

6 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die erhaltenen Messergebnisse vorgestellt und erläutert. Am Ende eines jeweiligen Kapitels werden die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und ausführlich diskutiert.

Im ersten Teil werden die Ergebnisse, die mittels TDS, LEED und Messung der Austrittsenergieänderung $\Delta\Phi$ am System Au/Re(0001) erhalten wurden, vorgestellt. Es folgt eine Diskussion unter Berücksichtigung besonders der von Wagner [WAG03] in unserer Arbeitsgruppe zum Teil mit weiteren Messmethoden erhaltenen Ergebnisse.

Da kleine Goldpartikel die CO-Oxidation schon unterhalb der Raumtemperatur katalysieren, war dieses System unter dem Aspekt der Katalyse besonders interessant. Aufgrund dessen wurden an diesem bimetallic System weiterhin CO-Titrationsexperimente unter Anwendung der Methoden TDS, $\Delta\Phi$ und LEED durchgeführt. Da zur Untersuchung der bimetallic Au/Re(0001) die Methode der Rastertunnelmikroskopie leider nicht zur Verfügung stand, hofften wir, aus den Ergebnissen der Titrationsexperimente auch Hinweise hinsichtlich der Struktur und des Wachstums der Goldfilme auf der Re(0001)-Oberfläche zu erhalten. Zur Untersuchung der Wechselwirkung von CO mit der bimetallic Oberfläche war es notwendig, das Adsorptionsverhalten auf der reinen Oberfläche eingehend zu studieren. Die Ergebnisse zur Wechselwirkung von CO auf der reinen als auch auf der bimetallic Au/Re(0001)-Oberfläche werden im zweiten Teil dieses Kapitels präsentiert und hinsichtlich Ligandeneffekt und Ensembleffekt abschließend diskutiert.

Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Wechselwirkung von Kupfer mit der Rhenium(0001)-Oberfläche vorgestellt. Es wurden neben Thermodesorptionsexperimenten (TDS) hauptsächlich Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) bei drei verschiedenen Substrattemperaturen durchgeführt.

Im abschließenden Kapitel folgt ein Vergleich der thermodynamischen, kinetischen und energetischen Eigenschaften beider bimetallic Systeme.

6.1 Das System Gold/Rhenium(0001)

Im diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse zur Wechselwirkung von Gold mit der Rhenium(0001)-Oberfläche präsentiert. Eine Untersuchung dieses Systems war trotz der ausführlichen von Wagner [WAG03] durchgeführten Messungen notwendig, um eine Referenz in bezug auf die CO-Titrationsversuche zu haben und die dabei gewonnenen Resultate mit der Morphologie des bimetallic Systems Au/Re zu korrelieren. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Resultate aus den TD-Untersuchungen und $\Delta\Phi$ -Experimenten vorgestellt und mit den von Wagner [WAG03] in unserer Arbeitsgruppe zuvor erhaltenen Ergebnissen zu diesem System verglichen. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung und Diskussion der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse.

6.1.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Es wurden TD-Spektren im Bedeckungsbereich von 0 ML bis 6,7 ML mit einer Heizrate von 7,14 K/s nach Adsorption bei $T_{\text{ads}} = 300$ K aufgenommen.

Die anfängliche Bedeckungsgradschrittweite betrug ca. 0,1 ML.

6.1.1.1 Spektrenformanalyse

Abbildung 6.1.1 zeigt die TD-Spektren unterschiedlicher Anfangsbedeckung bis zu einer Anfangsbedeckung von 3 ML.

Man erkennt deutlich zwei Desorptionszustände, die nachfolgend mit α und β bezeichnet werden. Der Desorptionszustand β kann der Desorption aus der ersten Adsorbatlage und der α -Zustand der Desorption aus der Multilage zugeschrieben werden.

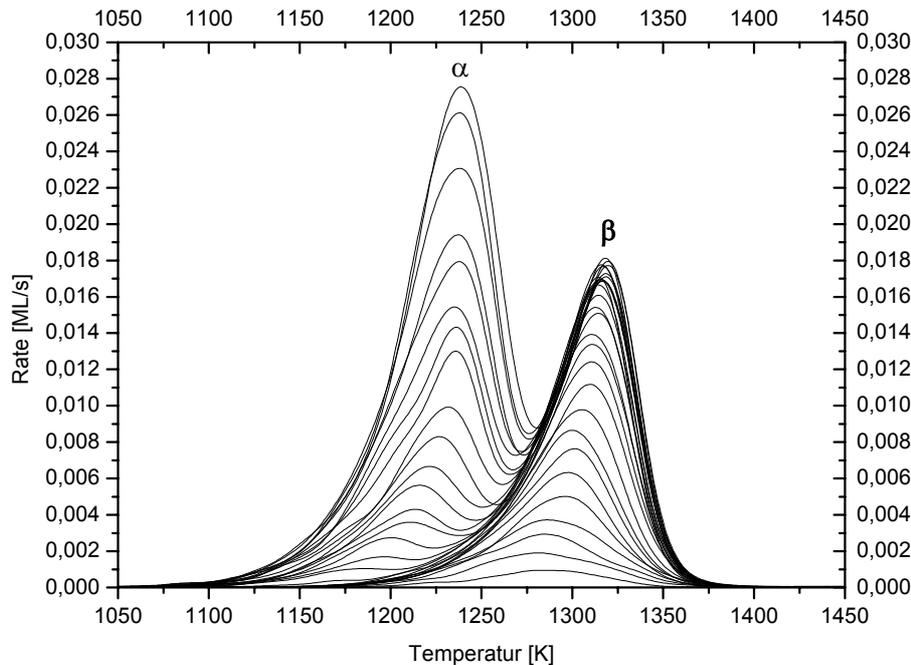


Abb. 6.1.1: Thermodesorptionsspektren unterschiedlicher Anfangsbedeckung bis $\Theta_{\text{max}} = 3$ ML aufgenommen mit einer Heizrate von $\beta = 7,14$ K/s

Bei kleinen Goldbedeckungen wird zunächst nur der Hochtemperaturzustand β beobachtet, der bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 0,27$ ML ein annähernd konstantes Desorptionsmaximum bei $T_{\text{max}} = 1286$ K aufweist. Die Desorption erfolgt hier scheinbar nach erster Ordnung. Bei weiterer Golddeposition beobachtet man eine leichte Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen. Dieses liegt nach Deposition von einer Monolage bei $T_{\text{max}} = 1311$ K. Entsprechend den Überlegungen in Kapitel 4.1 ist dieses Verhalten kennzeichnend für eine Desorption nullter Ordnung. Jedoch sollte in diesem Fall

eine gemeinsame Anstiegsflanke beobachtbar sein. Da die Peakgestalt relativ symmetrisch ist, könnte man wie beim System Au/Ru(0001) [HAR87] im gesamten Submonolagenbereich von einer Kinetik erster Ordnung ausgehen, wobei sich das Desorptionsmaximum ab einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 0,27$ ML auf Grund zunehmender attraktiver Wechselwirkung zwischen Rhenium und Gold bzw. zwischen den Goldatomen untereinander leicht zu höheren Temperaturen verschiebt. Während für sehr kleine Bedeckungen die Desorption überwiegend aus einer zweidimensionalen verdünnten gasähnlichen Phase erfolgt, gewinnt mit zunehmender Bedeckung die kondensierte Phase und damit die Wechselwirkung benachbarter Teilchen einen immer größer werdenden Einfluss.

