

Monoatomare Stufen, molekularer Adsorbate und Metallabscheidung – wie beeinflussen sie sich gegenseitig?

X. Xiao, F. Hernandez, H. Baltruschat
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn

Zusammenfassung

Die Parameter, die die Struktur metallischer Abscheidungen im atomaren Maßstab beeinflussen werden diskutiert. Dazu gehören der Einfluss des Potentials, die Rolle der atomaren Struktur des Substrates, insbesondere von Stufen, und die Wechselwirkung mit molekularen Adsorbaten. Als Beispiele dienen die Abscheidung von Cu und Ag auf Pt sowie der Einfluss von CO und Ethen hierauf. Dass selbst im Fall von Pt die Bildung einer Oberflächenlegierung stattfinden kann, zeigt sich am Beispiel der As – Abscheidung. Möglichkeiten zur weiträumigen Nanostrukturierung werden diskutiert.

Summary

Parameters which influence the structure of metal deposits on the atomic level will be discussed. These include the effect of the potential on the deposition site, the role of the atomic substrate structure, in particular the role of steps, and the interaction with a molecular adsorbate. Examples are Cu and Ag deposition on Pt electrodes, and the influence of adsorbed CO and ethene thereupon. The role of surface alloying will also be demonstrated using As on Pt as example. Possibilities for active, wide area nanostructuring will be discussed.

1. Einleitung

Ein allgemeines Ziel in der Galvanik ist die Beeinflussung der Struktur metallischer Überzüge nach bestimmten Kriterien, z.B. den Glanz. Dies wird durch die vielfältigsten Badzusätze erreicht. In neuerer Zeit wird als weiteres Ziel eine Nanostrukturierung der Oberflächen verfolgt, um dadurch neuartige Materialeigenschaften zu erreichen oder auch dichtere Speicher für Speichermedien. Prinzipiell kann eine Nanostrukturierung durch künstliche, lokale Manipulation, z. B. mit Hilfe der Spitze eines Rastertunnelmikroskops erfolgen, die hier nicht weiter diskutiert werden soll (*bottom up*) [1-4], andererseits können bei der Abscheidung auch weiträumige selbstorganisierte Strukturen entstehen (*top down*). Des Weiteren können Template verwendet werden, z.B. die Stufen vicinaler Einkristalloberflächen. Sowohl zum Erreichen der klassischen Ziele in der Galvanik als

auch für das Erreichen nanostrukturierter Oberflächen ist es nötig, die Einflussgrößen in atomaren Dimensionen zu kennen. Hierzu gehören die Struktur des Substrats, das Abscheidungspotential und organische sowie ionische Adsorbate. Zu berücksichtigen ist dabei aber auch, wie das abgeschiedene Material das Substrat beeinflusst. Dies soll im folgenden mit Hilfe rastertunnelmikroskopischer Aufnahmen anhand einiger ausgewählter Beispiele verdeutlicht werden.

2. Der Einfluss von Stufen

Die Abbildung 1 zeigt, dass die auch an wohlgeordneten Platin(111)-Oberflächen anzutreffenden monoatomaren Stufen keinen Einfluss auf die abgeschiedenen Kupferkeime haben, da diese sehr groß gegenüber der Terrassenbreite sind. Deutlich sind im rechten Teil der Abbildung die monoatomaren Stufen sowohl des Substrats als auch auf dem Deposit als Schattenlinien zu sehen. Dies gilt auch für regelmäßig gestufte Oberflächen mit sehr kleinen Terrassen, wie in Abbildung 2 für die Platin(665)-Oberfläche gezeigt ist. In Abbildung 2 a) ist zunächst die STM-Aufnahme einer nur mit einer Kupfermonolage bedeckten Pt(665)-Oberfläche gezeigt. Deutlich sind die Sulfationen mit der bekannten $P(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur des adsorbierten Sulfats zu sehen. Interessanterweise zeigt der $\sqrt{3}$ -Vektor immer senkrecht zu den Stufenkanten, da dies eine höhere Symmetrie ergibt und höhere Packungsdichten erlaubt als eine um 60° gedrehte Struktur. Auf dieser Oberfläche abgeschiedene dreidimensionale Kupfercluster zeigen auf ihrer Oberfläche das wohlbekannt Moiré-Muster, das der durch die Sulfatadsorption verursachten Rekonstruktion des Kupfers auf Kupfer(111)-Oberflächen entspricht. Die Oberfläche des abgeschiedenen Cu Clusters (Abb. 2d) bildet mit der Oberfläche des Substrats einen Winkel von $4,7^\circ$, wenn man einen Schnitt senkrecht zu den Stufen des Substrats legt. Dies ist exakt der Wert, der dem Winkel zwischen einer (111)- und der (665)-Ebene entspricht. Somit ist die (111)-Ebene des abgeschiedenen Kupferclusters parallel zur (111)-Ebene des Substrats.

