Wachstum von Rutil(110) auf Re(0001) und Adsorption von Gold auf Rutil(011) – $(2x1)/Re(10\overline{1}0)$ und $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Susanne Gundula Schubert

aus Potsdam

Oktober 2009

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von April 2005 bis September 2009 unter der Leitung von Prof. K. Christmann am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FU-Berlin angefertigt.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann
- 2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Disputation am: 27.11.2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung	3
	1.1.	Motivation	4
2.	Che	mische und physikalische Eigenschaften der Ausgangssubstan-	
۷.	zen		7
	2.1.	Rhenium	7
		2.1.1. Die basale Rhenium(0001)-Oberfläche	9
		2.1.2. Die gewellte Rhenium $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche	9
	2.2.	Titan und Titanoxide	11
		2.2.1. Titandioxid (TiO ₂)	13
	2.3.	Gold	20
3.	Unt	ersuchungsmethoden	23
	3.1.	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	24
		3.1.1. Oberflächenstrukturen	24
		3.1.2. Entstehung des Beugungsbildes	24
		3.1.3. Reziprokes Gitter und Ewald-Kugel	26
		3.1.4. Aufbau und Durchführung des LEED Experiments	28
	3.2.	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)	30
		3.2.1. Durchführung des Experiments	31
		3.2.2. Analysemethoden	32
	3.3.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	35
		3.3.1. Aufbau des XPS-Experiments	35
		3.3.2. Bindungsenergien	36
		3.3.3. Spin-Bahn-Kopplung	37
		3.3.4. Halbwertsbreite (FWHM)	38
		3.3.5. Messung von XP-Spektren	38
		3.3.6. Auswertung und Bearbeitung der Elektronenspektren	38
	3.4.	Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS)	40
		3.4.1. Das Einfachstoßmodell	41
		3.4.2. Mehrfachstreuung	42
	3.5.	Augerelektronenspektroskopie (AES)	43
		3.5.1. Aufbau eines AES-Experiments	44
		3.5.2. Analyse von Auger-Elektronen-Spektren	44
	3.6.	Rastertunnelmikroskopie (RTM)	46

4.	Wa	Wachstum dünner Filme		
	4.1.	Epitax	cie	49
	4.2.	Die m	akroskopischen Wachstumsmodi	50
	4.3.	Die ki	netische Betrachtung der Filmbildung	52
5.	Exp	erime	nteller Teil	55
	5.1.	UHV-	Rezipient 1	55
		5.1.1.	Aufbau	55
		5.1.2.	Probenhalterung und Heizung	56
	5.2.	UHV-	Rezipient 2	57
		5.2.1.	Aufbau	57
		5.2.2.	Probenhalterung und Heizung	59
6.	Erg	ebniss	e	61
	6.1.	Die (2	x2)-Sauerstoffphase auf der Re(0001)-Oberfläche	63
		6.1.1.	Präparation der Sauerstoff (2x2)-Phase auf der Re(0001)-Ober-	
			fläche	67
	6.2.	Präpa	ration und Charakterisierung von TiO ₂ -Filmen auf Re(0001) \ldots	67
		6.2.1.	Titan-Flusseichung durch Ionenstreuung	68
		6.2.2.	Präparation der TiO ₂ -Filme auf Re(0001) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	72
		6.2.3.	XPS von TiO ₂ -Filmen auf Re(0001) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	72
		6.2.4.	Die Moiré-Phase (θ = 2 MLE)	73
		6.2.5.	Titanoxid-Filme mit größerer Schichtdicke ($\theta > 2$ MLE)	78
		6.2.6.	Zusammenfassung zum Wachstum von $TiO_2(110)$ auf Re(0001)	84
	6.3.	Wechs	selwirkung von Sauerstoff mit der Re(1010)-Oberfläche und die	
		(1x3)2	CO-Phase	88
		6.3.1.	Modelle zur sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der Re(1010)-	
				88
	0.4	6.3.2.	Praparation und Charakterisierung der (1x3)2O-Phase	90
	6.4.	Kutil I	$IIO_2(011) - (2X1)/Re(1010) \qquad \qquad III = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$	94
		6.4.1.	litantiusseichung mittels Auger-Elektronenspektroskopie	95
		6.4.2.	Praparation der Rutil (011)-(2X1) Filme	96
		6.4.3.	The survised a Stabilität der Dutil(011) (2x1) Filma	e 97
		6.4.4.	Sekkeefelgemen zen zumthemmischen Stehilitätung düngen TiO	99
		6.4.5.	Schlussloigerungen zur thermischen Stabilität von dunnen $\Pi O_2(0)$	JII)- 102
	6 5	DiaW	(2XI)-Fillitell auf Re(1010)	102
	0.3.		Thermodeserviceseverimente	104
	66	0.3.1. Die W	Incritiouesorptionsexperimente	103
	0.0.	Oborf	läche	100
		661	Augeralektronensnektroskonje	100
		0.0.1. 662	Thermodesorptionsergebrisse	115
		0.0.2.		110

-

		6.6.3.	Die Morphologie des Goldes auf der (1x3)2O-Phase der Re $(10\overline{1}0)$ -	-
			Oberfläche: Rastertunnelmikroskopie	125
		6.6.4.	Veränderung der Adsorbatphase beim Tempern	127
		6.6.5.	Diskussion zur Struktur, Energetik und Wachstum des Goldes	
			auf der sauerstoffbedeckten Re $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche	130
6.7. We cheel wirkung von Aumit TiO ₂ (011)-(2x1)-Filmen auf einer Re($10\overline{1}0$)-				
		Oberf	läche	135
		6.7.1.	Präparation der goldbedeckten TiO ₂ (011)-(2x1)-Filme $\ldots \ldots$	136
		6.7.2.	LEED und AES von Au-bedeckten Rutilfilmen	136
		6.7.3.	Au-Thermodesorption von dünnen Rutil-(011)-(2x1)-Filmen	140
		6.7.4.	Rastertunnelmikroskopie von auf $TiO_2(011)$ -(2x1) aufgebrach-	
			ten Goldfilmen	148
		6.7.5.	Zusammenfassung zur Gold-Desorption von dünnen Rutil(011)-	
			$(2x1)-Filmen\ldots$	149
7.	Zus	amme	nfassung	153
8.	Sun	nmary		155
Lit	terat	urverz	reichnis	157
Ał	obild	ungsvo	erzeichnis	164
Ta	belle	enverz	eichnis	170
Α.	Pub	likatio	onen	173
В.	B. Lebenslauf 17			175
С.	Dan	iksagu	ng	177

Glossar

- **AES** Augerelektronenspektroskopie.
- ARUPS Winkelaufgelöste Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie.
- HRSEM Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie.
- LEED Beugung niederenergetischer Elektronen.
- LEIS Beugung niederenergetischer Ionen.
- MEED Beugung von Elektronen mittlerer Energie.
- **PES** Photoelektronenspektroskopie.
- RTM Rastertunnelmikroskopie.
- STS Rastertunnelspektroskopie.
- SXRD Oberflächen-Röntgenbeugung.
- **TDS** Thermodesorptionsspektroskopie.
- **XPS** Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

1. Einleitung

Katalytische Prozesse begleiten uns überall im täglichen Leben. Erstmals 1853 beschrieb Berzelius, dass es Stoffe gibt, welche den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen beeinflussen [2]. Heute kann die Wirkungsweise eines Katalysators genauer beschrieben werden. Katalysatoren werden während der chemischen Reaktion selbst nicht verändert, sie erhöhen aber die Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie, z. B. durch Bildung von Zwischenprodukten, die Aktivierungsbarriere herabsetzen. Es wird zwischen der homogenen Katalyse, bei welcher der Katalysator in der gleichen Phase vorliegt wie die Reaktanden, und der heterogenen Katalyse, bei der Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen, unterschieden.

Im Fall der heterogenen Katalyse werden unter Realbedingungen (z.B. industrielle Produktion) strukturell hochkomplexe Katalysatoren verwendet. Dabei finden die Reaktionen oft bei hohen Drucken und Temperaturen statt.

Um Informationen darüber zu erhalten, wie die heterogen katalysierten Reaktionen auf atomarer Ebene ablaufen, müssen nicht nur die Reaktionsbedingungen systematisch mit den Ausbeuten korreliert werden, sondern in gewöhnlich praxisfernen Modellstudien durch strukturelle Vereinfachung der Systeme, also z.B. Verwendung von Einkristallen mit definierter Oberflächengeometrie und Drucken im Bereich des Ultrahochvakuums (UHV) die einzelnen Reaktionsschritte auf der Katalysatoroberfläche möglichst genau verfolgt werden. Dabei hat diese systematische Vereinfachung natürlich auch Nachteile; so können im Ultrahochvakuum keine realen Reaktionsbedingungen nachgeahmt werden, weil sich hohe Drucke und die strukturell sehr komplexen realen Katalysatoroberflächen schlecht modellieren lassen. Diese Kluft zwischen dem realen chemisch-katalytischen System und den Bedingungen der Modellkatalyse (klassische *"Surface Science"*) führt zu der bekannten Druck- und Materiallücke (*pressure and materials gap*), die erstmals 1977 von H.P. Bonzel beschrieben wurde [3]. Mit systematisch und definiert komplexeren Oberflächen und höheren Drucken versucht man diese zu überwinden. Gerade die Drucklücke ist schwer zu überbrücken, weil viele oberflächenanalytischen Methoden nur im UHV zugänglich sind.

1.1. Motivation

Katalyse ist auch der Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme. Um 1990 wurde aus der Arbeitsgruppe um Haruta berichtet, dass die Übergangsmetalloxide TiO₂, α -Fe₂O₃ und Co₃O₄, auf denen kleine Goldpratikel adsorbiert waren, die CO Oxidation schon bei Temperaturen unter 300 K ermöglichen [4, 5]. Von den untersuchten Trägeroxiden war Titandioxid das wirksamste. Interessanterweise zeigen weder die Oxide allein noch reines Gold eine besondere katalytische Aktivität bezüglich dieser Reaktion unterhalb von Raumtemperatur. Die besondere Aktivität entsteht erst durch ihr Zusammenwirken. Allerdings scheint für die Wirksamkeit dieses Katalysators die Goldpartikelgröße entscheidend zu sein [6, 7], indem die höchste Aktivität über Goldpartikeln von ca. 4 nm Durchmesser beobachtet wird [8]. Bei dieser Clustergröße erfolgt gerade der Übergang vom nichtmetallischen in den metallischen Zustand [7].

Titandioxid ist natürlich nicht nur als Trägermaterial für die Goldpartikel in den oben genannten Katalysatoren interessant. Es findet Anwendung in vielen Bereichen, zum Beispiel als Photokatalysator in Solarzellen, als Gassensor, als Beschichtung beim Korrosionsschutz, auf Grund seiner Biokompatibilität als Knochenimplantat und nicht zuletzt als weißes Farbpigment, da es auf Grund seines hohen Brechungsindex eine große Deckkraft besitzt [9].

In dieser Arbeit wurden Titandioxidfilme unterschiedlicher kristallographischer Orientierung durch epitaktisches Wachstum auf Rheniumeinkristalloberflächen mit $[10\overline{1}0]$ - und [0001]-Orientierung erzeugt. Auf Grund der ähnlichen Gitterparameter gelingt es z. B. über Epitaxie, die Rutil(011)-Oberflächenorientierung zu präparieren, während in den meisten bisherigen Arbeiten die (110)-Oberfläche erhalten und studiert wurde. D. Rosenthal zeigte in seiner Dissertation erstmals, dass sich wie oben erwähnt die (2x1) rekonstruierte Rutil TiO₂(011)-Oberfläche auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche epitaktisch aufwachsen lässt [10].

Die RTM-Messungen von S. Schwede [11] haben sehr eindeutig gezeigt und damit auch bestätigt, was durch LEED-Untersuchungen [10] vorhergesagt wurde, dass sich durch eine Veränderung der Schichtdicke die Morphologie der Filme beeinflussen lässt. Dünne Filme ab 8 Monolagen (ML) TiO_2 sind sehr rau bzw. facettiert, was sich durch laufende Reflexe in den LEED-Bildern bemerkbar macht. Diese laufenden Reflexe sind auf Facetten zurückzuführen, die die nominale $TiO_2(011)$ -(2x1)-Oberfläche begrenzen [10, 12]. Mit zunehmender Schicktdicke wachsen die Kristallite jedoch immer mehr zusammen, was zu einer "glatteren" Oberfläche führt. Ab einer nominalen Filmdicke von ca. 35 ML können keine Facettenreflexe mehr detektiert werden [10, 13].

Dass epitaktisches Wachstum auch auf der Re(0001)-Oberfläche erfolgen kann, wird später in Kap. 6.2 gezeigt.

Somit ist die zunächst merkwürdig erscheinende Wahl eines Rheniumeinkristalls als Substrat für das Wachstum dünner Rutil TiO_2 -Filme insofern begründet, als dass sich selektiv bestimmte Oberflächenorientierungen und Rauigkeiten präparieren lassen. Die Verwendung von Metallsubstraten zur Untersuchung von dünnen oxidischen Filmen birgt noch weitere Vorteile gegenüber der Nutzung von Metalloxideinkristallen. Hier seien z. B. die Minderung von Aufladungseffekten während elektronenspektroskopischer Messungen, die genaue Temperaturkontrolle durch das Anbringen von Thermoelementen am Trägermetall und die homogene Wärmeverteilung über den Kristall während des Heizvorganges genannt. Die letzteren beiden Punkte sind vor allem für die in Kap.6.5, 6.6 und Kap. 6.7 gezeigten Thermodesorptionsuntersuchungen ausgesprochen wichtig.

Für ein Verständnis der katalytischen Eigenschaften des Au/TiO₂-Systems ist nach vielen bisherigen Untersuchungen (z.B.[7, 14, 15, 16]) insbesondere auch eine spezifische Wechselwirkung zwischen Gold und Oxid entscheidend. Dabei interessieren unter anderem die Bindungsenergien von Gold an das Oxid, wie sie aus Thermodesorptionsuntersuchungen gewonnen werden können, und die elektronische

Natur der Goldcluster auf dem oxidischen Träger, also die Frage, ob Goldpartikel möglicherweise geladen vorliegen und nichtmetalischen oder metallischen Charakter aufweisen [7, 17].

Da wir in dieser Arbeit die TiO₂-Filme auf Rheniumeinkristallen untersucht haben, liegt es nahe, auch die Wechselwirkung von Gold mit der reinen Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche und dem Koadsorptionssystem Au/(1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$) etwas genauer zu betrachten. Den entsprechenden Untersuchungen sind die Kap. 6.5 und 6.6 dieser Arbeit gewidmet.

Chemische und physikalische Eigenschaften der Ausgangssubstanzen

2.1. Rhenium

Rhenium ist ein sehr seltenes Element, welches erstmals 1925 durch Walter Noddack und Ida Tacke aus Anreicherungsfraktionen von aufgearbeitetem Columbit (Fe,Mn)[NbO₃]₂ und Tantalit (Fe,Mn)[TaO₃]₂ röntgenspektroskopisch nachgewiesen wurde [18]. Sie benannten das Element nach ihrer Heimat, dem Rheinland [18]. Die Darstellung des reinen Metalls gelingt, indem Re₂O₇, welches sich beim Rösten von Molybdänsulfiderzen in der Flugasche anreichert, in NH₄ReO₄ überführt und dann mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen reduziert wird.

Rhenium ist ein weißglänzendes, hartes und luftbeständiges Metall. Es besitzt nach Wolfram den zweithöchsten Schmelzpunkt unter den Metallen.

Rhenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit den Gitterpa-



(a) Rhenium, hexagonal dichteste Kugelpackung mit Stapelfolge ABA.



(b) Rheniumvolumeneinheitszelle.

Abbildung 2.1.: Rheniumgitter (a) und Volumeneinheitszelle (b).

rametern der Volumene inheitszelle a = b = 2.761 Å und c = 4.456 Å , sowie den Win
keln $\alpha(a,b) = \beta(a,c) = 90^{\circ} \text{ und } \gamma(b,c) = 120^{\circ}.$

Eigenschaften des Rheniums		
Elektronenkonfiguration	$Xe 4f^1 4 5d^5 5s^2$	[18]
Ordnungszahl	75	
Atommasse	186.21 g/mol	[18]
Dichte	21.02 g/cm^3	[18]
Schmelzpunkt	3186 °C	[18]
Siedepunkt	5596 °C	[18]
Kristallstruktur	hexagonal-dichteste Packung	[18]
Gitterkonstanten	a = 2.761 Å	[19]
	b = 2.761 Å	
	c = 4.456 Å	
Atomradius	1.371 Å	[18]
1. Ionisierungsenergie	760 kJ/mol	[19]
2. Ionisierungsenergie	1260 kJ/mol	
3. Ionisierungsenergie	2510 kJ/mol	
4. Ionisierungsenergie	3640 kJ/mol	
Elektronenaffinität	14.5 kJ/mol	[19]
Elektronegativität	1.9 (Pauling)	[19]
	1.46 (Allred Rochow)	
Oxidationsstufen	7,6,4,2,-1	
Isotope	¹⁸⁵ Re (37.4 %)	[18]
	¹⁸⁷ Re (62.6 %; β^- -Strahler; $\tau_{1/2} = 4.3 \cdot 10^{10}$ a)	
	künstlich ¹⁸⁶ Re (β ⁻ -Strahler; τ _{1/2} = 88.9 h)	
	¹⁸⁸ Re (β^{-} -Strahler; $\tau_{1/2}$ = 16.7 h)	

Tabelle 2.1.: Physikalische Eigenschaften des Rheniums.

2.1.1. Die basale Rhenium(0001)-Oberfläche

Die basale Rhenium(0001)-Oberfläche ist durch eine 6-zählige Symmetrie charakterisiert. Dabei beträgt der Abstand zwischen den nächsten Nachbarn 2.761 Å.



Abbildung 2.2.: Kugelmodell der basalen Rhenium(0001)-Oberfläche.

Daraus ergibt sich für diese Fläche mit dichtest gepackter Anordnung eine Dichte von $\rho_{2D} = 1.515 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm².

Die Dimensionen der Einheitszelle betragen a = b = 2.761 Å.

2.1.2. Die gewellte Rhenium $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche

In Abb. 2.4 ist die Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche dargestellt. Sie zeichnet sich durch eine Grabenstruktur mit rechteckiger Elementarzelle aus. Die Gräben verlaufen in [$1\overline{2}10$]-Richtung.



(a) Aufriss der Rheniumelementarzelle mit den möglichen Schnitten für die ($10\overline{1}0$)-Fläche, aus [10].



(b) Seitenansicht der beiden Oberflächenterminierungen der Re $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche.

Abbildung 2.3.: Kugelmodell der Rhenium (1010) Oberfläche.

In Abb. 2.3(a) ist im Aufriss eine primitive (a_1, a_2) und eine symmetrieadaptierte (a_1, a_2, a_3) Rheniumelementarzelle gezeigt, die grüne und rote Linie geben mögliche Schnitte zur Darstellung der $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche an. Jedoch nur der grüne Schnitt führt zur real vorkommenden Struktur (B-Terminierung). In der tatsächlichen $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche sind die Rheniumatome jeweils von 8 nächsten Nachbarn umgeben (B-Terminierung), in der anderen nur von 6 (A-Terminierung).



Abbildung 2.4.: Aufsicht auf die reale Rhenium(1010)-Oberfläche.

Die Dimensionen der Oberflächeneinheitzelle betragen in $[1\overline{2}10]$ -Richtung $a_1 = 2.761$ Å und in [0001]-Richtung $a_2 = 4.456$ Å.

2.2. Titan und Titanoxide

Titan steht in der Häufigkeit seines Vorkommens in der Erdrinde an 10. Stelle, jedoch ist es in der Natur nicht in seiner reinen Form auffindbar. 1791 wurde es von William Gregor im Ilmennit entdeckt und unabhängig davon 1795 von Martin Heinrich Klaproth noch einmal entdeckt. Klaproth verlieh dem Element auch seinen Namen nach den in der griechischen Mythologie vorkommenden Titanen. Die erste Reindarstellung gelang Matthew A. Hunter 1910.

Titan wird vor allem in Sauerstoffverbindungen angetroffen. Bekannt sind unter anderem Titanate wie Perowskit (CaTiO₃), Ilmenit (FeTiO₃) und Titandioxid (TiO₂).

Elementares Titan wird an Luft sofort mit einer dünnen Oxidschicht überzogen, welche es chemisch passiviert. Es reagiert beim Erwärmen mit den meisten Nichtmetallen ähnlich wie mit Sauerstoff.

Die Reindarstellung erfolgt über den *Kroll*-Prozess. Hier wird über eine glühende Mischung (T = 800° C) aus Koks und Titandioxid Chlor geleitet. Das dabei entstehende TiCl₄ wird in einen 900-1100°C heißen Eisenbehälter geleitet, in dem sich

2.2. Titan und Titanoxide

eine Helium- oder Argonatmosphäre und am Boden flüssiges Magnesium befindet. Hier wird das TiCl₄ zu Titanschwamm umgesetzt, welcher durch Abdestillation der Verunreinigungen MgCl₂ und Mg im Vakuum gereinigt wird.

Titan ist silberweiß, duktil und gut schmiedbar und zählt mit einer Dichte von 4.506 g/cm³ zu den Leichtmetallen.

Eigenschaften des Titans		
Elektronenkonfiguration	$Ar 4s^2 3d^2$	[18]
Ordnungszahl	22	
Atommasse	47.867 g/mol	
Dichte	$4.506 \mathrm{g/cm^3}$	[18]
Schmelzpunkt	1667 °C	[18]
Siedepunkt	3285 °C	[18]
Kristallstruktur	T < 882.5 °C (hexagonal) (α- Ti)	[18]
	T > 882.5 °C (kubisch-innenzentriert) (β - Ti)	[18]
Gitterkonstanten	a = 2.95 Å	[19]
α-Ti	b = 2.95 Å	
	c = 4.68 Å	
Atomradius	1.448 Å	[18]
1. Ionisierungsenergie	658.8 kJ/mol	[19]
2. Ionisierungsenergie	1309.8 kJ/mol	
3. Ionisierungsenergie	2652.5 kJ/mol	
4. Ionisierungsenergie	4174.6 kJ/mol	
Elektronenaffinität	7.6 kJ/mol	[19]
Elektronegativität	1.54(Pauling)	[19]
	1.32(Allred Rochow)	[19]
Oxidationsstufen	4,3	
Isotope	⁴⁶ Ti (8.2 %)	[18]
	⁴⁷ Ti (7.4 %)	
	⁴⁸ Ti (73.8 %)	
	⁴⁹ Ti (5.4 %)	
	⁵⁰ Ti (5.2 %)	
	künstlich ⁴⁴ Ti ($\tau_{1/2}$ = 48 a)	

Tabelle 2.2.: Physikalische Eigenschaften des Titans.

2.2.1. Titandioxid (TiO₂)

Für diese Arbeit sind die Titanoxide, vor allem das Titandioxid, von besonderem Interesse. Titandioxid tritt in drei Modifikationen auf: Rutil, Anantas und Brookit.

r			
	Rutil	Anatas	Brookit
Schmelzpunkt	1843 °C	1560 °C	
Dichte	$4.27 {\rm g/cm^3}$	3.9 g/cm ³	4.17 g/cm ³
Kristallstruktur	tetragonal	tetragonal	rhomboedrisch
Gitterkonstanten	a = 4.584 Å	a = 3.782 Å	a = 5.436 Å
	b = a	b = a	b = 9.166 Å
	c = 2.953 Å	c = 9.502 Å	c = 5.135 Å

Tabelle 2.3.: Modifikationen des Titandioxids [9, 18].

Von diesen drei Formen ist Rutil am stabilsten, Anatas und Brookit wandeln sich beim Erhitzen in die Rutil-Form um, bei Brookit setzt diese Umwandlung bereits ab einer Temperatur von 750 °C ein. Beim Erhitzen können sich unter Sauerstoffabgabe diverse Titanoxide (TiO_x mit x < 2) verschiedenster Stöchiometrie bilden.

Anatas und Brookit

Die Anatas- und Brookit-Struktur unterscheiden sich vom Rutil, indem die O^{2–}-Ionen eine kubisch-dichteste Kugelpackung bilden, wobei die entstehenden Oktaederlücken zur Hälfte mit Ti⁴⁺-Ionen gefüllt sind. Beim Anatas sind die TiO₆-Oktaeder über vier Kanten mit anderen Oktaedern verknüpft, im Brookit über drei Kanten.

Von diesen beiden TiO₂-Modifikationen findet im allgemeinen nur Anatas Verwendung, dessen Einheitszelle in Abb.2.5 dargestellt ist.



Abbildung 2.5.: Anatas - tetragonale Volumeneinheitszelle.

Anatas weist eine tetragonale Volumenstruktur auf. Die Dimensionen der Einheitszelle sind a = b = 3.782 Å und c = 9.502 Å [9].

Rutil



(a) Rutil mit seiner tetragonalen Volumeneinheitszelle.



(b) Lage der thermodynamisch stabilsten Rutiloberflächen; nach [13].

Abbildung 2.6.: Rutil mit seiner tetragonalen Volumeneinheitszelle (a) und die drei stabilsten Rutiloberflächen (b).

Rutil ist tetragonal, die Einheitszelle wird durch a = b = 4.584 Å und c = 2.953 Å aufgespannt [9].

Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form des Titandioxids. Die Rutilstruktur kann als hexogonal-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen beschrieben werden, in der die Hälfte der Oktaederlücken mit Ti⁴⁺-Ionen gefüllt sind. Jedes Ti-Ion ist von 6 O^{2-} -Ionen umgeben und jedes O^{2-} -Ion trigonal planar von 3 Ti-Ionen. Es ergeben sich TiO₆-Okteader, die über zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft sind. So entsteht ein dreidimensionales Netzwerk.

Ramamoorthy und Vanderbilt [20] konstruierten aus den nach der *self-consistent ab-initio* Methode berechneten Oberflächenenergien für die (110)-, (011)-, (001)- und (100)-Oberflächen und dem geometrischen Verhältnis dieser Oberflächen zueinander für die Gleichgewichtslage bei 0 K einen makroskopischen Rutilkristall. In Abb. 2.7 ist dieser Kristallit in einer sogenannten Wulff-Konstruktion [21] gezeigt.



Abbildung 2.7.: Wulff-Konstruktion eines makroskopischen TiO₂-Kristallits; aus [20].

Die Berechnungen ergaben, dass die (110)-Orientierung die niedrigste Oberflächenenergie aufweist und die (001)-Oberfläche die höchste.

Es konnte gezeigt werden, dass die (001)-Oberfläche beim Erwärmen auf 900 K nicht

stabil ist. Es findet eine Rekonstruktion¹ der Oberfläche statt. Dabei werden (2x1) rekonstruierte (011)-Facetten ausgebildet.

Rutil(110)

Die thermodynamisch stabilste Rutiloberfläche ist die (110)-Fläche [20].

In dieser Oberfläche finden sich zwei verschiedene Titan-Spezies. Entlang der [001]-Richtung alternieren Reihen mit sechsfach koordinierten Titanatomen, wie sie auch im Volumen vorliegen, und fünffach koordinierten Titanatomen, die eine freie Valenz senkrecht zur Oberfläche aufweisen [9]. Die sechsfach koordinierten Titanatome werden mit Sauerstoffatomen überbrückt, welche zweifach koordiniert vorliegen. Des weiteren finden sich Sauerstoffatome in den Gräben, welche dreifach koordiniert sind.



Abbildung 2.8.: Die Rutil $TiO_2(110)$ -Oberfläche mit eingezeichneter Volumeneinheitszelle (Sauerstoff (rot) und Titan (blau)).

Trotz ihrer Stabilität relaxiert die Oberfläche in einem gewissen Maße. Dabei senken sich die verbrückenden Sauerstoffatome und die 5-fach koordinierten Titanatome etwas ab, wohingegen die sechsfach koordinierten Titanatome und der Sauerstoff aus ihrer Position in den Gräben etwas angehoben werden. Genauere Diskussionen der Relaxationsparameter , wie z. B. die Änderung der Bindungslängen, finden sich in [22, 23].

¹Es sei hier angemerkt, dass Rekonstruktionen laterale Verschiebungen der Oberflächenatome beinhalten und so zu neuen Periodizitäten führen, die eine niedrigere freie Oberflächenenergie aufweisen.

Die Parameter der Oberflächeneinheitszelle sind a = 2.95 Å und b = 6.5 Å.

Beim Erhitzen (T = 1150 K) im Vakuum rekonstruiert die Oberfläche , es bildet sich eine (1x2)-(110)-Oberfläche aus [24]. Dabei steht eine endgültige Strukturaufklärung immer noch aus [9].

Rutil(100)

In Abb. 2.9 ist die unrekonstruierte Rutil $TiO_2(100)$ -Oberfläche gezeigt. Sie zeichnet sich durch Gräben aus, welche in [001]-Richtung verlaufen. Die rechteckige Einheitszelle enthält eine TiO_2 -Einheit.



Abbildung 2.9.: Die Rutil $TiO_2(100)$ -Oberfläche (Sauerstoff (rot) und Titan (blau)).

Die Titanatome an der Oberfläche sind fünffach durch Sauerstoff koordiniert. Es finden sich zwei Arten von Sauerstoff, zum einen der zweifach koordinierte, verbrückende Sauerstoff und zum anderen der dreifach koordinierte Sauerstoff in den Gräben, vgl. Abb. 2.9.

Beim Erwärmen im UHV rekonstruiert die Oberfläche sehr schnell zu $TiO_2(100)$ -(1x3). Dabei bilden sich Mikrofacetten mit {110}-Orientierung [25].

Rutil(011)

Die (011)-Fläche ist die thermodynamisch zweitstabilste Oberflächenorientierung des Rutils. Sie tritt ausschließlich in der (2x1)-Rekonstruktion auf, deren Struktur-

berechnung erst kürzlich durch Dichtefunktionaltheorie gelang und durch SXRDund spannungsabhängige RTM-Messungen bestätigt wurde [26, 27].



Abbildung 2.10.: Die unrekonstruierte TiO₂(011)Oberfläche (Sauerstoff (rot) und Titan (blau)).



Abbildung 2.11.: Die (2x1) rekonstruierte Rutil (011)-Oberfläche (Sauerstoff (rot) und Titan (blau)).

Die berechnete Struktur ist in Abb. 2.12 dargestellt. Dabei ist in Abb. 2.12(b) ein simuliertes RTM-Bild eingefügt. Eindeutig ist eine Zick-Zack-Struktur erkennbar, durch welche die Gleitspiegelebene verläuft. Diese Zick-Zack-Struktur wurde auch in RTM-Arbeiten von S. Schwede eindeutig wiedergefunden [11].





(b) Aufsicht Rutil (011)-(2x1) mit berechnetem RTM-Bild.

Abbildung 2.12.: Die Rutil(011)-(2x1)-Struktur aus [26].

Das Modell, welches auf Grund seiner Ähnlichkeit zur Brookit(001)-Oberfläche als *brookit(001)-ähnliches Modell* bezeichnet wird, enthält zwei verschiedenartige Oberflächensauerstoffatome. Zum einen die aus der Oberfläche herausragenden Sauerstoffatome, zum anderen die in den Gräben befindlichen Sauerstoffatome, welche 3fach koordiniert sind und somit nahezu wie der Sauerstoff im TiO₂-Volumen vorliegen. Die oberen Sauerstoffatome können leichter entfernt werden als die Sauerstoffatome in den Gräben [26] und bilden somit einfache Sauerstofffehlstellen. Die Titanatome an der Oberfläche sind fünffach von Sauerstoff koordiniert und dabei stark von den Sauerstoffatomen abgeschirmt, so dass sie schwer zugänglich sind [26].

2.3. Gold

Gold, lat. aurum, ist eines der ältesten durch den Menschen genutzten Elemente. Funde aus dem 6. Jahrtausend v. Chr. in Mesopotamien zeigen seine Verwendung als Zahlungsmittel und Schmuckmetall. Damals wie heute scheint Gold auf die Menschen einen besonderen Reiz auszuüben. Es tritt in der Natur gedingen als rötlich-gelbes Metall auf. Gold ist sehr leichten verformbar und chemisch inert.

Die Chemie des Goldes ist vor allem durch die relativistisch bedingte Orbital-Kontraktion bestimmt. Vor allem die s-Orbitale und etwas weniger die p-Orbitale sind energetisch abgesenkt und kontrahiert, wohingegen die d- und f-Orbitale energetisch angehoben und expandiert sind.

Daraus folgt, dass der energetische Unterschied zwischen dem halbbesetzten 6sund dem 5d-Orbital nur etwa 2 eV beträgt. Dadurch kann ein Elektronenübergang erfolgen, der im sichtbaren Bereich liegt (λ = 560 nm) und dem Gold seine gelbe Farbe verleiht.

Weiterhin führt das halbbesetzte 6s-Orbital dazu, dass Gold ein hohes Ionisierungspotential (IP) und demzufolge eine hohe Elektronenaffinität (EA) besitzt. Nach Pauling weist Gold die höchste bei Metallen gefundene Elektronegativität auf. Dies erklärt auch das Auftreten von ionischen Verbindungen, z.B. Cs⁺Au⁻, sogenannten Auriden.

Eigenschaften des Goldes		
Elektronenkonfiguration	Kr 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[18]
Ordnungszahl	79	[18]
Atommasse	196.96 g/mol	[18]
Dichte	19.32 g/cm ³	[18]
Schmelzpunkt	1064.4 °C	[18]
Siedepunkt	2660 °C	[18]
Kristallstruktur	kubisch-dichteste Packung	[18]
Gitterkonstante	a = 4.078 Å	[19]
Atomradius	1.442 Å	[18]
van-der-Waals-Radius	1.66 Å	[19]
1. Ionisierungsenergie	890.1 kJ/mol	[19]
2. Ionisierungsenergie	1980 kJ/mol	
Elektronenaffinität	222.8 kJ/mol	[19]
Elektronegativität	2.4 (Pauling)	[18]
	1.42 (Allred Rochow)	[19]
Oxidationsstufen	5,3,2,1,-1	
Isotope	natürlich ¹⁹⁷ Au	[18]
	künstlich ¹⁹⁵ Au ($\tau_{1/2}$ = 183 d)	
	künstlich ¹⁹⁸ Au ($\tau_{1/2}$ = 2.69 d; β^- - Strahler)	
	künstlich ¹⁹⁹ Au ($\tau_{1/2}$ = 3.15 d; β^- - Strahler)	

Tabelle 2.4.: Physikalische Eigenschaften des Goldes.

Durch das energetische Anheben der d-Orbitale werden diese destabilisiert. Dies führt dazu, dass Gold in hohen Oxidationsstufen auftritt, siehe Tab. 2.4. Die stabilste Oxidationstufe ist +3. 2.3. Gold

3. Untersuchungsmethoden

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung folgender Methoden erhalten:

- Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) (Kap. 3.1)
- Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) (Kap.3.2)
- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (Kap. 3.3)
- Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS) (Kap. 3.4)
- Augerelektronenspektroskopie (AES) (Kap. 3.5)
- Rastertunnelmikroskopie (RTM) (Kap. 3.6)

Diese Methoden sollen in den nun folgenden Kapiteln kurz vorgestellt werden, für eine Vertiefung in die Theorie und die Besonderheiten einer jeden Methode sei auf die in den einzelnen Kapiteln angegebene Fachliteratur verwiesen.

3.1. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Oberfläche eines periodischen kristallinen Festkörpers kann als ein 2-dimensionales Netz angesehen werden, dessen Struktur mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED-low energy electron diffraction) abgebildet werden kann. Die Struktur einer Oberfläche ist für das Verständnis ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften entscheidend.

