

**Eine kombinierte elektrochemische und XPS-Studie  
zu ausgewählten UPD-Systemen  
auf modifizierten Au (111)-Elektroden**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

KAY-OLIVER THIEL  
aus Berlin

05. Oktober 2009

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner im Zeitraum vom 01. Oktober 2006 bis 30. September 2009 angefertigt.

Datum der mündlichen Prüfung: 18.12.2009

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner
2. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

für meine Eltern

## Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben...

... *Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner* für die hervorragende Betreuung.

... *Prof. Dr. Eckart Rühl* für die Begutachtung der Arbeit.

... *Moritz Hintze* und *Juliane Keilitz* für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

... *Annemarie Seyfarth* und *Pia Pribilla* fürs Finden der richtigen Worte.

... *Dr. Antje Vollmer* für die Unterstützung bei den Messzeiten bei BESSY II.

... *Dr. Gerald Zehl* für den regen Literatúraustausch.

... *Lore Brodricks* und *Carmen Arnaut* für Ihre Hilfe in Verwaltungsangelegenheiten.

... *Doris Schröder*, *Kersten Leo*, *Michael Keller* und *Bernd Jäckel* für Ihre Unterstützung in sämtlichen Materialangelegenheiten.

... *Erwin Biller* für seine Unterstützung in technischen Angelegenheiten.

... der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der *Prof. Dr. Zerweck-/Cassella-Stiftung* für die Finanzierung des Projekts.

... *Prof. Dr. H. Baumgärtel* für seine Fürsprache.

... *Renate* und *Rainer Thiel*, *Edeltraut Müller*, *Dirk Thiel*, *Svenja* und *Leoni Schmidt* und *Iris Gensing* für Ihr in mich gesetztes Vertrauen.



# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	IV
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 – Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1 Einleitung .....	2
1.2 Zielsetzung .....	3
1.3 Gliederung der Arbeit.....	4
2 – Theoretische Grundlagen .....	5
2.1 Die elektrochemische Doppelschicht .....	6
2.1.1 Helmholtz-Modell der starren Doppelschicht .....	6
2.1.2 Gouy-Chapman-Modell der diffusen Doppelschicht .....	7
2.1.3 Stern-Modell.....	9
2.1.4 Grahame-Modell der Tripel-Schicht und spezifische Adsorption .....	10
2.2 Unterpotentialabscheidung.....	12
3 – Beschreibung der Methoden.....	19
3.1 Zyklische Voltammetrie .....	20
3.1.1 Grundlagen .....	20
3.1.2 Experimentelles .....	21
3.2 Potentialsprung-Methoden / Chronoamperometrie .....	23
3.2.1 Grundlagen .....	23
3.2.2 Experimentelles .....	23
3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	25
3.3.1 Grundlagen .....	25
3.3.2 Experimentelles.....	26
4 – Der Einfluss von Thymin auf die UPD .....	29
4.1 Bleiabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin .....	30
4.1.1 Grundlagen der Blei-UPD auf Au (111) .....	30
4.1.2 Die Blei-UPD in Gegenwart von Thymin.....	31
4.1.3 Zusammenfassung .....	44
4.2 Bismutabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin .....	45
4.2.1 Grundlagen der Bismut-UPD auf Au (111) .....	45
4.2.2 Die Bismut-UPD in Gegenwart von Thymin.....	47
4.2.3 Zusammenfassung .....	62

4.3 Silberabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin .....	65
4.3.1 Allgemeines.....	65
4.3.2 Die Silber-UPD in Abwesenheit von Thymin.....	66
4.3.3 Koadsorption von Silber und Thymin auf der Au (111)-Elektrode .....	70
4.3.4 Thyminadsorption auf der mit Silber modifizierten Au (111)-Elektrode .....	73
4.3.5 Zusammenfassung und Diskussion .....	78
4.4 Kupferabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin.....	80
4.4.1 Allgemeines.....	80
4.4.2 Elektrochemische Untersuchungen .....	80
4.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	82
4.4.4 Nähere Untersuchungen zur Volumenabscheidung des Kupfers auf Au (111) .....	85
4.4.5 Kupfer-UPD auf der thyminmodifizierten Au (111)-Elektrode.....	91
4.4.6 Zusammenfassung .....	97
5 – Metallabscheidung auf Silbersubstraten.....	99
5.1 Kupferabscheidung auf Silber / Au (111) .....	100
5.1.1 Einführung.....	100
5.1.2 Kupferabscheidung auf der ersten Monolage Silber.....	100
5.1.3 Kupferabscheidung auf der zweiten Monolage und der Volumenphase Silber ....	109
5.1.4 Kupferabscheidung auf der ersten Monolage Silber in Gegenwart von Thymin..	111
5.1.5 Zusammenfassung .....	117
5.2 Bismutabscheidung auf Silber / Au (111) .....	119
5.2.1 Einführung.....	119
5.2.2 Bismutabscheidung auf der Silbermonolage / Au (111) .....	119
5.2.3 Bismutabscheidung auf der zweiten Monolage und der Volumenphase Silber....	126
5.2.4 Zusammenfassung .....	130
6 – Zusammenfassung / Summary .....	131
6.1 Grafische Zusammenfassung .....	132
6.2 Zusammenfassung.....	133
6.3 Summary .....	136
7 – Anhang .....	139
7.1 Literaturverzeichnis.....	140
7.2 Publikationsliste .....	151
7.2.1 Zeitschriftenbeiträge.....	151
7.2.2 Konferenzbeiträge (Vorträge) .....	151

7.2.3 Konferenzbeiträge (Poster) .....	152
7.3 Verwendete Abkürzungen.....	153



# **1 – Einleitung und Zielsetzung**

## 1.1 Einleitung

Die Erforschung von Struktur und chemischen Verhalten der elektrochemischen Abscheidung von Metallen auf Oberflächen spielt eine wichtige Rolle sowohl für technische und industrielle Anwendungen als auch im Bereich der Grundlagenforschung.

Metallische Überzüge dienen dem Schutz vor Korrosion oder der Herstellung glänzender Oberflächen. In der Computertechnologie spielen Nanostrukturen bei Schreib- und Leseköpfen von Festplatten eine wichtige Rolle. Besonders hervorzuheben ist die elektrokatalytische Aktivität dünner Metallfilme<sup>[1]</sup>, die als Modellsysteme für Katalysatoren in Brennstoffzellen dienen. Dabei ist die Struktur der Elektrodenoberflächen entscheidend für viele elektrochemische und elektrokatalytische Reaktionen.

Insbesondere die ersten Stadien der Adsorption von Metallatomen bestimmen die Struktur und die Eigenschaften der abgeschiedenen Metalllagen. Adsorbierte Metallatome und Moleküle besitzen elektronische Eigenschaften, die deutlich von denen ihrer Volumenphasen abweichen können. Ebenso beeinflussen die Adsorbatschichten auch die elektronischen Eigenschaften des Substrats<sup>[2]</sup>.

Häufig werden organische Additive eingesetzt, um bestimmte Oberflächenstrukturen zu erzeugen. Hierbei spielen SAMs (*self-assembling monolayers*) eine wichtige Rolle. Ein prominentes Beispiel hierfür sind langkettige Thiole<sup>[3]</sup>, die adsorbiert auf Goldelektroden als Schablonen (*template*) für die Abscheidung dünner Metallschichten mit definierten Oberflächenstrukturen dienen.

Die Klasse der Nukleobasen<sup>[4, 5]</sup> ist ebenfalls intensiv untersucht worden, so wurden die Eigenschaften der Nukleobase Thymin an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche mit elektrochemischen und bildgebenden Methoden untersucht. Dabei wurden Erkenntnisse über die Potentialabhängigkeit des Adsorptionszustands und auch über den Einfluss auf die Abscheidung von Blei<sup>[6]</sup>, Kupfer, Silber<sup>[7, 8]</sup> und Thallium<sup>[9]</sup> auf Au (111)-Elektroden im Unterpotential- und Überpotentialbereich erhalten.

Auch in industriellen Prozessen wird organischen Additiven eine sehr hohe Bedeutung beigemessen. Sie kommen als Glanzbildner (*brightener*), Beschleuniger (*accelerator*) und Nivellierer (*leveler*) zum Einsatz und bestimmen maßgeblich die Qualität der abgeschiedenen Metallschichten. Jedoch ist der Einfluss der Additive auf den Abscheidungsmechanismus häufig unbekannt. Die Zusammensetzung der Elektrolytlösungen bezogen auf die Kombination der Additive wurde überwiegend auf empirischem Wege gefunden.

Durch die Aufklärung der Wirkmechanismen von organischen Molekülen auf die Metallabscheidung, kann es ermöglicht werden, Vorhersagen über den Einfluss bestimmter organischer Substanzklassen auf den Abscheidungsprozess zu treffen.

Neben organischen Additiven ist auch die Modifikation des Substrats mit metallischen Adsorbatschichten von Bedeutung. Bei industriellen Produkten dienen diese Schichten als Haftvermittler (*seed layer*) oder als sogenannte Opferanode zum Schutz hochwertiger Metallüberzüge vor Korrosion.

Auf einer Monolage eines Metalls, die auf einem Fremdsubstrat abgeschieden wurde und dadurch neue elektronische Eigenschaften besitzt, ist es möglich eine Unterpotentialabscheidung durchzuführen, die sonst nicht stattfinden könnte. Auf der Elektrodenoberfläche entstehen Sandwichstrukturen, die auch im Bereich der Halbleiterherstellung von Bedeutung sind<sup>[10]</sup>.

### **1.2 Zielsetzung**

Ziel der Arbeit ist es zum einen, neue Erkenntnisse über den Einfluss von Thymin auf die Unterpotentialabscheidung von Bismut, Blei, Kupfer und Silber auf der Gold (111)-Elektrode zu gewinnen. Insbesondere soll durch die Kombination elektrochemischer Methoden mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Aussage über den Adsorptionszustand von Thymin und auch über die abgeschiedenen Metallschichten getroffen werden.

Zum anderen soll durch die Abscheidung verschiedener Silberschichten auf der Gold (111)-Elektrode die Austrittsarbeit des Substrats so verändert werden, dass eine Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf einem Silbersubstrat erreicht werden kann. Die Existenz einer elektrochemisch abgeschiedenen Kupfermonolage oder -submonolage auf der mit Silber modifizierten Gold (111)-Oberfläche soll mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden. Ebenso soll der Einfluss des Substrats auch an der Unterpotentialabscheidung von Bismut überprüft werden.

### **1.3 Gliederung der Arbeit**

Im Anschluss an dieses einführende Kapitel werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen, die für die vorliegende Arbeit von Relevanz sind, zusammenfassend beschrieben. Das dritte Kapitel bietet einen Überblick über die eingesetzten Methoden und erläutert die experimentellen Bedingungen.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Unterpotentialabscheidung von Bismut, Blei, Kupfer und Silber in Gegenwart von Thymin auf der Au (111)-Elektrode mit elektrochemischen Methoden und Röntgenphotoelektronenspektroskopie vorgestellt.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Ergebnissen über die Untersuchungen der Unterpotentialabscheidung von Bismut und Kupfer auf der mit Silber modifizierten Au (111)-Elektrode.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse abschließend in deutscher und englischer Sprache zusammengefasst.



## **2 – Theoretische Grundlagen**

## 2.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Vorgänge finden an der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten statt.

Taucht man eine Metallelektrode in einen Elektrolyten, bildet sich auf der Lösungsseite nahe der Elektrodenoberfläche eine Phasengrenzfläche aus, deren Eigenschaften sich grundlegend von denen der restlichen Lösung unterscheiden. Diese Region wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Die Größe dieser Schicht ist konzentrationsabhängig und kann bei einem 1 mM Elektrolyten bis zu 100 Å betragen.

In diesem wird Abschnitt ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Theorien zur Doppelschicht gegeben, ohne dabei detailliert in die mathematischen Grundlagen einzusteigen.

### 2.1.1 Helmholtz-Modell der starren Doppelschicht

Das einfachste Modell einer elektrochemischen Doppelschicht bzw. der Struktur der Metall-Elektrolyt-Interphase wurde 1879 von *H. L. von Helmholtz* beschrieben<sup>[11]</sup>. In diesem Modell befindet sich die Überschussladung der Lösungsseite ausschließlich in einer Ebene mit einem festen Abstand zur Elektrode. Die Dicke der *Helmholtz*-Schicht  $d_{\text{Helmholtz}}$  wird durch die Hydrathülle der Ionen bestimmt (vgl. Abbildung 2.1a). Die Überschussladung auf der Metallseite befindet sich an der Metalloberfläche.

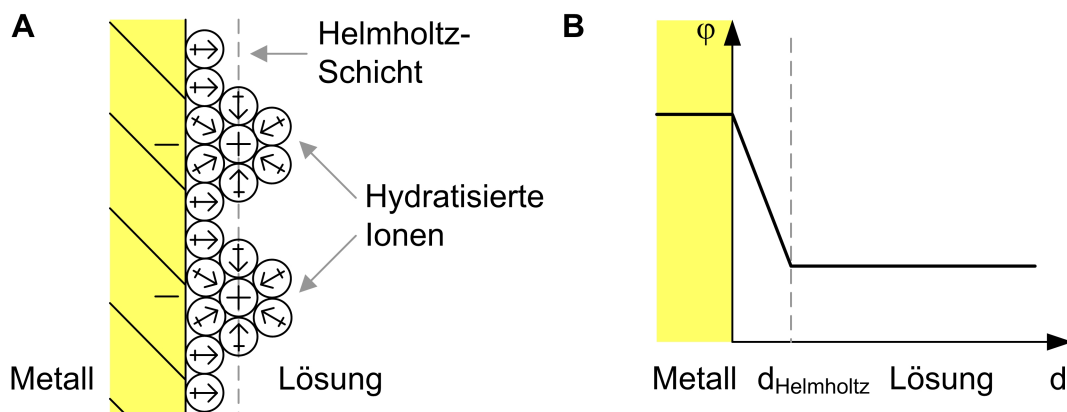


Abbildung 2.1 – (A) Helmholtz-Modell der starren Doppelschicht; (B) Potentialverlauf in der starren Doppelschicht

Die Interphase besteht demnach aus zwei vom Betrag her gleich, aber entgegengesetzt geladenen Schichten. Dies entspricht dem Bild eines Plattenkondensators. Die Änderung des

Potentials innerhalb der Doppelschicht ist linear zum Abstand der Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 2.1b). Für die Kapazität eines Plattenkondensators gilt<sup>[12]</sup>:

$$C = \frac{Q}{E} = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Gl. 2-1}$$

mit  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  Dielektrizitätskonstante in  $As(Vm)^{-1}$   
 $A$  Elektrodenfläche in  $m^2$   
 $d$  Abstand der Elektroden in  $m$

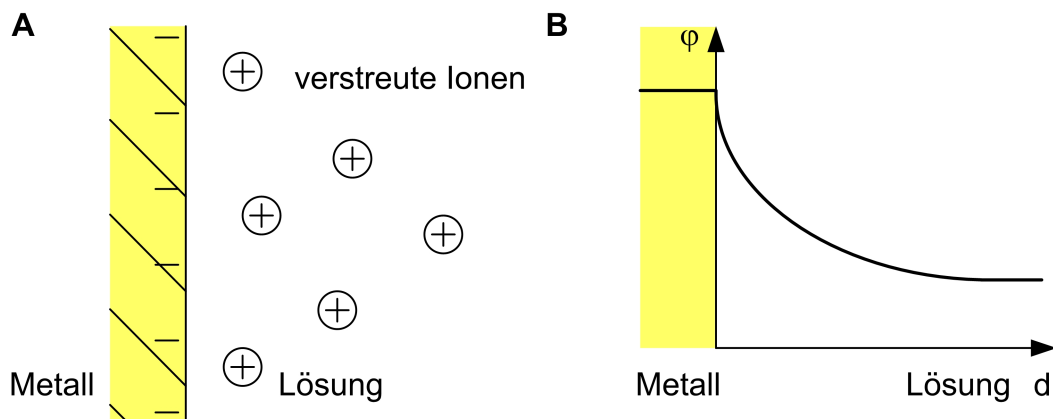
bzw. auf die Fläche bezogen:

$$c = \frac{q}{E} = \frac{\epsilon}{d} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Das einfache *Helmholtz*-Modell stößt jedoch schnell an seine Grenzen. Denn bei konstanten Werten für  $\epsilon$  und  $d$  wird eine potentialunabhängige Kapazität vorausgesagt. Experimente zeigen jedoch ein potentialabhängiges Verhalten der Doppelschichtkapazität.

### 2.1.2 Gouy-Chapman-Modell der diffusen Doppelschicht

*G. Gouy*<sup>[13]</sup> (1910) und *D. L. Chapman*<sup>[14]</sup> (1913) entwickelten unabhängig voneinander ein neues Modell der Interphase zwischen Metall und Elektrolyt. Unterschiede zum Modell von *Helmholtz* bestehen darin, dass angenommen wird, die Lösung bestünde aus punktförmigen Ionen in einem dielektrischen Kontinuum und die Überschussladung auf der Lösungsseite sei nicht auf eine starre Schicht beschränkt. Hinter der Theorie steht die Überlegung, dass die Verteilung der Ionen auf der Lösungsseite der Doppelschicht durch zwei konkurrierende Effekte bestimmt wird.



**Abbildung 2.2** – (A) *Gouy-Chapman*-Modell der diffusen Doppelschicht; (B) Potentialverlauf in der diffusen Doppelschicht

Zum einen werden die Ionen durch die thermische Bewegung gleichmäßig im Elektrolyten verteilt. Dem gegenüber stehen die elektrostatische Anziehung und Abstoßung der Ionen zur bzw. von der Elektrode. Ionen, die die entgegengesetzte Ladung der Elektrodenoberfläche besitzen, werden von der Elektrode angezogen. Ionen mit gleicher Ladung wie die Elektrode erfahren eine Abstoßung. Hierdurch kommt es auf der Lösungsseite der Interphase zur Anreicherung von Ionen, die entgegengesetzt zur Elektrode geladenen sind. Damit versagt in diesem Bereich die Elektroneutralität. Es bildet sich eine sogenannte diffuse Doppelschicht (Abbildung 2.2a) aus.

Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist durch Gl. 2-3 gegeben. Deren Herleitung erfolgt analog zur *Debye-Hückel*-Theorie und kann detailliert den Lehrbüchern der Physikalischen Chemie (z. B. <sup>[15]</sup>) entnommen werden. Aus der Gl. 2-3 erkennt man, dass die Doppelschichtdicke  $\kappa$  mit zunehmender Konzentration der Ionen abnimmt.

$$\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2N_A e^2 I}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

mit Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die Dicke der diffusen Doppelschicht bei unterschiedlichen Konzentrationen und Wertigkeiten der Ionen in wässrigen Elektrolytlösungen. Bereits bei Konzentrationen von 1 mol/l ist die Dicke der diffusen Doppelschicht in der Größenordnung der starren *Helmholtz*schicht. Zum Vergleich: ein solvatisiertes Lithiumion hat den Radius von 2,4 Å<sup>[16]</sup>, die diffuse Doppelschicht eines univalenten 1 M Elektrolyten beträgt nach der *Gouy-Chapman*-Theorie 3 Å. Dadurch, dass die Ionen als Punktladungen betrachtet werden, würde die Doppelschichtdicke bei noch höheren Konzentrationen kleiner als der Ionenradius werden.

**Tabelle 2-1** – Länge der Doppelschicht in Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m) bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen und Ionenwertigkeiten in Wasser ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \sim 78$ <sup>[17]</sup>) bei T = 298 K berechnet nach Gl. 2-3;

	0,001 M	0,01 M	0,1 M	1 M
1:1 Elektrolyt	96	30	9,6	3,0
1:2 Elektrolyt	55	18	5,5	1,8
2:2 Elektrolyt	48	15	4,8	1,5

Der Potentialverlauf in der diffusen Doppelschicht ist in Abbildung 2.2b gezeigt und folgt der nachstehenden Gleichung:

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right). \quad \text{Gl. 2-4}$$

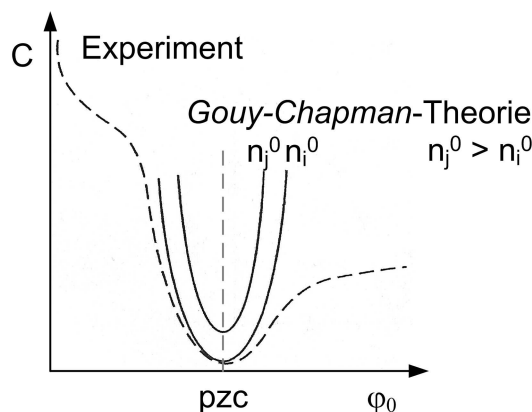
Für den Fall, dass sich das elektrische Potential der Elektrode nicht vom elektrischen Potential des Elektrolyten unterscheidet, gibt es keine Überschussladung in der diffusen Doppelschicht.

Man spricht dann vom Nullladungspotential der Elektrode (*potential of zero charge, pzc*).

Die Doppelschichtkapazität lässt sich in Abhängigkeit eines angelegten Potentials  $\varphi_0$  nach Gl. 2-5 berechnen. Sie hat ihr Minimum genau beim Nullladungspotential (vgl. Abbildung 2.3).

$$C = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n^0}{kT}} \cosh\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right). \quad \text{Gl. 2-5}$$

Die Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität stellt eine Verbesserung des *Gouy-Chapman*-Modells der diffusen Doppelschicht gegenüber der starren *Helmholtz*-Schicht dar. Allerdings zeigt ein Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Werten, dass die *Gouy-Chapman*-Theorie nur in sehr verdünnten Elektrolyten und nur bei Potentialen in der Nähe des Minimums der Kapazitätskurve (vgl. Abbildung 2.3) anwendbar ist.

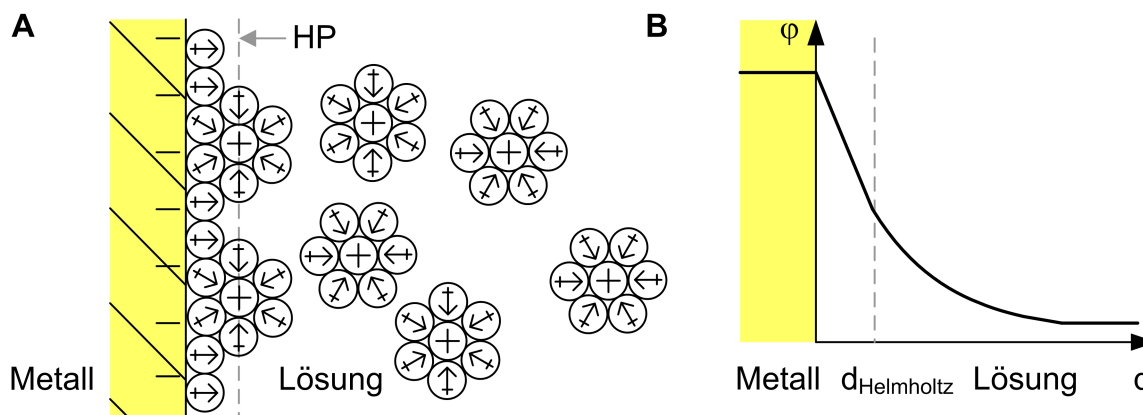


**Abbildung 2.3** – Die Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit vom angelegten Potential; modifizierte Abbildung aus <sup>[18]</sup>; durchgezogene Linien: nach der Gouy-Chapman-Theorie bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen; gestrichelte Linie: experimentell bestimmte Doppelschichtkapazität;

### 2.1.3 Stern-Modell

*O. Stern*<sup>[19]</sup> hat 1924 ein Modell der Interphase zwischen Elektrode und Elektrolyt entwickelt, das die Modelle von *Helmholtz* und von *Gouy* und *Chapman* vereint. Demnach ist die elektrochemische Doppelschicht in zwei Abschnitte unterteilt. Den ersten Abschnitt bildet die starre Doppelschicht dicht an der Elektrodenoberfläche. Daran schließt sich eine diffuse Doppel-

schicht mit statistischer Verteilung der Ionen an (vgl. Abbildung 2.4a). Der Potentialverlauf ist in Abbildung 2.4b gezeigt.



**Abbildung 2.4** – (A) Stern-Modell der Interphase zwischen Elektrode und Elektrolyt (HP = Helmholtzschicht); (B) Potentialverlauf in der Interphase

Im Gegensatz zur *Gouy-Chapman*-Theorie stellen die Ionen keine Punktladungen dar, sie sind von einer Solvathülle umgeben. Somit können sie sich der Elektrode nur bis auf einen Mindestabstand  $d_{Helmholtz}$  nähern. Die Unterteilung der Interphase in zwei Teile ist gleichbedeutend mit der Unterteilung der Doppelschichtkapazität in zwei Beiträge. Diese verhalten sich wie in Reihe geschaltete Kondensatoren:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Die einzelnen Beiträge  $C_H$  und  $C_{GC}$  entsprechen den Doppelschichtkapazitäten aus dem *Helmholtz*-Modell Gl. 2-1 bzw. Gl. 2-2 bzw. dem *Gouy-Chapman*-Modell Gl. 2-5. Entsprechend Gl. 2-6 wird die Doppelschichtkapazität durch  $C_{GC}$  bei niedrigen und durch  $C_H$  bei hohen Elektrolytkonzentrationen bestimmt.

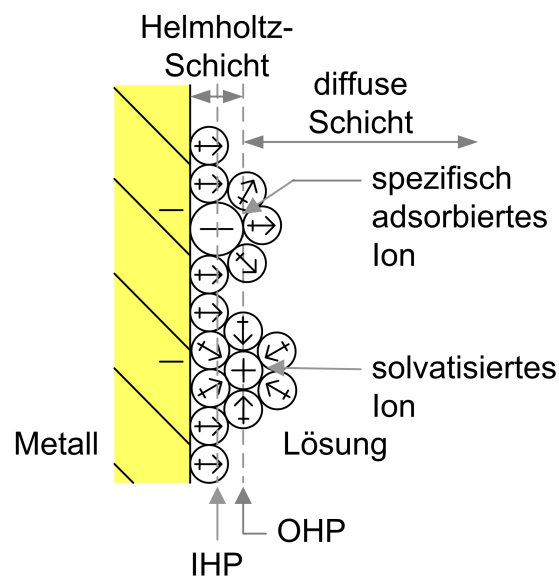
Experimentelle Untersuchungen von *D. C. Grahame*<sup>[20]</sup> zeigen eine gute Übereinstimmung mit der *Stern*-Theorie für bestimmte Ionen. Andere Ionen hingegen gehorchen nicht dieser Theorie. Ursache hierfür ist die spezifische Adsorption auf der Elektrodenoberfläche.

### 2.1.4 *Grahame*-Modell der Tripel-Schicht und spezifische Adsorption

Die Ionen im Elektrolyten beeinflussen nach den Theorien von *Stern* bzw. *Gouy* und *Chapman* die Kapazität der Interphase nach Gl. 2-3 nur durch die Ionenstärke  $I$  bzw. die darin enthaltene Wertigkeit  $z$ . Somit müssten sich alle univalenten (1:1) Elektrolyten gleich verhalten. Dies steht aber im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen. Bestimmte Ionen wie

zum Beispiel Bromid, Chlorid oder Sulfat zeigen ein spezifisches Verhalten in der potential-abhängigen Kapazitätsmessung.

Daher hat *D. C. Grahame*<sup>[20]</sup> (1947) das *Stern-Modell* unter Berücksichtigung der spezifischen Adsorption erweitert. Spezifisch adsorbierte Ionen haben ihre Solvathülle ganz oder teilweise verlassen und sind direkt und oft relativ stark an die Elektrodenoberfläche gebunden. Ihr Abstand zur Elektrodenoberfläche ist somit geringer als der Abstand der solvatisierten Ionen im *Helmholtz-Modell*. Man unterscheidet daher, wie in *Abbildung 2.5* gezeigt, die innere *Helmholtz-Fläche* (*inner Helmholtz plane, IHP*) und die äußere *Helmholtz-Fläche* (*outer Helmholtz plane, OHP*). Dahinter schließt sich eine diffuse Schicht an.



**Abbildung 2.5** – *Grahame-Modell* der Interphase zwischen Elektrode und Elektrolyt; In der Literatur (z. B. <sup>[21]</sup>) wird die Schicht zwischen IHP und OHP häufig als *Stern-Schicht* bezeichnet.

## 2.2 Unterpotentialabscheidung

Ein Metall  $Me$  kann aus einem  $Me^{z+}$ -haltigen Elektrolyten auf der Kathode abgeschieden werden, wenn das Elektrodenpotential  $E$  negativer ist als das *Nernst*-Gleichgewichtspotential  $E_N(Me/Me^{z+})$  der Elektrode  $Me/Me^{z+}$ . Das *Nernst*-Gleichgewichtspotential ist gegeben durch:

$$E_N = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \right) \quad \text{Gl. 2-7}$$

- mit  $E_0$  Standardpotential,  
 $R$  Universelle Gaskonstante  $8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $T$  Temperatur in  $K$ ,  
 $z$  Zahl der übertragenen Elektronen,  
 $F$  Faradaykonstante  $96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ,  
 und  $a_i$  Aktivität der Phase  $i$ .

Außerdem ist bekannt, dass einige Metalle  $Me$  auf fremden Substraten  $S$  bereits bei Potentialen, die positiver als das *Nernst*-Gleichgewichtspotential sind, aus dem Elektrolyten abgeschieden werden können (vgl. Abbildung 2.6). Dieses Phänomen wird als Unterpotentialabscheidung bezeichnet<sup>[22, 23]</sup>.

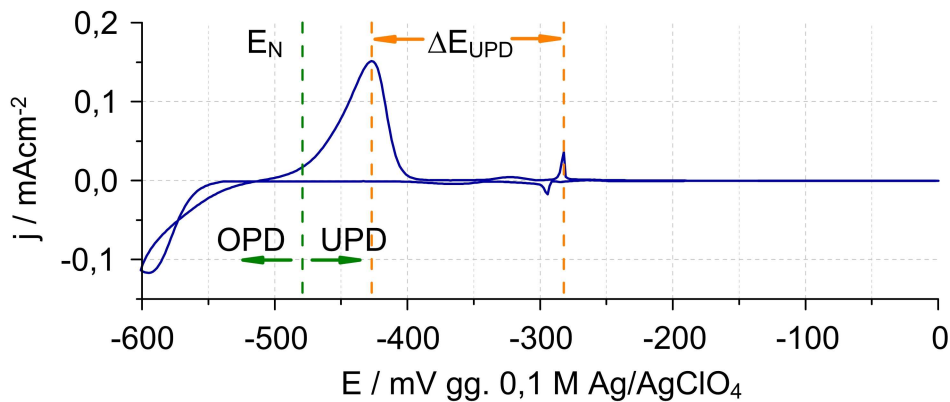
Daher unterscheidet man in Abhängigkeit vom Potential zwei Fälle:

Überpotentialabscheidung (*overpotential deposition*, OPD)

$$\Delta E = E - E_N(Me/Me^{z+}) < 0 \quad \text{Gl. 2-8}$$

Unterpotentialabscheidung (*underpotential deposition*, UPD)

$$\Delta E = E - E_N(Me/Me^{z+}) > 0 \quad \text{Gl. 2-9}$$

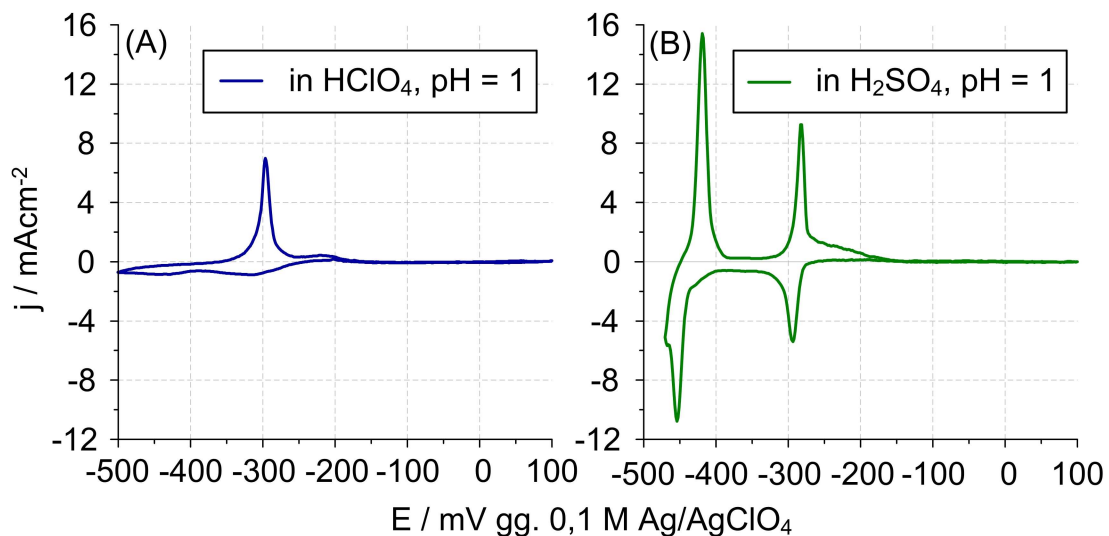


**Abbildung 2.6** – Zyklovoltammogramm der Bismutabscheidung auf Au (111); Elektrolyt 0.5 mM  $Bi_2O_3$  und 100 mM  $HClO_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C; Nernst-Gleichgewichtspotential  $E_N = -480 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{UPD} = 145 \text{ mV}$



Die UPD ist unter anderem von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten (Konzentration, Anionen, pH-Wert und Additive), vom Substrat und dem angelegten Potential abhängig. Durch spezifische Adsorption der Anionen kann der Beginn und auch der Mechanismus der Unterpotentialabscheidung beeinflusst werden<sup>[24]</sup>. Dieser Einfluss der Anionen im Elektrolyten ist in Abbildung 2.7 sehr gut erkennbar. Gezeigt ist das Zyklovoltammogramm der Abscheidung von Kupfer auf der (111)-Oberfläche von Gold (Au (111)) aus 100 mM Perchlorsäure (a) und 50 mM Schwefelsäure (b). Sulfationen können auf der Oberfläche adsorbieren, während Perchlorationen dies nicht tun. In Anwesenheit von Sulfat findet die UPD deutlich beschleunigt statt (siehe auch Kapitel 4).

Bereits Mitte der 1970er Jahre wurden die Bedingungen für das Auftreten der UPD von *D. M. Kolb* et al. näher untersucht<sup>[25-27]</sup>. Dabei stand die Unterpotentialverschiebung (*underpotential shift*,  $\Delta E_{UPD}$ , vgl. Abbildung 2.6) im Fokus, die die Differenz der chemischen Potentiale, der in der UPD abgeschiedenen Monolage(n)  $\mu_{Mono}$  und der in der OPD abgeschiedenen Volumenschichten  $\mu_{Metall}$ , darstellt.



**Abbildung 2.7** – Zyklovoltammogramm der Cu-UPD auf Au (111); (A) Elektrolyt 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C; (B) Elektrolyt 1 mM  $\text{CuSO}_4$ , 50 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C;

Aus den Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktionen der UPD (Gl. 2-10a) und der OPD (Gl. 2-10b) lassen sich die chemischen Potentiale bestimmen.



## Kapitel 2 – Theoretische Grundlagen

Für das elektrochemische Potential der Monolage(n) auf einem fremden Substrat gilt im Gleichgewicht Gl. 2-11a. Analog dazu gilt für die Volumenabscheidung Gl. 2-11b.

$$\mu_{Mono} + ze\varphi_{Mono} = \mu_{Me_{solv}^{z+}} + ze\varphi_{Me_{solv}^{z+}} \quad \text{Gl. 2-11a}$$

$$\mu_{Metall} + ze\varphi_{Metall} = \mu_{Me_{solv}^{z+}} + ze\varphi_{Me_{solv}^{z+}} \quad \text{Gl. 2-11b}$$

Die Umformung liefert Gl. 2-12a bzw. Gl. 2-12b.

$$\mu_{Mono} - \mu_{Me_{solv}^{z+}} = +ze(\varphi_{Me_{solv}^{z+}} - \varphi_{Mono}) \quad \text{Gl. 2-12a}$$

$$\mu_{Metall} - \mu_{Me_{solv}^{z+}} = +ze(\varphi_{Me_{solv}^{z+}} - \varphi_{Metall}) \quad \text{Gl. 2-12b}$$

Die Subtraktion der Gl. 2-12a von Gl. 2-12b bei gleicher Elektrolytzusammensetzung, also bei gleichem  $\tilde{\mu}_{Me_{solv}^{z+}}$ , liefert die Differenz der chemischen Potentiale, die Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{UPD}$ :

$$\mu_{Metall} - \mu_{Mono} = ze(\varphi_{Mono} - \varphi_{Metall}) = ze\Delta E_{UPD} \quad \text{Gl. 2-13}$$

Zur Entwicklung eines Modells, mit dem man quantitativ erklären kann, weshalb die UPD von Metallatomen auf Fremdsubstraten in vielen Fällen energetisch der OPD bevorzugt ist, wurde die Unterpotentialverschiebung mit verschiedenen anderen physikalischen Eigenschaften in Korrelation gebracht.

Für eine Metall-Adatom-Bindung ist es allgemein akzeptiert, dass die Ladungsmenge, die vom Adatom auf das Substratmetall übertragen wird, proportional zu der Differenz der Elektronegativitäten ist. Dies führt zu einer Polarisierung der Elektronenverteilung.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>[28]</sup> wurde die Unterpotentialverschiebung daher mit der Elektronegativität korreliert. Besser als die Elektronegativitäten ist die Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten von Substrat und Adatom zur Korrelation geeignet, da diese genauer bestimmt sind als die Elektronegativitäten. Zwischen den Elektronegativitäten nach *Mulliken*  $\chi_M$  (Gl. 2-14a). bzw. *Pauling*  $\chi_P$  (Gl. 2-14b) und den Austrittsarbeiten  $\Phi$  gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_A + E_A) \cong \Phi \quad \text{Gl. 2-14a}$$

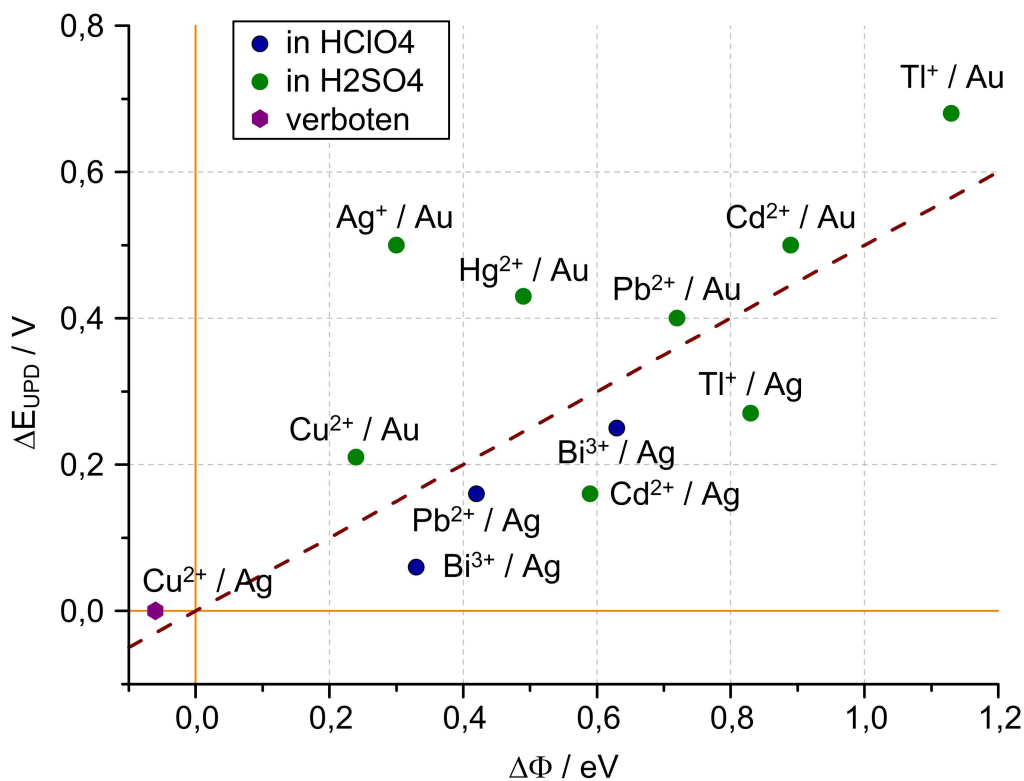
$$\chi_P = \frac{1}{2}\Phi - const. \quad \text{Gl. 2-14b}$$

Mit zunehmenden Differenzen in den elektronischen Austrittsarbeiten beider Metalle kommt es zu einem partiellen Ladungstransfer, der ionische Charakter der Metall-Adatom-Bindung nimmt zu. *Kolb* et al. gehen deshalb davon aus, dass dieser ionische Anteil der chemischen Bindung des Metall-Adatom-Komplexes für die Abscheidung der ersten Monolage bei Unterpotentialen verantwortlich ist.

In Abbildung 2.8 ist die Korrelation der Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{UPD}$  zur Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  bei verschiedenen UPD-Systemen gezeigt. In dieser Auftragung lässt sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, ein linearer Zusammenhang nach

$$\Delta E_{UPD} = \alpha \Delta\Phi \quad \text{mit } \alpha = 0,5 \text{V eV}^{-1} \quad \text{Gl. 2-15}$$

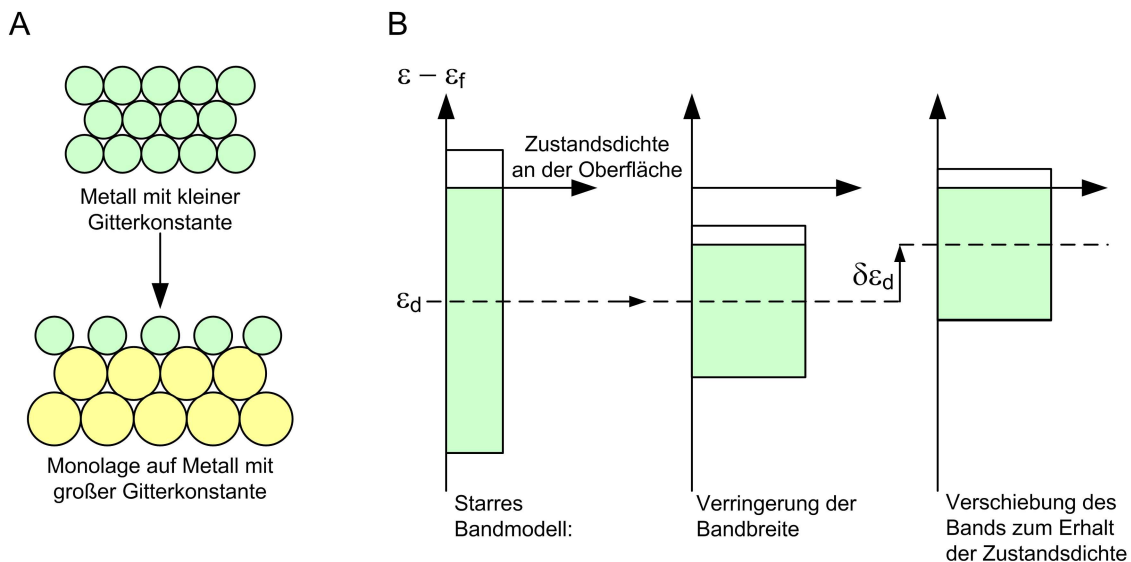
erkennen. Bei Substrat-Metall-Paaren mit einem sehr kleinen oder einem negativen  $\Delta\Phi$ , wie zum Beispiel die Abscheidung von Kupfer auf Silbersubstraten, konnte keine UPD beobachtet werden. Weitere Beispiele dazu sind in der Literatur<sup>[26]</sup> genannt.



**Abbildung 2.8** – Relation der Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{UPD}$  zur Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  bei verschiedenen UPD-Systemen. Erstellt nach <sup>[26]</sup>; blaue Datenpunkte wurden in Perchlorsäure aufgenommen, grüne Datenpunkte wurden in Schwefelsäure aufgenommen; die Bezeichnung  $Me^{z+} / S$  bedeutet  $Me^{z+}$  ist auf Substrat  $S$  adsorbiert

A. Ruban et al. haben 1997 mittels DFT-Rechnungen ein einfaches Modell der elektronischen Oberflächenstruktur von Edelmetallen entwickelt<sup>[29]</sup>. Bringt man eine Submonolage oder Monolage einer kleineren Atomsorte auf das Gitter einer größeren Atomsorte auf, so erhöht sich der Abstand zwischen den kleineren Atomen (vgl. Abbildung 2.9a). Durch den erhöhten Abstand verringert sich die Breite der d-Bänder (Valenzbänder). Im umgekehrten Fall, also wenn man eine Lage größerer Atome auf das Gitter eines kleineren Atoms aufbringt, verringert sich der Abstand und die d-Bänder werden breiter.

Dies würde eine Änderung in der Besetzung der d-Band-Zustandsdichte bedeuten, die von Monolagensystemen jedoch nicht bevorzugt wird. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der mittleren Lage der d-Bänder  $\varepsilon_d$  (vgl. Abbildung 2.9b). Das Vorzeichen und das Ausmaß dieser Veränderung sind sowohl von den Atomradien der beiden Metalle als auch von der Besetzung der d-Bänder abhängig.



**Abbildung 2.9** – (A) Veränderung des Atomabstands beim Abscheiden eines Metalls mit kleinerer Gitterkonstante auf einem Substrat mit größerer Gitterkonstante; (B) Veränderung der Breite des d-Bands (hier: Füllung  $> 0.5$ ) beim Aufbringen auf ein fremdes Substrat und die daraus resultierende Verschiebung des d-Bands; Abbildung nach <sup>[29]</sup> erstellt und modifiziert;

Obwohl die d-Bänder der Edelmetalle vollständig gefüllt sind, korrelieren auch diese mit der umgebenden Elektronendichte. *Ruban* gibt ebenfalls an, dass dies auch entsprechend für die Rumpfelektronen gelten sollte.

Somit würde sich eine in der UPD abgeschiedene Submonolage oder Monolage durch geeignete spektroskopische Untersuchungsmethoden, wie UPS oder XPS, von einer abgeschiedenen Volumenschicht unterscheiden lassen.

Im Modell von *C. G. Sánchez et al.*<sup>[30]</sup> (1999) bzw. in der mathematischen Korrektur durch *M. I. Rojas et al.*<sup>[31]</sup> (2000) wird anhand der Edelmetalle beschrieben, dass die Abscheidung von Submonolagen und Monolagen kleinerer Atomsorten auf Einkristallsubstraten größerer Atomsorten kleine oder gar negative Unterpotentialverschiebungen liefert. Eine negative Unterpotentialverschiebung bedeutet, dass die OPD in solchen Systemen bevorzugt gegenüber der UPD ablaufen müsste. Umgekehrt gilt demnach, dass bei großen Adsorbaten auf kleineren Substraten die UPD stark bevorzugt sein sollte. Das theoretische Modell basiert auf einem

## Kapitel 2 – Theoretische Grundlagen

thermodynamischen Kreisprozess und berücksichtigt dabei die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat, die Kompressions- bzw. Expansionsenergie der isolierten Monolage<sup>[32]</sup>, die Kohäsionsenergie der Adsorbatmonolage im Vakuum und die Kohäsionsenergie im Adsorbatkristall. Allerdings werden weder Lösemittel- noch Anioneneffekte berücksichtigt. Während dieses Modell für bestimmte Adsorbat-Substrat-Paare treffende Voraussagen macht, steht die Prognose einer negativen Unterpotentialverschiebung für die Abscheidung einer Kupfermonolage auf einer Gold (111)-Fläche im Widerspruch zu experimentellen Erkenntnissen (z. B. <sup>[2]</sup> und darin enthaltene Verweise).



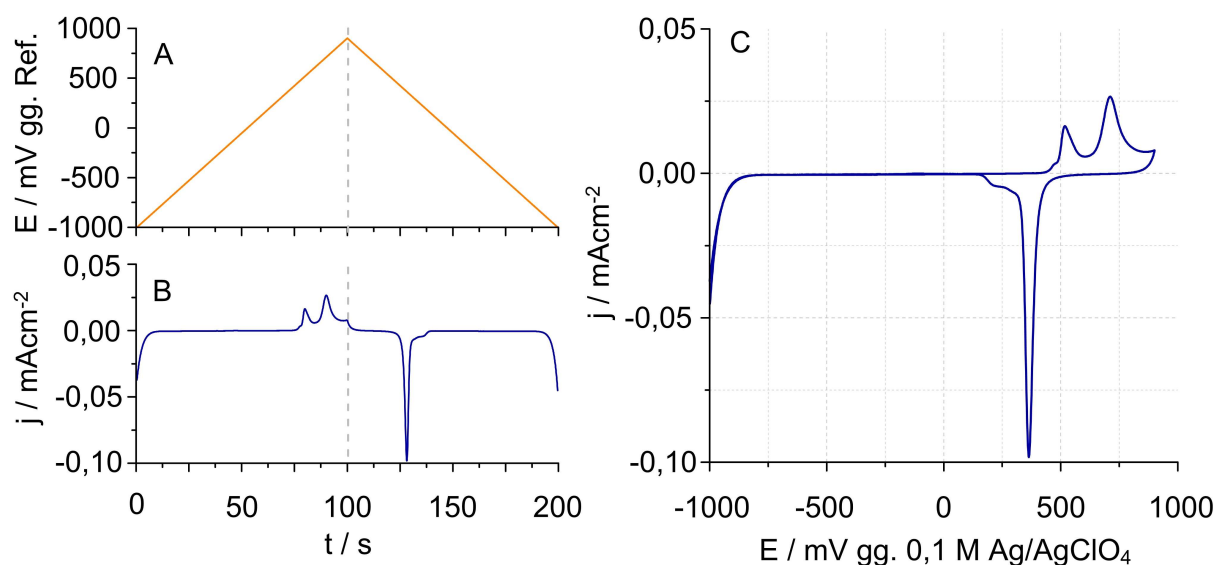
## **3 – Beschreibung der Methoden**

### 3.1 Zyklische Voltammetrie

#### 3.1.1 Grundlagen

Die zyklische Voltammetrie ist eine Standardmethode zur Untersuchung von Elektrodenprozessen in der Elektrochemie<sup>[33]</sup>.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde zur Minimierung von Ohmschen Widerständen mit einer Drei-Elektroden-Anordnung gearbeitet. In dieser Anordnung wird ein Potential auf der Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) relativ zur Referenzelektrode (*reference electrode*, RE) vorgegeben und der Stromfluss zwischen der WE und der Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) gemessen.



**Abbildung 3.1** – (A) Variation des Elektrodenpotentials mit der Zeit; (B) Stromfluss zwischen WE und CE (C) resultierendes CV

Dabei wird das Elektrodenpotential  $E$  linear mit der Zeit zwischen einer kathodischen  $E_1$  und einer anodischen Grenze  $E_2$  und umgekehrt variiert (Abbildung 3.1a). Aufgrund der Form der Potentialkurve wird diese Methode auch als Dreiecksspannungsmethode<sup>[34]</sup> bezeichnet.

Gleichzeitig wird die Antwort des Systems, also der Stromfluss  $i$  zwischen WE und CE registriert (Abbildung 3.1b).

Trägt man den gemessenen Strom bzw. die auf die Elektrodenfläche bezogene Stromdichte  $j$  als Funktion des Potentials auf, so erhält man das Zyklovoltammogramm (*cyclic voltammogram*, CV, Abbildung 3.1c).



