

## 2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über die verschiedenen Arten von Wachstumsmechanismen dünner Filme. Unter Berücksichtigung von thermodynamischen, kinetischen und mikroskopischen Aspekten werden dann die beim Kristallwachstum dünner Filme auf einer Festkörperoberfläche auftretenden atomaren Prozesse genauer beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Titrationsexperimente mit Kohlenmonoxid durchgeführt. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird auf das theoretische Modell der Bindung von CO an metallischen Oberflächen Bezug genommen.

### 2.1 Theoretische Betrachtungen zum Filmwachstum

Makroskopisch lassen sich drei wesentliche Formen des Wachstums metallischer Filme auf Metalloberflächen unterscheiden. Eine schematische Abbildung dieser Wachstumsmodi ist in Abbildung 2.1. dargestellt.

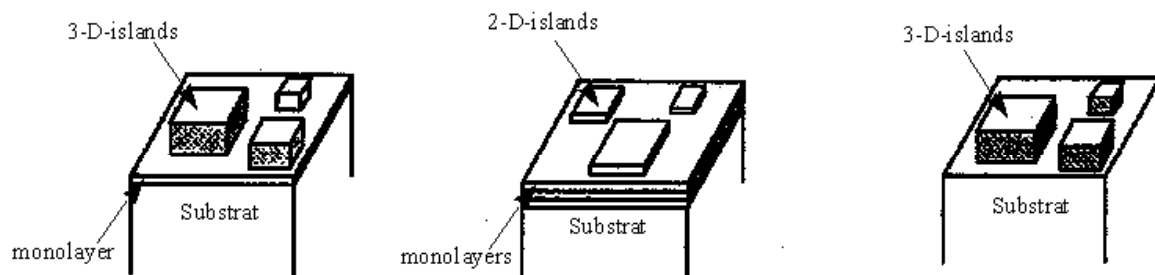


Abb. 2.1: Darstellung der Wachstumsmoden [NIC95]

Nach Bauer [BAU58] lässt sich das thermodynamisch begünstigte Wachstumsverhalten dünner Filme unter Vernachlässigung von Randeffekten, Interdiffusionsprozessen und Verbindungsbildung zwischen Substrat und Adsorbat aus den Werten der spezifischen Oberflächenenergien von Substrat  $\sigma_S$  und Adsorbat  $\sigma_A$  und der Grenzflächenenergie  $\sigma_{A,S}$  ableiten. Es gilt:

$$\Delta = \sigma_A + \sigma_{A,S} - \sigma_S \quad (2.1)$$

Für den Fall, dass Adsorbat und Substrat identische Materialien sind, sind die spezifischen freien Oberflächenenergien  $\sigma_A$  und  $\sigma_S$  gleich und die Grenzflächenenergie  $\sigma_{A,S}$  ist gleich Null. Entsprechend Gleichung 2.1 erhält man:

$$\Delta \leq 0 \quad (2.2)$$

Unter diesen Bedingungen ist eine komplette Benetzung der Oberfläche von Substrat mit Adsorbat möglich, das Kristallwachstum erfolgt Lage für Lage. Dieses Wachstumsverhalten bezeichnet man auch als Frank van der Merwe- Wachstum.

Lagenwachstum wird auch bei bimetallischen Systemen beobachtet. Aufgrund zunehmender Spannungsenergie, die auf eine zunehmende Diskrepanz der Gitterparameter (*misfit*) mit wachsender Filmdicke zurückzuführen ist, erhöht sich die Grenzflächenenergie von Lage zu Lage, so dass ab einer kritischen Filmdicke Bedingung (2.2) nicht mehr erfüllt ist. Das weitere Wachstum erfolgt dann dreidimensional. Jedoch gibt es nur wenige bimetallische Systeme, die obige Bedingung für alle Monolagen erfüllen, oftmals entspricht das Wachstumsverhalten einer der folgenden Wachstumsarten.

Ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat viel kleiner als die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorbatatomen, resultiert eine positive Grenzflächenenergie. Entsprechend Gleichung 2.1 sollte für Inselwachstum folgende Bedingung erfüllt sein

$$\Delta > 0. \quad (2.3)$$

Dieses Wachstumsverhalten wird auch als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Inseln wachsen zunächst unabhängig voneinander auf dem Substrat auf und koaleszieren, wenn überhaupt, erst bei sehr hohen Bedeckungen, was dann zur Ausbildung einer geschlossenen Filmage führt. Dieses Wachstumsverhalten beobachtet man häufig beim Wachstum von Metallen auf Alkalihalogeniden, Graphit und Glimmer, die jeweils eine viel höhere freie Oberflächenenergie besitzen als die Metalle.

Eine Kombination der oben beschriebenen Wachstumsarten ist das Stranski-Krastanov-Wachstum. Bei diesem Wachstumsmodus wachsen erst eine oder mehrere Monolagen Adsorbat lagenartig auf dem Substrat auf, wobei Bedingung 2.1 für jede Lage erfüllt sein muss. Auf dieser Zwischenschicht wächst das Adsorbat bei weiterer Adsorption inselartig auf, wobei Bedingung (2.3) erfüllt sein muss. Das Stranski-Krastanov-Wachstum wird sehr häufig bei den Systemen Metall/Metall und Metall/Halbleiter beobachtet.

Trotz der genannten Bedingungen ist das genaue Wachstumsverhalten schwer vorhersagbar, da die Grenzflächenenergien meist nicht hinreichend bekannt sind. Außerdem setzt das Modell ein thermodynamisches Gleichgewicht voraus, welches in der Regel bei den gewöhnlich verwendeten Temperaturen nicht vorliegt. Zum genaueren Verständnis des Wachstumsverhalten ist es deshalb wichtig die mikroskopischen Prozesse und deren Kinetik auf der Oberfläche zu betrachten. Diese werden nachfolgend vorgestellt.

### 2.1.1 Atomare Prozesse auf der Oberfläche

Definiertes Filmwachstum erfordert Kenntnisse über die atomaren Prozesse, die thermisch aktiviert sein können und sich nach Adsorption aus der Gasphase auf der Oberfläche abspielen. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über diese atomaren Prozesse, die bei der Keimbildung und beim Filmwachstum von Bedeutung sind. Dargestellt sind Adsorption und Desorption, Oberflächendiffusion der Adatome mit nachfolgender homogener oder

heterogener Keimbildung sowie Interdiffusionsprozess. Insbesondere bei Gasadsorption werden weiterhin Dissoziation und Rekombination beobachtet. Auf diese Prozesse soll in diesem Kapitel jedoch nicht weiter eingegangen werden, da sich die folgenden Überlegungen nur auf das Wachstumsverhalten dünner Metallfilme beziehen.