3.1.1. Oberflächenstrukturen

Die Oberflächenperiodizität lässt sich mit fünf Typen zweidimensionaler Netze klassifizieren. Diese Typen sind in Abb. 3.1 dargestellt. Dabei lässt sich das Gitter durch Translationsvektoren aufspannen: T = h´·a₁ + k´·a₂ mit h´, k´ = ganze Zahlen. Die Gittervektoren werden nach der gängigen Art der Röntgenstruktur so bezeichnet, dass $|a_1| \le |a_2|$ ist.

Bei der Adsorption können die Adteilchen ihrerseits eine ferngeordnete Phase ausbilden, deren Struktur i. a. von der des Substratgitters abweicht. Dabei wird die Beziehung zwischen der Adsorbatphase mit den Basisgittervektoren, b₁ und b₂, und den Basisgittervektoren der Substratoberfläche, a₁ und a₂, durch die Verhältnisse $\frac{|b_1|}{|a_1|}$ und $\frac{|b_2|}{|a_2|}$ und einem eventuellen Rotationswinkel, ϑ , zwischen den Gittern angegeben.

3.1.2. Entstehung des Beugungsbildes

Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 10 und 500 eV werden an der Oberfläche gebeugt und erzeugen auf einem fluoreszierenden Schirm Beugungsreflexe. Grundlage dafür ist, dass die Wechselwirkung der Elektronen als Beugung von Wellen an einem zweidimensionalen Gitter behandelt wird. Dies ist eine konsequenz des von *de Broglie* erstmals formulierten Dualismus zwischen Welle und Teilchen. Die sogenannte Materiewellenlänge λ der Elektronen ergibt sich zu

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \tag{3.1}$$



Abbildung 3.1.: 5 Klassifizierungstypen zweidimensionaler Gitter: (a) quadratisch, $a_1 = a_2$, $\alpha = 90^\circ$; (b) primitiv rechteckig, $a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$; (c) zentriert rechteckig, $a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$; (d) hexagonal, $a_1 = a_2$, $\alpha = 60^\circ$; (e) schiefwinklig, $a_1 \neq a_2$, $\alpha \neq 90^\circ$; aus [28].

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h, der Masse der Elektronen m und ihrer Geschwindigkeit v. Daraus folgend können die Gesetze der Beugung an Gittern angewandt werden. Konstruktive Interferenz wird dann auftreten, wenn der Gangunterschied zwischen den gebeugten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Für λ [nm] gilt:

$$\lambda [nm] = \sqrt{\frac{1.504}{U[V]}} \tag{3.2}$$

dabei ist U die Beschleunigungsspannung in Volt. Zur Vereinfachung sei hier von einer Beugung an einer eindimensionalen Atomkette mit einem Gitterabstand von a zwischen den Atomen ausgegangen.

In Abb. 3.2 bezeicht α den Ausfallswinkel, das heißt den Winkel zwischen der Oberflächennormale und dem austretenden Elektronenstrahl, und analog α_0 den Einfallswinkel.



Abbildung 3.2.: Beugung an einer eindimensionalen Kette aus Atomen.

$$n \cdot \lambda = a(\sin\alpha - \sin\alpha_0) \tag{3.3}$$

Im Allgemeinen werden die Experimente mit einem Elektronenstrahl, welcher senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist, ausgeführt, dass heißt $\alpha_0=0^\circ$. Der Faktor n beschreibt die Beugungsordnung, welche für den Fall der direkten Reflexion eins ist. Bei senkrechtem Einfallswinkel vereinfacht sich Gleichung 3.3 zu:

$$\sin\alpha = \frac{n \cdot \lambda}{a}.$$
(3.4)

Zeichnet man die Intensität einzelner Reflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie auf, mißt also sogenannte I/V-Kurven, so lassen sich mit Hilfe aufwendiger Elektronenstreurechnungen genaue Atompositionen in der Einheitszelle bestimmen. Durch Analyse der Peakform bzw. seiner Halbwertsbreite lassen sich darüber hinaus Informationen zur partiellen Unordnung bzw. zur Größe der ferngeordneten Bereiche des Systems erhalten [28, 29].

3.1.3. Reziprokes Gitter und Ewald-Kugel

Bei der Behandlung der Beugung von Elektronen an der Substratoberfläche geht man von einer Beugung an einem zwei-dimensionalen Gitter aus. Daraus folgend werden Beiträge aus tieferen Schichten vernachlässigt.

Das 2-dim. Netz stellt die einfachste Beschreibung der Oberflächenperiodizität mit den Basisgittervektoren a_1 und a_2 dar. Die Basisgittervektoren spannen dabei das kleinst mögliche Parallelogramm auf, aus welchem durch Translationsoperationen das Netz konstruiert werden kann. Das reziproke Gitter wird definiert durch die Basisvektoren a_1^* und a_2^* . Für den Zusammenhang der Gittervektoren gilt:

$$a_i \cdot a_i^* = \delta_{ij} \, (i, j = 1, 2) \tag{3.5}$$

mit dem Kroneckersymbol, δ_{ij} , für das gilt:

$$\delta_{ij} = 0, \text{ wenn } i \neq j \tag{3.6}$$

$$\delta_{ij} = 1, \text{ wenn } i = j. \tag{3.7}$$

Für die Konstruktion eines 2-dimensionalen reziproken Gitters aus einem realen Gitter heraus gelten folgende Bedingungen:

• $a_1^* \perp a_2$ und $a_2^* \perp a_1$

•
$$a_1^* = \frac{1}{a_1 sin\gamma}$$

•
$$a_2^* = \frac{1}{a_2 sin\gamma}$$

Dabei ist γ der Winkel zwischen a_1 und a_2 .

Die Ewald-Kugel

Aus Gründen der Veranschaulichung sei als Ausgangspunkt für die Konstruktion der Ewald-Kugel wiederum eine eindimensionale Atomkette angenommen. Senkrecht zur Oberfläche durch die Punkte des reziproken Raumes werden parallele Geraden gezeichnet. Diese sogenannten *LEED-Stangen* sind die Repräsentation des reziproken Gitters im realen Raum. Ist die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls durch den Einheitsvektor s₀ und die Richtung der Interferenzmaxima durch eine Schar von Vektoren s gegeben, kann die Ewald-Kugel, welche für den eindimensionalen Fall jetzt als Kreis dargestellt werden muss, vom Ursprung des reziproken Raumes mit einem Radius der Länge $1/\lambda$ und dem Mittelpunkt bei $-\frac{1}{\lambda}s_0$ konstruiert werden. Die Punkte, an denen die Kugel die LEED-Stangen schneidet, bestimmen die Richtung von *s* der gebeugten Strahlen [28].



Abbildung 3.3.: LEED-Aufbau und die Projektion der Ewald-Kugel in eine Ebene; nach [13].

Im Experiment wird die Richtung der gebeugten Strahlen durch den Schnittpunkt mit dem fluoreszierenden Schirm angegeben und führt zum Auftreten von Beugungsreflexen. Das beobachtete Beugungsbild ist somit eine direkte Abbildung des reziproken Gitters der Oberfläche.

3.1.4. Aufbau und Durchführung des LEED Experiments

Die in dieser Arbeit gezeigten Beugungsbilder wurden jeweils mit Hilfe einer sogenannten *reverse-view* 4-Gitter-LEED Optik erhalten, dabei wird der transparente Leuchtschirm nicht von vorn, sondern von hinten, also in Richtung des Primärelektronenstrahls betrachtet. Die Probe wird vor dem Leuchtschirm plaziert, in dessen Mitte sich eine Elektronenkanone befindet. Die Elektronen werden auf die Probe beschleunigt und an ihr elastisch gestreut. Die gebeugten Elektronen werden durch eine an den Leuchtschirm angelegte Hochspannung auf den Schirm beschleunigt, gleichzeitig werden unelastisch gebeugte Elektronen herausgefiltert. Die Elektronen, welche die Gitter passiert haben, werden als Erhellung auf dem Schirm wahrgenommen. Die in dieser Arbeit gezeigten LEED-Bilder wurden mit dem Programm *Photoshop* invertiert und die Kontraste verstärkt.

3.2. Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) ist historisch eine der ersten Methoden, die verwendet wurden, um Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen zu untersuchen. Sie kann Informationen zu Aktivierungsenergien der Desorption ΔE_{des} von Adsorbatteilchen von der Oberfläche und zu Wechselwirkungen von Adsorbatteilchen untereinander liefern . Ebenso sind über TDS Haftwahrscheinlichkeiten, Frequenzfaktoren *v* und Desorptionsordnungen *n* zugänglich [30, 31, 32].

Im TDS-Experiment werden der Oberfläche Teilchen bei konstantem Partialdruck, p_i, und konstanter und in der Regel möglichst tiefer Substrattemperatur angeboten. Nach dem Adsorptionsvorgang befindet sich das Adsorbat in einer bestimmten Konzentration gebunden auf der Oberfläche, dies wird mit der Oberflächenkonzentration σ_i [Teilchen/cm²] oder dem Bedeckungsgrad $\theta = \frac{N_{ad}}{N_{max}}$ beschrieben. Die Probe wird mit einer linearen Heizrate, β [K/s], erhitzt. Während des Heizvorganges werden die Parameter Zeit, t, Temperatur, T, und Partialdruck, p_i , mit einem Total- oder Partialdruck-Meßgerät elektronisch registriert und gespeichert. Die adsorbierten Teilchen werden die Substratoberfläche dann verlassen, wenn die zugeführte thermische Energie der Aktivierungsenergie der Desorption, E_{des} , im folgenden Desorptionsenergie genannt, entspricht. Dabei entstehen Spektren, welche mehrere Maxima aufweisen können. Das Auftreten verschiedener Maxima kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen kann es ein Hinweis auf energetisch unterschiedliche Bindungsplätze, auch Bindungszustände, auf der Oberfläche (multistate-model), zum anderen kann es ein Ausdruck für repulsive laterale Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Spezies sein.

Der Partialdruck der desorbierenden Spezies wird mit einem Massenspektrometer registriert. Wird dabei das System schnell genug geheizt und gepumpt, so ist die Intensität des Massenspektrometersignals I gleich der Desorptionsrate r der betrachteten Adsorbatspezies.

$$I \propto p_i = f(t, T) \tag{3.8}$$

Aus der Fläche unter einem Desorptionsspektrum kann direkt auf die Bedeckung σ geschlossen werden.
$$\int_{t}^{\infty} r dt = \sigma(t) \tag{3.9}$$

3.2.1. Durchführung des Experiments

Während des Experiments wird im UHV-Rezipienten, in dem sich das Substrat bei einer bestimmten Temperatur T₀ befindet, zunächst ein bestimmter konstanter Partialdruck p_i der zu untersuchenden Adsorbatspezies eingestellt. Für Gasadsorption entspricht dabei das Angebot von p_i=1.33·10⁻⁶ mbar für eine Sekunde einer Dosis von 1 Langmuir [L].

Nach dem Dosiervorgang wird die Probe vor dem Massenspektrometer positioniert. Für die Untersuchung von Gasadsorption hat es sich als sinnvoll herausgestellt, vor dem Massenspektrometer eine *Tüte*, also eine kegelförmige Abschirmung mit kleinem Loch, zu installieren, um die Beeinflussung des Signals durch Desorption vom Kristallrand, der Probenhalterung und den Kammerwänden zu unterdrücken. Dabei ist die Probe während des Experiments etwa 1 mm von der Öffnung der *Tüte* entfernt. Die in dieser Arbeit gezeigten Metall-TD-Daten wurden allerdings ohne *Tüte* erhalten, da sonst keine genügende Signalintensität erhalten worden wäre. Das Quadrupolmassenspektrometer QMS befindet sich in einem Rohr, welches durch eine Turbomolekularpumpe differentiell gepumpt wird.

Die Probe wird mit einer linearen Heizrampe, $\beta \left[\frac{K}{s}\right]$, geheizt. Die Systemtemperatur während des Heizvorganges errechnet sich zu $T = T_0 + \beta t$. Das Generieren einer linearen Rampe erfolgt über einen kommerziell erhältlichen *P-I-D-Regler*.

Bei der Durchführung des TD-Experiments sollte beachtet werden, dass

- thermische Inhomogenitäten über den Kristall und eine nicht lineare Heizrampe zu Peak-Verbreiterungen und artifiziellen Maxima führen,
- das Arbeiten ohne Tüte zu zusätzlichen Effekten in den Spektren durch Desorption von Kristallhalterung und Kammerwänden führen kann.

Während des computergesteuerten Thermodesorptionsexperiments werden Wertepaare von Zeit (Sekunden), Thermospannung bzw. der dazu proportionalen Temperatur (Kelvin) und das QMS- Signal erhalten und gespeichert.

3.2.2. Analysemethoden

Als erstes Kriterium für die Bestimmung des Desorptionsverhaltens von Adteilchen dient die Spektrenformanalyse, das heißt vor allem die Lage der Desorptionsmaxima. Das Desorptionsmaximum soll im folgenden durch T_{max} charakterisiert werden, und bezeichnet die Temperatur, bei der die Desorptionsrate ihr Maximum erreicht.

Verschiebungen des Desorptionsmaximums mit zunehmender Bedeckung sowie die Form der Anstiegs- und Abstiegsflanke können Aussagen zur Desorptionsordnung liefern. So ist eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen mit zunehmender Bedeckung ein Hinweis auf eine Desorption mit einer Ordnung n<1, im Extremfall auf eine solche von Null, wenn nämlich alle Desorptionen auf einer gemeinsamen exponentiellen Anstiegsflanke liegen. Bei einer Desorption erster Ordnung bleibt die Lage des Maximums konstant, und die Spektrenform ist asymmetrisch. Die Verlagerung des Desorptionsmaximums zu tieferen Temperaturen mit zunehmender Bedeckung ist ein Hinweis auf eine Desorption zweiter Ordnung, hier sind die Peaks im allgemeinen symmetrisch bezüglich T_{max} .

Genauere Informationen zur Desorptionsordnung sowie deren Parameter können aus der Anwendung der allgemeinen Wigner-Polanyi Gleichung, Gl. 3.10, auf das System erhalten werden.

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} = v_n \cdot \sigma_i^n exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$
(3.10)

Differentiation am Desorptionsmaximum liefert:

$$\frac{d\left(-\frac{d\sigma_i}{dt}\right)}{dT} = 0 \ f \ddot{\mathbf{u}}r \ T = T_{max}$$
(3.11)

und mit

$$r(t) = -\frac{d\sigma_i}{dt} = -\frac{d\sigma_i}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{d\sigma_i}{dT} \cdot \beta$$
(3.12)

läßt sich die Gleichung 3.10 zu

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{n\nu_n}{\beta} \sigma_{i,max}^{n-1} \cdot exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right)$$
(3.13)

vereinfachen. Dabei steht σ für die Teilchenkonzentration an der Oberfläche, und v ist der Frequenzfaktor der Desorptionsreaktion n-ter Ordnung mit der Desorptionsenergie ΔE_{des} . β ist wieder die beim Experiment verwendete Heizrate.

Desorption nullter Ordnung

Spektren nullter Ordnung treten immer dann auf, wenn die Konzentration der Adteilchen keinen Einfluss auf die Desorptionsreaktion hat. Dies ist vor allem bei Metalldesorption aus Multilagen und physisorbierten Gasen auf Festkörperoberflächen der Fall; die Desorptionsraten-Temperaturabhängigkeit entspricht quasi der einer Verdampfungs- bzw. Sublimations-Kurve.

Die Spektren zeichnen sich durch eine gemeinsame exponentielle Anstiegsflanke aus. Das Peakmaximum verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Dabei liegt die Maximumsdesorptionstemperatur kleiner Bedeckungen direkt an der Anstiegsflanke höherer Bedeckungen. Nach dem Erreichen des Desorptionsmaximums nimmt die Rate steil ab, da das Reservoir an Adteilchen erschöpft ist. Sowohl die Desorptionsenergie als auch der Frequenzfaktor können aus der Anstiegsflanke eines Thermodesorptionsspektrums bestimmt werden. Dabei enthält ein Spektrum alle wichtigen Informationen.

$$ln\left(\left|\frac{d\sigma_i}{dT}\right|\right) = -\frac{\Delta E_{des}}{RT} + ln\left(\frac{\nu_0}{\beta}\right)$$
(3.14)

Wie aus Gleichung 3.14 hervorgeht, kann durch die Auftragung der logarithmierten Rate gegen die inverse Temperatur aus dem Anstieg der erhaltenen Geraden die Desorptionsenergie und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate der Frequenzfaktor bestimmt werden.

Desorption erster Ordnung

Spektren erster Ordnung finden sich bei Systemen, bei denen die Dissoziation der Substrat-Adsorbat-Bindung der ratenlimitierende Schritt ist. Desorptionen dieser Art können mit der Wigner-Polanyi Gleichung für n=1 beschrieben werden:

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{v_1}{\beta} \cdot exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right)$$
(3.15)

Unter der Annahme, dass T_{max} und E_{des} bedeckungsgradunabhängig sind und der Frequenzfaktor mit $v_1 = 10^{13}s^{-1}$ angenähert wird, lassen sich Reaktionen erster Ordnung durch die Redhead-Näherung beschreiben [33]:

$$\Delta E_{des} = RT_{max} \left(ln \frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} - 3.64 \right) \tag{3.16}$$

Mit Gleichung 3.16 ist es möglich, nur mit Kenntnis des Desorptionsmaximums und der Heizrate die Desorptionsenergie zu bestimmen. Dies ist z. B. in Systemen hilfreich, bei denen mehrere Desorptionszustände gleichzeitig gefüllt und nicht separiert werden können. Wichtig ist, dass sich die Desorptionsenergie nicht mit zunehmender Bedeckung verändert, was jedoch selten der Fall ist. Insoweit ist die einfache Redhead-Auswertung immer nur eine grobe Näherung.

Des weiteren muss bei der Interpretation klar sein, dass durch das Zuführen thermischer Energie auf der Oberfläche auch Reaktionen ausgelöst werden können und somit das Desorptionsspektrum nicht immer den Zustand, wie er nach der Adsorption vorlag, widerspiegelt. Insoweit ist die Thermodesorptionsspektroskopie eine *destruktive* Analysentechnik. Beispiele für solche Prozesse während des Heizvorganges sind

- Diffusionsprozesse
- Rekonstruktionsprozesse
- chem. Reaktionen, z.B. Dissoziationen, Umlagerungen oder Zersetzungen.

3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS ist eine Methode zur Bestimmung der Bindungsenergien von kernnahen Elektronen. Grundlage ist hier der Photoeffekt; dabei werden durch Röntgenstrahlung Elektronen angeregt und aus Atomen emittiert, sogenannte Photoelektronen. Die Methode dient z.B. zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe (ESCA oder auch XPS). Durch den Einsatz hochauflösender Elektronenanalysatoren kann eine Analyse der kinetischen Energie kernnaher Elektronen erfolgen, welche ein elementspezifisches Spektrum ergeben sollten.

Zur Vertiefung sei auf die Referenzen [28], [29] und [34] verwiesen, welche eine gute Übersicht über die Grundlagen der XP-Spektroskopie bieten.

3.3.1. Aufbau des XPS-Experiments



Abbildung 3.4.: Aufbau des XPS-Experiments.

Der prinzipielle Aufbau eines XPS-Experiments besteht aus einer Röntgenquelle, welche in dieser Arbeit Al-K_{α}-Strahlung (E_{*kin*} = 1486.6 eV) emittiert, der zu untersuchenden Probe, dem Kugelschalenelektronenenergieanalysator und dem Elektronendetektor.

Ein Linsensystem vor dem Analysator fokussiert die Elektronen auf den Analysatoreingang. Das Linsensystem, Analysator und Probe sind elektrisch miteinander verbunden.

Kugelschalenanalysator

Die gleichzeigtige Emission aller Photoelektronen macht eine Energieseparierung notwendig. Dies geschieht in einem Elektronengeschwindigkeitsanalysator, wie z.B. in dieser Arbeit einem Kugelschalenanalysator. Dieser besteht aus zwei konzentrischen Kugelschalen. Zwischen den Kugelschalen mit dem Radius R_A (äußerer Radius) und R_I (innerer Radius) wird eine Spannungsdifferenz ΔU angelegt. Die äußere Schale ist dabei gegenüber der inneren negativ geladen und es bildet sich eine mittlere Äquipotentialfläche, welche dem Radius R_0 entspricht. Der Eintritts- und Austrittsspalt des Analysators befinden sich ebenfalls bei R_0 . Befindet sich ein Elektron der kinetischen Energie E_{kin} auf einer Bahn der Äquipotentialfläche mit dem Radius R_0 , so gilt:

$$e\Delta U = E_{pass} \left(\frac{R_A}{R_I} - \frac{R_I}{R_A} \right)$$
(3.17)

Dabei wird diese ideale kinetische Energie des Elektrons zum Transport durch den Analysator auch Passenergie (E_{pass}) genannt. In der Regel gelangen auch Elektronen mit leicht von R_0 abweichendem Radius in den Analysator, so dass Elektronen eines bestimmten Energieintervalls ΔE_{gesamt} detektiert werden. Das daraus resultierende Auflösungsvermögen des Analysators ist zusätzlich noch abhängig vom Eintrittswinkel α zur Normalen des Eintrittsspalts, der Breite w des Austrittsspalts und ergibt sich zu [34]:

$$\frac{\Delta E_{gesamt}}{E_{pass}} = \frac{w}{R_0} + \alpha^2 \tag{3.18}$$

3.3.2. Bindungsenergien

Die Absorption eines Photons der Energie, hv, regt das aus N Elektronen bestehende System an. Das N-Elektronensystem ist durch eine Wellenfunktion $\Psi^i(N)$ mit der Energie E^{*i*}(N) im Ausgangszustand gekennzeichnet. Durch die Anregung geht das System in einen Endzustand über, welcher durch die Wellenfunktion $\Psi^f(N-1,k)$ und Energie E^{*f*}(N-1,k) und die kinetische Energie des Photoelektrons E_{*kin*} gekennzeichnet ist. k steht für das Niveau, aus dem das Elektron emittiert wurde. Daraus folgend kann die Bindungsenergie des Elektrons definiert werden, als Referenzenergie dient hier das Vakuumniveau:

$$E_B^V(k) = E^f(N-1,k) - E^i(N)$$
(3.19)

Koopman näherte die Bindungsenergie des emittierten Elektrons mit Gl. 3.20 an, ausgehend davon, dass die Verteilung und Energien der verbleibenden (N-1) Elektronen von der Emission eines Elektrons unbeeinflusst bleiben.

$$E_B^V(k) = -\epsilon_k \tag{3.20}$$

Dies ist natürlich eine starke Vereinfachung, da die verbleibenden (N-1)-Elektronen in Gegenwart eines Loches relaxieren werden, um die Energie des Systems abzusenken. (Typische Relaxationseffekte sind z.B. in einem Metall eine Ladungsumverteilung der Elektronen im Leitungsband.) Die damit verbundene Relaxationsenergie sei mit $\delta \epsilon_{relax}$ bezeichnet. Diese Relaxationsenergie führt zu einer Absenkung der Bindungsenergie des Photoelektrons. Weiterhin werden in Gl. 3.20 keine relativistischen Effekte, $\delta \epsilon_{rel}$, und korrelativen Wechselwirkungen, $\delta \epsilon_{corr}$, berücksichtigt, welche in der Regel die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen anheben. Mit diesem Wissen kann die Bindungsenergie genauer mit Gl. 3.21 beschrieben werden.

$$E_B^V(k) = -\epsilon_k - \delta\epsilon_{relax} + \delta\epsilon_{rel} + \delta\epsilon_{corr}$$
(3.21)

Die Lage der Signale kann sich bis zu einigen Elektronenvolt verschieben in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der betrachteten Spezies in der Probe. Die Unterschiede der Bindungsenergien eines Rumpfelektrones in den XP-Spektren werden als chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*) bezeichnet. So kann zum Beispiel der Oxidationszustand eines Atoms bestimmt werden.

3.3.3. Spin-Bahn-Kopplung

Die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Spin- und Bahndrehimpulse der Elektronen wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet.

Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig vom Betrag der einzelnen Momente und ihrer Orientierung. Die Energie dieser Wechselwirkung erscheint in den Spektren als Aufspaltung von Linien.

Die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung nimmt mit steigender Kernladungszahl zu.

3.3.4. Halbwertsbreite (FWHM)

Als Halbwertsbreite, FWHM (full width at half maximum), wird die Peakbreite auf halber Höhe des Signals bezeichnet. Dieser Wert setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen, nämlich:

- der Auflösung des Analysators,
- der Linienbreite der anregenden Strahlung,
- der natürlichen Breite des Energieniveaus.

Die Linienbreite des Lichts und die Analysatorauflösung sind während des Experiments konstant, auch die natürlichen Breiten der Energieniveaus sollten innerhalb einer Substanz eine Konstante darstellen. Daher können Signalverbreiterungen innerhalb eines Systems ein Hinweis auf das Auftreten einer Substanz in unterschiedlichen chemischen Umgebungen sein.

3.3.5. Messung von XP-Spektren

Die Anregung der Elektronen erfolgt mit Al K_{α}-Strahlung (1486.6 eV). Die emittierten Elektronen werden im Analysator separiert. Dabei wird die Passenergie am Analysator während der Messung konstant gehalten. Zwischen Probe und Analysator wird eine Abbremsspannung U_{Brems} angelegt. Die durch die Auftragung der Veränderung der Abbremsspannung und der dazugehörigen Intensität am Channeltron erhaltenen Spektren lassen sich leicht in Spektren der Form Intensität gegen die Bindungsenergie umwandeln. Als Ursprung des Spektrums wird bei leitenden Proben die Fermienergie gewählt, hier ist die Bindungsenergie = 0 eV.

3.3.6. Auswertung und Bearbeitung der Elektronenspektren

Die Informationen, welche aus dem Emissionsspektrum erhalten werden, sind die energetische Lage, Intensität und Gestalt der Emissionssignale.

Das typische XPS-Spektrum zeichnet sich außer der Rumpfelektronennutzsignale durch einen Anstieg des Hintergrunds aus, welcher auf Sekundärelektronen zurückzuführen ist.

In dieser Arbeit wurden die Spektren mit dem Programm XPS-Peak bearbeitet. Die

Untergrundkorrektur erfolgt durch Subtraktion des jeweils angepassten Untergrundes. Dazu gibt es generell zwei Möglichkeiten: die Methode nach Tougaard [35] und die in dieser Arbeit angewandte Methode nach Shirley [36].

Wenn bei der XP-Spektroskopie von Signalintensitäten gesprochen wird, so ist dabei der Flächeninhalt der betrachteten Peaks gemeint. Dabei können sich diese Peaks aus mehreren überlappenden Signalen zusammensetzen. Das gemessene Gesamtsignal ist dabei eine Linearkombination der Einzelsignale. Die Zuordnung der Einzelbeiträge gestaltet sich dabei meist schwierig und kann unter Umständen durch einen Vergleich mit ähnlichen Systemen zu einer plausiblen Signalanpassung führen.

Die Signalanpassung erfolgt in dieser Arbeit mit dem Programm *XPS-Peak* von R. W. M. Kwok. Die Peaks wurden nach der Untergrundkorrektur mit einer gemischten Gauß/Lorentz-Funktion angepasst und integriert.

3.4. Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS)

Die Ionenbeugung (LEIS-low-**e**nergy **i**on **s**cattering) ist seit geraumer Zeit eine weit verbreitete Methode zur Oberflächenanalyse. So ist es nicht nur möglich, eine Elementanalyse der ersten Lage zu erhalten, sondern unter geeigneten Versuchsbedingungen auch Aussagen zur Oberflächengeometrie zu treffen [37, 38]. Es werden positiv geladene Edelgasionen (v.a. Helium) oder Alkalimetallionen (hier v.a. Natrium) in einer geeigneten Quelle erzeugt und mit einer Spannung zwischen 500 und 2000 Volt auf die Probe beschleunigt. Nach einer Massenselektion trifft der Ionenstrahl unter dem Einfallswinkel Ψ auf die Probe. An der Oberfläche finden elastische und inelastische Streuvorgänge statt.



Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des LEIS-Experiments, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde; mit Einfallswinkel ψ und Streuwinkel ς

Die Ionen, welche die Oberfläche mit einem Streuwinkel ς verlassen, werden in einem elektrostatischen Energieanalysator geschwindigkeitsselektiert und über ein Channeltron detektiert.

Es ist davon auszugehen, dass nahezu alle inelastisch gestreuten Ionen die Oberfläche ungeladen verlassen [37]. Sie werden somit nicht detektiert, nur elastisch gebeugte Ionen werden aufgezeichnet. Die Neutralisationsrate ist abhängig von Flugbahn und Energie der zu beugenden Ionen und von der Zusammensetzung der Oberfläche. Durch Ersatz der einfach zu neutralisierenden Edelgasionen, in der Regel Helium oder Argon, durch Alkali-Ionen lässt sich z.T. die Neutralisationsrate herabsetzen, was zu höheren Signalintensitäten führt [37]. Ein experimenteller Vergleich der Streuung von He⁺ und Na⁺ findet sich zum Beispiel in Referenz [38]. Eine Element-Analyse ist auch durch das gleichzeitige Detektieren neutraler und geladener Teilchen in Flugzeit-Experimenten möglich, allerdings ist die Interpretation der Spektren durch Anteile aus Mehrfachstreuprozessen sehr viel komplizierter [37].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Heliumionen mit $E_{kin} = 1$ keV zur Analyse der ersten Atomlage genutzt. Somit war eine Massenselektion nicht notwendig.

3.4.1. Das Einfachstoßmodell

Im Einfachstoßmodell wird davon ausgegangen, dass Stöße von Ionen mit einer kinetischen Energie größer als 100eV als elastische Stöße zweier Kugeln betrachtet werden können (Billardmodell). So finden bei Primärenergien von 1000 eV überwiegend Einfachstöße mit der ersten Lage statt. Unter Verwendung der Gesetze zur Energie- und Impulserhaltung lässt sich die kinetische Energie der Teilchen nach dem Stoß bestimmen:

$$\frac{E_f}{E_0} = \frac{\left(\cos\zeta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2\zeta}\right)^2}{(1+A)^2}$$
(3.22)

~

mit

$$A = \frac{M_2}{M_1} \tag{3.23}$$

Wobei M_1 die Masse des stoßenden Teilchens, M_2 die Masse des ruhenden Oberflächenteilchens und ς der Streuwinkel sind. Ist A>1 und $\varsigma = 90^\circ$, wie in unserem Fall, dann vereinfacht sich 3.22 zu:

$$\frac{E_f}{E_0} = \frac{A-1}{A+1}$$
(3.24)

Die Analyse der Form von LEIS-Spektren gestaltet sich im allgemeinen schwierig. Das Einfachstoßmodell geht davon aus, dass allein die Massenverhältnisse der gestreuten Ionen und Oberflächenatome zur energetischen Lage des Signals beitragen. Die Annahme, dass nur einfach gebeugte Ionen zum Signal beitragen, ist jedoch stark vereinfachend und ungenügend [39], jedoch für grobe Analysen ausreichend.

3.4.2. Mehrfachstreuung

Die Verwendung von Edelgasatomen wie Helium sorgt wegen ihrer hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit für eine große Oberflächensensitivität. In Arbeiten von R. Souda wurde gezeigt, dass jedoch selbst bei der Streuung von Edelgasatomen ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Mehrfachstreuung, im einfachsten Fall in Form von Doppelstößen, auftritt. Dabei wurde gezeigt, dass Ionen, welche zuvor neutralisiert wurden, beim Verlassen der Oberfläche durch Stöße mit geladenen Atomen aus der Gasphase wieder ionisiert werden können [40].

Der Mehrfachstreuprozess ist nicht einfach mathematisch beschreibbar. Hilfe findet sich in der Computersimulation der Streuprozesse. Dabei werden die möglichen Streutrajektorien berechnet, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Einfluss auf die Gestalt der Spektren haben vor allem die Oberflächenbeschaffenheit der zu untersuchenden Probe, wie z. B. deren Rauigkeit und der Einfalls- und Streuwinkel. Beispiele finden sich zum Beispiel in den Referenzen [39] und [41].

3.5. Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskpie ist heutzutage ein vielverwendetes Mittel, um z.B. die chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Oberfläche zu bestimmen. Dabei wird die Probe mit einem Elektronenstrahl einer Energie von 1-10 kV bestrahlt. Die nun stattfindenden Prozesse sollen exemplarisch an einem Atom vorgestellt werden.

Ein Elektron einer inneren oder äußeren Schale wird durch Energieaufnahme den Atomverband verlassen, und es entsteht ein ionisiertes Atom. Das System wird relaxieren. Hier sind prinzipiell zwei Möglichkeiten gegeben: beiden Szenarien ist gleich, dass das entstandene Loch in einem internen Übergang von einem Elektron einer äußeren Schale wieder besetzt wird. Die dabei freiwerdende Energie kann nun entweder als elektromagnetische Strahlung ($\Delta E = hv$) abgegeben oder von einem anderen Elektron in einer *inneren* Anregung mitgeteilt werden, das dann den Atomverband mit einer charakteristischen Energie als sogenanntes Auger-Elektron verlässt. Die kinetische Energie, mit der das Elektron das Atom verlässt, setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$E_{kin} = E_A - E_B - E_C \tag{3.25}$$

Darin bedeuten E_A die Bindungsenergie des kernnahen Elektrons vor der Ionisierung, E_B die Bindungsenergie des lochfüllenden Elektrons und E_C die Bindungsenergie des Auger-Elektrons [28, 29, 34].

Ob nun ein Auger-Elektron emittiert oder Röntgenstrahlung freigesetzt wird, ist vor allem von der Ordnungszahl abhängig. Die beiden Prozesse stehen in Konkurrenz zueinander, ab Elementen mit einer Ordnungszahl $Z \gg 32$ nimmt der Röntgenprozess an Bedeutung zu. Die Auger-Ausbeute, Y_A , lässt sich nach folgender Gleichung

$$Y_A = \frac{P_A}{(P_A + P_X)} \tag{3.26}$$

abschätzen, wobei P_A die Wahrscheinlichkeit für das Emittieren eines Augerelektrons und P_X die Wahrscheinlichkeit für den Röntgenprozess darstellt.

Augerelektronenspektroskopie kann für die Bestimmung des Wachstums von Ad-

sorbaten genutzt werden. Ist schon eine Fläche kleiner als 10% der Substratoberfläche mit einer Spezies besetzt, so wird dies im Spektrum sichtbar [42]. Dies wurde in dieser Arbeit genutzt, um eine Monolagen-Eichung für die Titanadsorption vorzunehmen und um die chemische Zusammensetzung der Re(10-10)-Oberfläche bzw. der darauf adsorbierten Elemente zu bestimmen.

3.5.1. Aufbau eines AES-Experiments

Die AES-Experimente wurden mit einem Elektronenstrahl, $I_E \approx 1$ mA, mit einer Primärenergie von 2,5 kV durchgeführt. Der Strahldurchmesser betrug ca. 3 mm. Die Elektronen wurden aus einer Elektronenkanone, welche sich in der Mitte des Analysators befindet, senkrecht auf die Oberfläche beschleunigt. Die austretenden Augerelektronen wurden mittels eines zylindrischen Spiegelanalysators (CMA) nach ihrer kinetischen Energie aufgetrennt und am Detektor registriert. Meßtechnisch wird dabei zunächst die Energieverteilung N(E) über E erhalten. Um jedoch scharfe Peaks zu erhalten, die in der ursprünglichen Energieverteilung N(E) nicht vorhanden sind, wird die Lock-In-Technik genutzt. Sie dient zum Differenzieren der Spektren, denn erst in differentiellen Spektren der Form $\frac{dN(E)}{dE}$ treten scharfe Strukturen auf. Das Analogsignal des Lock-In-Verstärkers wurde in einen Analog-Digital-Wandler gegeben, um dann mittels *LabView* aufgezeichnet und gespeichert zu werden. Die Energieskala wurde über bekannte Augerenergien, die dem Referenzhandbuch für Augerelektronenspektroskopie [43] entnommen wurden, kalibriert.

