

### 3 Die Untersuchungssysteme – chemische, physikalische und kristallographische Eigenschaften der verwendeten Metalle

#### 3.1 Rhenium

##### 3.1.1 Eigenschaften von Rhenium (Re)

Rhenium wurde im Jahre 1925 von dem deutschen Chemiker-Ehepaar Ida Eva Noddack-Tacke (1896-1978) und Walter Karl Friedrich Noddack (1893-1960) in Berlin entdeckt. Sie fanden das Element bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen der Mineralien Columbit und Tantalit. Der Name des Elements leitet sich vom lateinischen Wort rhenus, „der Rhein“, ab und bezieht sich auf die rheinländische Heimat der Eheleute.

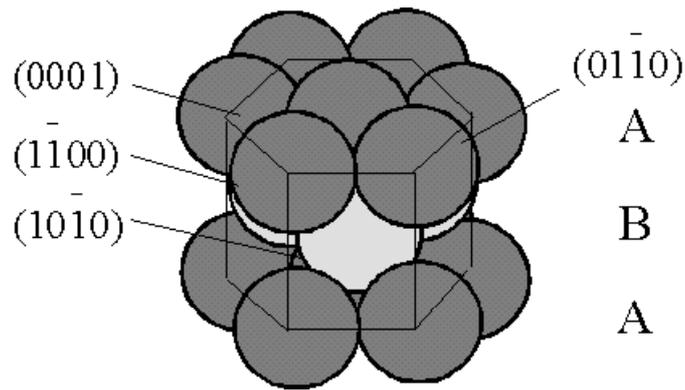
Rhenium ist ein weißglänzendes, hartes, luftbeständiges Metall. Mit seinem Vorkommen von  $10^{-7}$  Gew.-% in der Erdkruste ist es ein sehr seltenes Metall. Es besteht aus den Isotopen  $^{185}_{75}\text{Re}$  (37.40 %) und  $^{187}_{75}\text{Re}$  (62.60%). In der Natur tritt es nicht elementar auf. Meist ist es in anderen Mineralien enthalten, wie z.B. im Columbit oder im Molybdänglanz.

Auf Grund seines hohen Schmelzpunktes und seiner chemischen Beständigkeit findet Rhenium Verwendung bei der Herstellung von Glühkathoden, Thermoelementen und Rheniumspiegeln. Letztere zeichnen sich durch ein sehr hohes Reflexionsvermögen aus. Da Zusätze von Rhenium in Legierungen die mechanischen Eigenschaften verbessern und die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit erhöhen, wird es zum Bau von Turbinen und in der Raketen- und Raumfahrttechnik benötigt. Rheniumhaltige Katalysatoren werden bei Hydrogenierungs- und Hydrocrackingprozessen sowie der Alken-Disproportionierung eingesetzt.

Mit der Ordnungszahl 75 steht Rhenium im Periodensystem in der 7. Nebengruppe. Es besitzt ausschließlich gefüllte und halbgefüllte Elektronenschalen, wodurch sich seine chemische Stabilität erklärt. Nach Wolfram besitzt Rhenium den höchsten Schmelzpunkt mit 3459 K überhaupt. Seine Dichte beträgt  $\rho = 21,02 \text{ g/cm}^3$ . Bei tiefen Temperaturen ist Rhenium supraleitend.

##### 3.1.2 Die Rhenium(0001)-Oberfläche

Rhenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung, in der sich nach jeder zweiten Schicht die Stapelfolge wiederholt (ABAB). Die Gitterparameter sind  $a_0 = 2.7609 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 4.456 \text{ \AA}$ . Die Höhe einer monoatomaren Stufe in der (0001)-Ebene ergibt sich zu  $\frac{1}{2} c_0 = 2.228 \text{ \AA}$ . Abbildung 3.1 zeigt eine Darstellung des hexagonalen Kristallsystems, in der verschiedene Netzebenen markiert sind.



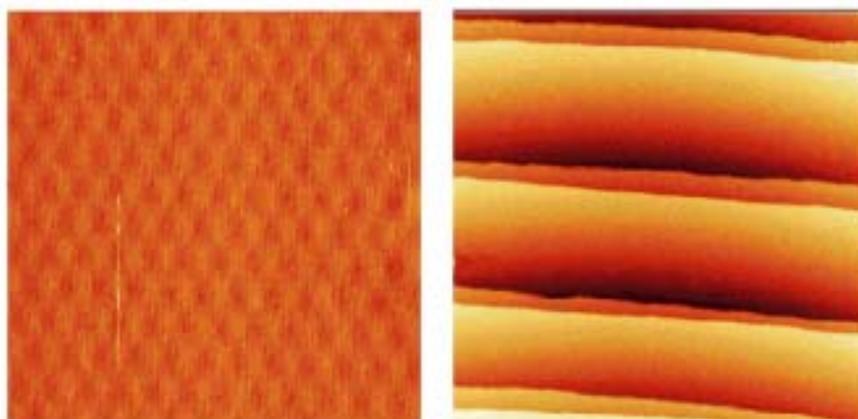
**Abb. 3.1:** schematische Abbildung des hcp-Kristallsystems mit verschiedenen Netzebenen

Das typische Beugungsbild der (0001)- Oberfläche zeigt Abbildung 3.2. Es weist eine sechszählige Symmetrie auf.



