

1 Einleitung

Anhand des Wachstums dünner metallischer Filme auf Isolatoren, Halbleitern und Leitern lassen sich zahlreiche Phänomene studieren, die sowohl von theoretisch physikalischem als auch von sehr praktischem chemischem Interesse sind. Diese Verbindung zweier großer Bereiche der Naturwissenschaften (Physik und Chemie) ist der große Reiz dieses Arbeitsgebietes. Darüber hinaus bildet es Perspektiven zu vielfältigen direkten industriellen Anwendungen, wie z. B. die Beschichtung von Werkstoffen mit dünnen metallischen Filmen als Korrosionsschutz, die Darstellung dünner magnetischer Schichten zu Datenspeicherzwecken in der Elektro- und Halbleitertechnik. Spezielle optische Eigenschaften vieler Filmmaterialien prädestinieren sie überdies für die Herstellung hochwertiger Spiegel.

Die Entwicklung und die Erforschung von Katalysatoren bildet einen weiteren wichtigen Schwerpunkt aktueller Forschung. Kaum eine chemische Reaktion wird heute ohne den Einsatz von Katalysatoren durchgeführt. In dem Bereich der heterogenen Katalyse (v. a. auf den Gebieten der Stoffumwandlung und des Umweltschutzes) bilden Metalle wie nichtmetallische Materialien (z. B. Keramiken, Aktivkohle, Graphit) die Träger für katalytisch aktive Metalle, die in hoher Dispersion oder als Film auf ihnen vorliegen. Die Metall/Träger – Wechselwirkung (u. a. Adhäsionskräfte, Ladungstransfer, chemische Bindungen) nimmt Einfluß auf die Mobilität der dispersen Teilchen, den Wachstumsmechanismus, die Chemisorption von Gasen an den Adsorbatpartikeln und die Wirksamkeit des Katalysators. Ein Beispiel hierfür ist die Darstellung höhermolekularer organischer Verbindungen aus einem H_2/CO – Gasgemisch unter Verwendung eines Übergangsmetall – Katalysators [Mue79]. Die wichtigsten Grundreaktionen, bei denen Rhodium als Katalysator dient, sind die Methanierung, die Methanol – Synthese und das Fischer – Tropsch Verfahren.

Seine besondere Eigenschaft, den Wirkungsgrad bezüglich der CO – Oxidation und der NO_x – Reduktion zu steigern, macht Rhodium auch zu einem elementarem Bestandteil des Autoabgaskatalysators. Als Legierungsanteil (1 – 10%) neben Platin wird es außerdem bei der Ammoniakverbrennung eingesetzt, um die NO – Ausbeute zu erhöhen (Salpeterherstellung). Auch in der homogenen Katalyse findet Rhodium als komplexbildendes Zentralatom innerhalb von Hydrierungen und Carbonylierungen vielfältigen Einsatz. Als Carbonylkomplex in der „Monsanto“ – Essigsäure Darstellung katalysiert es z. B. die Insertion von CO in CH_3OH , was schließlich zu dem gewünschten Endprodukt H_3CCOOH führt. Der bekannteste Rhodi-

umkatalysator ist das Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) ((Ph₃P)₂RhCl), der Wilkinson – Katalysator, der als wichtigster Hydrierungskatalysator überhaupt gilt.

Abgesehen von seiner katalytischen Bedeutung findet Rhodium noch als Legierungsbestandteil mit Rhenium zur Herstellung thermisch hochstabiler Materialien Verwendung (z. B. Einsatz als Thermoelemente, Werkstoffe). Sein großes Reflexionsvermögen weist das Rhodium als Belagmaterial hochwertiger Spiegel aus, und seine Korrosionsbeständigkeit macht es als Schutzfilm auf anderen Werkstoffen wertvoll („Rhodierung“).

Auf chemisch inerten Trägermaterialien können struktursensitive Reaktionen an reaktiven Metallfilmen sowie die sich mit der Clustergröße des Deponats ändernden physikalischen Eigenschaften besonders gut studiert werden. Für Arbeiten an struktursensitiven Reaktionen, vor allem der O₂ - und CO – Adsorption bzw. deren Koadsorption, seien hier stellvertretend die von Matolín et al. [Mat93], Nehasil et al. [Neh97, 95] und Williams et al. [Wil97] durchgeführten Untersuchungen genannt. Die Keimbildung und der Übergang der Rhodiumcluster vom nichtmetallischen zu dem metallischen Zustand wurde auf Isolatoren wie auf Halbleitern gleichermaßen untersucht. So z. B. auf Al₂O₃ [Alt88], [Lib97], [Bil83, 85], [Maš95], TiO₂ [Ber96, 97], [Sad84], [And91] sowie auf NaCl und Glimmer [Maš95].