3.5.2. Analyse von Auger-Elektronen-Spektren

Wird die Probe wie zuvor beschrieben untersucht, so erhält man Informationen über die Elemente, welche sich auf der Oberfläche und in den oberflächennahen Gebieten befinden. Dabei ist das Auger-Signal unter der Voraussetzung, dass mit geringer Modulationsspannung (U $\approx 1 V_{pp}$) gearbeitet wird, proportional der Anzahl der emittierenden Atome. Um z.B. das Wachstum eines Adsorbates beschreiben zu können, muss die Abnahme des Substratsignals bezüglich der adsorbierten Menge an Substrat und gleichfalls die Änderung des Adsorbatsignals verfolgt werden.

Wird der Fall einer Adsorbatschicht A der Dicke d angenommen, so gilt für die Abnahme des Substrat-Signals I_S mit der Schichtdicke:

$$I_{S}(d) = I_{S}^{0} \cdot exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A} \cdot \cos\alpha}\right).$$
(3.27)

Dementsprechend gilt für die Adsorbatsignalzunahme IA:

$$I_A(d) = I_A^0 \cdot \left(1 - exp\left(-\frac{d}{\lambda_A \cdot \cos\alpha} \right) \right).$$
(3.28)

Wobei λ_A für die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Adsorbatschicht steht und α den Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Analysator beschreibt.

Damit lassen sich nun aus den schichtdickenabhängig gemessenen Auger-Spektren der deponierten Substanz Informationen über den Wachstumsmodus gewinnen [42].

3.6. Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Die Rastertunnelmikroskopie RTM ist eine Methode, zur Abbildung der elektronische Struktur von Oberflächen im Realraum. Sie ist ein bildgebendes Verfahren, welches Rückschlüsse auf die Oberflächengeometrie zulässt. Ein Vorteil der Rastertunnelmikroskopie gegenüber den ebenfalls zur Analyse der Oberflächengeometrie verwendeten Beugungsmethoden (z.B. LEED) ist, dass auch kleinere Defekte und nicht periodische lokale Störungen dargestellt werden können.

Die Rastertunnelmikroskopie wurde erstmals 1983 von den Physikern G. Binning und H. Rohrer erfolgreich durchgeführt, wofür sie 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.

Grundlage dieser Methode ist der Tunneleffekt. Er beschreibt die Möglichkeit der Überwindung einer Potentialbarriere durch Teilchen, welche eine zu geringe Energie besitzen, um diese Barriere *klassisch* zu überwinden. Im Fall der Rastertunnelmikroskopie tunneln Elektronen von der leitenden Probe (Metallsubstrat) über die Potentialbarriere (Vakuum; Distanz zwischen Substrat und Spitze ≤ 1 nm) in die RTM-Spitze (Metall) oder von der Spitze in die Probe.

Im RTM-Experiment wird die Tunnelspitze (in unserem Fall aus einer Legierung aus Pt70/Ir30 bestehend) bei einer vorgegebenen Tunnelspannung der Oberfläche genähert, bis ein Tunnelstrom detektiert werden kann.



Abbildung 3.6.: Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops; aus [44].

Der Tunnelstrom I_T ist proportional zur Tunnelspannung U_T und exponentiell mit

dem Abstand z zwischen Spitze und Probe verknüpft.

$$I_T \propto \frac{U_T}{z} exp\left(-Az\sqrt{\Phi}\right) \tag{3.29}$$

In Gleichung 3.29 ist A eine Konstante mit A=1.025 Å⁻¹ $eV^{1/2}$ und Φ der Mittelwert der Austrittsarbeit von Spitze und Probe.

Um atomare Auflösung zu erhalten, wird die Spitze in x-, y- und z-Richtung mittels Piezomotoren über die Probe geführt. Die Messung kann im *constant-distancemode* oder im *constant-current-mode* durchgeführt werden. Im *constant-distancemode* wird die Entfernung zur Probe konstant gehalten und die Änderung des Tunnelstroms aufgezeichnet. Die Gefahr bei dieser Methode besteht darin, dass die Spitze mit der Oberfläche zusammenstoßen kann. Im *constant-current-mode* wird der Tunnelstrom konstant gehalten und der dazu erforderliche Abstand zwischen Probe und Spitze elektronisch geregelt. Diese Methode wird in den meisten Fällen verwendet und ermöglicht das Auflösen atomarer Strukturen.

Abbildung 3.7 zeigt den typischen Aufbau eines Rastertunnelmikroskops.



Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops; aus [45].

Die in dieser Arbeit dargestellten Aufnahmen wurden zum Teil von S. Schwede im Rahmen seiner Diplomarbeit und in den darauf folgenden Messungen erhalten [11]. Die Experimente wurden an einem dritten UHV-Rezipienten durchgeführt, welcher mit einer 4-Gitter-LEED Optik, einem Massenspektrometer (*Balzers, QMG 211*), einer Ionenkanone (*LH*) , zwei Aufdampfquellen (*Omicron, EFM3 und Knudsenzelle* [46]) *und einem Rastertunnelmikroskop (DME*) ausgestattet ist. Zum genaueren Aufbau sei auf Referenz [11] verwiesen.

4. Wachstum dünner Filme

4.1. Epitaxie

Das Wort Epitaxie (aus dem Griechischen: epi (darüber) und taxis (angeordnet)) beschreibt die orientierte Substratabscheidung beim Wachstum dünner Filme. Die Struktur der ersten Adsorbatschichten kann einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie dickerer Filme haben. Daher ist die Verwendung von einkristallinen Substraten mit definierter Oberfläche zur Untersuchung des Wachstums von dünnen Filmen besonders geeignet. Hier können dem Film schon während der Entstehung Strukturinformationen vorgegeben werden.

Es können zwei Arten der Epitaxie unterschieden werden: die Homo- und die Heteroepitaxie.

Das Wachstum von Filmen der gleichen Atomart auf einer arteigenen Substratunterlage wird als Homoepitaxie bezeichnet. Die Kristallmorphologie kann beibehalten und der Kristall weiter aufgebaut werden. Dieses ideale Verhalten muss so nicht immer auftreten, auch hier gibt es Effekte, die das Weiterführen der Kristallstruktur hemmen können.

Heteroepitaxie beschreibt das Wachstum von Filmen einer anderen Atomart als der des Substrats. Hier hat die Gitterdiskrepanz zwischen Substrat und Adsorbat einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum dünner Filme.

Unterschiede in den Gitterkonstanten von Adsorbat und Substrat können zum Beispiel zur Rekonstruktionen der Oberfläche, zu Verspannungen in der obersten Substrat- oder in den Adsorbatlagen oder Legierungsbildungen führen.

Es ist möglich, dass das Adsorbat mit den durch das Substrat vorgegebenen Gitterparametern (Orientierung und Atomabstände) oder mit seinen eigenen Gitterparametern auf wächst. Welche dieser beiden Formen auch immer auftreten mag, sie wird zu einer mehr oder weniger großen Verspannung im System führen.

4.2. Die makroskopischen Wachstumsmodi

Betrachtet man Wachstumsphänomene im thermodynamischen Gleichgewicht, so gibt es drei grundlegend verschiedene Wachstumsmodi, welche in etwas vereinfachender Weise in Abb. 4.1 dargestellt sind. In den meisten Fällen liegt jedoch kein thermodynamisches Gleichgewicht vor, und Prozesse wie Diffusion und Keimbildung an Defektstellen beeinflussen über ihre Kinetik die Ausbildung der Wachstumsformen.

Als erstes sei das Franck-van-der-Merwe-Wachstum besprochen, das zu Lagenwachstum führt. Hier ist die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und Adsorbat stärker als zwischen den benachbarten Adsorbatteilchen, was zur Benetzung der Substratoberfläche und damit zur Bildung geschlossener Lagen führt. Dieser Modus tritt in reiner Form nur selten auf und meist nur bei Homoepitaxie, das heißt beim Bedampfen eines Einkristalls mit dem gleichen Stoff, da hier keine Bindungslängenoder Atomgrößenunterschiede auftreten.

Als zweiter Modus sei das Volmer-Weber-Wachstum genannt: Hier hier wächst das aufgedampfte Material in Inseln auf, eine Benetzung der Oberfläche erfolgt wegen großer Oberflächenspannungsunterschiede nicht. Anders formuliert ist die Wechselwirkung der Adsorbatteilchen untereinander größer als die Wechselwirkung mit dem Substrat. Es bilden sich auf der Oberfläche dreidimensionale Inseln, sogenannte Cluster.

Eine Zwischenstufe dieser beiden Grenzfälle bildet das Stranski-Krastanov-Wachstum, hier bilden die erste bis zweite Lage einen geschlossenen Film, während bei höheren Bedeckungen dreidimensionale Inseln entstehen. Für solch ein Verhalten können viele Faktoren verantwortlich sein, genannt sei hier vor allem der Unterschied der Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat, der bei fortlaufendem Lagenwachstum zu Verzerrungen in der Volumengitterstruktur und somit zu einem Aufbrechen der Lage und Aufwachsen von Inseln mit den Gitterparametern des Adsorbates führt.

All diese Modi lassen sich anhand der freien Oberflächenenergien von Substrat (γ_{Sub}),



(c) Volmer-Weber-Modus bzw. Clusterwachstum.

Abbildung 4.1.: Die drei allgemeinen Filmwachstumsmodi schematisch: beginnend mit dem Submonolagen-, Monolagen- und Multilagenbereich (grau - Substrat; blau - Adsorbat). Adsorbat (γ_{Ad}) und ihrer gemeinsamen Grenzfläche (γ_{Grenz}) charakterisieren. Gilt

$$\gamma_{Ad} + \gamma_{Grenz} \le \gamma_{Sub},\tag{4.1}$$

so tritt Lagenwachstum ein. Ist hingegen die Summe aus

$$\gamma_{Ad} + \gamma_{Grenz} \gg \gamma_{Sub},\tag{4.2}$$

erfolgt Inselwachstum.

4.3. Die kinetische Betrachtung der Filmbildung

Außer von den Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien ist das Wachstum von Filmen jedoch noch von verschiedenen anderen Einflüssen abhängig. Prozesse wie Kondensation und Desorption, Diffusion auf der Oberfläche oder ins Volumen, Keimbildung sowie Adsorption an Defektstellen können für den Verlauf der Filmbildung ausschlaggebend sein. Weitere wichtige Einflüsse für die Struktur und Morphologie des aufwachsenden Films sind die Oberflächenbeschaffenheit und die Temperatur des Substrates.

Erster Schritt des Filmwachstums ist immer das Auftreffen der Teilchen auf die Substratoberfläche.

$$r = p(2\pi M k T_0)^{-\frac{1}{2}} \tag{4.3}$$

Aus Gl.4.3 wird ersichtlich, dass die Flächenstoßrate r, mit der die Teilchen auf die Oberfläche treffen, sowohl von der molaren Masse M, dem Dampfdruck p, als auch der Temperatur der Verdampfungsquelle T_0 abhängt.

Ist das Teilchen einmal auf der Oberfläche adsorbiert, gibt es eine Reihe von nachfolgenden Reaktionsschritten: Zum einen kann es wieder in die Gasphase übergehen (Desorption) oder erst diffundieren und dann wieder desorbieren, sowie diffundieren und an einem anderen als dem ursprünglichen Ort, der energetisch günstiger ist, endgültig adsorbieren und einen Nukleationskeim bilden.

Sind die Adteilchen genügend mobil, so kann es auf der Oberfläche einerseits zur



Abbildung 4.2.: Oberflächenprozesse; nach [42].

Keimbildung an schon adsorbierten Adteilchen kommen (*homogene* Keimbildung), oder es kann an Substratdefekten *heterogene* Keimbildung eintreten. Dabei ist die heterogene Keimbildung z.B. an Stufenkanten im frühen Stadium des Wachstums bevorzugt, da die Adteilchen dort höher koordiniert gebunden werden und somit die Wahrscheinlichkeit der Desorption durch festere Bindung an das Substrat abnimmt. Bei homogener Keimbildung steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Depositionsrate. Andererseits sinkt die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall eines gebildeten Keims mit dessen Größe.

An den Kanten der so entstehenden Inseln oder auch an den Substratterrassen treten im allgemeinen Potentialbarrieren auf (Ehrlich-Schwoebel-Barrieren), welche die Mobilität der Adsorbatteilchen auf der Oberfläche bzw. von den Inseln auf die Oberfläche einschränken [47, 48].



Abbildung 4.3.: Ehrlich-Schwoebel-Barriere mit Darstellung des Oberflächenpotentials; es gilt $\Delta E_S = \Delta E_B \cdot \Delta E_{Diff}$ [47, 48].

Dabei ist die Ehrlich- Schwoebel-Barriere (ΔE_S) als Differenz aus der Energie der Stufenbarriere (ΔE_B) und der Diffusionsenergie (ΔE_{Diff}) definiert. Die Adatome werden entweder an den günstigen Stufenkanten adsorbieren oder an der Potentialbarriere reflektiert. Ist der Massentransport über die Oberfläche gehemmt, so dass die Potentialbarrieren nicht überwunden werden können, wird Inselwachstum dominieren. Bei genügend hohen Temperaturen, jedoch unterhalb der Temperatur, bei welcher der Adsorptions- und Desorptionsprozess im Gleichgewicht vorliegen, findet positives zweidimensionales Wachstum statt. Sind die Temperaturen hoch genug, um die Potentialbarrieren zu überwinden, verliert die kinetische Kontrolle an Bedeutung, und das Wachstum wird thermodynamisch bestimmt.

5. Experimenteller Teil

5.1. UHV-Rezipient 1



(a) UHV-Rezipient 1.



(b) Blick durch das vordere UHV-Kammer Fenster; aus [10].

Abbildung 5.1.: UHV-Rezipient 1 (a); Blick auf den Kristall (b).

5.1.1. Aufbau

An der im folgenden beschriebenen Edelstahlapparatur wurden die Arbeiten zum Wachstum von TiO₂ auf Re(0001) durchgeführt. Die UHV-Kammer verfügt über eine Röntgenquelle mit Aluminiumanode (*VG scientific; Al K_α-Strahlung*), einen 150° hemispherischen Elektronenenergie Analysator (HMA) (*VG*), welcher durch das Verändern der Polarität sowohl für die Energieanalyse von Ionen (LEIS) als auch von Elektronen (XPS) genutzt werden kann. Eine differentiell gepumte Ionenkanone mit

5.1. UHV-Rezipient 1

direktem Helium-Zufluss ermöglicht LEIS Messungen.

Die Restgasanalyse und die Reinheit der Probengase wurden über ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer (*Balzers, Typ 311*) kontrolliert. Die Probenoberflächengeometrie kann über eine *reverse-view* 4 Gitter-LEED-Optik (*Er-LEED, VSI*) begutachtet werden. Zur Reinigung des Substrates diente eine differentiell gepumpte Ionenkanone (*Riber*).

Die Probengase werden durch ein gepumptes Gaseinlaßsystem aus *Swagelok*- Komponenten über ausheizbare Leckventile in die Kammer eingelassen. Mit einem kommerziellen Elektronenstrahlverdampfer (*Omicron, EFM 3*) wurde Titan verdampft. Die Funktionsweise des *EFM 3* ist ganz ähnlich der einer *Elektronenstoßheizung*. Dabei wird an einen von einer thorierten Wolframwendel umgebenen Titanstab (*Goodfellow*, Reinheit 99.99%, d=2 mm) eine Zugspannung im Bereich von 700 V -900 V angelegt. Die von der Wendel emittierten Elektronen werden auf den Stab beschleunigt und erhitzen diesen. Das System wird von einem zweiwandigen Kupfermantel umgeben. Durch diesen wird zur Minimierung des Druckanstieges während des Verdampfungsprozesses Kühlwasser geleitet. Die Verwendung des Elektronenstrahlverdampfers garantierte über lange Zeiten (1-2 h) konstante Titanverdampfungsraten bei niedrigen Gasemissionen.

Der Rezipient wurde mittels einer Turbomolekularpume mit vorgeschalteter Öldiffusionspumpe und Öldrehschieberpume und einer Titansublimationspumpe gepumpt. Die angeschlossene Präparationskammer wurde über eine weitere Öldiffusionspume mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe evakuiert. Das Gaseinlaßsystem wurde über eine Drehschieberpumpe gepumpt. Das Massenspektrometer ist direkt mit einer Ionengetterpumpe als differentielle Pumpstufe verbunden.

Um einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar zu halten, wurde die Kammer regelmäßig bei 130°C für 24 h ausgeheizt.

5.1.2. Probenhalterung und Heizung

Der runde Rhenium(0001) Kristall, mit einer Größe von ca. 1 cm² und einer Dicke von 1.5 mm, ist auf einem Manipulator befestigt, welcher in alle Richtungen bewegt und \pm 180° um die Manipulatorachse gedreht werden kann. Die Probe ist an

den Seitenflächen geschlitzt, um den Tantalhalterungsdraht (Durchmesser 0.5 mm) besser befestigen zu können. Die Tantaldrähte und ein Typ C Thermoelement (W-5%Re/W-26%Re) werden durch Punktschweißen am Rand des Kristall befestigt. Die Probe kann direkt über die Tantalkontakte geheizt werden oder indirekt per Elektronenstoßheizung von der Rückseite. Dazu ist hinter dem Kristall eine Wolframwendel angebracht, welche erwärmt wird. Die emittierten Elektronen werden auf die Probe beschleunigt, indem an den Kristall eine positive Zugspannung von U \geq 900 V angelegt wird.

5.2. UHV-Rezipient 2



Abbildung 5.2.: UHV-Rezipient 2.

5.2.1. Aufbau

Der Edelstahl-UHV-Rezipient 2 diente zur Vermessung der mit Gold bedampften Oberflächen. Die Kammer ist mit einer Ionenkanone (*Leybold Heraeus (LH*)) zur Oberflächenreinigung durch Sputtern, einer *reverse-view* 4 Gitter-LEED-Optik (*Omicron, Spectaleed*), einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) mit integrierter Elektronenkanone (*Physical Electronics Industry*) für die Augerelektronenspektroskopie und einem differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometer (*Balzers Prisma, QME 200*) zur Restgasanalyse und für die Thermodesorptionsmessungen aus-

gestattet.

Die Argondruckgasflasche (Argon wird zur Probenreinigung verwendet) ist direkt über ein ausheizbares Leckventil mit der Kammer verbunden. Die restlichen Analysegase Sauerstoff, Xenon, Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind über ein durch eine Öldrehschieberpumpe gepumptes Gaseinlaßsystem, welches an ein weiteres ausheizbares Leckventil angeschlossen ist, mit dem Rezipienten verbunden. Das Gaseinlaßsystem wurde aus *Swagelok*-Rohren und Rohrverbindungen hergestellt. Die Reinheit der Analysengase wurde regelmäßig mittels Massenspektrometrie überprüft.

Die verwendeten Metalladsorbate wurden über zwei verschiedene Verdampfungsquellen auf den Proben deponiert: Titan wurde mittels eines kommerziellen Elektronenstoßverdampfers (*Omicron, EFM3*) verdampft. Gold wurde aus einer separaten selbstgebauten Quelle emittiert, die aus einem Keramikröhrchen, in welches das Gold eingeschmolzen ist, besteht. Dieses Röhrchen ist mit einer Wolframwendel umwickelt. Die Quelle kann mittels einer Blende verschlossen werden. Die Wendel wurde über Widerstandsheizung erhitzt und ca. 5 min vor dem Verdampfungsprozess eingestellt. Dabei konnte jedoch keine konstante Verdampfungsrate erzielt werden, daher wurde die aufgebrachte Goldmenge mittels Thermodesorption ermittelt. Die Eichung der Goldbedeckung ist in Kap. 6.5 beschrieben. Die Abweichung von einer konstanten Verdampfungsrate kann durch die Änderung der Goldkugeloberfläche während des Verdampfungsprozesses und Temperaturschwankungen in der Quelle erklärt werden.



Abbildung 5.3.: Goldquelle - mit Wolframwendel umwickeltes Keramikröhrchen; aus [13].

Um einen Basisdruck von $9 \cdot 10^{-10}$ mbar zu erhalten, wird der Rezipient mit einer 180 L/s Turbomolekularpume, welcher eine 4-stufige Membranpume (*ABM*) vorgeschaltet ist, einer Ionengetterpumpe (*Varian*) und einer Titansublimationspumpe gepumpt. Zum differentiellen Pumpen des Massenspektrometers dient eine 60 L/s Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer*).

Um Verunreinigungen, vor allem CO und H_2O , von den Wänden und Messsonden zu entfernen, wird der Rezipient regelmäßig ausgeheizt. Dies geschieht bei einer Temperatur von 125°C für 24 h.

5.2.2. Probenhalterung und Heizung

Der runde, an den Seiten geschlitzte Rhenium(1010) Kristall (Oberfläche = 1 cm²) wird mittels eines Tantaldrahtes (Durchmesser 0.5 mm) gehaltert und mit Edelstahlschrauben auf einem Saphir (α -Al₂O₃) befestigt. Direkt an den Rand des Kristalls ist ein Ni/CrNi Thermoelement (Typ K Thermoelement) gepunktet, welches mit den passenden Ni bzw. NiCr Schrauben ebenfalls mit dem Saphir verbunden ist.

Der Saphir wird in den Manipulator eingesetzt. Der Manipulator kann in x,y (beide ca. 17 mm) und z-Richtung (20 cm) verschoben, sowie 360° um die Manipulatorachse gedreht werden.



Abbildung 5.4.: Auf dem Saphir befestigter Kristall in der Manipulatorhalterung.

Der Kristall wurde ausschließlich via Elektronenstoßheizung geheizt. Der Saphir hat

in der Mitte eine Aussparung von der Größe des Kristalls. Im Manipulator hinter der Probe ist eine Wolframwendel angebracht. Der Abstand zwischen Probe und Wendel beträgt ≤ 1 mm. Während des Heizvorganges werden Elektronen auf den Kristall beschleunigt, dazu wird die Wendel per Widerstandsheizung erwärmt und auf ein negatives Potential von U ≥ 1000 V gelegt. Der Kristall ist über elektrische Kontakte, welche auch zur direkten Heizung genutzt werden können, geerdet.

6. Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Untersuchungen zur Struktur und Morphologie von epitaktischen Titanoxidfilmen ohne und mit aufgedampftem Gold Hinweise auf die Gründe der besonderen katalytischen Aktivität dieser Systeme zu erhalten. Dabei teilt sich die Arbeit in zwei größere Bereiche: Zum einem die Präparation von dünnen flächenspezifischen TiO₂-Filmen auf der Re(0001)- und der Re(1010)-Oberfläche. Die Präparation und Charakterisierung von (110)-orientierten Filmen auf der Re(0001)-Oberfläche findet sich in Kapitel 6.2. Auf der Re(1010)-Oberfläche wächst TiO₂ (2x1) rekonstruiert mit der (011)-Orientierung auf (Kapitel 6.4). Zum anderen die Wechselwirkung von Gold mit den systemrelevanten Oberflächen:

- Re(1010) (Kapitel 6.5),
- (1x3)2O/Re(1010) (Kapitel 6.6) und
- TiO₂(011)-(2x1)-Filmen auf Re(1010) (Kapitel 6.7).

Da es sich bei der TiO₂(110)-Oberfläche um die thermodynamisch stabilste Rutiloberflächenorientierung handelt [20], wurde sie in der Literatur viel diskutiert und ihre Wechselwirkung mit Goldpartikeln schon intensiver untersucht. Aus diesem Grunde lag das Hauptaugenmerk auf der Präparation und Charakterisierung der Wechselwirkung der TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche mit aufgedampftem Gold.

Bei höheren Temperaturen können thermisch aktivierte Umstrukturierungen der TiO_2 -Filme stattfinden, welche unter anderem dazu führen, dass der Titanoxidfilm nicht mehr völlig geschlossen ist und somit das Rheniumsubstrat einen Teil der aktiven Oberfläche darstellt, daher erschien es sinnvoll, zusätzlich den Einfluss des Sauerstoffs auf die Goldadsorption und -desorption von der Rheniumsubstratoberfläche genauer zu studieren. Dazu wurde zuerst die Golddesorption von der reinen Re(1010)-Oberfläche untersucht, um dann vergleichend mit den Daten der mit Sau-

erstoff vorbelegten Oberfläche Hinweise auf z. B. einen geänderten Wachstumsmechanismus (z. B. Dispersion oder Clusterbildung) zu erhalten.

6.1. Die (2x2)-Sauerstoffphase auf der Re(0001)-Oberfläche

Zur Erzeugung von Titandioxid-Filmen auf der Re(0001)-Oberfläche wurde grundsätzlich so vorgegangen, dass Titan in einer Sauerstoffatmosphäre auf die vorher durch eine Sauerstoffadsorptionsschicht passivierte Rheniumoberfläche aufgedampft wurde. Diese Prozedur soll das Eindiffundieren von Titanatomen in das Rheniumvolumen verhindern. Die Anwesenheit von Sauerstoff während der Präparation erfordert daher zunächst eine kurze Besprechung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Re(0001)-Oberfläche.

Eigenschaften der Sauerstoff (2x2)-Phase auf der Re(0001)-Oberfläche

Sauerstoff erzeugt auf der reinen Re(0001)-Oberfläche nach einer Dosis von ca. 90 L, siehe dazu Kap. 6.1.1, eine (2x2) Überstruktur, die bereits mehrfach in der Literatur beschrieben wurde (z.B. [49, 50, 51]). Dabei sind die Einzelheiten der Sauerstoffadsorption und die Ursache der (2x2)-Überstruktur sehr umstritten: Im Allgemeinen wird angenommen, dass Sauerstoff dissoziativ auf der Re(0001)-Oberfläche chemisorbiert [49]. Dabei bildet sich eine geordnete Sauerstoffphase aus drei p(2x1)-Überstrukturdomänen, welche 120° gegeneinander verdreht sind und eine (2x2)-Phase suggerieren. Somit würde eine halbe Monolage atomaren Sauerstoffs die optimale Bedeckung zur Erzeugung der (2x2)-Phase darstellen [49]. Daneben existieren mindestens noch zwei Möglichkeiten, durch reine Adsorptionseffekte auf der (0001)-Oberfläche eine (2x2)-Struktur hervorzurufen [52]:

- durch eine echte (2x2)-Phase mit einer Bedeckung von θ = 0.25,
- und durch die nicht-primitive Elementarzelle einer Honigwabenstruktur (θ = 0.5), siehe Abbildung 6.1.

Diese (2x2)-Phase ist sehr stabil gegenüber dem Erhitzen im Vakuum und bleibt sogar nach Erwärmen in Wasserstoffatmosphäre erhalten [49]. Dooley *et. al.* berichteten, dass der Sauerstoff durch Erhitzen bis 1500 K vollständig entfernt werden könne [50].



Abbildung 6.1.: Honigwabenstruktur; die nicht-primitive Oberflächeneinheitszelle beinhaltet 2 O-Atome.

Aufschluss über die Art der Wechselwirkung bieten XPS-Untersuchungen. Ducros et. al. berichteten über eine Verschiebung des Re 4f-Signals in Re(0001)-Proben, welche Sauerstoff ausgesetzt waren und die charakteristische (2x2)-Struktur in den LEED-Bildern aufwiesen [51]. Diese Verschiebung wurde der Bildung eines Oberflächenoxidgemisches aus Re2O und ReO zugeschrieben; die damit verbundene Bedeckung der Oberfläche mit atomarem Sauerstoff liegt zwischen $0.5 < \theta < 1$ [51], die daraus resultierende Oxid-Schichtdicke beträgt etwa 2 Å [51]. Zaera et. al. konnten die Verschiebung des Re 4f-Signals in ihren Messungen nicht nachweisen und schließen somit die Bildung eines Oxids in den obersten Atomlagen aus [49]. Von Morant et. al. wurde die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Re(0001)-Oberfläche über einen großen Dosis- und Temperaturbereich untersucht. Dabei wurde bei Adsorptionstemperaturen von T \leq 630 K nur eine Verbreiterung des Re 4f XP-Signals festgestellt, wurde bei höheren Temperaturen Sauerstoff angeboten, verschob sich das Re $4f_{7/2}$ -Signal bis zu 1.1 ± 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien [53]. Dabei wird die Verbreiterung des Signals auf eine Einlagerung von atomarem Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich und die Erhöhung der Re 4f-Bindungsenergie um 1.1 eV auf die Bildung von ReO zurückgeführt [53]. Morant et. al. zeigen auch XP-Daten der Sauerstoffregion bei 526 - 536 eV, der O 1s-Peak ist stark asymmetrisch und kann mit mindestens zwei Maxima gefittet werden. Sie schreiben das Maximum bei 530.3 eV dem eingelagerten Sauerstoff zu, das schwächere Maximum bei 532 eV wird dem Sauerstoff direkt an der Oberfläche zugeordnet [53].



(a) Fit der XP-Daten der Re 4f-Region der reinen Re(0001)- (schwarz) und der (2x2)O/Re(0001)-Oberfläche (rot).



(b) XP-Spektrum der O 1s-Region; der Sauerstoff 1s-Peak kann hier mit zwei Peaks gefittet werden.

Abbildung 6.2.: XP-Spekten der Re-4f-Region (a) der reinen Re(0001)- und der (2x2)O/Re(0001)-Oberfläche und die O-1s-Regionen (b) der (2x2)-Sauerstoffphase

In Abbildung 6.2(a) sind zum Vergleich die Anpassungen nach Untergrundabzug der XP-Spektren für die Re 4f-Region von der reinen Re(0001) und der (2x2)-Phase gezeigt. Es kann keine Signalverbreiterung gefunden werden und die Verschiebung

zu höheren Bindungsenergien liegt bei etwa 0.1 ± 0.1 eV. Dies ist auch nicht verwunderlich, da in dieser Arbeit ein Rheniumeinkristall verwendet wurde und somit dieses Signal vor allem durch die Volumenrheniumatome beeinflusst wird, welche nicht mit Sauerstoff in Kontakt treten.

Deutlicher ist, dass auch in unserem Fall der O 1s-Peak mit zwei Maxima, bei 530 eV und 531.7 eV, angepasst werden kann. Diese Peaks sind nach Morant *et. al.* zum einen einer Sauerstoffspezies in Rheniumoxid (ReO) oder eingelagertem Sauerstoff in den ersten Rheniumatomlagen, hier $E_B = 530$ eV, und zum anderen an der Ober-fläche adsorbierten atomaren Sauerstoffs, hier bei $E_B = 531.7$ eV, zuzuordnen [53]. Allerdings muss beachtet werden, dass Morant *et. al.* eine polykristalline Re-Probe untersucht haben. Durch die Anwesenheit unterschiedlicher Mikrokristallite kann das O-Re-Wechselwirkungsverhalten im Detail etwas anders sein.



Abbildung 6.3.: LEED-Bild (71 eV) der (2x2)-Sauerstoffphase mit eingezeichneten Gittervektoren Re(0001) (schwarz) und Sauerstoff (rot).

In Abbildung 6.3 ist das typische LEED-Bild der (2x2)-Phase gezeigt. In dieser Abbildung ist der (0,0)-Reflex nicht von der Elektronenkanone verdeckt, weil der Kristallit leicht gegenüber der normalen Einfallsrichtung verkippt war.
6.1.1. Präparation der Sauerstoff (2x2)-Phase auf der Re(0001)-Oberfläche

Um die (2x2)-Überstruktur auf der Rhenium(0001)-Oberfläche herzustellen, wurde der Kristall in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) innerhalb von ca. 3 Minuten auf 800 K erhitzt. Nach 2 Minuten Halten bei 800 K wurde die Heizung abgestellt und die Sauerstoffzufuhr bei einer Substrattemperatur von 500 K unterbrochen. Danach konnte auf dem LEED-Schirm die (2x2)-Überstruktur im LEED beobachtet werden.

6.2. Präparation und Charakterisierung von TiO₂-Filmen auf Re(0001)

Durch die Wahl von geeigneten metallischen und auch oxidischen Substratoberflächen lassen sich Titandioxidfilme bestimmter Oberflächenorientierung aber auch bestimmter Modifikation darstellen, zu denken ist hier an Rutil, Anatas und Brookit. Um zu den gewünschten Filmen und Orientierungen zu gelangen, sind in der Regel bestimmte thermodynamische Bedingungen, z.B. bezüglich Temperatur und/oder Sauerstoffpartialdruck einzuhalten. So zeigte sich, dass allein durch unterschiedliche Sauerstoffpartialdrucke auf der Mo(110)-Oberfläche sowohl die Rutil(100)[54] ($p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar) als auch die Rutil(110)-Oberfläche [55]($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) erzeugt werden kann.

Werden auf Pt(111) TiO₂-Filme präpariert, bildet sich zuerst eine nahezu geschlossene Lage [56], auf welcher dann bei weiterer Bedampfung Inseln mit (100)-Oberflächenorientierung aufwachsen [57]. Die gleiche TiO₂(100)-Fläche bildet sich auch auf Mo(110) aus [54].

Die thermodynamisch stabilste Titandioxidfläche, die (110)-Orientierung, entsteht z.B. auf W(100)[58], Ru(0001) [59], Mo(110) [55] und Ni(110)-Oberflächen [60].

Die (2x1) rekonstruierte TiO₂(011)-Oberflächenorientierung konnte bis jetzt jedoch nur auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche durch Epitaxie erzeugt werden [10, 12].

Dünne Filme in der Anatas Modifikation konnten auf z. B. LaAlO₃ (z.B. Anatas(012)/(110)LAO und Anatas(100)/(001)LAO)[61] und SrTiO₃ (z.B. Anatas(001)/(0001)STO) [62] dargestellt werden. Männig *et. al.* gelang es auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche, epitaktisch TiO₂ mit der (110)-Orientierung zu präparieren [59]. Auf Grund ähnlicher Gitterparameter von Ruthenium (Ruthenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Packung mit a = 2.71 Å, b = 2.71 Å und c = 4.28 Å) und Rhenium (a = 2.76 Å, b = 2.76 Å und c = 4.45 Å) lässt sich generell erwarten, dass sich auch auf dem Re(0001)-Substrat (110)-orientierte Rutil-Filme erzeugen lassen, sofern ähnliche Präparationsbedingungen (Titanfluss, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur) gewählt werden.

In diesem Teil der Arbeit geht es um die Art des epitaktischen Wachstums von Titandioxid auf der Re(0001)-Oberfläche. Dazu wurden verschiedene Präparationsbedingungen ausprobiert und die entstehenden Filme mit den Methoden LEED, LEIS und XPS untersucht und charakterisiert.

6.2.1. Titan-Flusseichung durch lonenstreuung

Eine wichtige Voraussetzung für homogenes Filmwachstum ist, dass das aufgedampfte Material *kontinuierlich* aufwächst und auf der Probe gleichmäßig verteilt ist. Um dies zu kontrollieren, wurde die Probe mittels LEIS (siehe 3.4) untersucht. Dabei wurde angenommen, dass bis zum Erreichen einer Lage Titan die Intensität des Titansignals proportional zu der auf der Oberfläche vorhandenen Menge ist. Nach Vollendung einer geschlossenen Lage nimmt die Intensität des Adsorbat-LEIS-Signals nicht weiter zu. Da LEIS eine oberflächensensitive Methode ist, können lediglich Aussagen zu Konzentrationen von der obersten Lage, aber nicht zu Schichtdicken getroffen werden.

Der Titanfluss wurde durch kumulatives Aufdampfen von Titan auf die reine sauerstofffreie Re(0001)-Oberfläche bestimmt. Dazu wurde in 10 bzw. 20 Sekunden Schritten bei einem Titanfluss von 10 nA bzw. 20 nA (Anzeige am *EFM3-Verdampfer*) aufgedampft und sofort mittels LEIS vermessen. Während der Messung bestand in der Kammer eine Heliumatmosphäre, der Heliumpartialdruck betrug p_{He} = $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Es wurde während der Titanadsorption kein Sauerstoff angeboten. Ein Beispiel für eine solche Aufdampfserie ist in Abbildung 6.4 dargestellt.



