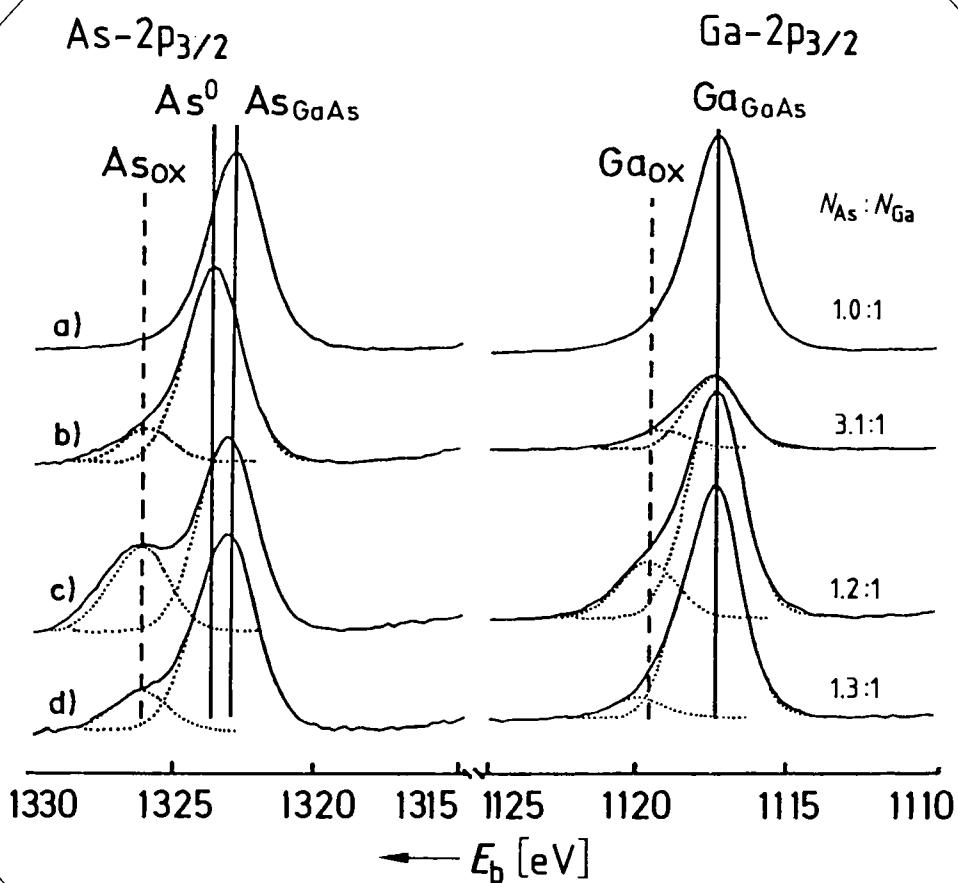


# ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 1

Seite 63–78



Heinz Gerischer

Licht als Sonde zur Untersuchung elektrochemischer Grenzflächenreaktionen

# Licht als Sonde zur Untersuchung elektrochemischer Grenzflächenreaktionen\*\*

Von Heinz Gerischer\*

Spektroskopische Methoden sind für das Studium von elektrochemischen Grenzflächenprozessen immer wichtiger geworden, seitdem ihre Empfindlichkeit so weit gesteigert werden konnte, daß auch Veränderungen der Lichtabsorption in Monoschichten erfassbar wurden. Gleichzeitig hat die Entwicklung neuer, allerdings nur im Ultrahochvakuum anwendbarer Methoden in der Oberflächenphysik auf die Elektrochemie ausgestrahlt, indem diese Methoden auf Untersuchungen an Elektroden nach deren Überführung ins Ultrahochvakuum angewendet wurden. Parallel dazu hat die Verfügbarkeit von gut definierten Halbleitern, in denen durch Lichtabsorption Photoströme erzeugt werden können, zu einer Entwicklung photoelektrochemischer Methoden geführt, mit denen Elektrodenreaktionen sowohl an Halbleitern als auch an mit halbleitenden Deckschichten bedeckten Metallen untersucht werden können. Schließlich ist beim Studium der Halbleiterelektroden erkannt worden, daß man durch Redoxreaktionen an Elektroden Lumineszenz auslösen kann, woraus sich wichtige Erkenntnisse über den Ablauf von Elektronenübertragungsprozessen herleiten lassen. Über diese Entwicklungen wird hier zusammenfassend berichtet.

## 1. Einleitung

Die klassischen Untersuchungsmethoden der Elektrochemie beruhen auf der Analyse von quantitativen und zeitlichen Zusammenhängen zwischen Strom und Spannung; damit lassen sich Gleichgewichtszustände, Stoffsumsätze oder Reaktionsgeschwindigkeiten in Elektrodenprozessen charakterisieren. Durch Vorgabe einer beliebigen zeitlichen Modulation für einen der beiden Parameter konnte aus der Antwort des anderen Parameters, gemessen in Amplitude und Zeit, die Kinetik vieler Prozesse aufgeklärt werden. Allerdings erhält man auf diese Weise nur pauschale Aussagen über den Einfluß struktureller Faktoren oder über Zwischenprodukte und Veränderungen auf der Elektrode während einer solchen Reaktion. Genaueren Einblick in strukturell bedingte Oberflächeneigenschaften und deren Veränderungen sowie in die molekularen Prozesse können nur spektroskopische Methoden bringen. Infolge der geringen stofflichen Änderungen, die im absoluten Maßstab auf einer Oberfläche auftreten, erforderte die Anwendung spektroskopischer Methoden die Entwicklung von Instrumenten höchster Empfindlichkeit. Mit diesem Problem ist man in der Elektrochemie in gleichem Maße konfrontiert wie bei der Untersuchung von Oberflächen in Gegenwart von Gasen oder im Vakuum. Deshalb hat die Entwicklung neuer Meßtechniken in der Oberflächenphysik wesentlich dazu beigetragen, daß heute spektroskopische Methoden für die Aufklärung elektrochemischer Prozesse unentbehrlich geworden sind. Allerdings schränkt die Gegenwart einer flüssigen Phase vor der Elektrodenoberfläche die Anwendung dieser Methoden gravierend ein, da die meisten Ultrahochvakuum oder sehr niedrige Gasdrücke voraussetzen. Als Konsequenz können viele der neuen Methoden nur *ex situ* angewendet werden, was eine ausreichende Stabilität des erreichten Oberflächenzu-

stands der Elektrode bis zur Überführung ins Ultrahochvakuum erfordert.

Neben dem Wunsch nach spektroskopischer Analyse war auch die Benutzung von Halbleitern oder Isolatoren als Elektrodenmaterial ein Anstoß für die Anwendung von Licht auf elektrochemische Prozesse. In diesen Stoffen kann die Lichtabsorption zu einer drastischen Veränderung der elektronischen Eigenschaften führen, die sich auch in der elektrochemischen Reaktivität deutlich bemerkbar macht. Aus der Größe und spektralen Abhängigkeit der resultierenden Photoströme kann man Zusammenhänge zwischen elektronischen Eigenschaften des Festkörpers und den elektrochemischen Reaktionen ableiten. Schließlich können elektrochemische Prozesse an Festkörperoberflächen zu Lichthebung führen, wenn bei der Reaktion Spezies in elektronisch angeregten Zuständen entstehen. Solche Signale geben wichtige Aufschlüsse über den Ablauf der entsprechenden Reaktion.

In diesem Beitrag sollen die modernen Untersuchungsmethoden an Beispielen erläutert werden, ohne daß dabei allerdings Vollständigkeit angestrebt wird. Bei der Auswahl der Beispiele wurden Untersuchungen am Fritz-Haber-Institut, an dem ich in den beiden letzten Jahrzehnten gearbeitet habe, bevorzugt.

## 2. Prinzipien der Nutzung von Licht als Sonde

Wie in der klassischen Spektroskopie kann auch die Lichtabsorption an Elektroden zum Nachweis von Veränderungen dienen. Da die Elektrodenmaterialien zumeist Metalle sind und das Licht sehr stark absorbieren, muß man im allgemeinen in Reflexion arbeiten; dabei hängt die Intensität des reflektierten Lichts vom Einfallsinkel und der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls ab. Deshalb ist es notwendig, die Reflexion der „reinen“ Oberfläche zu kennen, um die Information aus den Veränderungen der Reflexion abzuleiten. Das ist historisch zum ersten Mal in der Ellipsometrie erfolgt<sup>[1]</sup>, in der die Dicke von

\* Prof. Dr. H. Gerischer  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33

\*\* Das Vorsatzblatt ist Abbildung 10 dieses Beitrags.

Deckschichten, die für das Licht transparent waren, aus der Änderung von Amplitude und Phase eines polarisierten Lichtstrahls nach Reflexion am Metall ermittelt wurde. Diese *in situ* anwendbare Methode ist auch heute noch unübertroffen genau in der Erfassung dünner, transparenter Schichten, wenn die optischen Eigenschaften der entstehenden Schichten gut bekannt sind<sup>[2-4]</sup>. Für unbekannte und für absorbierende Schichten ist die Auswertung bei dieser Methode dagegen recht mühsam und zeitraubend, besonders wenn die optischen Eigenschaften der Schicht nicht homogen sind. Deshalb wird im allgemeinen die ungenauere, aber schnellere direkte Messung der Absorption im reflektierten Strahl vorgezogen.

Große Fortschritte sind in jüngster Zeit bei der Messung der Absorption von reflektiertem IR-Licht erzielt worden. Viele Metalle haben im IR ein sehr hohes Reflexionsvermögen; deshalb kann man trotz der niedrigen Extinktionskoeffizienten von Molekülschwingungsanregungen die Anwesenheit und Entstehung adsorbiert Moleküle in Reflexion schon bei Bedeckungsgraden von wenigen Prozenten einer Monoschicht erkennen, wenn die Schwingung in einem Frequenzbereich liegt, für den das Lösungsmittel transparent ist, und ihr Extinktionskoeffizient nicht zu klein ist<sup>[5,6]</sup>. Die Nachweisempfindlichkeit der optischen Methoden lässt sich um Größenordnungen erhöhen, wenn die Absorptionswellenlänge oder die Oberflächenbelegung von der Feldstärke abhängt und sich deshalb die Absorption durch eine periodische Änderung des Elektrodenpotentials reproduzierbar modulieren lässt. Mit der Lock-In-Technik kann man im UV/VIS-Bereich, für den sehr empfindliche Detektoren zur Verfügung stehen, bereits Änderungen des Reflexionsvermögens von  $10^{-6}$  deutlich nachweisen<sup>[7,8]</sup>. In diesem Wellenlängenbereich ändert sich auch das Reflexionsvermögen der Metalloberflächen mit der Spannung, was auf eine Modulation der Elektronendichte in der Oberfläche zurückzuführen ist<sup>[9,10]</sup>.

Ein weiteres Verfahren, das allerdings nur an bestimmten Metallen eine hohe Empfindlichkeit erreicht, ist die Verstärkung der Raman-Streuung an rauen Metalloberflächen, die zuerst von *Fleischmann, Hendra et al.* an Elektroden beobachtet wurde<sup>[11]</sup>. An den Metallen Gold, Silber und Kupfer konnten über den oberflächenverstärkten Raman-Effekt adsorbierte Moleküle schon in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden<sup>[12]</sup>, was mit der normalen Raman-Streuung nicht möglich ist.

In dem Wellenlängenbereich, in dem der Elektrolyt durch seine Eigenabsorption die Anwendung dieser Methoden *in situ* ausschließt, können aufschlußreiche Daten nach Überführung der Elektroden ins Vakuum gewonnen werden (ex-situ-Methoden<sup>[13-15]</sup>). Im Vakuum lassen sich dann auch die Elektronenbeugungsverfahren (wie LEED) und die photoelektronenspektroskopischen Methoden (wie XPS) der Oberflächenphysik mit Anregung durch Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Synchrotronstrahlen für die Oberflächenanalyse einsetzen, wenn sich bei der Überführung ins Ultrahochvakuum die Oberflächenstruktur und -zusammensetzung nicht ändert.

Lichtabsorption kann aber auch zu Veränderungen des elektrochemischen Verhaltens der Elektrode führen. Das tritt schon bei Metallen ein, wenn die angeregten Elektronen so energiereich werden, daß sie in die Nachbarphase austreten können (Photoelektronenemission<sup>[16,17]</sup>). Sehr

viel größer sind jedoch solche reaktiven Auswirkungen der Lichtabsorption bei Halbleitern<sup>[18,19]</sup>. Hier wird das Oxidations- oder Reduktionsvermögen durch Erzeugung der elektronischen Minoritäten, d.h. von Defektelektronen in n-Leitern oder Leitungselektronen in p-Leitern, so stark verändert, daß neue Ladungsübertragungsprozesse an der Phasengrenze zum Elektrolyten möglich werden. Man erkennt dies am Auftreten von Photoströmen, deren Größe und spektrales Verhalten Aufschluß über die Eigenschaften der Elektrode und Vorgänge an der Phasengrenze gibt. Als Pendant dazu lassen sich an Halbleiterelektroden auch Redoxreaktionen angeregter Moleküle, die an der Phasengrenze adsorbiert sind, untersuchen (spektrale Sensibilisierung)<sup>[20]</sup>, ein Prozeß, der in der Photographic schon seit mehr als hundert Jahren genutzt wird<sup>[21]</sup>.

Schließlich kann Lichtemission als Folge einer elektrochemischen Reaktion auftreten, wenn diese zu elektro-nisch angeregten Zuständen führt. Ein Beispiel dafür ist die Elektrolumineszenz aus Halbleiterelektroden, die durch Injektion von Minoritätsträgern ausgelöst wird<sup>[22-24]</sup>. Aus solchen Beobachtungen kann man Aussagen über energetische Beziehungen bei Elektronenübertragungsprozessen herleiten, für die kürzlich sogar ein Nachweis durch Lichtemission aus Metallelektroden erbracht werden konnte<sup>[25]</sup>.

