

Das Wachstum von Rhodium auf einer Graphit(0001)- und einer Rhenium(0001)-Oberfläche

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht am Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dipl. Chem. Olaf Kurtz
aus Köln
1999

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1994 bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Christmann angefertigt.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Klaus Christmann gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und das große Interesse am Fortgang der Arbeit. Ich möchte mich vor allem für die gewährten Freiheiten und die anregenden Diskussionen bedanken.

Herrn Dr. Felix Stolze danke ich ganz besonders herzlich für seinen selbstlosen Einsatz gegen die technischen Unwägbarkeiten einer UHV – Kammer und die dauerhafte moralische Unterstützung.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Rudolf Cames, Michael Gottfried, Astrid Heiland, Regine Küster, Claudia Luhmann, Astrid Mohr, Uwe Muschiol, Manfred Parschau, Peter Rech, Dirk Schlatterbeck, Klaus Schmidt, Pia Schmidt, Sven Schroeder, Claus Schröter, Karin Schubert, Antje Vollmer und Ronald Wagner danke ich für die außerordentlich angenehme Arbeitatmosphäre, die fachliche und menschliche Unterstützung sowie die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen zu meiner Arbeit.

Den Mitarbeitern aus der Mechanikerwerkstatt und Herrn Schwartz aus der Elektronik danke ich für die kreative und schnelle Bearbeitung der Aufträge.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß ich mich immer auf sie verlassen kann und sie im richtigen Moment immer für mich da waren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Konferenzbeiträge geleistet:

Untersuchungen zur Keimbildung und zum Wachstum von Rhodiumschichten auf einer Re(0001) – Oberfläche

O. Kurtz und K. Christmann

Verhandl. DPG (VI) **32** 877 (1997)

Wachstum und Legierungsbildung von Rhodium auf einer Re(0001) – Oberfläche

A. Mohr, O. Kurtz und K. Christmann

Verhandl. DPG (VI) **33** 864 (1998)

Untersuchungen zur Keimbildung und zum Wachstum von Rhodiumschichten auf einer Graphit(0001) (HOPG) – Oberfläche

O. Kurtz und K. Christmann

Verhandl. DPG (VI) in Druck

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	8
2	DIE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	12
2.1	DIE RASTERTUNNELMIKROSKOPIE (STM).....	12
2.1.1	<i>Grundsätzliches zur STM - Abbildung</i>	12
2.1.2	<i>Theoretische Beschreibung des Abbildungsverhaltens des STM und ihre Problematik</i>	15
2.2	DIE PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE	18
2.2.1	<i>Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)</i>	19
2.2.2	<i>Die Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS)</i>	22
2.3	DIE AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES).....	24
2.4	BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN (LEED)	25
2.5	DIE THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS).....	27
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR KEIMBILDUNG UND ZUM FILMWACHSTUM	30
3.1	KEIMBILDUNG UND WACHSTUM DÜNNER FILME.....	30
3.1.1	<i>Makroskopisches Modell</i>	30
3.1.2	<i>Mikroskopisches Modell</i>	32
3.1.2.1	Atomare Prozesse beim Filmwachstum	33
3.1.2.1.1	Die Oberflächendiffusion	33
3.1.2.1.2	Die homogene Keimbildung.....	35
3.1.2.1.3	Die heterogene Keimbildung.....	37
3.1.3	<i>Übergang vom 2D - zum 3D - Wachstum</i>	39
3.1.4	<i>Akkommodation der Gitterfehlpassung</i>	40
4	EXPERIMENTELLES	43
4.1	DIE ULTRAHOCHVAKUUMSYSTEME.....	43
4.1.1	<i>Die Leybold – Heraeus - Kammer</i>	43
4.1.1.1	Datenaufnahme und Auswertung	46
4.1.1.2	Die Graphit-Probe.....	46
4.1.1.3	Die Rhodiumquelle.....	48
4.1.2	<i>Die VG - Kammer</i>	49

