

Rastertunnelmikroskopische
Untersuchungen der Adsorption von
Sauerstoff und Gold auf der Rhenium
(1010)-Oberfläche

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

Sebastian Schwede

aus Berlin

2017

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2011 bis März 2017 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Christmann angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Christmann

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Risse

Disputation am: 29.11.2017

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Klaus Christmann für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die interessante Themenstellung sowie seine Hilfsbereitschaft und sein Verständnis bedanken.

Ich bedanke mich zudem für seine ausgezeichnete Diskussionsbereitschaft bei der Betreuung dieser Arbeit. Ebenso danke ich Prof. Dr. Thomas Risse für die Betreuung, seine Geduld und die interessanten Diskussionen.

Ich danke besonders Viktor Scherf für seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung apparativer Probleme am zweiten UHV-Rezipienten.

Des Weiteren danke ich Rudolf Cames besonders herzlich für seine fortwährende technische Unterstützung.

Mein Dank geht außerdem an Karin Schubert, Inga Spreine, Lyria Messahel und an die Mitarbeiter der AG Risse für die anregende Zusammenarbeit und wissenschaftlichen Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten, besonders Herrn Binkowski, danke ich für ihre Kreativität und Mithilfe beim Gelingen dieser Arbeit.

Bei meiner Familie und besonders bei meinem Bruder bedanke ich mich für ihre ständige mentale Unterstützung.

Veröffentlichungen in Bezug auf diese Arbeit

S. Schwede, S. Schubert, C. Pauls and K. Christmann. *Interaction of Gold with Clean and Oxygen-covered Re(10 $\bar{1}$ 0) Surfaces*. DPG-Frühjahrstagung, O 71.1, 2010

S. Schwede and K. Christmann. *Gold on Rhenium(10 $\bar{1}$ 0): A Combined STM and LEED Study*. DPG-Frühjahrstagung, O 34.4, 2015

S. Schwede, J. Lenz and K. Christmann. *Oxygen Interaction with Rhenium(10 $\bar{1}$ 0): A Combined LEED and STM Study*. DPG-Frühjahrstagung, O 34.9, 2015

S. Schwede, C. Pauls, S. Schubert und K. Christmann. *Interaction of Gold with the Oxygen Covered Rhenium(10 $\bar{1}$ 0) Surface*. (in Planung)

S. Schwede and K. Christmann. *Growth and Morphology of Gold Films on the Rhenium(10 $\bar{1}$ 0) Surface*. (in Planung)

S. Schwede, J. Lenz and K. Christmann. *The Oxygen-induced Reconstructions of the Rhenium(10 $\bar{1}$ 0) Surface*. (in Planung)

Frühere Veröffentlichungen

C. Pauls, S. Schwede, R. Kickbusch and K. Christmann. *The Surface Structure of Re((10 $\bar{1}$ 0) revisited*. DPG-Frühjahrstagung, O 12:3, 2003

S. Schwede. *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Titandioxidfilmen auf einer sauerstoffbedeckten Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche*. Diplomarbeit, 2008

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*. ECOSS 25, 2008.

S. Schwede, S. Schubert, W. Kudernatsch and K. Christmann. *STM Study of the Structure and Morphology of TiO₂ Thin Films Epitaxially Grown on Re(10 $\bar{1}$ 0)*. DPG-Frühjahrstagung, O 27.48, 2009

K. Christmann, S. Schwede, S. Schubert and W. Kudernatsch. *Model Studies on CO Oxidation Catalyst Systems: Titania and Gold Nanoparticles*. ChemPhysChem, 11(7):1344-1363, 2010.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	9
2 Theoretische Grundlagen.....	15
2.1 Die Ausgangsmaterialien	15
2.1.1 Rhenium.....	15
2.1.2 Die Rhenium(1010)-Oberfläche.....	16
2.1.3 Gold	18
2.1.4 Sauerstoff.....	19
2.2 Wachstumsmechanismen dünner Filme.....	21
2.2.1 Epitaxie	21
2.2.2 Die drei makroskopischen Wachstumsmodelle	23
2.2.3 Die Kinetik des Filmwachstums.....	24
2.3 Untersuchungsmethoden	27
2.3.1 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED).....	27
2.3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES).....	31
2.3.3 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS).....	32
2.3.4 Rastertunnelmikroskopie (RTM)	35
3 Experimenteller Teil.....	43
3.1 UHV-Rezipient 1	43
3.1.1 Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur	44
3.1.2 Probenhalterung und Probentransfer	46
3.1.3 Der Rheniumkristall	48
3.1.4 Die Aufdampfquelle	49
3.1.5 Das Rastertunnelmikroskop (RTM)	51
3.1.6 Die Tunnelspitzen und deren Präparation.....	53
3.1.7 Kalibrierung des RTM.....	54
3.3 UHV-Rezipient 2	56
3.3.1 Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur	57
3.3.2 Rheniumprobe, Probenhalterung und Heizung	58

3.3.3 Temperaturmessung.....	60
3.3.4 Thermodesorptionsmessungen	60
4 Ergebnisse und Diskussion.....	62
4.1 Charakterisierung der reinen Rhenium(1010)-Oberfläche.....	62
4.2 Gold auf der Rhenium(1010)-Oberfläche	69
4.2.1 Vorbemerkungen zur Präparation der Goldoberflächen und Bedeckungsgradkalibrierung	71
4.2.2 Goldbedeckungen von bis zu ca. 0,3 ML	76
4.2.3 Goldbedeckungen von 0,4 ML bis 2 ML.....	81
4.2.3.1 Die (1x3)- und die (1x4)-Phasen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche	83
4.2.3.2 Die (1x5)- und (1x6)-Phase sowie die geschlossene Bilage [(1x1)- Phase]	91
4.2.3.3 Vergleiche mit Goldfilmen auf der Ruthenium(1010)-Oberfläche und einigen weiteren Oberflächen	93
4.2.4 Goldbedeckungen über 2 ML.....	95
4.2.5 Alterungs- und Diffusionserscheinungen bei aufgedampften Goldfilmen; Kontaminationseffekte.....	99
4.2.5.1 Thermisch induzierte Alterung und Au-Diffusion	100
4.2.5.2 Der Einfluss der Koadsorption von CO aus dem Restgas	106
4.2.5.3 Goldabscheidung bei Raumtemperatur	111
4.3 Sauerstoff auf der Rhenium(1010)-Oberfläche	117
4.3.1 Präparation der Sauerstoffphasen	119
4.3.2 Die Sauerstoff-c(2x4)-Phase	121
4.3.2.1 Experimentelle Beobachtungen.....	121
4.3.2.2 Realraum-Struktur und Sauerstoff-Adsorptionsplatz	123
4.3.3 Die (1xn)-Phasen	128
4.3.3.1 Experimentelle Beobachtungen.....	128
4.3.3.2 Realraum-Strukturmodelle und Sauerstoff-Adsorptionsplätze der (1xn)-Phasen	137
4.3.3.3 Diskussion der Strukturmodellvorschläge unter Berücksichtigung von Modellrechnungen [89] und Vergleiche mit Ru(1010).....	143
4.3.3.4 Die (1x3)-Phase nach Tempern über 650 K.....	147

4.4 Gold-Deposition auf Re(1010)-Oberflächen, die mit chemisorbiertem Sauerstoff vorbelegt sind	153
4.4.1 Gold auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase	154
4.4.1.1 Bedampfung ohne Tempern	154
4.4.1.2 Bedampfung mit anschließendem Tempern bei erhöhten Temperaturen	160
4.4.2 Gold auf der c(2x4)-O-Phase	170
5 Zusammenfassung	181
a) Gold/Rhenium(1010).....	181
b) Sauerstoff/Rhenium(1010)	182
c) Gold/Sauerstoff/Rhenium(1010).....	183
6 Summary.....	184
a) Gold/Rhenium(1010).....	184
b) Oxygen/Rhenium(1010).....	185
c) Gold/Oxygen/Rhenium(1010)	186
Abbildungsverzeichnis	188
Literaturverzeichnis	199
7 Anhang.....	217
Kurzzusammenfassung.....	217
Short Summary	219

1 Einleitung

Die Adsorption von Fremdatomen und -molekülen (Adsorbaten) auf Oberflächen (letztere werden oft auch als Substrate bezeichnet) geht oft mit Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche einher. Im Fall von Metalloberflächen können so beispielsweise einerseits elektrische und magnetische Eigenschaften beeinflusst oder andererseits die Oberflächenreaktivität und katalytischen Eigenschaften verändert werden. Einen Einblick hierzu liefert das Kompendium „Frontiers in Surface and Interface Science“ [1]. Zum Teil lassen sich so außergewöhnliche neue Eigenschaften erzielen mit Bedeutung in der technischen Anwendung, beispielsweise bei der heterogenen Katalyse [2-4], der Datenspeicherung [5-7] oder der Elektrotechnik [8]; sie sind aber auch in der experimentellen und theoretischen Grundlagenforschung der Chemie und Physik von großem Interesse.

In der modernen Wissenschaft, die gemeinhin als „Surface Science“ bezeichnet wird, werden an gut charakterisierten Modellsystemen die Struktur, Morphologie und die Wachstumsmodi von Adsorbaten auf bestimmten Substratoberflächen untersucht, in der Hoffnung, aus den gewonnenen Daten ein Verständnis für das Entstehen der neuen Eigenschaften zu entwickeln (siehe z. B. [9, 10]). Gerade in Hinblick auf die bei der heterogenen Katalyse bei hohen Temperaturen und Drücken ablaufenden Prozesse sind Vereinfachungen notwendig, da die realen Bedingungen der Praxis meist (noch) zu komplex sind, um Rückschlüsse auf zugrundeliegende Mechanismen zu ziehen. Zwischen den Experimenten und realen Anwendungen besteht also eine Kluft, für die von H. P. Bonzel 1977 der Begriff „pressure and materials gap“ [11] eingeführt wurde. Auch durch Fortschritte in der experimentellen Technik wird versucht, diese Lücke zu schließen (vgl. hierzu z. B. den Übersichtsartikel von D.W. Goodman mit dem Titel „*Catalysis: From Single Crystals to the Real World*“ [12]).

Wegen ihrer definierten Oberflächengeometrie sind *Einkristalle* oft Objekte wissenschaftlicher Untersuchungen, die außerdem möglichst unter kontrollierten Bedingungen und daher meist im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden, da auf diese Weise unerwünschte Nebenreaktionen oder andere externe Einwirkun-

gen auf die Oberfläche unterbunden werden. Hinzu kommt aber auch, dass die meisten oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden (z. B. Elektronenspektroskopien) gutes Hochvakuum erfordern. Zur Eingrenzung der Komplexität empfiehlt es sich, zunächst eine spezifische Oberfläche des interessierenden Materials für die Untersuchung auszuwählen und sich auf *eine* Adsorbatspezies zu beschränken, die man dann in definierten Mengen und bei einer zunächst konstant gehaltenen Temperatur auf die Oberfläche aufbringt. Denn Art und Zahl der adsorbierenden Spezies nehmen entscheidenden Einfluss auf die freie Oberflächenenergie und bestimmen somit die voneinander abhängigen geometrischen und elektronischen Strukturen der Oberfläche. Danach verfolgt man zumeist den Einfluss von Temperaturänderungen auf die vorgenannten Eigenschaften. Eine weitere Erhöhung der Komplexität kann dann erfolgen, indem man zusätzliche (Ko-) Adsorbate hinzufügt. So ist es möglich, sich den realen Reaktionsbedingungen bis zu einem gewissen Grad schrittweise anzunähern.

Die an den Modellsystemen erhaltenen experimentellen Ergebnisse und Einzel-Erkenntnisse können dann in der Summe dabei helfen, die unter realen Bedingungen vorliegenden Gegebenheiten und ablaufenden Prozesse zu verstehen und neue Anwendungsmethoden nicht mehr durch Probieren oder Zufall, sondern gezielt in der Art der Kombinatorischen Chemie zu erschließen. Dies wurde von G. Ertl in zwei abschließenden Zitaten seines Übersichtsartikels „*Reactions at Well-defined Surfaces*“ [13] auf den Punkt gebracht: *“Surface science has shown that catalytic molecular design is possible. (...) Increasingly single-crystal studies define the active site structure desired in the industrial catalyst”* [14]. Und, zitiert aus Ref. [15]: *“Probably the most important conceptual benefit which studies of this sort have to offer to catalytic science as a whole is a framework of mechanistic concepts, principles, and insights, which should be part of the intellectual equipment of anyone working in the field of heterogeneous catalysis”*.

Da in der Technik Übergangsmetalle häufig als Katalysatoren eingesetzt werden [2, 3], ist eine Steigerung von chemischer Aktivität und Selektivität häufig dadurch zu erreichen, dass man ihre Oberflächenstruktur und/oder -morphologie durch Adsorption dünner Filme verändert. Unter dem Strich können dann z. B. wertvolle Energieeinsparungen sowie Verbesserungen von Reaktionsausbeuten erreicht werden. Solche für die katalytische Aktivität vorteilhaften Adsorbate be-

zeichnet man übrigens als „strukturelle Promotoren (structural promoters)“ [3]. Vermindert ein Adsorbat hingegen die Selektivität oder die Reaktionsrate, spricht man von einem „Katalysator-Gift (catalyst poison)“. Darüber hinaus sind auch „elektronische Promotoren“ bekannt, bei denen stark polare Adsorbate wie z. B. Alkalimetalle oder Halogene auf die Oberfläche gebracht werden und für drastische Veränderungen der lokalen Oberflächen-Ladungsdichte sorgen [16, 17].

Im Hinblick auf die sogenannte Bimetallkatalyse [18] sind dünne Edelmetallfilme der Münzmetalle (Kupfer, Silber und Gold) auf Übergangsmetallen (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd oder Ir, Pt) oft katalytisch aktiv und können als Modellsysteme für die heterogene Katalyse dienen (z. B.: Cu/Ni, Au/Pd, Cu/Ru). Insbesondere die Oberflächen hitzebeständiger Metalle wie Ruthenium, Wolfram, Molybdän und Rhenium sind zudem durch Hochheizen relativ einfach zu reinigen und eignen sich aufgrund ihrer hohen Kohäsivenergie und oft wenig ausgeprägten Oberflächenlegierungsbildung als Substrat für dünne Edelmetallfilme, da diese durch Thermodesorption leicht wieder von der Oberfläche entfernt werden können.

J. H. Sinfelt führte bereits in den 1970er Jahren zahlreiche Untersuchungen zum bimetallic System Kupfer/Ruthenium durch und wies auf dessen Bedeutung als Katalysatormaterial in der Kohlenwasserstoff-Synthese hin [18-20]. Weitere Untersuchungen von G. Ertl, K. Christmann und anderen zur Adsorption von Kupfer auf Ru(0001) als bimetallic Modellsystem folgten [21-28]. Zudem fanden Untersuchungen zum Wachstum von Silber [29, 30], Gold [30-34] und Palladium auf Ru(0001) [30] statt.

Obwohl sich Rhenium aufgrund seiner Analogie zum ebenfalls im hcp-System kristallisierenden Ruthenium (vgl. Kap. 4.2.3.3) und der genannten Vorteile experimentell als Substratmaterial anbietet, sind in der Vergangenheit nur recht wenige Untersuchungen an Rheniumoberflächen [v. a. 35-39] durchgeführt worden, weshalb wir in der Arbeitsgruppe Christmann schon länger einen gewissen Fokus auf dieses Metall gelegt haben [40-63].

Im Hinblick auf bimetallic Systeme fand und findet Rhenium seit Ende der 60er Jahre vor allem als Katalysator bei der Benzinherstellung Verwendung. Es dient in der Mineralölindustrie beim Reforming-Prozess als Additiv (Promoter)

bei Platinkatalysatoren (Pt/Re auf γ -Al₂O₃) [64- 67]. Die damalige Entdeckung [68] führte zeitweise zu Lieferengpässen [69] des seltenen Metalls.

Die mit kubischen fcc(110)-Oberflächen strukturell vergleichbaren hexagonalen hcp(1010)-Oberflächen sind für katalytische Anwendungen oft von besonderem Interesse, da sie eine geringe Koordinationszahl und Oberflächenatomdichte aufweisen („open surfaces“ [70, 71]). Dies bedeutet nämlich, dass mehr energetisch günstige Adsorptionsplätze für reaktive Oberflächenspezies zur Verfügung stehen. Trotzdem wurden den hcp(1010)-Oberflächen im Allgemeinen und der Rhenium(1010)-Oberfläche im Besonderen bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt, weshalb wir diese Oberflächenorientierung für unsere Studien gewählt haben.

Im Rahmen von anderen Untersuchungen hatte D. Rosenthal zudem gefunden [59], dass die sauerstoffbedeckte Rhenium(1010)-Oberfläche eine geeignete Substratoberfläche zum Wachstum von epitaktischen Titandioxid(011)schichten darstellt. Diese können als Substrat für katalytisch aktive Goldpartikel dienen. Wie M. Haruta et al. Anfang der 90er Jahre herausfanden, besitzt das als Volumenmetall inaktive Gold eine hohe Oxidationsaktivität gegenüber CO, sobald es fein verteilt ist und mit einer bestimmten Partikelgröße auf einigen Metalloxidoberflächen vorliegt, wobei TiO₂ besonders effektiv ist [72-74]. An dieser Stelle sei auch auf die einschlägigen Arbeiten von W. Kudernatsch [60] und S. G. Schubert verwiesen [61]. Die Wahl eines Rheniumkristalls als Substrat hat neben den oben bereits erwähnten Vorteilen den zusätzlichen Vorzug, durch gezielte Epitaxie speziell die Rutil(011)-Oberflächenorientierung zu präparieren, die bisher kaum untersucht wurde [75].

Ausgangspunkte dieser Arbeit bilden nun einerseits die von A. Vollmer [46], C. Pauls [44, 45] und L. Messahel [47] erhaltenen Resultate zur i) Goldwechselwirkung mit der Rhenium(1010)-Oberfläche und andererseits die von J. Lenz [40, 48] gewonnenen Erkenntnisse zur ii) Sauerstoffadsorption auf eben dieser Oberfläche.

i) Basierend auf Beobachtungen, die A. Vollmer in ihrer Dissertation am Bimetallsystem Au/Re gemacht hatte, waren von C. Pauls detaillierte LEED- und LEED-I-V-Messungen an den entsprechenden Oberfläche durchgeführt worden, welche die Grundlage der anschließenden dynamischen Strukturrechnungen von L. Messahel bildeten.

ii) Die Adsorption von Gasen kann zu strukturellen Veränderungen der Geometrie und Struktur des Substrates führen, die wie zuvor erwähnt die katalytischen Eigenschaften stark beeinflussen können, wobei gerade der reaktive Sauerstoff in der Lage ist, die Oberflächenmorphologien von Übergangsmetallen stark zu verändern oder sogar Metalloxide zu bilden [76, 77].

Die daher bereits 1994 von J. Lenz durchgeführten Untersuchungen zur Sauerstoff-Wechselwirkung mit der Rhenium(1010)-Oberfläche gewannen erneutes Interesse, als man sich wegen der in jüngster Zeit wachsenden Bedeutung von Rhenium und rheniumbasierten Legierungen als Katalysatormaterial [78-88] unter anderem mit deren Wechselwirkung mit Sauerstoff befasste und die entsprechenden Vorgänge auch von theoretischer Seite beleuchtete, wie kürzliche Arbeiten von Kaghazchi und Jacob [89, 90] zur Stabilität von Rhenium-Sauerstoffphasen zeigten.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die beiden Systeme Au/Re(1010) und O₂/Re(1010) erstmalig mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie untersucht, um einerseits die früher erhaltenen Resultate zu verifizieren und andererseits durch Einsatz der neuen Methode RTM Oberflächenstrukturen und -morphologie im Realraum und mit atomarer Auflösung zu bestimmen und zu charakterisieren.

Zusätzlich wurden auch rastertunnelmikroskopische Messungen am komplexeren Adsorbatsystem Rhenium-Sauerstoff-Gold vorgenommen, um die Effekte einer gemeinsamen Adsorption (Koadsorptionsphänomene) der beiden Elemente zu studieren.

Auch im Hinblick auf die zuvor erwähnten Untersuchungen zu den TiO₂-Filmen ist es natürlich sinnvoll, diese drei Systeme bezüglich ihrer Realraum-Strukturen und deren Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Temperatur zu betrachten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die Ausgangsmaterialien

2.1.1 Rhenium

Rhenium ist das dritte Element der siebenten Nebengruppe des Periodensystems, die es zusammen mit dem Mangan und dem (allerdings instabilen) Technetium bildet. Es ist ein weißglänzendes, hartes Metall, welches an Luft beständig ist. Mit einem Anteil in der Erdkruste von nur 10^{-7} % ist es ein äußerst seltenes Element, so dass es erst 1925 durch das Chemiker-Ehepaar Ida Tacke und Walter Noddack entdeckt wurde. Die beiden fanden das Element nach systematischer Suche und gezielter Anreicherung [91] bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen der Mineralien Tantalit $(\text{Fe,Mn})[\text{TaO}_3]_2$ und Columbit $(\text{Fe,Mn})[\text{NbO}_3]_2$, die sie in Berlin durchführten [92].

Rhenium kommt in der Natur nicht gediegen vor, sondern nur in Verbindung mit anderen Mineralien wie Alvit (ZrSiO_4) , Columbit und Molybdänglanz (MoS_2) . Wegen seines hohen Anteils in letzterem wird es vornehmlich aus diesem gewonnen. Das Molybdänsulfid wird dabei geröstet, wobei sich das flüchtige Rheniumheptoxid Re_2O_7 in der Flugasche anreichert. Es sei nebenbei bemerkt, dass das Heptoxid das thermodynamisch stabilste Rheniumoxid ist und die Wertigkeitsstufe +7 des Rheniums repräsentiert.

Das Re_2O_7 wird mit ammoniakhaltigem Wasser in Ammoniumperhenat NH_4ReO_4 überführt, aus dem dann durch Reduktion mit Wasserstoff bei 400 - 1000 °C das Metall gewonnen wird.

Rhenium besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$. Da es somit nur gefüllte und halb gefüllte Schalen besitzt, ist es chemisch stabil.

Die häufigsten Oxidationsstufen des Rheniums liegen zwischen +III und +VII. Seine Dichte beträgt $21,03 \text{ g/cm}^3$, so dass Re zu den schwersten Elementen des Periodensystems gehört. Aufgrund seiner hohen Kohäsivenergie von 775 kJ/mol

[93] schmilzt es erst bei 3180 °C, wodurch es neben Wolfram zu den höchstschmelzenden Metallen gehört. Der Siedepunkt liegt bei 5870 °C.

Das Metall wird zur Herstellung von speziellen Thermoelementen für Hochtemperaturmessungen sowie von Glühkathoden eingesetzt, findet aber auch, speziell in Legierungen mit Platin, als Reforming-Katalysator für langkettige Kohlenwasserstoffe Verwendung [92, 94, 95].

In oberflächenphysikalischen Experimenten eignet es sich wegen seiner hohen thermischen und mechanischen Stabilität hervorragend als Substrat, da es gut zu handhaben ist. Allerdings ist die Reinigung ziemlich aufwendig (vgl. Kap. 3.1.3).

2.1.2 Die Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche

Rhenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Parameter der Volumenelementarzelle betragen $a = b = 2,761 \text{ \AA}$ und $c = 4,456 \text{ \AA}$, $\alpha(a,b)=\beta(a,c)=90^\circ$ und $\gamma(b,c) = 120^\circ$ [96].

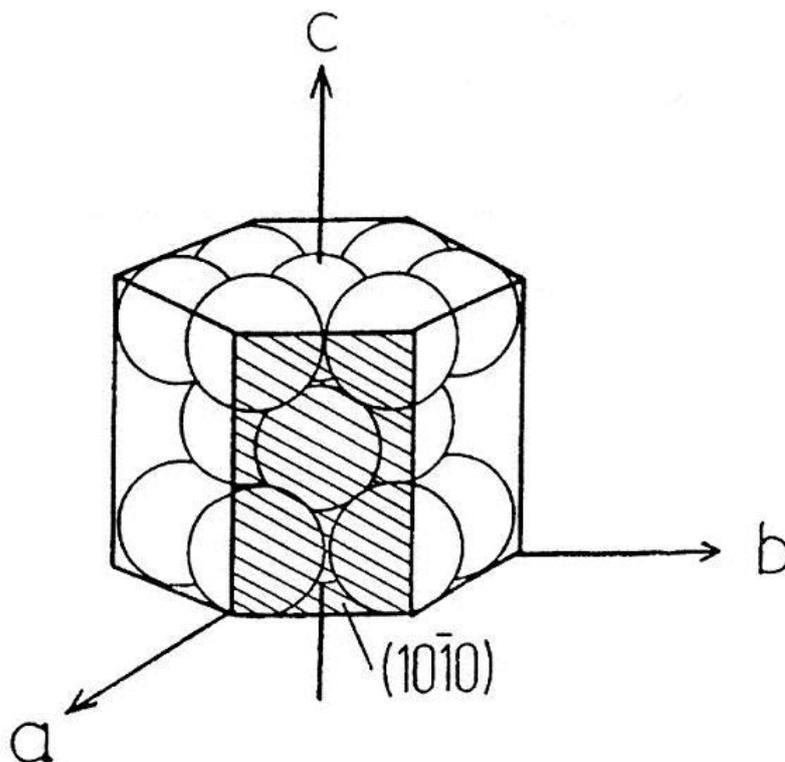


Abbildung 1 a: Die (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche als Seitenfläche des hexagonalen Prismas [40].

Die (1010)-Oberfläche stellt die Seitenfläche des hexagonalen Prismas dar und ist durch dichtgepackte Reihen und Gräben in $[1\bar{2}10]$ -Richtung gekennzeichnet. In soweit ähnelt die (1010)-Fläche in ihrer Struktur der fcc(110)-Oberfläche. Die hcp-(1010)-Oberfläche kann grundsätzlich in zwei unterschiedlichen Substrukturen auftreten, da aufgrund der dreizähligen Symmetrie der C-Achse abhängig vom Rotationswinkel (120°) (vgl. Abb. 1 a) zwei alternierende Schichtabstände vorliegen. Die beiden Unterstrukturen (Modifikationen) können somit durch Entfernen der jeweils obersten Atomlage ineinander überführt werden und werden als A- und B-Terminierung bezeichnet. (s. Abb. 1 b).

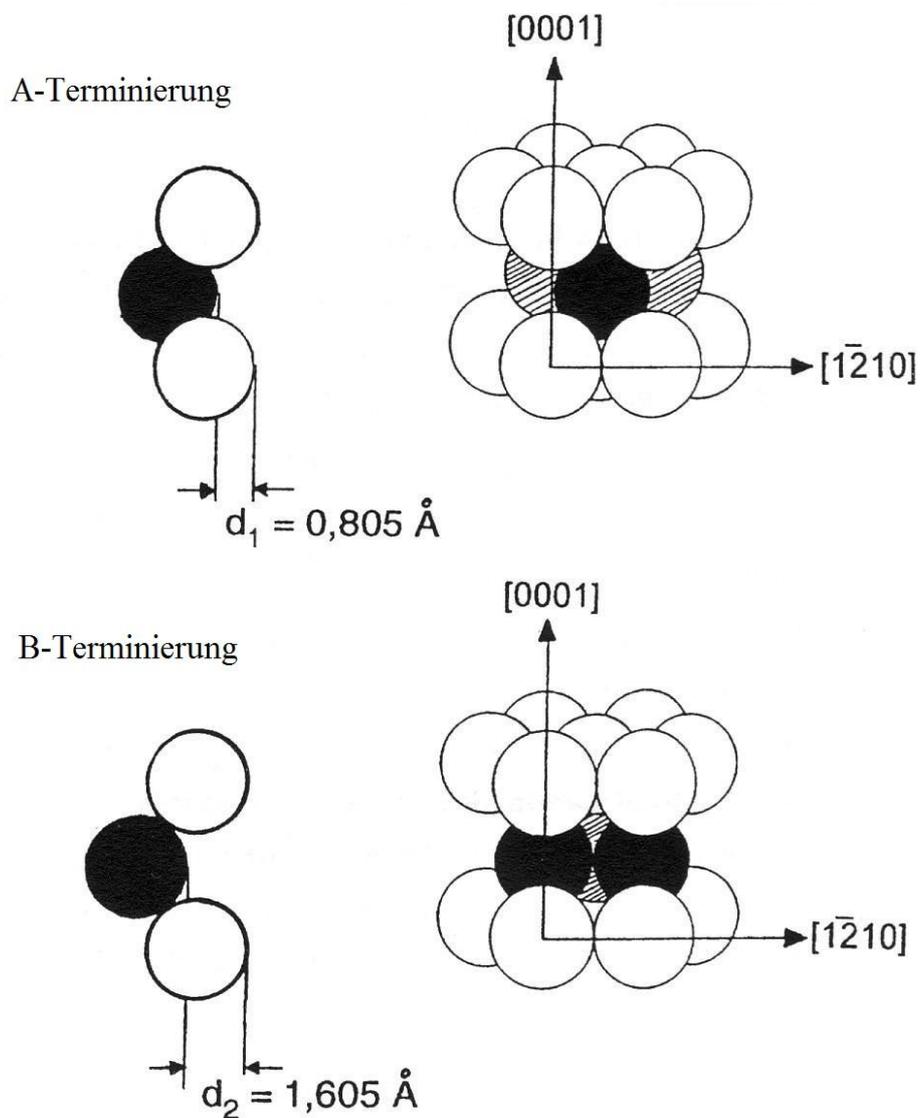


Abbildung 1 b: Die A- und B-Terminierung der (1010)-Oberfläche [40].

Die A-Terminierung ist die Oberfläche mit der geringeren Korrugation und der höheren Koordination. Hier haben die Oberflächen-Rheniumatome acht Nachbarn.

Bei der stärker korrigierten B-Terminierung sind es dagegen nur sechs Nachbaratome. Da man somit für die A-Terminierung eine niedrige Oberflächenenergie erwartet, gilt diese als die wahrscheinlichere Oberflächenkonfiguration. Dies wurde auch bereits 1980 durch eine erste LEED-Strukturanalyse von Davis und Zehner nachgewiesen und später von Döll et al. bestätigt [97, 98].

Die Oberfläche ist, wie schon gesagt, von Gräben in [1210]-Richtung durchzogen, die der Fläche eine starke Anisotropie verleiht und die, wie sich zeigen wird, Adsorptions- und Wachstumserscheinungen erheblich beeinflusst.

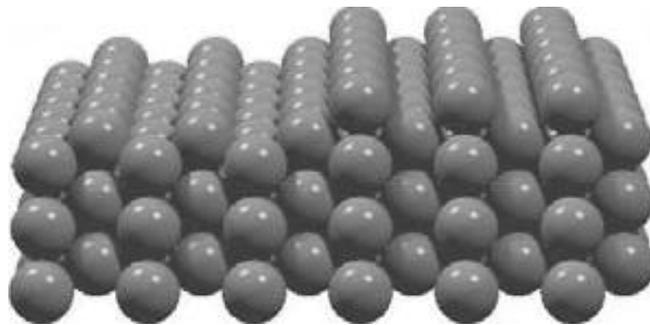


Abbildung 2: Die beiden durch Entfernen der jeweils ersten Atomlage ineinander überführbaren $\text{Re}(10-10)$ -Unterstrukturen, jeweils charakterisiert durch Gräben in [1210]-Richtung. Auf der linken Hälfte des Modells sieht man die stabile und tatsächlich vorkommende A-Terminierung, auf der rechten Seite die (hypothetische) B-Terminierung [41].

2.1.3 Gold

Gold ist ein rötlich-gelbes weiches Metall, welches äußerst gut form- und dehnbar ist. Das Metall ist sehr edel und wenig reaktiv. Es ist somit beständig gegenüber Luft und vielerlei korrodierenden Substanzen. In der Natur kommt es meist gediegen vor.

Gewonnen wird das Element z. B. durch Goldwaschen, das Amalgamverfahren - welches die Legierungsbildung zwischen Gold und Quecksilber und dessen niedrigen Schmelzpunkt ausnutzt - und die Cyanidlaugerei. Hierbei wird das Gold in sauerstoffhaltiger Natriumcyanid-Lösung als Komplexverbindung aus dem Roh- erz gelöst und nach Filtration mit Zinkstaub wieder ausgefällt.

Im Periodensystem steht Gold in der Gruppe der Münzmetalle, also der ersten Nebengruppe des Periodensystems mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 5d^{10} 6s^1$. Die häufigsten Oxidationsstufen sind +I und +III.

Au hat eine vergleichsweise hohe Elektronegativität sowie eine hohe Dichte mit 19.32 g/cm^3 , allerdings ist seine Kohäsivenergie mit 368 kJ/mol [93] eher gering. Daher schmilzt Gold bereits bei $1064.4 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer grünlichen Flüssigkeit. Ab $2660 \text{ }^\circ\text{C}$ geht Gold (hauptsächlich in Form von Dimeren) in die Gasphase über [92, 94, 95, 99].

Schon seit Jahrtausenden findet Gold aufgrund seiner Beständigkeit und guten Formbarkeit sowie wegen seines optischen Reizes als Werkstoff bei der Schmuckherstellung Verwendung. Schon früh als Münzmetall verwendet, dient es auch heute noch als internationales Zahlungsmittel. Weiterhin wird es vor allem wegen seiner Korrosionsbeständigkeit in vielen Bereichen wie z. B. der Elektronik als Schutzbeschichtung verwendet.

Gold kristallisiert kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstante von $4,078 \text{ \AA}$ [92].

2.1.4 Sauerstoff

Sauerstoff ist unter Normalbedingungen ein farbloses und geruchloses Gas. Er wurde bei der Erforschung von Verbrennungsvorgängen unabhängig voneinander im Jahre 1771 von Carl Wilhelm Scheele und im Jahre 1774 von Joseph Priestley entdeckt [100].

Er bildet mit nahezu 21 % einen wesentlichen Anteil an der Luft.

Sauerstoff liegt hierbei meist als dimeres paramagnetisches Molekül mit einem Triplett-Grundzustand vor. Atomarer Sauerstoff ist hingegen nur unter extremen Bedingungen anzufinden.

Weiterhin besteht jedoch auch eine allotrope Modifikation aus drei Sauerstoffatomen - das Ozon. Ozon ist metastabil und entsteht beim Einfluss von ultraviolettem Licht oder elektrischer Entladung auf Disauerstoff. Im gewinkelten diamagnetischen Ozonmolekül liegt der Sauerstoff in einem Singulett-Grundzustand vor.

Rechnet man zu seinem Anteil an der Luft noch seine zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungen und somit auch sein Vorkommen im Wasser der Erdkruste hinzu, ist Sauerstoff mit einem Anteil von 48,9% das häufigste Element in der Erdkruste und nach Eisen das zweithäufigste Element insgesamt [92].

Disauerstoff schmilzt bei 54.4 °K und siedet bei 90.2 °K. Zwischen diesen beiden Temperaturen liegt er als blassblaue Flüssigkeit vor. Beim Übergang in den festen Zustand bildet er zuerst kubischen γ -Sauerstoff, dann unterhalb von 44 °K den rhomboedrischen β -Sauerstoff und liegt zuletzt unterhalb von 24 °K in Form monokliner Kristalle vor. Diese Phase bezeichnet man als α -Sauerstoff [101].