### 3.1.2 Experimentelles

Die Arbeitselektrode (WE) bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen war ein Goldeinkristall mit (111)-Fläche der Firma MaTeCK, Jülich mit einem Durchmesser von 0,5 cm bzw. einer Oberfläche von 0,196 cm<sup>2</sup>. Alle in dieser Arbeit angegebenen Stromdichten beziehen sich auf diese WE. Vor jeder Messung wurde die WE in einem 1:1-Gemisch aus 30 %igem Wasserstoffperoxid und 25 %iger Ammoniaklösung gereinigt und anschließend in der nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners zur leichten Glut erhitzt und danach im Argonstrom abgekühlt. Der Kontakt der (111)-Fläche mit dem Elektrolyten wurde durch die hängende Meniskuskonfiguration hergestellt (vgl. Abbildung 3.2).

Als Referenzelektrode (RE) diente eine Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode. Sie besteht aus einem Silberdraht, der in eine Lösung aus 0,1 M Silberperchlorat und 0,1 M Perchlorsäure eintaucht. Die RE ist über eine Salzbrücke, die 0,1 M Perchlorsäure enthält, mit dem Elektrolyten verbunden. Dadurch wird eine Verunreinigung des Elektrolyten durch Silberionen vermieden bzw. vernachlässigbar klein. Das Potential dieser Referenzelektrode beträgt 0,741 V gegen NHE.

Ein gewickelter Golddraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von etwa 20 cm wurde als Gegenelektrode (CE) verwendet. Vor jedem Einsetzen in den Elektrolyten wurde die CE entsprechend der Vorschrift für die WE gereinigt und ausgeglüht.

Die Konzentration des Elektrolyten war 1 mM bezogen auf das verwendete Metallkation. Zur Einstellung des pH-Wertes auf 1 wurden 100 mM Perchlorsäure hinzu gegeben. Die Zugabe eines Leitsalzes war bei diesem pH-Wert nicht erforderlich. Die Temperatur wurde durch eine Wasserkühlung über einen Thermostaten auf 20 °C eingestellt. Wurde die Metallabscheidung in Gegenwart der Nukleobasen untersucht, sind dem Elektrolyten noch 12 mM Thymin oder 2 mM Adenin zugegeben worden. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt für mindestens 30 min mit Argon (5.0, Air Liquide) gespült, um gelösten Luftsauerstoff zu entfernen. Während der Messung wurde das Argon über den Elektrolyten geleitet. Zur Herstellung der Elektrolyten wurde dreifach destilliertes Wasser aus einer eigenen Quarzglasdestille verwendet.

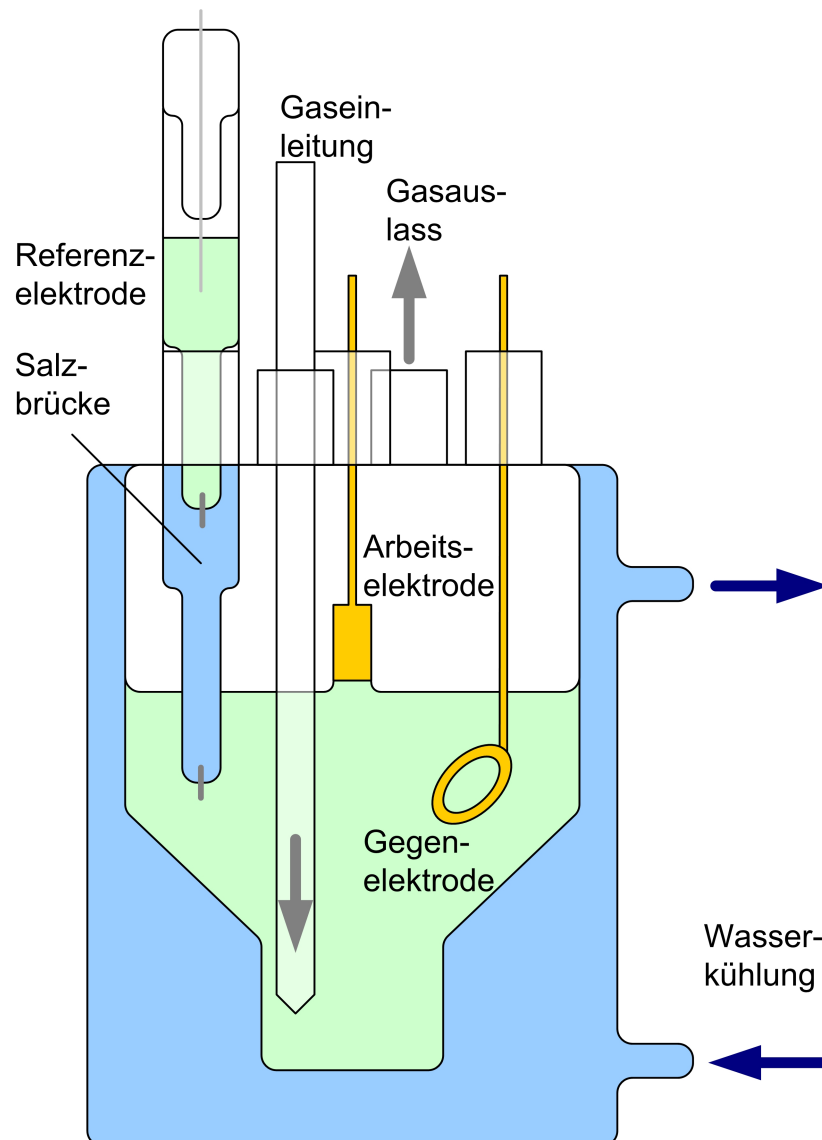
Die elektrochemische Zelle wurde in einem *Faradayschen* Käfig betrieben. Die Messung erfolgte mit einem Potentiostat / Galvanostat *Autolab PGStat12* der Firma *ECO Chemie*. Ein PC wurde zur Steuerung des Potentiostats und zur Aufnahme und Speicherung der Messwerte genutzt. Dazu wurde die Software *GPES 4.9007* von *ECO Chemie* verwendet.

Alle Chemikalien wurden wie vom Hersteller geliefert verwendet und sind im Folgenden aufgelistet: Bismut(III)oxid (99,999%, Sigma-Aldrich), Blei(II)perchlorat x-Hydrat (99,995+%, Aldrich), Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat (99,999%, Alfa Aesar), Silberperchlorat Monohyd-

### Kapitel 3 – Beschreibung der Methoden

rat (99,999%, Aldrich), 70 %ige Perchlorsäure (Suprapur, Merck oder ) Thymin (Minimum 99 %, Sigma) und Adenin (Minimum 99 %, Sigma).

Zum Betrieb des Bunsenbrenners wurde hochreines Propan (2.5, Air Liquide) verwendet, um einer eventuellen Kontamination der Elektrodenoberfläche durch Verunreinigungen vorzubeugen.

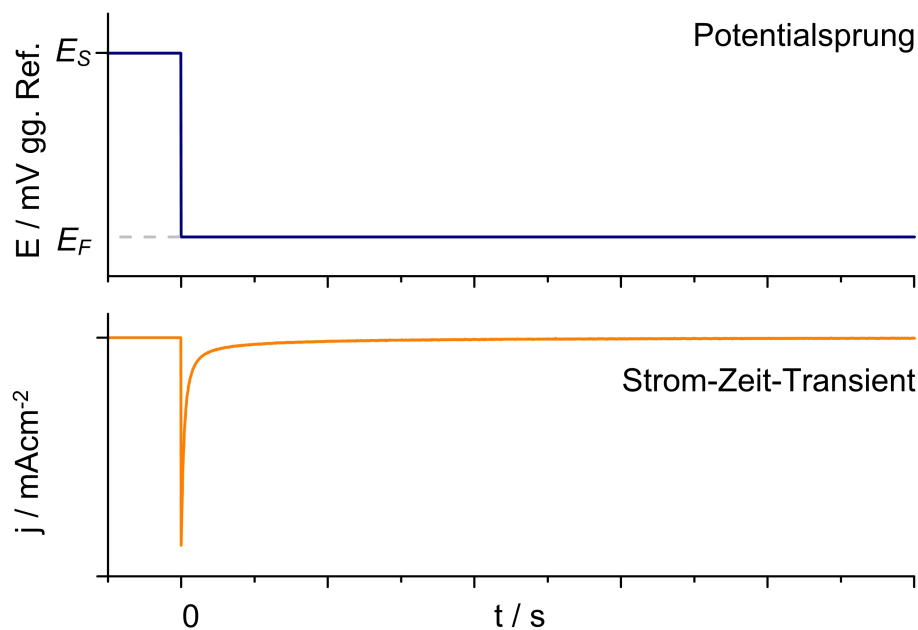


**Abbildung 3.2** – Schematischer Aufbau der Messzelle

## 3.2 Potentialsprung-Methoden / Chronoamperometrie

### 3.2.1 Grundlagen

Im Gegensatz zur zyklischen Voltammetrie wird das Elektrodenpotential bei der Chronoamperometrie nicht linear mit der Zeit verändert, stattdessen gibt man einen Potentialsprung von einem Start- zu einem Endpotential vor (Abbildung 3.3a) und registriert die Antwort des Systems, also den Stromfluss über die Zeit (Abbildung 3.3b).



**Abbildung 3.3** – (A) Potentialsprung vom Startpotential  $E_S$  zum Endpotential  $E_F$ ; (B) Antwort des Systems als Strom-Zeit-Transient;

Die aufgezeichneten Transienten geben Auskunft über die bei der Bildung und Auflösung der Adsorbatschichten auf der Elektrodenoberfläche beteiligten Prozesse und deren Kinetik. Anhand der Ladungsdichten, die aus den Transienten bestimmt werden können, kann eine Aussage über den Bedeckungsgrad einer Oberfläche mit einer bestimmten Spezies getroffen werden.

### 3.2.2 Experimentelles

Die Aufnahme der Strom-Zeit-Transienten erfolgte mit der gleichen Messanordnung wie die Aufnahme der Zyklovoltammogramme (Abbildung 3.2).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Bildungs- als auch Auflösungs-transienten aufgenommen. Bei der Aufnahme der Bildungs-transienten erfolgte der Potentialsprung von einem

### Kapitel 3 – Beschreibung der Methoden

Startpotential  $E_S$ , bei dem die zu untersuchende Spezies auf der Elektrodenoberfläche desorbiert ist, zu einem Endpotential  $E_F$ , bei dem die Spezies auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Die Aufnahme der Auflösungstransienten erfolgte in umgekehrter Richtung.

Durch Integration der Strom-Zeit-Transienten kann die Ladungsdichte bestimmt werden, die bei der Adsorption bzw. Desorption einer Spezies auf der Elektrodenoberfläche geflossen ist.

### 3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

#### 3.3.1 Grundlagen

Zur Analyse der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Adsorbatschichten wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS oder *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) genutzt.

Die Grundlage für die Elektronenspektroskopie bildet der 1887 bzw. 1888 von *H. Hertz*<sup>[35]</sup> und *W. Hallwachs*<sup>[36]</sup> entdeckte photoelektrische Effekt. Dessen theoretische Beschreibung wurde zwar bereits 1905 von *A. Einstein*<sup>[37]</sup> veröffentlicht, jedoch wurde die Anwendung der XPS erst zu Beginn der 1960er Jahre von *K. Siegbahn*<sup>[38]</sup> und *D. Turner*<sup>[39]</sup> in der heute bekannten Form entwickelt.

Bestrahlt man eine Probe mit weichem Röntgenlicht bekannter Energie  $h\nu$ , so werden aufgrund des photoelektrischen Effekts Elektronen freigesetzt, die eine bestimmte kinetische Energie  $E_{kin}$  besitzen (vgl. Abbildung 3.4a). Die kinetische Energie steht nach Gl. 2-1 im Zusammenhang mit der Photonenenergie.

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bind} - \Phi_s \quad \text{Gl. 3-1}$$

mit	$h\nu$	Anregungsenergie in $eV$
	$E_{Bind}$	Bindungsenergie des Elektrons in $eV$
	$\Phi_s$	Austrittsarbeit ( <i>work function</i> ) des Analysators in $eV$

Das Photon kann dabei ein Rumpf- oder Valenzelektron herausschlagen. In der XPS liegt das Hauptinteresse jedoch auf den Rumpfelektronen.

Neben den Photoelektronen werden im XP-Spektrum auch Elektronen, die durch andere Prozesse emittiert wurden, beobachtet. In Abbildung 3.4b ist das Prinzip des *Auger*-Prozesses nach seinem Entdecker *P. Auger*<sup>[40]</sup> skizziert. Durch Herabfallen von Elektronen in tiefer liegende Energieniveaus, die durch den Ausstoß von z. B. Photoelektronen freigeworden sind, wird Energie frei, die zur Emission eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau ausreichend ist. Wie Abbildung 3.4b entnommen werden kann, ist die kinetische Energie der Augerelektronen nicht von der Anregungsenergie abhängig. Sie wird allein durch die Elektronenübergänge bestimmt.

Die Nomenklatur beider Prozesse unterscheidet sich. In der XPS wird die spektroskopische Notation benutzt, während in der AES (*Auger electron spectroscopy*) die Röntgen-Notation

verwendet wird. Beide Notationen sind äquivalent. Die Hintergründe können der Literatur (z. B. <sup>[41]</sup>) entnommen werden.

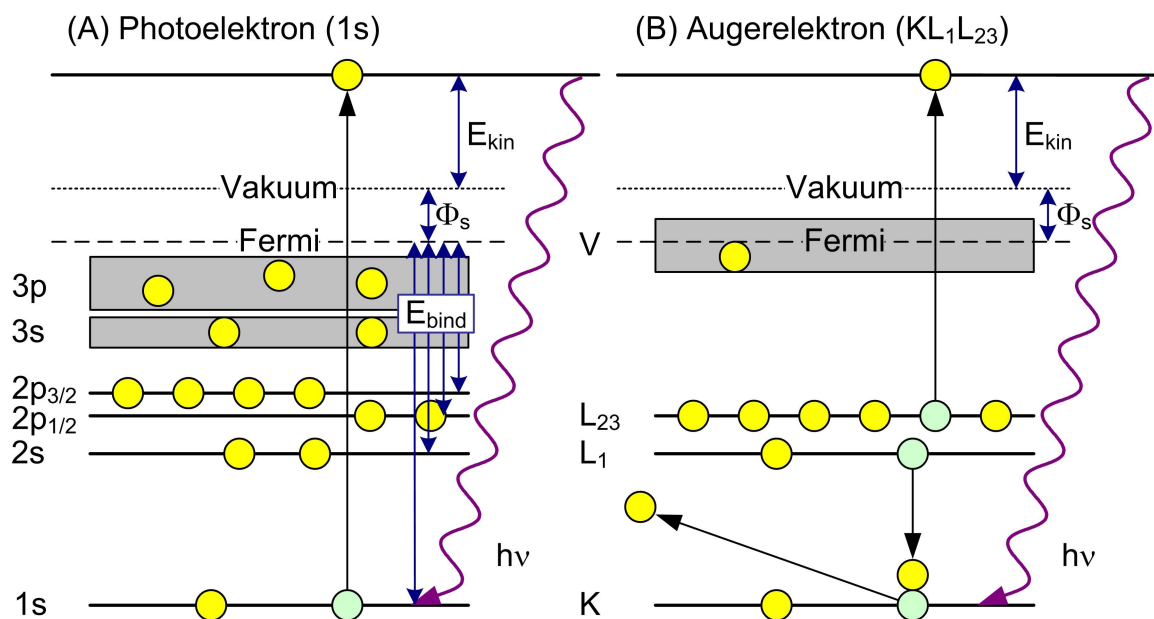


Abbildung 3.4 – Schematische Skizze (A) der Photoelektronenemission; (B) des Auger-Prozesses

### 3.3.2 Experimentelles

Die XPS-Messungen wurden am Elektronenspeicherring *BESSY II* des *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie* in Berlin-Adlershof am Strahlrohr SurICat<sup>1</sup> (PM4) durchgeführt.

Für die XPS-Messungen wird eine andere Arbeitselektrode als in den elektrochemischen Messungen verwendet. Das von *arrandee* bezogene Substrat ist eine 200 – 300 nm dicke Goldschicht mit (111)-Struktur, die sich über einer 1 – 4 nm starken Lage aus Chrom befindet, die auf Borsilikatglas aufgebracht ist<sup>[42]</sup>. Das 11 x 11 mm<sup>2</sup> große Substrat wurde in zwei Hälften geteilt. Die Vorbehandlung erfolgte analog zur Vorbehandlung des Goldeinkristalls, wobei beim Ausglühen darauf geachtet wurde, dass das Glas nicht Schmelzen durfte. Die Präparation der Proben erfolgte nach den Vorschriften, die in den nachfolgenden Abschnitten genannt sind. Im Anschluss daran wurden die Proben auf den vergoldeten Probenträgern mit ebenfalls vergoldeten Schrauben montiert und in die Vorkammer eingebracht.

<sup>1</sup> Surface Identification and Catalysis

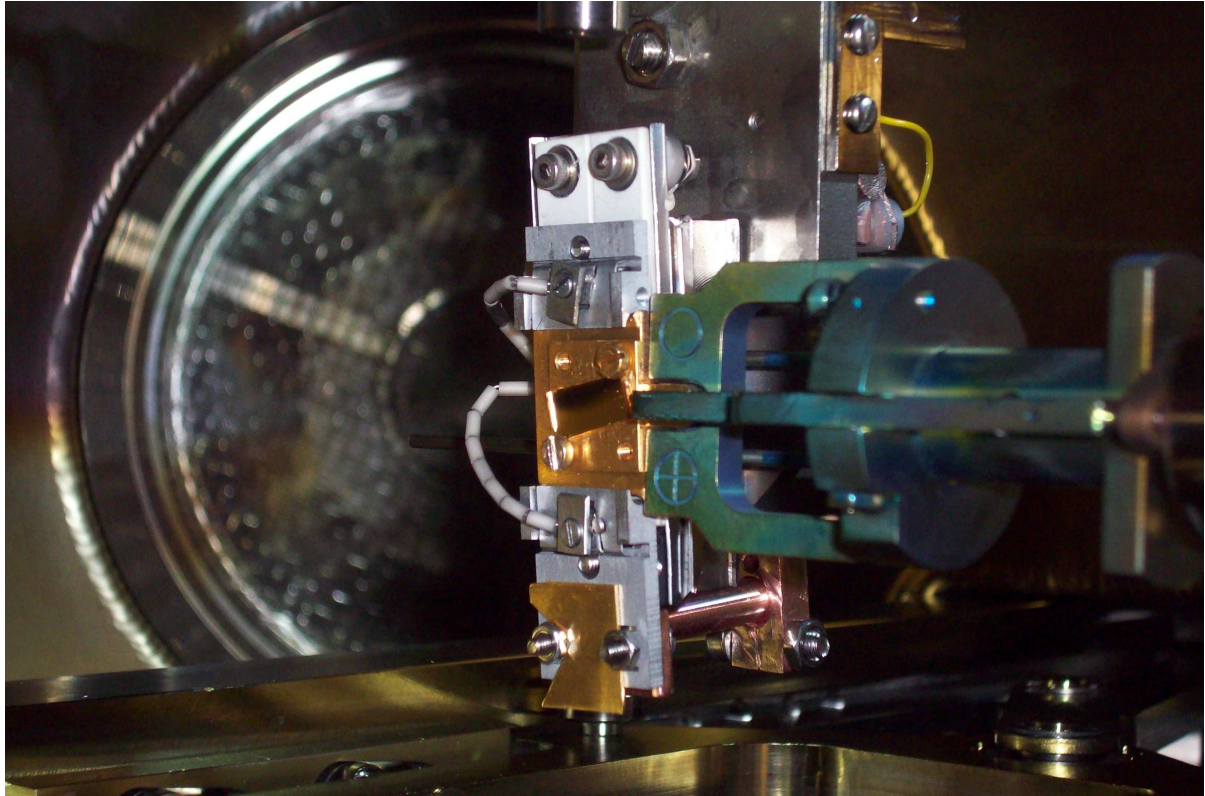


Abbildung 3.5 – Probentransfer von der Vorkammer in die Analysenkammer

In der Analysenkammer betrug der Druck etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die XP-Spektren wurden mit einem Halbkugelelektronenenergieanalysator Scienta SES 100 mit einer Energieauflösung von 140 meV unter Normalemissionsbedingungen aufgezeichnet.

Die Anregungsenergie wurde mit Hilfe eines Gittermonochromators so eingestellt, dass es keine Überlappungen von Photoelektronenlinien mit *Augerelektronen*linien gab und die Eindringtiefe nur wenige Monolagen<sup>[43]</sup> betrug.

Die gemessenen Spektren wurden mit Hilfe des Programms UNIFIT 2005 mit kombinierten *Gauß*- und *Lorentz*-Funktionen gefaltet. Die Untergrundkorrektur erfolgte in der Regel nach dem iterativen Verfahren von *D. Shirley*<sup>[44]</sup>. UNIFIT 2005 benutzt dazu die Methode von *A. Proctor et al.*<sup>[45]</sup>. Bei einigen Spektren, insbesondere den 4f-Metalllinien, führte das Verfahren von *Shirley* zu keiner akzeptablen Korrektur des Untergrundes. In diesen Fällen wurde die nicht-iterative Untergrundkorrektur nach *S. Tougaard*<sup>[46, 47]</sup> eingesetzt.

Die gemessenen Spektren wurden auf das Gold 4f<sub>7/2</sub>-Signal des Substrats bei 84,0 eV bezogen. Die durch die Faltung erhaltenen Signallagen wurden, wenn möglich, mit den in Internetdatenbanken (z. B. <sup>[48, 49]</sup>) und in der Literatur (z. B. <sup>[50]</sup>) zur Verfügung gestellten Referenzen verglichen und zugeordnet.





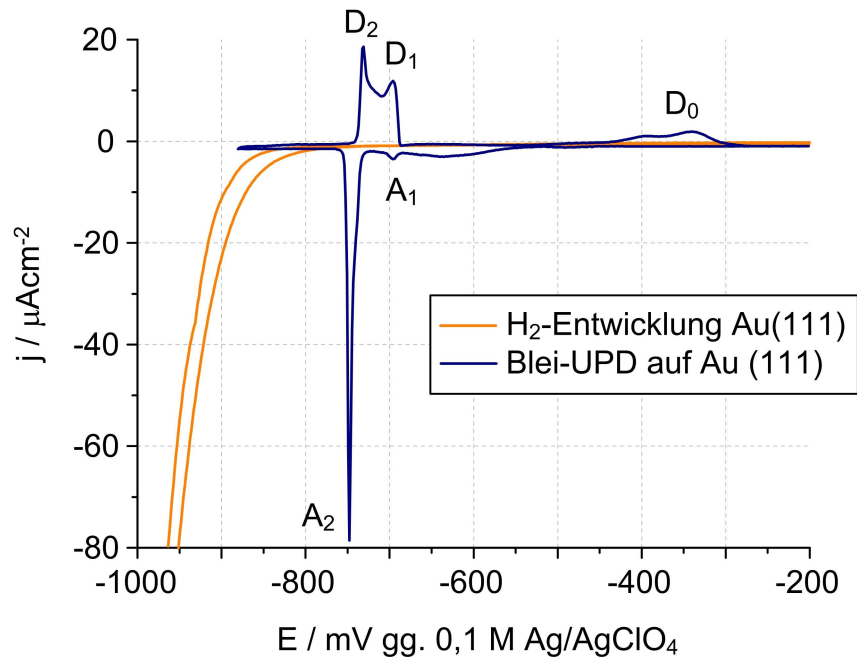
## **4 – Der Einfluss von Thymin auf die UPD**

## 4.1 Bleiabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin

### 4.1.1 Grundlagen der Blei-UPD auf Au (111)

Die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Blei auf der Gold (111)-Oberfläche wurde unter anderem sowohl mit elektrochemischen Methoden<sup>[51-55]</sup> als auch mit dem Rastertunnelmikroskop<sup>[56-61]</sup> (STM) untersucht.

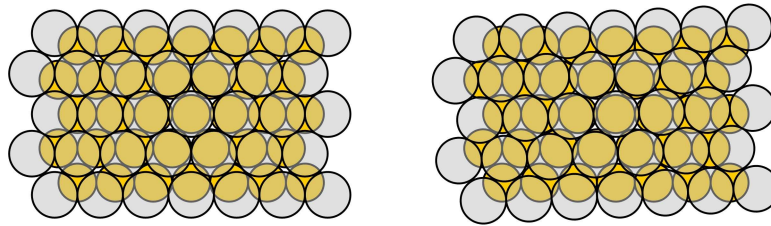
Die Potentiale der Blei-UPD überlappen mit dem Beginn der Wasserstoffentwicklung an Goldelektroden (Abbildung 4.1). Jedoch wirkt die Gegenwart von Blei auf der Goldoberfläche inhibierend auf die Wasserstoffentwicklung, wie es auch bei reinen Bleielektroden der Fall ist<sup>[2]</sup>.



**Abbildung 4.1** – Zyklovoltammogramm (A) der Unterpotentialabscheidung von Blei auf Au (111); (B) der Wasserstoffentwicklung der reinen Au (111)-Elektrode in 0,1 M Perchlorsäure; Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s; Temperatur 20 °C;

Die Atomradien von Blei und dem unterliegenden Goldsubstrat sind stark unterschiedlich. Blei ist ca. 20 % größer als Gold<sup>[62]</sup>. Dies führt bevorzugt zur Bildung einer inkommensurablen Adsorbatschicht auf dem Au (111)-Substrat. Eine entsprechende hexagonale Struktur konnte durch Röntgenbeugung<sup>[63, 64]</sup> und am STM<sup>[57-59]</sup> bei Abscheidungspotentialen negativ vom größten UPD Signal nachgewiesen werden. Der Radius des Bleiatoms in der inkommensurablen Struktur ist gegenüber des Radius' im Bleikristall um 0,7 % komprimiert<sup>[63, 64]</sup>. Die

Bleiadsorbatschicht ist potentialabhängig zwischen 0 und 2,5 ° auf der Goldoberfläche verdreht<sup>[64]</sup> (vgl. Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2** – Inkommensurable Struktur von Blei auf Au (111) mit (a) 0,0 ° Verdrehung und (b) 2,5 ° Verdrehung zur (111)-Struktur

Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage auf einer polykristallinen Goldoberfläche haben gezeigt, dass die Bleimonolage bei Potentialen negativ vom größten UPD-Signal (vgl. Abbildung 4.1) vollständig entladen ist<sup>[65, 66]</sup>.

Die Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{UPD}$  der Blei-UPD auf Au (111) bezogen auf das Potential D1 in Abbildung 4.1 beträgt 175 mV bei einem Auflösungspotential<sup>[67]</sup> der Volumenschicht von -870 mV vs. Ref.

### 4.1.2 Die Blei-UPD in Gegenwart von Thymin

In der Literatur ist der Einfluss von Thymin auf die Unterpotentialabscheidung von Blei auf Au (111) nur wenig beschrieben. Die Blei-UPD findet in einem Potentialbereich statt, in dem Thymin auf der Gold (111)-Fläche physisorbiert<sup>[7, 68, 69]</sup> ist. Untersuchungen der Blei-UPD in Gegenwart der Nucleobase Thymin mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie von *K. Neuthe*<sup>[6]</sup> haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Thymin die Blei-UPD inhibiert, da Blei und Thymin um die Adsorptionsplätze auf der Goldoberfläche konkurrieren. Jedoch macht *Neuthe* die Einschränkung, dass diese Inhibierung nur bemerkbar ist, wenn Thymin bereits vor der Zugabe des Bleis in den Elektrolyten, z. B. in einem Einspritzexperiment, auf der Gold (111)-Elektrode physisorbiert ist.

#### 4.1.2.1 Zyklovoltammetrie

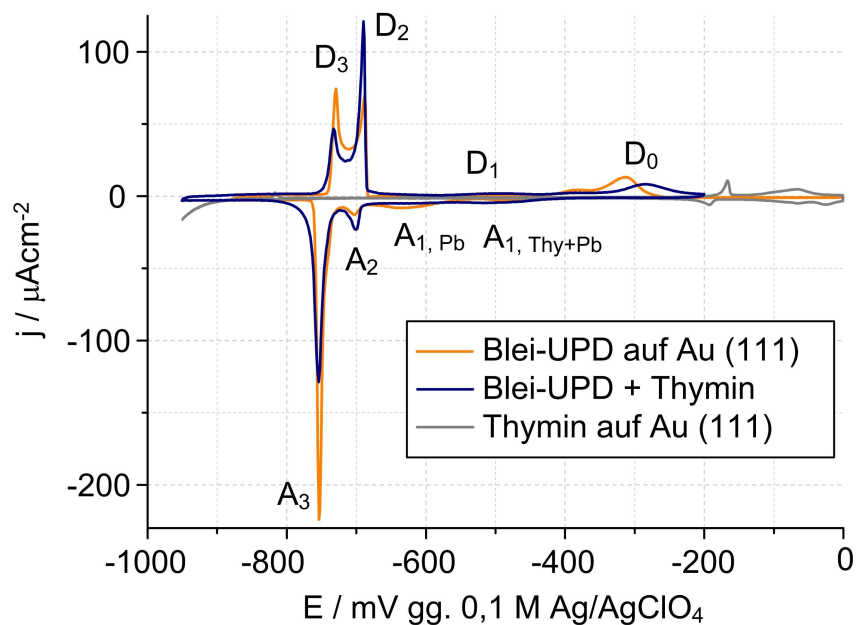
Die Elektrolyten, die zur Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Blei auf der Gold (111)-Elektrode genutzt wurden, unterscheiden sich von den Angaben in Kapitel 3 da-

hingehend, dass hier mit einer Bleikonzentration von 2,5 mmol/l gearbeitet wurde. Die Konzentration von Thymin betrug in den entsprechenden Elektrolyten 20 mM.

Die Zyklovoltammogramme der Blei-UPD in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode weisen im Bereich der größten UPD Signale  $A_2 / D_2$  und  $A_3 / D_3$  in Abbildung 4.3 nur geringe Unterschiede in den Stromdichten auf. Die Potentiale sind nicht verschoben. Anders sieht es im Bereich positiv der UPD aus. In Gegenwart von Thymin sind die Signale  $A_1 / D_1$  um 115 mV in der Adsorption bzw. 15 mV in der Desorption zu positiven Potentialen verschoben. Das Desorptionssignal  $D_0$  ist in Gegenwart von Thymin um 25 mV zu positiveren Potentialen verschoben.

**Tabelle 4-1** – Adsorptions- ( $A_i$ ) und Desorptionspotentiale ( $D_i$ ) in mV vs. Ref. der Blei-UPD in Abwesenheit und Gegenwart von Thymin auf Au (111); Potentialdifferenz  $\Delta E$  in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale in Abwesenheit und Gegenwart von Thymin

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$D_0$	$D_1$	$D_2$	$D_3$
Blei	-630	-700	-755	-310	-485	-690	-730
Blei + Thymin	-515	-705	-755	-285	-470	-690	-730
$\Delta E$	115	-5	0	25	15	0	0



**Abbildung 4.3** – Zyklovoltammogramm (A) der Unterpotentialabscheidung von Blei auf Au (111) in Abwesenheit von Thymin; (B) der Unterpotentialabscheidung von Blei auf Au (111) in Gegenwart von Thymin; (C) der Thyminumlagerung auf Au (111); Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s; Temperatur 20 °C;

Die Signale der Reorientierung von Thymin auf Au (111) bei -835 mV bzw. bei -815 mV vs. Ref. treten nach der Blei-UPD nicht mehr auf. Die Verschiebung der Wasserstoffentwicklung zu negativen Potentialen konnte ebenso in eigenen Experimenten reproduziert werden.

Die Verschiebung der Signale positiv vom UPD Signal im Zyklovoltammogramm zu positiven Potentialen lässt entgegen der Interpretation von *K. Neuthe* den Schluss zu, dass es in der Gegenwart von Thymin zu einer Stabilisierung einer Präadsorption von Blei auf der Goldoberfläche kommt.

### 4.1.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

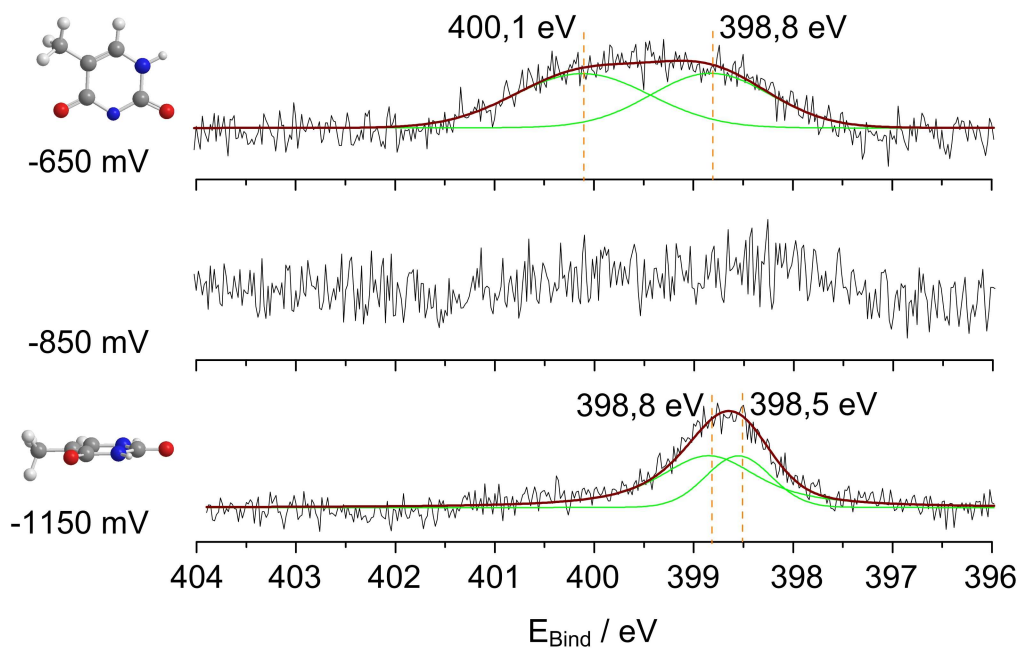
Aufgrund der in den zykovoltametrischen Experimenten gemachten Beobachtungen stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der Blei-UPD in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Oberfläche. Zur Aufklärung des Mechanismus wurde die Bleiabscheidung auf der Au (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen mittels ex-situ Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die elektrochemischen Messungen führten zur Auswahl der folgenden drei Potentiale, bei denen der Einfluss von Thymin auf die Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode in der XPS näher untersucht wurde:

- -650 mV vs. Ref. (im Folgenden wird dieses Potential auch als prä-UPD bezeichnet), STM-Untersuchungen von *M. P. Green* et al.<sup>[57]</sup> haben gezeigt, dass bei diesem Potential noch keine Bildung einer Bleimonolage auf Au (111) stattfindet.
- -850 mV vs. Ref., bei diesem Potential ist die UPD, also die Bildung der Bleimonolage auf Au (111) vollständig abgeschlossen. Der Bedeckungsgrad beträgt nach *Green*  $\theta_{pb} = 1$ <sup>[57]</sup>.
- -1150 mV vs. Ref. liegt im OPD-Bereich, indem die Volumenschicht des Bleis auf der Gold (111)-Elektrode abgeschieden wird.

Die Gold (111)-Substrate wurden wie in Kapitel 3 beschrieben vorbereitet. Danach wurde zur Präparation der Proben zunächst ein vollständiges Zyklovoltammogramm unter den gleichen Bedingungen wie an der Einkristallelektrode (Vorschubgeschwindigkeit, Temperatur, Elektrolytzusammensetzung) aufgezeichnet. Im zweiten Potentialdurchlauf wurde der Vorschub am festgelegten Abscheidungspotential angehalten und für fünf Minuten bei konstantem Potential gewartet. Danach wurde die Probe bei angelegtem Potential entnommen und mit tri-distilliertem Wasser abgespült, im Argonstrom getrocknet und wie in Kapitel 3 beschrieben auf den Probenträger montiert und ins Ultrahochvakuum (UHV) überführt.

#### 4.1.2.2.1 N 1s XPS

Um eine Aussage über den Adsorptionszustand des Thymins und damit auch über dessen Einfluss auf die Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode zu treffen, wird die N 1s-Region des XP-Spektrums näher betrachtet. In Abbildung 4.4 sind die N 1s-Spektren der Koadsorption von Thymin während der Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Oberfläche bei den drei ausgewählten Abscheidungspotentialen gezeigt. Die Zuordnung der Bindungsenergien zu den beiden Stickstoffatomen im Thyminmolekül erfolgt in der Tabelle 4-2.



**Abbildung 4.4** – N 1s-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bleiabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Prä-UPD: Abscheidungspotential -650 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) UPD: Abscheidungspotential -850 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) OPD: Abscheidungspotential -1150 mV

**Tabelle 4-2** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.4 von der Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart von Thymin

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-650	400,1	400,7 – 402,1	52,6	N(1)	[68, 70, 71]
	398,8	399,9 – 401,1	47,4	N(3)	[68, 70, 71]
-850	keine Bestimmung der Bindungsenergien aufgrund des schlechten Signal-Rauschverhältnis möglich				
-1150	398,8	400,7 – 402,1	65,9	N(1)	[68, 70, 71]
	398,5	399,9 – 401,1	34,1	N(3)	[68, 70, 71]

#### 4.1.2.2.2 Prä-UPD

Im Bereich der prä-UPD (Abscheidungspotential -650 mV vs. Ref.) lässt sich das gemessene N 1s-Signal mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen falten. Die Energiedifferenz der Maxima beider Kurven beträgt 1,3 eV. Beide Anteile besitzen ungefähr die gleiche Intensität. Dem N(3)-Atom des Thymins wird in der Literatur<sup>[70]</sup> die niedrigere Bindungsenergie zugeschrieben.

Zwischen den N 1s-Signalen aus diesem Experiment und von Thymin, dass im UHV auf Au (111) aufgedampft wurde, bestehen deutliche Unterschiede. Bei aufgedampftem Thymin beträgt die Differenz der Bindungsenergien nur 0,3 eV, da sich die chemischen Zustände der beiden Stickstoffatome ähnlich sind<sup>[70]</sup>. Hingegen unterscheiden sich die chemischen Zustände der beiden Stickstoffatome in der prä-UPD von Blei in Gegenwart von Thymin um 1,3 eV. Diese hohe Differenz deutet auf eine Wechselwirkung mit dem Substrat hin. Die Verschiebung der Bindungsenergie des N(3)-Atoms im Thyminmolekül zu einer niedrigeren Energie, lässt sich durch eine Deprotonierung erklären (vgl. Abbildung 4.5). Das zusätzliche freie Elektronenpaar führt zu einer erhöhten Elektronendichte am N(3)-Atom und wechselwirkt mit dem Substrat. Daher muss geschlossen werden, dass Thymin bei der prä-UPD von Blei bei -650 mV vs. Ref. auf der Elektrodenoberfläche chemisorbiert ist. Zum Vergleich dazu ist bei diesem Potential Thymin in Abwesenheit von Blei auf Au (111) physisorbiert<sup>[7, 68, 69]</sup>. Der Adsorptionszustand des Thymins ist von der Ladung der Elektrodenoberfläche abhängig. Durch die Adsorption der Blei-Submonolage verschiebt sich das Nullladungspotential der

Au (111)-Elektrode zu negativeren Potentialen. Infolgedessen ändert sich auch der Adsorptionszustand des Thymins.

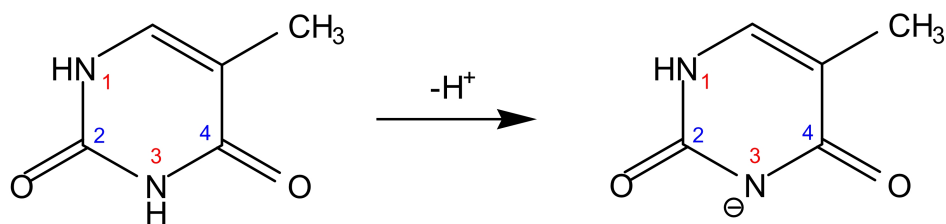


Abbildung 4.5 – Deprotonierung von Thymin

### 4.1.2.2.3 UPD

Nach Abschluss der Blei-UPD bei -850 mV vs. Ref. ist die N 1s-Region im XP-Spektrum durch ein schlechtes Signal-Rauschverhältnis gekennzeichnet. Eine Faltung mit *Gauß-Lorentz*-Kurven und eine genaue Bestimmung der Bindungsenergien sind nicht möglich. Die mögliche Ursache hierfür kann in der Umorientierung von Thymin auf der Elektrodenoberfläche liegen. Die Umorientierung von Thymin findet auf der Goldoberfläche beim Nullladungspotential ( $E_{pzc}(\text{Au (111)}) = -220 \text{ mV vs. Ref.}$ ) statt<sup>[72]</sup>. Das  $pzc$  der Bleimonolage auf Au (111) wurde mit Hilfe der Wechselstromvoltammetrie zu  $E_{pzc}(\text{Pb/Au (111)}) = -900 \pm 50 \text{ mV vs. Ref.}$  bestimmt. Es sind nur Spuren von Thymin bei -850 mV vs. Ref. auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert.

### 4.1.2.2.4 OPD

Im Bereich der Blei-OPD in Gegenwart von Thymin zeigt die N 1s-Region des XP-Spektrums ein Signal bei 398,7 eV, das sich durch zwei gemischte *Gauß-Lorentz*-Kurven falten lässt. Deren Energiemaxima unterscheiden sich um 0,3 eV. Die chemischen Zustände der beiden Stickstoffatome N(1) und N(3) sind somit ähnlich. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass Thymin bei -1150 mV vs. Ref. auf der Bleioberfläche physisorbiert ist. Das  $pzc$  des Bleis beträgt ca. -1300 mV vs. Ref.<sup>[73-75]</sup>. Somit ist die Elektrodenoberfläche am Abscheidungspotential positiv geladen. Es wäre zu erwarten, dass sich Thymin in einem chemisorbierten Zustand auf der Elektrode befindet. Allerdings setzt bei diesem Abscheidungspotential auch die Wasserstoffadsorption an der Bleielektrode ein, sodass daraus eine Störung der Wechselwirkung zwischen der Bleioberfläche und Thymin resultiert.



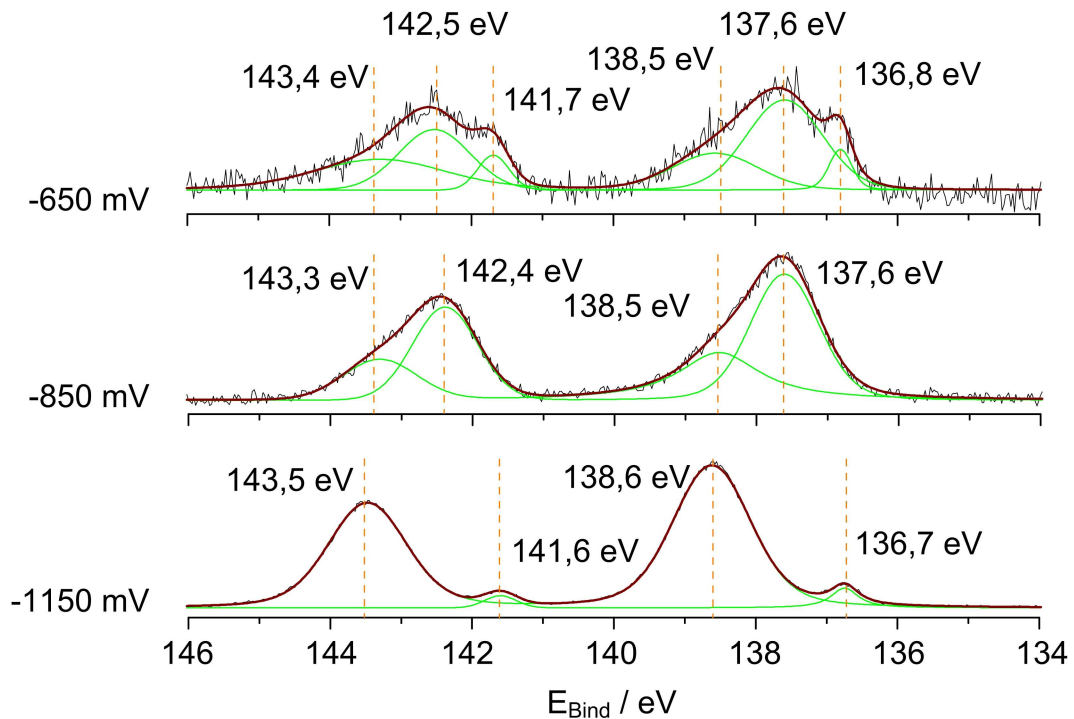
#### 4.1.2.2.5 Pb 4f XPS

In der Abbildung 4.6 sind die Pb 4f-Regionen der XP-Spektren der Bleiabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode gezeigt. Die Zuordnung der einzelnen Bindungsenergien zu den abgeschiedenen Spezies erfolgt in Tabelle 4-3. Im Folgenden werden diese Ergebnisse mit der Bleiabscheidung auf Au (111) in Abwesenheit von Thymin verglichen. Die entsprechenden Pb 4f-Regionen der XP-Spektren sind in Abbildung 4.7 gezeigt und die Zuordnung der Bindungsenergien erfolgt in Tabelle 4-4.

Das Pb 4f-Signal ist ein Dublett aus den Linien Pb 4f<sub>7/2</sub> und Pb 4f<sub>5/2</sub>. In den Datenbanken wird hauptsächlich das Pb 4f<sub>7/2</sub>-Signal zur Identifikation herangezogen. Die in der Literatur beschriebene Energiedifferenz zwischen den beiden Linien beträgt 4,86 eV<sup>[50]</sup>. Die in den Experimenten gefundenen Energiedifferenzen zwischen 4,8 und 4,9 eV entsprechen somit dem Literaturwert.

**Tabelle 4-3** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Pb 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.6 von der Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart von Thymin

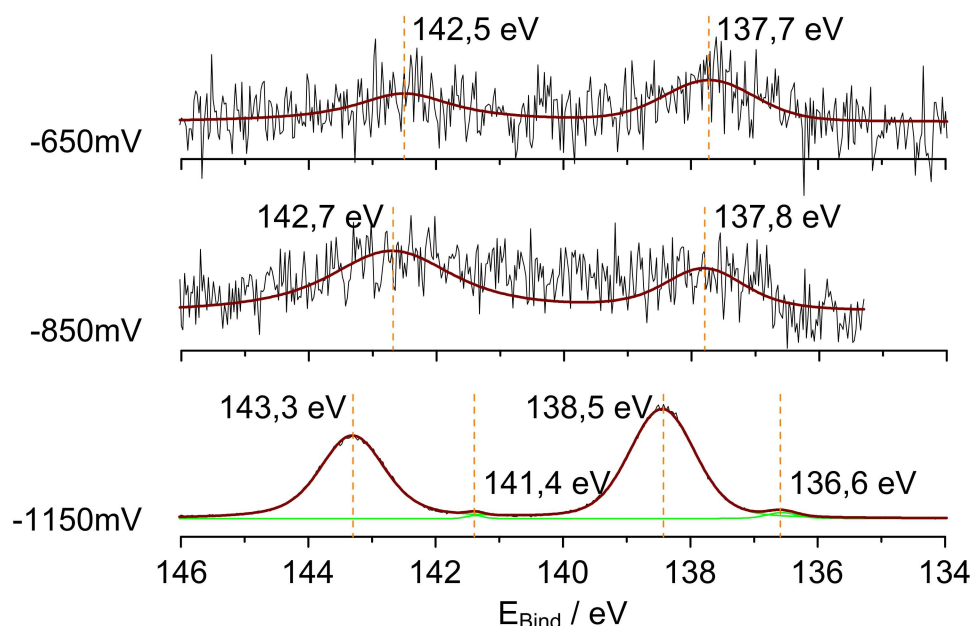
Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-650	138,5 / 143,4	137,7 – 138,2	36,2	PbO	[76-78]
		138,4		Pb(OH) <sub>2</sub>	[79]
	137,6 / 142,5	138,0	53,8	Pb <sub>ML</sub>	[80]
	136,8 / 141,7	136,4 – 137,0	10,0	Pb <sup>0</sup>	[76, 78, 81]
-850	138,5 / 143,3	137,7 – 138,2	35,6	PbO	[76-78]
		138,4		Pb(OH) <sub>2</sub>	[79]
	137,6 / 142,4	138,0	64,4	Pb <sub>ML</sub>	[80]
-1150	138,6 / 143,5	137,7 – 138,2	93,7	PbO	[76-78]
		138,4		Pb(OH) <sub>2</sub>	[79]
	136,7 / 141,6	136,4 – 137,0	6,3	Pb <sup>0</sup>	[76, 78, 81]



**Abbildung 4.6** – Pb 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Blei-UPD in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Prä-UPD: Abscheidungspotential -650 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) UPD: Abscheidungspotential -850 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) OPD: Abscheidungspotential -1150 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>)

**Tabelle 4-4** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Pb 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.7 von der Bleiabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Abwesenheit von Thymin

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-650	137,7 / 142,5	---	(100)	Pb <sub>ML</sub>	---
-850	137,8 / 142,7	---	(100)	Pb <sub>ML</sub>	---
-1150	138,5 / 143,3	137,7 – 138,2	98,2	PbO	[76-78]
	136,6 / 141,4	138,4		Pb(OH) <sub>2</sub>	[79]
		136,4 – 137,0	1,8	Pb <sup>0</sup>	[76, 78, 81]



**Abbildung 4.7** – Pb 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Blei-UPD in Abwesenheit von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Prä-UPD: Abscheidungspotential -650 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (B) UPD: Abscheidungspotential -850 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (C) OPD: Abscheidungspotential -1150 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ )

#### 4.1.2.2.6 Prä-UPD

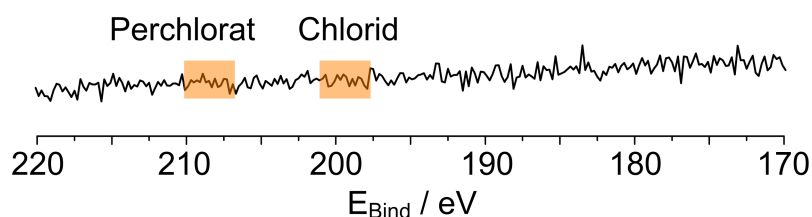
Im Bereich der prä-UPD bei -650 mV vs. Ref. unterscheiden sich die Pb 4f-Signale bei der elektrochemischen Bleiabscheidung abhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit von Thymin. Beim Vorhandensein von Thymin während der Abscheidung konnte die Pb 4f-Region des entsprechenden Röntgenphotoelektronenspektrums mit drei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden. Eine eindeutige Zuordnung anhand der Datenbanken kann nur für die Pb  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie 136,8 eV zu elementarem Blei getroffen werden. Die Bindungsenergie von 138,5 eV wird Blei(II)oxid zugeordnet. AES- und LEED-Untersuchungen von *F. Peeters* et al. zeigen, dass sich bei der Oxidation von Blei unabhängig von der Dicke der Bleischicht stets orthorhombisches Blei(II)oxid<sup>[82]</sup> bildet. Die ausführliche Begründung befindet sich in der weiter unten beschriebenen Auswertung der XP-Spektren der Bleivolumenschichten, die bei -1150 mV vs. Ref. abgeschieden wurden.

