

7 Ergebnisse: Gold auf Re(10-10)

Nachdem das System Ag/Re(10-10) ein so außergewöhnliches Verhalten in Bezug auf Ordnungs-Ordnungs-Übergänge gezeigt hat, haben wir das vergleichbare System Au/Re(10-10) auf ein ähnliches Verhalten hin untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei der reversible, temperaturabhängige Übergang von geordneten LEED-Phasen, den wir im System Ag/Re(10-10) gefunden haben.

Da Silber und Gold sich in vielen ihrer Eigenschaften nur wenig unterscheiden, wurden vor allem Untersuchungen im Hinblick auf mögliche Phasenübergänge durchgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Literaturdaten der Substratmetalle Ruthenium und Rhenium sowie der Deponatmetalle Silber und Gold zusammengefasst

Eigenschaft	Re	Ru	Ag	Au
Ordnungszahl	75	44	47	79
Molmasse [g mol ⁻¹]	186.207	101.07	107.87	196.97
Dichte [g cm ⁻³]	21.02	12.45	10.49	19.32
Gittertyp	hcp	hcp	fcc	Fcc
Abstand nächster Nachbarn [Å]	2.76	2.71	2.89	2.79
Schmelzpunkt [°C]	3180	2450	960.8	1063
Siedepunkt [°C]	5870	4150	2212	2660
Elektronegativität °	1.46	1.42	1.42	1.42

Aus der Literatur sind Untersuchungen zu den Systemen Ag/Ru(10-10)⁸⁵, Au/Ru(10-10)^{86 87} sowie Ag/Re(0001)⁸⁸ bekannt. Ferner sind Ba, K, La, Si auf der Re(10-10)-Fläche untersucht - hierauf wird in der Diskussion eingegangen.

Allerdings weist keines der in der Literatur beschriebenen Systeme temperaturabhängige reversible Phasenübergänge bei konstanter Bedeckung auf.

Wir haben Gold auf die Re(10-10)-Oberfläche aufgebracht und mit Auger-Elektronenspektroskopie und niederenergetischer Elektronenbeugung untersucht.

7.1 Auger-Elektronenspektroskopie

Es wurden Serien von Auger-Spektren bei 2500 V Primärenergie und 2 mA Primärelektronenstrom mit steigender Goldbedeckung nach unterschiedlichen Filmpräparationen aufgenommen.

Abbildung 80 zeigt eine derartige Serie, wobei die Goldbedeckung von oben nach unten zunimmt. Man erkennt deutlich den Anstieg der Intensität des Gold-NOO-Signals bei 69 eV sowie die Abnahme der Rhenium-(MNN)-Signalintensitäten bei 33 eV und 176 eV.

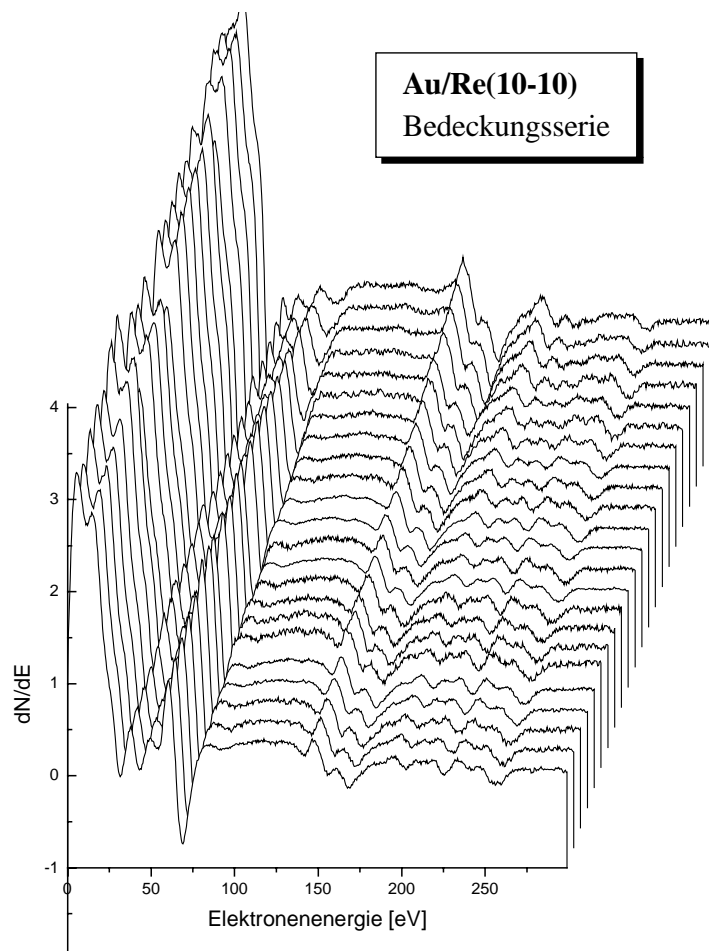


Abb. 80: Auger-Spektrenserie $0 < \Theta < 4$ Monolagen, mit steigender Goldbedeckung von oben nach unten