### 3. Spektroskopische Methoden

Der spektroskopische Nachweis von Reaktionsprodukten, die bei Elektrodenprozessen in der Lösung entstehen, gehört zu den wichtigsten Analysenverfahren. Für kurzlebige Zwischenprodukte wurden Dünnschichtzellen mit transparenten Elektroden, die entweder aus dünnen Metallaufdampfschichten oder transparenten, hochdotierten Oxidschichten (aus Zinn- oder Indiumoxid oder aus Mischungen von beiden) bestehen, entwickelt. Hier sollen jedoch nur solche Methoden betrachtet werden, die direkt Auskunft über Prozesse an der Oberfläche der Elektrode geben. Bei kompakten Elektroden, die für Licht nicht transparent sind, werden die Messungen in Reflexion durchgeführt. Wenn der Elektrolyt für den Wellenlängenbereich des verwendeten Lichts transparent ist, kann man die Untersuchung *in situ* ausführen, anderenfalls muß die Elektrode aus dem Elektrolyt entfernt und ins Vakuum oder in eine Schutzgasatmosphäre überführt werden (ex-situ-Methoden). Für beide Verfahren sollen im folgenden Beispiele gegeben werden.

#### 3.1. Reflexionsspektroskopie im IR-Bereich

Die IR-Spektroskopie hat in die Elektrochemie sehr spät Eingang gefunden. Das lag im wesentlichen an der störenden Absorption der Elektrolytschichten vor der Elektrode und an der relativ geringen Empfindlichkeit der IR-Detektoren. Als erste haben *Bewick, Pons et al.* diese Schwierigkeiten durch Verwendung von sehr dünnen Elektrolytschichten vor dem IR-transparenten Fenster und durch eine Modulation des Elektrodenpotentials mit periodischen Potentialsprüngen überwunden<sup>[26]</sup>. Man nennt dieses Verfahren „Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy (EMIRS)“. Durch die Potentialänderung kann

sich entweder der Bedeckungsgrad ändern oder, was häufig der Fall ist, die Absorption für eine Schwingungsanregung – infolge des geänderten elektrischen Feldes an der Elektrode und der dadurch bewirkten Änderung der Bindungsfestigkeit – zu anderen Wellenlängen verschieben. Diese variierende Absorption verursacht eine Modulation der reflektierten Lichtintensität, die man mit der Lock-In-Vergleichstechnik sehr empfindlich nachweisen kann. Dabei wird zweckmäßigerweise die relative Änderung des Reflexionsvermögens,  $\Delta R/R$ , gemessen. Durch die Fourier-Transformationsspektroskopie ist es möglich geworden, auch IR-Spektren schnell aufzunehmen<sup>[27, 28]</sup> und durch Mittelung über mehrere Aufnahmen das Signal/Rausch-Verhältnis sehr stark zu verbessern, so daß man Differenzen der bei verschiedenen Spannungen aufgenommenen, gemittelten Spektren bilden kann, die dann auch sehr genau sind. Dieses Verfahren wurde „Subtractively Normalized Interfacial FTIR Spectroscopy (SNIFTIRS)“ genannt.

Da der elektrische Feldvektor im IR-Gebiet parallel zur Oberfläche von metallischen Leitern einen Knoten hat, gilt für die Reflexionsspektroskopie im IR die Auswahlregel, daß nur Schwingungen mit einem elektrischen Moment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden können. Auch nur für solche Schwingungen kann sich die Änderung des elektrischen Feldes in der Helmholtz-Doppelschicht auf die Bindungsstärke und damit die Lage des Absorptionsmaximums auswirken. Deshalb wird für solche Messungen linear polarisiertes Licht, das bei schrägem Einfall einen Feldvektor senkrecht zur Oberfläche aufweist, d.h. p-polarisiertes Licht mit einem Einfallswinkel zwischen 45 und 70°, verwendet. Mit dieser Auswahlregel läßt sich der Anteil der Lichtabsorption, der durch adsorbierte Moleküle bewirkt wird, identifizieren, weil die Moleküle in Lösung wegen ihrer gleichmäßigen Orientierungsverteilung Licht beider Polarisationsrichtungen gleich stark absorbieren. Durch Modulation des Polarisationswinkels zwischen s- und p-polarisiertem Licht kann man das von der Oberfläche stammende Signal vom Untergrund der Absorption im Elektrolyten trennen. Dieses Verfahren kann sowohl mit dispersivem Monochromator als auch mit Fourier-Transformationssystemen betrieben werden<sup>[29, 30]</sup>.

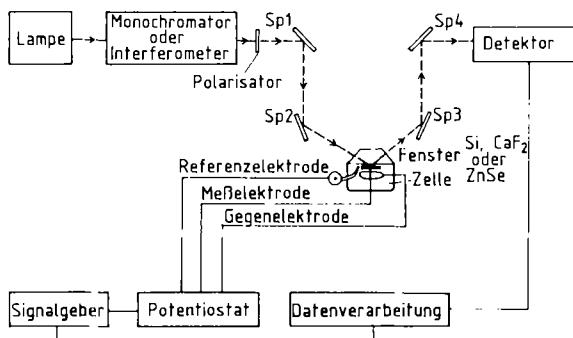


Abb. 1. Blockdiagramm einer Anordnung zur Spektralanalyse des reflektierten Lichts bei vorgegebenem oder moduliertem Elektrodenpotential. Sp = Spiegel.

Einen schematischen Aufbau solcher Meßsysteme zeigt Abbildung 1. Die Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie in Reflexion ist wegen der Unempfindlichkeit der Detektoren

nicht sehr groß, so daß erst Änderungen des Reflexionsvermögens in der Größenordnung von  $10^{-3}$  eindeutig nachzuweisen sind. Das hat zur Folge, daß man vor allem adsorbierte Stoffe erfaßt, die in relativ hohem Bedeckungsgrad auf der Elektrode zugegen sind. Das müssen jedoch nicht unbedingt die Stoffe sein, die den Reaktionsweg bestimmen, sondern es können Nebenprodukte sein, die nur langsam weiter reagieren, so daß sie für die Geschwindigkeit der Reaktion insgesamt keine entscheidende Rolle spielen.

Als Beispiele wollen wir die Oxidation von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure an Edelmetallelektronen betrachten. Aus cyclischen Strom-Spannungs-Kurven an verschiedenen Edelmetalloberflächen war auf ein Zwischenprodukt geschlossen worden, das an der Oberfläche sehr stark adsorbiert ist und deshalb den weiteren Ablauf der Reaktion blockiert, bis es bei höherem anodischem Potential unter Bildung chemisorbierten Sauerstoffs verdrängt und dabei zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird. Es wurde vermutet, daß es sich dabei um das Radikal  $\text{COH}$  oder  $\text{HCO}$  handelt<sup>[31, 32]</sup>. Spektroskopisch wurde dagegen auf diesen Edelmetallelektronen nur adsorbiertes CO gefunden<sup>[33, 34]</sup>. Abbildung 2 zeigt Spektren, die an Platin-Elektronen gemessen

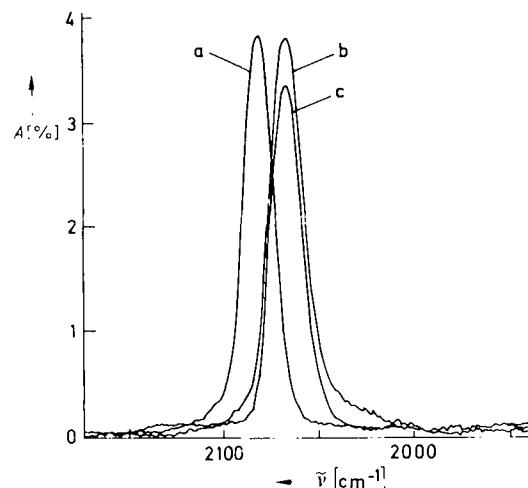


Abb. 2. IR-Absorptionsspektren in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor: an Platin adsorbiertem CO bei einem Bedeckungsgrad  $\Theta$  von 86% nach Kunimatsu [34]: a) Lösung gesättigt mit CO; b) + 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $U=0.4$  V; c) + 0.1 M  $\text{HCOOH}$  bei  $U=0.3$  V.  $A$  – Absorption.  $U$  gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) im gleichen Elektrolyten gemessen.

wurden, nachdem diese bei einem geeigneten anodischen Potential eine bestimmte Zeit in Kontakt mit Methanol oder Ameisensäure gestanden hatten. Zum Vergleich ist das Spektrum von direkt adsorbiertem CO wiedergegeben. Die Absorptionsbanden befinden sich bei geringfügig unterschiedlichen  $\tilde{\nu}$ -Werten, was auf eine unterschiedliche Umgebung der adsorbierten Moleküle hinweist, haben im übrigen aber die gleiche Form und nahezu die gleiche Intensität. Sie können linear adsorbiertem CO zugeschrieben werden<sup>[35]</sup>. Abbildung 3 zeigt die Änderung des Spektrums mit zunehmender Bedeckung durch CO, wenn dieses allmählich durch Oxidation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  als Zwischenprodukt entsteht<sup>[34]</sup>.

Die Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden haben jedoch nahegelegt, daß sich ein Reaktionszwischenprodukt auf der Oberfläche bildet, das drei Adsorptionsplätze blok-

kert, während linear adsorbiertes CO nur einen Adsorptionsplatz benötigt. Kürzlich konnte massenspektrometrisch das Radikal COH eindeutig als Zwischenprodukt nachgewiesen werden<sup>[36]</sup>. Die Diskrepanz könnte dadurch erklärt werden, daß die massenspektrometrischen Experimente bei wesentlich geringeren Konzentrationen an Methanol durchgeführt wurden und daher genügend Adsorptionsplätze für das Radikal COH, das drei Adsorptionsplätze in Anspruch nimmt, zur Verfügung standen<sup>[37]</sup>. CO dagegen entsteht erst bei einem großen Angebot an CH<sub>3</sub>OH. Der spektroskopische Nachweis von adsorbiertem COH steht noch aus.

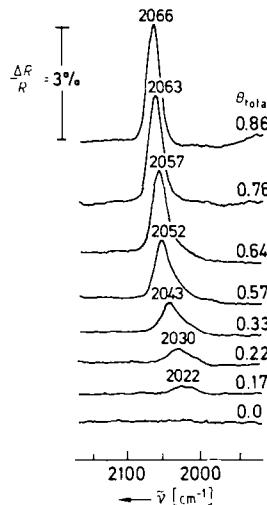


Abb. 3. Absorptionsspektren von an Platin adsorbiertem CO, das während der Oxidation von CH<sub>3</sub>OH bei  $U=0.4$  V (gegen RHE) gebildet wird, für verschiedene Bedeckungsgrade  $\Theta$  (nach Kunitatsu [34]).

Die Entwicklung der IR-Spektroskopie an Elektroden ist noch in vollem Gang, und man kann von dieser Methode sicherlich noch wichtige Aufschlüsse über Reaktionsabläufe erwarten.

### 3.2. Reflexionsspektroskopie im UV/VIS-Bereich

Im UV/VIS-Bereich stehen sehr viel empfindlichere Detektoren als im IR-Bereich zur Verfügung. Deshalb kann man Reflexionsänderungen bereits bei  $\Delta R/R = 10^{-6}$  nachweisen. Die ersten Versuche dieser Art wurden von Koch und Scaife zur Untersuchung der Bildung von Oxidschichten auf Platin ausgeführt; dabei wurden Spektren bei mehreren Potentialen verglichen<sup>[38]</sup>. Eine sehr entscheidende Steigerung der Empfindlichkeit gelang durch die Modulationsspektroskopie mit dem Elektrodenpotential als dem modulierten Parameter, ein Verfahren, das zuerst von Seraphin zur Untersuchung der Bandstruktur von Halbleitern angewendet wurde<sup>[39]</sup>. Wegen der großen Nachweisempfindlichkeit kann man mit diesem Verfahren sogar das Verhalten der Metallelektronen an der Oberfläche im elektrischen Feld der Helmholtz-Doppelschicht und die Wechselwirkung des Feldes mit Ionen oder Lösungsmittelmolekülen in der Doppelschicht untersuchen<sup>[8, 40, 41]</sup>.

Abbildung 4 zeigt die Änderung des Reflexionsspektrums auf einer Silbereinkristalloberfläche durch Bildung eines Oberflächenkomplexes mit Molekülen aus der Lösung<sup>[42, 43]</sup>. Voraussetzung für die Entstehung dieses Komplexes ist eine mehrmalige anodische Polarisation der Silberoberfläche, bei der im verwendeten chloridhaltigen Elektrolyten jeweils etwa eine Monoschicht Silberchlorid

gebildet wird, die bei der Reduktion aktive Silberatome auf der Oberfläche hinterläßt. Diese Silberatome bilden sehr stabile Oberflächenkomplexe mit Pyridin oder Pyrazin, die in einem weiten Potentialbereich nicht mehr durch Reduktion zerstört werden können. Abbildung 4 zeigt die Differenzspektren, die durch Abzug der Reflexionsspektren vor der cyclischen Behandlung von denen des Endzustands gewonnen wurden. Man erkennt für beide Komplexe deutlich eine breite Absorptionsbande, die nur bei diesen Oberflächenkomplexen auftritt. Analoge Komplexe in Lösung sind in diesem Wellenlängenbereich transparent. Diese neue Absorptionsbande kommt durch einen Charge-Transfer-Übergang zwischen dem Komplex und dem Metall zustande. Man sieht, daß die Reflexionsänderung einige Prozent beträgt. Diese für eine Monoschicht außergewöhnliche Größe ist nur damit zu erklären, daß die Wechselwirkung mit dem Metall in den optischen Übergang sehr stark einbezogen ist.