Zunehmende Goldbedeckung bewirkt nur noch ein leichtes Anwachsen des β -Zustandes, jedoch kommt es zur Ausbildung eines weiteren Zustandes, des α -Zustandes auf der Tieftemperaturseite. Die kinetische Ordnung dieses Zustandes lässt sich bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 3$ ML aus dem Verlauf der Spektren schlecht abschätzen. Grund dafür ist die Überlagerung eines weiteren Zustandes durch den Multilagenzustand, der der Desorption aus der zweiten Adsorbatlage entspricht. Während bei Wagner [WAG03], der das selbe bimetallische System untersucht hat, bzw. bei den vergleichbaren Systemen Au/W(110) [BAU75] und Au/Ru(0001) [HAR87] sich diese beiden TD-Zustände sehr gut separieren lassen, beobachtet man hier nur einen Zustand, der jedoch bei einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} \approx 2$ ML auf der Tieftemperaturseite eine kleine Schulter aufweist. Auch die Tatsache, dass sich mit zunehmender Bedeckung bis $\Theta_{\text{Au}} = 2$ ML das Desorptionsmaximum deutlich verschiebt und sich dann nur noch geringfügig ändert, spricht für das Vorhandensein eines weiteren Zustandes – des β_1 -Zustandes, der vermutlich auf Grund experimenteller Gegebenheiten vom α -Zustand mehr oder weniger überlagert wird.

Die Spektren zwischen 4 ML und 6,7 ML zeigen jedoch eine gemeinsame Anstiegsflanke (in Abb. 6.1.1 nicht gezeigt) und nur noch eine geringfügige Änderung der Desorptionstemperatur mit zunehmender Goldbelegung, was für eine Desorption nullter Ordnung spricht. Für eine Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 6,7$ ML liegt das Desorptionsmaximum bei 1266 K.

Die Temperaturen der Desorptionsmaxima der einzelnen Zustände (α_1 , α_2 , β) unterscheiden sich von den bei vergleichenden Heizraten von Wagner [WAG03] am selben System durchgeführten Messungen um 10 bis 30 K. Diese kleinen Abweichungen können auf Ungenauigkeiten in der Temperaturmessung zurückgeführt werden.

6.1.1.2 Bedeckungsgradkalibrierung

Die Bestimmung des Bedeckungsgrades erfolgte nach einer von Menzel et al. [SCM92] vorgeschlagenen Auftragung der aktuellen Restbedeckung gegen die Rate.

Abbildung 6.1.2 zeigt eine solche Auftragung - einen sogenannten Layerplot - erhalten durch Integration der in Abb. 6.1.1 zum Teil gezeigten Spektrenserie von der Hochtemperaturseite zur Tieftemperaturseite.

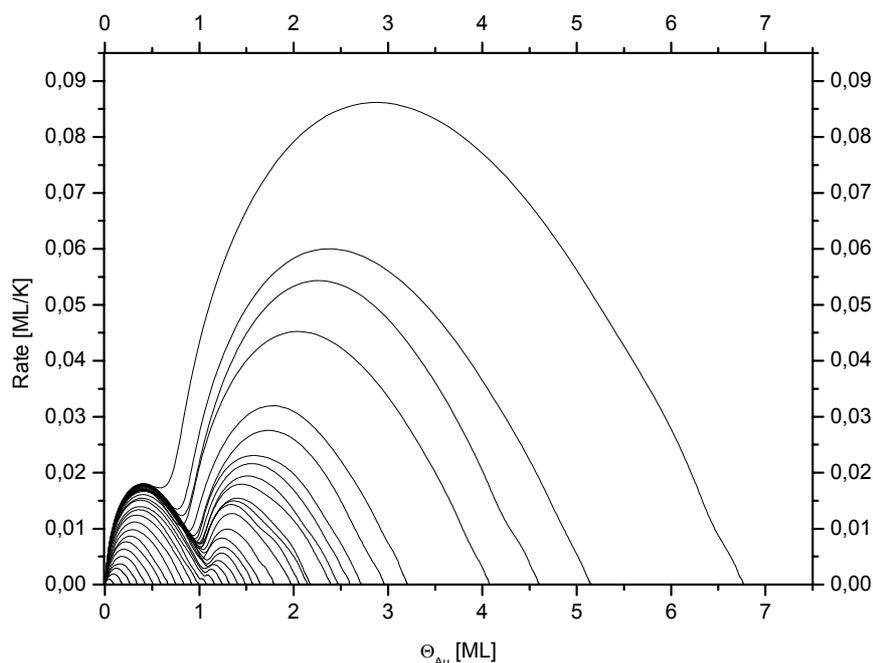


Abb. 6.1.2: Layerplot

Zur Bestimmung der Monolage wird diejenige Restbedeckung gewählt, bei der die Desorptionsrate nach dem Hochtemperaturzustand auf ein Minimum zurückgeht, ohne dass bereits der Tieftemperaturzustand besetzt wird. Der Wert dieser Restbedeckung wurde definitionsgemäß gleich 1 gesetzt. Dieser Wert entspricht der maximalen Belegung von ausschließlich an Rhenium gebundenen Goldatomen.

Trotz beginnender Ausbildung des α -Zustandes beobachtet man in den in Abbildungen 6.1.1 und 6.1.2 gezeigten Kurven noch ein leichtes Anwachsen des β -Zustandes, bevor dieser dann tatsächlich sättigt. Ein ähnliches (wenn auch nicht ganz so ausgeprägtes) Verhalten fand auch Wagner [WAG03]. Diese Tatsache würde bedeuten, dass die zweite Lage bereits aufgefüllt wird, bevor die erste komplett geschlossen ist, und somit die oben gemachte Monolageneichung leicht verfälscht. Im gewissen Umfang ist dieser Prozess auch wahrscheinlich. Da jedoch die Intensitäten der Signale sehr stark vom Abstand und Winkel zum Massenspektrometer bzw. der davor befindlichen Tüte oder Blende abhängen, kann das leichte Anwachsen des β -Zustandes nach Vollendung der 1. Monolage aber auch auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen sein.

Da uns jedoch keine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Monolageneichung zur Verfügung stand bzw. die hier benutzten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Monolage bei diesem System sich als ungeeignet erwiesen haben, wurde die oben vorgestellte Monolagenkalibrierung bei allen nachfolgend vorgestellten Ergebnissen angewandt.