Die Bindungsenergie 137,6 eV liegt am Rand des Bindungsenergiebereichs oxidischer Bleispezies. Bleiverbindungen, wie Blei(II)perchlorat, die aufgrund unzureichenden Abspülens der Probe auf der Oberfläche gefunden werden könnten, können ausgeschlossen werden, da in der Cl 2p-Region des XP-Spektrums kein entsprechendes Signal zu finden ist (vgl. Abbildung 4.8). Andere Anionen waren im Elektrolyten nicht präsent. Die Untersuchungen von *K. Shi-*

*mazu et al.*<sup>[80]</sup> unterstützen die Annahme, dass es sich bei dieser Bindungsenergie um eine Bleimonolage handeln muss. Sie haben für Bleimonolagen und -submonolagen in Gegenwart von langkettigen Thiolen eine Pb 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 138,0 eV gefunden.

Die Bindungsenergie der Bleimonolage ist ca. 1 eV höher als die Bindungsenergie des metallischen Bleis. Die Ursache hierfür liegt zum einen in den veränderten chemischen Umgebungen. Zum anderen findet bei der Blei-UPD<sup>[83]</sup> auch eine Kompression statt, die sich auf die Bindungsenergie auswirkt<sup>[29]</sup>.

Die Pb 4f-Region der Bleiabscheidung bei -650 mV vs. Ref. in Abwesenheit von Thymin ist durch ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet, sodass eine eindeutige Faltung der Messkurve nicht möglich ist. Die geringe Intensität des Bleisignals im Vergleich zur Abscheidung in Gegenwart von Thymin deutet darauf hin, dass nur Spuren von Blei auf der Gold (111)-Elektrode bei -650 mV vs. Ref. adsorbiert wurden. Dies steht im Einklang mit den STM-Untersuchungen von *Green et al.*<sup>[57]</sup>, der bei diesem Potential von einem Bedeckungsgrad von  $\theta_{pb} = 0$  ausgeht. Das Maximum der Pb 4f<sub>7/2</sub>-Kurve liegt bei 137,6 eV und entspricht der Bindungsenergie von Bleisubmonolagen und -monolagen auf Au (111).



**Abbildung 4.8** – Cl 2p-Röntgenphotoelektronenspektrum der Blei-UPD in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode beim Abscheidungspotential -650 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>) (prä-UPD); Anregungsenergie: 630 eV;

### 4.1.2.2.7 UPD

Die Pb 4f-Region der Blei-UPD bei -850 mV vs. Ref. in Gegenwart von Thymin (vgl. Abbildung 4.6b) zeigt ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als das Spektrum der Probe, die bei -650 mV vs. Ref. abgeschieden wurde (vgl. Abbildung 4.6a). Die Faltung erfolgte mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen, deren Intensitätsmaxima bei 138,5 eV und 137,6 eV liegen. Deren Anteile an der Intensität betragen 35,6 % bzw. 64,4 %. Die Zuordnung der Bindungsenergien erfolgt analog zur Blei prä-UPD bei -650 mV vs. Ref. Die Pb 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 138,5 eV und 137,6 eV entsprechen Blei(II)oxid bzw. der Bleimonolage. Elementares Blei wurde bei diesem Potential nicht auf der Elektrode gefunden.

In Abwesenheit von Thymin ist das Pb 4f-Spektrum durch ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet (Abbildung 4.7). Eine Faltung mit *Gauß-Lorentz*-Kurven führte nicht zu akzeptablen Ergebnissen. Nach den STM-Untersuchungen von *Green et al.*<sup>[57]</sup> sollte jedoch eine vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Blei bei diesem Potential vorliegen. Da die Probe vor der Überführung ins Ultrahochvakuum (UHV) mit tridestilliertem Wasser gespült wurde, um anhaftenden Elektrolyten zu entfernen, ist es wahrscheinlich, dass die adsorbierte Bleimonolage teilweise heruntergespült wurde.

### 4.1.2.2.8 OPD

Die Pb 4f<sub>7/2</sub>-Region der Blei-OPD in Gegenwart von Thymin konnte durch zwei gemischte *Gauß-Lorentz*-Kurven mit den Maxima bei 138,6 und 136,7 eV gefaltet werden. Deren relative Anteile an der Intensität betragen 93,7 % beziehungsweise 6,3 %. Das Signal bei 136,7 eV kann anhand der Internetdatenbanken eindeutig elementarem Blei zugeordnet werden.

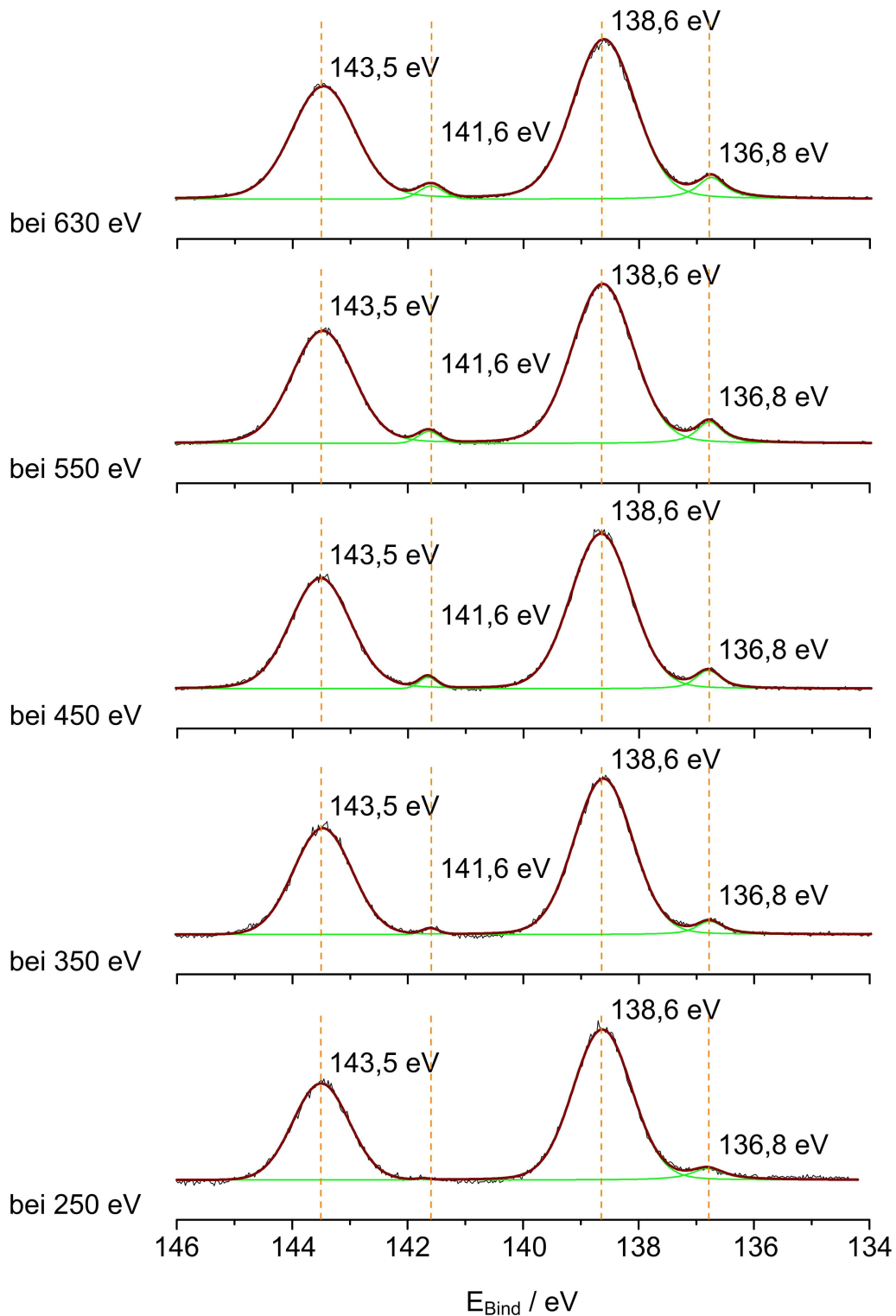
Während des Transfers von der elektrochemischen Zelle zur Messkammer war ein Kontakt der Probe mit der Laboratmosphäre nicht zu verhindern. Dadurch kann es aufgrund des niedrigen Standardpotentials des Bleis zur Oxidation der Bleioberfläche durch Luftsauerstoff und -feuchtigkeit kommen. Nach den bereits weiter oben angesprochenen AES- und LEED-Untersuchungen von *F. Peeters et al.* bildet sich auf einer Bleioberfläche bei Raumtemperatur jedoch nur eine  $2,0 \pm 0,2$  Monolagen dicke Schicht aus Blei(II)oxid<sup>[82]</sup>. Die weitere Sauerstoffaufnahme ist dramatisch gehemmt, sodass die Bildung weiterer Oxidschichten vernachlässigbar ist. Daher kann das Signal bei 138,6 eV dem Blei(II)oxid zugeordnet werden.

In Abbildung 4.9 ist eine Tiefenprofilmessung der Bleioberfläche gezeigt. Durch Variation der Anregungsenergie wird die kinetische Energie der Photoelektronen beeinflusst. Nach *M. Seah et al.*<sup>[43]</sup> steht die mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path*, IMFP) der Photoelektronen im Zusammenhang mit ihrer kinetischen Energie. Die Anregungsenergie wurde so gewählt, dass die IMFP in etwa zwischen fünf (bei einer Anregungsenergie von 630 eV) und zwei Monolagen (bei 250 eV) liegt. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse lässt sich somit feststellen, ob eine Oxidation oberflächlich erfolgt ist oder tiefer gehend ist. In Tabelle 4-5 sind die Intensitätsanteile der Bleispezies der in Abbildung 4.9 gezeigten Pb 4f-Spektren der Blei-OPD in Gegenwart von Thymin gezeigt. Mit abnehmender Anregungsenergie und damit abnehmender IMFP der Photoelektronen nimmt der Anteil an Blei(II)oxid an der Gesamtintensität erwartungsgemäß zu. Die Pb 4f<sub>7/2</sub>-Region der Blei-OPD in Abwesenheit von Thymin konnte durch zwei gemischte *Gauß-Lorentz*-Kurven mit den Maxima bei 138,5 und 136,6 eV gefaltet werden. Deren relative Anteile an der Intensität betragen 98,2 % beziehungsweise 1,8 %. Die

Bindungsenergie 136,6 eV entspricht elementarem Blei, während die Bindungsenergie 138,5 eV Blei(II)oxid zugeordnet wird.

**Tabelle 4-5** – Anteile der Bleispezies aus der Blei-OPD in Gegenwart von Thymin bei verschiedenen Anregungsenergien an der Gesamtintensität der Pb 4f Region

Anregungs- energie [eV]	IMPF nach M. Seah <sup>[43]</sup> [ML]	Bindungs- energie [eV]	Zuordnung	rel. Peakfläche [%]
630	ca. 5	138,6 / 143,5	PbO	93,7
		136,8 / 141,6	Pb <sup>0</sup>	6,3
550	4 – 5	138,6 / 143,5	PbO	94,4
		136,8 / 141,6	Pb <sup>0</sup>	5,6
450	3 – 4	138,6 / 143,5	PbO	95,5
		136,8 / 141,6	Pb <sup>0</sup>	4,5
350	ca. 3	138,6 / 143,5	PbO	96,4
		136,8 / 141,6	Pb <sup>0</sup>	3,6
250	ca. 2	138,6 / 143,5	PbO	96,4
		136,8 / 141,6	Pb <sup>0</sup>	3,6



**Abbildung 4.9** – Pb 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Blei-OPD in Anwesenheit von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode; Abscheidungspotential -1150 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (A) Anregungsenergie: 630 eV; (B) Anregungsenergie: 550 eV; (C) Anregungsenergie: 450 eV; (D) Anregungsenergie: 350 eV; (E) Anregungsenergie: 250 eV;

### 4.1.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse aus den elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen der Unterpotentialabscheidung von Blei auf der Au (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin vorgestellt und diskutiert.

Die Gegenwart von Thymin im Bleielektrolyten stabilisiert am Abscheidungspotential  $-650$  mV vs. Ref. neben der Bleimonolage auch metallisches Blei. Durch die Bleiadsorption verschiebt sich das  $pzc$  der Elektrode zu negativen Potentialen. Thymin ist dadurch auf der Elektrodenoberfläche an diesem Potential chemisorbiert.

Am Abscheidungspotential  $-850$  mV vs. Ref. findet aufgrund des durch die Bleiadsorption verschobenen  $pzc$ s die Umlagerung des Thymins statt. Dadurch kann das metallische Blei nicht mehr im Unterpotentialbereich stabilisiert werden. Es ist nur noch eine Bleimonolage auf der Oberfläche adsorbiert.

Die Überpotentialabscheidung von Blei wurde am Abscheidungspotential von  $-1150$  mV vs. Ref. untersucht. Bei diesem Potential ist Thymin auf der Elektrodenoberfläche physisorbiert, obwohl das  $pzc$  für eine Chemisorption spricht. Jedoch beginnt in diesem Potentialbereich auch die Wasserstoffadsorption auf der Bleielektrode, die den Adsorptionszustand beeinflusst. Das Pb 4f-XPS-Spektrum deutet an diesem Abscheidungspotential auf eine überwiegende Bedeckung der Elektrode mit Blei(II)oxid hin. Durch eine Pb 4f-XPS Tiefenprofilmessung wurde gezeigt, dass das Blei(II)oxid oberflächlich ist und sich elementares Blei darunter befindet. Die Ursache der Oxidation liegt im Transfer von der elektrochemischen Zelle zum UHV.

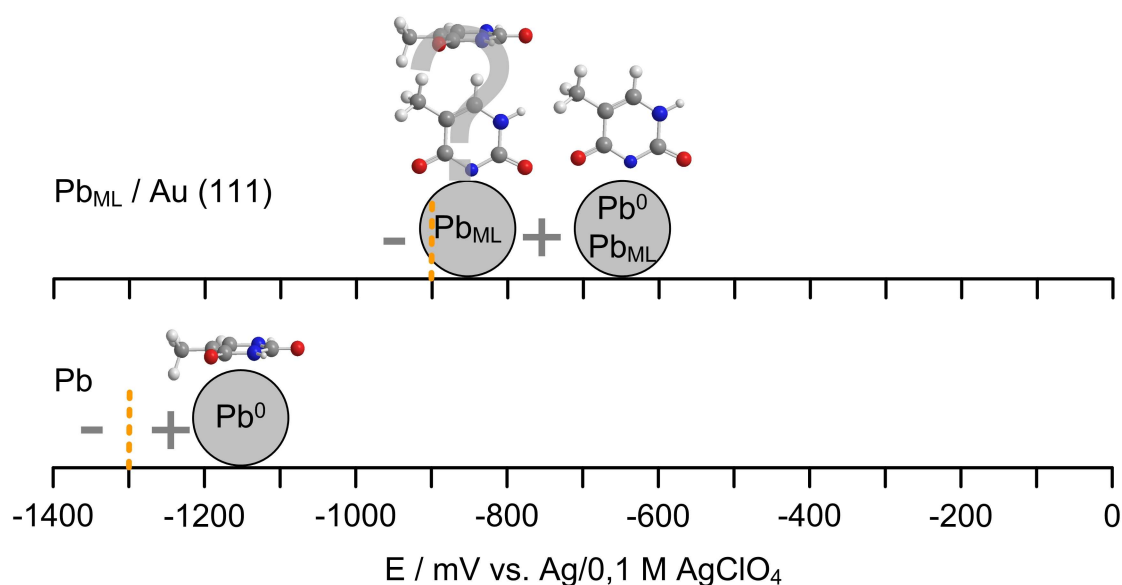


Abbildung 4.10 – Grafische Zusammenfassung der Bleiabscheidung in Gegenwart von Thymin auf Au (111);

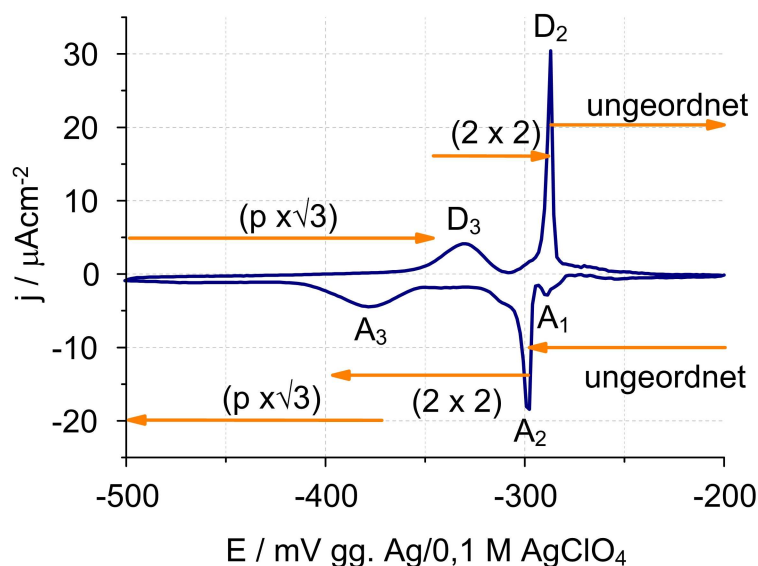


## 4.2 Bismutabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin

### 4.2.1 Grundlagen der Bismut-UPD auf Au (111)

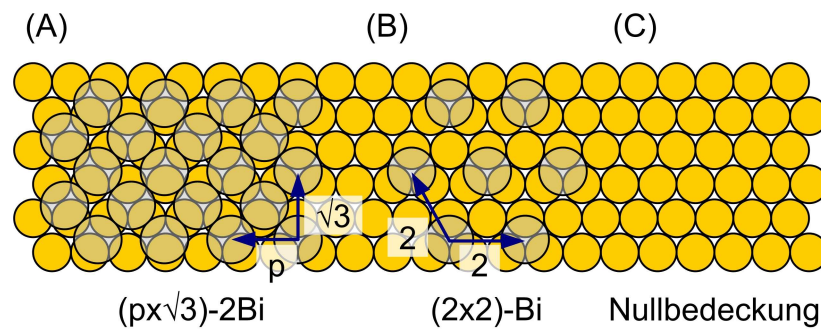
Bismut und dessen Oxide besitzen verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. Dazu zählen unter anderem die hohe Magnetoresistenz<sup>[84]</sup> (Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom äußeren Magnetfeld) und die Halbleitereigenschaften der Bismutoxide<sup>[85]</sup>.

Goldelektroden, die mit einer Submonolage Bismut belegt sind, zeigen eine deutlich höhere Aktivität bezogen auf die Sauerstoff- und Wasserstoffperoxidreduktion als eine reine oder vollständig bedeckte Goldoberfläche<sup>[86]</sup>.



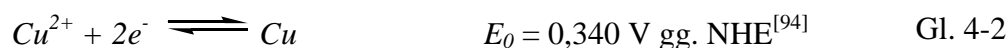
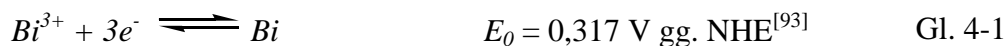
**Abbildung 4.11** – Zyklovoltammogramm der Bismutabscheidung auf Au (111); Elektrolyte: 0.5 mM Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C; eingezeichnet sind die Phasenübergänge während der UPD

Die Bismut-UPD auf Au (111) verläuft als mehrstufiger Prozess mit zwei Phasenübergängen. Die abgeschiedenen Bismutphasen wurden mit Oberflächen-Röntgenstreuung (SXS, *surface X-ray scattering*), STM und AFM von C. Chen et al.<sup>[87, 88]</sup> untersucht. Diese Untersuchungen zeigen einen Übergang von einer ungeordneten Phase in die (2x2)-Bi Phase bei -300 mV vs. Ref. und einen Übergang von der (2x2)-Bi Struktur in die ( $p \times \sqrt{3}$ )-2Bi-Struktur zwischen -350 und -400 mV vs. Ref. Das Zyklovoltammogramm dazu ist in Abbildung 4.11 dargestellt und die Potentiale sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Abbildung 4.12 zeigt die entsprechenden Oberflächenstrukturen der Bi-UPD auf Au (111).



**Abbildung 4.12** – Realraummodelle für (A) die  $(px\sqrt{3})$ -2Bi und (B) die  $(2x2)$ -Bi-Adsorbatschichten auf Au (111) und (C) die ungeordnete Phase bzw. die Nullbedeckung

K. Tamura et al.<sup>[89]</sup> haben die drei Phasen zur Bestimmung des Bedeckungsgrades mit Strom-Zeit-Transienten und Remissionsmessungen untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die als ungeordnet bezeichnete Phase kein adsorbiertes Bismut enthält, der Bedeckungsgrad beträgt null<sup>[89]</sup>. Im Bereich der kommensurablen  $(2x2)$ -Bi Phase erreicht der Bedeckungsgrad 0,25 Monolagen bezogen auf die Gold (111)-Oberfläche. Die uniaxial inkommensurable und komprimierte  $(px\sqrt{3})$ -2Bi-Phase besitzt einen Bedeckungsgrad von 0,61 bis 0,67 Monolagen<sup>[87, 90]</sup>. Der Metallradius des Bismuts beträgt bei 12facher Koordination das 1,26-fache des Metallradius des Golds<sup>[62]</sup> (vgl. Tabelle 4-6). Das Nullladungspotential von Bismut<sup>[91, 92]</sup> ist -1180 mV vs. Ref. Das Standardpotential von Bismut ist dem Standardpotential von Kupfer sehr ähnlich:



Eine Oxidation von trockenen Bismutoberflächen durch Luftsauerstoff findet nicht statt. Erst wenn kondensiertes Wasser auf die Oberfläche trifft, wird diese oxidiert.

**Tabelle 4-6** – wichtige Parameter von Bismut

	Atomradius aus <sup>[62]</sup> [Å]	Nullladungs- potential aus <sup>[91, 92]</sup> [mV vs. Ref.]
Bismut	1,82	-1180

Bismut ist bekannt dafür, selbst bei niedrigen pH-Werten eine Koadsorption mit Hydroxidionen auf Au (111) einzugehen<sup>[95]</sup>. Beim pH-Wert von 1 liegen im Elektrolyten noch ca. 10 %

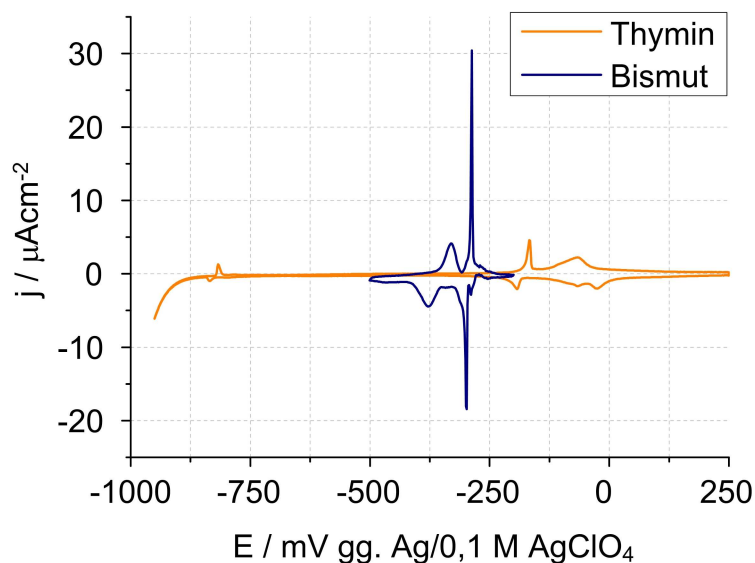
des gelösten Bismuts als Bismutylkation ( $\text{BiOH}^{2+}$ ) vor<sup>[96]</sup>. Die Bedeckung der Au (111)-Elektrode mit Hydroxidionen ist bei Potentialen positiv von -100 mV vs. Ref. gleich null. Negativ von diesem Potential steigt der Bedeckungsgrad mit Hydroxidionen bis auf 0,17 Monolagen bei -300 mV vs. Ref. an. Danach fällt er wieder ab und erreicht aufgrund der zunehmenden Bedeckung der Oberfläche durch Bismut bei -400 mV vs. Ref. einen Wert von annähernd null<sup>[95]</sup>.

Auf die OPD von Bismut auf Au (111), die sowohl mit elektrochemischen als auch mit bildgebenden Verfahren untersucht und mit mathematischen Modellen beschrieben wurde<sup>[97-99]</sup>, wird im Rahmen dieser Arbeit nur am Rande eingegangen.

### 4.2.2 Die Bismut-UPD in Gegenwart von Thymin

#### 4.2.2.1 Einführung

Über die Unterpotentialabscheidung von Bismut in Gegenwart von Thymin ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden.



**Abbildung 4.13** – Zyklovoltammogramm (A) der Unterpotentialabscheidung von Bismut auf Au (111) in Abwesenheit von Thymin; Elektrolyt 0,5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; (B) der Thyminumlagerung auf Au (111); Elektrolyt 12 mM Thymin und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C;

Die UPD von Bismut auf Au (111) beginnt bei Potentialen, die negativ von der Thyminreorientierung auf der reinen Goldoberfläche liegen (vgl. Abbildung 4.13). In diesem Bereich ist Thymin auf Au (111) physisorbiert. Durch Abscheidung von Bismut kommt es zu einer Änderung des Nullladungspotentials der Elektrodenoberfläche, die einen Einfluss auf den Ad-

sorptionszustand des Thymins hat. Die Bi-UPD und OPD wurden elektrochemisch und mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird in den nachfolgenden Abschnitten berichtet.

### 4.2.2.2 Elektrochemie

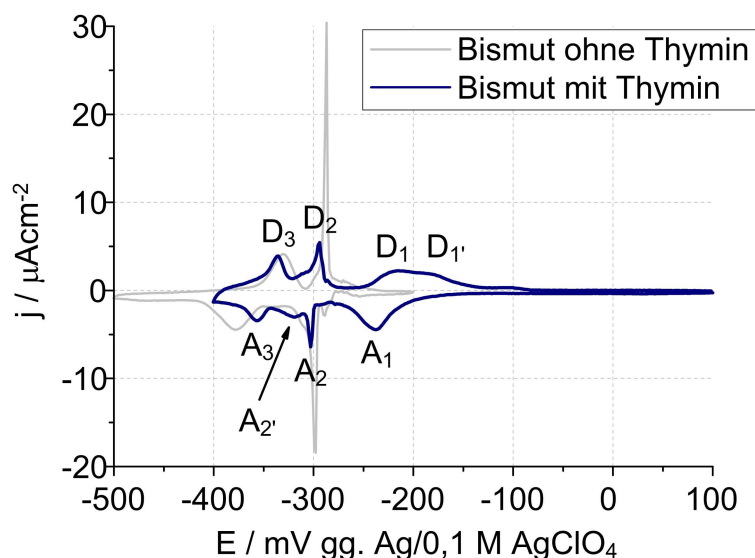
#### 4.2.2.2.1 Zyklovoltammetrie

Abbildung 4.14 zeigt das Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Bismut in Gegenwart von Thymin auf Gold (111). Zum Vergleich dazu ist das Zyklovoltammogramm der Bismut-UPD in Abwesenheit von Thymin in grau dargestellt. Die Adsorptions- und Desorptionspotentiale sind in Tabelle 4-7 angegeben.

Die beiden Zyklovoltammogramme unterscheiden sich deutlich voneinander. Im Potentialbereich von -150 bis -250 mV vs. Ref. ( $A_1 / D_1$  und  $D_1'$ ) ist in Gegenwart von Thymin ein Stromfluss registriert worden. Die Hauptsignale  $A_2 / D_2$  der Bismut-UPD bei ca. -300 mV vs. Ref. sind in der Potentiallage zwar nur minimal verschoben, jedoch ist die maximale Stromdichte in Gegenwart von Thymin auf ca. 1/6 verringert. Das Signal  $A_3 / D_3$  ist in der Adsorption zu positiveren und in der Desorption minimal zu negativeren Potentialen verschoben worden.

Das Signal der Thyminumlagerung (vgl. Abbildung 4.13), das in Abwesenheit von Bismut auf Au (111) zwischen -200 bis 0 mV vs. Ref. gefunden wird, tritt in Gegenwart von Bismut nicht auf.

Aufgrund der in diesem Experiment gemachten Beobachtungen ergibt sich die Frage, ob die Thyminumlagerung durch die Gegenwart von Bismut inhibiert und zu negativeren Potentialen verschoben ist oder ob die Bismutabscheidung in Gegenwart von Thymin energetisch begünstigt wird und bereits bei positiveren Potentialen einsetzt. Nachfolgend beschriebene elektrochemische und spektroskopische Experimente wurden zur Klärung dieser Frage durchgeführt.



**Abbildung 4.14** – Zyklovoltammogramm der Bismutabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Au (111)-Elektrode; Elektrolyt 0.5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 12 mM Thymin und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C;

**Tabelle 4-7** – Adsorptions- ( $A_i$ ) und Desorptionspotentiale ( $D_i$ ) in mV vs. Ref. der Bismut-UPD in Abwesenheit und Gegenwart von Thymin auf Au (111); Potentialdifferenz  $\Delta E$  in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale in Abwesenheit und Gegenwart von Thymin

	$A_1$	$A_2$	$A_{2'}$	$A_3$	$D_1$	$D_{1'}$	$D_2$	$D_3$
Bismut	-290	-300	-310	-380	---	---	-285	-330
Bismut + Thymin	-240	-305	-320	-355	-215	-280	-295	-335
$\Delta E$	50	-5	-10	25	---	---	-10	-5

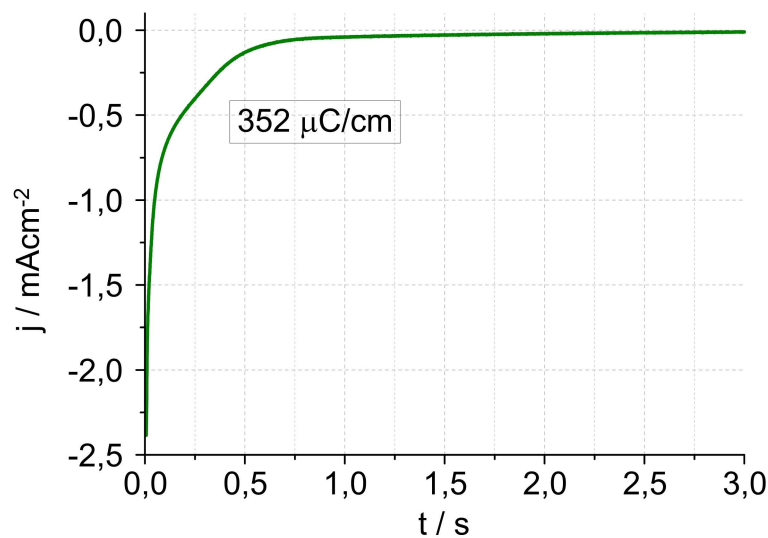
#### 4.2.2.2 Strom-Zeit-Transienten

Zur näheren Untersuchung des Einflusses von Thymin auf die Unterpotentialabscheidung von Bismut auf Au (111) wurden Strom-Zeit-Transienten entsprechend den experimentellen Vorschriften in Kapitel 3 aufgenommen.

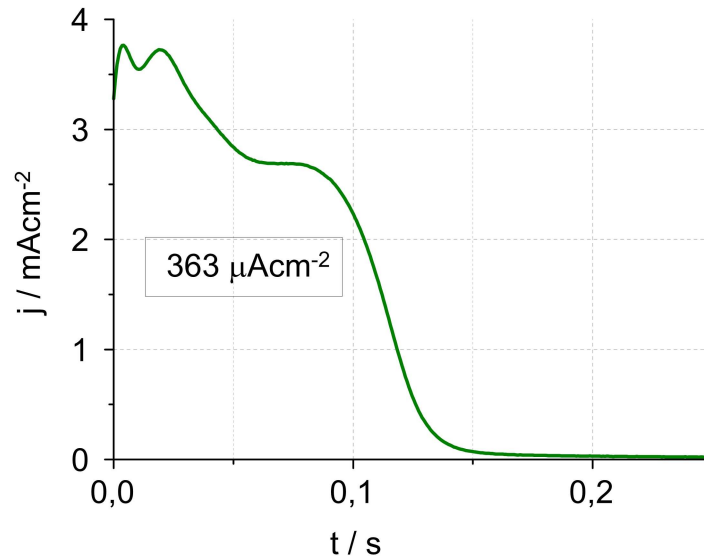
Das Startpotential beim Bildungstransienten (Abbildung 4.15) betrug  $E_S = -200$  mV vs. Ref. und das Endpotential war  $E_F = -410$  mV vs. Ref. Beim Auflösungs-transienten (Abbildung 4.16) waren die Potentiale vertauscht. Die Ladungsdichte, die durch Integration des Transienten erhalten wird, beträgt in der Bildung  $352 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (0,76 Monolagen Bismut) und in der Auflösung  $363 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (0,78 Monolagen Bismut). Der Vergleich dieser Werte mit dem analogen Experiment in Abwesenheit von Thymin zeigt, dass die Ladungsdichte nur geringfügig erhöht ist. Dies bedeutet, dass in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin ungefähr die gleiche Menge Bismut auf der Gold (111)-Elektrode abgeschieden wird. Durch die Thyminde-

sorption (im Bildungstransienten) und die Thyminadsorption (im Auflösungs-transienten) kommt es auch zu einem Stromfluss. Jedoch ist dessen Größenordnung vernachlässigbar<sup>[7, 69]</sup>. Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 4.14 zeigt verschiedene Abscheidungs- und Umlagerungsprozesse, die im Bildungstransienten (Abbildung 4.15) nicht erkennbar sind. Die Abscheidung ist nach ca. 1,5 s abgeschlossen.

Im Gegensatz zum Bildungstransienten können im Auflösungs-transienten mindestens drei Prozesse unterschieden werden. Dies lässt den Schluss zu, dass Bismut desorbiert und Thymin auf der Elektrode adsorbiert wird. Die Auflösung benötigt ca. 150 ms.



**Abbildung 4.15** – Bildungstransient der Bismutmonolage auf der thyminmodifizierten Au (111)-Elektrode; Startpotential: -200mV vs. Ref.; Endpotential: -410 mV vs. Ref.; Elektrolyt 0,5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 12 mM Thymin und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Temperatur 20°C

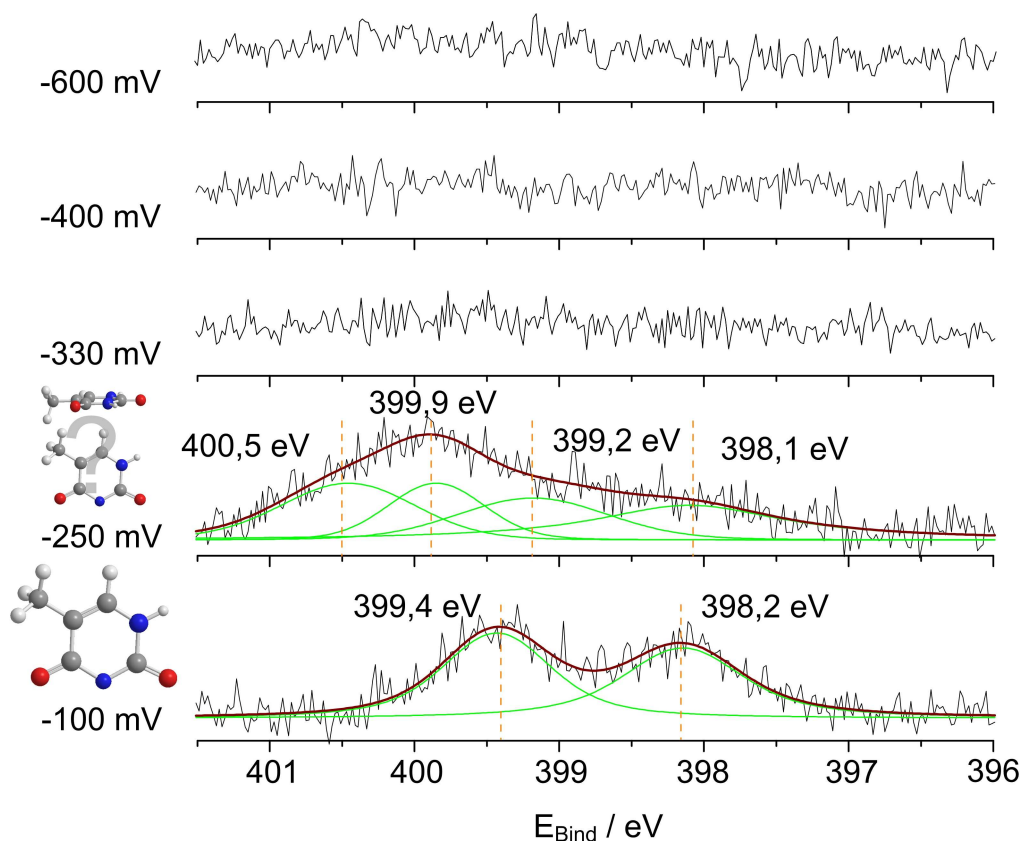


**Abbildung 4.16** – Auflösungstransient der Bismutmonolage auf der thyminmodifizierten Au (111)-Elektrode; Startpotential: -410mV vs. Ref.; Endpotential: -200 mV vs. Ref.;. Elektrolyt 0,5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 12 mM Thymin und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Temperatur 20°C

#### 4.2.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur näheren Untersuchung der Thymin- und Bismutadsorption wurden die nachfolgend genannten Abscheidungspotentiale gewählt. Sie entsprechen den charakteristischen Potentialen im Zyklovoltammogramm (vgl. Abbildung 4.14 und Tabelle 4-7):

- -100 mV vs. Ref.; noch keine Bismutadsorption auf Au (111)
- -250 mV vs. Ref.; nach dem ersten Signal  $A_1$
- -330 mV vs. Ref.; nach dem zweiten Signal  $A_2$
- -400 mV vs. Ref.; nach dem dritten Signal  $A_3$
- -600 mV vs. Ref.; in der Volumenabscheidung



**Abbildung 4.17** – N 1s-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -100 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -250 vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) Abscheidungspotential -330 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (D) Abscheidungspotential -400 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (E) Abscheidungspotential -600 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

#### 4.2.2.3.1 N 1s XPS

Zur näheren Bestimmung des Adsorptionszustands des Thymins während der Bismutabscheidung auf Au (111) wurden XP-Spektren bei den oben genannten Abscheidungspotentialen aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.17 gezeigt, die Zuordnung der Signale kann der Tabelle 4-8 entnommen werden.



**Tabelle 4-8** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.4 von der Bismutabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart von Thymin

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-100	398,2	399,9 – 401,1	48,4	N(3)	[68, 70, 71]
	399,4	400,7 – 402,1	51,6	N(1)	[68, 70, 71]
-250	398,1	399,9 – 401,1	29,1	N(3)	[68, 70, 71]
	399,2	400,7 – 402,1	23,2	N(1)	[68, 70, 71]
	399,9	399,9 – 401,1	20,0	N(3)	[68, 70, 71]
	400,5	400,7 – 402,1	27,7	N(1)	[68, 70, 71]
-330	keine N 1s-Signale				
-400					
-600					

#### 4.2.2.3.2 -100 mV vs. Ref.

Beim Abscheidungspotential von -100 mV vs. Ref. lässt sich die N 1s-Region im XP-Spektrum mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven falten. Deren maximale Intensitäten liegen bei Bindungsenergien von 398,2 bzw. 399,4 eV. Die Anteile der einzelnen Komponenten an der Gesamtintensität beträgt 48,4 bzw. 51,6 %. Die hohe Differenz in den Bindungsenergien von 1,2 eV deutet auf eine Wechselwirkung mit dem Substrat hin. Die Verschiebung der Bindungsenergie des N(3)-Atoms im Thyminmolekül zu einer niedrigeren Energie, lässt sich, wie im Falle des Bleis, aufgrund einer Deprotonierung erklären (vgl. Abbildung 4.5). Das zusätzliche freie Elektronenpaar führt zu einer erhöhten Elektronendichte am N(3)-Atom. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass Thymin bei -100 mV vs. Ref. auf der Elektrodenoberfläche in Gegenwart von Bismut chemisorbiert ist.

In Abwesenheit von Bismut liegt das Potential von -100 mV vs. Ref. im Bereich der Reorientierung von Thymin (vgl. Abbildung 4.13), sodass keine klare Aussage über den Adsorptionszustand von Thymin getroffen werden kann. Durch die Adsorption von Bismut auf der Au (111)-Elektrode kommt es zu einer Verschiebung des *pzc* zu negativen Potentialen und damit auch zur Verschiebung der Umlagerung von Thymin.

#### **4.2.2.3.3 -250 mV vs. Ref.**

Bei -250 mV vs. Ref. ist Thymin in Gegenwart von Bismut ebenfalls auf der Oberfläche adsorbiert. Jedoch lässt sich anhand des XP-Spektrums keine konkrete Aussage über den Adsorptionszustand des Thymins treffen. Die N 1s-Region des XP-Spektrums lässt sich durch vier gemischte *Gauß-Lorentz*-Funktionen falten. Die Maxima der Kurven liegen bei 398,2 und 399,2 bzw. 399,9 und 400,5 eV. Deren Anteile an der Gesamtintensität betragen 29,1, 23,2, 20,0 und 27,7 %. Die Energiedifferenz der Signale bei 399,9 und 400,5 eV beträgt 0,6 eV. Der Unterschied zwischen den Signalen bei 398,1 und 399,2 eV ist 1,1 eV. Somit zeigt die N 1s-Region die Charakteristik sowohl von physisorbiertem als auch von chemisorbiertem Thymin. Auf der reinen Gold (111)-Oberfläche ist Thymin bei -250 mV vs. Ref. physisorbiert.

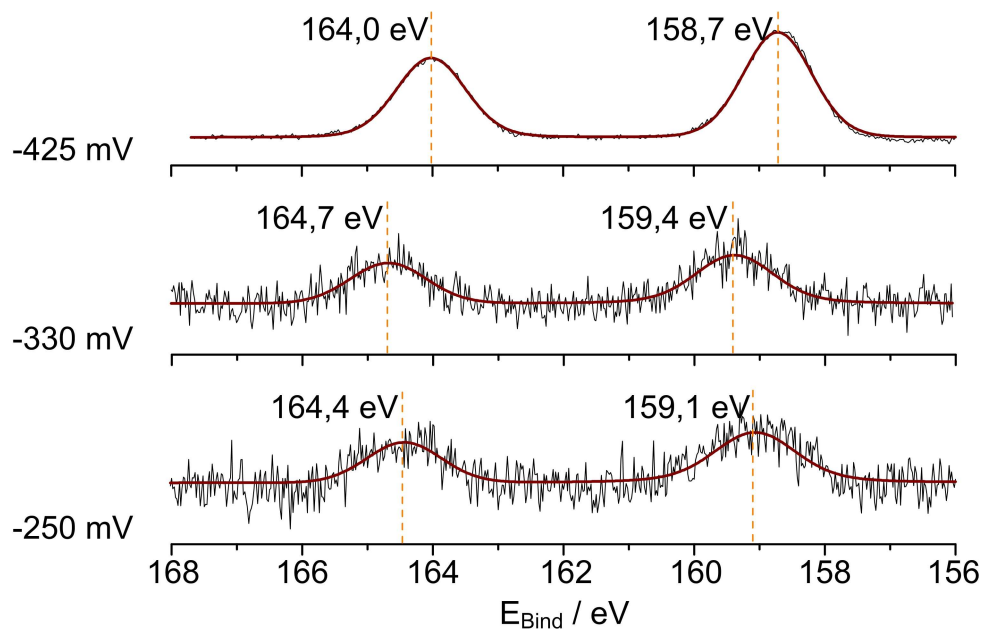
#### **4.2.2.3.4 -330, -400 und -600 mV vs. Ref.**

Bei den negativeren Abscheidungspotentialen -330, -400 und -600 mV vs. Ref. ist kein N 1s-Signal in den Röntgenphotoelektronenspektren detektiert worden. Daher ist Thymin nicht auf der Oberfläche adsorbiert. Unter Berücksichtigung der Resultate der weiter unten beschriebenen Bi 4f-Regionen der XP-Spektren stellt man fest, dass Thymin von der Oberfläche durch Bismut verdrängt wird. Eine Readsorption von Thymin auf Bismut findet nicht statt.

#### **4.2.2.3.5 Bi 4f XPS**

Neben den N 1s-Regionen wurden auch die Bi 4f-Regionen der bei den weiter oben genannten Proben aufgezeichnet. Die Bi 4f-Regionen sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 4-10 genannt. Zum Vergleich sind die XP-Spektren der Bismutabscheidung in Abwesenheit von Thymin in Abbildung 4.18 gezeigt und deren Zuordnung in Tabelle 4-9 zusammengefasst.

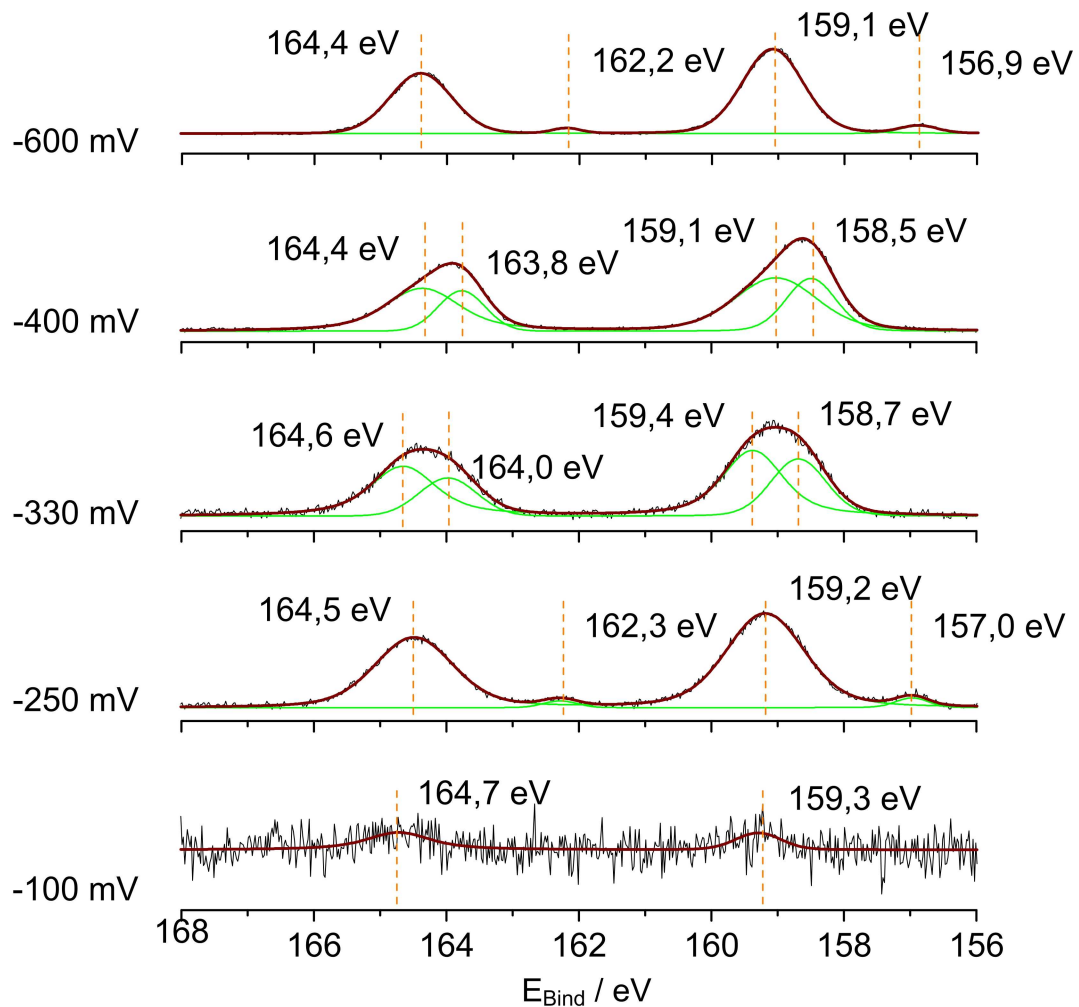
Die Bismutdoublets der gefalteten Messkurven weisen stets eine Energiedifferenz von  $5,3 \pm 1$  eV auf, die dem Literaturwert von  $5,31$  eV<sup>[100]</sup> entspricht. Im Folgenden wird nur die intensivere Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie betrachtet.



**Abbildung 4.18** – Bi 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung in Abwesenheit von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -250 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -330 vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) Abscheidungspotential -425 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 4-9** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Bi 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.18 von der Bismutabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Abwesenheit von Thymin

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-250	159,1 / 164,4	159,3 – 160,2	100	Bi <sup>3+</sup>	[100-102]
-330	159,4 / 164,7	159,3 – 160,2	100	Bi <sup>3+</sup>	[100-102]
-425	158,7 / 164,0	---	100	Bi <sub>ML</sub>	---



**Abbildung 4.19** – Bi 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -100 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (B) Abscheidungspotential -250 vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (C) Abscheidungspotential -330 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (D) Abscheidungspotential -400 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (E) Abscheidungspotential -600 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ );

**Tabelle 4-10** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Bi 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.19 von der Bismutabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart von Thymin

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-100	159,3 / 164,7	159,3 – 160,2	100	Bi <sup>3+</sup>	[100-102]
-250	159,2 / 164,5	159,3 – 160,2	96,2	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[100-102]
	157,0 / 162,3	156,9 – 157,1	3,8	Bi <sup>0</sup>	[100-102]
-330	159,4 / 164,6	159,3 – 160,2	61,9	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[100-102]
	158,7 / 164,0	---	38,1	Bi <sub>ML</sub>	---
-400	159,1 / 164,4	159,3 – 160,2	65,1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[100-102]
	158,5 / 163,8	---	34,9	Bi <sub>ML</sub>	---
-600	159,1 / 164,4	159,3 – 160,2	95,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[100-102]
	156,9 / 162,2	156,9 – 157,1	4,6	Bi <sup>0</sup>	[100-102]

#### 4.2.2.3.6 -100 mV vs. Ref.

Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Region des XP-Spektrums der Probe, die am Entnahmepotential von -100 mV vs. Ref. erhalten wurde, lässt sich mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion falten. Aufgrund dieses Signal-Rausch-Verhältnisses ist davon auszugehen, dass Bismut nur in Spuren auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 159,3 eV entspricht der von Bismut(III)oxid<sup>[101]</sup> und anderen Bi<sup>3+</sup>-Spezies<sup>[100]</sup>.

#### 4.2.2.3.7 -250 mV vs. Ref.

In Gegenwart von Thymin wurde beim Abscheidungspotential -250 mV vs. Ref. die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Region des XP-Spektrums mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven gefaltet. Deren Intensitätsmaxima liegen bei 159,2 und 157,0 eV, wobei der Hauptanteil der Intensität von 96,2 % bei der höheren Bindungsenergie zu finden ist. Dieses Signal entspricht Bismut(III)oxid, das sich während der Transferprozedur von der elektrochemischen Zelle zur Vakuumkammer auf der Oberfläche aus dem abgeschiedenen Bismut gebildet hat (vgl. Tiefenprofilanalyse bei der Bi-OPD in Gegenwart von Thymin weiter unten). Nur ein geringer Anteil von ca. 3,8 % wurde nicht oxidiert und liegt als Bi<sup>0</sup> vor. Ihm kann die niedrigere Bindungsenergie anhand von Literaturdaten<sup>[100-102]</sup> zugewiesen werden.