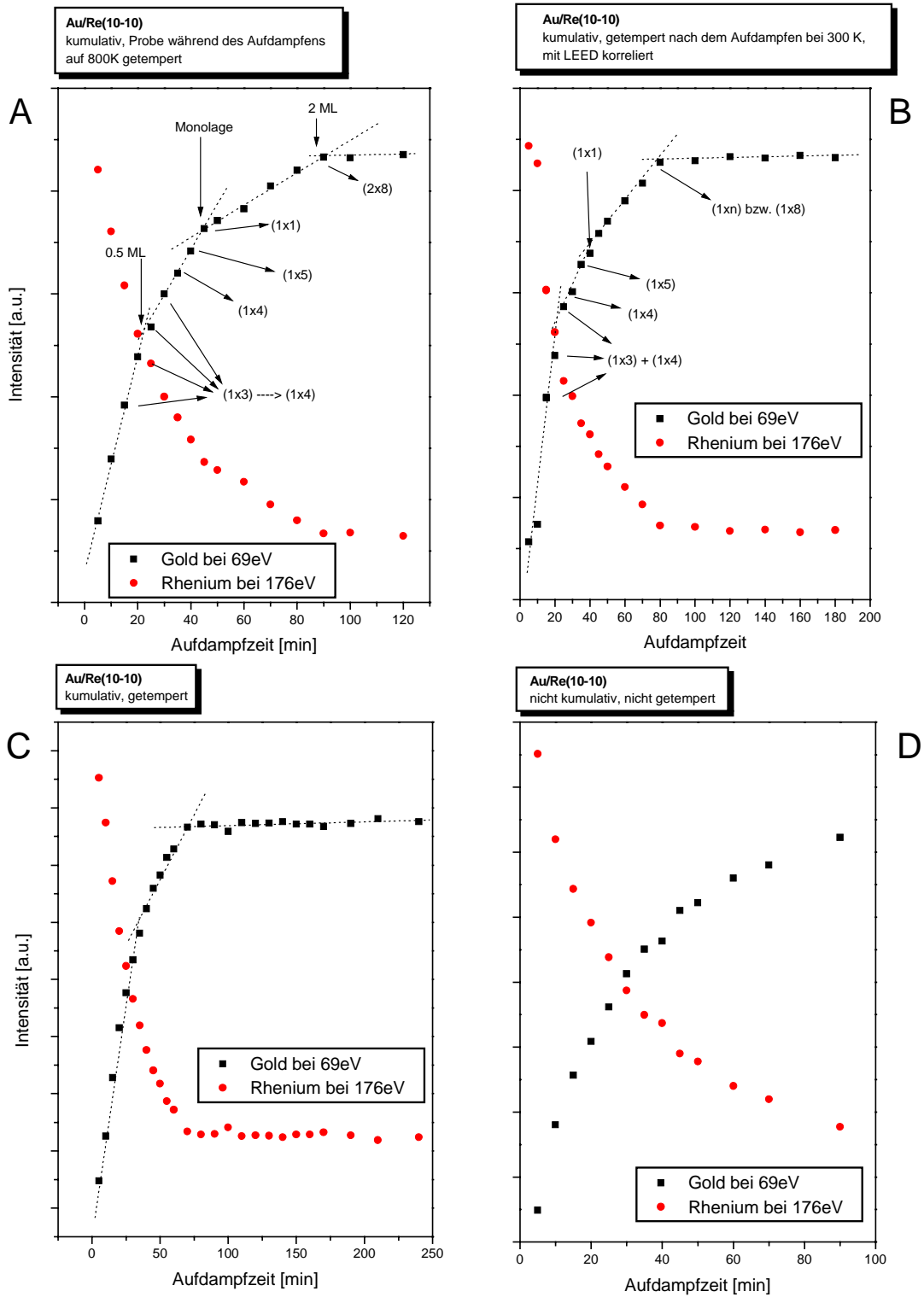


Abb. 81: Auger-Intensitäten für Au und Re in Abhängigkeit von der Filmpräparation