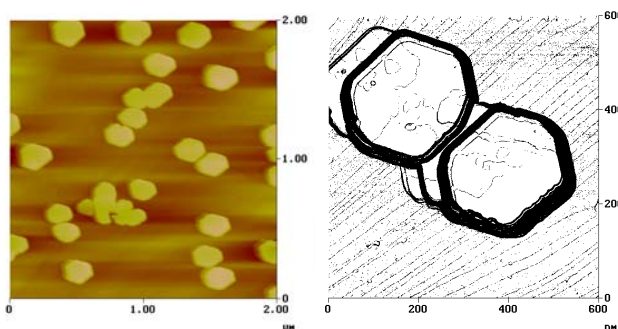


Abb. 1:
Cu Abscheidung auf Pt(111) in 0,4 mM CuSO_4 +0,05 M H_2SO_4 nach vier Potential Zyklen mit 5 mV/s zwischen –80 und 20 mV, dann Stop bei –80 mV.
Bildgröße B=2000 nm bzw. 600 nm

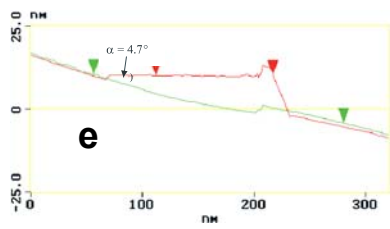
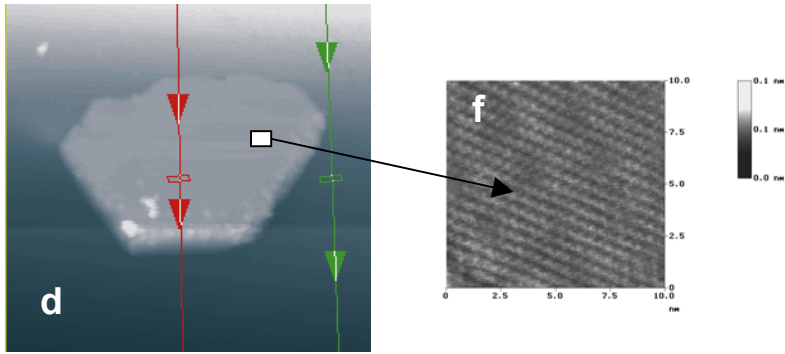
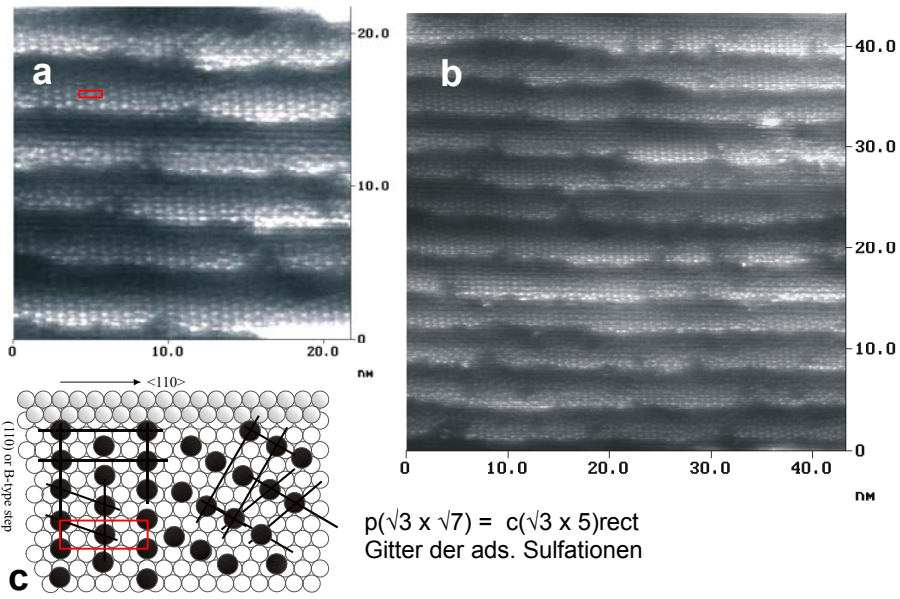