6.1.1.3 Energetik der Desorption

Nach Redhead [RED62] kann die Desorptionsenergie für eine Desorption erster Ordnung unter der Annahme, dass der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie unabhängig von der Bedeckung sind, nach Gleichung 4.5 abgeschätzt werden. Für die Desorption des β -Zustandes ergibt sich für eine Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 1 \text{ ML}$ mit $T_{\text{max}} = 1311 \text{ K}$ und einer Heizrate von $7,14 \text{ K/s}$ mit $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ eine Desorptionsenergie von 343 kJ/mol . Die Desorptionsenergie des α -Zustandes lässt sich aus der logarithmierten Form der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 4.2) durch Auftragung von $\ln(|d\Theta/dT|)$ gegen $1/T$ bestimmen. Für die Multilage wurde so eine Desorptionsenergie von 421 kJ/mol bestimmt.

Eine wesentlich genauere Bestimmung der Desorptionsenergie erfolgte nach dem Verfahren von Bauer et al. [BAU75] (Kap. 4.1.1). Dazu wurde ein computergestütztes Auswerteverfahren benutzt, welches von Schlatterbeck [SCH98/1] entwickelt wurde. Abbildung 6.1.3 zeigt den Verlauf der Desorptionsenergien bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 3 \text{ ML}$.

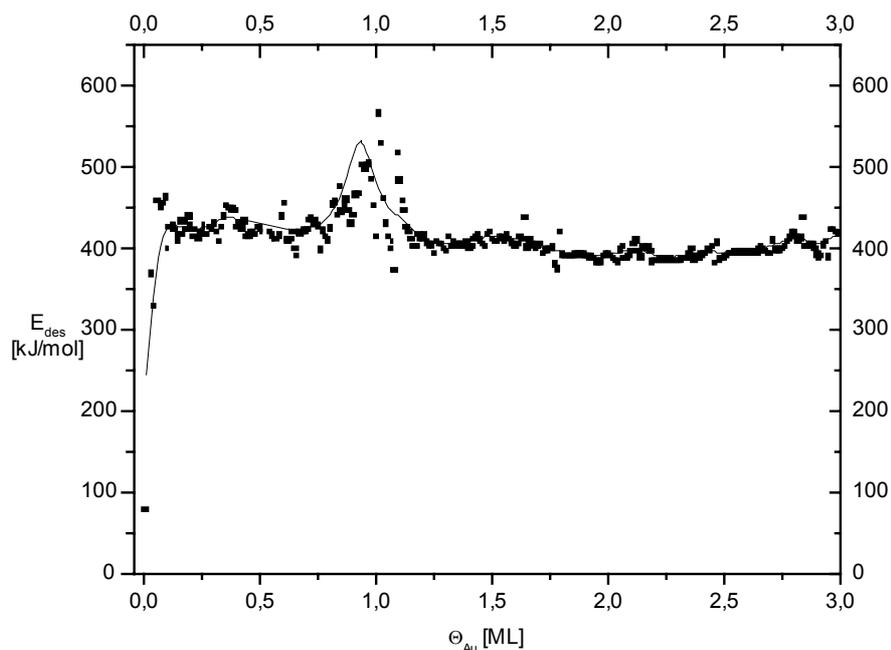


Abb. 6.1.3: Desorptionsenergie nach Bauer

Für sehr kleine Bedeckungen bis $\Theta_{\text{Au}} = 0,1 \text{ ML}$ wird eine Zunahme der Desorptionsenergie von ca. 250 kJ/mol bis auf einen Wert von 426 kJ/mol beobachtet. Ähnlich wie bei verschiedenen anderen bimetalischen Systemen wie z. B. $\text{Au/W}(110)$ [BAU75], $\text{Au/Ru}(0001)$ ([KAL91], [HAR87]) wird diese deutliche Zunahme im Anfangsbereich durch die Zunahme der attraktiven lateralen Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen untereinander hervorgerufen. Im Bedeckungsgradbereich von $0,1 \text{ ML} \leq \Theta_{\text{Au}} \leq 0,75 \text{ ML}$ verläuft die Desorptionsenergie annähernd konstant bei 424 kJ/mol . Zwischen $0,75 \text{ ML}$ und $1,16 \text{ ML}$ beobachtet man eine Erhöhung der Desorptionsenergie um maximal 105 kJ/mol .

Auch der von Wagner [WAG03] bestimmte Energieverlauf, der aus TD-Messungen am selben System mit einer Heizrate von 3,7 K/s ermittelt wurde, weist ein ähnliches Maximum in diesem Bedeckungsgradbereich auf. Nach Wagner liegen selbst bei diesem Bedeckungsgrad die Teilchen hauptsächlich in der 2D-Gasphase vor, deren Wechselwirkung mit zunehmender Golddeposition allerdings immer stärker wird. Leider erlaubt die Streuung der Messpunkte in diesem Bedeckungsgradbereich keine eindeutige Aussage hinsichtlich der Desorptionsenergie. Ab 1,16 ML verläuft die Desorptionsenergie annähernd konstant bei 397 kJ/mol. Für noch höhere Bedeckungen $\Theta_{\text{Au}} > 3$ ML wird keine weitere Änderung der Desorptionsenergie mehr beobachtet. Für alle hier bestimmten Desorptionsenergien wurde ein Fehler von 25 bis 30 kJ/mol abgeschätzt. Damit liegt die Desorptionsenergie der Multilage im Bereich der Sublimationsenergie des Goldes mit 379,3 kJ/mol [LEI00]. Einen etwas kleineren Wert von 355 kJ/mol erhielt Wagner [WAG03].

6.1.2 Messung der Austrittsarbetsänderung ($\Delta\Phi$)

Ziel der Austrittsarbetsmessungen war es, neben Informationen zur elektronischen Wechselwirkung von Gold und Rhenium und zur Beschaffenheit der Probenoberfläche zu erhalten, die Ergebnisse dieser Methode möglicherweise auch zur Überprüfung der Monolagenkalibrierung zu verwenden. Dazu wurden unterschiedlich dicke Goldfilme hergestellt. Um einen einheitlichen Goldfilm zu erhalten, wurde die Probe 10 min nach Belegung bei 900 K getempert. Zur Bestimmung der Goldbedeckung wurde nach jeder Messung ein Au-TD-Spektrum aufgenommen und dieses mit den bisher erhaltenen TD-Daten verglichen.

Abbildung 6.1.4 zeigt die Werte der gemessenen Austrittsarbetsänderung aufgetragen über der aus den TD-Daten ermittelten Goldbedeckung. Wie weiter unten noch erklärt, resultiert ein sehr großer Fehler der Einzelmessung von ca. 50 mV.

Wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich unterscheiden sich die Austrittsarbeiten von Gold und Rhenium nur sehr wenig. Entsprechend den dort angegebenen Werten sollte die durch Deposition von Gold induzierte Änderung der Austrittsarbeit des Rhenium-Kristalls maximal 50 mV betragen.