**Abb. 3.2:** LEED-Aufnahme der präparierten (0001)-Oberfläche des Rhenium-Kristalls ( $E = 150 \text{ eV}$ )

Der Abstand nächster Nachbaratome innerhalb der (0001)-Ebene beträgt  $2.741 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich für diese Fläche mit der dichtest gepackten Anordnung von Atomen eine Teilchendichte von  $\rho_{2D} = 1.515 \times 10^{15} \text{ Atomen pro cm}^2$ . Eine weitere Abbildung zeigt RTM-Bilder einer glatten Rhenium-(0001)- Oberfläche.



**Abb. 3.3:** RTM-Bilder der reinen Re(0001)-Oberfläche [KUR97]: links)  $33 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$ ;  $I = 1.36 \text{ nA}$ ;  $U = 3 \text{ mV}$ , rechts)  $2530 \text{ \AA} \times 2530 \text{ \AA}$ ;  $I = 0.40 \text{ nA}$ ;  $U = 4 \text{ mV}$ .

Das Bild links zeigt die atomar aufgelöste Oberfläche. Deutlich erkennt man die sechszählige Symmetrie. Eine großflächige RTM-Aufnahme von  $2530 \text{ \AA} \times 2530 \text{ \AA}$  zeigt die rechte Abbildung. Einzelne flache Terrassen sind durch gestufte Regionen voneinander getrennt. Die auf der Fläche vorhandenen Stufen sind meist entlang der dichtgepackten Ebenen orientiert. RTM-Aufnahmen von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristalloberflächen werden im Kapitel 5 gezeigt. Nach Parschau [PAR96], der die  $\text{Re}(0001)$ -Oberfläche ausführlich untersucht hat, beträgt die atomare Korrugation entlang der dicht gepackten Reihen  $0,1 \text{ \AA}$ .

## 3.2 Kupfer und Gold

Kupfer und Gold gehören zur 1. Nebengruppe des Periodensystems, der sogenannten Kupfergruppe. Auf Grund ihres edlen Charakters sind beide Elemente trotz ihres relativ geringen Vorkommens der Menschheit schon seit ältesten Zeiten bekannt. Am Aufbau der Erdkrinde sind sie mit  $1 \times 10^{-2}$  Gew.-% (Kupfer) und  $5 \times 10^{-7}$  Gew.-% (Gold) beteiligt.

### 3.2.1 Eigenschaften des Kupfers (Cu)

Der Name des Kupfers leitet sich vom lateinischen Namen "aes cyprum", was soviel heißt wie Erz aus Zypern ab, wo sich die Kupfervorkommen der Antike befanden. Vermutlich war Kupfer das erste Metall, welches von den Menschen vor über 9000 Jahren verarbeitet wurde. Mit der Gewinnung des Kupfers aus Erzen begann die Kupferzeit, die die Steinzeit ablöste.

Kupfer selbst ist ein hellrotes, verhältnismäßig weiches, zähes, schmiedbares und dehnbares Metall. Nach Silber besitzt Kupfer die beste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen. Auf Grund dessen findet es Verwendung als Leitermaterial in der elektrotechnischen und elektronischen Industrie. Weiterhin ist Kupfer Bestandteil wichtiger Legierungen wie Messing, Bronze, Neusilber, Konstantan, die je nach Eigenschaften vielseitig Verwendung finden. Wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit dient es zur Herstellung von Kühlschlangen, Heizrohren, Kochgeschirr etc.. Weiterhin findet es Verwendung als Baumaterial für Dachbleche und Dachrinnen, aber auch im Maschinen- und Apparatebau, für Beschläge, für Patronenhülsen oder für Münzen.

In der Natur kommt Kupfer vorwiegend gebunden in Form von Oxiden, Sulfiden, Arseniden, Chloriden und Carbonaten, aber auch in geringen Mengen gediegen vor. Es besteht aus den Isotopen  ${}^{63}_{29}\text{Cu}$  (69,17%) und  ${}^{65}_{29}\text{Cu}$  (30,83%).

Kupfer hat die Ordnungszahl 29. Seine Elektronenkonfiguration lautet:  $3d^{10}, 4s^1$ . Seine molare Masse ist  $196,97 \text{ g/mol}$ . Sein Schmelzpunkt liegt bei  $1358 \text{ K}$  und sein Siedepunkt bei  $3200 \text{ K}$ . Oberhalb des Siedepunktes enthält Kupferdampf Dimere  $\text{Cu}_2$ . Seine Dichte beträgt  $\rho = 8,96 \text{ g/cm}^3$ . Es kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung mit einem Gitterabstand von  $a_0 = b_0 = c_0 = 3,6149 \text{ \AA}$ .