Abb. 2: Cu Abscheidung auf Pt(665) in 0,05 M H_2SO_4 + 0,4 mM CuSO_4 a,b) bei 0,15 V vs Cu/Cu^{2+} , nur UPD Monolage (E_t : 200 mV, I_t : 1 nA.), mit Modell der Sulfatstruktur (c) d) Cu Cluster bei -0,15 V mit Querschnitt und Detail der Clusteroberfläche (f)

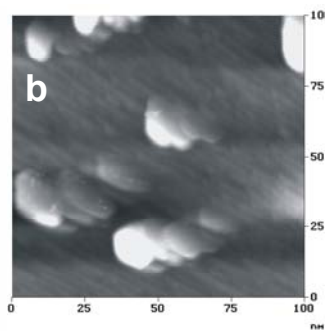
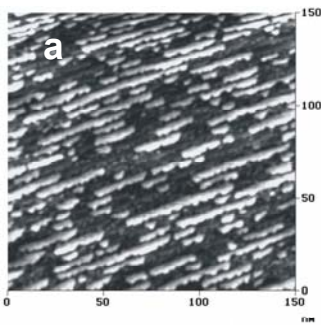


Abb. 3 :
Cu Abscheidung an modifiziertem Pt(665) a) Ag upd, dann Ethenadsorption bei 0,3 V vs RHE, Abscheidung von Cu bei 0,15 V vs. RHE, b) wie a), ohne Ads. von Ethen, B=150 nm bzw. 100 nm

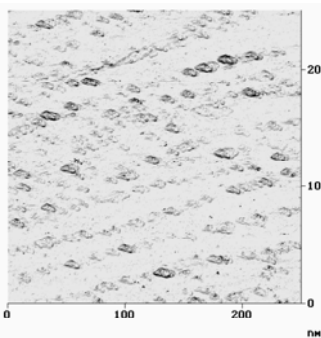


Abb.4: Wie Abb. 3a, aber an den Defektstufen des eines Pt(111), B = 250 nm

Um eine selektive Abscheidung kleiner Strukturen von Kupfer nur an den Stufenkanten zu erreichen, müssen dagegen einige Tricks angewendet werden[3]: Um die in Abb. 3 a) gezeigte Streifenstruktur abgeschiedenen Kupfers zu erhalten, wurden zunächst die Terrassen einer Pt(665)-Oberfläche teilweise mit Silber dekoriert und anschließend wurde die noch freie Platinoberfläche durch Adsorption von Äthen maskiert. Bei der anschließenden Kupferabscheidung stand somit nur ein Teil der Oberfläche für die Abscheidung zur Verfügung, auf den Ethen-bedeckten Teilen konnte kein Kupfer abgeschieden werden, und es entstand das in Abb. 3a) gezeigte Muster. Die Abscheidung von Kupfer aus einer nur mit Silber

vorbehandelten, aber nicht teilweise durch Ethen maskierten Oberfläche führt zu den in Abb 3b gezeigten Kupferclustern, die zwar etwas kleiner als die in Abbildung 2 d) gezeigten sind, aber ansonsten ähnlich sind. bei Anwendung des Verfahrens auf die natürlich auftretenden Defektstufen des Pt(111) wird die kristalline Stuktur der Nanodeposits deutlich (Abb. 4).