Die vergleichsweise sehr tiefen Temperaturen, bei denen kondensierte O₂-Phasen existieren, zeigen, dass zwischen den O₂-Molekülen ganz überwiegend van-der-Waals-artige Wechselwirkungen vorherrschen.

Sauerstoff ist das achte Element im Periodensystem und steht mit der Elektronenkonfiguration [He] 2s² 2p⁴ zusammen mit Schwefel, Selen, Tellur und Polonium in der sechsten Hauptgruppe.

Sauerstoff ist für viele Organismen essentiell zum Überleben. Zudem ist er an unzähligen Reaktionen wie z. B. Verbrennungs- und Korrosionsvorgängen beteiligt.

2.2 Wachstumsmechanismen dünner Filme

Da in der vorliegenden Arbeit Adsorptions- und Wachstumsprozesse eine entscheidende Rolle spielen, soll zunächst auf einige Aspekte des Filmwachstums eingegangen werden.

2.2.1 Epitaxie

Mit „Epitaxie“ wird die sogenannte orientierte Substanzabscheidung von einem Gast- auf einem Wirtskristall bezeichnet. Ursache sind spezifische atomare oder molekulare Wechselwirkungen im unmittelbaren Oberflächenbereich. In einem früheren erschöpfenden Übersichtsartikel hat der Mineraloge Alfred Neuhaus den Begriff ‚Epitaxie‘ erläutert und zahlreiche Beispiele für Epitaxie-Systeme gegeben [102].

Der Begriff ‚Epitaxie‘ setzt sich aus den griechischen Wörtern „epi“ und „taxis“ zusammen und bedeutet so viel wie „darüber geordnet“. Die oben erwähnten intermolekularen Wechselwirkungen bedingen, dass bestimmte geometrische Positionen auf der Wirtskristall-Oberfläche günstig für die „Ansiedlung“ eines adsorbierenden Atoms oder Moleküls sind, während andere eher ungünstig sind. Auf diese Weise bilden sich, wenn das entsprechende Anlagern der Atome oder Moleküle in der dritten Dimension erfolgt, spezifische Kristallwachstumsformen heraus.

Während früher der Begriff ‚Epitaxie‘ ausschließlich auf Systeme beschränkt war, bei denen Wirts- und Gastkristall aus chemisch unterschiedlichen Substanzen bestanden, so wurde diese Bezeichnung in den vergangenen Jahrzehnten zunehmend auch auf solche Systeme angewandt, bei denen Wirts- und Gastkristall chemisch identisch sind. Man unterscheidet folglich zwischen Heteroepitaxie und Homoepitaxie.

Beim homoepitaktischen Wachstum kann man z. B. Filme züchten, die einen höheren chemischen und kristallographischen Reinheitsgrad als das Substrat aufwei-

sen. Mit Hilfe des (hetero-)epitaktischen Wachstums lassen sich Filme erzeugen, die in der Natur nicht als Einkristall existieren, was insbesondere im Bereich der Physik magnetischer Materialien zu Eisen- und Kobaltfilmen mit kubisch-flächenzentrierter Struktur geführt hat [103-113].

Die kristallographische Orientierung eines aufwachsenden Films und damit auch seine Morphologie können üblicherweise durch die Strukturparameter des Wirtskristalls (Substrats) vorgegeben werden, außerdem lassen sich weitere Details des Wachstums durch thermodynamische und kinetische Vorgaben wie Temperatur und Aufdampftrate beeinflussen. So eröffnen sich Möglichkeiten, Oberflächen zu schaffen, die unterschiedlichsten Anforderungen genügen. Dies ist beispielsweise für die Fertigung spezieller elektronischer Halbleiter-Bauelemente von großem Interesse.

Die Energie jedes Substratatoms ist im Kristallvolumen minimiert. An der Oberfläche haben die entsprechenden Atome eine zusätzliche Energie, eben die Oberflächenenergie, die aber durch Adsorptionsprozesse verringert werden kann. Inwieweit das Substrat seine Ordnung auf das Adsorbat übertragen kann, hängt nun vor allem davon ab, wie die Atomgrößen und Atomabstände der beiden Materialien zueinander „passen“. Sofern die Unterschiede nicht zu groß sind, ist epitaktisches Wachstum möglich, d. h. es ist für das Gast-Material energetisch vorteilhaft, sich der Symmetrie des Substrats anzupassen.

Dennoch führen selbst schon geringe Unterschiede in den Strukturparametern zwischen Adsorbat- und Substratgitter, die man auch als Gitterfehlpassungen („Misfits“) bezeichnet, zu elastischen Verspannungen, die oft von der Schichthöhe des Adsorbats abhängen und zu veränderten Strukturen der Oberfläche führen können. Ändern sich dabei die Periodizitäten von Film- oder Substratoberfläche, hat man es mit sog. Rekonstruktionen zu tun. Triebkraft dafür ist zumeist das Bestreben, die Oberflächenenergie und somit die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Daher treten beim heteroepitaktischen Filmwachstum oftmals Verspannungen auf, die periodische oder auch nichtperiodische Strukturveränderungen innerhalb der einzelnen Schichten zur Folge haben können.

2.2.2 Die drei makroskopischen Wachstumsmodelle

Betrachtet man das Kristallwachstum auf Oberflächen unter der (bei niedrigen Temperaturen allerdings häufig unzulässigen) Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts, was der Abwesenheit von kinetischen Aktivierungsbarrieren entspricht, so gibt es klassisch drei makroskopische Wachstumsmodi. Kinetische Einflüsse äußern sich z .B. in Diffusionsprozessen oder chemischen Reaktionen, doch seien diese für die nachfolgenden Betrachtungen zunächst ausgeklammert; auf sie wird kurz im folgenden Kapitel (2.2.3) eingegangen. Zugegebenermaßen liegen solche „idealen“ Gleichgewichts-Fälle in der Praxis selten vor; dennoch erwächst aus der im Folgenden präsentierten Abschätzung eine nützliche Klassifizierung möglicher Wachstumsarten.

Nach E. G. Bauer müssen die freien Oberflächenenergien von Adsorbat σ_{ads} , Substrat σ_{sub} und der inneren Grenzfläche σ_{gr} zwischen beiden in Abhängigkeit von der jeweiligen Schichtdicke in Betracht gezogen werden [114].

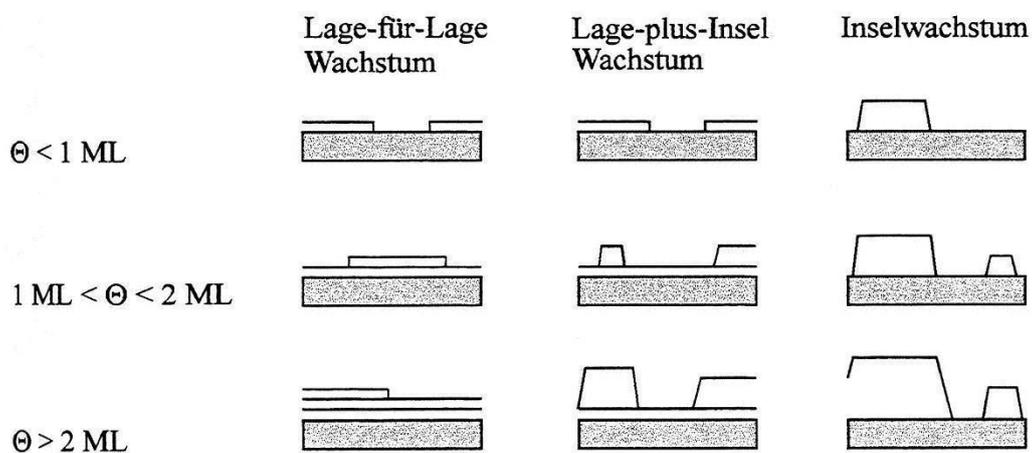


Abbildung 3: Schematische Darstellung der drei makroskopischen Wachstumsmodi [114]. θ bedeutet den Bedeckungsgrad, und eine Monolage (1 ML) ist definiert als Quotient aus der Zahl der adsorbierten Moleküle und der Zahl der Moleküle, die maximal in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht adsorbiert werden können.

Ist die Wechselwirkung von Adsorbat und Oberfläche von Anfang an sehr gering gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen, wird ein vollständiges Benetzen der Oberfläche verhindert. Aufgrund der größeren Anziehung der Adsorbatatome untereinander bilden sich Adsorbatcluster auf der Ober-

fläche, die zu dreidimensionalen Inseln heranwachsen. Dieses Inselwachstum wird auch als Volmer-Weber (VW)-Wachstum bezeichnet [115, 116]. Hier ist $\sigma_{\text{ads}} + \sigma_{\text{gr}} > \sigma_{\text{sub}}$, d.h. die Substratoberfläche ist für die Ausbildung einer vollständigen Adsorbat-Lage zu energiearm.

Ist hingegen $\sigma_{\text{ads}} + \sigma_{\text{gr}} \leq \sigma_{\text{sub}}$, kann aufgrund eines hohen Energiegewinns beim Aufbau von Substrat-Adsorbat-Bindungen eine vollständige Lage gebildet werden, das Adsorbat „benetzt“ die Unterlage. Die Wechselwirkung zwischen den Adatomen und dem Substrat ist also größer als die zwischen den Atomen in der Adsorbatschicht. Erst wenn eine Lage abgeschlossen ist, kann es zur Bildung einer nächsten Adsorbatschicht kommen, vorausgesetzt, die „Substrat+1 Lage-Adsorbatoberfläche“ sorgt immer noch für einen Energieüberschuss bei der Bildung einer Adsorbat-Bindung. Dennoch ist im Allgemeinen jede folgende Lage in der Regel schwächer gebunden ist als die vorhergehende. Man spricht in diesem Fall von Lage für Lage- oder Frank-van-der-Merwe (FM)-Wachstum [117-119].

Kehrt sich nun bei höheren Lagen z. B. aufgrund zunehmender Verspannungen in der Adsorbatschicht das Verhältnis der Oberflächenenergien um, erfolgt ein Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum. Die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat ist für die Ausbildung vollständiger Schichten nicht mehr ausreichend. Dann erfolgt ein Lage-plus-Insel- oder Stranski-Krastanov (SK)-Wachstum [120, 121].

2.2.3 Die Kinetik des Filmwachstums

Da Systeme sich bei Raumtemperatur selten im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wird in mikroskopischen Modellen der Einfluss kinetisch kontrollierter atomarer Prozesse auf die Filmbildung betrachtet [122, 123]. Die Adsorption und Desorption auf einer Substratterrasse, die Diffusion der Adatome sowie die resultierende homogene oder heterogene Keimbildung sind dabei von besonderem Interesse.

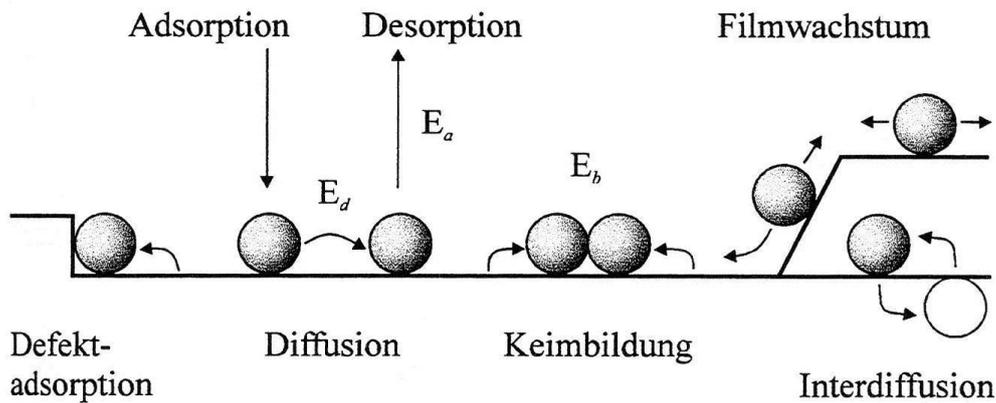


Abbildung 4: Darstellung der verschiedenen Prozesse des Filmwachstums nach dem mikroskopischen Modell [123].

Homogene Keimbildung erfolgt zwischen identischen Bindungspartnern im Wesentlichen statistisch auf der Oberfläche, während sich im anderen Fall der *heterogenen* Keimbildung die adsorbierenden Teilchen bevorzugt an Substratdefekten wie Stufen oder Inseln anlagern.

Die Mobilität der Adatome während der Adsorption bestimmt hierbei maßgeblich, ob es zu einer Anlagerung an einem Defektplatz oder zur Bildung eines Clusters kommen kann.

Vernachlässigt man bei der homogenen Keimbildung die Desorption, d. h. die Tatsache, dass ein einmal adsorbiertes Teilchen wieder in die flüssige oder Gas-Phase zurückkehrt, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung mit der Adsorbatkonzentration. Diese wiederum ist eine Funktion der Depositionsrates. Mit der Größe eines einmal gebildeten Keims sinkt die Wahrscheinlichkeit für dessen Zerfall, und das 3D-Wachstum dominiert.

Die heterogene Keimbildung tritt gewöhnlich bevorzugt in der Anfangsphase des Filmwachstums auf. Wenn wenig Adsorbatkeime vorliegen, stellen Stufen bevorzugte Adsorptionsplätze dar, da die Koordinationszahl der Substratome an den Stufenkanten geringer ist als in einer geschlossenen Schicht und sich die Adatome daher wegen eines Überschusses an Oberflächenenergie an den Kanten bevorzugt an diese anlagern können, da beide so eine höhere Koordination erreichen (sogenannte Halbkristalllage). Im Einflussbereich von Stufenkanten ist die Wahrscheinlichkeit für eine homogene Keimbildung verringert, da hier eine Potentialmulde vorliegt.

Hat eine Oberfläche viele solcher Kanten, wie es bei einer defektreichen Oberfläche der Fall ist, kann besonders bei höheren Temperaturen, bei denen die Adatome eine große Mobilität besitzen, eine homogene Keimbildung vollständig ausbleiben.

Zudem können Stufenkanten die Diffusion über eine Oberfläche merklich erschweren, da jede Stufenkante eine Barriere darstellt, die von jedem Teilchen für ein weiteres Wandern über die Oberfläche erst überwunden werden muss.

Diese Potentialbarriere wird ihren Entdeckern G. Ehrlich (Beobachtung mit Hilfe von Feldionenmikroskopie) und R. Schwoebel (theoretische Beschreibung) zu Ehren als Ehrlich-Schwoebel-Barriere bezeichnet [124, 125]. Ein Wandern von Atomen über Stufenkanten hinweg kann überdies vollständig unterbunden werden, wenn die Aktivierungsenergie zur Überwindung dieser Barriere viel größer ist als die Energie zur Diffusion über die Oberfläche. In diesem Fall werden die Adatome entweder in der Potentialmulde eingefangen oder an der Barriere reflektiert.

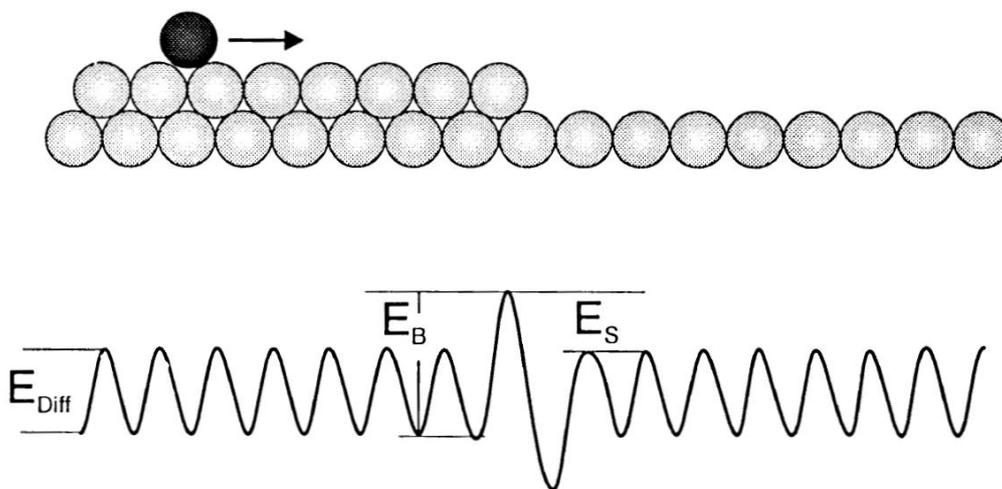


Abbildung 5: Darstellung der Ehrlich-Schwoebel-Barriere mit der Änderung des Oberflächenpotentials an einer Stufenkante.

Auch der Rand einer zunächst zweidimensionalen Insel bei der homogenen Keimbildung kann als eine solche Stufenkante angesehen werden, die, wenn die Atome diese nicht überwinden können, zu einem dreidimensionalen Wachstum

der Inseln führt. Beim kinetisch kontrollierten Filmwachstum ist also der Massentransport über die Oberfläche entscheidend. Ist die Diffusion kinetisch gehemmt, erfolgt überwiegend ein dreidimensionales Wachstum, während bei einem ungehinderten, also nicht aktivierten Massentransport zweidimensionales Wachstum stattfindet.

Wenn man die Temperatur erhöht, sind diese Barrieren schließlich immer leichter zu überwinden, wodurch die kinetische Kontrolle an Bedeutung verliert und ein thermodynamisch kontrolliertes Filmwachstum erfolgen kann.

2.3 Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden kurz die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten oberflächenanalytischen Methoden dargelegt. Dies sind die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED), die Rastertunnelmikroskopie (RTM), die Augerelektronenspektroskopie (AES) und die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS).

2.3.1 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction) ist eine der wichtigsten Methoden zur strukturellen Charakterisierung von Einkristall-Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen [126-128]. Hierbei kommt eine Elektronenkanone zum Einsatz. Diese besteht aus einer Glühkathode, die Elektronen emittiert, die wiederum durch eine angelegte Spannung auf eine gewünschte kinetische Energie gebracht werden.

Diese Elektronen werden im Allgemeinen senkrecht auf die zu untersuchende Probe geschossen, an deren Atomen diese aufgrund ihrer Welleneigenschaften gebeugt werden. Der große Vorteil der LEED-Methode ist, dass bei Energien zwischen ca. 10 und 500 eV der Elektronenstrahl nur eine geringe Eindringtiefe von bis zu 5 Atomlagen aufweist, so dass die Methode oberflächenempfindlich ist und tatsächlich die Struktur der obersten Atomlagen des Probenkristalls sondiert wird. Wenn man in erster Näherung die Wechselwirkungen mit tiefer liegenden Atom-schichten vernachlässigt, kann man den Streuprozess quasi als Reflexion an einem zweidimensionalen Gitter beschreiben.

Die von der Oberfläche rückgestreuten Elektronen werden mit Hilfe von feinmaschigen Metallgittern, an denen eine Bremsspannung knapp unterhalb der Primär-energie anliegt, auf einen vor der Probe angebrachten halbkugelförmigen Leuchtschirm beschleunigt, so dass unelastisch gestreute Elektronen herausgefiltert werden. Oft kommt hierbei eine Vier-Gitter-LEED-Optik zum Einsatz.

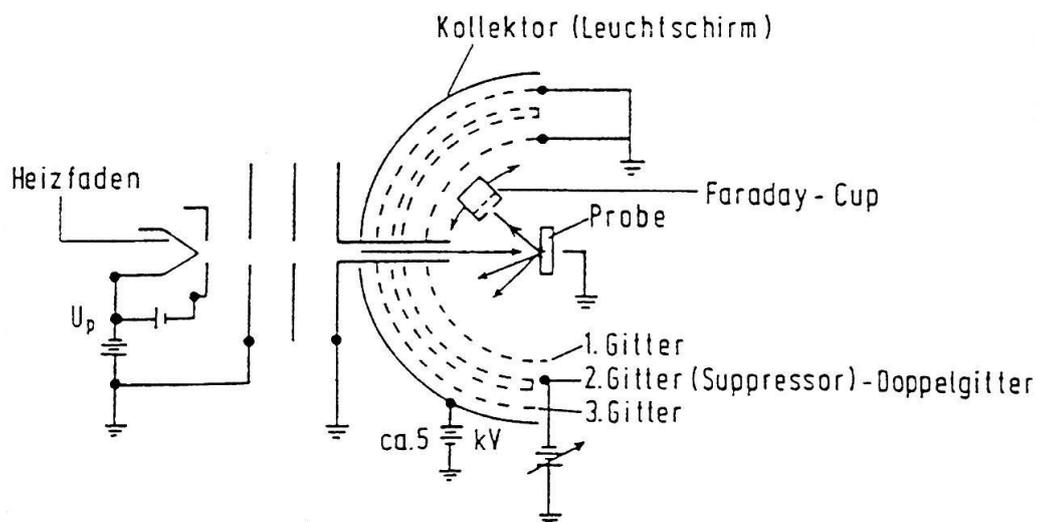


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines LEED-Experiments nach [126].

Sofern die Oberfläche eine ausreichende Ordnung aufweist, werden die elastisch gebeugten Elektronen durch Fluoreszenzanregung als Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm sichtbar. Dieses Beugungsbild kann anschließend ausgewertet werden.

Anhand der De Broglie-Beziehung kann man die Wellenlänge λ der eingestrahnten Elektronen aus ihrer kinetischen Energie E_{kin} berechnen. Sie liegt zwischen 0,55 Å bei 500 eV und 1,74 Å bei 50 eV.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}}$$

mit

h = Plancksches Wirkungsquantum

p = Impuls des Teilchens

m_e = Masse des Elektrons

Diese Wellenlängen ähneln den Atomabständen von Kristallgittern, so dass eine konstruktive Interferenz der Elektronenwellen möglich ist

Das von einer Einkristall-Oberfläche erzeugte Beugungsbild stellt ein reziprokes Abbild des zweidimensionalen realen Oberflächengitters dar.

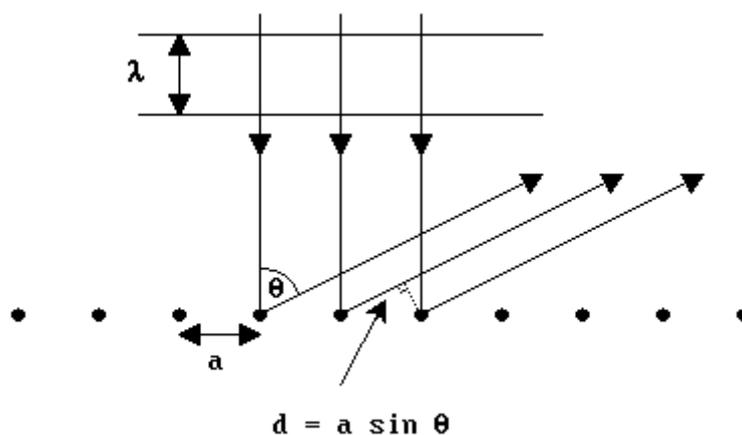


Abbildung 7: Streuung von Elektronen an einer eindimensionalen Atomkette [129].

Konstruktive Interferenz erfolgt immer dann, wenn der Gangunterschied zweier reflektierter Elektronenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ darstellt und die Bragg-Bedingung erfüllt ist (s. Abb. 7). Unter der Bedingung eines senkrecht einfallenden Elektronenstrahls gilt:

$$d = a \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda$$

mit

d - Gangunterschied

a - Atomabstand

ϑ - Glanzwinkel

Wie erwähnt zeigt das Beugungsbild nicht das reale, sondern das reziproke Gitter. Wenn man das reale Gitter mit den beiden Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufspannt und analog das reziproke mit den Vektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* , sind diese über die Beziehung

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$$

verknüpft, mit dem Kronecker-Symbol $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $i, j = 1, 2$. Dies bedeutet, dass $\vec{a}_1^* \perp \vec{a}_2$ und $\vec{a}_2^* \perp \vec{a}_1$. Die Längen der reziproken Gittervektoren können aus den realen Gittervektoren nach der Formel

$$|\vec{a}_i^*| = \frac{1}{(\vec{a}_i \cdot \sin \gamma)}$$

berechnet werden, wobei γ der Winkel zwischen \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ist. Für eine rechteckige Einheitszelle vereinfacht sich die Gleichung zu

$$a_i^* = \frac{1}{a_i} .$$

Mit Hilfe der LEED-Technik ist es also möglich, Aussagen zu den Periodizitäten einer Oberflächen-Elementarmasche zu treffen. Eine weitergehende Messung der Beugungsreflexintensitäten und -profile in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung der Elektronen (I(V)-Kurven) ist erforderlich, um die Atomabstände innerhalb der Elementarmasche zu bestimmen [127, 128].

2.3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine häufig angewandte Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung von Oberflächen [126-130]. Sie nutzt den sogenannten Auger-Prozess aus, der 1925 von Pierre Auger entdeckt wurde.

Für eine Messung mit diesem Verfahren wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl beschossen, wobei die kinetische Energie der Elektronen hier zwischen 1 und 10 keV beträgt.

Durch den auf die Probe treffenden Strahl werden Oberflächenatome ionisiert, indem Elektronen aus deren inneren Schalen durch Anregung entfernt werden. Ein solches Ion kann nun relaxieren, indem ein Elektron aus einer höheren Schale das entstandene Loch in der niedrigeren Schale wieder füllt. Dabei wird Energie freigesetzt, die das Atom auf zwei verschiedene Arten abgeben kann. Entweder wird die Energie als elektromagnetische Strahlung (Röntgenemission) freigesetzt oder sie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, welches dann das Atom verlässt.

Letzterer Vorgang einer inneren Anregung wird als Auger-Prozess bezeichnet; das freigesetzte Elektron heißt Auger-Elektron.

Dieses hat eine charakteristische Energie, die in charakteristischer Weise von den Energieniveaus der an dem Prozess beteiligten Elektronen abhängt, jedoch nicht von der kinetischen Energie der eingestrahnten Elektronen.

Die kinetische Energie des Auger-Elektrons $E_{kin}(Aug)$ setzt sich also aus folgenden Teilenergien zusammen:

$$E_{kin}(Aug) = E_{In} - E_{Au} - E_{Aug}$$

mit

E_{In} = Bindungsenergie des Elektrons in der inneren Schale

E_{Au} = Bindungsenergie des Elektrons in der äußeren Schale

E_{Aug} = Bindungsenergie des Auger-Elektrons

Jeder Auger-Prozess wird nach den an dem Übergang beteiligten Schalen benannt, wobei meist nur die Hauptschalen angegeben werden. Wenn zum Beispiel von einem KLL Übergang die Rede ist, welcher in der Oberflächenanalyse häufig vorkommt, repräsentiert der erste Buchstabe die Schale des entstandenen Lochs (K), der zweite die äußere Schale, von der das das Loch füllende Elektron stammt (L), und der dritte die Schale des Auger-Elektrons (L).

Kennt man durch vorherige Messungen die spezifischen Auger-Energien der verschiedenen Elemente, lassen sich die Atomsorten, aus denen sich eine Oberfläche zusammensetzt, mit Hilfe dieser Informationen identifizieren.

Aus offensichtlichen Gründen funktioniert diese Methode natürlich nicht bei Wasserstoff und Helium. Zudem sei angemerkt, dass der Auger-Prozess besonders bei niedrigen Ordnungszahlen dominiert, während bei höheren Ordnungszahlen $Z > 32$ der konkurrierende Röntgenprozess an Bedeutung zunimmt [130-132].

2.3.3 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Die temperaturprogrammierte Desorption wird verwendet, um die Bindungsenergien von Adsorbaten auf Oberflächen zu untersuchen. Aus den TD-Messungen lassen sich die Aktivierungsenergie für die Desorption, der Frequenzfaktor und auch die Desorptionsordnung ableiten [131-133].

Das eigentliche Experiment ist hierbei relativ einfach. Die Probe wird nach dem Adsorptionsprozess mit einer konstanten Heizrate erwärmt, und die von der Oberfläche desorbierenden Teilchen werden mit einem Massenspektrometer detektiert. Sofern die Aktivierungsenergie für eine Desorption von der Substratoberfläche erreicht wird, kann man den Prozess mit dem Massenspektrometer verfolgen. So erhält man Spektren, die den Partialdruck der desorbierenden Spezies als Funktion der Zeit beziehungsweise der Temperatur wiedergeben.

Für eine ausreichend schnelle Heizrate und bei einer akzeptablen Pumprate zur Entfernung der Desorptionsprodukte aus dem System, wodurch Störeffekte wie z.

B. Readsorption vermieden werden, entspricht der gemessene zeitabhängige Partialdruck des Produkts direkt der Desorptionsrate.

Aus einem Peakmaximum in den Spektren lässt sich die maximale Desorptionstemperatur für einen Bindungszustand auf der Oberfläche ermitteln.

Mehrere derartige Desorptionsmaxima bedeuten somit, dass unterschiedliche Bindungsplätze auf der Oberfläche besetzt werden; sie können aber auch Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen widerspiegeln, die auf eine vom Adsorbat induzierte energetische Heterogenität hinweisen.

Mathematisch lässt sich die Rate für eine Desorption mit einer gewöhnlichen reaktionskinetischen Gleichung beschreiben:

$$r_{des} = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n,$$

mit der Arrhenius-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Konstante k

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

erhält man:

$$r_{des} = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right) \cdot [A]^n$$

Schreibt man für die Adsorbatkonzentration $[A]$ der Teilchen i auf der Oberfläche θ_i und ersetzt die Standardreaktionskonstante k_0 durch den Frequenzfaktor ν , erhält man die Wigner-Polanyi-Gleichung für die Desorptionsrate

$$r_{des} = -\frac{d\theta_i}{dt} = \nu_n \cdot \theta_i^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

bzw. durch Einbringen der Heizrate $\beta(t) = dT/dt$ über $-\frac{d\theta_i}{dt} = -\beta \frac{d\theta_i}{dT}$

schließlich:

$$r_{des} = -\frac{d\theta_i}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot v_n \cdot \theta_i^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right)$$

Diese Gleichung bildet den Ausgangspunkt für verschiedene Auswerteverfahren für TD-Daten. Auf ihrer Basis wurden diverse Methoden zur Bestimmung der Desorptionsenergie und -ordnung sowie des Frequenzfaktors entwickelt, die jedoch alle nur Näherungen darstellen und besonders eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorption unterschiedlich stark berücksichtigen [134].

Eine geläufige und relativ einfache Methode zur Bestimmung der Desorptionsenergie ist hierbei die Redhead-Näherung, die allerdings eine oft etwas unrealistische Bedeckungsgradunabhängigkeit von Desorptionsenergie, -ordnung und Frequenzfaktor annimmt [135].

In Anbetracht, dass die Ableitung der Desorptionsrate nach der Temperatur bei einem Desorptionsmaximum null ist, also

$$\frac{d\left(-\frac{d\theta_i}{dt}\right)}{dT} = 0 \text{ für } T = T_{max},$$

erhält man für die Ableitung der Wigner-Polanyi-Gleichung nach der Temperatur

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \cdot v_n \cdot n \cdot \theta_i^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right)$$

und für eine Desorption erster Ordnung $n = 1$

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \cdot v_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right).$$

Logarithmieren und Umformen liefern schließlich:

$$\Delta E_{des} = RT_{max} \left(\ln \frac{v_1 \cdot T_{max}}{\beta} - \ln \frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}} \right)$$

Bei der Redhead-Näherung wird der zweite Term in der Klammer auf 3,64 geschätzt und für v_1 ein Wert von $10^{13} s^{-1}$ angenommen:

$$\Delta E_{des} = RT_{max} \left(\ln \frac{10^{13} s^{-1} \cdot T_{max}}{\beta} - 3,64 \right)$$

So erhält man die Gleichung der Redhead-Näherung, mit der man ΔE_{des} direkt aus den Lagen der TD-Maxima eines Spektrums berechnen kann.

2.3.4 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Die Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy - STM) erlaubt im Gegensatz zu Methoden wie LEED nicht nur die Erfassung von periodischen Oberflächengeometrien, sondern auch die Abbildung von einzelnen lokalen Oberflächenbeschaffenheiten, wie zum Beispiel Defekten.

Mit ihr können dreidimensionale Bilder der elektronischen Struktur von Oberflächen im Realraum und mit bis zu atomarer Auflösung erhalten werden.

Das Verfahren wurde Anfang der 80er Jahre durch G. Binnig und H. Rohrer entwickelt, wofür den beiden Forschern 1986 der Nobelpreis für Physik zuerkannt wurde, was die Bedeutung dieser Erfindung für die Oberflächenanalytik unterstreicht [136].

Bei der Methode wird der quantenmechanische Tunneleffekt ausgenutzt. Hierbei überwinden Teilchen, in diesem Fall Elektronen, eine Potentialbarriere, die sie nach dem klassischen Modell aufgrund einer zu niedrigen Energie nicht überwinden könnten, sie „tunneln“.

Die entscheidende Komponente eines Rastertunnelmikroskops ist eine elektrisch leitende feine Metallspitze, welche häufig aus Wolfram oder einer Platin-Iridium-

Legierung besteht und in einem Raster systematisch über eine ebenfalls elektrisch leitende Probe gefahren wird.

Für die Messung wird eine Spannung, die sogenannte Tunnelspannung U_T , zwischen der Spitze und der Probe angelegt und die Spitze mit einer Piezomechanik an die zu untersuchende Oberfläche herangefahren, bis ein hinreichend kleiner Abstand erreicht ist. Die Elektronendichten von Spitze und Probe müssen dabei so weit überlappen, dass aufgrund des Tunneleffektes ein Tunnelstrom I_T fließen kann. Dann wird unter Einsatz der Piezomotoren mit dem Abrastern (Scannen) der Oberfläche begonnen.

Um hochaufgelöste Bilder zu erhalten, sollte das Ende der Spitze für die meisten Messanordnungen im Idealfall aus nur einem Atom bestehen und bis auf wenige Ångström an die Probe angenähert werden. Aus dem Spitzenende tunneln die Elektronen je nach Vorzeichen der angelegten Spannung in die unbesetzten Zustände der Probe oder aus den besetzten Zuständen der Probe in leere der Spitze.

Wenn man die Spitze und die Probe als zwei planparallele Elektroden annimmt, ist der Tunnelstrom mit der angelegten Spannung und dem Abstand z über folgende Proportionalitätsbeziehung verknüpft:

$$I_T \propto \frac{U_T}{z} \cdot \exp(-Az\sqrt{\Phi})$$

A ist eine Konstante mit dem Wert $1,0025 \text{ \AA}^{-1} eV^{-1/2}$ und Φ der Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe, welcher für die Potentialbarriere steht, die ein Elektron beim Tunneln überwinden muss.

