstiger als auf einer dichtgepackten Oberfläche ist, wird die Aufhebung der Rekonstruktion durch die einsetzende Anionenadsorption erklärt [84]. Die Differenz der Adsorptionswärmen zwischen der rekonstruierten und unrekonstruierten Oberfläche muß aber groß genug sein, um die Zunahme der Oberflächenenergie durch die Rekonstruktionsaufhebung zu überkompensieren. Als treibende Kraft kann die Ausbildung einer volumenähnlichen Umgebung der Oberflächenatome angesehen werden, wobei das Adsorbat die fehlenden Nachbarn ersetzt [84].

XRSD-Messungen an der Au(100)/HClO₄-Grenzfläche [53] stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den molekulardynamischen Berechnungen. Bei negativen Potentialen wird eine inkommensurable Oberflächenstruktur mit einer 21% höheren Schichtdichte als im Volumenmaterial beobachtet, deren hexagonale Struktur durch die Detektion entsprechender Oberflächenintensitätsstäbe verifiziert werden konnte. Bei positiven Potentialen (>740mV) verschwindet diese Struktur und geht in eine (1x1)-Struktur über, wobei in der ersten und zweiten Goldschicht eine Besetzung von 22% bzw. 100% detektiert wird.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist somit die oben aufgeführte Interpretation der in Abb. 4.3 gezeigten CTRs wahrscheinlicher, als die Annahme einer 26%-igen Fehlstellendichte in der ersten Goldschicht. Der geringe Aufräumungseffekt in der Au(100)-Ebene von 4% kann durch eine unterschiedliche Präparationsmethodik hervorgerufen sein und führt zu einer erhöhten Inselbedeckung. Das Ansteigen der RMS-Faktoren in den Oberflächenschichten gegenüber σ_{Volumen} ist eine Folge der anisotropen Oberflächenumgebung, wodurch für die Atome in den ersten zwei Schichten größere Schwingungsamplituden als im Volumenmaterial möglich werden. Der Effekt wird als oberflächenverstärkte Atomvibration bezeichnet und ist für die erste Schicht stärker als für die zweite.

Zur Überprüfung der (1x1)-Struktur der Goldoberfläche wurden noch longitudinale Intensitätsprofile in die [110]-Richtung in den Höhen $L=0.3, 0.4$ und 0.5 durchgeführt. Die entsprechenden Intensitätsprofile sind in Abb. 4.5 zu sehen und zeigen jeweils einen Ausschnitt von $H=K=0.8-1.3$. Der Übersichtlichkeit wegen sind die einzelnen Meßpunkte durch eine Linie verbunden worden. In allen drei Spektren ist bei $H=K=1$ ein Intensitätsmaximum zu beobachten, welches mit steigendem L -Wert ansteigt. Bei diesem Peak handelt es sich um die (1,1, L)-CTR. Ansonsten ist in den Spektren nur Untergrund zu beobachten, der zu kleineren $H=K$ -Werten ansteigt und durch die diffuse Streuung der Röntgenstrahlen in dem Kapton-Fenster und der Elektrolytschicht hervorgerufen wird.

Der Grund für die Aufnahme dieser Spektren liegt im Auftreten eines Oberflächenstabs bei $H=K=1.205$ [53] im Fall einer rekonstruierten Au(100)-Oberfläche. Wie die Experimente von Ocko et al. [53] gezeigt haben, liegt die Intensität dieses Oberflächenstabs in der gleichen Größenordnung wie der Peak der (1,1, L)-CTR in der Höhe von $L=0.3$. Die in Abb. 4.5 dargestellten Spektren zeigen somit zum einen, daß durch das Fehlen eines Peaks bei $H=K=1.205$ auf eine unrekonstruierte Au(100)-Oberfläche, wie sie sich aus der Betrachtung der (0,0, L)- und (1,1, L)-CTR ergeben hat, geschlossen werden kann und zum anderen, daß die Meßzelle aufgrund des deutlichen CTR-Signals in einer Höhe von $L=0.3$ in der Lage ist, Oberflächenintensitätsstäbe zu detektieren.

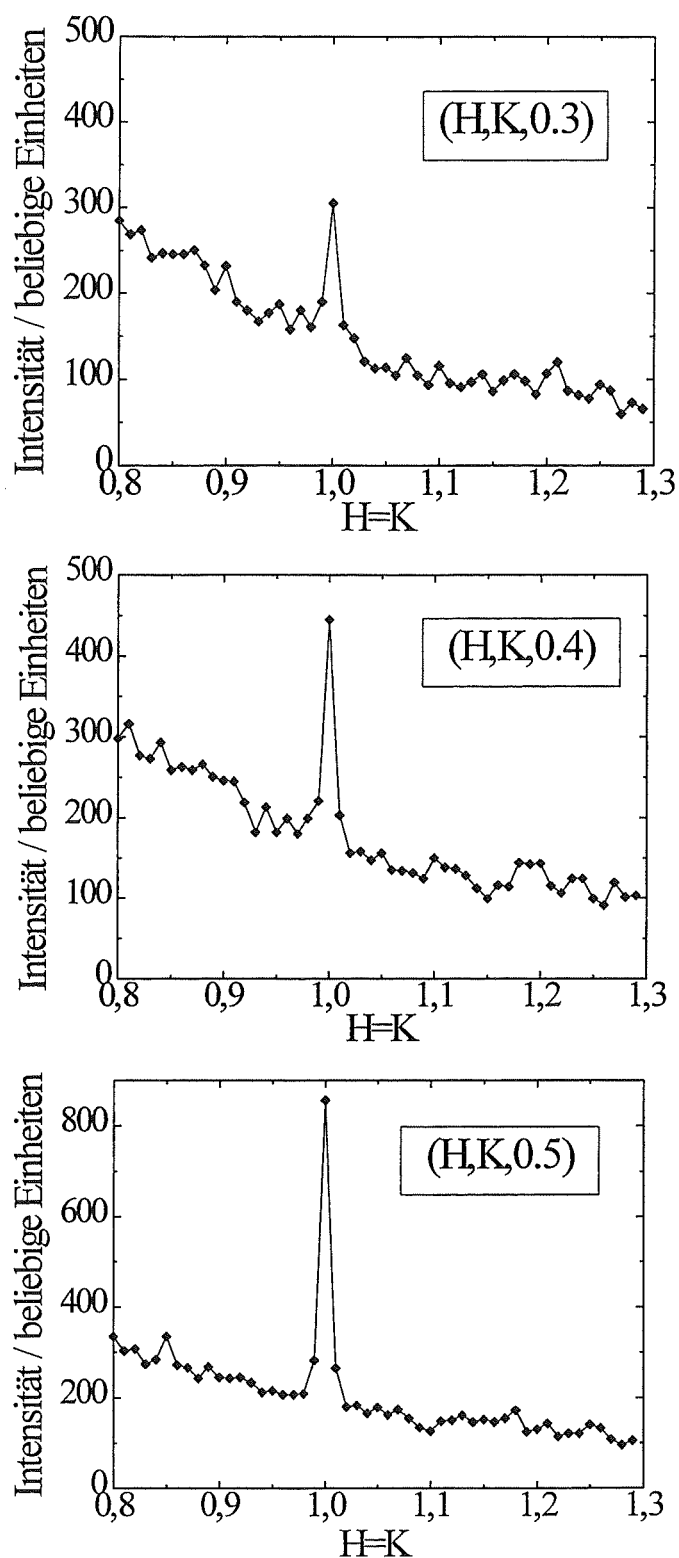


Abb. 4.5: Longitudinale Intensitätsprofile in die [110]-Richtung in einer Höhe von $L=0.3$, 0.4 und 0.5 einer $\text{Au}(100)$ -Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von 780mV .

4.1.3. Sensitivitätsanalyse

Der R-Faktor der in Abb. 4.3 (a) und (b) gezeigten Anpassung beträgt $R=0.082$. Die relative Abweichung der theoretischen Werte von den experimentellen Werten liegt in diesem Fall also bei 8.2%. Wie in Kapitel 3.2.6 dargestellt, erfolgt der Angleich der theoretischen Kurven an die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR mit dem gleichen Parametersatz, und die Minimierung des R-Faktors geschieht unter Berücksichtigung beider CTRs.

Zur Abschätzung der Anpassungsunsicherheiten der in Abschnitt 4.1.2 ermittelten Strukturparameter wird im folgenden eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dazu wird der Einfluß einer Variation jedes einzelnen Strukturparameters auf den Kurvenverlauf der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR untersucht. Als Beispiel ist in Abbildung 4.6 die Wirkung einer Dichtevariation in der zweiten Goldschicht von $\beta_2=(0.96\pm 0.03)$ gezeigt. Die gepunktete und gestrichelte Kurve repräsentiert dabei den Intensitätsverlauf für $\beta_2=0.93$ bzw. $\beta_2=0.99$.

Wie erwartet hat die Parametervariation keinen Einfluß auf den Kurvenverlauf der CTRs in der Nähe der Bragg-Reflexe, da in diesem Bereich der CTRs die Volumenstruktur des Einkristalls den Intensitätsverlauf bestimmt. Nur in der Nähe der Minima der CTRs ist der Kurvenverlauf durch die Oberflächenstruktur gegeben und eine deutliche Beeinflussung erkennbar. Abgesehen von drei Ausreißern in der (1,1,L)-CTR bei $L=2.0, 2.4, 2.8$ erfaßt die Schwankungsbreite der theoretischen Kurven alle Meßpunkte im Rahmen ihrer Meßfehler, so daß die Anpassungsunsicherheit von β_2 mit der angegebenen Dichtevariation von 0.03 abgeschätzt wird.

Die Abschätzung der Anpassungsunsicherheiten der anderen Strukturparameter erfolgt auf gleiche Weise. Um Veränderungen im theoretischen Kurvenverlauf in der gleichen Größenordnung, wie die in Abb. 4.6 gezeigten, zu erhalten, sind dabei folgende Parametervariationen nötig:

$$\begin{array}{ll} \beta_1=0.26\pm 0.08, & \Delta\beta_1/\beta_1\approx 31\%, \\ \beta_2=0.96\pm 0.03, & \Delta\beta_2/\beta_2\approx 3\%, \\ \sigma_1=(0.45\pm 0.06)\text{\AA}, & \Delta\sigma_1/\sigma_1\approx 13\%, \\ \sigma_2=(0.14\pm 0.02)\text{\AA}, & \Delta\sigma_2/\sigma_2\approx 11\%, \\ d_1=(2.041\pm 0.3)\text{\AA}, & \Delta d_1/a_0\approx 7.5\%, \\ d_2=(2.041\pm 0.02)\text{\AA}, & \Delta d_2/a_0\approx 0.5\%, \end{array}$$

wobei d_1 und d_2 der vertikale Abstand zwischen der ersten und zweiten bzw. zwischen der zweiten und der dritten Goldschicht ist. Üblicherweise werden Veränderungen von Schichtabständen relativ zur Gitterkonstante des jeweiligen Materials angegeben, so daß der relative Fehler der vertikalen Abstände auf $a_0=4.081\text{\AA}$ bezogen ist.

Der große Unterschied im relativen Fehler zwischen β_1 und β_2 bzw. d_1 und d_2 resultiert aus der großen Differenz zwischen σ_1 und σ_2 . Mit steigendem RMS-Faktor wird der Beitrag der entsprechenden Schicht zum Gesamtsignal kleiner, so daß deutlich stärkere Variationen der Strukturparameter β_1 und d_1 nötig sind.

Die relativ großen Unsicherheiten der Strukturparameter der ersten Schicht liegen somit in der Natur der Röntgenbeugung begründet, da mit steigendem RMS-Faktor die Unordnung ansteigt und vollkommen ungeordnete Schichten keinen Beitrag zum gebeugten Signal liefern.

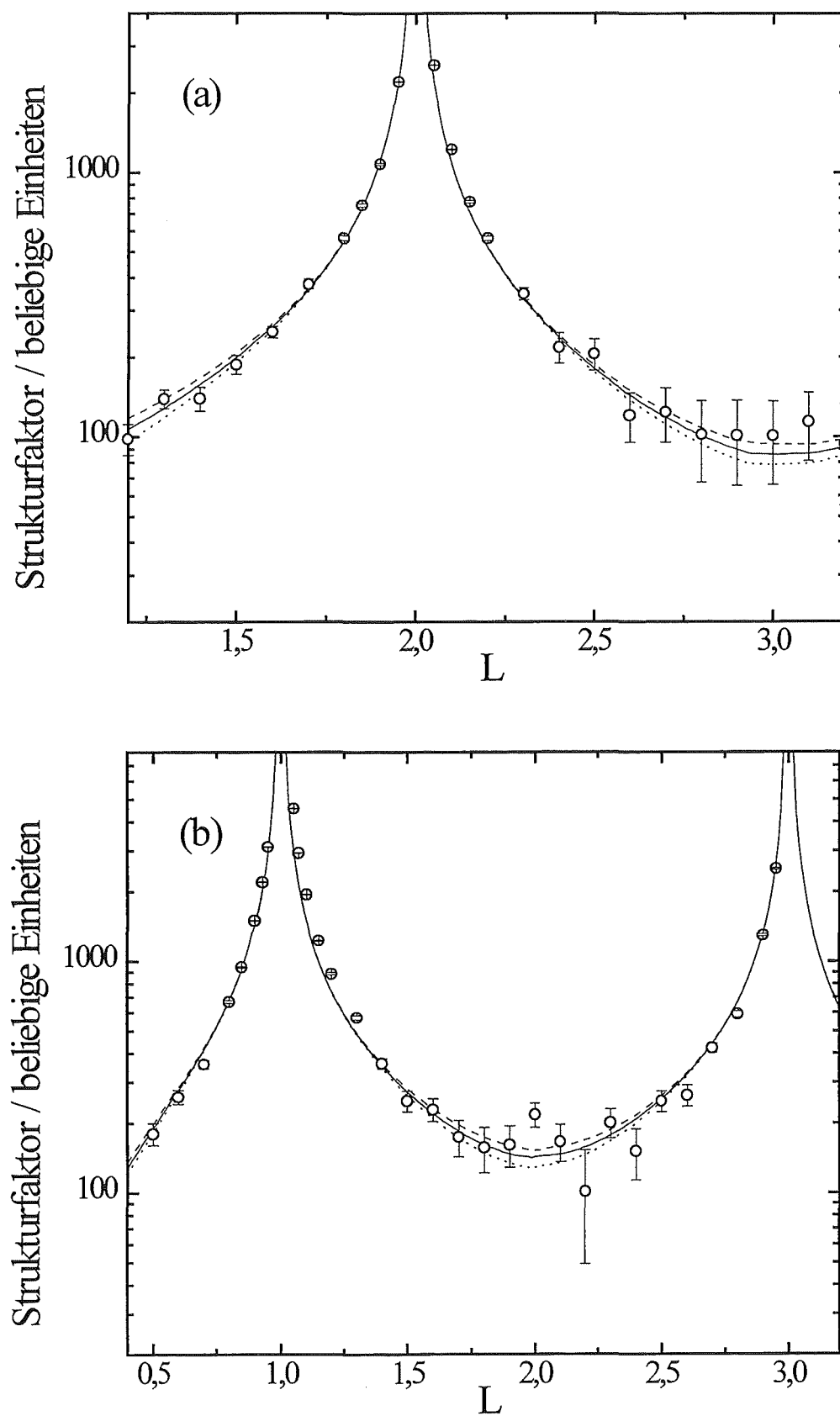


Abb. 4.6: Einfluß einer Dichtevariation in der zweiten Goldschicht auf die (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR. Die gestrichelte und gepunktete Kurve repräsentiert den Intensitätsverlauf für $\beta_2=0.93$ bzw. $\beta_2=0.99$.

4.1.4. Einfluß der Flammenerhitzung auf die Oberflächenstruktur

Zur Untersuchung des Einflusses der Flammenerhitzung auf die Oberflächenstruktur sind in Abb. 4.7 (a) und (b) drei verschiedene Präparationszustände der Au(100)-Oberfläche miteinander verglichen. Dargestellt sind die Kurvenverläufe der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTRs der Au(100)-Oberfläche direkt nach der Polierprozedur des Einkristalls (offene Quadrate), nach einer Flammenerhitzung (offene Kreise) und nach drei Flammenerhitzungen (Kreuze). In den ersten beiden Fällen wurden die Strukturuntersuchungen unter ex-situ Bedingungen durchgeführt, wohingegen nach der dritten Präparationsstufe die Experimente unter in-situ Bedingungen erfolgten. Die mit (+) gekennzeichneten CTRs entsprechen dabei dem in Abschnitt 4.1.2 diskutierten Fall.

Abb. 4.7 zeigt einen deutlichen Einfluß des Oberflächenpräparationszustandes auf die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR. Direkt nach der Polierprozedur ist in der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR in der Nähe der Bragg-Reflexe ein stärkerer Abfall der Intensität zu beobachten als im Vergleich zu den beiden anderen Fällen, und die Meßpunkte mit kleiner Intensität weisen eine hohe Streuung auf. Nach der ersten Flammenerhitzung steigt die Intensität der gebeugten Strahlung in der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR an und die Kurven werden glatter. Wie der Vergleich mit der in-situ Messung zeigt, steigt nach dreimaligem Flammentempnern die Intensität in der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR noch einmal stark an. Aufgrund der bereits in Abschnitt 4.1.2 diskutierten Inselbildung wird aber auch nach dreimaliger Flammenerhitzung nicht der Kurvenverlauf einer ideal abgeschlossenen Oberfläche (gepunktete Linie) angenommen.

Neben den Meßdaten sind in Abb. 4.7 die an die Daten angepaßten theoretischen Kurven dargestellt, wobei die durchgezogene Kurve bereits in Abschnitt 4.1.2 diskutiert wurde. Zum Angleich einer theoretischen Kurve an die beiden ex-situ Messungen reicht die Berücksichtigung der ersten zwei Goldschichten alleine nicht aus. Um den starken Intensitätsabfall in der Nähe der Bragg-Reflexe anpassen zu können, müssen im Fall nach der ersten Flammenerhitzung die ersten fünf Goldschichten und im Fall nach der Polierprozedur sogar mindestens die ersten sieben Goldschichten berücksichtigt werden, wobei die Dichte β_i der einzelnen Schichten in Richtung Oberfläche kontinuierlich abnimmt. Die in Abb. 4.7 (a) und (b) gestrichelt dargestellten Kurven repräsentieren in diesem Zusammenhang den Intensitätsverlauf gemäß einem Oberflächenstrukturmodell mit den Dichten $\beta_{1-5}=0.56, 0.75, 0.82, 0.89$ und 0.95 , und die strichpunktierte Linie entspricht einem Modell mit $\beta_{1-7}=0.4, 0.57, 0.7, 0.78, 0.88, 0.94$ und 0.98 . Zur Vereinfachung des Angleichs und um die Anzahl der Strukturparameter klein zu halten, wurde in den beiden Fällen eine Berücksichtigung der RMS-Faktoren vernachlässigt und der Abstand zwischen den Goldschichten gleich dem Abstand zweier Goldschichten im Volumenmaterial gesetzt.

Direkt nach der Polierprozedur ergibt der Angleich somit eine stark aufgerauhte Oberflächenstruktur, wobei die Störung bis mindestens in die siebte Goldschicht reicht. Inwiefern noch mehr Goldschichten gestört sind, soll an dieser Stelle, ebenso wie die einzelnen Werte der Schichtdichten, nicht weiter diskutiert werden. Interessant ist jedoch, daß durch einmalige Flammenerhitzung eine deutliche Zunahme der Intensität der gebeugten Strahlung in den CTRs zu beobachten ist und die Daten gemäß einem Strukturmodell mit fünf gestörten Goldschichten relativ gut angepaßt werden können. Eine geordnete Oberfläche mit einer (1x1)-Struktur ist jedoch erst nach drei Flammenerhitzungen und der oben beschriebenen elektrochemischen Prozedur zu beobachten (durchgezogene Kurve). Die Unterschiede im Kurvenverlauf dieser wohlgeordneten realen Oberfläche (durchgezogene Kurve) zu einer idealen Oberfläche (gepunktete Kurve) liegt alleine in der Inselbedeckung von 26% der realen Oberfläche begründet, die durch die Aufhebung der Rekonstruktion hervorgerufen wird.

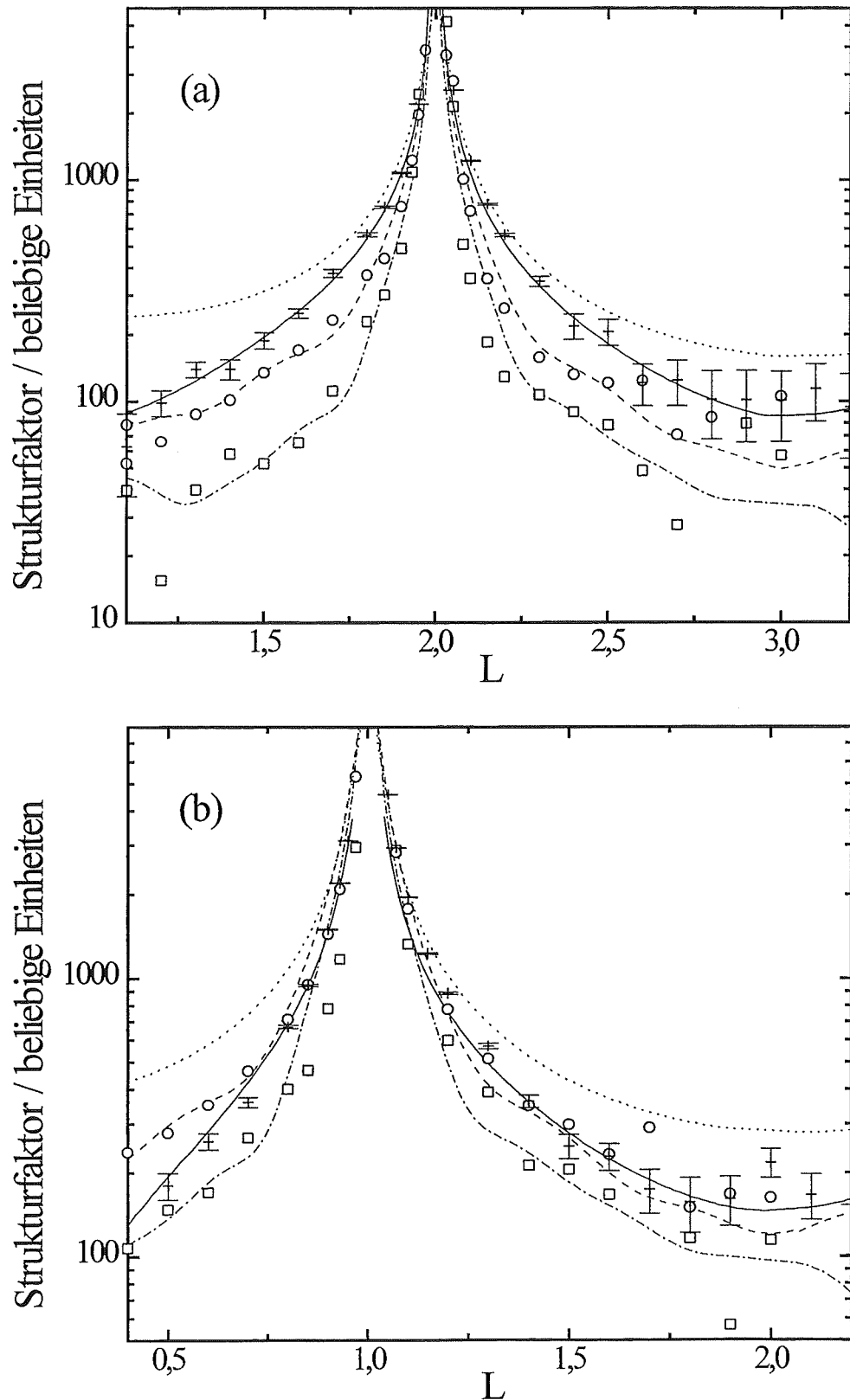


Abb. 4.7: Einfluß der Flammenerhitzung auf die Struktur der Au(100)-Oberfläche. Vergleich der (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR dreier verschiedener Präparationszustände: direkt nach dem Polieren, ex-situ (offene Quadrate); nach einmaliger Flammenerhitzung, ex-situ (offene Kreise); nach dreimaliger Flammenerhitzung, in-situ (Kreuze).

Obwohl die Anpassungen der theoretischen Kurven an die beiden ex-situ Messungen nicht perfekt sind, demonstrieren die drei Präparationsbeispiele sehr deutlich den Ausheilungseffekt der Oberflächendefekte durch die Flammenerhitzung und rechtfertigen in Kombination mit den elektrochemischen Ergebnissen ihre Anwendung zur Herstellung sauberer und wohlgeordneter Oberflächenstrukturen [72,77].

4.1.5. Sulfatadsorption auf Au(100)

Da die Kupfer-UPD auf Au(100) auch in wässr. Schwefelsäure und in Gemischen aus Perchlorsäure und Schwefelsäure durchgeführt wurde, wurden zuvor jeweils die elektrochemischen Eigenschaften dieser Systeme durch die Aufnahme eines CVs und die Grenzflächenstrukturen im Doppelschichtbereich des CVs bei einem Potential von 780mV mit XRD untersucht. Sie dienen als Referenzstruktur für die Interpretation der Kupfer-UPD-Messungen und liefern interessante Einsichten in die Au(100)/H₂SO₄-Grenzflächenstruktur.

In Abb. 4.8 ist zunächst das CV der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ in einem Potentialbereich von -70mV bis 1660mV dargestellt (durchgezogene Linie). Im Vergleich zu dem CV der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ HClO₄ zeigt es einen vollständig unterdrückten Adsorptionsstrom im Voroxidationsbereich (900-1200mV) und eine Verschiebung der einsetzenden OH⁻-Adsorption von etwa (100±10)mV. Darüber hinaus erscheinen alle Strommaxima im Bereich der Goldoxidbildung zu positiven Potentialen verschoben, wobei eine Überlagerung des zweiten und dritten Strompeaks stattfindet. Das Potential des Reduktionspeaks in entgegengesetzter Potentialrichtung bleibt dagegen unbeeinflusst von den Sulfat- bzw. Hydrosulfationen. Das

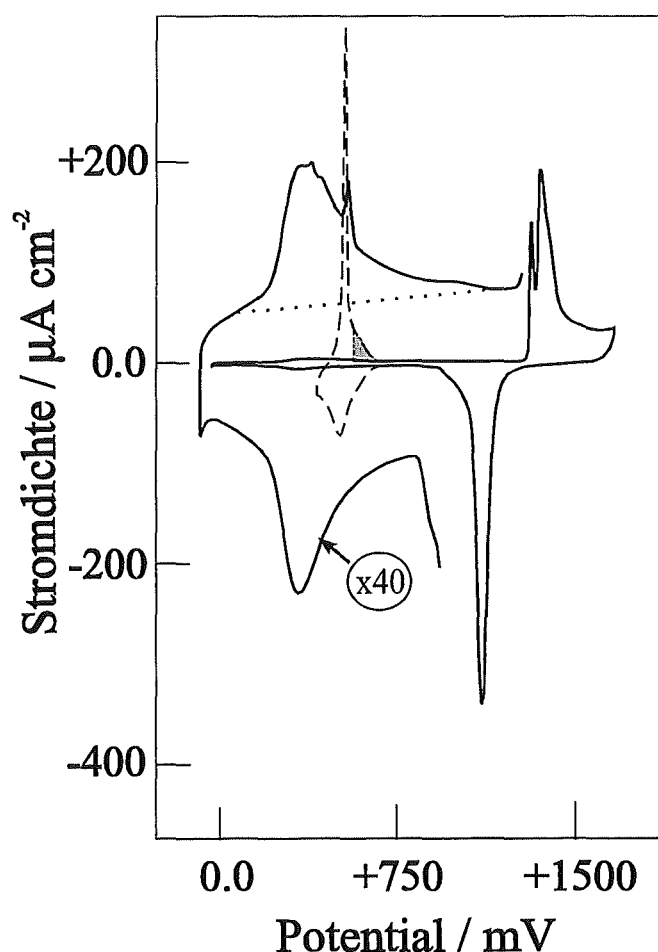


Abb. 4.8: Vergleich der CVs der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ (durchgezogene Kurve) und in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ + 5mmol/dm³ CuSO₄ (gestrichelte Kurve); Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s. Der Doppelschichtbereich des CVs in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ ist mit einer vierzigfachen Vergrößerung dargestellt. Die punktierte Linie ist zur Korrektur der Doppelschichtkapazität eingezeichnet. Die grauunterlegte Fläche kennzeichnet die Seitenschulter, die nur bei der Kupfer-UPD in Schwefelsäure beobachtet wird.

kleine und breite Strommaximum im Bereich von 150mV bis 600mV im Doppelschichtbereich des CVs wird in positiver und negativer Potentialvorschubrichtung beobachtet. Es konnte im Fall der Perchlorsäure nicht detektiert werden, so daß es der Adsorption bzw. Desorption der Anionen zugerechnet wird. Da die Anionen bei ihrer Adsorption an der Metalloberfläche nur eine teilweise Desolvatation erfahren und fast ihre komplette Ladung behalten, wird der zu beobachtende Strom auf einen kapazitiven Prozeß zurückgeführt.

Zur besseren Integration der mit diesem Prozeß verbundenen Ladung ist der gesamte Doppelschichtbereich mit einer vierzigfachen Vergrößerung aufgenommen worden. Nach Abzug der Doppelschichtkapazität entsprechend der eingezeichneten punktierten Geraden ergibt sich eine Ladung von etwa $(27 \pm 3) \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Unter der Annahme eines Zweielektronenprozesses infolge der Adsorption einer Sulfatschicht entspricht dies einer Bedeckung von etwa $(7 \pm 2)\%$ und unter der eines Eielektronenprozesses infolge der Adsorption einer Hydrogensulfatschicht von $(14 \pm 2)\%$.

Neben dem breiten Strommaximum der Anionenadsorption zeigt die vergrößerte Aufnahme des Doppelschichtbereichs einen scharfen Strompeak bei 520mV. Dieser Peak wird wieder auf die Aufhebung der Rekonstruktion und einer damit verbundenen pzc-Verschiebung zurückgeführt. Im Vergleich zur Perchlorsäure findet die Aufhebung der Rekonstruktion in der Schwefelsäure jedoch um 250mV negativer statt, und man bezeichnet diesen Effekt als die anioneninduzierte Rekonstruktionsaufhebung [54,55,85].

Zusätzlich zu dem zyklischen Voltamogramm der Au(100)-Oberfläche in $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ ist in Abb. 4.8 das CV der Kupfer-UPD in Schwefelsäure dargestellt (gestrichelte Kurve). Im Potentialbereich der Goldoxidbildung ergibt sich der gleiche Kurvenverlauf wie in $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$, wogegen zwischen 390mV und 630mV die Bildung bzw. Auflösung der Kupfer-UPD-Schicht zu beobachten ist. Die Kupferabscheidung ist dabei durch ein breites flaches und die Kupferauflösung durch einen schmales hohes Strommaximum charakterisiert. Des weiteren kann bei der Kupferdesorption neben dem schmalen und hohen Strommaximum noch eine Seitenschulter bei positiven Potentialen beobachtet werden.

Der Grund, warum an dieser Stelle bereits das CV der Kupfer-UPD in Schwefelsäure vorgestellt wird, ist, daß die Strukturuntersuchung der Grenzfläche Au(100)/ H_2SO_4 in $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol}/\text{dm}^3 \text{CuSO}_4$ im Doppelschichtbereich des CVs bei 780mV durchgeführt wurde. Wie der Vergleich des CVs in reiner Schwefelsäure mit dem der Kupfer-UPD in Schwefelsäure zeigt, ist der Potentialbereich der Kupfer-UPD mit dem der Adsorption bzw. Desorption der Anionen überlagert und eine Trennung des Gesamtstroms in die beiden Teilschritte ist nicht möglich. Es stellt sich somit die Frage, ob anhand des CVs der Kupfer-UPD in Schwefelsäure entschieden werden kann, daß ein Anionenadsorptionsstrom geflossen ist.

Zu diesem Zweck muß man das CV der Kupfer-UPD in Schwefelsäure mit dem CV der Kupfer-UPD in HClO_4 vergleichen (siehe Kapitel 5.1). Der Kurvenverlauf des CVs der Kupferauflösung in HClO_4 ist durch ein sehr scharfes und hohes Strommaximum charakterisiert, welches jedoch im Gegensatz zur Kupferauflösung in der Schwefelsäure keine Seitenschulter bei positiven Potentialen aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Seitenschulter im CV der Kupferauflösung in Schwefelsäure (grauunterlegte Fläche in Abb. 4.8) der Anionenadsorption auf der Au(100)-Oberfläche zuzuordnen ist. Die Integration der Ladungsmenge, die mit dieser Fläche verbunden ist, ergibt einen Wert von $(24 \pm 3) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der in $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ im Potentialbereich zwischen 390mV und 630mV gemessen wurde.

Es muß jedoch betont werden, daß die soeben geführte Diskussion spekulativen Charakter aufweist, da durch den alleinigen Vergleich der beiden in Abb. 4.8 gezeigten CVs nicht entschieden werden kann, ob die Seitenschulter wirklich der Anionenadsorption zugerechnet werden darf. Festzuhalten bleibt jedoch, daß der Kurvenverlauf der CVs im Bereich der Goldoxidbildung in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ und in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ vollkommen identisch miteinander sind. Dies legt den Schluß nahe, daß auch in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ im Doppelschichtbereich des CVs Anionen mit einer Bedekung von $(14 \pm 2)\%$ an der Au(100)-Oberfläche adsorbiert sind, auch wenn im CV nicht eindeutig ein entsprechender Adsorptionsstrom identifiziert werden kann.

Wie bereits gesagt, erfolgte die Strukturuntersuchung der Au(100)/wässr. H_2SO_4 -Grenzfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ bei einem Potential von 780mV. Das CV, welches vor den XRSD-Messungen in der XRSD-Meßzelle (Variante I) aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.9 dargestellt. Es zeigt alle charakteristischen Merkmale der Goldoxidbildung und der Kupfer-UPD in Schwefelsäure und steht in guter Übereinstimmung mit dem CV in der Glaszelle. Das CV zeigt keine Anzeichen von Verunreinigungen, so daß für die XRSD-Messungen von einer sauberen und wohldefinierten elektrochemischen Umgebung ausgegangen werden kann.

Nachdem das Potential auf einen Wert von 780mV eingestellt wurde, wurden die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR sowie verschiedene longitudinale Intensitätsprofile gemessen. Die longitudinalen Intensitätsprofile ergaben wiederum keine zusätzlichen Intensitätspeaks, und die CTRs sind in Abb. 4.10 (a) und (b) durch die Kreuze dargestellt.

Im Vergleich zu den Daten der Au(100)/wässr. HClO_4 -Grenzfläche zeigen die CTRs in diesem Fall bei großen L-Werten deutlich höhere Intensitätswerte. Die Anpassung einer theoretischen Kurve ist in Abb. 4.10 mit den gestrichelten Kurven dargestellt und ergab eine (1x1)-Struktur der Au(100)-Oberfläche mit einer Schichtdichte von $\beta_1 = (0.23 \pm 0.08)$ und $\beta_2 = (1.0 \pm 0.03)$ in der ersten und zweiten Goldschicht. Die RMS-Faktoren der Atome in den entsprechenden Goldschichten betragen $\sigma_1 = (0.40 \pm 0.05)\text{\AA}$, $\sigma_2 = (0.10 \pm 0.02)\text{\AA}$ und $\sigma_{\text{Volumen}} = (0.08 \pm 0.01)\text{\AA}$.

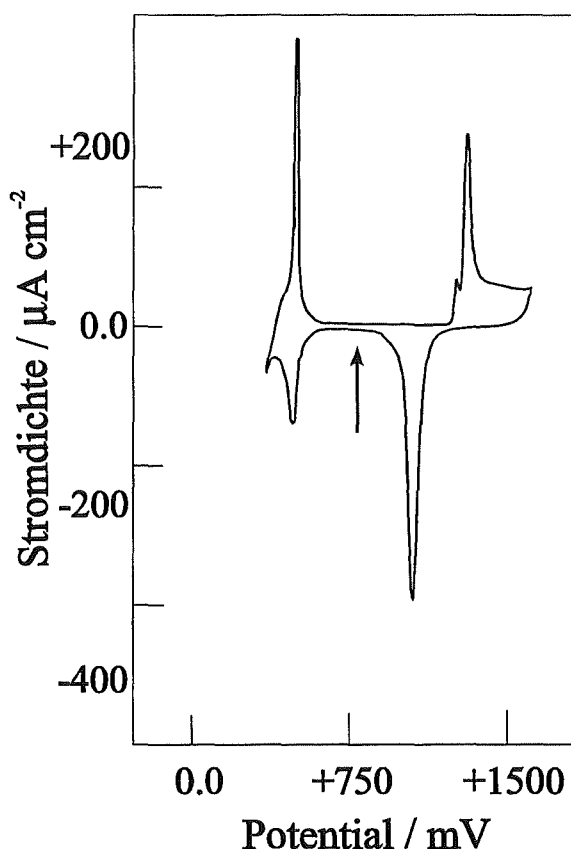


Abb. 4.9: Zyklisches Voltammogramm der Au(100)-Oberfläche in der XRSD-Meßzelle (Variante I) in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s. Der Pfeil kennzeichnet das Potential, bei welchem die XRSD-Messungen durchgeführt wurden (780mV).