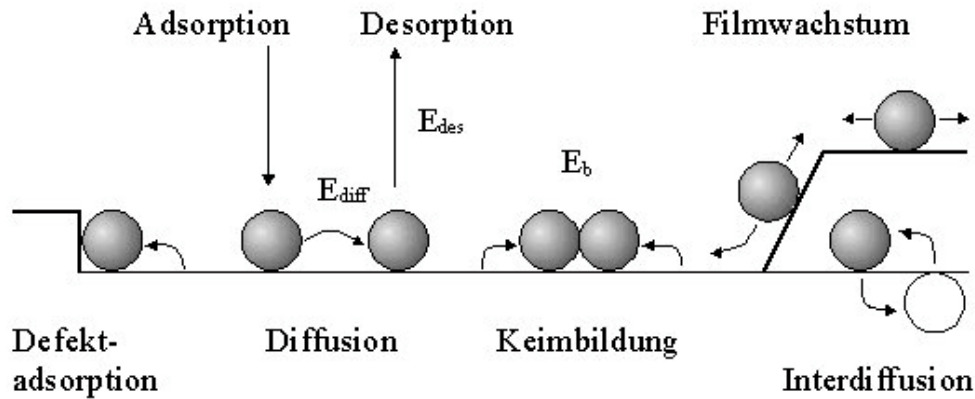


Abb. 2.2: atomare Prozesse auf der Oberfläche

Trifft ein Teilchen aus der Gasphase auf eine Festkörperoberfläche, muss es, um nicht sofort wieder zu desorbieren, einen Teil seiner mitgebrachten kinetischen Energie abgeben. Im allgemeinen wird diese Energie vom Substratgitter aufgenommen. Nach einer mittleren Aufenthaltszeit  $\tau$  auf der Oberfläche können die Adatome desorbieren. Je größer die Desorptionsenergie ist, um so größer ist die mittlere Lebensdauer des Teilchens auf der Oberfläche. Während dieser mittleren Verweilzeit kann das Teilchen auf der Oberfläche diffundieren. Dabei spürt es das periodische Oberflächenpotential der regelmäßig angeordneten Substratome. Je höher das Adatom im adsorbierten Zustand koordiniert ist, um so geringer ist die potentielle Energie. Demzufolge weisen bestimmte Adsorptionsplätze auf der Oberfläche, wie zum Beispiel die on-top-Plätze, Diffusionsbarrieren auf. Die Diffusion erfolgt vorzugsweise entlang von Brückenplätzen. Wie RTM-Untersuchungen belegen, wird Oberflächendiffusion bei manchen bimetalischen Systemen selbst bei Temperaturen weit unter 300 K beobachtet ([RÖD93], [BRU94/1], [BOT92]). Die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion im allgemeinen beträgt näherungsweise etwa 10 % der Adsorptionsenergie.

### 2.1.2 Die Keimbildung

Adatome, die sich frei auf der Oberfläche bewegen können, bilden ein zweidimensionales Gas, dessen Dichte mit fortwährender Deposition erst einmal zunimmt. Treffen mehrere Teilchen durch Diffusion auf der Oberfläche zusammen, können sie einen Keim für das Inselwachstum bilden. Man spricht dann von homogener Keimbildung. Da reale Einkristalloberflächen jedoch Störungen wie zum Beispiel Stufenkanten und Defekte

aufweisen, wird häufig die sogenannte heterogene Keimbildung beobachtet. An diesen Störungen, die sich durch eine besonders niedrige potentielle Energie auszeichnen, kann das Teilchen längere Zeit verweilen und stellt so einen Keim für das Inselwachstum dar. Sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Keimbildung können sich aufgrund der erhöhten Koordination weitere Teilchen anlagern. Bestehende Keime könnten sich durch Abdiffusion einzelner Atome wieder auflösen, allerdings ist es bei ausreichender Deposition wahrscheinlich, dass vor der Dissoziation andere auf der Oberfläche diffundierende Adatome auf diesen Keim treffen und sich mit ihm verbinden. Auf diesem Weg kann der Keim wachsen und überleben. Erst wenn eine kritische Clustergröße erreicht ist, ist die Wahrscheinlichkeit des Wachsens größer als die des Zerfalls. Die kritische Clustergröße ist zum einen abhängig von der Substrattemperatur und der Wechselwirkungsenergie der Clusteratome untereinander, andererseits von der Rate der ankommenden diffundierenden Adatome, also der Dichte des zweidimensionalen Gases und der Mobilität der Adatome.

### 2.1.3 Inselwachstum und Inselformen

Ist einmal die stabile Clustergröße erreicht, wächst der Keim, und mit zunehmender Bedeckung können sich immer mehr solcher Keime bilden und wachsen, bis sie stabile Inseln bilden.

Als Resultat sowohl der homogenen wie auch der heterogenen Keimbildung kommt es zur Verarmung an Adatomen zwischen den bestehenden Inseln und entlang der Stufenkanten. Daher ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung zusätzlicher Inseln nach einer bestimmten Depositionszeit gering. Zusätzliche Deposition bewirkt dann nur noch eine Größenzunahme bestehender Inseln. Der Abstand zwischen den Inseln kann als effektive mittlere freie Weglänge (EMFP) der Adatome auf der Substratoberfläche bei gegebener Bedeckung bezeichnet werden. Wie die kritische Clustergröße ist auch die effektive mittlere freie Weglänge der Adatome sowie die Inseldichte von der Mobilität und Dichte der Adatome, folglich auch von der Substrattemperatur und der Depositionsrate abhängig.