Eine Auswertung der Signalintensitäten zeigt, daß die Präparationsmethode das Filmwachstum entscheidend beeinflussen kann. Abbildung 81 zeigt zunächst zwei Spektren-Serien, die mit LEED-Untersuchungen korreliert sind, im ersten Fall (Abbildung 81 A) wurde die Probe während des gesamten Aufdampfens auf 900 K getempert, es wurde kumulativ aufgedampft. Im zweiten Fall (B) wurde bei 300 K aufgedampft und anschließend für wenige Sekunden auf 900 K geheizt. Beide Serien sind in ihren Intensitätsverläufen vergleichbar, ebenso zeigen sie für gleiche Aufdampfzeiten die gleichen LEED-Strukturen. Hierauf wird später eingegangen, siehe Kapitel 7.2.

Abbildung 81 D zeigt eine Serie, bei der die Probe vor jeder Bedampfung mit Gold präpariert wurde, der Film wurde hier nicht getempert. Im Gegensatz dazu steht eine kumulative Serie (Abbildung 81 C), bei der nach jedem Aufdampfen kurz auf 900 K geheizt wurde. Wir sehen eindeutig Knicke in den Intensitätsverläufen von Gold und Rhenium in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit, die man mit dem Abschluß einer Lage korrelieren könnte.

Möglich wäre jedoch auch, daß dies der Abschluß der zweiten Lage ist, da im steilen Anstieg der Au-Intensitäten selbst eine Steigungsänderung auszumachen ist. Eine weitere Überlegung ist, daß der Knick den Beginn des dreidimensionalen Wachstums nach einem Lagenwachstum andeutet.

7.2 LEED-Untersuchungen

Wir haben Au-Filme verschiedener Bedeckungen mit verschiedenen Präparationsmethoden und bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt und mit der Video-LEED-Methode untersucht. Bei niedriger Bedeckung sehen wir nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur zunächst eine (1x2)-Struktur, die nach Tempern auf 900 K in eine stabile (1x1)-Phase übergeht. Die fragliche Bedeckung korrelieren wir aufgrund der Intensitätsverläufe der Re- und Au-Signale im AES und des Verhaltens der LEED-Phasen mit $\Theta = 0.1$. Wir weisen allerdings darauf hin, daß es sich nicht um eine Bedeckungsgradeichung, sondern bestenfalls um eine Abschätzung handelt, die durch weitere Messungen mit unterschiedlichen Methoden verifiziert werden muß und hier nur als Anhaltspunkt dient.

Die im folgenden beschriebenen Bedeckungen wurden durch nichtkumulatives Aufdampfen des Goldes auf den jeweils frisch präparierten Re-Kristall erzeugt.

Für $\Theta = 0.25$ erscheint bei Raumtemperatur ebenfalls eine (1x2)-Struktur, die durch Tempern auf 900K zunächst in eine (1x1)-Phase übergeht, aus der dann eine (1x4)-Struktur bei 800 K entsteht. Aus der (1x4)-Phase bildet sich bei Raumtemperatur langsam, d.h. innerhalb von 30-40 min, die thermodynamisch stabile (1x1)-Phase. Erneutes Tempern liefert bei 900 K wieder die (1x4)-Struktur. Auch hier sehen wir also wie beim System Ag/Re temperaturabhängige Ordnungs-Ordnungs-Übergänge. Eine Erhöhung des Au-Bedeckungsgrades auf $\Theta = 0.35$ führt zu keinerlei Veränderung in dem oben genannten Verhalten.

Bei $\Theta = 0.5$ erscheint dann eine neue LEED-Phase im Hochtemperaturbereich. Aus der zunächst bei 300K erhaltenen (1x2)- entsteht durch Tempern auf 900K eine (1x3)-Phase, die nach dem Abkühlen in eine (1x4)-Struktur übergeht. Heizen liefert wieder die (1x3)-, Abkühlen die (1x4)-Phase. Dieser Zyklus wurde mehrmals durchlaufen.