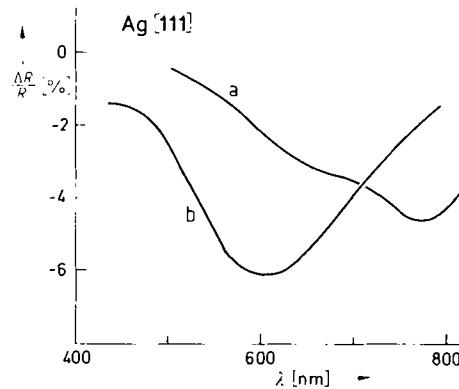


Abb. 4. Normierte Elektroreflexionsspektren für p-polarisiertes Licht von a) Pyridin und b) Pyrazin nach Chemisorption an einer aktivierten Silbereinkristalloberfläche. Modulationsspannung 0.5 V (nach Kolb et al. [42, 43]).

Ein anderes Beispiel, das die große Empfindlichkeit demonstriert, die durch Modulation des Potentials erreicht werden kann, ist das Elektroreflexionsspektrum von *p*-Nitroanilin, das an einer glatten Platinoberfläche adsorbiert ist, in Abbildung 5a<sup>[44]</sup>. Man sieht den großen Unterschied zwischen s- und p-polarisiertem Licht. Bei s-polarisiertem Licht (elektrischer Feldvektor parallel zur Oberfläche) ändert sich die Reflexion bei Modulation der Spannung um  $\pm 50$  mV nicht, während für p-polarisiertes Licht zwei sehr deutliche Maxima auftreten, deren Lage keinem Absorptionsmaximum von *p*-Nitroanilin entspricht. Das Maximum bei 436 nm liegt an der Flanke der Absorptionsbande von *p*-Nitroanilin. Weil der zugehörige Übergang bei der vorliegenden Orientierung des Moleküls ein elektrisches Moment senkrecht zur Oberfläche hat, wird die Absorptionsbande durch die Veränderung des elektrischen Feldes in der Helmholtz-Doppelschicht verschoben (Stark-Effekt). Das Maximum bei 620 nm wird der Bildung von Assoziaten auf der Oberfläche zugeschrieben. Man kann aus der Abhängigkeit der Intensität dieses Signals von der *p*-Nitroanilin-Konzentration in Lösung Adsorptionsisothermen gewinnen, wie Abbildung 5b zeigt.

Sehr deutliche Effekte treten auf, wenn auf einer Metallelektrode ein anderes Metall abgeschieden wird. Dadurch ändern sich die optischen Konstanten der Metallocberfläche

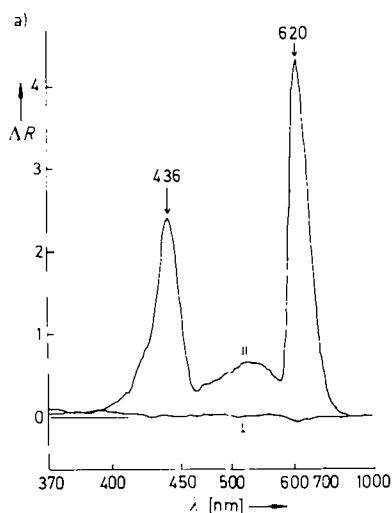


Abb. 5. a) Elektroreflexionsspektren von *p*-Nitroanilin an einer Pt-Elektrode ( $0.5 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{ M } \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) für  $p(\parallel)$ - und  $s(\perp)$ -polarisiertes Licht. Modulationsspannung 0.1 V.  $\Delta R$  in relativen Einheiten (Größenordnung von  $\Delta R/R$  nach Angabe der Autoren  $10^{-3}$ ). b) Normierte Elektroreflexionsintensitäten der beiden Maxima in (a) in Abhängigkeit von  $c_0$ , der *p*-Nitroanilin-Konzentration in Lösung (nach Plieth et al. [44]).

che drastisch. Besonders interessant sind Systeme, in denen die Abscheidung der ersten Monoschicht zu geordneten Phasen führt, was man auf Einkristalloberflächen vielfach beobachtet hat. Diese Abscheidung geschieht bei Potentialen, die positiver sind als das eigentliche Abscheidungspotential für das kompakte Metall (Unterpotentialabscheidung)<sup>[45]</sup>. Im Reflexionsspektrum kann man auch erkennen, wie sich während des sukzessiven Abscheidens von Monolagen die Volumeneigenschaften einer neuen Phase entwickeln. Als Beispiel dafür sind in Abbildung 6 Messungen wiedergegeben für die Abscheidung von Silber auf einer Kupfer-[111]-Einkristalloberfläche<sup>[46]</sup>. Man sieht das spannungsabhängige Reflexionsspektrum bei einer Modulation der Spannung um 300 mV in einem geeigneten Potentialbereich, zunächst für reines Kupfer, sodann nach Abscheidung von Silberschichten unterschiedlicher Dicke. Besonders interessant ist das Minimum bei 3.8 eV, das erstmals bei einem Bedeckungsgrad von etwas über drei Monoschichten zu erkennen ist. Dieses Minimum ist typisch für die Anregung von Volumenplasmonen in Silber und zeigt, daß bereits bei dieser Schichtdicke das elektronische System des Silberfilms die Volumeneigenschaften von Silber anzunehmen beginnt. Bei einer Dicke von über sechs Monoschichten hat die abgeschiedene Schicht praktisch schon die Eigenschaften von kompaktem Silber.

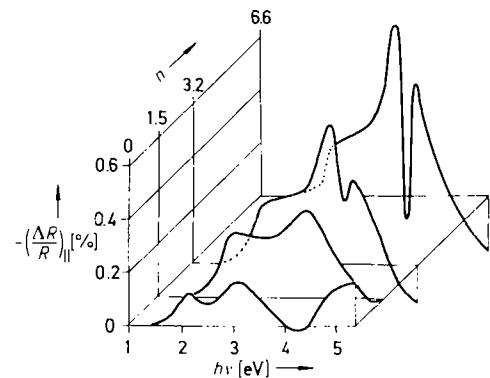


Abb. 6. Elektroreflexionsspektren für  $p$ -polarisiertes Licht von einer Kupfer-[111]-Oberfläche vor und nach der Abscheidung von Silbermonoschichten in  $0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ . Modulationsspannung 0.3 V (nach Kolb et al. [46]).  $n$  = Zahl der Atomlagen.

### 3.3. Raman-Spektroskopie in Reflexion

Wegen der außerordentlichen Kleinheit des normalen Raman-Effekts schien die Beobachtung von Raman-Linien für adsorbierte Moleküle zunächst hoffnungslos. Wie schon erwähnt, wurde jedoch von Fleischmann, Henda et al. erstmalig beobachtet, daß an der Oberfläche eine Verstärkung der Raman-Streuung auftreten kann, durch die der Raman-Effekt meßbar wird<sup>[11]</sup>. Die Verstärkung kann die Größenordnung von  $10^6$  erreichen<sup>[12]</sup>. Dieses Phänomen wird als oberflächenverstärkter Raman-Effekt („Surface Enhanced Raman Spectroscopy = SERS“) bezeichnet, der nur an wenigen Metallen, z. B. Silber, Gold und Kupfer, die genannte Größenordnung erreicht. Er hängt mit der Anregung einer Plasmonenresonanz im elektronischen System dieser Metalle bei Wellenlängen zusammen, bei denen noch keine starke Absorption eintritt. Dies führt dazu, daß im elektromagnetischen Feld des Lichts die elektrische Feldstärke an der Oberfläche sehr stark zunimmt. Da an glatten Oberflächen die Anregung dieser Resonanz nicht möglich ist, bedarf es einer Aufrauhung entweder durch cyclische Auflösung/Abscheidung des Metalls oder durch Aufdampfen von Metallclustern. Um die beobachteten hohen Verstärkungen zu erklären, muß aber zusätzlich eine starke Wechselwirkung des adsorbierten Moleküls mit der Oberfläche angenommen werden<sup>[47]</sup>. Der SER-Effekt tritt auch an Kolloidteilchen dieser Metalle sehr deutlich auf<sup>[48, 49]</sup>.

Die Ursachen dieses Phänomens sind allerdings noch nicht voll verstanden, und seine Beschränkung auf wenige Metalle schließt eine allgemeine Anwendung aus. Wegen der notwendigen Aufrauhung der Oberfläche geht auch die detaillierte Information über die Lage adsorbiertener Moleküle an der Oberfläche verloren. Daß man mit diesem Verfahren über eine Schwingungsspektroskopie im Bereich sichtbaren Lichts verfügt und damit Moleküle charakterisieren kann, ist jedoch so attraktiv, daß deshalb die Forschung auf diesem Gebiet intensiv weiter geht.

Das klassische System, an dem der SER-Effekt besonders eingehend untersucht wurde, ist die Adsorption von Pyridin an Sileroberflächen. Abbildung 7 zeigt zum Vergleich zwei Raman-Spektren, eines von Molekülen in Lösung (Abb. 7a), das andere von an der Oberfläche adsorbierten Molekülen (Abb. 7b)<sup>[42]</sup>. Das Lösungsspektrum stammt von etwa  $6 \times 10^{13}$  Molekülen, die sich in dem vom

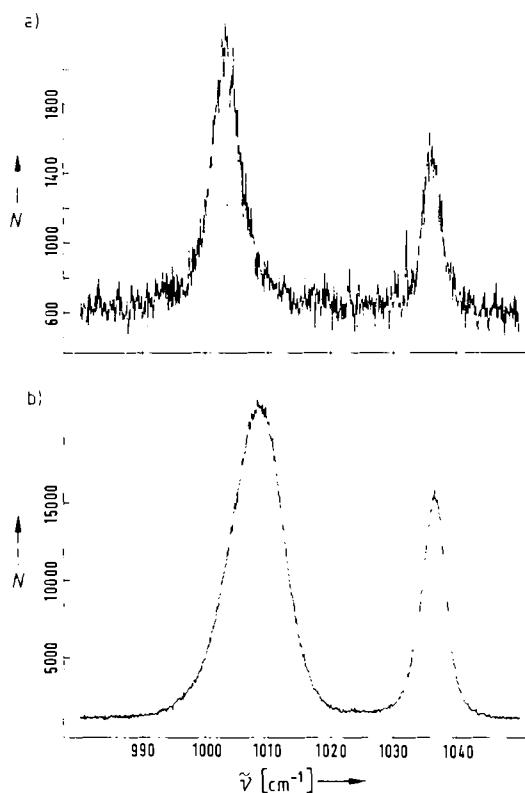


Abb. 7. Raman-Spektren von Pyridin. a) In Lösung, 0.05 M Pyridin + 1 M KCl. b) Nach Adsorption an einer Ag-[111]-Oberfläche, die durch fünfmaligen Oxidations/Reduktions-Cyclus aktiviert wurde (nach Pettinger et al. [42]).  $N$  = Intensität,  $\tilde{\nu}$  = Raman-Frequenz.

Laserstrahl erfaßten Volumen befanden. Das Adsorptionspektrum kommt von einer Silbereinkristalloberfläche, die zur Erzeugung des adsorbierten Komplexes (siehe Abschnitt 3.2) einem fünfmaligen Oxidations/Reduktions-Cyclus unterzogen worden war. Nimmt man eine Monolage Pyridinmoleküle auf der Oberfläche an, so wurden in diesem Fall nur  $10^{11}$  Moleküle vom Laserstrahl erfaßt. Daraus und aus der unterschiedlichen Signalhöhe ergibt sich, daß die Raman-Streuung der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle um den Faktor  $10^4$  stärker ist als die der Moleküle in Lösung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß vermutlich nicht alle auf der Oberfläche befindlichen Moleküle an diesem Streuphenomen beteiligt sind. Durch noch stärkere Aufrauhung der Oberfläche kann die Intensität  $N$  des Raman-Signals um weitere zwei Zehnerpotenzen erhöht werden<sup>[42]</sup>.

Sehr aufschlußreich sind auch entsprechende Untersuchungen an Kolloidteilchen<sup>[50]</sup>. Hier wurde beobachtet, daß bei den adsorbierten Molekülen die Fluoreszenz praktisch völlig unterdrückt und in Raman-Streuung überführt werden kann, was den Vorteil mit sich bringt, daß einzelne Schwingungssignale sichtbar werden, die im breiten Fluoreszenzspektrum nicht erkannt werden können. Damit erhält man ein sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis bestimmter Moleküle, das vor allem auch für biologische Moleküle sehr interessant zu werden verspricht<sup>[51]</sup>.

### 3.4. Photoelektronenspektroskopie

Wie schon in der Einleitung erwähnt, können die wichtigen spektroskopischen Methoden der Oberflächenphysik,

die das Energiespektrum reflektierter oder von der Oberfläche emittierter Elektronen ermitteln, nur ex situ angewendet werden. Dazu muß die Elektrode aus dem elektrochemischen System in eine Vakuumkammer überführt werden. Abbildung 8 zeigt eine Anordnung, die eine solche Überführung in beiden Richtungen mit einem Minimum an Zeitaufwand gestattet<sup>[52]</sup>. Mit derartigen Systemen wurden Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung durch Adsorption oder Reaktionen mit dem Elektrolyten nachgewiesen.

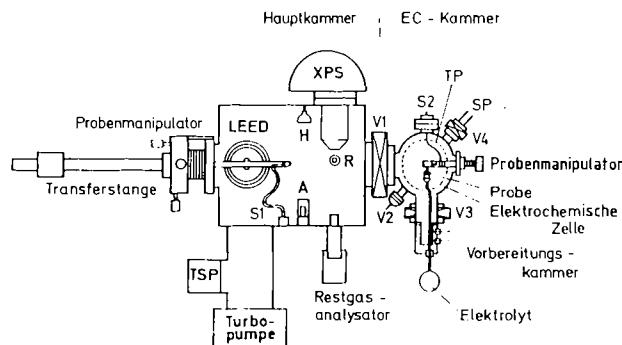


Abb. 8. Schema einer Apparatur zur Untersuchung von Elektroden im Ultra-hochvakuum durch LEED oder XPS [52]. A = Ionenquelle, H = Halogenlampe, R = Röntgen-Röhre, S = Probenhalterung, V = Ventil, SP = Sorptionspumpe, TP = turbomolekulare Pumpe, TSP = Thermosorptionspumpe.