Aussehen und Form der gebildeten Inseln hängen außer von den Präparationsbedingungen wie Substrattemperatur und Aufdampftrate auch von der Adsorbat- und Substratmorphologie ab. Beispielsweise beobachtet man auf hexagonalen Oberflächen bei niedrigen Substrattemperaturen oftmals dendritisches Wachstum mit trigonaler Symmetrie. Die Richtung der dendritischen Äste kann wie bei den Systemen Ag/Ag(110) und Ag/Pt(111) ([BRU96/1], [BRU96/2]) durch die Richtungsvektoren der Substratoberfläche vorgegeben sein. Bei diesem Wachstum besitzen die Teilchen nicht genug Energie, um zum energetisch günstigsten Adsorptionsplatz zu diffundieren. Die Teilchen bleiben da haften, wo sie auf die Insel treffen. Das Wachstum ist diffusionsratenbestimmt (diffusion limited aggregation, DLA). Wird dem System durch Erhöhung der Substrattemperatur ausreichend Energie zugeführt, können die Teilchen zu höher koordinierten Adsorptionsplätzen diffundieren. Dann resultiert ein kompakteres Wachstum. Unter ähnlichen Präparationsbedingungen bilden sich jedoch bei dem homoepitaktischen System Ni/Ni(100) quadratische Inseln [GÜN93]. Bei dieser Inselform sind die Inselkanten entlang der [110]- Richtung orientiert. Da diese Form

selbst nach Erhitzen der Probe erhalten bleibt, wird angenommen, dass die Mobilität der Adatome schon bei Raumtemperatur ausreichend hoch ist, um die thermodynamisch stabile Form anzunehmen. Ein sehr interessantes Wachstumsverhalten wurde bei dem System Co/Ru(0001) [GÜN93] beobachtet. Nach Deposition bei 300 K bilden sich zunächst im Submonolagenbereich dreieckige Inseln. Diese sind entlang der dichtest gepackten Richtungen orientiert. Auf Grund der hohen Symmetrie der Inseln und der Orientierung entlang der dichtest gepackten Substrat-Gitter-Richtung sollte man annehmen, dass diese Form thermodynamisch stabil sei. Jedoch wird nach Erhitzen der Probe auf 600 K eine hexagonale Inselnform beobachtet.

Wie bereits weiter oben erwähnt, stellen Stufenkanten auf Grund der erhöhten Koordinationszahl Keimbildungszentren da. Dort befindliche Adsorptionsplätze weisen ausgeprägte Potentialminima auf, in denen die Adsorbatatome regelrecht gefangen werden. Der Potentialverlauf an einer aufsteigenden Stufenkante ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Oftmals beobachtet man neben der Inselbildung auf freien Terrassenfläche eine Dekoration der Stufenkanten. Die dort adsorbierten Adatome stellen nämlich selbst wieder Stufenkanten dar, an denen sich weitere Atome anlagern können. Auf diese Weise kann sich die Stufenkante über die gesamte Terrasse verschieben (step-flow growth).