Abbildung 81 zeigt die Video-LEED-Aufnahmen dieses temperaturabhängigen Phasenübergangs. Es ist interessant zu sehen, daß die (1x3)-Phase nur zwischen 900 K und 700 K existiert. Ihr folgt zwischen 700 K und 550 K eine (1x4)-Phase, deren halbzahlige Reflexe fehlen. Unterhalb von 550 K tauchen diese halbzahligen Reflexe auf. Erst längeres Warten von mehr als einer Stunde läßt die (1x4)-Phase zugunsten der (1x1)-Phase verschwinden.

Dieses Verhalten beobachten wir ganz analog für $\Theta = 0.6$ und $\Theta = 0.7$.

Gold auf Re(10-10) - reversibler Phasenübergang bei konstanter Bedeckung

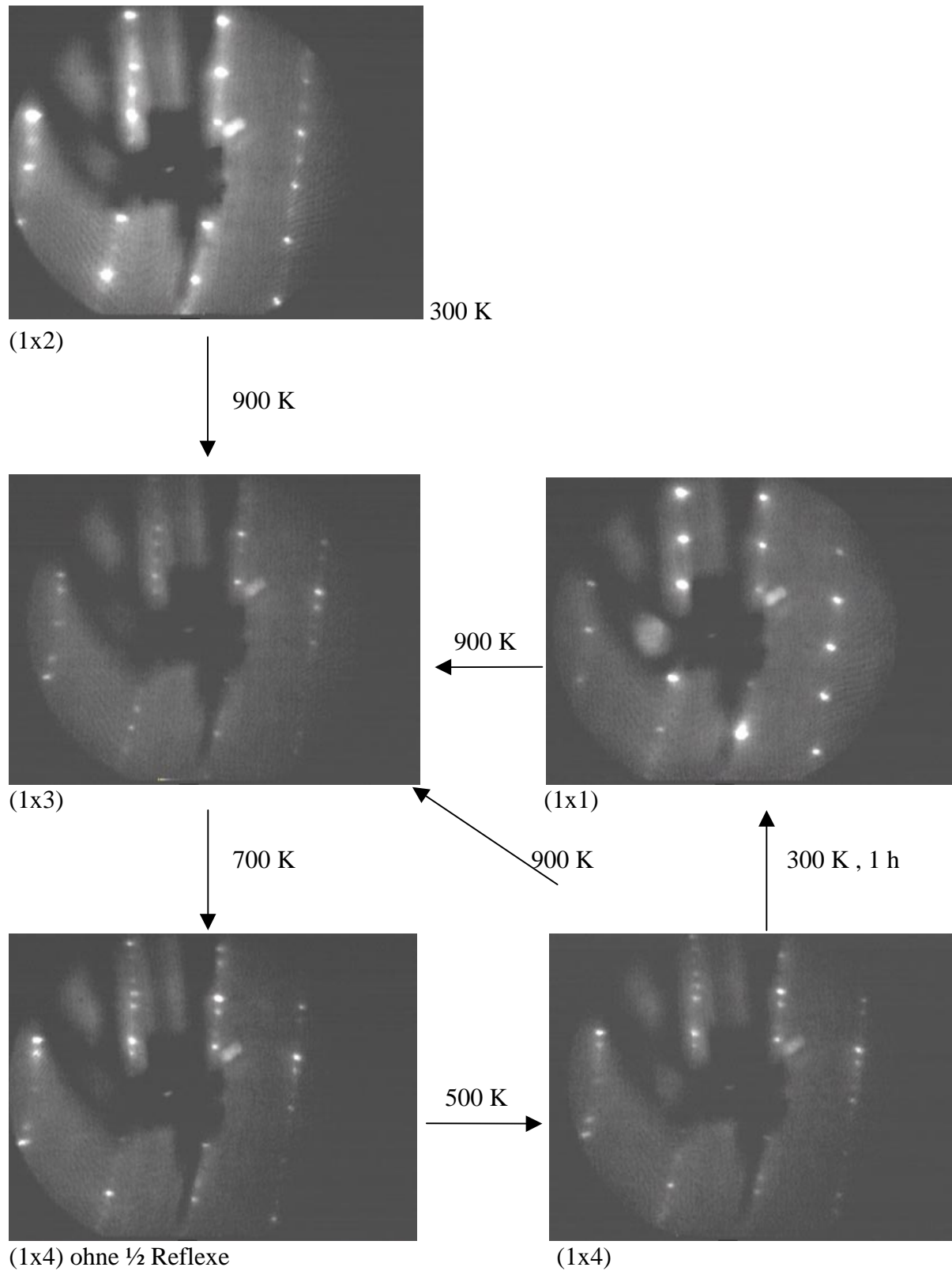


Abb. 82: temperaturabhängiger, reversibler Phasenübergang bei konstanter Bedeckung