Einen deutlichen Einfluss von Stufen des Substrats haben wir im Fall der Pt(100)-Oberfläche beobachtet, wie in Abbildung 5 gezeigt. Hier findet bei niedrigen Überpotentialen die Abscheidung im wesentlichen an multiatomaren Stufen statt, nicht aber an monoatomaren Stufen. Die multiatomaren Stufen sind nach Auflösung des Kupfers in Abbildung 5 b) deutlich zu erkennen. Bei größerer Überspannung findet zwar auch eine bevorzugte Abscheidung an Multistufen statt, daneben wird aber auch ein lagenweises Wachstum auf den Terrassen

beobachtet, wie in Abbildung 5 c) und d) gezeigt. Auf dieser Oberfläche findet beim Übergang von der neunten zur zehnten Kupferlage die plötzliche Ausbildung eines Streifenmusters statt, das auf den Übergang von einer bcc-Struktur bis zur zehnten Lage zu einer fcc-Struktur deutet, ähnlich wie dies auch im Fall der Kupferabscheidung auf Au(100)-Oberflächen von Kolb und Mitarbeitern gefunden wurde (Abb.6).[5, 6]

Für den Fall der Palladium-Abscheidung auf Au(111)-Oberflächen wurde von verschiedenen Autoren ein lagenweises Wachstum beobachtet, die Schichten sind aber mit zunehmender Zahl der Palladium-Lagen nicht mehr geschlossen, so dass eine Aufräumung der Oberfläche eintritt.[7, 8] Auch im Fall der Au(332)-Oberfläche haben wir nicht die Ausbildung von 3D-Keimen gefunden, sondern ein lagenweises Wachstum. Die Schichten orientieren sich aber nicht streng an den Terrassen, sondern sie wachsen senkrecht zu den Stufen übereinander, die Oberfläche facettiert und weist eine schuppenartige Struktur auf. (Abb. 7)

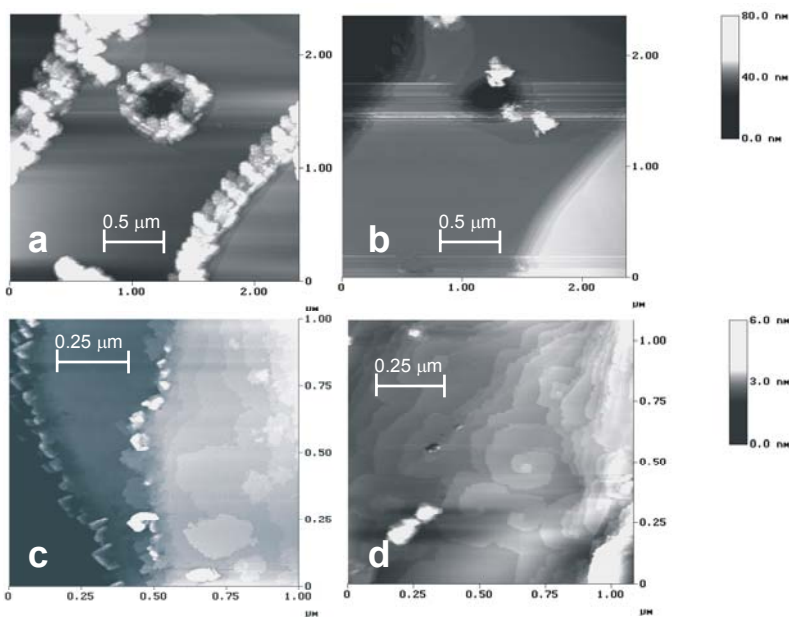


Abb. 5: Abscheidung von Cu an Pt(100) ($E_{\text{tip}} = 150 \text{ mV (vs. Cu/Cu}^{2+})$, $I_t: 1 \text{ nA}$)
a) bei kleinen Überspannungen (-100 mV) vorzugsweise an Vielfachstufen des Substrates, b) nach Auflösen des Cu bei + 100 mV, c), d) bei -200 mV: auch lagenweises Wachstum; in d: Wachstum an Schraubenversetzung.

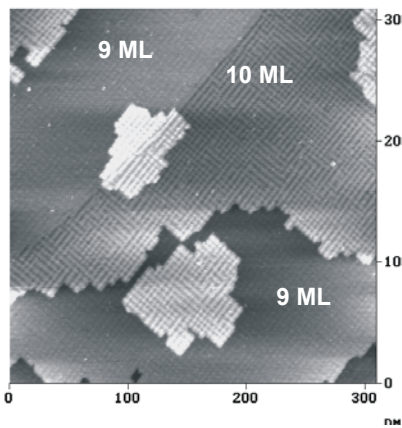


Abb 6:
Cu auf Pt(100) bei -200 mV: Übergang von der 9. zur 10. Lage; in der linken oberen Bildhälfte verläuft eine Stufe des Substrates, der Höhenunterschied wird von der zusätzlichen Cu-Lage ausgeglichen. Alle gezeigten Stufen sind monoatomar.
 E_t , 150 mV; I_t , 1 nA . Elektrolyt: wie bei Abb. 2