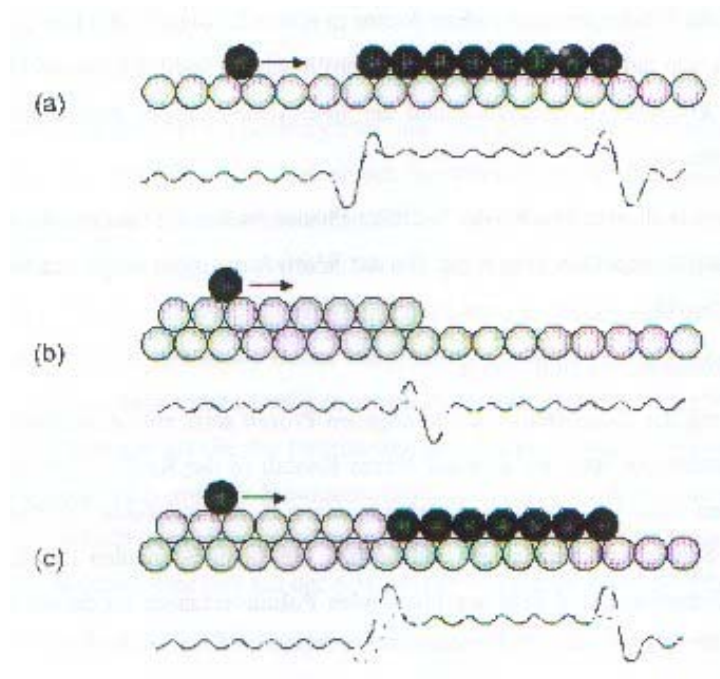
#### 2.1.4 3-D-Wachstum und Diffusion über Inselränder

Bisher wurde nur das Wachstum im Submonolagenbereich betrachtet, aber auch das weitere Wachstum kann mit der zuvor vorgestellten Keimbildungstheorie erklärt werden. Bei weiterer Deposition können die Inseln zum einen koaleszieren. Es bildet sich eine mehr oder weniger komplett geschlossene Monolage aus, auf der die Keime der zweiten Lage wachsen und wiederum Inseln bilden. Oder es entstehen dreidimensionale Inseln, ohne dass die erste Lage komplett geschlossen wird.

Mit Beginn des dreidimensionalen Wachstums muss als weiterer Parameter beim Wachstumsprozess die Diffusion über Inselränder berücksichtigt werden. Wie Ehrlich 1966 [EHR66] erstmals beobachtete und Schwoebel 1969 [SCH69] beschrieb, kann eine zusätzliche repulsive Barriere an absteigenden Stufenkanten auftreten, so dass ein Massetransport von der oberen zur unteren Lage inhibiert ist. Diese sogenannte Schwoebelbarriere erklärt, warum man bei dem homoepitaktischen System Ag/Ag(111) bei Raumtemperatur dreidimensionales Wachstum beobachtet [VRI94], obwohl man aus thermodynamischen Gründen entsprechend Gleichung 2.2 Lagenwachstum erwarten würde. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Abbildung des Potentialverlaufs an aufsteigenden und absteigenden Stufenkanten.

In Abbildung 2.3 a) diffundiert das Adatom auf der Substratterrasse auf den Inselrand zu. Das Potentialminimum an der aufsteigenden Stufenkante verhindert eine Diffusion vom Substrat auf die Insel. Aufgrund der Schwoebelbarriere werden Adatome der zweiten Lage (hier nicht eingezeichnet) an der absteigenden Stufenkante reflektiert. Ist die Schwoebelbarriere klein (schraffierter Potentialverlauf), können Adatome der zweiten Lage von der Insel zur

Substratlage diffundieren, die dann jedoch aufgrund des Potentialminimums direkt an der Stufenkante adsorbiert werden.



**Abb. 2.3:** Darstellung des Potentialverlaufs an aufsteigenden und absteigenden Stufenkanten, schwarz – Adsorbat, weiß - Substrat.

Die weiteren Abbildungen 2.3 b) und 2.3 c) geben den Potentialverlauf für die entsprechend veränderte Oberflächenszusammensetzung wieder.