Aus Kapazitätsmessungen an Elektroden in Abwesenheit faradayscher Ströme weiß man seit langem, daß bestimmte Ionen an Metallocerflächen spezifisch adsorbieren und dadurch die Struktur der Doppelschicht wesentlich verändern können. Das gilt vor allem für die Halogenid-Ionen, die mit vielen Metallocerflächen durch eine partielle Elektronenübertragung eine stärkere Bindung eingehen können. Die adsorbierten Ionen konnten photoelektronenspektroskopisch direkt nachgewiesen werden. Als Beispiel sollen Ergebnisse über die Adsorption von Ionen aus einer Caesiumbromidlösung an Goldelektroden diskutiert werden. Von einer sehr glatten Goldelektrode läuft der Elektrolyt praktisch vollständig ab, wenn man die Elektrode herauszieht. Nur die Ionen, die durch chemische oder elektrostatische Kräfte an der Oberfläche festgehalten werden, bleiben haften. Wenn man eine solche Oberfläche ins Ultrahochvakuum überführt und dann mit Röntgenstrahlung geeigneter Wellenlänge bestrahlt, treten Elektronen in das Vakuum aus, deren kinetische Energie mit geeigneten Detektoren analysiert werden kann. Aus dieser Energie und der bekannten Energie der Röntgenstrahlung kann man berechnen, von welchem Niveau die Elektronen stammen.

Abbildung 9 zeigt die Konzentrationen der adsorbierten Bromid- (Abb. 9b) und Caesium-Ionen (Abb. 9a) als Bedeckungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, bei dem die Elektroden aus dem Elektrolyten herausgezogen wurden<sup>[53]</sup>. Man erkennt, daß bei sehr negativen Potentialen nur Caesium-Ionen adsorbieren, bei positiven Potentialen in zunehmendem Maße Bromid-Ionen. In der Abbildung sind auch der Ladungsnulnpunkt  $U_0$  und die  $\text{Cs}^{+}$ -Belegung in einem Elektrolyten ohne spezifische Adsorption des Anions angegeben. (Der Ladungsnulnpunkt ist das Potential, bei dem sich normalerweise keine elektro-

nische Überschußladung auf dem Metall befindet.) Man sieht, daß die Bromid-Ionenadsorption bereits bei weit negativeren  $U$ -Werten einsetzt und daß sich auch noch Caesium-Ionen auf der Oberfläche befinden, wenn die Oberfläche schon positiv geladen ist. Die Bromid-Ionen werden nicht nur durch elektrostatische Kräfte an der Oberfläche festgehalten, sondern auch noch zusätzlich durch eine chemische Wechselwirkung. Die Anreicherung von Bromid-Ionen an der Oberfläche führt dann zu einer Co-Adsorption von Caesium-Ionen. Damit konnte eine Vorstellung, die zuvor indirekt aus thermodynamischen Untersuchungen abgeleitet worden war, direkt analytisch bestätigt werden.

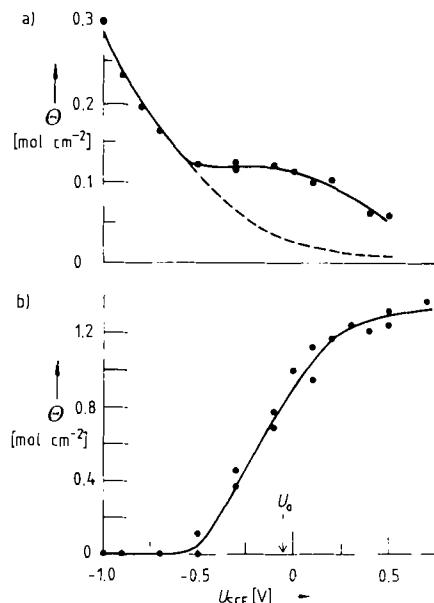


Abb. 9. In der elektrischen Doppelschicht auf einer Goldelektrode festgehaltene Ionen (a)  $\text{Cs}^+$ ; b)  $\text{Br}^-$  nach Herausziehen der Elektrode bei verschiedenen Potentialen aus einer 0.01 M  $\text{CsBr}$ -Lösung (XPS der  $\text{Cs}-3\text{d}_{5/2}$ - bzw.  $\text{Br}-3\text{p}_{3/2}$ -Elektronen). Gestrichelte Kurve:  $\text{Cs}^+$ -Menge bei Verwendung einer 0.005 M  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ -Lösung;  $U_0$  = Ladungsnullpunkt in der Sulfatlösung (nach Kollb et al. [53]).

Ein anderes Beispiel soll die Veränderung der chemischen Zusammensetzung zeigen, die an Festkörpern bei der anodischen Oxidation auftreten kann. Das ist vor allem bei Legierungen und Verbindungshalbleitern von Interesse. Abbildung 10 zeigt die As- und Ga-2p<sub>3/2</sub>-Photoelektronenspektren, die von der intakten Oberfläche eines Galliumarsenideinkristalls und nach unterschiedlicher elektrochemischer Oxidation des Einkristalls gewonnen wurden<sup>[52, 54]</sup>. Die Spektren der intakten, durch Tempern gut orientierten Oberfläche (Abb. 10a) zeigen die Intensitäten  $N$  und Bindungsenergien  $E_b$  der emittierten Elektronen im wohlgeordneten Kristallgitter. Nach anodischer Oxidation in saurer Lösung erhält man ein Spektrum, bei dem man eine große Änderung des Intensitätsverhältnisses der Arsen- und Galliumsignale erkennt (Abb. 10b). Das Arsenignal ist außerdem zu höherer Bindungsenergie verschoben, was auf die Entstehung von elementarem Arsen oder von As–As-Bindungen zurückgeführt werden kann. (In Galliumarsenid hat Arsen eine negative Überschußladung, was die Elektronenemission etwas erleichtert.) Man kann daraus erkennen, daß sich in der sauren

Lösung Arsen anreichert, während Gallium bevorzugt oxidiert und in eine lösliche Verbindung überführt wird. Das entspricht der geringeren Elektronenaffinität von Gallium in dieser Verbindung. Abbildung 10c zeigt die Spektren, die nach einer anodischen Behandlung in schwach alkalischer Lösung gewonnen wurden. Hier ändert sich das Intensitätsverhältnis von Arsen zu Gallium nicht stark. Offenbar werden beide Stoffe jetzt etwa gleichmäßig oxidiert. Beim Entfernen des Elektrolyten von der Elektrode bleibt jedoch ein Teil des oxidierten Materials in oxidischer Form auf der Oberfläche zurück, was man an der Verschiebung beider Signale zu höheren Bindungsenergien erkennt. Offenbar wird in alkalischer Lösung durch die starke Tendenz von Arsen, Säuren zu bilden, der bei der Oxidation im Sauren erkennbare Einfluß der Elektronenaffinität auf die Reaktivität kompensiert<sup>[54]</sup>.

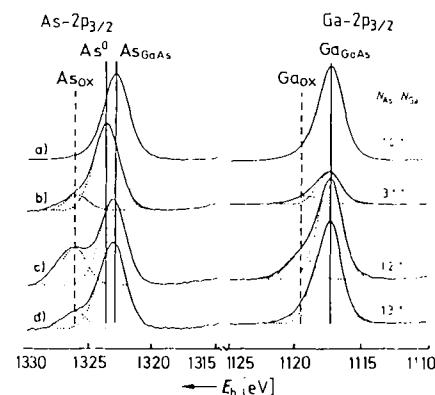


Abb. 10. Photoelektronenspektren von [110]-orientierten n-GaAs-Elektroden nach unterschiedlicher Vorbehandlung [54]:  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung;  $E_b$  = Bindungsenergie. a) Geordnete Oberfläche nach Tempern im Ultrahochvakuum. b) d) Nach anodischem Ladungsdurchgang von 60  $\text{mC cm}^{-2}$  in 0.1 M  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  bei anodischer Spannung von 0.7 V (gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) unter Belichtung, pH-Werte: b) pH=2 (Zusatz von  $\text{HClO}_4$ ); c) pH=10 (Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); d) pH=13 (Zusatz von NaOH).

Durch Anlegen einer höheren anodischen Spannung wird auch in saurer Lösung die Oxidation von Arsen gefördert, so daß die Anreicherung an der Oberfläche geringer ist. Eine genauere Analyse der Spektren mehrerer Kernniveaus hat gezeigt, daß die Anreicherung von Arsen sich nicht auf die oberste Schicht des Kristalls beschränkt, sondern tiefer ins Innere reicht, d.h. daß auf dem Einkristall offenbar eine poröse Deckschicht mit Clustern aus Arsenatomen entsteht<sup>[54]</sup>. Solche Erkenntnisse sind wichtig für die Oberflächenbehandlung von Schaltelementen auf Halbleiterbasis.

Zur Untersuchung von Elektrodenoberflächen nach Überführung der Elektroden ins Ultrahochvakuum sind selbstverständlich auch alle anderen Methoden der Oberflächenphysik geeignet, z.B. EXAFS für die Bestimmung der Atomabstände in nichtkristallin geordneten Bereichen oder der Lage adsorbiertener Atome oder Moleküle auf einer Oberfläche<sup>[55]</sup>. Das gleiche gilt für die Röntgen-Fluoreszenz nach der Erzeugung stehender Wellen an Oberflächen mit Synchrotronstrahlung<sup>[56]</sup>. Hier sind viele Entwicklungen im Gang, durch die in Zukunft sehr detaillierte Auskünfte über die Bindung an Oberflächen zugänglich werden sollten.

#### 4. Photoströme als Indikatoren

Photoströme treten auf, wenn die Lichtabsorption zur Freisetzung beweglicher Ladungsträger in einem Festkörper oder zur Ionisierung von Atomen oder Molekülen führt. In einem metallischen Leiter, der bereits sehr viele bewegliche Ladungsträger enthält, ist eine solche Wirkung der Lichtabsorption praktisch nicht nachweisbar, zumal die Lebensdauer der angeregten Zustände extrem kurz ist. Nur wenn es zur Elektronenemission in eine Nachbarphase kommt, aus der die Ladungsträger abgezogen werden können, kann man Photoströme an Metallen messen. Ganz anders ist es bei Halbleitern oder Isolatoren. Infolge der Bandlücke im elektronischen System ist hier die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände viel größer. Im Inneren dieser Materialien können zudem elektrische Felder auftreten, die eine Rekombination der angeregten Elektronen mit den entleerten Ausgangszuständen, den Defektelektronen  $h^{\circ}$ , durch räumliche Trennung verhindern. Analoges gilt für die Ionisation von Atomen oder Molekülen, falls diese in einem elektrischen Feld erfolgt.

Wenn Licht mit einer Quantenenergie, die größer ist als die Energielücke  $E_{\text{gap}}$  des Halbleiters, im Inneren des Halbleiters absorbiert wird, entstehen paarweise Leitungselektronen und Defektelektronen. Dies zeigt Abbildung 11 für das Energiebandschema eines n-leitenden Halbleiters. Liegt an dem Halbleiter eine anodische Spannung, d.h. befindet sich auf diesem eine positive Überschussladung, so entsteht beim n-Leiter unter der Oberfläche eine Randschicht, die an beweglichen Leitungselektronen verarmt

gung gekennzeichnet, zur Oberfläche getrieben, während die Leitungselektronen von dieser ferngehalten werden. Damit wird die Rekombination verhindert, und es entstehen meßbare Photoströme an Halbleiterelektroden. Die Quantenausbeute hängt von den Festkörpereigenschaften, insbesondere dem Absorptionskoeffizienten für das Licht und der mittleren Diffusionslänge der Defektelektronen ab. Sie erreicht bei ausreichender anodischer Spannung ein Maximum, das nahe bei 1 liegen kann<sup>[57-59]</sup>. Im folgenden werden einige Beispiele für Prozesse gegeben, bei denen Photoströme auftreten.

#### 4.1. Photooxidation von Halbleitern

Es hat sich gezeigt, daß die oxidative Zersetzung von Halbleitern durch die Anreicherung von Defektelektronen an der Grenzfläche zum Elektrolyten zustande kommt<sup>[60]</sup>. Defektelektronen sind Elektronen, die in bindenden Quantenzuständen des Festkörperrasters fehlen. Sie verringern daher die Festigkeit der Bindungen zu den nächsten Nachbarn. Falls sie die Oberfläche eines Festkörpers erreichen, sind sie zugleich ideale Reaktionspartner für nucleophile Reaktanten. Deshalb lassen sich p-Leiter durch Anlegen einer positiven Spannung im Kontakt mit einem wäßrigen Elektrolyten leicht oxidieren, da dieser neben Anionen auch Wassermoleküle als nucleophile Reaktanten enthält. Bei n-Leitern bedarf es der Belichtung, um Defektelektronen zu erzeugen. Bei anodischer Spannung werden diese zur Oberfläche getrieben, und der Photostrom wird ein Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Bei Germanium- und Siliciumelektroden treten in den Quantenausbeuten der Photoströme einige Besonderheiten auf, die eine zusätzliche Aussage über den Reaktionsablauf ermöglichen. So kann der Photostrom höher sein, als es der Quantenausbeute für die Erzeugung von Defektelektronen entspricht. Bei Silicium, das hier näher betrachtet werden soll, tritt diese Erhöhung der Quantenausbeute in wäßrigen Lösungen nur dann auf, wenn  $F^{\circ}$ -Ionen zugegen sind<sup>[61-63]</sup> (Abb. 12a). In Gegenwart von Fluorid entsteht als lösliches Reaktionsprodukt  $[SiF_6]^{2\circ}$ . In allen anderen Elektrolyten bilden sich Deckschichten aus schwerlöslichem Oxid. Falls Silicium direkt mit Fluorid reagieren kann, ist die Quantenausbeute doppelt so hoch wie während der Oxidbildung (vgl. Abb. 12a). Das sieht man auch am Verlauf des Photostroms, wenn man die Lichtintensität so weit erhöht, daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit den  $F^{\circ}$ -Ionen nicht mehr ausreicht, um alle verfügbaren Defektelektronen zu verbrauchen. Dann tritt das Wasser als Reaktionspartner an die Stelle der  $F^{\circ}$ -Ionen, und es setzt Oxidbildung ein (Abb. 12b). Bei höheren Lichtintensitäten beobachtet man nach relativ kurzer Zeit einen Abfall des Stroms, zunächst auf etwa die Hälfte und dann zu noch kleineren Werten. Wenn die Oxidschicht eine bestimmte Dicke erreicht hat, wird die Stromdichte nur noch durch die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids bestimmt.