Bei $\Theta = 0.8 - 0.9$ erscheint nach dem Aufdampfen ebenfalls zunächst eine (1x2)-Phase. Tempern liefert sofort die (1x5)-Struktur, die bei Raumtemperatur in die (1x1)-Phase übergeht, durch Heizen jedoch wieder in die (1x4)-Phase umgewandelt werden kann. Beim Übergang zur (1x1)-Phase nimmt die Intensität des (1/1) 'Grundgitterreflexes' um ein Vielfaches zu. Außerdem ist zu erwähnen, daß die (1x2)-Phase, die immer relativ unscharf ist, niemals durch Tempern, Abkühlen oder Warten zurückerhalten werden kann, sie ist offenbar nur metastabil.

Für $\Theta = 1$ sehen wir nach dem Aufdampfen eine in [0001]-Richtung leicht verstreifte (1x1)-Struktur. Tempern und Abkühlen liefern ausschließlich die (1x1)-Phase, die dann sehr schön ausgeprägt ist. Dieses Verhalten beobachten wir bis $\Theta = 2$.

Eine qualitative LEED-I(V)-Untersuchung für die maximale und minimale Intensität des (1/1)-Reflexes zeigt, daß es sich bei der (1x1)-Phase um eine neue Struktur handelt, die nicht mit dem Re-Grundgitter identisch ist.

Bedeckung Θ	(1/1)-Reflex maximal [eV]		(1/1)-Reflex minimal [eV]	
0	117	144	87	127
1	117	178	106	150
1.3	113	133 / 177	124	151
1.5	113	133 / 178	125	147
2	113	135 / 173	125	150

Wird jedoch kumulativ aufgedampft, so erscheint außer bei der ersten Au-Bedeckung zunächst eine (1x1)-Struktur, da das Gold in eine bereits vorhandene Goldstruktur (eine (1x4)- oder (1x1)-Phase) adsorbiert. Wird das Substrat vor dem Aufdampfen präpariert, d.h. von Adsorbat und Verunreinigungen befreit, so ist erneut bei der ersten Goldbedeckung eine (1x2)-Phase zu sehen, alle weiteren kumulativ aufgebrauchten Au-Mengen zeigen zunächst eine (1x1)-Phase.

Tempern liefert je nach Bedeckung eine (1x3)-, die in eine (1x4)-Phase übergeht, eine (1x4)-Phase oder sogar eine (1x5)-Phase. Die folgende tabellarische Übersicht verdeutlicht dies.

Bei nochmals erhöhten Bedeckungen sehen wir dann über einen weiten Bereich bei Temperaturen von 300 K bis 900 K lediglich eine (1x1)-Struktur. Erst bei deutlich höheren Bedeckungen von $\Theta > 2$ erscheinen wieder eine von der (1x1)-Struktur verschiedene Überstruktur. Wir können eine (1x8)-Phase erkennen, die von 900 K bis Raumtemperatur existiert.

Für höhere Bedeckungen bis zu fünf Lagen sehen wir in einem weiten Bedeckungsbereich eine (2x8)-Phase die über den gesamten Temperaturbereich von 300 K - 900 K existiert, über mehrere Tage stabil ist, und selbst bei $\Theta = 10$ noch sehr schön ausgeprägt ist.

Folgende Tabelle veranschaulicht nochmals die erhaltenen LEED-Strukturen für verschiedenen Bedeckungen, Filmpräparationen und Probestemperaturen.