## 2.1.5 Gitterrelaxation

Wie schon erwähnt stellen Muldenplätze auf Grund der höheren Koordination der Adsorbatatome bevorzugte Adsorptionsplätze dar. Durch die periodische Anordnung der Oberflächenatome kann das Substrat dem Adsorbat seine Struktur und damit seine Gitterparameter aufzwingen, so dass pseudomorphes Wachstum beobachtet wird. Im anderen Fall kann das Adsorbat mit den ihm eigenen Gitterparametern auf der Substratoberfläche aufwachsen. In beiden Fällen kommt es bei heteroepitaktischen Systemen auf Grund der unterschiedlichen Gitterparameter von Adsorbat und Substrat zu Gitterfehlanspassungen, sogenannten misfits. Die Gitterfehlanspassung ist definiert als Differenz der Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat dividiert durch die Gitterkonstante vom Substrat.

$$f = \frac{a_0(\text{Adsorbat}) - a_0(\text{Substrat})}{a_0(\text{Substrat})} \quad (2.4)$$

Weisen die Adatome einen kleineren Atomabstand auf als die Substratome, ist der misfit negativ, und es kommt im Falle von pseudomorphem Wachstum zu einer homogenen Expansion. Ist der misfit positiv, ist also der Atomabstand der Adsorbatome größer als die

der Substratome, kommt es zu einer Kompression. Allgemein kann angenommen werden [FRA49], dass bis zu einem sogenannten kritischen misfit  $f_k$  von ca. 9 % das Adsorbat pseudomorph aufwächst. Ab einem Grenz-misfit von ca. 14 % wird das Adsorbat in seiner eigenen Struktur aufwachsen. Bei einem misfit zwischen 9 % und 14 % ist eine Vorhersage recht ungenau, da besonders in diesem Bereich weitere Parameter wie Temperatur, Morphologie der Oberfläche, elektronische Effekte, Stärke der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat beim Wachstumsprozess eine entscheidende Rolle spielen. Der Übergang zwischen den Wachstumsformen ist sehr fließend, und da nicht nur der misfit allein entscheidend ist, werden häufig beide Wachstumsformen nebeneinander bzw. nacheinander beobachtet.

Während des Wachstums, ob pseudomorph oder nicht, kommt es aufgrund des misfits zu homogenen und inhomogenen Verspannungen, die sehr unterschiedlich Morphologie und Eigenschaften der Adlagen bzw. des Substrats beeinflussen.

Eine Möglichkeit, um diese Verspannungen abzubauen, ist die Bildung von Domänenstrukturen, in denen Bereiche mit guter periodischer Anpassung durch Domänenwände voneinander getrennt vorliegen. Diese Art des Spannungsabbaus wird bei einer Vielzahl von Systemen beobachtet wie zum Beispiel Au/Ni(111) [BRU98], Ni/Ru(0001) [MEY95], Cu/Ru(0001) ([GÜN95], [GÜN93]) und Ag/Re(0001) [PAR97]. Beispielsweise beobachtet man bei dem pseudomorphen Wachstum eines zwei bis drei Monolagen dicken Silberfilms auf Re(0001) nach Deposition bei 300 K dreieckige und sechseckige Bereiche mit einer Weite von 20-30 Å, die durch kleine Furchen (Domänengrenzen) voneinander getrennt sind.

Wächst das Adsorbat mit der ihm eigenen Gitterstruktur auf dem Substrat auf, so werden neben den Muldenplätzen auch die on-top-Positionen besetzt bzw. die dazwischen liegenden Plätze. Häufig kommt es dadurch zu einer Wellung des Adsorbatfilms. Oft werden dann sogenannte Moiré-Strukturen beobachtet, die sich durch einfaches Übereinanderlegen von Adsorbat- und Substratgitter ergeben.

Im Gegensatz dazu kann es auch zu adsorbatinduzierten Rekonstruktionen der Substratoberfläche kommen. Besonders die (111)-Oberflächen von Wolfram und Molybdän sind morphologisch instabil, wenn sie mit dünnen Filmen bestimmter Übergangsmetalle bedeckt werden. Beispielsweise beobachtet man bei dem System Pt/W(111) für eine komplett facettierte Oberfläche eine Oberflächenzunahme um 6 % bezüglich der planaren W(111)-Oberfläche [MAD91]. Wie auch bei dem System Pd/W(111) [NIE97] induziert eine bestimmte Adsorbatbedeckung bei erhöhter Temperatur die Ausbildung von pyramidalen Facetten, deren Seitenflächen eine (211)-Orientierung aufweisen. Wie systematische Untersuchungen zeigen, weisen die Übergangsmetalle, die Facettenbildung induzieren, eine höhere Pauling-Elektro negativität als 2,0 auf. Anscheinend besteht ein Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften der Oberfläche und der morphologischen Instabilität ([MAD93], [GUA95]).