4.1.2.1	Das Rastertunnelmikroskop (STM).....	52
4.1.2.2	Die Probenhalterung für das HOPG und den Re(0001) - Kristall.....	55
4.1.2.3	Die Probenpräparation.....	56
4.1.2.4	Die Rhodium - Quelle.....	58
5	DAS RHODIUMWACHSTUM AUF EINEM HOPG - KRISTALL.....	60
5.1	DER GRAPHIT - KRISTALL.....	60
5.2	DAS RH/GRAPHIT - SYSTEM.....	68
5.2.1	<i>Die STM - Ergebnisse</i>	68
5.2.2	<i>Die Ergebnisse der Röntgenphotoemissionsspektroskopie</i>	79
5.2.3	<i>Die Ergebnisse der Ultravioletphotoelektronenspektroskopie</i>	86
5.2.4	<i>Zusammenfassung</i>	91
5.3	DISKUSSION.....	92
5.3.1	<i>Wachstum und Struktur</i>	92
5.3.1.1	Graphit als Trägermaterial.....	92
5.3.1.2	Keimbildung und 3D – Wachstum bei Raumtemperatur.....	93
5.3.2	<i>Elektronische Struktur des Rh/Graphit – Systems</i>	102
5.3.2.1	Einfluß des Substrats auf die Bindungsenergie(BE) – Verschiebung der Rumpfelektronen im XPS.....	102
5.3.2.2	Einfluß der Clustergröße auf die elektronische Struktur des Rhodiums.....	105
5.3.2.3	Interpretation der Valenzbandspektren.....	108
5.3.3	<i>Der Metall – Isolator - Übergang</i>	112
5.3.4	<i>Zusammenfassung</i>	118
6	DAS WACHSTUM VON RHODIUM AUF EINER RE(0001) - OBERFLÄCHE	120
6.1	SCHWEFEL- UND SAUERSTOFFSTRUKTUREN AUF DER RE(0001) – OBERFLÄCHE IN DER PHASE DER PROBENPRÄPARATION.....	120
6.1.1	<i>Schwefelstrukturen auf der Re(0001) - Oberfläche</i>	121
6.1.2	<i>Sauerstoffstrukturen auf der Re(0001) - Oberfläche</i>	132
6.2	DIE RE(0001) – OBERFLÄCHE.....	138
6.3	DIE ERGEBNISSE ZUM RH/RE(0001) – SYSTEM.....	140
6.3.1	<i>Die STM – Ergebnisse</i>	140
6.3.2	<i>Die XPS - Untersuchungen</i>	148
6.3.3	<i>Die AES - Resultate</i>	155
6.3.4	<i>Ergebnisse der LEED – Messungen</i>	156

6.3.5	<i>Die Metall -Thermodesorptionsexperimente</i>	157
6.3.6	<i>Die CO – Thermodesorption</i>	159
6.3.7	<i>Zusammenfassung</i>	168
6.4	DISKUSSION.....	170
6.4.1	<i>Das Wachstum von Rhodium auf Re(0001) bei Raumtemperatur</i>	170
6.4.1.1	Keimbildung und Wachstum im Submonolagenbereich in den STM – Aufnahmen	170
6.4.1.2	Die Stärke der Rh/Re – Wechselwirkung.....	173
6.4.1.3	Das CO – Desorptionsverhalten im Kontext der bimetallischen Wechselwirkung und der Rh - Filmmorphologie	175
6.4.2	<i>Das Wachstum von Rhodium bei erhöhten Temperaturen und Legierungsbildung.</i>	183
6.4.2.1	Das Rh/Re – Phasendiagramm und die Mischbarkeit beider Metalle	183
6.4.2.2	Hinweise auf Legierungsbildung im Rh/Re - System	185
6.4.2.3	Triebkraft der Legierungsbildung.....	189
6.5	ZUSAMMENFASSUNG	190
7	SCHLUBBETRACHTUNG UND AUSBLICK	192
8	SUMMARY	194
9	LITERATURVERZEICHNIS	1946

Lebenslauf

Persönliche Daten:	Name:	Olaf Kurtz
	Anschrift:	Akazienstr. 12, 10823 Berlin
	Geburtsdatum:	02.05.1968
	Geburtsort:	Köln
	Familienstand:	ledig
Schulausbildung:	1974 – 1978	Grundschule in Frechen
	1978 – 1982	Gymnasium in Frechen
	1982 – 1987	Max Ernst – Gymnasium in Brühl
Studium:	WS 1987/88 –	Studium der Chemie an der Freien Universität
	WS 1993/94	Berlin
	04. 1994	Diplom Chemie
	07. 1994	Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Christmann
Beschäftigungs- verhältnisse:	01. 1991 – 12.1992:	Teilzeitbeschäftigter Mitarbeiter am Hahn - Meitner Institut Berlin
	07. 1994 – 12. 1998:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie, Institut für Physikalische und Theoreti- sche Chemie der Freien Universität Berlin