Der Vergleich dieses Spektrums mit den Bismutspektren bei -330 und -400 mV vs. Ref. zeigt, dass das adsorbierte metallische Bismut dort nicht mehr zu finden ist. Die Gegenwart von Thymin stabilisiert  $\text{Bi}^0$  auf der Elektrodenoberfläche während der Abscheidung, schützt es aber nicht vor der Oxidation im Transfer.

In Abwesenheit von Thymin ist das entsprechende XP-Spektrum (Abbildung 4.18) durch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Aufgrund dieses Signal-Rausch-Verhältnisses ist davon auszugehen, dass Bismut nur in Spuren auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 159,1 eV entspricht der von Bismut(III)oxid<sup>[101]</sup> und anderen  $\text{Bi}^{3+}$ -Spezies<sup>[100]</sup>.

### 4.2.2.3.8 -330 mV vs. Ref.

Die XP-Spektren der Bismutabscheidung bei -330 mV vs. Ref. in Gegenwart von Thymin unterscheiden sich, wie bereits weiter oben beschrieben, in der N 1s-Region und auch in der Bi 4f-Region deutlich voneinander. Die Bi  $4f_{7/2}$ -Region konnte mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven gefaltet werden, deren Intensitätsmaxima bei 159,4 eV bzw. 158,7 eV liegen. Die höhere Bindungsenergie entspricht wie in den vorher beschriebenen Spektren Bismut(III)oxid, das durch die Oxidation an der Laboratmosphäre während des Transfers von der elektrochemischen Zelle zum UHV entstanden ist. In den Internetdatenbanken<sup>[48, 49]</sup> und der Literatur<sup>[100]</sup> wird die Bindungsenergie von 158,7 eV dem Bismut(III)sulfid zugeordnet. Jedoch kann die Anwesenheit von Schwefel aufgrund der schwefelfreien Probenpräparation (vgl. Kapitel 3) und der XP-Spektren<sup>2</sup> ausgeschlossen werden.

In Abwesenheit von Thymin liegt bei diesem Abscheidungspotential die bekannte kommensurable (2x2)-Bi Adsorbatstruktur auf der Oberfläche vor, deren Bedeckungsgrad 0.25 ML beträgt (vgl. Abbildung 4.12b). Aufgrund der Tatsache, dass bei diesem Abscheidungspotential kein Thymin auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist (vgl. Abbildung 4.17), kann man davon ausgehen, dass die gleiche Oberflächenstruktur wie bei der thyminfreien Abscheidung vorliegt. Die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 158,7 eV entspricht daher der bei -330 mV vs. Ref. abgeschiedenen Bismutsubmonolage. Diese Bindungsenergie ist im Vergleich zu kristallinem Bismut um 1,7 eV zu höheren Werten verschoben. Die Verschiebung der Bi 4f-Bindungsenergie zu höheren Werten kann durch einem Ladungstransfer von der Bismutmonolage auf das darunterliegende Substrat bedingt sein. Weiterhin ist aufgrund der Struktur der

---

<sup>2</sup> Die S  $2p_{3/2}$ -Linie für Metallsulfide ist im Bereich von 160,5 bis 163,4 eV zu erwarten. Ein entsprechendes S 2p-Dublett ist in Abbildung 4.19d nicht vorhanden.

Submonolage der Abstand zwischen den Bismutatomen im Vergleich zum Bismutkristall erhöht. Eine Variation des Atomabstandes hat auch immer eine Änderung der elektronischen Eigenschaften, wie z. B. der Bindungsenergien, zur Folge<sup>[29]</sup>.

Das aus den Intensitätskurven berechnete Verhältnis zwischen oxidiertem und nicht oxidiertem Bismut auf der Oberfläche beträgt 61,9 zu 38,1.

Auch bei -330 mV vs. Ref. ist die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Region in Abwesenheit von Thymin durch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Aufgrund dieses Signal-Rausch-Verhältnisses ist davon auszugehen, dass Bismut nur in Spuren auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 159,4 eV entspricht der von Bismut(III)oxid<sup>[101]</sup> und anderen Bi<sup>3+</sup>-Spezies<sup>[100]</sup>.

### **4.2.2.3.9 -400 mV vs. Ref.**

Die Bismutabscheidung bei -400 mV vs. Ref. in der Gegenwart von Thymin weist im Bi 4f-XP-Spektrum eine starke Ähnlichkeit mit dem zuvor diskutierten Spektrum auf.

Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Region kann mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven gefaltet werden. Die Intensitätsmaxima liegen bei 159,1 und 158,5 eV. Der jeweilige Anteil an der Gesamtintensität beträgt 65,1 bzw. 34,9 %. Im Vergleich zu der Abscheidung bei -330 mV vs. Ref. sind die Bindungsenergien um ca. 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung kann mit der veränderten Struktur des abgeschiedenen Bismuts begründet werden. Bei -400 mV vs. Ref. zeigen die STM-Messungen eine uniaxial komprimierte und inkomensurable Struktur der Bismut-UPD auf Au (111) in Abwesenheit von Thymin. Die Kompression führt zu einer geringfügigen Verringerung der Bindungsenergie.

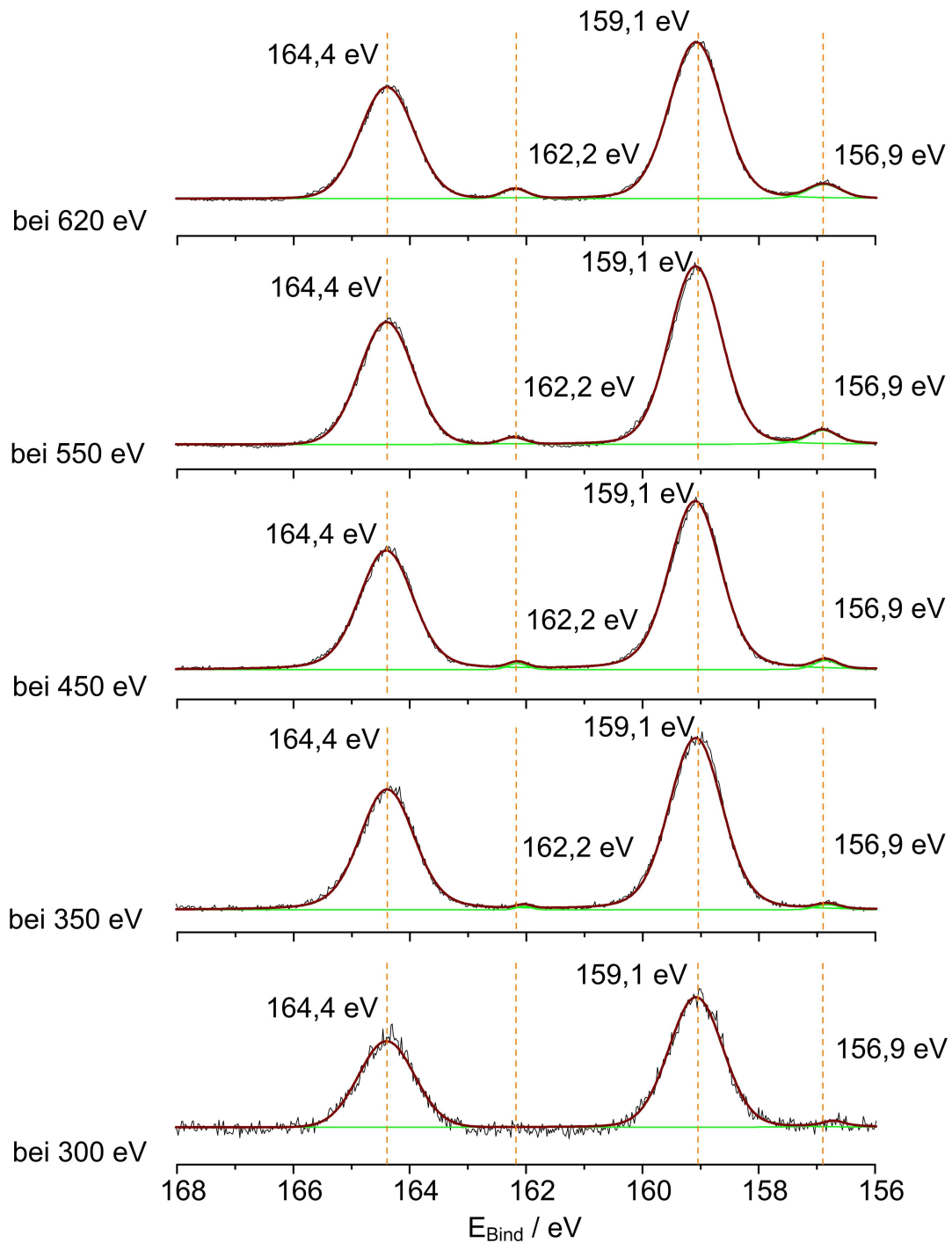
Daher wird der Bismut-UPD die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 158,5 eV zugeordnet. Die zweite Bindungsenergie wird dem Bismut(III)oxid zugeordnet, das durch die Oxidation an der Laboratmosphäre während des Transfers von der elektrochemischen Zelle zum UHV entstanden ist.

Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von Bismut, das bei -425 mV vs. Ref. in Abwesenheit von Thymin abgeschiedenen wurde, beträgt 158,7 eV. Diese Bindungsenergie wurde wie bereits weiter oben beschrieben der Monolage Bismut zugeordnet. Anzumerken ist, dass in Abwesenheit von Thymin keine Oxidation der Elektrodenoberfläche während des Transfers von der elektrochemischen Zelle zum UHV stattgefunden hat.

**4.2.2.3.10 -600 mV vs. Ref.**

Die Bi  $4f_{7/2}$ -Region des XP-Spektrums der Überpotentialabscheidung von Bismut auf Au (111) in Gegenwart von Thymin bei -600 mV vs. Ref. lässt sich mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen falten. Die Maxima der Faltung liegen bei den Bindungsenergien 159,1 und 156,9 eV. Die relativen Anteile an der Faltung betragen 95,4 bzw. 4,6 %. Der überwiegende Anteil des Bismuts auf der Elektrodenoberfläche ist Bismut(III)oxid<sup>[100-102]</sup>. Die niedrigere Bindungsenergie kann anhand der Literatur dem elementaren Bismut zugeordnet werden<sup>[100-102]</sup>.





**Abbildung 4.20** – Bi 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismut-OPD in Anwesenheit von Thymin auf der Gold (111)-Elektrode; Abscheidungspotential -1150 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (A) Anregungsenergie: 630 eV; (B) Anregungsenergie: 550 eV; (C) Anregungsenergie: 450 eV; (D) Anregungsenergie: 350 eV; (E) Anregungsenergie: 300 eV;

**Tabelle 4-11** – Anteile der Bismutspezies aus der Bismut-OPD in Gegenwart von Thymin bei verschiedenen Anregungsenergien an der Gesamtintensität der Bi 4f-Region

Anregungs- energie [eV]	IMPF nach M. Seah <sup>[43]</sup> [ML]	Bindungs- energie [eV]	Zuordnung	rel. Peakfläche [%]
630	4 – 5	159,1 / 164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,4
		156,9 / 162,2	Bi <sup>0</sup>	4,6
550	3 – 4	159,1 / 164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,2
		156,9 / 162,2	Bi <sup>0</sup>	3,8
450	ca. 3	159,1 / 164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,9
		156,9 / 162,2	Bi <sup>0</sup>	2,1
350	2-3	159,1 / 164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,9
		156,9 / 162,2	Bi <sup>0</sup>	1,1
300	ca. 2	159,1 / 164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,3
		156,9 / 162,2	Bi <sup>0</sup>	1,7

Zur Überprüfung, ob die oxidierte Bismutspezies auf der Oberfläche durch den Luftkontakt während der Transferprozedur entstanden ist oder ob sie bereits im Elektrolyten abgeschieden wurde, wurde analog zu den weiter oben beschriebenen Bleiuntersuchungen ein Tiefenprofil der Bi 4f-Region der Bismut-OPD aufgezeichnet (Abbildung 4.20). In Tabelle 4-11 sind die Anteile der Bismutspezies aus der Bismut-OPD in Gegenwart von Thymin bei verschiedenen Anregungsenergien an der Gesamtintensität der Bi 4f-Region zusammengefasst. Mit abnehmender Anregungsenergie und damit abnehmender Eindringtiefe nimmt der Anteil an Bismut(III)oxid zu. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Bismutoberfläche durch den Luftkontakt während des Probentransfers oxidiert ist. Wäre anstelle von vollständig reduziertem Bismut, eine teilweise oxidierte Bismutspezies elektrochemisch auf der Au (111)-Elektrode abgeschieden worden, so würde man in diesem Tiefenprofil keine Abhängigkeit der Anteile der Bismutspezies von der Eindringtiefe beobachten.

### 4.2.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Untersuchungen der Bismutabscheidung auf der Au (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin vorgestellt.

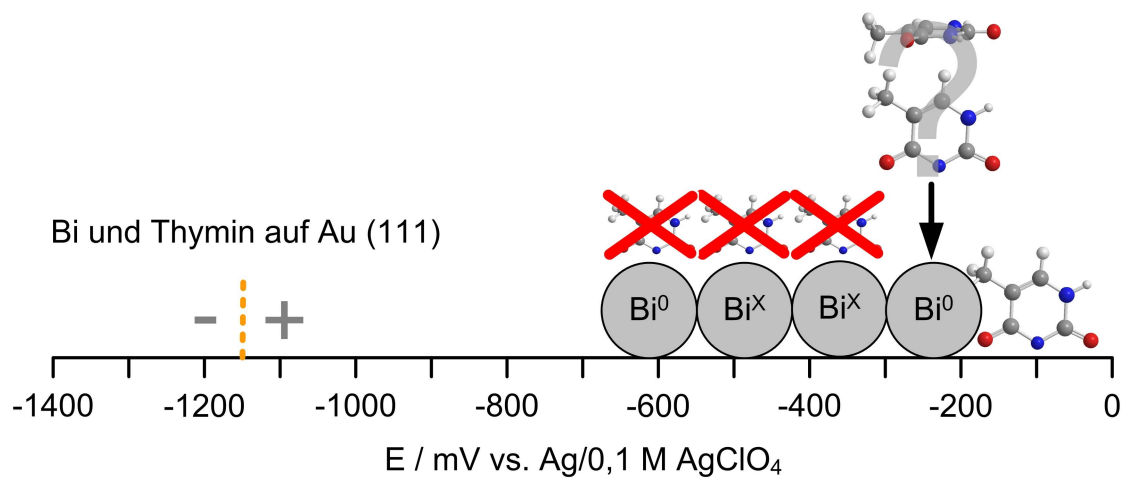
Die Adsorption von  $\text{Bi}^{3+}$  an der Au (111)-Elektrode führt zur Verschiebung des  $pzc$  zu negativeren Potentialen. Dies beeinflusst die Umlagerung von Thymin auf der Elektrodenoberfläche vom chemisorbierten in den physisorbierten Zustand. Auf einer Au (111)-Elektrode findet die Thyminumlagerung im Bereich von 0 bis -250 mV vs. Ref. statt<sup>[69]</sup> (vgl. Abbildung 4.13b). Im Zyklovoltammogramm der Koadsorption von Bismut und Thymin ist sie zu negativeren Potentialen verschoben (Abbildung 4.14).

Auf der Elektrode adsorbiertes Thymin stabilisiert die Abscheidung von metallischem Bismut (Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie 157,0 eV) bereits bei -250 mV vs. Ref. Dieses Potential liegt positiv von dem Potential an dem die UPD von Bismut auf Au (111) beginnt. Jedoch kann an diesem Potential nicht eindeutig angegeben werden, ob Thymin chemisorbiert oder physisorbiert auf Elektrode vorliegt, da das N 1s-Spektrum (Abbildung 4.17) beide Charakteristiken zeigt. Am Abscheidungspotential von -330 mV vs. Ref. ist Thymin vollständig von der Elektrode desorbiert. Dies hat zur Folge, dass das metallische Bismut nicht mehr auf der Oberfläche stabilisiert wird. Es findet ein Ladungstransfer von der Bismutsubmonolage auf das Substrat statt, sodass sich die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie auf 158,7 eV erhöht.

Auch am Abscheidungspotential von -400 mV vs. Ref. konnte keine Thyminadsorption auf der uniaxial komprimierten und inkommensurablen Bismutmonolage beobachtet werden. Durch die Kompression nimmt die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie um 0,2 eV auf 158,5 eV ab. Die Strom-Zeit-Transienten der Bismut-UPD in Gegenwart von Thymin zeigen, dass beim UPD-Prozess 0,76 bis 0,78 Monolagen Bismut auf der Oberfläche abgeschieden werden. Der Bedeckungsgrad ist im Vergleich zu den Literaturwerten nur geringfügig erhöht<sup>[87, 90]</sup>.

Die Volumenabscheidung von Bismut fand bei -600 mV vs. Ref. statt. Auch an diesem Abscheidungspotential war kein Thymin auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Die Bismut-UPD konnte in der XPS anhand einer Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 156,9 eV nachgewiesen werden.

Auf allen Proben wurde stets ein hoher Anteil an Bismut(III)oxid gefunden. Anhand einer XPS-Tiefenprofilanalyse wurde gezeigt, dass die Oxidation der Proben erst nach der Entnahme aus dem Elektrolyten erfolgt sein muss, da der Oxidanteil an der Oberfläche lokalisiert ist.



**Abbildung 4.21** – Grafische Zusammenfassung der Untersuchungen der Bismutabscheidung auf der Au (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin

### 4.3 Silberabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin

#### 4.3.1 Allgemeines

Der Unterpotentialeffekt wurde 1949 bei der Silberabscheidung auf Gold von *L. B. Rogers et al.*<sup>[103]</sup> entdeckt. In den 1980er Jahren wurde dieses System intensiv mit verschiedenen in-situ (SEXAFS<sup>[104, 105]</sup>, XRD<sup>[106-111]</sup>, STM<sup>[112-121]</sup>, AFM<sup>[122-124]</sup>, EQCM<sup>[125]</sup>) und ex-situ Methoden im UHV<sup>[124, 126]</sup> untersucht. Zwischen den Ergebnissen der Untersuchungen der einzelnen Arbeitsgruppen gibt es oftmals starke Differenzen, die die Adsorbatstruktur und die Ladungsdichten der Strom-Zeit-Transienten betreffen. *E. Herrero et al.* haben diese Ergebnisse in einem Review<sup>[2]</sup> zusammengestellt.

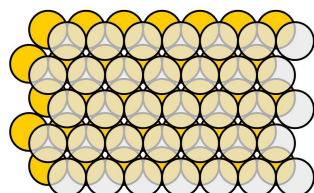


Abbildung 4.22 – Kommensurable (1x1)-Ag Struktur von Silber auf Au (111)

Die Kristallparameter von Gold und Silber unterscheiden sich nur minimal. Beide Elemente kristallisieren in einer kubisch-dichtesten Packung<sup>[127]</sup>. Die Atomradien<sup>[62]</sup> weichen um ca. 0,2 % von einander ab (vgl. Tabelle 4-12). Austrittsarbeiten und Nullladungspotentiale zeigen jedoch deutliche Unterschiede.

Tabelle 4-12 – wichtige Parameter von Gold und Silber

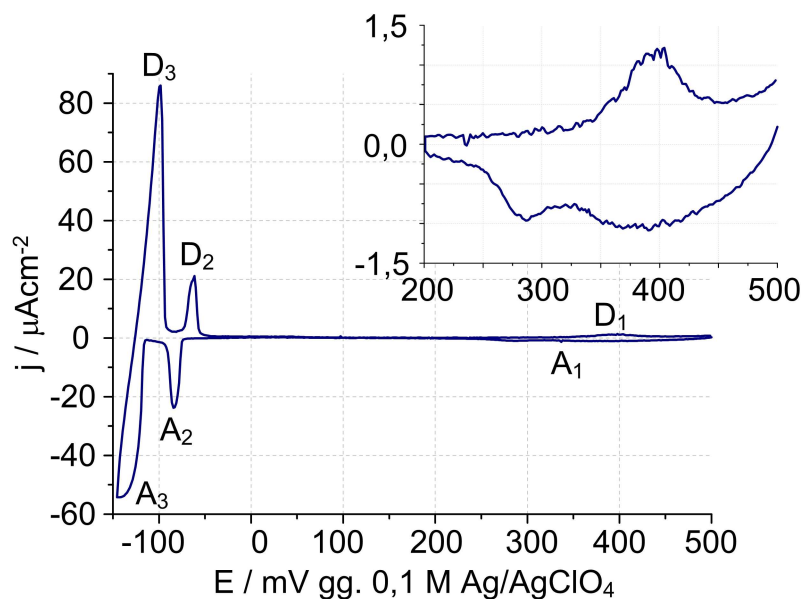
	Atomradius aus <sup>[62]</sup> [Å]	Austrittsarbeit aus <sup>[128]</sup> [eV]	Nullladungs- potential aus <sup>[129]</sup> [mV vs. Ref.]	
Gold (111)	1,442	4,97	-220	
Silber	(Kristall)	1,445	4,67	-1000
	(Monolage)		4,87	-1200

### 4.3.2 Die Silber-UPD in Abwesenheit von Thymin

#### 4.3.2.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die UPD von Silber unterscheidet sich von den meisten anderen UPD Systemen. Allgemein verläuft die Silber-UPD in zwei Schritten, bei denen pseudomorph zwei Monolagen Silber gebildet werden<sup>[121]</sup>. In der Abbildung 4.23 ist das Zyklovoltammogramm einer Au (111)-Einkristallelektrode in einem Silberperchloratelektrolyten gezeigt. Im Bereich zwischen 500 und -60 mV vs. Ref. (A1 / D1) treten sehr kleine Ströme auf, die die Anwesenheit von Silberadatomen auf der Elektrodenoberfläche indizieren (vgl. Einfügung in Abbildung 4.23).

Das scharfe Signalpaar A2 / D2 wird in der Literatur der Bildung bzw. Auflösung der zweiten Silbermonolage zugeordnet<sup>[121]</sup>. Dementsprechend stammt das Signalpaar A3 / D3 von der Bildung und Auflösung der Volumenschicht.



**Abbildung 4.23** – Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au (111) Elektrolyt 1 mM AgClO<sub>4</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C; die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 200 und 500 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 4.13** – Unterpotentialverschiebungen von Silber in mV; Die in Klammern gesetzte Bezeichnung gibt das zur Berechnung verwendete Auflösungspotential an (vgl. Abbildung 4.23 bzw. Abbildung 4.25 (Thymin)). Die Verschiebung wurde nach  $\Delta E_{UPD} = E_{UPD} - E_{OPD}$  (mit  $E_{OPD} = -100$  mV vs. Ref.) berechnet.

	2. UPD / Au (111)	1. UPD / Au (111)	UPD / Au (111) + Thymin
$\Delta E_{UPD}$	35 (D2)	500 (D1)	415 (D1)

Anhand der Auflösungspotentiale der Silber-UPD lassen sich die Unterpotentialverschiebungen der einzelnen Silbermonolagen berechnen. Diese sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

In vorangegangenen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe wurden Strom-Zeit-Transienten<sup>[128]</sup> der ersten und zweiten Silbermonolage auf Au (111) aufgenommen. Die Integration der Transienten lieferte die Ladungsdichten bei den Abscheidungspotentialen aus denen eine Aussage über den Bedeckungsgrad getroffen werden konnte.

Die Ladungsdichte beim Bildungspotential  $E_{F1} = -65$  mV vs. Ref. beträgt  $140 \pm 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und entspricht 0,65 Monolagen. Die Bildung einer vollständig entladenen Silbermonolage auf Au (111) mit einer kommensurablen (1 x 1)-Ag Struktur benötigt  $222 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[2]</sup>. Bei der Bestimmung der Ladungsdichte wurde die Aufladung des Doppelschichtkondensators nicht berücksichtigt. Weiterhin hat die Änderung der Oberfläche von Gold zu Silber und die damit verbundene Änderung des Nullladungspotentials ( $pzc$ , vgl. Tabelle 4-12) einen Einfluss auf die Ladungsdichte. *M. Esplandiu et al.*<sup>[121]</sup> haben berechnet, dass durch die Änderung des  $pzc$  von 1 V ein Ladungsdefizit in der Größenordnung von  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  besteht. Nach diesen Berechnungen werden bei einer vollständigen Bedeckung der Au (111)-Oberfläche ca.

$160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  übertragen. Unter Berücksichtigung des Ladungsdefizits befinden sich bei  $E_{F1}$  ca. 0,9 Monolagen Silber auf der Einkristallelektrode. Dies steht im Einklang mit den Aussagen von *V. Rooryck et al.*, dass der Bedeckungsgrad bei  $-65$  mV vs. Ref. nach einer Abscheidungszeit von 0,3 s  $0,94 \pm 0,07$  Monolagen<sup>[130]</sup> beträgt.

Nähert man sich  $E_{F1}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von bis zu 10 mV/s, so ist die Bildung der ersten Monolage bereits bei Erreichen des Abscheidungspotentials abgeschlossen<sup>[128]</sup>.

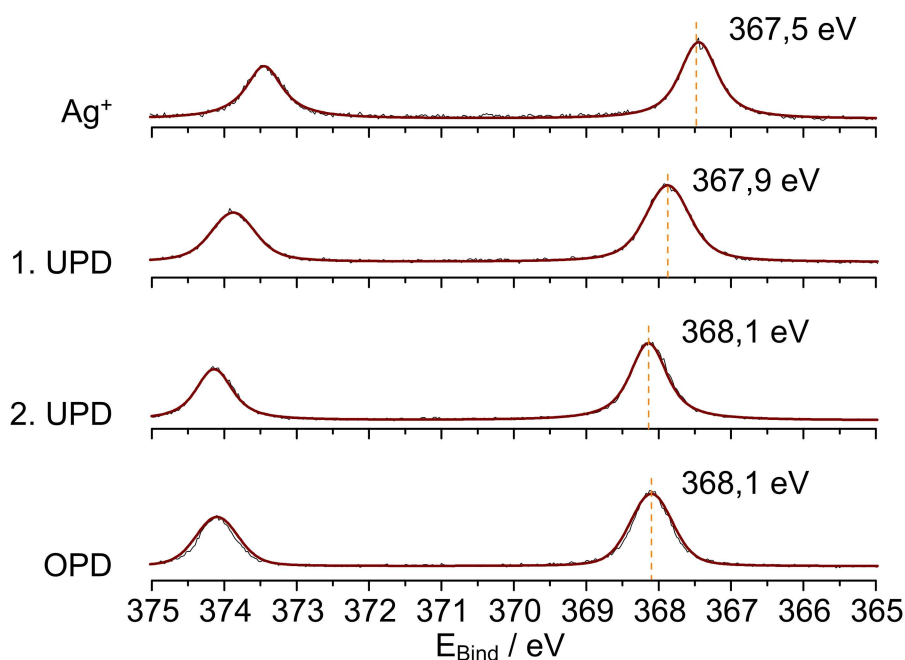
Das Bildungspotential der zweiten Monolage beträgt  $E_{F2} = -85$  mV vs. Ref. Man erhält eine Ladungsdichte von ca.  $400 \pm 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , wobei die Ladungsdichte erst nach ca. vier Minuten Abscheidungszeit bei  $E_{F2}$  erreicht ist.

Lässt man das Zyklovoltammogramm mehrfach ( $n > 5$ ) durchlaufen, so bildet sich im Bereich von  $+475$  mV vs. Ref. ein zusätzliches Signalpaar aus, während die Stromdichte der zweiten Monolagenabscheidung (A2 / D2) immer geringer wird. In der Literatur (z. B. <sup>[130]</sup> und den darin genannten Quellen) wird dieses Signal der Bildung einer Oberflächenlegierung zugeordnet.

Eine andere Interpretation zeigen *R. Michalitsch et al.*<sup>[131]</sup> auf. Sie interpretieren dieses Signal unter Berücksichtigung von XPS-Untersuchungen als Bildung von schwerlöslichen Silbersalzen an der Elektrodenoberfläche. Diese bilden sich aufgrund von minimalen Verunreinigungen durch Chloridionen selbst in hochreiner Perchlorsäure.

### 4.3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In der Arbeitsgruppe wurden neben der ersten und zweiten Silbermonolage auch die Silber-OPD und die Phase, die sich nach mehrfachem Potentialdurchlauf bei +475 mV vs. Ref. bildet, untersucht. In Abbildung 4.24 sind die XP-Spektren der verschiedenen Silberadsorbate gezeigt.



**Abbildung 4.24** – Ag 3d-Röntgenphotoelektronenspektrum der Silber-UPD auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Abscheidungspotential 425 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ) (Rohdaten wurden übernommen aus [7]); (B) 1. UPD: Abscheidungspotential -65 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (C) 2. UPD: Abscheidungspotential -85 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (D) OPD: Abscheidungspotential -145 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ )

**Tabelle 4-14** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Ag 3d-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.24 von der Silberabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen

Potential [mV]	Bindungs- energie [eV]	Bindungs- energie in der Referenz [eV]	Zuordnung	Referenz
425	367,5	367,4	$\text{Ag}^+$	[132]
-65	367,9	367,4 – 367,8	$\text{Ag}_{\text{ML}}$	[133]
-85	368,1	368,1	$\text{Ag}^0$	[134]
-145	368,1	368,1	$\text{Ag}^0$	[134]



Bei allen Potentialen konnten die Ag 3d-Regionen im XP-Spektrum mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion angepasst werden. Der Bindungsenergien vom Ag 3d<sub>3/2</sub>- und Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal unterscheiden sich um  $6,0 \pm 0,05$  eV. Dies entspricht dem Literaturwert<sup>[135]</sup> von 6,0 eV. Die Signallagen und deren Zuordnung können der Tabelle 4-14 entnommen werden und sind im Folgenden näher beschrieben.

Die Phase, die sich nach 20 min unter wiederholtem Potentialzykeln bei +425 mV vs. Ref. auf Au (111) bildet, besitzt eine Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 367,5 eV. Sie konnte anhand der Internetdatenbanken<sup>[48, 49]</sup> und der Literatur<sup>[132]</sup> einer Silber(I)-Spezies zugeordnet werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der von *Michalitsch*<sup>[131]</sup> gemachten Annahme, dass sich Silber(I)chlorid auf der Elektrode bildet. Die von *Rooryck*<sup>[130]</sup> formulierte Annahme einer Legierungsbildung kann somit nicht bestätigt werden, da für Gold-Silber-Legierungen Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergien von 368,0 eV in der Literatur<sup>[136]</sup> angegeben sind.

Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 367,9 eV der ersten Silbermonolage, die bei -65 mV vs. Ref. auf Au (111) abgeschieden wurde, weicht um 0,2 eV vom Energiewert des metallischen Silbers ab.

*G. K. Jennings* et al.<sup>[133]</sup> haben in ihren Experimenten eine noch größere Verschiebung der Ag 3d-Bindungsenergien festgestellt. Sie haben die UPD von Silber in Gegenwart und Abwesenheit von Oktadekanthiol auf der Gold (111)-Elektrode untersucht. Im Vergleich zu den in der Arbeitsgruppe gemachten Experimenten, wurde aber keine vollständige Monolage abgeschieden, sondern nur 0,59 (ohne Oktadekanthiol) beziehungsweise 0,64 Monolagen (in Gegenwart von Oktadekanthiol).

Die Verschiebung der Bindungsenergie der Silbermonolage beruht auf der veränderten chemischen Umgebung<sup>[29]</sup>. Zudem können Adsorbate wie Thiole Ladungsdichte auf das Substrat übertragen und damit die elektronischen Eigenschaften beeinflussen.

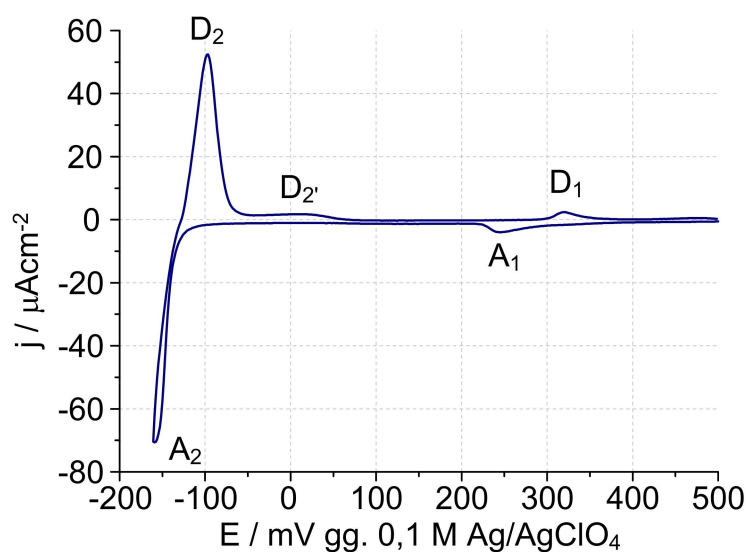
Am Potential von -85 mV vs. Ref. wurden zwei Monolagen Silber auf der Au (111)-Elektrode abgeschieden. Die gemessene Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 368,1 eV entspricht der Bindungsenergie, die für metallisches Silber erwartet wird<sup>[134]</sup>.

Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie der Volumenabscheidung von Silber bei -145 mV vs. Ref. auf Au (111) stimmt mit den Literaturwerten<sup>[134]</sup> von 368,1 eV überein.

### 4.3.3 Koadsorption von Silber und Thymin auf der Au (111)-Elektrode

#### 4.3.3.1 Überblick

Die UPD von Silber findet bei Potentialen statt, an denen die Thyminmoleküle auf der Gold (111)-Elektrode in einer senkrechten Orientierung chemisorbiert sind<sup>[8, 137]</sup>. Die Anwesenheit von Thymin beeinflusst die Silberabscheidung (vgl. Abbildung 4.25). Bei +240 mV vs. Ref. tritt ein reversibles Signalpaar auf, dessen Lage nur geringfügig von der Thyminkonzentration im Elektrolyten abhängt<sup>[128]</sup>. Die Bildung der zweiten Monolage ist vollständig unterdrückt, während die Volumenabscheidung nur geringfügig inhibiert ist.



**Abbildung 4.25** – Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au (111) in Gegenwart von Thymin; Elektrolyt 1 mM AgClO<sub>4</sub>, 12 mM Thymin und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C;

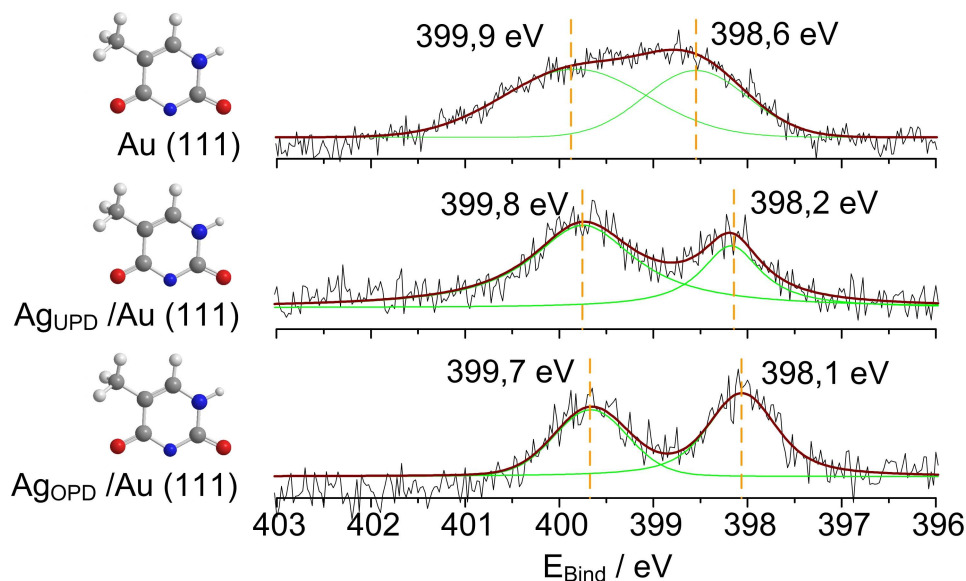
#### 4.3.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Um den Einfluss des Thymins auf die Abscheidung von Silber auf der Au (111)-Elektrode näher zu untersuchen, wurden XP-Spektren der N 1s- und Ag 3d-Regionen auf der Silbermonolage und der Volumenschicht aufgenommen.

##### 4.3.3.2.1 N 1s-Region im XP-Spektrum

Die N 1s-Regionen der Koadsorption von Silber und Thymin sind in Abbildung 4.26b (UPD) und c (OPD) gezeigt. Abbildung 4.26a zeigt zum Vergleich dazu die Thyminadsorption auf

der Au (111)-Elektrode im Potentialbereich der Chemisorption. In Tabelle 4-15 ist die Zuordnung der Signale genannt.



**Abbildung 4.26** – N 1s-Röntgenphotoelektronenspektrum der Thyminadsorption auf verschiedenen Substraten beim Abscheidungspotential; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Au (111): Adsorptionspotential +3 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Ag-UPD + Thymin: Adsorptionspotential -15 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) Ag OPD + Thymin: Adsorptionspotential -145 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 4-15** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.26 von der Thyminadsorption auf verschiedenen Substraten beim Abscheidungspotential;

Substrat Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
Au (111) +3	398,6	399,9 – 401,1	41,3	N(3)	[68, 70, 71]
	399,9	400,7 – 402,1	58,7	N(1)	[68, 70, 71]
UPD -15	398,2	399,9 – 401,1	30,1	N(3)	[68, 70, 71]
	399,8	400,7 – 402,1	69,9	N(1)	[68, 70, 71]
OPD -145	398,1	399,9 – 401,1	58,3	N(3)	[68, 70, 71]
	399,7	400,7 – 402,1	41,7	N(1)	[68, 70, 71]

Bei allen drei Proben wurden die gemessenen N 1s-Regionen mit jeweils zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet. Die höhere Bindungsenergie wurde wie bereits weiter oben beschrieben anhand der Literatur jeweils dem N(1)-Atom im Thyminmolekül zugeord-

net. Das N(3)-Atom ist deprotoniert und wechselwirkt mit der Substratoberfläche (vgl. Abbildung 4.5). Diese Interaktion wurde durch *B. Roelfs*<sup>[68]</sup> et al. mit SNIPTIRS bestätigt.

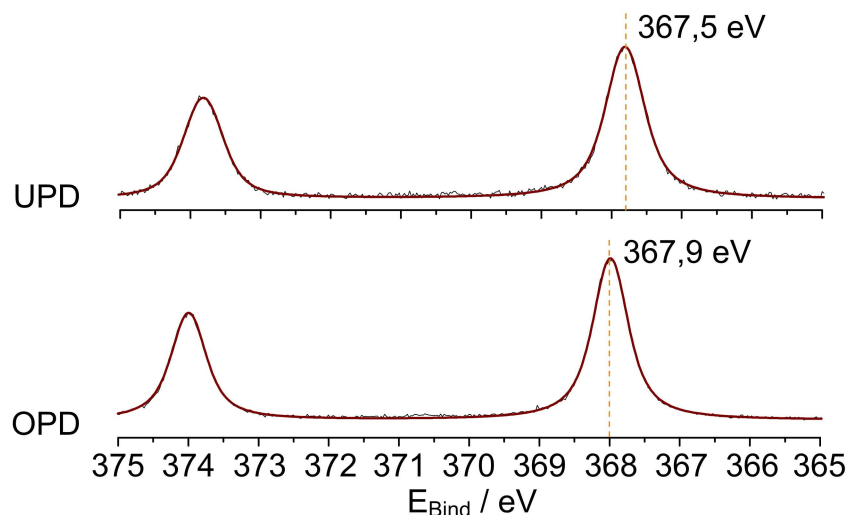
Unterschiede zeigen sich in den Bindungsenergien des N(3)-Atoms und somit auch in der Energiedifferenz zwischen N(1) und N(3). Auf den Silbersubstraten beträgt die Energiedifferenz 1,6 eV, während sie auf Au (111) 1,3 eV beträgt. Dies spricht dafür, dass die Wechselwirkung von Thymin mit dem Silbersubstrat stärker ausgeprägt ist als mit Au (111).

#### 4.3.3.2 Ag 3d-Region im XP-Spektrum

In Abbildung 4.27 sind die Ag 3d-Regionen von Silber in Gegenwart von Thymin auf Au (111) gezeigt. Wie bei den Spektren, die in Abwesenheit von Thymin aufgenommen wurden (Abbildung 4.24), lassen sich die Ag 3d-Dubletts mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion falten.

Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie der Silber-UPD in Gegenwart von Thymin beträgt 367,8 eV und liegt damit 0,1 eV niedriger als im analogen thyminfreien Experiment.

Die gleiche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet man auch bei der Volumenabscheidung von Silber in Gegenwart von Thymin. Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie beträgt in diesem Fall 368,0 eV. Die Zuordnung ist in Tabelle 4-16 zusammengefasst.



**Abbildung 4.27** – Ag 3d-Röntgenphotoelektronenspektrum der Silberabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) UPD: Abscheidungspotential -15 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) OPD: Abscheidungspotential -145 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 4-16** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Ag 3d-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren von der Silberabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen nach der Thyminadsorption bei -700 mV vs. Ref.

Potential	Bindungsenergie	Bindungsenergie in der Referenz	Zuordnung	Referenz
[mV]	[eV]	[eV]		
UPD -15	367,8	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]
OPD -145	368,0	368,1	Ag <sup>0</sup>	[134]

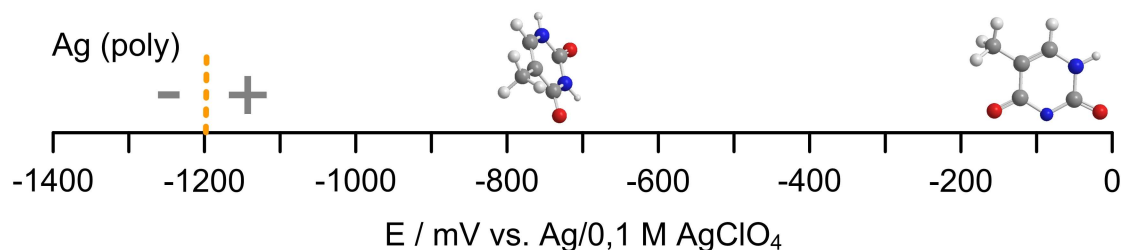
### 4.3.4 Thyminadsorption auf der mit Silber modifizierten Au (111)-Elektrode

#### 4.3.4.1 Überblick

Im Gegensatz zu den vorhergehend beschriebenen Experimenten, wird in diesem Abschnitt nicht die Abscheidung in Gegenwart von Thymin betrachtet und sondern die Adsorption von Thymin auf den verschiedenen Silbersubstraten bei einem bestimmten Potential.

In elektrochemischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Adsorption von Thymin auf der Ag (111)-Einkristallelektrode annähernd dem Adsorptionsverhalten von Thymin auf der Au (111)-Einkristallelektrode entspricht<sup>[138]</sup>. Lediglich die Potentialbereiche, in denen die einzelnen Phasen stabil sind, sind zu negativeren Werten verschoben. Die Verschiebung entspricht der Differenz der *pzc*s von Au (111) und den Silberphasen auf Au (111). Bei Potentialen negativ vom *pzc* liegt Thymin im physisorbierten Zustand flach auf der Oberfläche orientiert vor. Positiv vom *pzc* ist Thymin hingegen senkrecht auf der Oberfläche chemisorbiert. *F. Cunha et al.*<sup>[139]</sup> haben die Potentialabhängigkeit der Orientierung des Thymins auf einer polykristallinen Silberelektrode mit SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*) untersucht. Im Potentialbereich der Doppelschichtregion positiv vom *pzc* wurden potentialabhängig zwei verschiedene Orientierungen gefunden. In beiden Fällen ist Thymin über ein Heteroatom auf der Silberoberfläche chemisorbiert. Bei sehr positiven Potentialen findet die Wechselwirkung von Thymin mit der Oberfläche über das deprotonierte N(3) Stickstoffatom statt. Während bei Potentialen nahe dem *pzc* Thymin über das O(4) Sauerstoffatom mit der Ober-

fläche interagiert und daher eine gekippte Orientierung erhält (vgl. Abbildung 4.28). Das N(3)-Atom ist protoniert und ähnelt chemisch dem N(1)-Atom.



**Abbildung 4.28** – Grafische Zusammenfassung der Resultate der SERS-Untersuchungen von *F. Cunha et al.*<sup>[139]</sup>

### 4.3.4.2 Probenpräparation

Zur Untersuchung der Adsorption von Thymin auf den verschiedenen Silberschichten auf Au (111) wurden die Silberschichten bei den folgenden Potentialen abgeschieden:

- $Ag_{ML} / Au (111)$ : -65 mV vs. Ref.
- $Ag_{2ML} / Au (111)$ : -100 mV vs. Ref.
- $Ag_{VOL} / Au (111)$ : -145 mV vs. Ref.

Diese wurden anschließend unter Potentialkontrolle in einen Elektrolyten mit 12 mM Thymin überführt. Für die Dauer von drei Minuten wurde an den Elektroden jeweils ein Potential von -700 mV vs. Ref. angelegt. Der Transfer ins UHV erfolgte, wie in Kapitel 3 beschrieben. Das Potential -700 mV vs. Ref. ist auf allen drei Elektroden zugänglich, da es positiv der Wasserstoffentwicklung liegt (vgl. Abbildung 4.30). Weiterhin befindet sich das Adsorptionspotential von Thymin 500 mV ( $Ag_{VOL}$  und  $Ag_{2ML} / Au (111)$ ) bzw. 300 mV ( $Ag_{ML} / Au (111)$ ) positiver als das  $pzc$ , sodass die von *Cunha* beschriebene Reorientierung beobachtet werden musste.

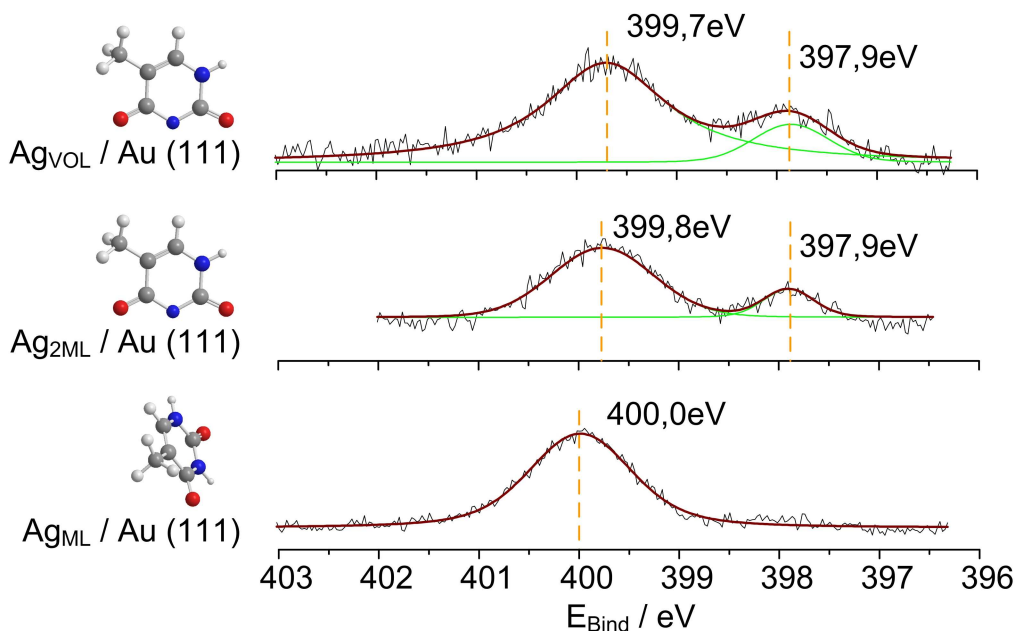
### 4.3.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

#### 4.3.4.3.1 N 1s-Region im XP-Spektrum

Mit Hilfe der N 1s-Region des XP-Spektrums lässt sich eine Aussage über den Adsorptionzustand des Thymins auf den Silbersubstraten treffen. Die N 1s-Regionen der XP-Spektren der Thyminadsorption bei -700 mV vs. Ref. sind in Abbildung 4.29 gezeigt. In der Tabelle 4-17 befinden sich die Zuordnungen der einzelnen Signale.

Die N 1s-Region der Thyminadsorption auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$  kann mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden, deren Maxima bei Bindungsenergien von 399,7 bzw. 397,9 eV liegen. Die hohe Differenz zwischen beiden Signalen von 1,8 eV deutet auf unterschiedliche chemische Umgebungen bei N(1) und N(3) hin. Die Chemisorption auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$  ist im Vergleich zu den vorangegangenen Experimenten stärker geworden. Auch die N 1s-Bindungsenergien auf  $\text{Ag}_{2\text{ML}} / \text{Au} (111)$  weisen eine Bindungsenergie­differenz von 1,8 eV auf. Die Bindungsenergien betragen 399,8 eV für N(1) und 397,9 eV für N(3). Thymin ist auch hier auf der Elektronenoberfläche chemisorbiert und zeigt die gleiche Wechselwirkung über das N(3)-Atom mit der Elektrodenoberfläche wie beim Volumensilbersubstrat.

Das N 1s-Spektrum der Thyminadsorption auf der ersten Silbermonolage auf Au (111) kann hingegen nur mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion angepasst werden, deren Maximum bei der Bindungsenergie von 400,0 eV liegt. Die beiden Stickstoffatome N(1) und N(3) haben eine sehr ähnliche chemische Umgebung. Die Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche erfolgt daher nicht über ein deprotoniertes Stickstoffatom. Im Vergleich zum Volumensilber liegt das *pzc* der ersten Monolage 200 mV positiver. Die Interaktion mit der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ -Oberfläche erfolgt, wie in der Literatur<sup>[139]</sup> beschrieben, über das O(4)-Sauerstoffatom.

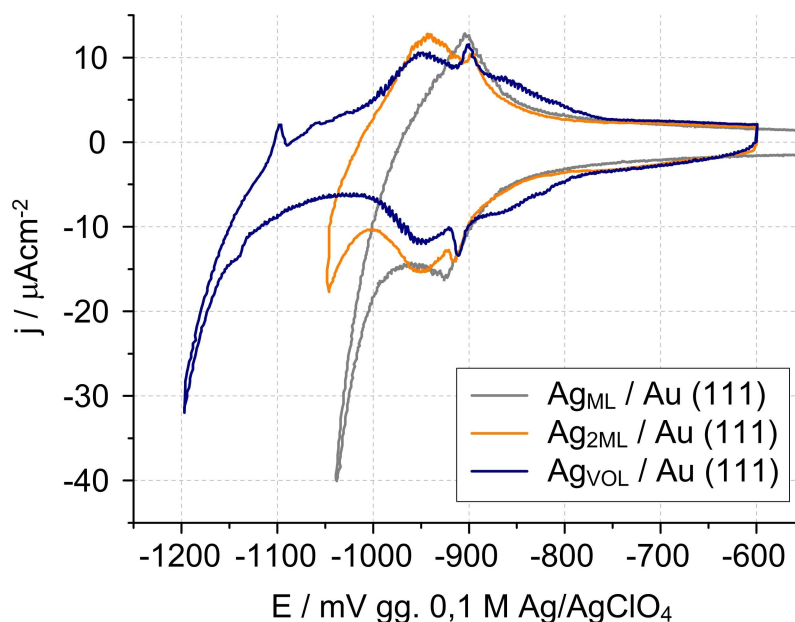


**Abbildung 4.29** – N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Thyminadsorption auf verschiedenen Silbersubstraten auf Gold (111) bei -700 mV vs. Ref.; Anregungsenergie 630 eV; Substrat: (A) 1.  $\text{Ag}_{\text{ML}}$  auf Au (111); (B) 2.  $\text{Ag}_{\text{ML}}$  auf Au (111); (C) Volumensilber auf Au (111);

**Tabelle 4-17** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.29 von der Thyminadsorption auf verschiedenen Silbersubstraten auf Gold (111) bei -700 mV vs. Ref.