Eine weitere Möglichkeit, um die Gitterspannungen beim Wachstumsprozess abzubauen, ist die Bildung von Oberflächenlegierungen bzw. Volumenlegierungen. Dieses Verhalten wurde sogar für heteroepitaktische Systeme beobachtet, deren Komponenten im Volumen miteinander gering bzw. gar nicht mischbar sind ([TER95], [ALT94], [NIE95], [NAG95]).

## 2.2 Die Wechselwirkung von CO mit Übergangsmetalloberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden CO-Titrationsversuche durchgeführt, um unter anderem auch Informationen zu Struktur und Wachstum der Adsorbatfilme auf der Rhenium-Oberfläche zu erhalten. Die Bildung einer bimetalischen Bindung auf einer Metalloberfläche führt zu einer Störung der elektronischen Eigenschaften beider metallischer Komponenten. Dies kann Auswirkungen auf die Chemisorption kleiner Moleküle wie beispielsweise Kohlenmonoxid haben. Neben dem Prozess der Chemisorption wird je nach Eigenschaften des Übergangsmetalls auch Dissoziation von CO beobachtet.

### 2.2.1 Molekulare Adsorption von CO

Die Bindung von chemisorbierten Kohlenmonoxidmolekülen an die Metalloberfläche wird üblicherweise mit einem Donor-Akzeptormechanismus nach Blyholder [BLY64] beschrieben. Dieser ist vergleichbar mit dem Bindungscharakter in Metall-Carbonyl-Komplexen. Er beschreibt die Bindung mit Hilfe der Molekül-Orbitaltheorie.

Betrachtet man erst einmal die Bindungsverhältnisse im Kohlenmonoxidmolekül, so entsteht die Dreifachbindung zum einen aus der Überlappung des  $sp_z$ -Hybridorbitals des Kohlenstoff und  $p_z$ -Orbitals von Sauerstoff. Diese führt zur Ausbildung der  $\sigma$ -Bindung, während die Überlappung der  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale von C und O zur Ausbildung zweier  $\pi$ -Bindungen führt. Es verbleibt jeweils ein einsames Elektronenpaar im  $2s$ -Orbital von Sauerstoff und eines im  $sp_z$ -Hybridorbital von Kohlenstoff. Letzteres kann eine koordinative Bindung mit einem geeigneten Akzeptororbital bilden, wie z. B. dem unbesetzten  $d$ -Orbital eines Metallatoms. Es entsteht so eine stabile  $\sigma$ -Bindung, bei der negative Ladung auf das Metallatom übertragen wird. Zur Stabilisierung der Bindung kommt es zu einer Rückbindung vom  $d$ -Orbital des Metalls in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Kohlenstoffs. Wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen, führt diese Hin- und Rückbindung zu einer Schwächung der CO-Bindung sowohl in chemisorbierten Molekülen als auch in Metall-Carbonylen. Da die Rückbindung in ein antibindendes Orbital von CO erfolgt, ist anzunehmen, dass zu einem großen Teil die Rückbindung für diese Schwächung verantwortlich ist. Während man für gasförmiges CO eine C-O-Streckschwingungsfrequenz von  $2143\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, wurden für chemisorbiertes CO bzw. Carbonyle Frequenzen bis ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  ([BLY64], [HUH]) gemessen. Nicht nur die Stärke der Rückbindung, sondern auch die Zahl der an der Bindung beteiligten Substratome hat einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz. Vergleichbar mit den ermittelten Streckschwingungsfrequenzen von bestimmten Carbonylkomplexen können linear und verbrückt chemisorbierte Kohlenmonoxidmoleküle unterschieden werden. Für terminal gebundenes CO werden Schwingungsfrequenzen von  $2130\text{ cm}^{-1}$  –  $2000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Art der Bindung wird auch für das molekular adsorbierte CO auf der hier untersuchten Re(0001)-Oberfläche gefunden [DUC83]. Mit zunehmender Koordination nimmt die Frequenz ab. Einen weiteren Einfluss auf die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen und damit auf die Art bzw. Stärke der Metall-CO-Bindung haben der



Bedeckungsgrad, die Art von Koadsorbaten, mögliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und natürlich die Beschaffenheit der Metalloberfläche.