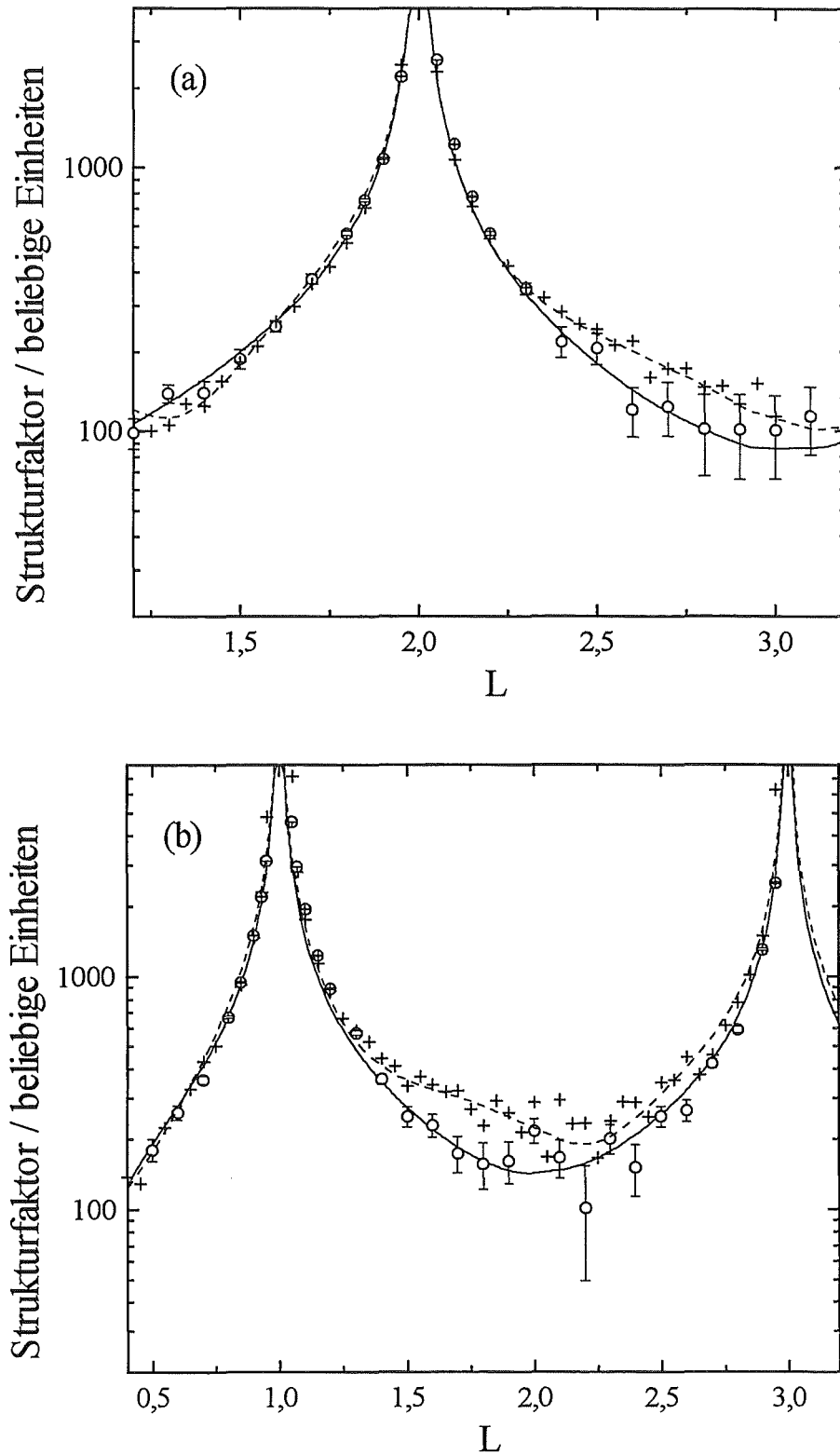


Abb. 4.10: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm^3 H_2SO_4 + 5mmol/dm^3 CuSO_4 bei $U=780\text{mV}$ (Sterne) im Vergleich zu den Daten der Au(100)/HClO₄-Grenzfläche bei 780mV (Kreise). Die durchgezogene und gestrichelte Linie geben die entsprechenden theoretischen Kurven wieder (siehe Text).

Wie im Fall der Au(100)/wässr. HClO₄-Grenzfläche stimmen die Positionen der Goldatome in der ersten und zweiten Goldschicht mit der Fortsetzung der Volumenstruktur des Au(100)-Einkristalls überein, so daß auch bei diesem System keine Expansion oder Kontraktion des Abstands der ersten Schichten relativ zum Volumenmaterial beobachtet werden kann.

Im Gegensatz zur Au(100)/wässr. HClO₄-Grenzfläche ist eine Anpassung der theoretischen Kurven an die Meßwerte beider CTRs nur bei der Annahme einer Sulfat- bzw. Hydrogensulfatadsorptionsschicht auf der Goldoberfläche möglich. Da die Adsorptionsstruktur der Sulfat- bzw. Hydrogensulfationen auf Au(100) nicht bekannt ist, wurden die adsorbierten Anionen als kugelsymmetrisch angenommen. Mangels Tabellenwerten für das Streuvermögen der adsorbierten Anionen wurde das Streuvermögen eines Atoms mit 34 Elektronen (Selenium) angesetzt. Dies liegt zwischen dem Streuvermögen des Schwefels, welches mit Sicherheit zu gering wäre, und dem von Zinn. Zinn enthält genau so viele Elektronen wie ein SO₄²⁻- oder HSO₄⁻-Molekül, aber die Verteilung und die Bindung der Elektronen im Zinnatom ist deutlich verschieden von der im Sulfat- bzw. Hydrogensulfatmolekül. Im Durchschnitt sind die Elektronen im Zinnatom stärker gebunden als in einem Sulfat- bzw. Hydrogensulfatmolekül, so daß das Streuvermögen des Zinns als Näherung für das Streuvermögen eines Sulfat- bzw. Hydrogensulfatmoleküls zu groß wäre.

Da sowohl die (0,0,L)- als auch die (1,1,L)-CTR deutlich beeinflusst ist, muß die Adsorptionsschicht kommensurabel auf der Substratoberfläche sitzen. Die Anpassung ergibt einen vertikalen Abstand zur Au(100)-Oberfläche von etwa $d_0 = (4.5 \pm 0.8) \text{ \AA}$, einen Bedeckungsgrad von $\beta_0 = (35 \pm 10)\%$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_0 = (0.29 \pm 0.04) \text{ \AA}$. Des weiteren zeigt der Angleich an die (1,1,L)-CTR, die aufgrund ihrer Impulsübertragskomponente parallel zur Oberfläche Aussagen über die Registratur erlaubt, eine endständige Adsorption der Anionenspezies.

Der Effekt einer Anionenadsorption in der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR wurde auch im Fall der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ HClO₄ + 5mmol/dm³ Cu(ClO₄)₂ + 1mmol/dm³ H₂SO₄ beobachtet. Die Anpassung einer theoretischen Kurve ergab für die Anionenadsorptionsschicht bis auf den Bedeckungsgrad, der in diesem Fall $\beta_0 = (20 \pm 10)\%$ beträgt, die gleichen Strukturparameter wie im Fall der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ H₂SO₄ + 5mmol/dm³ CuSO₄. Dies deutet somit auf eine Konzentrationsabhängigkeit des Anionenbedeckungsgrades hin.

Obwohl zwischen den XRD-Messungen an der Au(100)/wässr. HClO₄- und der Au(100)/wässr. H₂SO₄-Grenzfläche der Einkristall neu präpariert wurde, zeigt der Vergleich der Schichtdichten in den ersten beiden Goldschichten zwischen den beiden Systemen gute Übereinstimmung. Dies zeigt, daß die Oberflächenstruktur der Au(100)-Oberfläche mit der Methode der Flammenerhitzung relativ gut reproduzierbar präpariert werden kann.

4.2. Pt(100)-Oberfläche in wässr. Perchlorsäure

Die Pt(100)-Oberfläche wurde in dieser Arbeit in Kontakt mit 0.1mol/dm³ HClO₄ untersucht. Der Einkristall wurde, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, präpariert. Anschließend wurde er mit einem Tropfen hochreinen Wassers auf der einkristallinen Oberfläche in das Mittelteil der XRD-Meßzelle, welches zu diesem Zweck aus der Meßzelle herausgedreht werden kann (vergleiche Abb. 3.5 (b)), eingebaut. Diese Prozedur dauerte etwa 1-1.5 Minuten. Danach wurde der Einkristall zusammen mit dem Mittelteil der XRD-Meßzelle in die Glaszelle überführt, um unter den Bedingungen des hängenden Meniskus ein Einkristall-CV der Pt(100)-Oberfläche aufnehmen zu können. Der Elektrolytkontakt erfolgt dabei bei einem

Potential von 640mV, und es wurden, beginnend mit einem negativen Potentialvorschub, CVs zwischen einem negativen und positiven Umkehrpotential von 10mV bzw. 640mV mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50mV/s aufgenommen. Das positive Umkehrpotential wurde auf einen Wert unterhalb des Sauerstoffadsorptionsbereichs gesetzt, um ein stationäres CV zu erhalten [75].

In Abb. 4.11 sind die CVs des ersten Zyklus und des nach etwa 7-8 Zyklen stationären Voltamogramms dargestellt. Wie die Abbildung deutlich zeigt, unterscheidet sich der Kurvenverlauf des ersten negativen Potentialvorschubs von dem in den nachfolgenden Potentialdurchläufen. Beim ersten negativen Potentialvorschub ist bei 530mV ein kathodischer Strompeak zu beobachten, der bereits im zweiten Zyklus verschwunden ist. Des weiteren ist im Potentialbereich zwischen 10mV und 200mV im ersten negativen Potentialdurchlauf ein größerer Strombeitrag als in den nachfolgenden Durchläufen zu beobachten. Während das Strommaximum bei 530mV der Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff zugerechnet wird [75], werden die größeren Ströme im Potentialbereich von 10-200mV einer Wasserstoffadsorption auf Defektplätzen zugeordnet [75]. Letzteres haben der Vergleich mit Experimenten an gestuften Oberflächen ergeben [86]. Die in den nachfolgenden Potentialdurchläufen zu beobachtende Abnahme dieses Strombeitrags wird von Armand et al [87] auf eine Oberflächenumstrukturierung mit einer damit verbundenen Reduzierung der Defektplätze zurückgeführt, wobei jedoch keine tiefergehenden Aussagen über die Natur dieser Oberflächenumstrukturierung gegeben werden können.

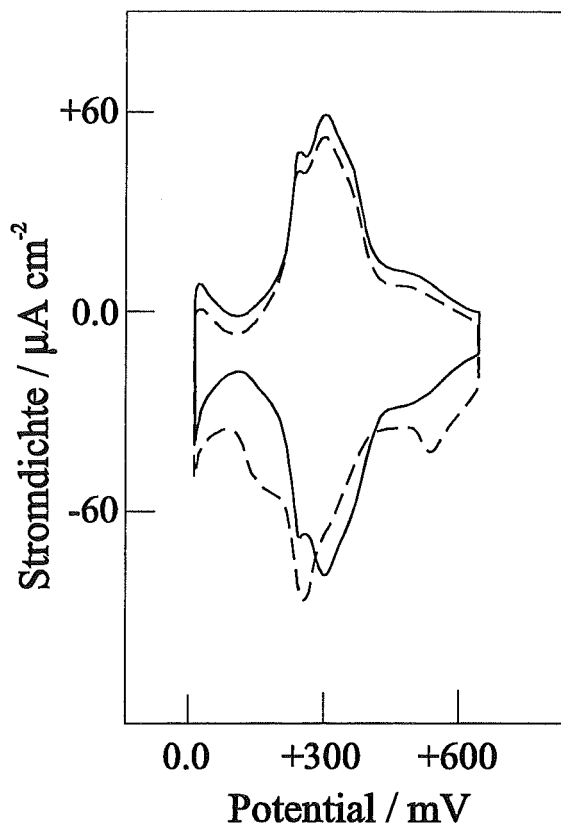


Abb. 4.11: CVs der Pt(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm³ HClO₄ in der Glaszelle; Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s. Die gestrichelte und durchgezogene Linie repräsentieren den Kurvenverlauf des ersten Zyklus bzw. des stationären CVs.

Im stationären CV weist der Kurvenverlauf mehrere Strommaxima auf. Diese werden verschiedenen Wasserstoffadsorptionszuständen zugerechnet. Im einzelnen sind dies ein Strommaximum bei 235mV mit einer geringen Ladungsdichte, der Hauptadsorptionszustand bei 290mV mit einer Seitenschulter bei etwa 350mV und ein breites Strommaximum bei ungefähr 510mV, das bis zu einem Potential von ca. 640mV reicht.

Die doppelschichtkorrigierte integrierte Ladungsdichte im Potentialbereich von 95-640mV beträgt $(224 \pm 15) \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dieser Wert ist um 14% ($31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) kleiner als die integrierte Ladungsdichte, die Rodes et al. [75] nach Flammenerhitzung und Abkühlung in einer H₂-Ar-Atmosphäre in 0.1mol/dm³ HClO₄ gemessen haben. Der Grund für die geringere Ladungs-

menge liegt vermutlich in einer Sauerstoffkontamination der reinen Pt(100)-Oberfläche während der Einbauprozedur des Einkristalls begründet. Rodes et al. konnten nämlich zeigen, daß die gemessene Ladungsmenge von $255\mu\text{C}/\text{cm}^2$ trotz eines schützenden Tropfens hochreinen Wassers auf der Pt(100)-Oberfläche nach dem Kontakt mit der Laborluft für 30 Sekunden auf einen Wert von $220\mu\text{C}/\text{cm}^2$ abnimmt, der in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert steht. Die Autoren führen diese Abnahme auf eine Reduzierung der langreichweitigen Ordnung der Pt(100)-Oberfläche infolge einer irreversiblen Strukturveränderung durch die Sauerstoffadsorption zurück.

Festzustellen bleibt jedoch, daß trotz der reduzierten Ladungsmenge das stationäre CV in Abb.4.11 alle charakteristischen Merkmale einer sauberen und größtenteils wohlgeordneten Pt(100)-Oberfläche aufweist und der qualitative Kurvenverlauf des ersten und des stationären CVs in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht [75]. Der Einkristall wurde deshalb nach der Charakterisierung in der Glaszelle in die XRSD-Meßzelle (Variante II) überführt, um Strukturuntersuchungen an dieser Oberfläche vorzunehmen.

Zunächst wurden jedoch noch einmal CVs in der XRSD-Meßzelle aufgenommen, die in Abb. 4.12 zusammengefaßt sind. Sie wurden zwischen dem unteren und oberen Umkehrpotential von 80mV bzw. 710mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s aufgenommen. Die gestrichelte Linie zeigt dabei den Kurvenverlauf direkt nach dem Einbau des Einkristalls in die XRSD-Meßzelle und ist aufgrund des Kontakts der polykristallinen Seitenflächen mit dem Elektrolyten deutlich unterschiedlich zu dem in Abb. 4.11 gezeigten Einkristall-CV. Insbesondere im Potentialbereich zwischen 80mV und 230mV werden wesentlich größere Strombeiträge gemessen, die zu großen Teilen auf (111)- und (110)-Facetten des polykristallinen Seitenrandes zurückgehen. Trotzdem ist in diesem CV jedoch auch der Hauptadsorptionszustand der einkristallinen Pt(100)-Oberfläche gut zu erkennen.

Die durchgezogene Kurve in Abb. 4.12 zeigt das gleiche CV nach dem Transfer der XRSD-Meßzelle zur Beamline und ihrer Montage in den Goniometerkopf. Während des Transports mußte die Meßzelle für eine Zeit von etwa 15 Minuten ohne Potentialkontrolle bleiben, da das Chemielabor des ESRFs und die Beamline voneinander

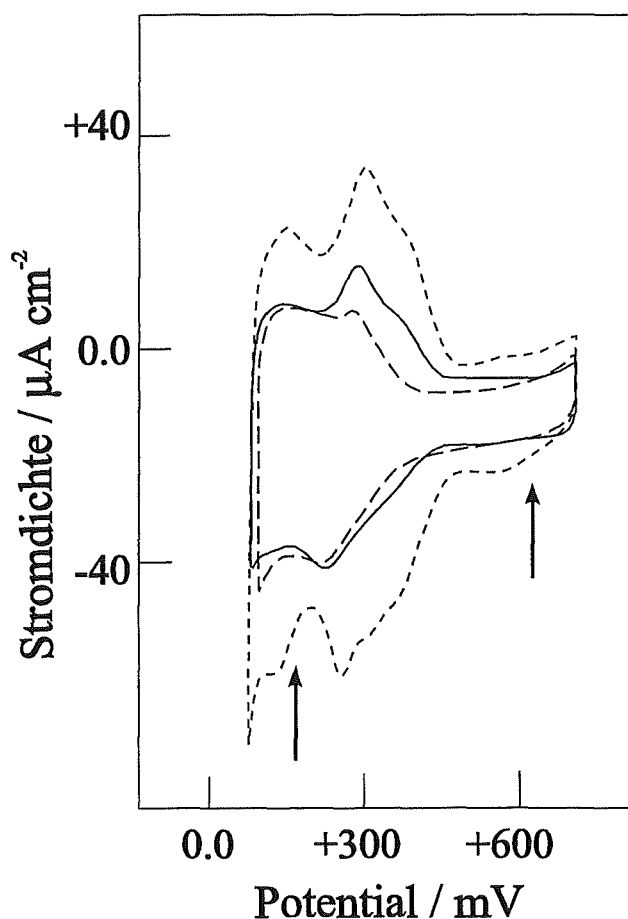


Abb. 4.12: CVs der Pt(100)-Oberfläche in $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{HClO}_4$ in der Glaszelle; Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s. Die gestrichelte, durchgezogene und strichpunktierte Kurve zeigt das CV direkt nach dem Einbau in die XRSD-Meßzelle, nach dem Transfer der Meßzelle zur Beamline und am Ende der XRSD-Messungen.

räumlich getrennt liegen (ca. 400 Meter). Rein qualitativ zeigt das CV im Vergleich zur ersten Kurve in dieser Abbildung eine stark reduzierte Ladungsmenge im Wasserstoffadsorptionsbereich. Dieser Effekt wird auf eine Blockade freier Wasserstoffplätze durch Adsorption von Verunreinigungen zurückgeführt. Um eine Abschätzung dieses Effekts zu erreichen, wurde die Ladungsmenge der Wasserstoffadsorption im Bereich von 80mV bis 640mV für beide CVs integriert. Unter der Annahme, daß die einkristalline Oberfläche sowie die polykristallinen Seitenflächen (Gesamtfläche: $F \approx 2.6 \text{ cm}^2$; kein Beitrag von der Grundfläche!) in Kontakt mit dem Elektrolyten stehen und nach Abzug der Doppelschichtkapazität, die in den gezeigten Fällen nur mit einem großen Fehler bestimmt werden kann, ergibt sich für das erste und zweite CV eine Ladungsdichte von $(210 \pm 20) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bzw. $(118 \pm 20) \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Nach dem Transport sind somit nur noch 56% der Wasserstoffadsorptionsplätze aktiv.

Als Fazit der elektrochemischen Charakterisierung der Pt(100)-Oberfläche in der XRSD-Meßzelle bleibt festzuhalten, daß zum einen der Einbau des Einkristalls in die XRSD-Meßzelle unter Bedingungen durchgeführt werden kann, die eine saubere und größtenteils wohlgeordnete Oberfläche gewährleisten und fast die gesamte Wasserstoffadsorptionsladung erhalten bleibt, daß aber zum anderen während der XRSD-Messungen etwa 50% der freien Wasserstoffplätze durch Adsorption von organischen Verunreinigungen aus der elektrochemischen Umgebung der XRSD-Meßzelle blockiert werden. Die Verunreinigungen stammen vermutlich zum größten Teil von der Kapton-Folie. Trotz der Reinigung mit Caroscher Säure und dem mehrmaligen Spülen mit kaltem hochreinem Wasser scheint die Folie Ursprung organischer Verunreinigungen zu bleiben. Während die Kelf-Teile der Zellen mit Caroscher Säure, mehrmaligem Spülen mit kaltem Wasser und wiederholtem Übergießen mit kochendem Wasser gereinigt werden, scheidet eine Reinigung der Kapton-Folie mit kochendem Wasser aus, da die Folie ansonsten hydrolysiert. Für die Strukturuntersuchungen mit XRSD sind diese Verunreinigungen jedoch nicht weiter von Interesse, da davon ausgegangen werden kann, daß die Verunreinigungen ungeordnet adsorbieren und damit keinen Einfluß auf das Röntgensignal haben.

Zur Durchführung der XRSD-Experimente wurde das Potential auf die beiden in Abb. 4.12 durch die Pfeile gekennzeichneten Werte von 130mV und 630mV eingestellt. Es wurden wiederum die (0,0,L)- und die (1,1,L)-CTR sowie verschiedene longitudinale Intensitätsprofile detektiert. Für beide Potentialwerte konnten, wie im Fall der Au(100)-Oberfläche, keine Oberflächenintensitätsstäbe, die auf eine Rekonstruktion der Oberfläche schließen lassen, beobachtet werden. Die (0,0,L)- und die (1,1,L)-CTR für die beiden Potentialwerte sind zusammen mit ihren angepaßten theoretischen Kurven in den Abb. 4.13 (a) und (b) dargestellt.

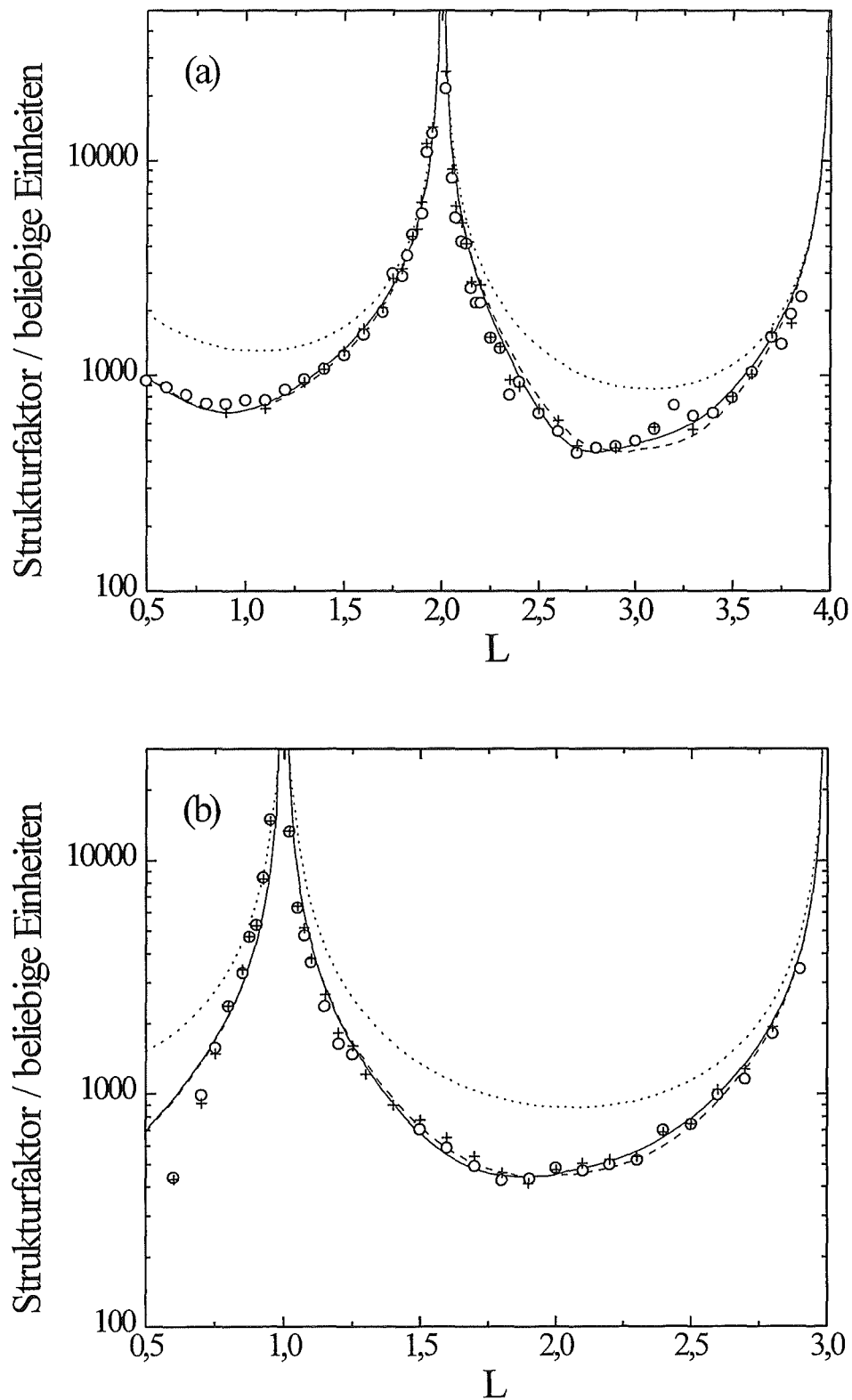


Abb. 4.13: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Pt(100)-Oberfläche in 0.1 mol/dm^3 HClO_4 bei 130 mV (Kreise) und 630 mV (Kreuze). Die durchgezogenen und gestrichelten Linien repräsentieren die theoretischen Kurven, die an die Daten bei den beiden Potentialen angepaßt wurden. Die gepunkteten Linien stellen den Kurvenverlauf einer ideal abgeschlossenen unrekonstruierten (1×1) -Oberfläche dar.

Die gestrichelte Linie gibt in diesem Zusammenhang den Angleich der theoretischen Kurve an die Daten bei 630mV wieder (Kreuze) und entspricht einem Oberflächenstrukturmodell einer unrekonstruierten (1x1)-Struktur mit 20%-iger Inselbedeckung in der 1. Platinschicht und 100%-iger Schichtdichte in der zweiten. Die RMS-Faktoren betragen $\sigma_{1,2,\text{Vol}}=0.52\text{\AA}$, $0.22\text{\AA}$ und $0.06\text{\AA}$.

Der Abstand zwischen der zweiten und dritten Platinschicht ergibt sich in diesem Fall zu $d_{2,3}=a_{\text{Pt}}/2+0.025\text{\AA}$, wobei $a_{\text{Pt}}/2=1.942\text{\AA}$ dem Abstand zweier benachbarter Platinschichten im Volumenmaterial des Einkristalls entspricht.

Die durchgezogene Kurve repräsentiert die beste Anpassung an die Daten bei $U_1=130\text{mV}$ (Kreise). Zu ihrer Berechnung wurde ein Oberflächenstrukturmodell zugrunde gelegt, welches bis auf den vertikalen Abstand $d_{2,3}$ die gleichen Strukturparameter wie die der gestrichelten Linie aufweist. Für den vertikalen Abstand zwischen der zweiten und dritten Platinschicht ergab der Angleich jedoch einen Wert von $d_{2,3}=a_{\text{Pt}}/2+0.045\text{\AA}$. Dies bedeutet eine Zunahme der Expansion dieses Abstandes bei negativen Potentialen um $\Delta d_{2,3}=0.02\text{\AA}$.

Die Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen sind zwar nicht sehr groß, zeigen aber im Bereich von $L=2.4\text{--}3.4$ und $L=1.5\text{--}2.0$ in der (0,0,L)- bzw. (1,1,L)-CTR eine Tendenz auf, die gut durch die theoretischen Kurven beschrieben werden. Unter dem Aspekt, daß die Fehler der Meßpunkte in diesen Messungen (Beamline: ID11) im Bereich des Minimums der CTR etwa von der Größe des Symbols sind, ist der beschriebene Effekt der Expansion, auch wenn er am Rand der Meßgenauigkeit liegt (vergleiche Abschnitt 4.1.3), realistisch.

Tidwell et al. untersuchten ebenfalls die Grenzfläche $\text{Pt}(100)/0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HClO}_4$ mit XRSD [88] und fanden, wie in den Experimenten in dieser Arbeit, im gesamten Potentialbereich eine unrekonstruierte Oberfläche. Für den Abstand zwischen der ersten und zweiten Platinschicht bestimmen sie bei 290mV einen Wert von $d_{1,2}=a_{\text{Pt}}+0.02\text{\AA}$, der bei -10mV auf $d_{1,2}=a_{\text{Pt}}+0.03\text{\AA}$ zunimmt. Sie finden somit ebenfalls eine Zunahme der Expansion des Abstandes der oberen Platinschicht zum darunterliegenden Volumenmaterial bei negativen Potentialen. Der von ihnen beobachtete Expansionseffekt liegt in der gleichen Größenordnung, wie der, der in dieser Arbeit ermittelt wurde, so daß die Experimente innerhalb des Meßfehlers übereinstimmen.

Eine Expansion der obersten Platinschicht einer $\text{Pt}(100)$ -Oberfläche infolge der Adsorption einer Monolage Wasserstoff wurde auch in einer UHV-Untersuchung mit Rutherford Rückstreuung beobachtet [89]. Bei diesen Untersuchungen wurde für eine reine Oberfläche (Wasserstoffbedeckung: 5-10%) ein Abstand zwischen der ersten und zweiten Platinschicht von einer fast unrelaxierten Oberfläche von $d_{1,2}=a_{\text{Pt}}+0.01\text{\AA}$ detektiert, wohingegen nach der Adsorption einer kompletten Monolage der Abstand auf $d_{1,2}=a_{\text{Pt}}+0.023\text{\AA}$ ansteigt.

Für die Relaxation der $\text{Pt}(100)$ -Oberfläche bei negativen Potentialen wird somit die Wasserstoffadsorption verantwortlich gemacht [88]. Da der adsorbierte Wasserstoff aufgrund seines geringen Streuvermögens mit XRSD nicht detektiert werden kann, bleiben seine Adsorptionspositionen unbekannt. Molekulardynamische Berechnungen und andere Betrachtungen sind nötig, um zu bestimmen, ob der Wasserstoff auf Oberflächenplätzen oder, wie im Fall der $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche [90], auf Zwischengitterplätzen adsorbiert ist und dadurch die beobachtete Expansion auslöst. Die Zunahme des Abstands zwischen der ersten und zweiten Pd-Schicht bei der Wasserstoffadsorption auf $\text{Pd}(111)$, die im UHV mit LEED untersucht wurde [90], liegt mit $d_{1,2}=a_{\text{Pd}}+0.025\text{\AA}$ in der gleichen Größenordnung wie die, die in dieser Arbeit für $\text{Pt}(100)$ gemessen wurde, so daß die Vermutung des Einbaus des Wasserstoffs unter der $\text{Pt}(100)$ -Oberfläche nicht unwahrscheinlich ist.

Der Grund, warum in den Experimenten in dieser Arbeit keine Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche beobachtet werden konnte, liegt vermutlich in der Adsorption von Verunreinigungen während der XRSD-Messungen. Zei et al. [91] konnten mit ex-situ LEED-Experimenten eine Abnahme der (5x20)-Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche in Kontakt mit einer Argonatmosphäre (Reinheit: 5N, Zeit: 5 Minuten) beobachten. Die Aufnahme von Auger-Spektren ergaben die Adsorption von Kohlenstoff mit einer Bedeckung von 0.2 Monolagen. Weitere Verunreinigungen konnten nicht detektiert werden, so daß die Verminderung der Rekonstruktion wahrscheinlich durch die Adsorption organischen Verunreinigungen des Argongases verursacht wird, im Gegensatz zu Aussagen von Wagner et al. [92], die die Aufhebung der Rekonstruktion auf die Wechselwirkung der Argonatome mit der Platinoberfläche zurückführen.

In der Studie von Zei et al. [91] wurde darüber hinaus unter in-situ elektrochemischen Bedingungen bei negativen Eintauchpotentialen mit STM die (5x20)-Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche beobachtet, die für Potentiale positiver als 440mV irreversibel in eine (1x1)-Struktur übergeht. Die Transformation ist wie im Fall der Au(100)-Oberfläche mit einer Inselbildung verbunden. Der Inseldurchmesser beträgt im Mittel 1.5-2.0nm.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Experimenten in dieser Arbeit und rechtfertigt die Verwendung des beschriebenen Oberflächenstrukturmodells.

4.3. Die Pt(111)/wässr. H₂SO₄-Grenzfläche

In einer kürzlich veröffentlichten Studie konnte mit STM unter in-situ elektrochemischen Bedingungen eine geordnete potentialabhängige Anionenadsorbatstruktur an der Pt(111)/wässr. H₂SO₄-Grenzfläche beobachtet werden [71]. Die Struktur besteht aus Reihen mit dichtgepackten Maxima in einem Abstand von $\sqrt{3}$ mal dem interatomaren Abstand des Substratmaterials, die einen Winkel von 30° mit den dichtgepackten Reihen der darunterliegenden Pt(111)-Oberfläche einschließen. Der Abstand zwischen den Maxima in zwei benachbarten Reihen beträgt $\sqrt{7}$ mal dem interatomaren Abstand des Substratmaterials und der entsprechende Oberflächengittertranslationsvektor ist um 19.1° gegenüber der Gittertranslation des Substratmaterials verdreht. Zusätzlich wird im Zentrum jeder Masche ein weiteres Maximum beobachtet, so daß die geordnete Anionenschicht durch eine zentrierte $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur beschrieben werden kann. Die Struktur kann mit dem STM oberhalb eines Potentials von 440mV beobachtet werden und ist bis zu einem Potential von 640-740mV stabil.

Da mit dem STM keine Aussagen über die chemische Natur der adsorbierten Spezies getroffen werden kann, wird von Funtikov et al. für das Maximum im Zentrum der Masche ein H₂O-Molekül oder ein HSO₄⁻-Ion diskutiert. Beide Möglichkeiten sind realistisch und stehen in Einklang mit der integrierten Ladungsdichte im CV von 87µC/cm², wenn im ersten Fall eine 20%-ige Adsorption von Sulfat (SO₄⁻²) und im zweiten Fall eine 40%-ige Adsorption von Hydrogensulfat (HSO₄⁻) angenommen wird.

Eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur wurde auch auf Au(111) [93,94] und Rh(111) [95] beobachtet.

Edens et al. und Wan et al. bevorzugen wie Funtikov et al. die Interpretation einer Adsorbatstruktur, bestehend aus Sulfat- und Wassermolekülen mit einer 20%-igen Anionenbedek-

kung, während Magnussen et al. von einer reinen HSO_4^- -Adsorptionsschicht mit einer 40%-igen Anionenbedeckung ausgeht.

Im Gegensatz zu diesen Experimenten ergaben ex-situ LEED-Untersuchungen an der $\text{Pt}(111)/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Grenzfläche eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur, die nach Meinung der Autoren aus HSO_4^- -Ionen gebildet wird [96]. Um zu bestätigen, daß die Grenzflächenstruktur dieses Systems durch den Prozeß des Herausziehens nicht beeinflußt wird, wurden vergleichende in-situ und ex-situ IRAS-Messungen mit der Bildung der geordneten Anionenadsorbatstruktur korreliert. Die gemessenen in-situ und ex-situ-Spektren zeigten jedoch deutlich Unterschiede. Trotzdem wurde die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Anionenadsorbatstruktur von Shingaya et al. [97] auch mit in-situ STM in einer Cu^{+2} -haltigen Lösung bei Potentialen positiv von der Kupfer-UPD auf $\text{Pt}(111)$ beobachtet.

Um einen neuen Beitrag zu der bestehenden Diskussion zu liefern und um tiefere Erkenntnisse über die sich ausbildende Struktur zu erhalten, sollte in dieser Arbeit versucht werden, die $\text{Pt}(111)/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Grenzfläche mit XRD unter in-situ elektrochemischen Bedingungen zu untersuchen.

Dazu wurde ein $\text{Pt}(111)$ -Einkristall zunächst flammenerhitzt, für etwa 3 Minuten in einer Argonatmosphäre abgekühlt und mit einem Tropfen hochreinen Wassers auf der einkristallinen Oberfläche in die XRD-Meßzelle eingebaut. Vor dem Einbau wurde ein CV in der Glaszelle in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen, welches in Abb. 4.14 (durchgezogene Linie) dargestellt ist. Es repräsentiert das stationäre CV, welches nach 4-5 Zykeln erreicht wurde, und enthält alle charakteristischen Merkmale einer $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche.

Der positive Strom im Potentialbereich von -50mV bis 250mV wird dabei der Desorption des Wasserstoffs zugerechnet [98], wogegen das breite Strommaximum im Potentialbereich von 250mV bis 450mV der Anionenadsorption auf $\text{Pt}(111)$ zugeordnet wird [98]. Letzteres wird aufgrund der geschichtlichen Entwicklung seiner Interpretation auch als anormaler Adsorptionszustand der $\text{Pt}(111)$ -Elektrode [92] bezeichnet. Für das scharfe Strommaximum bei etwa 400mV wird der Prozeß einer Phasenumwandlung in der Anionenadsorbatstruktur verantwortlich gemacht [99].

Die Bestimmung der mit der Wasserstoffdesorption und Anionenadsorption verbundenen Ladungsmengen aus dem CV ist schwierig, da der Potentialbereich der Wasserstoffdesorption mit dem Potentialbereich der Anionenadsorption überlappt. Die entsprechenden Ladungsmenge können jedoch mit der CO-Verdrängungstechnik bestimmt werden [98] und es zeigte sich, daß die auf diese Weise bestimmten Ladungsmengen in guter Übereinstimmung mit denen aus dem CV stehen. Die Ladungsmengen der Anionenadsorption und Wasserstoffdesorption des in Abb. 4.14 dargestellten CVs (durchgezogene Linie) ergeben sich somit zu $(66 \pm 6)\mu\text{C/cm}^2$ bzw. $(133 \pm 10)\mu\text{C/cm}^2$. Diese Werte entsprechen 71% bzw. 83% der in der Literatur angegebenen maximalen Ladungsmengen für die entsprechenden Prozesse [98].