Silber-substrat	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
Volumen	397,9	399,9 – 401,1	17,1	N(3)	[68, 70, 71]
	399,7	400,7 – 402,1	82,9	N(1)	[68, 70, 71]
2. ML	397,9	399,9 – 401,1	15,7	N(3)	[68, 70, 71]
	399,8	400,7 – 402,1	84,3	N(1)	[68, 70, 71]
1. ML	400,0	399,9 – 402,1	100	N(3) + N(1)	[68, 70, 71]

Die Untersuchung der Thyminadsorption bei negativeren Abscheidungspotentialen ist insbesondere auf der ersten und zweiten Silbermonolage nicht möglich. Bereits bei -800 mV vs. Ref. kommt es aufgrund der Azidität des Elektrolyten zum Einsetzen der Wasserstoffentwicklung. Mit zunehmender Dicke der Silberadsorbatschicht auf dem Substrat wird die Wasserstoffentwicklung zu negativeren Potentialen verschoben. Bei der Volumenabscheidung von Silber auf Au (111) setzt diese erst bei -1050 mV vs. Ref. ein (vgl. Abbildung 4.30).

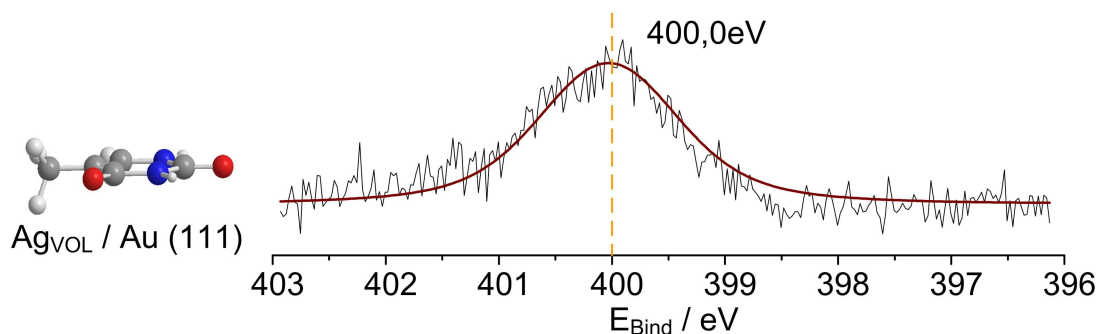


**Abbildung 4.30** – Zyklische Voltammogramme verschiedener Silberadsorbatschichten auf Au (111); Elektrolyt 12 mM Thymin, 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s, Temperatur: 20 °C; Die Rohdaten wurden dankenswerter Weise von Herrn Moritz Hintze zur Verfügung gestellt.



Die Zyklovoltammogramme in Abbildung 4.30 zeigen auch, dass das Umlagerungspotential des Thymins zwischen -900 und -1000 mV vs. Ref. durch die unterschiedlichen Dicken der Adsorbatschichten nur geringfügig beeinflusst wird.

Dies ermöglicht die nähere Untersuchung der Thyminadsorption auf der Volumenschicht Silber auf Au (111) mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei einem negativeren Potential im Bereich der Physisorption.



**Abbildung 4.31** – N 1s-Region der Röntgenphotoelektronenspektren der Thyminadsorption auf Volumensilber auf Gold (111) bei -1000 mV vs. Ref.; Anregungsenergie 630 eV;

**Tabelle 4-18** – Signalzuordnung der Bindungsenergie aus den N 1s-Region der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.31 von der Thyminadsorption auf Volumensilber auf Gold (111) bei -1000 mV vs. Ref.

Silber-substrat	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
Volumen	400,0	399,9 – 402,1	100	N(1) + N(3)	[68, 70, 71]

Das N 1s-Spektrum der Thyminadsorption auf der Silbervolumenschicht auf Au (111) bei -1000 mV vs. Ref. (vgl. Abbildung 4.31 und Tabelle 4-18) kann mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion angepasst werden, deren Maximum bei der Bindungsenergie von 400,0 eV liegt. Die beiden Stickstoffatome N(1) und N(3) haben somit eine sehr ähnliche chemische Umgebung. Bezugnehmend auf das elektrochemische Experiment (vgl. Abbildung 4.30) kann dieses Signal dem physisorbierten Zustand, also der flachen Orientierung zugeordnet werden.

#### 4.3.4.3.2 Ag 3d-Region im XP-Spektrum

Die Ag 3d-Spektren der ersten und zweiten Silbermonolage, sowie die der Volumenabscheidung von Silber auf Au (111) nach der Thyminadsorption bei -700 mV vs. Ref. unterscheiden sich nicht von den Ag 3d-Spektren, die bei der Silberabscheidung in Gegenwart von Thymin

aufgenommen wurden. Auf die Abbildung der Spektren wird an dieser Stelle verzichtet. In Tabelle 4-19 ist die Zuordnung, der durch Faltung mit jeweils einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktion erhaltenen Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergien, zusammengefasst.

**Tabelle 4-19** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Ag 3d-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren von der Silberabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen nach der Thyminadsorption bei -700 mV vs. Ref.

Silbersubstrat	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	Zuordnung	Referenz
Volumen	368,0	368,1	Ag <sup>0</sup>	[134]
2. ML	368,0	368,1	Ag <sup>0</sup>	[134]
1. ML	367,8	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]

#### 4.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurde zum einen über die Untersuchungen der Silberabscheidung in Gegenwart von Thymin auf der Au (111)-Elektrode berichtet. Zum anderen wurde die Thyminadsorption auf verschiedenen Silberadsorbatschichten auf der Au (111)-Elektrode betrachtet. Die Gegenwart von Thymin im Elektrolyten begünstigt die Abscheidung der ersten Silbermonolage auf Au (111). Die Thyminumlagerung findet auf der Au (111)-Elektrode im Potentialbereich der ersten Silber-UPD statt. Auf der ersten Silbermonolage ist Thymin an diesem Potential chemisorbiert. Die Adsorption von Thymin auf Silber führt zu einem Energiegewinn. Zudem ist die Wechselwirkung mit Ag<sub>ML</sub> / Au (111) stärker als mit Au (111) (vgl. Abbildung 4.26), sodass die Silbermonolage bereits bei positiveren Potentialen stabilisiert ist.

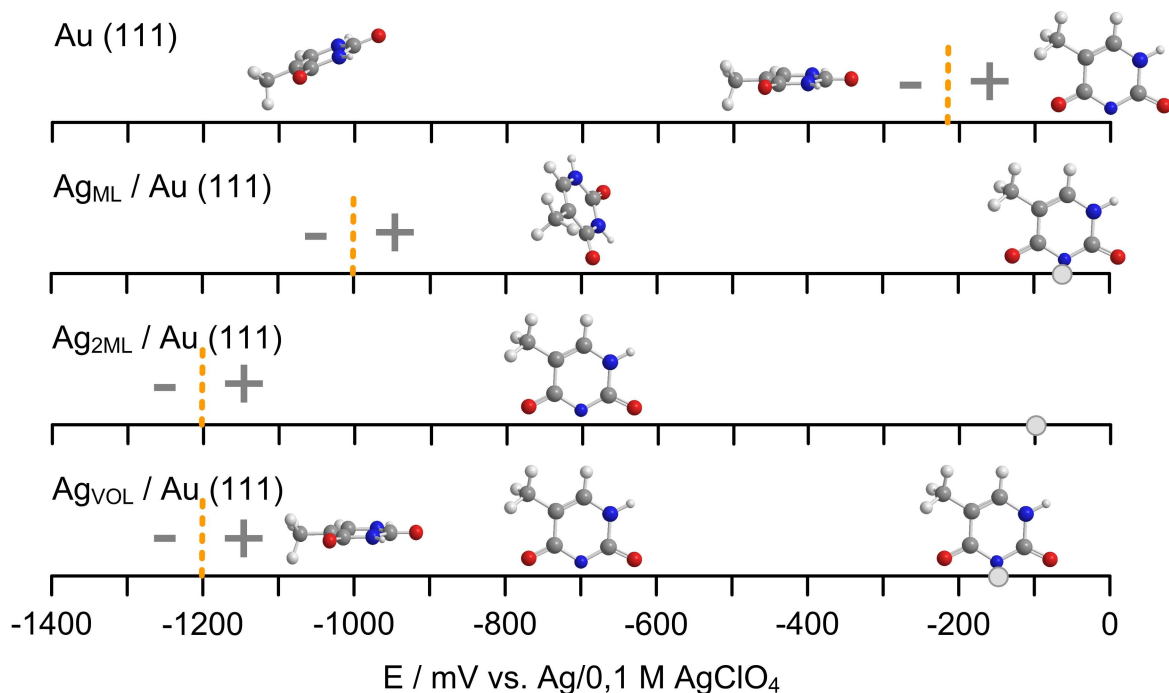
Im Gegensatz dazu ist die Abscheidung der zweiten Silbermonolage unterdrückt, da die Abscheidung der zweiten Monolage zu keiner zusätzlichen Stabilisierung der Thyminadsorption führt. Die Volumenabscheidung wiederum ist nur geringfügig inhibiert.

Die Untersuchung der Adsorption von Thymin auf den verschiedenen Silberschichten am Adsorptionspotential von -700 mV vs. Ref. hat gezeigt, dass Thymin auf Ag<sub>VOL</sub> und Ag<sub>2ML</sub> / Au (111) chemisorbiert ist und über das N(3)-Atom mit den Silbersubstraten wechselwirkt. Somit findet auf dem Volumensilber keine Reorientierung statt. Jedoch konnte beobachtet werden, dass die Aufspaltung der Stickstoffsignale um 0,2 eV größer geworden ist, als bei der

Silberabscheidung in Gegenwart von Thymin. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung von Thymin mit dem Substrat hin.

Im Gegensatz dazu steht die Adsorption von Thymin bei -700 mV vs. Ref. auf AgML / Au (111). In der N 1s-Region des XP-Spektrums existiert nur ein Signal. Dies würde einer flachen Orientierung, der Physisorption, entsprechen. Allerdings befindet sich dieses Potential noch weit positiv vom *pzc* in einem Bereich der Chemisorption von Thymin. Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurden Zyklovoltammogramme herangezogen, die die Umlagerung des Thymins auf verschiedenen Silbersubstraten zeigen (Abbildung 4.30). Das Potential der Thyminumlagerung liegt stets zwischen -900 und -1000 mV vs. Ref. Somit besteht bei -700 mV vs. Ref. die chemisorbierte Phase bei allen betrachteten Substraten.

Dies lässt den Schluss zu, dass auf einer Silbermonolage adsorbiertes Thymin seine Wechselwirkung mit der Oberfläche über das N(3)-Atom bei -15 mV vs. Ref. zu einer Wechselwirkung über das O(4)-Atom bei -700 mV vs. Ref. ändert. Die Wasserstoffentwicklung setzt noch vor Erreichen des *pzc* auf den verschiedenen Silbersubstraten ein. Jedoch ist der Beginn der Wasserstoffentwicklung von der Stärke der Silberschicht abhängig und wird zu negativeren Potentialen verschoben. Daher konnte bei -1000 mV vs. Ref. nur die Thyminadsorption auf Volumensilber betrachtet werden. Den Erwartungen entsprechend ist Thymin bei diesem Potential auf der Elektrodenoberfläche physisorbiert.



**Abbildung 4.32** – Grafische Zusammenfassung der Thyminadsorption auf Silber, eingezeichnet (graue Punkte) sind die Abscheidungspotentiale der einzelnen Silberschichten auf Au (111) und deren *pzc*s und die Adsorptionszustände

## 4.4 Kupferabscheidung auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin

### 4.4.1 Allgemeines

Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Goldeinkristallelektroden wurde in der Vergangenheit sehr intensiv mit einer großen Bandbreite an Methoden untersucht. Dazu gehörten elektrochemische Methoden wie Voltammetrie<sup>[52, 140-143]</sup>, Chronocoulometrie<sup>[24, 144-148]</sup>, Chronoamperometrie<sup>[149]</sup>, Voltammetrie an der Ring-Scheiben-Elektrode<sup>[150]</sup>, STM<sup>[151-162]</sup>, AFM<sup>[163-165]</sup>, Röntgenbeugung an der Oberfläche<sup>[166-171]</sup>, SEXAFS und XANES<sup>[169, 172-178]</sup>, XSW<sup>[179]</sup>, EQCM<sup>[169, 180-182]</sup>, SHG<sup>[183]</sup>, LEED<sup>[184]</sup> und AES<sup>[185]</sup>.

Die Kupfer-UPD auf Au (111) ist zudem ein herausragendes Beispiel für den Einfluss von Anioneneffekten und Oberflächenstrukturen auf die UPD.

Theoretische Betrachtungen der Kupfer-UPD auf Au (111) wurden insbesondere von *D. A. Huckaby* und *L. Blum* im HB-Modell<sup>[186-191]</sup> veröffentlicht. Außerdem wurden DFT-Rechnungen<sup>[192-194]</sup> der Kupfer-UPD publiziert.

Die Kristallparameter von Gold (vgl. Tabelle 4-12) und Kupfer (vgl. Tabelle 4-20) unterscheiden sich vor allem in den Atomradien<sup>[62]</sup>. Beide Elemente kristallisieren in einer kubisch-dichtesten Packung<sup>[127]</sup>. Die Austrittsarbeit des Kupfers beträgt 4,76 eV<sup>[8]</sup>.

Das Nullladungspotential von Kupfer beträgt zirka 600 mV vs. Ref. Das *pzc* der Kupfermonolage auf Au (111) ist nicht bekannt und konnte nicht selbst bestimmt werden, es wird daher angenommen, dass es zwischen dem *pzc* des Volumenkupfers und dem von Au (111) liegt (-220 mV vs. Ref.).

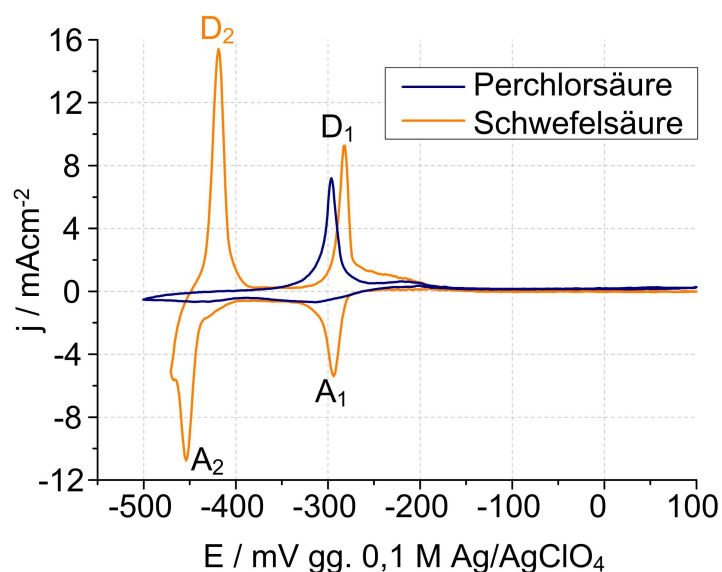
**Tabelle 4-20** – wichtige Parameter von Kupfer

	Atomradius aus <sup>[62]</sup> [Å]	Austrittsarbeit aus <sup>[8]</sup> [eV]	Nullladungs- potential [mV vs. Ref.]
Kupfer (Kristall)	1,278	4,76	-600
Kupfer (Monolage)		4,84	unbekannt

### 4.4.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die Kupfer-UPD aus sulfathaltigen Elektrolyten verläuft in zwei Schritten (vgl. Abbildung 4.33b A1 / D1 und A2 / D2), bevor die Volumenabscheidung beim *Nernst*-Potential (-490 mV vs. Ref.) einsetzt. Im Gegensatz dazu sind die Bildung der Kupfermonolage und die

Volumenabscheidung auf Au (111) in einem Elektrolyten, der nur Perchlorat enthält, kinetisch stark gehindert.



**Abbildung 4.33** – Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) in (A) 100 mM Perchlorsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; (B) 50 mM Schwefelsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C;

Im Zyklovoltammogramm in Abbildung 4.33a erkennt man, dass auch in der sulfatfreien Kupfer-UPD zwei Schritte, die durch zwei Stromwellen bei -315 und -445 mV vs. Ref. gekennzeichnet sind, existieren. Die Verschiebungen in den Abscheidungs- und Auflösungspotentialen sind in Tabelle 4-21 zusammengefasst.

**Tabelle 4-21** – Adsorptions- ( $A_i$ ) und Desorptionspotentiale ( $D_i$ ) in mV vs. Ref. der Kupfer-UPD in Abwesenheit und Gegenwart von Sulfat auf Au (111); Potentialdifferenz  $\Delta E$  in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale in Abwesenheit und Gegenwart von Sulfat

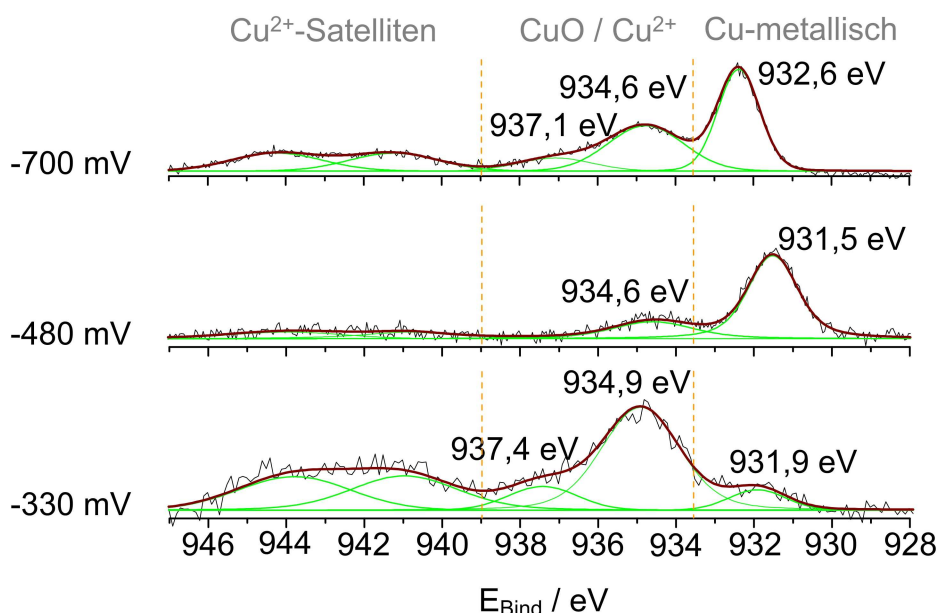
	$A_1$	$A_2$	$D_1$	$D_2$
Kupfer	-315	-445	-295	---
Kupfer + Sulfat	-295	-455	-280	-415
$\Delta E$	20	-10	15	---

Vorangegangene chronoamperometrische Experimente in der Arbeitsgruppe zeigen, dass die Bildung der Monolage beim Potential  $A_2$  in Abbildung 4.33 selbst nach 27 Minuten nicht vollständig abgeschlossen ist<sup>[8]</sup>. Dabei findet ein Ladungstransfer von  $330 \mu\text{Ccm}^{-2}$  statt. Dies

entspricht 75 % des theoretischen Ladungsübergangs einer vollen Monolage Kupfer auf Au (111).

#### 4.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In der Abbildung 4.34 ist die Cu  $2p_{3/2}$ -Region der XP-Spektren der verschiedenen elektrochemisch abgeschiedenen Kupferadsorbatschichten auf der Gold (111)-Elektrode gezeigt. Die Abscheidung erfolgte für jeweils 30 Minuten, um eine vollständige Bedeckung zu gewährleisten. Die Abscheidungspotentiale lagen dabei negativ der Stromwellen A1 bzw. A2 in Abbildung 4.33a. Die Volumenabscheidung wurde bei -700 mV vs. Ref. durchgeführt.



**Abbildung 4.34** – Cu  $2p_{3/2}$ -Region verschiedener Kupferspezies auf Au (111); Anregungsenergie 1150 eV; (A) Abscheidungspotential -700 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -480 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) Abscheidungspotential -330 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

Der Übersichtlichkeit halber, wurde in Abbildung 4.34 darauf verzichtet auch die Cu  $2p_{1/2}$ -Region darzustellen. In allen drei Spektren sind oxidierte Spezies auf der Elektrodenoberfläche zu finden. Die Bindungsenergien für Cu<sup>2+</sup>-Spezies betragen gemäß Internetdatenbanken<sup>[48, 49]</sup> zwischen 934,2 und 932,7 eV. Eine Besonderheit bei Cu<sup>2+</sup> ist das Auftreten von Satelliten im Bereich zwischen 947 und 939 eV. Diese bleiben bei der nachfolgenden Betrachtung unbeachtet. In Tabelle 4-22 ist die Zuordnung der XPS-Signale zu den einzelnen Proben zusammengefasst.

**Tabelle 4-22** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Kupferabscheidung auf der Gold (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen in Abwesenheit von Sulfat;

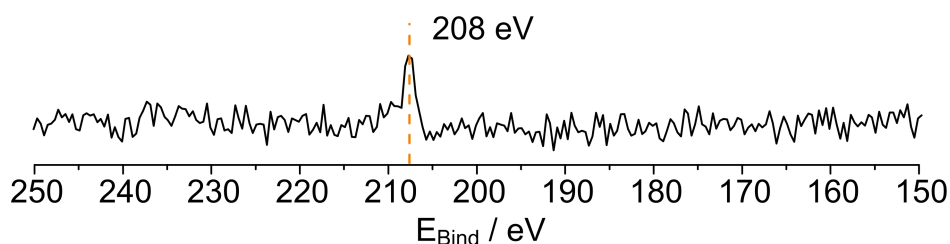
Ab- scheidungs- potential [mV]	Bindungs- energie [eV]	Bindungs- energie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-700	937,1	---	11,2	Cu <sup>2+</sup>	[195]
	934,6	934,4 – 935,4	39,5	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	932,6	932,2 – 933,1	49,3	Cu <sup>0</sup>	[195, 198, 199]
-480	934,6	934,4 – 935,4	22,7	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	931,5	---	77,3	Cu <sub>ML</sub>	[195, 200, 201]
-330	937,4	---	14,4	Cu <sup>2+</sup>	[195]
	934,9	934,4 – 935,4	75,4	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	931,9	---	10,2	Cu <sub>ML</sub> <sup>(3)</sup>	[195, 200, 201]

#### 4.4.3.1.1 -330 mV vs. Ref.

Bei einem Potential von -330 mV vs. Ref. (Abbildung 4.34c) wurde die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Region des XP-Spektrums mit fünf gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen angepasst. Zwei dieser Funktionen entfallen auf die Cu<sup>2+</sup>-Satelliten. Das intensivste Signal mit einem Anteil von 75,4 % hat eine Bindungsenergie von 934,9 eV und entspricht einer Cu<sup>2+</sup>-Spezies. Die Bindungsenergie von Kupfer(II)salzen befindet sich in diesem Bereich. Für die Anwesenheit eines Kupfer(II)salzes auf der Oberfläche spricht die Existenz von Perchlorationen in der Cl 2p-Region (vgl. Abbildung 4.35).

Das Signal bei 931,9 eV hat einen Anteil von ca. 10,2 % an der Gesamtintensität. Es kann aufgrund der energetisch begünstigten Abscheidung an Stufenkanten auf einem fremden Substrat einer neutralen Kupferspezies zugeordnet werden. Zwar liegen die Bindungsenergien von metallischem Kupfer im Bereich zwischen 932,4 und 932,8 eV, jedoch beeinflusst das Fremdsubstrat die Bindungsenergien abgeschiedener Monolagen<sup>[29]</sup>. Das dritte Signal bei 937,4 eV befindet sich ebenfalls im Bereich ionischen Kupfers. Der Anteil an der Gesamtintensität beträgt 14,4 %. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Oberfläche beim Transfer ins UHV teilweise oxidiert wurde.

<sup>3</sup> An Stufenkanten abgeschiedenes Kupfer



**Abbildung 4.35** – Cl 2p-Region von elektrochemisch bei -330 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>) abgeschiedenem Kupfer auf Au (111); Anregungsenergie 1150 eV;

#### 4.4.3.1.2 -480 mV vs. Ref.

Die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Region des XP-Spektrums der bei -480 mV vs. Ref. abgeschiedenen Kupfermonolage unterscheidet sich erheblich von dem zuvor beschriebenen XP-Spektrum. Die Region wurde mit vier gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven gefaltet, von denen zwei die Cu<sup>2+</sup>-Satelliten nachbilden. Die intensivste Bindungsenergie ist 931,5 eV mit einem Anteil von 77,3 %. Diese Bindungsenergie ist um 0,8 eV niedriger, als die des metallischen Kupfers. Es ist aus der Literatur<sup>[202]</sup> bekannt, dass die spezifische Verschiebung der Bindungsenergie der (100)-Oberfläche eines Kupfereinkristalls zu niedrigeren Bindungsenergien 0,22 eV beträgt. Derselbe Trend, jedoch mit einer geringeren Verschiebung, kann auch für die dichtere (111)-Oberfläche erwartet werden. Das unterliegende Au (111)-Substrat stellt somit eine erhebliche Störung in der elektronischen Umgebung dar und kann zur weiteren Verringerung der Bindungsenergie der abgeschiedenen Kupfermonolage führen. Ein ähnlicher Effekt wurde für die Abscheidung von Kupfermonolagen auf Platin und Rh (111)-Einkristallen berichtet<sup>[200, 201]</sup>. Dementsprechend ist diese Bindungsenergie der Kupfermonolage auf Au (111) zuzuordnen. Die zweite Bindungsenergie von 934,6 eV mit einem Anteil von 22,7 % wird wie beim zuvor beschriebenen Experiment auf der Oberfläche adsorbiertem Kupfer(II)perchlorat zugeordnet.

#### 4.4.3.1.3 -700 mV vs. Ref.

Die Volumenabscheidung des Kupfers bei -700 mV vs. Ref. lässt sich in der Cu 2p<sub>3/2</sub>-Region des XP-Spektrums mit fünf gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen falten. Zwei dieser Funktionen entsprechen den Kupfersatelliten. Das intensivste Signal mit einem Anteil von 49,3 % hat eine Bindungsenergie von 932,2 eV und entspricht metallischem Kupfer. Die zweite Bindungsenergie von 934,6 eV mit einem Anteil von 39,5 % wird wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten auf der Oberfläche adsorbiertem Kupfer(II)perchlorat zugeordnet. Das drit-



te Signal bei 937,1 eV befindet sich ebenfalls im Bereich ionischem Kupfers. Der Anteil an der Gesamtintensität beträgt 11,2 %.

#### **4.4.4 Nähere Untersuchungen zur Volumenabscheidung des Kupfers auf Au (111)**

##### **4.4.4.1 Einführung**

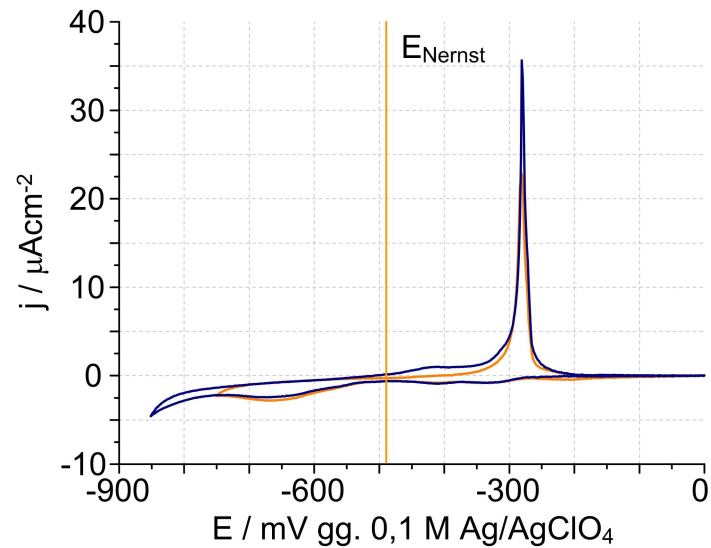
Die Kupferabscheidung in Perchlorsäure ist ein kinetisch stark gehemmter Prozess. Die Unterpotentialabscheidung benötigt mehr als 27 Minuten. Dies beeinflusst auch die Überpotentialabscheidung. Selbst bei hohen kathodischen Überpotentialen von 250 bis 350 mV bezogen auf das *Nernst*potential ist im Zyklovoltammogramm (Abbildung 4.36) keine Volumenabscheidung zu beobachten.

Die Kupfervolumenabscheidung gehorcht dem *Stranski-Krastanov*-Wachstum, das heißt, dreidimensionale Kupferinseln wachsen auf einer zweidimensionalen Kupferschicht<sup>[142, 203]</sup>. Zur Überwindung der Unterschiede im Kristallgitter zwischen Kupfer und Gold, müssen zwei bis drei Monolagen Kupfer abgeschieden werden. Erst danach zeigt die Kupferschicht auf der Goldoberfläche eine Cu (111)-Struktur. Nukleation und Wachstum beginnen aus energetischen Gründen an Stufenkanten. Für ein Wachstum auf flachen Terrassen sind höhere Überspannungen oder längere Abscheidungszeiten erforderlich<sup>[142]</sup>.

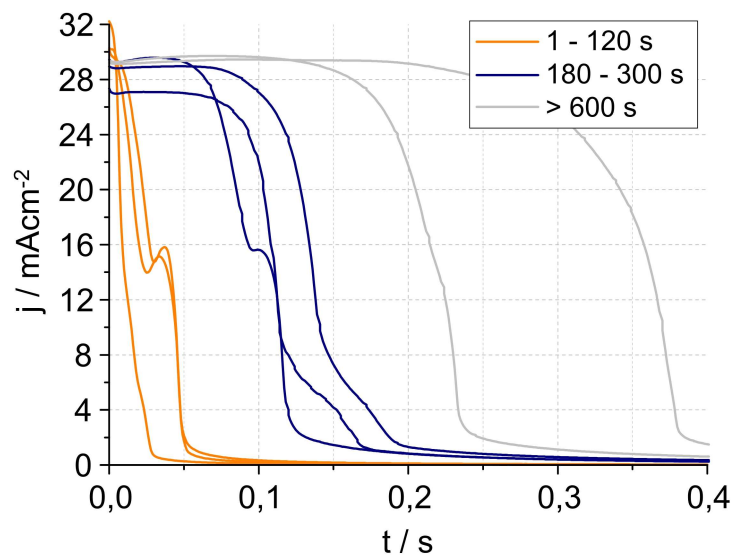
Im Folgenden wird der Einfluss der Kupferunterpotentialabscheidung auf die Volumenabscheidung des Kupfers auf der Gold (111)-Elektrode in Perchlorsäure näher beschrieben.

##### **4.4.4.2 Elektrochemie**

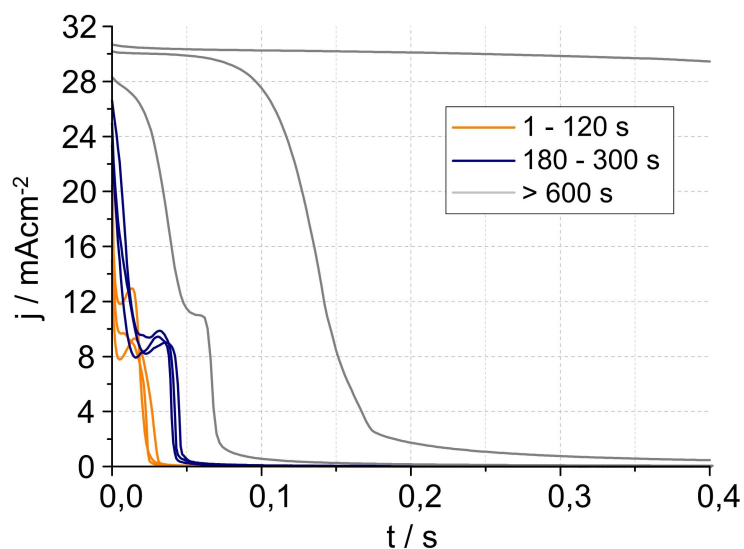
Zur näheren Untersuchung des Einflusses der UPD wurde die OPD mit Hilfe der Chronocoulometrie untersucht. Dafür wurden zwei Experimentreihen durchgeführt. Zunächst wurden die Transienten der Kupfer-OPD auf der reinen Au (111)-Elektrode bei -700 mV vs. Ref. mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten aufgezeichnet (Abbildung 4.37). In der zweiten Reihe (Abbildung 4.38) wurden die Experimente der ersten Reihe auf einer Kupfermonolage, die zuvor 30 Minuten auf einer Au (111)-Elektrode bei -480 mV vs. Ref. abgeschieden wurde, wiederholt.



**Abbildung 4.36** – Zyklovoltammogramm der Überpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) in 100 mM Perchlorsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C;



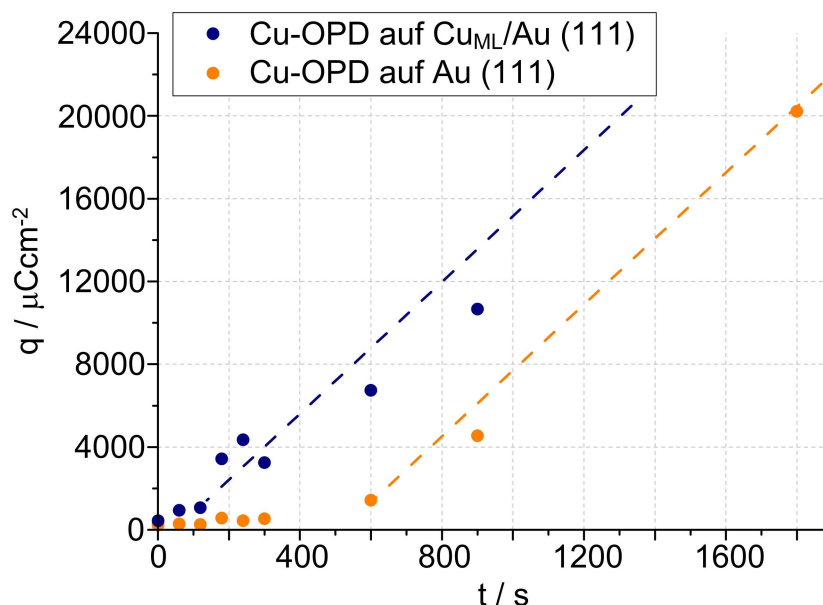
**Abbildung 4.37** – Auflösungstransienten der Überpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) nach Haltezeiten beim Startpotential zwischen 1 und 900 s; Startpotential: -700 mV vs. Ref.; Endpotential: 0 mV vs. Ref.; Elektrolyt 100 mM Perchlorsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; Temperatur: 20 °C;



**Abbildung 4.38** – Auflösungstransienten der Überpotentialabscheidung von Kupfer auf  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  nach Haltezeiten beim Startpotential zwischen 1 und 1800 s; Startpotential: -700 mV vs. Ref.; Endpotential: 0 mV vs. Ref.; Elektrolyt 100 mM Perchlorsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; Temperatur: 20 °C;

**Tabelle 4-23** – Ladungsdichten aus den Auflösungstransienten der Überpotentialabscheidung von Kupfer auf verschiedenen Substraten in Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38

Abscheidungs- dauer [s]	Ladungsdichte auf $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ [ $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ]	Ladungsdichte auf $\text{Au} (111)$ [ $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ]
1	432	230
30	938	274
60	1066	246
120	3417	565
180	4343	440
300	3236	529
600	6732	1426
900	10663	4544
1800	---	20216



**Abbildung 4.39** – Ladungsdichten in Abhängigkeit vom Substrat und der Abscheidungsdauer der Kupfer-OPD bei -700 mV vs. Ref.

Aus den gemessenen Transienten wurden die Ladungsdichten durch Integration erhalten. Diese sind in Tabelle 4-23 und Abbildung 4.39 dargestellt.

Anhand der Ladungsdichten, die in Tabelle 4-23 genannt sind, kann man deutlich erkennen, dass der Kupfer-OPD auf Au (111) zunächst die Bildung von zwei bis drei Monolagen Kupfer vorausgeht. Ist eine Kupfermonolage auf der Au (111)-Elektrode präadsorbiert, so setzt das dreidimensionale Wachstum des Kupfers bei -700 mV vs. Ref. bereits nach ein bis zwei Minuten ein. Fehlt diese präadsorbierte Monolage, beginnt das dreidimensionale Wachstum erst nach ca. zehn Minuten.

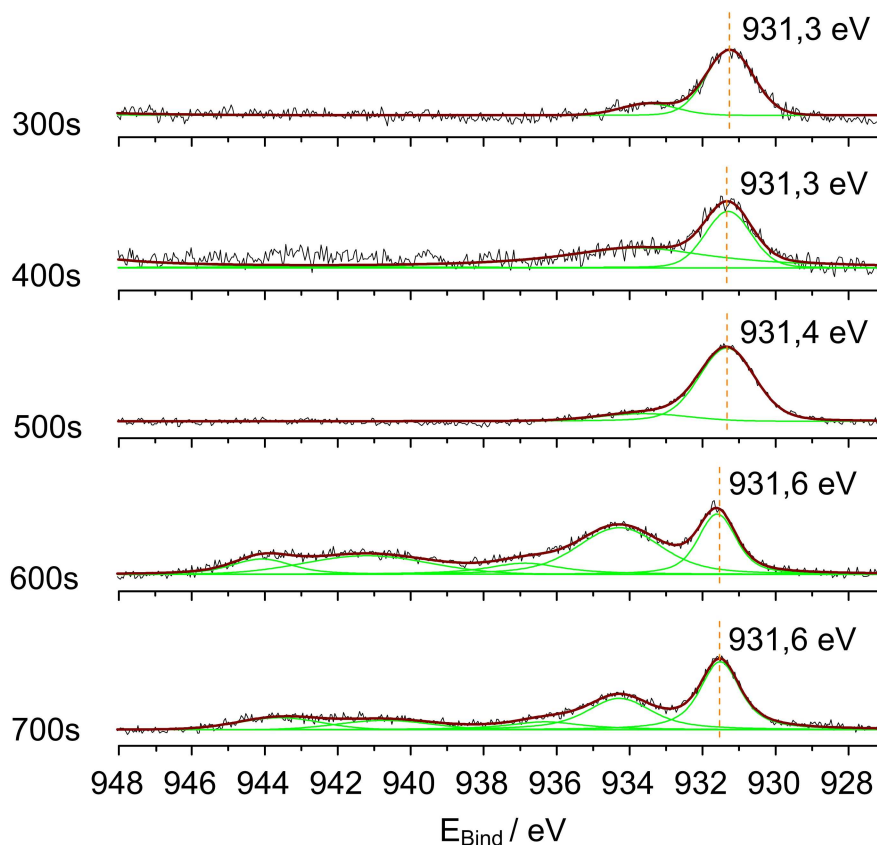
Die Volumenabscheidung von Kupfer setzt auf der bereits vorhandenen Kupfermonolage um 500 bis 600 s eher ein, als es auf dem reinen Au (111)-Substrat der Fall ist.

Bekanntermaßen besteht eine kinetische Hemmung der Kupfer-UPD. Zwei bis drei Kupfermonolagen bilden jedoch die Grundlage für das *Stranski-Krastanov*-Wachstum des Kupfers<sup>[142, 203]</sup>. Daher kann das dreidimensionale Wachstum erst beginnen, wenn durch die Monolagenabscheidung ein geeignetes Cu (111)-Substrat ausgebildet wurde.

#### 4.4.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Wie bereits weiter oben gezeigt, unterscheiden sich die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen im XP-Spektrum einer Monolage Kupfer auf der Au (111)-Elektrode und der Volumenabscheidung von Kupfer. Dadurch sollte man bei einem gegebenen Abscheidungspotential den Übergang von der Kupfermonolage zur Kupfervolumenabscheidung in einer Serie von XP-Spektren, die bei

verschiedenen Abscheidungszeiten aufgenommen wurden, bestimmen können. In Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41 sind die Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Kupfervolumenabscheidung bei -600 mV bzw. -700 vs. Ref. mit variierender Abscheidungsdauer gezeigt. Die Bindungsenergien sind in Tabelle 4-24 zusammengefasst

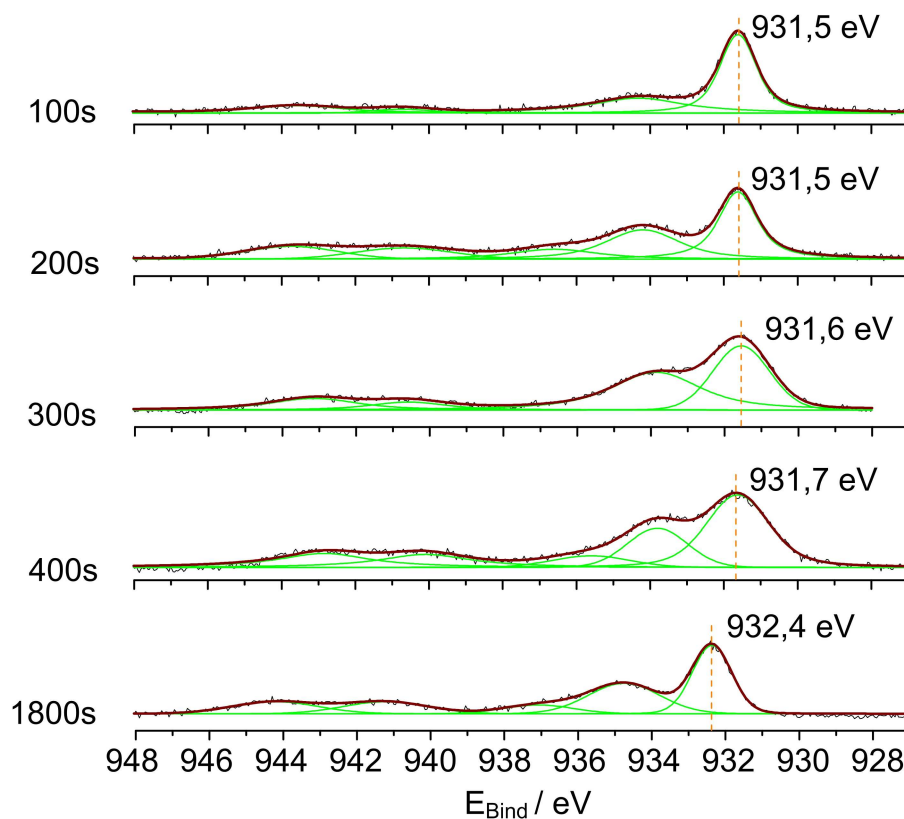


**Abbildung 4.40** – Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Kupfervolumenabscheidung bei -600 mV vs. Ref. (A) Abscheidungs-dauer 300 s; (B) Abscheidungs-dauer 400 s; (C) Abscheidungs-dauer 500 s; (D) Abscheidungs-dauer 600 s; (E) Abscheidungs-dauer 700 s;

Anhand der in Abbildung 4.40 gezeigten Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Kupfervolumenabscheidung bei -600 mV vs. Ref. ist deutlich zu erkennen, dass selbst nach 700 s kein dreidimensionales Kupferwachstum auf der Elektrode stattgefunden hat. Zwar nehmen die Bindungsenergien von 931,3 eV (nach 300 s Abscheidungs-dauer) auf 931,6 eV zu. Jedoch erreichen sie nicht den Wert von ca. 932,4 eV, der für metallisches Kupfer bzw. die Volumenabscheidung auf Au (111) zu erwarten ist.

Am Abscheidungspotential von -700 mV vs. Ref. nehmen die Bindungsenergien bereits bei kürzeren Abscheidungszeiten zu (Abbildung 4.41). Sie entsprechen den Werten, die für eine  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  erwartet werden (931,5 – 931,7 eV). Zusammen mit den Ladungsdichten in der dritten Spalte der Tabelle 4-23 ist zu erkennen, dass auch bei Überpotentialen zunächst eine zweidimensionale Kupfermonolage auf Au (111) unter kinetischer Hemmung wächst.

Um zu zeigen, dass die erwartete Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 932,4 eV auch tatsächlich erreicht werden kann, wurde die Abscheidung für 1800 s durchgeführt.



**Abbildung 4.41** – Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Kupfervolumenabscheidung bei -700 mV vs. Ref. (A) Abscheidungs-  
dauer 100 s; (B) Abscheidungsdauer 200 s; (C) Abscheidungsdauer 300 s; (D) Abscheidungsdauer 400 s; (E)  
Abscheidungsdauer 1800 s;

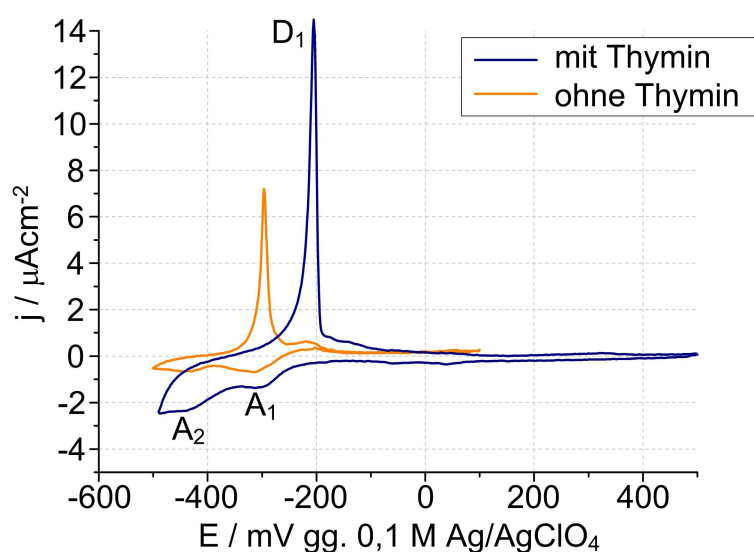
**Tabelle 4-24** – Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien der Kupfervolumenabscheidung bei -600 bzw. -700 mV vs. Ref. bei  
verschiedenen Abscheidungszeiten

Abscheidungs- dauer [s]	Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie	
	bei -600 mV [eV]	bei -700 mV [eV]
100	---	931,5
200	---	931,5
300	931,3	931,6
400	931,3	931,7
500	931,4	---
600	931,6	---
700	931,6	---
1800	---	932,4

## 4.4.5 Kupfer-UPD auf der thyminmodifizierten Au (111)-Elektrode

### 4.4.5.1 Allgemeines

In vorangegangenen Untersuchungen der Arbeitsgruppe <sup>[7, 8, 69]</sup> wurde mit elektrochemischen Methoden und dem STM gezeigt, dass die Kupfer-UPD auf der thyminmodifizierten Au (111)-Elektrode auch in Perchloratelektrolyten begünstigt abläuft, wenn Thymin flach auf der Goldoberfläche physisorbiert ist. In Abbildung 4.42 ist das Zyklovoltammogramm der Kupfer-UPD auf Au (111) in Gegenwart und Abwesenheit von Thymin gezeigt. Deutlich ist die erhöhte Stromdichte im Vergleich zur thyminfreien Abscheidung zu erkennen.



**Abbildung 4.42** – Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) in (A) Gegenwart von 12 mM Thymin; (B) Abwesenheit von Thymin; Elektrolyt 100 mM Perchlorsäure und 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C;

Die Lage der Abscheidungspotentiale  $A_1$  und  $A_2$  bleibt unverändert, während die Auflösung um 90 mV zu positiveren Potentialen verschoben ist und somit die  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  stabilisiert wird (vgl. Tabelle 4-25).

Nach der Abscheidung befinden sich die Thyminmoleküle auf der Kupfermonolage in einem chemisorbierten Zustand mit einer senkrechten Orientierung. Durch die Umlagerung des Thymins und den daraus resultierenden Energiegewinn wird die Kupfer-UPD unterstützt. Im Gegensatz dazu ist die Volumenabscheidung inhibiert, da keine Reorientierung des Thymins stattfindet.

In Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Thymin, dass auf eine Cu (110)-Oberfläche aufgedampft wurde, mit RAIRS<sup>[204]</sup> und mit XPS und NEXAFS<sup>[205]</sup> bei hohen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass eine Wechselwirkung zwischen dem deprotonier-

ten Thymin (vgl. Abbildung 4.5) und der Kupferoberfläche besteht. Dieser Befund bestätigt die gefundenen Orientierungen für chemisorbiertes Thymin auf Au (111), Ag (111) und der Kupfermonolage auf Au (111) bei Potentialen positiv vom *pzc*.

Im Gegensatz dazu zeigen STM-Experimente<sup>[206]</sup> bei Raumtemperatur, dass sich im Submonolagenbereich zweidimensionale Thymininseln auf Cu (111) bilden. Die molekulare Diffusion konnte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht eingefroren werden, so dass geschlussfolgert wurde, dass die Thyminmoleküle miteinander in einer flachen Orientierung aggregieren und nur schwach mit dem Substrat wechselwirken.

Der Vergleich dieser Studien zeigt, dass die Wechselwirkung und damit auch die Orientierung zwischen den Thyminmolekülen und der Kupferoberfläche durch die verschiedenen Parameter wie Temperatur, Umgebung und angelegtem Potential beeinflusst werden. Letzteres ist durch die Thyminadsorption auf Au (111) und Ag (111)-Elektroden sehr bekannt<sup>[68, 137, 138]</sup>.