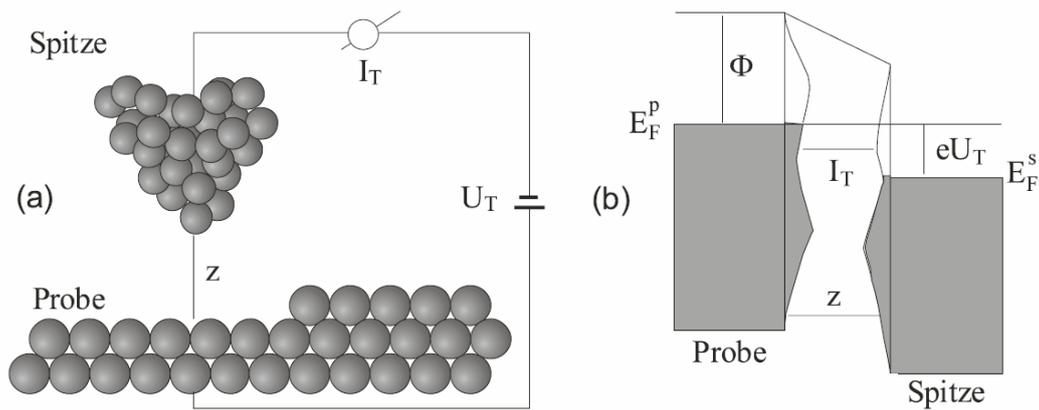


Abbildung 8: (a) Prinzipielle Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops.

(b) Modell von Probe und Spitze als zwei planparallele Elektroden. Die grauen Bereiche stellen die elektronischen Zustandsdichten der besetzten Niveaus von Probe und Spitze dar. Die Elektronen im Bereich eU_T tunneln hier von der Probe zur Spitze [42].

Um eine Abbildung von der zu untersuchenden Oberfläche zu erhalten, existieren bei der Rastertunnelmikroskopie zwei verschiedene Verfahren, eine Messung bei konstantem Tunnelstrom (engl.: constant current mode) oder bei konstanter Höhe der Spitze über der Probe (constant height mode). Die beiden Methoden sind in Abb. 9 dargestellt.

Bei der erstgenannten Methode wird der Tunnelstrom durch Variieren des Abstands der Spitze zu den Oberflächenstrukturen konstant gehalten, was durch die Veränderung der am z -Piezoelement anliegenden Spannung erfolgt. Trägt man diese Spannung gegen den Ort auf, erhält man das räumliche Abbild der Oberfläche.

Bei der zweiten Methode wird die z -Piezospannung und somit der Abstand der Spitze über der Probe konstant gehalten und die Änderung des Tunnelstroms beim Fahren über die Oberfläche gemessen. Für das räumliche Abbild wird der Tunnelstrom gegen den Ort aufgetragen. Diese Methode findet in der Praxis weniger Anwendung, da hier das Risiko einer Kollision der Spitze mit der Oberfläche gegeben ist, falls zu hohe Erhebungen auf der Oberfläche vorhanden sind.

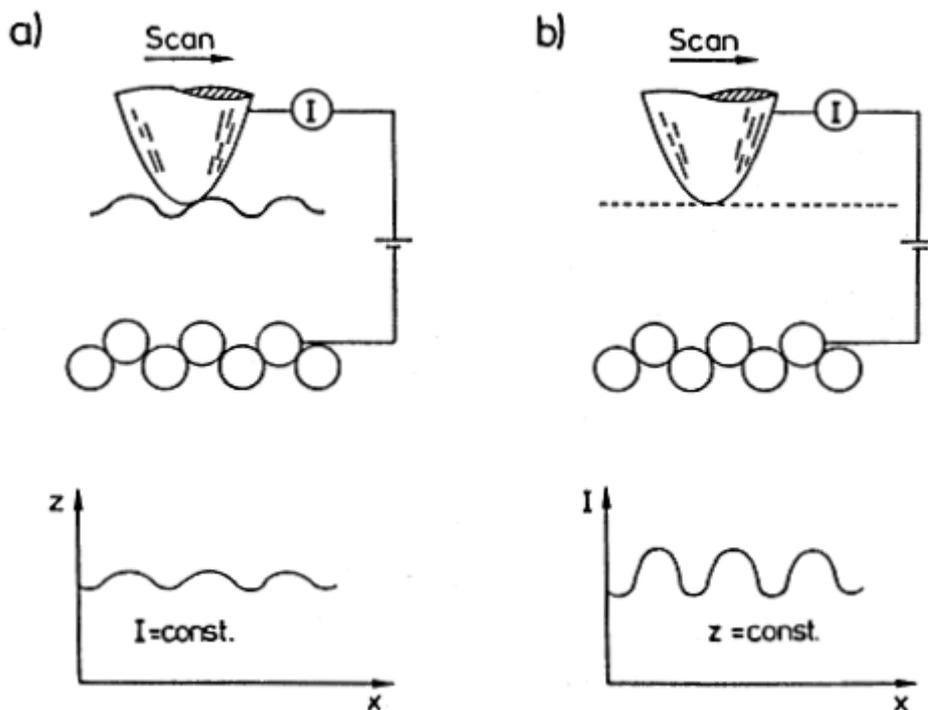


Abbildung 9: a) Rastern bei konstantem Tunnelstrom(I) durch Variieren des Abstands(z). b) Rastern bei konstantem Abstand(z) bei Messung des Tunnelstroms(I) [137].

Eine gängige Methode zur Interpretation von RTM-Bildern ist die von Tersoff und Hamann [138, 139] entwickelte Theorie, bei der der Tunnelstrom nach einer Störungstheorie erster Ordnung berechnet wird unter der Annahme, dass Spitze und Probe zwei voneinander unabhängige Elektroden verkörpern. Nach Bardeens Transfer-Hamilton-Näherung [140] gilt für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} [f(E_\mu) - f(E_\nu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + eU_T - E_\mu)$$

Hierbei ist $f(E)$ die Fermifunktion und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den als voneinander unabhängig angesehenen Wellenfunktionen von Spitze ψ_ν und Probe ψ_μ . E_ν bzw. E_μ sind die Energien der Eigenfunktionen von Spitze bzw. Probe relativ zum Fermi-niveau E_F .

In dieser Gleichung lassen sich unter Annahme niedriger Temperaturen die Fermifunktionen mit ihren Nullpunkttemperaturwerten ersetzen, und wenn man zusätzlich von kleinen Tunnelspannungen ausgeht, vereinfacht sie sich weiter zu

$$I_T = \frac{2\pi e^2 U_T}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) .$$

Das essentielle Problem ist die Berechnung des Tunnelmatrixelements. Bardeen hat gezeigt [30], dass sich dieses in Form von Stromdichteoperatoren innerhalb der Tunnelbarriere berechnen lässt. Das Integral erfolgt dabei über jegliche Fläche, die gänzlich in der Barriere-Region liegt, welche die beiden Seiten teilt. Die Menge in den Klammern ist dabei der Stromoperator:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*)$$

Leider besteht bei dieser theoretischen Beschreibung das Problem, dass die Geometrie der Spitze schwer zu fassen ist und sich auch während eines Experiments stetig wandeln kann, dabei aber die elektronischen Eigenschaften unter Umständen stark geometrieabhängig sind.

Daher vereinfachten Tersoff und Hamann ihr Modell weiter und gingen grundsätzlich von einer s-artigen Wellenfunktion für die Spitze aus. Dies entspräche einem „idealen“ RTM mit höchstmöglicher Auflösung bei kleinstmöglicher Spitze. Da der Beitrag des Matrixelements proportional zur Amplitude der Wellenfunktion ψ_ν an der Spitze ist, erhält man so

$$I_T \propto \sum_\nu |\psi_\nu(r_T)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \rho(r_T, E_F) .$$

Das ideale RTM misst also an der Position der Spitze r_T die lokale Zustandsdichte der Probe am Ferminiveau [141].

Sofern die mit der Spitze gemessenen Schwerpunkte der elektronischen Ladungsdichte mit den Atomkernpositionen übereinstimmen, also die elektronische Ober-

flächenstruktur mit der geometrischen identisch ist, gibt eine mit dem RTM erstellte Aufnahme tatsächlich die reale Oberflächenstruktur wieder.

Dies ist bei adsorbatfreien Metalloberflächen häufig gegeben, doch kann man davon nicht grundsätzlich ausgehen.

Wenn die gemessene Oberfläche aus mehreren Atomsorten besteht, also z. B. ein Oxid oder eine Legierung vorliegt oder sich Fremdatome als Adsorbate auf der Oberfläche befinden, kann sich die elektronische Struktur der Oberfläche so verändern, dass die in der RTM-Aufnahme dargestellte Topographie je nach Stärke der Wechselwirkungen mehr oder weniger von den tatsächlichen geometrischen Verhältnissen abweicht.

In extremen Fällen kann sogar eine sogenannte Abbildungsinversion auftreten, bei der dann ein real höher liegendes Atom aufgrund eines stark negativen Beitrags zur lokalen Zustandsdichte im RTM-Bild als Vertiefung erscheint oder umgekehrt.

Als ein Beispiel sei hier die häufig untersuchte Rutil(110)-Oberfläche genannt, wo der höher liegende verbrückende Sauerstoff im RTM-Bild als Vertiefung und das tieferliegende fünffachkoordinierte Titan als Erhöhung erscheinen. Dies gilt für die bei dieser Oberfläche oft verwendeten Tunnelparameter mit einer Tunnelspannung von 2 V und einem Tunnelstrom von 1 bis 2 nA [142].

Die Angabe von Tunnelstrom und -spannung sind wichtig, da das Abbildungsverhalten eines RTM durch die gewählten Tunnelparameter beeinflusst werden kann, wie in Abb. 10 gezeigt.

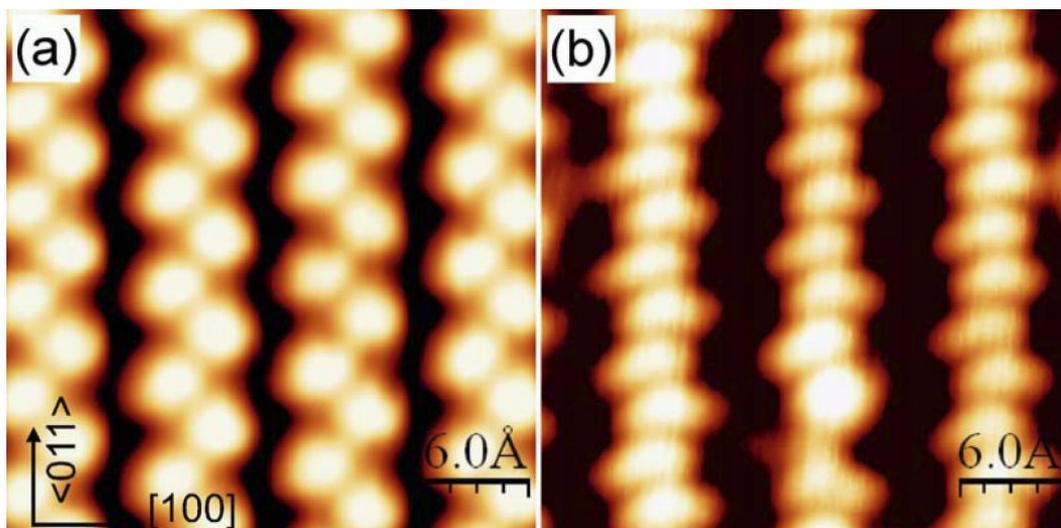


Abbildung 10: Zwei nacheinander aufgenommene RTM-Bilder der rekonstruierten $\text{TiO}_2(011)\text{-}2\times 1$ Oberfläche bei a) $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1,9 \text{ V}$ und b) $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1,1 \text{ V}$ [143].

So kann auch das Verhalten zur Abbildungsinversion durch Ändern des Vorzeichens der Spannung beeinflusst werden, wenn der Strom bei positiver Spannung in das Leitungsband der Probe tunnelt, aber bei negativer Spannung aus dem Valenzband heraus.

Allerdings erlauben es die bekannten Eigenschaften einer Probe und die allgemeinen Erfahrungen beim Rastertunnelmikroskopieren oft, gewisse Tunnelparameter vorzugeben, bei denen sich brauchbare Bilder erhalten lassen. So benötigt man z. B. bei einer nur schwach leitenden Substanz höhere Tunnelspannungen als bei gut leitenden Proben.

Dies lenkt unsere Aufmerksamkeit auf einen weiteren Faktor, der die mit dem RTM erhaltenen Bilder beeinflussen kann - Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, wie etwa die Aufnahme von Oberflächenatomen mit der Spitze oder die Ablagerung von (ggf. zuvor aufgenommenen) Spitzenatomen auf der Oberfläche bis hin zur Verformung oder Zerstörung von Oberflächenstrukturen. Die Wahrscheinlichkeit für deren Auftreten steigt bei höheren Tunnelspannungen und Tunnelströmen und natürlich mit abnehmendem Abstand zwischen Spitze und Probe.

Nur bei großen Tunnelabständen können diese Wechselwirkungen komplett vernachlässigt werden. Das Problem besteht aber darin, dass man natürlich gerade bei Bildern mit atomarer Auflösung die Spitze möglichst nahe an die Oberfläche heranbringen möchte.

Die vorgenannten Interaktionen zwischen Spitze und Probe können aber nicht nur beispielsweise zu elastischen Deformationen der Oberfläche führen, sondern auch die Spitze selbst kann verformt werden, wodurch sie im ungünstigsten Fall verrundet und unbrauchbar wird.

Des Weiteren sei erwähnt, dass man sich den Sachverhalt, dass die Spitze Atome von der Oberfläche aufnehmen kann, auch zur gezielten Oberflächen- und auch Spitzenpräparation zunutze machen kann.

Wenn ein derartiger Atom-Ablösevorgang allerdings während einer Messung geschieht, wird nicht nur die Oberfläche geometrisch verändert, sondern es kommt bei der Anlagerung von Oberflächenatomen an die Spitze zu Änderungen der elektronischen und geometrischen Spitzeneigenschaften und daher auch zu merklichen Einflüssen auf die Kontrastverhältnisse und die gesamte Darstellung der RTM-Aufnahme.

Zuletzt seien noch zwei Effekte erwähnt, die aufgrund von Bild-Verzerrungen zu falschen Rückschlüssen auf laterale Atomabstände führen können.

Solche Verzerrungen können zum einen auftreten, wenn eine thermische Drift, also eine Bewegung aufgrund von Temperaturänderungen zwischen Spitze und Probe, vorliegt. Bereits kleinste Temperaturänderungen können auf atomarer Skala zu enormen Temperaturbewegungen führen, wodurch das Bild unter anderem gestreckt oder gestaucht erscheint. Dem kann man zwar durch höhere Scan-Geschwindigkeiten entgegenwirken, die aber wiederum die Auflösung negativ beeinflussen können.

Im anderen Fall kommt es wegen des Einsatzes der Piezokeramiken, die für die Bewegung der Spitze im atomaren Rahmen benötigt werden, zu solchen Verzerrungen: Diese Keramiken zeigen nämlich ein Kriechverhalten, d. h. wird an eine Piezokeramik eine Spannung angelegt, erfolgt neben der unmittelbaren Auslenkung in die gewünschte Richtung ein wesentlich langsames Nachkriechen. Dieses kann sich auch nach einer beabsichtigten erneuten Richtungsänderung noch bemerkbar machen.

Während die thermische Drift ein linearer Effekt ist, der gewöhnlich eine vertikale Verzerrung bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts beinhaltet, ruft das Kriechverhalten nichtlineare und somit schwer kompensierbare Verzerrungen hervor.

Aus den genannten Gründen sind Messungen absoluter Atomabstände mit dem RTM im Allgemeinen mit einem Fehler von durchschnittlich 10% behaftet. Untersucht man allerdings Strukturen bekannter Ausdehnung, kann man die relativen Abstände mit einem Fehler von nur 1% bestimmen [141, 144]. Hier kommt der vergleichenden LEED-Strukturanalyse eine besondere Bedeutung zu (2.3.1).

3 Experimenteller Teil

3.1 UHV-Rezipient 1

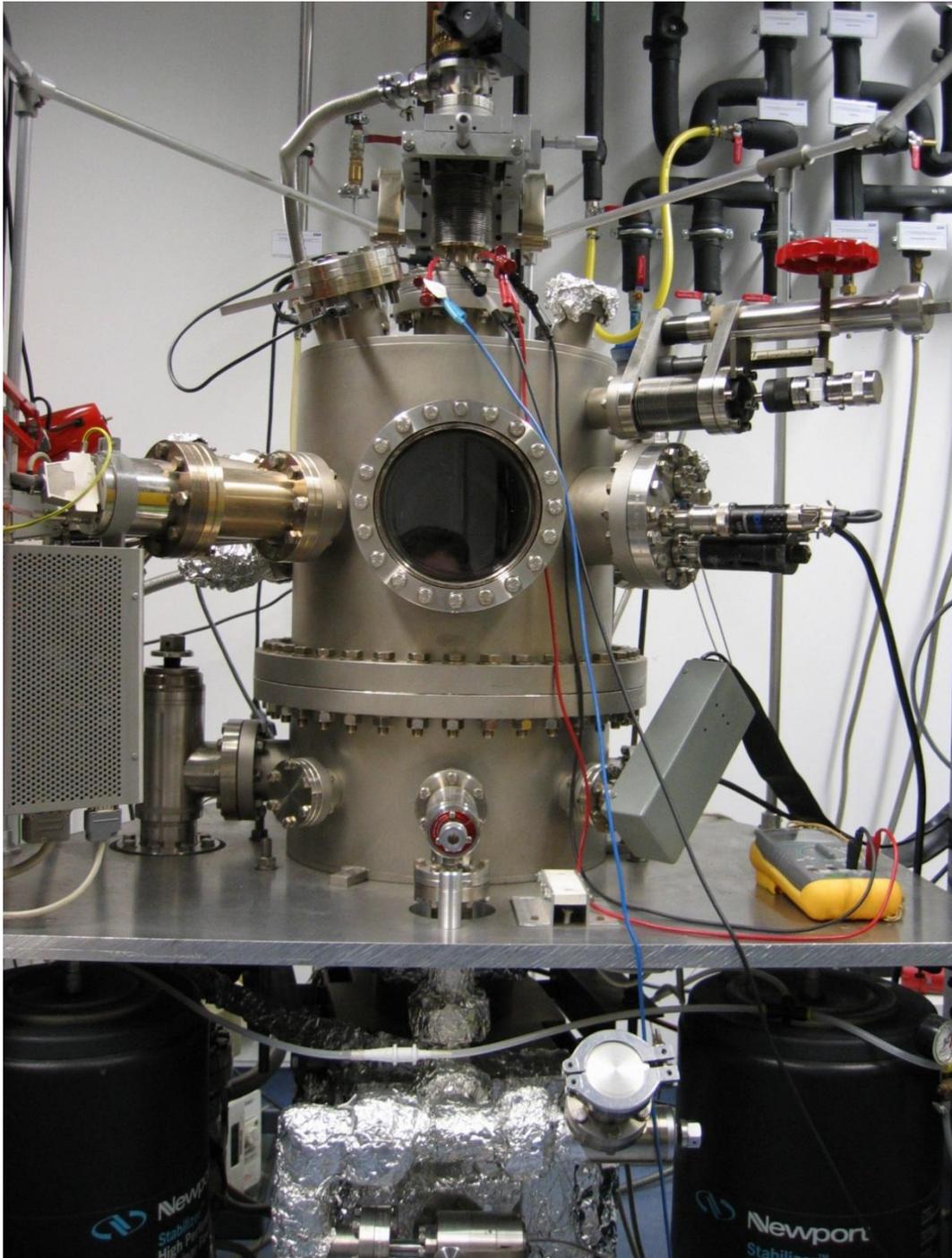


Abbildung 11: Die UHV-Kammer für die RTM-Messungen.

3.1.1 Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur

Die RTM-Messungen in dieser Arbeit wurden an der im Folgenden beschriebenen Kammer durchgeführt.

Den Kern der Apparatur bildet ein Edelstahlrezipient der Firma Vacuum Generators. Dieser ist auf einer Aluminiumplatte verschraubt, die ihrerseits auf drei Hochleistungs-Schwingungsdämpfern der I - 2000 Serie der Firma Newport aufliegt, um mechanische Schwingungen des Zimmerbodens abzdämpfen und so störungsfreie RTM-Messungen zu gewährleisten.

In die Aluminiumplatte sind Löcher eingefräst, durch die das Pumpsystem mit dem unteren Teil der Kammer verbunden ist. Es besteht aus einer Turbomolekularpumpe des Typs TPU 240 der Firma Balzers (Saugleistung 240 l/s) mit einer vorgeschalteten mechanischen Drehschiebervorpumpe der Firma Alcatel, sowie einer Ionengetterpumpe des Typs StarCell der Firma Varian (Saugleistung 400 l/s), mit der ein Basisdruck von 2×10^{-10} mbar erreicht werden kann.

Die Turbomolekularpumpe ist über ein Eckventil mit der Kammer verbunden, welches für RTM-Messungen geschlossen wird, damit die Turbomolekularpumpe und die Vorpumpe für schwingungsfreie Messungen abgeschaltet werden können, während die Ionengetterpumpe das Vakuum aufrechterhält.

Für die Druckmessung ist ein Ionisationsmanometer des Typs IGC 21 der Firma Vacuum Generators an der Apparatur angebracht.

Weiterhin befindet sich am unteren Teil der Kammer ein Gaseinlass-System.

Es ist ebenfalls über ein Eckventil mit der Apparatur verbunden. Dort lassen sich über Varian-Leckventile die Gase Argon, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid dosieren.

Im oberen Teil der Kammer ist hinten ein kombiniertes Auger- (Model 981-2145) und LEED-System (Model 981-2147) mit einer Vier-Gitter-LEED-Optik der Firma Varian mit zentrierter Elektronenkanone verbaut.

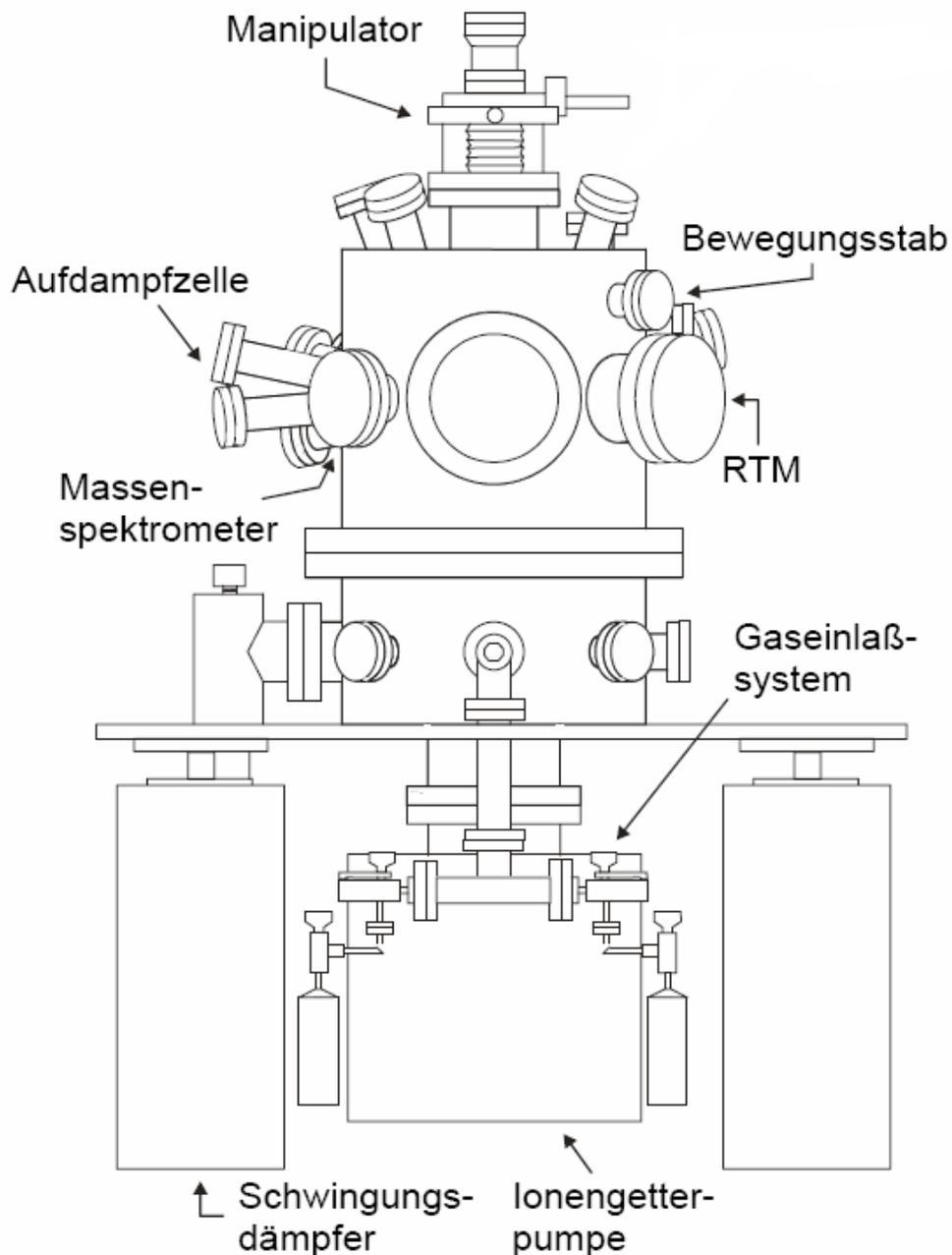


Abbildung 12: Schematische Ansicht der ersten UHV-Kammer.

An den oberen seitlichen Flanschen des Rezipienten sind ein Quadrupolmassenspektrometer des Typs QMG 112 A der Firma Balzers, eine Ionenkanone der Firma Specs und das Rastertunnelmikroskop des Typs Rasterscope 3000 der Firma Danish Micro Engineering A/S montiert.

Zum Bedampfen der Probe wurde ein kommerzieller Elektronenstrahlverdampfer des Typs EFM 3 der Firma Omicron, der ebenfalls an der Seite befestigt ist, mit Gold bestückt.

Auf dem zentralen Flansch der Kammeroberseite ist der Proben-Manipulator montiert, der mit einer L-förmigen, achsfernen Probenhalterung ausgestattet ist, die es erlaubt, den Kristall durch geeignete Dreh- und Schiebebewegungen in die für die Präparationen und Messungen benötigten Positionen zu bringen.

Die Probe kann indirekt über eine Elektronenstoßheizung von der Rückseite geheizt werden. Hierfür ist eine thorierte Wolframwendel ca. 2 Millimeter hinter der Probe auf der achsennäheren Seite angebracht. Emittiert die Wendel beim Heizen Glühelktronen, werden diese durch Anlegen einer positiven Zugspannung auf die Probe beschleunigt und darauf abgebremst; mit der entsprechenden Verlustleistung lassen sich Probertemperaturen von bis zu ungefähr 2500 K erreichen.

Zur Aufrechterhaltung eines guten Vakuums kann die Kammer über drei auf der Aluminiumplatte montierte Ausheizstäbe ausgeheizt werden. Hierzu wird die Apparatur vorher mit einer aluminiumbeschichteten Decke umhüllt.

Da das Rastertunnelmikroskop zum Teil aus niedrigschmelzenden Komponenten besteht, verhindert ein Thermoschalter, dass beim Ausheizvorgang eine Temperatur von 110 °C überschritten wird. Durch diese vergleichsweise niedrige Ausheiztemperatur sind Heizdauern von unter Umständen mehreren Tagen erforderlich, bis ein gutes Endvakuum ($p = 2 \times 10^{-10}$ mbar) erreicht wird.

3.1.2 Probenhalterung und Probentransfer

Ein 0.8 mm dickes und rechteckiges Tantalblech der Maße 17 mm x 15mm ist mit einer ca. 8 mm weiten Bohrung versehen, über die die leicht elliptische Probe mit Hilfe von zwei seitlich am Träger angeschweißten Tantaldrähten so montiert ist, dass die Spitze des Rastertunnelmikroskops Zugang zu einer ca. 1 mm x 1 mm großen Fläche in der Mitte der Probe hat.

Der Probenträger kann am Manipulatorkopf in eine ebenfalls aus Tantal bestehende U-förmige Halterung eingesetzt werden, an die auf einer Seite ein Thermoelement-Lötstelle befestigt ist, um die Probertemperatur abzuschätzen. Leider ist auf diese Weise keine genaue Temperaturmessung möglich, weil sich beim wiederholten Einsetzen der Probe in die Manipulatorhalterung die thermischen Kontakte nicht immer reproduzierbar herstellen lassen und wegen der thermischen Trägheit die Lötstelle nicht instantan die Probertemperatur anzeigt. Dies führt

insbesondere bei thermischen Desorptionsmessungen zu erheblichen Problemen (vgl. Kap. 4.2.5.2).

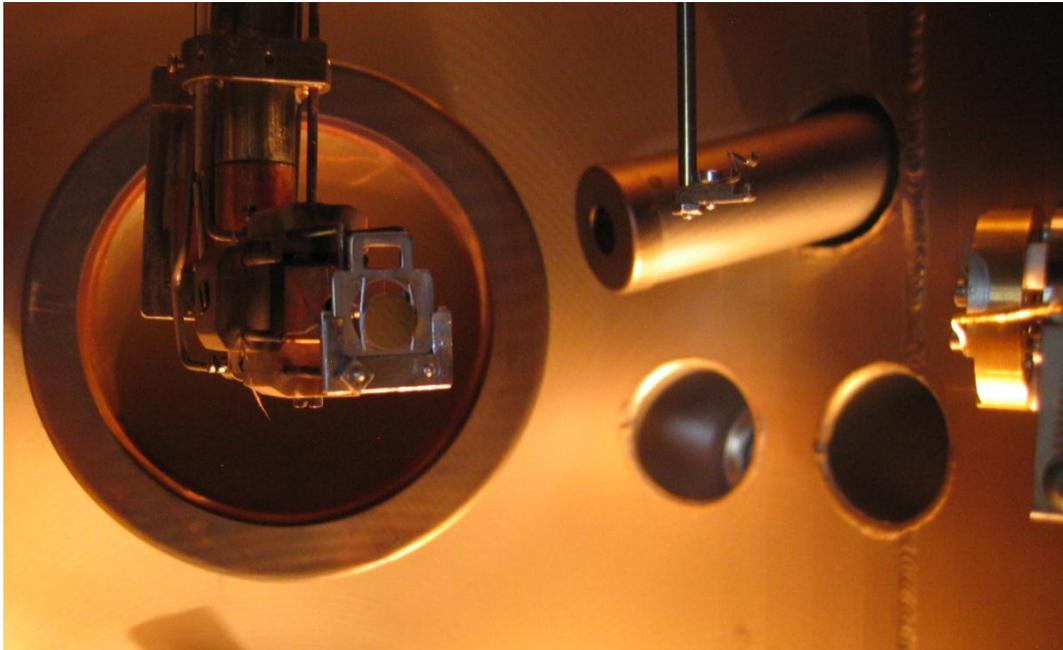


Abbildung 13 a: Das Bild zeigt in der linken Hälfte den Probenträger in der Halterung am Manipulatorkopf. Rechts außen befindet sich der Messkopf des Rastertunnelmikroskops. Dazwischen ist der Haken des Wobblesticks für den Probentransfer erkennbar.

Zum Transfer der Probe zwischen Manipulator und Rastertunnelmikroskop verfügt der Probenträger oben noch über eine rechteckige Öffnung. Über diese kann er mit einem beweglichen Haken aufgenommen und über einen Kurbelmechanismus („Wobblestick“) zwischen den beiden Halterungen transportiert werden (vgl. Abb. 13 a). Sollte die Probe hierbei herunterfallen, was leider wiederholt vorgekommen ist, befindet sich im unteren Teil der Kammer ein Auffang-Netz, das verhindert, dass der Kristall in die darunter liegende Getterpumpe fällt. Der Probenträger passt von seiner Breite her genau in die Halterung des Rastertunnelmikroskops, welche in Abb. 13 b gezeigt ist.

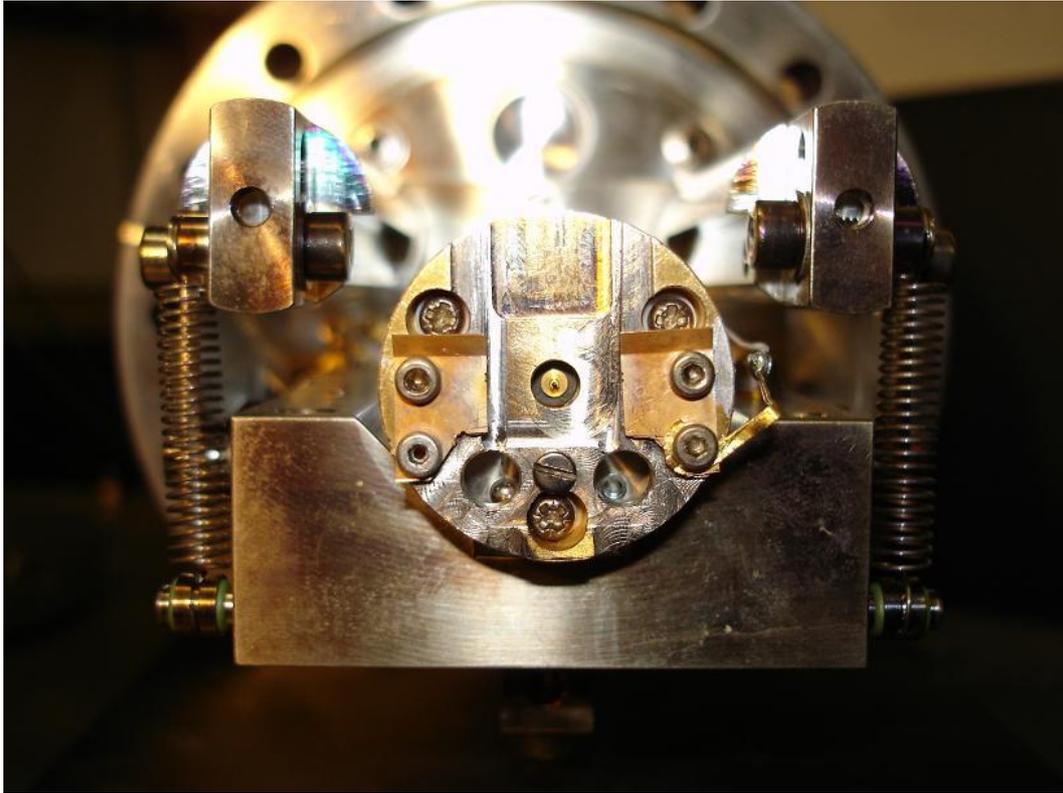


Abbildung 13 b: Die Probenhalterung am Messkopf des Rastertunnelmikroskops, in der Mitte kann man die Tunnelspitze erkennen.

In dieser Halterung lässt sich der Probenträger hierbei allerdings nur vertikal bewegen, so dass nur Aufnahmen von einem schmalen Streifen der Probe möglich sind. Die Halterung des RTM verfügt über zwei Kupfer-Beryllium-Federn, mit denen das Probenblech eingeklemmt werden kann. Diese wurden vorher so eingestellt, dass vibrationsfreie Messungen gegeben sind, aber die Probe noch für den Transfer entnommen werden kann.

3.1.3 Der Rheniumkristall

Der verwendete Probenkristall besteht aus Rhenium mit einer Reinheit von 99,999% und ist eine Scheibe mit einem Durchmesser von 8 mm bei einer Stärke von 1,5 mm.