Die in Abbildung 4.14 gestrichelt dargestellte Kurve repräsentiert das CV der $\text{Pt}(111)$ -Elektrode in der XRD-Meßzelle. Neben einer deutlichen Sauerstoffkontamination ist eine Abnahme der Ladungsmenge im Wasserstoff- und Anionenadsorptionsbereich zu beobachten. Die Integration des Wasserstoffbereichs ergibt eine Ladung von etwa $(60 \pm 6)\mu\text{C/cm}^2$ und entspricht etwa 37% der maximalen Wasserstoffadsorptionsladung. Eine Integration der Anionenadsorptionsladung ist schwierig, da zum einen das entsprechende Strommaximum nur andeutungsweise zu erkennen ist und der Strom im Potentialbereich von 450mV bis 700mV zugenommen hat. Um dennoch eine obere Abschätzung der Anionenadsorptionsladung zu erhalten, wurde der Strom im Bereich von 270mV bis 470mV integriert. Es ergibt

sich ein Wert von etwa $(24 \pm 5) \mu\text{C}/\text{cm}^2$, der 26% der maximal möglichen Anionenbedeckung [98] entspricht. Die Frage, inwiefern dieser Wert vorschubgeschwindigkeitsabhängig ist kann nicht beantwortet werden, da dies nicht Gegenstand der Untersuchungen war.

Die elektrochemische Charakterisierung der $\text{Pt}(111)/0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ -Grenzfläche in der XRSD-Meßzelle zeigt somit deutliche Spuren von Verunreinigungen. Wie nämlich in Abschnitt 3.2.5 erläutert wurde, wurde für die XRSD-Messungen an der $\text{Pt}(111)/0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ -Grenzfläche die Variante I der XRSD-Meßzelle eingesetzt. Diese Meßzellenvariante erlaubt zwar die Detektion einkristalliner Voltamogramme, besitzt jedoch den Nachteil einer komplizierten Handhabung während des Einbauvorgangs. Die Einbauprozedur scheint jedoch nicht die einzige Quelle von Verunreinigungen gewesen zu sein, da bereits das CV in der Glaszelle Spuren von Verunreinigungen aufweist. Trotz aller Anstrengungen war es nicht gelungen, die Ladungsmenge des Wasserstoff- und Anionenadsorptionsbereichs zu erhöhen. Vermutlich lag bereits eine geringfügige Kontamination des Elektrolyten vor, die aufgrund der experimentellen Randbedingungen, unter denen dieses Experiment an der NSLS durchgeführt werden mußte, verursacht wurde.

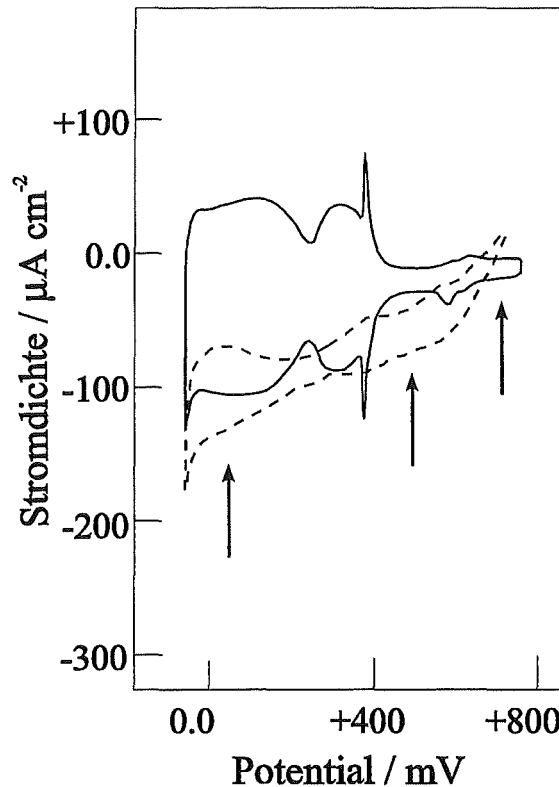


Abb. 4.14: CV der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche in Kontakt mit $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ in der Glaszelle (durchgezogene Linie) und in der XRSD-Meßzelle (gestrichelte Kurve); Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s . Die Pfeile kennzeichnen die Positionen, an denen XRSD-Messungen durchgeführt wurden.

Trotzdem wurde versucht, Hinweise auf eine geordnete Adsorbatstruktur mit XRSD zu detektieren, und es wurden bei den Potentialwerten, die in Abb. 4.14 durch die eingezeichneten Pfeile gekennzeichnet sind ($U=120, 480$ und 720mV), die $(0,0,L)$ - und $(1,0,L)$ -CTR sowie verschiedene longitudinale Intensitätsprofile aufgenommen. Begonnen wurde dabei mit dem Potential bei 480mV , bei der die Anionenadsorbatstruktur ausgebildet sein sollte [71].

Da sowohl eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - als auch eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur diskutiert wird, wurden longitudinale Intensitätsprofile entlang der $[1,1,0]$ -, $[2,1,0]$ - und $[1,2,0]$ -Richtungen für $L=0.2, 0.3$ und 0.4 aufgenommen. Zur Erläuterung der longitudinalen Intensitätsprofile sind in Abb. 4.15 die reziproken Netze der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und der $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur relativ zu dem reziproken Netz der $\text{Pt}(111)$ -Substratstruktur dargestellt.

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Struktur besitzt zwei gleichlange Translationsvektoren und weist dadurch nur eine Rotationsdomäne auf. Die entsprechenden Positionen der daraus resultierenden Oberflächenintensitätsstäbe sind durch die kleinen offenen Kreise dargestellt und würden durch die longitudinalen Intensitätsprofile in die $[1,1,0]$ -Richtungen detektiert werden.

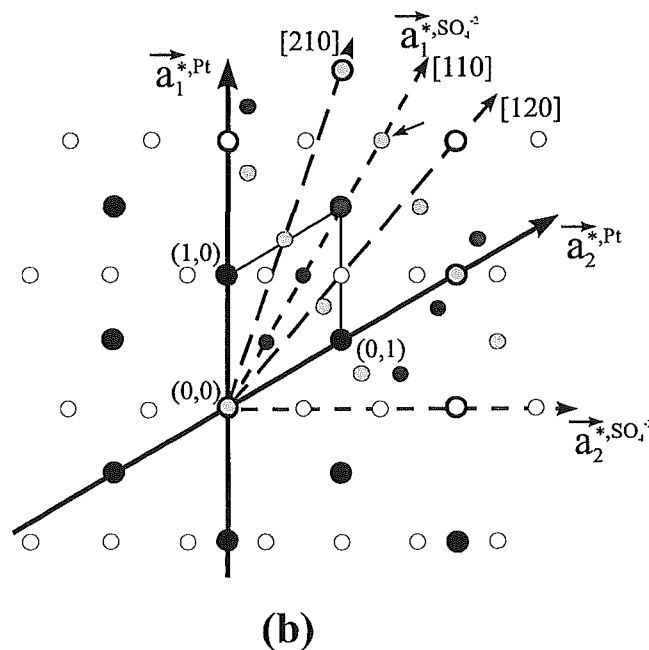
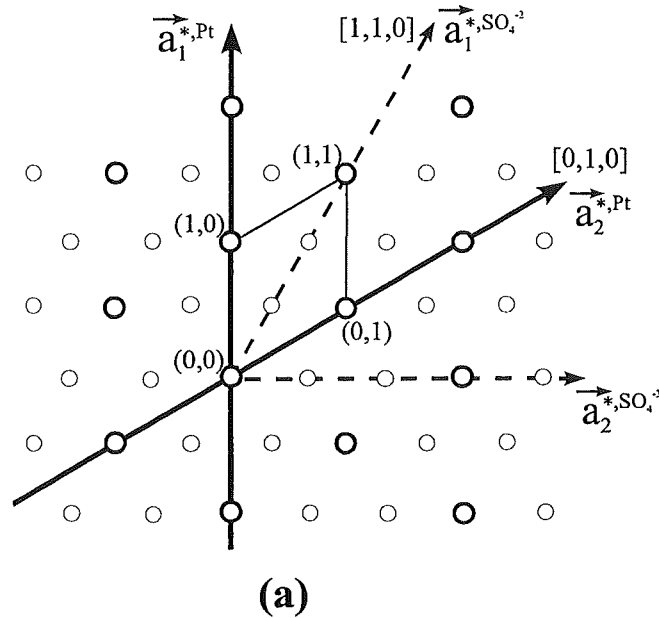


Abb. 4.15: Das reziproke Netz einer (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ - und einer (b) $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur relativ zu dem reziproken Netz der Pt(111)-Substratstruktur. Die großen ausgefüllten Kreise repräsentieren die Positionen der $(0,0,L)$ - und (H,K,L) -CTRs des Volumenmaterials und die kleinen weißen, hellgrauen und dunkelgrauen Kreise markieren die Positionen der Oberflächenintensitätsstäbe der entsprechenden Anionenstruktur.

Da die Oberflächenintensitätsstäbe mit der (0,0,L)- und allen (H,K,L)-CTRs überlagert sind, müßten in der (0,0,L)- und (1,0,L)-CTR potentialabhängige Beeinflussungen zu beobachten sein.

Die $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur besitzt aufgrund ihrer Symmetrie drei Rotationsdomänen. Die Positionen der Oberflächenintensitätsstäbe der ersten Rotationsdomäne sind durch die offenen Kreise dargestellt. Aus Gründe der Übersichtlichkeit sind die Positionen der Oberflächenintensitätsstäbe der anderen beiden Rotationsdomänen durch hellgraue und dunkelgraue Kreise nur in dem Winkelbereich zwischen den beiden Gittertranslationsvektoren $\vec{a}_1^{*,\text{Pt}}$ und $\vec{a}_2^{*,\text{Pt}}$ dargestellt. Eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur würde also zusätzliche Intensitäts-peaks in allen drei Richtungen der longitudinalen Intensitätsprofilen ergeben und eine Beeinflussung der (0,0,L)-CTR bewirken.

Die (1,0,L)-CTR sollte dagegen unbeeinflusst bleiben, wodurch die beiden Strukturen voneinander unterscheidbar werden.

Die (0,0,L)- und die (1,0,L)-CTRs, die bei den Potentialen $U=120$ und 480mV detektiert wurden, sind in Abb. 4.16 dargestellt. Die CTRs, die bei $U=720\text{mV}$ aufgenommen wurden, sind mit denen bei $U=480\text{mV}$ identisch, so daß auf deren Darstellung verzichtet wurde. Die Unterschiede in den CTRs bei $U=120$ und 480mV sind nur von geringer Natur, und die Anpassung theoretischer Kurven an die Daten ergeben im ersten Fall eine unrekonstruierte Pt(111)-Oberfläche mit einer 12%-igen Inselbedeckung in der ersten und 8% Fehlstellen in der zweiten Pt-Schicht. Die RMS-Faktoren betragen $\sigma_{1,2,\text{vol}}=0.43, 0.10$ und $0.06\text{\AA}$. Des weiteren ergibt sich eine Expansion des Abstands zwischen der zweiten und dritten Pt-Schicht relativ zum Abstand zweier benachbarter Pt-Schichten im Volumenmaterial von $(0.04\pm 0.02)\text{\AA}$. Darüber hinaus muß zur Anpassung der (0,0,L)-CTR eine zusätzliche Schicht mit dem Streuvermögen von einer Wasserschicht (10 Elektronen pro Molekül) in einem Abstand von $2.8\text{\AA}$ relativ zur Substratoberfläche mit einem RMS-Faktor von $\sigma_0=0.30\text{\AA}$ und einer Bedeckung von etwa 80% angenommen werden. Daß diese Schicht nur bei der Anpassung der (0,0,L)-CTR und nicht in der (1,0,L)-CTR benötigt wird, deutet darauf hin, daß die Struktur dieser Schicht mit der Substratgitterstruktur nicht deckungsgleich ist.

Beim Angleich der theoretischen Kurve an die Daten, die bei $U=480$ und 720mV detektiert wurden, ergab sich innerhalb der Anpassungsunsicherheiten im wesentlichen das gleiche Oberflächenstrukturmodell wie bei $U=120\text{mV}$. Es reduzieren sich lediglich die RMS-Faktoren der Platininseln und der Adsorptionsschicht auf $\sigma_1=0.38\text{\AA}$ bzw. $\sigma_0=0.24\text{\AA}$ und die Expansion zwischen der zweiten und dritten Pt-Schicht nimmt auf $(0.02\pm 0.02)\text{\AA}$ ab. Weder die (0,0,L)- noch die (1,0,L)-CTR geben also einen Hinweis auf eine geordnete Anionenadsorbatstruktur. Um die zu erwartenden Effekte einer $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur, wie sie von Edens et al. [94], Wan et al. [95] und Funtikov et al. [71] diskutiert werden, in der (0,0,L)-CTR zu demonstrieren, ist in Abb. 4.16 (a) der theoretische Kurvenverlauf eines entsprechenden Strukturmodells eingezeichnet (gepunktete Kurve).

Dabei wurden für die Pt(111)-Oberfläche die gleichen Strukturparameter wie im Fall der gestrichelten Kurve angenommen und für die Anionenstruktur eine Sulfat- und Hydroniumionenadsorption mit einer Bedeckung von jeweils 20% angesetzt. Der Abstand zwischen den Sulfationen und der Pt(111)-Oberfläche wurde aufgrund der Ergebnisse der Sulfatadsorption auf Au(100) auf $4.5\text{\AA}$ gesetzt. Der Abstand zwischen den Hydroniumionen und der Pt(111)-Oberfläche wurde zu $2.8\text{\AA}$ angenommen.

Ein Vergleich mit den Meßdaten bei $U=480\text{mV}$ zeigt im Bereich von $L=3.0\text{--}5.2$ eine recht gute Übereinstimmung. Durch Variation der Anpassungsparameter wie Bedeckung, RMS-Faktor und vertikalen Abstand zur Pt(111)-Oberfläche wäre in diesem Bereich vermutlich eine Anpassung möglich. Bei kleinen L -Werten ($1.9 \leq L \leq 2.8$) weist die theoretische Kurve jedoch deutlich mehr Intensität als die Meßdaten auf. Dieser Unterschied bleibt auch bei einer Variation des vertikalen Abstands der Sulfationen im Bereich von $3.5\text{--}5.0\text{\AA}$ bestehen, so daß eine Anpassung einer Sulfatüberstruktur ausgeschlossen werden muß.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auch bei der Auswertung der longitudinalen Intensitätsprofile. In keinem dieser Profile ist ein Hinweis auf Oberflächenintensitätsstäbe zu erkennen. Statt der erwarteten Anionenadsorbatstruktur wird jedoch in der $(0,0,L)$ -CTR, wie bereits beschrieben, eine Adsorbatschicht mit der Streuwirkung und dem vertikalen Abstand einer Wasserschicht detektiert. Interessanterweise bleibt diese Struktur auch bei den Potentialen von 480mV und 720mV erhalten. Da eine Wasserschicht bei diesen Potentialen durch die stattfindende Sulfatadsorption verdrängt werden müßte, ist es schwierig bei dieser Adsorptionsschicht von einer Wasserschicht zu sprechen. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der detektierten Adsorbatschicht um adsorbierte Verunreinigungen organischen Ursprungs handelt, die eine der Wasserschicht vergleichbare Streuwirkung aufweist. Diese Vermutung wird durch die schlechte Qualität der CVs in der XRSD-Meßzelle unterstützt.

Trotz dieser Probleme können aus den vorliegenden Experimenten drei Rückschlüsse gezogen werden. Zum einen zeigt der Vergleich der elektrochemischen mit den XRSD-Messungen eine Korrelation zwischen der Anzahl der Oberflächendefekte und der Anionenadsorptionsladungsmenge. Wie nämlich die Auswertung des CVs in der Glaszelle gezeigt hat, konnte lediglich 71% der Anionenadsorptionsladungsmenge detektiert werden, wohingegen die Integration des Wasserstoffbereichs 83% der maximalen Ladungsmenge ergab. Die reduzierte Ladungsmenge der Anionenadsorption kann also nicht alleine durch die Blockade von Adsorptionsplätzen durch Verunreinigungen erklärt werden, sondern bedarf der Berücksichtigung der Oberflächendefekte. Daß die Zunahme von Oberflächendefekten eine Abnahme der Anionenadsorptionsladungsmenge bewirkt, wird auch in der Arbeit von Aberdam et al. deutlich [100]. Die STM-Untersuchungen unterstützen diese Beziehung, da in der Nähe von Oberflächendefekten die geordnete Anionenadsorbatstruktur nicht detektiert werden konnte [101].

Zum anderen zeigen die Experimente eine Expansion des Abstands zwischen der zweiten und dritten Pt-Schicht, die bei negativen Potentialen von $0.02\text{\AA}$ auf $0.04\text{\AA}$ zunimmt. Eine Expansion von $0.02\text{\AA}$ der unrekonstruierten Pt(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur wurde auch im UHV beobachtet [102] und steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $0.02\text{\AA}$, der in dieser Arbeit bei $U=480$ und 720mV detektiert wurde. Eine Zunahme der Expansion bei negativen Potentialen steht in Einklang mit den Ergebnissen der Pt(100)/HClO₄-Grenzfläche. Wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, wurde eine Expansion der obersten Pt-Schicht relativ zu dem darunterliegenden Volumenmaterial bei Pt(100) auch im UHV bei der Adsorption einer Monolage Wasserstoffs detektiert [89], so daß vermutlich ein Einbau von Wasserstoff unter der Oberfläche stattfindet und dadurch die Expansion hervorgerufen wird.

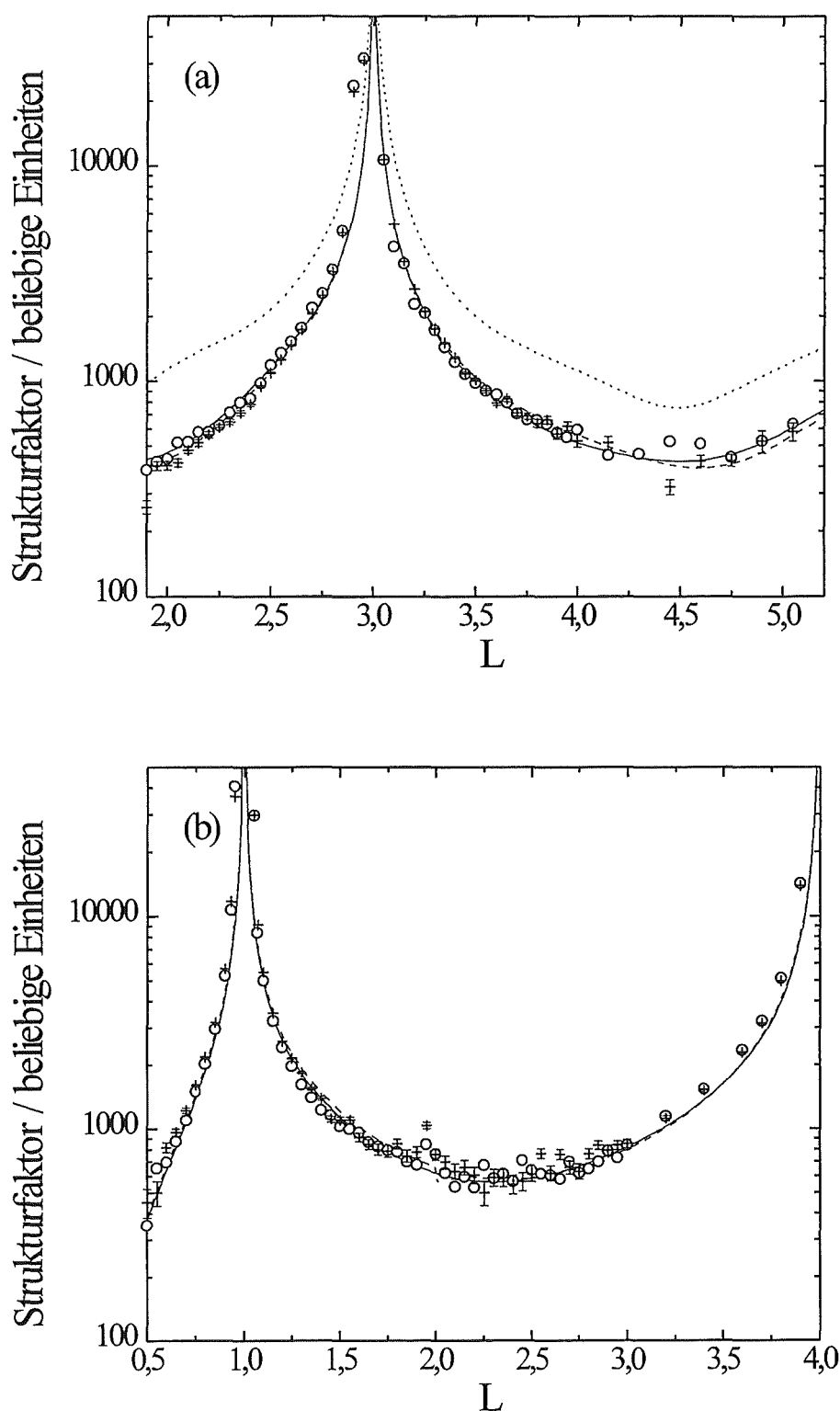
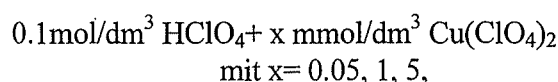


Abb. 4.16: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,0,L)$ -CTR der Pt(111)/ $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 -Grenzfläche bei $U=120\text{mV}$ (offene Kreise) und $U=480\text{mV}$ (Kreuze) mit den angepaßten theoretischen Kurven. Die durchgezogene und gestrichelte Linie entspricht dem Modell einer Oberflächenexpansion um $0.04\text{\AA}$ bzw. $0.02\text{\AA}$. Die gepunktete Kurve in (a) ist mit einem Faktor 2 multipliziert und repräsentiert den Kurvenverlauf im Fall einer $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Adsorbatstruktur (siehe Text).

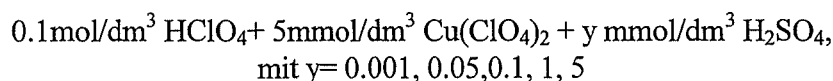
Des weiteren ergeben die Messungen Aussagen über die Oberflächenstruktur der Pt(111)-Oberfläche, die nach der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methode präpariert wurde, und liefern damit die Grundlage für die Auswertung und Interpretation der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche (vergleiche Abschnitt 6.2).

5. Kupfer-UPD auf Au(100)

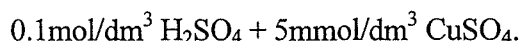
Zur Untersuchung des Anionen- und Kupferioneneinflusses auf die elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften der Kupfer-UPD auf Au(100) wurde dieselbe in Perchlor- und Schwefelsäure sowie in Gemischen aus beiden Säuren mit zyklischer Voltammetrie und XRSD studiert. Die Experimente zur Kupferionenkonzentrationsabhängigkeit erfolgten dabei in



wohingegen die Messungen zum Anioneneffekt in



und



durchgeführt wurden.

Vor den Experimenten mit zyklischer Voltammetrie und XRSD wurde der Einkristall, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, flammenerhitzt und anschließend mit einem Tropfen hochreinem Wasser auf der einkristallinen Fläche in die entsprechenden Meßzellen (Glas- oder XRSD-Zelle (Variante I)) eingebaut. Der Elektrolytkontakt erfolgte in der Glaszelle in der Regel bei einem Potential von 700mV und es wurden, beginnend mit einem negativen Potentialvorschub, einige CVs im Potentialbereich zwischen 280mV und 780mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s aufgenommen, bis ein stationäres CV erhalten wurde (vergleiche Abb. 5.1). Alle in Abschnitt 5.1 gezeigten CVs entsprechen den auf diese Weise erhaltenen stationären CVs.

Der Elektrolytkontakt in der XRSD-Meßzelle fand ohne Potentialkontrolle statt. Danach und zwischen den

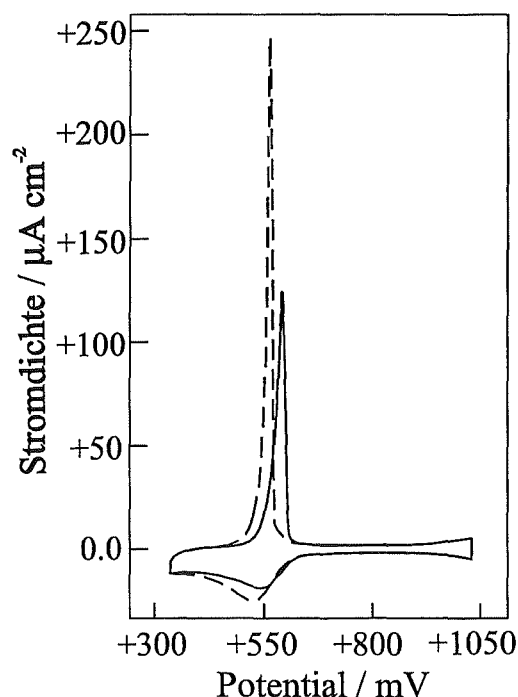


Abb. 5.1: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 1\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ direkt nach der Flammenerhitzung (durchgezogene Kurve) und nach 15-20 Potentialzyklen (gestrichelte Kurve); Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s.

einzelnen XRSD-Messungen wurden CVs zur Überprüfung der Reinheit der elektrochemischen Umgebung und zur Einstellung der verschiedenen Potentialwerte für die XRSD-Messungen detektiert. Dabei wurden durch eine Variation des Elektrodenpotentials verschiedene Kupferbedeckungsgrade eingestellt, so daß entweder die reine Goldoberfläche im Doppelschichtbereich des CVs oder die kupferbelegte Goldoberfläche untersucht werden konnte. Diese einfache und problemlose Bedeckungsgradvariation und -kontrolle von UPD-Prozessen ist ein großer Vorteil dieser Systeme und auch der Grund, warum in der Vergangenheit nur solche Systeme unter in-situ Bedingungen mit XRSD untersucht wurden (vergleiche Kapitel 2.2.7).

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen der Kupfer-UPD auf Au(100) werden in Kapitel 5.2 und 5.3 vorgestellt.

5.1. Elektrochemische Charakterisierung in wässr. HClO_4 und wässr. H_2SO_4

Das CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s im Potentialbereich von 310 bis 980mV ist in Abb. 5.2 dargestellt (kurze Striche). Es ist charakterisiert durch ein breites Adsorptionsmaximum bei 370mV und einen schmalen Desorptionspeak bei 620mV . Die breite Peakform des Adsorptionsmaximums wird dabei auf eine stark repulsive Wechselwirkung zwischen den adsorbierenden Kupferionen auf der Goldoberfläche zurückgeführt [103].

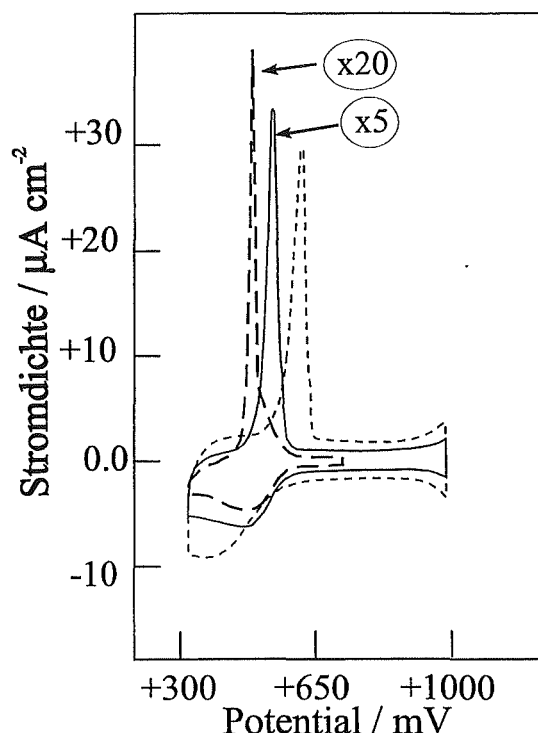


Abb. 5.2: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von (a) 0.5mV/s (lange Striche) (b) 5.0mV/s (durchgezogene Kurve) und (c) 50mV/s (kurze Striche).

In Abb. 5.2 sind darüber hinaus noch die CVs mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 und 5.0mV/s in den oben aufgeführten Elektrolyten dargestellt. Sie zeigen eine deutliche Verschiebung des Adsorptions- und Desorptionspotentials zu positiven bzw. negativen Werten bei abnehmender Vorschubgeschwindigkeit, so daß im Fall von 0.5mV/s die Differenz zwischen Adsorptions- und Desorptionspotential nur noch etwa 10mV beträgt. Dieser Effekt wird auf eine starke kinetische Hemmung der Kupfer-UPD in Perchlorsäure zurückgeführt, die bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten am deutlichsten hervortritt.

Wie Abb. 5.2 zeigt, ist bei 310mV für eine Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s der Prozeß der Kupfer-UPD noch nicht beendet, so daß mit steigenden Vorschubgeschwindigkeiten eine Abnahme der integrierten Ladungsdichten zu erwarten ist.

Die Integration der drei Adsorptions-

maxima, die im wesentlichen alle den gleichen charakteristischen Kurvenverlauf aufweisen, ergibt nach Abzug der Doppelschichtkapazität in der Reihenfolge ansteigender Vorschubgeschwindigkeit Ladungsmengen von (93 ± 9) , (39 ± 4) bzw. $(28 \pm 3) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und bestätigt das erwartete Verhalten, wodurch die Annahme einer starken kinetischen Hemmung der Kupfer-UPD in Perchlorsäure unterstützt wird. Die Ungenauigkeit der Meßwerte wurde dabei mit einem Integrationsfehler von pauschal 10% abgeschätzt.

Abb. 5.3 gibt die CVs der Kupfer-UPD in $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HClO}_4 + y \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ mit $y=0.05, 1.0$ und 5.0 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0.5 \text{ mV}/\text{s}$ wieder und demonstriert den Effekt verschiedener Kupferionenkonzentrationen auf das CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in wässriger Perchlorsäure.

Die CVs zeigen bei zunehmender Kupferionenkonzentration eine Verschiebung des Desorptionspotentials zu negativen Werten, wohingegen das Adsorptionspotential fast unbeeinflusst von der Konzentrationsvariation erscheint. Die Integration der Adsorptionsladungsmenge ergibt in der Reihenfolge ansteigender Kupferionenkonzentrationen Werte von (93 ± 9) , (129 ± 13) und $(198 \pm 20) \mu\text{C}/\text{cm}^2$, wobei die Ungenauigkeit der Meßwerte wieder mit einem Integrationsfehler von pauschal 10% abgeschätzt wurde. Wie bereits qualitativ am relativen Kurvenverlauf der CVs zu sehen ist, nimmt mit abnehmender Kupferionenkonzentration die ausgetauschte Ladungsmenge ab. Die Ursache dieses Effekts ist noch nicht klar, da er bislang noch nicht weiter untersucht wurde.

Zur Untersuchung des Anioneneffekts auf die Kupfer-UPD wurde der Kupferperchloratlösung, bestehend aus $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HClO}_4 + 5 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$, Schwefelsäure in einer Konzentration von $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ zugegeben. Das entsprechende CV im Potentialbereich von 280 bis 780 mV, welches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $1.0 \text{ mV}/\text{s}$ direkt nach einer

Flammenerhitzung registriert wurde, ist in Abb. 5.4 dargestellt (gestrichelte Kurve). Es weist bei etwa 480 mV sowohl das Adsorptions- als auch das Desorptionsmaximum auf und ist dem CV in $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HClO}_4 + 5 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sehr ähnlich.

Da für die XRS-Experimente das Elektrodenpotential für 7-9 Stunden konstant gehalten werden muß, ist die Langzeitstabilität der betrachteten Systeme von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurden zur Untersuchung möglicher Zeitabhängigkeiten des Kupfer-UPD-

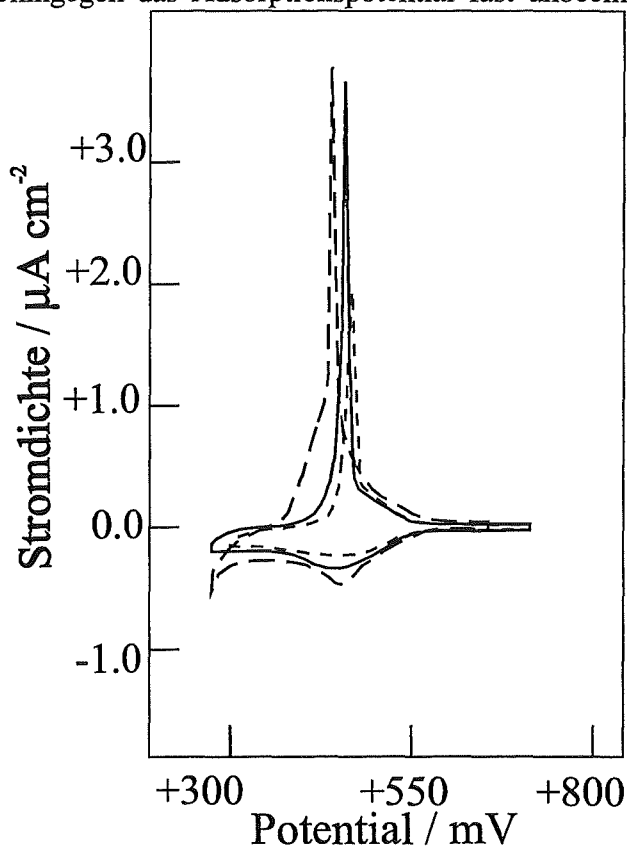


Abb. 5.3: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HClO}_4 + y \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ mit (a) $y=0.05$ (kurze Striche) (b) $y=1.0$ (durchgezogene Linie) und (c) $y=5.0$ (lange Striche); Vorschubgeschwindigkeit: $0.5 \text{ mV}/\text{s}$.

Prozesses in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{ mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 1\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ zwei verschiedene Langzeitexperimente durchgeführt.

Im ersten Experiment wurde das Potential für eine Zeit von 14 Stunden auf einen konstanten Wert gesetzt, wobei zwei verschiedene Potentiale ausgewählt wurden: 430mV (Kupfer-UPD-Bereich des CVs) und 780mV (Doppelschichtbereich des CVs).

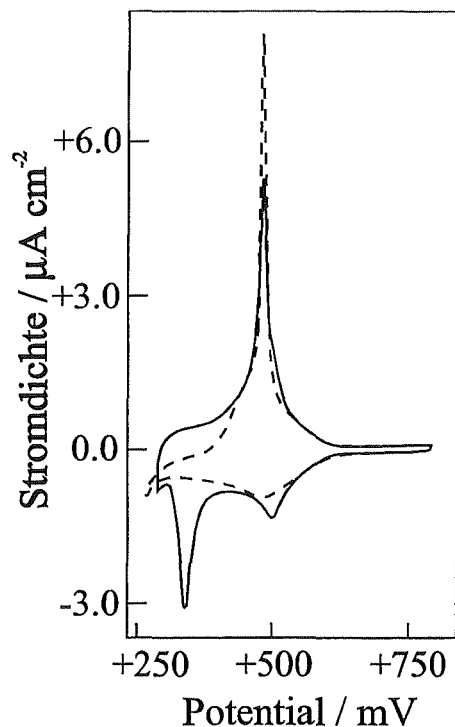


Abb. 5.4: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 1\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ direkt nach der Flammenerhitzung (gestrichelte Kurve) und nach einer Zeit von 14 Stunden bei 430mV (durchgezogene Kurve); Vorschubgeschwindigkeit: 1.0mV/s

Die Bildung des zweiten Adsorptionspeaks erfolgt somit nur nach langen Wartezeiten bei entweder einem konstanten Potential in dem oben genannten Potentialbereich oder bei einer Potentialvariation mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit. Der Adsorptionspeak verschwindet jedoch, wenn der Potentialbereich des CVs in den Bereich der Goldoxidbildung ausgedehnt wird. In diesem Fall erhält man wieder ein CV wie nach einer Flammenerhitzung (gestrichelte Kurve).

In Lösungen mit einer Schwefelsäurekonzentration höher als $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\text{mmol/dm}^3$ kann der zweite Adsorptionspeak direkt in dem CV nach der Flammenerhitzung beobachtet werden. Zur Demonstration der Abhängigkeit des zweiten Adsorptionsmaximums von der Schwefelsäurekonzentration sind in Abb. 5.5 die CVs der Kupfer-UPD in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{ mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + x\text{ mmol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ mit $x=0, 0.1$ und 5 dargestellt (Vorschubgeschwindigkeit: 1mV/s). Sie zeigen, daß sich mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration der zweite Adsorptionspeak in Richtung des ersten Adsorptionsmaximums, also zu positiven Potentialen, verschiebt. Für Schwefelsäurekonzentrationen größer als $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{mmol/dm}^3$ findet eine Überlagerung des ersten und zweiten Adsorptionspeaks statt, und das resultierende

Nach der angegebenen Verweilzeit wurde für jedes der beiden Potentiale ein CV aufgenommen und anschließend die Flammenerhitzung des Einkristalls wiederholt. Die Experimente ergaben, daß der Kurvenverlauf der beiden auf diese Weise erzeugten CVs einen fast identischen Kurvenverlauf aufweisen und damit kein Einfluß des konstantgehaltenen Elektrodenpotentials zu beobachten ist.