Tatsächlich wird nur eine geringe Austrittsarbetsänderung mit zunehmender Goldbedeckung beobachtet. Bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} \approx 1$ ML nimmt die Austrittsarbetsänderung bis maximal 80 mV kontinuierlich zu. Ab dieser Bedeckung verläuft die Austrittsarbetsänderung in Abhängigkeit von der Goldbedeckung nahezu konstant weiter.

Bei analogen Messungen erhielt Wagner [WAG03] für einen vier Monolagen dicken Goldfilm einen Wert von 150 mV. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen beobachtete er eine deutliche Zunahme der Austrittsarbetsänderung auch noch nach Vollendung der ersten Monolage.

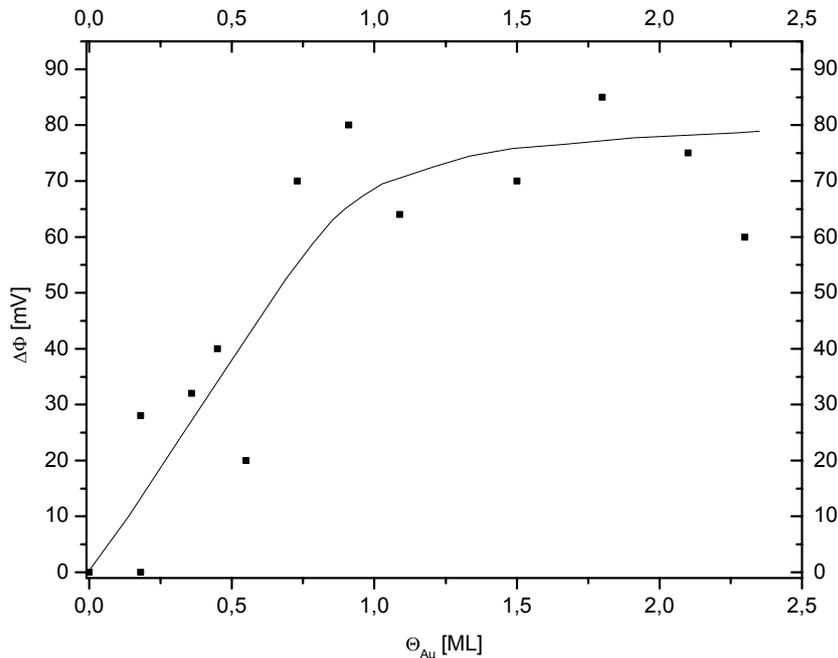


Abb. 6.1.4: Goldinduzierte Austrittsärbeitsänderung in Abhängigkeit von der Goldbedeckung

Das etwas unterschiedliche Verhalten der Austrittsärbeitsänderung im Vergleich zu unserem System spiegelt die Oberflächenbeschaffenheit der Probe und die atomaren Prozesse auf der Oberfläche wieder. Entsprechend Gleichung 4.11 ist die Austrittsarbeit eine Funktion des Oberflächenpotentials, welches von der Art der Ladungsverteilung auf der Oberfläche abhängig ist. Eine erhöhte Anzahl von Defekten auf der Oberfläche wie z. B. Stufenkanten und Kinkenplätze bewirkt eine Änderung der Ladungsverteilung und damit der Austrittsarbeit im Vergleich zu einer sehr glatten Oberfläche. Wie Smoluchowski 1941 [SMO41] feststellte und in zahlreichen Arbeiten von Bauer und Mitarbeitern ([BAU77], [KOL84], [KOL85]) deutlich wird, weisen im Allgemeinen raue Oberflächen eine niedrigere Austrittsarbeit auf als glatte Oberflächen. Andererseits bewirkt eine zunehmende Oberflächendiffusion, wie sie auf glatten Oberflächen im Vergleich zu rauhen Oberflächen bevorzugt stattfindet, eine $\Delta\Phi$ -Abnahme.

Diese Effekte scheinen jedoch von verschiedenen Messungenauigkeiten überlagert zu sein, so dass keine eindeutige Aussage möglich ist. Im Vergleich zu Gasadsorptions- und Desorptionmessungen, bei denen die Messungen in-situ vorgenommen werden, muss bei den $\Delta\Phi$ -Messungen bimetallischer Systeme der Kristall nach jeder Filmpräparation vor den Kelvinschwinger positioniert werden, woraus der relativ große Fehler der Einzelmessung resultiert. Ein weiterer Fehler resultiert aus den Restgaseinflüssen. Zwar wurde der Restgasdruck während der Messungen minimal gehalten, jedoch können auch geringfügige Gasadsorptionen bei bimetallischen Systemen relativ große Austrittsärbeitsänderungen hervorrufen.

Wie aus dem Kurvenverlauf und der Größe des Messfehlers ersichtlich ist, ist die $\Delta\Phi$ -Methode in diesem Fall leider nicht geeignet, um die Monolageneichung zu überprüfen. Die elektronische Wechselwirkung zwischen Re und Au ist sehr gering. Auf Grund der Erhöhung der Austrittsarbeit mit zunehmender Goldbedeckung kann allerdings ein schwach ausgeprägter Ladungstransfer vom Rhenium zum Gold angenommen werden. Wie später noch ausführlich diskutiert, wird solch ein Verhalten auch erwartet, da Gold mit 2,54 eine deutliche höhere Elektronegativität nach Pauling aufweist als Rhenium mit 1,9.

6.1.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Es wurden unterschiedlich dicke Goldfilme hergestellt und mit LEED untersucht. Um einen homogenen Goldfilm zu erhalten, wurde die Probe nach Golddeposition 10 min lang bei 900 K getempert.

Im Gegensatz zu Wagner [WAG03] wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen keine durch Gold induzierte Überstruktur auf der Rhenium(0001)-Oberfläche gefunden. Hier sei aber festgestellt, dass die Beobachtung von LEED-Überstrukturen, erzeugt durch die Adsorption von Metallen auf Metalloberflächen, sehr hohe Ansprüche an die technische Ausrüstung sowie die untersuchten Materialien stellt.

Wagner beobachtete für Goldfilme ab ca. 8 ML das Auftreten von hexagonalen Satelliten um die Grundgitterreflexe, die um 30° gegen das Rhenium-Gitter verdreht sind. Bei den hier durchgeführten LEED-Untersuchungen wurden lediglich die Substratreflexe mit zunehmender Au-Bedeckung diffuser. Im Gegensatz dazu beobachteten Kalki et al. [KAL91] und Harendt et al. [HAR87] auf der bimetallischen Au/Ru(0001)-Oberfläche die Ausbildung von hexagonalen Satelliten schon ab $\Theta_{\text{Au}} = 1$ ML. Ähnlich wie beim Wachstum der Edelmetalle Cu und Ag auf der Ruthenium- bzw. Rhenium(0001)-Oberfläche ist diese Überstruktur auf eine uniaxiale Wellung der Oberfläche zurückzuführen. Da diese in drei um 120° gegeneinander verdrehten Domänen erfolgen kann, beobachtet man die Ausbildung der Überstruktur in allen drei Richtungen. Nach Wagner [WAG03] beträgt der Abstand der Überstrukturereflexe ca. $1/19$ des Abstandes der Re-Grundgitterreflexe. Unter Berücksichtigung der Gitterabstände von Gold und Rhenium sollte es sich demnach um eine Anordnung handeln, bei der nach 19 Re-Atomen ein 18. Au-Atom einen äquivalenten Gitterplatz besetzt.