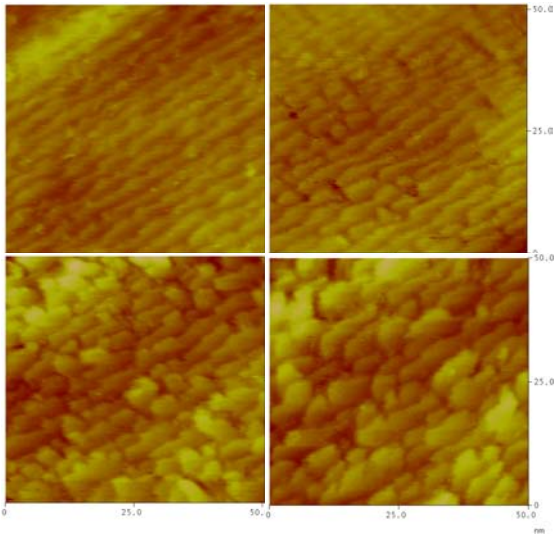


Abb. 7: Sequenz von STM-Bildern (je 50×50 nm²) während der Abscheidung von Pd aus einer 0,1 mM PdSO₄ in 0,1 M H₂SO₄ Lösung auf Au(332);
oben links: +170 mV, reines Substrat; *oben rechts*: -86 mV, 1. Pd Schicht ist vollständig; *unten links und unten rechts*: -109 mV bzw. -144 mV: Wachstum weiterer Lage. Alle Potentiale vs. Pt/PtO. B= 50 nm

3. Aufrauung des Substrats bei Abscheidung: As auf Pt(111)

Während bei einer Metallabscheidung auf Gold- oder Silber-Substraten schon häufig eine Legierungsbildung beobachtet wurde, gilt Platin im allgemeinen als recht inertes Substrat. Wohlbekannt ist allerdings, dass die Sauerstoffadsorption auf Platin zu einer Aufrauung führt. Die Abscheidung von Arsen auf einer Platin(111)-Oberfläche wurde schon häufiger in der Literatur beschrieben.[9]

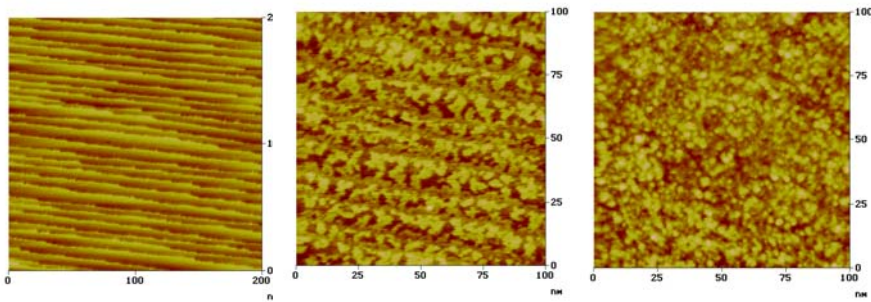
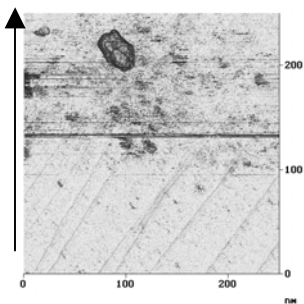


Abb. 8: As Abscheidung auf Pt(111) in $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 4 \times 10^{-4}\text{M As}^{3+}$ Lösung
 a) $0,7\text{ V (RHE)}$, vor Abscheidung, $200 \times 200\text{ nm}^2$, b) 5 min nach Abscheiden bei $0,3\text{ V}$, $100 \times 100\text{ nm}^2$, c) 10 min weitere Abscheidung bei $-0,2\text{ V}$ (zwischen Massiv As-Clustern), $100 \times 100\text{ nm}^2$