Abbildung 6.4.: LEIS-Spektren einer Titan-Aufdampfserie auf der Re(0001)-Oberfläche; Zeitinkrement zwischen zwei Aufdampfschritten 10 s; Titanfluss = 20 nA.



Abbildung 6.5.: Differenzspektren der Aufdampfserie aus Abb. 6.4; schwarzes Spektrum: reine Re(0001)-Oberfläche.

Die Verdampfungsdauer, die zum Abschluss einer geschlossenen Lage Titan benö-

tigt wird, wurde wie folgt bestimmt: Von den LEIS-Spektren, die nach der Titanadsorption erhalten wurden, wurde das Spektrum der reinen Rhenium-Oberfläche, welches zu Beginn des Experiments erhalten wurde, subtrahiert. Aus den Differenzspektren, die in Abb. 6.5 aufgetragen sind, wurde der Flächeninhalt der Titan- und Rheniumsignale bestimmt und wie in Abb. 6.6 zu sehen gegen die Aufdampfzeit aufgetragen.



Abbildung 6.6.: Auftragung der Titan-Aufdampfzeit gegen die Flächeninhalte der Titan- und Rhenium-Signale; Titanfluss = 20 nA.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der benötigten Dauer zur Bildung der ersten Monolage aus den LEIS-Spektren ist, die Intensitätszunahme des Titan bzw. die Abnahme des Rhenium-Signals in den Ionenstreusprektren gegen die Aufdampfzeit aufzutragen. Auch hier sollte ein Knick bei der Bildung einer Monolage auftreten, siehe dazu Abb. 6.7.

Wird für das Aufwachsen von Titan auf Rhenium Lagenwachstum angenommen, sollte sich eine Monolage Titan nach 70 \pm 10 Sekunden bilden.



Abbildung 6.7.: Signalintenesität von Titan (820 eV) und Rhenium (933 eV), aufgetragen gegen die Ti-Aufdampfzeit.

Um eine einheitliche Bedampfungsrate in allen Experimenten zu garantieren, wurde diese in regelmäßigen Abständen überprüft. Die Dicke der Titanoxidfilme wird im Folgenden immer in Monolagenäquivalenten-Titan (MLE) angegeben. Dabei entspricht das Angebot von 70 Sekunden Titan unter den entsprechenden Verdampfereinstellungen einem Monolagenäquivalent (MLE).

Würde Titan mit seiner eigenen Gitterkonstante von a = 2.95 Å auf dem Rheniumsubstrat aufwachsen, so wären $1.324 \cdot 10^{15}$ Titanatome notwendig, um die 1 cm² große Kristalloberfläche zu bedecken.

Ausgehend für den Fall von einer Lage TiO₂(110) mit 2 TiO₂-Einheiten pro Einheitszelle, wären für die Bedeckung der Kristalloberfläche $1.04 \cdot 10^{15}$ Ti-Atome, dies entspricht etwa 78.5% einer geschlossenen Titanlage, nötig. Damit ließe sich theoretisch für die (110)-Fläche mit einem Lagenabstand von 3.3 Å [58] die Schichtdicke bestimmen, die aber so nicht stimmen muss, da unter den genutzten Präparationsbedingungen u.U. schon Titan und Sauerstoff in das Rheniumvolumen eindringen können und somit die reale Schichtdicke eine ganz andere sein kann [56, 58]. Insofern werden die Schichtdicken in dieser Arbeit, wie zuvor beschrieben, in MLE-Titan angegeben.

6.2.2. Präparation der TiO₂-Filme auf Re(0001)

Für die Präparation stöchiometrischer TiO₂-Filme auf der Re(0001)-Oberfläche wurde die Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar auf eine Temperatur von 850 K über Widerstandsheizung erhitzt. Dabei wurde zuerst die durch Sauerstoff induzierte (2x2)-Phase hergestellt, siehe Kapitel 6.1. Nach 3 Minuten Sauerstoffangebot wurde Titan, welches mit einem Elektronenstrahlverdampfer (EFM3) verdampft wurde, im Sauerstoffstrom auf der Probe deponiert. Die Titanadsorption wurde nach 5 Minuten unterbrochen, um den entstandenen Film in Sauerstoff zu tempern. Danach wurde die Titandeposition fortgesetzt. Dieser Zyklus wurde bis zum Erreichen der gewünschten Filmdicke wiederholt. Im letzten Schritt wurde die Probe ca. 10 - 15 Minuten zur Homogenisierung in Sauerstoff (p_{O2} = $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei T = 850 K getempert. Dann wurde die Widerstandsheizung ausgestellt. Bei einer Temperatur von 500 K wurde schließlich auch die Sauerstoffzufuhr unterbrochen.

Im Anschluss an die Präparation wurden die Filme bei Raumtemperatur mit LEED, LEIS und XPS untersucht.

6.2.3. XPS von TiO₂-Filmen auf Re(0001)

In den nachfolgenden Ausführungen wird das Wachstum von Titanoxid auf Re(0001) besprochen werden. Um die Stöchiometrie der aufwachsenden Phase zu bestimmen, wurde Rumpfphotoelektronenspektroskopie (XPS) genutzt. Da die Bestimmung der Stöchiometrie eine sehr genaue Messung der Signal-Energielagen erfordert, müssen die in der Regel recht verrauschten XP-Spektren meistens bearbeitet werden (Untergrundabzug, Anpassung unter Berücksichtigung u.U. mehrerer eng beieinanderliegender Signalfunktionen). Daher soll an dieser Stelle die Signalanpassung kurz erläutert werden.

Die Intensität der Peaks wird über ihre Fläche bestimmt, daher erfolgt vor der Integration ein Untergrundabzug nach Shirley [36]. In Abbildung 6.8 sind Übersichtsspektren zum einem des verwendeten Rheniumkristalls (schwarzes Spektrum) und zum anderen eines dicken 56 MLE TiO₂-Films (rotes Spektrum) auf Rhenium gezeigt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass der Untergrundabzug für jedes Spektrum individuell erfolgen muss, da der Anteil an Sekundärelektronen, die für den starken Untergrundanstieg verantwortlich sind, im Fall des reinen Metalls deutlich höher ausfällt.



Abbildung 6.8.: Übersichtsspektrum des Rheniumkristalls (schwarz) und eines dicken 56 MLE TiO₂-Films (rot).

Die Signalanpassung wurde mit dem Programm *XPS-Peak* vorgenommen. Die Signale wurden mit einer gemischten Gauß-Lorentz-Funktion angepasst. Die Eichung der Energieskala erfolgte an der Fermikante und bei dickeren TiO₂-Filmen anhand von bekannten Signalpositionen wie z.B. Re $4f_{7/2}$ (40.1 eV [63]).

6.2.4. Die Moiré-Phase ($\theta = 2$ MLE)

LEED-Ergebnisse

Nach einem Angebot von etwa 2 ML-Äquivalenten Titan (dies entspricht einer Aufdampfzeit von etwa 150 Sekunden bei einem Ti-Fluss von 20 nA) in Sauerstoff (p = $5 \cdot 10^{-7}$ mbar) und bei einer Substrattemperatur von 850 K wird im LEED eine geordnete (10x10)-Überstruktur, ein Moiré¹ sichtbar, siehe Abbildung 6.9.

¹Die deutsche Bezeichnung für das Wort Moiré ist Fleckenmuster, welches bei der Überlagerung von Rastern oder Linien entstehen kann.



Abbildung 6.9.: (10x10)- LEED-Phase; 50 eV.

Diese Überstruktur lässt sich durch die Koinzidenz zweier hexagonaler Gitter erklären. In Abbildung 6.10 ist dies für zwei hexagonale Gitter mit a = 2.76 Å und a = 3 Å dargestellt. Da die Lage der Re(0001)-Grundgitterreflexe und die dazugehörige Gitterkonstante, a = 2.761 Å, bekannt sind, kann aus den intensivsten Überstrukturreflexen eine Gitterkonstante von 3 ± 0.2 Å für die aufwachsende Phase bestimmt werden. Dies könnte durchaus durch das aufwachsende Titangitter hervorgerufen werden, würde Titan mit seiner eigenen Gitterkonstante auf der Rhenium(0001)-Oberfläche aufwachsen, so würde sich eine Periodenlänge von ungefähr 10 ergeben.



Abbildung 6.10.: Durch die Überlagerung zweier hexagonaler Gitter mit den Gitterkonstanten a = 2.76 Å (blau) und a = 3 Å (grün) entstehendes Moiré.



Rumpfphotoelektronenspektroskopie der Moiré-Phase

(b) XP-Spektrum der Ti 2p Region.

Abbildung 6.11.: XP-Spektren der O 1s-Region (a) und Ti 2p-Region (b) der Moiré-Phase.

In Abbildung 6.11 sind die XP-Spektren der Sauerstoff-1s- und Titan-2p-Region gezeigt. Das Sauerstoffsignal ist zu höheren Bindungsenergien leicht asymmetrisch, Abb. 6.11(a). Das Signal kann mit zwei Peaks unterlegt werden. Der intensivere O 1s (1)-Anteil erscheint bei einer Bindungsenergie von 530.0 eV (dies ist die gleiche Bindungsenergie, wie sie in den dicken Titandioxidfilmen gefunden wird) und der schwächere O 1s (2)-Anteil bei einer Bindungsenergie von 531.7 eV (einer Bindungsenergie, wie sie Sauerstoff direkt auf der Rheniumoberfläche zugeschrieben wird [53]).

Das XP-Spektrum der Ti 2p-Region zeigt nur schwache Titan-Signale. Die Titan-Peaks sind auf der niederenergetischen Seite leicht asymmetrisch, das heißt, es sind unter Umständen Anteile von unterkoordiniertem Titan mit einer Oxidationsstufe <(+4) vorhanden, durch Pfeile im Spektrum 6.11(b) gekennzeichnet. Leider konnten auf Grund der geringen Intensität die Titan $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ - Signale nicht sinnvoll entfaltet werden, so dass die hier angegebenen Werte lediglich als Anhaltspunkte gesehen werden sollten, um die Fläche unter den Peaks zu bestimmen.

Ionenstreuungsergebnisse der Moiré-Phase

In den LEIS-Spektren der Moiré-Phase sind kaum noch Streuanteile von der Rheniumoberfläche erkennbar. Es kann demzufolge davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche nahezu vollständig mit Titanoxid bedeckt ist.



Abbildung 6.12.: LEIS-Spektren der reinen Re-Oberfläche (schwarz), eines 0.85 MLE dicken TiO₂-Films (b) und eines 2,1 MLE dicken TiO₂-Films (c).

Diskussion der Moiré-Phase

Nach dem Angebot von 2 MLE Titan in Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2}=5\cdot 10^{-7}$ mbar) bildet sich auf der Re(0001)-Oberfläche eine nahezu geschlossene Schicht, welches ein hexagonales Beugungsbild mit einem Gittervektor von 3 Å hervorruft.

Aus Arbeiten zum Wachstum von TiO₂ auf Ru(0001) ist eine ähnliche Phase bekannt, welche sich durch eine $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ LEED-Überstruktur auszeichnet. Der sich daraus ergebende Gitterparameter für die aufwachsende Phase wurde zu 3 Å bestimmt [10, 59]. Die zum gleichen System durchgeführte RTM-Studie zeigt jedoch, dass die Oberfläche nicht vollständig geschlossen ist [59]. Es wird angenommen, dass an den Rändern der Titanoxidphase unterkoordiniertes Titan vorliegt [59]. Ähnlich könnte es sich auch in unserem Fall verhalten, was das Auftreten der zwei energetisch leicht unterschiedlichen Sauerstoffspezies erklären würde.

Das Auftreten eines hexagonalen Gitters mit einer Gitterkonstante von 3 Å beim Aufwachsen von Titanoxid wurde auch von Badyal *et. al.* und Männig *et. al.* auf Ru(0001) [10, 59, 64], von Boffa *et. al.* und Ostermann auf Pt(111) [56, 65] und Papageorgion *et. al.* auf Ni(110) [60] gefunden.

Sowohl Badyal [64], Männig [59] und Rosenthal [10] als auch Papageorgion [60] interpretieren die Phase als eine Schichtung aus einem hexagonalen Sauerstoff-Gitter, gefolgt von einem hexagonalen Titan-Gitter, auf welches wieder ein hexagonales Sauerstoffgitter folgt, ähnlich der NaCl(111)-Oberfläche, in der sowohl Cl-Ionen als auch Na-Ionen jedes für sich ein zweidimensionales hexagonales Gitter bilden [64, 60].

Boffa erklärt das Auftreten der "3 Å-Gitterkonstante" mit einer Vergrößerung der Bindungsabstände zwischen den Sauerstoffatomen, die im direkten Kontakt mit der Pt-Oberfläche stehen, verglichen mit den Abständen im TiO₂-Volumen [56]. Ähnlich verhält es sich bei dem System Eisenoxid auf Pt(111) [66].

In den Arbeiten von Männig [59] wird das Auftreten der Moiré-Struktur als Monolageneichung verwendet, so dass über das genaue Angebot an Titan, das zur Bildung dieser Phase erforderlich ist, keine Angaben gemacht werden. In unserem Fall ist jedoch die doppelte Menge einer Ti-Monolage notwendig, um diese Phase auszubilden. Eine Erklärung könnte sein, dass unter den gewählten Präparationsbedingungen schon die Diffusion von Titan und Sauerstoff in das Rheniumvolumen aktiviert ist, wie es in Arbeiten von McCavish *et. al.* beschrieben wird [58], und somit ein größeres Angebot von Titan aus der Gasphase nötig ist, um die Oberfläche vollständig zu bedecken.

6.2.5. Titanoxid-Filme mit größerer Schichtdicke ($\theta > 2$ MLE)

Wird auf die Moiré-Phase unter den beschriebenen Versuchsbedingungen weiter Titanoxid aufgebracht, so bildet sich eine weitere geordnete Phase mit hexagonaler Symmetrie, wie an den entstehenden hexagonalen LEED-Bildern im untersuchten Schichtdickenbereich von 5 - 56 MLE gesehen werden kann. Da es keine hexagonale Titanoxid-Phase mit TiO₂-Stöchiometrie gibt, muss das Beugungsbild anders erklärt werden. Die stabilsten Titandioxidoberflächen haben eine rechteckige Einheitszelle (siehe Kap. 2.2.1). Werden rechteckige Einheitszellen in drei Domänen angeordnet, die jeweils 120° gegeneinander verdreht sind, so kann ein hexagonales Bild konstruiert werden.



Abbildung 6.13.: Überlagerung von drei Rechtecken, die jeweils in 4 Rechtecke unterteilt und um 120° gegeneinander verdreht sind - Die Überlagerung erzeugt hexagonale Symmetrie (hier verdeutlicht durch das rote und grüne Sechseck).

Ist die Position der Rheniumgrundgitterreflexe über einen größeren Energiebereich bekannt, so können aus dem Vergleich der Beugungsbilder der Titanoxid-Phase und der Rheniumoberfläche die Einheitszellenparameter der Adsorbatoberfläche bestimmt werden, wenn die Kristallposition in beiden Beugungsexperimenten identisch gewählt wurde.

Wird diese Methode hier angewandt, so lässt sich die Dimension der Oberflächeneinheitszelle der Titanoxid-Phase zu a = 3.2 ± 0.2 Å und b = 6.5 ± 0.2 Å errechnen. Diese Werte entsprechen nahezu den theoretischen Werten der TiO₂(110)-Oberfläche mit a = 2.95 Å und b = 6.5 Å [9].

Werden die so gewonnenen Werte zur Simulation eines LEED-Bildes verwendet, ergibt sich das in Abb. 6.14(b) gezeigte Beugungsmuster:



(a) Realraumdarstellung eines hexagonalen Substrats mit einer aufwachsenden rechteckigen Phase.



(b) Simulation eines LEED-Bildes, das durch die Überlagerung dreier rechteckiger Dömänen, welche um 120° gegeneinander verdreht sind, entsteht.

Abbildung 6.14.: Entstehung eines hexagonalen LEED-Bildes auf einem hexagonalen Substrat mit a = 2.76 Å und aufwachsender rechteckiger Adsorbat Einheitszelle mit a = 3.2 Å und b = 6.5 Å; die Simulation wurde mit dem Programm *LEEDpat 2.0* erstellt.

In Abb. 6.14(a) ist das hexagonale Gitter der Re(0001)-Oberfläche (grünes Netz) und die rechteckige Einheitszellen der adsorbierenden Phase mit a = 3.2 Å und b = 6.5Å (schwarze Punkte) im Realraum dargestellt. Wächst diese rechteckige Adsorbatphase in drei Domänen auf, so kann sich bei geeigneter Domänengröße [28] ein hexagonales LEED-Bild ergeben. Dieses LEED-Bild ist in Abb. 6.14(b) gezeigt. Die Domänen mit den zugehörigen Basisvektoren sind farblich unterschiedlich markiert (grün, rot, blau). Die Positionen der Substratgrundgitterreflexe sind mit offenen Kreisen gekennzeichnet.



Abbildung 6.15.: LEED-Bild eines 45 MLE dicken TiO₂-Films bei 100 eV.

Werden die LEED-Bilder verschieden dicker Filme miteinander verglichen, so können Informationen zum Wachstumsmechanismus gewonnen werden.

Die Änderung der Oberflächengeometrie mit zunehmender Schichtdicke ist in Abb. 6.16 dargestellt. Ausgehend von der reinen Oberfläche entsteht zunächst ein Moiré (Abb. 6.16(b)). Diese Phase bedeckt die Oberfläche gleichmäßig und bildet einen nahezu geschlossenen Film, siehe Kap. 6.2.4. Im Übergang zu dickeren Schichten, im Bereich um 5-15 MLE (Abbildungen 6.16(c)-6.16(e)), wird die Struktur streifig, wobei das hexagonale Beugungsbild allerdings immer erkennbar bleibt. Die von der Moiré-Lage stammenden Reflexe in z.B. (1,0)-Position bezüglich der Rhenium-Oberfläche bleiben weiterhin gut sichtbar und sind sehr intensiv. Erst bei Filmen von 56 MLE Dicke (Abb. 6.16(h)) sind diese kaum bis gar nicht mehr erkennbar. Das heißt bei etwa 56 MLE dicken Filmen sind die Nanokristallite soweit zusammengewachsen, dass die Moiré-Phase nicht mehr durchscheint.

Da die Reflexe in z.B. (1,0) Position bezüglich der Rheniumoberfläche, welche durch die Moiré-Phase entstehen, über einen großen Schichtdickenbereich sichtbar sind, kann dies ein erster Hinweis auf das Aufwachsen von Inseln sein. Das heißt der Titanoxidfilm wächst nach Abschluss der Moiré-Phase nicht weiter in geschlossenen Lagen auf, sondern bildet Kristallite, deren nominale Oberflächen, nämlich die Rutil(110)-Fläche, das hexagonale Beugungsbild hervorrufen.

Weiterhin ist erkennbar, dass die TiO₂-induzierten LEED-Reflexe mit zunehmender Schichtdicke weniger streifig sind und schärfer werden, was für besser geordnete Oberflächen spricht.

Wächst Titandioxid in Inselform auf, so könnten Beugungsanteile von den Seitenflächen (Facetten) der Inseln ebenfalls im LEED-Bild erscheinen. Diese Facettenreflexe bewegen sich, wie alle Reflexe, mit zunehmender Elektronenenergie natürlich ebenfalls auf den (0,0)-Reflex ihrer Oberfläche zu. Dabei liegt dieser Reflex wegen der Verkippung der Seitenflächen in der Regel nicht im Ursprung des LEED-Schirms, so dass die Facettenreflexe mit zunehmender Elektronenenergie nicht zur Mitte des LEED-Schirmes wandern, sondern in davon abweichende Richtungen, und auf diese Weise "laufende" Reflexe erzeugen.

Das Auftreten von Facettenreflexen kann erstmals bei einer Schichtdicke von etwa 10 MLE beobachtet werden. Hier sind schwache laufende Reflexe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung erkennbar. Aus thermodynamischen Überlegungen wäre das Auftreten von (100) und (011) Facettenoberflächen denkbar. Auf Grund der schlechten Auflösbarkeit der Facettenreflexe und deren Positionsbestimmung beim Durchlaufen der zur TiO₂ (110)-Oberfläche gehörenden Reflexe wurde an dieser Stelle auf eine Facettenanalyse aus den LEED-Bildern verzichtet. Eine eindeutige Aufklärung könnte durch Oberflächen-Röntgenbeugungsuntersuchungen erfolgen. 6.2. Präparation und Charakterisierung von TiO₂-Filmen auf Re(0001)



Abbildung 6.16.: LEED-Beugungsbilder von TiO₂-Filmen mit wachsenden Filmdi-82 cken von der reinen Re-Substratoberfläche (a) bis zu 56 MLE dicken Filmen (h) unter Angabe der Monolagenäquivalente Ti; 55 eV.



Rumpfphotoelektronenspektroskopie dicker TiO₂-Filme (θ >2MLE)

Abbildung 6.17.: XP-Spektren der Ti 2p Region (a) und O 1s Region (b) eines 34 MLE dicken Titandioxidfilms; die Spektren sind mittels *XPS-Peak* angepasst worden. Es ist das Rohspektrum, der Gesamtfit (Fit), der Shirley-Untergrund (Shirley), die Anpassung der einzelnen Signale und das Rauschen, welches sich durch Subtraktion von Rohsignal und Gesamtfit ergibt, angegeben.

⁽b) O 1s-Region

Werden die präparierten Titanoxid-Filme mittels Rumpfphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, so weisen sie eine für TiO₂ typische Spin-Bahn-Kopplungskonstante von 5.7 eV auf, wobei die Bindungsenergien von Ti $2p_{3/2}$ bei 458.6 eV, Ti $2p_{1/2}$ bei 464.3 eV und O 1s bei 530.0 eV liegen.

Ein Vergleich mit den in Tabelle 6.1 zusammengestellten Literaturwerten zu Ti-Bindungsenergien in TiO_2 und Ti_2O_3 zeigt eindeutig, dass es sich bei den präparierten Filmen um Titan*di*oxid handelt.

Titanoxid	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	Spin-Bahn-Kopplung	O 1s
Ti ₂ O ₃	457.8 [67]	462.0 [68]	5.9 [59]	
	456.7 [59]	461.9 [56]		
TiO ₂	458.33 [69]	464.1 [56]	5.7 [59]	529.7 [70]
	458.6 [71]	464.3 [72]		529.9 [69]
	459.0 [73]	464.6 [68]		530.0 [71]
	459.2 [74]	465.0 [58]		530.2 [75]

Tabelle 6.1.: Literaturwerte für die Bindungsenergien der Ti 2p- und O 1s-Peaks für TiO₂ und Ti₂O₃; alle Angaben in [eV].

6.2.6. Zusammenfassung zum Wachstum von $TiO_2(110)$ auf Re(0001)

Wird einer sauerstoffbedeckten Rhenium(0001)-Oberfläche bei 850 K Titan in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar angeboten, so bildet sich zu Beginn eine nahezu geschlossene Lage von Titanoxid. Diese sogenannte Moiré-Phase zeichnet sich durch ein hexagonales LEED-Bild aus, welches durch die Überlagerung zweier 2-dimensionaler hexagonaler Netze hervorgerufen wird, siehe Abb. 6.10. Das aufwachsende Gitter weist dabei eine Gitterkonstante von 3 ± 0.2 Å auf. Ähnliche Strukturen wurden auch auf Pt(111) [56, 65], Ni(110) [60] und Ru(0001) [10, 59, 64] gefunden, wenn diese Oberflächen mit Titandioxid bedampft wurden. Badyal [64], Männig [59] und Rosenthal [10] als auch Papageorgion [60] interpretieren die Phase als eine Schichtung aus einem hexagonalen Sauerstoff-Gitter, gefolgt von einem hexagonalen Titan-Gitter, auf welches wieder ein hexagonales Sauerstoffgitter folgt. Aus den XP-Spektren der Moiré-Phase geht hervor, dass das Titan an der Oberflächen nicht vollständig in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Dies wird auch im Fall

von Ru(0001) [10, 59] beschrieben; das aus den Flächeninhalten des O 1s-Signals und der Titan 2p-Signale berechnete Verhältnis beträgt dabei jedoch 0,9 und entspricht einem stöchiometrischem Verhältnis O/Ti von 2.2 [10, 59]. Das Auftreten zweier Titan- und Sauerstoffspezies wird dabei dem Umstand zugeschrieben, dass der Film nicht vollständig geschlossen ist, wobei an den Rändern unterkoordiniertes Titan vorliegen könnte [10, 59]. Eine zweite Möglichkeit wäre, dass in den entsprechenden Lücken oder Tälern Titan in direktem Kontakt mit der Rheniumoberfläche aufwächst und dort eine Re-Ti-O-Schichtung vorliegt, welche kleinere Ti 2p-Bindungsenergien als im Fall der Re-O-Ti-O-Schichtung hervorruft [10]. Dies würde aber voraussetzen, dass sich auf der Rheniumoberfläche keine homogene Sauerstoff-Adsorptionsschicht bildet, was eher unwahrscheinlich ist.

Einen etwas genaueren Einblick in die strukturellen Verhältnisse ist über RTM-Untersuchungen möglich, die bislang allerdings noch nicht durchgeführt wurden. Dabei werden diese jedoch sicher ähnlich denen von Ru(0001) sein.

Die Titanoxidphase mit Schichtdicken >2 MLE zeichnet sich ebenfalls durch ein hexagonales LEED-Bild aus. Dieses Bild kann durch drei rechteckige Elementarzellen hervorgerufen werden. Wächst nämlich der Film in drei rechteckigen Domänen auf, welche um 120° gegeneinander verdreht sind, so können diese bei geeigneter Domänengröße [28] zum LEED-Bild beitragen.

Ist die Lage der Rheniumgrundgitterreflexe bei bestimmten Elektronenenergien bekannt, so können aus den LEED-Bildern der Titanoxidphase die Parameter der Oberflächeneinheitszelle bestimmt werden. Die Oberflächeneinheitszelle des aufwachsenden Films wurde zu a = 3.2 ± 0.2 Å und b = 6.5 ± 0.2 Å bestimmt. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit den in der Litertur gefundenen Angaben für die TiO₂(110)-Oberfläche. In Arbeiten von Papageorgion finden sich experimentelle Werte von a = 3.0 Å und b = 6.5 Å [60], Onishi *et. al.* bestimmten für a = 2.96 Å \pm 0.6 Å und b = 6.49 Å \pm 0.14 Å [24].

Die Titanoxidfilme können, abhängig von der Schichtdicke, in ihren LEED-Bildern auch Facettenreflexe aufweisen, die in $[1\overline{1}0]$ -Richtung laufen. Dabei bewegen sie sich nicht, wie die Grundgitterreflexe der nominalen Titanoxidoberfläche, zur Mitte des LEED-Schirms, sondern zum Rand.

D. Rosenthal [10] konstruierte aus den von Ramamoorthy *et. al.* [20] berechneten Oberflächenenergien und der daraus gewonnenen Wulff-Konstruktion [21] einen TiO₂-Kristallit mit nominaler (110)-Oberfläche, der in Abbildung 6.18 gezeigt ist. Aus den RTM-Arbeiten von Männig *et. al.* geht hervor, dass die aufwachsenden Kristallite selten eine hexagonale Form aufweisen, sondern vielmehr Parallelogramme bilden [10, 59], die in Abb. 6.18 durch grüne Linien gekennzeichnet sind. Somit würde die nominale (110)-Oberfläche von je zwei $\{100\}^2$ und $\{011\}$ Facettenoberflächen begrenzt werden [10].



Abbildung 6.18.: TiO₂-Kristallit mit der nomilalen (110)-Oberfläche (15° gegen die Papierebene verkippt) und den möglichen unrekonstruierten $\{110\}, \{100\}$ und $\{011\}$ Facettenoberflächen nach [10].

In anderen Arbeiten zum Wachstum von dünnen Rutil-Filmen finden sich keine Angaben zu solchen Facettenreflexen, lediglich McCavish *et. al.* beschreiben das Auftreten von Doppelreflexen, was der starken Stufung der Rutil(110)-Phase zugeschrieben wird [58].

Das Auftreten einer nahezu geschlossenen Titandioxidphase mit anschließendem Inselwachstum, welches durch die laufenden Reflexe eindeutig nachgewiesen ist, legt nahe, dass Titandioxid auf der Re(0001)-Oberfläche im Stranski-Krastanov Modus aufwächst. Dieser Wachstumsmodus konnte im übrigen auch für das System

²Die geschweiften Klammern stehen für einen Satz symmetrieäquivalenter Oberflächen

 $TiO_2(011)-(2x1)/Re(10\overline{1}0)$ [10, 12] und Rutil(110)/Ru(0001) [10, 59] bestimmt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 6.2.2) Titandioxid in Form dünner epitaktischer Filme präpariert werden konnte. Zuerst bildet sich eine nahezu vollständige Lage einer Zwischenspezies, welche die Rheniumoberfläche benetzt und mit aller Wahrscheinlichkeit aus einer O-Ti-O Schichtung besteht. Danach bilden sich Rutil-Kristallite mit der nominalen (110)-Oberfläche aus. Aus der Lage der Ti 2p- und O 1s-Signale kann auf stöchiometrisches Titandioxid (TiO₂) geschlossen werden.

6.3. Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Re(1010)-Oberfläche und die (1x3)2O-Phase

6.3.1. Modelle zur sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der Re(1010)-Oberfläche [1]

Unter Sauerstoffeinwirkung entsteht auf der Rhenium(1010)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung verschiedene Adsorbatphasen. Diese wurden bereits 1994 in der Dissertation von J. Lenz mittels LEED, ARUPS, HREELS, TDS und $\Delta \phi$ -Messungen untersucht [1, 76]. Die Rhenium (10 $\overline{1}0$)-Oberfläche bildet dosisabhängig (1xn)2O-Phasen, mit n = 3,4,5. Bei sehr niedrigen Bedeckungen finden sich noch eine (2x3)- und c(2x4)-Überstruktur. Dabei konnte der hier relevanten (1x3)2O-Struktur als Sättigungsstruktur ein Bedeckungsgrad von $\vartheta \ge 0.67$ zugeordnet werden. Kombinierte LEED- und $\Delta \phi$ -Messungen legen gleichzeitig eine strukturelle Veränderung der Substratoberfläche (Rekonstruktion) nahe. Dabei kann die Bildung eines Grenzflächenoxids ausgeschlossen werden, da der adsorbierte Sauerstoff vollständig durch Wasserstoff abreagiert wird [77]. Aus ARUPS-Messungen konnte die Symmetrie der (1x3)2O-Einheitszelle zu $C_{2\nu}$ bestimmt werden. In der Einheitszelle befinden sich zwei Sauerstoffatome. HREELS Messungen ergaben, dass die Sauerstoffatome entweder einen 3-fach koordinierten C_s-Platz oder einen brückenartigen C_1 -Platz einnehmen. In den möglichen Modellen wurde die C_s -Symmetrie mit einem hcp-artigen Adsorptionsplatz, bei welchem das adsorbierte Sauerstoffatom mit zwei nächsten Nachbarn aus der ersten Atomlage und einem nächsten Nachbarn aus der zweiten Atomlage koordiniert ist, als wahrscheinlichste Anordnung angenommen. Der Autor diskutierte drei Strukturmodelle:

Das pairing-row-Modell:



Abbildung 6.19.: Die Rhenium-Oberfläche vor der Rekonstruktion (mit eingezeichneter Auslenkung der Oberflächenatome); aus Ref. [1].

Diese Art der Rekonstruktion basiert auf einer horizontalen Auslenkung der Atome der obersten Lage, der adsorbierte Sauerstoff müsste beide Seiten der Gräben besetzen, so dass die Adsorbatteilchen sehr dicht benachbart wären. Dies würde jedoch zu einer starken repulsiven Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Sauerstoffatomen führen, was energetisch ungünstig erscheint. Durch die Verschiebung der Oberflächenatome wäre ein Periodizität von ca. 11 Å in [0001]-Richtung zu finden. Die durch Sauerstoff dekorierten Gräben wären etwas breiter als 2.761 Å.



Abbildung 6.20.: *Pairing-row*-Modell nach der Rekonstruktion (graue, weiße und schwarze Kreise Re-Atome; kleine schwarze Kreise O-Atome); aus [1].

Das *missing-row*-Modell:



Abbildung 6.21.: Missing-row-Modell nach der Rekonstruktion; aus [1].

Beim *missing row*-Modell der (1x3)2O-Rekonstruktion fehlt jede dritte Atomreihe der obersten Atomlage, die dabei entstehenden Gräben würden in etwa eine Breite von 5.5 Å aufweisen.

Das *buckling*-Modell:



(b) Nach der Rekonstruktion.

Abbildung 6.22.: Das *buckling*-Modell; aus [1] (graue und weiße Kreise symbolisieren die Re-Oberflächenatome; schwarze Kreise kennzeichnen die Lage des Sauerstoffs).

Wie in Abb. 6.22(a) durch Pfeile gekennzeichnet, werden sich die Oberflächenatome jeder dritten Reihe etwas absenken und die Rheniumatome in den dazu benachbarten Gräben etwas anheben.

Ausgehend von dieser Verschiebung würden die Gräben eine Breite von 5.5 Å und ein Periodizität von 11 Å in [0001]-Richtung aufweisen. Das Absenken der Rheniumatome jeder dritten Reihe würde in den Gräben zu einer Anhebung führen.

6.3.2. Präparation und Charakterisierung der (1x3)2O-Phase

Um die (1x3)2O-Überstruktur auf der Rhenium(1010)-Oberfläche herzustellen, wurde der Kristall in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) etwa 3 Minuten lang auf 900 K erhitzt. Nach 2 Minuten bei 900 K wurde die Heizung abgestellt und die Sauerstoffzufuhr bei einer Substrattemperatur von 550 K unterbrochen. Danach konnte auf dem LEED-Schirm die (1x3)-Überstruktur beobachtet werden.

6.3. Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Re $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche und die (1x3)2O-Phase



Abbildung 6.23.: Re(10-10), invertiertes LEED-Bild, E_p =80 eV.



Abbildung 6.24.: (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}$ 0), invertiertes LEED-Bild, E_p=80 eV.

In Zusammenarbeit mit S. Schwede konnten im Zuge der Betreuung seiner Diplomarbeit rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der durch Sauerstoff hervorgerufenen Rekonstruktion der Rhenium($10\overline{1}0$)-Oberfläche erhalten werden. Einige Ergebnisse sind in Abb. 6.25 gezeigt. Die Bilder wurden mit einem Tunnelstrom von 0.3 nA und einer Tunnelspannung von 0.5 V erhalten. Die Aufnahmen zeigen die Oberfläche, nachdem sie, wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, mit Sauerstoff behandelt wurde und im LEED-Bild die charakteristische (1x3)-Struktur zeigte.

Das RTM-Bild 6.25(a) zeigt einen 250 Å x 250 Å großen Ausschnitt der (1x3)2O/Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche. Es ist eine gestreifte Struktur mit hellen und dunklen Reihen erkennbar. Bei genauerer Betrachtung (siehe Abb. 6.25(b)) wird deutlich, dass die "Täler" in der Mitte eine Erhebung aufweisen.

In Abbildung 6.25(c) ist ein Ausschnitt aus der Abb. 6.25(b) zu sehen, in welcher ein Höhenprofil vermessen wurde. Die Reihen liegen ca. 11 Å auseinander und sind ca. 5.5 Å breit. Die Täler haben ebenfalls eine Breite von 5.5 Å und weisen eine Tiefe von ca. 1 Å auf. Die in der Mitte der Täler befindliche Erhebung ragt ca. 0.5 Å heraus.

6.3. We chselwirkung von Sauerstoff mit der Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche und die (1x3) 2O-Phase



(a) 250 Å x 250 Å, (1x3)2O/Re(1010) [11].