6.1.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zum System Gold/Rhenium(0001)

Abschließend werden in diesem Kapitel alle erhaltenen Ergebnisse zum System Au/Re(0001) zusammengefasst. Diese werden unter Berücksichtigung der morphologischen und elektronischen Eigenschaften diskutiert. Eine ausführliche Diskussion der energetischen und kinetischen Eigenschaften folgt in Kapitel 6.4 im Vergleich zum bimetallichen System Cu/Re(0001).

Für die Diskussion werden auch die Ergebnisse, die Wagner [WAG03] zum Teil mit weiteren Messmethoden auf dem selben bimetallichen System erhalten hat bzw. die Ergebnisse der CO-Titrationsversuche, die erst in Kapitel 6.2 vorgestellt werden, berücksichtigt.

Im Au-Thermodesorptionsspektrum werden zwei TD-Zustände beobachtet. Der β -Zustand mit einem Desorptionsmaximum bei $T_{\max} = 1311$ K kann der Desorption aus der ersten Adsorbatlage zugeschrieben werden, der α -Zustand mit $T_{\max} = 1266$ K der Desorption aus der Multilage. Ein weiterer Desorptionszustand β_1 auf der Tieftemperaturseite des β -Zustandes, der der Desorption aus der zweiten Adsorbatlage entspricht, wird überlagert vom Multilagenzustand und kann nicht aufgelöst werden. Die Desorption des β -Zustandes erfolgt im wesentlichen nach einer Kinetik 1. Ordnung, die des α -Zustandes nach einer Kinetik 0. Ordnung. Auf Grund der Messungen zur Austrittsarbeitsänderung wird ein geringer Ladungstransfer vom Rhenium zum Gold angenommen. Wie die Ergebnisse der CO-Titrationsversuche noch zeigen werden, ist das Wachstum von Gold auf Rhenium sehr stark von den Präparationsbedingungen abhängig. Eine hohe Präparationstemperatur bewirkt das Zusammenfließen der bei niederen Temperaturen zunächst vorhandenen und vermutlich ziemlich großflächig verteilten zweidimensionalen, bei höheren Bedeckungsgraden dreidimensionalen Inseln. Da sowohl in den CO-TDS- als auch in den CO- $\Delta\Phi$ -Untersuchungen CO-Adsorption auf Rhenium unabhängig von den Präparationsbedingungen auch nach Deposition von über einer Monolage Gold beobachtet wird, muss angenommen werden, dass Gold auf Rhenium eine recht offene Struktur ausbildet.

6.1.4.1 Struktur und Wachstum

Zur direkten Untersuchung von Struktur und Wachstum sind rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von großer Bedeutung. Diese Messmethode stand uns aus technischen Gründen bei der Untersuchung des bimetallichen Au/Re(0001)-Systems leider nicht zur Verfügung. Eine eher indirekte Methode zur Untersuchung des Wachstumsverhaltens ist die Titration der von Gold noch unbedeckten Rheniumfläche mit einem nur mit Rhenium wechselwirkenden Gas, wie z. B. Kohlenmonoxid. Im Gegensatz zu den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen, bei denen nur ein kleiner Ausschnitt der Probe untersucht wird, sind die Ergebnisse der CO-TD- und $\Delta\Phi$ -Titrationsexperimente für einen großen Oberflächenbereich repräsentativ.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, lässt sich nach Bauer [BAU58] das Wachstum unter Berücksichtigung der Oberflächenenergien von Substrat σ_S und Adsorbat σ_A bei bekannter Grenzflächenenergie $\sigma_{A,S}$ vorhersagen. Letztere setzt sich aus einem chemischen und einen geometrischen Term $\sigma_{A,S} = \sigma^{chem} + \sigma^{geom}$ zusammen [GER83]. Sind die Gitterparameter von Substrat und Adsorbat sehr verschieden, kommt es zu Gitterfehlpassungen, und es resultiert ein positiver Beitrag des geometrischen Terms. Kommt es zu einer starken chemischen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat, wie es z. B. bei Legierungsbildung der Fall ist, resultiert ein negativer Beitrag. Da bisher keine Hinweise für Legierungsbildung zwischen den Metallen Rhenium und Gold gefunden wurden und auch die Experimente keinen Hinweis auf verstärkte chemische Wechselwirkung der Metalle untereinander geben, kann Legierungsbildung bei dem hier untersuchten System Au/Re(0001) vermutlich ausgeschlossen werden. Der nach Gleichung 2.4 bestimmte Gittermisfit ist mit einem Wert von 5,21 vergleichsweise klein, so dass auch der Beitrag der Grenzflächenenergie insgesamt relativ klein sein sollte. Nach Miedema und Dorleijn [MIE80] kann der Wert der experimentell schwer zugänglichen Oberflächenenergie grob abgeschätzt werden. Danach kann die Grenzflächenenergie durch den Ausdruck

$$\sigma_{A,S} = (\sqrt{\sigma_A} - \sqrt{\sigma_S})^2 \quad (6.1)$$

angenähert werden.

Entsprechend ergibt sich mit den Werten $\sigma_{Re} = 3,6 \text{ J/cm}^2$ [BOE88] und $\sigma_{Au} = 1,5 \text{ J/cm}^2$ [BOE88] für die Grenzflächenenergie: $\sigma_{A,S} = 0,45 \text{ J/cm}^2$. Mit Gleichung 2.1 erhält man dann für den Bauerschen Energieterm $\Delta = -2,55 \text{ J/m}^2$. Demnach sollte das Wachstum unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen nach einem Frank van der Merwe- oder Stranski-Krastanov- Mechanismus erfolgen.

Der Submonolagenbereich

Kupfer, Silber und Gold sind Elemente der ersten Nebengruppe. Auf Grund der ähnlichen Elektronen-Konfiguration weisen diese Elemente eine enge chemische Verwandtschaft auf. Alle drei kristallisieren in der kubisch dichtesten Kugelpackung. Während der Atomabstand von Kupfer kleiner als der von Rhenium ist, weisen Silber und Gold auf Grund der Lanthanoid-Kontraktion ähnliche Gitterparameter auf, wobei der Atomabstand von Gold und Silber etwas größer als der von Rhenium ist. Auf Grund dieser Überlegungen, sollte man annehmen, dass das Wachstum von Gold auf Re(0001) ähnlich erfolgt, wie es für Kupfer besonders aber für Silber auf dieser Oberfläche bzw. der Münzmetalle auf den ebenfalls sehr glatten Oberflächen von Ru(0001) bzw. W(110) gefunden wurde.