Eines der beiden CVs ist in Abb. 5.4 (durchgezogene Kurve) im Vergleich zu der bereits diskutierten Kurve des CVs direkt nach der Flammenerhitzung abgebildet. Es enthält ein deutlich sichtbares zweites Adsorptionsmaximum bei Potentialen zwischen der einsetzenden Volumenabscheidung des Kupfers und dem ersten Adsorptionspeak, von welchem bislang in der einschlägigen Literatur noch nicht berichtet wurde.

Zur Untersuchung der Entstehungsbedingungen dieses neuen Adsorptionsmaximums wurde im zweiten Experiment für eine Zeit von 14 Stunden das Elektrodenpotential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit im Potentialbereich von 280 bis 780mV variiert. Das anschließend registrierte CV wies wiederum das zweite Adsorptionsmaximum auf und war im wesentlichen mit den zuvor detektierten CVs identisch.

CV ist bereits in guter Übereinstimmung mit dem in reiner Schwefelsäure, welches in Abb. 2.1 gezeigt wurde (siehe auch [22]). Das erste Adsorptionsmaximum verschiebt sich nur sehr gering mit steigender Schwefelsäurekonzentration, wobei das einsetzende Potential der Kupfer-UPD von 630mV weder von einer Schwefelsäurekonzentrationsvariation noch von den unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten beeinflusst wird.

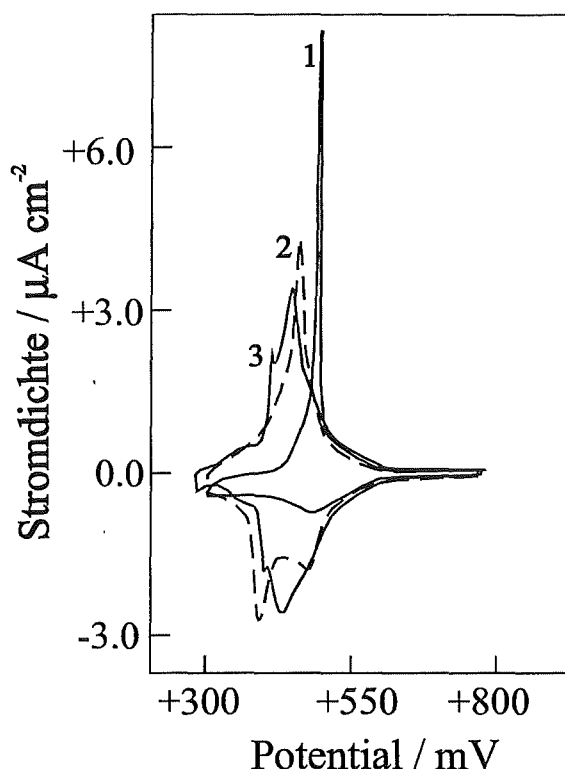


Abb. 5.5: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in 0.1mol/dm^3 HClO_4 + 5mmol/dm^3 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + $x\text{ mmol/dm}^3$ H_2SO_4 : (1) $x=0$, (2) $x=0.1$ und (3) $x=5.0$; Vorschubgeschwindigkeit: 1mV/s .

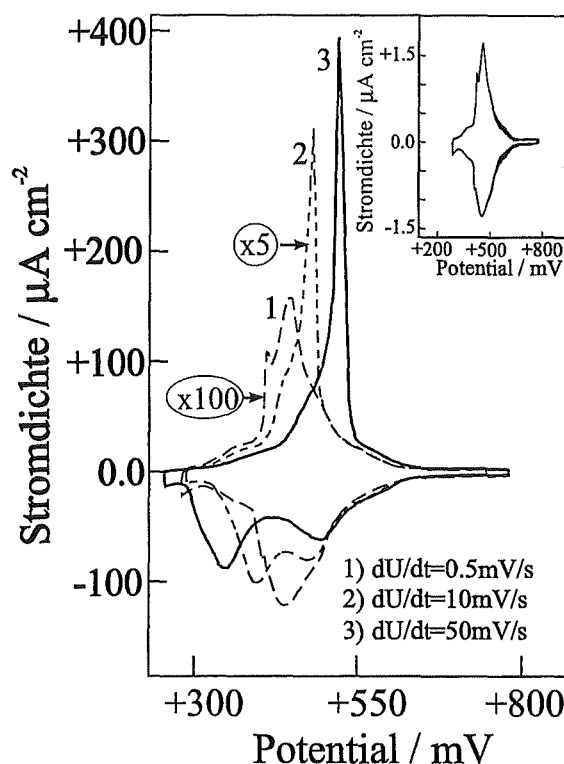


Abb. 5.6: CV der Kupfer-UPD auf Au(100) in 0.1mol/dm^3 HClO_4 + 5mmol/dm^3 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + 5mmol/dm^3 H_2SO_4 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von (1) 0.5mV/s , (2) 10mV/s und (3) 50mV/s . Das kleine Bild zeigt die Originalkurve der Kupfer-UPD auf Au(100) in obigen Elektrolyten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5mV/s .

Für das Desorptionsmaximum wird dagegen mit steigender Schwefelsäurekonzentration eine Verschiebung um etwa 50mV zu negativen Potentialen beobachtet, welches auf eine katalysierte Kupferdesorption in schwefelsäurehaltiger Lösung hindeutet. Neben der Verschiebung zu negativen Potentialen wird der Kupferauflösungspeak darüber hinaus mit ansteigender Schwefelsäurekonzentration deutlich breiter und kleiner. Der schmale und hohe anodische und kathodische Strompeak bei etwa 410mV in Kurve 3, der in dem CV der Kupfer-UPD in reiner Schwefelsäure in Abb. 2.1 noch deutlicher zu sehen ist, ist vermutlich auf eine Veränderung des Nullladungspotentials infolge eines Phasenübergangs im Adsorbat zurückzuführen [22].

Der Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit auf den zweiten Adsorptionspeak ist in Abb. 5.6 am Beispiel der Kupfer-UPD in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ dargestellt. Die CVs sind mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5, 10 und 50 mV/s aufgenommen worden und zeigen mit ansteigenden Vorschubgeschwindigkeiten eine deutliche Verschiebung des Desorptionsmaximums zu positiven und des zweiten Adsorptionspeaks zu negativen Potentialen. Das Potential des ersten Adsorptionsmaximums bleibt fast unbeeinflusst von einer Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit; es ist lediglich eine kleine Verschiebung zu negativen Potentialen zu beobachten.

Für eine klare Darstellung der Effekte wurden alle bisher gezeigten CVs in Form einer Kurve mit wohldefinierter Linienbreite nachgezeichnet und abgebildet. Lediglich das kleine Bild in Abb. 5.6 gibt den Kurvenverlauf des Original-CVs der Kupfer-UPD in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ wieder. Es zeigt einen stark oszillierenden Strom sowohl in der negativen als auch positiven Potentialvorschubrichtung mit einer Amplitude von $0.2\mu\text{A/cm}^2$ im Potentialbereich von 510 bis 630 mV. Dieses Phänomen ist reproduzierbar und wurde in allen CVs mit einer Schwefelsäurekonzentration von größer als $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05\text{mmol/dm}^3$ beobachtet. Als Ursache für diesen Effekt kommt eine oszillierende Reaktivität der Oberfläche infolge einer gleichzeitigen Adsorption und Desorption der Kupferionen in Betracht oder aber eine oszillierende Reaktion des Kupfers, zu denen es in elektrochemischen Systemen tendiert.

Um die Verschiebung des zweiten Adsorptionspeaks deutlicher darzustellen und zu quantifizieren, ist in Abb. 5.7 das Peakpotential desselben gegen die Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration dargestellt. Die negativ orientierte Verschiebung dieses Peaks mit steigender Vorschubgeschwindigkeit äußert sich dabei in Form einer negativen Steigung der einzelnen Kurven. Die Steigungen wiederum zeigen eine starke Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration und werden mit abnehmenden Konzentrationswerten immer größer. Im Fall sehr geringer Schwefelsäurekonzentrationen werden die Kurven so steil, daß das zweite Adsorptionsmaximum sich in die Kupfervolumenabscheidung verschiebt, dessen Einsatzpotential in Abb. 5.7 mit einer gestrichelten Linie parallel zur x-Achse bei 280 mV dargestellt wurde.

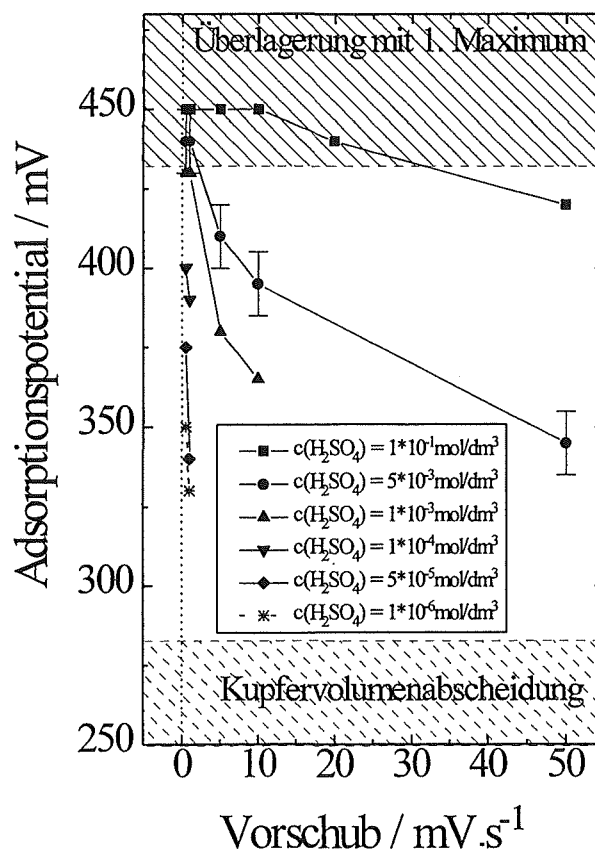


Abb. 5.7: Potential des sulfatinduzierten Kupferadsorptionsmaximums gegen die Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration.

In den CVs, die mit kleinen Vorschubgeschwindigkeiten in Lösungen mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4) > 1 \text{ mmol/dm}^3$ detektiert wurden, ist eine Überlagerung des zweiten mit dem ersten Adsorptionspeak zu sehen. Der entsprechende Potentialbereich ist in Abb. 5.7, wie der Bereich der Kupfervolumenabscheidung, schraffiert dargestellt, so daß eine getrennte Beobachtung der beiden Adsorptionspeaks nur in dem verbleibenden Fenster von etwa 150mV bei geeigneter Wahl der Schwefelsäurekonzentration und Vorschubgeschwindigkeit möglich ist.

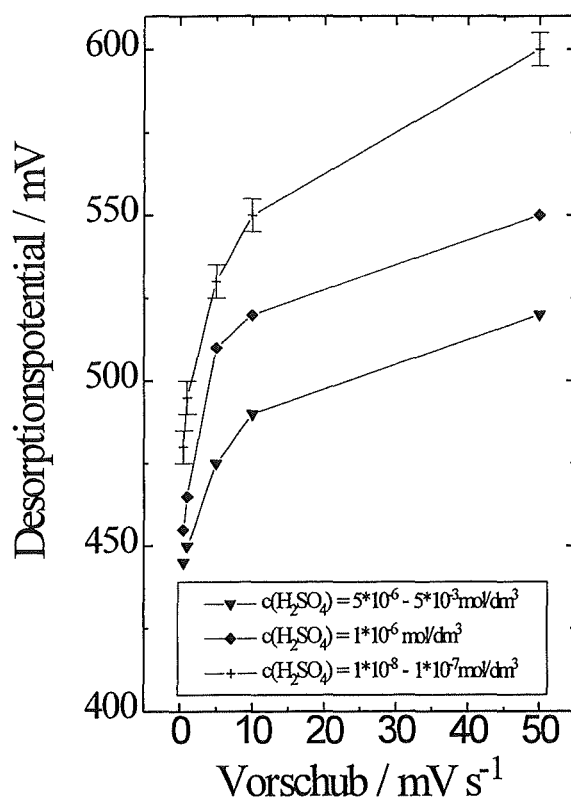


Abb. 5.8: Potential des Kupferdesorptionsmaximums gegen die Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration.

genauigkeit sowohl für die Kupferadsorption als auch für die Kupferdesorption gleiche Werte. Die Ergebnisse der Integration aller CVs, die in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 5 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2 + x \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit $x=0, 0.05, 0.1, 1$ und 5 aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.9 nach Abzug der Doppelschichtkapazität gegen die Schwefelsäurekonzentration aufgetragen. Aufgrund einer Sulfatverunreinigung des Kupferperchloratsalzes (mit HPLC untersucht, ZCH der KFA-Jülich GmbH) wurde der sogenannten reinen Kupferperchloratlösung eine Schwefelsäurekonzentration von $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ zugeordnet.

Abb. 5.9 zeigt im Fall der reinen Kupferperchloratlösung eine starke Abhängigkeit der Ladungsmenge von der Vorschubgeschwindigkeit, wie sie bereits in der weiter oben geführten Diskussion erläutert wurde. Diese relativ großen Unterschiede in den Ladungswerten sind bis zu einer Schwefelsäurekonzentration von $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ zu beobachten. Erst bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen nimmt der Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit auf die Ladungsmengen ab, wobei gleichzeitig der absolute Wert der übertragenen Ladung zunimmt und gegen einen maximalen Wert von $(275 \pm 27) \mu\text{C/cm}^2$ konvergiert. Wie in Abb. 5.9 zu erkennen ist, wird dieser Grenzwert jedoch nicht nur bei hohen, sondern auch bei kleinen

Wie bereits erwähnt, führt die kinetische Hemmung der Kupfer-UPD mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zu einer Verschiebung des Desorptionspotentials zu positiven Potentialen. Um den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf diesen Effekt zu demonstrieren, sind in Abb. 5.8 die Potentialwerte des Desorptionspeaks gegen die Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit der verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen dargestellt. Mit steigenden Konzentrationswerten ist dabei eine Abnahme der Vorschubgeschwindigkeitsabhängigkeit zu verzeichnen, die von einer Verschiebung des Desorptionspotentials zu negativen Werten begleitet ist. Diese Beobachtung ist ein weiteres Zeichen für die bereits weiter oben erwähnte Beschleunigung der Kupferdesorption in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten.

Die Integration der CVs ergab in allen Fällen im Rahmen der Meßge-

Schwefelsäurekonzentrationen erreicht. Dies ist aber dann nur bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten der Fall.

Interessant ist der Einfluß des zweiten Adsorptionspeaks auf die dargestellten Ladungsdichten. Im Fall eines CVs, bei dem das zweite Adsorptionsmaximum nicht zu beobachten ist (vergleiche Abb. 5.2), ergeben sich abhängig von den Versuchsbedingungen Ladungsdichten von maximal $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Für die CVs mit einem zweiten Adsorptionsmaximum wird dagegen in allen Fällen eine deutlich größere Ladungsdichte mit einem Wert von etwa $275 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ detektiert. Um den Bereich der Meßpunkte mit zwei Adsorptionspeaks im CV gegen den mit nur einem Adsorptionsmaximum abzugrenzen, ist ersterer in Abb. 5.9 schraffiert unterlegt.

Bei der Betrachtung von Abb. 5.9 ist jedoch zu beachten, daß die dargestellten Ladungsdichten jeweils die maximalen Werte für die entsprechenden Versuchsbedingungen (Vorschubgeschwindigkeit, Schwefelsäurekonzentration) repräsentieren. Dies bedeutet, daß für die Lösung mit einem Schwefelsäurezusatz von $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ das CV nach einer Zeit von 14 Stunden integriert wurde.

Betrachtet man die CVs mit zwei Adsorptionsmaxima genauer und versucht man die gesamte integrierte Ladungsdichte auf die beiden Strommaxima aufzuteilen, so ergibt sich in den meisten Fällen ein Flächenverhältnis zwischen dem ersten und zweiten Peak von etwa 2:1 und in einigen wenigen Fällen von 1:1, ohne jedoch eine systematische Einteilung der verschiedenen Fälle vornehmen zu können.

Zusammenfassend läßt sich somit festhalten, daß die Kupfer-UPD in Perchlorsäure eine starke kinetische Hemmung aufweist, die besonders deutlich bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten hervortritt. Geringe Schwefelsäurekonzentrationen haben eine beschleunigende Wirkung auf die Kupferdesorption und führen zur Entstehung eines zweiten Adsorptionsmaximums zwischen der einsetzenden Kupfervolumenabscheidung und dem ersten Adsorptionspeak. Die Potentiallage des zweiten Adsorptionsmaximums reagiert sehr empfindlich auf Vorschubgeschwindigkeits- und Schwefelsäurekonzentrationsvariationen und verschiebt sich bei Erhöhung des ersteren und/oder Erniedrigung des letzteren zu negativen Potentialen. In reiner Kupferperchloratlösung ist die Verschiebung so stark ausgeprägt, daß das zweite Adsorptionsmaximum für alle Vorschubgeschwindigkeiten in der Kupfervolumenabscheidung verschwindet.

Die elektrochemische Charakterisierung deutet somit auf mindestens zwei unterschiedliche Prozesse der Kupfer-UPD auf Au(100) hin, für deren Interpretation im wesentlichen zwei

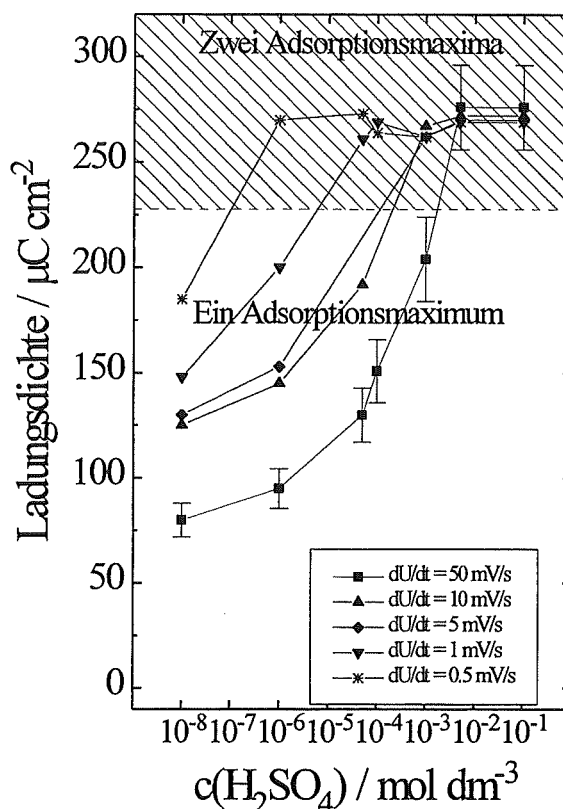


Abb. 5.9: Gesamte Ladungsdichte in der Kupferabscheidung gegen die Sulfatkonzentration in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit.

mögliche Reaktionsmechanismen in Betracht kommen: die Kupfer-UPD erfolgt entweder auf zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen, wobei die Adsorption auf dem zweiten Platz energetisch ungünstiger ist, oder sie läuft über eine Zwei-Stufen-Reaktion mit einer schrittweisen Entladung der an der Oberfläche adsorbierten Kupferspezies ab. In beiden Fällen könnte die Schwefelsäure eine Beschleunigung der entsprechenden Prozesse bewirken, wodurch die beobachteten Effekte erklärt werden könnten.

Für eine Interpretation der vorgestellten elektrochemischen Messungen und zur Aufklärung der mit der Kupfer-UPD verbundenen Mechanismen sind somit Informationen über die Grenzflächenstruktur der betrachteten Systeme erforderlich, so daß die Kupfer-UPD auf Au(100) in den verschiedenen Elektrolyten mit XRSD untersucht wurde.

Zu diesem Zweck wurde die XRSD-Meßzelle mit den entsprechenden Elektrolyten gefüllt und zur Kontrolle der Reinheit der elektrochemischen Umgebung sowie zur Orientierung bei der Einstellung der verschiedenen Potentialwerte für die XRSD-Messungen ein CV detektiert. In Abb. 5.10 ist eine Auswahl dieser CVs, die im wesentlichen die drei wichtigsten Systeme charakterisieren, dargestellt. Im einzelnen sind dies die Kupfer-UPD in (a) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, (b) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ und (c) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$.

Die CVs lassen eine relativ gute Übereinstimmung mit den entsprechenden CVs in der Glaszelle erkennen, wobei die Ladungsdichten in der gleichen Größenordnung wie die, die in der Glaszelle detektiert wurden, liegen. Eine genaue Bestimmung der Ladungsmengen ist jedoch nicht möglich, da dem Kupfer-UPD-Prozeß die Sauerstoffreduktion überlagert und keine Aufteilung des Gesamtstroms in seine beiden Anteile durchführbar ist.

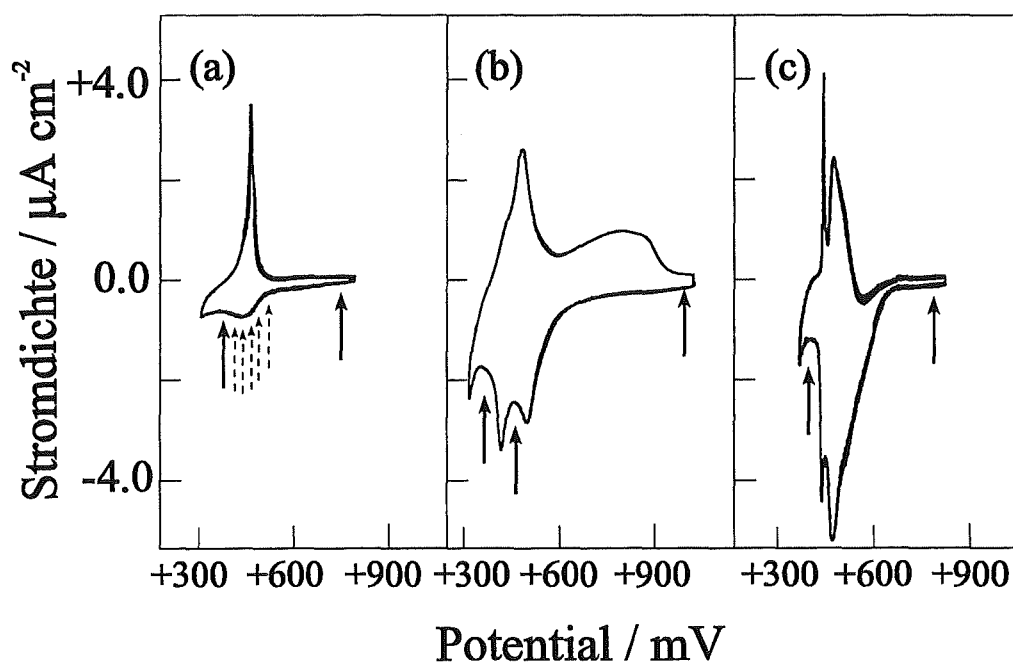


Abb. 5.10: CVs der Kupfer-UPD in der XRSD-Meßzelle: (a) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (b) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ und (c) $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$; Vorschubgeschwindigkeit: 1.0mV/s .

Bis auf die leichte Sauerstoffkontamination, die in allen drei CVs zu beobachten ist, und einem Störpeak bei 600mV im Fall (b) geben die CVs eine relativ saubere elektrochemische Umgebung wieder.

Zur Strukturbestimmung der verschiedenen Grenzflächensysteme mit XRSD wurden die durch die Pfeile gekennzeichneten Potentialwerte eingestellt und nachfolgend die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR sowie verschiedene longitudinale Intensitätsprofile detektiert. Die Ergebnisse werden in den nun folgenden Abschnitten vorgestellt.

5.2. Struktur der Kupfer-UPD in wässr. HClO_4

Zunächst sollen die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen der Kupfer-UPD in Perchlorsäure präsentiert werden, die in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ durchgeführt wurden.

In Abb. 5.11 sind die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR, die bei einem Potential von 380mV im Kupfer-UPD-Bereich detektiert wurden (offene Quadrate), im Vergleich zu den Daten, die im Doppelschichtbereich des CVs bei 780mV aufgenommen wurden, dargestellt. Der Vergleich ergibt, daß die Meßwerte der kupferbedeckten (0,0,L)-CTR bei kleinen L-Werten ($L \leq 1.8$) kleinere und bei großen L-Werten ($2.2 \leq L \leq 2.7$) größere Intensitätswerte als die Daten der kupferfreien Goldoberfläche aufweisen. Während also die Meßwerte der kupferfreien (0,0,L)-CTR einen relativ symmetrischen Kurvenverlauf zeigen, weisen die der kupferbedeckten Goldoberfläche einen unsymmetrischen Verlauf auf. Die Verschiebung der gemessenen Intensität von kleinen zu großen L-Werten deutet dabei bereits rein qualitativ auf einen kleineren vertikalen Abstand zwischen der Kupferadsorptionsschicht und der Goldoberfläche als der zwischen zwei benachbarten Goldschichten im Volumenmaterial hin.

Die Meßwerte der kupferbedeckten (1,1,L)-CTR weisen ebenfalls Unterschiede im Vergleich zu denen der kupferfreien Goldoberfläche auf. Bei kleinen L-Werten sowie im Minimum der CTR bei großen L-Werten ist eine Abnahme der Intensität zu beobachten, so daß sowohl die (0,0,L)- als auch die (1,1,L)-CTR einen Einfluß infolge der Kupferabscheidung aufweist. Dies bedeutet, daß die Kupferadsorptionsschicht kommensurabel auf der Substratoberfläche aufwächst, wobei zunächst eine beliebige (nxm)-Struktur (n, m = ganze Zahlen) möglich ist. Zur Identifizierung der Adsorbatstruktur wurden deshalb longitudinale Intensitätsprofile in die [100]- und [110]-Richtung bei $L=0.2$, 0.3 und 0.4 aufgenommen, in denen neben den zu erwartenden Intensitätsmaxima der CTRs keine weiteren Peaks zu beobachten waren. Da Adsorbatstrukturen mit einer größeren Einheitszelle als die einer (1x1)-Struktur an Positionen im reziproken Raum, die ungleich ganzer Zahlen sind, Intensitätsmaxima hervorrufen würden, muß die Kupferadsorptionsschicht in einer (1x1)-Struktur vorliegen.

Neben den Meßwerten sind in Abb. 5.11 auch die an die Daten angepaßten theoretischen Kurven dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dem bereits in Kapitel 4.1.2 diskutierten Angleich an die Daten der kupferfreien und die gestrichelte dem an die Meßwerte der kupferbedeckten Goldoberfläche. Die Anpassung der Daten der kupferbedeckten Oberfläche ergibt einen Kupferbedeckungsgrad von $(65 \pm 8)\%$, einen vertikalen Abstand von $(1.40 \pm 0.12)\text{\AA}$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_{\text{Cu}} = (0.21 \pm 0.03)\text{\AA}$. Bis auf eine Reduzierung des RMS-Faktors der ersten Goldschicht von $\sigma_1 = (0.45 \pm 0.06)\text{\AA}$ auf $\sigma_1 = (0.19 \pm 0.02)\text{\AA}$ entspricht die Struktur der Au(100)-Oberfläche der im Doppelschichtbereich detektierten und bleibt somit von der Kupfer-UPD-Abscheidung unbeeinflusst.

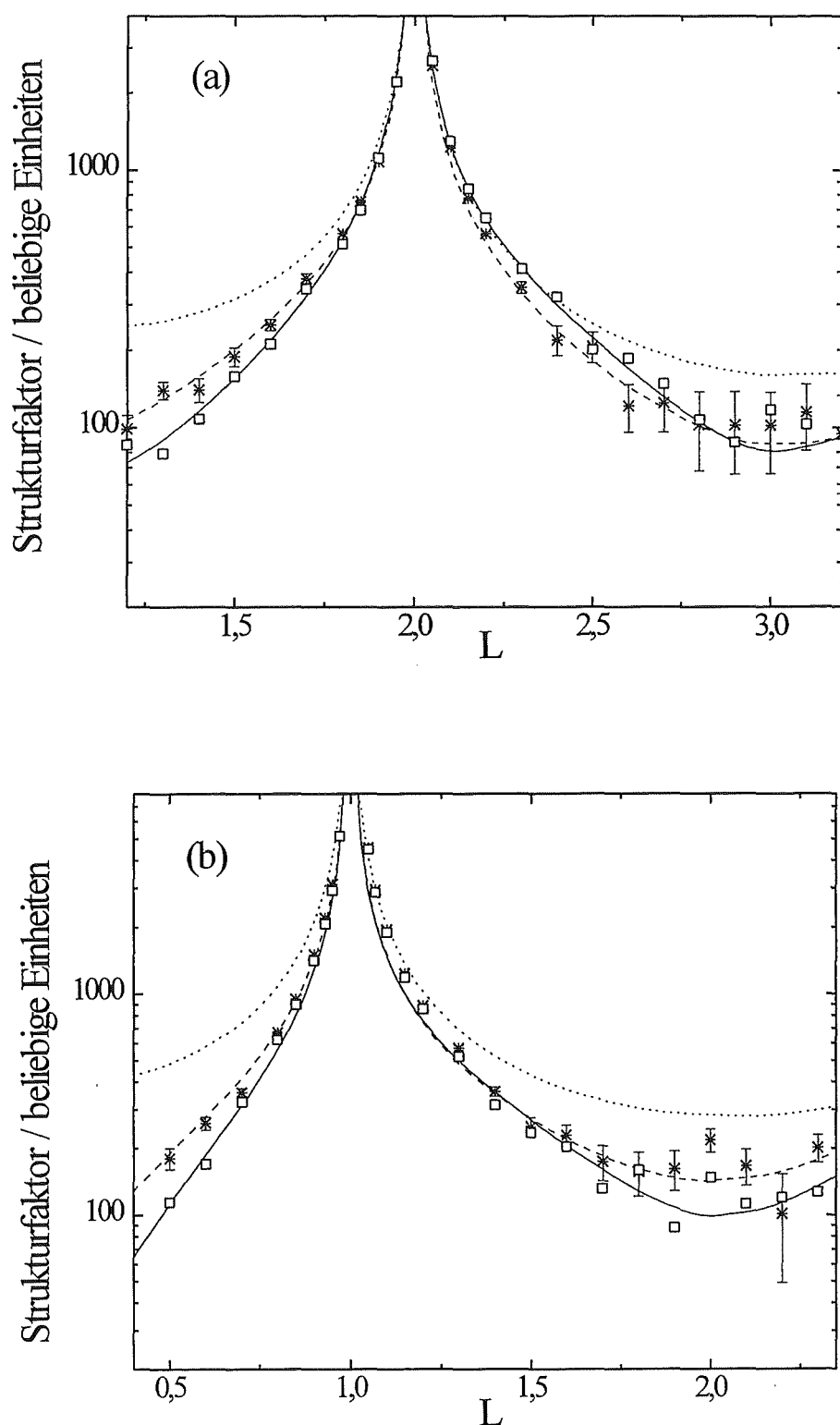


Abb. 5.11: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ - CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm^3 HClO_4 + $50\mu\text{mol/dm}^3$ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ bei einem Potential von 780mV (Sterne) und 380mV (offene Quadrate). Die gepunktete, gestrichelte und durchgezogene Linie entspricht dem Oberflächenstrukturmodell einer idealen unrekonstruierten Au(100)-Oberfläche, einer realen Au(100)-Oberfläche mit einer 26%-igen Inselbedeckung in der ersten und einer 4%-igen Fehlstellendichte in der zweiten Goldschicht und einer kupferbedeckten Au(100)-Oberfläche mit $\theta_{\text{Cu}}=65\%$ (siehe Text).

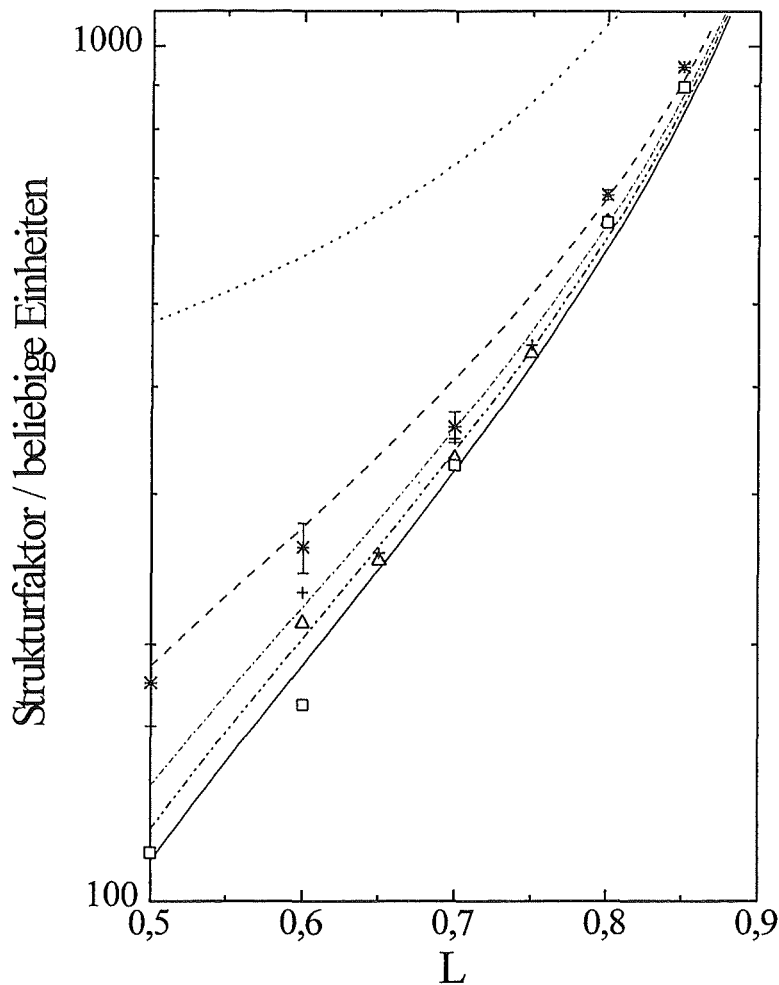


Abb. 5.12: Potentialabhängigkeit der (1,1,L)-CTR: die Sterne, Kreuze, Dreiecke und Quadrate repräsentieren die Meßwerte, die bei den Potentialen von 520mV, 495mV bzw. 470 mV, 445mV bzw. 420mV und 380mV aufgenommen wurden. Die punktierte, gestrichelte, strichpunktiierte, strichdoppelpunktiierte und durchgezogene Linie entsprechen den Oberflächenstrukturmodellen einer idealen Au(100)-Oberfläche, einer realen Au(100)-Oberfläche (siehe Kapitel 4.1.2), einer Au(100)-Oberfläche mit 38% Kupferbedeckung, einer Au(100)-Oberfläche mit 55% Kupferbedeckung und einer Au(100)-Oberfläche mit 65% Kupferbedeckung.

Das Kupfer adsorbiert sowohl auf der Ebene der Au(100)-Oberfläche als auch auf den durch die Rekonstruktionsaufhebung hervorgerufenen Goldinseln, ohne daß eine Bevorzugung einer der beiden Möglichkeiten zu beobachten ist. Der Kupferbedeckungsgrad von 65% teilt sich dabei wie folgt auf: 50% auf der Ebene der Au(100)-Oberfläche und 15% auf den Goldinseln. Darüber hinaus ergibt die Anpassung der theoretischen Kurve an die (1,1,L)-CTR, daß das Kupfer auf den vierfach koordinierten Muldenplätzen adsorbiert, also an den Stellen der Au(100)-Oberfläche mit der höchsten Elektronenladungsdichte.

Da sowohl eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit als auch die Kupferionenkonzentration eine Veränderung in den registrierten CVs hervorgerufen hat, wurde nachfolgend der Einfluß dieser Parameter auf die Kupferadsorptionsstruktur untersucht.

Zu diesem Zweck wurde zum einen das zuvor eingestellte Potential von 380mV im Kupfer-UPD-Bereich mit fünf verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (0.5, 1.0, 5.0, 10 und 50mV/s) eingestellt und zum anderen wurde die Kupferionenkonzentration von $50\mu\text{mol/dm}^3$ auf 1.0 und 5.0mol/dm^3 erhöht. In allen Fällen wurde bei 380mV die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR sowie verschiedene longitudinale Intensitätsprofile detektiert.

Trotz der beobachteten Einflüsse auf die detektierten CVs ergab die Auswertung der CTRs unter allen Bedingungen den gleichen, wie in Abb. 5.11 gezeigten Kurvenverlauf, so daß keine Beeinflussung der Kupferadsorptionsstruktur durch die beiden betrachteten Parameter beobachtet werden konnte. Auch die longitudinalen Intensitätsprofile zeigten keinerlei Veränderungen hinsichtlich der verschiedenen Versuchsbedingungen. Dies ist vermutlich auf die lange Meßzeit der XRSD-Experimente von bis zu 9 Stunden zurückzuführen, die aufgrund der Dynamik an der Grenzfläche möglicherweise anfangs vorhandene Strukturunterschiede, beispielsweise im Kupferbedeckungsgrad, ausgleicht.

Des weiteren wurden Experimente zur Potentialabhängigkeit der Kupfer-UPD-Struktur durchgeführt, in denen für sechs verschiedene Potentialwerte (380, 420, 445, 470, 495 und 520mV) der Bereich von $0.5 \leq L \leq 0.9$ in der (1,1,L)-CTR detektiert wurde. Dieser Ausschnitt der (1,1,L)-CTR eignete sich am besten für eine solche Untersuchung, da er die größten Intensitätsunterschiede zwischen der kupferfreien und kupferbedeckten Goldoberfläche aufwies (vergleiche Abb. 5.11).