(b) 35 Å x 35 Å, (1x3)2O/Re(1010) [11].



(c) Ausschnitt aus der 35 Å x 35 Å, Aufnahme mit Höhenprofil [11].

Abbildung 6.25.: Die (1x3)2O/Re(1010) Struktur.

Unter der Annahme, dass der Sauerstoff auf Metalloberflächen in RTM-Aufnahmen meist als Vertiefung abgebildet wird, was vor allem an der starken Wechselwirkung der Sauerstoff p-Orbitale mit den Metall d-Orbitalen liegt und im Vergleich zum Metall beim Sauerstoff zu einer niedrigeren Elektronendichte am Ferminiveau führt [78], können die gemessenen Atomabstände direkt mit denen des Rheniums verglichen werden.

Die Periodizität von 11 Å in [0001]-Richtung und die Breite der Gräben von 5.5 Å sprechen für das *missing-row-* bzw. das *buckling-*Modell. Das *pairing-row-*Modell würde eine kleinere Grabenbreite aufweisen.

In den Gräben der sauerstoffinduzierten (1x3)-Struktur finden sich Erhöhungen von

0.5 Å, solche Erhöhungen können durch die abgesenkten Rheniumatome der obersten Lage hervorgerufen werden.

Sind die durchgeführten RTM-Messungen maßgeblich nicht nur von der elektronischen Struktur, sondern auch vom Abstand der Spitze zur Oberfläche bestimmt, weisen die Atomabstände und die Form der Gräben, wie in Abb. 6.25(b) gezeigt, auf das *buckling*-Modell als die wahrscheinlichste Variante der Oberflächenrekonstruktion hin.

Die unter der in Kap. 6.3.2 vorgestellten Präparation erhaltene Oberflächenrekonstruktion vom *buckling*-Typ dient in weiterführenden Experimenten als Templat für das Aufwachsen von Rutil(011)-(2x1)-Filmen (Kapitel 6.4) und die Adsorption von Gold (Kapitel 6.6).

6.4. Rutil TiO₂(011)-(2x1)/Re(10 $\overline{10}$)

Gegenstand von Kapitel 6.7 wird die Goldadsorption und -desorption von dünnen (2x1) rekonstruierten Rutil(011) Filmen sein. Daher sollen hier kurz die Präparation und die Morphologie der auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche aufgewachsenen Rutil TiO₂(011)-(2x1)-Filme besprochen werden. Wie schon in Kap. 2.2.1 ausgeführt, stellt die (011) Oberflächenorientierung des Rutils die zweitstabilste Oberflächenterminierung dar.



Abbildung 6.26.: Kugelmodell eines TiO₂-Nanokristallits mit der nominalen (011)-Oberfläche und zwei steilen (110) und zwei (011) Facetten (alle Flächen sind unrekonstruiert dargestellt); der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Verlauf der Gleitspiegelebene und die Re(10 $\overline{1}$ 0)-Einheitszelle (Titan (blau), Sauerstoff (rot)), aus [10].

In den Arbeiten von W. Kudernatsch und D. Rosenthal wurde ausführlich das epitaktische Wachstum von Rutil TiO₂ (011)-(2x1) auf Re(1010) mittels XPS, LEED, XRD, AES und LEIS untersucht [10, 12, 79]. TiO₂ wächst auf Re(1010) nach dem Stranski-Krastanov-Modus auf. Das heißt, es bildet sich zuerst ein geschlossener Film, auf welchem dann das Wachstum in dreidimensionalen Inseln erfolgt. Dabei bilden sich auch Kristallit-Facetten, die sich durch "laufende" Reflexe in den LEED-Bildern zu erkennen geben. In den Filmen finden sich drei Facettentypen. Facetten mit (110)-Orientierung, welche 67° zur Oberfläche geneigt und in den LEED-Bildern nicht erkennbar sind, sodann (2x1) rekonstruierte (011)-Oberflächen, welche 44° zur Oberfläche geneigt sind und die laufenden Reflexe hervorrufen [10, 12]. XRD-Messungen offenbarten schließlich noch einen gewissen Anteil an (100)-Facetten [10, 12].

Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Facettierung wieder ab, da die Inseln an Größe zunehmen und zusammenwachsen, wobei die Gräben zwischen den einzelnen Kristalliten langsam geschlossen werden.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Gold-Thermodesorptionsmessungen, Kapitel 6.7, wurden Rutilfilme mit einem unterschiedlich großen Facettenanteil als Substrat verwendet, wobei der 16 MLE dicke Film eine geringere Facettierung aufweist als der 8 MLE-Film.

6.4.1. Titanflusseichung mittels Auger-Elektronenspektroskopie

Zur Eichung des Titanflusses wurde Titan bei Raumtemperatur im UHV auf die Rhenium($10\overline{1}0$)-Oberfläche aufgedampft. Das Aufdampfen wurde immer nach 20 Sekunden unterbrochen, um ein Augerelektronenspektrum aufzunehmen und damit die Veränderungen in den Signalintensitäten von Rhenium und Titan zu registrieren.

In der Auftragung 6.27 ist die Veränderung des Ti/Re-AE-Signalverhältnisses gegen die Aufdampfzeit aufgetragen. Dabei können die *Knicke* im Kurvenverlauf dann für die Monolageneichung herangezogen werden, wenn Lagenwachstum erfolgt, da die *Knicke* jeweils mit der Bildung einer vollständigen Lage Titan korrelieren.



Abbildung 6.27.: Monolageneichung unter Verwendung des Rhenium/Titan-AES-Verhältnisses.

Somit wird eine Monolage Titan bei einer konstanten vorgegebenen Aufdampfrate von ca. 0.5 ± 0.1 MLE pro Minute nach 110-120 Sekunden gebildet. Die nachfolgenden Angaben der Dicke der Rutilfilme wird daher in Monolagenäquivalenten Titan (MLE) erfolgen.

6.4.2. Präparation der Rutil (011)-(2x1) Filme

Die verwendeten Rutilfilme wurden bei einer Probentemperatur von 900 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar präpariert. Dabei wurde auf die zuerst hergestellte und mit LEED überprüfte (1x3)2O-Struktur auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche Titan in Sauerstoffatmosphäre aufgedampft. Dabei wurde Titan bei einem Fluss von 0.5 MLE/min für fünf Minuten aufgebracht. Dann wurde die Titanzufuhr gestoppt und die Oberfläche drei Minuten in Sauerstoff ($2 \cdot 10^{-6}$ mbar) getempert. Dieser Schritt dient dem Ausheilen der Oberfläche und führt zur Bildung relativ "glatter" Filme [10][80]. Dieser Zyklus wurde für die stark facettierten (8 MLE) Filme dreimal und für die Filme mit geringem Facettenanteil (16 MLE) sechsmal wiederholt. Nach dem letzten Titanaufdampfschritt wurde die Probe bei 900 K bis zu 20 Minuten in Sauerstoff ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) getempert, dann wurde die Elektronenstoßheizung ausgestellt und die Sauerstoffzufuhr bei einer Substrattemperatur von 550 K unterbrochen.

6.4.3. Die Struktur der Rutil(011)-(2x1) Phase: RTM- und LEED-Resultate





(a) Schema der pg(2x2)-Struktur
(schwarz) bezüglich der Re(1010)Oberfläche (grün) nach[10].

(b) 21 MLE Film; 60eV.



(c) 300 Å x 300 Å Ausschnitt eines 20 ML Rutil(011)-(2x1) Films (I = 2 nA; U = 2 V).

```
Abbildung 6.28.: LEED- und RTM-Aufnahmen von Rutil-Filmen der Dicke ≥ 20 MLE, aus [11].
```

Das Beugungsbild der Rutil TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche zeichnet sich durch das Fehlen der $(n \pm \frac{1}{2}, 0)$ Reflexe aus. Dies wird durch die charakteristische, senkrecht zur Oberfläche und parallel zur [1210] Richtung des Rheniumkristalls gerichtete Gleitspiegelebene, siehe dazu auch Abb. 6.26 und 6.28(a), hervorgerufen [10, 12].

In Abb. 6.28(b) ist eine RTM-Aufnahme eines 20 MLE TiO_2 -Films gezeigt. Es sind Terrassen mit einer einheitlichen Orientierung auf der Oberfläche zu sehen. Die Höhenunterschiede zwischen den Terrassen liegen zwischen 3 Å und 12 Å. Die flachen Bereiche der Terrassen weisen eine Reihenstruktur auf. Die Reihen sind ca. 9 Å voneinander entfernt und durch Täler von 1 Å Tiefe getrennt [11].

Dünnere Filme \geq 6.8 MLE zeichnen sich ebenfalls durch die typische pg(2x2)-Struktur aus. Zusätzlich finden sich in den Beugungsbildern jedoch "laufende" Reflexe. Dieses Phänomen wird durch Facetten hervorgerufen. Ihr (0,0)-Reflex liegt außerhalb des LEED-Schirms, was dazu führt, dass die zur Facette gehörigen Reflexe zum Rand des LEED-Schirms wandern [10].



Abbildung 6.29.: 1000 Å x 1000 Å Ausschnitt eines 10 ML Films (I = 0.3 nA; U = 1 V); aus [11].

Die RTM-Aufnahme 6.29 zeigt eine etwa 10 ML dicke TiO₂-Aufdampfschicht. Die Oberfläche ist mit Inseln bedeckt. Die Inseln haben Ausdehnungen von 100 Å bis 1000 Å und sind durch tiefe Täler von einander getrennt (ca. 65 Å Tiefe) [11]. Die gezeigten RTM-Aufnahmen geben einen genaueren Einblick in den Wachstumsmechanismus von TiO₂ auf Re(1010) und weisen entweder auf ein reines Volmer-Weber-Wachstum oder auf ein Stranski-Krastanov-Wachstumsmechanismus hin. Dies lässt sich bei den relativ großen Schichtdicken nicht voneinander unterscheiden.

6.4.4. Thermische Stabilität der Rutil(011)-(2x1) Filme

Für die Thermodesorptionsuntersuchungen in Kap. 6.7 ist die Kenntnis über das Verhalten der Oxidfilme beim Erwärmen ausgesprochen wichtig, um Einflüsse wie z.B. Umordnung des Films, Diffusion in das Substratkristallvolumen etc. zu verstehen.

Um die Stabilität der einzelnen Filme beim Erhitzen im UHV zu untersuchen, wurde der frisch präparierte Film mit definierter Heizrate (β = 4.2 K/s) auf verschiedene Endtemperaturen erhitzt und nach dem Abkühlen mit LEED und AES vermessen.

D. Rosenthal zeigte in seiner Dissertation, dass das 45 Sekunden lange Erhitzen eines TiO₂(011)-(2x1)-Films ohne Facettenreflexe auf 1200K im UHV zur Facettierung führt und neue Zusatzreflexe im Beugungsbild hervorruft [10]. Auch in anderen Arbeiten finden sich Hinweise auf die Veränderung der Filme selbst durch nur kurzzeitiges Erhitzen im Vakuum [80]. Ursache ist die bei höheren Temperaturen einsetzende Desorption von Gittersauerstoff, der zu Fehlstellen und Abweichungen von der Stöchiometrie TiO₂ führt: TiO_x mit x <2.

AES-Ergebnisse der UHV Beständigkeit eines dünnen Rutilfilms (8 MLE)

In Abbildung 6.30 ist die Veränderung eines 8 MLE dicken Oxidfilms unter TDS-Bedingungen gezeigt. Das schwarze Spektrum zeigt die Ausgangssituation, die Rheniumsignale bei 33 eV und 164 eV werden vollständig unterdrückt. Wird der Film einmal bis 1300 K mit einer Heizrate von 4.2 K/s erhitzt (rotes Spektrum) sind die Rheniumsignale gut erkennbar, und das Titan und Sauerstoffsignal haben an Intensität abgenommen. Anschließend wurde der Film in Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2}=2\cdot10^{-6}$ mbar) für 10 Minuten bei T = 900 K getempert (blaues Spektrum). Zu erkennen ist, dass der Ausgangszustand /schwarzes Spektrum) nicht wieder herstellt werden konnte, da die Sauerstofffehlstellen nicht rasch regeneriert werden. Das grüne Spektrum ist nach einem weiteren Erhitzen auf 1300 K mit einer Heizrate von 4.2 K/s entstanden. Die Titansignale sind nur noch sehr schwach erkennbar, was zeigt, dass sich weniger Titan auf der Oberfläche befindet, als dies zu Beginn des Versuches der Fall war.



Abbildung 6.30.: Veränderungen der Auger-Signalintensitäten eines 8 MLE Films (schwarz); nach Heizen bis 1300 K (rot); nach Ausheilen in Sauerstoffatmosphäre (blau) und nach nochmaligem Heizen bis 1300 K(grün)-Erklärungen siehe Text.

Ein Vergleich der Signalverhältnisse der Augerspektren von Titan und Rhenium zu Beginn und zum Ende des Experiments suggerieren einen Verlust an Titan und Sauerstoff von der Oberfläche. Massenspektrometrisch konnte jedoch nur Sauerstoffdesorption nachgewiesen werden, die für Titan möglichen Massen amu = 48 (Ti); amu = 64 (TiO) und amu = 144 (Ti₂O₃) konnten nicht nachgewiesen werden.

LEED Ergebnisse

Zur Untersuchung der Beständigkeit von TiO₂(011)-(2x1)-Filmen im Vakuum wurde eine LEED-Studie durchgeführt. Dabei sollte durch den Sauerstoffverlust eine Änderung der Oberflächenperiodizität, welche sich in dem Auftreten von Zusatzreflexen bemerkbar macht, erkennbar werden [10]. Der 21 MLE dicke Film wurde mit der bei den TDS-Experimenten verwendeten Heizrampe von β =4.2 K/s im ersten Schritt zweimal auf 1000 K geheizt. Dies führte zu keiner Veränderung der Struktur. Daraufhin wurde zweimal auf 1200 K und dann zweimal auf 1220 K geheizt. Alle Filme weisen immer noch die gleiche Periodizität ohne neue Zusatzreflexe auf. Auch ein erneutes Tempern, T = 900 K, in Sauerstoffatmosphäre, p_{O2}=1·10⁻⁶ mbar, ergab keine Veränderung.



reziproken

zeichneten

Gittervektoren.



(b) (1x3)2O/Re(1010).



(c) 8 MLE Film.

2





(e) 8 MLE Film nach zweitem TDS.



Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Rutil $TiO_2(011)$ -(2x1)-Film unter den TDS-Bedingungen relativ stabil ist und nur geringe Änderungen durch Sauerstoffdesorption, welche durch die Readsorption, d.h. Tempern in Sauerstoffatmosphäre ausgeglichen werden können, auftreten.

Dünnere Filme zeigen ein anderes Alterungsverhalten. Schon nach einem TD-Durchlauf, das heißt nach dem Heizen bis 1300 K mit einer Rate von 4.2 K/s, zeigt das Beugungsbild Änderungen in den Reflexintensitäten vor allem an den Positionen der Grundgitterreflexe der Rheniumsubstratoberfläche, siehe Abb. 6.31, welche an Intensität zunehmen. Die "halbzahligen" Reflexe verlieren hingegen Intensität gegenüber der Ausgangssituation, Bild 6.31(c). Dies kann ein erster Hinweis auf eine Veränderung des Films sein, unter Umständen scheint zwischen den Inseln Rheniumsubstrat durch und die Größe der nominalen (011)-(2x1)-Filmoberfläche hat zur Ausgangssituation abgenommen. Sicher ist, dass Sauerstoff während des Erwärmens verloren geht, die Intensitätszunahme an den Positionen der Rheniumgrundgitterreflexe kann darauf hindeuten, dass die Substratoberfläche nicht mehr vollständig mit Titanoxid bedeckt ist.

6.4.5. Schlussfolgerungen zur thermischen Stabilität von dünnen TiO₂(011)-(2x1)-Filmen auf Re(1010)

Um 20 MLE dicke Filme zeigen eine höhere thermische Struktur-Stabilität als dünnere (bis zu 8 MLE) dicke Filme.

In den AE-Spektren getemperter dünner Filme zeigt sich schon nach einem TD-Lauf das zuvor unterdrückte Rheniumsignal, massenspektroskopisch konnte dabei kein Titan nachgewiesen werden. Somit wird die Umstrukturierung wahrscheinlich auf Grund von Sauerstoffdesorption und Titandiffusion ins Rheniumsubstrat [56, 58] erfolgen. Thermisch aktivierte Diffusion von Titan ins Substratvolumen wird z.B. bei Ruthenium [64] und Platin [56] schon ab einer Temperatur von ca. 800 K gefunden. Mehrere Arbeiten zeigten, dass schon kurzzeitiges Heizen auf 900 K zu Sauerstofffehlstellen auf der Oberfläche führen [80, 81]. D. Rosenthal zeigte, dass für dicke Rutil TiO₂(011)-(2x1) Filme schon 45 Sekunden Heizen im UHV bei 1200 K ausreicht um Zusatzreflexen sowie Facettenreflexe, welche zuvor nicht sichtbar waren, in den LEED-Bildern hervorzurufen [10]. In RTM-Arbeiten aus der Gruppe um Behm wurde gezeigt, dass Tempern im UHV die Oberfläche des Films wieder rauer werden lässt [80]. Der Vergleich der AES-Intensitäten von Titan und Rhenium (Ti/Re = 0.1) bei einem 8 MLE-Film nach zweimaligem Tempern lässt schlussfolgern, dass sich am Ende des Experiments weniger als 1 MLE Titan auf der Oberfläche befinden. In unserem Fall ist die Situation allerdings komplizierter: Die Tatsache, dass auch nach dem Tempern immer noch das LEED-Bild mit der pg(2x2)-Struktur sichtbar ist, widerspricht den Schlussfolgerungen von Zhao et. al. [80] jedoch, in den Arbeiten von D. Rosenthal [10] und W. Kudernatsch [79] wurde gezeigt, dass die pg(2x2)-Struktur erst bei einer Bedeckung \geq 7.5 MLE gefunden wird. Also kann die Dicke der (011)-Filme sich nicht maßgeblich verändern.

Die durch Sauerstoffdesorption von der Oberfläche entstehenden Fehlstellen können die Adsorption von Gold beeinflussen, denn wie aus Arbeiten von Wahlström und z.B. RTM-Studien von Mitchell hervorgeht, findet genau an diesen Fehlstellen sowie an Stufenkanten eine bevorzugte Adsorption statt [80, 82, 83].
Die stöchiometrische und strukturelle Veränderung der Titanoxidfilme während des Heizvorganges hat zur Folge, dass die Filme nur einmal für die Untersuchung der Desorption von Gold genutzt werden können. Unterscheiden sich die Desorptionsenergien von den einzelnen TiO_2 -Orientierungen, so könnte über den Vergleich der Golddesorption von frischen und getemperten Filmen eine Information zur Änderung der Struktur der Filme, z.B. verändertes Flächenverhältnis von Facette und nominaler Oberfläche, gewonnen werden. Sind die Goldnanopartikel fester an sogenannte Fehlstellen gebunden, so könnte dies durch die Verschiebung der Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen erkennbar sein. Ist nach dem ersten Temperschritt wieder Rheniumoberfläche *frei*, das heißt nicht mehr mit Titanoxid bedeckt, so könnte mit einem Vergleich der Gold-Desorptionsspektren von der reinen bzw. mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche mit den Spektren der getemperten Filme diese Desorptionsanteile von der Rheniumoberfläche sichtbar werden, soweit sich die Peaklagen nicht wesentlich überschneiden.

6.5. Die Wechselwirkung von Gold mit der Re(1010)-Oberfläche

Die Adsorption von Gold auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche wurde schon durch A. Vollmer [84] und C. Pauls [85, 86] ausführlich mittels Augerelektronenspektroskopie, LEED und MEED untersucht. Dabei wurde gefunden, dass Gold in Abhängigkeit von der Bedeckung [84, 85] verschiedene Strukturen auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche ausbildet, die durch koadsorbierendes Kohlenmonoxid beeinflusst werden können, wie C. Pauls kürzlich gezeigte [86].



Abbildung 6.32.: Durch Gold induzierte LEED-Strukturen im Submonolagenbereich (E = 26 eV); aus [85].

Bei der Bildung der ersten geschlossenen Lage Gold auf Re($10\overline{1}0$) wird eine (1x1)-Struktur im Beugungsbild gefunden. Diese (1x1) Au-Phase repräsentiert tatsächlich eine pseudomorphe Bi-Lage, das heißt sowohl die Gräben- als auch die Reihen-Rhenium-Atome sind von Goldatomen bedeckt. Die entsprechende Goldoberflächenkonzentration beträgt demzufolge $1.625 \cdot 10^{19}$ Au-Atome pro Quadratmeter. Bei höheren Bedeckungen bildet sich eine (1x8)-Überstruktur aus, welche von Goldinseln, die auf der geschlossenen ersten Au-Lage aufwachsen, hervorgerufen wird [85]. Für die in den nachfolgenden Kapiteln 6.6 und 6.7 gezeigten Daten ist jedoch weniger die Struktur geschlossener Gold-Filme von Bedeutung, als vielmehr die Gold-Adsorptionsenergie an die Unterlage, eine Information, die mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie erhalten werden kann, zu der Einzelheiten bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden.

6.5.1. Thermodesorptionsexperimente

Um die Verunreinigung der Oberfläche durch koadsorbierendes Kohlenmonoxid aus dem Restgas zu limitieren, wurde Gold auf die 800 K heiße Probe aufgebracht. Während des Abkühlens wurden die ggf. durch Gold gebildeten LEED-Überstrukturen beobachtet. Das Thermodesorptionsspektrum von Gold wurde im Bereich von 400 K - 1500 K aufgenommen.

Die Probe wird mit einer linearen Heizrampe per Elektronenstoßheizung von 400 K auf 1500 K erhitzt, dabei befindet sich die Probenoberfläche senkrecht zum Massenspektrometer, welches differentiell gepumpt wird. Es werden die Massen amu = 197 (Au) und amu = 32 (O₂) parallel aufgezeichnet. Die Spannung am Sekundärelektronenvervielfacher (SEM-voltage) betrug 2300 V, die Emission 0.1 mA. Es wurde eine Schrittweite von 0.5 s eingestellt, innerhalb derer das QMS-Signal jeweils registriert wurde.

In Abb. 6.33(a) sind zwei Gold-Thermodesorptionsspektren mit unterschiedlicher Anfangsbedeckung (1ML und 2.2 ML) von der reinen Re(1010)-Oberfläche gezeigt. Es finden sich zwei Desorptionszustände: β_1 mit einem Desorptionsmaximum bei ca. 1240 K und β_2 mit einem Maximum bei ca. 1370 K. Dabei kann der Desorptionszustand β_2 der Golddesorption von der Rheniumoberfläche und der β_1 -Zustand der Golddesorption von mit Gold bedeckten Flächen zugeschrieben werden. Unter Verwendung der Redhead-Näherung mit einem Frequenzfaktor von $v_1 = 10^{13} s^{-1}$ und der Heizrate von $\beta = 4.2K/s$ kann für den β_2 -Zustand eine Desorptionsenergie von 365 \pm 5 kJ/mol bestimmt werden.

Für den β_1 -Zustand ist eine Auswertung nach Redhead nicht zulässig, die Peakform spricht, durch die exponentielle Anstiegsflanke und den steilen Abbruch nach Erreichen des Maximums, für eine Desorptionsordnung nahe null. Vergleiche mit den Systemen Au/Ru(100) [87], Ag/Re(0001) [88] und, wie in Abb. 6.33(b) gezeigt, Au/Re(0001) [46] zeigen ein ganz ähnliches Verhalten. Eine Berechnung der Desorptionsenergie aus der Anstiegsflanke ergab einen Wert von 380 kJ/mol \pm 10 kJ/mol. Dies liegt, wie zu erwarten, in guter Übereinstimmung mit der für Gold gefundenen Sublimationsenthalpie von ΔH_{sub} = 379.3 kJ/mol [89].



(a) Thermodesorptions spektren von Au/Re($10\overline{1}0$).



(b) Thermodesorptionsspektren von Au/Re(0001) (bis 7 ML) aus [46].

Abbildung 6.33.: Gold-Thermodesorption von der Re(1010) und der Re(0001)-Oberfläche (in Abb. 6.33(a) sind die korrespondierenden LEED-Strukturen in der Legende angegeben). Wie der Vergleich der Desorptionsenergien des β_1 - und β_2 -Zustandes zeigen, ist eine einfache Auswertung nach Redhead für die Metalldesorption lediglich als Richtwert zu interpretieren. Ohne eine genaue Kenntnis der Desorptionsordnung und damit des Desorptionsmechanismusses lassen sich keine aussagekräftigen Desorptionsenergien bestimmen. Denn wie schon D. Schlatterbeck [88] und R. Wagner [46] beschrieben haben, können die Vorgänge während der Metalldesorption im Submonolagen- bis Monolagenbereich sehr komplex sein. Sie zeigten, dass die Submonolagen-Metalldesorption in der Regel höher liegende Temperaturmaxima als die Desorptionen aus den Multilagen hervorruft, jedoch dabei zum Teil deutlich niedrigere Desorptionsenergien widerspiegelt: Dies wird üblicherweise damit erklärt, dass die einzelnen Metalladatome bei sehr kleinen Bedeckungen wegen ihrer sehr geringen Koordination überraschend schwach gebunden sind (obwohl sie zu einer verhältnismäßig hohen Desorptionstemperatur führen), ehe sich infolge von attraktiven Metalladatom - Metalladatom-Wechselwirkungen zweidimensionale Inseln herausbilden, in denen dann z.B. infolge der höheren Koordination die Metallatome fester gebunden sind. Dabei liegt die Desorptionsenergie immer noch unterhalb der Sublimationsenthalpie, wie sie bei der Desorption von einer kompakten, arteigenen Metalloberfläche erhalten werden würde [46, 88].

Die hier erhaltenen Daten sollen im Folgenden zur Eichung der Monolagenbedeckung herangezogen werden. Pauls *et. al.* berichteten, dass sich bei Ausbildung einer Monolage, welche hier eigentlich eine Bilage ist, siehe dazu Referenz [85], eine (1x1)-LEED-Überstruktur beobachten lässt [85]. Das Integral des Thermodesorptionsspektrums ist proportional der desorbierenden Goldmenge und kann so mit den Integralen der später dargestellten Gold-Thermodesorptionsspektren von der mit Sauerstoff vorbedeckten Re(1010) verglichen werden, siehe Kap. 6.6. In dieser Arbeit werden im folgenden die Goldbedeckungen in Monolagenäquivalenten angegeben. Ein Monolagenäquivalent entspricht dabei der Menge an Gold, die zur Füllung des β_2 -Zustandes auf der reinen Re(1010)-Oberfläche benötigt wird und zur Ausbildung der (1x1) Struktur in den LEED-Bildern führt. Die Eichung erfolgt über den Vergleich der Integrale der Gold-Thermodesorptionsspektren.

6.6. Die Wechselwirkung von Gold mit der sauerstoffbedeckten Re(1010)-Oberfläche

Zum besseren Verständnis der katalytischen Wirksamkeit der auf Titandioxid aufgebrachten Gold-Partikel ist die Bestimmung der Bindungsenergien dieser Cluster an das TiO₂-Substrat von besonderem Interesse. Bei unseren planaren Modellsystemen dampfen wir das Gold auf einkristalline TiO₂-Filme auf, die ihrerseits wiederum auf einem sauerstoffbedeckten Rheniumsubstrat abgeschieden wurden. Es liegt also nahe, die Veränderung der Bindungsenergien von Gold erstens an das reine Rheniummetall (siehe Kapitel 6.5), zweites an das sauerstoffbedeckte Rheniumsubstrat [(1x3)2O-Phase] und schließlich an den eigentlichen Rutil-Film zu messen. Hierzu dienen in unserem Fall im Wesentlichen die TDS-Experimente. In gleicher Weise sind dann auch die Morphologien der aufgedampften Gold-Filme in Abhängigkeit von ihrer Unterlage mittels LEED bzw. RTM und AES zu charakterisieren und gegebenenfalls mit der Bindungsenergie zu korrelieren.

Messungen an anderen Systemen zeigen, dass sich die Adsorption von Gold auf Metalloberflächen entscheidend durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflussen lässt. Hier seien exemplarisch die Adsorption von Gold auf Mo(110) und der mit Sauerstoff modifizierten Mo(110)-Oberfläche genannt [90, 91]. Für dieses System ergaben die Thermodesorptionsmessungen von Gold, dass im Unterschied zur reinen Mo(110)-Oberfläche nur noch ein Desorptionszustand auftritt. Dieser Zustand hat das gleiche Desorptionsmaximum wie der Multilagenzustand der reinen Oberfläche.

In dem hier vorliegenden System lässt sich eine Veränderung des Adsorptionsverhaltens von Gold im Vergleich zur reinen Oberfläche schon in soweit vermuten, als dass durch die Behandlung mit Sauerstoff eine Rekonstruktion der Oberfläche auftritt (siehe dazu Abschnitt 6.3.1) und somit energetisch andere Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen.

6.6.1. Augerelektronenspektroskopie

Abhängigkeit des Rhenium- und Gold-Auger-Signals vom Au-Bedeckungsgrad



Abbildung 6.34.: Augerelektronenspektren der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche mit unterschiedlichen Mengen von adsorbiertem Gold im Bereich von 10 - 550 eV.

Abb.6.34 zeigt aus Gründen der Übersicht nur eine Auswahl typischer Auger-Spektren, wie sie bei Au-Aufdampfserien erhalten werden. Das schwarze Spektrum entspricht der goldfreien (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche. Bei Raumtemperatur wurden dann wachsende Mengen an Gold auf die (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche aufgebracht. Nach jedem Adsorptionsschritt wurde ein Augerelektronenspektrum im Energiebereich von 10 eV - 550 eV aufgenommen und die Änderung des Gold-, Sauerstoff- und Rheniumsignals verfolgt. Bei konstanter Verdampfungsrate sollte die Goldmenge

6.6. Die Wechselwirkung von Gold mit der sauerstoffbedeckten Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche

auf der Oberfläche proportional zur Aufdampfzeit sein. Ein Vergleich der Auger-Spektren für eine Aufdampfzeit von 7 min. und 9 min. zeigt, dass dies hier leider nicht der Fall ist. Die Intensität des Goldsignals, welches nach dem Angebot von 9 min Au erhalten wurde, ist wesentlich geringer als die Intensität im Spektrum nach 7 min. Goldangebot. Ein Vergleich der relativen Intensitäten und der Au-TD-Spektren zeigt, dass es sich hier um die gleiche Menge an adsorbiertem Gold handelt. Daher wurde nach jedem Adsorptionsschritt die Goldmenge durch Thermodesorption separat bestimmt und über den Flächeninhalt des Gold TDS-Signals in Monolagenäquivalente (siehe Kap. 6.5) umgerechnet. Nach dem Desorptionsvorgang wurde die (1x3)2O-Überstruktur wiederhergestellt und mittels LEED überprüft. Somit ist eine Auswertung der Augerspektren bezüglich der Bedeckung möglich.



Abbildung 6.35.: Kombinierte AES- und TDS-Goldaufdampfserie - Darstellung der Veränderung der AES-Intensitätsverhältnisse Re/O und Au/O bzgl. der durch TDS ermittelten Goldbedeckung.

In dieser Arbeit können die absoluten Signalintensitäten wegen technisch-apparativer Probleme (z.B. Schwankungen des Primärstroms der Elektronenkanone) aus unterschiedlichen Messungen nicht direkt miteinander verglichen werden. Allerdings lassen sich Intensitäts*verhältnisse* miteinander vergleichen: In der Abbildung 6.35 ist das Verhältnis Re (33 eV)/O (510 eV) und das Verhältnis Au (69 eV)/O (510 eV) gegen die aufgedampfte Goldmenge, welche aus den TDS-Golddesorptionsspektren bestimmt wurde, aufgetragen.

Aus den Augerspektren, siehe Abb. 6.34, geht hervor, dass die Intensität des Sauerstoffsignals durch die Goldadsorption nahezu unbeeinflusst ist. Daher sollen hier die Auger-Intensitäten bezüglich der Intensität des Sauerstoffsignals diskutiert werden.

Die Darstellung zeigt, dass das Gold/Sauerstoff - Verhältnis nahezu linear mit der Goldmenge zunimmt. Das Rhenium/Sauerstoff - Verhältnis nimmt anfangs stärker als linear ab, dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Goldteilchen zuerst bevorzugt auf Rheniumatomen adsorbieren, die nicht so stark mit Sauerstoff wechselwirken. Nimmt man das durch J. Lenz [1] vorgeschlagene Modell zur *buckling*-Rekonstruktion als Grundlage, so könnten entsprechend bevorzugte Adsorptionsplätze in den Gräben der (1x3)2O/Re(10 $\overline{10}$)-Oberfläche vorhanden sein. Damit wäre erklärbar, weshalb das Verhältnis Re/O stärker abnimmt, als das Verhältnis Au/O zunimmt.



Abbildung 6.36.: Die *buckling* Rekonstruktion - in den Gräben befinden sich Rheniumatome, an denen kein Sauerstoff adsorbiert ist.

Das lineare Anwachsen des Au/O -Intensitätsverhältnisses und der Sachverhalt, dass das Re/O-Verhältnis nach dem Angebot von mehr als 3 MLE Gold noch nicht auf Null zurückgegangen ist, das heißt es können immer noch Augerelektronen vom Rheniumsubstrat registriert werden, lässt den Rückschluss auf Inselwachstum zu. Bei einem Angebot von 3 MLE Gold ist schon dreimal soviel Gold auf der Oberfläche vorhanden, wie zur Ausbildung einer Monolage Gold auf der Re(1010)-Oberfläche nötig wäre. Demnach sollten die Rhenium- und Sauerstoff-Übergänge in den Augerspektren wenig bis keine Intensität mehr aufweisen.



Abbildung 6.37.: Re/Au AES-Intensitätsverhältnis aufgetragen gegen die absolute Goldbedeckung, die aus Thermodesorptionsspektren bestimmt wurde.

In Abbildung 6.37 ist das Verhältnis der Re/Au AES-Intensitäten gegen die Goldbedeckung in Monolagenäquivalenten aufgetragen. Zum Vergleich werden zwei der korrespondierenden Gold-Thermodesorptionsspektren, 1.2 MLE und 3.2 MLE, eingefügt. Dabei wird ersichtlich, dass sich mit der Abnahme des Rheniumaugersignals und Zunahme des Goldaugersignals, d.h. bei einem kleinen Re/Au Verhältnis, in den Au-Thermodesorptionsspektren der auf der Hochtemperaturseite befindliche Desorptionszustand zu höheren Desorptionstemperaturen verschiebt und an Intensität zunimmt.

Durch die Korrelation mit den Thermodesorptionsspektren wird ersichtlich, dass die Goldteilchen zuerst fast ausschließlich aus nur einem Zustand desorbieren, der in Form und Temperaturlage des Desorptionsmaximums dem Multilagenzustand von der reinen Oberfläche entspricht, siehe dazu Kapitel 6.6.2. Die Peakform lässt vermuten, dass es sich dabei um eine Desorption nullter Ordnung handelt, wie sie zum Beispiel bei der Desorption aus Inseln heraus auftritt. Der zweite Zustand wird erst bei größeren Bedeckungen gefüllt, obwohl er mit hoher Wahrscheinlichkeit Au-Bindungsplätze direkt an Rheniumatome repräsentiert.

Abhängigkeit des Sauerstoff-Auger-Signals vom Gold-Bedeckungsgrad



Abbildung 6.38.: Änderung des O/Re-AES-Verhältnisses mit zunehmender Goldbedeckung.

