

1 Einleitung

Ende der achtziger Jahre zeigte eine Reihe von Arbeiten vor allem von M. Haruta [1,2], dass das eher für seine Reaktionsträgheit geschätzte Gold in geeigneter Form die Oxidation von Kohlenmonoxid bereits unter 0°C katalysierte! Besonders aktiv war Gold, wenn es in Partikelgrößen kleiner als 4 nm auf Trägeroxiden wie α -Fe₂O₃ oder Co₃O₄ vorlag [2]. Sowohl Goldnanopartikel als auch die Oxide allein zeigten erst bei deutlich erhöhten Temperaturen Reaktivität. Es liegt also ein synergetischer Effekt zwischen Goldnanopartikeln und Oxidträger vor, der für das Gold/Titandioxid-System besonders ausgeprägt ist. Was ist die Ursache für diesen Synergismus? Wie funktioniert die katalytische Oxidation von CO? Antworten auf diese Fragen soll die Untersuchung von Gold/Titanoxid-Modellsystemen geben. Diese Modellsysteme sollen möglichst ideal bezüglich Struktur und Zusammensetzung sein, aber gerade noch katalytisch aktiv. M. Valden schrieb bereits 1998 [3], dass nanodisperses Gold auf einkristallinem TiO₂, speziell der Rutil(110)-Oberfläche, tatsächlich bei einer Temperatur von 350K aktiv ist. Einkristallines Titandioxid ist ein Halbleiter und damit nur in leicht reduzierter Form für die Untersuchung mit Elektronen, insbesondere Röntgenphotoelektronenspektroskopie, geeignet [4]. Für die Untersuchung der Energetik der Wechselwirkung von Adsorbaten (CO, O₂) mit diesen Modellkatalysatoren ist die Thermodesorptionsspektroskopie eine wichtige Methode. Die Güte der damit gewonnen Ergebnisse hängt entscheidend von der Genauigkeit der Temperaturbestimmung ab. Da aber die Wärmeleitfähigkeit der Titandioxide deutlich schlechter als die von Metallen ist, sollten nicht Titandioxideinkristalle, sondern Titandioxidfilme auf metallischen Einkristallen als Modell dienen. Filme besitzen gegenüber Einkristallen auch den Vorteil, dass wegen der begrenzten Substanzmenge Änderungen der Zusammensetzung an der Oberfläche nicht über das „unendliche“ Reservoir des Volumens wieder ausgeglichen werden können.

Obwohl die (110)-Oberfläche der thermodynamisch stabilen Titandioxidmodifikation Rutil mit zu den am besten untersuchten Oxidoberflächen gehört [4], gibt es nur wenige Untersuchungen von Titanoxidfilmen [5-13]. Neben nicht aufgeklärten Strukturen [10] werden ausschließlich Rutil als Modifikation und bis auf eine Ausnahme [9] die Rutil(110)-Oberfläche gefunden. Allerdings zeigt sich in einigen Anwendungen (Photokatalyse [14,15], Solarzellen [16]) Anatas als die relevante Modifikation. Insofern ist es nicht nur von rein akademischem Interesse, durch geeignete Substratwahl über Epitaxie andere Titandioxid-Modifikationen als Rutil herzustellen. Zwei Substrate sollten diesem Zweck dienen – zum einen die Rhenium(10-10)-Oberfläche mit einer Grabenstruktur und rechteckigen

Elementarzelle und zum anderen die hexagonale, glatte Ruthenium(0001)-Oberfläche. Die Rutheniumoberfläche zeigt eine sehr gute Größenanpassung an Oberflächen der Brookit und Rutil-Modifikation, die hexagonale Rutheniumoberfläche hingegen bietet den rechteckigen Elementarzellen der Titandioxidmodifikationen eine eher schlechte Anpassung.

Die Untersuchungen am Ruthenium erfolgten mittels Rastertunnelmikroskopie (STM), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Das Titanoxid/Ruthenium-System wurde mit den Methoden der Streuung langsamer Ionen (LEIS), Beugung langsamer Elektronen (LEED), XPS und der Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Entwicklung eines Schichtenwachstums-Modells, in dem mittels eines einzigen Parameters die drei prinzipiellen thermodynamischen Wachstumsmodi (Lagenwachstum, Lagen- und dann Inselwachstum sowie nur Inselwachstum) eingestellt werden können. Die aufgrund dieses Modells berechneten XPS-Signalintensitäten können direkt mit dem Experiment verglichen werden und geben so (also *ohne* abbildende Verfahren wie z.B. STM) Aufschluss über den Wachstumsmodus.

Die Arbeit gliedert sich in einen allgemeinen Teil, in dem die Substrate und Titanoxide, die Messmethoden, Grundlegendes zum Filmwachstum sowie das Schichtenwachstums-Modell beschrieben werden. Anschließend erfolgt die Darstellung der Ergebnisse zu jedem System einschließlich der Diskussion. Abschließend werden die Systeme verglichen und ein Ausblick auf Gold auf den erhaltenen Titanoxidfilmen gegeben.