Tatsächlich weisen die Ergebnisse unserer TD- und $\Delta\Phi$ -Untersuchungen sowie die von Wagner [WAG03] mit zum Teil weiterführenden Messmethoden wie XPS und LEED am selben System erhaltenen Resultate, sehr viele Ähnlichkeiten mit den bisher an verschiedenen Münzmetall/Metall-Systemen (Metall = Re(0001), Ru(0001), W(110)) bestimmten Eigenschaften auf.

Wie jedoch RTM-Untersuchungen an Ru(0001) zeigen, unterscheidet sich das Wachstum von Gold stark von dem des Silbers und Kupfers auf dieser Oberfläche. Während man im Submonolagenbereich bei Kupfer und Silber mehr oder weniger kompakte zweidimensionale und thermodynamisch relativ stabile Inseln beobachtet ([PÖT91/1/2], [HWA92/1], [GÜN93], [GÜN95], [HWA95], (Kap.6.3)), bilden sich beim Gold stark verzweigte, über die ganze Oberfläche verteilte zweidimensionale dendritische Strukturen aus ([PÖT91/1/2], [GÜN93], [HWA92/1/2]). Das Wachstum dieser dendritischen Strukturen ist diffusionsratenbestimmt (diffusion limited aggregation, DLA). Erst durch Erhitzen der Probe können die Au-Atome zu höher koordinierten Adsorptionsplätzen diffundieren, mit der Folge, dass die Inseln koaleszieren und ein kompaktes Wachstum resultiert, wie es von Behm und Mitarbeitern [HWA91/3] auch tatsächlich beobachtet wurde. Abbildungen 6.1.5 a) und b) zeigen von den genannten Autoren erhaltene RTM-Aufnahmen der bimetallichen Au/Ru(0001)-Oberfläche nach Präparation eines 0,37 ML dicken Goldfilms bei Raumtemperatur bzw. 1100 K. Nach Deposition bei Raumtemperatur beobachten sie überwiegend heterogene Keimbildung bei sehr kleinen Bedeckungen. Bei Bedeckungen von $\Theta_{\text{Au}} \leq 0,15$ ML kommt es dagegen zur Bildung zweidimensionaler dendritischer Inseln, die gleichmäßig auf der gesamten Terrassenfläche verteilt sind [GÜN93]. Weitere Golddeposition bewirkt lediglich eine Größenzunahme bestehender Inseln. Durch Erhitzen der Probe auf ca. 650 K bilden sich dann kompaktere Inseln, die bei noch höheren Temperaturen (1100 K) koaleszieren.

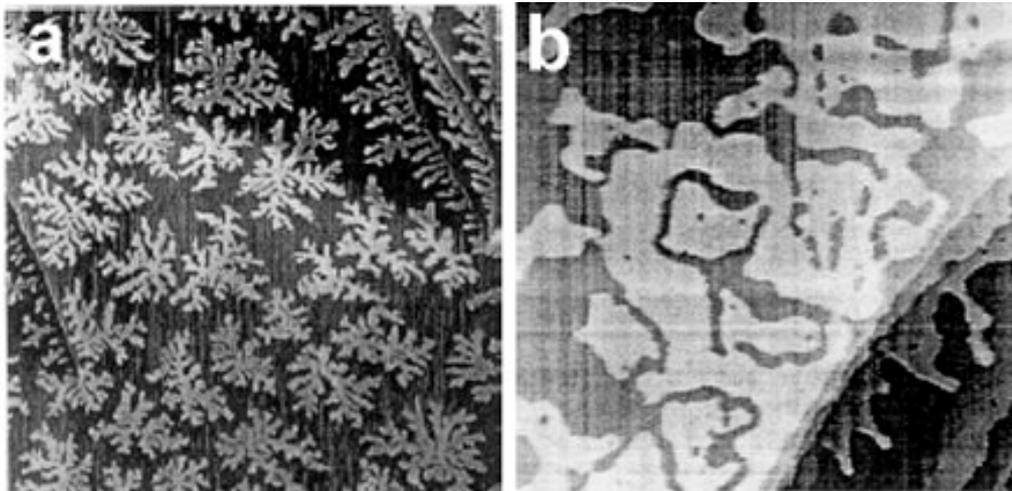


Abb. 6.1.5: RTM-Aufnahmen eines 0,37 ML dicken Goldfilms auf Ru(0001) [HWA91/3]
a) aufgedampft bei RT (930 Å); b) präpariert bei 1100 K (660 Å)

Wie die in Kapitel 6.2 präsentierten Ergebnisse der CO-Titrationsversuche bzw. die XPS- und $\Delta\Phi$ -Resultate von Wagner [WAG03] zeigen, müssen auch bei dem System Au/Re(0001) zwei unterschiedliche und von den Präparationsbedingungen abhängige Wachstumsformen angenommen werden. Die Ergebnisse an unserem System lassen sich nämlich relativ einfach erklären, wenn man davon ausgeht, dass das Wachstum von Gold auf Re(0001) ähnlich wie bei dem System Au/Ru(0001) erfolgt.

In den CO-TD-Spektren (Abb. 6.2.15 – 6.2.20) wird bis zu einem Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{Au}} = 0,42$ ML durch das Tempern eine von der Goldbedeckung abhängigen Intensitätserhöhung des CO- α -Zustandes im Vergleich zur ungetemperten Probe beobachtet, während für höhere Goldbedeckungen es durch das Tempern zu einer Abnahme der Intensität kommt. Der CO- α -TD-Zustand kann der Desorption von reinen Re-Adsorptionsplätzen zugeschrieben werden und stellt damit ein Maß für die effektiv freie Rheniumfläche dar. Demnach bewirkt das Tempern bei 900 K bis zu einer Goldbedeckung von $\Theta_{\text{Au}} = 0,42$ ML eine Zunahme dieser effektiv freien Rheniumfläche und wir vermuten, dass die bei 900 K getemperte bimetallische Probe eine sehr kompakte Struktur aufweist, während für die ungetemperte Probe eine offenerere, vermutlich dendritische Goldverteilung angenommen werden muss. Auf Grund der hohen Präparationstemperatur von 900 K, bei der die Probe 10 min lang getempert worden war, sollten großflächige zweidimensionale Goldinseln (ähnlich denen in Abbildung 6.1.5 b)) vorliegen.

Für höhere Goldbedeckungen gewinnt dann jedoch vermutlich das dreidimensionale Wachstum zumindestens bei einer Adsorptionstemperatur von $T_{\text{ads}} = 100$ K immer mehr an Bedeutung, da die effektiv freie Rheniumfläche durch das Tempern abnimmt. Zwar beobachteten Behm und Mitarbeiter [HWA92/2] nach Deposition bei Raumtemperatur dreidimensionales Wachstum erst ab einer Goldbedeckung von $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,8$ ML, doch wurden die Goldfilme in dieser Arbeit bei 100 K präpariert. Bei dieser niedrigen Temperatur sollte die laterale Diffusion stark eingeschränkt und somit auch dreidimensionales Wachstum schon bei sehr kleinen Bedeckungen auftreten können.

Bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,82$ ML beobachten wir für die bei 900 K 10 min lang getemperte Probe einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Integralintensität des CO- α -Zustandes, die ebenfalls als Maß für die effektiv freie Rheniumfläche angesehen werden kann, und der Goldbedeckung (Abb. 6.2.20). Für noch höhere Goldbedeckungen wird die durch zunehmende Golddeposition bedingte Abnahme der effektiv freien Rhenium-Fläche immer kleiner und nähert sich nur langsam dem Wert der komplett bedeckten Re-Oberfläche. Dies lässt die Vermutung zu, dass ab $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,82$ ML auch im Fall der bei 900 K präparierten Probe dreidimensionales Wachstum einsetzt. Das deutet auch der Verlauf der Au-TD-Spektren an, bei denen die Abfolge der Besetzung von β - und α -Zustand suggeriert, dass die erste Monolage noch nicht komplett geschlossen ist, bevor die zweite beginnt aufzuwachsen. Die Sättigung des β -Zustandes wird erst bei Goldbedeckungen zwischen $\Theta_{\text{Au}} = 1$ ML und $\Theta_{\text{Au}} = 2$ ML erreicht. Im Vergleich dazu wird auf der Ru(0001)-Oberfläche die erste Monolage bereits komplettiert, wenn die Probe nur auf 500 K erwärmt wird [HWA92/2].

Atomar aufgelöste RTM-Aufnahmen zeigen, dass sich Gold auf der vergleichbar glatten W(110)-Oberfläche [HIL97] pseudomorph anordnet. Da die Größe der Gitterfehlpassung mit 5,21 beim System Au/W(110) der unseres Systems ähnlich ist, könnte mindestens der bei 900 K präparierte Film pseudomorph angeordnet sein. Da auch Wagner [WAG03] im Submonolagenbereich keine durch Gold induzierte LEED-Überstruktur beobachtet hat - lediglich die Grundgitterreflexe waren in ihrer Intensität etwas abgeschwächt - ist die Annahme begründet, dass die Gitterstruktur des Goldfilms durch das Rheniumgrundgitter vorgegeben wird.

Der Bi - bis Multilagenbereich

Die Ergebnisse der CO-Titrationsexperimente zeigen (Kap. 6.2.2), dass das dreidimensionale Wachstum schon nach einer Golddeposition von $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,82$ ML beginnt und die erste Monolage erst ab einer Bedeckung zwischen $\Theta_{\text{Au}} = 1,7$ ML und $\Theta_{\text{Au}} = 3$ ML komplett geschlossen wird. In den CO-TD-Spektren werden zwar weitere CO-Bindungszustände beobachtet, doch sind diese vermutlich auf die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Goldpartikel zurückzuführen. Dabei kann nicht klar unterschieden werden, ob es sich um CO-Desorptionszustände aus der ersten, zweiten bzw. Au-Multilage handelt. Ein weiterer Desorptionszustand im Gold-Desorptions-Spektrum, wie ihn Wagner [WAG03] eindeutig beobachten und mit der Au-Desorption aus der zweiten Lage identifizieren konnte, ist bei unseren Messungen nur sehr schwach ausgeprägt, bzw. zum großen Teil vom Multilagenzustand überlagert. Außerdem weisen Wagners Messungen zur Austrittsenergieänderung ein lagenabhängiges Verhalten auf. Auf Grund dessen kann davon ausgegangen werden, dass das Wachstum von Gold auf Rhenium(0001) bei hohen Präparationstemperaturen nach dem Stranski-Krastanov-Modus erfolgt, bei dem erst zwei komplette Lagen aufwachsen, ehe das Gold inselartig weiter wächst. Dabei weisen die einzelnen Lagen jedoch eine recht offene Struktur auf, die erst bei noch höheren Goldbedeckungen komplett geschlossen werden. Dies stimmt recht gut mit den RTM-Ergebnissen überein, wie sie am System Au/Ru(0001) erhalten wurden [GÜN93]. Wie in Abbildung 6.1.6 zu sehen, beobachten die Autoren für einen 3,5 ML dicken Goldfilm, aufgedampft bei Raumtemperatur, zunächst eine fast geschlossene dritte Lage, auf welcher sich dann hexagonale Inseln der vierten und auch einige der fünften Lage bilden. Da bei dieser Präparationstemperatur das Wachstum thermodynamisch nicht stabil ist, haben Günther et al. die Probe kurzzeitig auf 925 K geheizt. Das anschließend aufgenommene RTM-Bild zeigt eine mit zwei kompletten Goldlagen bedeckte Oberfläche, auf der große dreidimensionale und mehrere Lagen dicke Goldkristallite aufwachsen.

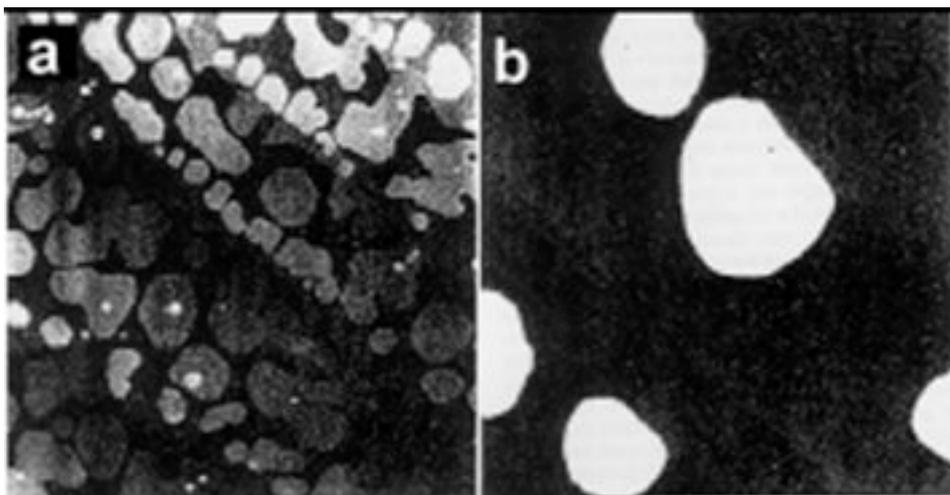


Abb. 6.1.6: RTM-Aufnahmen eines 3,5 ML dicken Goldfilms auf Ru(0001) [GÜN93]

- a) Probe präpariert bei RT (400 Å x 400 Å)
- b) Probe wurde kurzzeitig bis 925 K erwärmt (1000 Å x 1000 Å)