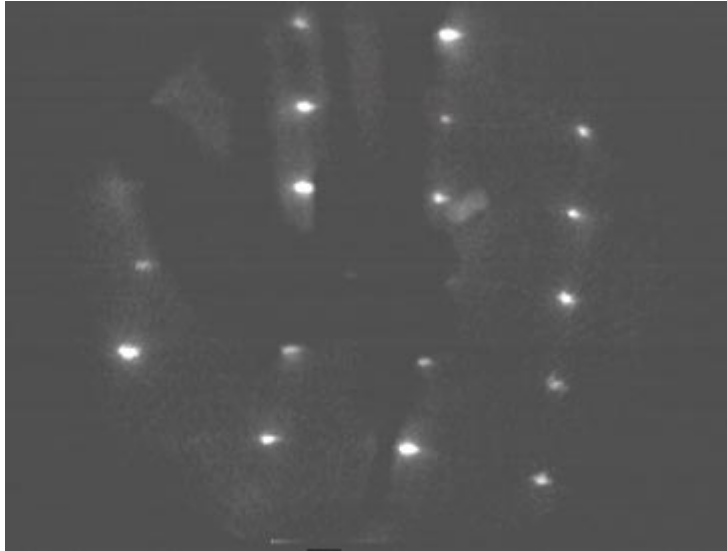
Bedeckung Θ	einzeln aufgedampft			kumulativ aufgedampft		
	Anfangs- Struktur	getempert	kalt	Anfangs- Struktur	getempert	kalt
0.1	(1x2)	(1x1)	(1x1)	(1x2)	(1x1)	(1x1)
0.25	(1x2)	(1x1)	(1x4)	(1x1)v	(1x1)	(1x1)
0.35	(1x2)	(1x4)	(1x4)	(1x1)v	(1x1)	(1x1)
0.5	(1x2)	(1x3)	(1x4)	(1x1)v	(1x3)	(1x4) _s
0.6	(1x2)	(1x3)	(1x4)	(1x1)	(1x3)	(1x4)
0.7	(1x2)	(1x3)	(1x4)	(1x1)	(1x3)	(1x4)
0.75	(1x2)	(1x4)	(1x4)	(1x1)	(1x4)	(1x4)
0.8	(1x2)	(1x5)	(1x1)	(1x1)	(1x5)	(1x5)
1.	(1x2)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)
1.1	(1x1)v	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)
1.4	(1x1)v	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)
1.6	(1x1)v	(1x1)	(1x1)	(1x1)v	(1x1)	(1x1)
1.7	-	-	-	(1x1)v	(1x1)	(1x1)
2.0	-	-	-	(1xn)	(1x8)	(1x8)
2.4	(1x1)v	(1x1)	(1x1)	(1xn)	(1xn)	(1xn)
2.6				(1xn)	(1xn)	(1xn)
3				(2xn)	(2x8)	(2x8)
3.6				(2xn)	(2x8)	(2x8)
4.3				(2x8)	(2x8)	(2x8)

v bedeutet verstreift, s steht für schwach ausgeprägt.

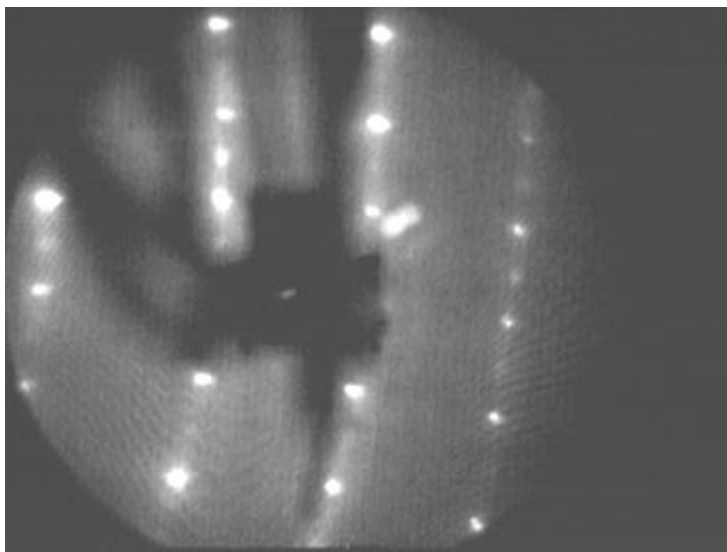
Bei den (1xn) Strukturen ist n vermutlich 8, die Struktur war jedoch nicht in einzelne Reflexe auflösbar.

Die folgende Abbildung gibt nochmals eine Übersicht über die wichtigsten LEED-Strukturen des Systems Au/Re(10-10)