### 3.2.2 Eigenschaften des Goldes (Au)

Reines Gold ist ein gelbglänzendes weiches Metall. Das chemische Symbol von Gold leitet sich vom lateinischen Wort "aurum" (Gold) oder aurora (Morgenröte) ab, welches sich auf sein Aussehen bezieht. Seine auffallendste Eigenschaft ist seine gute Dehn- und Walzbarkeit. So lassen sich hauchdünne Plättchen (Blattgold) von nur 0.0001 mm Dicke ausschlagen, mit denen schon seit alters her Schriftstücke und Kunstwerke verziert wurden. Da es in reinem Zustand sehr weich ist, legiert man es mit anderen Metallen wie Kupfer und Silber. Neben seiner überwiegenden Verwendung zur Herstellung von Schmuckstücken und Luxusgegenständen aller Art besitzt es auch Bedeutung als Kontaktmaterial in der Elektronik, der Dentaltechnik als Zahnersatz, in der Glas- und Porzellanindustrie als Färbemittel und in der Optik beispielsweise zur Herstellung hochwertiger Spiegel. Besonders in den letzten Jahren wuchs das Interesse an Gold als Katalysatormaterial, weil es die CO-Oxidation bereits unterhalb von Raumtemperatur katalysiert.

Gold besitzt die Ordnungszahl 79 und steht im Periodensystem in der 1. Nebengruppe und 4. Periode. Es ist eines der wenigen Elemente, die nur aus einem Isotop ( $^{197}_{79}\text{Au}$ ) bestehen. Auf Grund seiner Elektronenkonfiguration  $4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1$  ist es sehr stabil. Gold besitzt eine molare Masse von 196,97 g/mol. Seine Dichte beträgt 19,3 g/cm<sup>3</sup>. Schmelz- und Siedepunkt sind denen von Kupfer recht ähnlich. Der Schmelzpunkt von Gold liegt bei 1337 K, sein Siedepunkt bei 3129 K. Oberhalb des Siedepunktes besteht der Golddampf hauptsächlich aus Dimeren. Wie Kupfer kristallisiert Gold in der kubisch-dichtesten Packung mit den Gitterparametern  $a_0 = b_0 = c_0 = 4,0782 \text{ \AA}$ .

### 3.3 Vergleich der Eigenschaften

Tabelle 3.1 enthält die kristallographischen Daten aller drei Metalle.

	Rhenium	Kupfer	Gold
Atomabstand [pm]	274,1	255,6	288,4
Kristallstruktur	h.c.p.	c.c.p.	c.c.p.
Gitterparameter (bei 298K) [Å]	$a_0 = 2,7609$ $c_0 = 4,4560$	$a_0 = b_0 = c_0 =$ 3,6149	$a_0 = b_0 = c_0 =$ 4,0782

Tab. 3.1: kristallographische Daten (www.webelements.com)

In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten physikalischen Daten aller drei Metalle zusammengefasst.

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Untersuchung des Filmwachstums ist die Frage, ob es zwischen Adsorbat (Au, Cu) und Substrat (Re) zur Legierungsbildung kommen kann. Sind grundsätzlich Legierungen möglich, ist ein Einfluss auf das Filmwachstum wahrscheinlich, und nur bei Kenntnis ihrer Existenz lassen sich bestimmte Phänomene beim Wachstumsprozess erklären.

Binäre Volumenlegierungen, hergestellt durch Vermischen der Substanzen Cu und Re bzw. Au und Re und anschließendes Erhitzen, sind nicht bekannt ([NIE56], [HOL54]). Jedoch gelang es, Legierungsphasen aus Kupfer und Rhenium durch elektrochemische Abscheidung herzustellen ([NIK66], [SCH01]). Demzufolge sollte eine Legierungsbildung keinen bzw. nur zum geringen Teil Einfluss auf das Wachstum von Au auf Re bzw. Cu auf Re haben.

	Rhenium	Kupfer	Gold
Elektronenkonfiguration	$4f^{14}, 5d^5, 6s^2$	$3d^{10}, 4s^1$	$4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1$
Molare Masse $M$ [g/mol]	186,207	63,546	196,970
Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	21,02	8,96	19,30
Schmelztemperatur [K]	3459,00	1357,77	1337,33
Siedepunkt [K]	5869	3200	3129
Elektronegativität nach Pauling	1,90	1,90	2,54
Elektronenaffinität [eV]	0,15	1,23	2,31
1. Ionisierungsenergie [eV]	7,88	7,73	9,22
Sublimationsenthalpie $\Delta H_f^\circ$ (298) [kJ/mol]	770,0	337,4 341,4 [LEI00]	366,0 379,3 [LEI00]
Oberflächenenergie [J/m <sup>2</sup> ] [VIT98]	3,6 [BOE88]	1,825 [BOE94]	1,50 [BOE88]
Austrittsarbeit [eV]	5,4 [YAW00] 4,8 [BAi73]	4,7 [MOE68] 4,9 [CHR80]	5,45 [MOE68] 5,31 [PAR88]

**Tab. 3.2:** Soweit nicht anders angegeben, sind die Werte der Datensammlung „Web-Elements“ ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)) entnommen