Mit dem Aufbau weiterer Lagen kommt es bei heteroepitaktischen Systemen auf Grund zunehmender Spannungen im Adsorbatgitter früher oder später zu Relaxationsvorgängen. Wagner [WAG03] beobachtete erst bei einem 8 ML dicken Goldfilm eine $(19 \times 1) R30^\circ$ -Überstruktur. Die um die Grundgitterreflexe angeordneten hexagonalen Satelliten, die um 30° gegen das Re-Gitter verdreht sind, entstehen durch eine uniaxiale Wellung der Adsorbatlagen. Nach Wagner wird diese LEED-Struktur durch die ausgedehnten, mehrere Lagen hohe, ebene Inseln erzeugt. Für das System Au/Ru(0001) wurde eine ähnliche Überstruktur für Bedeckungen schon ab einer Monolage beobachtet [KAL91]. Jedoch ist der Gittermisfit dieses Systems mit 8,83 im Vergleich zu unserem System mit 5,21 deutlich größer. Auf Grund dessen ist vermutlich schon die erste Monolage beim Au/Ru(0001)-System so stark gewellt, dass im Beugungsbild bereits nach einer Monolage die Überstruktur deutlich zu erkennen ist. Allerdings erfordert die Beobachtung von LEED-Überstrukturen, erzeugt durch die Adsorption von Metallen auf Metalloberflächen, sehr hohe Ansprüche an die technische Ausrüstung sowie die untersuchten Materialien. Da Gold eine recht offene Struktur auf Rhenium ausbildet, die sehr stark von den Präparationsbedingungen und der Kristallbeschaffenheit abhängig ist, ist eine eindeutige Zuordnung dieser LEED-Struktur zu einer bestimmten Gold-Bedeckung ohne weitere Untersuchungen sehr schwierig.

6.1.4.2 Elektronische Wechselwirkung

Die Bildung einer bimetallichen Bindung auf der Oberfläche führt zweifellos zu einer Störung der elektronischen Eigenschaften der reinen Komponenten. Die so veränderten elektronischen Eigenschaften der Oberfläche bewirken daher oft eine Veränderung der Chemisorption kleiner Moleküle (wie z. B. CO). Wie in Kapitel 6.2 später noch ausführlich diskutiert, werden die CO-Desorptionszustände vom reinen Rhenium kaum durch zunehmende Goldbedeckung beeinflusst. Nach Adsorption von CO bei einer Temperatur von $T_{\text{ads}} = 100$ K können im TD-Spektrum im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K dagegen mehrere CO-Desorptionszustände nachgewiesen werden, die der CO-Desorption von Gold-Flächenbereichen entsprechen. Wie Gottfried [GOT03/1/2] auf der Au(110)-(1x2)-Oberfläche gefunden hat, adsorbiert CO auf Gold in einem Temperaturbereich zwischen 30 K und 180 K. Das CO-TD-Spektrum von dieser Oberfläche weist fünf Desorptionszustände auf, wobei nur ein Zustand bei Temperaturen oberhalb von 100 K beobachtet wird. Dieser Zustand weist ein Desorptionsmaximum bei 145 K auf, welches sich mit zunehmender CO-Bedeckung zu tieferen Temperaturen verschiebt. Weiterhin zeigte Gottfried et al., dass man durch Herstellen von Defekten auf der Au(110)-(1x2)-Oberfläche weitere zum Teil bei höheren Temperaturen desorbierende CO-Adsorptions-Zustände erzeugen kann. Wir konnten drei bis vier Desorptionszustände auflösen, die der Wechselwirkung von CO mit Gold bzw. gemischten Au/Re-Plätzen zugeschrieben werden können. Es ist anzunehmen, dass neben strukturellen Effekten auch die elektronischen Effekte für die Adsorption von CO auf Goldpartikeln der bimetallichen Au/Re-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb von 100 K verantwortlich sind. Für eine detaillierte Aussage sind jedoch weitere Untersuchungen, insbesondere UPS-Untersuchungen (UV-Photoelectron Spectroscopy), notwendig.

Weitere Aussagen zur elektronischen Wechselwirkung zwischen Gold und Rhenium lassen sich aus unseren $\Delta\Phi$ -Untersuchungen bzw. anhand der von Wagner [WAG03] durchgeführten XPS-Untersuchungen machen.

Gold zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Elektronenaffinität aus. Auf Grund dessen kommt es in der Regel bei Deposition von Gold auf elektronenreichen Metallen zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Wie bereits auf den vergleichbaren Übergangsmetallen Wolfram und Ruthenium festgestellt ([KOL85/1], [KOL85/2], [BAU77], [HAR87]), beobachten auch wir eine Erhöhung der Austrittsarbeit durch Gold. Mit dieser Erhöhung ist anscheinend ein Ladungstransfer vom Substrat (in unserem Fall von Rhenium) zum Gold verbunden. Die resultierende größere negative Ladung des Goldes könnte für die im Vergleich zur reinen Au(110)-(1x2)-Oberfläche stärkere CO-Au-Bindung verantwortlich sein.

Bei starken elektronischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sollte man nach Rodriguez ([ROD91/2], [ROD92]) in röntgenphotoelektronen-spektroskopischen Untersuchungen (XPS), wie sie auch von Wagner [WAG03] durchgeführt wurden, Verschiebungen der Bindungsenergie der Rumpfelektronen von bis zu einigen hundert meV beobachten können. Da Wagner [WAG03] beim bimetallicen Au/Re-System im Rahmen der Messgenauigkeit keine derartigen Verschiebungen der Bindungsenergien der 4f-Elektronen von Rhenium und Gold nachweisen konnte, ist die elektronische Wechselwirkung zwischen Au und Re wohl relativ schwach. Obwohl Gold mit 2,54 eine im Vergleich zum Rhenium mit 1,9 hohe Pauling-Elektro negativität aufweist, ist der Ladungstransfer auf Gold nicht allzu groß. Auf Grund der anisotropen Ladungsverteilung im Oberflächenbereich kann jedoch die Elektro negativität einzelner Atome auf der Oberfläche von der im Volumenkristall abweichen. Offenbar sind die an der Bindungsbildung zwischen Adsorbat und Substrat beteiligten Orbitale für das Ausmaß der elektronischen Störung verantwortlich. Nach Rodriguez kommt es immer dann zu einer starken elektronischen Wechselwirkung, wenn es sich um eine Kombination von elektronenreichen und elektronenarmen Elementen handelt. Dagegen weisen Re ($4f^{14}$, $5d^5$, $6s^2$) und Au ($4f^{14}$, $5d^{10}$, $6s^1$) mit halbbesetzten 5d- bzw. 6s-Orbitalen eine relativ stabile Elektronenkonfiguration auf. Ähnlich verhält es sich auch bei den Systemen Cu/Ru(0001) [ROD91/2], Cu/Re(0001) [ROD92], Ag/Re(0001) [SCH98/1/2], Ag/Re(10-10) [VOL99], bei denen keine Verschiebungen der XP-Signale beobachtet wurden.