Der Kristall ist entlang der (1010)-Ebene geschnitten und mechanisch poliert. Wenn größere Verunreinigungen vom Kristall zu entfernen waren, wurde er bei einem Probenstrom von ungefähr 4 μA mehrere Stunden mit Argonionen einer Energie von 1 keV beschossen (Sputtern). Anschließend wurde er mit der Elekt-

ronenstoßheizung bei 500 V und 5 mA bei einer Temperatur von ca. 1400 K mehrere Stunden gegläht. Zum Ende wurde der Glühvorgang 15 Minuten in einer Sauerstoffatmosphäre von $p_{O_2} = 1 * 10^{-7}$ mbar abgeschlossen.

Danach wurde der Kristall nach dem Abkühlen noch einige Minuten bei 400 V und 4 mA (ca. 1100 K) einem Wasserstoffstrom von $p_{H_2} = 1 * 10^{-7}$ ausgesetzt und anschließend mehrmals kurz (wenige Sekunden) durch Einstellungen von 1000 V und 10 mA bis zur Weißglut (~2200 K) erhitzt (Flashen).

Eine etwas andere Behandlung war nötig, wenn der Kristall mit Gold bedampft wurde. Je nach Dicke und Material der aufgetragenen Filme wurde dann auf das Sputtern vollständig verzichtet und die Probe nach mehrmaligem kurzen Hochheizen lediglich kurze Zeit unter Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 2 * 10^{-8}$ mbar) bei 1200 K gegläht. Nach dem Abkühlen wurde der Kristall schließlich noch mehrmals kurz hochgeheizt und wieder abgekühlt („geflasht“).

Die Reinheit der Oberfläche, insbesondere die Abwesenheit von Verunreinigungen wie Schwefel und Kohlenstoff, wurde durch Augerelektronenspektroskopie überprüft; häufig ergab auch schon das LEED-Bild Hinweise auf den Zustand der Probe: Helle scharfe Grundgitterreflexe bei dunklem Untergrund zeigten zuverlässig eine saubere Oberfläche an.

3.1.4 Die Aufdampfquelle

Das Bedampfen der Probe mit Gold erfolgte wie bereits zuvor erwähnt über einen Elektronenstrahlverdampfer des Typs EFM 3 (s. Abb. 14). Dessen Funktionsweise soll hier kurz erläutert werden.

In der Mitte des Verdampfungsraums des EFM 3 befindet sich das zu verdampfende Material in Form eines Stäbchens, in diesem Fall also das Gold.

Um Verformungen entgegenzuwirken, wurde bei unseren Experimenten das 2 mm dicke Goldstäbchen (Reinheitsgrad über 99%) zudem vorher in ein hochschmelzendes Molybdänröhrchen gepresst.

An den Außenrändern des Sublimationsraums befindet sich eine ringförmige Glühkathode in Form einer thorierten Wolframwendel. Aus dieser Wendel thermisch emittierte Elektronen werden mit Hilfe einer Hochspannung von bis zu 1000 V auf die Spitze des Stäbchens beschleunigt. Das hierbei verdampfende Ma-

terial wird mit einer Düse auf die Probe fokussiert. Die Geschwindigkeit des Verdampfens kann sowohl über die Glühemission als auch über die Hochspannung geregelt werden.

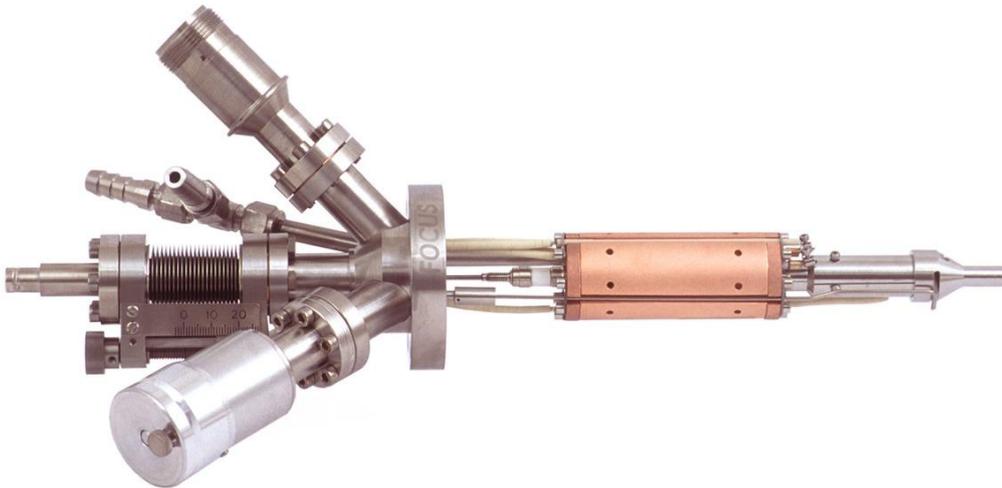


Abbildung 14: Elektronenstrahlverdampfer des Typs EFM 3 [145].

Ist das Material an der Spitze vollständig verdampft, kann das Stäbchen mechanisch weiter in den Kathodenraum hineingeschoben werden, so dass wieder neues Verdampfungsmaterial zur Verfügung steht.

Um den Druckanstieg während des Verdampfungsprozesses gering zu halten, ist die Aufdampfzelle von einem doppelwandigen Kupferkörper umgeben, durch den während des Betriebs Kühlwasser für eine aktive Kühlung geleitet wird.

In dieser Arbeit konnte so durch vorheriges Ausgasen des Materials der Druckanstieg während des Verdampfens in Bereichen unter einer Zehnerpotenz gehalten werden.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird mit einem Flussmonitor überwacht.

Hierzu befindet sich an der Düse ein Ionenkollektor, der den durch Zusammenstöße mit den Elektronen ionisierten Teil der Atome registriert.

Dieser Ionenstrom ist direkt proportional zum Teilchenfluss des Aufdampfmaterials. Unter dieser Voraussetzung kann man von einer konstanten Aufdampfrate ausgehen, wenn man die Flussanzeige durch Überwachen und (falls erforderlich)

durch Nachregeln von Emissionsstrom und Hochspannung konstant hält. Zum Verdampfen des Goldes wurden ein Kathodenstrom von 1.8 A, ein Emissionsstrom von 12 mA und eine Hochspannung von 800 V gewählt. Mit diesen Einstellungen konnte z. B. nach ca. 10 Min eine geschlossene Bilage von Gold auf der Re-Oberfläche erhalten werden.

3.1.5 Das Rastertunnelmikroskop (RTM)

Die rastertunnelmikroskopischen Daten wurden mit dem bereits erwähnten Rasterscope 3000 der Firma Danish Micro Engineering (DME) erhalten.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden alle im üblichen Verfahren des konstanten Tunnelstroms durchgeführt.

Die verwendeten Tunnelspitzen waren von DME maschinell gefertigt und bestanden aus einer Platin-Iridium-Legierung (Pt70/Ir30).

Die für die Aufnahmen genutzte Spitze wird magnetisch im Messkopf des Geräts gehalten, in dem Piezokeramiken verbaut sind, mit deren Hilfe die Bewegung der Spitze durch Anlegen von geeigneten Hochspannungen erfolgt.

Zur Grobannäherung an die Oberfläche dient dabei zunächst ein Piezo-Motor, der eine maximale Auslenkung in z-Richtung (also auf die Probe zu bzw. von ihr weg) von 1,5 mm erlaubt. Vier Elektroden bewegen dazu die Piezokeramiken in 650 nm-Schritten, bis überhaupt erst einmal ein Tunnelstrom erhalten werden kann.

Vor dem Piezomotor befindet sich die sogenannte „Scanner-tube“. Sie dient der Feinannäherung und ermöglicht auch die Bewegung der Spitze über die Oberfläche.

Die Scanner-tube besteht aus zwei elektrodenbestückten Röhren aus Piezokeramiken, von denen die vordere durch Biegen für die Auslenkung in x und y-Richtung (maximal 6 μm x 6 μm) sorgt und die hintere durch Ausdehnung bzw. Kontraktion für die z-Bewegung (maximal 1,3 μm).



Abbildung 15: Seitenansicht des verwendeten Rastertunnelmikroskops.

Da beim Abrastern einer Probe Messungen in atomaren Größenordnungen stattfinden, ist es nötig, für einen ausreichenden Schutz vor externen Einflüssen zu sorgen. Es ist einerseits darauf zu achten, chemische Verschmutzungen durch Feuchtigkeit oder aggressive Gase zu verhindern. Dafür ist bei Messungen im Vakuum natürlich zu einem gewissen Grad bereits gesorgt. Für Messungen an Luft lässt sich das Gerät dagegen mit einer Haube verschließen.

Um andererseits Störungen in Form von externen Schwingungen vorzubeugen, befindet sich der Messkopf zur Entkopplung auf einer Platte, die über drei Federn geringer Federkonstante mit einer vom Basisflansch des RTM ausgehenden Halterung verbunden ist und für die Messungen aus einer Arretierung gelöst wird.

Schwingungen, die über den Laborboden übertragen werden, lassen sich zusätzlich durch die bereits erwähnten Newport-Schwingungsdämpfer unterdrücken.

Für das Gerät selber wurden die Komponenten, aus denen es gefertigt ist, so gewählt, dass es durch relativ hohe Eigenfrequenzen gegen intern beim Rastervorgang entstehende Schwingungen resistent ist.

Zur Steuerung und Datenerfassung ist das RTM mit einer externen Kontrolleinheit gekoppelt, die ihrerseits über eine GPIB-Schnittstelle (älterer, paralleler Datenbus mit geringen Übertragungslatenzen) mit einem Computer verbunden ist. Durch das auf dem Rechner installierte Programm RSCOPE (ebenfalls von DME) können die Messbefehle an das RTM weitergeleitet und die vom RTM kommenden Daten verarbeitet werden.

Bei den in dieser Arbeit gezeigten RTM-Bildern werden sowohl die Grauskala als auch die Temperaturfarbe verwendet. Dunklere Bereiche liegen dabei in den Aufnahmen tiefer bzw. haben eine geringere lokale Zustandsdichte als hellere Bereiche.

3.1.6 Die Tunnelspitzen und deren Präparation

Wie bereits erwähnt hängt das Auflösungsvermögen eines Rastertunnelmikroskops vor allem von den Eigenschaften der Spitze ab.

Bei den Messungen kamen mechanisch geschärfte Spitzen von in der Länge 0,4 mm Durchmesser und mit einem Spitzenkegel von 30° zum Einsatz.

Die Spitzen wurden mit einer Spezialpinzette in die magnetische Halterung am Messkopf eingesetzt. Vor dem Einbau in das UHV-System wurden sie zudem an Luft durch Messungen an einer Graphitoberfläche getestet und kalibriert.

Zur Formierung einer für die Messungen idealen Spitze wurden verschiedene Präparationsmethoden angewandt.

Zuerst sei hier die in das RTM integrierte „Clean Tip“-Funktion genannt. Sie dient der Reinigung der Spitze durch Felddesorption. Hierbei wird die Spitze vor die Probe gefahren und durch Anlegen kurzer Spannungspulse von 5 V in 1 ms versucht, eine Desorption der auf der Spitze befindlichen Verunreinigungen zu bewirken.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Methode kann auch ein kleiner Teil der vorderen Spitze abgesprengt werden, wodurch ein neues Spitzenende entsteht, das bei entsprechender Beschaffenheit bessere Aufnahmen liefern kann.

Eine andere subtilere Möglichkeit der Spitzenpräparation besteht darin, durch Anlegen von kurzen Spannungspulsen steigender Intensität an einem Messpunkt langsam eine möglichst scharfe Spitze herzustellen, indem durch den Vorgang Verunreinigungen entfernt und gleichzeitig Oberflächenatome nacheinander an der Spitze angebracht werden.

Als weitere Maßnahmen zur Erzielung einer besseren Spitze wurden das Abrastern einer großen Fläche bei hoher Spannung über einen längeren Zeitraum, kurzzeitige Spannungsumkehr und Weg- und Heranfahren der Spitze von der bzw. an die Oberfläche eingesetzt.

Mussten diese Methoden während relevanter Messungen durchgeführt werden, wurde die Spitze an den Rand des Messbereichs des Rastertunnelmikroskops ausgelenkt, um eine Kontamination oder Modifizierung der eigentlichen Messfläche zu verhindern.

Wenn trotz häufigerer Anwendung dieser Verfahren eine Spitze nur noch unbefriedigende Bilder lieferte, wurde die Apparatur belüftet und eine neue Spitze eingebaut und wie unten beschrieben kalibriert.

3.1.7 Kalibrierung des RTM

Die Kalibrierung des Rastertunnelmikroskops erfolgte an einem Kristall aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG).

Dies ist eine der ersten Oberflächen, die überhaupt mit einem RTM untersucht wurden [146].

Das Material ist leicht zu handhaben, und die Oberfläche liefert meist in einem überschaubaren Zeitrahmen gute RTM-Aufnahmen. Da die einzelnen Graphitschichten nur schwach gebunden sind, lassen sie sich mit einem Streifen Tesafilm leicht abziehen, und man erhält so in kurzer Zeit eine für die Messung frisch präparierte Oberfläche.

Der halbmimetallische hexagonale α -Graphit besteht aus gegeneinander verschobenen Schichten aus kondensierten Sechsringen („Bienenwabenstruktur“) mit der Stapelfolge ABAB... Die Gitterkonstanten betragen in der Ebene $a = 2,46 \text{ \AA}$ und senkrecht zur Ebene $c = 6,70 \text{ \AA}$ [147], wobei der Abstand zweier nächster Nachbarn bei $1,42 \text{ \AA}$ und zwischen zwei Schichten bei $3,5 \text{ \AA}$ liegt. Im Kristall liegen zwei Arten von Kohlenstoffatomen vor, die α -Kohlenstoffatome besitzen direkte Nachbarn in den benachbarten Schichten, während die β -Kohlenstoffatome über und unter den Zentren der Sechsringe der nächsten Schichten liegen.

Bei der Verwendung von RTM-Aufnahmen dieser Oberfläche zur Kalibrierung ist nun zu berücksichtigen, dass nur jedes zweite Kohlenstoffatom als ein Maximum in den Bildern erscheint [146]. Die Strommaxima liegen dabei an den β -Bindungsplätzen und die Minima in den Zentren der Sechsringe [148]. Diese bilden zentrierte hexagonale Strukturen bzw. Dreiecksgitter aus.

Für die Kalibrierung einer Tunnelspitze wird nun ein mit ihr gemessenes Bild atomarer Auflösung der HOPG-Oberfläche herangezogen. Mit dem Messpro-

gramm wird dann z. B. der Abstand von einer hinreichend großen Anzahl an Maxima vermessen. Eine größere Zahl von solchen Maxima sollte deshalb erfasst werden, um die Messstatistik zu verbessern.

Anschließend werden die Parameter in den Kalibrierungseinstellungen des Programms so angepasst, dass die gemessene Länge einem der Menge der Maximazwischenräume entsprechenden Vielfachen des realen Wertes des Abstands zwischen zwei Maxima, in diesem Falle $2,5 \text{ \AA}$, entspricht.

3.3 UHV-Rezipient 2

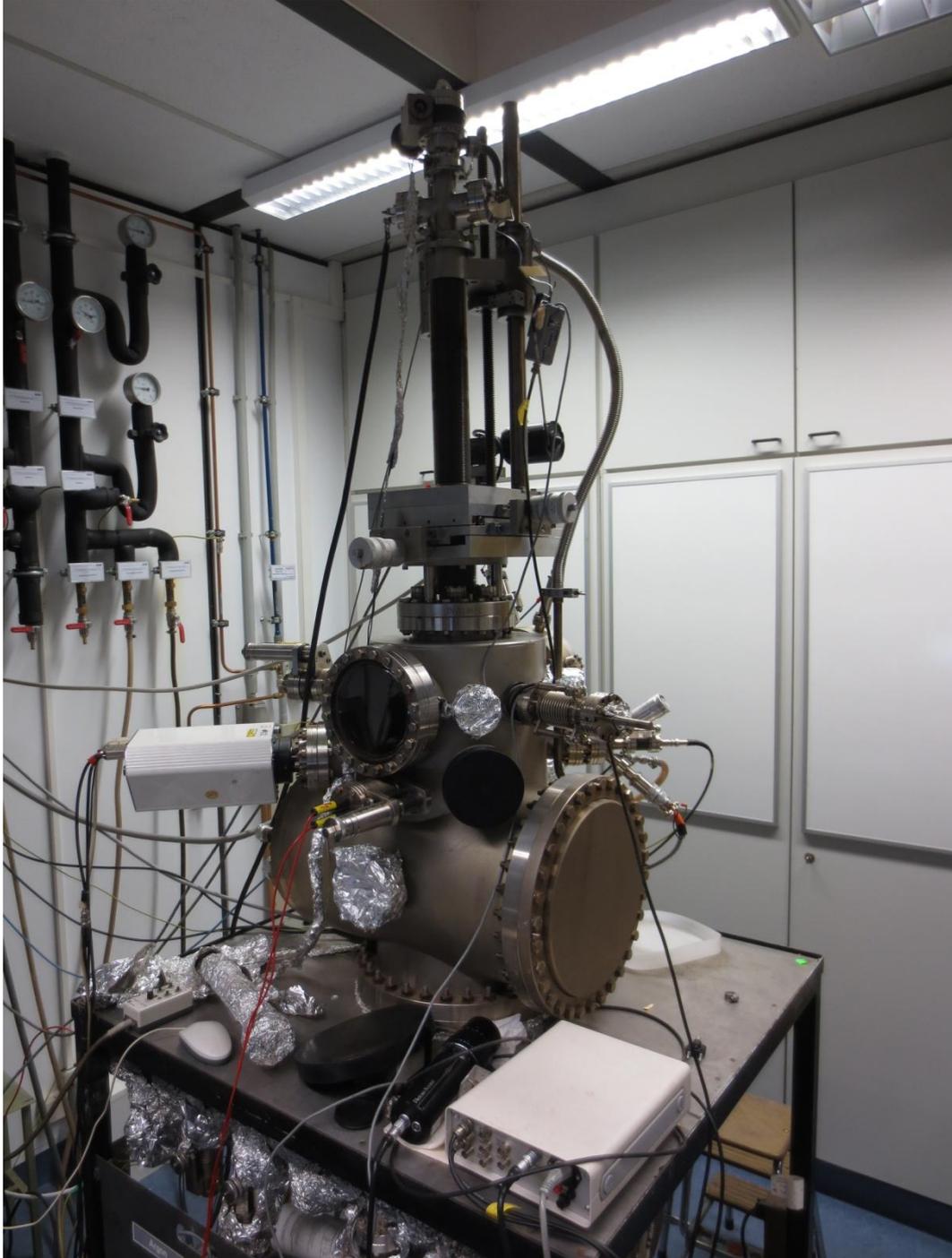


Abbildung 16: Die UHV-Kammer für die TDS-Messungen.

3.3.1 Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur

Die in dieser Arbeit beschriebenen TDS-Messungen, aber auch andere massenspektroskopische und LEED-Messungen wurden an einem zweiten von der Firma Leybold gefertigten Edelstahl-Rezipienten vorgenommen.

Zur Erzeugung des Vakuums mit einem typischen Restgasdruck von $p = 2 \times 10^{-10}$ mbar, gemessen mit einem Ionisationsmanometer der Firma Varian, dient eine unterhalb der Kammer angebrachte Turbomolekularpumpe der Firma Leybold mit einer vorgeschalteten Öl-Drehschieberpumpe.

Abbildung 17 zeigt ein exemplarisches Restgasspektrum des Gasgemisches aus dem Reaktionsraum des Rezipienten mit den typischen Hauptbestandteilen Wasserstoff, Wasser und Kohlenmonoxid.

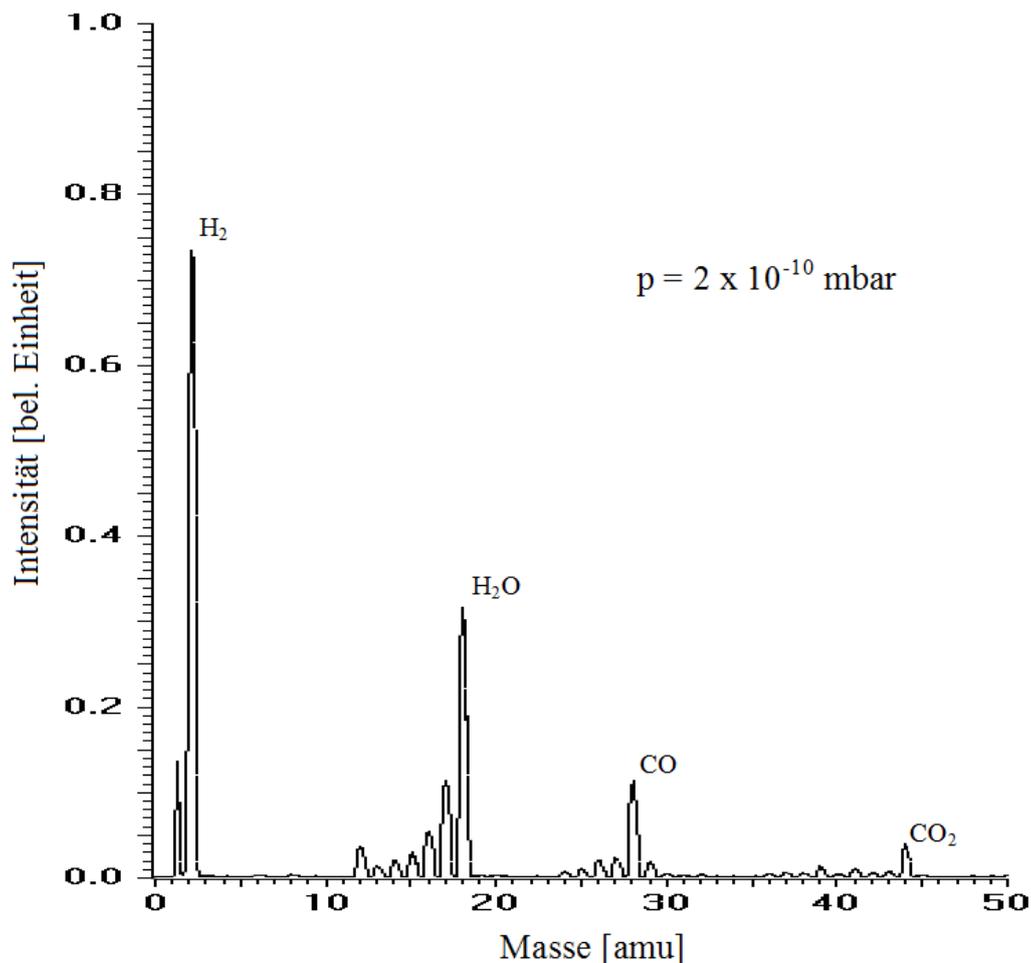


Abbildung 17: Zusammensetzung des Restgases bei einem Gesamtdruck von $p = 2 \times 10^{-10}$ mbar. Das Spektrum ist hinsichtlich der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Moleküle nicht korrigiert.

Ebenfalls am unteren Teil der Kammer ist ein Gasdosiersystem angebracht, über das die Gase Argon, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid über Varian-Gasdosis-Ventile in die Kammer eingelassen werden können.

Weiterhin verfügt die Kammer über eine Elektronenkanone (VSW) und Widerstands- und Elektronenstoßheizungen.

Die Apparatur ist für LEED-Messungen mit einem LEED-System der Firma Omicron ausgestattet. Für die TDS-Messungen ist die Kammer mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Prisma) der Firma Balzers bestückt, das einen Massenbereich von 0 bis 200 Masseneinheiten abdeckt.

3.3.2 Rheniumprobe, Probenhalterung und Heizung

Bei der hier beschriebenen Rheniumprobe handelt es sich nicht um die Probe aus dem ersten Rezipienten, sondern um einen zweiten Rheniumkristall gleicher Orientierung, der bereits in der Kammer eingebaut und mit dem schon jahrelang experimentiert worden war. Er besteht, wie die Probe in der RTM-Apparatur, aus einem entlang der (1010)-Ebene zu einer Scheibe geschnittenen hochreinen Rheniumkristall mit einem Durchmesser von 1 cm.

Die Probe ist über zwei Einkerbungen am oberen und unteren Rand zwischen zwei querstehenden Rheniumdrähten mit 0,5 mm Durchmesser eingeklemmt, die ihrerseits mit zwei Molybdänsternen des Manipulators mit 2 mm Durchmesser verschweißt sind (vgl. Abb. 18 a).

Über eine an die Molybdänstäbe angelegte elektrische Spannung dient diese Aufhängung auch als Widerstandsheizung, mit der sich bei einer Spannung von 2 V und einer maximalen Stromstärke von 20 A Probertemperaturen von ungefähr 1200 K erreichen lassen.

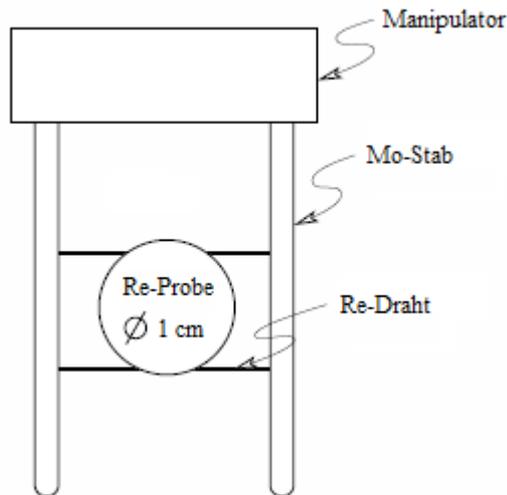


Abbildung 18 a: Die Probenhalterung der zweiten UHV-Kammer [43].

Während die Widerstandsheizung für die TDS-Experimente genutzt wurde, kam zur Probenreinigung vornehmlich die Elektronenstoßheizung zum Einsatz, da sich mit ihr bei einer Beschleunigungsspannung von 1250 V und einem Heizstrom von 1,8 mA deutlich höhere Temperaturen von bis zu 2200 K erreichen ließen. Der Aufbau der Elektronenstoßheizung und ihr Funktionsprinzip sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt. Die Glühkathode der Heizung (Eigenbau) wurde aus einem ca. 55 mm langen W99/Th1-Draht, der zu einer Wendel mit ca. 2 mm Durchmesser aufgewickelt wurde, gefertigt und an die Kontakte der elektrischen Leitung der Kanone punktgeschweißt [43].

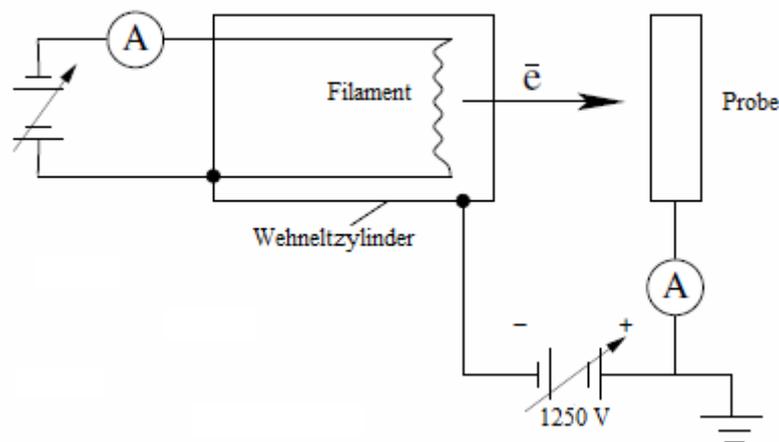


Abbildung 18 b: Die Elektronenstoßheizung der zweiten UHV-Kammer [43].

Die Probenreinigung erfolgte dabei ähnlich wie dies bereits im Zusammenhang mit der ersten UHV-Kammer (vgl. Kap. 3.1.3) geschildert wurde; lediglich für das Glühen unter Sauerstoffatmosphäre wurde hier vornehmlich die Widerstandsheizung eingesetzt.

3.3.3 Temperaturmessung

Die Messung der Proben temperatur erfolgte mit einem W5Re95/W26Re74-Thermoelement (Typ C). Die Thermospannung wurde verstärkt und computergestützt anhand von U_{Thermo}/T -Wertepaaren des *National Institute of Standards* in die Kelvin-Temperaturskala umgerechnet [43, 44].

Die Thermospannung wurde dabei mit Hilfe von Eiswasser auf eine 0 °C-Referenz bezogen.

3.3.4 Thermodesorptionsmessungen

Wie bereits erwähnt, wurden die TDS-Messungen mit einem Balzers Quadrupolmassenspektrometer durchgeführt und die Probe dabei ausschließlich mit der Widerstandsheizung geheizt.

Die Messungen erfolgten dabei in einem Temperaturbereich von 350 bis 1200 K, der maximal erreichbaren Endtemperatur der Widerstandsheizung. Die Heizrate betrug $\beta = 2,5$ K/s.

Wie in Ref. [43] beschrieben, wurde der lineare Verlauf der Heizrampe durch eine computergesteuerte PID-Regelung eines galvanisch getrennten Gleichstromgebers (TET-Electronics; Atlas) erreicht. So konnten über den gesamten Temperaturbereich konstante Werte der Heizrate erzielt werden.

Das Massenspektrometersignal und die Änderung der Proben temperatur wurden während der Messung separat aufgenommen. Das spektrometrische Messsignal und die Temperatur der Probe wurden dabei mittels eines Analog/Digital-Wandlers digitalisiert und mit einer auf der dynamischen Programmiersprache Tcl (Tool Command Language) und der dazugehörigen graphischen Benutzeroberflä-

che Tk (Tk Graphical Interface Toolkit) basierten Software [149] ausgelesen und gespeichert [43].

Die anschließende Zuordnung des Massenspektrometersignals zur Änderung der Proben temperatur basierte auf der gleichen Anzahl der Meßpunkte in beiden Kurven.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der reinen Rhenium(1010)- Oberfläche

Zur Bestimmung der chemischen und strukturellen Beschaffenheit der Rhenium-Oberfläche wurden die Methoden der Auger-Elektronenspektroskopie (AES), der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (RTM) angewendet.

Am Beginn stand jeweils die in Abschn. 3.1.3 beschriebene Reinigungsprozedur, die dann mit Hilfe von AES auf ihren Fortschritt hin überprüft wurde. AES ist bekanntermaßen besonders empfindlich für Elemente mit niedriger Ordnungszahl; in unserem Fall konnten wir daher insbesondere die Höhe (und Abnahme) der Signale von Kohlenstoff und Schwefel verifizieren.

Leider erlaubte das verwendete Augerelektronenspektrometer (Viergitter-LEED-Optik im RF-Modus, vgl. Kap. 3.1.1) wegen apparativ-technischer Probleme keine quantitativen Aussagen zu den Verunreinigungen. Es traten trotz gleicher Einstellungen Signalschwankungen auf, und es zeigten sich bei verschiedenen Messungen unterschiedliche Intensitäten, die z. B. durch einen instabilen Primärstrom der Elektronenkanone und spontan auftretende Aufladungseffekte bedingt waren. Als besonders störend erwiesen sich stark energieabhängige Eigensignale des Analysators im Bereich zwischen 100 und 150 eV, vermutlich bedingt durch kapazitive Kopplungen, die zwar als Kennlinie reproduzierbar waren, sich aber wegen der stochastischen Schwankungen des Primärstromes nur schwer durch Untergrund-Abzug filtern ließen.

Die in den beiden folgenden Abbildungen gezeigten Auger-Elektronenspektren (Abb. 19 u. 20) zeigen sowohl die Analysatoreigeneffekte als auch die Rheniumsignale. Die Haupt-Übergänge des Re liegen bei 33 eV (OOO-Übergang) und 176 eV (NOO-Übergang), die von Schwefel bei 154 eV (LMM-Übergang) und die

von Kohlenstoff bei 275 eV (KLL-Übergang). Tatsächlich zeigt Abb. 20 eine leichte Verunreinigung mit Kohlenstoff mit dem entsprechenden Signal bei 275 eV. Nach weiterer ausgiebiger Reinigung der Probe konnte auch dieses Kohlenstoffsignal noch deutlich reduziert werden.

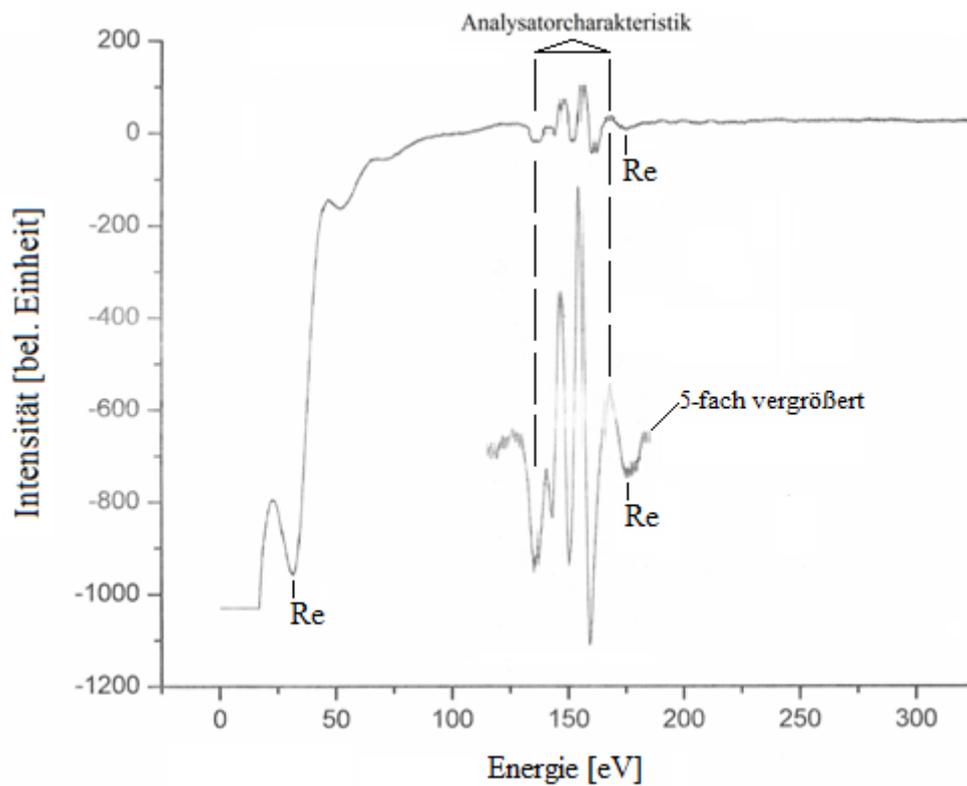


Abbildung 19: Augerelektrenspektrum mit dem ausgeprägten Rheniumsignal bei 33 eV und einer Darstellung der vom Analysator verursachten Signale.