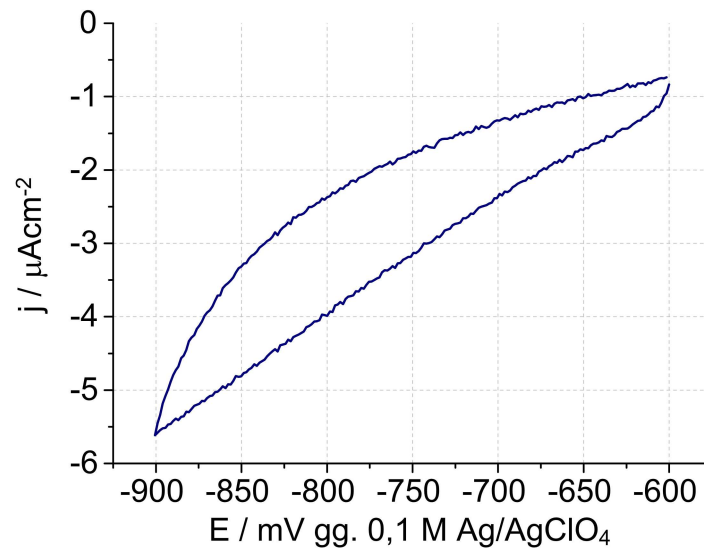
**Tabelle 4-25** – Adsorptions- ( $A_i$ ) und Desorptionspotentiale ( $D_i$ ) in mV vs. Ref. der Kupfer-UPD in Abwesenheit und Gegenwart von Thymin auf Au (111); Potentialdifferenz  $\Delta E$  in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale in Abwesenheit und Gegenwart von Sulfat

	$A_1$	$A_2$	$D_1$
Kupfer	-315	-445	-295
Kupfer + Thymin	-315	-445	-205
$\Delta E$	0	0	90

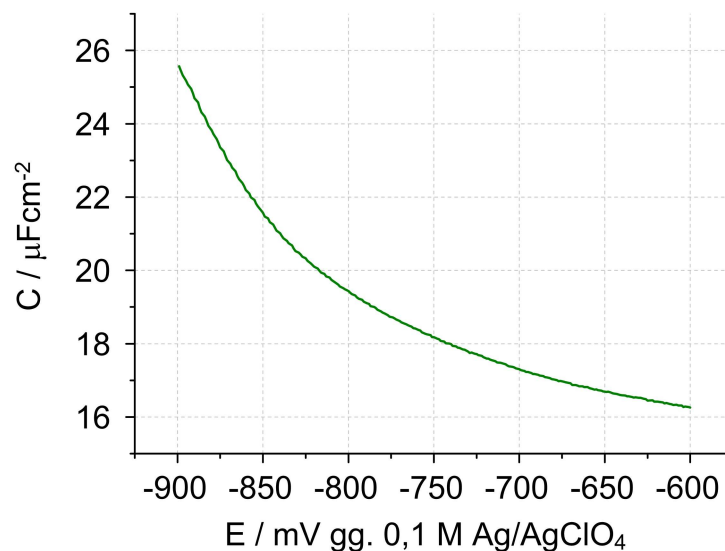
Betrachtet man das Zyklovoltammogramm einer Kupfermonolage auf Au (111) in einem Elektrolyten, der nur Thymin und Perchlorsäure enthält, stellt man im Bereich von -600 bis -900 mV vs. Ref. (Abbildung 4.43) keine Umlagerung von Thymin fest, wie sie auf der Au (111)-Elektrode oder einer silbermodifizierten Goldelektrode zu finden ist. Die Vermeidung der Auflösung der Kupfermonolage erforderte die Begrenzung des Potentialbereichs in der positiven Richtung auf -600 mV vs. Ref. Die mittels Wechselstromvoltammetrie aufgezeichnete Kapazitätskurve (Abbildung 4.44) zeigt ebenfalls keine Indikation für einer Reorientierungsprozess oder eine Ad- bzw. Desorption.

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchung, kann man schließen, dass die Thyminumlagerung auf einer Kupfermonolage im Potentialbereich zwischen -480 und -600 mV vs. Ref. erfolgt. Zur Klärung des Sachverhaltes wurden weitere Untersuchungen der Thyminadsorption und dessen Auswirkung auf die Elektrodenoberfläche mit XPS durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.





**Abbildung 4.43** - Zyklovoltammogramm einer Kupfermonolage auf Au (111); Elektrolyt 12 mM Thymin und 100 mM Perchlorsäure; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C;



**Abbildung 4.44** – Kapazitätskurve einer Kupfermonolage auf Au (111); Frequenz: 80 Hz; Amplitude: 0,003 Vrms; Elektrolyt 12 mM Thymin und 100 mM Perchlorsäure; Vorschubgeschwindigkeit: 2 mV/s; Temperatur: 20 °C;

#### 4.4.5.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Der Adsorptionszustand des Thymins wurde mit Hilfe der XPS näher untersucht. Dazu wurden N 1s- und Cu 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von der Kupferabscheidung in Gegenwart von Thymin und auch von der nachträglichen Thyminadsorption auf Cu<sub>ML</sub> und Cu<sub>VOL</sub> / Au (111) aufgenommen.

#### **4.4.5.2.1 N 1s-Region**

In Abbildung 4.45 sind die N 1s-Regionen der XP-Spektren der Kupfer-UPD in Gegenwart von Thymin bei -480 mV vs. Ref., der Thyminadsorption auf Cu<sub>ML</sub> / Au (111) bei -700 mV vs. Ref. und der Thyminadsorption auf Cu<sub>VOL</sub> / Au (111) bei -750 mV. Vs. Ref. gezeigt. Eine Zusammenfassung der nachfolgend beschriebenen Zuordnung befindet sich in der Tabelle 4-26.

#### **4.4.5.2.2 Cu<sub>VOL</sub> / Au (111) bei -750 mV**

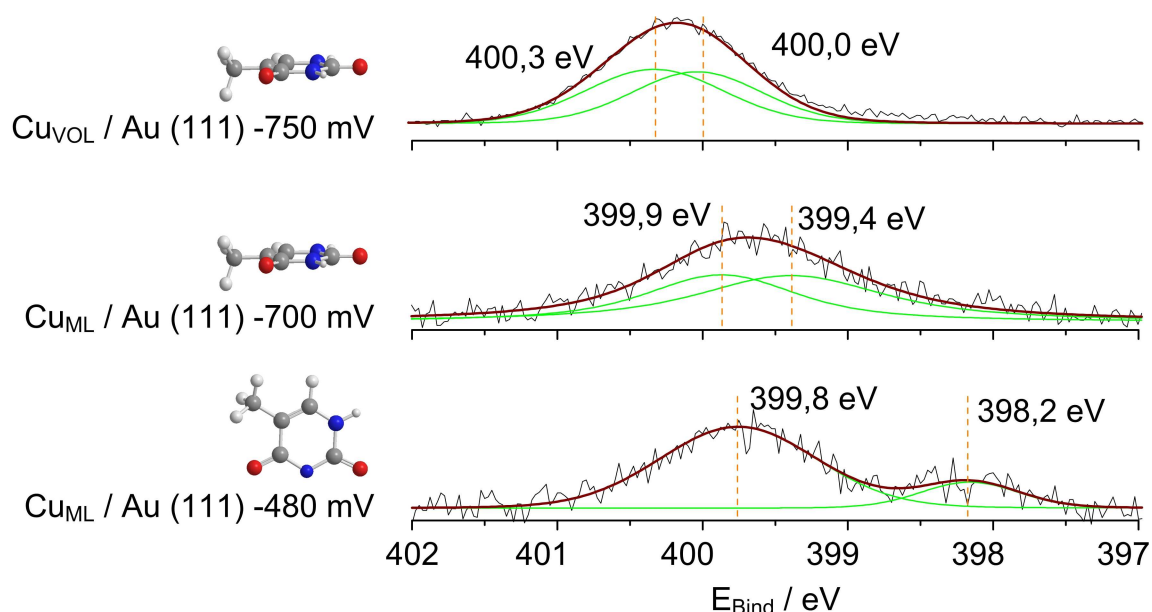
Die N 1s-Region der Thyminadsorption bei -750 mV vs. Ref. auf Volumenkupfer wurde mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet. Die Intensitätsmaxima der Kurven liegen bei 400,0 und 400,3 eV. Dem N(1)-Atom im Thyminmolekül (vgl. Abbildung 4.5) wird dabei die höhere Bindungsenergie zugeordnet<sup>[68, 70, 71]</sup>. Die chemische Umgebung beider Stickstoffatome ist sehr ähnlich. Somit ist Thymin auf der Elektrodenoberfläche physisorbiert. Die Anteile von N(3) und N(1) an der Gesamtintensität betragen 47,7 % bzw. 52,3 %.

#### **4.4.5.2.3 Cu<sub>ML</sub> / Au (111) bei -700 mV**

Das Spektrum der Thyminadsorption auf einer Kupfermonolage bei -700 mV vs. Ref. wurde mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen nachgebildet. Die Intensitätsmaxima der Kurven liegen bei 399,4 eV (55,0 %) für das N(3)-Atom und bei 399,9 eV (45,0 %) für das N(1)-Atom. Die geringe N 1s-Bindungsenergie-differenz von 0,5 eV lässt auch in diesem Fall auf eine ähnliche chemische Umgebung der beiden Stickstoffatome schließen. Es hat eine Physisorption des Thymins auf dem Kupfer stattgefunden.

#### **4.4.5.2.4 Kupfer und Thymin bei -480 mV**

Die Abscheidung von Kupfer in Gegenwart von Thymin bei -480 mV vs. Ref. unterscheidet sich von den zuvor betrachteten N 1s-Regionen erheblich. Sie ist in zwei Signale mit einem Abstand von 1,6 eV aufgespalten. Die niedrigere Bindungsenergie von 398,2 eV stammt vom deprotonierten N(3)-Stickstoffatom, das mit auf der Oberfläche chemisorbiert ist, wie es in den STM-Untersuchungen gefunden wurde<sup>[8]</sup>. Die höhere Bindungsenergie (399,8 eV) ist dem N(1)-Atom zuzuordnen. Die Anteile der beiden Stickstoffatome an der Gesamtintensität sind nicht gleich. Der Anteil des N(1)-Atoms überwiegt mit 83,0 %. Die Asymmetrie in der Aufspaltung ruht vermutlich von einer inhomogenen Adsorption des Thymins her.



**Abbildung 4.45** – N 1s-Röntgenphotoelektronenspektren der Thyminadsorption auf verschiedenen Kupfersubstraten auf Gold (111) bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 630 eV; (A) Volumenkupfer, Adsorptionspotential -750 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (B) Kupfermonolage, Adsorptionspotential -700 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (C) Koadsorption von Kupfer und Thymin bei -480 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ );

Ausgehend vom Adsorptionsverhalten von Thymin auf Au (111) und Ag (111)-Elektroden kann eine potentialabhängige Umlagerung des Thymins von einer senkrechten Orientierung bei Potentialen positiv vom  $pzc$  zu einer flachen Orientierung bei Potentialen negativ vom  $pzc$  auch auf Kupfersubstraten angenommen werden.

**Tabelle 4-26** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den N 1s-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.45 von der Thyminadsorption auf verschiedenen Kupfersubstraten auf Gold (111) bei verschiedenen Potentialen

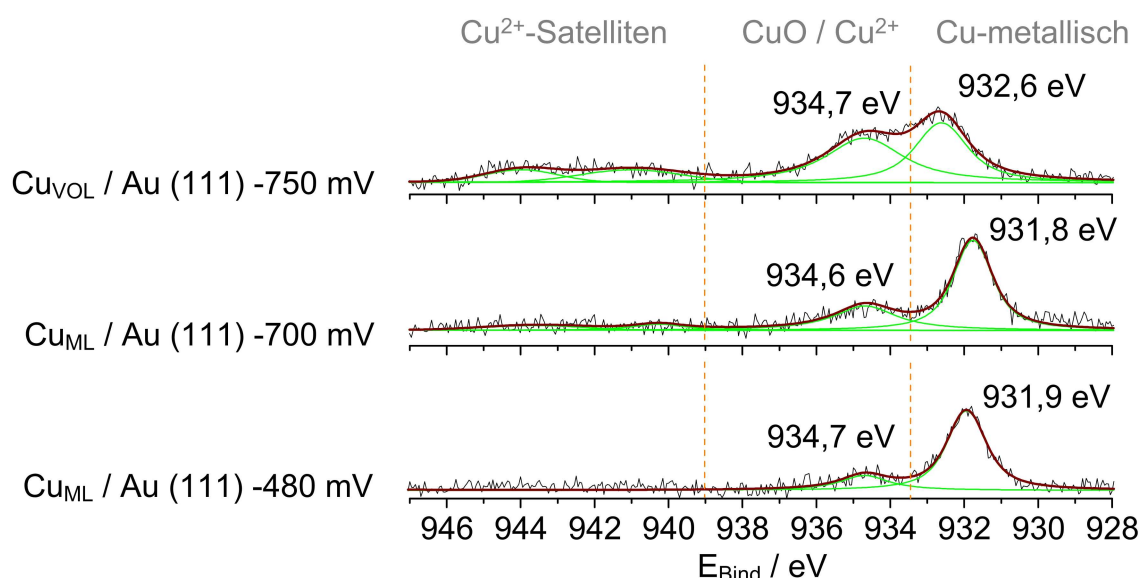
Substrat Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
Cu Volumen -750	400,0	399,9 – 402,1	47,7	N(3)	[68, 70, 71]
	400,3	399,9 – 402,1	52,3	N(1)	[68, 70, 71]
Cu ML -700	399,4	399,9 – 401,1	55,0	N(3)	[68, 70, 71]
	399,9	400,7 – 402,1	45,0	N(1)	[68, 70, 71]
Koadsorption -480	398,2	399,9 – 401,1	17,0	N(3)	[68, 70, 71]
	399,8	400,7 – 402,1	83,0	N(1)	[68, 70, 71]

#### 4.4.5.2.5 Cu 2p-Region

Die Abbildung 4.46 zeigt die entsprechenden Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen der zuvor beschriebenen N 1s-Regionen. Die Zusammenfassung der nachfolgend beschriebenen Zuordnung befindet sich in Tabelle 4-27.

**Tabelle 4-27** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 4.46 von der Thyminadsorption auf verschiedenen Kupfersubstraten auf Gold (111) bei verschiedenen Potentialen;

Substrat Potential [mV]	Bindungs- energie [eV]	Bindungs- energie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
Cu Volumen -750	934,7	934,4 – 935,4	52,8	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	932,6	932,2 – 933,1	47,2	Cu <sup>0</sup>	[195, 200, 201]
Cu ML -700	934,6	934,4 – 935,4	27,2	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	931,8	931,5	72,8	Cu <sub>ML</sub>	
Koadsorption -480	934,7	934,4 – 935,4	18,7	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	931,9	931,5	81,3	Cu <sub>ML</sub>	



**Abbildung 4.46** – Cu 2p<sub>3/2</sub>-Röntgenphotoelektronenspektren der Thyminadsorption auf verschiedenen Kupfersubstraten auf Gold (111) bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 1150 eV; (A) Volumenkupfer, Adsorptionspotential -750 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Kupfermonolage, Adsorptionspotential -700 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (C) Koadsorption von Kupfer und Thymin bei -480 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

#### 4.4.5.2.6 $Cu_{VOL} / Au (111)$ bei -750 mV

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Region der Thyminadsorption bei -750 mV vs. Ref. auf dem Volumenkupfer (Abscheidungspotential -700 mV vs. Ref.) wurde mit 4 gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet, von denen zwei den  $Cu^{2+}$ -Satelliten zuzuordnen sind. Es sind sowohl metallisches Kupfer (932,6 eV) als auch Kupfer(II)verbindungen (934,7 eV) auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Das Intensitätsverhältnis beträgt 47,2 zu 52,8. Die Zuordnung entspricht der Literatur<sup>[195, 200, 201]</sup>. Die Bindungsenergien der beiden Kupferspezies entsprechen denen aus dem thyminfreien Experiment (vgl. Abbildung 4.34c). Lediglich die nicht zuordenbare  $Cu^{2+}$ -Spezies mit der Bindungsenergie von 937,1 eV tritt nicht auf.

#### 4.4.5.2.7 $Cu_{ML} / Au (111)$ bei -700 mV und Kupfer und Thymin bei -480 mV

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie der Thyminadsorption auf einer Monolage Kupfer bei -700 mV vs. Ref. ist um 0,4 eV zu höheren Werten im Vergleich zur Probe ohne Thymin verschoben. Die gleiche Verschiebung zeigt auch die Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie der Abscheidung von Kupfer in Gegenwart von Thymin bei -480 mV vs. Ref.

Die Bindungsenergie der Kupfer(II)spezies, die bei beiden Proben auftritt und einen Wert von 934,6 bzw. 934,7 eV besitzt, ist im Vergleich zur thyminfreien Probe nur geringfügig verschoben. In beiden Spektren überwiegt der Anteil der reduzierten Kupfermonolage an der Gesamtintensität mit 72,8 % bzw. 81,3 % (Koadsorption).

Die Ursache in der Verschiebung der Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie der Kupfermonolage liegt in der Wechselwirkung zwischen Kupfer und Thymin, die unabhängig vom Adsorptionszustand des Thymins zu sein scheint. Die Gegenwart von Thymin wirkt der weiter oben beschriebenen Störung in der elektronischen Umgebung des Kupfers durch das unterliegende Au (111)-Substrat entgegen und verringert die Auswirkungen der Expansion des Atomradius von Kupfer auf Au (111).

### 4.4.6 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Abschnitts wurde über die Untersuchungen über die ersten Stadien der Überpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) berichtet.

Dabei konnte gezeigt werden, dass die kinetische Hemmung der Kupfer-OPD auch bei hohen kathodischen Überpotentialen bezogen auf das *Nernst*potential besteht. Die Kupfer-OPD gehorcht dem *Stranski-Krastanov*-Wachstum, das heißt, dreidimensionale Kupferinseln wach-

sen auf zweidimensionalen Kupferschichten<sup>[142, 203]</sup>. Durch chronocoulometrische Experimente wurde gezeigt, dass die Ursache der Hemmung in der Abscheidung der zweidimensionalen Kupfermonolagen liegt. Findet die OPD auf einer präadsorbierten  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  statt, beginnt das dreidimensionale Wachstum 500 bis 600 s eher als auf einer reinen  $\text{Au} (111)$ -Oberfläche.

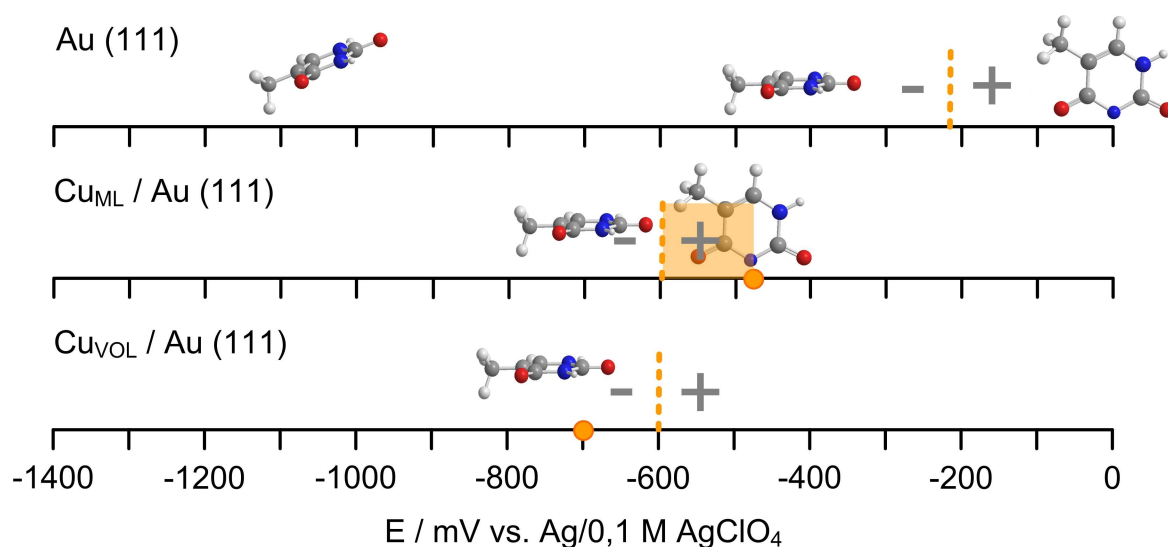
Im zweiten Teil dieses Abschnitts wurde über das Adsorptionsverhalten von Thymin auf verschiedenen Kupferschichten auf  $\text{Au} (111)$  berichtet.

Die Kupfer-UPD ist auf der thyminmodifizierten  $\text{Au} (111)$ -Elektrode im Gegensatz zum thyminfreien Experiment beschleunigt. Bedingt durch die Kupferabscheidung kommt es zur Verschiebung des  $pzc$  zu negativen Potentialen. Diese geht mit einer Umlagerung des Thymins und einem daraus resultierenden Energiegewinn einher. Auf  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  ist Thymin am Potential von -480 mV vs. Ref. auf der Oberfläche chemisorbiert.

Am Adsorptionspotential -700 mV vs. Ref. ist Thymin auf  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  physisorbiert.

Den gleichen Adsorptionszustand zeigt Thymin auch bei -750 mV vs. Ref. auf  $\text{Cu}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$ . Somit wurde gezeigt, dass sich der Adsorptionszustand des Thymins ähnlich dem auf Silber oder Gold verhält. Positiv des Nullladungspotentials ist Thymin auf der Elektrode chemisorbiert, negativ davon nimmt es den Zustand der Physisorption ein.

Auffällig ist, dass die Thyminadsorption auf einer Monolage Kupfer zu einer Erhöhung der  $\text{Cu} 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie führt, die unabhängig davon ist, ob Thymin auf der Oberfläche physisorbiert oder chemisorbiert ist.



**Abbildung 4.47** – Grafische Zusammenfassung der Thyminadsorption auf Kupfer, eingezeichnet (orangefarbene Punkte) sind die Abscheidungspotentiale der einzelnen Kupferschichten auf  $\text{Au} (111)$  und deren  $pzc$ s und die Adsorptionszustände des Thymins; das  $pzc$  der Kupfermonolage konnte nicht bestimmt werden, es wird angenommen, dass es zwischen dem  $pzc$  der Volumenschicht und dem Abscheidungspotential liegt;

## **5 – Metallabscheidung auf Silbersubstraten**

## 5.1 Kupferabscheidung auf Silber / Au (111)

### 5.1.1 Einführung

Obwohl die Ag (111)-Oberfläche fast die gleichen Gitterparameter wie die Au (111)-Oberfläche besitzt, bestehen trotzdem merkliche Unterschiede zwischen beiden Substraten. Insbesondere die elektronischen Austrittsarbeiten (vgl. Kapitel 4) bzw. die Nullladungspotentiale ( $pzc$ ) unterscheiden sich deutlich. Die elektronischen Austrittsarbeiten sind dafür verantwortlich, ob eine Unterpotentialabscheidung auf einem Substrat stattfinden kann oder nicht. Die von *D. M. Kolb* et al.<sup>[25, 26]</sup> formulierte empirische Regel besagt, dass eine UPD nur dann stattfinden kann, wenn die Differenz der Austrittsarbeiten von Substrat und Adsorbat positiv ist. Dies ist bei Gold und Kupfer der Fall, jedoch nicht bei Silber und Kupfer.

So wurde bisher keine Kupfer-UPD auf Ag (111) in einem sulfathaltigen Elektrolyten beobachtet<sup>[207]</sup>, wohl aber auf Au (111). Aus der Literatur und dem vorangegangenen Kapitel ist bereits bekannt, dass Metallmonolagen auf Fremdsubstraten aufgrund veränderter Atomabstände und Relaxationen<sup>[208-210]</sup> veränderte elektronische Austrittsarbeiten besitzen, im Vergleich zu den reinen Metallen. Das  $pzc$  von Silber verschiebt sich von -1200 mV vs. Ref. im Kristall<sup>[211]</sup> zu -1000 mV vs. Ref. in der Silbermonolage auf Au (111)<sup>[129]</sup>. Ebenso verschiebt sich die Austrittsarbeit von 4,67 eV<sup>[212]</sup> nach 4,87 eV<sup>[8]</sup> auf der Monolage.

Somit stellt sich die Frage nach der Möglichkeit Kupfer auf einer Silber-UPD-Schicht elektrochemisch abzuscheiden.

Im folgenden Abschnitt wird darüber berichtet, wie die Variation der Oberflächeneigenschaften des Silbers, die Kupfer-UPD beeinflusst. Dabei werden zwei Wege beschrritten. Zum einen werden die elektronischen Eigenschaften des Substrats durch die Abscheidung von einer bzw. zwei Monolagen Silber auf Au (111) modifiziert. Zum anderen wird der Einfluss des Thymins auf die Kupfer-UPD auf Silbersubstraten näher betrachtet.

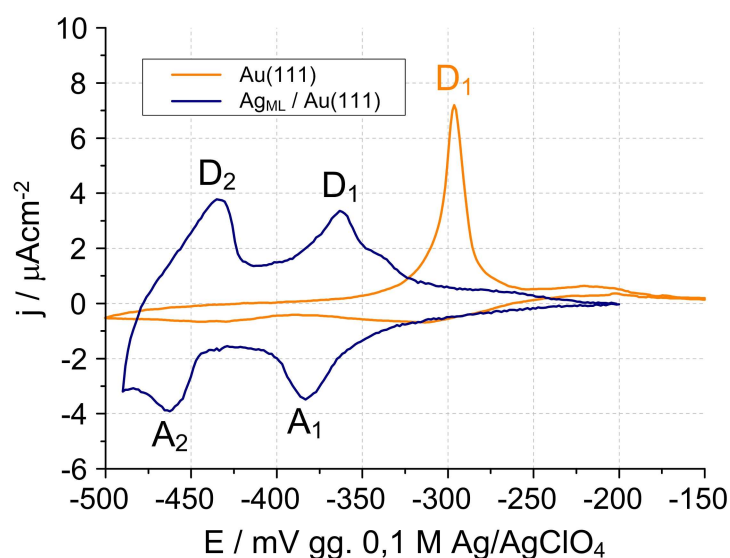
### 5.1.2 Kupferabscheidung auf der ersten Monolage Silber

#### 5.1.2.1 Elektrochemie

Die erste Silbermonolage auf der Au (111)-Elektrode wurde bei -65 mV vs. Ref. für fünf Minuten abgeschieden (vgl. Abbildung 4.23). Bei diesem Potential wurde die Bedeckung der Oberfläche mit Silber durch Ladungsdichtemessungen zu  $0,94 \pm 0,07$  Monolagen<sup>[130]</sup> bestimmt. Somit wird eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit eine Silbermonolage



angenommen. Im Anschluss daran wurde die Elektrode unter Potentialkontrolle, das heißt mit angelegtem Abscheidungspotential, aus der elektrochemischen Zelle entnommen. Dadurch wurde das Doppelschichtpotential eingefroren<sup>[213]</sup>. Das neue Startpotential für die Zyklovoltammetrie von -200 mV vs. Ref. wurde eingestellt und die Elektrode in Kontakt mit dem Kupferelektrolyten gebracht. Es wurde das Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.1 erhalten.



**Abbildung 5.1** – Zyklovoltammogramm der Kupfer-UPD auf (A) Au (111); (B) Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Elektrolyt 1 mM Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 60 mM NaClO<sub>4</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

Vergleicht man die in Abbildung 5.1 gezeigten Zyklovoltammogramme miteinander, so lässt sich feststellen, dass die Abscheidungs- und Auflösungs signale der Kupfermonolage im Vergleich zur UPD auf Au (111) auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) zu negativeren Potentialen verschoben sind. Bei -435 mV vs. Ref. tritt ein zweites Auflösungs signal auf. Somit gehorcht die Abscheidung und Auflösung der Kupfer-UPD einem zweistufigen Mechanismus. In Tabelle 5.1 sind die Potentiale der Abscheidung und Auflösung auf der Ag<sub>ML</sub> / Au (111)- und auf der reinen Au (111)-Oberfläche zusammengefasst.

**Tabelle 5.1** – Adsorptions- (A<sub>i</sub>) und Desorptionspotentiale (D<sub>i</sub>) in mV vs. Ref. der Kupfer-UPD auf Au (111) und Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Potentialdifferenz ΔE in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale

Substrat	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
Au (111)	-315	-445	-295	---
Ag <sub>ML</sub> / Au (111)	-385	-465	-365	-435
ΔE	60	20	70	---

Aus den unterschiedlichen Abscheidungs- und Auflösungspotentialen in den beiden Systemen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Unterpotentialabscheidung auf der Silbermonolage stattfindet und nicht auf einer reinen Au (111)-Oberfläche.

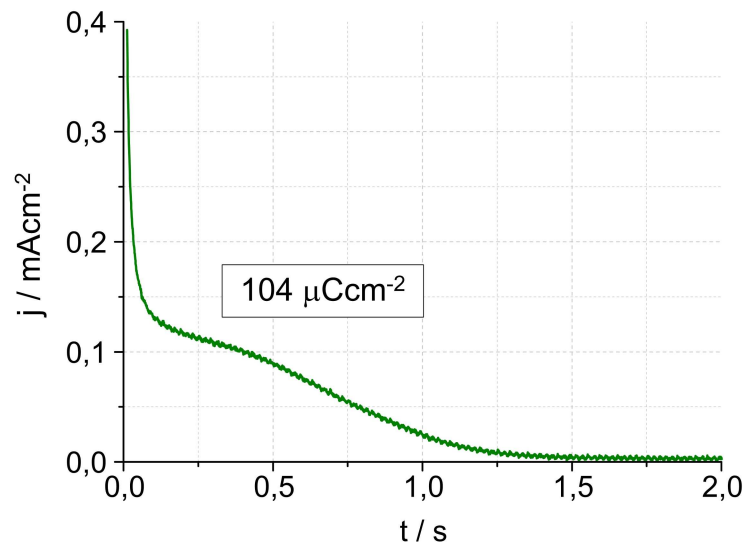
Aus dem Auflösungspotential der Kupfermonolage lässt sich die Unterpotentialverschiebung berechnen. Diese ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

**Tabelle 5.2** – Unterpotentialverschiebungen von Kupfer in mV; Die in Klammern gesetzte Bezeichnung gibt das zur Berechnung verwendete Auflösungspotential an (vgl. Tabelle 5.1 bzw. Tabelle 4-25 (Thymin)). Die Verschiebung wurde nach  $\Delta E_{UPD} = E_{UPD} - E_{OPD}$  (mit  $E_{OPD} = -460$  mV vs. Ref.) berechnet.

	Ag <sub>ML</sub> / Au (111)	Au (111)	Au (111) + Thy
$\Delta E_{UPD}$	95 (D1)	165 (D1)	255 (D1)

Zur näheren Betrachtung des kinetischen Mechanismus wurden Strom-Zeit-Transienten der Kupfer-UPD und -OPD auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) aufgezeichnet. Dazu wurde zunächst die Silbermonolage auf der Au (111)-Elektrode wie oben beschrieben abgeschieden und die Elektrode in den Kupferelektrolyten überführt.

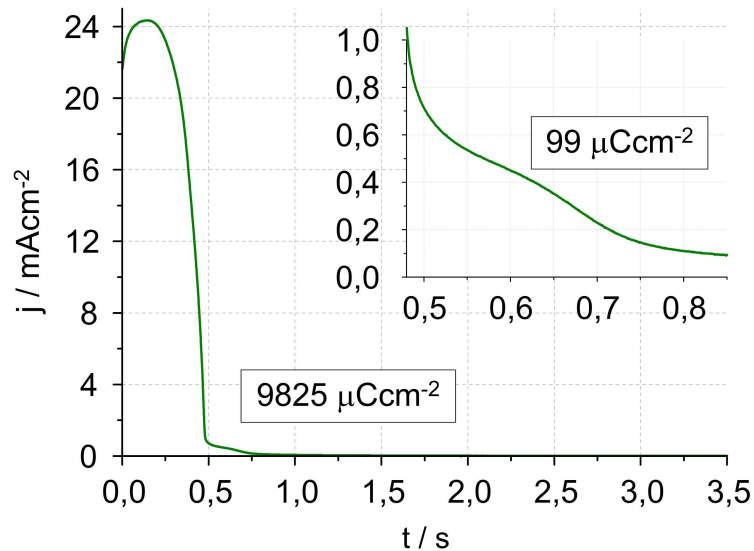
Die Auflösungs transienten wurden durch Anlegen eines Potentialsprungs vom Startpotential  $E_S = -480$  mV vs. Ref. für die Auflösung der Kupfermonolage bzw.  $-700$  mV vs. Ref. für die Bildung der Kupfermonolage zum Endpotential  $E_F = -200$  mV vs. Ref. gemessen. Das Startpotential wurde vor dem Potentialsprung für 300 s bzw. 420 s gehalten, um eine vollständige Kupferabscheidung zu gewährleisten. Potentiale, die positiver als  $-200$  mV vs. Ref. sind, konnten wegen der dann einsetzenden Auflösung der Silberschicht nicht eingestellt werden.



**Abbildung 5.2** – Auflösungstransient der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ ; Startpotential:  $-480 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Endpotential:  $-200 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Elektrolyt:  $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $60 \text{ mM NaClO}_4$  und  $100 \text{ mM HClO}_4$ ; Temperatur  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

In Abbildung 5.2 ist der Auflösungstransient der Kupfer-UPD (Bildungspotential  $-480 \text{ mV vs. Ref.}$ ) gezeigt. Die Form des Transienten ist typisch für einen Nukleations- und Wachstumsprozess, der durch eine *Langmuir*-desorption<sup>[128]</sup> begleitet wird.

Durch Integration des Transienten erhält man die Ladungsdichte, die der Auflösungsprozess liefert. Diese beträgt  $104 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Eine vollständig entladene Kupfermonolage mit  $(1 \times 1)$ -Cu-Struktur auf  $\text{Au} (111)$  würde  $444 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bereitstellen. Da die Gitterparameter von Gold und Silber ähnlich sind, wäre dieser Wert auch auf der Silbermonolage zu erwarten. Der Bedeckungsgrad beträgt somit  $\theta_{\text{Cu}} = 0,24$ . Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich eine stabile Submonolage auf der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ -Oberfläche ausgebildet hat. Weshalb sich keine vollständige Kupfermonolage auf der Silberoberfläche bildet, muss an dieser Stelle offen bleiben.

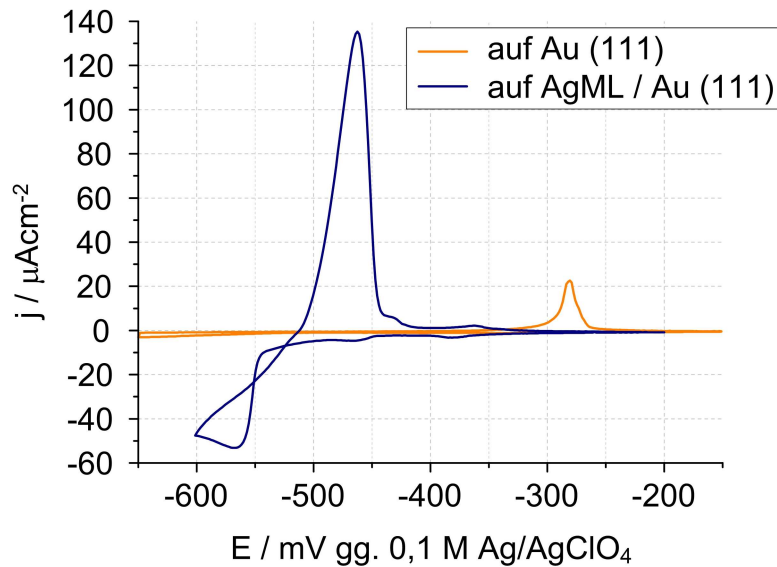


**Abbildung 5.3** – Auflösungstransient der Kupfer-OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ ; Startpotential:  $-700 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Endpotential:  $-200 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Elektrolyt:  $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $60 \text{ mM NaClO}_4$  und  $100 \text{ mM HClO}_4$ ; Temperatur  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Die Einfügung zeigt die Vergrößerung des zweiten Auflösungsschritts

In Abbildung 5.3 ist der Auflösungstransient der Kupfer-OPD dargestellt. Dieser wird aus zwei aufeinanderfolgenden Prozessen gebildet. Zunächst findet die Auflösung der Volumenphase statt. Daran schließt sich die Auflösung der verbleibenden Kupfer-Monolage auf der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ -Oberfläche an. Die Ladungsdichte in der Einfügung in Abbildung 5.3 liegt mit  $99 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in der gleichen Größenordnung wie bei der oben beschriebenen Auflösung der Kupfer-UPD.

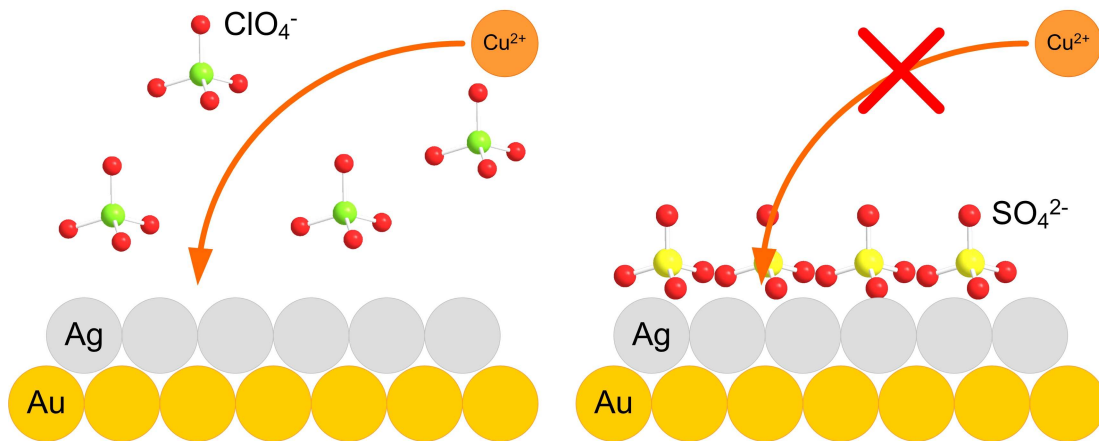
Somit bestätigen auch die Strom-Zeit-Transienten die Existenz einer stabilisierten Kupfer-submonolage auf der Silbermonolage auf  $\text{Au} (111)$ .

Besonders auffällig im Auflösungstransienten in Abbildung 5.3 ist die hohe Ladungsdichte, die Bereits nach  $420 \text{ s}$  Abscheidung übertragen wurde. Im Vergleich zur Analyse der Kupfer-OPD auf  $\text{Au} (111)$  in Kapitel 4.4 entspricht dies einer Abscheidungsdauer von etwa  $900 \text{ s}$  beim gleichen Potential auf  $\text{Cu}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ . Die kinetische Hemmung der Kupferabscheidung, die auf  $\text{Au} (111)$  existiert, tritt somit auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  nicht auf. Im Gegensatz zur reinen  $\text{Au} (111)$ -Elektrode ist eine unterliegende Kupfermonolage für die Kupfervolumenabscheidung auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  nicht erforderlich.



**Abbildung 5.4** – Zyklovoltammogramm der Kupfer-OPD auf (A) Au (111); (B) Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Elektrolyt 1 mM Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 60 mM NaClO<sub>4</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

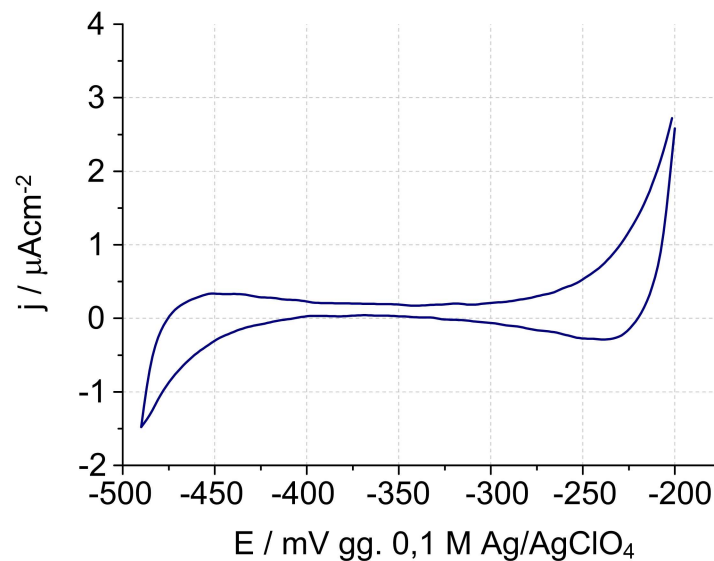
Nimmt man das Zyklovoltammogramm, das in Abbildung 5.1 gezeigt ist, in Schwefelsäure anstelle von Perchlorsäure auf, so erhält man das in Abbildung 5.6 gezeigte Zyklovoltammogramm. Die Abscheidungs- und Auflösungs-signale sind in Gegenwart von Sulfat vollständig verschwunden. Eine Kupfer-UPD findet in Gegenwart von Sulfationen im Elektrolyten nicht statt.



**Abbildung 5.5** – „Freie“ und „blockierte“ Ag<sub>ML</sub> / Au (111) in Gegenwart von Perchlorat und Sulfat

Sulfationen begünstigen die Kupfer-UPD auf der Au (111)-Oberfläche. Das  $pzc$  von Au (111) beträgt -220 mV vs. Ref. Die Elektrode ist am Abscheidungspotential der Kupfermonolage von -480 mV vs. Ref. negativ geladen. Das  $pzc$  der Ag<sub>ML</sub> / Au (111) hingegen beträgt -1000 mV vs. Ref. Daher ist die Substratoberfläche am Abscheidungspotential der Kupfermonolage

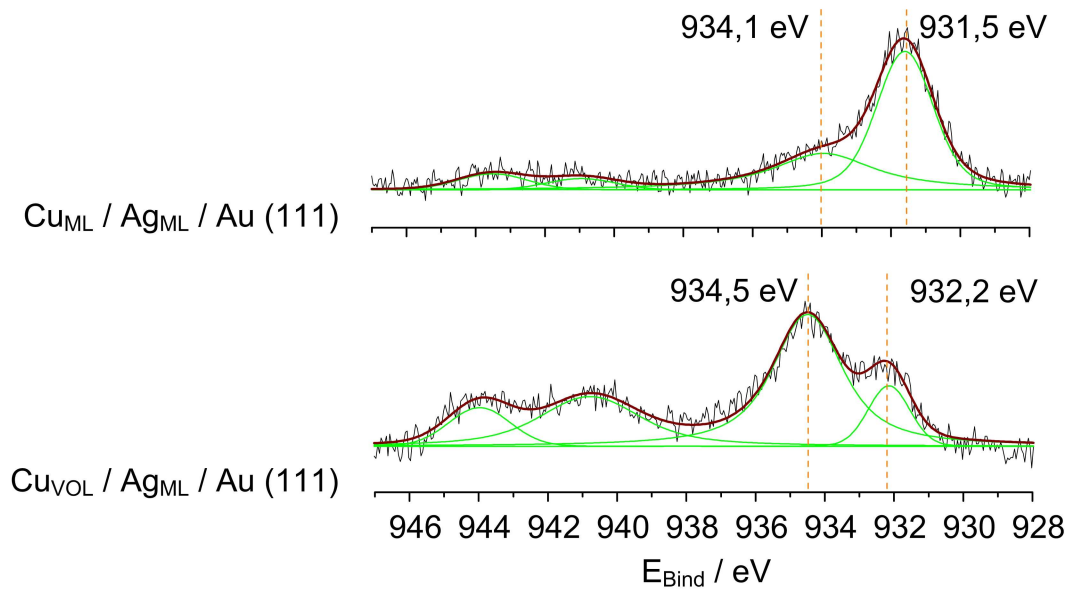
positiv geladen. Die zweifach negativ geladenen Sulfationen sind dabei fest auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert und blockieren so die Kupfer-UPD (vgl. Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.6** – Zyklovoltammogramm der Kupferabscheidung auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Elektrolyt 1 mM Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 30 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

### 5.1.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Unter- und Überpotentialabscheidung von Kupfer auf der Silbermonolage wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. In Abbildung 5.7 sind die jeweiligen Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen gezeigt. In Abbildung 5.8 befinden sich die dazugehörigen Ag 3d-Regionen der unterliegenden Silbermonolage. Die gemachten Zuordnungen sind in Tabelle 5.3 bzw. Tabelle 5.4 zusammengefasst.



**Abbildung 5.7** – Cu  $2p_{3/2}$ -Region verschiedener Kupferspezies auf  $Ag_{ML} / Au (111)$ ; Anregungsenergie 1150 eV; (A) Abscheidungspotential -480 mV vs.  $Ag/Ag^+$  (0.1 M  $AgClO_4$ ); (B) Abscheidungspotential -700 mV vs.  $Ag/Ag^+$  (0.1 M  $AgClO_4$ );

**Tabelle 5.3** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Kupferabscheidung auf der  $Ag_{ML} / Au (111)$ -Elektrode bei verschiedenen Potentialen;

Ab- scheidungs- potential [mV]	Bindungs- energie [eV]	Bindungs- energie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-480	934,5	934,4 – 935,4	35,9	$Cu(ClO_4)_2$	[195-197]
	931,5	---	64,1	$Cu_{ML}$	[195, 200, 201]
-700	934,5	934,4 – 935,4	82,2	$Cu(ClO_4)_2$	[195-197]
	932,2	932,2 – 933,1	17,8	$Cu^0$	[195, 198, 199]

### 5.1.2.2.1 Cu $2p_{3/2}$ -Region

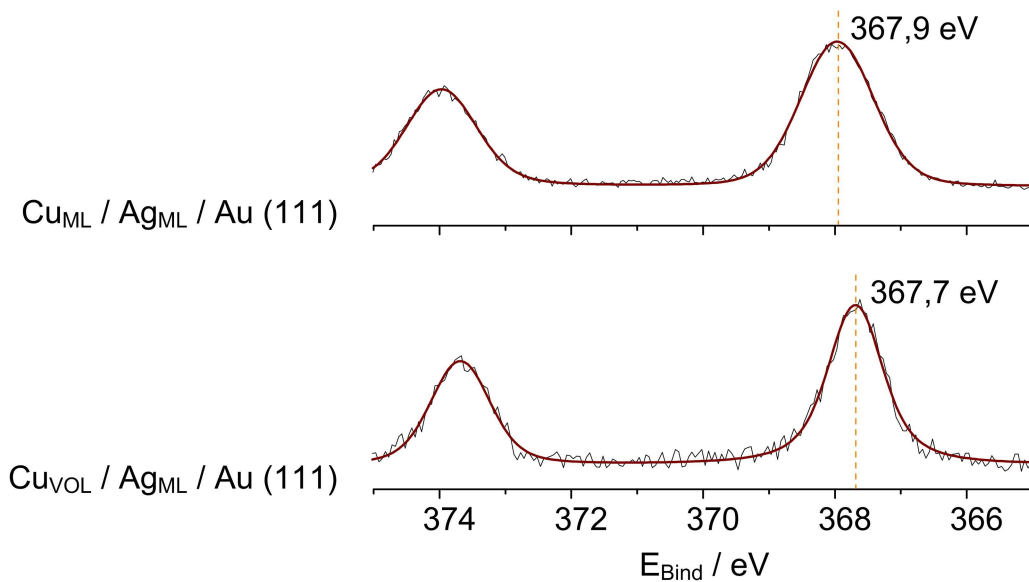
#### 5.1.2.2.1.1 UPD

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Region konnte mit vier gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden, von denen zwei den  $Cu^{2+}$ -Satelliten zuzuordnen sind und im Weiteren nicht näher betrachtet werden. Das Signal mit dem höchsten Intensitätsanteil (64,1 %) besitzt eine Bindungsenergie von 931,5 eV. Diese Bindungsenergie wird der Kupfermonolage zugeordnet. Die in Kapitel 4 getätigten Annahmen gelten an dieser Stelle entsprechend.

Die Bindungsenergie 934,1 eV mit einem Intensitätsanteil von 35,9 % liegt im Bereich oxidiertes Kupferspezies.

### 5.1.2.2.1.2 OPD

Im Bereich der Kupfer-OPD konnte die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Region ebenfalls mit vier gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden, von denen zwei den Cu<sup>2+</sup>-Satelliten zuzuordnen sind. Den überwiegenden Anteil an der Gesamtintensität macht mit 82,2 % die Bindungsenergie von 934,5 eV aus, die anhand der Literatur einer oxidierten Kupferspezies zuzuordnen ist. Die zweite Funktion besitzt ein Maximum bei der Bindungsenergie 932,2 eV. Der Intensitätsanteil beträgt 17,8 %. Die Bindungsenergie ist typisch für metallisches Kupfer.



**Abbildung 5.8** – Ag 3d-Region verschiedener Kupferspezies auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Anregungsenergie 1150 eV; (A) Abscheidungspotential -700 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -480 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 5.4** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Ag 3d<sub>5/2</sub>-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Kupferabscheidung auf der Ag<sub>ML</sub> / (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen;

Abscheidungs- potential	Bindungs- energie	Bindungs- energie in der Referenz	Zuordnung	Referenz
[mV]	[eV]	[eV]		
-480	367,9	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]
-700	367,7	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]



### **5.1.2.2.2 Ag 3d-Region**

Die Ag 3d-Regionen in der Kupfer-UPD und -OPD konnten mit einem Dublett aus gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden. Die Energiedifferenz zwischen Ag 3d<sub>5/2</sub> und 3d<sub>3/2</sub> beträgt 6,0 eV und entspricht somit dem Literaturwert<sup>[135]</sup>.

#### **5.1.2.2.2.3 UPD**

Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 367,9 eV für die Silbermonolage, die bei -480 mV vs. Ref. mit Kupfer bedeckt wurde, entspricht der Bindungsenergie, die für eine Silbermonolage auf Au (111) gemessen wurde (vgl. Kapitel 4).

#### **5.1.2.2.2.4 OPD**

Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 367,7 eV für die Silbermonolage, die bei -700 mV vs. Ref. mit Kupfer bedeckt wurde, weicht um 0,2 eV vom erwarteten Wert ab. Für die erhebliche Verringerung der Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie sind verschiedene Ursachen zu diskutieren. Zum einen kann die Ursache für die Verringerung der Bindungsenergie in die Bildung einer intermetallischen Phase liegen. Es ist bekannt, dass an der Kupfer-Silber-Grenzfläche eine Diffusion von Kupferatomen in die Silberschicht stattfindet<sup>[214]</sup>. Bisher wurde in der Literatur und den bekannten Internetdatenbanken nicht über XPS-Studien von Kupfer-Silber-Legierungen berichtet, sodass die Legierungsbildung anhand der XP-Spektren weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann.

Zum anderen liegt die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 367,7 eV auch im Energiebereich oxidierter Silberspezies<sup>[48, 49]</sup>. Dies lässt die Möglichkeit zu, dass es bei der Kupfer-OPD auf der Silbermonolage zu einem Ladungstransfer von Silbersubstrat auf das Kupferadsorbat gekommen ist.

Eine eindeutige Erklärung, weshalb die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie der Ag<sub>ML</sub> / Au (111) zu niedrigeren Werten verschoben ist, kann daher an dieser Stelle nicht gegeben werden.

### **5.1.3 Kupferabscheidung auf der zweiten Monolage und der Volumenphase Silber**

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Kupfer-UPD auf Silbersubstraten möglich ist, jedoch sehr empfindlich auf die Gegenwart spezifisch adsorbierender Anionen reagiert. In

diesem Abschnitt wird die Rolle des Substrats, insbesondere die Dicke der Silberschicht näher betrachtet.

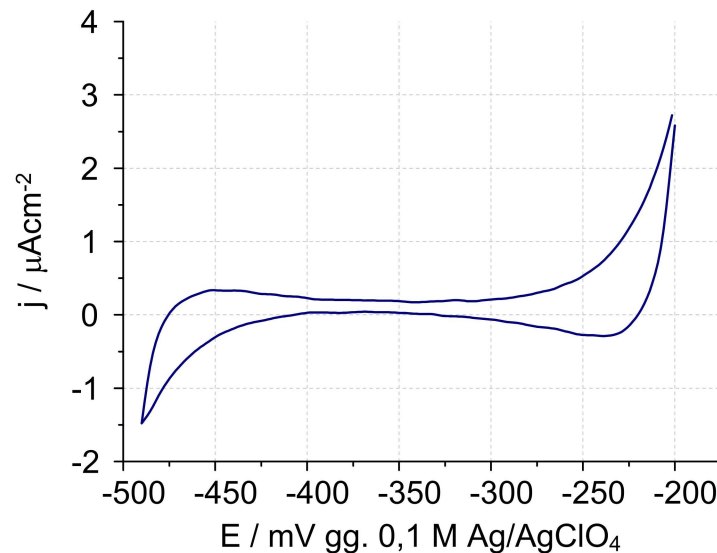
Wie bereits in Kapitel 4 berichtet, unterscheiden sich die Ag 3d-Spektren der zweiten Silbermonolage und der Volumenabscheidung von Silber auf Gold nicht. Daher werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$  dargestellt. Diese unterscheiden sich jedoch nicht von den Ergebnissen der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{2\text{ML}} / \text{Au} (111)$ .