Die bei den verschiedenen Potentialen gemessenen Intensitäten sind in Abb. 5.12 zusammen mit den angepaßten theoretischen Kurven dargestellt, wobei die Messungen bei 420mV und 445mV im Rahmen der Meßfehler den gleichen Kurvenverlauf wiedergaben und in Abb. 5.12 durch die Dreiecke repräsentiert werden. Gleiches gilt für die Meßwerte, die bei 470mV und 495mV aufgenommen wurden. Sie sind in Abb. 5.12 durch die Kreuze dargestellt, so daß sich folgende Zuordnung zwischen den Meßwerten und theoretischen Kurven ergibt: Sterne (520mV) ↔ gestrichelte Linie, Kreuze (470mV, 495mV) ↔ strichpunktierte Linie, Dreiecke (445, 420mV) ↔ strichdoppelpunktierte Linie und Quadrate (380mV) ↔ durchgezogene Linie.

Für die Anpassung der theoretischen Kurven wurden alle Strukturparameter gleich den Werten, die bei 380mV ermittelt wurden, gesetzt und lediglich eine Variation des Kupferbedeckungsgrads zugelassen. In der Reihenfolge abnehmender Potentiale (520, 490, 470, 445, 420 und 380mV) ergaben sich dabei folgende Werte für die Kupferbedeckung: 0, 38, 38, 55, 55 und 65%. Trotz einer relativ großen Streuung der Meßwerte um die angepaßten theoretischen Kurven ergeben die Daten bei steigenden Potentialen einen abnehmendem Kupferbedeckungsgrad.

Die Integration der übertragenen Ladungsmengen aus dem in der Glaszelle detektierten CV geben dasselbe Verhalten wieder. Vergleicht man die integralen Ladungsdichten aus dem CV mit den Kupferbedeckungsgraden, die sich aus dem Angleich einer theoretischen Kurve an die XRSD-Daten ergeben haben, so erhält man die in Abb. 5.13 gezeigten Verhältnisse. Die Quadrate geben dabei die integrierten Ladungsdichten wieder, deren y-Achse auf der rechten Seite zu sehen ist und die Kreise repräsentieren die XRSD-Kupferbedeckungsgrade, deren y-Achse links dargestellt ist.

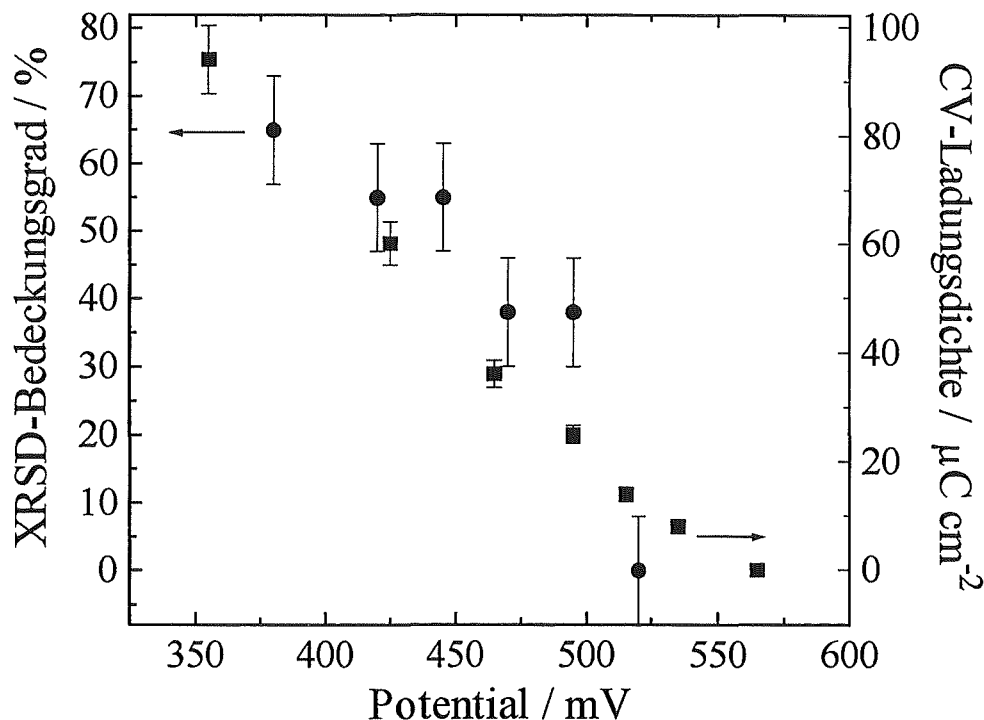


Abb. 5.13: Auftragung des mit XRD bestimmten Kupferbedeckungsgrads (linke y-Achse, Kreise) und die aus dem CV ermittelten integralen Ladungsdichten (rechte y-Achse, Quadrate) gegen das Potential. Bei der Annahme eines Transfers von 0.65 Elektronen pro Kupferion für die Kupfer-UPD in Perchlorsäure sind die beiden y-Achsen zueinander äquivalent.

Für die Interpretation der bei der Kupfer-UPD auf Au(100) ablaufenden Prozesse ist die Herstellung einer groben Korrelation zwischen der aus dem CV bestimmten Ladungsmenge und dem XRD-Kupferbedeckungsgrad nötig. Zu diesem Zweck setzen wir den bei 380mV mit XRD bestimmten Kupferbedeckungsgrad von $(65 \pm 8)\%$ mit der aus dem CV ermittelten Ladungsdichte von etwa $(80 \pm 8) \mu\text{C/cm}^2$ in Beziehung. Es zeigt sich, daß durchschnittlich etwa 0.65 Elektronen pro Kupferion übertragen werden.

Unter der Annahme eines Transfers von 0.65 Elektronen pro Kupferion sind die beiden in Abb. 5.13 gezeigten y-Achsen zueinander äquivalent und die beiden Kurven sind miteinander vergleichbar. Man erkennt eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven, so daß die Annahme eines Transfers von 0.65 Elektronen für den gesamten Potentialbereich angenommen werden kann.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß bei der Kupfer-UPD auf Au(100) in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 50 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ eine Kupferadsorptionsschicht mit einer (1x1)-Struktur und einem vertikalen Abstand zwischen der Goldoberfläche und der Kupferschicht von $(1.4 \pm 0.12) \text{ \AA}$ entsteht, die aus positiv geladenen an der Oberfläche adsorbierten Kupferionen mit einer durchschnittlichen Oxidationszahl von etwa +1.35 besteht.

5.3. Struktur der Kupfer-UPD in wässr. H_2SO_4

Die Untersuchung der Kupfer-UPD in Schwefelsäure mit XRS erfolgte in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ bei einem Potential von 380mV (vergleiche Abb. 5.10). Die bei diesem Potential detektierten (0,0,L)- und (1,1,L)-CTRs sind in Abb. 5.14 im Vergleich zu den Daten der kupferfreien Goldoberfläche, die bei 780mV im Doppelschichtbereich des CVs aufgenommen wurden, dargestellt.

Die Intensität der gebeugten Strahlung nimmt sowohl in der (0,0,L)- als auch in der (1,1,L)-CTR infolge der Kupfer-UPD im Bereich kleiner L-Werte ab und in dem großer L-Werte zu, wodurch die Asymmetrie der CTRs im Vergleich zu der, die in den CTRs bei 780mV detektiert wurde, durch die Kupfer-UPD noch verstärkt wird.

Da die longitudinalen Intensitätsprofile neben den zu erwartenden Intensitätspeaks der CTR keine weiteren Maxima aufweisen, kann aufgrund der beobachteten Beeinflussung beider CTRs wieder auf eine (1x1)-Struktur der Kupferadsorptionsschicht geschlossen werden.

Der Angleich der theoretischen Kurve ergibt einen Kupferbedeckungsgrad von $(75 \pm 9)\%$, einen vertikalen Abstand von $(1.60 \pm 0.12)\text{\AA}$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_{\text{Cu}} = (0.18 \pm 0.03)\text{\AA}$. Das Kupfer adsorbiert, wie im Fall der Kupfer-UPD in Perchlorsäure, auf der Au(100)-Ebene und auf den Goldinseln, ohne daß eine Bevorzugung einer der beiden Möglichkeiten erkennbar wird. Der gesamte Kupferbedeckungsgrad teilt sich dabei folgendermaßen auf: 61% auf der Au(100)-Ebene und 14% auf den Goldinseln. Die Anpassung der (1,1,L)-CTR ergibt darüber hinaus, daß das Kupfer auf den vierfach koordinierten Muldenplätzen sitzt.

Die Substratstruktur blieb im wesentlichen von der Kupfer-UPD unbeeinflusst. Wie zuvor bei der Kupfer-UPD in der Perchlorsäure wurde lediglich eine Abnahme des RMS-Faktors der ersten Goldschicht von $\sigma_1 = (0.40 \pm 0.05)\text{\AA}$ auf $\sigma_1 = (0.17 \pm 0.02)\text{\AA}$ beobachtet.

Das Modell einer Kupferadsorptionsschicht mit den beschriebenen Strukturparametern reicht jedoch für die Anpassung der theoretischen Kurve alleine nicht aus. Es verbleiben Unterschiede zwischen den Meßwerten und der theoretischen Kurve, die erst durch die Annahme einer zusätzlich adsorbierten Sulfatschicht ausgeglichen werden. Unter der Annahme des in Kapitel 4.1.5 diskutierten Streuquerschnitts eines Sulfatmoleküls ergibt sich ein Bedeckungsgrad von $\beta_0 = (20 \pm 15)\%$, ein vertikaler Abstand von $d_0 = (4.5 \pm 0.8)\text{\AA}$ und ein RMS-Faktor von $\sigma_0 = (0.26 \pm 0.04)\text{\AA}$. Die Anpassung der (1,1,L)-CTR ergibt dabei wieder, daß die Sulfatmoleküle in den Muldenplätzen der Kupfer-UPD-Schicht oder, relativ zum Goldsubstratgitter betrachtet, auf den endständigen Positionen sitzen.

Da sowohl die (0,0,L)- als auch (1,1,L)-CTR von der Koadsorption des Sulfats beeinflusst ist, muß die Sulfatschicht wie auch die Kupfer-UPD-Schicht kommensurabel zur Substratoberfläche adsorbiert sein. Da die longitudinalen Intensitätsprofile keine Intensitätspeaks an Positionen im reziproken Raum zeigen, die ungleich ganzer Zahlen sind, würde sich auch für die Sulfatadsorptionsschicht eine geordnete (1x1)-Struktur ergeben. Die Entstehung einer solchen Struktur ist jedoch aufgrund der geometrischen Größe der Sulfatmoleküle nicht möglich, wodurch Zweifel an der Aussagekraft der longitudinalen Intensitätsprofile in bezug auf die Sulfatadsorptionsstruktur aufkommen. Aufgrund des geringen Bedeckungsgrads und des kleinen Streuquerschnitts der Sulfatmoleküle sowie der diffusen Streuung der Röntgenstrahlung in der Elektrolytschicht ist es möglich, daß die Intensitätsmaxima einer Sulfatstruktur mit einer Einheitszelle größer als die einer (1x1)-Struktur sich nicht vom Rauschen abheben und damit nicht identifiziert werden können, so daß eine weitergehende Diskussion der Sulfatadsorptionsstruktur nicht sinnvoll ist und die Strukturaussagen auf eine kommensurable Adsorption beschränkt werden muß.

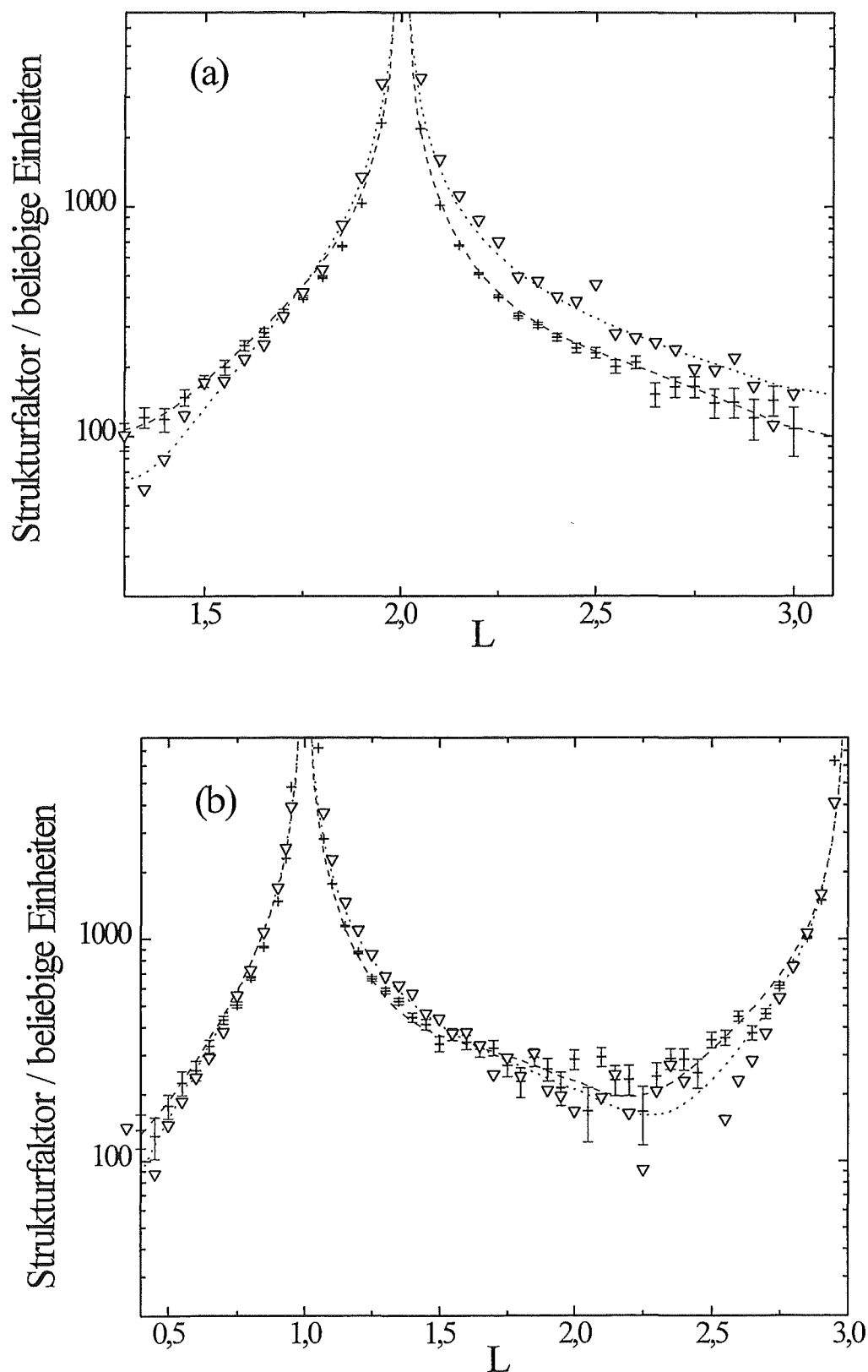


Abb. 5.14: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm^3 H_2SO_4 + 5mmol/dm^3 CuSO_4 bei einem Potential von 780mV (Kreuze) und 380mV (offene Dreiecke). Die gestrichelte und gepunktete Linie entspricht einem Oberflächenstrukturmodell einer Au(100)-Oberfläche mit Sulfatadsorption und einer Au(100)-Oberfläche mit Kupfer-Sulfat-Koadsorption (siehe Text).

Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß bei der Kupfer-UPD auf Au(100) in Schwefelsäure Hinweise auf eine Koadsorption von Kupfer und Sulfatmolekülen zu beobachten sind. Die lateralen Adsorptionsstruktur der Kupferschicht ist dabei wie im Fall der Kupfer-UPD in Perchlorsäure eine (1x1)-Struktur. Der vertikale Abstand zwischen der Goldoberfläche und der Kupferschicht beträgt $(1.60 \pm 0.12) \text{ \AA}$ und ist damit um $0.20 \text{ \AA}$ größer als der in der Perchlorsäure.

Der Vergleich des mit XRS-D bestimmten Kupferbedeckungsgrads von $(75 \pm 9)\%$ mit der aus dem CV ermittelten Ladungsdichte von $(275 \pm 28) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ergibt eine durchschnittliche Elektronentransferrate von 1.9 Elektronen pro Kupferion, so daß die Kupferionen in Schwefelsäure infolge ihrer Adsorption fast vollständig entladen werden und die Kupfer-UPD-Schicht neutral ist.

Eine tiefergehende Diskussion der Kupfer-UPD-Ergebnisse in wässriger Perchlor- und Schwefelsäure sowie ein Vergleich dieser Experimente mit Ergebnissen aus STM-, QCM-, XANES- und EXAFS-Untersuchungen erfolgt in Abschnitt 5.5.

5.4. Struktur der Kupfer-UPD in Lösungen aus HClO_4 und H_2SO_4

Zur Untersuchung des Phänomens des zweiten Adsorptionsmaximums und zur Frage, inwiefern mit diesem Strompeak Strukturveränderungen an der Grenzfläche verbunden sind, wurde die Adsorptionsstruktur der Kupfer-UPD in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 5 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ untersucht. Dazu wurde das Potential zum einen auf einen Wert zwischen dem ersten und dem zweiten Adsorptionsmaximum bei 480 mV und zum anderen auf einen Wert zwischen dem zweiten Adsorptionsmaximum und der einsetzenden Kupfervolumenabscheidung bei 390 mV eingestellt. Die entsprechenden Potentiale sind in Abb. 5.10 (b) durch die eingezeichneten Pfeile gekennzeichnet.

Wie in den bereits vorgestellten Messungen in reiner wässriger Perchlor- und reiner wässriger Schwefelsäure wurden bei jedem Potential wiederum die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR detektiert. Sie sind in Abb. 5.15 zusammen mit den angepaßten theoretischen Kurven dargestellt, wobei die Sterne die Daten bei 480 mV und die Diamanten die bei 390 mV repräsentieren.

Die Meßwerte der CTRs zeigen nur sehr geringe Unterschiede. Erst bei genauer Betrachtung ist in der (0,0,L)-CTR eine Tendenz der Sterne zu höheren Intensitätswerten sowohl bei kleinen als auch bei großen L-Werten zu beobachten, die in der (1,1,L)-CTR jedoch nur bei hohen L-Werten zu erkennen ist. Die angepaßten Kurven geben diese Tendenz relativ gut wieder, wobei die punktierte Kurve an die Daten bei 480 mV (Sterne) und die gestrichelte an die bei 390 mV (Rauten) angepaßt wurde.

Der Angleich der Kurven konnte für beide Potentiale unter der Annahme einer gleichbleibenden lateralen Struktur der Kupferadsorptionsschicht mit einem Kupferbedeckungsgrad von $(67 \pm 8)\%$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_{\text{Cu}} = (0.21 \pm 0.03) \text{ \AA}$ erfolgen. Lediglich der vertikale Abstand vergrößerte sich von $(1.4 \pm 0.12) \text{ \AA}$ bei 480 mV auf $(1.6 \pm 0.12) \text{ \AA}$ bei 390 mV und verursacht die zu beobachtenden Unterschiede in den CTRs.

Da die Strukturuntersuchungen der Kupfer-UPD in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 5 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ in direktem Anschluß an die Messungen in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 50 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2$ durchgeführt wurden, wurde für die Anpassung der theoretischen Kurven die gleiche Substratstruktur wie im Fall der Kupfer-UPD in reiner Perchlorsäure zugrunde gelegt.

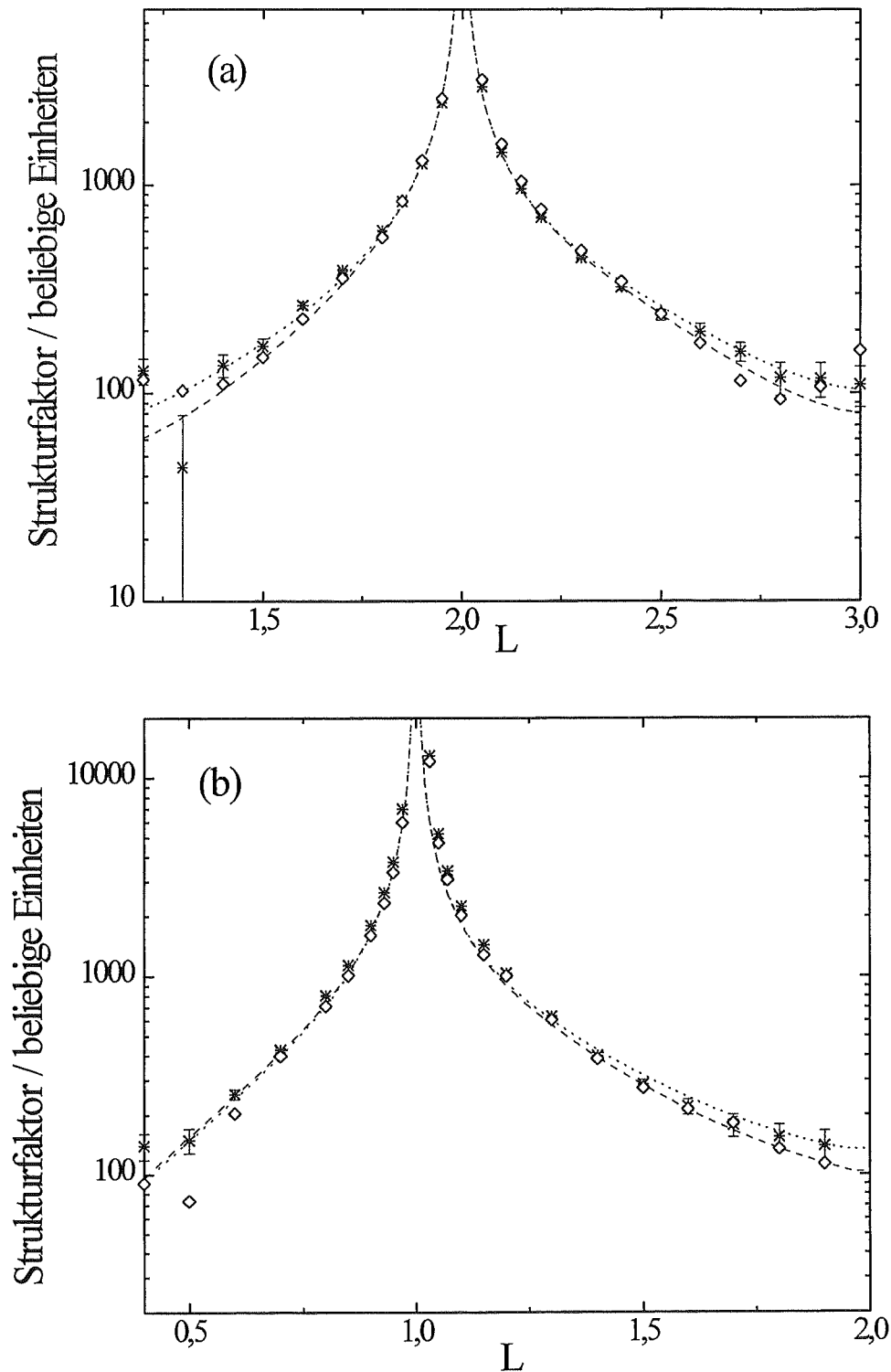


Abb. 5.15: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1 mol/dm^3 HClO_4 + 5 mmol/dm^3 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + $50 \mu\text{mol/dm}^3$ H_2SO_4 bei einem Potential von 480 mV (Sterne) und 390 mV (Rauten). Die gepunktete und gestrichelte Linie entspricht einem Oberflächenstrukturmodell einer Au(100)-Oberfläche mit einer Kupferadsorptionsschicht in einem Abstand von $(1.4 \pm 0.12) \text{ \AA}$ bzw. $(1.6 \pm 0.12) \text{ \AA}$ zur Goldoberfläche.

Im einzelnen sind dies eine Schichtdicke in der ersten und zweiten Goldschicht von $\beta_1=(26\pm 8)\%$ bzw. $\beta_2=(96\pm 3)\%$ und einen RMS-Faktor der entsprechenden Schichten von $\sigma_1=(0.19\pm 0.02)\text{\AA}$ bzw. $\sigma_2=(0.13\pm 0.02)\text{\AA}$.

Im Gegensatz zu den Messungen der Kupfer-UPD in Schwefelsäure konnte bei diesen Experimenten keine Anzeichen für eine Kupfer-Sulfat-Koadsorption beobachtet werden, so daß zur Anpassung der theoretischen Kurven nur die Adsorption einer Kupferschicht angenommen wurde.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Kupfer-UPD in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ eine (1×1) -Struktur ergibt, wobei der vertikale Abstand von $(1.4\pm 0.12)\text{\AA}$ bei 480mV auf $(1.6\pm 0.12)\text{\AA}$ bei 390mV expandiert. Während ein vertikaler Abstand von $(1.4\pm 0.12)\text{\AA}$ dem der Kupfer-UPD in wässriger Perchlorsäure entspricht, ist einer von $(1.6\pm 0.12)\text{\AA}$ gleich dem, der in wässriger Schwefelsäure detektiert wird. Anzeichen einer Kupfer-Sulfat-Koadsorption konnte nicht beobachtet werden.

5.5. Interpretation der Kupfer-UPD Ergebnisse

Eine zusammenfassende Interpretation der vorgestellten elektrochemischen und XRSD-Messungen ist nur unter Berücksichtigung und Kombination der Ergebnisse beider Meßmethoden möglich. Zu diesem Zweck sollen im folgenden die wichtigsten Ergebnisse beider Meßtechniken noch einmal kurz skizziert werden:

Die elektrochemische Charakterisierung der Kupfer-UPD in Perchlorsäure ergibt in der Abscheidung ein flaches breites und in der Auflösung ein hohes schmales Strommaximum und gibt Hinweise auf eine starke kinetische Hemmung der ablaufenden Prozesse. Die integrierte Ladungsdichte des Adsorptionsmaximums liegt bei etwa $(93\pm 10)\mu\text{C/cm}^2$ (Vorschubgeschwindigkeit: 0.5mV/s , $c(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2)=50\mu\text{mol/dm}^3$).

Durch Zugabe geringer Schwefelsäurekonzentrationen entsteht bei Potentialen zwischen dem ersten Adsorptionsmaximum und der einsetzenden Kupfervolumenabscheidung ein zweites Adsorptionsmaximum, dessen Potentiallage sehr stark von der Schwefelsäurekonzentration und der Vorschubgeschwindigkeit abhängt. Mit der Entstehung des zweiten Adsorptionsmaximums erhöht sich die gesamte integrierte Ladungsdichte im Kupfer-UPD-Bereich auf einen Wert von $(275\pm 27)\mu\text{C/cm}^2$. Eine Aufteilung der gesamten integrierten Ladungsdichte auf die beiden zu beobachtenden Strommaxima ergibt dabei ein Verhältnis von 2:1, in wenigen Fällen von 1:1 zwischen dem ersten und zweiten Adsorptionspeak, ohne jedoch eine systematische Einteilung vornehmen zu können.

Bei der Kupfer-UPD in wässriger Schwefelsäure zeigt das CV einen relativ symmetrischen Kurvenverlauf zur x-Achse, wobei sich das zweite Adsorptionsmaximum mit dem ersten überlagert. Die Ladungsdichte liegt wiederum bei $(275\pm 28)\mu\text{C/cm}^2$.

Die Strukturuntersuchungen der Kupfer-UPD in reiner wässriger Perchlorsäure mit XRSD ergeben eine (1×1) -Struktur der Kupferadsorptionsschicht mit einem vertikalen Abstand von $(1.40\pm 0.12)\text{\AA}$ und einer Kupferbedeckung von $(65\pm 8)\%$. Die Charakterisierung der Kupfer-UPD-Struktur in reiner wässriger Schwefelsäure ergibt die gleiche laterale Adsorptionsstruktur, jedoch mit einem vertikalen Abstand von $(1.60\pm 0.12)\text{\AA}$ und einer Kupferbedeckung von $(67\pm 8)\%$. Im Gegensatz zur Kupfer-UPD in wässriger Perchlorsäure, bei der keine Anionenschicht beobachtet werden konnte, kann im Fall der Kupfer-UPD in Schwefelsäure eine Kupfer-Sulfat-(bzw. Hydrogensulfat)-Koadsorption detektiert werden.

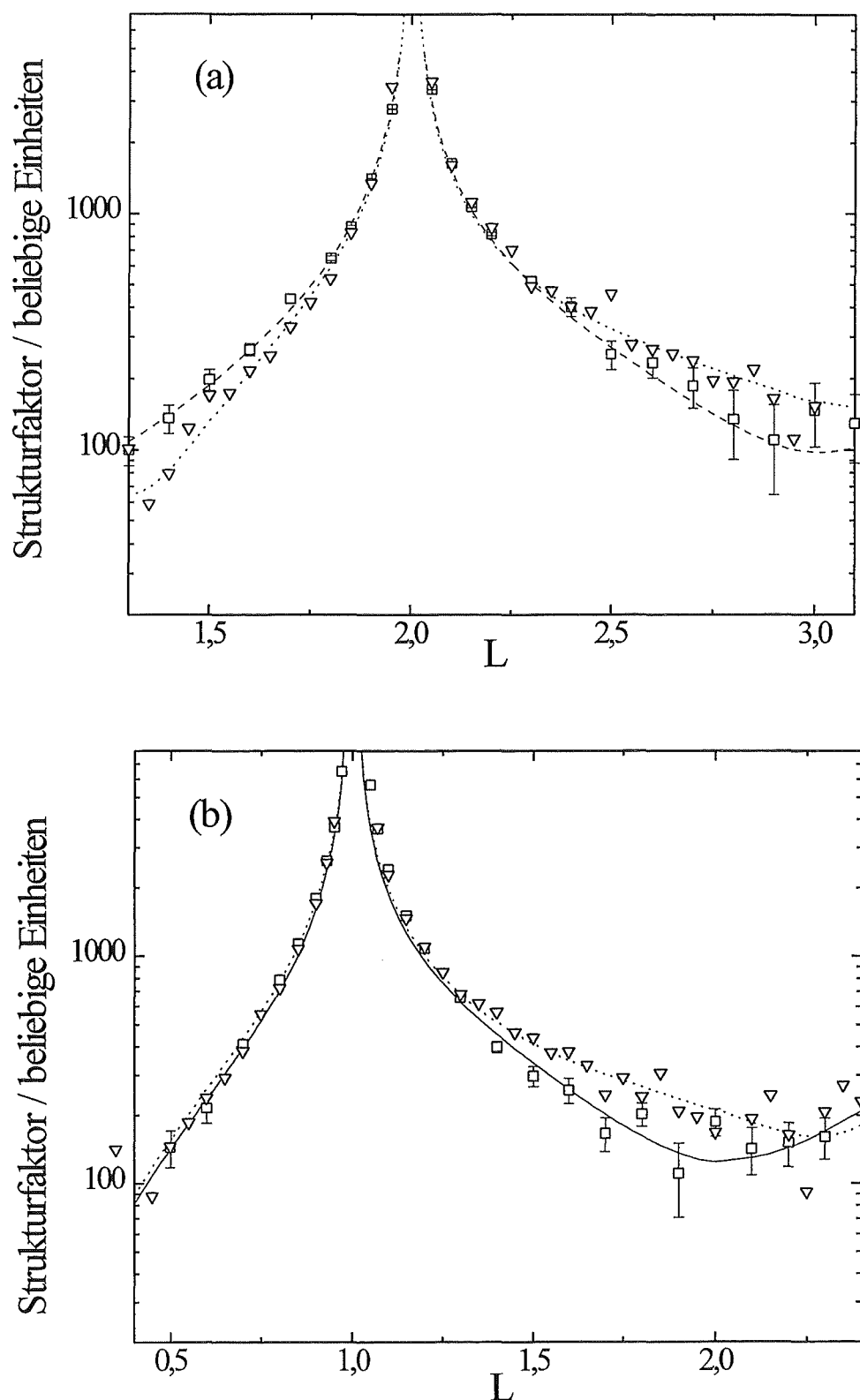


Abb. 5.16: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Au(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm^3 HClO_4 + $50\mu\text{mol/dm}^3$ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (Quadrate) und in 0.1mol/dm^3 H_2SO_4 + 5mmol/dm^3 CuSO_4 (Dreiecke) bei einem Potential von 380mV. Die durchgezogene und gepunktete Linie entspricht einem Oberflächenstrukturmodell einer Au(100)-Oberfläche mit einer Kupferadsorptionsschicht und einer Au(100)-Oberfläche mit Kupfer-Sulfat-(bzw. Hydrogensulfat)-Koadsorption (siehe Text).

Zur Illustration des Einflusses der Sulfat-(bzw. Hydrogensulfat)-Koadsorption, des größeren vertikalen Abstands und des höheren Kupferbedeckungsgrads auf die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR sind in Abb. 5.16 die Meßwerte sowie die angepaßten theoretischen Kurven der Kupfer-UPD in wässriger Perchlor- und wässriger Schwefelsäure gegenübergestellt.

Abb. 5.17 zeigt Realraummodelle der entsprechenden Oberflächenstrukturen, wie sie sich aus der Anpassung der theoretischen Kurven ergeben haben, und faßt alle Ergebnisse der XRSD-Strukturuntersuchungen der Kupfer-UPD in wässriger Perchlor- und wässriger Schwefelsäure zusammen.

Bei der XRSD-Untersuchung der Kupfer-UPD in einem Gemisch aus Perchlor- und Schwefelsäure ($0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$) ergibt sich sowohl bei einem Potential zwischen dem ersten und zweiten Adsorptionsmaximum (480mV) als auch bei einem Potential zwischen dem zweiten Adsorptionsmaximum und der einsetzenden Kupfervolumenabscheidung (390mV) die gleiche laterale Adsorptionsstruktur der Kupfer-UPD-Schicht ((1x1)-Struktur, Kupferbedeckungsgrad: $\theta_{\text{Cu}}=(67\pm 8)\%$). Während jedoch bei 480mV ein vertikaler Abstand von $(1.40\pm 0.12)\text{\AA}$ beobachtet wird, ergibt sich bei 390mV einer von $(1.60\pm 0.12)\text{\AA}$.

Eine Interpretation dieser Ergebnisse wird nur durch die Annahme eines Zwei-Stufen-Prozesses für die Kupfer-UPD auf Au(100) möglich, wobei jeder Schritt mit einem Adsorptionsmaximum im CV korreliert ist.

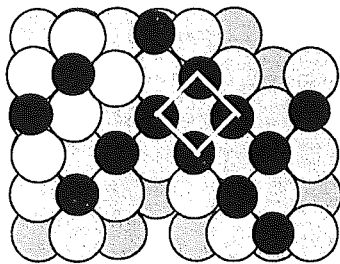
Während im ersten Schritt nur eine teilweise Entladung des Kupferions bis zu einem Oxidationszustand von etwa +1 stattfindet, erfolgt die vollständige Entladung erst im zweiten Reduktionsschritt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang der Einfluß der Anionen auf den Abscheidungsprozeß, welcher auf die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Sulfat- und Perchlorationen auf der Au(100)-Oberfläche zurückzuführen ist. Sulfatmoleküle gelten nämlich als eine spezifisch auf der Goldoberfläche adsorbierende Spezies [94,105,106], wohingegen von den Perchlorationen angenommen wird, daß sie nicht oder nur sehr schwach adsorbierende Moleküle darstellen [104].

Im Rahmen dieses Modells erfolgt in reiner wässriger Perchlorsäure nur der erste Schritt der Kupferreduktion, welcher im CV dem ersten Adsorptionspeak entspricht. Die adsorbierte Kupferspezies ist im gesamten Kupfer-UPD-Bereich nur teilweise entladen und bleibt stabil, bis das Potential der einsetzenden Kupfervolumenabscheidung erreicht wird. Erst bei einsetzender Kupfervolumenabscheidung erfolgt der zweite Reduktionsschritt und die adsorbierte Kupferspezies wird vollständig entladen.

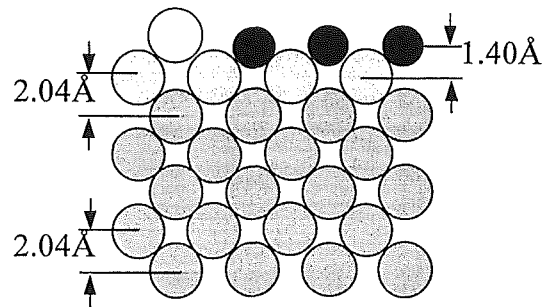
Bei der Kupfer-UPD in wässriger Schwefelsäure wird im ersten Reduktionsschritt vermutlich eine Koadsorptionsschicht aus Sulfat (bzw. Hydrogensulfat) und den teilweise entladenen Kupferionen entstehen. Von diesem Koadsorbat wird angenommen, daß es eine Beschleunigung des zweiten Reduktionsschritts bewirkt, so daß dieser bei Potentialen positiv von der Kupfervolumenabscheidung auftritt und im CV in Form des zweiten Adsorptionsmaximums zu beobachten ist. Das Potential des zweiten Adsorptionsmaximums wird darüber hinaus vom Bedeckungsgrad des koadsorbierten Sulfats abhängig sein, wodurch die beobachtete Verschiebung desselben mit steigender Schwefelsäurekonzentration zu positiven Potentialen zu erklären ist. Mit steigenden Schwefelsäurekonzentrationen wird sich somit das Potential des zweiten Adsorptionsmaximums zu positiven Potentialen verschieben, bis es für Konzentrationen $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 1\text{mol/dm}^3$ einen Grenzwert von 450mV erreicht, wobei der Grenzwert vermutlich durch die Entstehung einer kompletten Kupfer-Sulfat-(bzw. Hydrogensulfat)-Koadsorptionsschicht bewirkt wird.