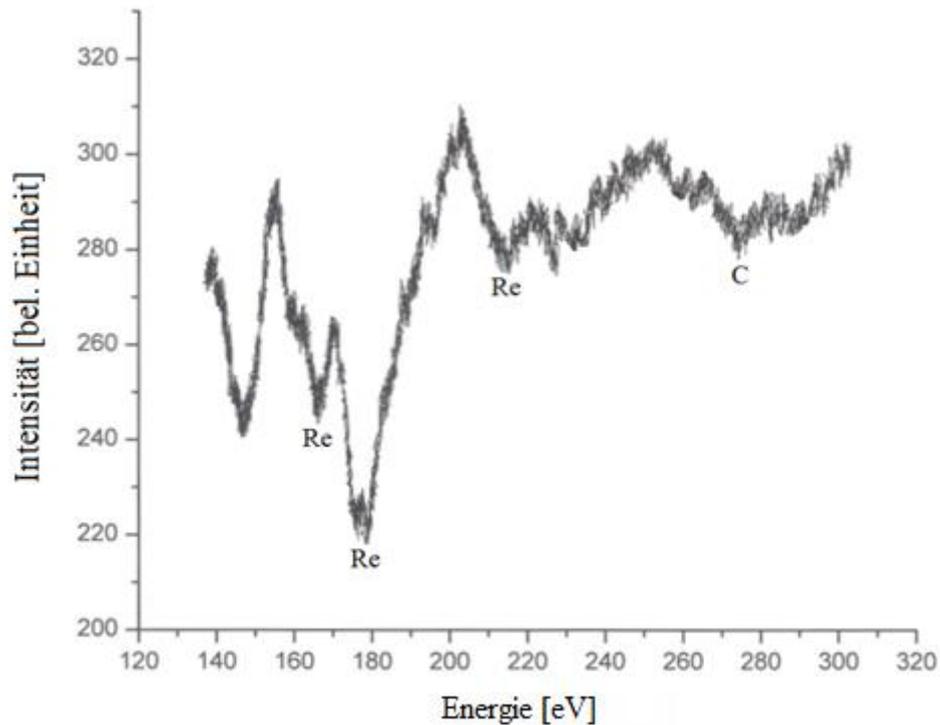


Abbildung 20: Ausschnitt eines Augerelektronenspektrums mit dem Rhenium-Übergang bei 176 eV und den schwachen Signalen bei 168 und 215 eV sowie dem charakteristischen Signal einer Kohlenstoffverunreinigung bei 275 eV.

Parallel zu den AES-Messungen wurde die Probenbeschaffenheit auch stets mittels LEED kontrolliert; in den entsprechenden Beugungsbildern zeigen sich erfahrungsgemäß ungeordnete Verunreinigungen durch diffuse Untergrundhelligkeit und periodisch adsorbierende Kontaminationen durch Zusatzreflexe.

Kennzeichnend für eine saubere und bestmöglich geordnete Rheniumoberfläche ist ein LEED-Bild, wie es in Abb. 21 gezeigt ist, mit hellen, scharfen Reflexen auf einem dunklen Untergrund. Erst wenn die Probe ein solches Bild zeigte, wurde mit dem Transfer in das RTM begonnen.

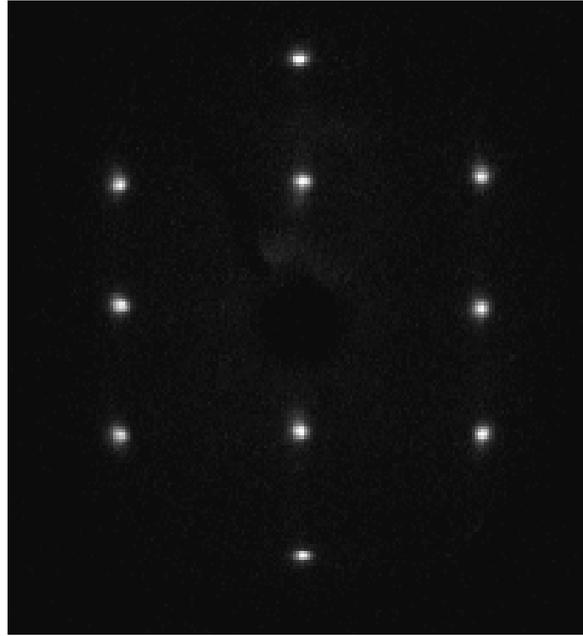


Abbildung 21: LEED-Aufnahme der reinen Rheniumoberfläche ($E_p = 76$ eV).

An dieser Stelle ist unbedingt darauf hinzuweisen, dass aufgrund des komplizierten, erhebliches Geschick und Körperkraft erfordernden Transfervorgangs in das RTM zwischen der optimalen Probenpräparation und dem Beginn der eigentlichen RTM-Messungen auch mit viel Übung eine *Mindestzeitspanne* von 10 Minuten lag.

Nach der bereits zeitaufwendigen Kontrolle der Oberfläche durch die oben genannten Methoden musste der Manipulator in eine für den Transfer geeignete Position gebracht und die Probe durch leichte Seitwärts- und Auf- und Abbewegungen des Probentransferhakens aus ihrer Halterung im Manipulator gelöst werden. Anschließend wurde sie am Haken hängend über den Kurbelmechanismus des Transferstabes vorsichtig an das RTM herangefahren.

Das anschließende Einsetzen des in einem Tantalblech sitzenden Probenkristalls in die Halterung am RTM war ein sehr filigraner Vorgang, denn hier musste besonders darauf geachtet werden, dass sich die Probe nicht in der Halterung verkantete, da diese für einen festen Sitz der Probe sorgen sollte und somit eine vibrationsfreie Messung nur wenig Spielraum für das Probenblech lassen konnte. Für dieses Einsetzen musste man zudem spiegelverkehrt „denken“, da aufgrund der leider alternativlosen Lage von Sichtfenster und RTM das Einsetzen nur durch

einen an der Rückseite des Manipulators angebrachten Spiegel verfolgt werden konnte.

Da dieser Spiegel übrigens im LEED-Modus stets einen Teil der Beugungsreflexe verdeckte, wurde das in Abb. 21 gezeigte LEED-Bild an einer zweiten UHV-Kammer, die mit einem identischen Rhenium(1010)-Kristall beschickt war, aufgenommen.

Bei dem oben beschriebenen Proben transfer in das RTM musste man mit Ruhe und Konzentration vorgehen, denn eine einzige ungeschickte oder übereilte Bewegung konnte leicht das Herunterfallen der Probe und somit das Öffnen der Kammer und den Verlust einiger Tage Arbeit zur Folge haben.

Während des Transfers mussten noch die Turbopumpe und die Öldrehschieberpumpe abgeschaltet werden, was einen leichten Anstieg des Untergrunddrucks auf 4×10^{-10} mbar zur Folge hatte. Die Schwingungsdämpfer konnten erst nach dem Transfer mit Luft gefüllt werden, da ein schwankender Tisch, wie er bei luftbefüllten Dämpfern auftritt, dem Transfer abträglich gewesen wäre. Als letztes wurde das RTM entkoppelt und gestartet.

Aus den RTM-Messungen der Rhenium(1010)-Oberfläche ergab sich, dass es sich um eine aus Terrassen bestehende, teilweise recht stark gestufte Oberfläche handelt. Unten sind zwei Übersichtsaufnahmen der Oberfläche dargestellt.

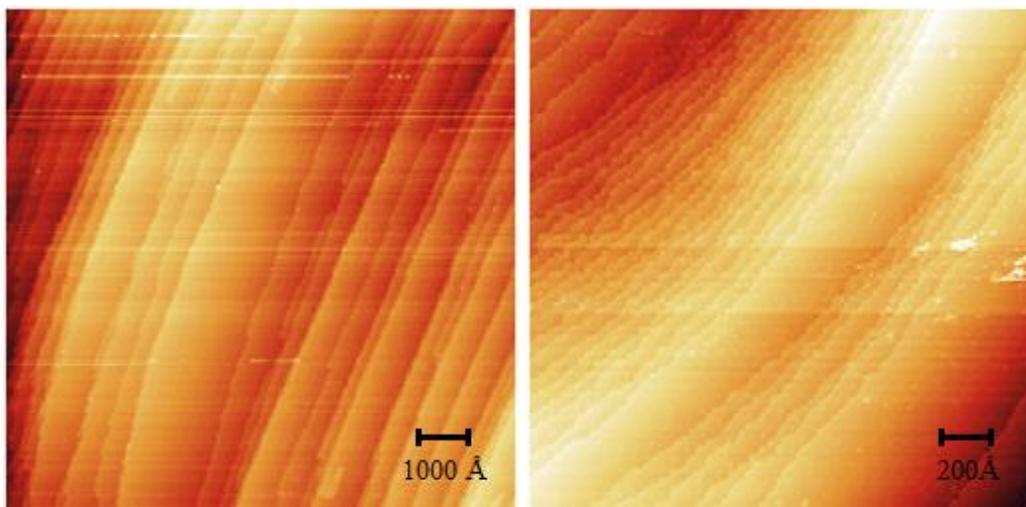


Abbildung 22: RTM-Aufnahmen der reinen Rheniumoberfläche. Links: $10000 \text{ \AA} \times 10000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 0,5 \text{ V}$).

Es kommen Bereiche mit mittleren Stufenbreiten von 200 Å bis zu Bereichen mit einer mittleren Breite von unter 50 Å vor. Dazwischen finden sich aber auch immer wieder große flache Terrassen mit Größen von um die 1000 Å und mehr, wobei die größte während der Messungen beobachtete Breite bei über 4000 Å lag.

Aufgrund der großen, gegenüber einem isotropen Kristall ($3,6 \text{ J m}^{-2}$ [150, 151]) nochmals erhöhten, freien Oberflächenenergie der Rhenium(1010)-Oberfläche von $4,6 \text{ J m}^{-2}$ [152] ist anzunehmen, dass die Oberfläche inhärent instabil ist und stark zu Stufungen und Versetzungen („Step-bunching“ [153]) neigt.

Abbildung 23 zeigt ein Höhenprofil über eine Rasterbreite von $1000 \text{ Å} \times 1000 \text{ Å}$. Sie zeigt sowohl eine größere Terrasse im oberen Bereich mit einer Breite von ca. 800 Å, darunter zwei mittelgroße Terrassen von ca. 110 Å Breite, als auch links unten kleine Terrassen mit einer Breite von nur ca. 50 Å.

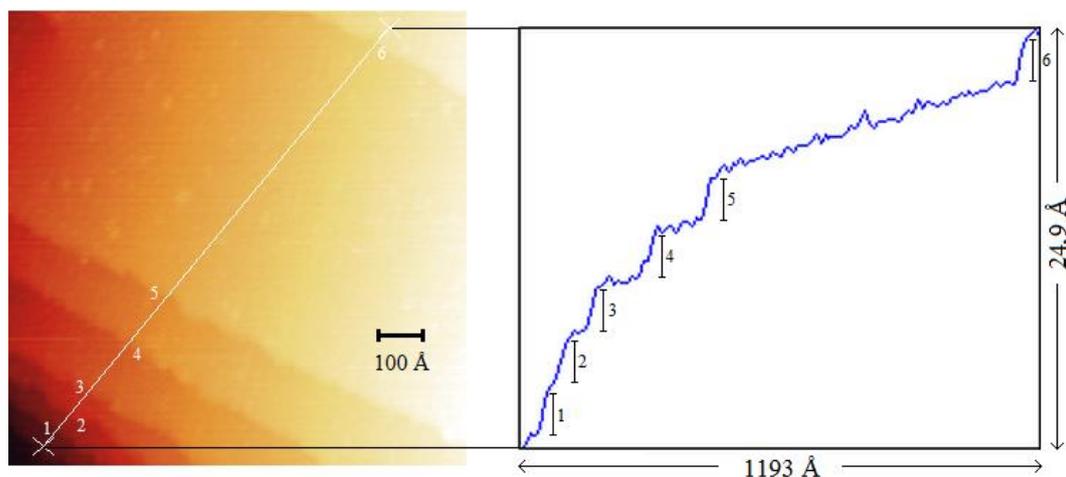


Abbildung 23: Eine $1000 \text{ Å} \times 1000 \text{ Å}$ große Aufnahme der Rhenium(1010)-Oberfläche mit einem Höhenprofil über 6 Stufen. $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 0,15 \text{ V}$.

Mit einiger Beharrlichkeit gelang es auch, atomar aufgelöste Aufnahmen der Oberfläche zu erhalten, von der eine in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

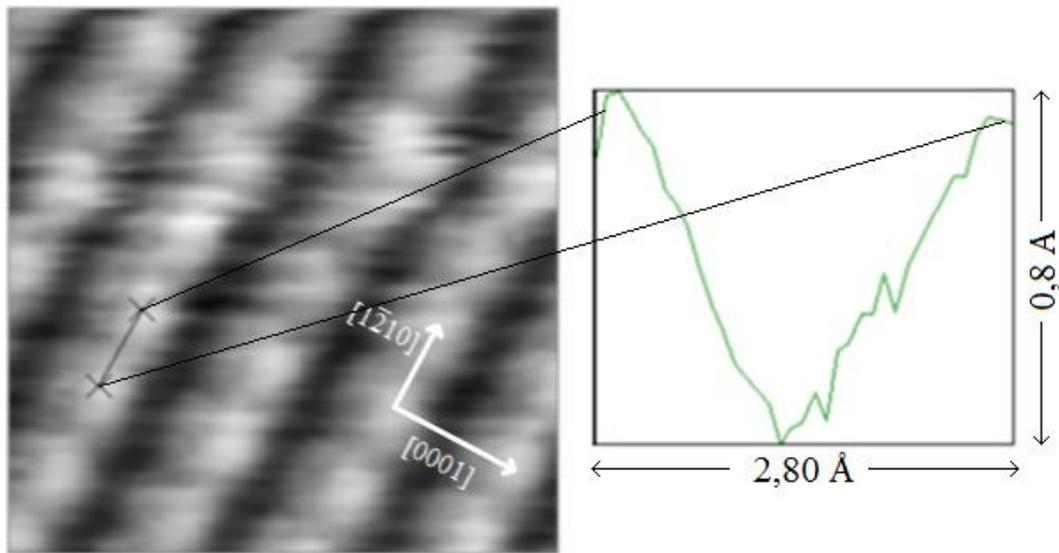


Abbildung 24: Atomar aufgelöste Aufnahme der Rheniumoberfläche über einen Bereich von $16,8 \text{ \AA} \times 16,8 \text{ \AA}$ ($I = 0,6 \text{ A}$; $U = 0,3 \text{ V}$). Das Höhenprofil liegt über zwei benachbarten Atomen in $[1210]$ -Richtung und repräsentiert den Re-Gittervektor von $a = 2,76 \text{ \AA}$.

Ein Höhenprofil zeigt hier den mit dem RTM vermessenen Abstand zweier Atome im Verbund der in $[1210]$ -Richtung liegenden Reihen auf der Oberfläche. Der vermessene Abstand zwischen den Atomen beträgt um die $2,65 \text{ \AA}$ (bezüglich der Fehlergenauigkeit dieser Angaben sei auf Kapitel 2.3.4 verwiesen), was mit dem tabellierten Kristallstrukturwert von $a = 2,761 \text{ \AA}$ relativ gut übereinstimmt [96]. Zwischen den Reihen erkennt man die charakteristischen Gräben, die die Rhenium(1010)-Oberfläche in $[1210]$ -Richtung durchziehen. Der Abstand zwischen zwei Reihen und somit zwischen zwei Atomen der obersten Lage (vgl. Kap 2.1.2) in $[0001]$ -Richtung wird hier mit $4,22 \text{ \AA}$ gemessen, was ebenfalls passabel dem Literaturwert von $c = 4,456 \text{ \AA}$ entspricht. Bei der Gelegenheit soll auch gleich der Begriff Monolage (ML), wie er in dieser Arbeit verwendet wird, definiert werden, da in anderen Veröffentlichungen zum Teil abweichende Festlegungen vorgenommen werden. In dieser Arbeit ist die Monolage tatsächlich als die *oberste Lage der Re-Atome* definiert, dabei sind die tiefer gelegenen Atome in den Gräben nicht mitgezählt. Anders ausgedrückt: Wenn man nach dieser Definition die oberste Lage entfernen würde, läge statt der A-Terminierung dann die B-Terminierung vor. Die Gesamtzahl an Oberflächenatomen beträgt dabei für eine Monolage $8,125 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ und folglich für eine Bilage den doppelten Wert, also $1,625 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$.

4.2 Gold auf der Rhenium(1010)-Oberfläche

Wir beginnen die Präsentation unserer Resultate mit der Wechselwirkung von Gold mit einer Rhenium(1010)-Oberfläche.

Aufgrund inhärenter Gitterfehlpassungen (Misfits) zwischen Adsorbat- und Substratgitter treten beim heteroepitaktischen Filmwachstum Verspannungen auf, die zu periodischen oder auch nichtperiodischen Strukturveränderungen innerhalb der einzelnen Schichten führen können. Der Metall-Atomradius des Goldes ist mit $1,44 \text{ \AA}$ [154] knapp 5% größer als der des Rheniums ($1,37 \text{ \AA}$). Beim heteroepitaktischen Wachstum des Goldes auf Rhenium liegt somit eine negative Gitterfehlpassung vor. Für eine geschlossene Bilage ((1x1)-Phase) wurde trotzdem ein pseudomorphes Wachstum nachgewiesen [44, 45]. Unterhalb dieser Bilage folgt das Wachstum auf der Oberfläche ab einer Bedeckung von ca. 0,4 ML einem seriellen Bildungsprinzip, welches der Konkurrenz aus Pseudomorphie und der Gitterfehlpassung geschuldet ist. Aus den früheren Arbeiten [44-46] ist bekannt, dass es zu keiner Legierungsbildung kommt und erhöhte Goldbedeckungen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche zu einer Reihe von (1xn) LEED-Phasen (n ganzzahlig) in [0001]-Richtung führen. In [1210]-Richtung hingegen haben die Strukturen die Periodizität des Substrats. In [0001]-Richtung zeigt sich zuerst eine (1x3)-Phase, die bei einer Bedeckung von $4/3$ ML optimal ausgeprägt ist. Darauf folgen eine (1x4)-Phase mit einer optimalen Ausprägung bei $6/4$ ML, eine (1x5)-Phase bei $8/5$ ML und eine (1x6)-Phase bei $10/6$ ML. Aufgrund dieser im Wesentlichen auf LEED-Untersuchungen beruhenden Erkenntnisse sind entsprechende Strukturmodelle vorgeschlagen worden [44, 45]. Die Goldatome bilden dabei in [1210]-Richtung Ketten mit der Rheniumgitterkonstante a . Für die (1xn)-Phasen sind jeweils alle Gräben der Rheniumoberfläche mit diesen Ketten gefüllt, während für die (1x3)-Phase noch jede dritte obere Rheniumreihe ebenfalls gefüllt ist. Für die (1x4)-Phase sind jede dritte und vierte obere Reihe gefüllt, für die (1x5)-Phase jede dritte, vierte und fünfte und für die (1x6)-Phase jede dritte bis sechste. Die entsprechenden Strukturen, die alle auch in der vorliegenden Arbeit verifiziert werden konnten, werden nun im Folgenden systematisch mit Hilfe der Real-

raummethode RTM untersucht, was zu weiteren Erkenntnissen über das Wachstumsverhalten von Gold auf dieser Oberfläche führt, wie sich zeigen wird.

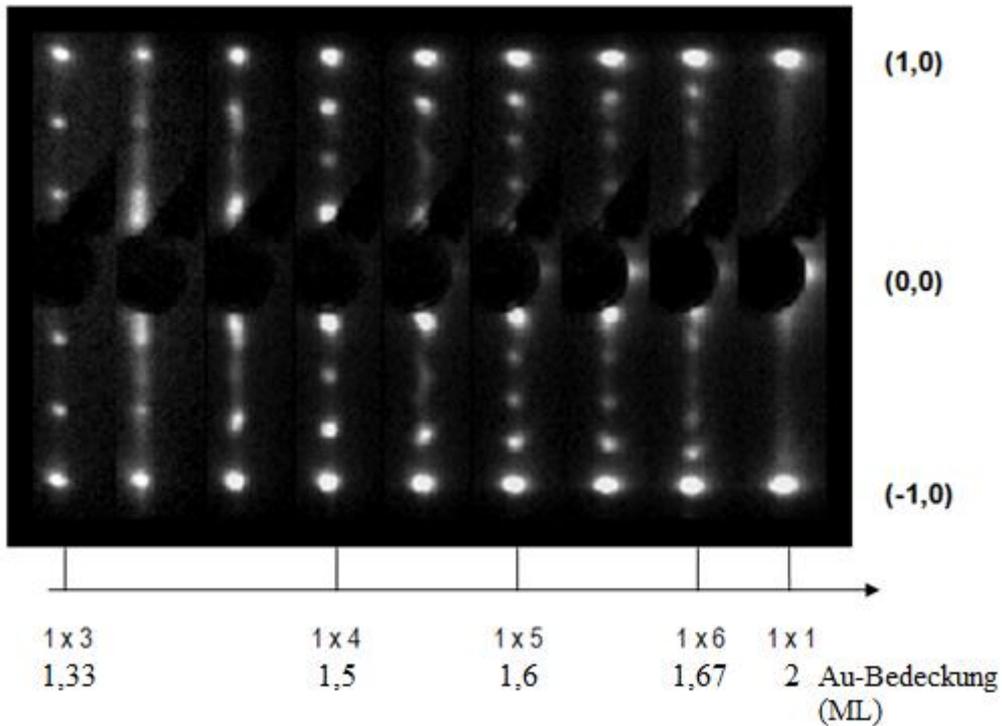


Abbildung 25: Übersicht der verschiedenen (1xn) LEED-Phasen bei steigendem Bedeckungsgrad [45].

Erste, fast 20 Jahre zurückliegende RTM-Messungen von A. Vollmer [46] konnten seinerzeit noch keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Au-Bedeckungsgrad und Realraumstruktur liefern, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Die folgenden Kapitel behandeln sämtliche Messungen von Gold auf der reinen Rhenium(1010)-Oberfläche, angefangen bei niedrigen Bedeckungen bis hin zu hohen Bedeckungen von 64 Monolagen, wobei die Präparationsbedingungen in der Regel so gewählt wurden, dass sich die kristallographische Ordnung möglichst optimal einstellte. Dies bedeutete regelmäßig, dass die Filme bei höheren Temperaturen getempert wurden (vgl. Kap 4.2.1). Ergänzend werden dann noch einige Messungen präsentiert, bei denen die Probe nicht erhitzt wurde, um die Mobilität und Diffusion der Goldatome bei Raumtemperatur zu beurteilen.

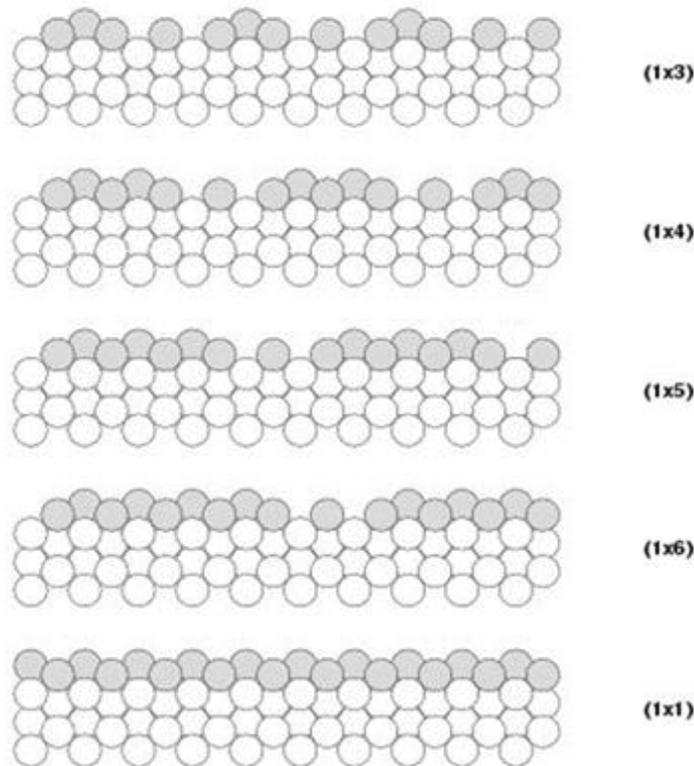


Abbildung 26: Strukturmodelle für die verschiedenen LEED-Phasen [45].

Die Gliederung wird so vorgenommen, dass in einer Vorbemerkung (4.2.1) auf die Präparation eingegangen und insbesondere die Bedeckungsgrad-Kalibrierung (θ) erläutert wird. Danach werden in gesonderten Unterkapiteln einzelne Au-Bedeckungsgrad-Bereiche behandelt: Kap. 4.2.2: $\theta_{\text{Au}} \leq 0,3$; Kap. 4.2.3: $0,3 \leq \theta_{\text{Au}} \leq 2$ und Kap. 4.2.4: $\theta_{\text{Au}} \geq 2$. Am Ende steht dann ein separater Abschnitt, der sich mit Aspekten der Agglomeration und Diffusion der Au-Filme unter dem Einfluss von CO und Temperatur beschäftigt.

4.2.1 Vorbemerkungen zur Präparation der Goldoberflächen und Bedeckungsgradkalibrierung

Die Präparation der mit Gold bedeckten Oberflächen gestaltete sich dabei wie folgt: Zunächst wurde die Rheniumprobe wie oben beschrieben gereinigt und die Beschaffenheit der Rheniumoberfläche wie in Kapitel 4.1 beschrieben kontrolliert. Das Gold wurde dann mit dem EFM 3-Elektronenstrahlverdampfer auf die bei Raumtemperatur gehaltene Rhenium-Probe aufgedampft und diese anschlie-

ßend für 10 Minuten auf 850 K erhitzt. Wie sich herausstellte, führte diese Prozedur zu der besten kristallographischen Ordnung. Wenn hohe Bedeckungen von über 2 ML angestrebt wurden, wurde die Probe auch schon während des Aufdampfens auf 850 K erhitzt und anschließend ebenfalls 10 Minuten weitergeglüht. Über Versuche, bei denen die Probe bedampft, aber nicht erhitzt wurde, wird an späterer Stelle berichtet (Kap. 4.2.5.3).

Da durch vorangegangene Arbeiten von C. Pauls [44] bekannt ist, ab welcher Bedeckung sich die verschiedenen LEED-Phasen, namentlich die (1x3), (1x4), (1x5), (1x6) und v.a. die (1x1) Phase beim Abschluss einer kompletten Bilage bilden, erfolgte die anfängliche Bedeckungsgradeichung über die Messung des EFM3-Flusses und der benötigten Zeit für die Ausbildung der verschiedenen Phasen. Mit diesen Daten ließen sich die verschiedenen Phasen jederzeit ohne Probleme reproduzierbar herstellen, was durch Betrachtungen der zugeordneten LEED-Bilder jedes Mal wieder überprüft und bestätigt wurde.

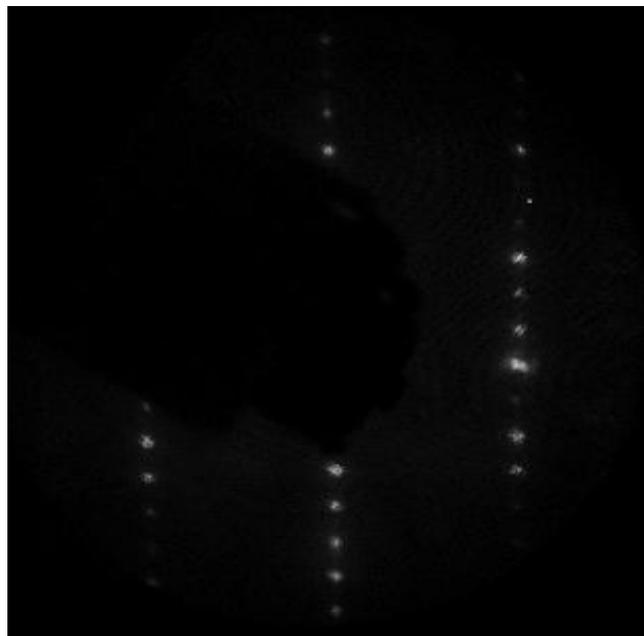


Abbildung 27: Aufnahme der (1x3)-LEED-Phase in der RTM-UHV-Kammer. Der Schatten auf der linken Seite ist der für den Transfer in das RTM benötigte Spiegel ($E_p = 115$ eV), vgl. Bemerkung in Kap 4.1.

Eine entsprechende beispielhafte LEED-Aufnahme der Au(1x3)-Phase in der RTM-Kammer ist in Abbildung 27 dargestellt.

Zur Kontrolle, ob die Re-Probe gleichmäßig mit Au bedampft wurde, haben wir die Probe nach einer jeweiligen Bedampfung von oben bis unten und von rechts nach links so mit dem Probenmanipulator verschoben, dass wir separate LEED-Bilder von mindestens 11 Probenbereichen erhielten. Wäre der LEED-Strahl auf Bereiche mit unterschiedlichen Au-Bedeckungsgraden getroffen, hätte man gemäß Abb. 25 unterschiedliche LEED-Bilder ((1xn)-Phasen, Streifenstrukturen) sehen müssen. Das war aber bei den eingestellten Bedampfungsbedingungen anfangs nur leicht auf der äußersten rechten Probenseite der Fall und wurde korrigiert (s.u.).

Die Bedampfungsvorgänge wurden zusätzlich auch mittels AES überwacht, wobei sich aus den Spektren wie oben erwähnt leider nur bedingt Aussagen ableiten ließen. Immerhin konnte die Bedampfung mit Au anhand des anwachsenden Auger-Signals bei 69 eV einigermaßen verfolgt werden. Exemplarisch sollen hier zwei Augerspektren einmal bei 0,5 ML Bedeckung und einmal bei 2 ML Bedeckung präsentiert werden (Abbildung 28 a und 28 b). Aufgrund eines irreparablen Defekts in der rechnergestützten Messanordnung wurden diese „nach alter Schule“ analog mit einem x-y-Schreiber aufgenommen. In den folgenden gezeigten Augerspektren lassen wir den Energiebereich zwischen 100 eV und 150 eV weg, weil dort die Analysatorartefakte die eigentlichen Spektren maskieren.

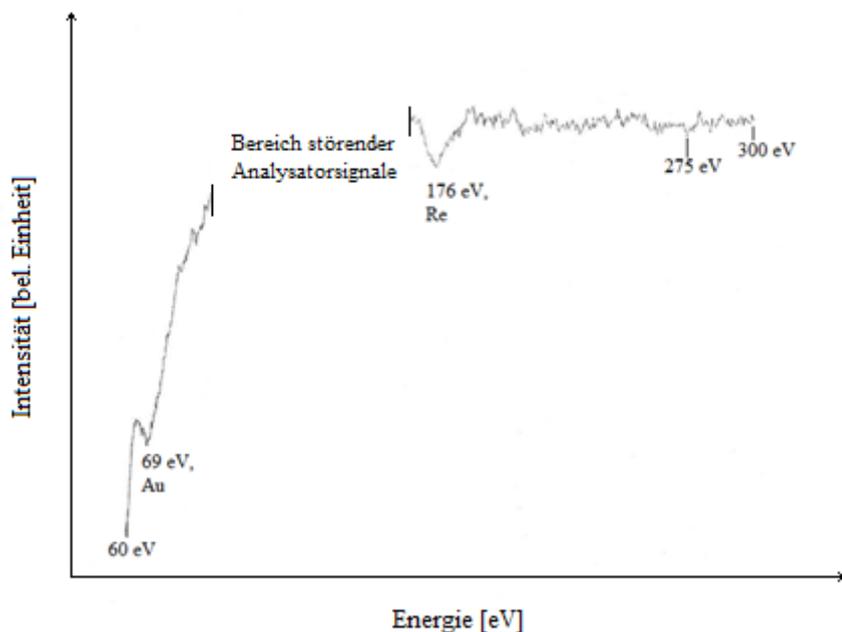


Abbildung 28 a: Schwaches Goldsignal im Augerspektrum bei einer Bedeckung von 0,5 ML, Kohlenstoffverunreinigungen lassen sich hier nicht finden.

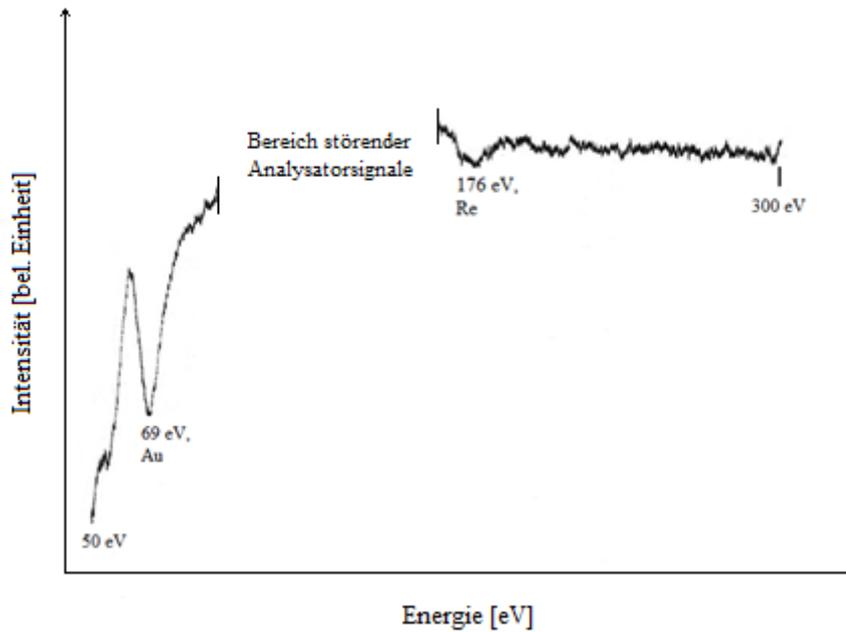


Abbildung 28 b: Stärkeres Goldsignal (und schwächeres Rheniumsignal) im Auger-spektrum bei einer Bedeckung von 2 ML.

Auch wenn sich die Signalintensitäten nicht absolut vergleichen lassen, erkennt man immerhin einen Anstieg des Gold-Signals bei längeren Aufdampfzeiten, also bei höheren Bedeckungen.

Eine gleichmäßige Bedampfung konnte im Übrigen auch mittels AES kontrolliert werden, indem, um Schwankungen auszuschließen, sehr schnell hintereinander das markante Goldsignal bei einer Energie von 69 eV bei verschiedenen Probenpositionen vermessen wurde.

Abbildung 29 zeigt dies am Beispiel einer „Fahrt“ von links nach rechts über den gesamten Probendurchmesser in Abständen von 2 mm. Man erkennt, dass den rechten Probenrand offenbar etwas weniger Gold erreicht hat. In den nachfolgenden Experimenten wurde dies dadurch ausgeglichen, dass die Probe noch etwas nach links gedreht wurde.