Die Silbervolumenabscheidung wurde auf der Au (111)-Elektrode bei -145 mV vs. Ref. für fünf Minuten durchgeführt. Im Falle der zweiten Monolage war das Abscheidungspotential -100 mV vs. Ref. (vgl. Abbildung 4.23). Im Anschluss daran wurden der Transfer und die Aufnahme des Zyklovoltammogramms wie oben beschrieben durchgeführt.

Das aufgenommene Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.9 zeigt weder Abscheidungs- noch Auflösungs-signale in dem Potentialbereich, in der die Kupfer-UPD auf der Silbermonolage stattfindet. Eine Erklärung der fehlenden Kupfer-UPD ist anhand der *pzc*s und der elektronischen Austrittsarbeiten möglich.

Das *pzc* der Silbervolumenschicht beträgt -1200 mV vs. Ref. Somit ist die Elektrodenoberfläche beim Abscheidungspotential der Kupfermonolage (-480 mV vs. Ref.) stark positiv geladen. Die positive Ladung der Oberfläche verhindert eine Adsorption der Kupferionen und damit auch eine Unterpotentialabscheidung. Die Adsorption wird erst bei negativeren Potentialen, bei denen die Volumenabscheidung von Kupfer stattfindet, möglich.

Zum anderen unterscheiden sich die Silbermonolage und die Volumenabscheidung von Silber auf Gold in ihren elektronischen Eigenschaften. Die Austrittsarbeit des Volumensilbers (vgl. Tabelle 4-12) beträgt 4,67 eV und ist damit um 0,20 eV geringer als die der Silbermonolage und auch um 0,17 eV geringer als die des Kupfers. Diese Änderung der Austrittsarbeit hat zur Folge, dass bei Anwendung der empirischen Regel von *D. M. Kolb* et al.<sup>[25, 26]</sup> eine negative Unterpotentialverschiebung auftritt. Die Interpretation einer negativen Unterpotentialverschiebung ist, dass die Kupfer-OPD gegenüber der Kupfer-UPD energetisch bevorzugt ist.



**Abbildung 5.9** – Zyklovoltammogramm der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$ ; Elektrolyt 1 mM  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , 60 mM  $\text{NaClO}_4$  und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

#### 5.1.4 Kupferabscheidung auf der ersten Monolage Silber in Gegenwart von Thymin

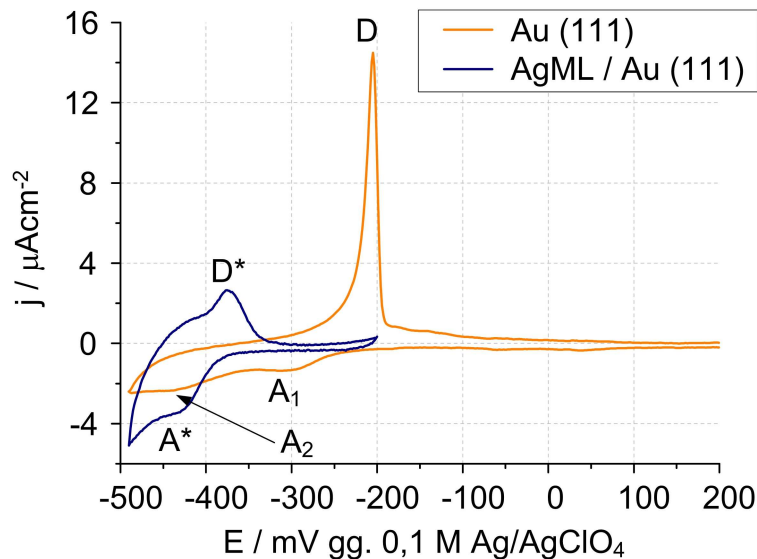
Es konnte in Kapitel 4 gezeigt werden, dass die Kupfer-UPD auf der Au (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin begünstigt abläuft. Die Kupfer-UPD findet in einem Potentialbereich statt, in dem Thymin auf der Au (111)-Elektrode physisorbiert ist.

Daher stellt sich die Frage, ob Thymin die Kupfer-UPD auch auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  begünstigt oder ob es aufgrund des chemisorbierten Zustands, den Thymin auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  besitzt, zur Inhibierung kommt.

##### 5.1.4.1 Elektrochemie

Um die Frage zu beantworten, ob und wie Thymin die Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  beeinflusst, wurden die zuvor beschriebenen elektrochemischen Experimente mit einer modifizierten Elektrolytzusammensetzung wiederholt. Die Kupferabscheidung fand dazu in einem Elektrolyten statt, der zusätzlich 12 mM Thymin enthielt.

In Abbildung 5.10 ist das Zyklovoltammogramm gezeigt, dass im thyminhaltigen Kupfer-elektrolyten an der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ -Elektrode aufgezeichnet wurde. Zum Vergleich ist dazu ist das Zyklovoltammogramm der Kupfer-UPD an der Au (111)-Elektrode in Gegenwart von Thymin gezeigt.



**Abbildung 5.10** – Zyklovoltammogramm der Kupfer-UPD in Gegenwart von Thymin auf (A) Au (111); (B) Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Elektrolyt 1 mM Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 12 mM Thymin, 60 mM NaClO<sub>4</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

Die Zyklovoltammogramme unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Substrat in ihren Hauptmerkmalen. Im Gegensatz zur Abscheidung auf der Gold (111)-Elektrode findet die Kupfer-UPD auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) im thyminhaltigen Elektrolyten in nur einem Schritt statt. Die Auflösung der Kupferschicht ist um 170 mV zu negativeren Potentialen verschoben und somit deutlich gegenüber der Abscheidung auf dem Goldsubstrat destabilisiert. Die Potentiale sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

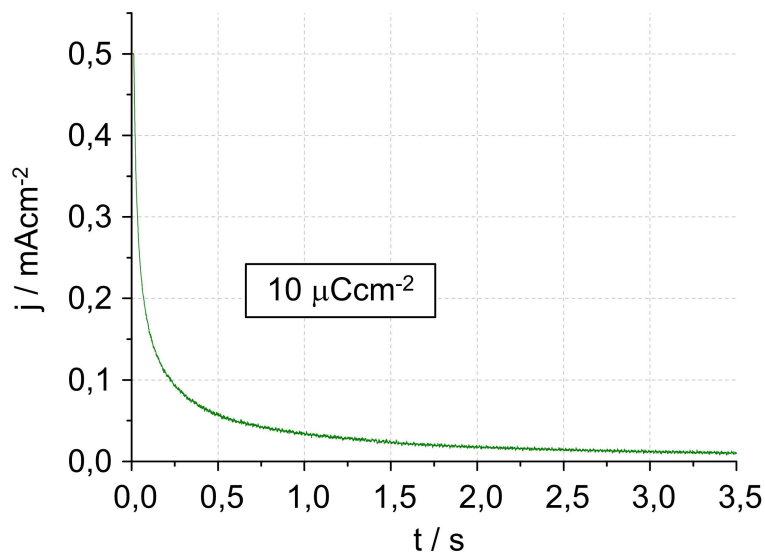
Im Vergleich zur Abscheidung auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) in Abwesenheit von Thymin ist das erste Signalpaar der Kupfer-UPD (A1 / D1 in Abbildung 5.1) bei -385 bzw. -365 mV vs. Ref. in der Gegenwart von Thymin vollständig unterdrückt. Auch hier ist somit eine deutliche Destabilisierung der Kupfer-UPD festzustellen.

**Tabelle 5.5** – Adsorptions- (A<sub>i</sub>) und Desorptionspotentiale (D<sub>i</sub>) in mV vs. Ref. der Kupfer-UPD in Gegenwart von Thymin auf Au (111) und Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Potentialdifferenz  $\Delta E$  in mV der Adsorptions- und Desorptionspotentiale

Substrat	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D
Au (111)	-305	-435	-205
Ag <sub>ML</sub> / Au (111)	---	-435	-375
$\Delta E$	---	0	170

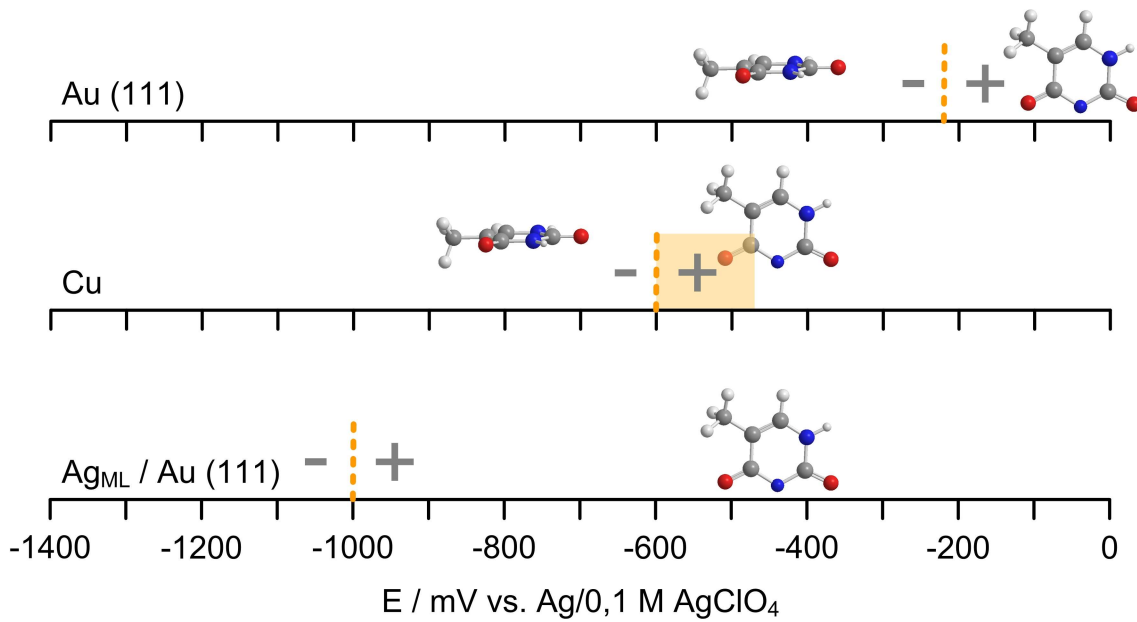
Die Auflösungsprozesse der Kupfer-UPD und -OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  wurde mit Strom-Zeit-Transienten untersucht. Diese wurden unter den bereits weiter oben beschriebenen Bedingungen aufgezeichnet.

Beim Startpotential  $E_S = -480 \text{ mV vs. Ref.}$  wurde Kupfer für 300 s abgeschieden. Abbildung 5.11 zeigt den Strom-Zeit-Transienten, der durch den anschließenden Potentialsprung auf  $E_F = -200 \text{ mV vs. Ref.}$  aufgezeichnet werden konnte. Überraschenderweise kann durch Integration nur eine sehr geringe Ladungsdichte berechnet werden. Dies spricht dafür, dass bei diesem Potential kein Kupfer auf der silbermodifizierten Goldelektrode abgeschieden wird.

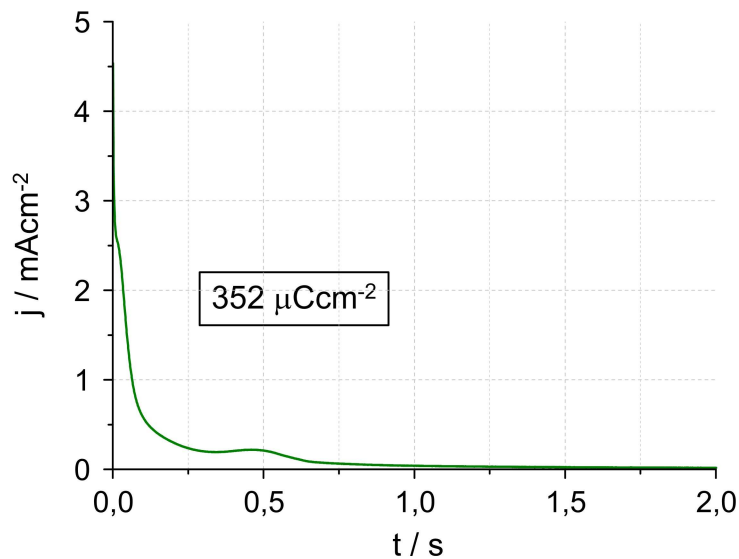


**Abbildung 5.11** – Auflösungstransient der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin; Startpotential:  $-480 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Endpotential:  $-200 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Elektrolyt:  $1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $12 \text{ mM Thymin}$ ,  $60 \text{ mM NaClO}_4$  und  $100 \text{ mM HClO}_4$ ; Temperatur  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

Die Ursache für die Inhibierung der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin kann aufgrund des Adsorptionszustands von Thymin erklärt werden (Abbildung 5.12). Auf der  $\text{Au} (111)$ -Oberfläche ist Thymin am Abscheidungspotential physisorbiert. Durch die Kupfer-UPD kommt es zur Änderung der  $pzc$ . Die Folge ist eine Umorientierung des Thymins in den chemisorbierten Zustand, die mit einem Energiegewinn einhergeht. Am Abscheidungspotential ist Thymin auf der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  bereits chemisorbiert. Die Wechselwirkung von Thymin mit dem Substrat ist hier außerdem deutlich stärker als auf der  $\text{Au} (111)$ -Elektrode (vgl. Abbildung 4.26). Eine Kupfer-UPD würde somit keinen zusätzlichen Energiegewinn bedeuten und ist daher inhibiert.



**Abbildung 5.12** – Nullladungspotentiale und Adsorptionszustände des Thymins auf verschiedenen Substraten; Das  $pzc$  einer Kupfermonolage auf Au (111) konnte nicht bestimmt werden, daher ist das  $pzc$  des Kupfers angegeben. Das tatsächliche  $pzc$  kann im Bereich zwischen dem  $pzc$  des Kupfers und dem Abscheidungspotential liegen. Wahrscheinlich ist, dass es dem des Kupfers sehr ähnlich ist<sup>[213]</sup>.



**Abbildung 5.13** – Auflösungstransient der Kupfer-OPD auf  $Ag_{ML} / Au (111)$  in Gegenwart von Thymin; Startpotential: -700 mV vs. Ref.; Endpotential: -200 mV vs. Ref.; Elektrolyt: 1 mM  $Cu(ClO_4)_2$ , 12 mM Thymin, 60 mM  $NaClO_4$  und 100 mM  $HClO_4$ ; Temperatur 20 °C;

Der Auflösungstransient der Kupfer-OPD bei einem Startpotential  $E_S = -700$  mV vs. Ref. ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Die Integration liefert ebenfalls eine sehr niedrige Ladungsdichte von  $352 \mu Ccm^{-2}$ . Sie entspricht etwa 3 bis 4 % der Ladungsdichte aus dem entsprechenden

Experiment in einem thyminfreien Elektrolyten (Abbildung 5.3). Thymin inhibiert die Kupfer-OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ .

Auch die Inhibierung der Kupfer-OPD ist plausibel, wenn man den Adsorptionszustand des Thymins betrachtet. Auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  ist Thymin auch am Abscheidungspotential der Kupfer-OPD chemisorbiert und wechselwirkt stark mit dem Substrat. Auf der Kupferoberfläche ist Thymin an diesem Potential physisorbiert. Die Änderung des Adsorptionszustands erfordert Energie und verlangsamt daher die Kupfer-OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ .

Die erhaltene Ladungsdichte würde etwa 0,8 Monolagen pseudomorphisch abgeschiedenen Kupfers entsprechen. Dadurch stellt sich die Frage, ob sich zunächst eine Monolage im OPD-Bereich bei -700 mV vs. Ref. bildet oder das dreidimensionale Kristallwachstum der Volumenabscheidung in Form eines *Vollmer-Weber*-Wachstums einsetzt. Diese Frage soll durch die folgenden XPS-Experimente geklärt werden.

### 5.1.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

#### 5.1.4.2.1 Cu $2p_{3/2}$ -Region

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Regionen der Kupfer-UPD und -OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Signalzuordnung befindet sich in Tabelle 4-22.

##### 5.1.4.2.1.5 UPD

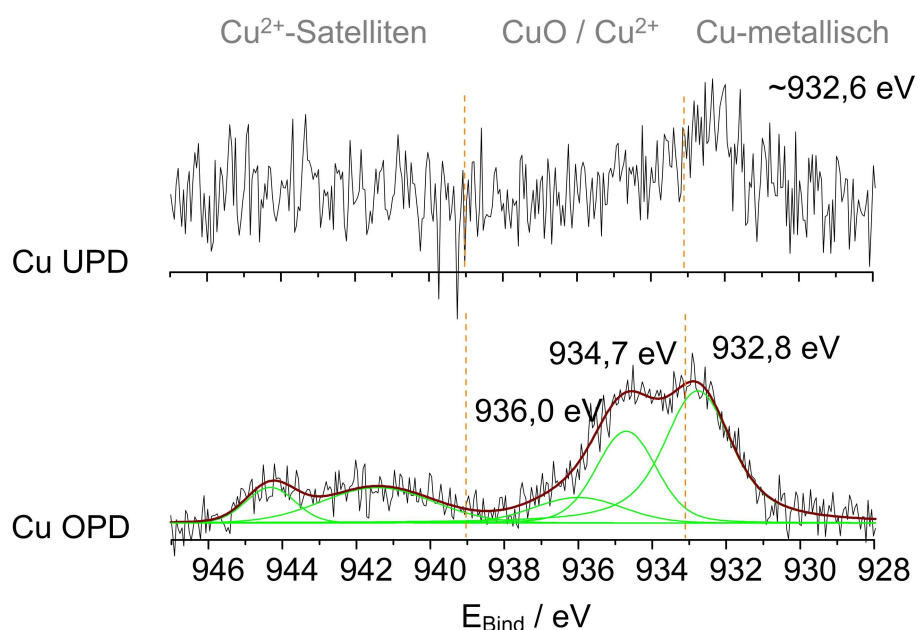
Die Cu  $2p_{3/2}$ -Region des XP-Spektrums der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin ist durch ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Eine akzeptable Faltung mit *Gauß-Lorentz*-Kurven war nicht möglich. Dies deutet daraufhin, dass nur eine sehr geringe Menge an Kupfer auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Dieses Signal steht im Einklang mit der geringen Ladungsdichte aus den Strom-Zeit-Transienten.

##### 5.1.4.2.1.6 OPD

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Region des XP-Spektrums der Kupfer-OPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin ließ sich mit fünf gemischten *Gauß-Lorentz*-Kurven falten. Davon sind zwei Kurven den  $\text{Cu}^{2+}$ -Satelliten zuzuordnen. Die Kurve mit dem höchsten Intensitätsanteil von 57,6 % hat eine Bindungsenergie von 932,8 eV. Diese ist typisch für die Volumenabschei-

ung von Kupfer. Die anderen beiden Bindungsenergien 934,7 eV (30,5 %) und 936,0 eV (11,9 %) entsprechen oxidierten Kupferspezies.

Das Auftreten der Bindungsenergie von 932,8 eV spricht für das Auftreten eines *Vollmer-Weber*-Wachstums von dreidimensionalen Kupferinseln und gegen die Bildung einer Monolage. Hierfür wäre eine Bindungsenergie um 931,8 eV zu erwarten<sup>[128]</sup>.



**Abbildung 5.14** – Cu 2p<sub>3/2</sub>-Region verschiedener Kupferspezies auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) in Gegenwart von Thymin; Anregungsenergie 1150 eV; (A) Abscheidungspotential -700 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -480 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 5.6** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Cu 2p<sub>3/2</sub>-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Kupferabscheidung auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart von Thymin;

Ab-scheidungs-potential [mV]	Bindungs-energie [eV]	Bindungs-energie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-700	936,0	---	11,9	Cu <sup>2+</sup>	[195]
	934,7	934,4 – 935,4	30,5	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[195-197]
	932,8	932,2 – 933,1	57,6	Cu <sup>0</sup>	[195, 198, 199]
-480	keine Zuordnung möglich				



### 5.1.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde über die Untersuchungen der Kupfer-UPD auf einer Silbermonolage in der Gegenwart von Perchlorat, Sulfat und Thymin und auf der Silbervolumenabscheidung in Gegenwart von Perchlorat berichtet.

Die Idee bestand darin, die elektronische Austrittsarbeit eines Silbersubstrats so zu modifizieren, dass diese vom Betrag her größer wird als die des Kupfers. Erst dann ist es unter Berücksichtigung der empirischen Regel von *D. M. Kolb* et al.<sup>[25, 26]</sup> möglich, eine positive Unterpotentialverschiebung und damit eine Kupfer-UPD auf einem Silbersubstrat zu beobachten. Die Abscheidung einer Silbermonolage auf Au (111) führt zu dieser Variation der Austrittsarbeit. In der Abwesenheit von Sulfationen und Thymin konnte auf der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au}$  (111)-Elektrode somit erstmals eine Kupfer-UPD nachgewiesen werden. Aus den Strom-Zeit-Transienten wurde ein Bedeckungsgrad von  $\theta_{\text{Cu}} = 0,24$  ermittelt. Die Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie im XP-Spektrum entspricht der einer Kupfermonolage.

Bemerkenswert ist auch, dass die Kupfer-OPD auf der Silbermonolage gegenüber Au (111) stark begünstigt ist. Das dreidimensionale Kupferwachstum beginnt auf dem Silbersubstrat, ohne dass zuvor eine geschlossene Monolage abgeschieden werden muss.

Der Einfluss von Ionen oder Molekülen, wie Sulfat oder Thymin, die die Kupfer-UPD auf der Au (111)-Elektrode begünstigen, konnte auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au}$  (111) nicht nachgewiesen werden.

Das  $p_{\text{zc}}$  des Silbersubstrats unterscheidet sich stark von dem des Golds. Dies wirkt sich auch auf die Adsorption des Sulfats (Abbildung 5.15) und des Thymins aus. Die Kupfer-UPD ist auf den modifizierten Substraten nicht mehr begünstigt und somit inhibiert.

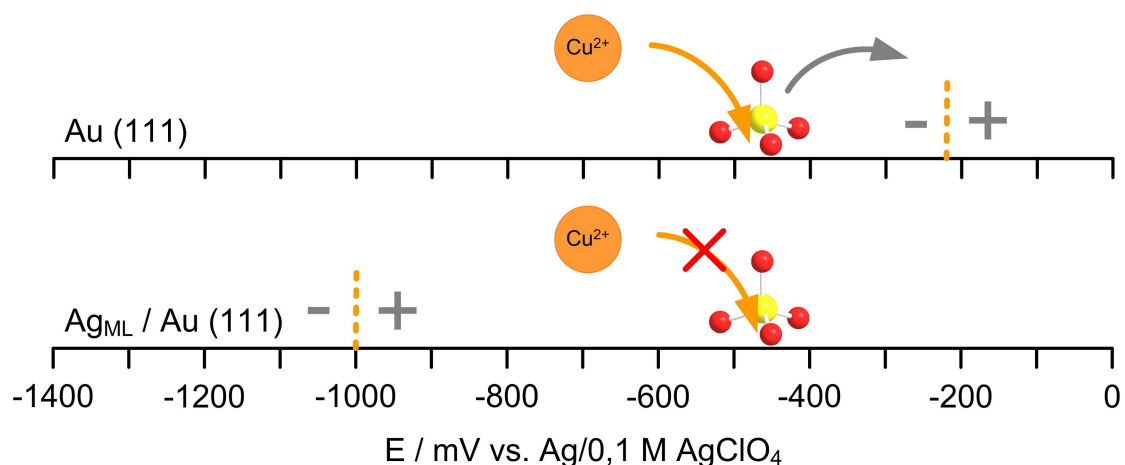


Abbildung 5.15 – Kupfer-UPD auf verschiedenen Substraten in Gegenwart von Sulfat

Neben der Kupfer-UPD ist auch die Kupfer-OPD in Gegenwart von Thymin inhibiert. In diesem Fall ist die Reorientierung des Thymins energetisch nicht begünstigt.

## Kapitel 5 – Metallabscheidung auf Silbersubstraten

Auf der zweiten Silbermonolage und der Volumenabscheidung von Silber auf Gold (111) findet keine Kupfer-UPD statt. Die elektronischen Austrittsarbeiten von  $\text{Ag}_{2\text{ML}} / \text{Au}$  (111) und  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au}$  (111) sind höher als die des Kupfers. Somit ergibt sich nach Gl. 2-15 eine negative Unterpotentialverschiebung, die zur Folge hat, dass die Kupfer-OPD gegenüber der Kupfer-UPD bevorzugt abläuft.

## 5.2 Bismutabscheidung auf Silber / Au (111)

### 5.2.1 Einführung

Im Gegensatz zur Kupfer-UPD ist die Bismut-UPD nach der empirischen Regel von *D. M. Kolb*<sup>[25, 26]</sup> auf Silbervolumenschichten erlaubt. Jedoch ist die Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten von Substrat und Adsorbat nur sehr gering, sodass nur eine minimale Unterpotentialverschiebung zu erwarten ist.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss, den die Dicke des Silbersubstrats auf die Bismut-UPD hat, beschrieben und mit der Bismut-UPD auf Au (111)-Elektroden verglichen.

### 5.2.2 Bismutabscheidung auf der Silbermonolage / Au (111)

#### 5.2.2.1 Elektrochemie

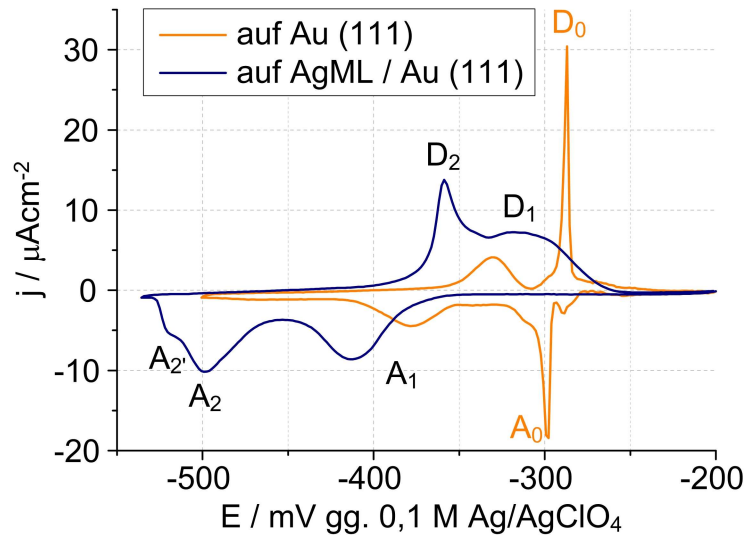
Die erste Silbermonolage auf der Au (111)-Elektrode wurde bei -65 mV vs. Ref. für fünf Minuten abgeschieden (vgl. Abbildung 4.23). Im Anschluss daran wurde die Elektrode unter Potentialkontrolle, das heißt mit angelegtem Abscheidungspotential, aus der elektrochemischen Zelle entnommen. Dadurch wurde das Doppelschichtpotential<sup>[213]</sup> eingefroren. Das neue Startpotential für die Zyklovoltammetrie von -200 mV vs. Ref. wurde eingestellt und die Elektrode in Kontakt mit dem Bismutelektrolyten gebracht. Es wurde das Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.16 erhalten, das für mindestens fünf Durchläufe stabil ist. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung auch das Zyklovoltammogramm der Bismut-UPD auf Au (111) gezeigt. Die Potentiale sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Aus dem Auflösungspotential der Bismut-UPD lässt sich die Unterpotentialverschiebung berechnen. Diese ist in Tabelle 4.13 dargestellt.

**Tabelle 5.7** – Unterpotentialverschiebungen von Bismut in mV; Die in Klammern gesetzte Bezeichnung gibt das zur Berechnung verwendete Auflösungspotential an (vgl. Tabelle 5.8). Die Verschiebung wurde nach

$\Delta E_{UPD} = E_{UPD} - E_{OPD}$  (mit  $E_{OPD} = -425$  mV vs. Ref.) berechnet.

	Ag <sub>VOL</sub> / Au (111)	Ag <sub>ML</sub> / Au (111)	Au (111)
$\Delta E_{UPD}$	85 (D1)	110 (D1)	140 (D2)



**Abbildung 5.16** – Zyklovoltammogramm der Bismut-UPD auf (A) Au (111); (B) Ag<sub>ML</sub> / Au (111); Elektrolyt 0,5 mM Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 100 mM HClO<sub>4</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

Die beiden abgebildeten Zyklovoltammogrammen unterscheiden sich deutlich. Die scharfen anodischen und kathodischen Stromwellen A<sub>0</sub> / D<sub>0</sub> treten auf der Ag<sub>ML</sub> / Au (111)-Elektrode nicht auf. Der Beginn der Bismut-UPD ist um mehr als 100 mV zu negativen Potentialen verschoben. Diese Verschiebung entspricht den Erwartungen und bestätigt die Regel von *Kolb et al.*<sup>[25, 26]</sup>. Aufgrund der veränderten Charakteristik der Zyklovoltammogramme kann davon ausgegangen werden, dass die Bismut-UPD auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) stattfindet und nicht auf der Au (111)-Oberfläche.

**Tabelle 5.8** – Adsorptions- (A<sub>i</sub>) und Desorptionspotentiale (D<sub>i</sub>) in mV vs. Ref. der Bismut-UPD auf Au (111), Ag<sub>ML</sub> / Au (111) und Ag<sub>VOL</sub> / Au (111)

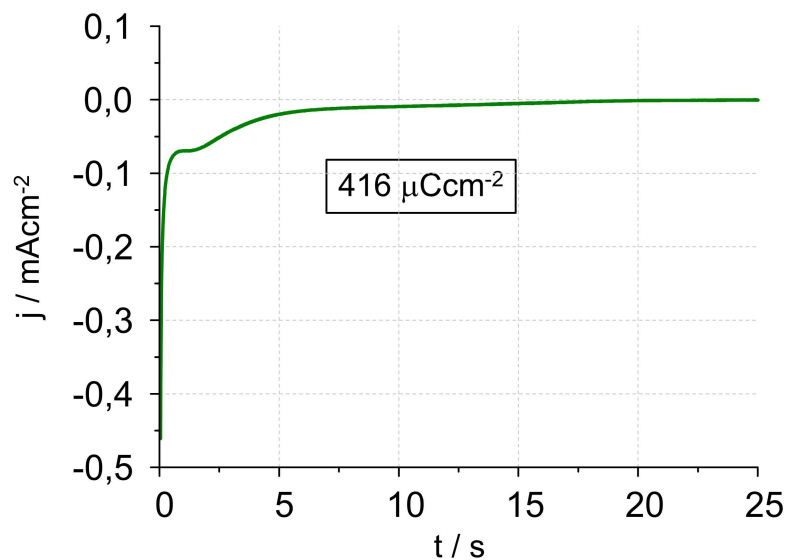
Substrat	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> '	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
Au (111)	-300	-380	---	---	-285	-330	---
Ag <sub>ML</sub> / Au (111)	---	-415	-500	-520	---	-315	-360
Ag <sub>VOL</sub> / Au (111)	---	-505	---	---	---	-340	---

Um den kinetischen Mechanismus der Bismut-UPD näher zu betrachten wurden Potential-sprung-Experimente durchgeführt. Die Bildungs- und Auflösungstransienten wurden wie nachfolgend dargestellt aufgenommen. Zunächst wurde die Silbermonolage wie weiter oben beschrieben auf der Au (111)-Elektrode abgeschieden und die Elektrode in den Bismut-elektrolyten transferiert. Die Strom-Zeit-Transienten wurden durch einen Potentialsprung vom Startpotential ( $E_S$ ) zum Endpotential ( $E_F$ ) erhalten. Die Potentiale der Transienten sind in Tabelle 5.9 genannt.

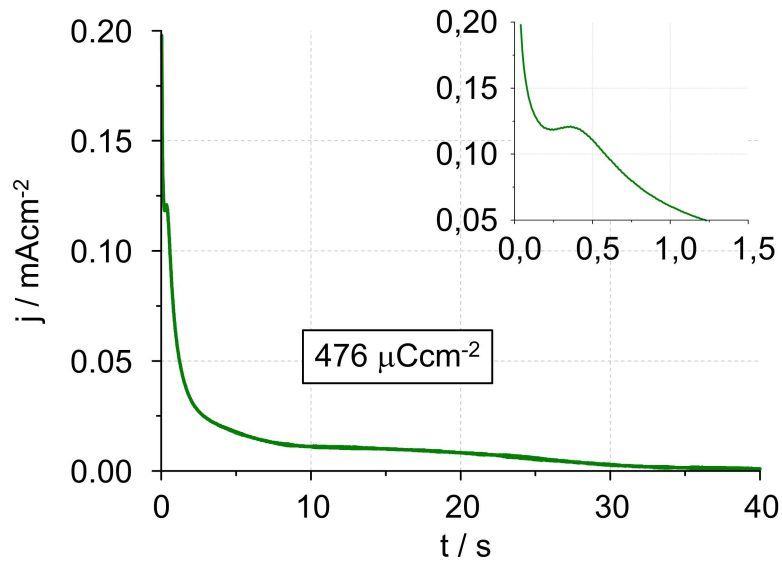
**Tabelle 5.9** – Start- ( $E_S$ ) und Endpotentiale ( $E_F$ ) der Bildungs- und Auflösungstransienten der Bismut-UPD auf  $Ag_{ML}/Au(111)$

	$E_S$	$E_F$
	[mV vs. Ref.]	
Bildung	-200	-500
Auflösung	-500	-200

Potentiale positiv von -200 mV vs. Ref. konnten nicht angelegt werden, um eine Auflösung der Silbermonolage zu vermeiden. In Abbildung 5.17 ist der Bildungstransient und in Abbildung 5.18 ist der Auflösungstransient der Bismut-UPD auf der ersten Silbermonolage gezeigt.



**Abbildung 5.17** – Bildungstransient der Bismut-UPD auf  $Ag_{ML}/Au(111)$ ; Startpotential: -200 mV vs. Ref.; Endpotential: -500 mV vs. Ref.; Elektrolyt: 0,5 mM  $Bi_2O_3$  and 100 mM  $HClO_4$ ; Temperatur 20°C;



**Abbildung 5.18** – Auflösungstransient der Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ ; Startpotential:  $-500 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Endpotential:  $-200 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Elektrolyt:  $0,5 \text{ mM Bi}_2\text{O}_3$  and  $100 \text{ mM HClO}_4$ ; Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ; Die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von  $0 - 1,5 \text{ s}$ ;

Aus der charakteristischen Minimum- / Maximumgestalt des Bildungstransienten (Abbildung 5.17) lässt sich schlussfolgern, dass die Abscheidung nach einem Nukleations- und Wachstumsmechanismus verläuft. Die Auflösung gehorcht ebenfalls einem Lochnukleations- und Wachstumsmechanismus (Abbildung 5.18). Im Transienten können zwei Schritte, nach ca.  $1 \text{ s}$  und zwischen  $10$  und  $20 \text{ s}$ , beobachtet werden.

Sowohl die Abscheidung (ca.  $20 \text{ s}$ ) als auch die Auflösung (ca.  $30 \text{ s}$ ) benötigen mehr Zeit auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  als auf der reinen  $\text{Au} (111)$ -Elektrode. Dabei fällt auf, dass der Auflösungsprozess deutlich langsamer verläuft als der Bildungsprozess. Auch im Vergleich zur weiter oben beschriebenen Auflösung der Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  fällt die längere Auflösungsdauer auf. Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen der Bismutmonolage und dem Silbersubstrat hin.

Die Ladungsdichte von  $416$  bzw.  $476 \mu\text{Ccm}^{-2}$  stimmt mit der Ladungsdichte überein, die für eine geschlossene Bismutmonolage berechnet wurde. Sie entspricht  $0,89$  bis  $1,02$  Monolagen bezogen auf eine unterliegende  $\text{Au} (111)$  Oberfläche.

Analoge Experimente, die auf der reinen  $\text{Au} (111)$ -Oberfläche durchgeführt wurden, liefern eine Ladungsdichte von  $310 \mu\text{Ccm}^{-2}$ , die einer Oberflächenbedeckung von  $0,67$  Monolagen entspricht<sup>[95]</sup>.

### 5.2.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  des Silbersubstrats wurde mit Hilfe der XP-Spektroskopie eingehender untersucht. Als Abscheidungspotentiale wurden die Potentiale der beiden Stromwellen A1 und A2 im Zyklovoltammogramm (Abbildung 5.16) gewählt. Von den abgeschiedenen Spezies wurden die Bi 4f-Region und die Ag 3d-Region aufgezeichnet.

#### 5.2.2.2.1 Bi 4f-Region

Die Bi 4f-Regionen der Bismut-UPD der bei -435 bzw. -500 mV vs. Ref. auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  abgeschiedenen Proben sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Signalzuordnung befindet sich in Tabelle 4-10.

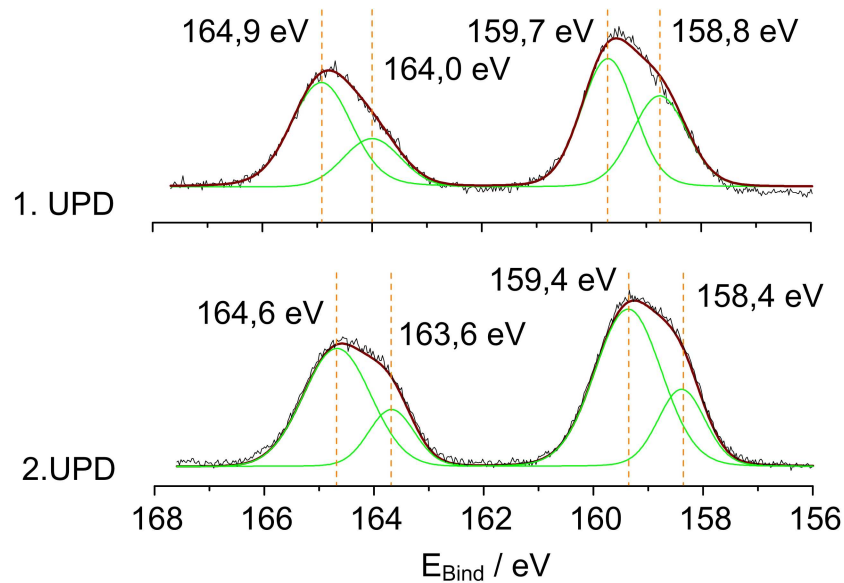
##### 5.2.2.2.1.7 -435 mV vs. Ref.

Die Bi 4f-Region im XP-Spektrum des ersten UPD-Signals von Bismut auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  konnte mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden. Dabei ist das Signal mit dem größeren Intensitätsanteil von 63,4 % bei der Bindungsenergie 159,7 eV dem Bismut(III)oxid zuzuordnen. Eine partielle Oxidation der Elektrode durch den Transfer vom elektrochemischen Experiment ins UHV kann somit nicht ausgeschlossen werden. Die Bindungsenergie von 158,8 eV wurde anhand der in Kapitel 4 gemachten Annahmen einer Bismutsubmonolage zugeordnet.

##### 5.2.2.2.1.8 -500 mV vs. Ref.

Die Bi 4f-Region im XP-Spektrum des zweiten UPD-Signals von Bismut auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  konnte mit zwei gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden. Dabei ist das Signal mit dem größeren Intensitätsanteil von 74,1 % bei der Bindungsenergie 159,4 eV dem Bismut(III)oxid zuzuordnen. Die zweite Bindungsenergie von 158,4 eV entspricht der Bismutmonolage auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ . Sie ist um 0,4 eV niedriger als auf der Submonolage.

Die Abnahme der Bindungsenergie bei zunehmender Bedeckung steht im Einklang zu den in Kapitel 4.2 beschriebenen Experimenten auf  $\text{Au} (111)$  in Gegenwart von Thymin. Bei den dort beschriebenen Experimenten ist die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie der Submonolage aufgrund des vergrößerten Atomabstands im Vergleich zu der Monolage erhöht.



**Abbildung 5.19** – Bi 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -435 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (B) Abscheidungspotential -500 vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ );

**Tabelle 5.10** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Bi 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 5.19 von der Bismutabscheidung auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  bei verschiedenen Potentialen

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-435	159,7 / 164,9	159,3 – 160,2	63,4	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	[100-102]
	158,8 / 164,0	---	36,6	$\text{Bi}_{\text{ML}}$	---
-500	159,4 / 166,6	159,3 – 160,2	74,1	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	[100-102]
	158,4 / 163,6	---	25,9	$\text{Bi}_{\text{ML}}$	---

### 5.2.2.2.2 Ag 3d-Region

Die Ag 3d-Regionen in der prä-UPD und UPD von Bismut konnten mit einem Dublett aus gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet werden. Die Energiedifferenz zwischen Ag  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  beträgt 6,0 eV und entspricht somit dem Literaturwert<sup>[135]</sup>. Die Spektren sind in Abbildung 5.20 gezeigt und die Zuordnungen sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.



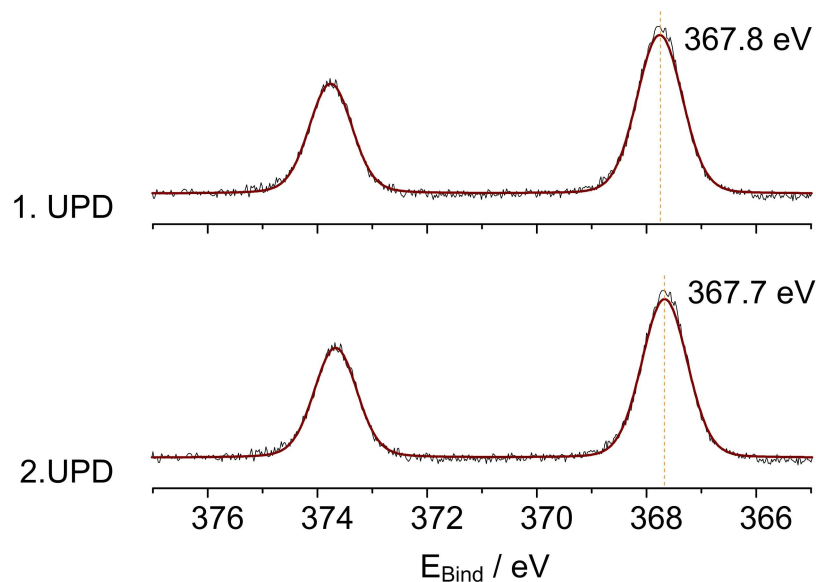
**5.2.2.2.9 -435 mV vs. Ref. (prä-UPD)**

Die bei -65 mV vs. Ref. auf Au (111) abgeschiedene und bei -435 mV vs. Ref. mit einer Submonolage Bismut bedeckte Monolage Silber hat eine Bindungsenergie von 367,8 eV. Diese Bindungsenergie liegt im Bindungsenergiebereich einer Silbermonolage (vgl. Kapitel 4).

**5.2.2.2.10 -500 mV vs. Ref. (UPD)**

Die Abscheidung der vollständigen Bismutmonolage bei -500 mV vs. Ref. führt zu einer Verringerung der Ag 3d-Bindungsenergie der unterliegenden Silbermonolage auf 367,7 eV.

Die Ag 3d-Bindungsenergie nimmt bei zunehmender Bedeckung durch Bismut ab. Die Nullladungspotentiale und auch die Austrittsarbeiten von Bismut ( $E_{PZC}(\text{Bi}) = -1100 \text{ mV vs. Ref.}^{[92]}$ ) und Silber ( $E_{PZC}(\text{Ag}_{\text{ML}}) = -1000 \text{ mV vs. Ref.}^{[129]}$ ) unterscheiden sich nur geringfügig. Daher wird sich diese, im Gegensatz zur Kupfer-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ , nur unwesentlich auf die Bindungsenergie auswirken. Eine mögliche Ursache hierfür liegt stattdessen in der Größe der Bismutatome. Bei der Bismut-UPD kommt es auf Au (111) zur uniaxialen Kompression der Bismutmonolage<sup>[87, 90]</sup>. Dieser Effekt tritt aufgrund der fast gleichen Gitterparameter von Gold und Silber auch auf der  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$ -Oberfläche auf und stört dadurch erheblich die elektronische Umgebung der Silberatome.



**Abbildung 5.20** – Ag 3d-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -435 mV vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ ); (B) Abscheidungspotential -500 vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M  $\text{AgClO}_4$ );

**Tabelle 5.11** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Ag 3d<sub>5/2</sub>-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren der Bismutabscheidung auf der Ag<sub>ML</sub> / (111)-Elektrode bei verschiedenen Potentialen;

Abscheidungs- potential  [mV]	Bindungs- energie  [eV]	Bindungs- energie in der Referenz  [eV]	Zuordnung	Referenz
-435	367,8	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]
-500	367,7	367,4 – 367,8	Ag <sub>ML</sub>	[133]

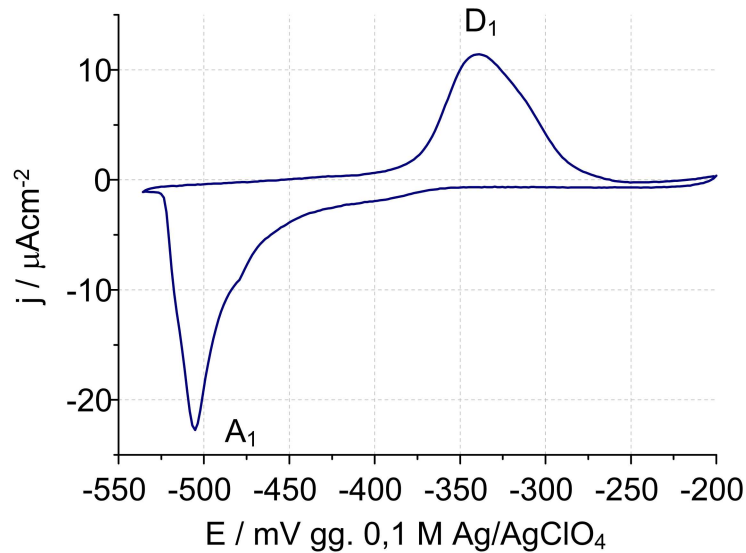
### 5.2.3 Bismutabscheidung auf der zweiten Monolage und der Volumenphase Silber

Im vorherigen Abschnitt wurde die Bismut-UPD auf der ersten Silbermonolage besprochen. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Bismut-UPD auf der zweiten Silbermonolage bzw. auf der Volumenabscheidung von Silber auf der Gold (111)-Elektrode.

Die Ergebnisse der Experimente auf Ag<sub>2ML</sub> / Au (111) und auf Ag<sub>VOL</sub> / Au (111) sind identisch. Dies entspricht den Erwartungen, da die elektronischen Eigenschaften der beiden Substrate übereinstimmen. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse der Bismut-UPD auf Ag<sub>VOL</sub> / Au (111) vorgestellt.

#### 5.2.3.1 Elektrochemie

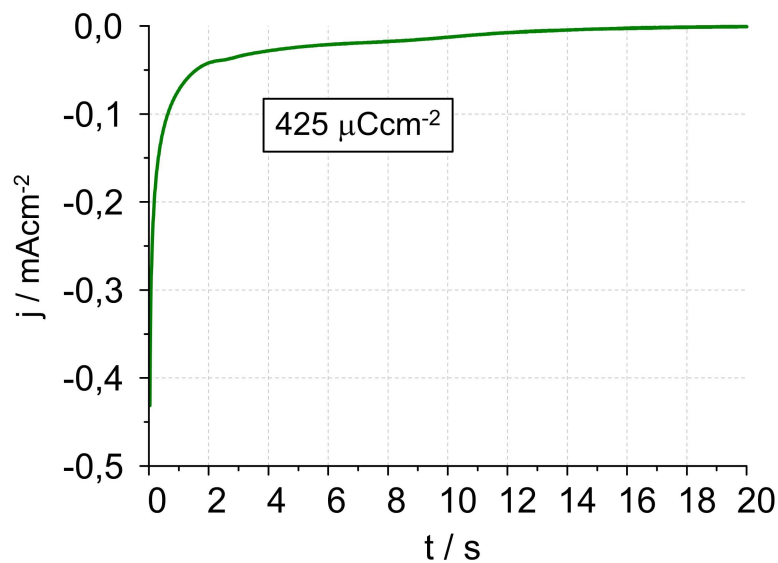
Die Silbervolumenabscheidung auf der Au (111)-Elektrode wurde bei -145 mV vs. Ref. für fünf Minuten durchgeführt. Im Falle der zweiten Monolage wurde die Silberschicht bei einem Potential von -100 mV vs. Ref. abgeschieden (vgl. Abbildung 4.23). Der Transfer erfolgte wie zuvor beschrieben. Es wurde das Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.21 erhalten. Die Potentiale sind in Tabelle 5.8 genannt.



**Abbildung 5.21** – Zyklovoltammogramm der Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au}$  (111); Elektrolyt 0,5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV/s; Temperatur 20 °C

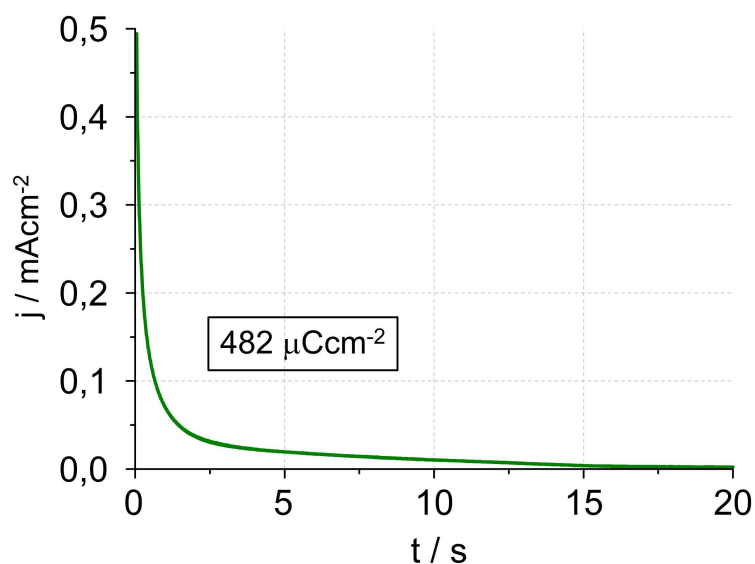
Im Vergleich zur Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au}$  (111) fällt auf, dass der Beginn der Bismut-UPD zu negativeren Potentialen verschoben ist und dass diese nur durch jeweils eine Stromwelle in der Abscheidung und Auflösung gekennzeichnet ist.

Zur Bestimmung der Ladungsdichten, die während der Abscheidung übertragen wurden, wurden die in Abbildung 5.22 und Abbildung 5.23 gezeigten Bildungs- und Auflösungstransienten aufgezeichnet. Die Aufnahme der Transienten erfolgte wie im Kapitel 3 beschrieben. Die Start- und Endpotentiale entsprechen den in Tabelle 5.9 genannten.