Aus den Augerspektren der Goldaufdampfserien, siehe Abbildung 6.34, wurde das Verhältnis O/Re gegen die Goldbedeckung ausgewertet. Dies ist in der Auftragung 6.38 gezeigt. Es wird sichtbar, dass das Intensitätsverhältnis $\frac{I_O}{I_{Re}}$ mit zunehmender Goldbedeckung größer wird. Dies ist verständlich, wird davon ausgegangen, dass Gold vornehmlich an Rheniumatomen adsorbieren wird, welche nicht durch Sauerstoff blockiert sind. Somit wird das Verhältnis von O/Re ansteigen. Die Literatur zeigt jedoch auch, dass dieses Verhalten z.B. auf eine Verdichtung der Sauerstoffphase [92, 93, 94] oder Diffusion von Sauerstoff auf die Adsorbatteilchen zurückgeführt werden könnte [95].

Eine Verdichtung der Sauerstoffphase ist sehr unwahrscheinlich, da die (1x3)2O-Phase nach Lenz [1] die Sättigungsbedeckung darstellt. Diffusion des Sauerstoffs auf die Oberfläche der Au-Cluster könnte sich in den Thermodesorptionsspektren vom Sauerstoff wiederspiegeln. Aus den Arbeiten von J. Lenz ist bekannt, dass Sauerstoff von der reinen Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche ab einer Temperatur von etwa 1000 K desorbiert, dabei weisen die Spektren unterschiedlicher Bedeckung nur ein einzelnes Desorptionsmaximum auf [1]. Bei einer Veränderung der Sauerstoffphase sollte sich das Desorptionsverhalten entscheidend verändern. Im Falle einer Diffusion von Sauerstoff auf die Goldcluster könnte sich ein Zustand ähnlich der Sauerstoffdesorption von Au-Einkristallen im Bereich von 490 K - 550 K finden [96]. Würde der unwahrscheinliche Fall auftreten, dass die Sauerstoffphase durch das nachadsorbierte Gold zusammengeschoben wird, so könnte sich wie im Fall des Koadsorptionssystems Au/O/Ru(001) die Desorptionskinetik ändern und die Lage des Desorptionsmaximums zu tieferen Temperaturen verschoben werden [92].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aus den AES-Daten auf ein 3D-Inselwachstum von Gold auf der mit Sauerstoff bedeckten Re(1010)-Oberfläche geschlossen werden kann. Sauerstoff-Thermodesorptionsmessungen könnten einen Einblick in die unter Umständen veränderte Sauerstoffbindunglage gewähren.

6.6.2. Thermodesorptionsergebnisse

Im Folgenden sollen Thermodesorptionsdaten vom System Gold/(1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$) vorgestellt werden. Da die Thermodesorptionsspektroskopie eine destruktive Methode ist und während des Heizvorganges bis T = 1480 K auch Sauerstoff desorbiert, wurde nach jedem Desorptionsvorgang die (1x3)2O-Überstruktur neu hergestellt und mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) überprüft.

Gold wurde bei 400 K Substrattemperatur aufgedampft. Mit dem verwendeten Verdampfer konnte leider keine von Experiment zu Experiment konstante Verdampfungsrate gewährleistet werden. Daher wurde die nominale Goldbedeckung durch den Vergleich der aus den Goldthermodesorptionsspektren erhaltenen Integrale mit dem Integral des 1 ML Spektrums von der reinen Oberfläche bestimmt (siehe Kapitel 6.5).

Die Probe wurde mittels Elektronenstoßheizung erhitzt. Die Heizrate betrug in allen Versuchen 4,2 K/s. Die Probe befand sich in ca. 7 cm Entfernung zum Massenspektrometer, welches ohne *Tüte* betrieben wurde, damit die Golddesorptionsspektren in ausreichender Intensität aufgenommen werden konnten. Dies hat natürlich zur Folge, dass vor allem bei der Gasdesorption (hier meistens Sauerstoff) auch die Desorption von Probenhalterung und Manipulatorsystem zum Gesamtsignal beitragen können, siehe dazu auch Kapitel 3.2.

Die Desorption wurde im Bereich von 400 K bis 1480 K verfolgt. Während der Versuche wurden die Massen amu = 197 (Au), amu = 32 (O₂) und amu = 16 (O) gleichzeitig aufgezeichnet.

Thermodesorption von Gold von der mit einer (1x3)2O-Struktur bedeckten Re $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche

Abbildung 6.39 zeigt exemplarisch eine Serie von Gold-Thermodesorptionsspektren im Temperaturbereich von 800 K - 1500 K, die von der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche erhalten wurden.

Die Au-Desorption beginnt bei ca. 1100 K mit einer Anstiegsflanke, die für alle Bedeckungen gleich ist. Nach Erreichen des jeweiligen Desorptionsmaximums erfolgt ein steiler Abfall des Signals. Aus der Abstiegsflanke erwächst in Spektren mit zunehmenden Bedeckungen ein separierbarer Hochtemperaturzustand, der im gesättigten Zustand in Lage und Intensität mit dem Monolagenzustand des von der reinen Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche desorbierenden Goldes übereinstimmt. In Abbildung 6.40 ist ein Au-Desorptionsspektrum mit Mono- (β_2) und Multilagenzustand (β_1) von der reinen Re(1010)-Oberfläche mit einem Spektrum höherer Bedeckung von der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche verglichen.



Abbildung 6.39.: Thermodesorptionsspektren mit Bedeckungen von 0.4 MLE bis 4.8 MLE von Gold im Bereich von 800 K - 1500 K.

Interessanterweise wird in den Desorptionsspektren von der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche der β_1 -Zustand zuerst aufgefüllt, da es sich dabei offenbar um die Desorption aus dem Multilagenzustand handelt, wird dieser Zustand auch bei weiterem Au-Angebot nicht gesättigt. Jedoch erscheint mit zunehmender Bedeckung dann doch der erwartete Hochtemperaturzustand, β_2 . Im Vergleich mit der sauerstofffreien Re(1010)-Oberfläche ist sozusagen eine Besetzungsinversion zu beobachten. Dies lässt Schlussfolgerungen über die auf der Oberfläche stattfindenden thermisch aktivierten Prozesse zu.



Abbildung 6.40.: Vergleich der Desorptionszustände von der reinen Re(1010)-Oberfläche (rot - 2.45 ML) und der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche (schwarz - 4.8 MLE).

Zuerst sei jedoch das Desorptionsverhalten des β_1 -Desorptionszustandes diskutiert. Alle Maxima liegen auf einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Dies ist ein Hinweis auf eine Desorption nullter Ordnung, bei der die Desorptionsrate nicht von der vorgegebenen Bedeckung abhängt.

Die Desorptionsenergien für Reaktionen nullter Ordnung lassen sich gemäß der Wigner-Polanyi-Gleichung für x=0 durch die logarithmische Auftragung der durch die Anstiegsflanke beschriebene Desorptionsrate gegen die inverse Temperatur bestimmen. Dabei entspricht die Steigung der erhaltenen Gerade multipliziert mit der universellen Gaskonstante (R = 8.314 *J/(K · mol)*) der Desorptionsenergie, welche in diesem Fall zu E_{des} = 380 ± 10 kJ/mol bestimmt wurde. Somit entspricht die Au-Desorptionsenergie für den β_1 -Zustand nahezu der Sublimationsenergie von Gold, was darauf zurückzuführen ist, dass es sich hier um einen Goldverdampfungsprozess aus einer festen zweidimensionalen Phase heraus handelt. Für den Hochtemperaturzustand β_2 , dessen Desorptionsmaximums bei $T_{max} = 1360$ K und bei Annahme einer Desorption 1.Ordnung, sowie des üblichen Frequenzfaktors von $v_1 = 10^{13}s^{-1}$ unter Zuhilfenahme der Redhead Näherung eine etwas niedrigere Desorptionsprozent

6.6. Die Wechselwirkung von Gold mit der sauerstoffbedeckten Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche

tionsenergie von $E_{des} = 362 \pm 5$ kJ/mol als die Sublimationsenergie, die der β_1 -Zustand widerspiegelt. Zur Interpretation der Desorptionsenergien vgl. Kapitel 6.5.

LEED-Ergebnisse

Um den Ausgangs- und Endzustand des Systems im Hinblick auf die Oberflächenstruktur zu charakterisieren, wurden LEED-Bilder vor und nach der Thermodesorption bei einer Temperatur von etwa 450 K aufgenommen. In Abb. 6.41 ist dies exemplarisch für eine Au-Vorbelegung von 4 MLE gezeigt.



(a) LEED, 80 eV; (1x3)2O/Re(1010).



(b) LEED, 80 eV; 4 MLE Au.



(c) LEED, 80 eV; nach Gold TDS, d.h. Heizen bis auf 1480 K.

Abbildung 6.41.: LEED Bilder der (1x3)2O/Re(1010)(a) nach Adsorption von 4 MLE Au (b) und nach der Thermodesorption (c). Abb. 6.41(b) zeigt das System nach der Adsorption von 4 MLE Gold bei einer Substrattemperatur von 400 K. Es wird ersichtlich, dass durch das deponierte Gold die langreichweitige Ordnung der (1x3)2O-Phase stark beeinträchtigt wird; die Grundgitterreflexe sind zwar noch erkennbar, sie sind aber sehr streifig geworden. Keinesfalls bildet das Gold eine geordnete Überstruktur wie beim Sauerstoff freien System (vgl. Kapitel 6.5). Dies wird auch durch RTM-Messungen, welche in Abschnitt 6.6.3 vorgestellt werden, gestützt. Hier ist eindeutig erkennbar, dass das aufgedampfte Gold die Oberfläche nicht benetzt, sondern ungeordnete kleine Aggregate bildet. Aus diesen Clustern desorbiert das Gold ganz anders als aus einer geschlossenen Au-Schicht.

Abb. 6.41(c) zeigt den Zustand nach dem Thermodesorptionsexperiment. Es sind ausschließlich die Grundgitterreflexe der Re(1010)-Oberfläche gut erkennbar; die (1x3)-Zusatzreflexe der Sauerstoffphase sind verschwunden, was ein Hinweis darauf ist, dass die Sauerstoffbedeckung kleiner als $\theta \leq 0.1$ ist [1].

Thermodesorption von Sauerstoff vom System $Au/(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$



(a) Thermodesorption von molekularem (b) Thermodesorption von atomarem Sauer-Sauerstoff. stoff.



(c) Desorptionsspektrum von O₂, O, Au.

Abbildung 6.42.: Thermodesorption von Sauerstoff ((a) amu = 32 und (b) amu = 16) sowie (c) Vergleich des Thermodesorptionsverhaltens von Sauerstoff und Gold). Das gesamte Desorptionsspektrum konnte nicht gemessen werden, weil die maximal erreichbare Temperatur bei 1600 K lag-zu niedrig um den Sauerstoff vollständig zu entfernen.

Die zuvor beschriebenen Experimente haben eindeutig gezeigt, dass während der Desorption des Goldes auch eine substantielle Desorption von Sauerstoff stattfindet. Daher lag es nahe, auch die Desorption von Sauerstoff (als O_2^+ (amu = 32) und O^+ (amu = 16) zu verfolgen.

Aus den Arbeiten von Lenz ist das Desorptionsverhalten von O_2^+ und O^+ von der

Re(1010)-Oberfläche bekannt. Dabei ist die Oberfläche nach einem Angebot von 5 L O₂ gesättigt und weist für molekularen Sauerstoff ein Desorptionsmaximum bei 1450 K und für atomaren Sauerstoff bei 1600 K auf [1]. Ein weiterer Zustand wird nicht detektiert.

Die Abbildungen 6.42(a) und 6.42(b) zeigen Desorptionsspektren von Sauerstoff, die bei gleichzeitiger Au-Desorption (aus unterschiedlichen Au-Anfangsbedeckungen heraus) erhalten wurden. Die Sauerstoff-Desorptionsrate wird erst ab 600 K merklich und enthält wohl überwiegend Anteile, die von einer Erwärmung des Halterungssystems stammen, sowie Sauerstoff-Anteile, die auf die Fragmentierung von CO und CO₂ im Massenspektrometer zurückzuführen sind. Ab einer Temperatur von ca. 800 K - 1000 K ändert sich die Steigung der Desorptionsrate deutlich. Hierbei handelt es sich um Sauerstoffdesorption direkt von der Oberfläche. Auch ist ein Sauerstoff-Übergang von der Rhenium-Oberfläche auf die Gold-Oberfläche während des Aufheizvorganges eher unwahrscheinlich, da in den Spektren kein Hinweis auf eine Desorption um 550 K gefunden wird [96].

Veränderung der Sauerstoffphase während des TDS-Verlaufs

Wichtig für die Interpretation der Gold-Thermodesorptionsspektren ist, den Verlust an Sauerstoff während des Desorptionsvorganges zu quantifizieren. Leider war es mit dem bestehenden apparativen Aufbau, insbesondere wegen der Verwendung eines Ni/CrNi-Thermoelementes, nicht möglich, ein vollständiges Desorptionsspektrum von Sauerstoff aufzunehmen, welches bekanntlich Temperaturen von bis zu 1900 K erfordert [1]. Daher wurden zur Quantifizierung der jeweiligen Sauerstoffbedeckungsgrade die von J. Lenz in seiner Disseration vorgestellten LEED-Überstrukturen herangezogen, welche bekanntlich eine deutliche und eindeutige Bedeckungsgradabhängigkeit aufweisen [1]. Dabei findet sich im Bereich von $\theta = 0$ - 0.1 lediglich die (1x1)-Grundgitterstruktur, von $\theta = 0.1$ - 0.42 eine c(2x4)-O Struktur. Danach folgt ein Übergangsbereich von $\theta = 0.42$ - 0.48, in welchem sich eine (1x5)2O-Überstruktur ausbildet, die bei $\theta = 0.55$ gesättigt ist. In einem kurzen Intervall von $\theta = 0.55$ - 0.57 findet sich eine (1x4)2O-Überstruktur, welche ab $\theta = 0.58$ in die (1x3)2O-Sättigungsstruktur, siehe dazu auch Kap. 6.3.1, übergeht [1, 76].

Versuchsdurchführung zur Quantifizierung des Sauerstoffverlustes

Es wurde die (1x3)2O/Re(1010)-Struktur, wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, hergestellt. Die Struktur wurde mittels LEED überprüft und danach die Probe vor dem Massenspektrometer positioniert. Die Probe wurde bis zu einer vorher eingestellten Endtemperatur (s. u.) und einer vorgegebenen Heizrate von β = 4.2 K erwärmt, wobei die Massen amu = 32 und amu = 16 aufgezeichnet wurden. Während des Abkühlens wurde die Probe wieder vor die LEED-Optik gedreht. Nach der Kontrolle der LEED-Struktur wurde dann die (1x3)2O/Re(1010) Struktur durch geeignete O₂-Exposition wieder neu hergestellt.

Es wurde bis zu folgenden Temperaturen geheizt: 700 K, 900 K, 950 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K und 1480 K. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abb. 6.43 anhand der beobachteten LEED-Phänomene wiedergegeben.

LEED-Ergebnisse

In der folgenden Abbildung 6.43 sind Ausschnitte von Beugungsbildern im Bereich des (-1,1) bis (-1,-1) Reflexes zu sehen. Die gezeigten Bilder wurden im Photobearbeitungsprogramm *Adobe Photoshop* invertiert und die Funktion *Autokontrast* an(-1,1) (-1,0) (-1,-1) (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h)

gewandt, um einen besseren Kontrast zwischen Hintergrund und Beugungsreflex zu erhalten.

Abbildung 6.43.: Tempern der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche - Dokumentation des Verlustes an Sauerstoff- dargestellt ist der Ausschnitt des LEED-Bildes (-1,1) bis (-1,-1) Reflex (a) Ausgangssituation, (b)-(h) nach Heizen und Abkühlen auf Raumtemperatur- Heizen bis (b) 700 K, (c) 900 K, (d) 950 K, (e) 1000 K, (f) 1100 K, (g) 1200 K, (h) 1480 K ; alle Aufnahmen bei 60 eV.

Aus den Beugungsbildern 6.43(a) bis 6.43(h) wird ersichtlich, dass bis zu einer Temperatur von 900 K die (1x3)2O/Re(1010) praktisch unverändert bleibt. Ab ca. 950 K, Bild 6.43(d), beginnt sie jedoch, sich umzuwandeln. Ab ca. 1100 K - 1200 K findet sich nur noch wenig Zusatzintensität zwischen den Hauptgitterreflexen. Dies ist aber genau das Temperaturintervall, in dem der erste Desorptionszustand des Goldes auftritt. Das Bild 6.43(h) bei 1480 K stellt die Endsituation dar, das Thermodesorptionsexperiment wurde bis ca. 1480 K geführt. Es sind scharfe Hauptgitterreflexe ohne Zusatzstruktur erkennbar, was bedeutet, dass der Sauerstoff weitestgehend desorbiert ist.

Aus den gewonnenen LEED-Daten zur Sauerstoff Desorption geht hervor, dass die Oberfläche nach dem Thermodesorptionsexperiment eine Sauerstoffbedeckung von <0.1 aufweist.

6.6.3. Die Morphologie des Goldes auf der (1x3)2O-Phase der Re(1010)-Oberfläche: Rastertunnelmikroskopie

Um das Bild des Inselwachstums von Gold auf der mit Sauerstoff bedeckten Rheniumoberfläche zu vervollständigen, wurden gemeinsam mit S. Schwede RTM-Untersuchungen durchgeführt.

Diese Messungen wurden in einem weiteren UHV-Rezipienten vorgenommen, der in Referenz [11] näher beschrieben wurde. Gold wurde hier, abweichend von Abschnitt 5.2, mit einer Knudsenzelle aufgedampft, deren Aufbau und Charakteristika in der Dissertation von R. Wagner [46] dargestellt sind.



(a) 1000 Å x 1000 Å.



(b) 700 Å x 700 Å.



(c) 200 Å x 200 Å.

Abbildung 6.44.: RTM Aufnahmen der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche mit kleinen Goldinseln.

Die Abbildungen 6.44(a) bis 6.44(c) zeigen RTM-Bilder mit kleiner Gold-Bedeckung. Hier wurde die mit Sauerstoff gesättigte Probe, Probentemperatur ca. 340 K, für zwei Sekunden in den Goldstrahl gedreht und danach in das Mikroskop transferiert. Die Aufnahmen 6.44(a) und 6.44(c) wurden bei einem Tunnelstrom von 0.3 nA und einer Tunnelspannung von 0.6 V, die Abb. 6.44(b) bei I = 0.4 nA und U = 0.7 V erhalten.

Abb.6.44(c) zeigt, dass sich die Keimbildung bevorzugt in den Tälern der (1x3)2O-Phase, welche durch die Absenkung jeder dritten Reihe der Rheniumoberflächenatome entstehen, siehe dazu *buckling*-Modell in Kap. 6.3.1 oder [1], vollzieht. Es ist keine bevorzugte Keimbildung an Defektstellen und Stufenkanten erkennbar. Die Gräben verlaufen in [1210]-Richtung.



(a) 1000 Å x 1000 Å.

(b) 270 Å x 270 Å.

Abbildung 6.45.: RTM Aufnahmen der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche nach 1 Minute Golddeposition.

In den RTM-Bildern 6.45(a) und 6.45(b), welche nach einer Aufdampfzeit von 1 Minute entstanden, sind Goldinseln verschiedener Größe erkennbar. Typische Dimensionen der gezeigten Inseln sind 20 Å Länge und 5.9 Å Höhe. Dabei sind die gebildeten Cluster oft kugelförmig.

6.6.4. Veränderung der Adsorbatphase beim Tempern

Die Abbildungen 6.46(a) und 6.46(b) wurden erhalten, nachdem der mit Sauerstoff bedeckte Rheniumkristall ca. 30 Sekunden mit Gold bedampft worden war. Diese Oberfläche wurde anschließend bei T = 850 K für 30 Minuten gehalten.



(a) 200 Å x 2000 Å Ausschnitt.



(b) 500 Å x 500 Å Ausschnitt.



(c) 1020 Å x 1020 Å getempert

Abbildung 6.46.: Morphologie von Au-Filmen, die bei T = 340 K auf die (1x3)2O-Phase aufgedampft und dann getempert wurden: Abb. (a) und (b) zeigen die Probe vor dem Tempern (I = 0.3 nA; U = 2 V); (c) wurde nach 30 min. bei ca. 850 K erhalten (I = 0.3 nA; U = 2 V).

Aus den RTM-Aufnahmen 6.46(a) und 6.46(b), welche vor dem Tempern aufgenommen wurden, ist erkennbar, dass die gesamte Oberfläche fast vollständig mit unterschiedlich großen Goldclustern bedeckt ist. Die Größe der Goldkeime reicht von 40 Å bis 114 Å Durchmesser, und die Cluster scheinen keinerlei Vorzugsorientierung aufzuweisen. Ein Zusammenwachsen erfolgt nur bedingt, und die Oberfläche weist daher eine erhebliche Rauigkeit auf. Auf der Ausschnittsvergrößerung in Abb. 6.46(b) scheinen sich allerdings Hinweise auf eine Abweichung von der sphärischen Gestalt zu ergeben: Deutlich sind einige Au-Kristallite unterschiedlicher Form zu erkennen.

Die Abbildung 6.46(c) zeigt die gleiche Oberfläche nach 30 minütigem Tempern bei ca. 850 K. Die Goldadteilchen haben sich auf der Oberfläche vollkommen neu angeordnet und bilden regelmäßige Aggregate in Form von Zylindern, welche eine durchschnittliche Länge von 100 Å und eine Breite von ca. 50 Å haben. Dies scheint eine sehr stabile Clustergröße darzustellen, denn auch bei anderen Goldvorbelegungen erscheinen diese Zylinder mit ähnlichen Dimensionen; nur ihre Zahl verändert sich. Die Oberfläche der in $[1\bar{2}10]$ -Richtung, also entlang der Gräben der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche, aufwachsenden Cluster ist relativ glatt.

Der Vergleich der Aufnahmen 6.44(b) und 6.46(c) zeigt, dass sich die Struktur der Substratoberfläche ebenfalls etwas verändert hat. Die Gräben, welche durch die (1x3)2O-Phase hervorgerufen werden, sind unterschiedlich weit von einander entfernt. Die Entfernungen zwischen den Gräben variieren von ca. 11 Å bei der reinen [(1x3)2O]-Phase auf Re(1010) bis zu 22 Å bei der getemperten (T=850 K) Aubedeckten Oberfläche. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Oberfläche während des Temperns bei 850 K allmählich an Sauerstoff verarmt, in Analogie zu unseren TDS-Ergebnissen. Bei Sauerstoffbedeckungen \geq 0.4 bildet die Re(1010)-Oberfläche (1xn)-Strukturen (mit n=3,4,5) aus [76]. Wie die RTM-Bilder zu suggerieren scheinen, weist die Substratoberfläche eine Mischung aus diesen Strukturen auf. Diese Annahme wird auch durch LEED-Beobachtungen gestützt, denn das Beugungsbild (hier nicht gezeigt) zeigt keine scharfen Überstrukturreflexe mehr auf, sondern eher streifige Strukturen, die eine Überlagerung der einzelnen (1xn) Strukturen repräsentieren könnten.

Die Rastertunnelaufnahmen des Au/(1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$)-Systems untermauern die Annahmen aus den Auger- und TDS-Messungen: Die Adsorption von Gold bei Raumtemperatur führt auf der (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche zum Wachstum nach dem Volmer-Weber Modus, das heißt, die Oberfläche wird nicht mehr von Gold benetzt, sobald sich darauf eine Sauerstoffadsorptionsphase befindet. Das Gold adsorbiert dabei anfangs vornehmlich in den Gräben. Der Übergang ins 3D-Wachstum erfolgt bereits bei sehr kleinen Bedeckungen, lange bevor die erste Au-Lage vollständig ausgebildet ist.

Das Temperexperiment zeigt, dass die Au-Cluster bei höheren Temperaturen rasch zu größeren Aggregaten mit Dimensionen von etwa 100 Å Länge und 50 Å Breite zusammen sintern. Cluster dieser Art beinhalten 2000 bis 3000 Goldatome. Nach Goodman *et. al.* findet der Übergang von nichtmetallisch in den metallischen Zustand bei etwa 30 bis 40 Å Clustergröße statt [7, 97], somit sollten die hier entstehenden Goldaggregate klar metallischen Charakter aufweisen.

Auf der Oberfläche sind nach dem Tempern schon vermehrt Sauerstofffehlstellen erkennbar, welche aber anscheinend energetisch keine günstigeren Adsorptionsplätze für das Gold bieten. Offenbar wird bei den genannten Temperaturen die Au-Oberflächendiffusion in Gang gebracht, welche zu ausreichender Beweglichkeit der Au-Atome oder möglicherweise sogar kleinerer Au-Cluster führen, so dass eine Art Ostwald-Reifung der Au-Keime eintreten kann. Andererseits scheint es eine besonders stabile Kristallitgröße zu geben.

6.6.5. Diskussion zur Struktur, Energetik und Wachstum des Goldes auf der sauerstoffbedeckten Re(1010)-Oberfläche

Die Wechselwirkung von Gold mit der $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$ -Oberfläche wurde mit AES, TDS, LEED und RTM untersucht.

Dabei wurde Gold auf die mit Sauerstoff gesättigte Oberfläche bei 400 K aufgedampft. Wird die Probe bis 1480 K erhitzt, desorbiert das Gold vollständig. Die TD-Spektren weisen zwei Desorptionszustände, β_1 und β_2 , auf. Dabei stimmt der β_1 -Desorptionszustand mit dem Multilagendesorptionszustand von der reinen Re $(10\overline{1}0)$ -Oberfläche in Peakform und -temperatur überein. Der β_2 -Zustand erwächst aus dem β_1 -Desorptionszustand auf der Hochtemperaturseite. Mit zunehmender Bedeckung findet sich ein separabler Peak, welcher in Form, Lage und Intensität mit dem Monolagendesorptionszustand von der sauerstofffreien Re(1010)-Oberfläche übereinstimmt. Dieses Angleichen ist vor allem dem Umstand der Diffusion von Goldteilchen auf energetisch andere Adsorptionsplätze auf der Rheniumoberfläche zuzuschreiben. Während des Erwärmens werden durch Desorption die vom Sauerstoff blockierten potentiellen Bindungssplätze für die Goldadsorption frei werden. Die Desorptionsenergie für den β_2 -Zustand konnte zu E_{des} = 362 ± 5 kJ/mol bestimmt werden. Dabei ist dieser Wert, für die nach dem Verfahren von Redhead, mit einem festen Frequenzfaktor von v_1 "=10¹³s⁻¹, gewonnene Desorptionsenergie des β_2 -Zustand mit Vorsicht zu genießen, da schon D. Schlatterbeck [88] und R. Wagner [46] zeigten, dass die Prozesse der Metalldesorption von metallischen Substratoberflächen keines Wegs einfacher Natur sind und sowohl Desorptionsenergie und Frequenzfaktor stark vom Bedeckungsgrad abhängig sind. Die für den β_1 -Zustand bestimmte Desorptionsenergie von 380 kJ/mol ± 10 kJ/mol findet sich wie zu erwarten im Bereich der Sublimationsenthalpie des Goldes, ΔH_{sub} =379.3 kJ/mol [89].

LEED-Untersuchungen des Au/ $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$ -Systems liefern in dem untersuchten Au-Bedeckungsbereich keine geordneten Beugungsbilder. Auch RTM-Messungen zeigen, dass keine geordnete Adsorption bei Raumtemperatur erfolgt, wenn auch eine bevorzugte Adsorption in den Gräben stattzufinden scheint. Von der reinen ($10\overline{1}0$)-Rheniumoberfläche ist bekannt, dass Gold diese benetzt. Aus den RTM-Messungen der sauerstoffbedeckten Oberfläche ist erkennbar, dass Gold in Clustern aufwächst, welche bei niedrigen Bedeckungen kugelförmig aufwachsen. Entscheidend sind hier die spezifische freie Oberflächenenergie. Nach Miedema *et. al.* beträgt diese für Rhenium 3.65 J/cm² und für Gold 1.55 J/cm², dies sind recht ähnliche Werte, die ein benetzendes Wachstum ermöglichen [98]. Da im Fall der Gold Adsorption auf der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche Phasenseparation eintritt, muss die freie Oberflächenenergie der sauerstoffbedeckten Rheniumoberfläche sehr stark von der reinen Rheniumoberfläche abweichen, da es jetzt günstiger ist eine möglichst geringe Kontaktfläche zu bilden.

AES-Untersuchungen zeigen, dass das Sauerstoffsignal während der Goldadsorption relativ unbeeinflusst bleibt. Dieses Verhalten könnte durch eine vornehmliche Adsorption von Gold an sauerstofffreien Rheniumatomen, durch Sauerstoffdiffusion auf die Goldcluster, wie dies zum Beispiel im Fall von Cu/O/Ru(0001) [95] gefunden wird, oder durch ein Zusammenschieben der Sauerstoffphase, wie im Fall von Au/O/Ru(0001) [93, 94, 99] und Au/O/Ru(100)[100], erklärt werden. Dabei ist ein Zusammenschieben der Sauerstoffphase am unwahrscheinlichsten, da es sich bei der (1x3)2O-Phase auf Re(10 $\overline{1}0$) um die Sauerstoffsättigungsstruktur handelt [1]. Die Goldcluster von etwa 20 Å Durchmesser, die also bis zu 100 Au-Atome enthalten können, weisen eine niedrige Mobilität auf der Oberfläche bei Raumtemperatur auf, welche jedoch auch durch die Anwesenheit des Sauerstoffs auf der Oberfläche beeinflusst sein mag. Dies ist auf die geringe Affinität von Gold zu Sauerstoff zurückzuführen. Dadurch findet schon bei Bedeckungen ≤ 1 MLE Gold ein 3D-Inselwachstum statt.

Temperversuche bei 850 K zeigen, dass die Goldteilchen sich zu relativ homogenen Clustern von ca. 100 Å Länge und 50 Å Breite mit Zylinderform zusammenlagern. In den korrespondierenden LEED-Bilder ist eine streifige Überstruktur erkennbar, die auf eine Überlagerung der (1xn)-Sauerstoffüberstrukturen, mit n = 3,4,5, der Re(1010)-Oberfläche zurückzuführen sind, die größeren Au-Zylinder scheinen sich in den Beugungsbildern kaum widerzuspiegeln. Die genannten Sauerstoffstrukturen haben jeweils einen geringeren Bedeckungsgrad als die (1x3)2O-Phase, was in der Tat dazu führen könnte, dass während der Desorption bzw. während des Temperns Au-Diffusion in die freigewordenen, vormals von Sauerstoffatomen blockierten Rheniumadsorptionsplätze einsetzen kann mit der Konsequenz einer veränderten Bindungsenergie.

Die Präadsorption von Sauerstoff beeinflusst das Adsorptionsverhalten von Gold offenbar erheblich. Dazu sei zunächst kurz die Wechselwirkung von Gold mit der reinen, also O-freien Metalloberfläche rekapituliert: Auf reinen Metalloberflächen zeigt Gold oft im Bereich der ersten Monolagen benetzendes Verhalten[85, 87, 91]. Dabei finden sich im Allgemeinen in den Thermodesorptionspektren zwei Zustände, der Hochtemperaturdesorptionszustand, welcher zuerst vollständig gefüllt wird, kann dabei der direkten Desorption von der Substratoberfläche zugeschrieben werden, während der bei etwas niedrigeren Temperaturen auftretende Zustand der Multilagendesorption entspricht [46, 101, 102]. Die Desorptionsenergie der Multilage, welche der Dissoziation der Gold-Gold-Bindungen zuzuschreiben ist, liegt im Bereich von 318 kJ/mol - 360 kJ/mol (Literatur siehe Tabelle 6.2). Der in dieser Arbeit bestimmt Wert für die Au-Desorptionsenergie aus der Multilage von 380 ± 10 kJ/mol liegt etwas über denen für die basalen (0001)-Flächen gefundenen Werte. Es scheint, dass sich hier durchaus ein struktureller Einfluss bemerkbar macht, welcher schon in der LEED-Bildern durch die (1x8)-Phase im Multilagenbereich erkennbar ist [85].

System	Desorptionsenergie [kJ/mol]	Literatur	
Au/Ru(0001)	Multilage = 318 ± 10	[103]	
Au/Ru(0001)	Multilage = 340	[104]	
Au/Ru(0001)	erste Monolage = 373 ± 5	[95]	
Au/Ru(0001)	Submonolage = 360 ± 10	[105]	
Au/Re(1010)	Monolage = 365 ± 5	[diese Arbeit]	
	Multilage = 380 ± 10	[diese Arbeit]	
Au/Re(0001)	Multilage = 360	[46]	
Au/W(110)	Multilage = 350	[106]	

Tabelle 6.2.: Desorptionsenergien verschiedener metallischer Adsorbate von reinen metallischen Substraten.

Im Gegensatz zu den reinen Metalloberflächen weisen Koadsorptionssysteme von Gold und Sauerstoff auf metallischen Einkristalloberflächen in den Thermodesorptionsspektren oft nur einen einzelnen Au-Desorptionszustand auf, soweit der Sauerstoff fester gebunden ist und somit später desorbiert als das koadsorbierte Gold. Die Desorptionsenergie von Gold liegt dabei im Bereich der Sublimationsenergie von Gold [90, 103]. Ähnlich verhält sich die Desorption von Silber von der mit Sauerstoff vorbelegten Ru(0001)-Oberfläche [103]. In anderen Fällen der Koadsorption, z.B. von Gold und Sauerstoff auf der Ru(0001) Oberfläche, wurde von einer Kompression der Sauerstoffphase berichtet, die zur Änderung des Desorptionsverhaltens von Sauerstoff führt [92, 93, 94].

System	Desorptionsenergie [kJ/mol]	Sauerstoffbedeckung	Literatur
Ag/O/Ru(0001)	256 ± 5	14 L; LEED:p(2x2)	[103]
Au/O/Ru(0001)	318 ± 10	15 L	[103]
Cu/O/Ru(0001)	310 und 304	LEED:p(2x1)	[95]

Tabelle 6.3.: Desorptionsenergien verschiedener metallischer Adsorbate von sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberflächen.

Die Literatur zeigt, dass das Desorptionsverhalten von Gold bzw. Sauerstoff von den sauerstoffbedeckten Metalloberflächen nicht unabhängig voneinander diskutiert werden darf.

Die Desorptionsexperimente in dieser Arbeit wurden mit Heizraten um die 4-5 K/s vollzogen, das heißt ein einzelnes Experiment dauert etwa 4 Minuten. In dieser Zeit ist es den Goldatomen leicht möglich, von der Oberfläche zu desorbieren oder auf die ab ca. 800 K zunehmend frei werdenden Adsorptionsplätze der reinen Rheniumoberfläche zu diffundieren.

Dabei können im einzelnen folgende Prozesse beim Erwärmen des Koadsorptionssystems Au+O auf der Oberfläche stattfinden:

• Sauerstoff:

 $2O_{ad} \longrightarrow [O_2]^*_{ad} \longrightarrow O_2(g) + 2\diamond$

 $([O_2]_{ad}^*...$ aktivierter Komplex vor der Desorption = molekularer Precurser) Sauerstoffrekombination zu O₂ und Diffusion gefolgt von Desorption von der Oberfläche oder direkt Desorption des O₂-Moleküls von der Oberfläche unter Zurücklassung freier Adsorptionsplätze.

• Gold:

(a)
$$\operatorname{Au}_{ad} \longrightarrow Au(g)$$

(b) $\operatorname{Au}_{ad} \longrightarrow Au^*(g) \xrightarrow{Diff.} Au_{ad} \longrightarrow Au(g) + \diamond$

(c) $\operatorname{Au}_{ad} \longrightarrow Au^*(g) \longrightarrow Au(g)$

(d) $\operatorname{Au}_{ad} \longrightarrow Au(g) + \diamond$

Abdampfen einzelner Au-Atome von der Oberfläche der 3D-Au-Cluster (a) parallel dazu findet ein Abdissoziieren einzelner Au-Atome von Au-Clustern mit Übergang in eine 2D-Flüssig- oder Gasphase ($Au^*(g)$) und Adsorption dieser Atome an Bindungsstellen direkt auf der Oberfläche (b) oder Desorption aus dieser 2D-Flüssig- oder Gasphase heraus (c), sowie Au-Desorption direkt von der Rheniumoberfläche (d) statt.