In der vorliegenden Arbeit bildet Rhodium das Bindeglied zwischen zwei großen Abschnitten, deren Unterteilung auf der Verwendung zweier unterschiedlicher Trägermaterialien, Graphit und Rhenium, für die Rhodiumdeposition beruht. Daraus ergeben sich unterschiedliche Schwerpunkte innerhalb der Diskussionen, die aber auch Gemeinsamkeiten aufweisen. Dies wird auch durch eine umfassende Literaturübersicht dokumentiert.

Rhodium sollte nach thermodynamischen Überlegungen auf Graphit dreidimensional aufwachsen und kaum chemische Wechselwirkungen mit der Unterlage zeigen. Die Struktur der entstehenden Rhodiuminseln ist deshalb von großem Interesse, da sie die eigentliche Oberfläche des aktiven Katalysators bilden. Die Erfindung und rasante Entwicklung des Rastertunnelmikroskops ermöglicht ein genaues Abbild der aufwachsenden Metallinseln bzw. des Films im Realraum und läßt Rückschlüsse auf substratbedingte Einflüsse zu. Beim Rh/Graphit – System lassen sich z. B. wegen der Weichheit des Graphits durch dessen Bearbeitung und die Manipulation der Oberfläche lange, dünne und leitende Metallfäden als Adsorbatstruktur erzeugen.

Neben der Morphologie und dem Wachstumsmechanismus besteht schließlich auch noch großes Interesse an den elektronischen Eigenschaften der Rh - Cluster und ihrer Abhängigkeit von

Einleitung

der Partikelgröße. Zur Klärung dieser Problematik wurde vor allem die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.

In bimetallic Systemen gewinnen die chemische Wechselwirkung und die Gitterfehlpassung gegenüber dem Metallwachstum auf Isolatoren und Halbleitern erheblich an Bedeutung. Auch hier ist die Rastertunnelmikroskopie neben elektronischen Untersuchungsmethoden zur Klärung von Filmwachstum und Morphologie unentbehrlich. Atomare Auflösung der Adsorbatsinseln zeigen Fernordnungen und Überstrukturen des Adsorbats und geben Hinweise darauf, inwieweit sich das aufgedampfte Metall der Kristallstruktur des Substrates anpaßt oder ob es in der ihm eigenen Struktur aufwächst. Hieraus resultiert eine veränderte Grenzflächenenergie, die Richtung und Ausmaß der Gitterfehlpassung bestimmt. Sie kann auch Ursache für eine Durchmischung beider Komponenten und so mitverantwortliche Triebkraft für die Ausbildung von Oberflächen- und Volumenlegierungen sein. Der Bedeutung der Legierungsbildung soll durch eine ausführliche Diskussion für das Rh/Re(0001) – System entsprochen werden.

Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie kann wertvolle Aussagen zu der chemischen Wechselwirkungen, zum Ladungstransfer oder zu den oben beschriebenen Legierungsbildungsprozessen zwischen den beiden Metallen liefern. Nicht immer reicht ihre Auflösung aber aus, um die auf Metallen generell geringen chemischen Verschiebungen nachzuweisen. Eine indirekte Methode zur Erfassung der Stärke der chemischen Wechselwirkung beider Komponenten bieten Desorptionsexperimente mit verschiedenen Gasen in Abhängigkeit von der Menge des deponierten Metalls. Der Vergleich mit dem Desorptionsverhalten dieser Gase von diversen Einkristallobertflächen des aufwachsenden Metalls lassen Rückschlüsse auf die Morphologie des Films und die chemische Wechselwirkung zwischen den Metallen zu.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. Nach einem allgemeinen Teil, in dem die verwendeten experimentellen Methoden beschrieben und einige physikalische Vorstellungen zum Filmwachstum von Metallen auf Trägermaterialien geäußert werden, folgt die Beschreibung der UHV – Kammern samt der Probenpräparation, der unablässigen Voraussetzung um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen zu gewährleisten. Beide Systeme werden separat voneinander besprochen, der Aufbau der Kapitel ist jedoch einheitlich und gliedert sich in eine Beschreibung der Verunreinigungen und Defektstrukturen der Oberflächen, bevor die Reinheit der Probe sichergestellt und anhand ihrer kristallographischen und physikalischen Daten charakterisiert werden konnte. Danach erfolgt die Präsentation der Meßergebnisse und deren Diskussion unter Einbeziehung der in der Literatur bereits

publizierten Ergebnisse an vergleichbaren Systemen. Den Schluß bildet jeweils eine Zusammenfassung für die einzelnen Teilsysteme, der übergeordnet eine systemübergreifende Schlußbemerkung und ein Ausblick folgen.