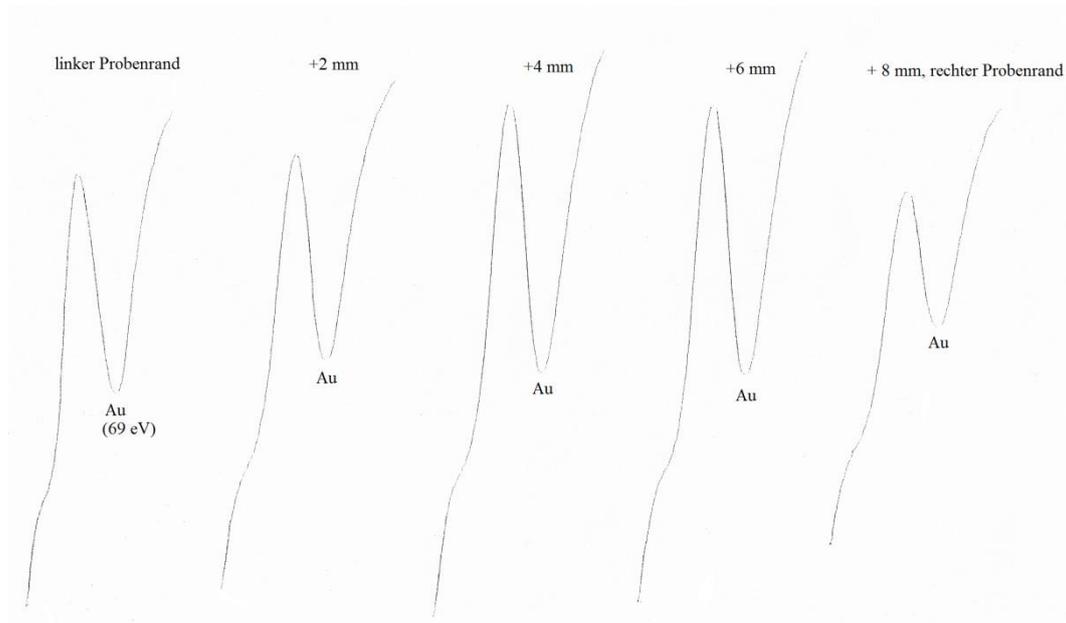


Abbildung 29: Eine „Fahrt“ mit der Auger-Elektronenkanone vom linken Probenrand zum rechten Probenrand bei isolierter Vermessung des Goldsignals bei 69 eV.

Nachdem also eine reproduzierbare und durch Optimierung der Manipulator-einstellungen gleichmäßige Bedampfung der Probe mit Gold gesichert war, konnte mit den eigentlichen RTM Experimenten begonnen werden.

Am Ende von Kapitel 4.1 hatten wir die Monolagenkonzentration, wie sie in der vorliegenden Arbeit gilt, definiert. Zusätzlich sei hier noch kurz angemerkt, dass sich die im späteren Verlauf dieser Arbeit vorgenommene Gliederung der Messergebnisse nach dem Parameter „Bedeckungsgrad“ auf den *globalen* Bedeckungsgrad θ_{tot} bezieht, wie er durch LEED, Auger- oder TDS-Experimente über einen makroskopischen Probenbereich ermittelt wurde, mit einer Auflösung von ca. 1 mm. Der *lokale* Bedeckungsgrad θ_{lok} ist dagegen aus RTM-Messungen ersichtlich und spiegelt Oberflächeninhomogenitäten und anisotrope Oberflächendifusionsprozesse wider; er kann auch infolge von lokalen Au-Agglomerationen erheblich vom totalen Bedeckungsgrad abweichen. In den folgenden Bildern wird vielfach der Bedeckungsgrad θ_{tot} oder θ_{lok} angegeben, wir möchten darauf hinweisen, dass sich diese Bedeckungsgradangaben auf die hypothetische Menge einer vollständigen Monolage beziehen.

4.2.2 Goldbedeckungen von bis zu ca. 0,3 ML

Ein Vorteil der Rastertunnelmikroskopie ist, dass sich das Adsorptionsverhalten von Gold bereits bei so geringen Goldbedeckungen untersuchen lässt, bei denen die LEED-Methode wegen fehlender Fernordnung noch keine Überstruktur-Reflexe liefert.

So zeigte sich auch bei den hier durchgeführten Experimenten bei nominalen Bedeckungsgraden bis zu 0,3 ML im LEED-Bild lediglich ein schwach erhöhter diffuser Untergrund. Mit dem RTM jedoch erkennt man bereits deutlich, dass das Gold in Inseln auf dem Rheniumsubstrat aufwächst. Die Verteilung der Inseln auf der Oberfläche erscheint statistisch.

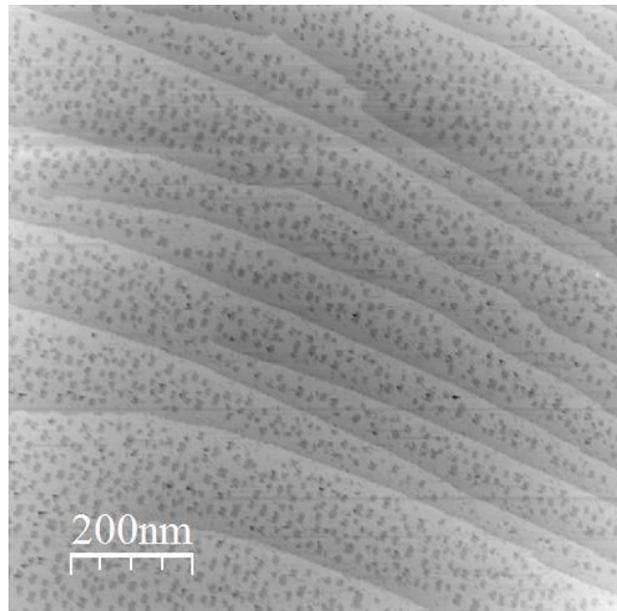


Abbildung 30: Großflächige Aufnahme der Goldinseln nach Deposition von $\sim 0,3$ ML Gold ($10000 \text{ \AA} \times 10000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Deutlich ist die starke Stufung der Oberfläche erkennbar.

In einigen Fällen sind die Stufen des Rheniums bezüglich der Hauptkristallachsen erheblich geneigt, was zu stark gezackten Stufenkanten („Kinken“) führt. Trotzdem behalten die Inseln ihre Orientierung und parallele Ausrichtung bei, so dass man von einer bevorzugten Diffusion entlang der Hauptkristallachsen ausgehen kann.

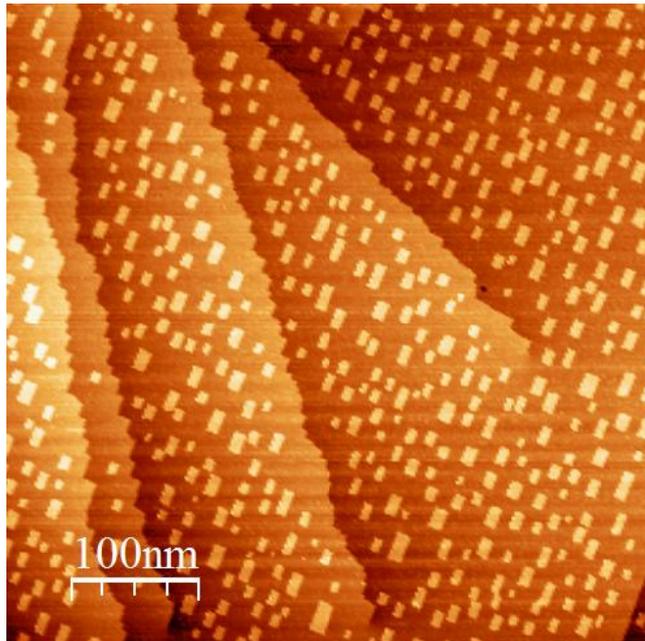


Abbildung 31: Goldinseln und 'gekinkte' Rheniumstufen nach Deposition von $\sim 0,3$ ML Gold ($5000 \text{ \AA} \times 5000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Die Inseln sind überwiegend rechteckig mit relativ glatten Rändern und weisen ein Seitenverhältnis (Länge/Breite) zwischen 3 und 1 auf. Dieses Verhältnis beim Inselwachstum entlang der $[1210]$ - und der $[0001]$ -Richtungen wird auch als Anisotropy oder Aspect Ratio (AR) bezeichnet. Beim Wachstum von Goldinseln auf Palladium(110) fanden sich hier z. B. Werte zwischen 3,2 und 4,6. Auch dort fanden K. Wandelt et al. ein bevorzugtes Wachstum des Goldes entlang der Reihen- und Grabenstruktur des Substrats [155].

Die durchschnittliche Größe der Inseln liegt zwischen $100 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ und $200 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$. Sie lagern sich nach Tempern (vgl. Kap. 4.2.5.3) überhaupt nicht mehr an Stufenkanten an, was darauf schließen lässt, dass die Stufenkanten ein Bereich sind, bei dem die Bindungsverhältnisse für die Goldatome an die Re-Unterlage geschwächt sind. Da es kaum Koaleszenz gibt, scheinen sich die Inseln gegenseitig etwas abzustößen (vgl. Abbildungen 31 und 32).

Vergleicht man das Wachstum und Diffusionsverhalten des Goldes hier mit glatteren Oberflächen wie z. B. Gold auf $\text{Ru}(0001)$, zeigen sich Unterschiede. Dort wächst das Gold bei Raumtemperatur dendritisch auf der Oberfläche, und es zeigen sich Strukturen, die der Form von Eisblumen ähnlich sind [156]. Aufgrund der geringer korrigierten Oberfläche hat das Gold dort mehr Bewegungsrichtungen zur Verfügung. Auf jener Oberfläche scheint das Gold weniger beweglich zu

sein und es ist nur eine eingeschränkte Diffusion des Goldes entlang der Inselränder möglich. Allerdings nehmen die Inseln auch dort bei Temperaturerhöhung kompaktere Formen in Richtung rechteckiger Konturen an, was aufzeigt, dass die dendritischen Formen nur kinetisch stabil sind.

Auf unserer Oberfläche besitzt das Gold bei $T=850$ K eine vergleichsweise hohe Mobilität, und die Diffusion scheint so schnell zu sein, dass die Halbkristalllagen und Positionen, die sich bei einem eher ungeordneten Film in den dendritischen Verästelungen ergeben, energetisch so stark abgesenkt sind, dass Abweichungen von der hier bevorzugten Form sofort durch Goldatome ausgeglichen werden. Das Gold ist so beweglich, dass sich die energetisch günstigsten Strukturen in Form von Rechtecken ausbilden können, d.h. der thermodynamisch begünstigte Kanten-typ mit der geringsten Kantenenergie begrenzt die Inseln.

Mit der „Flooding“-Funktion der “WSxM-Software for Data Acquisition and Processing in Scanning Probe Microscopy” [157, 158] wurden die lokalen Bedeckungsgrade vermessen. Dies kann man sich so vorstellen, dass die Oberfläche der Terrassen im Programm quasi geflutet wird, bis nur noch die Inseln sichtbar sind, deren Fläche dann vom Programm berechnet wird, wobei man dies im Programm beobachten und Feinadjustierungen vornehmen kann. Dies kommt einer Intensitätsmessung gleich, bei der die helleren Inselflächen vermessen und die dunkleren Terrassenbereiche herausgefiltert werden und dann die addierte Fläche aller Inseln ins Verhältnis zur Gesamtfläche gesetzt wird. Der lokale Bedeckungsgrad θ_{lok} weicht dabei meist leicht vom totalen Bedeckungsgrad θ_{tot} ab; in den beiden folgenden RTM-Aufnahmen betrug er beispielsweise $\theta_{\text{lok}} = 0,37$ und $\theta_{\text{lok}} = 0,25$.

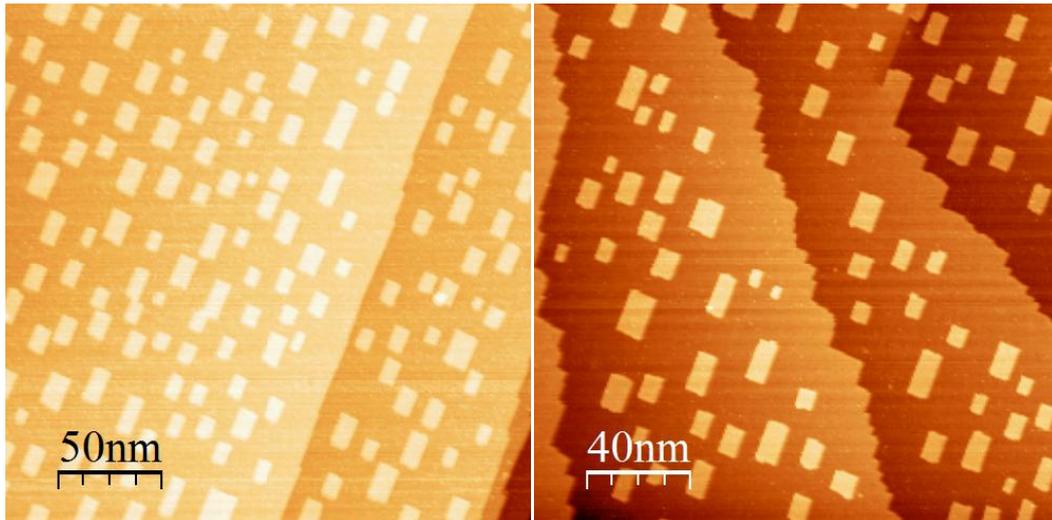


Abbildung 32: Detailliertere Ansicht der Goldinseln bei einem lokalen Bedeckungsgrad von $\theta_{\text{lok}} = 0,37$ (links: $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$) und $\theta_{\text{lok}} = 0,25$ (rechts: $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Die mittlere Breite der Inseln liegt zwischen 50 \AA und 150 \AA . Sie haben eine absolut rechteckige Form und weisen dabei glatte Ränder auf. Bezüglich der *Höhe* der Inseln zeigen Profilanalysen, dass die Inseln stets Bilagendicke aufweisen, einerseits ablesbar aus den Werten um die $2,5 \text{ \AA}$, andererseits aus der Tatsache, dass die Inseln die gleiche Höhe aufweisen wie die nächstgelegene höhere Terrasse, wie es die folgende Aufnahme zeigt.

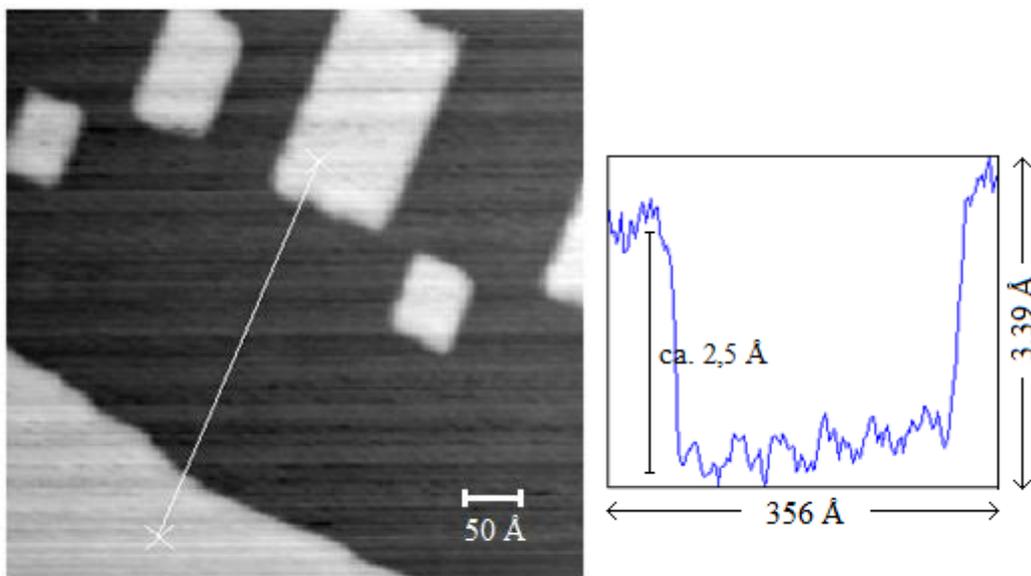


Abbildung 33: Höhenprofil von einer Goldinsel zur nächstgelegenen höheren Stufe ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Die horizontalen hellen Streifen stellen Artefakte durch Rauschen bei der Messung dar.

Dies ist der Instabilität der hcp-B-Terminierung geschuldet, vgl. Kap. 2.1.2 und Kap. 4.2.1. Der Übergang der A-Terminierung von einer Terrasse auf die nächsthöher gelegene entspricht laut Definition in dieser Arbeit nämlich genau einer Bilage.

Abbildung 34 zeigt die Anisotropie der Rheniumunterlage zusammen mit einer Goldinsel am oberen rechten Rand. Die Insel zeigt, durch schwarze Linien verdeutlicht, die gleiche Richtung der Streifenstruktur entlang der [1210]-Richtung wie die reine Re-Oberfläche. Vermisst man in [0001]-Richtung den Abstand zwischen zwei Reihen erhält man den Abstand zweier Rheniumreihen der obersten Lage, sowohl auf der Au-freien wie auf der Au-bedeckten Oberfläche (Insel).

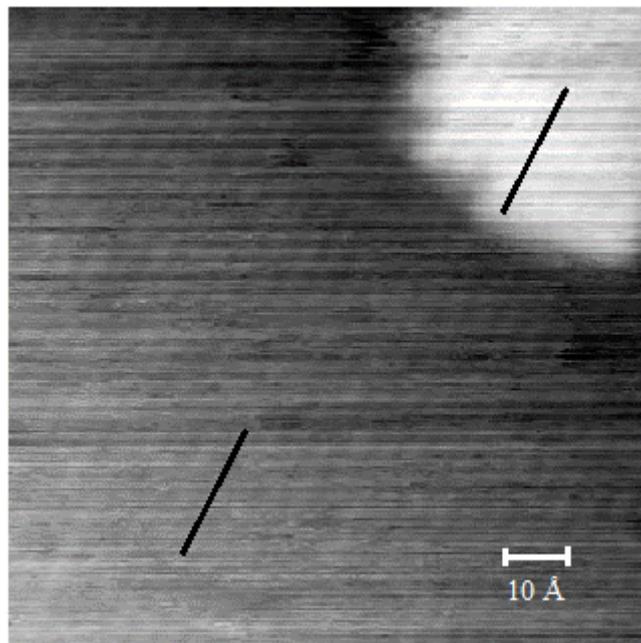


Abbildung 34: Pseudomorphe Goldinsel auf dem Rheniumsubstrat ($100,8 \text{ \AA} \times 100,8 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 0,5 \text{ V}$).

Das Gold bildet also bei niedrigen Bedeckungen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche rechteckige pseudomorphe Bilagen-Inseln aus, die parallel zur [1210]-Richtung des Rheniumsubstrats orientiert sind und sich überwiegend in diese Richtung ausdehnen, was für eine etwas bevorzugte Au-Diffusion in Richtung der Gräben spricht.

4.2.3 Goldbedeckungen von 0,4 ML bis 2 ML

Erhöht man die Goldbedeckung der Oberfläche über einen globalen Wert von 0,3 ML hinaus, zeigen sich im LEED-Bild zusätzlich zum Untergrund schwache (1x3) Zusatzreflexe zwischen den ganzzahligen Rhenium-Reflexen in [0001]-Richtung. C. Pauls konnte bei seinen LEED-Untersuchungen ab 0,3 ML erstmals schwache (1x3) Überstrukturreflexe nachweisen, deren Intensität mit wachsender Bedeckung linear zunahm. Er vermutete ein inselförmiges Wachstum in großen Domänen in Koexistenz mit einer Gittergasphase [44].

Auf RTM-Aufnahmen (Abb. 35 u. 36) erkennt man, dass die kleineren Goldinseln, wie sie bei einer Bedeckung von bis zu $\sim 0,3$ ML vorlagen, sich zu größeren, meist rechteckigen Flächen entwickeln, die sich teilweise schon von einer Stufenkante zur nächsten erstrecken. Nicht selten finden sich hier bereits Inseln, die näher an den Stufenkanten liegen oder direkt von einer Kante aus zu wachsen scheinen.

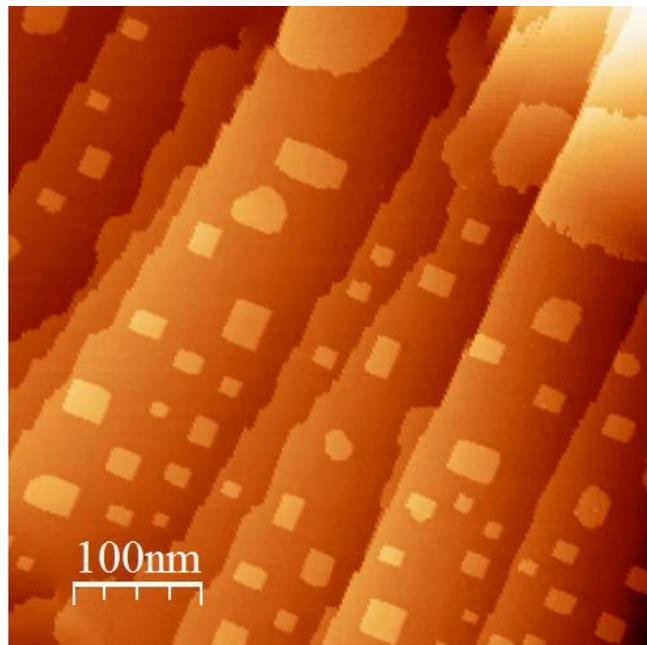


Abbildung 35: Die Goldinseln wachsen ab einer totalen Golddeposition von $\sim 0,4$ ML zu größeren Flächen zusammen ($5000 \text{ \AA} \times 5000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Auf der nächsten Aufnahme (Abb. 36) kann man im oberen Bereich zwei Inseln erkennen, die zu einer größeren Einheit verschmolzen sind. Weiterhin erkennt

man, dass sich in der großen Insel im oberen rechten Bereich schon Streifenstrukturen parallel zu den Stufenkanten ausgebildet haben.

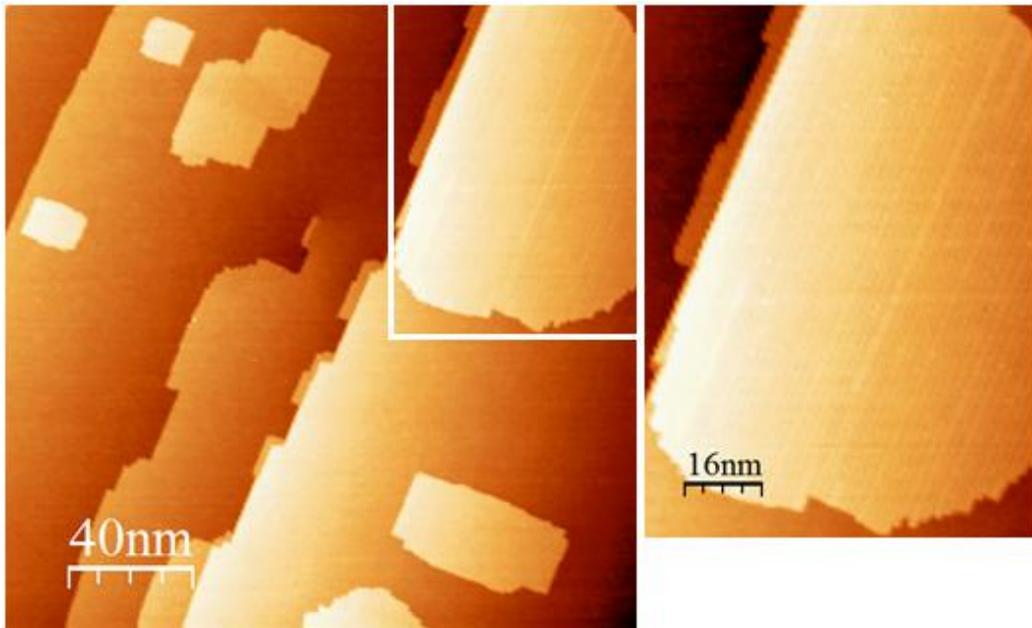


Abbildung 36: Verschmelzen von Goldinseln und periodische Zusatzstrukturen in den großen Inseln ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Größere Inseln können offenbar nicht mehr die elastischen Spannungen, die durch die Gitterfehlanpassung verursacht werden (vgl. Kap. 4.2), kompensieren.

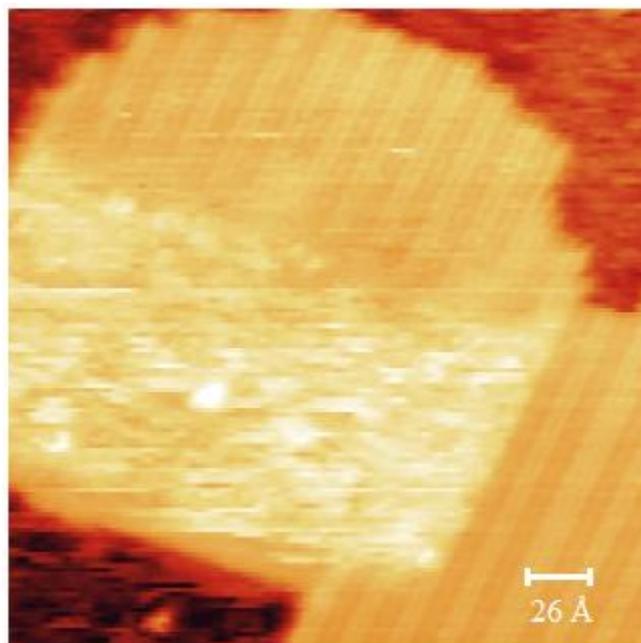


Abbildung 37: Zwei zusammenwachsende Goldinseln ($257 \text{ \AA} \times 257 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Um die Spannungen abzubauen, verändert sich daher die pseudomorphe Struktur zugunsten von Goldketten, die entlang der [1210]-Richtung orientiert sind.

Die Goldketten in den Inseln weisen dabei Muster auf, die einer n-fachen Periodizität ($n = 3, 4, 5$) der Grundgittervektoren entsprechen, wobei n mit dem Bedeckungsgrad ansteigt. Die kritische Inselgröße für diese Veränderung beträgt dabei ca. $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, wobei besonders die Breite entscheidend ist. Weiterhin ist eine Abnahme des Rechteck-Seitenverhältnisses AR (vgl. Kap. 4.2.2) zu beobachten, d. h. es finden sich nun auch häufiger Inseln, die eine eher quadratische Form aufweisen.

4.2.3.1 Die (1x3)- und die (1x4)-Phasen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche

Oberhalb von globalen Bedeckungen von $\theta_{\text{Au}} = 0,3$ beginnen sich also die schon früher von Vollmer [46] und Pauls [44,45] gefundenen (1xn) Phasen auszubilden. Erhöht man die Bedeckung weiter, findet man immer größere Areale, die die entsprechenden (1x3), (1x4) etc. Strukturen aufweisen, wobei die Abstände der

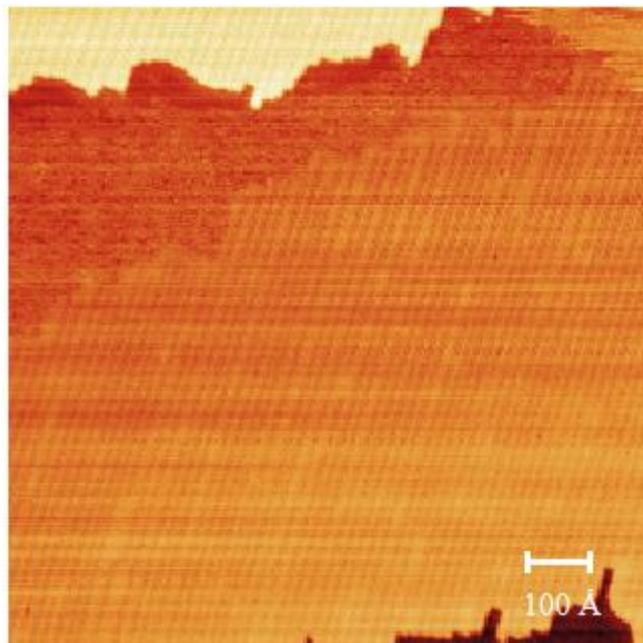


Abbildung 38: Die (1xn) Strukturen haben die Oberfläche nach einer Golddeposition von 1 ML fast vollständig bedeckt. Nur im oberen Teil findet sich noch eine Lücke vor der nächsthöheren Terrasse, die selbst ebenfalls schon die entsprechenden Strukturen aufweist. (Totale, $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Goldketten mit den zuvor von C. Pauls vorgeschlagenen Strukturmodellen übereinstimmen. Innerhalb dieser Inseln liegen dann die charakteristischen lokalen Bedeckungsgrade der (1xn)-Phasen vor, also im Falle der (1x3)-Phase $\theta_{\text{lok}} = 1,3$ -1,5 und im Falle der (1x4)-Phase $\theta_{\text{lok}} = 1,5$ -1,6.

An dieser Stelle sei allerdings angemerkt, dass die (1x3) Phase nur selten auf den RTM-Aufnahmen ausgemacht werden konnte. Sie ist offenbar die instabilste Phase und wird bereits bei 300 K allmählich durch einen Alterungsprozess abgebaut. Ähnliches ging bereits aus Messungen von A. Vollmer [46] und C. Pauls hervor [44]. Auf diesen Alterungsprozess soll später (Kap. 4.2.5) noch genauer eingegangen werden. Dabei spielt möglicherweise auch eine Kontamination durch zwangsläufig koadsorbiertes CO aus dem Restgas eine Rolle. Aufgrund der durch den Transfer verursachten Zeitspanne zwischen Präparation und Messung (vgl. Kap. 4.1) und auch wegen des zusätzlichen Zeitverlustes, der dadurch bedingt ist, dass die Probe wegen thermischer Ausdehnung nicht heiß aus ihrer Halterung am Manipulator entnommen werden konnte, ließ sich diese partielle Auflösung der (1x3) Struktur bei den RTM-Experimenten kaum vermeiden. So hat sich die (1x3) Phase während der Messungen schon größtenteils in die (1x4) Phase umgewandelt, die gegenüber einem Alterungsprozess deutlich stabiler zu sein scheint.

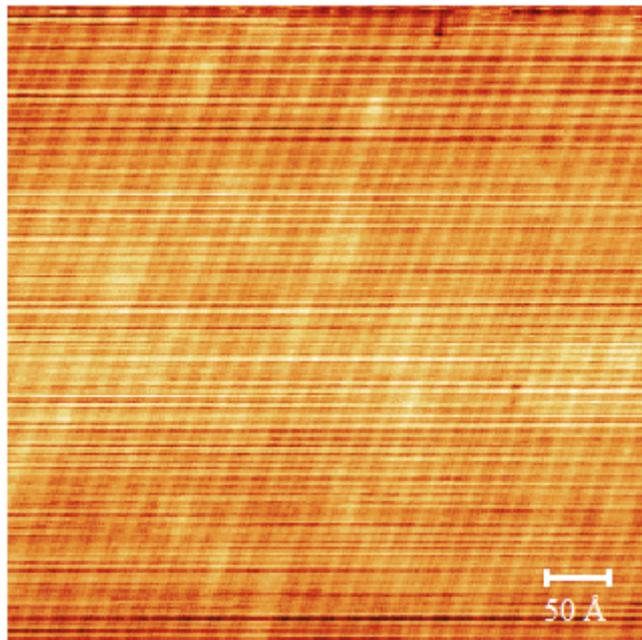


Abbildung 39: Ausschnitt von $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ einer Au-bedeckten Re-Oberfläche, die größtenteils von der (1x4) Phase dominiert wird ($\theta_{\text{tot}} = 1,3$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

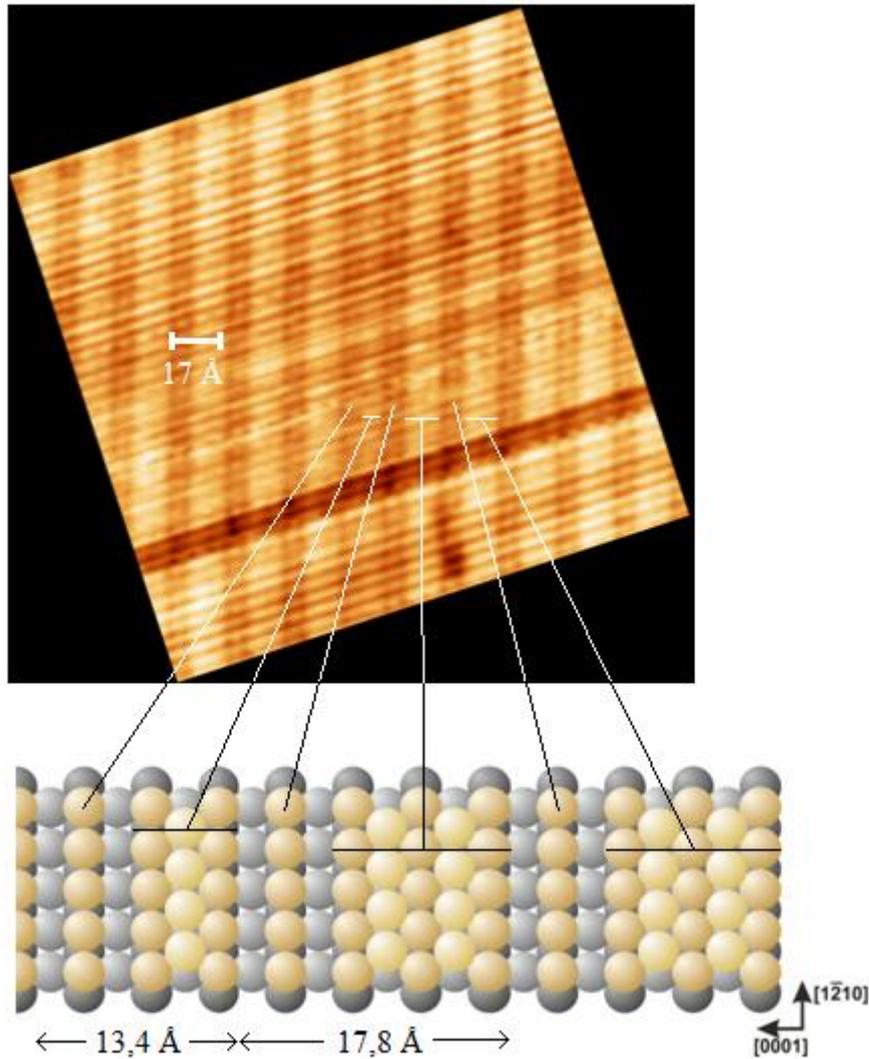


Abbildung 40: Eine um ca. 30° gedrehte Aufnahme der (1x4) Phase in näherer Ansicht (171 Å x 171 Å). In der Mitte ist die (1x4) Struktur von einer Reihe der (1x3) Phase unterbrochen ($\theta_{\text{tot}} = 1,3$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Eine Unterscheidung zwischen der (1x3)- Phase, der (1x4)-Phase und den höheren (1xn)-Phasen kann dadurch erfolgen, dass die Breite der aus mehreren aneinandergelagerten Goldketten bestehenden Erhebungen auf den RTM-Aufnahmen mit höherer Laufzahl n immer weiter zunimmt - vgl. Abb. 26.

Zuerst soll wegen ihrer Dominanz näher auf die (1x4) Phase eingegangen werden; die (1x3)-Phase wird erst anschließend behandelt.

Von L. Messahel [47] wurden basierend auf einer volldynamischen LEED-Strukturanalyse anhand von LEED I-V-Daten zwei mögliche Strukturmodelle „A“ und „B“ für die Gold (1x4)-Phase vorgeschlagen, die in der nachfolgenden Abbildung gezeigt werden.