Die genauere Analyse hat ergeben, daß bei niedrigen Lichtintensitäten und am Anfang des Versuchs der Photostrom doppelt so hoch ist, wie es der Nachlieferung von Defektelektronen zur Oberfläche entspricht. Das läßt sich mit der Annahme deuten, daß von den vier Oxidationsstufen, die von  $Si^0$  zu  $Si^{IV}$  führen, in Gegenwart von  $F^{\circ}$

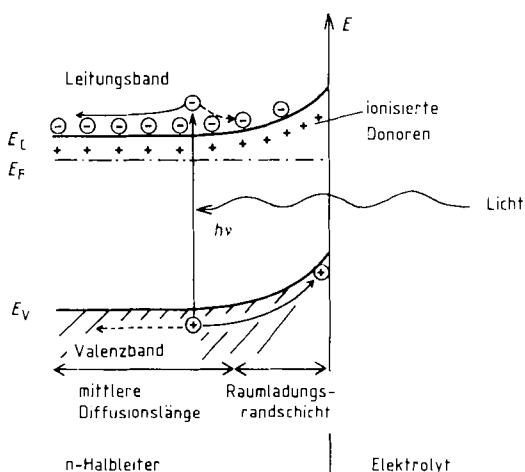


Abb. 11. Erzeugung von Photoströmen in einem n-leitenden Halbleiter bei Anlegen einer anodischen Spannung, dargestellt im Energiebanddiagramm.  $E_L$ ,  $E_V$  = Lage der Bandkanten von Leitungs- bzw. Valenzband;  $E_F$  = Fermi-Niveau. Das elektrische Feld in der Randschicht ist durch eine Verbiegung der Bandkanten gekennzeichnet.  $\ominus$  = Leitungselektron;  $\oplus$  = Defektelektron

ist. Es verbleiben in dieser Randschicht die unbeweglichen positiv geladenen Donoren, und dadurch entsteht dort ein elektrisches Feld. Die erzeugten Defektelektronen haben eine bestimmte Lebensdauer, während der sie zur Randschicht diffundieren können, sofern sie in einem Abstand von der Randschicht erzeugt wurden, der nicht größer ist als ihre mittlere Diffusionslänge. Wenn sie die Randschicht erreichen, werden sie von dem darin befindlichen elektrischen Feld, in Abbildung 11 durch eine Bandverbie-

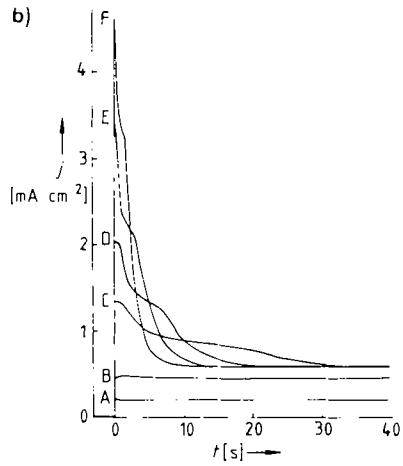
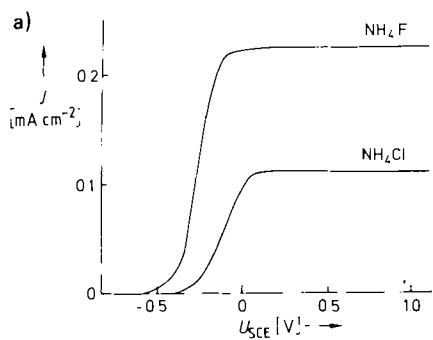


Abb. 12. a) Photostrom-Spannungs-Kurven für eine n-Si-Elektrode in 1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  und 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH = 4.5);  $j$  = Photostromdichte. b) Zeitlicher Verlauf der Photostromdichte für eine n-Si-Elektrode in 0.13 M  $\text{NH}_4\text{F}$  (pH = 4) bei konstanter anodischer Polarisation, aber verschiedenen Lichtintensitäten: A) 0.3 mW; B) 0.7 mW; C) 2.2 mW; D) 3.6 mW; E) 6 mW; F) 8.8 mW.

Ionen nur zwei je ein Defektelektron zu ihrer Einleitung benötigen. Die beiden anderen Schritte erfolgen in Wechselwirkung mit den  $\text{F}^\ominus$ -Ionen durch direkte Elektroneninjektion in das Leitungsband aus dem Zwischenprodukt, das ein ungepaartes Elektron enthält. Abbildung 13 zeigt oben den Reaktionsablauf für die ersten beiden Schritte und im unteren Teil, wie die Elektroneninjektion aus der energetischen Lage des ungepaarten Elektrons im Zwischenprodukt erklärt werden kann. Für die beiden nachfolgenden Schritte, die zu  $\text{SiF}_4$  führen, gilt ein analoger Mechanismus<sup>[63]</sup>.

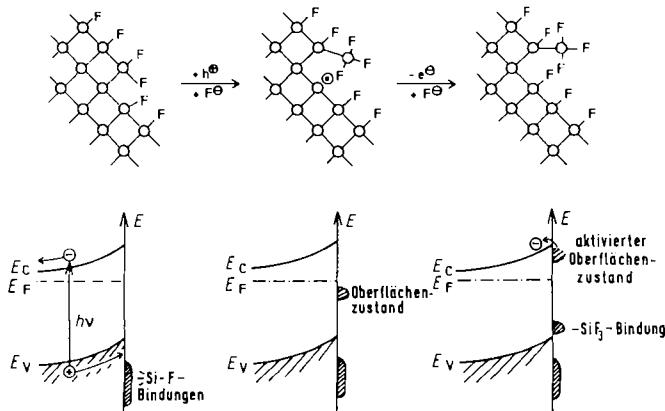


Abb. 13. Ablauf der Oxidation einer Si-Elektrode in fluoridhaltiger Lösung. Oben: Ablauf im zweidimensionalen Bindungsschema. Unten: Die zugehörigen Energiersterme der Elektronen im Energiebandmodell [63];  $h^\ominus$  = Defektelektron.

Ist die Oberfläche mit Oxid bedeckt, so daß die  $\text{F}^\ominus$ -Ionen nicht mehr direkt mit der Si-Oberfläche reagieren können, dann erfordert das weitere Wachstum der Oxidschicht vier Defektelektronen pro Si-Atom. Bei Germanium, dessen Oxid sich in Säuren oder Laugen leichter löst und dessen Bandlücke kleiner ist, wurde dieser Mechanismus, in dem zwei der vier Oxidationsschritte durch Elektroneninjektion in das Leitungsband erfolgen, schon bei der Reaktion mit  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen beobachtet<sup>[64]</sup>. Bei Halbleitern mit größerer Bandlücke wie GaAs, GaP, CdS und ZnO findet man dagegen keine Elektroneninjektion mehr aus den Zwischenprodukten, weil bei diesen Substanzen die Bindung des Elektrons im radikalartigen Zwischenprodukt noch so stark ist, daß das Elektron nicht durch thermische Aktivierung auf die Höhe des Leitungsbandes angehoben werden kann<sup>[57]</sup>.

#### 4.2. Photooxidation organischer Verbindungen

Die relative Lage der Energieniveaus, die von den Elektronen im Leitungsband und den Defektelektronen im Valenzband besetzt werden, zu den Niveaus des Elektrolyten kann dazu genutzt werden, die thermodynamische Reaktionsfähigkeit der (Defekt)elektronen gegenüber dem Elektrolyten durch eine Art Redoxpotential zu charakterisieren. Redoxpotentiale sind ein Maß für die Elektronenaffinität einer Substanz. Je positiver sie sind, um so größer (kleiner) ist die Tendenz, Elektronen aufzunehmen (abzugeben). Man kann die Redoxpotentiale mit der Austrittsarbeit von Elektronen aus einer kondensierten Phase ins Vakuum korrelieren: je größer die Austrittsarbeit, um so höher die Elektronenaffinität. Deshalb haben die unbesetzten Zustände des Valenzbandes eines Halbleiters, d. h. die Defektelektronen, eine sehr viel größere Elektronenaffinität als die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes. Mit Meßtechniken, die hier nicht näher besprochen werden können, ist es möglich, die Lagen der Bandkanten von Halbleitern in eine Skala der Redoxpotentiale von Elektrolyten einzufügen<sup>[17-19, 65, 66]</sup>.

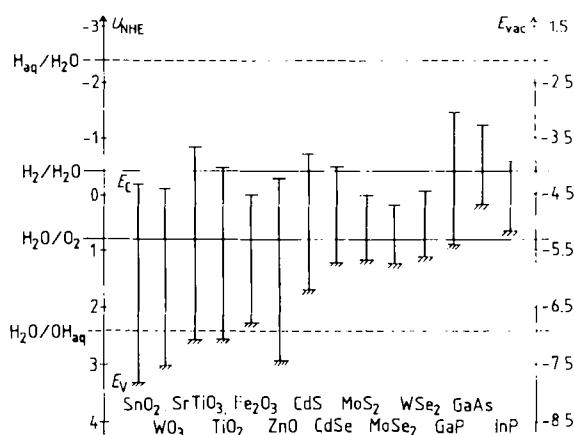


Abb. 14. Lage der Bandkanten von Halbleitern (bei pH = 7) in der Skala der Redoxpotentiale gegen NHE (links) und gegenüber dem Vakuumniveau über dem Elektrolyten (rechts).

Abbildung 14 zeigt ein solches Schema für eine Reihe von Halbleitern. Die Skala der Redoxpotentiale bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) ist hier in umgekehrter Richtung wie üblich aufgetragen, um zu zei-

gen, daß es sich um eine thermodynamische Skala für die Elektronenaffinität handelt. (Wenn man den Nullpunkt dieser Skala auf das Vakuumniveau bezieht, so liegt er bei  $-4.5$  V (vgl. die rechte Skala in Abb. 14).) Man sieht, daß elektronische Zustände im Leitungsband und im Valenzband je nach Halbleiter sehr unterschiedliche Redoxpotentiale haben. Je tiefer das Valenzband liegt, um so oxidierender sind Defektelektronen in ihm. Je höher das Leitungsband liegt, um so größer ist die Reduktionskraft der darin befindlichen Elektronen. Entsprechend bedarf es zur Extraktion eines Elektrons aus dem Valenzband, d.h. zur Injektion eines Defektelektrons, der oxidierten Komponente eines Redoxsystems mit einem Redoxpotential unterhalb der Kante des Valenzbandes, und die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband kann nur erfolgen durch die reduzierte Komponente eines Redoxsystems, dessen Redoxpotential sich oberhalb der Kante des Leitungsbandes befindet.

Man sieht aus der Lage der Valenzbandkanten der in Abbildung 14 eingetragenen Halbleiter, daß Defektelektronen im Valenzband im allgemeinen stark oxidierend sind. Das ist der energetische Grund für die Photozersetzung der Halbleiter, die wir in Abschnitt 4.1 betrachtet haben. Falls im Elektrolyten aber Stoffe vorhanden sind, die mit den Defektelektronen reagieren, d.h. durch diese oxidiert werden können, konkurrieren diese Reaktionen mit der Zersetzung und unterdrücken sie in manchen Fällen völlig. Das ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für den Betrieb von photoelektrochemischen Solarzellen<sup>[67-69]</sup>.

Es überrascht also nicht, daß am Kontakt zum Halbleiter, wenn in diesem Defektelektronen erzeugt werden, organische Verbindungen oxidiert werden können. Wenn man allerdings die Konkurrenz zwischen der Oxidation einer gelösten Verbindung und der anodischen Zersetzung des Halbleiters quantitativ erfassen will, kommt man um eine Analyse der Reaktionsprodukte im Elektrolyten oder eine Messung des Gewichtsverlustes des Halbleiters nicht umhin. Wir wollen hier jedoch auf solche Fragen nicht eingehen, sondern wiederum nur eine Besonderheit in der Größe der Photoströme betrachten, die uns einen Einblick in den Reaktionsablauf vermittelt. Denn auch hier wurde unter bestimmten Bedingungen eine Zunahme der Quantenausbeute des Photostroms beobachtet (vgl. Diskussion der Siliciumoxidation in Abschnitt 4.1), und zwar bei der Oxidation von Carbonsäuren, Aldehyden und Alkoholen<sup>[70-72]</sup>.

Abbildung 15 zeigt, daß der Photostrom von n-leitendem ZnO, der bei anodischer Spannung einen konstanten Wert erreicht, nach Zugabe von Ameisensäure ansteigt. Ameisensäure wird in zwei Stufen oxidiert: Zunächst entsteht unter Abgabe eines Protons das Radikal  $\text{HCOO}^\cdot$ . Dafür wird ein Defektelektron benötigt. Dieses Radikal kann jedoch durch Abgabe eines Elektrons an das Leitungsband weiter oxidiert werden, so daß eine Verdopplung der Quantenausbeute zustande kommt. Bei den in Abbildung 15 wiedergegebenen Versuchen wird die Verdoppelung nicht voll erreicht. Das liegt daran, daß die konkurrierenden Reaktionen Photozersetzung und Wasser-oxidation, die ausschließlich Defektelektronen verbrauchen, nicht völlig unterdrückt werden können.