Der Anteil der diffundierenden Goldteilchen während des TD-Experimentes scheint bei höheren Bedeckungen zu zunehmen, da die Au-Atome nicht schnell genug aus den Inseln desorbieren können. Diese Migration von Gold in neue Adsorptionsplätze wird durch das Wachsen einer Schulter an der Hochtemperaturseite des Multilagenpeaks angezeigt. Dieser Hochtemperaturzustand wächst an, bis er schließlich die Lage und Intensität des Monolagenzustandes der reinen Oberfläche erreicht hat, sofern zuvor genug Au-Atome auf der Oberfläche deponiert waren.

Es konnte gezeigt werden, dass Gold auf der $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$ -Oberfläche im Volmer-Weber-Modus aufwächst. Dabei scheinen die Au-Atome bevorzugt in den Gräben der [(1x3)2O]-Rekonstruktion zu adsorbieren. Beim Erwärmen wird sowohl der Prozess der Desorption von Sauerstoff und Gold angeregt, gleichzeitig ist jedoch auch die Diffusion von Gold auf Adsorptionsplätze direkt am Rheniumsubstrat möglich, was sich in dem Auftreten eines zweiten Desorptionszustandes auf der Hochtemperaturseite bemerkbar macht.

Die parallel dazu durchgeführen RTM-Messungen zeigen, dass die Diffusion der Goldpartikel schon ab Temperaturen von 800 K angeregt sind. Ein derartiges Verhalten könnte von großer Bedeutung im Hinblick auf die Anwendung von Au/TiO₂-Katalysatoren bei höheren Temperaturen sein. indem durch thermisch aktivierte Sinterprozesse irreversible morphologische - und damit einhergehend - chemische Veränderungen auf den aktiven Oberflächen einsetzen, die schließlich zu einem allmählichen Verlust der katalytischen Aktivität führen können.

6.7. Wechselwirkung von Au mit TiO₂(011)-(2x1)-Filmen auf einer Re(1010)-Oberfläche

Die Wechselwirkung von Goldpartikeln mit TiO_2 -Oberflächen ist ein viel untersuchtes Gebiet. Vor allem die Wechselwirkung mit der thermodynamisch stabilsten TiO_2 (110) Oberfläche wurde z.B. durch RTM [16, 83, 97, 107, 108], PES [16], LEIS [15, 109, 110, 111], LEED [110], XPS [110], HRSEM [112, 113] und STS [7] untersucht. Die Experimente wurden dabei in der Regel an Rutileinkristallen durchgeführt. Für eine ausführliche Zusammenfassung zur Katalyse durch Gold auf verschiedenen oxidischen Trägermaterialien sei auf den exzellenten Übersichtsartikel von Bond und Thompson verwiesen [114].

Gold wächst auf Rutiloberflächen in Inseln auf, wobei schon bei relativ kleinen Bedeckungen ein Übergang zum 3D-Wachstum erkennbar ist [108, 112]. Die Inselgröße und -form ist dabei leicht durch die Substrattempertur beeinflussbar [112, 113]. Das Gold adsorbiert vor allem an Sauerstofffehlstellen, hier ist Titan nicht vollständig von Sauerstoff koordiniert und liegt in der Oxidationsstufe +3 vor [9, 82, 115, 116].

Bei den Überlegungen zur katalytischen Aktivität ist vor allem auch der Zustand der Goldpartikel von Interesse. Dabei ist insbesondere die elektronische Struktur der katalytisch aktiven Cluster von Bedeutung. Tunnelspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Nichtmetall-Metall-Übergang bei Goldclustern auf TiO₂(110) ab einem Durchmesser von ca. 3 nm stattfindet [7]; die höchste Aktivität zeigen, wie bereits erwähnt, Cluster um 2-4 nm [8, 14, 117].

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen steht zunächst die Bestimmung der Desorptionsenergie von Gold von der noch wenig untersuchten $TiO_2(011)$ -(2x1)-Oberfläche im Mittelpunkt; wir erhoffen uns davon einen ersten Hinweis auf die Stärke der Bindung zwischen dem Filmsubstrat und den Goldclustern.

6.7.1. Präparation der goldbedeckten TiO₂(011)-(2x1)-Filme

Nach der Präparation des 8 MLE dicken Rutil(011)-(2x1)-Films wurde dessen Struktur im LEED untersucht. Die verwendeten Filme zeigten die bereits ausführlich beschriebene pg(2x2) Beugungsstruktur [10] mit schwachen laufenden Reflexen, welche auf den Beginn von Facettierungsphänomenen hinweisen.

Auf die Filme wurde bei Raumtemperatur Gold aufgedampft. Untersuchungen im LEED zeigten keine zusätzlichen Beugungsreflexe. Das LEED-Bild ist zum Vergleich des unbedampften Films aber deutlich diffuser, was auf eine ungeordnete Abscheidung der Au-Atome hinweist. Das AE-Spektrum zeigt den erwarteten Gold-Übergang bei 69 eV.

Die Probe wurde nun vor das Massenspektromenter gefahren und über eine lineare Heizrampe auf ca. 1350 K geheizt, während die Massen Au (amu = 197), O_2 (amu = 32) gemessen wurden.

Im Anschluß an das TD-Experiment wurde zur Überprüfung der vollständigen Au-Desorption ein Augerelektronenspektrum aufgenommen.

6.7.2. LEED und AES von Au-bedeckten Rutilfilmen

Die LEED-Serie, Abb. 6.47, zeigt die Veränderung des Beugungsbildes während des TD-Experiments. Im LEED-Bild 6.47(c) ist die Ausgangssituation gezeigt, deutlich erkennbar ist die charakteristische pg(2x2)-Struktur mit den fehlenden $(0, \pm 1/2)$ -Reflexen. Nachdem auf dem Film Gold bei Raumtemperatur adsorbiert und wieder desorbiert wurde, entstand das LEED-Bild 6.47(d). Zu erkennen ist, dass die halbzahligen Reflexe an Intensität verlieren und das Bild insgesamt streifiger wird. Das LEED-Bild 6.47(e) entstand nach dreimaligem TDS-Experiment, das heißt dreimal Heizen bis 1350 K mit einer Rate von 4.2 K/s. Neben dem (-1,0)-Reflex bzw. dem (1,0)-Reflex sind Zusatzintensitäten erkennbar. Auch D. Rosenthal beschrieb in seiner Dissertation das Auftreten dieser Zusatzreflexe unter Bildung einer c(10x4)-Phase, nachdem der Kristall 45 Sekunden bei 1200 K gehalten wurde [10].

6.7. Wechselwirkung von Au mit TiO₂(011)-(2x1)-Filmen auf einer Re(10 $\overline{10}$)-Oberfläche



(a) Re(1010) mit eingezeichneten reziproken Gittervektoren; 50 eV.



(b) (1x3)2O/Re((1010); 50 eV.



(c) 8 MLE Film; 45 eV.



(d) nach 1x TDS und Ausheilen in Sauerstoffatmosphäre; 45 eV.



(e) nach 3x TDS (ohne Ausheilen in Sauerstoffatmosphäre als Zwischenschritt); 50 eV.



(f) Schema der pg(2x2)-Struktur (schwarz) bzgl. der Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche nach [10].

Abbildung 6.47.: LEED-Bilder (a) der Re(1010)-Oberfläche, (b) der (1x3)2O/Re(1010)-Phase, (c) des 8 MLE dicken Titandioxid-films, (d) des Films nach einem TDS-Experiment, (e) des Films nach drei TDS-Experimenten.

Diese ausgeprägte Phase ist hier jedoch nicht zu erkennen, da ein viel dünnerer Film getempert wurde und die *halbzahligen* Reflexe der pg(2x2)-Struktur nahezu vollständig verschwunden sind.



Abbildung 6.48.: Veränderungen des Rutil $TiO_2(011)-(2x1)$ -Films bei Goldadsorption und -desorption.

Aus der in Abb. 6.48 gezeigten AES-Serie wird zum einen deutlich, dass unter den verwendeten TDS Bedingungen, nämlich dem Heizen bis 1350 K im UHV, das ursprünglich deponierte Gold vollständig desorbiert wird. Wurde zu Beginn des Experiments das Rheniumsignal bei 33 eV vollständig unterdrückt, so ist es nach nur einem TDS-Lauf bereits wieder deutlich erkennbar.

Auch dickere Filme von 16 MLE sind unter den TDS-Bedingungen wenig stabil. Auch hier sind nach nur einem TD-Durchlauf die Rheniumsignale bei 33 eV und 164 eV wieder gut erkennbar, und die Intensität der Titan- und Sauerstoffübergänge nimmt ab.


6.7. Wechselwirkung von Au mit TiO₂(011)-(2x1)-Filmen auf einer Re(10 $\overline{10}$)-Oberfläche

Abbildung 6.49.: Veränderung eines 16 MLE dicken $TiO_2(011)-(2x1)$ -Films nach erfolgter Desorption von Gold.

Dieses Verhalten kann unterschiedlich interpretiert werden:

- Zum einen könnte Desorption von Titan und Sauerstoff zu einer Verringerung der Schichtdicke führen.
- Titan und Sauerstoff könnten ins Rheniumvolumen diffundieren oder umgekehrt.
- Die TiO_x-Phase lagert sich unter Bildung höherer Inseln um und bedeckt somit effektiv eine kleinere Fläche als vor dem Heizvorgang.

6.7.3. Au-Thermodesorption von dünnen Rutil-(011)-(2x1)-Filmen

Die Thermodesorption von Gold von TiO₂-Oberflächen ist ein zur Zeit noch wenig untersuchtes Gebiet. In der Literatur finden sich Arbeiten von Goodman *et. al.,* welche mit Thermodesorption unter anderem die Wechselwirkung von Au-Nanopartikeln mit dünnen TiO₂-Filmen mit (001)-Oberflächenorientierung auf Mo(110) untersucht haben. Die TD-Spektren weisen im Bereich von 0.2 bis 2.0 ML Au nur ein Desorptionsmaximum auf. Die Analyse der Anstiegsflanke ergab eine Desorptionsenergie von $E_{des} = 209 \pm 42$ kJ/mol [15], welche sehr viel kleiner als die Sublimationsenthalpie von Gold ist ($\Delta H_{sub} = 379.3$ kJ/mol [89]). Die Arbeiten zum System Au/TiO_x/Mo(100) weisen zwei Desorptionsmaxima in den Gold-TD-Spekten auf [118].

Bei den im Folgenden gezeigten Ergebnissen wurden facettierte $TiO_2(011)$ -(2x1)-Filme verwendet, um einen Vergleich der hier gewonnenen Ergebnisse mit früheren Untersuchungen von W. Kudernatsch zur CO-Adsorption auf diesen Filmen zu ermöglichen.

Falls eine Diffusion der Gold-Cluster und damit eine vorherige Äquilibrierung in einheitliche Bindungsplätze ausgeschlossen wird, ist es möglich, dass die Gold-Desorptionsspektren mehrere Maxima aufweisen, die der Desorption von verschiedenen Bindungsplätzen, z. B. an Sauerstofffehlstellen [82] oder Sauerstoffadatomen [119] oder auch unterschiedlichen Oberflächenorientierungen zugeschrieben werden können.

Gold-Thermodesorption von frisch aufgedampften TiO2 Filmen

Bei den im folgenden gezeigten TD-Spektren betrug die Heizrate in allen Durchläufen β = 4,2 K/s. Zu den Einzelheiten der experimentellen Durchführung siehe Kapitel 6.5. Die Angabe der Bedeckung an Gold erfolgt wie schon in Kapitel 6.5 beschrieben über den Vergleich der Integrale der TD-Spektren mit dem Monolagenspektrum von der reinen Re(1010)-Oberfläche.

In Abb. 6.50 sind Thermodesorptionsspektren von Gold von einem 8 MLE dicken $TiO_2(011)$ -(2x1)-Film gezeigt, zur Monolagendefinition siehe Kap.6.4.1. Die Spek-

tren weisen zwei Gold-Desorptionszustände, β_1 und β_2 auf. Dabei ist die desorbierende Goldmenge in MLE-Au angeben; eine Monolage Au entspricht, wie in Kap. 6.5 erläutert, der Menge an Gold, die zur Bildung der (1x1)-LEED-Struktur auf der reinen Re(1010)-Oberfläche benötigt wird.

Die Maxima liegen für den β_1 -Zustand (2.7 MLE-Au) bei T_{max} = 1246 K und für den β_2 (2.7 MLE-Au)-Zustand bei T_{max} = 1313 K.

Beide Zustände treten gleichzeitig auf. Der β_2 -Zustand wächst langsam mit zunehmenden Dosen, dabei verschiebt sich sein Maximum zu höheren Temperaturen. Der β_1 -Zustand ist über den gesamten Dosisbereich dominant. Sein Maximum verschiebt sich mit zunehmenden Dosen zu höheren Temperaturen. Der β_2 - und β_1 -Zustand konnten in dem untersuchten Dosisbereich nicht gesättigt werden.



Abbildung 6.50.: Gold-TDS-Serie von einem 8 MLE dicken TiO₂(011)-(2x1)-Film.

Wegen der Verschiebung der Desorptionsmaxima lässt sich ohne Kenntnis des Re-

aktionsmechanismusses keine präzise Aussage zur Desorptionsenergie gewinnen. Einzig für den β_1 -Zustand ist eine Analyse der Anstiegsflanke möglich, hier kann die Desorptionsenergie unabhängig von Bedeckungsgrad und Frequenzfaktor bestimmt werden und errechnet sich zu 325 ± 20 kJ/mol.

Diese Desorptionsenergie liegt unterhalb der Sublimationsenthalpie von Gold (ΔH_{sub} = 379.3 kJ/mol [89]). Ähnliche Ergebnisse wurden für die Desorption von Gold von dünnen Rutil(001)-Filmen auf Mo(110) [15] und der Desorption von Silber von Al₂O₃-Filmen [120] gefunden. Dabei wurde aus der Anstiegsflanke eine besonders niedrige Au-Desorptionsenergie von E_{des} = 209 ± 42 kJ/mol bestimmt [15]. Hier wird das Auftreten einer Desorptionsenergie, welche kleiner als die Sublimationsenergie ist, damit erklärt, dass hier Au-Atome bevorzugt von den Inselrändern der Substratoberfläche desorbieren und somit als Precursor für die Desorption fungieren.

Im Fall der Silber-Desorption von dünnen Aluminiumoxid-Filmen bzw. Einkristallen findet sich ebenfalls eine deutlich niedrigere Desorptionsenergie als die Silbersublimationsenthalpie [120]. Dabei wird für den Bereich von 0.1-1.5 ML Silber eine starke Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie und des Frequenzfaktors gefunden [120]. Bei Bedeckungen >1.5 ML Silber bleibt die Desorptionsenergie konstant, liegt jedoch immer noch unterhalb der Sublimationsenthalpie [120]. Dieses Verhalten wird durch die schwache Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Ag-Adatomen hervorgerufen, welche wesentlich schwächer ist als die Ag-Ag-Bindung. van Campen *et. al.* gehen davon aus, dass Desorption bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Oxid und Silbercluster stattfindet und somit die geringe Desorptionsenergie hervorruft [120].

Sollten die unterschiedlichen Facettenorientierungen verschiedene Desorptionsenergien aufweisen, so könnte aus der Variation der Schichtdicke des Films und damit der Größe der Facetten eine Zuordnung der Desorptionszustände möglich sein.



Abbildung 6.51.: Au-TDS Vergleich eines 8 MLE dicken(schwarz) und eines 16 MLE dicken (rot) Rutil TiO₂(011)-(2x1)-Films. Wegen der geringen Signalintensität sind die Spektren etwas verrauscht, doch ist die gemeinsame Anstiegsflanke gut erkennbar.

In Abb. 6.51 sind Gold-Desorptionsspektren von verschiedenen TiO₂-Filmdicken gezeigt. Leider konnte nicht genau die selbe Menge an Gold in beiden Experimenten adsorbiert werden. Gezeigt sind zwei Spektren eines 8 MLE dicken TiO₂-Films mit Goldmenge einmal größer und einmal geringer als die Au-Menge auf dem 16 MLE dicken TiO₂-Film. Daher muss die Zuordnung weiter spekulativ bleiben. Mit größter Wahrscheinlichkeit kann das β_1 -Maximum bei T = 1220 K im Desorptionsspektrum von 0.6 MLE Au der Desorption von der TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche zugeschrieben werden. Im Vergleich der Spektren des 16 MLE und 8 MLE dicken TiO₂-Films ist der β_1 -Zustand am intensivsten, da die nominale (011)-(2x1)-Fläche die größte Adsorptionsfläche darstellt und senkrecht zum Massenspektrometer steht, ist zu erwarten, dass sie den größten Beitrag zum Signal liefert. Ob eine Intensitätsabnahme des β_2 -Zustandes bzgl. des β_2 -Zustandes ermöglichen würde, kann nicht beantwortet werden.

Trotz allem ist das gleichzeitige Auftreten von 2 Desorptionszuständen sehr interessant. Ob es sich nun dabei um Desorption von verschieden orientierten TiO₂- Oberflächen handelt oder von energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, kann aufgrund der bisher in dieser Arbeit gewonnenen Meßdaten nicht endgültig geklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Gold bevorzugt an Defektstellen adsorbiert. In Arbeiten von Matthey *et. al.* an TiO₂(110)-Oberflächen wurde berichtet, dass Sauerstoffadatome, die über den fünffachkoordinierten Titanatomen der Oberfläche adsorbiert sind, die adsorbierte Goldspezies stabilisieren [119]. Das Auftreten solcher Sauerstoffadatome ist für die Rutil(011)-(2x1)-Oberfläche recht unwahrscheinlich, da die Titanatome der Oberfläche keine freien Valenzen aufweisen. Auf dieser Grundlage könnte unter Umständen der β_1 -Zustand der Desorption von der (110)-Oberfläche zugeschrieben werden.

Unterstöchiometrischer Titanoxid (TiO_x) -Film (x < 2)

Durch Erhitzen von stöchiometrischem Titandioxid im Vakuum kann Sauerstoff desorbieren, und es entstehen Fehlstellen im TiO₂-Gitter, das heißt eine gewisse Menge an Titanatomen wird nicht mehr in der Oxidationststufe +4 vorliegen. Somit handelt es sich bei dieser Phase nicht mehr um TiO₂, sondern um ein TiO_x Oxidgemisch mit x <2. Auch scheint die Oberfläche des Rheniumsubstrats nicht mehr vollständig mit Titanoxid bedeckt zu sein, was aus dem Auftreten der Rheniumübergänge in den Augerspektren erkennbar ist, siehe dazu Kap. 6.4.4.

Mehrere Studien zeigten, dass sich Goldcluster vor allem an Sauerstofffehlstellen bilden [82, 80]. Durch partielle Sauerstoffdesorption während des ersten TD-Laufes sollten nun mehr Defekte auf der Oberfläche vorhanden sein. Temperstudien eines 10 ML dicken TiO₂(110)-Films auf Ru(0001) zeigten in den XP-Spektren nach 2 min bei 900 K schon Anteile von Ti³⁺, welche durch Sauerstoffdesorption entstanden sind [80] [81]. Zum anderen könnte sich das Flächenverhältnis der Facetten (siehe Kapitel 6.4) gegenüber der nominalen TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche geändert haben, was durch eine Intensitätszunahme der Facettenreflexe nach dem Tempern nahegelgt wird. Die Änderung im Flächenverhältnis sollte sich in den relativen Peakverhältnissen der Desorptionsanteile von Facette und Oberfläche zeigen. Vorausetzung ist hier wiederum, dass Gold von Facetten und nominaler Oberfläche unterschiedlich desorbiert.

In Abb. 6.52 sind Gold-Thermodesorptionsspektren im Bereich von 0.08 bis 1.2 MLE Au von einem TiO_x -Film gezeigt. Es sind, wie schon in den Spektren von den in

Abschnitt 6.7.3 vorgestellten Filmen, zwei Desorptionszustände erkennbar. Der Anteil der Desorption von der TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche hat abgenommen, der β_2 -Zustand hat im Vergleich etwas zugenommen. In den Spektren finden sich unter Umständen schon Desorptionanteile von der Re(1010)-Oberfläche, hier beginnt die Au-Desorption bereits bei T = 1100 K , ebenfalls würde das Erscheinen von Re-Übergängen in den Augerspektren dieser getemperten Filme, siehe dazu Kap. 6.7.2, für eine Desorption von der Rheniumoberfläche sprechen.



Abbildung 6.52.: Gold-Thermodesorption von einem TiO_x -Film (x <2), wie er nach einem TDS-Durchlauf vorliegt.

Chen *et. al.* zeigten, dass sich das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Gold auf stark unterkoordiniertem Titan in 1 ML dünnen TiO_x -Filmen dem Verhalten auf metallischen Einkristalloberflächen annähert [118]. Bei der Adsorption benetzt Gold vollständig die Oberfläche, und in den Gold-Thermodesorptionsspektren finden sich zwei Zustände, welche zum einen der Desorption von Ti-Adsorptionsplätzen und zum anderen der Desorption aus Goldclustern zugeschrieben werden können [118].



Abbildung 6.53.: Gold-Thermodesorption von einem TiO_x -Film, der zweimal das Thermodesorptionexperiment durchlaufen hat, genauere Erklärung siehe Text.

Die in Abb. 6.53 gezeigten Au-Thermodesorptionsspektren stammen von einem zweimal getemperten Film. Das heißt in diesem Fall, dass zweimal das Thermodesorptionexperiment mit Gold durchgeführt, also bis T = 1350 K geheizt wurde, dabei wurde in jedem Desorptionsschritt das Gold vollständig entfernt. Der Au-Verlust wurde auch mit AES überprüft. Bei jedem nachfolgenden TD-Experiment wurde erneut Gold bei T = 400 K angeboten.

Der Zustand, welcher der Desorption von der TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche zugeschrieben werden konnte, ist nun praktisch nicht mehr vorhanden. Das Desorptionsspektrum weist nämlich nur noch ein Maximum auf. Die Temperatur, bei der dieses erscheint, liegt dabei noch unterhalb der Temperatur für das Monolagenmaximum (T_{max} = 1380 K) und oberhalb des Multilagenpeaks der reinen Rheniumoberfläche bzw. mit Sauerstoff bedeckten Rheniumoberfläche. Jedoch zeigt das alleinige Auftreten eines Desorptionszustandes bei Bedeckungen von 0.5 MLE-Gold, dass sich die Verhältnisse auf der Oberfläche verändert haben müssen. Bei einem Angebot von nur 0.2 MLE-Gold auf dem frisch aufgedampften Titanfilm waren nämlich schon zwei Desorptionszustände erkennbar gewesen (vgl. dazu auch Abb. 6.50(a)).

6.7.4. Rastertunnelmikroskopie von auf $TiO_2(011)$ -(2x1) aufgebrachten Goldfilmen

Das in Abb. 6.54 gezeigte RTM-Bild wurde nach 3 min Au-Bedampfen auf einen 10 MLE dicken Rutil(011)-(2x1)-Film gemessen.

Gold wurde dabei bei Raumtemperatur mit einer Knudsenzelle auf den Film aufgedampft. Danach fand der Transfer in das Rastertunnelmikroskop statt.

Aus der Aufnahme kann nicht auf bevorzugte Adsorptionsplätze, wie z. B. Stufenkanten und Sauerstofffehlstellen, geschlossen werden, die Au-Cluster, die die Form von spärischen oder leicht kantigen Aggregaten haben, sind vergleichsweise ungeordnet verteilt. Genauere Aussagen sind jedoch erst bei Bildern mit einer verbesserten Auflösung möglich, die bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erhalten werden konnten.



Abbildung 6.54.: 2000 Å x 2000 Å Ausschnitt der Rutil(011)-(2x1)-Oberfläche nach 3 min Au (I = 0.3 nA; U = 1 V).

Die Aufnahme zeigt jedoch zweifelsfrei, dass Gold auf der TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche in Form von Inseln aufwächst, wie dies auch schon für die (110)-Oberfläche gefunden wurde (z.B. [97, 107]). Nach dreiminütiger Gold-Bedampfung weisen die Goldcluster im Mittel einen Durchmesser von etwa 60-70 Å auf. Dabei ist die gesamte Oberfläche sehr dicht mit Inseln bedeckt, so dass das Substrat nicht mehr durchscheint, auch im LEED-Bild konnte keine geordnete Struktur beobachtet werden, sondern nur diffuse Untergrundhelligkeit.

6.7.5. Zusammenfassung zur Gold-Desorption von dünnen Rutil(011)-(2x1)-Filmen

Die Gold-Thermodesorptionsspektren von einem 8 MLE dicken TiO₂(011)-(2x1)-Film weisen zwei Desorptionsmaxima, β_1 und β_2 auf. Dabei ist es sehr wahrscheinlich, dass der dominante β_1 -Zustand der Desorption von der nominalen TiO₂(011)-(2x1)-Oberfläche zugeschrieben werden kann.

System	T _{max} [K]	E _{des} [kJ/mol]	Literatur
TiO ₂ (001)/Mo(100)	1090-1190	209 ± 42	[15]
TiO ₂ (011)(2x1)/Re(10-10)		325 ± 20	[diese Arbeit]
$TiO_x/Mo(100)$	1260-1310		[118]
	1200		[118]

Tabelle 6.4.: Gold-Desorptionsenergien für verschiedene Oberflächenorientierungen von Rutil TiO₂; Sublimationsenthalpie von Gold: $\Delta H_{sub} = 379.3$ kJ/mol [89].

Die Desorptionsenergie für den β_2 -Zustand konnte über die Anstiegsflanke zu 325 \pm 20 kJ/mol bestimmt werden und liegt damit deutlich unterhalb der Sublimationsenthalpie von Gold ($\Delta H_{sub} = 379.3 \text{ kJ/mol}$ [89]). Für die Gold-Desorption von dünnen Rutil(001)-Filmen auf Mo(110) wurde ebenfalls eine Desorptionsenergie unterhalb der Sublimationsenergie von Gold gefunden [15]. Anhand der Anstiegsflankenanalyse wurde diese zu $E_{des} = 209 \pm 42 \text{ kJ/mol}$ bestimmt [15]. Hier wird das Auftreten einer Desorptionsenergie, welche kleiner als die Sublimationsenergie ist, damit erklärt, dass zunächst Au bevorzugt von den Inselrändern in eine 2D-Oberflächen-Gasphase diffundiert und dann erst von der Oberfläche desorbiert. Diese Inselrandatome bilden gewissermaßen einen Vorläuferzustand für die Desorption.

Ähnlich verhält es sich im Fall der Silber-Desorption von dünnen Aluminiumoxid-Filmen und -einkristallen. Neben der wichtigen Erkenntnis, dass die dünnen Oxid-Filme kein anderes Desorptionsverhalten von Silber aufweisen als die Einkristalle, wurde auch hier eine sehr viel niedrigere Desorptionsenergie von Silber gefunden als die Silbersublimationsenthalpie [120]. Dieses Verhalten wird durch die schwache Wechselwirkung zwischen dem Substrat (Al₂O₃) und den Ag-Adatomen hervorgerufen. Wie bereits erwähnt, ist die Bindung zwischen der Oberfläche und den Silberclustern wesentlich schwächer als die Ag-Ag-Bindung im Festkörper[120]. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die verwendeten Filme unter den Bedingungen des Experiments, nämlich Heizen im UHV bis 1350 K mit einer Heizrate von 4.2 K/s, nicht stabil sind. Unabhängig von der Filmdicke wurde nach Golddesorption in den Augerelektronenspektren wieder Rhenium detektiert, dessen Signale vor der Durchführung des TD-Experiments nicht sichtbar waren. Auch in Arbeiten von Goodmann *et. al.* finden sich Hinweise zur thermischen Alterung von dünnen TiO_x-Filmen auf Mo(110): Ist vor der Goldadsorption das Mo-LEIS-Signal nicht vorhanden, so nimmt es mit zunehmender Goldbedeckung immer mehr an Intensität zu [118]. Dabei wird die starke Wechselwirkung zwischen Gold und dem unterkoordinierten Titan als Triebkraft für die Filmumstrukturierung angegeben [118]. Jedoch nicht nur die Goldadsorption hat einen Einfluss auf die Umstrukturierung. In den AE-Spektren getemperter dünner Filme zeigt sich schon nach einem TD-Lauf ohne vorhegehende Gold-Adsorption das zuvor unterdrückte Rheniumsignal, siehe Kapitel 6.4.4.



(a) Umwandlung der TiO_2 - (b) Umwandlung der TiO_2 -Filmstruktur beim Erhitzen. Filmstruktur beim Erhitzen.

Abbildung 6.55.: Umwandlung der TiO₂- Filmstruktur beim Erhitzen (a) und beim Erhitzen mit Gold (b);Rheniumsubstrat (blau); TiO₂-Film (grau); Goldcluster (gelb).

Abb. 6.55 liefert einen Erklärungsversuch. Durch das Heizen werden die geschlos-

senen Titanoxid-Film-Lagen aufgebrochen und es entstehen separate Inseln. Das Substrat ist wieder sichtbar, was mit den AES-Ergebnissen vereinbar ist. Die Inseln weisen auf ihrer nominalen Oberfläche immer noch die TiO₂(011)-(2x1)-Geometrie auf, welche ein pg(2x2)-Beugungsbild hervorruft, denn dieses ist in den LEED-Bildern nach dem Erhitzen immer noch sichtbar. Das Gold ist nach dem Erhitzen vollständig desorbiert.

Kurzer Ausblick

Die Wechselwirkung der Goldnanopartikel mit der Titanoxidphase ist vermutlich komplizierter, als es auf den ersten Blick erscheint, vor allem wenn thermisch induzierte Veränderungen in Betracht gezogen werden. Denn wie schon aus Arbeiten zur Silberadsorption auf Al_2O_3 hervorging [120], hat nämlich die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Goldes. In diesem Zusammenhang wäre der Vergleich der Au-Desorptionsenergien von den verschiedenen TiO₂-Oberflächenorientierungen aufschlussreich, weil diese in Zusammenhang mit den freien *chemischen* Valenzen einer bestimmten Oberflächenorientierung stehen dürften. Aufschlussreich wäre hier unter Umständen auch eine vergleichende Betrachtung der katalytischen Aktivität verschiedener Au-freier und Au-bedeckter Titanoxid-Oberflächen, sowohl im Bezug auf die Adsorption von CO und O_2 als auch im Hinblick auf die CO-Oxidation durch Sauerstoff. Dabei wäre unter anderem der Frage nachzugehen, ob die Bindungsstärke zwischen Substrat und Au-Nanoteilchen einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

7. Zusammenfassung

Angeregt durch die Arbeiten von Haruta et. al. [5, 6] zur CO-Oxidation an oxidischen Substraten, auf denen Goldnanopartikel feinverteilt vorlagen, wurden in dieser Arbeit planare Modellkatalysatoren präpariert und charakterisiert. Dabei stand die Darstellung homogener epitaktischer Titanoxid-Filme im Mittelpunkt, deren Wechselwirkung mit Gold anschließend untersucht werden sollte.

1. Re(0001)-Oberfläche

Bei einer Substrattemperatur von T = 850 K wurde in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) Titan auf die basale Re(0001)-Oberfläche, die zuvor mit Sauerstoff bedeckt worden war, aufgedampft. Um eine homogene und geordnete Titanoxidphase zu erhalten, wurden die Filme im Anschluss an den Aufdampfprozess bis zu 20 min. in der Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) getempert. Die so entstandenen Filme wurden mit XPS, LEIS und LEED untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass auf der basalen Re(0001)-Oberfläche Titandioxid im Stranski-Krastanov Modus aufwächst, das heißt, es bildet sich zuerst eine benetzende Titanoxidschicht auf welcher Titandioxid in Nanokristalliten weiter aufwächst. Die erste geschlossene Lage ruft ein hexagonales Beugungsbild hervor, dessen Gitterkonstante zu 3.0 ± 0.2 Å bestimmt werden konnte. Die XP-Spektren dieser Moiré-Phase weisen neben Ti 4+ kleine Anteile von Titan in Oxidationsstufen <+4 auf. Dies könnte auf unterkoordiniertes Titan an den Rändern der Moiré-Phase [10, 59] oder/und auf Titanatome, welche in direktem Kontakt mit dem Rheniumsubstrat stehen [10, 121] zurückgeführt werden.

Die nominale Oberfläche der Kristallite weist eine rechteckige Einheitszelle mit a= 3.2 ± 0.2 Å und b = 6.5 ± 0.2 Å auf. Diese Geometrieparameter stimmen hervorragend mit der Rutil(110)-Oberfläche überein. Die XP-Spektren weisen wegen der

bekannten Spin-Bahn-Aufspaltung der Ti 2p Peaks von 5.7 eV und die Ti 2p- und O 1s-Peaklage auf die Stöchiometrie von TiO_2 hin.

2. Re(1010)-Oberfläche

Dass auf der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche ebenfalls epitaktisches Wachstum von TiO₂ möglich ist, wurde bereits durch D. Rosenthal [10, 12] und W. Kudernatsch [79] gezeigt. Die entsprechenden Rutilfilme weisen die (2x1) rekonstruierte Rutil(011)-Oberfläche auf, welche durch eine pg(2x2)-Struktur in den LEED-Bildern eindeutig erkennbar ist.

Auf diese Filme wurde im letzten Teil der Arbeit Gold in verschiedenen Mengen aufgebracht und mit AES, TDS, RTM und LEED untersucht.

Die Au-Desorptionsspektren von Rutil(011)-(2x1)-Oberflächen weisen zwei β -Desorptionsmaxima auf. Dabei ist die genaue Bestimmung der Desorptionsenergien unter den gegebenen Umständen nicht möglich, da keine Kenntnis über den Desorptionsprozess und demzufolge über die Desorptionsordnung besteht. Für den β_1 -Zustand konnte eine Analyse der Anstiegsflanke durchgeführt werden, die daraus resultierende Desorptionsenergie beträgt $E_{des} = 325 \pm 10 \text{ kJ/mol.}$

Da die in dieser Arbeit verwendeten TiO₂-Filme auf mit Sauerstoff bedeckten Rheniumoberflächen präpariert wurden, liegt es nahe, auch die Wechselwirkung von Gold mit diesen sauerstoff-terminierten Flächen zu untersuchen.

So wurde die Wechselwirkung von Gold auf der (1x3)2O- Phase der Re($10\overline{1}0$)-Oberfläche mit den Methoden LEED, TDS, AES und RTM untersucht.

Dabei ergab sich, dass Gold auf dieser Oberfläche in Clustern aufwächst. In den Gold-Desorptionsspektren finden sich zwei Zustände, die in Form und Lage identisch mit denen von der reinen sauerstofffreien $\text{Re}(10\overline{1}0)$ -Oberfläche sind. Jedoch wird im Falle der sauerstoffbedeckten Oberfläche der Multilagenzustand zuerst gefüllt.

Darüber hinaus zeigen die parallel durchgeführten RTM-Messungen, dass die Diffusion von Goldpartikeln schon ab einer Temperatur von 800 K angeregt ist, was zu erheblicher Mobilität der Au-Atome führt.

8. Summary

Epitaxially TiO₂ films were prepared by Ti vapor deposition onto $\text{Re}(10\overline{1}0)$ and Re(0001) surfaces at elevated temperatures in an oxygen atmosphere.

Titania films grown on Re($10\overline{1}0$) exhibit the (2x1) reconstructed(011)-rutile surface [10, 12, 79].