Üblicherweise findet diese Abscheidung bei offenem Stromkreis, d.h. bei recht positiven Potentialen, statt. Dabei bleibt die Oberfläche atomar glatt, wie in Abbildung 8 a) gezeigt. Wird das Potential dann anschließend nicht wie sonst üblich in arsenfreier Lösung gezykelt, sondern das Potential in einer arsenhaltigen Lösung erniedrigt, so ist im ersten kathodischen Potentialdurchlauf bei etwa $0,4\text{ Volt}$ ein Reduktionspeak zu sehen, der in darauffolgenden Zyklen nicht mehr zu sehen ist.[10] Die entsprechende STM-Aufnahme (Abbildung 8 b) zeigt, dass nun die Oberfläche aufraut. Es entstehen monoatomare Stufen, die wahrscheinlich auf die Bildung einer Oberflächenverbindung oder -



legierung des Arsens mit dem Platin zurückzuführen sind. Eine ähnliche „roughening transition“ wurde auch für das System $\text{Au}(111)/\text{Te}$ schon beschrieben.[11]

Die anschließende Abscheidung von massivem Arsen bei ungefähr $0,2\text{ Volt}$ findet also auf einem schon aufgerauten Substrat statt (Abb. 9). Dabei werden wieder 3D-Keime gebildet, zwischen diesen wird die Oberfläche noch weiter aufgeraut (Abbildung 8 c). Das so abgeschiedene Arsen kann zwar weitgehend in reiner Schwefelsäure nach mehrmaligem Elektrolytwechsel vollständig abgelöst werden, und die für die Wasserstoffabsorption fließende Ladungsmenge zeigt auch eine weitgehend von Arsen befreite Oberfläche, die Form des zyklischen

Abb. 9: Die Pt(111) Oberfläche während eines Potentaildurchlaufs von $0,65$ bis $0,1\text{ V}$ (ca. 10 mV/s). Der Pfeil gibt die Rasterrichtung an (Setpoint: 1 nA , Ebias: 50 mV , z-range: 3 nm)

Voltamogramms im Wasserstoffbereich deutet aber klar ebenfalls auf eine aufgeraute Oberfläche hin. Das STM Bild ist praktisch identisch dem in Abb. 8c), was bedeutet, dass die Struktur durch die Rauigkeit, nicht aber abgeschiedenes As verursacht wird.

Wechselwirkung zwischen einer metallischen Monolage mit einem molekularen Adsorbat: Silber und CO

Werden Metalle auf einer mit einem molekularen Adsorbat modifizierten Platin-Elektrode abgeschieden, wird die Abscheidung auch einer Monolage des Metalls gehindert und zu deutlich niedrigeren Potentialen verschoben, wie z.B. für den Fall des Hydrochinons auf Platin(111) gezeigt wurde [12]. Andererseits führt die Abscheidung von Metallen auf einer solchen Oberfläche zu einer Verdrängung oder Desorption der organischen Moleküle, wie wir für den Fall von Benzol auf Platin-Elektroden und der Abscheidung von Kupfer gezeigt haben.[13] Ethen dagegen wird nicht verdrängt, was wie schon oben beschrieben zur Blockierung von Terrassen ausgenutzt werden kann. Ein noch einfacheres molekulares Modelladsorbat ist Kohlenmonoxid. CO-Moleküle koadsorbierten z.B. mit Wismut und bilden eine gemischte, geordnete Ad-Struktur auf Pt(111).[14] Wird dagegen CO auf eine Pt(111)-Oberfläche koadsorbiert, die schon teilweise mit Zinn belegt ist, segregieren die Zinn-Atome in zweidimensionale Inseln; offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen CO und Zinn abstoßend.[15]

Die Koadsorption von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche, die mit Silber belegt ist, wurde schon von Adzic und Mitarbeitern berichtet.[16] Sie fanden, dass CO auf einer solchen Silber-Monolage stärker adsorbiert wird als auf einer Ag(111)-Elektrodenoberfläche. Andererseits wurde in einer früheren Doktorarbeit in der Gruppe von Clavilier beobachtet, dass CO Silber aus der ersten Monolage in eine zweite Silber-UPD-Lage verdrängt.[17] Dies haben wir auch mit dem STM beobachtet. Wird ein solches gemischtes Adsorbat während einer Potentialrampe zu positiven Potentialen hin oxidativ desorbiert, so werden im zyklischen Voltamogramm drei Desorptionspeaks beobachtet (Abb. 8). Der erste Peak bei etwa 0,66 Volt entspricht der Desorption von Silber aus einer zweiten Lage. Der