Ein Vergleich der energetischen Verhältnisse der einzelnen Redoxreaktionen mit den Redoxeigenschaften der

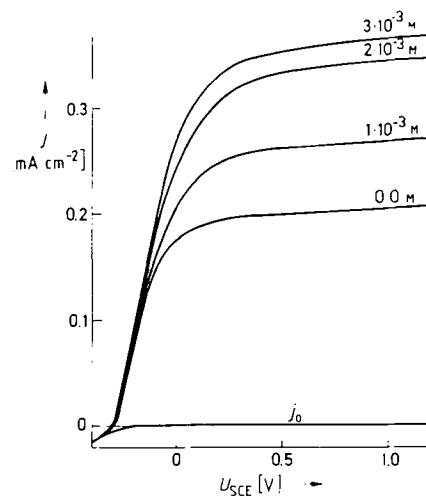


Abb. 15. Photostrom-Spannungs-Kurven von n-ZnO-Elektroden in 0.5 M  $\text{NaClO}_4$  ( $\text{pH}=4$ ) ohne und mit Zusatz von Ameisensäure in drei verschiedenen Konzentrationen. Als Nullpunkt der Stromdichtheitskala wurde die Dunkelstromdichte  $j_0$  gewählt.

Elektronen des Valenzbandes und des Leitungsbandes macht deutlich, daß die Abgabe eines Elektrons im zweiten Schritt energetisch überaus wahrscheinlich ist. Das Redoxpotential der Bruttoreaktion mit zwei Ladungsumsätzen ist bekannt. Der erste Oxidationsschritt, der zur Bildung des Radikals führt, erfordert mehr Energie als die Gesamtreaktion und hat deshalb ein entsprechend positiveres Redoxpotential. Im zweiten Schritt wird diese zusätzlich erforderliche Energie wieder abgegeben; er hat deshalb ein um den gleichen Betrag negativeres Redoxpotential. Die Redoxpotentiale für die Brutto- und Teilreaktionen der Oxidation von Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol sind in Abbildung 16 relativ zur Lage der Bandkanten von ZnO aufgezeichnet; die Redoxpotentiale der nicht bekannten Teilreaktionen wurden dazu aus thermodynamischen Daten über die Bildungsenergie der Radikale in der Gasphase abgeschätzt. Trotz der Ungenauigkeit dieser Abschätzung zeigt das erhaltene Bild deutlich, daß der erste Schritt durch ein Defektelektron eingeleitet werden muß, daß dessen Energie aber auch genügend groß ist, um die Oxidation zu vollziehen. Der zweite Schritt, mit einem Redoxpotential weit im Bereich des Leitungsbandes, kann dann mit schneller Elektroneninjektion folgen. Analoges gilt für die Oxidation von Methanol und Formaldehyd<sup>[70, 71, 73]</sup>.

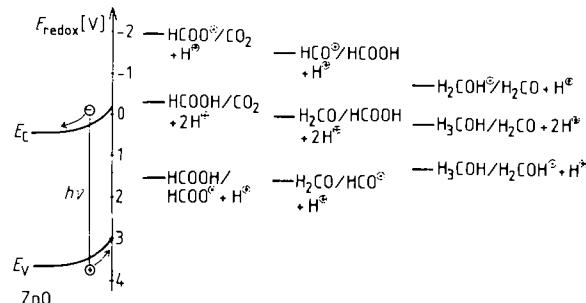


Abb. 16. Lage der Redoxpotentiale für die Brutto- und Teilreaktionen der Oxidation von Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol.

Die außerordentlich große Oxidationskraft von Defektelektronen in Halbleitern, deren Valenzband in der Redox-

potentialskala von Abbildung 14 sehr tief liegt, hat praktische Konsequenzen: Man kann damit beispielsweise erklären, warum Pigmente wie  $TiO_2$  bei Belichtung organische Verbindungen, mit denen sie in Kontakt stehen – wie etwa die Binder –, sehr leicht photooxidieren und daher zersetzen können.

#### 4.3. Deckschichten auf Metallen

Die Passivität von Metallen gegen Korrosion beruht auf der Bildung schützender, meist oxidischer Deckschichten, die den weiteren Angriff eines Oxidationsmittels verhindern oder sehr verlangsamen. Diese Deckschichten haben Halbleitereigenschaften oder sind in kompakter Form sogar Isolatoren. Wenn Licht von ihnen absorbiert wird und gleichzeitig in ihnen eine elektrische Spannung vorliegt, können Photostrome entstehen. Da die Deckschichten oft sehr dünn sind, wird meist nur ein Bruchteil des Lichts in ihnen absorbiert. Das hindurchgehende Licht wird teilweise am Metall reflektiert und kann dann nochmals zum Photostrom beitragen. Infolge der geringen Schichtdicke bildet sich meist nur eine begrenzte Raumladung aus, und das elektrische Feld erstreckt sich über die gesamte Schicht. Auch wenn die Schicht ein Isolator ist, entstehen beim Vorhandensein einer elektrischen Spannung Photostrome, falls bewegliche Ladungsträger bei der Lichtabsorption freigesetzt werden. Abbildung 17 zeigt die notwendigen Bedingungen im Energiebanddiagramm. Die elektrische Feldstärke in der Schicht entspricht in diesem Bild dem Gradienten der Bandkanten; positive Steigung bedeutet ein negatives Feld. Mißt man ein Photostrom-Spektrum, so kann dies zur Charakterisierung der Deckschicht benutzt werden<sup>[74–76]</sup>.

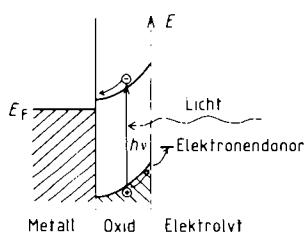


Abb. 17. Erzeugung eines Photostroms in einer halbleitenden oder isolierenden Deckschicht auf einem Metall, dargestellt im Energiebanddiagramm.

Aus der Vielzahl von Beispielen seien hier Versuche an Zinn herausgegriffen<sup>[77]</sup>. Die Korrosion von Zinn in alkalischer Lösung wird nur unvollständig durch die Entstehung einer OXidschicht unterdrückt. Der Photostrom ist hier deshalb von einem starken Dunkelstrom überlagert, von dem er durch modulierte Lichteinstrahlung und Lock-In-Technik getrennt werden muß. Dank dieser Technik ist die Nachweisempfindlichkeit dann doch sehr hoch.

In Abbildung 18a sind cyclisch durchlaufene Strom-Spannungs-Kurven und die zugehörigen Photoströme bei einer konstanten Wellenlänge aufgezeichnet. Die Schichtdicke und ihre Zusammensetzung ändern sich während des Spannungscycles periodisch, ebenso wie die Stromdichte. Die Potentialabhängigkeit des Dunkelstroms (sehr große Hysterese) ist sehr verschieden von der des Photo-

stroms, dessen Verhalten auf zwei Potentialbereiche mit verschiedenen Eigenschaften der Deckschicht hindeutet. Das zeigt sich am deutlichsten, wenn man den Photostrom in einem cyclischen Durchlauf nur innerhalb bestimmter Bereiche verfolgt, nachdem man einen stationären Zustand der Elektrode in diesen Potentialbereichen abgewartet hat. Die Kurven B und C der Abbildung 18a geben diesen Befund wieder. Man sieht deutlich, daß der Photostrom bei verschiedenen Potentialen einsetzt.

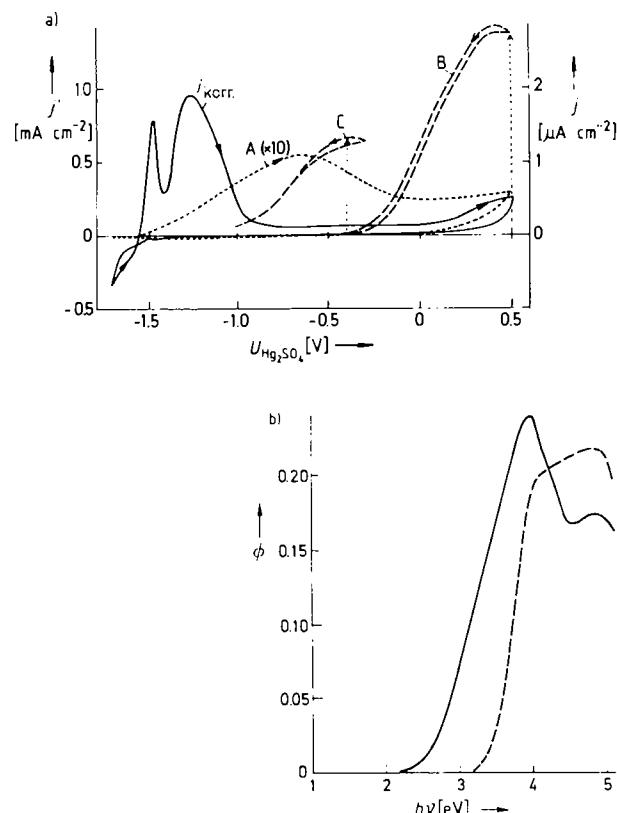


Abb. 18. a) Cyclische Strom-Spannungs-Kurven für eine Zinnelektrode in 1 M KOH. Durchgezogene Linie: Dunkelstrom; gestrichelte Linien: Photoströme bei Belichtung mit  $\lambda = 350 \text{ nm}$  A) während eines Cyclus zwischen  $-1.6$  und  $+0.5 \text{ V}$  (gegen  $Hg/Hg_2SO_4$ ,  $1 \text{ M } H_2SO_4$ ); B) während eines Cyclus zwischen  $+0.5$  und  $-0.5 \text{ V}$ , ausgehend vom stationären Zustand bei  $+0.5 \text{ V}$ ; C) während eines Cyclus zwischen  $-0.4$  und  $-1.0 \text{ V}$ , ausgehend vom stationären Zustand bei  $-0.4 \text{ V}$  [77].  $j$  = Photostromdichte;  $j'$  = Korrosionsstromdichte. b) Photostromspektren als Funktion der eingestrahlten Energie. Durchgezogene Kurve: an Deckschicht auf Sn, die bei  $+0.5 \text{ V}$  gebildet wurde (Abb. 18a, B). Gestrichelte Kurve: an einer durch Aufdampfen (Chemical Vapor Deposition) bei  $400^\circ\text{C}$  erzeugten  $SnO_2$ -Schicht auf Stahl.  $\Phi$  = Quantenausbeute.

Die Photostromspektren unterscheiden sich in diesen Bereichen ebenfalls, wenn auch die Unterschiede nicht so markant sind und nur auf unterschiedliche Hydroxidgehalte und Fehlordnungsgrade der Deckschicht hinweisen, die jeweils sehr von den Entstehungsbedingungen abhängen. Abbildung 18b zeigt das Photostromspektrum für die bei  $+0.5 \text{ V}$  entstandene Deckschicht (entsprechend Kurve B der Abb. 18a) und zum Vergleich das einer durch Aufdampfen erzeugten  $SnO_2$ -Schicht. Die bei  $400^\circ\text{C}$  erzeugte Schicht ist sehr viel besser geordnet und beginnt daher erst bei weit höherer Quantenenergie des Lichts zu absorbieren. Die Verschiebung der Absorptionskante der elektrochemisch gebildeten Passivschicht zu größeren Wellenlängen bezeugt die große Zahl von elektronischen Störstellen in dieser schlecht geordneten Deckschicht.

Die Aussagekraft der Photostromspektren ist begrenzt. Für eine genauere chemische und elektronenenergetische Analyse der entstehenden Deckschichten muß man zu den Methoden der Oberflächenphysik greifen, die nur ex situ angewendet werden können, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben worden ist.

#### 4.4. Sensibilisierung von Halbleitern

Ein Halbleiter, der Licht in einem größeren Wellenlängenbereich nicht selbst absorbiert, kann dafür durch absorbierende Stoffe an seiner Oberfläche sensibilisiert werden. Wenn diese Stoffe im angeregten Zustand elektrische Ladung auf den Halbleiter übertragen können und ein elektrisches Feld an der Phasengrenze existiert, das die Rückreaktion verhindert, treten Photoströme auf, deren Wellenlängenabhängigkeit die Absorptionseigenschaften des Sensibilisators wiedergibt<sup>[20, 78, 79]</sup>. Als Sensibilisatoren werden vor allem Farbstoffe verwendet, da die Quantenausbeute (bezogen auf das einfallende Licht) nur bei einem sehr großen Extinktionskoeffizienten des adsorbierten Stoffes höhere Werte erreicht. Als Modellsubstanz für solche Experimente dienen vor allem Halbleiter, die im Sichtbaren transparent sind wie ZnO<sup>[80]</sup> oder TiO<sub>2</sub><sup>[81]</sup>. Abbildung 19

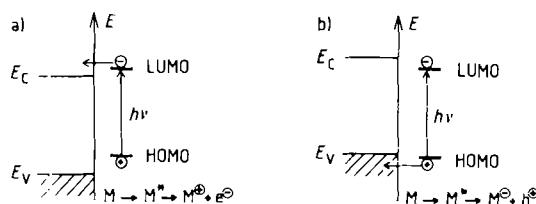


Abb. 19. Energiekorrelationen für die Ladungsübertragung zwischen elektronisch angeregten Molekülen und Halbleitern: a) Elektroneninjektion in das Leitungsband. b) Elektronenextraktion aus dem Valenzband = Defektelektroneninjektion.

zeigt das Prinzip der sensibilisierenden Ladungsübertragung im Energiediagramm des Halbleiters und des adsorbierten Moleküls M. Dabei ist angenommen, daß sich im angeregten Zustand ein Elektron im LUMO des nicht angeregten Moleküls befindet und daß das entleerte Niveau das HOMO des Moleküls im Grundzustand ist. Die Abbildung zeigt die beiden Möglichkeiten der Sensibilisierung: Für die meisten Systeme trifft Abbildung 19a zu, d.h. daß das LUMO oberhalb der Leitungsbandkante liegt und deshalb eine Photooxidation durch Elektroneninjektion möglich ist; Abbildung 19b zeigt den selteneren Fall, daß das HOMO unterhalb der Valenzbandkante liegt und deshalb eine Photoreduktion des adsorbierten Moleküls durch Defektelektroneninjektion eintreten kann. Zur Messung des Photostroms muß der Halbleiter in Sperrrichtung polarisiert sein, da sonst entweder die Farbstoffe bereits im Dunkeln oxidiert bzw. reduziert werden können oder eine schnelle Rekombination erfolgt. Deshalb braucht man zum Nachweis des Falls (a) einen n-Leiter, für den Fall (b) einen p-Leiter.