(a) Kupfer-UPD-Struktur in wässriger Perchlorsäure:

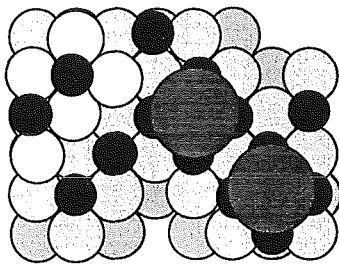
Ansicht von oben:



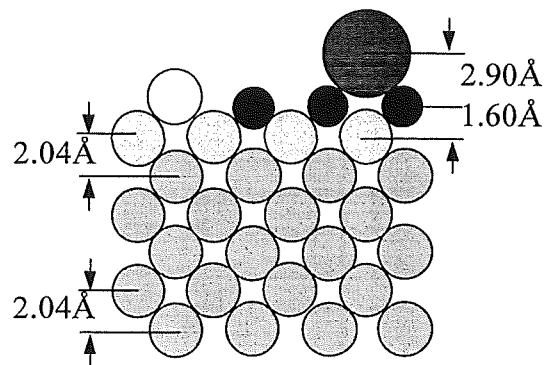
Seitenansicht:

**(b) Kupfer-UPD-Struktur in wässriger Schwefelsäure:**

Ansicht von oben:



Seitenansicht:



○ = Goldinseln

○ = Au(100)-Ebene

○ = Goldatome im Volumen

● = Kupferatome

● = Sulfat- bzw. Hydrosulfatmolekül

Abb. 5.17: Realraummodell der (a) Kupfer-UPD-Struktur in wässriger Perchlorsäure und der (b) Kupfer-UPD-Struktur in wässriger Schwefelsäure.

Das Verschwinden des zweiten Adsorptionsmaximums nach einem Potentialzyklus in den Bereich positiver Potentials kann durch eine Verdrängung der Sulfationen durch adsorbierende Hydroxidionen während der Prozesse der Goldoxidbildung verstanden werden, so daß in dem nachfolgenden Potentialzyklus in den Bereich der Kupfer-UPD die Oberflächenkonzentration klein ist und das Potential des zweiten Adsorptionsmaximums bei negativeren Werten liegt.

Das vorgestellte Modell beschreibt sowohl die Effekte der zyklischen Voltametrie als auch die Ergebnisse der XRSD-Untersuchungen. Insbesondere kann mit ihm ein kleinerer vertikaler Abstand der Kupfer-UPD-Schicht in Perchlorsäure als in Schwefelsäure sowie der beobachtete Expansionseffekt in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 50\mu\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ erklärt werden.

Das Modell steht in guter Übereinstimmung mit QCM-Ergebnissen der Kupfer-UPD auf polykristallinem Gold in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ [107]. In diesen Experimenten wird ebenfalls von einer nur teilweisen entladenen Kupferadsorptionsschicht berichtet, die im gesamten Potentialbereich der Kupfer-UPD eine Elektrosorptionsvalenz von 1.4 aufweist. Mit einsetzender Kupfervolumenabscheidung wird eine kurzfristige Erhöhung der Elektrosorptionsvalenz auf 2.1 beobachtet, bevor in der sich anschließenden Kupfervolumenabscheidung der zu erwartende Wert von 2.0 angenommen wird. Diese Beobachtung impliziert, daß der zweite Schritt der Kupferreduktion in Perchlorsäure erst bei einsetzender Volumenabscheidung auftritt und nicht, wie in dieser Arbeit gezeigt, im CV zu sehen ist.

Die mit XRSD beobachtete Struktur der Kupferadsorptionsschicht auf Au(100) in Schwefelsäure steht in Einklang mit STM-Untersuchungen an diesem System [10]. In der STM-Untersuchung wird eine (1x1)-Struktur beobachtet, die einer reinen Kupferschicht zugeordnet wird. Ein Hinweis auf eine Koadsorption von Sulfat ist dabei nicht zu erkennen. Vermutlich ist die mit XRSD ansatzweise zu detektierende geordnete Sulfatadsorptionsschicht auf den endständigen Positionen der Goldatome nicht starr oder stabil genug, um mit dem STM abgebildet werden zu können. Wie nämlich Experimente am System der Kupfer-UPD auf Au(111) in Schwefelsäure gezeigt haben, können adsorbierte Sulfatmoleküle nur dann mit STM beobachtet werden, wenn die Anionen in stabilen Positionen sitzen [21].

Die vorgestellten Ergebnisse der XRSD-Messungen und damit das vorgestellte Modell stimmen nicht mit EXAFS und XANES-Untersuchungen [11] der Kupfer-UPD in Schwefelsäure überein. Für einen Kupferbedeckungsgrad entsprechend einer Monolage wird in diesen Experimenten eine Adsorption des Kupfers auf den endständigen Position und ein Oxidationszustand von +1 ermittelt. Die Unterschiede zu den Ergebnissen in dieser Arbeit sind zu diesem Zeitpunkt noch unklar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die elektrochemischen und XRSD-Untersuchungen am System der Kupfer-UPD auf Au(100) auf einen Zwei-Stufen-Prozeß der Kupferreduktion hindeuten, wobei jede Stufe mit einem Adsorptionsmaximum im CV korreliert ist. Während in der Perchlorsäure aufgrund einer starken kinetischen Hemmung der Kupferreduktion nur der erste Schritt stattfindet und sich nur eine teilweise entladene Kupferadsorptionsschicht bildet, wird in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten der zweite Schritt beschleunigt und die adsorbierte Spezies bereits im Potentialbereich der Kupfer-UPD vollständig entladen.

Die vorgestellte Interpretation der bei der Kupfer-UPD auf Au(100) ablaufenden Prozesse wurde erst durch die Strukturinformationen der XRSD-Experimente möglich. Dies unterstreicht die Bedeutung der XRSD für ihre Anwendung auf elektrochemische Problemstellungen.

gen, nicht nur für die Aufklärung der Grenzflächenstrukturen der entsprechenden Systeme, sondern auch, wie in diesem Fall, für das Verständnis der ablaufenden Prozesse.

6. Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen

Die Rutheniumabscheidung auf Pt(100) und Pt(111) wurde in den Elektrolyten, bestehend aus $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{RuCl}_3$ bzw. $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{RuCl}_3$, durchgeführt. Im Gegensatz zur Kupfer-UPD handelt es sich bei der Rutheniumabscheidung um eine Überpotentialabscheidung, so daß sich bei diesen Systemen keine zeitlich konstanten Rutheniumbedeckungen durch Einstellung geeigneter Potentialwerte erzeugen lassen. Aus diesem Grund wurde nach der Rutheniumabscheidung für eine Zeit von fünf Minuten [108] die Elektrode aus dem Elektrolyten herausgezogen, mit hochreinem Wasser abgespült und zur elektrochemischen und strukturellen Charakterisierung in die Glaszelle und XRSD-Meßzelle mit einer $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ - bzw. $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung überführt.

Die Abscheidung erfolgte in einer Glaszelle (wie in Abb. 3.1 dargestellt), unter Verwendung der sogenannten Eintauchmethode (im angelsächsischen Sprachgebrauch als *dip-coating* bezeichnet). Darunter versteht man einen Vorgang, bei dem der Elektrolytkontakt unter potentiostatischer Kontrolle stattfindet und das eingestellte Potential gleich dem gewünschten Abscheidungspotential ist. Zur Auflösung der Rutheniumschicht nach den XRSD-Experimenten wurde das Potential für eine Zeit von 20-30 Minuten auf einen Wert größer als 1500 mV eingestellt und das aufgelöste Ruthenium anschließend durch einen Elektrolytaustausch entfernt.

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Systeme der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen, die mit XRSD und mit zyklischer Voltametrie untersucht wurden, sind zusammenfassend in Tab. 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen der Untersuchungen der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen

	Pt(100)/Ru	Pt(111)/Ru
Abscheidungs elektrolyt	$0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{RuCl}_3$	$0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{RuCl}_3$
Abscheidungspotential	U=130, 630mV	U=450mV
Abscheidungszeit	5 Minuten	5 Minuten
Elektrolyt während XRSD-Messungen	$0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$	$0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$
XRSD-Meßpotential	U=130, 630mV	U=190, 440, 690mV

6.1. Ruthenium OPD auf Pt(111)

Zunächst sollen die Ergebnisse der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) in Schwefelsäure vorgestellt werden. Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, wurde dabei eine Rutheniumbedeckung entsprechend einem Abscheidungspotential von 450mV hergestellt und anschließend mit zyklischer Voltammetrie und XRSD untersucht.

6.1.1. Elektrochemische Charakterisierung

Abb. 6.1 enthält das CV der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ in der XRSD-Meßzelle (Variante I) im Potentialbereich von -50mV bis 1300mV (durchgezogene Linie), welches am Ende der XRSD-Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s aufgenommen wurde. Es zeigt eine deutliche Sauerstoffkontamination des Elektrolyten, die durch den Transport desselben durch die Kaptonfolie entstanden ist. Ansonsten ist das CV relativ strukturlos und besitzt lediglich in negativer Potentialvorschubrichtung bei 100 und 400mV ein Strommaximum. Der relativ große Strom im Doppelschichtbereich des CVs kann auf eine früh einsetzende Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies an der Grenzfläche zurückgeführt werden und ist ein deutliches Indiz für eine erfolgreiche Rutheniumabscheidung [109].

Neben dem CV der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche ist in Abb. 6.1 auch das CV des Pt(111)-Einkristalls nach der elektrochemischen Auflösung der Rutheniumschicht abgebildet (gestrichelte Kurve). Es weist zwei reversible Strommaxima bei 30 und 150mV im Wasserstoffadsorptionsbereich des CVs auf und zeigt bei positiven Potentialen den charakteristischen Kurvenverlauf der Bildung und Reduktion von Platinoxid auf einer polykristallinen Platinoberfläche. Da das Strommaximum bei 30mV der Wasserstoffadsorption auf Defektplätzen ((110)-Plätze) zugeordnet wird, besitzt das CV somit insgesamt einen deutlichen polykristallinen Charakter.

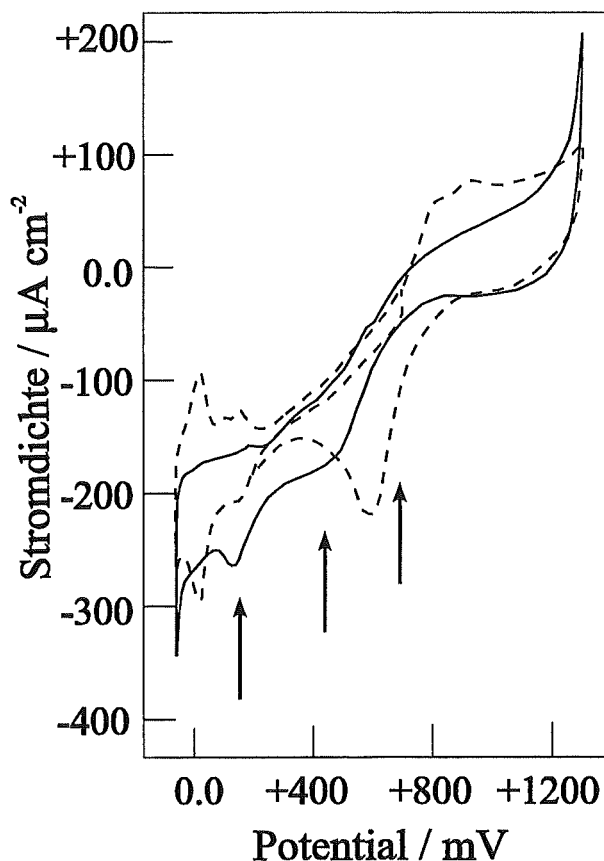


Abb. 6.1: CVs der Pt(111)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ in der XRSD-Zelle nach der Abscheidung von Ruthenium (durchgezogene Linie) bei $U=450\text{mV}$. Die gestrichelte Kurve repräsentiert das CV nach der elektrochemischen Auflösung der Rutheniumschicht; Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s. Die Pfeile kennzeichnen wieder die Potentiale, bei denen die XRSD-Messungen durchgeführt wurden.

Dies ist nicht überraschend, da für die Rutheniumauflösung das Potential für eine Zeit von 20-30 Minuten auf einen Wert größer als 1500mV eingestellt wurde und sich die Platinoberflächenstruktur während der Oxidbildung irreversibel verändert [92]. Vergleicht man den Doppelschichtbereich der reinen Pt(111)-Oberfläche nach der Prozedur der Rutheniumauflösung (gestrichelte Kurve) mit dem der rutheniummodifizierten Pt(111)-Oberfläche (durchgezogene Linie), so wird der bereits erwähnte relativ große Strom der rutheniumbedeckten Oberfläche besonders deutlich.

Sowohl die rutheniummodifizierte als auch die reine Pt(111)-Oberfläche nach der Auflösung desselben ist mit XRD bei den Potentialen von 190, 440 und 690mV (vgl. Pfeile im CV) untersucht worden. Die Ergebnisse sollen in den nun folgenden Abschnitten präsentiert werden.

6.1.2. Rutheniumabscheidungsstruktur auf Pt(111)

Zur Strukturuntersuchung der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) in wässriger Schwefelsäure wurde, die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR sowie longitudinale Intensitätsprofile in die [100]- und [110]-Richtung im reziproken Raum detektiert. Wie zuvor im Fall der Kupfer-UPD auf Au(100) konnten in den longitudinalen Intensitätsprofilen neben den zu erwartenden Intensitätsmaxima der CTRs keine weiteren Intensitätspeaks beobachtet werden. Für eine kommensurable Abscheidung des Rutheniums auf Pt(111) bleibt somit nur eine (1x1)-Struktur, die, abhängig vom Rutheniumbedeckungsgrad, Veränderungen im Intensitätsverlauf sowohl der (0,0,L)- als auch der (1,1,L)-CTR hervorrufen muß.

Die Daten der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 190mV und 690mV sind zusammen mit ihren angepaßten theoretischen Kurven (gepunktete und gestrichelte Linie) in Abb. 6.2 dargestellt. Im Vergleich zur theoretischen Kurve der reinen Pt(111)-Oberfläche, welche an die Daten bei 120mV angepaßt wurde (vergleiche Kapitel 4.3), ergeben sich Unterschiede in Abhängigkeit vom Rutheniumbedeckungsgrad, so daß für die Rutheniumabscheidung auf Pt(111) eine (1x1)-Struktur identifiziert werden kann.

Aus dem Angleich der theoretischen Kurven ergibt sich bei 190mV ein Rutheniumbedeckungsgrad von $(23 \pm 8)\%$, ein vertikaler Abstand zwischen der Ruthenium- und Platinschicht von $d_{Ru} = (2.05 \pm 0.10) \text{ \AA}$ und ein RMS-Faktor der Rutheniumschicht von $\sigma_{Ru} = (0.30 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Wie die Anpassung der (1,1,L)-CTR zeigt, scheidet sich das Ruthenium in den dreifach koordinierten Muldenplätzen der unrekonstruierten Pt(111)-Oberfläche ab.

Die Substratoberfläche bleibt im wesentlichen von der Rutheniumabscheidung unbeeinflusst. Lediglich der RMS-Faktor der ersten Platinschicht und der Abstand zwischen der zweiten und dritten Platinschicht reduziert sich von $\sigma_1 = (0.38 \pm 0.03) \text{ \AA}$ bzw. $d_{2-3} = (2.28 \pm 0.02) \text{ \AA}$ auf $\sigma_1 = (0.21 \pm 0.03) \text{ \AA}$ bzw. $d_{2-3} = (2.25 \pm 0.02) \text{ \AA}$ (Schichtabstand im Volumenmaterial des Pt-Einkristalls: $2.24 \text{ \AA}$). Ansonsten entspricht die Pt(111)-Oberflächenstruktur der in Kapitel 4.3 für das Potential von 120mV vorgestellten Struktur.

Die Daten der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 440mV sind mit denen bei 190mV identisch, so daß eine Potentialvariation von 190mV nach 440mV keinen Einfluß auf die Struktur des betrachteten Grenzflächensystems hat. Anders ist dies jedoch bei einem Übergang zu 690mV. Bei 690mV zeigen die Daten der (1,1,L)-CTR (Sterne in Abb. 6.2) deutliche Unterschiede im Bereich des CTR-Minimums zu den Daten bei 190mV. Sie liegen in einem Intensitätsbereich zwischen den Daten der rutheniummodifizierten Oberfläche bei 190mV und der theoretischen Kurve der reinen, wohlgeordneten Pt(111)-

Oberfläche. In der (0,0,L)-CTR ist dagegen im Rahmen der Meßfehler fast kein oder nur ein kleiner Unterschied zu beobachten.

Während also die Anpassung der (1,1,L)-CTR nur mit einem geringeren Rutheniumbedeckungsgrad von etwa 11% anzupassen ist (bei ansonsten fast gleichen Strukturparametern wie im Fall der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 190mV), kann die (0,0,L)-CTR sowohl mit einem Bedeckungsgrad von 11% als auch 23% angepaßt werden.

Ein Bedeckungsgrad von 11% bei der Anpassung beider CTRs würde in seiner Konsequenz eine teilweise Auflösung der Rutheniumschicht bedeuten. Die Annahme einer 23%- bzw. 11%-igen Rutheniumbedeckung bei der Anpassung der (0,0,L)- bzw. (1,1,L)-CTR wäre jedoch auch möglich und würde, entgegen des ersten Eindrucks, keine Inkonsistenz in der Interpretation der Ergebnisse ergeben, da die (0,0,L)-CTR die gesamte auf der Oberfläche abgeschiedene Rutheniummenge und die (1,1,L)-CTR nur den geordnet abgeschiedenen Anteil detektiert. Bei einer vollständig inkommensurablen oder ungeordneten Abscheidung würde man also keinen Einfluß auf die (1,1,L)-CTR beobachten, wie dies beispielsweise bei der inkommensurablen hexagonalen Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche der Fall ist [110].

Es ist also durchaus denkbar, daß bei einem Übergang von 190mV nach 690 mV das kommensurabel abgeschiedene Ruthenium infolge der fortschreitenden Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies in eine teilweise ungeordnete Struktur wechselt. In Anbetracht eines Auflösungspotentials des Rutheniums von 1340mV auf polykristallinem Platin [111] ist eine solche Interpretation wahrscheinlicher.

Alle Strukturparameter der in Abb. 6.2 gezeigten gestrichelten und gepunkteten Kurven sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

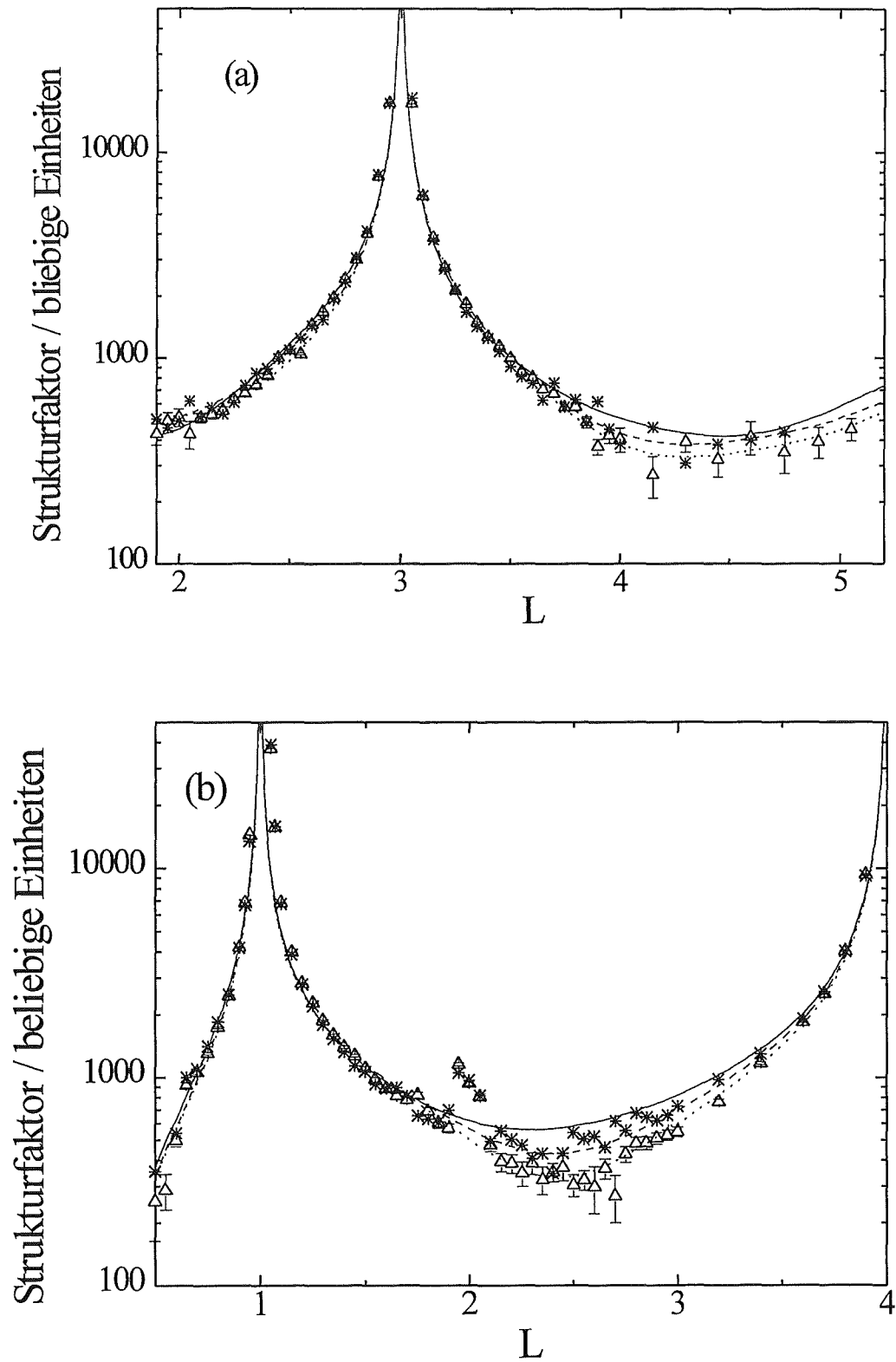


Abb. 6.2: (a) (0,0,L)- und (b) (1,1,L)-CTR der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche in 0.1 mol/dm³ HClO₄: die Sterne und Dreiecke repräsentieren die Daten, die bei einem Potential von 190mV bzw. 690mV detektiert wurden. Die durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Linie entspricht den angepassten theoretischen Kurven (siehe Text).

Tabelle 6.2: Strukturparameter der in Abb. 6.2 dargestellten gestrichelten und punktierten Kurven (Ruthenium OPD auf Pt(111))

	gestrichelte Kurve	punktierte Kurve
Rutheniumstruktur	(1x1)	(1x1)
Rutheniumbedeckung	$\theta_{\text{Ru}}=(11\pm 8)\%$	$\theta_{\text{Ru}}=(23\pm 8)\%$
vertikaler Abstand	$d_{\text{Ru}}=(2.05\pm 0.10)\text{\AA}$	$d_{\text{Ru}}=(2.05\pm 0.10)\text{\AA}$
Ruthenium-RMS-Faktor	$\sigma_{\text{Ru}}=(0.30\pm 0.04)\text{\AA}$	$\sigma_{\text{Ru}}=(0.30\pm 0.04)\text{\AA}$
Abstand zwischen 2. und 3. Pt-Schicht	$d_{2-3}=(2.25\pm 0.02)\text{\AA}$	$d_{2-3}=(2.25\pm 0.02)\text{\AA}$
Platin-RMS-Faktoren	$\sigma_1=(0.3\pm 0.04)\text{\AA}$ $\sigma_2=(0.10\pm 0.02)\text{\AA}$ $\sigma_{\text{Vol.}}=(0.06\pm 0.01)\text{\AA}$	$\sigma_1=(0.21\pm 0.03)\text{\AA}$ $\sigma_2=(0.10\pm 0.02)\text{\AA}$ $\sigma_{\text{Vol.}}=(0.06\pm 0.01)\text{\AA}$

6.1.3. Pt(111)-Oberfläche nach der Rutheniumauflösung

Nach den XRSD-Messungen an der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche wurde das Ruthenium elektrochemisch bei einem Potential größer als 1500mV aufgelöst. Anschließend wurde ein Elektrolytwechsel vorgenommen und die auf diese Weise erhaltene Oberflächenstruktur mit XRSD bei 190mV und 440mV untersucht.

Die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTRs bei 190mV mit ihrer angepaßten theoretischen Kurve sind in Abb. 6.3 dargestellt und zeigen im Vergleich zu den Daten der reinen wohlgeordneten Pt(111)-Oberfläche (vgl. Kapitel 4.3) stark reduzierte Intensitätswerte sowohl im Minimum der CTR als auch in der Nähe der Bragg-Reflexe.

Wie bereits bei der Diskussion der drei verschiedenen Präparationszustände der Au(100)-Oberfläche deutlich wurde, bedeuten reduzierte Intensitätswerte in der Nähe der Bragg-Reflexe eine tiefgreifende Störung der einkristallinen Oberflächenordnung. Die Anpassung der theoretischen Kurve ergibt eine Störung bis in die vierte Schicht der Platinoberfläche mit Schichtdichten von $\beta_{1,2,3,4}=0.45, 0.6, 0.8, 0.97$. Die RMS-Faktoren wurden wieder zur Reduktion der Anzahl der Anpassungsparameter konstant gehalten ($\sigma_{1,2,3,4}=0.06\text{\AA}$), und die Abstände zwischen den Platinschichten wurden gleich dem Schichtabstand zweier benachbarter Platinschichten im Volumenmaterial gesetzt. Die äußeren Platinschichten können somit als Fortsetzung der Volumenstruktur aufgefaßt werden.

Die Daten der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR bei 440mV sind im Rahmen der Meßfehler, die bei den geringen Intensitäten in diesen Messungen besonders groß sind, identisch, so daß keine Potentialabhängigkeit dieser Oberflächenstruktur im Potentialbereich von 190mV bis 440mV zu beobachten ist.

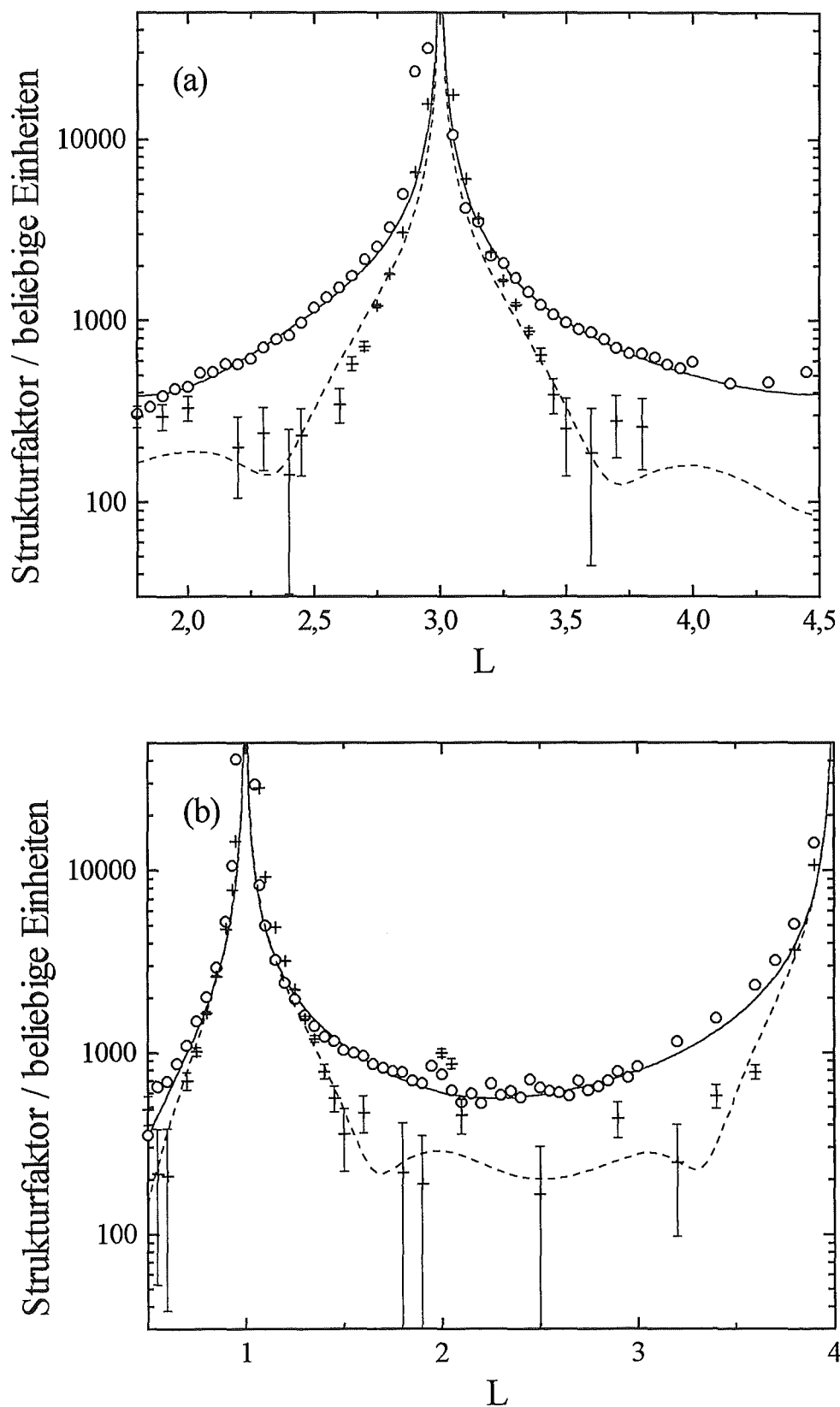


Abb. 6.3: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der Pt(111)-Oberfläche nach elektrochemischer Auflösung der Rutheniumschicht (Kreuze) bei 190mV im Vergleich zur glatten Pt(111)-Oberfläche in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ bei 120mV (Kreise). Die durchgezogenen, und gestrichelten Linien repräsentieren die angepassten theoretischen Kurven (siehe Text).

Die hohen Intensitäten um $L=2.0$ in der (1,1,L)-CTR, die auch in den zuvor gezeigten (1,1,L)-CTRs der rutheniumbedeckten Pt(111)-Oberfläche zu sehen waren, sind auf Stapelfehler der Platinschichten im Volumenmaterial des Einkristalls zurückzuführen, wie in einer Arbeit an Au(111) gezeigt wurde [112]. Die Stapelfehler führen zur Ausbildung eines Bragg-Reflexes bei $L=2.0$ und erklären dadurch die beobachtete Intensität an dieser Stelle. Aufgrund der relativ geringen Intensität dieser Reflexe kann darauf geschlossen werden, daß die Stapelfehler von minimalem Ausmaß sind.

Zusammenfassend läßt sich also festhalten, daß das Ruthenium durch die beschriebene Auflösungsprozedur komplett von der Oberfläche desorbiert wird und eine stark aufgerauhte Pt(111)-Oberfläche entsteht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem in Abb. 6.1 gezeigten CV (gestrichelte Linie) und mit Messungen, die von Wagner et al. mit LEED durchgeführt wurden [92].

6.2. Ruthenium OPD auf Pt(100)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Rutheniumabscheidung auf Pt(100) vorgestellt. Diese Experimente erfolgten in Perchlorsäure, wobei zwei verschiedene Rutheniumbedeckungen potentialabhängig untersucht wurden.

6.2.1. Elektrochemische Charakterisierung

Nach der Abscheidung des Rutheniums in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4 + 5\text{mmol/dm}^3 \text{RuCl}_3$ wurde die Elektrode mit reinem Wasser abgespült, in eine zweite Glaszelle mit $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ überführt und ein CV unter der Bedingung des hängenden Meniskus aufgenommen. Der Elektrolytkontakt wurde dabei bei einem Potential von 630mV hergestellt und beginnend mit einem negativen Potentialvorschub wurden CVs mit einer Geschwindigkeit von 50mV/s detektiert.

Die stationären CVs der beiden rutheniummodifizierten Pt(100)-Oberflächen in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ sind in Abb. 6.4 im Vergleich zum CV der reinen Pt(100)-Oberfläche (punktierte Kurve) abgebildet. Die gestrichelte und durchgezogene Linie repräsentiert dabei die CVs der rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberfläche, die bei einem Abscheidungspotential von 130mV bzw. 630mV entstand.

Letzteres zeigt in positiver Potentialvorschubrichtung zwei ausgeprägte Strommaxima bei 210mV und 600mV. Das Strommaximum bei 210mV ist auch in negativer Potentialvorschubrichtung in

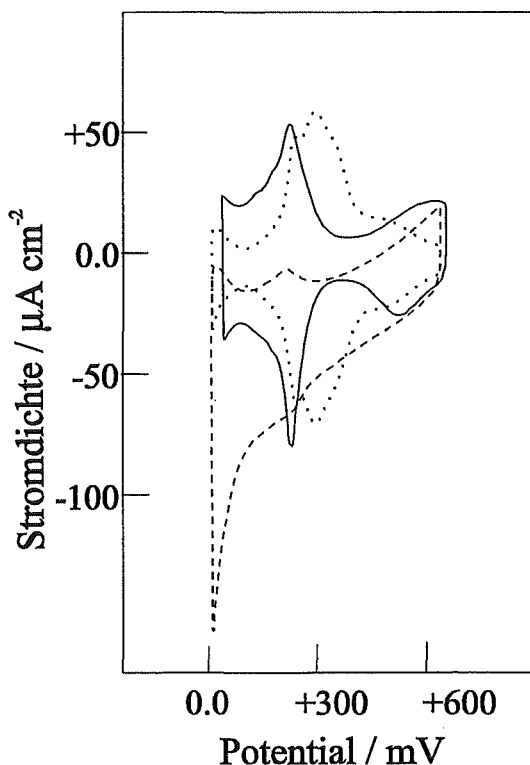


Abb. 6.4: CVs der Pt(100)-Oberfläche in der Glaszelle in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ nach der Rutheniumabscheidung bei 130mV (gestrichelte Kurve) und 630mV (durchgezogene Kurve). Zum Vergleich ist auch das CV der reinen Pt(100)-Oberfläche dargestellt (punktierte Kurve).

etwa bei dem selben Potential zu beobachten und deutet auf einen reversiblen Adsorptionsprozeß hin. Wie der Vergleich mit dem CV der reinen Pt(100)-Oberfläche ergibt, entspricht dieses Potential dem Adsorptionszustand des schwachgebundenen Wasserstoffs an der Pt(100)-Oberfläche. Alle anderen charakteristischen Wasserstoffadsorptionszustände einer reinen Pt(100)-Oberfläche sind blockiert. Das Strommaximum bei 600mV ist nicht im CV der rutheniumfreien Pt(100)-Oberfläche zu beobachten und kann vermutlich der Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies auf dem Ruthenium zugeordnet werden. In negativer Potentialvor-schubrichtung ist das Potential dieses Strommaximums um etwa 80mV negativ verschoben, welches auf eine kinetische Hemmung des mit diesem Strommaximum verbundenen Prozesses hindeutet.

Die Beobachtbarkeit der reversiblen Adsorption und Desorption des schwachgebundenen Wasserstoffs und der frühzeitig einsetzenden Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies bei 450mV läßt auf einen kleinen Rutheniumbedeckungsgrad auf der Pt(100)-Oberfläche schließen.

Das CV der rutheniummodifizierten Pt(100)-Oberfläche, welche bei einem Abscheidungs-potential von 130mV hergestellt wurde, zeigt einen relativ strukturlosen Kurvenverlauf. Abgesehen von einer geringfügigen Sauerstoffkontamination ist es mit dem CV einer reinen Rutheniumelektrode in Perchlorsäure vergleichbar [113]. Lediglich bei 210mV ist noch ein kleiner Peak des Adsorptionszustandes des schwachgebundenen Wasserstoffs zu sehen, so daß das CV eine Pt(100)-Oberfläche mit einem hohen Rutheniumbedeckungsgrad repräsentiert.

Nach der elektrochemischen Charakterisierung in der Glaszelle wurde der Einkristall in die XRSD-Meßzelle (Variante II) montiert und wieder ein CV detektiert. Der Transfer dauerte etwa eine Minute, wobei der Einkristall während der gesamten Zeit mit einem Tropfen Elektrolyt bedeckt war.