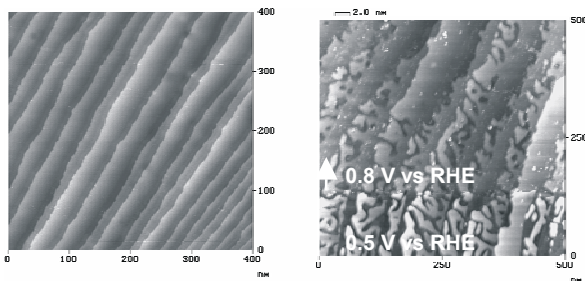


Abb. 10:
a) Pt(111) mit 1 ML Ag in 0,05 M H₂SO₄; b) nach Koadsorption von CO und anod. Potentialdurchlauf, B=400 bzw 500 nm

Peak bei 0,9 Volt entspricht der Oxidation des Kohlenmonoxids. Oberhalb von 1 Volt wird Silber aus der ersten Monolage desorbiert. Die erste STM-Aufnahme in Abb. 9a) zeigt zunächst eine durchgehende Silber-Monolage auf der Pt(111)-Oberfläche. Nach Koadsorption von Kohlenmonoxid (Abb. 9b)) ist das Bild wesentlich kontrastreicher und kleinere Strukturen sind zu sehen. Ein Querschnitt zeigt das Vorhandensein zweiatomarer Stufen. Wird das Potential soweit angehoben, dass die zweite Silber-Monolage desorbiert (Abb. 9b)), so zeigt schon der schwächere Kontrast nur das Vorhandensein monoatomarer Stufen an. Dieser Effekt lässt sich leider nicht dazu ausnutzen, eine Silberstruktur entlang der als Templat wirkenden Stufen eine Pt(665) zu erzeugen. Stattdessen werden zweidimensionale Inseln erzeugt, die vermutlich zwei Monolagen hoch sind und die sich über mehrere Terrassenbreiten erstrecken. Offensichtlich ist die Randenergie solcher Silber-Inseln recht groß und wird durch das Zusammenwachsen der Silber-Inseln auch über Stufenkanten hinweg minimiert.

Literatur/References

1. R. Ullmann, T. Will and D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 1414-1420 (1995).
2. W. Schindler, D. Hofmann and J. Kirschner, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C124 (2001).
3. X. Y. Xiao, M. Nielinger and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, **48**, 3093-3105 (2003).
4. M. Nielinger and H. Baltruschat, *Chemphyschem*, **4**, 1022-1024 (2003).
5. R. Randler, M. Dietterle and D. M. Kolb, *Z. Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, **208**, 43-56 (1999).
6. R. J. Randler, D. M. Kolb, B. M. Ocko and I. K. Robinson, *Surface Science*, **447**, 187 (2000)
7. L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D. M. Kolb, *Surface Science*, **443**, 19-30 (1999)
8. H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **154**, 201-208 (1999).
9. E. Herrero, A. Rodes, J. M. Pérez, J. M. Feliu and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **393**, 87-96 (1995).
10. X. Y. Xiao and H. Baltruschat, *Langmuir*, **19**, 7436-7444 (2003).
11. T. A. Sorenson, K. Varazo, D. W. Suggs and J. L. Stickney, *Surface Science*, **470**, 197-214 (2001).
12. A. S. Dakkouri, N. Batina and D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **38**, 2467-2472 (1993).
13. U. Müller, A. Stoyanova and H. Baltruschat, *Sixth International Symposium on Electrode Processes, Meeting of the Electrochemical Society*, Los Angeles, 1996, pp 257 - 268.
14. S.-C. Chang and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 11-24 (1991).
15. X. Xiao, S. Tillmann and H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 4044 (2002).
16. N. Marinkovic, J. Wang, J. Marinkovic and R. Adzic, *J. Phys. Chem., B*, **103** (1999), 139
17. L. H. Klein, *Etude des etats d'adsorption electrochimique sur les electrodes de platine et de rhodium monocristallins modifiees ou non par les adatoms*, Universite Paris 6, Paris, 1997.

Wir danken der DFG und dem DAAD für die Förderung dieser Arbeiten.