Die Silberhalogenide sind ebenfalls Halbleiter, wenn auch ihre Leitfähigkeit im Dunkeln auf der Beweglichkeit der Silber-Ionen im Kristallgitter beruht. Dieser letztere Umstand bringt erhebliche Schwierigkeiten für die Messung von elektronischen Photoströmen mit sich, die aber

mit der Lock-In-Technik überwunden werden konnten. So wurden Sensibilisierungsmessungen an Silberhalogenidkristallen möglich<sup>[82, 83]</sup>. Abbildung 20 zeigt ein Photostromspektrum, aufgenommen an einer dünnen AgCl-Einkristallscheibe, sowie das Absorptionsspektrum des verwendeten Farbstoffs. Das Photostromspektrum ist dem Absorptionsspektrum ähnlich, wenn auch die Bande verbreitert und nach längeren Wellenlängen verschoben ist. Letzteres ist eine Folge der Wechselwirkung des elektronisch angeregten Moleküls mit dem Kristall. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, soll Abbildung 20 nur zeigen, daß man auch diesen für die Photographie so wichtigen Vorgang mit elektrochemischen Methoden nachweisen kann. Die Quantenausbeute in der Photographie ist allerdings im allgemeinen erheblich höher als bei diesen elektrochemischen Versuchen, weil in der photographischen Emulsion die injizierten Elektronen von Silber-Ionen auf Zwischen-Gitterplätzen sehr schnell eingefangen werden. Die so entstehenden Ag-Atome bilden dann durch Zusammenlegung den Entwicklungsfähigen Keim. Diesen Prozeß kann man jedoch nicht als Photostrom registrieren, weil der Strom durch den Einfang des Elektrons unterbrochen wird. Deshalb wurde die photoelektrochemische Messung mit dotierten Kristallen ausgeführt, die keine Silber-Ionen auf Zwischen-Gitterplätzen sondern nur Silber-Ionen-Leerstellen enthielten<sup>[83]</sup>. Sie bietet die Möglichkeit, Farbstoffe auf ihre energetische Lage und Wirksamkeit für die Ladungsübertragung zu untersuchen, ohne dazu den Umweg über die photographische Entwicklung gehen zu müssen.

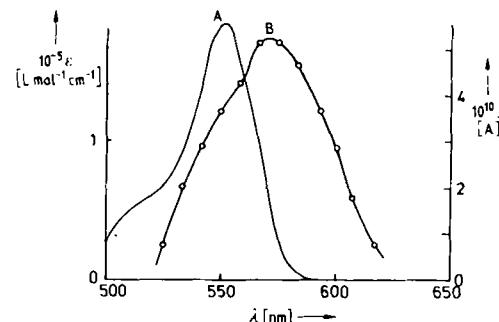


Abb. 20. A) Absorptionsspektrum ( $\epsilon$ ) von Rhodamin B in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und B) Photostrom  $I$  an einem mit Rhodamin B sensibilisierten AgCl-Kristall (dotiert mit CdCl<sub>2</sub>) [83].

#### 5. Lumineszenz als Indikator

Wenn eine Redoxreaktion sehr fern vom Gleichgewicht, d.h. bei sehr hoher Überspannung, abläuft, können elektronisch angeregte Zustände durch die Elektronenübertragung erzeugt werden. Die anschließende Energiedissipation ist normalerweise strahlungslos, d.h. die Überschußenergie wird in Schwingungen und andere „Wärmespeicher“ übertragen. In manchen Fällen kommt es jedoch auch zur strahlenden Energieabgabe. Dies läßt sich an Elektroden vor allem dann beobachten, wenn der angeregte Zustand im Halbleiter durch die Injektion von Minoritäten erzeugt wird<sup>[22-24]</sup>. Aber auch an Metallen konnte kürzlich eine Lichtaussendung beobachtet werden, und zwar als die entsprechende Redoxreaktion bei sehr hoher Überspannung abließ<sup>[25]</sup>.

## 5.1. Lumineszenz aus Halbleiterelektroden

Aus den bei der Photooxidation an Halbleitern beschriebenen Energiekorrelationen (vgl. Abb. 14 in Abschnitt 4.2) ergibt sich, daß Oxidationsmittel nur dann Defektelektronen injizieren können, wenn ihr Redoxpotential etwa gleich groß wie oder positiver als das Redoxpotential der Valenzbandkante ist. Entsprechend können Reduktionsmittel nur dann Elektronen injizieren, wenn ihr Redoxpotential gleich groß wie oder negativer als das Redoxpotential der Leitungsbandkante ist. Was geschieht, wenn Defektelektronen in einen n-Leiter injiziert werden? Solange dieser n-Leiter anodisch polarisiert ist, werden seine Leitungselektronen von der Oberfläche ferngehalten, die Defektelektronen dagegen an ihr festgehalten. Eine Defektelektroneninjektion in die Oberfläche führt dann zur Korrasion des Halbleiters, ohne daß dabei normalerweise ein Strom gemessen wird. Erst wenn die angelegte Spannung die Elektronen nicht mehr von der Oberfläche fernhält oder sie an dieser sogar anreichert, mißt man einen Reduktionsstrom. Thermodynamisch gesehen erfolgt die Reduktion dann bei einer sehr hohen Überspannung; diese ist um so höher, je größer die Bandlücke des Halbleiters ist. Es gibt nun zwei Möglichkeiten für den Ablauf der Reduktion unter diesen Bedingungen (Abb. 21):

- Die Elektronen können direkt auf den Acceptor im Elektrolyten übergehen. Die Überschußenergie wird vom Acceptor und von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen in Form von Schwingungsanregungen aufgenommen und anschließend in Wärmebewegung dissipiert. Die Geschwindigkeit des Elektronenübergangs wird dann von den Franck-Condon-Faktoren für die Anregung der Schwingungen bestimmt.
- Es werden trotz der Gegenwart von Elektronen an der Oberfläche weiter Defektelektronen injiziert, die jetzt mit Elektronen rekombinieren können. Diese Rekombination kann strahlungslos sein, was an der Grenzfläche normalerweise der Fall ist. Sie kann aber auch mit einer Abstrahlung der Überschußenergie verbunden sein, was an Halbleitern bei Lichteinstrahlung als Photolumineszenz beobachtet werden kann.

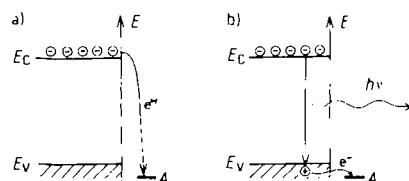


Abb. 21. Zwei Wege für die Reduktion eines Elektronenacceptors an einem Halbleiter. Wenn der Acceptor A Defektelektronen injiziert (Fall b), kann Lumineszenz auftreten.

Versuche an n-Leitern, bei denen man Photolumineszenz kennt, haben ergeben, daß recht häufig Lumineszenz auftritt, wenn an diesen Leitern sehr oxidierende Verbindungen reduziert werden<sup>[22-24]</sup>. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 22a, in der eine Strom-Spannungs-Kurve für die Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$  an n-Galliumphosphid und die Potentialabhängigkeit der Lumineszenzintensität zu sehen sind<sup>[84]</sup>. Abbildung 22b zeigt das Spektrum des Lumineszenzlichts.  $U_{fb}$  (Abb. 22a) ist die Spannung, bei der sich auf dem Halbleiter keine Überschlußladung befindet (das

Flachbandpotential). Bei dieser Spannung ist die Konzentration der Elektronen an der Oberfläche gleich der im Innern. Obwohl bei positiverer Spannung die Elektronen von der Oberfläche ferngehalten werden, sieht man, daß der Reduktionsstrom bereits vor Erreichen dieses Potentials einsetzt; das heißt, daß trotz der Potentialbarriere bereits Elektronen in genügender Zahl zur Oberfläche gelangen und dort mit den injizierten Defektelektronen rekombinieren können. Eine Lumineszenzstrahlung tritt jedoch erst auf, wenn das Flachbandpotential nahezu erreicht ist. Sie steigt nach Unterschreiten von  $U_{fb}$  stark an.

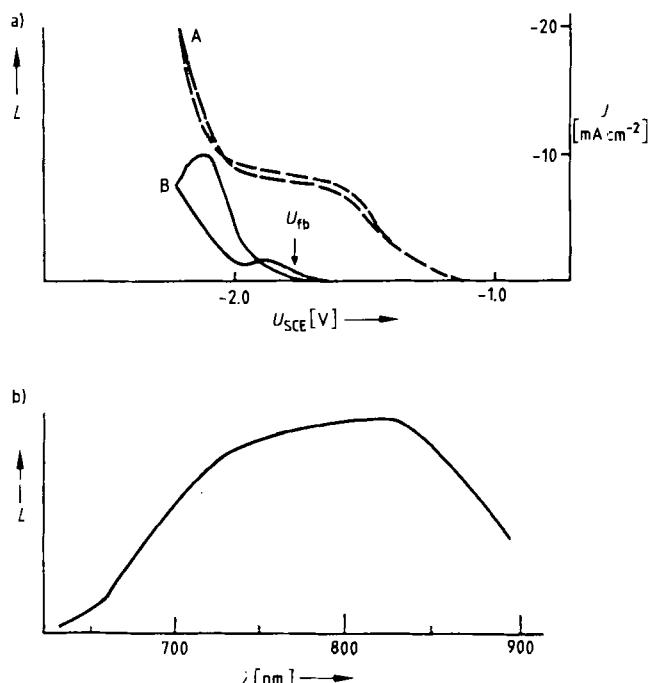


Abb. 22. Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$  in 1 M KOH an einer n-GaP-Elektrode. a) Strom-Spannungs-Kurve (A) und Potentialabhängigkeit der Lumineszenz (B) in 0.1 M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ -Lösung (die Hysterese ist auf chemische Veränderungen der Oberfläche zurückzuführen). b) Zugehöriges Lumineszenzspektrum [84]. L = Lumineszenz in relativen Einheiten.

Offenbar ist die Rekombination an der Oberfläche strahlungslos. Wenn jedoch Defektelektronen ins Innere des Halbleiters diffundieren können, bevor sie an der Oberfläche durch Rekombination vernichtet werden, entsteht Lumineszenz. Bei Spannungen negativer als das Flachbandpotential reichern sich Elektronen an der Oberfläche an. Dabei entsteht ein elektrisches Feld, das die Defektelektronen in das Volumen des Halbleiters hineinzieht, und die Strahlungsintensität wächst. Das gemessene Lumineszenzspektrum (Abb. 22b) entspricht dem der Lumineszenz, die man durch Belichtung des Halbleiters mit energiereichem Licht, das im Volumen absorbiert wird, auslösen kann<sup>[84]</sup>.

Dieser Befund beweist, daß für den Mechanismus der Elektronenübertragung Fall b (vgl. Abb. 21b) vorherrscht. Das entspricht auch der theoretisch begründeten Annahme, daß Elektronen bevorzugt zwischen Energietermen mit gleicher Energie übertragen werden<sup>[85-87]</sup>. Die Zunahme der Lumineszenz im Potentialbereich kathodisch vom Flachbandpotential zeigt dies sehr deutlich; denn trotz der stärkeren Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche, die den Mechanismus a begünstigen sollte, nimmt die Lu-

mineszenz weiter zu, weil mehr Defektelektronen ins Volumen gelangen können.

## 5.2. Lumineszenz aus Metallektroden

Bei Metallektroden gibt es keine scharfe Unterscheidung zwischen den Energiebändern im Bereich der Elektronen, die zur Stromleitung beitragen können. Sie überlappen sich, und es gibt keine Energilücke. Demzufolge ist auch die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände extrem kurz und eine strahlende Rekombination sehr unwahrscheinlich. Bei Elektroneninjektionen aus dem Vakuum in Metalle konnte trotzdem eine Abstrahlung der Überschußenergie beobachtet werden (inverse Photoemission)<sup>[88]</sup>. Die injizierten Ströme in diesen Experimenten sind klein. In der elektrochemischen Reaktion lassen sich sehr viel größere Ströme erreichen. Die Frage war nun, ob man bei genügend großer Überspannung auch an elektrochemischen Elektroden solche Lumineszenz beobachten konnte.