Die stationären CVs der beiden rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberflächen in der XRSD-Meßzelle sind in Abb. 6.5 dargestellt. Zum Vergleich ist auch das CV der reinen Pt(100)-Oberfläche in der XRSD-Meßzelle abgebildet. Da bei dem verwendeten Meßzellentyp (Variante II) auch die polykristallinen Seitenwände des Einkristalls mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen, repräsentieren die CVs eine Überlagerung von Strombeiträ-

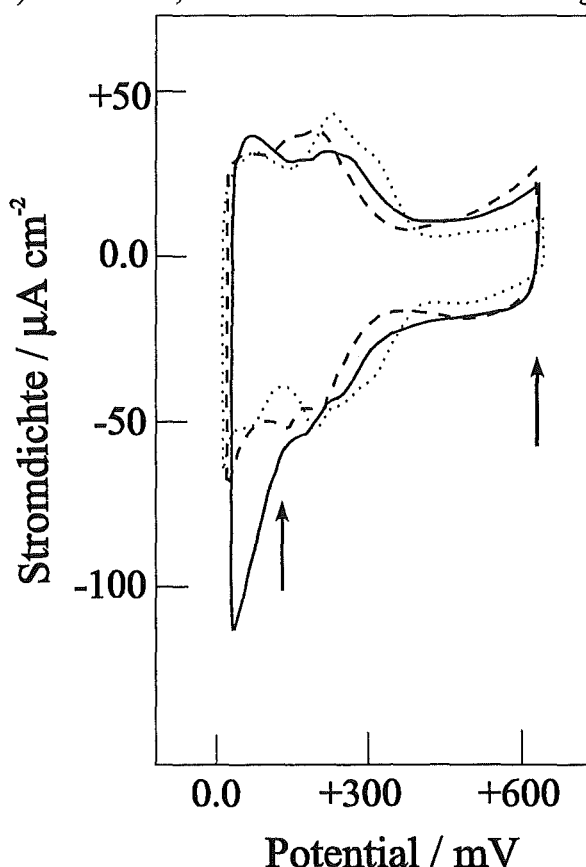


Abb. 6.5: CVs der Pt(100)-Oberfläche in der XRSD-Meßzelle in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ nach der Rutheniumabscheidung bei 130mV (durchgezogene Kurve) und 630mV (gestrichelte Kurve). Zum Vergleich ist auch das CV der reinen Pt(100)-Oberfläche dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen die Potentiale, bei denen die XRSD-Messungen durchgeführt wurden.

repräsentieren die CVs eine Überlagerung von Strombeiträ-

gen der rutheniumbedeckten Einkristalloberfläche und der reinen polykristallinen Seitenflächen. Die CVs sind somit nur schwer mit den einkristallinen CVs in der Glaszelle vergleichbar. Trotzdem können aber bei genauer Betrachtung charakteristische Merkmale der Einkristall-CVs, wie das Strommaximum des schwachgebundenen Wasserstoffs, in den polykristallinen CVs der XRSD-Meßzelle wiedergefunden werden. Des weiteren kann den polykristallinen CVs entnommen werden, daß keine wesentliche Verunreinigung der elektrochemischen Umgebung in der XRSD-Meßzelle vorliegt.

Zur Durchführung der XRSD-Messungen wurde das Potential, wie im Fall der Untersuchung der reinen Pt(100)-Oberfläche, auf Potentialwerte von 130mV und 630mV eingestellt. Anschließend wurden Intensitätsprofile in die [110]- und [100]-Richtung sowie die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR detektiert.

6.2.2. Strukturbestimmung mit XRSD

In Abb. 6.6 sind die (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR der rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberfläche bei einem Potential von 130mV mit ihren angepaßten theoretischen Kurven dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dabei der Anpassung an die Daten der reinen Pt(100)-Oberfläche bei 130mV, welche bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert wurde. Sie dient als Referenzkurve für die theoretischen Kurven, die an die Daten der rutheniummodifizierten Pt(100)-Oberfläche angepaßt wurden (gestrichelte und punktierte Linien).

Der Vergleich der dargestellten Kurven zeigt einen deutlichen Einfluß der verschiedenen Rutheniumdepots sowohl auf die (0,0,L)- als auch auf die (1,1,L)-CTR. Dies bedeutet, daß die Rutheniumschicht kommensurabel auf der Substratstruktur gewachsen sein muß. Wie in Kapitel 4.2 erläutert wurde, entspricht die Substratstruktur einer unrekonstruierten Pt(100)-Oberfläche mit einer 20%-igen Inselbedeckung. Da in den longitudinalen Intensitätsprofilen wiederum keine weiteren Intensitätsmaxima gefunden wurden, muß somit das Ruthenium in einer (1x1)-Struktur angeordnet sein. Wie im Fall der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) wächst somit das Ruthenium auf Pt(100) in den frühen Stadien der Abscheidung entsprechend der vorgegebenen Substratstruktur auf.

Die Anpassung der theoretischen Kurven an die Meßdaten der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR ergeben im Fall des Abscheidungspotentials von 630mV einen Rutheniumbedeckungsgrad von etwa $\beta_0 = (33 \pm 8)\%$, einen vertikalen Abstand zwischen der Ruthenium- und Platinschicht von $d_{Ru} = (1.86 \pm 0.10) \text{ \AA}$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_0 = (0.20 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Das Ruthenium scheidet sich dabei nur in der Pt(100)-Ebene in den vierfach koordinierten Muldenplätzen ab. Eine Abscheidung auf den Platininseln kann nicht identifiziert werden.

Die (1x1)-Struktur der Pt(100)-Oberfläche mit einer Inselbedeckung von 20% bleibt im wesentlichen von der Rutheniumabscheidung unbeeinflusst. Lediglich die RMS-Faktoren der ersten und zweiten Platinschicht ändern sich auf $\sigma_1 = (0.22 \pm 0.02) \text{ \AA}$ und $\sigma_2 = (0.15 \pm 0.02) \text{ \AA}$ und die Expansion des Schichtabstandes zwischen der zweiten und dritten Platinschicht reduziert sich auf $d_{2,3} = 0.02 \text{ \AA}$.

Die Daten der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR, die bei einem XRSD-Meßpotential von 630mV detektiert wurden, zeigen im Vergleich zu den Daten bei dem XRSD-Meßpotential von 130mV keine Unterschiede.

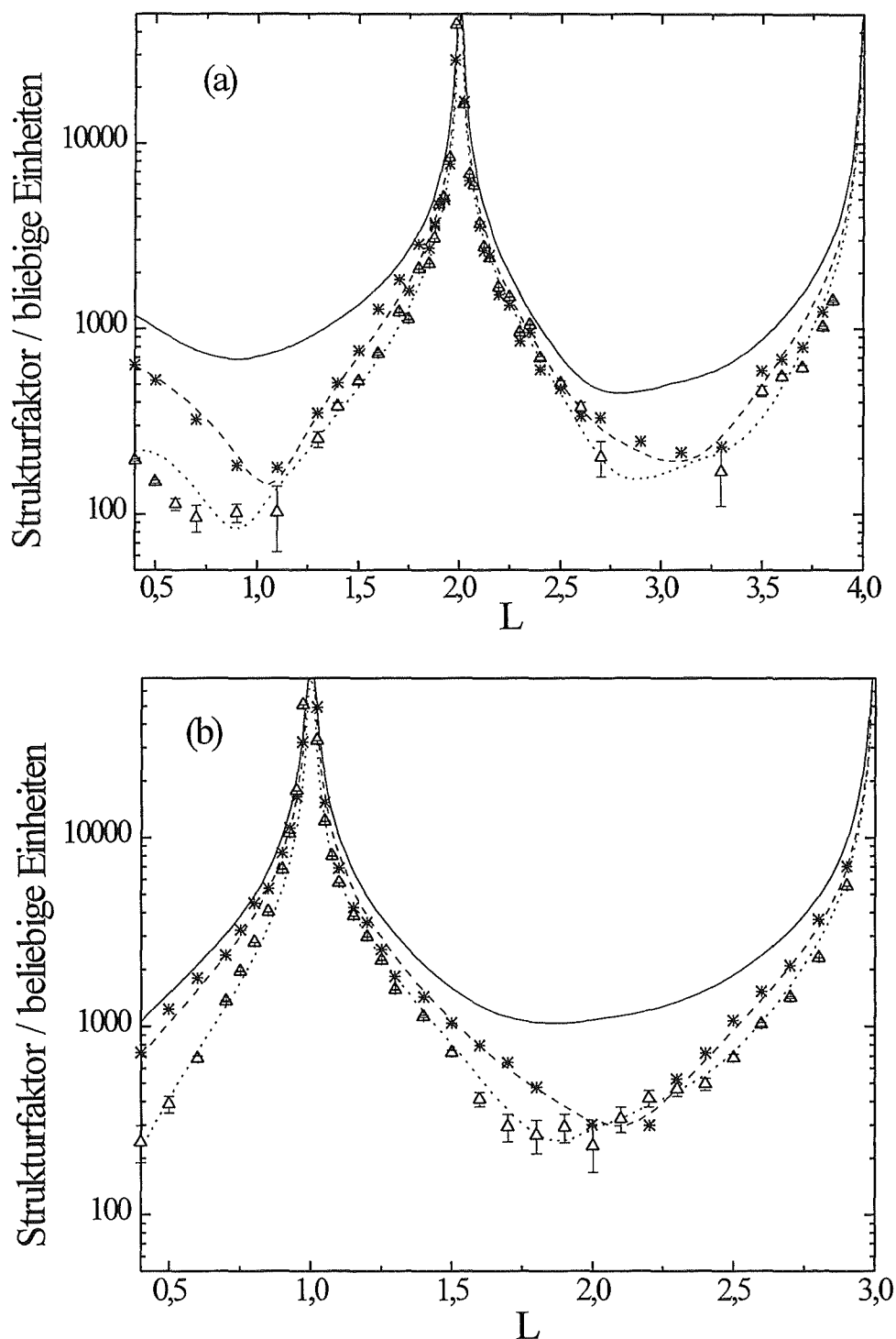


Abb. 6.6: (a) $(0,0,L)$ - und (b) $(1,1,L)$ -CTR der rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberflächen in $0.1\text{mol/dm}^3 \text{HClO}_4$ bei einem Potential von 130mV: die Sterne und Dreiecke repräsentieren die Daten der rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberfläche, die bei einem Abscheidungspotential von 630mV bzw. 130mV erhalten wurden. Die durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Linie entspricht einem Oberflächenstrukturmodell einer reinen, unrekonstruierten Pt(100)-Oberfläche mit einer 20%-igen Inselbedeckung, einer Pt(100)-Oberfläche mit einer 33%-igen Rutheniumbedeckung und einer Pt(100)-Oberfläche mit einer 65%-igen Rutheniumbedeckung (siehe Text).

Bei einem XRSD-Meßpotential von 630mV ergibt sich somit die gleiche Rutheniumabscheidungsstruktur. Eine Potentialabhängigkeit derselben kann somit ausgeschlossen werden.

Im Fall der Rutheniumabscheidung bei 130mV ergibt der Angleich der theoretischen Kurve einen Rutheniumbedeckungsgrad von $\beta_0=(65\pm 8)\%$, einen vertikalen Abstand von $d_{Ru}=(1.96\pm 0.10)\text{\AA}$ und einen RMS-Faktor von $\sigma_0=(0.20\pm 0.02)\text{\AA}$. Das Ruthenium scheidet sich in diesem Fall sowohl auf der Pt(100)-Ebene als auch auf den Platininseln ab, wobei keine Bevorzugung einer der beiden Möglichkeiten zu identifizieren ist. Der gesamte Rutheniumbedeckungsgrad von 65% teilt sich dabei wie folgt auf: 51% auf der Pt(100)-Ebene und 14% auf den Platininseln.

Der Trend der Abnahme des Schichtabstandes zwischen der zweiten und dritten Platinschicht im Fall der zuvor diskutierten geringen Rutheniumbedeckung setzt sich bei hohen Rutheniumbedeckungen fort und führt sogar zu einer geringfügigen Kompression dieses Abstands um $0.02\text{\AA}$. Ansonsten sind alle anderen Strukturparameter der Pt(100)-Oberfläche im Rahmen der Anpassungsunsicherheiten gleich den Werten, die im Fall der geringen Rutheniumbedeckung erhalten wurden. Und auch in diesem Fall konnte keine Potentialabhängigkeit der Rutheniumstruktur detektiert werden.

Alle Ergebnisse der beiden rutheniummodifizierten Oberflächen sind zusammenfassend in Tab. 6.3 und in Abb. 6.7 dargestellt.

Tab. 6.3: Strukturparameter der rutheniummodifizierten Pt(100)-Oberflächen

	Pt(100)/Ru; Abscheidungspotential: 630mV	Pt(100)/Ru; Abscheidungspotential: 130mV
Rutheniumstruktur	(1x1)	(1x1)
Rutheniumbedeckung	$\theta_{Ru}=(33\pm 8)\%$	$\theta_{Ru}=(65 \pm 8)\%$ *
vertikaler Abstand	$d_{Ru}=(1.86\pm 0.10)\text{\AA}$	$d_{Ru}=(1.96\pm 0.10)\text{\AA}$
Ruthenium-RMS-Faktor	$\sigma_{Ru}=(0.20\pm 0.03)\text{\AA}$	$\sigma_{Ru}=(0.20\pm 0.03)\text{\AA}$
Abstand zwischen 2. und 3. Pt-Schicht	$d_{2-3}=(1.96\pm 0.02)\text{\AA}$	$d_{2-3}=(1.92\pm 0.02)\text{\AA}$
Platin-RMS-Faktoren	$\sigma_1=(0.22\pm 0.03)\text{\AA}$ $\sigma_2=(0.15\pm 0.02)\text{\AA}$ $\sigma_{Vol.}=(0.06\pm 0.01)\text{\AA}$	$\sigma_1=(0.2\pm 0.03)\text{\AA}$ $\sigma_2=(0.13\pm 0.02)\text{\AA}$ $\sigma_{Vol.}=(0.06\pm 0.01)\text{\AA}$

* davon 51% auf Pt(100)-Ebene und 14% auf den Platininseln

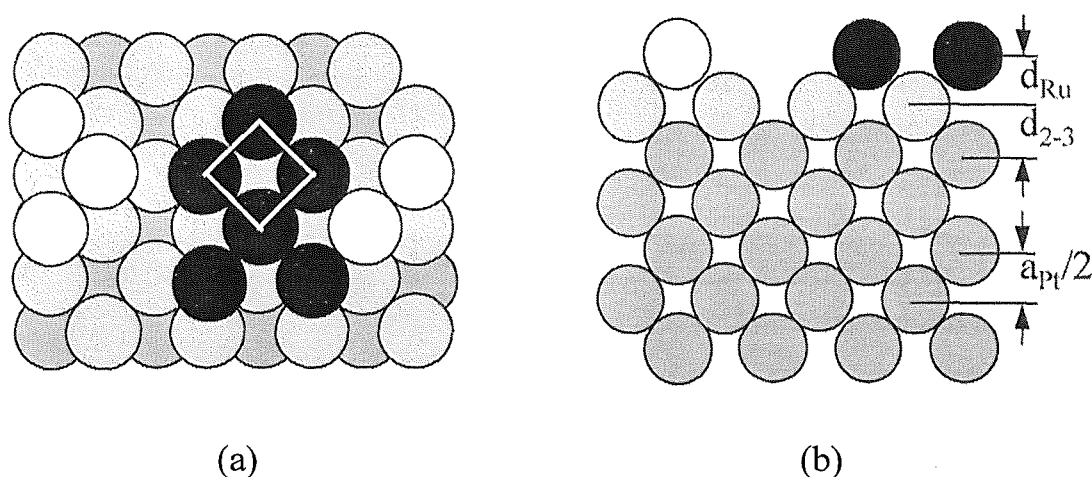


Abb. 6.7: Schematische Darstellung der Realraumstruktur der rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberfläche in 0.1mol/dm^3 HClO_4 bei einem Potential von 130mV: (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht. Die erste Platinschicht (Platininseln) ist weiß, die zweite Platinschicht (Pt(100)-Ebene) ist hellgrau, die Platinschichten des Volumenmaterials sind dunkelgrau und die Rutheniumatome sind schwarz dargestellt.

Mit in-situ EXAFS und in-situ XANES wurde in einem kohlenstoffgeträgerten Pt-Ru-Elektrokatalysator ein kleinerer Pt-Pt-Bindungsabstand als in reinem Platinmaterial detektiert [114]. Während in einer reinen Platinfolie ein Pt-Pt-Bindungsabstand von $2.77\text{\AA}$ beobachtet wurde, ergab sich in dem Pt-Ru-Elektrokatalysator einer von $2.72\text{\AA}$. Dies entspricht einer relativen Reduktion von ungefähr 2% und ist damit in derselben Größenordnung wie die in den vorgestellten XRSD-Experimenten gefundenen. Als Ursache für die beobachtete Reduktion wird eine veränderte elektronische Struktur der Platinatome infolge ihrer Legierungsbildung mit den Rutheniumatomen angegeben, die sich in einer erhöhten Anzahl an Fehlstellen im d-Band der Platinatome bemerkbar macht [114].

Auffällig ist die Abhängigkeit des vertikalen Abstands d_{Ru} vom Rutheniumbedeckungsgrad. Bei hohen Bedeckungen nimmt dieser Abstand im Rahmen der Anpassungsunsicherheiten der Strukturparameter Werte in der Größenordnung von $(1.96 \pm 0.04)\text{\AA}$ an, so daß die Rutheniumschicht als Fortsetzung der Volumenstruktur des Platineinkristalls aufgefaßt werden kann. Im Gegensatz dazu wird bei kleinen Rutheniumbedeckungsgraden ein vertikaler Schichtabstand von $1.86\text{\AA}$ beobachtet. Dieser Wert entspricht den Verhältnissen, wenn die Platin- und Rutheniumatome als harte Kugeln angenommen und entsprechend aufeinander gestapelt werden. Während also bei kleinen Rutheniumbedeckungen sich die Rutheniumatome gemäß ihrer geometrischen Größe auf dem Platinsubstrat anordnen, ist bei hohen Rutheniumbedeckungen der Abschluß des Platingitters mit einem größeren vertikalen Abstand zwischen der Ruthenium- und Platinschicht energetisch günstiger.

6.2.3. Sensitivitätsanalyse (Zweite Rutheniumschicht) und Diskussion

Sowohl bei der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) in Schwefelsäure als auch bei der Rutheniumabscheidung auf Pt(100) in Perchlorsäure hat die Auswertung der XRSD-Daten eine Rutheniumschicht mit einer (1x1)-Struktur und einer monoatomar hohen Schichtdicke ergeben. Da die Rutheniumabscheidung auf Platin ein OPD-System ist, ist die Ausbildung einer kommensurablen monoatomaren Abscheidungsschicht a priori nicht zu erwarten.

Um das Ergebnis in bezug auf die Schichtdicke von einer Monolage zu unterstreichen, ist in Abb. 6.8 am Beispiel der Daten der hohen Rutheniumbedeckung auf Pt(100) mit ihrer angepassten theoretischen Kurve (durchgezogene Kurve) der Einfluß einer zweiten Rutheniumschicht auf das Intensitätsprofil der (0,0,L)- und (1,1,L)-CTR dargestellt. Die gepunktete und gestrichelte Kurve entsprechen dabei den Kurvenverläufen gemäß einem Oberflächenstrukturmodell, wie im Fall der durchgezogenen Kurve, bei denen zusätzlich noch eine Rutheniumbedeckung von 20% bzw. 40% in einer zweiten Rutheniumschicht angenommen wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß durch die Annahme einer zweiten Rutheniumschicht die Intensität in der Nähe der Bragg-Reflexe ((0,0,L)-CTR: $1.2 < L < 1.8$ und $2.2 < L < 2.6$; (1,1,L)-CTR: $0.4 < L < 0.8$ und $1.2 < L < 1.6$) abnimmt und im Minimum ((0,0,L)-CTR: $0.7 < L < 1.2$ und $2.6 < L < 3.1$; (1,1,L)-CTR: $1.6 < L < 2.1$) zunimmt. Die deutliche Fehlanpassung der Kurven an die Meßpunkte zeigt, daß sowohl ein Modell mit einer 40%-igen als auch mit einer 20%-igen Rutheniumbedeckung in einer zweiten Abscheidungsschicht ausgeschlossen werden kann. Da die gezeigten Kurven jedoch stetig mit abnehmenden Rutheniumbedeckungsgrad in der zweiten Abscheidungsschicht in die durchgezogene Kurve übergehen, ist ein Bedeckungsgrad in der zweiten Schicht in der Größenordnung der Anpassungsunsicherheiten von 7-10% durchaus möglich.

In-situ-STM-Untersuchungen an dem System der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) in Schwefelsäure zeigen die Ausbildung einer Vielzahl von Inseln auf zuvor glatten Pt(111)-Terrassen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2-3 Å [18]. Die Inselhöhe der beobachteten Cluster wird zu einer monoatomar hohen Stufe identifiziert und steht damit in guter Übereinstimmung mit den vorgestellten XRSD-Ergebnissen.

Wie die XRSD-Daten zeigten, ist kein Aufräumungseffekt der Platinsubstratoberflächen infolge der Rutheniumabscheidung zu registrieren, so daß die in den STM-Bildern auf den Pt(111)-Terrassen zu beobachtenden Inseln fast ausschließlich auf Rutheniuminseln zurückzuführen sind. Bei dieser einfachen Betrachtung dürfen jedoch nicht die Platininseln mit einer Bedeckung von etwa 5-7% vergessen werden, die durch die Aufhebung der Rekonstruktion der Pt(111)-Oberfläche erzeugt werden und es stellt sich die Frage, ob die Platin- und Rutheniumatome auf der Substratoberfläche reine Platin- und Rutheniuminseln oder Legierungscluster bilden.

Dieses Problem ist auch für die Pt(100)-Oberfläche von Bedeutung, die infolge der Rekonstruktionsaufhebung einen Inselbedeckungsgrad von sogar 20% aufweist und damit etwa dreimal so viele Platinatome auf seiner Oberfläche besitzt wie eine Pt(111)-Oberfläche.

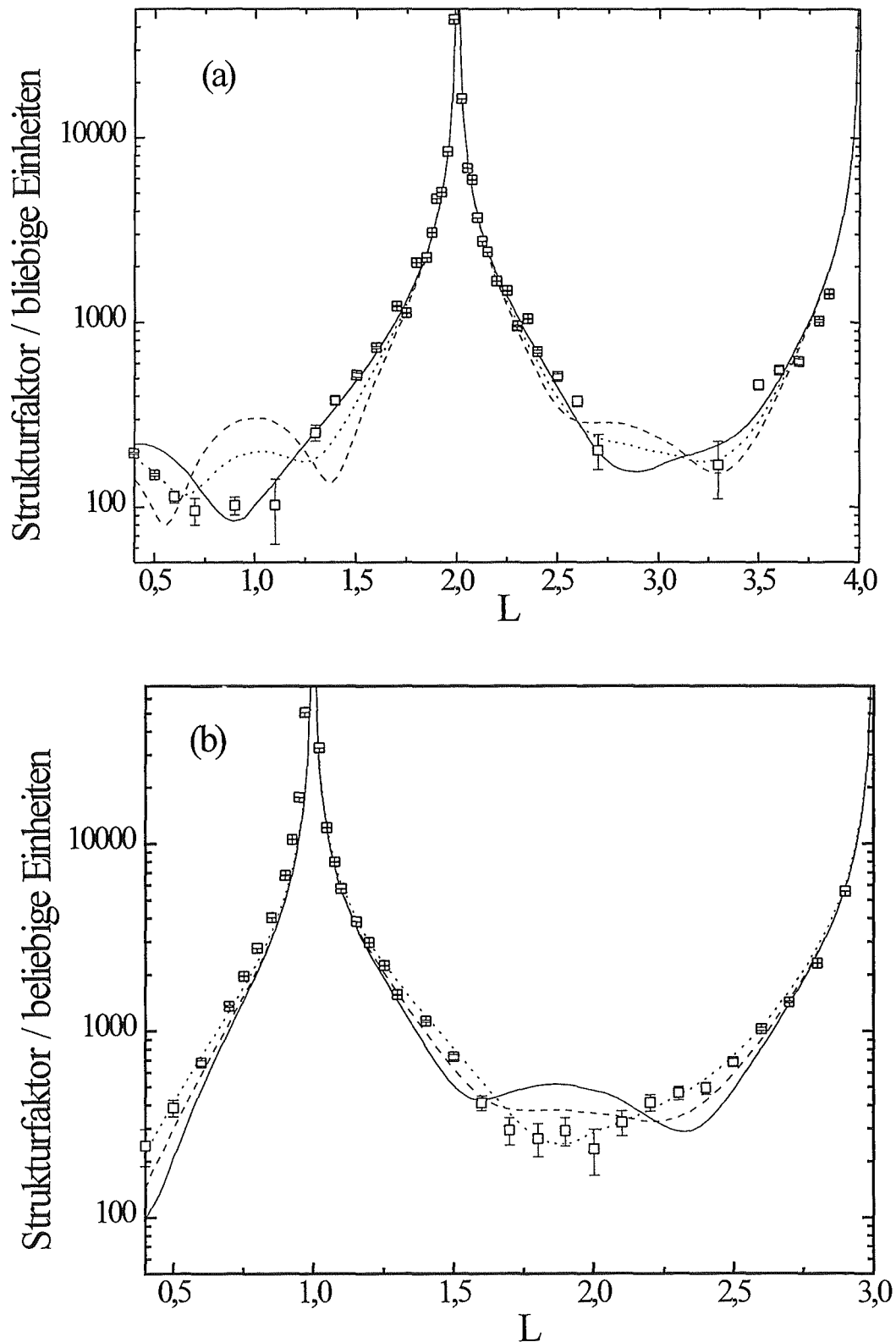


Abb. 6.8: Einfluß einer zweiten Rutheniumschicht auf den Kurvenverlauf der (a) (0,0,L)- und (b) (1,1,L)-CTR am Beispiel der mit 65% rutheniumbedeckten Pt(100)-Oberfläche bei einem Potential von 170mV. Die gepunktete, gestrichelte und durchgezogene Linie entspricht dabei einer Schichtdicke von 0, 20% bzw. 40% in der zweiten Rutheniumschicht.

Da das STM jedoch chemisch insensitive ist und die XRSD integralen bzw. statistischen Charakter aufweist und mit ihr zwar die Bedeckungsgrade der Platin- und Rutheniumatome auf der Oberfläche abgeschätzt werden können, aber nicht die Verteilung der Atome relativ zueinander bestimmt werden kann, kann diese Frage nicht beantwortet werden. Aufgrund der geringen Oberflächenbeweglichkeit der Platinatome ist jedoch die Ausbildung reiner Rutheniuminseln wahrscheinlicher.

Da die Rutheniumabscheidung in einer chloridhaltigen Lösung erfolgte, liegt die Vermutung nahe, daß an der Grenzfläche Einflüsse einer Chloridadsorption zu beobachten sein müßten. Der Versuch der Verwendung einer Chloridadsorptionsschicht bei der Anpassung der theoretischen Kurven entsprechend dem Modell der Chloridadsorption auf Au(111) [58] erbrachte jedoch keinen Erfolg.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die XRSD-Untersuchungen der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen in guter Übereinstimmung mit STM-Experimenten an dem System der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) stehen und daß aufgrund des integralen Charakters der XRSD die von Friedrich et al. [18] gezeigten STM-Bilder repräsentative Ausschnitte der Elektrodenoberflächentopographie sind. Des weiteren zeigen die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen, daß XRSD nicht nur erfolgreich auf UPD-Systeme, sondern auch auf OPD-Systeme angewendet werden kann.

7. Zusammenfassung

Die Methode der Oberflächenröntgenbeugung (XRSD=X-Ray Surface Diffraction) wurde in dieser Arbeit zur in-situ Strukturuntersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche eingesetzt. Aufgrund der Eigenschaft harter Röntgenstrahlung ($0.01\text{\AA} < \lambda < 10\text{\AA}$) dünne Elektrolytschichten mit einer Dicke von mehreren hundert Mikrometern durchdringen zu können, ist XRSD für diesen Zweck sehr gut geeignet [66]. Der Grund für diese Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlung liegt in der geringen Wechselwirkungskraft zwischen Photonen und Materie.

Mit XRSD können vorteilhaft Grenzflächenstrukturen mit einer ausgeprägten Fernordnung ($\sim$ mehrere $100\text{\AA}$) untersucht werden, wobei sie Informationen sowohl über die laterale als auch vertikale mikroskopische Struktur der Grenzfläche liefert. Die mit der XRSD ermittelten Strukturdaten besitzen dabei integralen Charakter, da der Röntgenstrahl in der Regel makroskopische Abmessungen aufweist (typ. 1mm^2). Eine Untersuchung einzelner Defektstrukturen in der Grenzfläche ist mit XRSD somit nicht möglich.

Wie auch die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente gezeigt haben, liegen die Vorteile der XRSD in der zerstörungsfreien Detektion der Grenzfläche, dem hohen lateralen ($\sim 0.02\text{-}0.01\text{\AA}$) und vertikalen ($\sim 0.02\text{-}0.01\text{\AA}$) Auflösungsvermögen und der Fähigkeit der Unterscheidung der chemischen Elemente (unterschiedliche Photonenstreuquerschnitte). Nachteilig für die XRSD ist dagegen der relativ hohe Aufwand, der für die Durchführung eines XRSD-Experiments betrieben werden muß; dies sind zum einen die Notwendigkeit starker Röntgenquellen (Synchrotron) und zum anderen die Verwendung von Einkristallen. Darüber hinaus erfolgt die Datenaufnahme im reziproken Raum, so daß für eine Interpretation der XRSD-Messungen eine Rücktransformation notwendig ist. Für diesen Schritt kann für die XRSD-Daten die einfache kinematische Streutheorie verwendet werden. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber LEED-Daten, für deren Rücktransformation die kompliziertere dynamische Streutheorie (Berücksichtigung der Mehrfachstreuung der auslaufenden Elektronen) benutzt werden muß [32].

Die XRSD liefert nur einen Teilaspekt zum Verständnis der untersuchten Grenzflächensysteme. Zur Erlangung eines tieferen Verständnisses der an den Grenzflächen ablaufenden Reaktionen und ihrer Mechanismen ist es in der Elektrochemie deshalb unumgänglich, verschiedene Untersuchungsmethoden auf das gleiche Grenzflächensystem anzuwenden. Im Vergleich zur XRSD, die zur Untersuchung von Strukturen mit einer langen Reichweite geeignet ist, können nämlich mit dem STM lokal begrenzte zweidimensionale Abbildungen der Elektrodenoberflächentopographie erstellt und damit insbesondere auch einzelne Defektstrukturen auf der Oberfläche beobachtet werden [6]. EXAFS dient dagegen der strukturellen Untersuchung der unmittelbaren nächsten Umgebung der absorbierenden Atome [7, 11, 12]. Im Gegensatz zu diesen struktursensitiven Methoden können mit IR- und Ramanspektroskopie vibronische Daten ermittelt werden, wodurch Reaktionsprodukte und Zwischenprodukte einschließlich ihrer Bindungsverhältnisse zur Oberfläche identifiziert werden können [3-5]. Adsorbierte Reaktions- und Zwischenprodukte an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche können darüber hinaus auch sehr gut mit DEMS detektiert werden [15, 16]. XANES wiederum erlaubt aus dem Anstieg der Absorptionskante die Ermittlung des Oxidationszustandes [7, 13], wohingegen mit den elektrochemischen Methoden der zyklischen Voltametrie und der Impedanzspektroskopie makroskopische Eigenschaften des Grenzflächensystems wie Adsorptions- und Desorptionspotentiale

von Adsorptionsschichten, Ladungsdichten, Nullladungspotentiale, Doppelschichtkapazitäten, elektrische Ersatzschaltbilder etc. bestimmt werden können. Des weiteren können mit Transientenmessungen kinetische Daten der an der Grenzfläche ablaufenden elektrochemischen Prozesse ermittelt werden. Jede Methode trägt somit zum Verständnis der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche bei und liefert ihren Beitrag zur Aufstellung einer Korrelation zwischen Struktur und Reaktivität.

In dieser Arbeit wurde eine Meßzelle konstruiert, die eine simultane Charakterisierung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche mit zyklischer Voltametrie und XRSD erlaubt. Die Meßzelle ist derart gebaut, daß sie zur Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen mit Elektrolyt aufgefüllt werden kann, wohingegen zur Strukturdetektion mit XRSD die Meßzelle in einem Dünnschichtmodus (50-100µm) betrieben wird. Bei der Durchführung der Experimente konnten somit mit der zyklischen Voltametrie makroskopische Eigenschaften der Grenzfläche (Adsorptions- und Desorptionspotentiale, Ladungsmengen) und mit der XRSD die Struktur des untersuchten Systems bestimmt werden. Durch dieses Vorgehen war eine Zuordnung charakteristischer Strommaxima und -minima im zyklischen Voltamogramm zu definierten Grenzflächenstrukturen möglich, wodurch ein erster Schritt zur Etablierung der oben erwähnten Korrelation unternommen werden konnte.

Mit dieser Meßzelle wurden in der vorliegenden Arbeit die Kupfer-UPD auf Au(100), die Rutheniumabscheidung auf Pt(100) und Pt(111), sowie die reinen Einkristalloberflächen in Kontakt mit einem Elektrolyten untersucht.

Das System der Kupfer-UPD auf Au(100) wurde dabei ausgewählt, da es im Gegensatz zu den bislang mit in-situ XRSD untersuchten Metallabscheidungssystemen aufgrund der Radienverhältnisse von Kupfer zu Gold ein Studium einer (1x1)-Adsorption zuläßt und eine Überprüfung der Anwendbarkeit der XRSD auch auf solche Systeme erlaubt. Die XRSD-Experimente zeigen, daß die Untersuchung und Auswertung kommensurabler Adsorptionsschichten mit XRSD zwar aufwendiger und komplizierter sind als die von Metallabscheidungssystemen mit einer inkommensurablen Adsorptionsschicht [39-45], daß aber letztendlich die XRSD auch für diese Systeme sehr gut geeignet ist.

Darüber hinaus wurde an dem System der Kupfer-UPD auf Au(100) in wässriger Perchlorsäure und Schwefelsäure sowie in Gemischen aus beiden Säuren der Anioneneinfluß auf die Kupferadsorptionsstruktur untersucht. Dazu wurden ausführliche Untersuchungen sowohl mit zyklischer Voltametrie als auch mit XRSD durchgeführt. Bei der Interpretation der einzelnen Ergebnisse zeigte sich, daß die beobachteten Effekte nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ergebnisse der zyklischen Voltametrie, XRSD, STM und QCM erklärbar sind. Am Beispiel der Kupfer-UPD auf Au(100) wird somit die große Bedeutung der in-situ XRSD deutlich, als struktursensitive Methode einen Beitrag zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen elektrochemischer Prozesse leisten zu können.

Ferner wurden die Rutheniumabscheidungsstruktur auf Pt(100) in Perchlorsäure und Pt(111) in Schwefelsäure untersucht. In beiden Fällen ergaben die XRSD-Messungen für die Rutheniumschicht eine (1x1)-Struktur mit einer monoatomaren Schichtdicke, so daß sich das Ruthenium, wie im Fall der Kupfer-UPD auf Au(100), entsprechend der Struktur des Substratgitters abscheidet.

Die XRSD-Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit in-situ-STM-Untersuchungen an dem System der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) in Schwefelsäure [18], die die Ausbildung einer Vielzahl von monoatomar hohen Inseln auf zuvor glatten Pt(111)-Terrassen mit einem Durchmesser von 2-3Å zeigen. Da aus den XRSD-Daten kein Aufrauungseffekt der Platin-substratoberflächen infolge der Rutheniumabscheidung zu entnehmen war, sind die in den STM-Bildern auf den Pt(111)-Terrassen zu beobachtenden Inseln fast ausschließlich auf Rut-

heniuminseln zurückzuführen. Darüber hinaus konnte aufgrund des integralen Charakters der XRSD und der guten Übereinstimmung der XRSD- und STM-Experimente geschlossen werden, daß die in [18] gezeigten STM-Bilder repräsentative Ausschnitte der Elektrodenoberflächentopographie sind.

Das Beispiel der Rutheniumabscheidung auf Pt(111) demonstriert, daß XRSD und STM teilweise gleiche, aber auch einander ergänzende Informationen der Grenzflächenstruktur ergeben. Wie zuvor bei der Kupfer-UPD auf Au(100) wird wiederum deutlich, daß sich nur unter Berücksichtigung der Ergebnisse beider Techniken ein abgerundetes Bild der betrachteten Grenzflächenstrukturen ergibt. Diese Erkenntnisse dienen als Grundlage für die Aufklärung der Reaktionsmechanismen elektrochemischer Prozesse an dieser Grenzfläche, wie beispielsweise die CO- oder Methanol-Oxidation. Die Ergebnisse der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen mit XRSD demonstrieren somit, daß die mit XRSD erhaltenen Strukturinformationen auch für die Elektrokatalyse von Interesse sein können.

Darüber hinaus zeigten die in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführten Messungen an den Systemen der Rutheniumabscheidung auf Platineinkristallen, daß XRSD nicht nur auf UPD-Systeme, sondern auch auf OPD-Systeme angewendet werden kann, wodurch sich der in-situ XRSD ein neues Anwendungsfeld eröffnet.

Bevor die Metallabscheidungssysteme studiert wurden, wurden in dieser Arbeit die Grenzflächen der reinen Einkristalloberflächen in Kontakt mit den jeweiligen Elektrolyten elektrochemisch und strukturell untersucht. Alle Einkristalloberflächen lagen dabei in einer unrekonstruierten Struktur vor und wiesen eine Inselbedeckung auf, die von der Orientierung des Einkristalls abhing.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Au(100)/wässr. H_2SO_4 -Grenzfläche, da in ihrem Fall eine geordnete kommensurable Sulfat- bzw. Hydrogensulfatadsorptionsschicht in den CTRs beobachtet werden konnte. Wie die Diskussion dieser Messungen gezeigt hat, war jedoch keine eindeutige Strukturzuordnung möglich. Vermutlich konnten die Intensitätsmaxima einer größeren Einheitszelle (z.B. $p(2 \times 2)$ oder $c(2 \times 2)$) in den longitudinalen Intensitätsprofilen aufgrund des mit elektrochemischen Systemen inhärenten schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht beobachtet werden. Verstärkt wird diese Vermutung noch durch die Tatsache, daß infolge des geringen Bedeckungsgrads und des kleinen Streuquerschnitts der Sulfat- bzw. Hydrogensulfatmoleküle der Intensitätsbeitrag dieser Schicht im Vergleich zu einer Monolage aus Goldatomen um einen Faktor 50 kleiner ist.