The growth of titania onto Re(0001) was followed by means of XPS, LEIS and LEED. This work shows that rutile films grown on Re(0001) are (110) oriented. The surface unit cell vectors of $a = 3.2 \pm 0.2$ Å und $b = 6.5 \pm 0.2$ Å, as determined by LEED, agree very well with the values reported in the literature [24, 59]. Titania grows in the form of nanoparticles as indicated by *running*LEED reflexes, onto a closed first layer of TiO₂. The very first TiO₂ layer almost wets the rhenium surface and can be explained by two superimposed hexagonal nets with lattice vectors of $a_1 = 2.76$ Å substrate (Re) and $a_2 = 3.0$ Å (adsorbed phase), respectivly, giving raise to a Moiré pattern.

The TiO₂(110) surface has been studied extensively in the past. We were, therefore, more interested in the rutile (011)-(2x1) orientation and its interaction with gold nanoparticles. Accordingly, gold was adsorbed at room temperature onto the titania model catalyst surface and studied by means of AES, LEED, STM and TPD. From measured TD spectra we could estimate the desorption energies within an accuracy limit of approx. 10%, among others on the basis of a leading edge analysis and/or the Redhead approximation. The desorption energy for Au on TiO₂ estimated in this way amounts to $325 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, considerably lower than the heat of sublimation of Au. To get access to the desorption mechanism and to evaluate more precise desorption energies further experiments need to be done.

The fairly high sample temperatures (T >1200 K) required for gold desorption cause also part of the TiO_2 lattice oxygen to desorb, while a substanial desorption of

Ti atoms could not be recorded, although there definitely occurs also a loss of Ti atoms as monitored by AES experiments. We therefor assume that Ti atoms diffuse into the bulk of the Re substrate. Also a part of the O atoms may be spilled over the Re surface. This is the reason why we studied also the interaction between gold and the well-known [(1x3)2O] phase of the Re(10 $\overline{1}0$) surface.

Accordingly, we present TPD, AES, STM and LEED data of the Au/(1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$) system.

If gold is vapor deposited onto the $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$ surface at room temperature, it grows via the Volmer-Weber growth mode. At high coverages the Au clusters are randomly distributed over the surface. However, annealing this disordered layer at elevated temperatures gives the Au sufficient mobility to agglomerate to cylindrical shape aggregats that are fairly well oriented parallel to the troughts of the Re(1010) surface.

Gold thermal desorption spectra exhibit two desorption states, which resemble very much the spectra obtained from the clean $\text{Re}(10\overline{1}0)$ surface both in the temperature position of the peak maxima and the overall shape of the TD curves. However, a major and surprising difference appears for the spectra taken from the oxygen covered Re surface in that the sequence of the filling of the two Au states is reversed: The Au *multilayer* state is populated at small coverages, only at larger depositions the Au *monolayer* state becomes filled. During the desorption process not only gold but also oxygen leaves the surface, the latter at considerably lower temperatures: Oxygen desorption starts around 800 K whereas Au desorption does not set in until 1100 K. It is, therefore, possible that gold atoms move prior to desorption to adsorption sites of the Re surface that were initially blocked by oxygen.

This assumption is corroborated by STM studies which show that Au diffusion gains importance around 800 K sample temperature.

Literaturverzeichnis

- [1] J. LENZ, Die geometrischen und elektronischen Strukturen der Adsorbatphasen von Sauerstoff auf der Rhenium(10-10)-Oberfläche, PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1994.
- [2] G. WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, volume 4., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 1997.
- [3] H. P. BONZEL, Surf. Sci. 68, 236 (1977).
- [4] M. HARUTA, N. YAMADA, T. KOBAYASHI, and S. IIJIAMA, J. Catal. 115, 301 (1989).
- [5] M. HARUTA, S. TSUBOTA, T. KOBAYASHI, H. KAGEYAMA, M. J. GENET, and B. DELMON, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- [6] M. HARUTA, Catal. Today 36, 153 (1997).
- [7] M. VALDEN, X. LAI, and D. W. GOODMAN, Science 281, 1647 (1998).
- [8] M. VALDEN, S. PAK, X. LAI, and GOODMAN, Catal. Lett. 56, 7 (1998).
- [9] U. DIEBOLD, Surf. Sci. Rep. 48, 53 (2003).
- [10] D. ROSENTHAL, Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(1010) und Ru(0001), PhD thesis, FU Berlin, 2007.
- [11] S. SCHWEDE, Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Titandioxidfilmen auf einer sauerstoffbedeckten Rhenium(1010)-Oberfläche, Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2008.
- [12] D. ROSENTHAL, I. ZIZAK, N. DAROWSKI, T. T. MAGKOEV, and K. CHRISTMANN, *Surf. Sci.* **600**, 2830 (2006).

- [13] W. KUDERNATSCH, Adsorptive properties (CO, CO₂, H₂O) of clean and Aucovered rutile(011)-(2x1) films prepared by epitaxy on Re(1010) surfaces, PhD thesis, FU-Berlin, 2009.
- [14] D. W. GOODMAN, J. Catal. 216, 213 (2003).
- [15] C. XU, W. S. OH, G. LIU, D. Y. KIM, and D. W. GOODMAN, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1261 (1997).
- [16] T. MINATO, T. SUSAKI, S. SHIRAKI, H. S. KATO, M. KAWAI, and K. AIKA, Surf. Sci. 566-568, 1012 (2004).
- [17] X. LIN, N. NILIUS, H.-J. FREUND, M. WALTER, P. FRONDELIUS, K. HONKALA, and H. HÄKKINEN, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206801 (2009).
- [18] HOLLEMAN and WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1995.
- [19] http://www.webelements.com/, Zugriff: August 2009.
- [20] M. RAMAMOORTHY, D. VANDERBILT, and R. D. KINGSMITH, *Physical Review B* 49, 16721 (1994).
- [21] G. WULFF, Zeit. Kryst. & Min. 34, 449 (1901).
- [22] B. HIRD and R. A. ARMSTRONG, Surf. Sci. 385, L1023 (1997).
- [23] B. HIRD and R. ARMSTRONG, Surf. Sci. 420, L131 (1999).
- [24] H. ONISHI and Y. IWASAWA, Surf. Sci. 313, L783 (1994).
- [25] P. ZSCHACK, J. B. COHEN, and Y. W. CHUNG, Surf. Sci. 262, 395 (1992).
- [26] X.-Q. GONG, N. KHORSHIDI, A. STIERLE, V. VONK, C. ELLINGER, H. DOSCH, H. CHENG, A. SELLONI, Y. HE, O. DULUB, and U. DIEBOLD, *Surf. Sci.* 603, 138 (2009).
- [27] X. TORELLES, G. CABAILH, R. LINDSAY, O. BIKONDOA, J. ROY, J. ZEGENHAGEN,
 G. TEOBALDI, W. A. HOFER, and G. THORNTON, *Phys. Rev. Lett.* 101, 185501 (2008).

- [28] G. ERTL and J. KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie Weinheim, 1985.
- [29] D. P. WOODRUFF and T. A. DELCHAR, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, 1986.
- [30] L. A. PÉTERMANN, Progress in Surf. Sci. 1, 1 (1972).
- [31] D. A. KING, Surf. Sci. 47, 384 (1975).
- [32] V. P. ZHDANOV, Surf. Sci. 1xx, 469 (1983).
- [33] P. A. REDHEAD, Vaccum 12, 203 (1962).
- [34] D. BRIGGS and M. P. SEAH, editors, PRACTICAL SURFACE ANALYSIS by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd. Chichester -New York - Brisbane - Toronto - Singapore, 1983.
- [35] S. TOUGAARD, Appl. Surf. Sci. 100/101, 1 (1996).
- [36] D. A. SHIRLEY, *Phys. Rev. B* 12, 4709 (1972).
- [37] H. NIEHUS, W. HEILAND, and E. TAGLAUER, Surf. Sci. Rep. 17, 213 (1993).
- [38] R. BEIKLER and E. TAGLAUER, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **193**, 455 (2002).
- [39] M. H. LANGELAAR, M. BREEMAN, A. V. MIJIRITSKII, and D. BOERMA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **132**, 578 (1997).
- [40] R. SOUDA, M. AONO, C. OSHIMA, S. OTANI, and Y. ISHIZAWA, Surf. Sci. 176, 657 (1986).
- [41] R. BEIKLER and E. TAGLAUER, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 161-163, 390 (2000).
- [42] H. LÜTH, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, volume 4, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [43] G. E. MCGUIRE, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*, Plenum Press - New York and London, 1979.

- [44] M. HENZLER and W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, volume 2, Teubner, Stuttgart, 1994.
- [45] F. BESENBACHER, J. V. LAUITSEN, and S. WENDT, *Nanotoday* 2, 30 (2007).
- [46] R. WAGNER, *Edelmetalle auf Rhenium-Oberflächen*, PhD thesis, FU-Berlin, 2003.
- [47] D. SCHWOEBEL and E. J. E. J. SIPSEY, J. Appl. Phys. 37, 3682 (1966).
- [48] G. EHRLICH and F. HUDDA, J. Chem. Phys. 44, 1039 (1966).
- [49] F. ZAERA and G. A. SOMORJAI, Surf. Sci. 154, 303 (1985).
- [50] C. J. DOOLEY and T. W. HAAS, Surf. Sci. 17, 1 (1970).
- [51] R. DUCROS, M. ALNOT, J. J. EHRHARDT, M. HOUSLEY, G. PIQUARD, and A. CASSUTO, Surf. Sci. 94, 154 (1980).
- [52] K. CHRISTMANN, R. J. BEHM, G. ERTL, M. A. VAN HOVE, and W. H. WEINBERG, J. Chem. Phys. 70, 4168 (1979).
- [53] C. MORANT, L. GALAN, and J. M. SANZ, Analytica Chimica Acta 297, 179 (1994).
- [54] Q. GUO, W. S. OH, and D. W. GOODMAN, Surf. Sci. 437, 49 (1999).
- [55] X. LAI, Q. GUO, B. K. MIN, and D. W. GOODMANN, Surf. Sci. 487, 1 (2001).
- [56] A. B. BOFFA, H. C. GALLOWAY, P. W. JACOBS, J. J. BENÍTEZ, and B. J. D., Surf. Sci. 326, 80 (1995).
- [57] F. SEDONA, M. EUSEBIO, G. A. RIZZI, G. GRANOZZI, D. OSTERMANN, and K. SCHIERBAUM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 697 (2005).
- [58] N. D. MCCAVISH and R. A. BENNETT, Surf. Sci. 546, 47 (2003).
- [59] A. MÄNNIG, Z. ZHAO, D. ROSENTHAL, K. CHRISTMANN, H. HOSTER, H. RAU-SCHER, and H. J. BEHM, *Surf. Sci.* 576, 29 (2005).
- [60] A. C. PAPAGEORGION, G. CABAILH, Q. CHEN, A. RESTA, E. LUNDGREN, J. N. ANDERSEN, and G. THORNTO, *J. Phys. Chem.* **111**, 7704 (2007).

- [61] A. LOTNYK, S. SENZ, and D. HESSE, *Thin Solid Films* **515**, 3439 (2007).
- [62] T. YAMAKI, T. SUMITA, S. YAMAMOTO, and A. MIYASHIA, J. Cryst. Growth 237-239, 574 (2002).
- [63] B. FOLKESSON, Acta Chem. Scand. 27, 287 (1973).
- [64] J. P. S. BADYAL, A. J. GELLMAN, R. W. JUDD, and R. M. LAMBERT, *Catal. Lett.* 1, 41 (1988).
- [65] D. OSTERMANN, STM-, XPS-, LEED-, ISS-Untersuchungen an reinen und Pdbedeckten ultradünnen Titanoxidschichten auf Pt(111), PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
- [66] W. WEISS and G. A. SOMORJAI, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2138 (1993).
- [67] F. WERFEL and O. BRUMMER, Phys. Scripta 28, 92 (1983).
- [68] D. GOUBEAU, C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO, A. LEVASSEUR, G. MEU-NIER, and R. DORMOY, *Surf. Sci.* **254**, 81 (1991).
- [69] R. P. NETTERFIELD, P. J. MARTIN, C. G. PACEY, W. G. SAINTY, and D. R. MCKENZIE, J. Appl. Phys. 66, 1805 (1989).
- [70] W. E. SLINKARD and P. B. DEGROOT, J. Catal. 68, 423 (1981).
- [71] H. NODA, K. OIKAWA, T. OGATA, K. MATSUKI, and H. KAMADA, *Nippon Kaga-ku Kaishi* 8, 1084 (1986).
- [72] J. C. G. FIERRO, L. A. ARRNA, J. M. L. NIETO, and G. KREMENIC, *Appl. Cata-lysis* 37, 323 (1988).
- [73] S. O. SAIED, S. J. L., T. CHOUDHURY, and C. G. PEARCE, Vacuum 38, 917 (1988).
- [74] M. MURATA, K. WAKINO, and S. IKEDA, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 6, 459 (1975).
- [75] M. TAKAGI-KAWAI, M. SOMA, T. ONISHI, and K. TAMARU, *Can. J. Chem.* 58, 2132 (1980).

- [76] J. LENZ, P. RECH, K. CHRISTMANN, B. NEUBER, C. ZUBRÄGEL, and E. SCHWARZ, Surf. Sci. 269-270, 410 (1992).
- [77] H. CONRAD, G. ERTL, J. KÜPPERS, and E. E. LATTA, Surf. Sci. 65, 245 (1977).
- [78] V. R. DHANAK, K. C. PRINCE, R. ROSEI, P. W. MURRAY, F. M. LEIBSLE, M. BOWKER, and G. THORNTON, *Phys. Rev. B* 49, 5585 (1994).
- [79] W. KUDERNATSCH, Wachstum und chemische Charakterisierung von epitaktischen Titanoxidfilmen auf einer Rhenium(1010)-Oberfläche, Master's thesis, FU Berlin, 2005.
- [80] Z. ZHAO, T. DIEMANT, D. ROSENTHAL, K. CHRISTMANN, J. BANSMANN, H. RAUSCHER, and R. J. BEHM, Surf. Sci. 600, 4992 (2006).
- [81] A. LINSEBIGLER, G. LU, and J. T. YATES, J. Chem. Phys. 103, 9438 (1995).
- [82] E. WAHLSTRÖM, L. N., R. SCHAUB, P. THOSTRUP, A. RONNAU, C. AFRICH, E. LAEGSGAARD, J. K. NORSKOV, and F. BESENBACHER, *Phys. Rev. Lett.* 90, 026101 (2003).
- [83] C. E. J. MITCHELL, A. HOWARD, M. CARNEY, and R. G. EGDELL, Surf. Sci. 490, 196 (2001).
- [84] A. VOLLMER, Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10-10)-Oberfläche, PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1999.
- [85] C. PAULS and K. CHRISTMANN, J. Phys.: Condens. Matter 21, 134012 (2009).
- [86] C. PAULS, PhD thesis, FU-Berlin, to be published.
- [87] S. POULSTON, M. TIKHOV, and R. M. LAMBERT, Surf. Sci. 331-333, 818 (1995).
- [88] D. SCHLATTERBECK, M. PARSCHAU, and K. CHRISTMANN, Surf. Sci. 418, 240 (1998).
- [89] E. P. M. LEIVA, M. G. DEL POPOLO, and W. SCHMICKLER, *Chemical Physics Letters* **320**, 393 (2000).
- [90] A. PAVLOVSKA and E. BAUER, Surf. Sci. 175, 369 (1986).

- [91] A. PAVLOVSKA, H. STEFFEN, and E. BAUER, Surf. Sci. 195, 207 (1988).
- [92] I. J. MALIK and J. HRBEK, *Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films* **9**, 1806 (1991).
- [93] I. J. MALIK and J. HRBEK, J. Phys. Chem. 95, 2466 (1991).
- [94] J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R. HWANG, and R. J. BEHM, Ultramicroscopy 42-44, 475 (1992).
- [95] K. KALKI, M. SCHICK, G. CEBALLOS, and K. WANDELT, *Thin Solid Films* **228**, 36 (1993).
- [96] J. GOTTFRIED, CO Oxidation over Gold, PhD thesis, FU-Berlin, 2003.
- [97] X. LAI, T. P. S. CLAIR, M. VALDEN, and D. W. GOODMAN, *Surf. Sci.* **59**, 25 (1998).
- [98] A. R. MIEDEMA and J. DORLEIJN, Surf. Sci. 95, 447 (1980).
- [99] Q. F. WU and J. HRBEK, Surface Science 588, 117 (2005).
- [100] S. POULSTON, M. TIKHOV, and R. M. LAMBERT, Langmuir 13, 5356 (1997).
- [101] R. WAGNER, D. SCHLATTERBECK, and K. CHRISTMANN, *Surf. Sci.* **440**, 231 (1999).
- [102] K. CHRISTMANN, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff Verlag Darmstadt und Springer-Verlag New York, 1991.
- [103] H. BLUDAU, M. SKOTTKE, B. PENNEMANN, P. MROZEK, and K. WANDELT, *Vacuum* **41**, 1106 (1990).
- [104] C. HARENDT, K. CHRISTMANN, W. HIRSCHWALD, and J. C. VICKERMANN, *Surf. Sci.* **165**, 413 (1986).
- [105] C. HARENDT, Die Wechselwirkung kleiner Moleküle mit bimetallischen Gold/Ruthenium-Oberflächen, PhD thesis, FU-Berlin, 1987.
- [106] E. BAUER, F. BONCZEK, H. POPPA, and G. TODD, Surf. Sci. 53, 87 (1975).
- [107] Y. MAEDA, T. FUJITANI, S. TSUBOTA, and M. HARUTA, Surf. Sci. 562, 1 (2004).

- [108] F. COSANDEY and T. E. MADEY, Surf. Rev. Lett. 8, 73 (2001).
- [109] S. C. PARKER and C. T. CAMPBELL, Top. in Cat. 44, 3 (2007).
- [110] L. ZHANG, R. PERSAUD, and T. E. MADEY, Phys. Rev. B 56, 10549 (1997).
- [111] C. T. CAMPBELL, S. C. PARKER, and D. E. STARR, Science 298, 811 (2002).
- [112] L. ZHANG, F. COSANDEY, R. PERSAUD, and T. E. MADEY, *Surf. Sci.* **439**, 73 (1999).
- [113] F. COSANDEY, L. ZHANG, and T. E. MADEY, Surf. Sci. 474, 1 (2001).
- [114] G. C. BOND and D. T. THOMPSON, Catal. Rev.-Sci. Eng. 418, 319 (1999).
- [115] M. CHEN and D. W. GOODMAN, Top. in Cat. 44, 41 (2007).
- [116] S. LAURSEN and S. LINIC, J. Phys. Chem. C113, 6689 (2009).
- [117] M. S. CHEN and D. W. GOODMAN, Catal. Today 111, 22 (2006).
- [118] M. CHEN, K. LUO, D. KUMAR, W. WALLACE, C.-W. YI, K. GATH, and D. GOOD-MAN, Surf. Sci. 601, 632 (2007).
- [119] D. MATTHEY, J. G. WANG, S. WENDT, J. MATTHIESEN, R. SCHAUB, E. LAEGS-GAARD, B. HAMMER, and F. BESENBACHER, *Science* **315**, 1692 (2007).
- [120] D. G. VAN CAMPEN and J. HRBEK, J. Phys. Chem. 99, 16389 (1995).
- [121] D. ROSENTHAL, Präparation ultradünner Titan- und Titandioxid-Filme auf der Rhenium(1010)-Oberfläche, Master's thesis, FU-Berlin, 2000.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Rheniumgitter (a) und Volumeneinheitszelle (b)
2.2.	Kugelmodell der basalen Rhenium(0001)-Oberfläche 9
2.3.	Kugelmodell der Rhenium (10 $\overline{1}0$) Oberfläche
2.4.	Aufsicht auf die reale Rhenium(10 $\overline{1}$ 0)-Oberfläche 11
2.5.	Anatas - tetragonale Volumeneinheitszelle
2.6.	Rutil mit seiner tetragonalen Volumeneinheitszelle (a) und die drei
	stabilsten Rutiloberflächen (b)
2.7.	Wulff-Konstruktion eines makroskopischen TiO $_2$ -Kristallits; aus [20] 16
2.8.	$Die RutilTiO_2(110)-OberflächemiteingezeichneterVolumeneinheits-$
	zelle (Sauerstoff (rot) und Titan (blau))
2.9.	Die Rutil TiO_2(100)-Oberfläche (Sauerstoff (rot) und Titan (blau)) 18
2.10	. Die unrekonstruierte Ti $O_2(011)$ Oberfläche (Sauerstoff (rot) und Titan
	(blau))
2.11	Die (2x1) rekonstruierte Rutil (011)-Oberfläche (Sauerstoff (rot) und
	Titan (blau))
2.12	.Die Rutil(011)-(2x1)-Struktur aus [26]
3.1.	5 Klassifizierungstypen zweidimensionaler Gitter: (a) quadratisch, a $_{1}$
	= a_2 , α = 90°; (b) primitiv rechteckig, $a_1 \neq a_2$, α = 90°; (c) zentriert recht-
	eckig, $a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^{\circ}$; (d) hexagonal, $a_1 = a_2$, $\alpha = 60^{\circ}$; (e) schiefwinklig, $a_1 \neq a_2$
	$a_2, \alpha \neq 90^\circ$; aus [28]
3.2.	Beugung an einer eindimensionalen Kette aus Atomen
3.3.	LEED-Aufbau und die Projektion der Ewald-Kugel in eine Ebene; nach
	[13]
3.4.	Aufbau des XPS-Experiments
3.5.	Schematischer Aufbau des LEIS-Experiments, wie es in dieser Arbeit
	verwendet wurde; mit Einfallswinkel ψ und Streuwinkel ς 40

3.6.	Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops; aus [44]	46
3.7.	Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops; aus [45]	47
4.1.	Die drei allgemeinen Filmwachstumsmodi schematisch: beginnend	
	mit dem Submonolagen-, Monolagen- und Multilagenbereich (grau	
	- Substrat; blau - Adsorbat)	51
4.2.	Oberflächenprozesse; nach [42]	53
4.3.	Ehrlich-Schwoebel-Barriere mit Darstellung des Oberflächenpotenti-	
	als; es gilt $\Delta E_S = \Delta E_B \cdot \Delta E_{Diff}$ [47, 48].	53
5.1.	UHV-Rezipient 1 (a); Blick auf den Kristall (b)	55
5.2.	UHV-Rezipient 2	57
5.3.	Goldquelle - mit Wolframwendel umwickeltes Keramikröhrchen; aus	
	[13]	58
5.4.	Auf dem Saphir befestigter Kristall in der Manipulatorhalterung	59
6.1.	Honigwabenstruktur; die nicht-primitive Oberflächeneinheitszelle bein-	
	haltet 2 O-Atome.	64
6.2.	XP-Spekten der Re-4f-Region (a) der reinen Re(0001)- und der (2x2)O/Re(0001)- und der (2x2)O/Re	(0001)-
	Oberfläche und die O-1s-Regionen (b) der (2x2)-Sauerstoffphase	65
6.3.	LEED-Bild (71 eV) der (2x2)-Sauerstoffphase mit eingezeichneten Git-	
	tervektoren Re(0001) (schwarz) und Sauerstoff (rot).	66
6.4.	LEIS-Spektren einer Titan-Aufdampfserie auf der Re(0001)-Oberfläche;	
	Zeitinkrement zwischen zwei Aufdampfschritten 10 s; Titanfluss = 20	
	nA	69
6.5.	Differenzspektren der Aufdampfserie aus Abb. 6.4; schwarzes Spek-	
	trum: reine Re(0001)-Oberfläche	69
6.6.	Auftragung der Titan-Aufdampfzeit gegen die Flächeninhalte der Titan-	
	und Rhenium-Signale; Titanfluss = 20 nA.	70
6.7.	Signalintenesität von Titan (820 eV) und Rhenium (933 eV), aufgetra-	
	gen gegen die Ti-Aufdampfzeit	71
6.8.	Übersichtsspektrum des Rheniumkristalls (schwarz) und eines dicken	
	56 MLE TiO ₂ -Films (rot)	73
6.9.	(10x10)- LEED-Phase; 50 eV	74
6.10. Durch die Überlagerung zweier hexagonaler Gitter mit den Gitterkon-		
	stanten a = 2.76 Å (blau) und a = 3 Å (grün) entstehendes Moiré.	74

6.11.XP-Spektren der O 1s-Region (a) und Ti 2p-Region (b) der Moiré-Phase.	75
6.12. LEIS-Spektren der reinen Re-Oberfläche (schwarz), eines 0.85 MLE di-	
cken TiO ₂ -Films (b) und eines 2,1 MLE dicken TiO ₂ -Films (c)	76
6.13. Überlagerung von drei Rechtecken, die jeweils in 4 Rechtecke unter-	
teilt und um 120° gegeneinander verdreht sind - Die Überlagerung	
erzeugt hexagonale Symmetrie (hier verdeutlicht durch das rote und	
grüne Sechseck).	78
6.14. Entstehung eines hexagonalen LEED-Bildes auf einem hexagonalen	
Substrat mit a = 2.76 Å und aufwachsender rechteckiger Adsorbat Ein-	
heitszelle mit a = 3.2 Å und b = 6.5 Å; die Simulation wurde mit dem	
Programm <i>LEEDpat 2.0</i> erstellt	79
6.15.LEED-Bild eines 45 MLE dicken TiO ₂ -Films bei 100 eV	80
6.16.LEED-Beugungsbilder von TiO ₂ -Filmen mit wachsenden Filmdicken	
von der reinen Re-Substratoberfläche (a) bis zu 56 MLE dicken Filmen	
(h) unter Angabe der Monolagenäquivalente Ti; 55 eV	82
6.17.XP-Spektren der Ti 2p Region (a) und O 1s Region (b) eines 34 MLE di-	
cken Titandioxidfilms; die Spektren sind mittels XPS-Peak angepasst	
worden. Es ist das Rohspektrum, der Gesamtfit (Fit), der Shirley-Unter-	
grund (Shirley), die Anpassung der einzelnen Signale und das Rau-	
schen, welches sich durch Subtraktion von Rohsignal und Gesamtfit	
ergibt, angegeben.	83
6.18. TiO ₂ -Kristallit mit der nomilalen (110)-Oberfläche (15° gegen die Pa-	
pierebene verkippt) und den möglichen unrekonstruierten {110}, {100}	
und {011} Facettenoberflächen nach [10]	86
6.19. Die Rhenium-Oberfläche vor der Rekonstruktion (mit eingezeichne-	
ter Auslenkung der Oberflächenatome); aus Ref. [1]	88
6.20. Pairing-row-Modell nach der Rekonstruktion (graue, weiße und schwar-	
ze Kreise Re-Atome; kleine schwarze Kreise O-Atome); aus [1]	89
6.21. <i>Missing-row</i> -Modell nach der Rekonstruktion; aus [1]	89
6.22. Das buckling-Modell; aus [1] (graue und weiße Kreise symbolisieren	
die Re-Oberflächenatome; schwarze Kreise kennzeichnen die Lage des	
Sauerstoffs)	90
6.23. Re(10-10), invertiertes LEED-Bild, E_p =80 eV	91
6.24. (1x3)2O/Re(1010), invertientes LEED-Bild, E_p =80 eV	91

6.38.Änderung des O/Re-AES-Verhältnisses mit zunehmender Goldbede-
ckung
6.39. Thermodesorptionsspektren mit Bedeckungen von 0.4 MLE bis 4.8 MLE
von Gold im Bereich von 800 K - 1500 K
$6.40.$ Vergleich der Desorptionszustände von der reinen Re $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche
(rot - 2.45 ML) und der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche (schwarz - 4.8
MLE)
6.41.LEED Bilder der (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}$ 0)(a) nach Adsorption von 4 MLE Au
(b) und nach der Thermodesorption (c)
6.42. Thermodesorption von Sauerstoff ((a) amu = 32 und (b) amu = 16)
sowie (c) Vergleich des Thermodesorptionsverhaltens von Sauerstoff
und Gold). Das gesamte Desorptionsspektrum konnte nicht gemes-
sen werden, weil die maximal erreichbare Temperatur bei 1600 K lag-
zu niedrig um den Sauerstoff vollständig zu entfernen
6.43. Tempern der $(1x3)2O/Re(10\overline{1}0)$ -Oberfläche - Dokumentation des Ver-
lustes an Sauerstoff- dargestellt ist der Ausschnitt des LEED-Bildes (-
1,1) bis (-1,-1) Reflex (a) Ausgangssituation, (b)-(h) nach Heizen und
Abkühlen auf Raumtemperatur- Heizen bis (b) 700 K, (c) 900 K, (d)
950 K, (e) 1000 K, (f) 1100 K, (g) 1200 K, (h) 1480 K ; alle Aufnahmen
bei 60 eV
6.44. RTM Aufnahmen der (1x3)2O/Re(1010)-Oberfläche mit kleinen Gold-
inseln
6.45. RTM Aufnahmen der (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}$ 0)-Oberfläche nach 1 Minute Gold-
deposition
6.46.Morphologie von Au-Filmen, die bei T = 340 K auf die (1x3)2O-Phase
aufgedampft und dann getempert wurden: Abb. (a) und (b) zeigen die
Probe vor dem Tempern (I = 0.3 nA ; U = 2 V); (c) wurde nach 30 min.
bei ca. 850 K erhalten (I = 0.3 nA ; U = 2 V)
6.47.LEED-Bilder (a) der Re(10 $\overline{1}0$)-Oberfläche, (b) der (1x3)2O/Re(10 $\overline{1}0$)-
Phase, (c) des 8 MLE dicken Titandioxidfilms, (d) des Films nach ei-
nem TDS-Experiment, (e) des Films nach drei TDS-Experimenten 137
6.48. Veränderungen des Rutil TiO $_2(011)$ -(2x1)-Films bei Goldadsorption und
-desorption

6.49. Veränderung eines 16 MLE dicken TiO ₂ (011)-(2x1)-Films nach erfolg-
ter Desorption von Gold
6.50. Gold-TDS-Serie von einem 8 MLE dicken TiO_2(011)-(2x1)-Film. $\ \ldots \ 142$
6.51.Au-TDS Vergleich eines 8 MLE dicken(schwarz) und eines 16 MLE di-
cken (rot) Rutil TiO ₂ (011)-(2x1)-Films. Wegen der geringen Signalin-
tensität sind die Spektren etwas verrauscht, doch ist die gemeinsame
Anstiegsflanke gut erkennbar
6.52.Gold-Thermodesorption von einem TiO_x -Film (x <2), wie er nach ei-
nem TDS-Durchlauf vorliegt
6.53. Gold-Thermodesorption von einem TiO_x -Film, der zweimal das Ther-
modesorptionexperiment durchlaufen hat, genauere Erklärung siehe
Text
6.54.2000 Å x 2000 Å Ausschnitt der Rutil(011)-(2x1)-Oberfläche nach 3
min Au (I = 0.3 nA; U = 1 V)
6.55. Umwandlung der TiO ₂ - Filmstruktur beim Erhitzen (a) und beim Er-
hitzen mit Gold (b);Rheniumsubstrat (blau); TiO ₂ -Film (grau); Gold-
cluster (gelb)

Tabellenverzeichnis

2.1.	Physikalische Eigenschaften des Rheniums
2.2.	Physikalische Eigenschaften des Titans
2.3.	Modifikationen des Titandioxids [9, 18] 14
2.4.	Physikalische Eigenschaften des Goldes
6.1.	Literaturwerte für die Bindungsenergien der Ti 2p- und O 1s-Peaks für
	TiO_2 und $Ti_2O_3;$ alle Angaben in [eV]. \ldots
6.2.	Desorptionsenergien verschiedener metallischer Adsorbate von rei-
	nen metallischen Substraten.
6.3.	Desorptionsenergien verschiedener metallischer Adsorbate von sau-
	erstoffbedeckten Ru(0001)-Oberflächen
6.4.	Gold-Desorptionsenergien für verschiedene Oberflächenorientierun-
	gen von Rutil TiO ₂ ; Sublimationsenthalpie von Gold: $\Delta H_{sub} = 379.3$
	kJ/mol [89]

A. Publikationen

Veröffentlichungen

• K. Christmann, S. Schwede, S. Schubert and W. Kudernatsch, *Model Studies* on CO Oxidation Catalyst Systems: Titania and Gold Nanoparticles, submitted Sept. 2009, PCCP

Konferenzbeiträge

- Y. Fujimori, S. Schubert, S. Schwede and K. Christmann, Adsorption of Gold onto (1x3)2O/Re(1010) and Rutile TiO₂(011)-(2x1) thin films grown on Re(1010), Tag der Chemie, Potsdam, Juni 2009
- S. Schwede, S. Schubert, W. Kudernatsch and K. Christmann, STM study of the structure and morphology of TiO₂ thin films epitaxially grown on Re(1010), Verhandlungen der DPG, Dresden, März 2009
- W. Kudernatsch, S. Schubert, S. Schwede and K. Christmann, *Influence of Au* on the adsorption behavior of CO, CO₂ and H₂O on epitaxial rutile films, 25th European Conference on Surface Science, Liverpool, August 2008
- S. Schubert, W. Kudernatsch and K. Christmann, *Rutilfilme auf Rhenium(0001)* und Rhenium(10-10) Oberflächen: Wachstum, Struktur und chemische Eigenschaften, Tag der Chemie, Humbolt Universität Berlin, Mai 2008
- S. Schubert and K. Christmann, *The growth and structure of titania films on a rhenium(0001) surface*, Verhandlungen der DPG, Berlin, Februar 2008
- S. Schubert, W. Kudernatsch, D. Rosenthal and K. Christmann, Adsorption of Au on Rutile TiO₂ (011)-(2x1) and (110) films grown on Rhenium Host Surfaces, Verhandlungen der DPG, Regensburg, März 2007

- W. Kudernatsch, S. Schubert, D. Rosenthal and K. Christmann, *Growth, Structure and Chemical Properties of Epitaxial Titania Films on Rhenium Surfaces*, 24th European Conference on Surface Science, Paris, September 2006
- W. Kudernatsch, S. Roth, D. Rosenthal, K. Christmann, Z. Zhao, T. Diemant, B. Schumacher, R.J. Behm, *Growth, Structure and Chemical Properties of Eptaxial Titania Films on Rhenium Host Surfaces*, 105. Bunsentagung, Erlangen, Mai 2006
- W. Kudernatsch, S. Roth, D. Rosenthal and K. Christmann, *Structure and Chemical Properties of Epitaxial Titania Films on Rhenium Host Surfaces, Tag der Chemie, Technische Universität Berlin, Mai 2006*
- S. Roth, D. Rosenthal and K. Christmann, *Growth and Structure of Titanium Dioxide Films on a Rhenium (0001) Surface*, Verhandlungen der DPG, Dresden, März 2006
B. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

C. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. K. Christmann für die interessante Aufgabenstellung, seine Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft.

Prof. Baumgärtel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachten. Ein herzlicher Dank geht an die Mitarbeiter der Werkstatt und Herrn Schwartze für die Hilfe bei technischen und elektronischen Schwierigkeiten.

Gedankt sei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Christmann für die kreative Arbeitsatmosphäre. Besonders danke ich Rudolf Cames und Karin Schubert, die immer mit einem helfenden Händchen zur Stelle waren. Vor allem sei hier auch S. Schwede für die zeitnahe Durchführung der RTM-Messungen gedankt.

I. Spreine danke ich für die lehrreichen Stunden, die wir zusammen "im Praktikum" verbracht haben und die vielen Diskussionen über das Leben überhaupt.

Bedanken möchte ich mich bei Dr. W. Kudernatsch, Dr. R. Wagner und Dr. D. Rosenthal für ihre Hilfe bei der Durchsicht der Arbeit und den vielen aufbauenden Gesprächen.

Meinen Eltern und meiner Schwester sei gedankt für die Möglichkeiten, die sie mir eröffnet haben und ihrer Unterstützung in allen Lebenslagen.

Mein wohl größter Dank gebürt meinen Jungs Frank, Paul und Klemens, dass sie einfach immer für mich da sind.