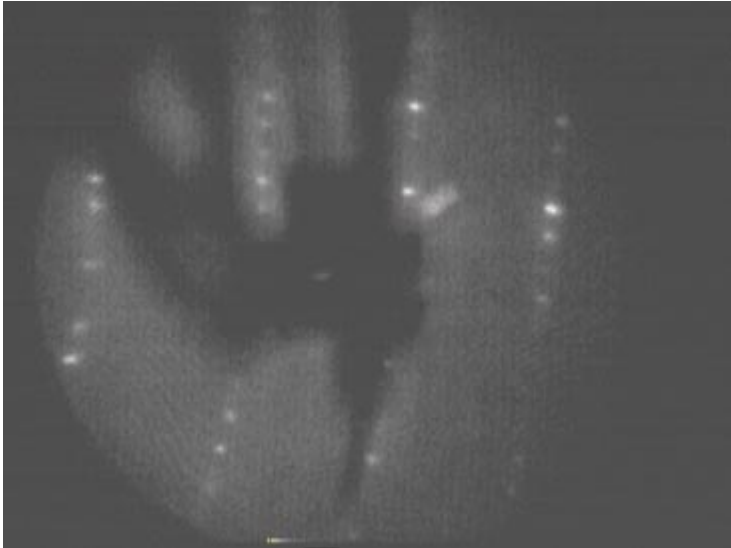
Übersicht über die LEED-Strukturen von Gold auf der Rhenium (10-10)-Fläche