Da die erreichbaren Überspannungen durch die Zersetzungsspannung des Lösungsmittels begrenzt sind, ist Wasser als Lösungsmittel nicht geeignet. Die Versuche wurden deshalb in nicht-wäßrigen Lösungen ausgeführt. Dabei zeigte sich in der Tat, daß die Oxidation einer Verbindung mit sehr negativem Redoxpotential bei sehr positiven Spannungen<sup>[89]</sup> ebenso wie die Reduktion einer Verbindung mit sehr positivem Redoxpotential bei sehr negativen Spannungen<sup>[90,91]</sup> zu einer Lichtemission führt. Solche Experimente sind naturgemäß nur mit Edelmetallektroden, die bei den erforderlichen positiven Redoxpotentialen nicht korrodieren, möglich und zeigen, daß die Elektronenübertragung zwischen Metall und zu oxidierender bzw. reduzierender Verbindung bei sehr hohen Überspannungen zu elektronisch angeregten Zuständen im Metall führt. Dabei handelt es sich um Elektronen in Energieniveaus weit oberhalb bzw. um Defektelektronen in solchen weit unterhalb des Fermi-Niveaus. Elektroden in diesen Zuständen können ihre Überschußenergie als Strahlung abgeben. Abbildung 23 zeigt die möglichen Prozesse im Energieschema. Rechts sind die Energieterme in der zu oxidierenden (Abb. 23a) bzw. reduzierenden Verbindung (Abb. 23b) eingezeichnet, links die im Metall, die beim Elektronenübergang besetzt bzw. entleert werden. Die Energie wird zwar nach dem Elektronenübergang zum ganz überwiegenden Teil durch strahlungslose Elektron-Elektron-Wechselwirkung dissipiert, das Experiment belegt jedoch, daß auch strahlende Übergänge auftreten.

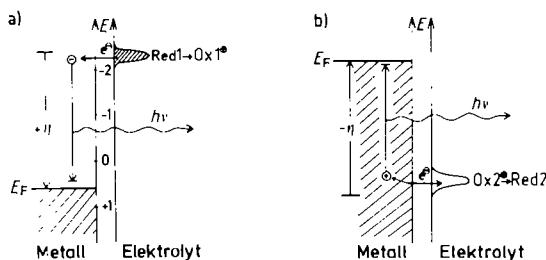


Abb. 23. Prinzip der Erzeugung von Lumineszenzstrahlung durch a) Elektroneninjektion, b) Defektelektroneninjektion, wenn Redoxreaktionen an Metallen bei hoher Überspannung ablaufen.  $\eta$  = Energiedifferenz zwischen dem Redoxpotential der zu oxidierenden bzw. reduzierenden Verbindung und dem Fermi-Niveau des Elektrodenmetalls.

Abbildung 24 zeigt Spektren des in einem der Abbildung 23a entsprechenden Versuch abgestrahlten Lichts für verschiedene Überspannungen<sup>[92]</sup>. Man sieht, daß der Erwartung dieses Modells entsprechend die Strahlung sich zu kleineren Wellenlängen, d. h. höheren Energien verschiebt, wenn die Überspannung erhöht wird. Damit ist das Modell der äquipotentialen Elektronenübertragung auch für Metallektroden experimentell nachgewiesen.

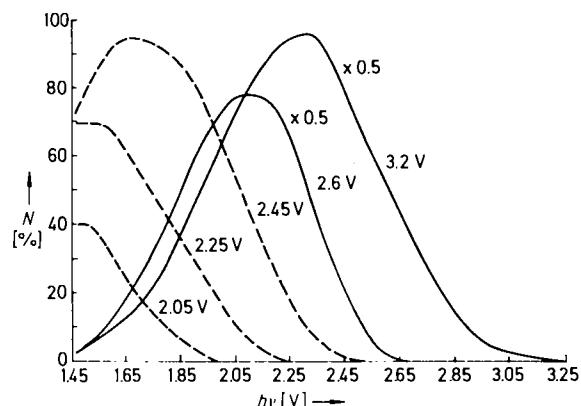


Abb. 24. Lumineszenzspektren, erzeugt durch Elektroneninjektion aus reduziertem *trans*-Stilben ( $0.02 \text{ M}$  in Acetonitril,  $0.2 \text{ M}$  an  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ ) bei den im Bild angegebenen Überspannungen. Durchgezogene Kurven an Gold, gestrichelte an Silberektroden (nach McIntyre [92]).  $N$  = Intensität.

## 6. Ausblick

Die Erfahrungen, die mit den hier beschriebenen spektroskopischen Methoden gewonnen worden sind, haben wesentlich dazu beigetragen, daß das Verständnis für den molekularen Ablauf elektrochemischer Prozesse und die Zusammenhänge mit den elektronischen Eigenschaften der Elektroden gewachsen ist. Um darüber hinaus Informationen über den Einfluß der Oberflächenstruktur von Elektroden zu gewinnen, müssen wohldefinierte Einkristalloberflächen untersucht werden. Auch dabei haben die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technik und die damit anwendbar gewordenen Untersuchungsmethoden wesentliche Fortschritte ermöglicht. Die Oberflächenstruktur läßt sich an Elektroden nach deren Überführung ins Ultrahochvakuum mit Elektronenbeugungsmethoden (LEED = Low Energy Electron Diffraction oder RHEED = Reflective High Energy Electron Diffraction) bestimmen<sup>[15,93]</sup>. Durch EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) kann man die Abstände einzelner Atome zu ihren nächsten Nachbarn ermitteln, was sogar an Elektroden *in situ* möglich ist<sup>[94]</sup>. Die Fluoreszenzstrahlung von Atomen in einer Adsorptionsschicht auf einer sehr gut präparierten Einkristalloberfläche, die auf Anregung durch das Feld einer stehenden Röntgen-Strahlwelle (mit Synchrotronstrahlung auf diese Bedingung abgestimmt) zurückzuführen ist, läßt sich zur genauen Abstands- und Lagebestimmung auf der Oberfläche nutzen, ein ebenfalls *in situ* anwendbares Verfahren<sup>[56]</sup>. Schließlich darf man große Hoffnungen auf die Rastertunnelmikroskopie zur Bestimmung der Oberflächenstruktur von Elektroden setzen, vor allem wenn es gelingt, diese Technik *in situ*, d. h. mit der Elektrode im Elektrolyten zu betreiben, was derzeit in mehreren Laboratorien erprobt wird.

Trotz aller Kompliziertheit elektrochemischer Systeme zeichnet sich in den geschilderten Entwicklungen ein Weg ab, mit einem interdisziplinären, methodischen Ansatz ein tieferes Verständnis der Reaktionsabläufe auf atomar/molekularer Ebene zu gewinnen, das schließlich auch für die vielen, komplexen technischen Verfahren der Elektrochemie seine Früchte tragen wird.

Eingegangen am 12. August 1987 [A 650]

- [1] L. Tronstad, *Z. Phys. Chem. Abt. A* 142 (1929) 241; *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933) 235.
- [2] R. H. Müller in P. Delahay, C. W. Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9, Wiley, New York 1973, S. 167.
- [3] B. D. Cahan, *Surf. Sci.* 56 (1976) 354.
- [4] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 985.
- [5] A. Bewick, S. Pons in R. J. H. Clark, R. E. Hester (Hrsg.): *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 12, Wiley, New York 1985, S. 1.
- [6] J. K. Foley, C. Korzeniewski, J. L. Daschbach, D. Pons in A. J. Bard (Hrsg.): *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 14, Dekker, New York 1986, S. 309.
- [7] J. D. E. McIntyre in P. Delahay, C. W. Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9, Wiley, New York 1973, S. 61.
- [8] D. M. Kolb in R. J. Gale (Hrsg.): *Spectroelectrochemistry*, Plenum, New York 1988.
- [9] W. N. Hansen, A. Prostak, *Phys. Rev.* 174 (1968) 500.
- [10] J. D. E. McIntyre, *Surf. Sci.* 37 (1973) 658.
- [11] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 80; *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 163.
- [12] Zusammenfassende Berichte in R. K. Chang, T. E. Furtak (Hrsg.): *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York 1982.
- [13] J. S. Hammond, N. Winograd, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 80 (1977) 123.
- [14] D. M. Kolb, W. N. Hansen, *Surf. Sci.* 79 (1979) 205.
- [15] D. M. Kolb, *Z. Phys. Chem. Munich* 154 (1987) 179.
- [16] G. C. Barker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 728.
- [17] Yu. Ya. Gurevich, Yu. V. Pleskov, Z. A. Rotenberg: *Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau Plenum, New York 1980.
- [18] H. Gerischer in P. Delahay, C. W. Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1, Wiley, New York 1961, S. 139.
- [19] Yu. V. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich: *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau Plenum, New York 1986.
- [20] H. Gerischer, F. Willig, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 31.
- [21] W. West, *Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 35.
- [22] K. H. Beckmann, R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 368.
- [23] B. Pettinger, H.-R. Schöppel, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 849.
- [24] A. B. Ellis in R. B. Hall, A. B. Ellis (Hrsg.): *Chemistry and Structure at Interfaces: New Laser and Optical Techniques*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, Deerfield Beach, FL (USA) 1986, S. 245.
- [25] R. McIntyre, J. K. Sass, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 196 (1985) 199.
- [26] A. Bewick, K. Kunimatsu, S. Pons, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 465.
- [27] H. Neugebauer, G. Nauer, N. Brinda-Konopik, G. Gidaly, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 122 (1981) 381.
- [28] T. Davidson, S. Pons, A. Bewick, P. P. Schmit, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 125 (1981) 237.
- [29] W. G. Golden, K. Kunimatsu, H. Seki, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1275.
- [30] J. W. Russel, J. Overend, K. Scanlon, M. Severson, A. Bewick, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3066; 87 (1983) 293.
- [31] V. S. Bagotski, Yu. B. Vassiliev, O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 81 (1977) 229.
- [32] J. Willau, O. Wolter, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 185 (1985) 163.
- [33] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 121 (1981) 343.
- [34] K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 213 (1986) 149.
- [35] N. Sheppard, T. T. Nguyen in R. J. H. Clark, R. E. Hester (Hrsg.): *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 5, Heyden, London 1978, S. 67.
- [36] T. Iwasita, W. Vielstich, E. Santos, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 229 (1987) 367.
- [37] S. Wilhelm, W. Vielstich, H. W. Buschmann, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 229 (1987) 377.
- [38] D. F. A. Koch, D. E. Scaife, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 302.
- [39] B. O. Seraphin in A. Beer (Hrsg.): *Semiconductors and Semimetals*, Vol. IX, Academic Press, New York 1972, S. 1.
- [40] R. Adžić, E. Yeager, B. D. Cahan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 85 (1977) 267.
- [41] W. J. Plieth, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 105.
- [42] B. Pettinger, U. Wenning, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 1326.
- [43] J. Schneider, D. M. Kolb, A. Otto, unveröffentlicht.
- [44] R. M. Schmidt, W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 201 (1986) 163.
- [45] D. M. Kolb in H. Gerischer, C. W. Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 11, Wiley, New York 1978, S. 125.
- [46] R. Kötz, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* 97 (1980) 575.
- [47] R. K. Chang, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 296.
- [48] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 75 (1979) 790.
- [49] M. Kerker, D.-S. Wang, H. Chow, O. Siiman, L. A. Bumm in R. K. Chang, T. E. Furtak (Hrsg.): *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York 1982, S. 109.
- [50] B. Pettinger, A. Gerolymatou, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 359.
- [51] P. Hildebrand, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6017.
- [52] T. Solomun, W. Richtering, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 412.
- [53] D. M. Kolb, L. Rath, R. Wille, W. N. Hansen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1108.
- [54] W. Richtering, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1987.
- [55] J. Stöhr, R. Jaeger, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4111.
- [56] G. Materlik, M. Schmäh, J. Zegenhagen, W. Uelhoff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 292.
- [57] W. Gärtner, *Phys. Rev.* 116 (1959) 84.
- [58] H. Reiss, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 937.
- [59] J. Reichman, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 574.
- [60] H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329.
- [61] R. Memming, G. Schwandt, *Surf. Sci.* 4 (1966) 109.
- [62] M. Matsumura, S. R. Morrison, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 144 (1983) 113; 147 (1983) 157.
- [63] H. Gerischer, M. Lübke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 394.
- [64] H. Gerischer, F. Beck, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* 24 (1960) 378.
- [65] H. Gerischer in H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Hrsg.): *Physical Chemistry*, Vol. 9A, Academic Press, New York 1970, S. 463.
- [66] R. Memming in B. E. Conway (Hrsg.): *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum, New York 1983, S. 529.
- [67] H. Gerischer, *Top. Appl. Phys.* 31 (1979) 115.
- [68] A. Heller (Hrsg.): *Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells*, Proceedings 77-3, The Electrochemical Society, Princeton 1977.
- [69] M. Grätzel (Hrsg.): *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York 1983.
- [70] W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 818.
- [71] E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 1285.
- [72] Y. Maeda, A. Fujishima, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1781.
- [73] H. Gerischer, unveröffentlicht.
- [74] J. F. McAleer, L. M. Peter, *Faraday Discuss. R. Soc. Chem.* 70 (1980) 67.
- [75] U. Stimming, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 415.
- [76] L. M. Peter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 419.
- [77] T. D. Burleigh, H. Gerischer, unveröffentlicht.
- [78] D. Möbius in H. Gerischer, J. J. Katz (Hrsg.): *Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry (Dahlem Workshop Reports Life Sci.* 12), Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 171.
- [79] R. Memming in S. G. Davison (Hrsg.): *Progress in Surface Science*, Vol. 17, Pergamon, New York 1984, S. 7.
- [80] H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 437; 73 (1969) 251.
- [81] T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1391.
- [82] H. Gerischer, H. Selzle, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 799.
- [83] H. Gerischer, B. Bressel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1083.
- [84] B. Smandek, H. Gerischer, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1101.
- [85] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966; 43 (1965) 679.
- [86] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* 26 (1960) 233; 27 (1961) 48.
- [87] V. G. Levich in P. Delahay, C. W. Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 4, Wiley, New York 1966, S. 249.
- [88] V. Dohse, *Progr. Surf. Sci.* 13 (1983) 225.
- [89] R. McIntyre, J. K. Sass, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 651.
- [90] R. McIntyre, D. K. Roe, J. K. Sass, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 488.
- [91] J. Ouyang, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4058.
- [92] R. McIntyre, unveröffentlicht.
- [93] M. S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 349.
- [94] I. Blum, H. D. Abruna, J. White, J. G. Gordon II, G. L. Borges, M. G. Samant, O. R. Melroy, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6732.