Eine geordnete Anionenadsorbatstruktur auf Au(100) in wässriger Schwefelsäure konnte bislang mit dem STM nicht beobachtet werden [10]. Möglicherweise ist die Verankerung der Adsorbatschicht auf dem Substrat nicht stark genug, so daß diese durch die STM-Spitze zerstört wird. Messungen am System der Kupfer-UPD auf Au(111) in wässriger Schwefelsäure haben nämlich gezeigt, daß Anionen nur dann vom STM abgebildet werden kann, wenn diese in stabilen Positionen auf der Oberfläche sitzen [22]. Die XRSD ergibt demnach die Möglichkeit der Untersuchung von Grenzflächensystemen, die mit dem STM aufgrund von Stabilitätsproblemen des Adsorbats nicht beobachtet werden können.

Durch die Verwendung dünnerer Folien, wie beispielsweise der $4\mu\text{m}$ dicken Prolene-Folie der Firma Desplex, der Weiterentwicklung der Meßzellen und der Benutzung hochintensiver Röntgenquellen, wie das ESRF in Grenoble, sollte in Zukunft die Untersuchung von Systemen, wie das der Sulfat- bzw. Hydrogensulfatadsorption auf Au(100), Pt(111) oder Au(111), möglich sein. Dies würde tiefergehende Einsichten in die Struktur der Doppelschicht solcher Systeme ergeben und bestehende Fragen, wie z.B. die der zentrierten oder nicht-zentrierten Struktur des $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Anionenadsorbats auf Pt(111) in wässriger Schwefelsäure, beantworten. An dieser

Stelle muß jedoch erwähnt werden, daß die Intensität der gebeugten Strahlung proportional zum Quadrat der Kernladungszahl der Elemente ist. Somit wird mit abnehmender Kernladungszahl, insbesondere wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses bei der Untersuchung elektrochemischer Systeme, eine Detektion der entsprechenden Strukturen immer schwieriger, wenn nicht sogar unmöglich. Die Adsorptionsschicht mit der geringsten Kernladungszahl, die bislang mit XRSD erfolgreich untersucht werden konnte, ist die Chloridadsorptionsschicht ($Z=17$) auf Au(111) [58]. Inwieweit Adsorptionsschichten mit noch leichteren Elementen untersucht werden können, ist nicht bekannt. Die Autoren in [18] sind jedoch der Meinung, daß mit stärkeren Synchrotronstrahlungsquellen in Zukunft auch organische Adsorptionsschichten detektiert werden können. Die Untersuchung der Adsorptionsstruktur von Wasserstoff auf Platin kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Gleiches gilt wahrscheinlich für die Adsorptionsstruktur von CO auf Platin, deren Kenntnis für das Verständnis des Vergiftungsphänomens der Platinoberflächen in Anwesenheit von CO und damit für die Niedertemperaturbrennstoffzelle von großem Interesse wäre.

Abschließend läßt sich sagen, daß XRSD eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche ist und wichtige Beiträge zum Verständnis über die Grenzflächenstruktur elektrochemischer Systeme liefert. Aufgrund der oben erwähnten Proportionalität zwischen der Intensität der gebeugten Strahlung und dem Quadrat der Kernladungszahl ist XRSD sehr gut für die Untersuchung von Rekonstruktionseffekten auf Metalloberflächen, Aufrauungsprozessen von Elektrodenoberflächen, Anionenadsorptionsschichten stark streuender Elemente (Br^- , I^-) einschließlich ihrer Phasenübergänge und Metallabscheidungssysteme von der Abscheidung einer Monolage bis hin zu massiven Schichten (mehrere zehn Monolagen) geeignet. In Kombination mit anderen Meßmethoden (zyklischer Voltametrie, STM, QCM, etc.) erlaubt XRSD nicht nur Informationen über die Grenzflächenstruktur des betrachteten Systems zu gewinnen, sondern auch Aussagen über die beteiligten Reaktionsmechanismen zu geben. Die XRSD läßt somit mit den in dieser Arbeit optimierten XRSD-Meßzellen noch eine Vielzahl interessanter Ergebnisse erwarten.

Anhang

A.1 Tabelle der verwendeten Akronyme

bcc	body-centered cubic; kubisch raumzentriert
CV	Cyclic Voltamogram; zyklisches Voltamogramm
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectroscopy; elektrochemische Massenspektroskopie
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure; Röntgenabsorptionspektroskopie
fcc	face-centered cubic; kubisch flächenzentriert
LEED	Low-Energy Electron Diffraction; niederenergetische Elektronenbeugung
pzc	point of zero charge; Nulladungspotential
QCM	Quartz Crystal Microbalance; Quarzmikrowaage
sc	simple cubic; einfach kubisch
STM	Scanning Tunneling Microscopy; Rastertunnelmikroskopie
UPD	UnderPotential Deposition; Unterpotentialabscheidung
XANES	X-Ray Near Edge Spectroscopy; Röntgenabsorptionspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction; Röntgenbeugung
XRSD	X-Ray Surface Diffraction; Oberflächenröntgenbeugung

A.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
Lateinisch		
$a_{\text{Me}(z+)}$	Metallionenaktivität	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
a_{ML}	Monolagenaktivität	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
a_{X}	Ligandenaktivität	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	Translationen des Realraumgitters	m
$\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$	Translationen des reziproken Gitters	m^{-1}
A	Fächenelement	m^2
$A_0, A_1, A_2,$ A_3, A_4	Amplitude der elektrischen Feldstärke	V/m
$a, a_1, a_2, a_3,$ o_1, o_2	Gitterkonstanten	m
B	durchfahrener Winkelbereich	Grad
c	Lichtgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
C	Skalierungsfaktor	1
e	Elektronenladung	C
E	Photonenenergie	keV
d	Oberflächenschichtabstand	m
f_{Me}	Metallatomaktivitätskoeffizient	1
$f_i(q)$	atomarer Formfaktor	C
f^{Vol}	atomarer Formfaktor der Atome im Volumenmaterial	C
f^{Ober}	atomarer Formfaktor der Atome in der Oberflächenschicht	C
F	Faraday Konstante	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F(\vec{q})$	Strukturfaktor	C
F^{exp}	experimentell bestimmter Strukturfaktor	C
F^{Ober}	Strukturfaktor der Oberflächenschicht	C
F^{theo}	theoretischer Strukturfaktor	C
F^{Vol}	Strukturfaktor des Volumenmaterials	C
$\vec{G}$	reziproker Gittervektor	m^{-1}
(HKL)	Indizes der Röntgen-Reflexe im reziproken Raum	1
I	Intensität	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
I_0	Intensität der einfallenden Strahlung	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
I^{exp}	experimentell bestimmte Intensität	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
I^{ideal}	Intensität der CTR einer idealen Oberfläche	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$I^{\text{integriert}}$	integrierte Intensität eines Reflexes	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
I^{2D}	Intensität der Intensitätsstäbe	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
j	ganze Zahl	1
$\vec{k}, \vec{k}$	Wellenvektoren	m^{-1}
K_s	Anzahl der Signalmeßpunkte	1
K_U	Anzahl der Untergrundmeßpunkte	1
m	Elektronenmasse; ganze Zahl	kg; 1

M_{ij}	reelle Zahlen	1
n, n_1, n_2, n_3	ganze Zahlen	1
N_1, N_2, N_3	Einheitszellenanzahl	1
N_B	Anzahl der Basisatome	1
N_{exp}	Anzahl der Meßpunkte in einer CTR	1
$\vec{o}_1, \vec{o}_2$	Translationen des Oberflächennetzes	m
$\vec{o}_1^*, \vec{o}_2^*$	Translationen des reziproken Netzes	m ⁻¹
p	Impuls	kg·m·s ⁻¹
P	abgestrahlte Leistung	W
$\vec{q}$	Streuvektor	m ⁻¹
$\vec{q}_{ }$	Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche	m ⁻¹
$\vec{q}_{\perp}$	Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche	m ⁻¹
q_{Ab}	absorbierte Komponente des Streuvektors	m ⁻¹
q_l	longitudinale Komponente des Streuvektors	m ⁻¹
q_t	transversale Komponente des Streuvektors	m ⁻¹
q_z	z-Komponente des Streuvektors	m ⁻¹
$\vec{r}$	Elektronenposition relativ zum Einheitszellenursprung	m
$\vec{r}'$	Elektronenposition relativ zum Atomursprung	m
$\vec{r}_e$	Elektronenposition relativ zum Kristallursprung	m
$\vec{r}_j$	Basisatompositionen in der Einheitszelle	m
$\vec{r}_j^{Vol}$	Basisatompositionen in der Volumeneinheitszelle	m
$\vec{r}_j^{Ober}$	Basisatompositionen in der Oberflächeneinheitszelle	m
R	Gaskonstante; R-Wert	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ ; 1
$\vec{R}_0$	Detektorabstand relativ zum Kristallursprung	m
$\vec{R}_n$	Einheitszellenposition relativ zum Kristallursprung	m
S1, S2, S3, S4	Schlitzgrößen	m ²
S_h	horizontale Detektorakzeptanz	m
S_v	vertikale Detektorakzeptanz	m
S_i	Signalzählrate	Ereignisse/s
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Elektrodenpotential	V
U_a	Wechselwirkungspotentialterm (siehe Gl. 2.3)	V
U_i	Untergrundzählrate	Ereignisse/s
$U_{0, Me/Me^{z+}}$	Nernst-Potential	V
$U_{Me/Me^{z+}}^{\ominus}$	Standardelektrodenpotential	V
$U_{0, ML}$	Nernst-Potential einer Monolage	V
x_j, y_j, z_j	Basisatomkoordinaten relativ zur Einheitszelle	1
x, y	Realraumkoordinaten	1
x^*, y^*	Koordinaten im reziproken Raum	1
z	Anzahl der übertragenen Elektronen	1
Z	Kernladungszahl	1
V	Volumen der Einheitszelle	m ³

Griechisch

α	Rotationswinkel der Oberflächenmasche	Grad
$\Delta\alpha_M$	Darwin-Breite des Monochromators	Grad
$\Delta\alpha_S$	vertikale Winkelakzeptanz der Detektorschlitze	Grad
$\Delta\beta$	horizontale Winkelakzeptanz der Detektorschlitze	Grad
β_j^{Vol}	atomare Schichtdichte im Volumenmaterial	1
β_j^{Ober}	atomare Schichtdichte in der Oberfläche	1
δ, ϕ, χ	Winkel	Grad
δ_{ij}	Kroneckersymbol	1
λ	Wellenlänge	m
θ	Einfalls-, Ausfallswinkel; Bedeckungsgrad	Grad; 1
$\rho(r)$	Elektronendichte	C/ m ³
σ^{exp}	Fehler der integrierten Intensität	J·m ⁻² ·s ⁻¹
σ_j^2	mittlere quadrat. Atomverrückung	m ²
$(\sigma_j^{\text{Vol}})^2$	mittlere quadrat. Atomverrückung der Volumenatome	m ²
$(\sigma_j^{\text{Ober}})^2$	mittlere quadrat. Atomverrückung der Oberflächenatome	m ²
Γ	Oberflächeneinheitszellenflächen	m ²
Ω	Winkelgeschwindigkeit der Kristallrotation	s ⁻¹

A.3 Literaturverzeichnis

- [1] D.M. Kolb in "Spectroelectrochemistry: Theory and Practice", Herausgeber: R.J. Gale, *Plenum*, New York, (1988) 87
- [2] W.N. Hansen: "Reflection spectroscopy of adsorbed layers", *Symp. Farad. Soc.*, **4** (1970) 27
- [3] M. Fleischmann, P.J. Hendra und A.J. McQuillan: "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode", *Chem. Phys. Lett.*, **26** (1974) 163
- [4] R.K. Chang und T.E. Furtak: "Surface enhanced Raman scattering", *Plenum*, New York, (1982)
- [5] A. Bewick und K. Kunimatsu: "Infra red spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase", *Surf. Sci.*, **101** (1980) 131
- [6] J. Tersoff und D.R. Hamann: "Theory and Application for the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1998
- [7] H.D. Abruña: "X-ray Absorption spectroscopy in the study of electrochemical systems", in "Electrochemical interfaces: modern techniques for in-situ interface characterization", Editor: H.D. Abruña, *VCH*, New York, (1991) 1
- [8] G. Marr: "Handbook on Synchrotron Radiation", *Amsterdam: North-Holland*, Vol. 2 (1987)
- [9] J.W. Schultze und D. Dickertmann: "Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111), (100) and (110) planes of gold electrodes", *Surf. Sci.*, **54** (1976) 489
- [10] F.A. Möller, O.M. Magnussen und R.J. Behm: "In-situ STM studies of Cu underpotential deposition on Au(100) in the presence of sulfate and chloride anions", *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 2484.
- [11] G. Tourillon, D. Guay und A. Tadjeddine: "In-plane structural and electronic characteristics of underpotentially deposited copper on gold (100) probed by in-situ X-ray absorption spectroscopy", *J. Electroanal. Chem.*, **289** (1990) 263
- [12] A. Tadjeddine: "Investigation of UPD metal monolayers by in-situ X-ray absorption spectroscopy", *Synchrotron Radiation news*, **6** (1993) 23
- [13] A. Tadjeddine, A. Lahrichi und G. Tourillon: "In-situ X-ray absorption near-edge structure: a probe of the oxidation state of underpotentially adsorbed metals", *J. Electroanal. Chem.*, **360** (1993) 261
- [14] V.M. Schmidt, P.Bröckerhoff, B. Höhle, R. Menzer und U. Stimming: "Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems", *J. Pow. Sour.*, **49** (1994) 299
- [15] R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper und A. Wallau: "CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: dependence on substrate composition", *Electrochim. Act.*, **39** (1994) 1863

- [16] V.M. Schmidt, R. Ianniello, H.-F. Oetjen, H. Reger, U. Stimming und F. Trila: "Oxidation of H_2/CO in a proton exchange membrane fuel cell", *Proceedings of the first international symposium on PROTON CONDUCTING MEMBRANE FUEL CELLS I*, Ed.: S. Gottesfeld, G. Halpert und A. Landgrebe, **95-23** (1995) 299
- [17] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross und E.J. Cairns: "Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru-alloys", *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12020
- [18] K.A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Stimming, J. Stumper und R. Vogel: "Catalytic activity of a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: a combined STM and IR-spectroscopy study", *Proceedings of the first international symposium on PROTON CONDUCTING MEMBRANE FUEL CELLS I*, Ed.: S. Gottesfeld, G. Halpert und A. Landgrebe, **95-23** (1995) 299
- [19] E.B. Budevski: "Deposition and dissolution of metals and alloys", in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, **7** (1984) 399
- [20] A.R. Despic: "Deposition and dissolution of metals and alloys. Part B: mechanisms, kinetics, texture, and morphology", in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, **7** (1984) 451
- [21] D.M. Kolb, M. Przasnyski und H. Gerischer: "Underpotential deposition of metals and work function differences", *J. Electroanal. Chem.*, **54** (1974) 25
- [22] D.M. Kolb: "The initial stages of metal deposition: an atomistic view", *Schering Lecture's Publications*, **1** (1991)
- [23] K.F. Herzfeld: "Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe", *Physik. Z.*, **14** (1913) 29
- [24] L.B. Rogers und A.F. Stehney: "The electrodeposition behaviour of a simple ion", *J. Electrochem. Soc.*, **95** (1949) 25
- [25] L.D. Schmidt und R. Gomer: "Adsorption of potassium on tungsten: measurements on single-crystal planes", *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 1605
- [26] R.L. Gerlach und T.N. Rhodin: "Binding and charge transfer associated with alkali metal adsorption on single crystal nickel surfaces", *Surf. Sci.*, **19** (1970) 403
- [27] E. Bauer: "Epitaxy of metals on metals", *Appl. Surf. Sci.*, **11/12** (1982) 479
- [28] R. Feidenhans'l: "Surface structure determination by X-ray diffraction", *Surf. Sci. Rep.*, **10** (1989) 105
- [29] I.K. Robinson: "Surface X-ray Diffraction", *Rep. Prog. Phys.*, **55** (1992) 599
- [30] B.E. Warren: "X-ray diffraction", *Addison-Wesley Publishing Company*, (1969)
- [31] Ch. Kittel: "Einführung in die Festkörperphysik", *Oldenbourg Verlag*, München (1988)
- [32] F. Jona, J.A. Strozier und W.S. Yang: "Low-energy electron diffraction for surface structure analysis", *Rep. Prog. Phys.*, **45** (1982) 527
- [33] E.A. Wood: "Vocabulary of surface crystallography", *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1306
- [34] B.W. Batterman, D.R. Chipman und D. Marco: "Absolute measurements of the atomic scattering factors of Iron, Copper and Aluminum", *Phys. Rev.*, **122** (1961) 68

- [35] W.C. Marra, P. Eisenberger und A.Y. Cho: "X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface", *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 6927
- [36] P. Eisenberger und W.C. Marra: "X-Ray diffraction study of the Ge(001) reconstructed surface", *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 1081
- [37] I.K. Robinson: "Direct determination of the Au(110) reconstructed surface by X-ray diffraction", *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1145
- [38] J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R.L. Johnson und I.K. Robinson: "Model-independent structure determination of the InSb(111)2x2 surface with use of synchrotron X-ray diffraction", *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1275
- [39] M.G. Samant, M.F. Toney, G.L. Borges, L. Blum und O.R. Melroy: "In-situ incidence X-ray diffraction study of electrochemically deposited Pb monolayers on Ag(111)", *Surf. Sci. Lett.*, **193** (1988) L29
- [40] O.R. Melroy, M.F. Toney, G.L. Borges, M.G. Samant, J.B. Kortright, P.N. Ross und L. Blum: "Two-dimensional compressibility of electrochemically adsorbed lead on silver (111)", *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 10962
- [41] O.R. Melroy, M.F. Toney, G.L. Borges, M.G. Samant, J.B. Kortright, P.N. Ross und L. Blum: "An in-situ incidence X-ray scattering study of the initial stages of electrochemical growth of lead on silver (111)", *J. Electroanal. Chem.*, **258** (1989) 403
- [42] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, D.G. Wiesler, D. Yee und L.B. Sorensen: "In-situ surface X-ray scattering measurements of electrochemically deposited Bi on Ag(111): structure, compressibility and comparison with ex-situ low-energy electron diffraction measurements", *Langmuir*, **7** (1991) 796
- [43] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.R. Melroy, L.S. Kau, D.G. Wiesler, D. Yee und L.B. Sorensen: "Surface X-ray scattering measurements of the substrate-induced spatial modulation of an incommensurate absorbed monolayer", *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 5594
- [44] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.R. Melroy, D. Yee und L.B. Sorensen: "Underpotentially deposited thallium on silver (111) by *in-situ* surface X-ray scattering", *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 9362
- [45] M.G. Samant, M.F. Toney, G.L. Borges, L. Blum und O.R. Melroy: "Grazing incidence X-ray diffraction on lead monolayers at a silver (111) and gold (111) electrode/electrolyte interface", *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 220
- [46] J. Wang, R.R. Adzic und B.M. Ocko: "X-ray scattering study of Tl adlayers on the Au(111) electrode in alkaline solutions: metal monolayer, OH⁻ coadsorption and oxide formation", *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7182
- [47] C.H. Chen, K.D. Kepler, A.A. Gewirth, B.M. Ocko und J. Wang: "Electrodeposited Bismuth monolayers on Au(111) electrodes: Comparison of surface X-ray scattering, scanning tunneling microscopy, and atomic force microscopy lattice structures", *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 7290
- [48] K.M. Robinson und W.E. O'Grady: "X-ray surface diffraction studies of the restructuring and electrodeposition of Pb monolayers on Au(100) single crystals", *Faraday Disc.*, **95** (1993) 55

- [49] R.R. Adzic, J. Wang, C.M. Vitus und B.M. Ocko: "The electrodeposition of Pb monolayers on low index Pt surfaces: an X-ray scattering and scanning tunneling microscopy study", *Surf. Sci. Lett.*, **293** (1993) L876
- [50] J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport und H.S. Isaacs: "In situ X-ray diffraction and reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: reconstruction and anion adsorption", *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 10321
- [51] B.M. Ocko, A. Gibaud und J. Wang: "Surface X-ray diffraction study of the Au(111) electrode in 0.01M NaCl: Electrochemically induced surface reconstruction", *J. Vac. Sci. Techno. A*, **10** (1992) 3019
- [52] B.M. Ocko, G. Helgesen, B.Schardt und J. Wang: "Charge induced (1x3) reconstruction of the Au(110) Surface: An X-ray scattering study", *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 3350
- [53] B.M. Ocko, J. Wang, A. Davenport und H. Isaacs: "In situ X-ray reflectivity and diffraction studies of the Au(001) reconstruction in an electrochemical cell", *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1466
- [54] D.M. Kolb und J. Schneider: "The study of reconstructed electrode surfaces: Au(100)-(5x20)", *Surf. Sci.*, **31** (1986) 929
- [55] D.M. Kolb und J. Schneider: "Surface reconstruction in electrochemistry: Au(100)-(5x20), Au(111)-(1x23) and Au(110)-(1x2)", *Electrochim. Acta.*, **31** (1986) 929
- [56] K.M. Robinson, I.K. Robinson und W.E. O'Grady: "Electrochemically induced surface roughness on Au(100) studied by surface X-ray diffraction", *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2169
- [57] K.M. Robinson, W.E. O'Grady und I.K. Robinson: "Electrochemical roughening of Au(110) single crystal electrodes", in "Surface X-ray and neutron scattering", Editoren: H. Zabel, I.K. Robinson, *Springer Verlag*, Berlin (1992)
- [58] O.M. Magnussen, B.M. Ocko, R.R. Adzic und J.X. Wang: "X-ray diffraction studies of ordered chloride and bromide monolayers at the Au(111)-solution interface", *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 5510
- [59] B.M. Ocko, G.M. Watson und J. Wang: "Structure and electrocompression of electrodeposited Iodine monolayers on Au(111)", *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 897
- [60] D. Aberdam, S. Traore, R. Durand und R. Faure: "Ordered overlayer of lead obtained by underpotential deposition on Pt(100)", *Surf. Sci.*, **180** (1987) 319
- [61] C.H. Hamann und W. Vielstich: "Elektrochemie II", *Verlag Chemie*, Weinheim (1981)
- [62] J. Larmor, *Phil. Mag.*, **44** (1897) 503
- [63] H. Winick: "Synchrotron radiation sources, research facilities, and instrumentation", in *Synchrotron Radiation Research*, Editors: H. Winick and S. Doniach, Plenum Press, New York, (1980) 27
- [64] R. Mason: "ESRF-Beamline Handbook", *ESRF*, (1994)
- [65] E.E. Koch, D.E. Eastman und Y. Farge: "Synchrotron radiation - A powerful tool in science", *Handbook on Synchrotron Radiation*, Ed.: E.E. Koch, North-Holland Publishing Company, Vol. 1 (1983)

- [66] M.F. Toney und O.R. Melroy: "Surface X-ray scattering", in "Electrochemical interfaces: modern techniques for in-situ interface characterization", Ed.: H.D. Abruña, VCH Publisher Inc., (1991) 55
- [67] W.R. Busing und H.A. Levy: "Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers", *Acta Cryst.*, **22** (1967) 457
- [68] I.K. Robinson: "Surface Crystallography", in "Handbook on Synchrotron Radiation", Ed.: G. Brown und D.E. Moncton, Elsevier Science Publisher B.V., Vol. **3** (1991)
- [69] R. Pynn, Y. Fujii und G. Shirane: "The resolution function of a perfect-crystal three-axis X-ray spectrometer", *Acta Cryst.*, **A39** (1983) 38
- [70] A. Nielsen: "Resolution in Diffraction", *Lecture notes for Vienna Summer School on Synchrotron Radiation*, (1980)
- [71] A.M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming und R. Vogel: "An in-situ STM study of anion adsorption on Pt(111) from sulfuric acid solutions", *Surf. Sci. Lett.*, **324** (1995) L343
- [72] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet und R. Durand: "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surface cut in the direction of the (111) and (110) planes", *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 205
- [73] N. Batina, A.S. Dakkourri und D.M. Kolb: "The surface structure of flame-annealed Au(100) in aqueous solution: an STM study", *J. Electroanal. Chem.*, **370** (1994) 87
- [74] J. Clavilier, K.E. Achi, M. Petit, A. Rodes und M.A. Zamakhchari: "Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces", *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 333
- [75] A. Rodes, M.A. Zamakhchari, K.E. Achi und J. Clavilier: "Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media. Part I. On a new voltammetric profile of Pt(100) in perchloric acid and effects of surface defects", *J. Electroanal. Chem.*, **305** (1991) 115
- [76] A. Rodes, J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu und A. Aldaz: "Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media. Part II. On the relation between the voltammetric profiles induced by anion specific adsorption studied with a transfer technique preserving surface cleanliness and structure", *J. Electroanal. Chem.*, **338** (1992) 317
- [77] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin und L. Stoicoviciu: "Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au – I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces", *Electrochim. Acta.*, **31** (1986) 1051
- [78] R.J. Nichols, O.M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R.J. Behm und D.M. Kolb: "An in-situ STM study of potential-induced changes in the surface topography of Au(100) electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 21
- [79] O.M. Magnussen, J. Hotlos, R.J. Behm, N. Batina und D.M. Kolb: "An in-situ scanning tunneling microscopy study of electrochemically induced "hex" $\leftrightarrow$ (1x1) transition on Au(100) electrodes", *Surf. Sci.*, **296** (1993) 310.

- [80] X. Gao, G.J. Edens, A. Hamelin und M. Weaver: "Real-space formation and dissipation mechanisms of hexagonal reconstruction on Au(100) in aqueous media as explored by potentiodynamic scanning tunneling microscopy", *Surf. Sci.*, **296** (1993) 333
- [81] A. Hamelin: "Harmony of electrochemical results, in-situ STM observations and in-situ SXRS data, at gold faces - Aqueous solution interfaces.", in NATO ASI, Series C, "Nanoscale Probes of the solid/liquid interface", July 10 - July 20, 1993, Sophia Antipolis (France), Ed.: A.A. Gewirth, *Kluwer Acad. Pub.*, Dordrecht, The Netherlands
- [82] I. Lyuksyutov, A.G. Maumovets und V. Pokrovsky: "Two-dimensional crystals", *Academic Press*, (1992)
- [83] F. Ercolessi, M. Parrinello und E. Tosalli: "Au(100) reconstruction in the glue modell", *Surf. Sci.*, **117** (1986) 314
- [84] D.M. Kolb: "Surface reconstruction at metall-electrolyte interfaces", in "Structure of electrified interfaces", Editor: J. Lipkowski, VCH, (1993)
- [85] M.S. Zei, G. Lehmpfuhl und D.M. Kolb: "On the stability of reconstructed gold surfaces in an electrochemical cell", *Surf. Sci.*, **221** (1989) 23
- [86] J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun und M. Petit: "Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions", *J. Electroanal. Chem.*, **205** (1986) 267
- [87] D. Armand und J. Clavilier: "Influence of specific adsorption of anions on the electrochemical behaviour of the Pt(100) surface in acid medium; Comparison with Pt(111)", *J. Electroanal. Chem.*, **270** (1989) 331
- [88] I.M. Tidswell, N.M. Markovic und P.N. Ross: "Potential dependent surface relaxation of the Pt(001)/electrolyte interface", *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1601
- [89] J.A. Davies, T.E. Jackman, D.P. Jackson und P.R. Norton: "Surface relaxation of the platinum (100)-(1x1) surface at 175K", *Surf. Sci.*, **109** (1981) 20
- [90] T.E. Felter, E.C. Sowa und M.A. Van Hove: "Location of hydrogen adsorbed on palladium (111) by low-energy electron diffraction", *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 891
- [91] M.S. Zei, N. Batina und D.M. Kolb: "On the stability of reconstructed Pt(100) in an electrochemical cell: an ex-situ LEED/RHEED and in-situ STM study", *Surf. Sci. Lett.*, **306** (1994) L519
- [92] F.T. Wagner und P.N. Ross: "Long-range structural effects in the anomalous voltammetry on ultra-high vacuum prepared Pt(111)", *J. Electroanal. Chem.*, **250** (1988) 301
- [93] O.M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos und R.J. Behm: "In situ scanning tunneling microscopy observations of a disorder-order phase transition in hydrogensulfate adlayers on Au(111)", *Faraday Disc.*, **94** (1992) 329
- [94] G.J. Edens, X. Gao und M.J. Weaver: "The adsorption of sulfate on gold (111) in acidic aqueous media: adlayer structural interferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy", *J. Electroanal. Chem.*, **375** (1994) 357
- [95] L.J. Wan, S.L. Yau und K. Itaya: "Atomic structure of adsorbed sulfate on Rh(111) in sulfuric acid solution", *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 9507

- [96] H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai und M. Ito: "Adsorption of bisulfate anion on a Pt(111) electrode: a comparison of in-situ and ex-situ IRAS", *J. Electroanal. Chem.*, **358** (1993) 337
- [97] Y. Shingaya, H. Matsumoto, H. Ogasawara und M. Ito: "In situ and ex situ IRAS, LEED and EC-STM studies of underpotentially deposited copper on a Pt(111) electrode in sulfuric acid solution: coadsorption of sulfate ion with copper", *Surf. Sci.*, **335** (1995) 23
- [98] J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gomez, A. Aldaz und J. Clavilier: "New information on the unusual adsorption states of Pt(111) in sulphuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO", *J. Electroanal. Chem.*, **372** (1994) 265
- [99] D.A. Scherson und D.M. Kolb: "Voltammetric curves for Au(111) in acid media: a comparison with Pt(111) surfaces", *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 353
- [100] D. Aberdam, R. Durand, R. Faure und F. El-Omar: "Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: a coupled voltammetry, LEED and AES study", *Surf. Sci.*, **171** (1986) 303
- [101] A.M. Funtikov, U. Stimming und R. Vogel: "Anion adsorption from sulfuric acid on Pt(111) single crystal electrodes", *Faraday Disc.*, eingereicht
- [102] A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G. Grübel, K.G. Huang und D. Gibbs: "Reconstruction of the Pt(111) surface", *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 2192
- [103] X. Xing und D. Scherson: "Electrocatalytic properties of metal adatoms in a potential range negative to Nernstian bulk deposition", *J. Electroanal. Chem.*, **239** (1989) 321
- [104] Z. Borkowska und U. Stimming: "Perchlorate adsorption on polykristalline gold electrodes in aqueous perchloric acid", *J. Electroanal. Chem.*, **312** (1991) 237
- [105] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay und A. Wieckowski: "Investigation of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry", *J. Electroanal. Chem.*, **366** (1994) 317
- [106] Z. Shi und J. Lipkowski: "Coadsorption of Cu^{2+} and SO_4^{2-} at the Au(111) electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **365** (1994) 303
- [107] M.R. Deakin und O. Melroy: "Underpotential metal deposition on gold, monitored in situ with a quartz microbalance", *J. Electroanal. Chem.*, **239** (1988) 321
- [108] K.-P. Geyzers, Promotionsarbeit, in Vorbereitung
- [109] M. Watanabe und S. Motoo: "Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms", *Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.*, **60** (1975) 267
- [110] D. Gibbs, B.M. Ocko, D.M. Zehner und S.G.J. Morchie: "Absolute X-ray reflectivity study of the Au(100) surface", *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 7303
- [111] F. Colom und M.J. González-Tejera: "Anodic film growth on the Ru/Pt electrodes in HClO_4 and HCl solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 426
- [112] K.M. Robinson, I.K. Robinson und W.E. O'Grady: "Structure of Au(100) and Au(111) single crystal surfaces prepared by flame annealing", *Surf. Sci.*, **262** (1992) 387
- [113] A. Bewick, C. Gutiérrez und G. Larramona: "In-situ IR spectroscopy study of the ruthenium electrode in acid and alkaline solutions", *J. Electroanal. Chem.*, **332** (1992) 155

- [114] J. McBreen und S. Mukerjee: "In situ absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3399

A.4 Publikationen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Poster

- [1] M. Cappadonia, K.-M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming: "In-situ X-ray surface diffraction of the underpotential deposition of Cu on Au(100)", ESRF Users' Meeting, Grenoble (Frankreich), Dezember 1994
- [2] M. Cappadonia, K.-M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming: "In-situ X-ray surface diffraction der Cu UPD auf Au(100)", Bunsentagung, Bremen, Mai 1995
- [3] J. Schmidberger, M. Cappadonia, K.-M. Robinson und U. Stimming: "Untersuchung des Anioneneinflusses auf die Kupfer UPD auf Au(100) mit in-situ X-ray Surface Diffraction", Bunsenkolloquium, Jena, Juli 1995
- [4] U. Stimming, J. Schmidberger, K.-M. Robinson und M. Cappadonia: "In-situ X-ray surface diffraction measurements of copper UPD on gold (100)", Snowdonia Conference on Electrified Interfaces, Harlech (England), Juli 1995
- [5] M. Cappadonia, J. Schmidberger und U. Stimming: "X-ray surface diffraction investigations of ruthenium deposits on platinum single crystals in an electrochemical cell", 15th European Conference on Surface Science, Lille (Frankreich), September 1995
- [6] M. Cappadonia, J. Schmidberger, K.-M. Robinson und U. Stimming: "Investigation of the underpotential deposition of copper on Au(100) by X-ray surface diffraction", ELECTROCHEM 1995, Bangor (England), September 1995
- [7] M. Cappadonia, B. Grimm, J. Schmidberger und U. Stimming: "X-ray surface diffraction for the investigation of metal deposits at metal/liquid interfaces", 5th International Conference on the Structure of Surfaces, Aix en Provence (Frankreich), Juli 1996
- [8] M. Cappadonia, J. Schmidberger und U. Stimming: "Anion-effect on copper adsorption on Au(100). An in-situ X-ray surface diffraction investigation", 16th European Conference on Surface Science, Genua (Italien), September 1996
- [9] M. Cappadonia, B. M. Grimm, J. Schmidberger, U. Stimming und R. Vogel: "X-ray surface diffraction for the investigation of anion structures at metall/liquid interfaces", ESRF Users' Meeting, Grenoble (Frankreich), Dezember 1996,

Artikel in Fachzeitschriften

- [1] M. Cappadonia, U. Linke, K.M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming: "Anion effects on the cyclic voltammetry of copper underpotential deposition on Au(100)", *J. Electroanal. Chem.*, **405** (1996) 227
- [2] M. Cappadonia, K.M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming: "X-ray surface diffraction of metal deposits at metal/liquid interfaces. Part I: copper deposit on Au(100)", *Surface Review and Letters*, im Druck
- [3] M. Cappadonia, J. Schmidberger, W. Schwegle und U. Stimming: "X-ray surface diffraction of metal deposits at metal/liquid interfaces. Part II: ruthenium deposits on platinum", *Proceedings of the Sixth International Symposium on Electrode Processes*, Editoren: K. Itaya und A. Wieckowski, (1996)
- [4] M. Cappadonia, J. Schmidberger, W. Schwegle und U. Stimming: "X-ray surface diffraction of metal deposits at metal/liquid interfaces. Part II: ruthenium deposits on platinum", *J. Electrochem. Soc.*, eingereicht
- [5] M. Cappadonia, K.M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming: "In-situ X-ray surface diffraction of Cu UPD on Au(100)", *J. Electroanal. Chem.*, eingereicht

Vorträge

- [1] M. Cappadonia, J. Schmidberger und U. Stimming: "In-situ Röntgenbeugung zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen", InCom '96, Düsseldorf, März 1996
- [2] M. Cappadonia, J. Schmidberger, W. Schwegle und U. Stimming: "In-situ X-ray surface diffraction investigations of Ru deposits on Pt single crystal", Spring Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles (USA), Mai 1996
- [3] M. Cappadonia, J. Schmidberger und U. Stimming: "Anion-effect on copper adsorption on Au(100). An in-situ X-ray surface diffraction investigation", 16th European Conference on Surface Science, Genua (Italien), September 1996

Danksagung

Diese Arbeit hätte in der vorliegenden Form nicht gelingen können, wenn nicht noch ein paar positive Einflüsse von außen dazu beigetragen hätten.

So gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Ulrich Stimming für die interessante Themenstellung, die großzügige Förderung und wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei meiner Betreuerin Dr. Marcella Cappadonia möchte ich mich für ihre stete und unermüdliche Diskussionsbereitschaft sowie für ihre Hilfe beim Aufbau und bei der Durchführung der Experimente bedanken. Ihre Ratschläge und Unterstützung, insbesondere während der Meßzeiten am Synchrotron, haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dr. Karl-Michael Robinson danke ich für die Unterweisung in der Technik der Oberflächenröntgenbeugung und seine Hilfe bei der Durchführung dieser Messungen.

Danken möchte ich auch den Herren Gerhard Gerhards und Richard Wegner für die hervorragenden mechanischen Arbeiten zur Herstellung der Meßzellen, ohne die die Experimente nicht möglich gewesen wären.

Allen anderen Institutsmitgliedern, insbesondere Dr. Norbert Breuer, Wilm Erning, Klaus-Peter Geyzers, Thomas von der Heyden, Dr. Simin Krause, Michael Lehmann, Andrea Marmann und Wolfgang Unkauf möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre danken.

Danken möchte ich auch Burkhard Grimm und Dr. Ralf Hübel für das Korrekturlesen des Manuskripts und meiner Familie für ihren Rückhalt während der Erstellung dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich besonders herzlich bei meiner Freundin Petra Königs für das Korrekturlesen des Manuskripts und ihre große Geduld, insbesondere in den schwierigen Phasen der Arbeit, bedanken.