**Abbildung 5.22** – Bildungstransient der Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au}$  (111); Startpotential: -200 mV vs. Ref.; Endpotential: -500 mV vs. Ref.; Elektrolyt: 0,5 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and 100 mM  $\text{HClO}_4$ ; Temperatur 20°C;

Die Bildung und Auflösung der Bismut-UPD erfolgt in einem Schritt. Die charakteristische Form eines Nukleations- und Wachstumsmechanismus kann in den Strom-Zeit-Transienten nicht wieder erkannt werden. Die Abscheidung benötigt ca. 16 s, während die Auflösung nur noch 15 s in Anspruch nimmt. Die Abscheidungs- und Auflösungszeiten sind kürzer als auf der ersten Silbermonolage. Es wurden  $425 - 482 \mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$  bei der Bismut-UPD übertragen. Dies entspricht dem Bedeckungsgrad, der auch auf der Silbermonolage erreicht wird. Somit kann auch auf der Silbervolumenabscheidung auf Au (111) von einer vollständigen Bedeckung durch eine Bismutmonolage ausgegangen werden. Aufgrund der verkürzten Zeiten, lässt sich schlussfolgern, dass die Wechselwirkung von Bismut mit dem Volumensilber geringer ist, als mit der Monolage. Jedoch ist die Wechselwirkung stärker als zwischen Kupfer und dem Silbersubstrat.



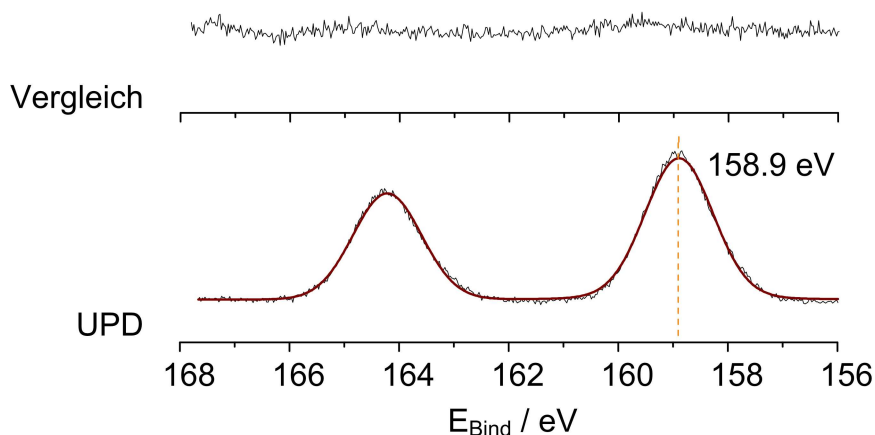
**Abbildung 5.23**– Auflösungstransient der Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$ ; Startpotential:  $-500 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Endpotential:  $-200 \text{ mV vs. Ref.}$ ; Elektrolyt:  $0,5 \text{ mM Bi}_2\text{O}_3$  and  $100 \text{ mM HClO}_4$ ; Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ;

### 5.2.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Bismut-UPD auf  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$  wurde mit Hilfe der XP-Spektroskopie eingehender untersucht. Um einen Vergleich mit dem analogen Experiment auf  $\text{AgML} / \text{Au} (111)$  ziehen zu können, wurden die Bi 4f-Regionen bei den gleichen Abscheidungspotentialen wie auf der  $\text{AgML} / \text{Au} (111)$  aufgezeichnet.

### 5.2.3.2.1 Bi 4f-Region

Die Bi 4f-Regionen der Bismut-UPD der bei -500 mV vs. Ref. auf Ag<sub>VOL</sub> / Au (111) abgeschiedenen Probe und der Vergleichsprobe sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Signalzuordnung befindet sich in Tabelle 5.12.



**Abbildung 5.24** – Bi 4f-Röntgenphotoelektronenspektrum der Bismutabscheidung auf Ag<sub>VOL</sub> / Au (111) bei verschiedenen Potentialen; Anregungsenergie: 620 eV; (A) Abscheidungspotential -435 mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>); (B) Abscheidungspotential -500 vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M AgClO<sub>4</sub>);

**Tabelle 5.12** – Signalzuordnung der Bindungsenergien aus den Bi 4f-Regionen der Röntgenphotoelektronenspektren aus Abbildung 5.19 von der Bismutabscheidung auf Ag<sub>VOL</sub> / Au (111) bei verschiedenen Potentialen

Potential [mV]	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie in der Referenz [eV]	rel. Peakfläche [%]	Zuordnung	Referenz
-435	keine Bi 4f-Signale				
-500	158,9 / 164,3	---	100	Bi <sub>ML</sub>	---

#### 5.2.3.2.1.11 -435 mV vs. Ref. (Vergleichsprobe)

Die bei -435 mV vs. Ref. entnommene Vergleichsprobe zeigt keine Bi 4f-Signale. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Experimente. Zwischenstrukturen wie die Bismutsubmonolage werden somit nicht auf der Volumenabscheidung von Silber auf Au (111) stabilisiert.

#### 5.2.3.2.1.12 -500 mV vs. Ref. (Bismut-UPD)

Die Bi 4f-Region wurde mit einer gemischten *Gauß-Lorentz*-Funktionen gefaltet, deren Intensitätsmaximum bei einer Bi 4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie von 158,9 eV liegt. Die Bindungsenergie ist etwa 0,5 eV höher als die Bindungsenergie der Bismutmonolage auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111). Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der schwächeren Wechselwirkung von Bismut mit dem Volumensilber im Vergleich zur Silbermonolage oder dem reinen Au (111).

### 5.2.4 Zusammenfassung

Es wurde die Bismut-UPD auf verschiedenen Silbersubstraten / Au (111) mit elektrochemischen Methoden und mit XPS untersucht.

Auf der ersten Silbermonolage, die auf einer Gold (111)-Elektrode abgeschieden wurde, adsorbiert Bismut in einem zweistufigen Prozess. Im Gegensatz zur reinen Au (111)-Oberfläche wurde auf Ag<sub>ML</sub> / Au (111) die Abscheidung einer vollständigen Monolage beobachtet. Im XP-Spektrum lassen sich die erste und zweite Stufe der UPD von Bismut aufgrund der unterschiedlichen Kompression anhand der Bi 4f-Bindungsenergien gut unterscheiden, während auf der reinen Au (111)-Elektrode nur am Abscheidungspotential -425 mV vs. Ref. eine Bindungsenergie einer Bismutsubmonolage beobachtet werden konnte.

Die Bismut-UPD auf Volumensilber hingegen verläuft hingen in einem Schritt und ist zu negativen Potentialen verschoben. Die Stabilisierung einer Submonolage findet nicht statt.

Die durchgeführten Experimente bestätigen die empirische Regel (vgl. Gl. 2-15) von *D. M. Kolb* et al.

## **6 – Zusammenfassung / Summary**

### 6.1 Grafische Zusammenfassung

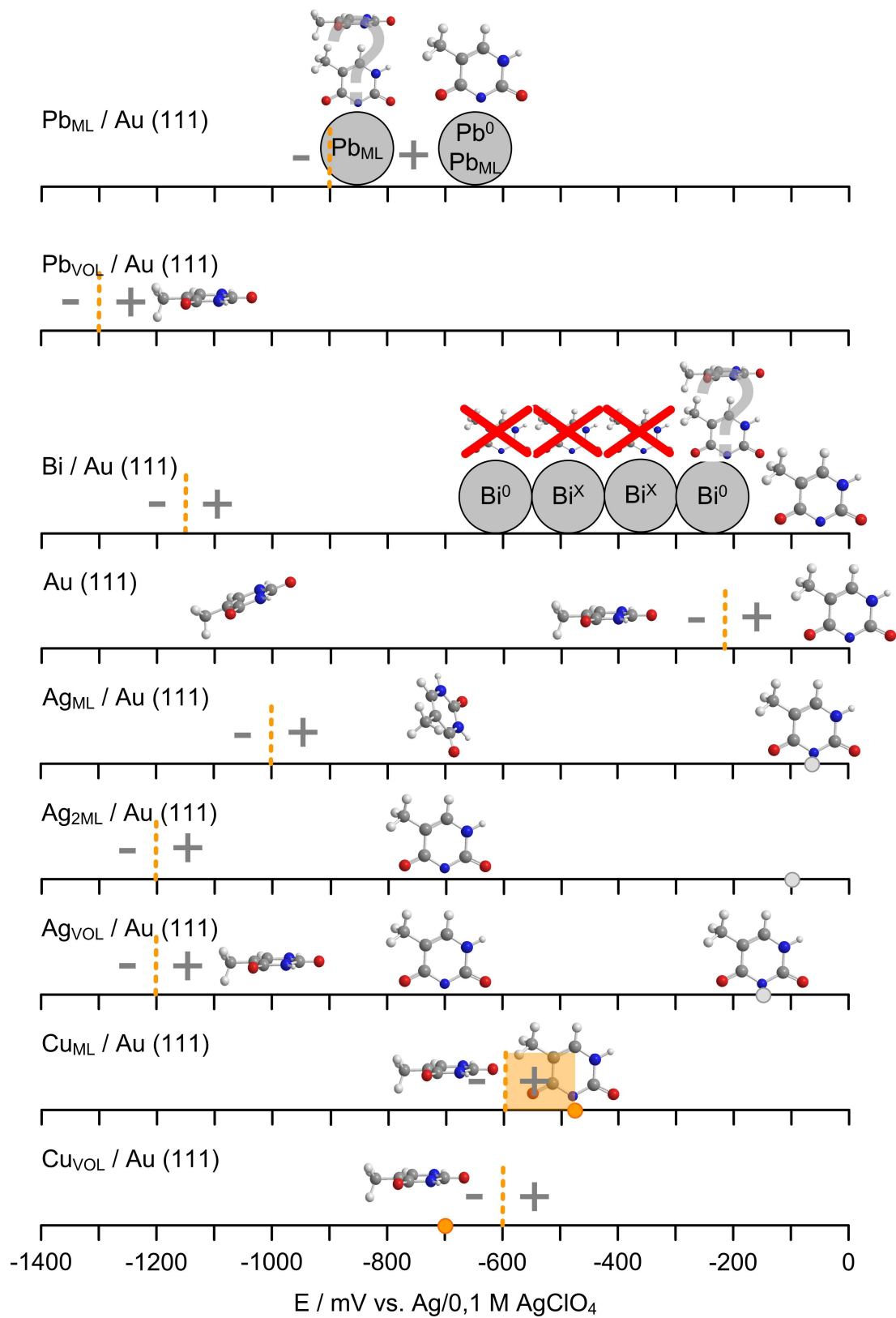


Abbildung 6.1 / figure 6.1 – Zusammenfassung / Summary



## 6.2 Zusammenfassung

Die Kombination von elektrochemischen Untersuchungsmethoden wie Zyklovoltammetrie und Chronocoulometrie mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) am Elektronenspeicherring BESSYII war dazu geeignet, um den Einfluss von Thymin auf die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Blei und Bismut auf der Gold (111)-Elektrode zu untersuchen. Mit diesen Methoden wurden auch neue Erkenntnisse über die Potentialabhängigkeit des Adsorptionszustands von Thymin auf verschiedenen Schichten von Kupfer und Silber, die zuvor elektrochemisch auf einem Gold (111)-Einkristall abgeschieden wurden, gewonnen. Zudem wurden diese Methoden eingesetzt, um die Unterpotentialabscheidung von Bismut und Kupfer auf verschiedenen elektrochemisch auf Gold (111)-Elektroden abgeschiedenen Silberschichten zu untersuchen.

Die folgende Zusammenfassung ist in Abbildung 6.1 grafisch dargestellt.

Die Gegenwart von Thymin im Elektrolyten stabilisiert bereits bei -650 mV vs. Ref. metallisches Blei auf der Gold (111)-Elektrode. Bedingt durch die Bleiadsorption auf Au (111) verändert sich das Nullladungspotential ( $pzc$ ) der Elektrode, sodass Thymin auf der Elektrodenoberfläche einen chemisorbierten Zustand einnimmt. Am Elektrodenpotential von -850 mV vs. Ref. wird die Stabilisierung wieder aufgehoben, da es potentialbedingt zu einer Umladung der Elektrodenoberfläche kommt und eine Reorientierung von Thymin erfolgt. Auf der Volumenabscheidung bei -1150 mV vs. Ref. ist Thymin physisorbiert. Anhand der Desorptionspotentiale im Zyklovoltammogramm wurde die Unterpotentialsverschiebung für Blei auf Au (111) in 100 mM Perchlorsäure zu ca. 175 mV bestimmt. Die Pb  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie einer Monolage Blei auf Au (111) beträgt 137,6 eV, während die des metallischen Bleis den Wert 136,8 eV besitzt.

Thymin stabilisiert metallisches Bismut auf der Au (111)-Elektrode bei -250 mV vs. Ref. Dieses Potential liegt positiv vom Beginn der Bismut-UPD auf Au (111). Im Gegensatz zur Bleiabscheidung kann aufgrund der XPS-Daten nicht angegeben werden, ob Thymin dabei auf der Elektrodenoberfläche chemisorbiert oder physisorbiert ist. Bei negativeren Abscheidungspotentialen ist Thymin vollständig von der Elektrodenoberfläche desorbiert, obwohl von der Position des  $pzcs$  und der damit verbundenen positiven Ladung der Oberfläche eine Chemisorption, das heißt, eine Wechselwirkung über das deprotonierte N(3)-Atom zu erwarten wäre. Die Unterpotentialverschiebung der UPD-Schicht von Bismut auf Au (111) in 100 mM Perchlorsäure beträgt ca. 140 mV. Die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie der Bismutmonolage besitzt einen Wert von 158,5 bis 158,7 eV. Bei metallischem Bismut beträgt die Bi  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie ca. 156,9 eV.

Die Silber-UPD stellt im Vergleich zu anderen Systemen eine Besonderheit dar, da im Unterpotentialbereich zwei Monolagen an unterschiedlichen Potentialen abgeschieden werden können. In Gegenwart von Thymin ist die erste Silber-UPD begünstigt, während die Abscheidung der zweiten Monolage inhibiert wird. Die Bestimmung des Adsorptionszustands von Thymin auf Silber wurde auf der ersten und zweiten Monolage sowie auf der Volumenabscheidung von Silber auf Au (111) bei -700 mV vs. Ref. durchgeführt. Auf der zweiten Monolage und auf dem Volumensilber wechselwirkt Thymin über das deprotonierte N(3)-Atom mit der Elektrodenoberfläche. Auf der ersten Monolage findet diese Wechselwirkung über das O(4)-Atom statt. Das N(3)-Atom ist hierbei protoniert. Die Zyklovoltammogramme zeigen einen Nadelpeak bei -900 mV vs. Ref., der durch die Umlagerung von Thymin entsteht. Das physisorbierte Thymin auf Volumensilber am Potential von -1000 mV vs. Ref. bestätigt die Umlagerung. Bei der gemeinsamen Abscheidung von Silber und Thymin (-15 mV vs. Ref. (UPD) bzw. -145 mV vs. Ref. (Volumensilber)) ist Thymin am jeweiligen Abscheidungspotential chemisorbiert und wechselwirkt über das deprotonierte N(3)-Atom mit dem Substrat. Somit kommt es auf der Silbermonolage zu einer Änderung der Wechselwirkung mit dem Substrat vom deprotonierten N(3) zum O(4)-Atom. Die Unterpotentialverschiebung der Silber-UPD in Abwesenheit von Thymin beträgt 500 mV bei der ersten UPD bzw. 35 mV bei der zweiten UPD. In Gegenwart von Thymin hat diese einen Wert von 415 mV. Die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie einer Silbermonolage beträgt ca. 367,9 eV und ist damit um ca. 0,2 eV kleiner als die des metallischen Silbers.

Die Kupferabscheidung in Perchlorsäure ist sowohl im UPD- als auch im OPD-Bereich kinetisch gehemmt. Es wurde gezeigt, dass die Hemmung auf der Abscheidung der Kupfermonolagen beruht, auf denen das dreidimensionale Kupferwachstum stattfindet (*Stranski-Krastanov*-Wachstum). Führt man die Kupfer-OPD bei -700 mV vs. Ref. auf einer präadsorbierten Kupfermonolage auf Au (111) durch, so beschleunigt sich die Kupfer-OPD gegenüber der reinen Au (111)-Elektrode um 500 bis 600 s.

Die Kupferabscheidung wird durch die Gegenwart von Thymin beschleunigt und stabilisiert. Beim Abscheidungspotential der Kupfer-UPD von -480 mV vs. Ref. ist Thymin auf der Au (111)-Elektrode physisorbiert. Durch die Kupferabscheidung ändert sich das *pzc* und Thymin ist senkrecht auf der Elektrodenoberfläche chemisorbiert. Bei -700 mV vs. Ref. (UPD) bzw. -750 mV vs. Ref. (Volumenabscheidung) ist Thymin auf verschiedenen Kupfersubstraten, die elektrochemisch auf Au (111) abgeschieden wurden, physisorbiert. Ursache ist die Umladung der Oberfläche beim Passieren des *pzc*. Die Unterpotentialverschiebung des Kupfers beträgt in Abwesenheit von Thymin 165 mV und in dessen Anwesenheit 255 mV.

Die Cu  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie einer Kupfermonolage ist ca. 931,5 eV. Durch die Anwesenheit von Thymin ist diese um ca. 0,3 eV erhöht.

Die Abscheidung einer Silbermonolage auf Au (111) führte zur Modifikation der elektronischen Austrittsarbeit des Substrats. Dadurch konnte erstmals eine Kupfer-UPD auf einem Silbersubstrat nachgewiesen werden. Dabei wird eine Bedeckung von 0,24 Monolagen erreicht. Die Abscheidung ist allerdings nur in Abwesenheit von Sulfationen und Thymin erfolgreich. Ebenso findet sie nicht auf der zweiten Silbermonolage oder der Silbervolumenschicht statt. Die Kupfer-OPD ist auf der Silbermonolage auf Au (111) stark begünstigt. Auf dem Substrat beginnt ein dreidimensionales Kupferwachstum, ohne dass zuvor eine geschlossene Kupfermonolage abgeschieden werden musste. Die Unterpotentialverschiebung des Kupfers beträgt auf  $Ag_{ML} / Au (111)$  95 mV.

Die Bismut-UPD auf der ersten Silbermonolage auf Au (111) unterscheidet sich stark von der Bismut-UPD auf einer reinen Au (111)-Elektrode. Die UPD verläuft in einem zweistufigen Prozess, dessen Stufen in der XPS unterschieden werden können. Die Bismut-UPD erreicht einen Bedeckungsgrad von nahezu 1. Auf Au (111) wird eine Bedeckung von nur maximal 0,76 erreicht. Die Bismut-UPD auf Volumensilber hingegen verläuft in einem Schritt und ist zu negativen Potentialen verschoben. Auch hier beträgt der Bedeckungsgrad nahezu 1. Die Stabilisierung einer Submonolage findet nicht statt. Die Unterpotentialverschiebung des Bismut beträgt auf  $Ag_{ML} / Au (111)$  110 mV und auf  $Ag_{VOL} / Au (111)$  85 mV.

Die Kupfer-UPD und die Bismut-UPD auf den Silbersubstraten entsprechen den Voraussagen, die anhand der empirischen Regel von *D. M. Kolb* et al. getroffen werden können.

### 6.3 Summary

The combination of electrochemical research methods like cyclic voltammetry and chronocoulometry with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at the electron synchrotron BESSYII was suited to examine the impact of thymine on the underpotential deposition (upd) of lead and bismuth on the gold (111) electrode. Using this method, new insight was gained concerning the potential dependence of the thymine adsorption state on different layers of copper and silver – which previously had been electrochemically deposited on a gold single crystal. Moreover, these techniques were employed to examine the underpotential deposition of bismuth and copper on different layers of silver which had been electrochemically deposited on gold (111)-electrodes. The following summary is graphically depicted in figure 6.1.

The presence of thymine in the electrolyte is leading to a stabilization of metallic lead situated on the gold (111)-electrode at -650 mV vs. ref. Due to the lead adsorption on Au (111), the electrode's potential of zero charge (pzc) changes, which, in turn, leads to thymine being modified to a chemisorbed state. At the electrode potential of -850 mV vs. ref, the stabilization is cancelled out because it comes to a change of charge (due to the potential in relation to the pzc) of the electrode surface as well as to a reorientation of thymine. At the bulk deposition of -1150 mV vs. ref., thymine is physisorbed on the electrode surface. On the basis of the desorption potentials in the cyclic voltammogramme, the upd shift of lead on Au (111) in 100 mM perchloric acid was found to be 175 mV. The Pb 4f<sub>7/2</sub>-binding energy of a lead monolayer on Au (111) comes to 137,6 eV, whereas the one of the metallic lead sums up to an amount of 136,8 eV.

Thymine stabilizes metallic bismuth on the Au (111)-electrode at -250 mV vs. ref. From the beginning of the bismuth-upd onwards, this potential lies positively on Au (111). In contrast to the previously described experiment of the lead deposition, it is not possible- because of the XPS dates- to say whether thymine is chemisorbed or physisorbed on the electrode surface. At more negative deposition potentials, thymine is fully desorbed by the electrode surface, although a chemisorption, meaning an interaction via the deprotonated N(3)- atom, could be expected because of the position of the pzcs as well as the positive charge which is related to the latter.

The upd-shift of bismuth on Au (111) amounts ca. 140 mV in 100 mM perchloric acid solution. The Bi 4f<sub>7/2</sub>-binding energy of the bismuth mono layer has a value of 158,5 to 158,7 eV. In the case of metallic bismuth, the Bi 4f<sub>7/2</sub>-binding energy comes to ca. 156,9 eV.

Compared to other systems, the silver- UPD has a special characteristic: It is possible to separate two mono layers at different points in the underpotential region. During the presence of thymine, the first silver- UPD is favoured, whereas the second monolayer's deposition is inhibited.

The determination of the absorption state of thymine on silver was acted out on the first and second monolayer as well as on the bulk deposition of silver on Au (111) at -700 mV vs. ref. On the second monolayer as well as on the bulk silver, thymine interacts with the electrode surface via the deprotonated N(3)-atom. On the first monolayer, this interaction takes place via the O(4)-atom. The N(3)-atom is protonated. The cyclovoltammogrammes show a needle peak at -900 mV vs. ref. which results from the deposition of thymine.

Thymine is chemisorbed at the deposition potentials of co-adsorption of silver and thymine (at -15 mV vs. ref. (upd) and -145 mV vs. ref. (bulk)). It interacts with the substrate via its deprotonated N(3) atom.

Hence, the interaction between the silver monolayer and thymine undergoes a change from the deprotonated N(3) to the O(4) atom. In absence of thymine, the upd shift of the first silver monolayer amounts 500 mV, whereas the upd shift for the second silver monolayer amounts 35 mV. In presence of thymine, the upd shift of the silver monolayer is 415 mV. The Ag 3d<sub>5/2</sub>-binding energy of the silver monolayer is 367,9 eV, which is about 0,2 eV smaller than the binding energy of metallic silver.

The copper deposition in perchloric acid is kinetically hindered at underpotentials as well as at overpotentials. It was shown that the hindrance is caused by the deposition of the copper mono layers. They are the basis for three dimensional copper growth (*Stranski-Krastanov*-growth). If the copper upd is conducted at -700 mV vs. ref. on a pre-adsorbed copper monolayer, it can be observed that the copper opd starts earlier (at around 500 to 600 s).

The copper electrodeposition is accelerated and stabilized in the presence of thymine in the electrolyte. Thymine is physisorbed on the Au (111) surface at the deposition potential of the copper upd (-480 mV vs. ref.). The electrodeposition of copper leads to a change of the *pzc* of the electrode and causes a reorientation of thymine into the chemisorbed state. In contrast, thymine is physisorbed on different copper layers on Au (111) at -700 mV vs. ref. (upd) and -750 mV vs. ref. (bulk), respectively.

The upd shift of copper is 165 mV in absence and 225 mV in presence of thymine. The Cu 2p<sub>3/2</sub>-binding energy of a copper monolayer is 931,5 eV. It is increased by 0,3 eV in presence of thymine.

The electrodeposition of a single silver monolayer on gold (111) leads to a variation of the electronic work function of the substrate. Due to this modification, a copper upd could be observed on a silver substrate for the first time ever! The upd leads to a copper coverage of 0.24 with respect to the underlying gold substrate. Neither in the presence of thymine in the electrolyte, nor in the presence of sulphate, the copper upd could be observed. Moreover, it could not be observed on the second silver monolayer nor on bulk silver.

The copper upd is accelerated on the pre-deposited silver monolayer. On this substrate, it is not necessary for the three dimensional growth of copper to have a complete underlying copper monolayer. The copper upd-shift on the first silver monolayer amounts 95 mV.

The upd of bismuth shows a significantly different behaviour in the first silver monolayer compared to the clean Au (111) substrate. On the silver layer, it proceeds in two distinguishable steps. It reaches a degree of coverage close to 1. Whereas on Au (111) the degree of coverage is 0,76. Contrary to the upd on the first silver monolayer, the bismuth upd on bulk silver takes place in one step only. The coverage which was obtained is close to 1, too. A second deposition step is not stabilized. The upd shift of the bismuth upd on  $\text{Ag}_{\text{ML}} / \text{Au} (111)$  and  $\text{Ag}_{\text{VOL}} / \text{Au} (111)$  is 110 mV and 85 mV, respectively.

The copper upd and the bismuth upd on the silver substrates fulfil the forecasts, which could be set on the basis of the empirical rule of *D. M. Kolb et al.*

## 7 – Anhang

## 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. H. Chen und A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *114*, 5439 - 5440.
- [2] E. Herrero, L. J. Buller und H. D. Abruna, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1897 - 1930.
- [3] H. Hagenstrom, M. A. Schneeweiss und D. M. Kolb, *Langmuir* **1999**, *15*, 2435 - 2443.
- [4] A. P. M. Camargo in *An electrochemical study of the adsorption an coadsorption behavior of selected purines, pyrimidines and nucleosides on Au(111)*, Dissertation Freie Universität, Berlin, **2004**.
- [5] A. P. M. Camargo, H. Baumgärtel und C. Donner, *PhysChemComm* **2002**, *5*, 151 - 157.
- [6] K. Neuthe in *Einfluss der Nukleinbasen Thymin und Adenin auf die UDP von Blei auf Gold(111) und Silber*, Bachelorarbeit Freie Universität, Berlin, **2006**.
- [7] E. Avci in *An Electrochemical Study of the Deposition of Copper and Silver on Thymine Modified Au (111)*, Dissertation Freie Universität, Berlin, **2007**.
- [8] E. Avci, C. Meyer und C. Donner, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *589*, 24 - 31.
- [9] M. Hintze in *Einfluss von adsorbiertem Thymin auf Metallabscheidungsprozesse*, Staatsexamen Freie Universität, Berlin, **2006**.
- [10] T. E. Lister und J. L. Stickney, *Applied Surface Science* **1996**, *107*, 153 - 160.
- [11] H. L. v. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, *7*, 337 - 382.
- [12] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**, 1522.
- [13] G. Gouy, *Journal de physique théorique et appliquée* **1910**, *9*, 457 - 468.
- [14] D. L. Chapman, *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* **1913**, *25*, 475 - 481.
- [15] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **1997**, 220 - 223, 437 - 440 und 1003 - 1004.
- [16] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 36.
- [17] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Ranton, New York, London, Tokyo, **1995**, 6-10.
- [18] M. Paunovic und M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**, 48.
- [19] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508 - 516.
- [20] D. C. Grahame, *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 441 - 501.



- [21] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interphases*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 53.
- [22] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 230 - 233.
- [23] M. Paunovic und M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**, 133 - 134.
- [24] Z. Shi, S. Wu und J. Lipkowski, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 9 - 15.
- [25] D. M. Kolb und H. Gerischer, *Surface Science* **1975**, *51*, 323 - 327.
- [26] D. M. Kolb, M. Przasnyski und H. Gerischer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1974**, *54*, 25 - 38.
- [27] H. Gerischer, D. M. Kolb und M. Przasnyski, *Surface Science* **1974**, *43*, 662 - 666.
- [28] A. J. Sargood, C. W. Jowett und B. J. Hopkins, *Surface Science* **1970**, *22*, 343 - 356.
- [29] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver und J. K. Nørskov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *115*, 421 - 429.
- [30] C. G. Sánchez, M. G. Del Pópolo und E. P. M. Leiva, *Surface Science* **1999**, *421*, 59 - 72.
- [31] M. I. Rojas, C. G. Sánchez, M. G. Del Pópolo und E. P. M. Leiva, *Surface Science* **2000**, *453*, 225 - 228.
- [32] E. P. M. Leiva und W. Schmickler, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 37 - 41.
- [33] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823 - 916.
- [34] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 275 - 296.
- [35] H. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie* **1887**, *267*, 983 - 1000.
- [36] W. Hallwachs, *Annalen der Physik und Chemie* **1888**, *296*, 301 - 312.
- [37] A. Einstein, *Annalen der Physik und Chemie* **1905**, *322*, 132 - 148.
- [38] K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellner-Feldegg und E. F. Barnett, *Science (Washington)* **1972**, *176*, 245 - 252.
- [39] D. W. Turner, *Annual Review of Physical Chemistry* **1970**, *21*, 107 - 128.
- [40] P. Auger, *Journal de Physique et le Radium* **1925**, *6*, 205 - 208.
- [41] H. Bubern und J. C. Revière in *Surface and Thin Film Analysis*, Vol. Eds.: H. Bubern und H. Jenett), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 6 - 85.
- [42] www.arrandee.com, **2009**.
- [43] M. P. Seah und W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1*, 2 - 11.
- [44] D. A. Shirley, *Physical Review B* **1972**, *5*, 4709 - 4714.

- [45] A. Proctor und P. M. A. Sherwood, *Analytical Chemistry* **1982**, 54, 13 - 19.
- [46] S. Tougaard und B. Jørgensen, *Surface and Interface Analysis* **1985**, 7, 17 - 21.
- [47] S. Tougaard, W. Braun, E. Holub-Krappe und H. Saalfeld, *Surface and Interface Analysis* **1988**, 13, 225 - 227.
- [48] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell und J. John R. Rumble in *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST*, **2003**.
- [49] R. Benoit in *LaSurface.com*, **2009**.
- [50] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, **1995**, Pb.
- [51] R. R. Adzic, E. Yeager und B. D. Cahan, *Journal of the Electrochemical Society* **1974**, 121, 474 - 484.
- [52] J. W. Schultze und D. Dickertmann, *Surface Science* **1976**, 54, 489 - 505.
- [53] K. Engelsmann, W. J. Lorenz und E. Schmidt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, 114, 1 - 10.
- [54] K. Engelsmann, W. J. Lorenz und E. Schmidt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, 114, 11 - 24.
- [55] D. L. Rath, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, 150, 521 - 534.
- [56] M. P. Green, K. J. Hanson, D. A. Scherson, X. Xing, M. Richter, P. N. Ross, R. Carr und I. Lindau, *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 2181 - 2184.
- [57] M. P. Green, K. J. Hanson, R. Carr und I. Lindau, *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, 137, 3493 - 3498.
- [58] M. P. Green und K. J. Hanson, *Surface Science* **1991**, 259, L743 - L749.
- [59] N. J. Tao, J. Pan, Y. Li, P. I. Oden, J. A. DeRose und S. M. Lindsay, *Surface Science* **1992**, 271, L338 - L344.
- [60] K. M. Robinson und W. E. O'Grady, *Faraday Discussions* **1993**, 95, 55 - 64.
- [61] U. Schmidt, S. Vinzelberg und G. Staikov, *Surface Science* **1996**, 348, 261 - 279.
- [62] A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, 2002.
- [63] M. G. Samant, M. F. Toney, G. L. Borges, L. Blum und O. R. Melroy, *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 220 - 225.
- [64] M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Samant, G. L. Borges, O. R. Melroy, D. Yee und L. B. Sorenson, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 4733 - 4744.
- [65] M. R. Deakin und O. Melroy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, 239, 321-331.

- [66] O. Melroy, K. Kanazawa, J. G. Gordon und D. Buttry, *Langmuir* **2002**, 2, 697.
- [67] G. Y. Wu und W. Schwarzacher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 629, 164 - 168.
- [68] B. Roelfs, E. Bunge, C. Schröter, T. Solomun, H. Meyer, R. J. Nichols und H. Baumgärtel, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 754 - 765.
- [69] C. Meyer in *Einfluss der Adsorption von Nucleobasen auf die Abscheidung von Kupfer an der Au(111) Elektrode*, Dissertation Freie Universität, Berlin, **2008**.
- [70] M. Barber und D. T. Clark, *Chemical Communications* **1970**, 24 - 25.
- [71] J. Peeling, F. E. Hruska und N. S. McIntyre, *Canadian Journal of Chemistry* **1978**, 56, 1555 - 1561.
- [72] K.-O. Thiel, A. Vollmer, M. Hintze, E. Avci und C. Donner, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, 221, 1255 - 1271.
- [73] A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev und I. Bagotskaya, *Electrochimica Acta* **1974**, 19, 69 - 74.
- [74] D. I. Leikis, K. V. Rybalka, E. S. Sevastyanov und A. N. Frumkin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1973**, 46, 161 - 169.
- [75] X. Zeng und S. Bruckenstein, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 2555 - 2561.
- [76] K. Hideyuki, Y. Masahiko, H. Masaru, K. Ryosho und Y. Yohachi, *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, 2229 - 2231.
- [77] W. E. Morgan und J. R. V. Wazer, *Journal of Physical Chemistry* **1973**, 77, 964 - 969.
- [78] P. A. Bertrand und P. D. Fleischauer, *Journal of Vacuum Science & Technology* **1980**, 17, 1309 - 1314.
- [79] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, P. M. Solozhenkin und G. Y. Pulatov, *Surface and Interface Analysis* **1980**, 2, 170 - 172.
- [80] K. Shimazu, T. Kawaguchi und T. Isomura, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 652 - 661.
- [81] C. D. Wagner und J. A. Taylor, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1980**, 20, 83 - 93.
- [82] F. Peeters und A. J. Slavin, *Surface Science* **1989**, 214, 85 - 96.
- [83] M. H. Hölzle in *Zweidimensionale Phasenübergänge in adsorbierten Monoschichten*, Dissertation Universität Ulm, Ulm, **1995**.
- [84] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin, **1997**, p. 328, 798.
- [85] J. P. Ziegler, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, 56, 477 - 493.

- [86] K. Itaya, *Progress in Surface Science* **1998**, 58, 121 - 247.
- [87] C.-H. Chen, K. D. Kepler, A. A. Gewirth, B. M. Ocko und J. X. Wang, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 7290 - 7294.
- [88] C.-H. Chen und A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 5439 - 5440.
- [89] K. Tamura, J. X. Wang, R. R. Adzic und B. M. Ocko, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 1992 - 1998.
- [90] K. Tamura, B. M. Ocko, J. X. Wang und R. R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 3896 - 3901.
- [91] R. Jäger, E. Härk, P. Möller, J. Nerut, K. Lust und E. Lust, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 566, 217 - 226.
- [92] K. Lust, E. Perkson und E. Lust, *Russian Journal of Electrochemistry* **2000**, 36, 1257 - 1262.
- [93] A. J. Bard, R. Parsons und J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1985**, 181.
- [94] A. J. Bard, R. Parsons und J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1985**, 292.
- [95] B. K. Niece und A. A. Gewirth, *Langmuir* **1996**, 12, 4909 - 4913.
- [96] J. v. Muylder und M. Pourbaix in *Section 18.5 - Bismuth, Vol.* (Ed. M. Pourbaix), Pergamon, New York, **1966**, 533 - 539.
- [97] S. E. Ward Jones, S. H. Zheng, C. A. Jeffrey, S. Seretis, S. Morin und R. G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 616, 38 - 44.
- [98] C. A. Jeffrey, S. H. Zheng, E. Bohannan, D. A. Harrington und S. Morin, *Surface Science* **2006**, 600, 95 - 105.
- [99] C. A. Jeffrey, D. A. Harrington und S. Morin, *Surface Science* **2002**, 512, L367 - L372.
- [100] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, **1995**, Bi.
- [101] W. E. Morgan, W. J. Stec und J. R. Van Wazer, *Inorganic Chemistry* **1973**, 12, 953 - 955.
- [102] V. S. Dharmadhikari, S. R. Sainkar, S. Badrinarayan und A. Goswami, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1982**, 25, 181 - 189.
- [103] L. B. Rogers, D. P. Krause, J. C. Griess und D. B. Ehrlinger, *Journal of the Electrochemical Society* **1949**, 95, 33 - 46.

- [104] J. H. White, M. J. Albarelli, H. D. Abruna, L. Blum, O. R. Melroy, M. G. Samant, G. L. Borges und J. G. Gordon, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 4432 - 4436.
- [105] M. G. Samant, G. Borges und O. R. Melroy, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 421 - 425.
- [106] E. D. Chabala und T. Rayment, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions* **1996**, *92*, 1277 - 1280.
- [107] E. D. Chabala und T. Rayment, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *401*, 257 - 261.
- [108] E. D. Chabala, A. R. Ramadan, T. Brunt und T. Rayment, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *412*, 67 - 75.
- [109] D. Lee und T. Rayment, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4389 - 4394.
- [110] A. R. Ramadan, E. D. Chabala und T. Rayment, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 1591 - 1596.
- [111] E. D. Chabala und T. Rayment, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions* **1996**, *92*, 4657 - 4660.
- [112] K. Endo, Y. Sugawara, S. Mishima, T. Okada und S. Morita, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **1991**, *30*, 2592 - 2593.
- [113] T. Hachiya und K. Itaya, *Ultramicroscopy* **1992**, *42-44*, 445 - 452.
- [114] S. Sugita, T. Abe und K. Itaya, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 8780 - 8785.
- [115] K. Ogaki und K. Itaya, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1249 - 1257.
- [116] S. G. Corcoran, G. S. Chakarova und K. Sieradzki, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 1585.
- [117] S. G. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, J. R. Vilche, H. J. Pauling, S. Vinzelberg, G. Staikov und W. J. Lorenz, *Surface Science* **1994**, *316*, 143 - 156.
- [118] N. Ikemiya, K. Yamada und S. Hara, *Surface Science* **1996**, *348*, 253 - 260.
- [119] S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, E. Schmidt, G. Staikov und W. J. Lorenz, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 3007 - 3019.
- [120] C. M. Whelan, M. R. Smyth, C. J. Barnes, G. A. Attard und X. Yang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *474*, 138-146.
- [121] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss und D. M. Kolb, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4847 - 4854.
- [122] C. H. Chen, S. M. Vesecky und A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 451 - 458.

- [123] C.-H. Chen und A. A. Gewirth, *Ultramicroscopy* **1992**, 42-44, 437 - 444.
- [124] P. Mrozek, Y.-e. Sung, M. Han, M. Gamboa-aldeco, A. Wieckowski, C.-H. Chen und A. A. Gewirth, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 17 - 28.
- [125] H. Uchida, M. Miura und M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 386, 261 - 265.
- [126] P. Mrozek, Y. E. Sung und A. Wieckowski, *Surface Science* **1995**, 335, 44 - 51.
- [127] A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walther de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, 1454 und 1468.
- [128] A. Vollmer, E. Avci, K.-O. Thiel und C. Donner, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 605, 15 - 23.
- [129] K. A. Soliman und L. A. Kibler, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 5654 - 5658.
- [130] V. Rooryck, F. Reniers, C. Buess-Herman, G. A. Attard und X. Yang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 482, 93 - 101.
- [131] R. Michalitsch, B. J. Palmer und P. E. Laibinis, *Langmuir* **2000**, 16, 6533 - 6540.
- [132] C. A. Strydom, J. F. van Staden und H. J. Strydom, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 277, 165 - 177.
- [133] G. K. Jennings und P. E. Laibinis, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 5208 - 5214.
- [134] V. K. Kaushik, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1991**, 56, 273 - 277.
- [135] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, **1995**, Ag.
- [136] B. R. Strohmeier, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1996**, 14, 481 - 484.
- [137] B. Roelfs und H. Baumgärtel, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics* **1995**, 99, 677 - 681.
- [138] M. H. Hölzle, D. Krznaric und D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 386, 235 - 239.
- [139] F. Cunha, J. R. Garcia, F. C. Nart, P. Corio und M. Temperini, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, 7, 576 - 581.
- [140] S. Szabó, *International Reviews in Physical Chemistry* **1991**, 10, 207 - 248.
- [141] D. Dickertmann, F. D. Koppitz und J. W. Schultze, *Electrochimica Acta* **1976**, 21, 967 - 971.
- [142] M. H. Hölzle, V. Zwing und D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 1237 - 1247.

- [143] M. Cappadonia, U. Linke, K. M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 405, 227 - 232.
- [144] Z. Shi, S. Wu und J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 384, 171 - 177.
- [145] Z. Shi und J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 369, 283 - 287.
- [146] Z. Shi und J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 365, 303 - 309.
- [147] Z. Shi und J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 364, 289 - 294.
- [148] Z. Shi und J. Lipkowski, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 4170 - 4175.
- [149] M. H. Hölzle, U. Retter und D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 371, 101 - 109.
- [150] I. H. Omar, H. J. Pauling und K. Juttner, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140, 2187 - 2192.
- [151] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb und R. J. Behm, *Physical Review Letters* **1990**, 64, 2929 - 2932.
- [152] O. M. Magnussen, J. Hotlos, G. Beitel, D. M. Kolb und R. J. Behm, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **1991**, 9, 969 - 975.
- [153] J. Hotlos, O. M. Magnussen und R. J. Behm, *Surface Science* **1995**, 335, 129 - 144.
- [154] F. A. Möller, O. M. Magnussen und R. J. Behm, *Physical Review B* **1995**, 51, 2484 - 2490.
- [155] F. Möller, O. M. Magnussen und R. J. Behm, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 1259 - 1265.
- [156] T. Hachiya, H. Honbo und K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, 315, 275 - 291.
- [157] M. P. Green und K. J. Hanson, *Topical conference on surface science at the solid-liquid interface* (Seattle, Washington (USA)) **1992**, 3012 - 3018.
- [158] H. Matsumoto, I. Oda, J. Inukai und M. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 356, 275 - 280.
- [159] H. Matsumoto, J. Inukai und M. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 379, 223 - 231.
- [160] W. Haiss und J. K. Sass, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 410, 119 - 124.
- [161] W. Haiss und J.-K. Sass, *Langmuir* **1996**, 12, 4311 - 4313.
- [162] O. M. Magnussen und R. J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467, 258 - 269.

- [163] S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings und A. A. Gewirth, *Science (Washington)* **1991**, 251, 183 - 186.
- [164] N. Ikemiya, S. Miyaoka und S. Hara, *Surface Science* **1995**, 327, 261 - 273.
- [165] N. Ikemiya, S. Miyaoka und S. Hara, *Surface Science* **1994**, 311, L641 - L648.
- [166] E. D. Chabala, J. Cairns und T. Rayment, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 412, 77 - 84.
- [167] E. Herrero, S. Glazier, L. J. Buller und H. D. Abruña, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 461, 121 - 130.
- [168] M. Cappadonia, K. M. Robinson, J. Schmidberger und U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 436, 73 - 78.
- [169] J. G. Gordon, O. R. Melroy und M. F. Toney, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 3 - 8.
- [170] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. Yee und L. B. Sorensen, *Physical Review Letters* **1995**, 75, 4472 - 4476.
- [171] E. Herrero, S. Glazier und H. D. Abruna, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 9825 - 9833.
- [172] O. R. Melroy, M. G. Samant, G. L. Borges, J. G. Gordon, L. Blum, J. H. White, M. J. Albarelli, M. McMillan und H. D. Abruña, *Langmuir* **1988**, 4, 728 - 732.
- [173] H. D. Abruna, J. H. White, M. J. Albarelli, G. M. Bommarito, M. J. Bedzyk und M. McMillan, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 7045 - 7052.
- [174] G. Tourillon, D. Guay und A. Tadjeddine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 289, 263 - 278.
- [175] A. Tadjeddine, D. Guay, M. Ladouceur und G. Tourillon, *Physical Review Letters* **1991**, 66, 2235 - 2238.
- [176] A. Tadjeddine, G. Tourillon und D. Guay, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 1859 - 1862.
- [177] A. Tadjeddine, A. Lahrichi und G. Tourillon, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 360, 261 - 270.
- [178] L. Blum, H. D. Abruña, J. White, J. G. Gordon, G. L. Borges, M. G. Samant und O. R. Melroy, *Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 6732 - 6738.
- [179] H. D. Abruña, T. Gog, G. Materlik und W. Uelhoff, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 360, 315 - 323.
- [180] G. L. Borges, K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, K. Ashley und J. Richer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 364, 281 - 284.
- [181] M. Watanabe, H. Uchida, M. Miura und N. Ikeda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 384, 191 - 195.



- [182] H. Uchida, M. Hiei und M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 452, 97 - 106.
- [183] D. A. Koos und G. L. Richmond, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 3770 - 3775.
- [184] H. Bludau, K. Wu, M. S. Zei, M. Eiswirth, H. Over und G. Ertl, *Surface Science* **1998**, 402-404, 786 - 789.
- [185] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold und A. Wieckowski, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, 5699 - 5712.
- [186] L. Blum, D. A. Huckaby und M. Legault, *Electrochimica Acta* **1996**, 41, 2207 - 2227.
- [187] M. Legault, L. Blum und D. A. Huckaby, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 409, 79 - 86.
- [188] L. Blum und D. A. Huckaby, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 375, 69 - 77.
- [189] D. A. Huckaby und L. Blum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, 315, 255 - 261.
- [190] D. A. Huckaby und L. Blum, *Langmuir* **1995**, 11, 4583 - 4587.
- [191] D. A. Huckaby, M. D. Legault und L. Blum, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 109, 3600 - 3606.
- [192] J. G. Xu und X. W. Wang, *Surface Science* **1998**, 408, 317 - 325.
- [193] C. Sánchez und E. P. M. Leiva, *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 691 - 697.
- [194] G. Brown, P. A. Rikvold, M. A. Novotny und A. Wieckowski, *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, 1035 - 1040.
- [195] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, **1995**, Cu.
- [196] M. Bressan, C. Furlani und G. Polzonetti, *Polyhedron* **1983**, 2, 523 - 528.
- [197] S. W. Gaarenstroom und N. Winograd, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 67, 3500 - 3506.
- [198] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele und H. P. Urbach, *Applications of Surface Science* **1980**, 5, 49 - 64.
- [199] J. Haber, T. Machej, L. Ungier und J. Ziolkowski, *Journal of Solid State Chemistry* **1978**, 25, 207 - 218.
- [200] J. S. Hammond und N. Winograd, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1977**, 80, 123 - 127.
- [201] P. Lenz und T. Solomun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 353, 131 - 145.

- [202] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell und D. W. Goodman, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 2477 - 2483.
- [203] N. Batina, T. Will und D. M. Kolb, *Faraday Discussions* **1992**, 94, 93 - 106.
- [204] A. McNutt, S. Haq und R. Raval, *Surface Science* **2002**, 502-503, 185 - 192.
- [205] M. Furukawa, H. Fujisawa, S. Katano, H. Ogasawara, Y. Kim, T. Komeda, A. Nilsson und M. Kawai, *Surface Science* **2003**, 532-535, 261 - 266.
- [206] H. Tanaka, T. Nakagawa und T. Kawai, *Surface Science* **1996**, 364, L575-L579.
- [207] M. Dietterle, T. Will und D. M. Kolb, *Surface Science* **1995**, 342, 29 - 37.
- [208] P. H. Citrin und G. K. Wertheim, *Physical Review Letters* **1978**, 41, 1425 - 1428.
- [209] P. Heimann, J. F. van der Veen und D. E. Eastman, *Solid State Communications* **1981**, 38, 595 - 598.
- [210] D. E. Eastman, F. J. Himpsel und J. F. Van der Veen, *Journal of Vacuum Science & Technology* **1982**, 20, 609 - 616.
- [211] G. Valette und A. Hamelin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1973**, 45, 301.
- [212] C. H. B. Mee und A. W. Dweydari, *Physica Status Solidi A: Applied Research* **1973**, 17, 247.
- [213] D. M. Kolb und R. Michaelis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 284, 507 - 510.
- [214] R. Roy und S. K. Sen, *Thin Solid Films* **1993**, 223, 189 - 195.

## **7.2 Publikationsliste**

### **7.2.1 Zeitschriftenbeiträge**

Antje Vollmer, Ercan Avci, Kay-Oliver Thiel und Constanze Donner: Electrochemical silver deposition on adsorbate modified Au(111) electrode; Journal of Electroanalytical Chemistry **2007**, 605(1), 15 – 23

Kay-Oliver Thiel, Antje Vollmer, Moritz Hintze, Ercan Avci und Constanze Donner: Comparative study of thymine adsorption on Cu- and Ag-adlayers on Au(111) electrodes; Zeitschrift für Physikalische Chemie (München) **2007**, 221(9-10), 1255 – 1271

Kay-Oliver Thiel, Antje Vollmer, Moritz Hintze und Constanze Donner; A new approach on the Cu UPD on Ag surfaces; Journal of Electroanalytical Chemistry **2008**, 621(1), 7 – 12

Kay-Oliver Thiel, Antje Vollmer, Moritz Hintze und Constanze Donner: Bismuth deposition on the modified Au(111) surface; Journal of Electroanalytical Chemistry; eingereicht

### **7.2.2 Konferenzbeiträge (Vorträge)**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Comparative study of deposition behaviour of coinage metal mono- and multilayer systems on thymine modified and unmodified Au(111) electrodes, 58th Annual Meeting of the ISE in Banff (Kanada), 09. – 14. September **2007**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: A combined electrochemical and XPS study of Cu and Bi UPD on different substrates, ECOSS 25 in Liverpool (Großbritannien), 27. Juni – 01. August **2008**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: A combined electrochemical and XPS study of Cu and Bi UPD on different substrates, 214th ECS Meeting in Honolulu (USA), 12. – 17. Oktober **2008**

### 7.2.3 Konferenzbeiträge (Poster)

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Lead Deposition on Au(111) Electrodes (A combined Electrochemical and XPS Study), Bunsentagung 2007 in Graz (Österreich), 17. - 19. Mai **2007**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Combined XPS and electrochemical study of lead deposition on modified Au(111) electrode, 58th Annual Meeting of the ISE in Banff (Kanada), 09. – 14. September **2007**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Lead Deposition on Au(111) Electrodes (A combined Electrochemical and XPS Study), BESSY User Meeting in Berlin, 6. – 7. Dezember **2007**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Lead Deposition on Au(111) Electrodes (A combined Electrochemical and XPS Study) und Comparative study of deposition behaviour of coinage metal mono- and multilayer systems on thymine modified and unmodified Au(111) electrodes, Bunsen Colloquium: Electrochemistry in the Nanoregime in Roggenburg, 12. – 14. Dezember **2007**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: Bi and Cu UPD on different Ag substrates: a combined electrochemical and XPS study, 4th Gerischer Symposium in Berlin, 25. – 27. Juni **2008**

K. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer und C. Donner: A combined electrochemical and XPS study of Bi UPD on different substrates, BESSY User Meeting in Berlin, 4. – 5. Dezember **2008**

### **7.3 Verwendete Abkürzungen**

AES	<i>Auger electron spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
CV	<i>Cyclic voltammetry</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
ECQM	<i>Electrochemical quartz microbalance</i>
LEED	<i>Low energy electron diffraction</i>
NEXAFS	<i>Near edge X-ray adsorption fine structure</i>
OPD	<i>Overpotential deposition</i>
RHEED	<i>Reflection high energy electron diffraction</i>
SAM	<i>Self assembling monolayers</i>
SERS	<i>Surface enhanced Raman spectroscopy</i>
SEXAFS	<i>Surface enhanced X-ray fine structure</i>
SHG	<i>Second harmonic generation</i>
STM	<i>Scanning tunnelling microscopy</i>
UHV	<i>Ultra high vacuum</i>
UPD	<i>Underpotential deposition</i>
XANES	<i>X-ray adsorption near-edge structure</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
XSW	<i>X-ray standing wave</i>