## 2.2.2 Dissoziation von CO auf Übergangsmetalloberflächen

Häufig wird neben der molekularen Adsorption auch die Dissoziation der CO-Moleküle beobachtet.

Auf der mit Re(0001) vergleichbaren Ruthenium(0001)-Oberfläche wurde kein Hinweis für eine dissoziative Spezies gefunden ([FUG77], [GRA70]), hingegen auf Wolfram (110/100) ([LEU77], [WAN79], [UMB77]) findet Dissoziation schon bei Raumtemperatur statt. Dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten ist nach Broden et al. ([BRO76], [AND81]) auf die Stellung des jeweiligen Übergangselementes im Periodensystem zurückzuführen. Zum Einen nimmt die Tendenz, dass das Molekül wie CO dissoziiert, zu, je weiter links das Übergangsmetall in der jeweiligen Periode steht. Der Übergang von molekularer zu dissoziativer Adsorption verschiebt sich beim Übergang von den 3d- über die 4d- zu den 5d- Übergangsmetallen immer weiter nach links. Abbildung 2.4 zeigt einen Ausschnitt des Periodensystems mit der eingezeichneten Grenzlinie, die den Übergang von der molekularen zur dissoziativen Adsorption nach Broden et al. kennzeichnet. Diese D/M-Grenzlinie ist temperaturabhängig.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	D	D			D	D/M	M
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
		D	D		M	M	M
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
		D	D/M	D/M		M	M

**Abb. 2.4:** Der Ausschnitt aus dem Periodensystem zeigt das Verhalten von CO nach Adsorption bei Raumtemperatur auf den unterschiedlichen Übergangsmetallen. M steht für molekulare und D für dissoziative Adsorption. Die angegebenen Werte wurden von Andreoni et al. [AND81] übernommen.

Bei den Übergangsmetallen, die sehr weit links von dieser Grenzlinie stehen, beobachtet man ausschließlich Dissoziation, bei den Metallen weit rechts davon ausschließlich molekulare Adsorption. Bei den Elementen, die nahe dieser Grenzlinie stehen, wie zum Beispiel Rhenium wird sowohl dissoziative als auch molekulare Adsorption beobachtet. Der Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens liegt in den elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetalle. Elemente, die links im PSE stehen, weisen eine geringere Elektronegativität auf als die Metalle rechts. Die Rückbindung zum antibindenden  $\pi^*$ -Orbital von CO wird demzufolge bei den Elementen wie Wolfram und Molybdän stärker sein als bei den Elementen Ruthenium oder Rhodium [MAR77], bei denen CO bei Raumtemperatur im allgemeinen molekular adsorbiert. Wie weiter oben bereits erwähnt, ist damit eine Änderung des C-O-Bindungsabstandes verbunden und je nach Metall kann es in Abhängigkeit von der Substrattemperatur zur Dissoziation kommen. Neben der Stellung im Periodensystem ist auch

die Beschaffenheit der Oberfläche für den dissoziativen Prozess von Bedeutung. Stufen und Kinkenplätze machen die Oberfläche für den Prozess der Dissoziation aktiv. So zum Beispiel beobachten Zubkow et al. auf Ru(109)-Oberfläche [ZUB03], einer sehr rauhen Oberfläche, neben der molekularen auch dissoziative Adsorption von CO. Hingegen erhält man auf der sehr glatten Ru(0001)-Oberfläche diese dissoziative Spezies erst, wenn nach Adsorption von CO die Probe mit Elektronen beschossen wird [FUG77].