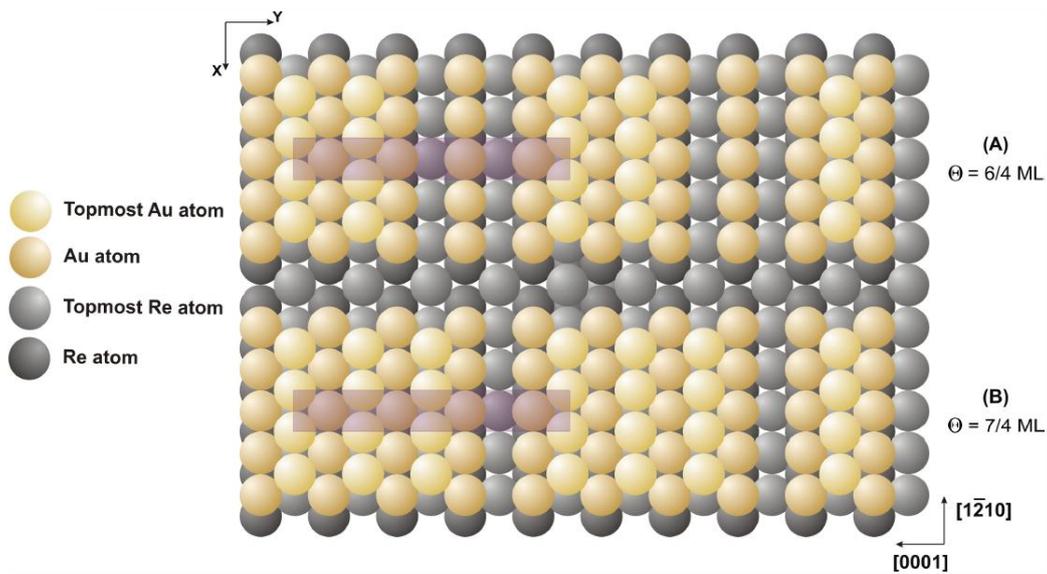


Abbildung 41: Die zwei möglichen Strukturmodelle für die Gold-(1x4)-Phase [47].

Die Einheitszelle des oberen Modells (A) ist in brauner Farbe eingezeichnet und erstreckt sich über 4 Gittervektoren mit einer totalen Länge von $4 \times 4,45 \text{ \AA} = 17,8 \text{ \AA}$. Sie enthält 6 Gold-Atome auf 4 Rhenium-Atomen der obersten Lage, was einer Bedeckung von $6/4$, also $1,5$ entspricht und damit dem totalen Bedeckungsgrad gleicht, der während der hier durchgeführten LEED-Experimente zur (1x4)-Phase führte.

Die (1x4)-Einheitszelle des unteren Modells (B) hingegen enthält 7 Goldatome, womit eine Bedeckung von $7/4 = 1,75$ vorliegt, ein Bedeckungsgrad, der allerdings bereits über dem Wert von $\theta = 1,66$ bei Fortführung der θ -Sequenz nach Modell (A) für die (1x6)-Phase liegt, die sich ja erst bei weiterer Steigerung der Au-Bedeckung einstellen kann. Dies bedeutet, dass sich C. Pauls in seinen äußerst sorgfältig durchgeführten Bedampfungsexperimenten erheblich hätte vertan haben müssen, so dass er zu falschen Bedeckungsgraden und damit dann auch zu unrichtigen Strukturmodellen gelangt wäre. Denn bei Au-Einheitszellen mit je einem zusätzlichen Atom käme der (1x3)-Phase ein θ von $5/3$, der (1x4)-Phase ein θ von $7/4$, der (1x5)-Phase ein θ von $9/5$ und der (1x6)-Phase ein Bedeckungsgrad von $11/6$ zu. Die Phasen müssten also einerseits bei viel höheren Bedeckungen auftreten und andererseits etwas dichter beieinander liegen als in Abb. 25 dargestellt, deren Bedeckungsgrad-Skalierung auf den Ergebnissen von C. Pauls beruht.

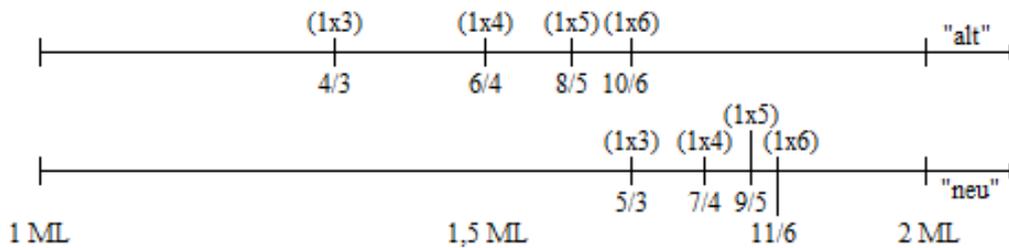


Abbildung 42: Vergleich der Bedeckungsgradsequenzen für Modell A (alt) und Modell B (neu).

Aufgrund dieses Sachverhalts und bei der von C. Pauls in seinen Experimenten mit Sicherheit erreichten Genauigkeit der Bedeckungsgradbestimmung erscheint im Nachhinein ein Fehler in der erforderlichen Größenordnung sehr unwahrscheinlich, so dass vieles für das Kugelmodell (A) in Abb. 41 spricht.

Auf den ersten Blick lassen sich die Modelle A und B im Übrigen dadurch unterscheiden, dass bei A in $[0001]$ -Richtung zwei Leerreihen, bei Modell B dagegen nur eine Leerreihe vorkommen.

Für Modell A fand sich ein totaler Pendry R-Faktor von 0,44, für Modell B ein Pendry R-Faktor von 0,40 mit einem statistischen Fehler von 0,11 [47]. Ein niedrigerer Pendry R-Faktor bedeutet grundsätzlich, dass mit dem Modell erzeugte theoretische LEED I-V-Daten besser mit den im Experiment bestimmten LEED-Spektren übereinstimmen. In unserem Fall sind gemäß der Rechnungen von Messahel [47] beide Modelle ähnlich wahrscheinlich, mit einem ganz leichten Vorzug für Modell B. Allerdings darf man nicht vergessen, dass für diese Berechnungen immer gewisse Näherungen gemacht werden und z. B. die im LEED-Experiment wie auch RTM-Messungen alterungsbedingte Koexistenz von benachbarten $(1 \times n)$ -Phasen, was zu einer Art „Mischung“ der zugehörigen I, V-Effekte und damit zu gewissen Fehlern führen könnte, nicht berücksichtigt ist.

Beim Betrachten der RTM-Bilder (Abb. 39. 40) erkennt man schon, dass es sich offenbar nicht um die Struktur B mit nur einer zur Bilage fehlenden Goldreihe handeln kann. Misst man zusätzlich in den RTM-Aufnahmen die Breite der Gräben (Leerreihen) aus, findet man einen Wert von ca. $6,6 \text{ \AA}$ mit einer Erhebung von ca. 3 \AA Breite in der Mitte, was der einzelnen Goldreihe aus Modell A entsprechen könnte (siehe Abbildungen 41 und 43). Die breiteren Reihen haben eine Weite von ca. 11 \AA , womit das periodische Strukturelement in der $[0001]$ -Richtung einen Wert von $17,6 \text{ \AA}$ erreicht, was unter Berücksichtigung der Fehler-toleranz einer RTM-Messung durchaus mit dem Vierfachen des Re-Gittervektors ($4 \times 4,45 \text{ \AA} = 17,8 \text{ \AA}$) kompatibel ist.

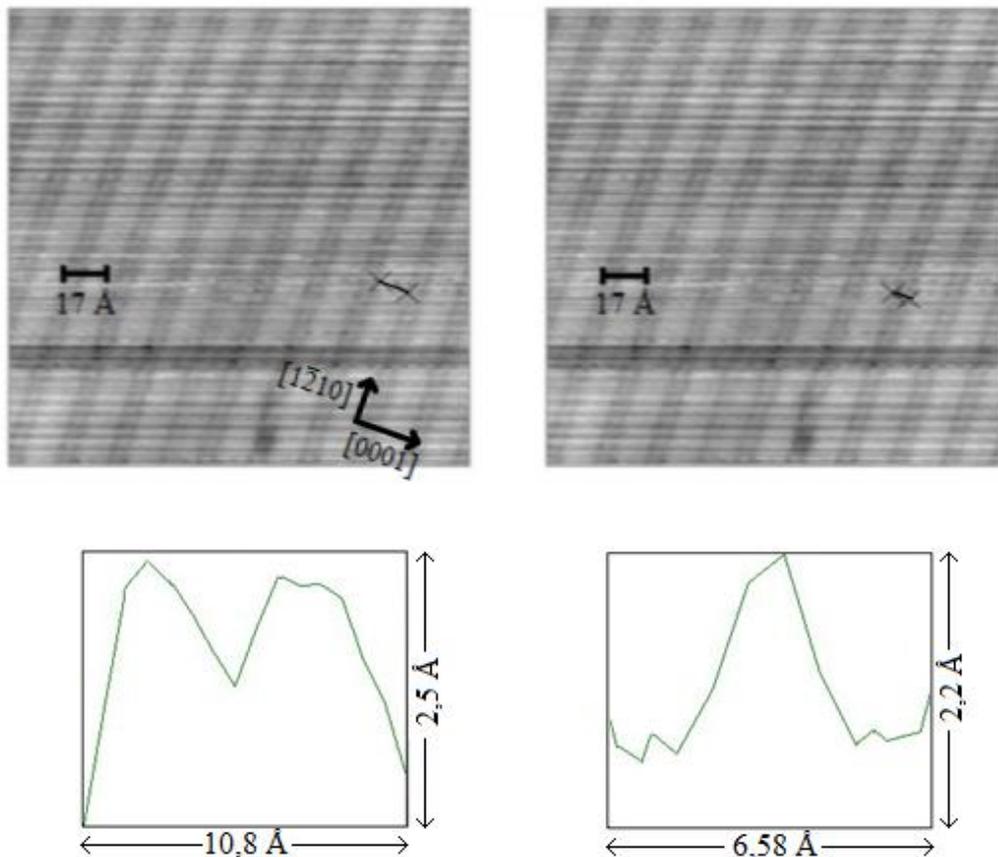


Abbildung 43: Vermessung der periodischen Elemente in $[0001]$ -Richtung aus Abbildung 40 ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$). Die unteren beiden Höhenprofile entsprechen den in den oberen beiden Abbildungen gekennzeichneten (X—X) Distanzen.

Gelegentlich konnten auch noch schärfere Aufnahmen erhalten werden, bei denen man erkennt, dass die breiten Doppel-Reihen in der Mitte noch durch eine schwache Vertiefung separiert sind. In der folgenden Abbildung wird das idealisierte Kugelmodell der (1x4)-Phase einer solchen RTM-Aufnahme samt Höhenprofil gegenübergestellt, wobei letztere so vergrößert wurde, dass die Dimensionen von Modell und RTM-Bild übereinstimmen.

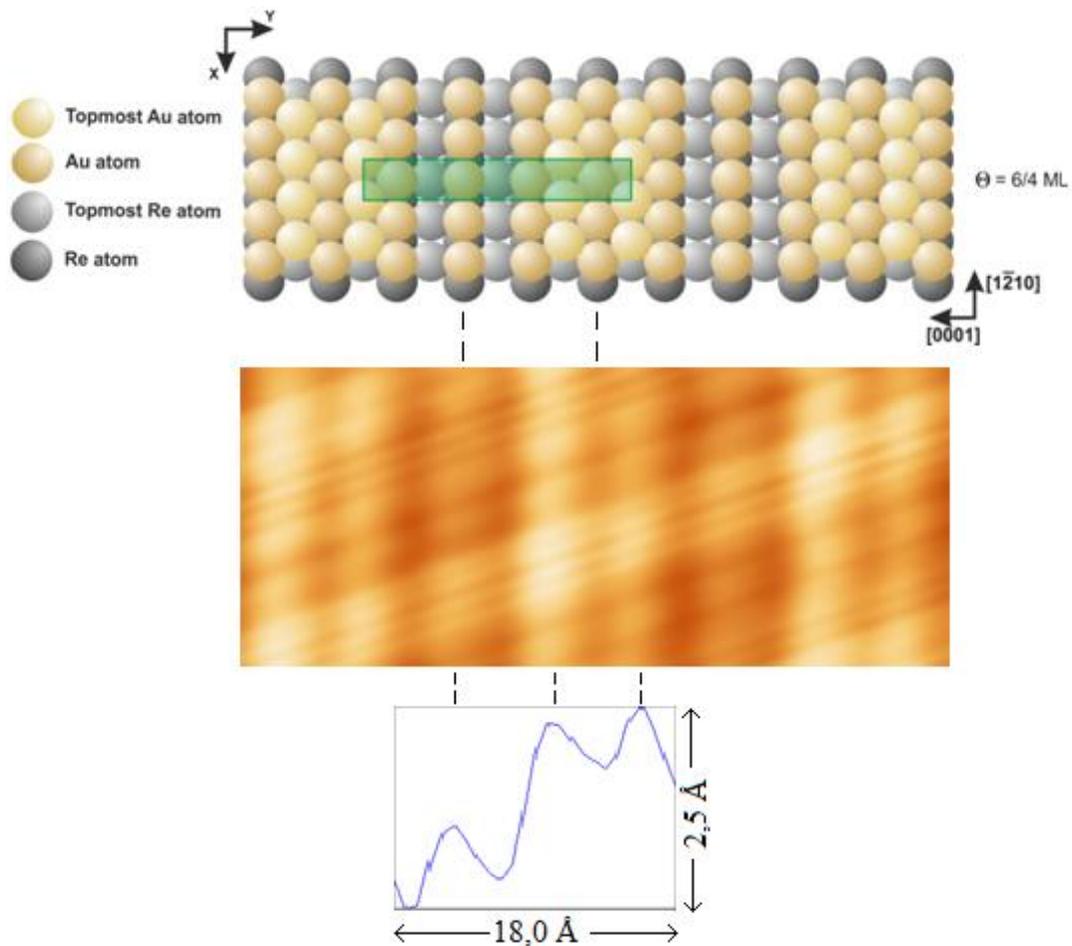


Abbildung 44: Von oben nach unten: Modelle der (1x4)-Phase, RTM-Aufnahme der (1x4)-Phase und Höhenprofil, das über eine (1x4)-Einheit aufgenommen wurde.

Nun soll noch etwas ausführlicher auf die instabilere (1x3)-Phase eingegangen werden.

Entfernt man bei dem (1x4)-Kugelmodell aus den Bilagengoldreihen jeweils eine obere und eine untere Reihe, so erhält man die (1x3)-Phase, wie sie in der Mitte von Abbildung 40 experimentell offenbar abgefangen werden konnte:

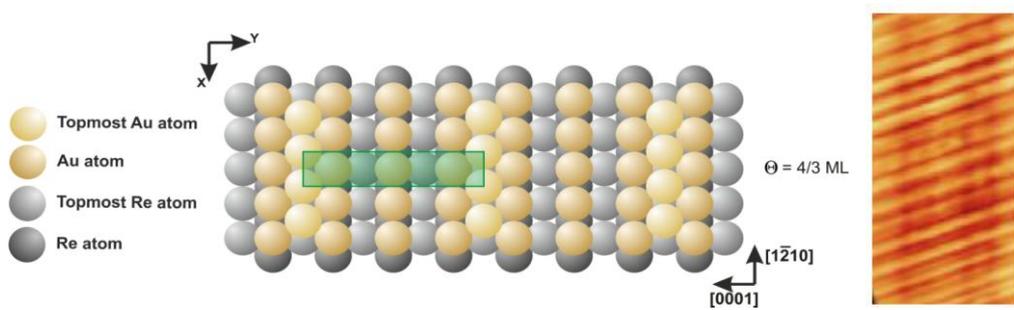


Abbildung 45: Gegenüberstellung des idealisierten Kugelmodells der (1x3)-Phase [47] mit einem maßstäblich angepassten RTM-Bild dieser Phase. Die schrägen Streifen sind durch experimentelles Rauschen verursacht. Die (1x3)-Einheitszelle ist grün unterlegt.

Die von einer Erhebung durchzogenen Gräben und die breiten erhobenen Reihen weisen hier in den Messungen jeweils eine Breite von $6,6 \text{ \AA}$ auf, was zusammen einen Wert von $13,2 \text{ \AA}$ ergibt. Dies könnte "passen", da drei Rhenium-Gittervektoren eine Breite von $13,35 \text{ \AA}$ ($3 \times 4,45 \text{ \AA}$) ausmachen.

Für das gezeigte Modell der (1x3)-Phase, das einem Au-Bedeckungsgrad von $4/3$ entspricht, fand L. Messahel einen Pendry R-Faktor von 0,31 [47]. Es sei angemerkt, dass für ein Modell mit einem zusätzlichen Goldatom - wie bei der (1x4)-Phase - ein niedrigerer Pendry R-Faktor von 0,21 gefunden wurde (der statistische Fehler betrug 0,03). Aus den schon bezüglich der (1x4)-Phase genannten Gründen und angesichts der hier vorliegenden Messungen ist dieses Modell, das einen Goldbedeckungsgrad von $\theta_{\text{Au}} = 5/3$ widerspiegeln würde, aber eher unwahrscheinlich. Es besteht die Möglichkeit, dass sich während der damaligen (I,V)-Messungen schon ein minimaler Teil des Goldes auf der Oberfläche in die dominierende (1x4)-Phase umgewandelt hatte, was zu einer leichten Abwandlung der I-V-Kurven gegenüber der reinen (1x3)-Phase geführt und sich entsprechend auf die LEED-Rechnungen ausgewirkt hat.

Es wäre prinzipiell möglich und sicher sinnvoll, unsere RTM-Bilder sowie die auftretenden (1xn)-Phasen durch quantenchemische Minimalenergierechnungen zu überprüfen. Allerdings ist dabei die Berechnung der Oberfläche mit der geringsten Energie nur der eine Teil der Aufgabe; zusätzlich und vordringlich müssten RTM-Rechnungen durchgeführt werden, aus denen hervorgeht, wie die Au/Re-Oberflächen bei der Rastertunnelmikroskopie grundsätzlich abgebildet werden. Dies erscheint aufwendig und wird selbst bei hohem Rechenaufwand nicht immer eindeutig sein, wie sich z. B. bei früheren Untersuchungen der Grup-

pe Diebold an der $\text{TiO}_2(011)$ -Oberfläche [vgl.: 159, 160 mit 161] gezeigt hat und ich bereits im Anhang meiner Diplomarbeit erläutert habe [50].

4.2.3.2 Die (1x5)- und (1x6)-Phase sowie die geschlossene Bilage [(1x1)-Phase]

Erhöht man die Bedeckung weiter über $\theta_{\text{tot}} = 1,60$ hinaus, finden sich die entsprechenden (1x5)- und (1x6)-Phasen, die aber lokal vereinzelt auch schon bei niedrigeren Bedeckungen auszumachen sind. Die Existenz solcher Inhomogenitäten erklärt die Streifen, die in den LEED-Bildern zwischen den Reflexen in [0001]-Richtung erscheinen, insbesondere dann, wenn nicht der optimale totale Bedeckungsgrad, welcher der entsprechenden (1xn)-Phase entspricht, vorliegt. Solche Streifen werden bekanntlich durch mangelhafte Periodizitäten in der entsprechenden Richtung verursacht.

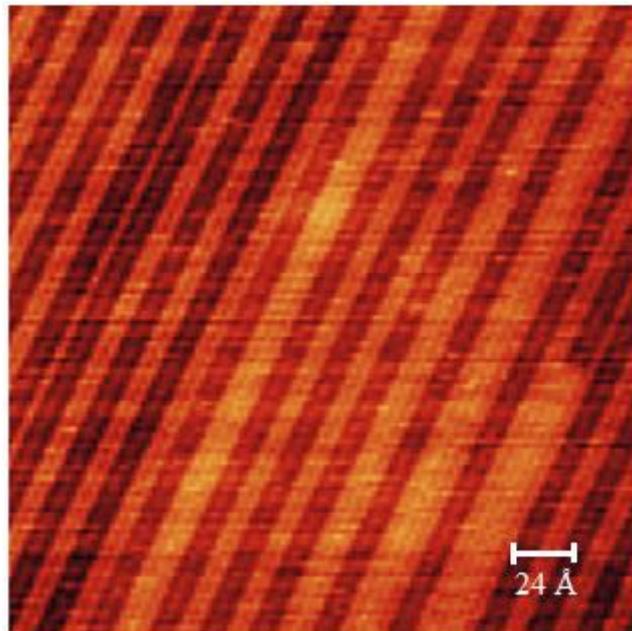


Abbildung 46: Verschiedene koexistierende Gold (1xn)-Phasen auf der Rheniumoberfläche ($237 \text{ \AA} \times 237 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Alle (1xn)-Phasen des Goldes auf der Rhenium(1010)-Oberfläche können offenbar mit einem einzigen Strukturmotiv beschrieben werden, das in [0001]-Richtung aus bilagenartigen Erhebungen mit (n-1) unteren Goldreihen und (n-2) oberen Goldreihen besteht, gefolgt von einer unbesetzten Reihe, dann einer einzelnen

Goldreihe und wieder einer unbesetzten Reihe, während in [1210]-Richtung die Periodizität des Substrats beibehalten wird. Eine im genannten Sinne „untere“ Reihe hat unmittelbaren Kontakt zur Re-OF, eine „obere“ Reihe liegt bereits auf seitlich benachbarten Au-Atomreihen auf. Somit weisen die Goldatome in [1210]-Richtung den Rheniumgitterabstand von $2,761 \text{ \AA}$ auf und sind gegenüber dem Volumenwert des Goldes ($2,88 \text{ \AA}$ [154]) deutlich komprimiert, was zu starken elastischen Spannungen führen dürfte. Diese können offenbar durch laterales Ausweichen in [0001]-Richtung zu den unbesetzten Reihen hin und ggf. vertikal durch eine leichte Wellung (Buckling) ausgeglichen werden. Somit sind Relaxationen und kleinere Abweichungen von den strengen pseudomorphen Positionen nicht unwahrscheinlich. Dieses wurde von L. Messahel bei ihren LEED-Struktur-Berechnungen auch in gewissem Umfang schon berücksichtigt. Für höherzahlige ($1 \times n$)-Phasen nimmt die Möglichkeit zum lateralen Ausgleich (also einem Ausweichen in benachbarte Gräben) aufgrund der wachsenden Strukturlänge in [0001]-Richtung ab, so dass eine nochmalige Steigerung der Oberflächenenergie und damit der elastischen Spannungen zu erwarten ist.

Gelingt bei der Präparation eine Golddeposition von exakt 2 globalen Monolagen, so lösen sich die ($1 \times n$)-Phasen auf, und man kann man auf der Oberfläche ausge dehnte, perfekt orientierte pseudomorphe Bilagen-Bereiche beobachten. Ein Beispiel zeigt die folgende Abbildung. Das zugeordnete LEED-Bild zeigt eine klare (1×1)-Struktur, wie sie bei einer pseudomorphen Phase zu erwarten ist. Hier ist keine laterale Relaxation mehr möglich, so dass anzunehmen ist, dass die Bilage die höchste Oberflächenenergie hat. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass man hier, wie auch schon von C. Pauls angemerkt [44], eigentlich den Gitterabstand von rekonstruierten Goldoberflächen mit dem Rheniumgitterabstand vergleichen müsste und nicht den Volumenabstand, da nach Ibach [162] das Kriterium für das Auftreten von Pseudomorphie ein minimaler Misfit zwischen der hypothetischen (rekonstruierten) Goldoberfläche und dem Rheniumsubstratgitter und *nicht* die Volumengittergeometrie des Goldes entscheidend ist. Somit kann ein Goldfilm auf einem fremden Substrat geringeren Spannungen ausgesetzt sein als Gold auf einem Goldsubstrat (vgl. die zahlreichen Goldoberflächenrekonstruktionen Kap. 4.2.4).

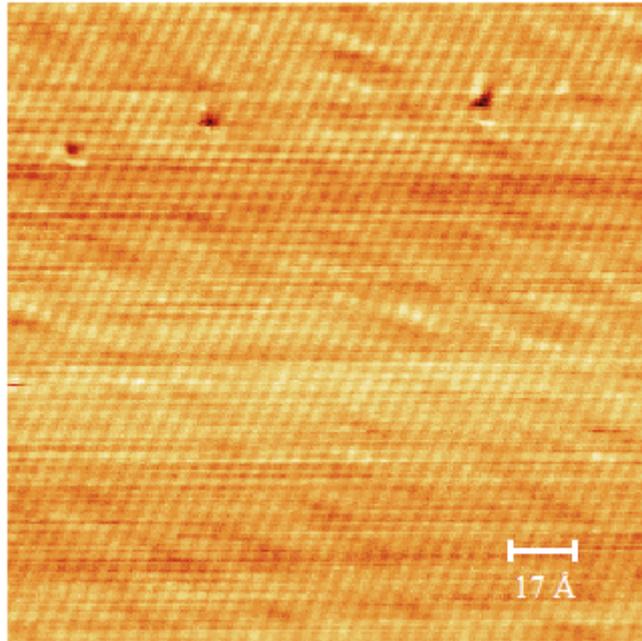


Abbildung 47: pseudomorpher Bilagen-Goldfilm bei einer globalen Bedeckung von 2 Monolagen ($170 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

4.2.3.3 Vergleiche mit Goldfilmen auf der Ruthenium(1010)-Oberfläche und einigen weiteren Oberflächen

Bei einem Vergleich mit ähnlichen Systemen, über die in der Literatur berichtet wurde, fällt einem sofort das ebenfalls im hcp-System kristallisierende Schwermetall Ruthenium ein, für das wegen seiner katalytischen Wirksamkeit zahlreiche Untersuchungen vorliegen (vgl. Kap. 1).

Goldschichten auf Ruthenium wurden sowohl in der Arbeitsgruppe Christmann [31, 163] als auch durch Park [30], Poulston et al. [164] und Schröder et al. [32, 34] untersucht. Zwischen der Rhenium(1010)-Oberfläche und der Ruthenium(1010)-Oberfläche bestehen wie oben erwähnt einige Gemeinsamkeiten. Auch bei Gold auf Ruthenium konnte keine Legierungsbildung nachgewiesen werden, da die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen gering ist, was sich auch aus der im Vergleich zum Gold hohen Gitterenergie des Ru ableiten lässt. Ruthenium verfügt im Vergleich zum Rhenium über etwas kleinere Gitterparameter ($a = 2,695 \text{ \AA}$ und $c = 4,27 \text{ \AA}$ [165]). Zudem liegt auch beim Ruthenium die (1010)-Oberfläche in der A-Terminierung vor (vgl. Kap. 2.1.2), so dass sich insgesamt eine ähnliche Oberflächenmorphologie ergibt. Die freien Oberflächen-

energien beider Metalle sind mit $4,6 \text{ J m}^{-2}$ für das Rhenium und $4,2 \text{ J m}^{-2}$ für das Ruthenium relativ hoch [152].

Auch auf der Ru(1010)-Oberfläche wächst das Gold in Ketten in [1210]-Richtung auf, allerdings bilden sich diese dort schon bei Raumtemperatur [164]. Die Ketten wandeln sich ab einer totalen Bedeckung von 0,5 ML durch Heizen auf Temperaturen über 500 K in Überstrukturen mit $(1 \times n)$ -Periodizität um $(n=3,4,5,6)$, denen aber lokale Bedeckungsgrade von $\theta \geq 1,33 \text{ ML}$ zugewiesen werden. Dabei entstehen Goldinseln mit einem höheren lokalen Bedeckungsgrad (z. B. 1,33 ML für die (1×3) -Phase), innerhalb derer sich die entsprechenden Strukturen ausbilden. Allerdings konnten (1×1) -Strukturen oberhalb von $\theta = 0,5 \text{ ML}$ nicht beobachtet und damit pseudomorphes Wachstum ausgeschlossen werden. Es liegen also deutliche Parallelen zum Rhenium vor, sowohl bezüglich der $(1 \times n)$ -Phasen als auch zu deren lokalen Bedeckungen, allerdings gibt es auch Unterschiede wie das Fehlen der pseudomorphen Bilage (Fehlen der (1×1) -Struktur). Allerdings sei angemerkt, dass auf der basalen Ruthenium(0001)-Oberfläche durchaus eine pseudomorphe Bilage gefunden werden konnte [31, 32]. Die vermutliche Ursache dafür sind die kleineren Gitterparameter mit der Konsequenz eines größeren Misfits und daraus folgend deutlich höheren Oberflächenspannungen, weshalb die Goldatome speziell auf der Ru(1010)-Oberfläche keine pseudomorphe Bilage bilden können. Allerdings deutet eine in TDS-Experimenten nachgewiesene [164] und bei ca. 2 ML beginnende Multilagendesorption darauf hin, dass das Ruthenium eine dem Rhenium ähnliche, wahrscheinlich nur geringfügig geringere Menge an Goldatomen in der ersten und zweiten Adsorbatlage binden kann. Beim Ruthenium vollzieht sich oberhalb von 2 ML bis zu einer Bedeckung von 6 ML eine Umwandlung der $(1 \times n)$ -Phasen in ein kontinuierliches Streifenmuster, bis bei 15 ML im LEED Anzeichen für Facettierungen erkennbar sind.

Auch auf Pd(100) wurde jüngst mittels LEED-Untersuchungen ein pseudomorphes Wachstum des Goldes bis zu 10 ML nachgewiesen, wobei bis 3 ML nur eine (1×1) -Struktur sichtbar war, während sich danach eine (7×1) -Überstruktur zeigte [166]. Allerdings ist die Pd(100)-Oberfläche nur sehr bedingt mit der Geometrie des hier untersuchten Systems vergleichbar. Auf Platin wurde unabhängig von der Oberflächenstruktur schon in frühen Stadien der Golddeposition die Bildung von Au/Pt-Oberflächenlegierungen aufgrund von winkelaufgelösten Röntgenphoto-

elektronenspektroskopie-Messungen vorgeschlagen [167]. In jüngsten STM-Untersuchungen zum Wachstum von Gold auf Mo(110) wurde bei 300 K ein pseudomorphes Lagenwachstum des Goldes nachgewiesen, wobei sich im Submonolagenbereich einatomar hohe zweidimensionale Goldinseln mit einem durchschnittlichen geschätzten Durchmesser von 12-17 nm entlang der [001]- und [111]-Richtungen bilden [168].

4.2.4 Goldbedeckungen über 2 ML

Für Goldbedeckungen über 2 Monolagen konnte C. Pauls in seinen LEED-Untersuchungen Überstrukturreflexe einer (1x8)-Struktur beobachten, deren Intensität bei Steigerung der Bedeckung bis 3,5 ML steil anwuchs, ohne dass selbst nach dem Aufdampfen von 8 ML (also 4 Bilagen) die (1x8)-Phase verschwand oder eine Sättigung der Reflexintensität eintrat [44]. Die LEED-Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass die (1x8)-Struktur auf einer (1x1) pseudomorphen Bilage aufwächst.

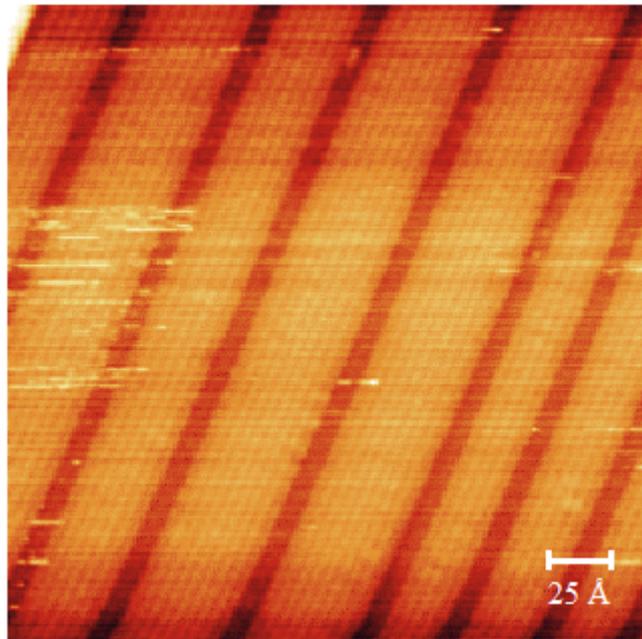


Abbildung 48: Diverse (1xn)-Strukturen (1x7, 1x8, 1x9, 1x11) bei einer totalen Bedeckung von 4 ML (250 Å x 250 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).

In RTM-Aufnahmen für Goldbedeckungen über 2 Monolagen finden sich zunächst für Bedeckungen bis 4 ML diverse lokale (1x n)-Strukturen, von denen mit steigender Bedeckung die (1x8)-Struktur die bevorzugte ist. Diese Strukturen folgen dem Muster der zuvor behandelten (1x n)-Phasen in der Art, dass die Bilage, um die erhöhten Oberflächenspannungen abzubauen, immer wieder von Goldeinzelreihen unterbrochen ist derart, dass auf beiden Seiten dieser jeweils die Goldreihe der zweiten Lage fehlt. Wären diese beiden Reihen vorhanden, erhielte man eine geschlossene Bilage.

Erhöht man die Goldbedeckung weiter über 4 Monolagen hinaus, findet sich dann übereinstimmend mit den LEED-Untersuchungen fast ausschließlich die (1x8)-Struktur. Ausnahmen treten nur gelegentlich an Stufenkanten und anderen Oberflächeninhomogenitäten auf. Die (1x8)-Struktur hat dabei eine Periodenlänge von 35,6 Å in [0001]-Richtung, was ziemlich genau dem Wert für acht Re-Gittervektoren ($8 \times 4,45 \text{ Å}$) entspricht.

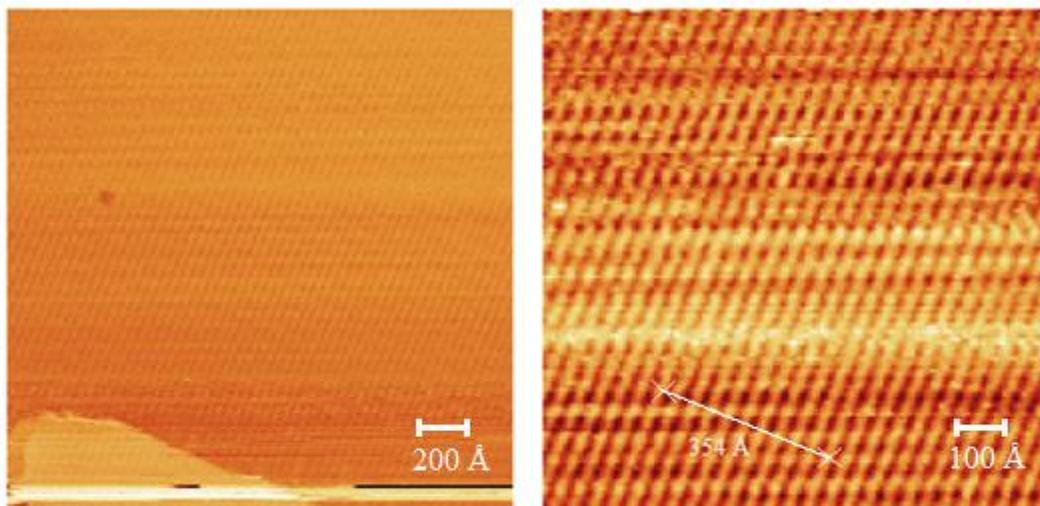


Abbildung 49: Die (1x8)-Struktur, die sich über einen großflächigen Bereich von 2000 Å x 2000 Å (links) und einen Bereich von 1000 Å x 1000 Å (rechts) erstreckt. Die hellen Streifen parallel zu den Bildkanten bei Abb. 49 rechts kommen durch experimentelles Rauschen zustande (beide bei: $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Ein entsprechend weitläufiger Bereich der Oberfläche, der mit der (1x8)-Struktur bedeckt ist, wird in Abbildung 49 gezeigt. Misst man hierbei zehn dieser Strukturen aus, kommt man auf eine Distanz von 354 Å, was nahe am Sollwert von 356 Å liegt, so dass die (1x8)-Periodizität hervorragend bestätigt ist.