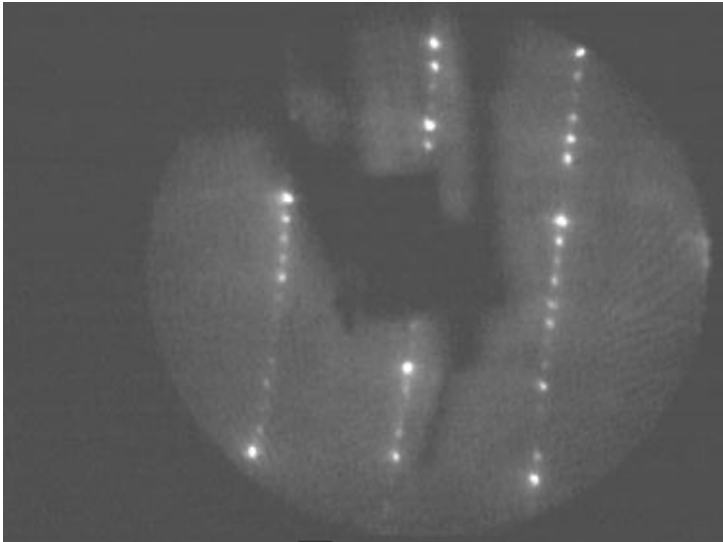
reine Oberfläche



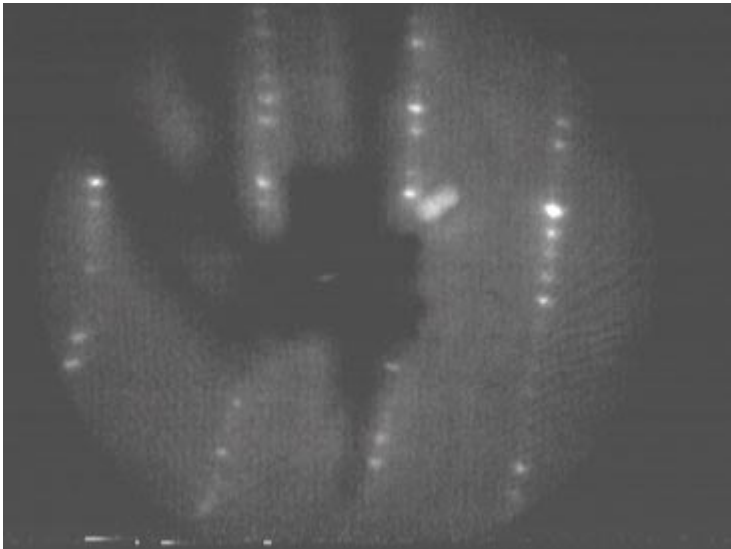
(1x2)-Struktur



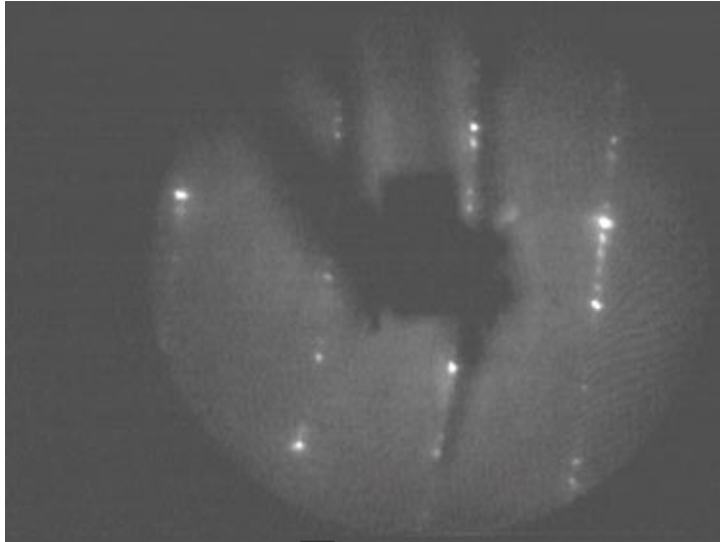
(1x3)-Struktur



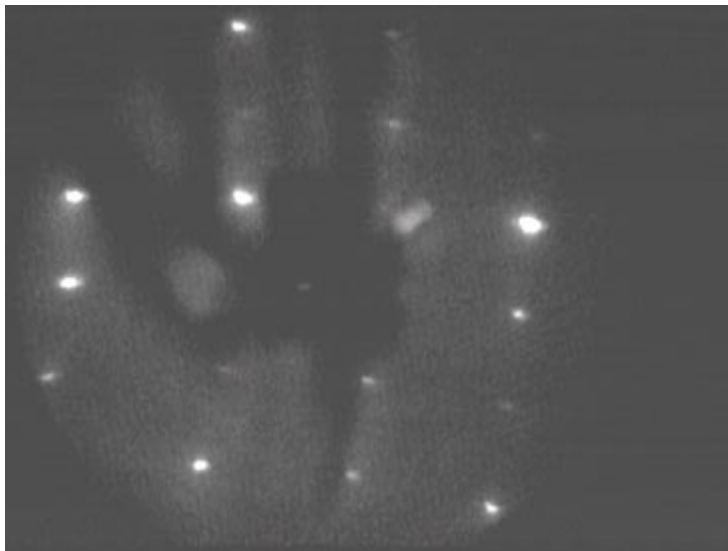
(1x4)-Struktur



(1x4)-Struktur



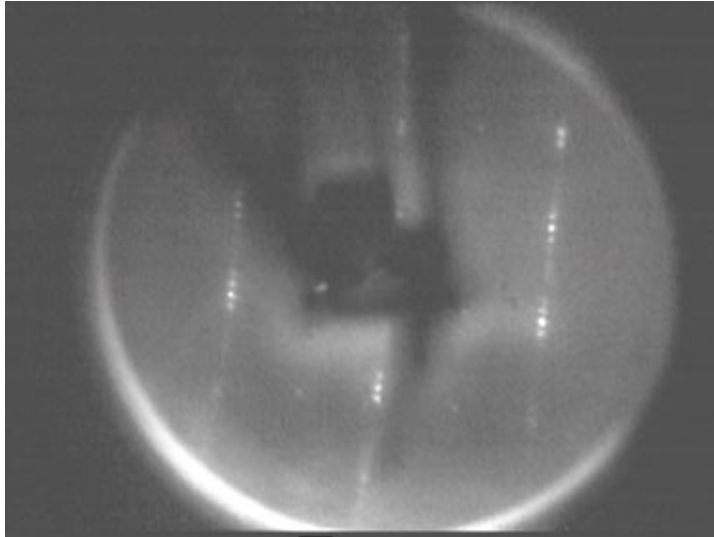
(1x5)-Struktur



(1x1)-Struktur



(1x8)-Struktur



(1x8) + (2x1)-Struktur

Es sei nochmals hervorgehoben, daß nach Ag/Re(10-10) auch das Au/Re(10-10)-System einen temperaturabhängigen, reversiblen Phasenübergang bei konstanter Bedeckung zeigt. Für Ag auf Re sahen wir eine Umwandlung einer $c(2 \times 2)$ - in eine (1×4) -Phase, für Au auf Re erfolgt dagegen ein Übergang von $(1 \times 3) \rightarrow (1 \times 4)$; die (1×3) -Phase ist dabei die Hochtemperatur-, die (1×4) - die Raumtemperaturstruktur. Allerdings ist der Bedeckungsbereich, in dem der Phasenübergang stattfindet, beim Gold-Rhenium-System wesentlich kleiner als beim Ag-Re-System. Während wir für letzteres einen Phasenübergang im gesamten Submonolagenbereich sehen, ist der Übergang im Au-Re-System auf den Bedeckungsbereich von $0.5 < \Theta < 0.7$ beschränkt.

Erste Thermodesorptionsdaten liefern nach einer Auswertung nach Redhead für den Submonolagenbereich eine Desorptionsenergie von 398 kJ/mol, die Sublimationsenergie von Gold liegt bei 366 kJ/mol.