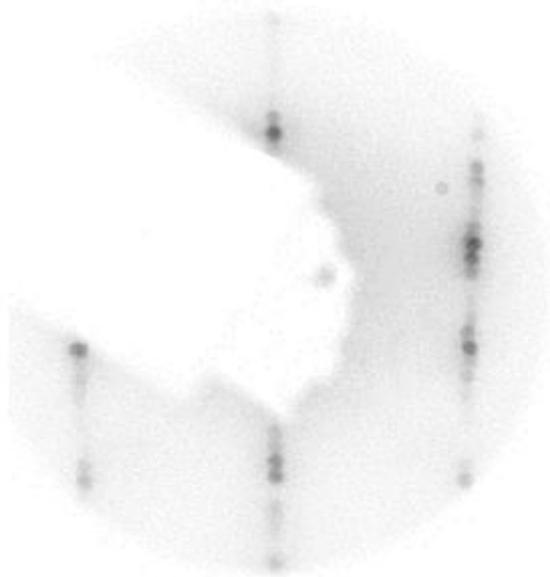


Abbildung 50: Aufnahme der (1x8)-LEED-Phase in der RTM-UHV-Kammer bei einer Bedeckung von 8 ML. ($E_p = 76$ eV). Die Aufnahme wurde für ein besseres Printergebnis mit einem Bildbearbeitungsprogramm invertiert.

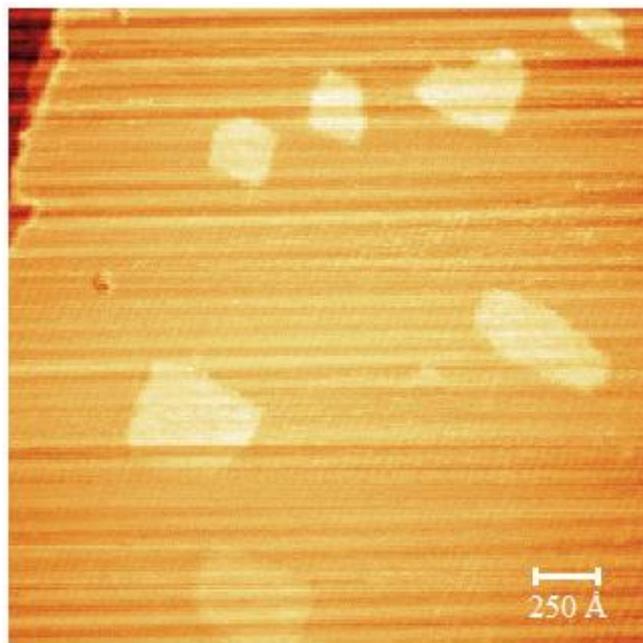


Abbildung 51: Bildung von Goldinseln auf der (1x8)-Struktur bei einer Bedeckung von 64 ML ($2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Erstaunlich ist, dass die (1x8)-Struktur bis zu sehr hohen Bedeckungen von 60 Monolagen gefunden wird. Erst ab einer Bedeckung von ca. 64 ML konnte das Wachstum von kompakten 3D Goldinseln beobachtet werden, die wahrscheinlich

aus fcc-artig aufwachsenden Goldkristalliten bestehen; in den RTM-Aufnahmen sind leider keine Strukturdetails auflösbar, was andererseits ein Indiz für dichtgepacktes Volumen-Gold sein könnte.

Es stellt sich die Frage, warum es so lange dauert, bis das Gold zu seiner eigenen Struktur findet und in der Lage ist, die durch die Gitterfehlanpassung auftretenden Spannungen auszugleichen. Dazu sei zunächst angemerkt, dass selbst reine Goldeinkristallobersflächen regelmäßig rekonstruieren [169]. Bei der Au(110)-Oberfläche zeigen sich z. B. (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen [170, 171 u. 172, 173], die Au(100)-Oberfläche scheint gegenüber einer ursprünglich vorgeschlagenen (5x1)-Rekonstruktion [170] in eine hexagonale (5x20)-Struktur zu rekonstruieren [174, 175], wobei noch diverse weitere Rekonstruktionen vorgeschlagen wurden: (5 x 20) mit Rotation [176], c(26 x 68) [177], (24 x 48) mit Rotation [178] und eine hexagonale (28 x 5)R0.6°Struktur [179].

Für die Au(001)-Oberfläche wurde kürzlich eine hexagonale c(28 x 48)-Rekonstruktion gefunden [180], und sogar die Au(111)-Oberfläche rekonstruiert in der bekannten Chevron-(23 x $\sqrt{3}$)-Struktur [181, 182]. Normalerweise sind (111)-Oberflächen dicht gepackt und sollten überhaupt nicht rekonstruieren. Gold ist das einzige Element mit einer (fcc)-Kristallstruktur, bei dem auch die dichtgepackte (111)-Fläche unter UHV-Bedingungen rekonstruiert [183]. Aus der Vielzahl an Rekonstruktionen der Au-Oberflächen lässt sich schließen, dass gerade Goldflächen offenbar inhärent instabil sind, und auch die bei unseren Au-Schichten auf der Rhenium(1010)-Oberfläche beobachtete (1x8)-Phase ist ohne weiteres als eine solche rekonstruierte Phase aufzufassen, die es offenbar ermöglicht, über einen großen Bedeckungsgradbereich, also viele Au-Schichten hinweg, Gitterspannungen effektiv abzubauen. Nichtsdestoweniger erscheint es ziemlich verwunderlich, dass es nicht eher gelingt, das charakteristische Goldvolumen-Gitter aufzubauen, das dann möglicherweise eine (110)-Orientierung mit (1x2)- oder (1x3)-Rekonstruktion aufweisen sollte, wie man das von kompakteren Au(110)-Oberflächen her kennt [172].

Ein Aspekt, der in der Literatur seit einiger Zeit auf großes Interesse stößt, ist, ob man durch Epitaxie ein Metall möglicherweise in einer anderen als der arteigenen Gitterstruktur aufbauen kann. Dies gilt vor allem für Eisen- und Kobalt-Filme, bei denen versucht wurde und wird, durch Fe- bzw. Co-Abscheidung auf fcc(100)-

Oberflächen von Kupfer [103-108] oder Silber [108-113] fcc-artige Fe- bzw. Co-Schichten mit dann besonderen magnetischen Eigenschaften zu erzeugen. In unserem Falle wäre es z. B. denkbar, durch epitaktische Abscheidung auf der hcp-Rheniumfläche Gold in dieser Kristallstruktur zu generieren.

Eine weitere Überlegung ist, dass der Kovalenz-Radius des Goldes mit $1,36 \text{ \AA}$ [154] unterhalb des Metall-Atomradius des Volumenkristalls von $1,44 \text{ \AA}$ liegt. Oberflächenatome weisen bekanntlich eine geringere Koordination als Volumenatome auf, und daher sollte hier für eine spannungsfreiere Anpassung an der Oberfläche eine geringere Bindungslänge auftreten als im Volumenkristallgitter. Dies könnte dadurch begünstigt werden, dass Elektronenladung partiell von den Oberflächenatomen an die volumenseitigen Nachbarn transferiert und damit der effektive Ionenradius verringert wird. Für die rekonstruierte Au(110)-Oberfläche wurde eine Kontraktion der Bindungslängen der ersten Lage von 15-20% gegenüber den Volumenwerten nachgewiesen [172, 184]. Somit könnten die entsprechenden Oberflächenrekonstruktionen auch aus diesem Grund zu einem Abbau von Oberflächenspannungen beitragen. Mit anderen Worten: Durch die Rekonstruktion wird die Oberflächenenergie etwas reduziert, da elastische Spannungen besser ausgeglichen werden und die resultierende Energieabsenkung die Energieerhöhung durch die Gitterfehlpassung unter Umständen mehr als kompensiert. Folglich könnte also auf der Rheniumoberfläche die Oberflächenenergie sogar geringer sein als die der zahlreichen charakteristischen bei den niedrigindizierten Goldoberflächen beobachteten Rekonstruktionen.

4.2.5 Alterungs- und Diffusionserscheinungen bei aufgedampften Goldfilmen; Kontaminationseffekte

Im folgenden Abschnitt soll noch auf Alterungs- und Agglomerationsprozesse der Goldfilme eingegangen werden, die von der Temperatur und der aufgetragenen Materialmenge abhängig sind und je nach Ausmaß die experimentellen Phänomene deutlich verändern können.

In diesem Zusammenhang muss dringend darauf hingewiesen werden, dass nach früheren Untersuchungen das Wachstum und die Morphologie der Au-Filme zum Teil erheblich durch Koadsorption z. B. von Kohlenmonoxid beeinflusst werden kann (vgl. Kap. 4.2.5.2). Ähnliches wurde auch an Silberfilmen durch V. Scherf beobachtet [43]. In seiner Dissertation hat insbesondere C. Pauls [44] überzeugend dargelegt, dass der von adsorbiertem CO ausgeübte zweidimensionale Spreitungsdruck das Zusammenwachsen von Au-Film-Strukturen auslösen oder auch beschleunigen kann. Das Ausmaß dieses Effekts ist vom Restgasdruck, genauer gesagt vom Kohlenmonoxid-Anteil dieses Druckes abhängig, der hier meist $p = 3 \times 10^{-11}$ mbar betrug. Der Einfluss von koadsorbiertem Wasserstoff ist ein weiterer Faktor, der insbesondere bei den nachfolgend beschriebenen Sauerstoff-Adsorptionsuntersuchungen eine gewisse Rolle spielen kann, doch ist diese sicher nicht so bedeutsam wie bei CO, da H₂ bereits oberhalb von 400-500 K vollständig von der Oberfläche desorbiert.

Insgesamt muss damit gerechnet werden, dass die thermische Diffusion des Goldes auf der Oberfläche durch Kontaminationseffekte beeinflusst werden kann. Diese Effekte wären nur vermeidbar, wenn die entsprechenden aktiven Gase, speziell CO, im Restgas unter jegliches Limit gesenkt werden könnten. Sobald aber CO im Restgas vorhanden ist, lassen sich Kontaminationseffekte nicht generell ausschließen. Allerdings sei hinzugefügt, dass sie sich durch geeignetes sauberes, schnelles und geschicktes Experimentieren in vielen Fällen minimieren lassen.

Grundsätzlich konnten in der hier vorliegenden Arbeit alle früheren diesbezüglich gemachten LEED-Beobachtungen verifiziert werden, und es gelang zusätzlich erstmals auch, sie mit Rastertunnelmikroskopie zu studieren.

4.2.5.1 Thermisch induzierte Alterung und Au-Diffusion

Zunächst wollen wir uns den Alterungs- und Diffusionseffekten zuwenden, bei denen die oben genannten Kontaminationseffekte durch die Wahl entsprechender sauberer experimenteller Bedingungen möglichst gering gehalten wurden; danach wird insbesondere auf das CO- bzw. C-Kontaminationsproblem eingegangen.

Überlässt man Rheniumoberflächen, die mit weniger als zwei Monolagen Gold bedampft wurden, bei Raumtemperatur einige Zeit lang sich selbst, zeigen sie einen Alterungsprozess derart, dass sich sämtliche $(1 \times n)$ Phasen allmählich in eine (1×1) Phase umwandeln, wie man am langsamen Verschwinden der LEED-Zusatzreflexe erkennen kann. Das deutet darauf hin, dass schon bei 300 K innerhalb der Au-Filme Diffusionsvorgänge ablaufen. Je höher dabei die aufgebraachte Goldmenge (unter 2 ML) ist, desto schneller erfolgt dieser Vorgang.

Die Goldatome besitzen somit vermutlich schon bei Raumtemperatur eine ausreichende Mobilität, wobei die Wanderung vorwiegend entlang der Gräben geschieht, wie es häufig auch bei fcc-artigen Oberflächen beschrieben wurde [155, 185, 186].

Weiterhin scheinen schon bei kleinen Bedeckungen überraschend hohe attraktive Au-Au-Wechselwirkungen ein Zusammenwachsen des Goldes zu Inseln oder Aggregaten zu begünstigen.

Die folgenden beiden LEED-Aufnahmen zeigen exemplarisch ein und dieselbe Oberfläche vor und nach dem Alterungsprozess. Dazu war die Probe mit einer zuvor präparierten Au- (1×3) -Phase einige Stunden bei Raumtemperatur und einem Restgasdruck von $p_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-10}$ mbar sich selbst überlassen worden.

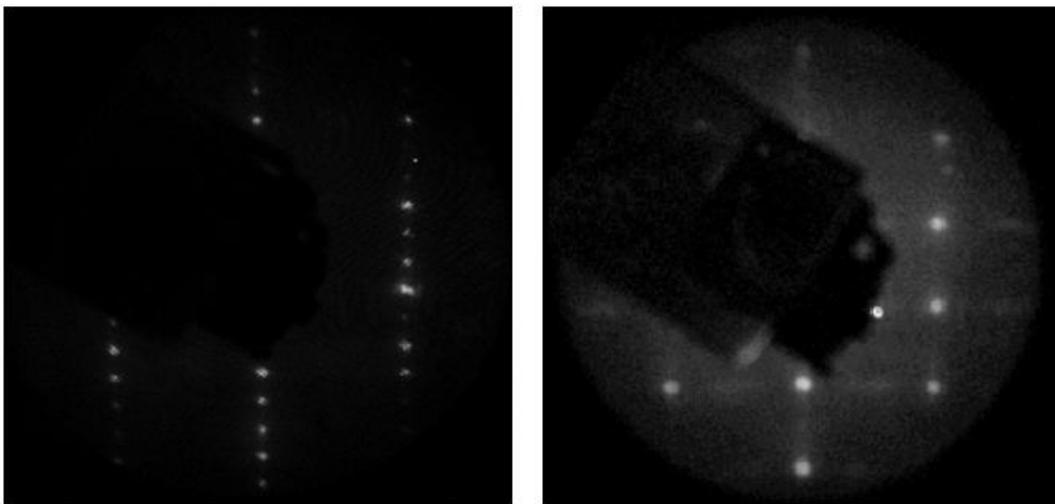


Abbildung 52: LEED-Bild einer frisch präparierten (1×3) -Phase (links) und nach dem Alterungsprozess (rechts) ($E_p = 115$ eV). Nur die rechte Aufnahme zeigt die in beiden orthogonalen Kristallrichtungen verlaufenden schwachen Streifen.

Das LEED-Bild ändert sich dabei von einem (1x3)- zu einem (1x1)-Muster mit Streifen, die sowohl in [0001]- wie auch in [1210]-Richtung verlaufen, wobei sich zum Teil Streifen-Verdickungen in $\frac{1}{2}$ - bzw. $\frac{1}{3}$ - Positionen zeigen, was auf zusätzliche Strukturen mit einer gewisse Fernordnung hinweist, die im nächsten Kapitel besprochen werden. Derselbe Effekt zeigt sich auch bei der (1x4)-, der (1x5)- und der (1x6)-Phase.

In RTM-Bildern, die während des Alterungsprozesses aufgenommen wurden, zeigen sich dabei sehr starke Oberflächen-Inhomogenitäten: So erkennt man Bereiche, bei denen sich die Oberfläche bereits zu einer pseudomorphen Bilage schließt, während das Gold auf anderen Flächenbereichen zu verschwinden scheint.

Abbildung 53 zeigt einen Bereich eines Au-Films während der Alterung, bei welcher eine bei Raumtemperatur irreversible Umwandlung von der (1x3)- über die (1x4)- bis hin zur (1x1)- Phase erfolgt und sich so auf einigen Oberflächenbereichen allmählich eine geschlossene Bilage (vgl. Abb. 47) ausbildet, während auf den anderen Flächenbereichen Au-Atome verschwinden und die freie Rheniumoberfläche wieder zum Vorschein kommt. Global ändert sich bei diesem Vorgang der Au-Bedeckungsgrad natürlich nicht, aber es kommt durch Diffusion zu ganz signifikanten Unterschieden im lokalen Bedeckungsgrad θ_{lok} .

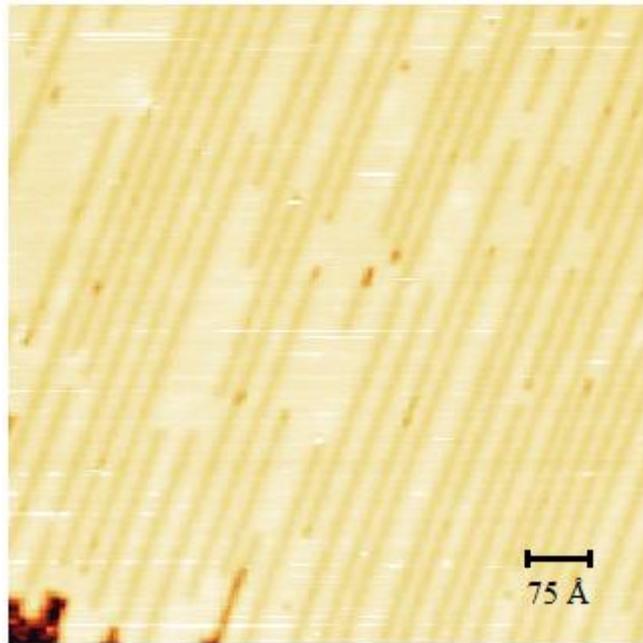


Abbildung 53: Bereich eines Au-Films während der Alterung ($750 \text{ \AA} \times 750 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Dies belegt eindeutig, dass Goldatome auch schon bei 300 K recht beweglich sind und über die Oberfläche per Diffusion ziemlich weite Distanzen überbrücken können, um sich an energetisch vorteilhaften Oberflächenpositionen anzulagern bzw. wegen der attraktiven Wechselwirkungen dichte Bilageninseln zu bilden.

Aus den RTM-Aufnahmen lassen sich dabei gewisse Rückschlüsse auf die Diffusionsmechanismen ziehen: Zunächst verschwinden aus den $(1 \times n)$ -Strukturen einzelne oder einige zusammenhängende Reihen entlang der $[1210]$ -Richtung, bis die Oberfläche zu regelrechten Löchern aufbricht, in denen die reine Rheniumoberfläche wieder freigelegt ist (Abbildungen 54 und 55).

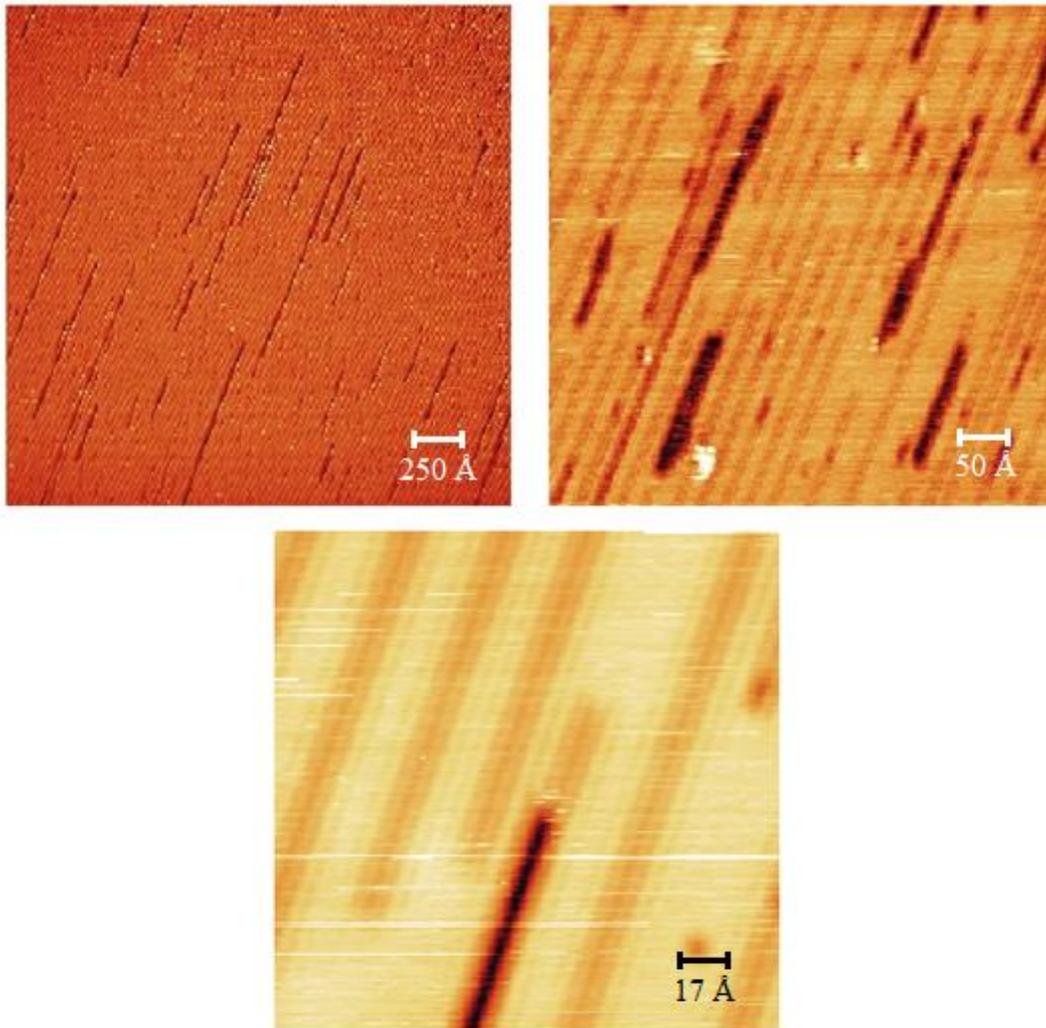


Abbildung 54: Verschwinden bzw. Auffüllen einzelner und mehrerer Goldreihen während der Diffusionsprozesse innerhalb der mit Gold bedeckten Oberfläche. Von links oben nach rechts unten 2500 Å x 2500 Å, 500 Å x 500 Å, 171 Å x 171 Å (alle bei: $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Das aus den Reihen entfernte Gold wandert dann über die Oberfläche und füllt an anderer Stelle die entsprechenden Goldstrukturen zu geschlossenen Bilagenbereichen auf. Es besteht die Möglichkeit, dass das Gold dabei Zwischenstadien einnimmt, wo sich ein gewisser Vorrat an Au-Atomen in einem anderen Bindungs-Zustand befindet, aus dem heraus dann die energetisch günstigeren Gold-Adsorptionsplätze gefüllt werden.

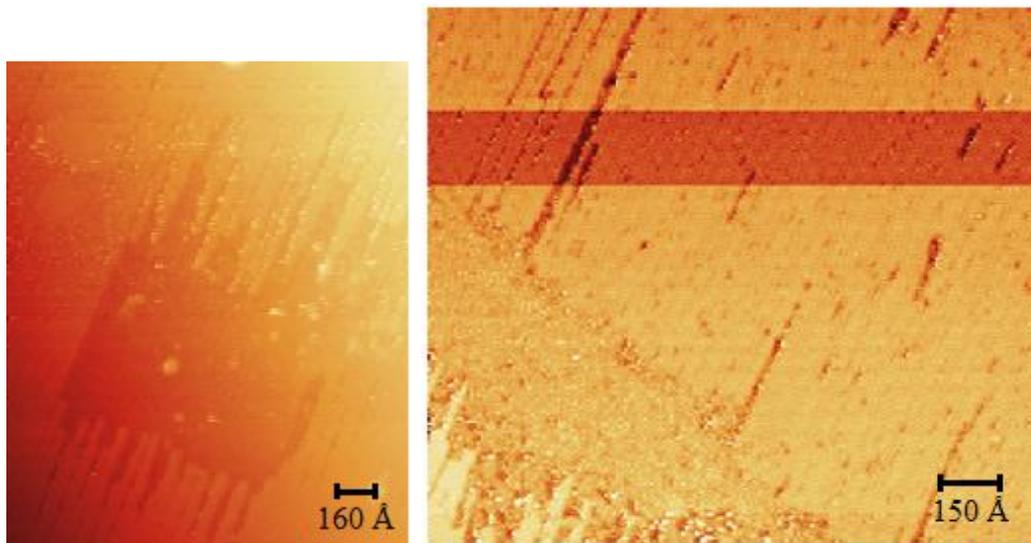


Abbildung 55: Links: fehlende Goldreihen haben sich zu einem großen „Loch“ in der goldbedeckten Oberfläche entwickelt ($1580 \text{ \AA} \times 1920 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: Gold-„Reservoir“ links unten an einer Stufenkante, aus dem heraus der Massentransport während der Diffusion erfolgen könnte ($1500 \text{ \AA} \times 1350 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Bei Raumtemperatur sollte die Wanderung der Goldatome entlang der $[1210]$ -Richtung aufgrund einer zu erwartenden geringeren Migrationsbarriere [185] begünstigt sein, was durch die vielen fehlenden Reihen in den RTM-Aufnahmen in dieser Richtung untermauert wird. Wenn man so will, hat man es hier gewissermaßen mit einem extremen Wert des in Kap. 4.2.2 erwähnten „Anisotropy Ratio“ (AR) für die Fehlreihen und sich bevorzugt erst länglich in $[1210]$ -Richtung schließenden Bilagenbereiche zu tun, wobei eine große Anisotropie in der Diffusion auf eine kinetische Kontrolle bei der Goldwanderung hindeutet.

Trotz dieses für niedrigere Temperaturen typischen kinetischen Effektes scheint das Gold allerdings auch hinreichend mobil zu sein, um große Bilageninseln zu bilden. Auch finden sich keine für ein diffusionsbegrenztes Wachstum (diffusion limited aggregation, DLA-Modell [187, 188]) typischen stark verästelte Strukturen (brownsche Bäume). Das Entstehen großer Aggregate ist üblicherweise ein Phänomen, das durch höhere Temperaturen und somit höhere Diffusionsgeschwindigkeiten begünstigt wird. Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, begünstigt ein Energiegewinn, der mehr als dreimal so groß ist wie zur vollständigen zweidimensionalen Kompression des Goldfilms erforderlich [44], diesen Prozess.

4.2.5.2 Der Einfluss der Koadsorption von CO aus dem Restgas

Bei im UHV aufgedampften Au- und Ag-Filmen [43, 44, 46] hat sich immer wieder gezeigt, dass insbesondere koadsorberendes CO, vermutlich aber auch Kohlenstoffverunreinigungen, die durch CO-Dissoziation gebildet werden [49], Wachstum und Morphologie stark modifizieren können. Deshalb muss vordringlich auch auf diese Kontamination eingegangen werden.

Zur Vermeidung solcher CO-Kontaminationseffekte bei der Untersuchung der (1x n)-Phasen traf C. Pauls bei seinen Experimenten besondere Vorkehrungen für eine möglichst schnelle Datenerfassung nach der Au-Filmpräparation und gegen eine Kontamination mit CO. So wurde die vor dem LEED-Schirm befindliche Probe zwecks CO-Desorption noch einmal kurz auf 900 K geheizt und dann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff möglichst rasch abgekühlt, um während der Abkühlung auch die Readsorption von CO zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurden die LEED-Bilder zudem bei der relativ hohen Temperatur von 400 K aufgenommen, bei der die molekulare CO-Adsorption stark inhibiert ist [49].

Erst bei Beachtung all dieser Vorsichtsmaßnahmen konnte C. Pauls die (1x3)-Reflexe über den relativ großen Bedeckungsgradbereich von 0,3 - 1,3 beobachten, während A. Vollmer in ihren früheren Messungen [46] die (1x3)-Struktur nur beim Heizen der Probe sah, und bereits beim Abkühlen nur noch die (1x4)-Phase finden konnte, die sich unter CO-Einfluss rasch durch Kompression der (1x3)-Strukturen in (1x4)-Inseln bildet. Diese durch Heizen bzw. Abkühlen bedingte (1x3) \leftrightarrow (1x4) Umwandlung ließ sich mehrmals wiederholen, was seinerzeit zu Spekulationen über einen entsprechenden entropiegebundenen Phasenübergang geführt hatte, da die dominante Rolle von CO damals noch nicht bekannt war.

Nach A. Vollmer fand auch C. Pauls bei Raumtemperatur eine allmähliche Transformation der (1x3)-Phase zunächst in die (1x4)-Phase und schließlich in eine (1x1)-Struktur. Auch er konnte durch Heizen auf 700 K innerhalb weniger Minuten eine Rückumwandlung der (1x4)-Struktur in die ursprüngliche (1x3)-Struktur herbeiführen, indem nämlich das CO desorbierte.

Darauf folgend wurden die durch CO-Adsorption hervorgerufenen Strukturänderungen der Goldfilme von ihm genauer untersucht. Dabei zeigte sich, dass unter CO-Einfluss die Kompression deutlich begünstigt ist. Die Umwandlung einer

(1x3)-Phase in die (1x1)-Phase ist aufgrund eines Energiegewinns durch CO-Adsorption an die durch Verdichtung der Au-Inseln freiwerdende reine Rheniumoberfläche von 0,41 bis 0,48 eV pro Einheitszelle ein deutlich exothermer Vorgang [44].

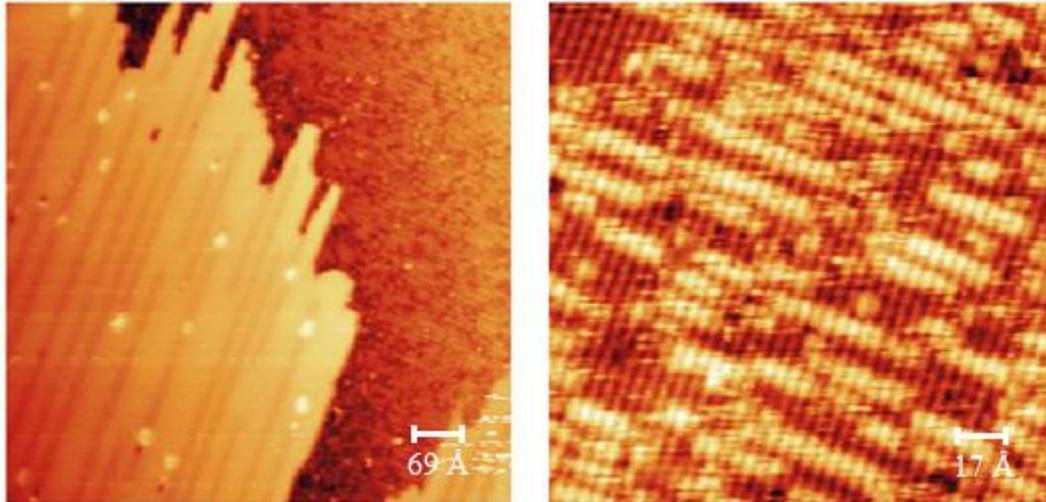


Abbildung 56: Angrenzend zu sich formierenden Bilagen befindliche Strukturen. Links: $685 \text{ \AA} \times 685 \text{ \AA}$ ($I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$ ($I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Angrenzend zu den Bereichen, in denen sich lokal Bilagen ausbilden, erkennt man in RTM-Aufnahmen interessanterweise zusätzlich Material, das senkrecht zur [1210]-Richtung aufwächst, also über die charakteristischen Gräben hinweg, was übrigens die Streifen im LEED-Bild der Abb. 52 in dieser Richtung gut erklärt.

Diese „wurmartigen“ Segmente dehnen sich senkrecht über die (1x1)-Streifenstruktur der Rheniumoberfläche aus und haben eine Breite zwischen 11 und 14 Å, während sie eine durchschnittliche Länge zwischen 10 und 60 Å aufweisen, allerdings kommen vereinzelt auch kurze und fast kugelförmige Aggregate vor.

Insgesamt könnte es sich bei dieser nur teilweise geordneten Phase um eine Art Au-Vorläuferzustand handeln, der die Rheniumoberfläche in einem eng begrenzten Bedeckungsgradbereich und in räumlicher Nähe zu den sich zu Bilagen zusammenschließenden Bereichen bedeckt und sich dort anlagert. Besonders interessant sind die Triebkräfte, die für eine (wenn auch zum Teil stark gestörte) Fernordnung in [1210]-Richtung sorgen, während in [0001]-Richtung offenbar die Re-Periodizität übernommen wird.

Gerade diese Übernahme der Re-Periodizität spricht aber eher dagegen, dass die wurmartigen Gebilde eine echte Goldphase repräsentieren, da man die Goldatome eher in den Gräben statt direkt auf den Rheniumatomen erwartet. Eine derart starke Strukturierung mit der Re-Re-Gitterperiodizität würde man für die vergleichsweise großen Goldatome nicht erwarten, Kohlenstoffatome dagegen sind hinreichend klein, um sich mit der Rhenium-Periodizität abzusetzen. Folglich könnte es auch durchaus sein, dass es sich hierbei um CO-induzierte Kohlenstoffverunreinigungen auf der neben den Bilagenbereichen wieder freiwerdenden reinen Rheniumoberfläche handelt. Hierfür spricht auch die geringe Höhe der Strukturen von ca. 0,8 Å, die Struktur der LEED-Bilder (vgl. [49]) und natürlich auch sämtliche von C. Pauls gemachten Untersuchungen zum Spreitungsdruck des CO [44]. Damit CO diesen Spreitungsdruck ausüben kann, muss es natürlich auch an den freiwerdenden Stellen der Re-Oberfläche absorbieren können.

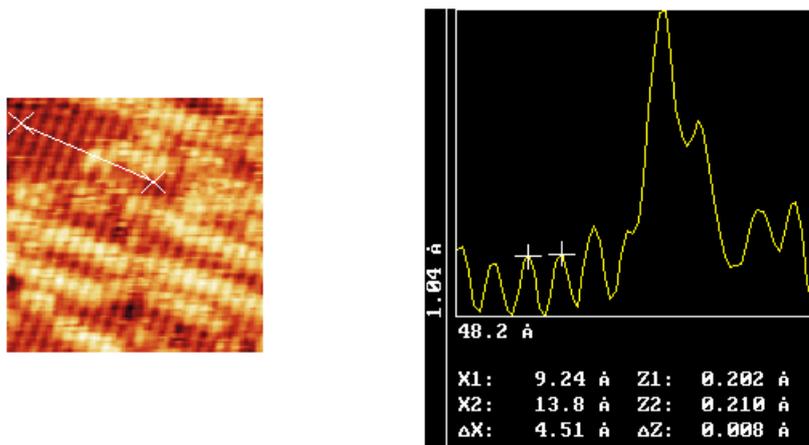


Abbildung 57: Höhenprofil über die Strukturen, die freien Bereiche weisen den Rheniumgitterabstand auf.

Zu einer Bewertung der Bedeutung der Kontamination der Oberfläche mit CO während der RTM-Experimente wurde zunächst versucht, das CO über TDS-Messungen zu erfassen. Die entsprechenden Experimente gestalteten sich aber aus den bereits in Kap. 3.1.2 kurz dargelegten Gründen sehr schwierig, da wegen der Bedingung, dass der Probenkristall zwischen Manipulator und Tunnelmikroskop hin- und her transferierbar sein musste, das Thermoelement nicht fest mit der Probe verschweißt werden konnte, sondern lediglich mit der Kristallaufnahmevorrichtung des Manipulators. Die Wärmezufuhr der eigentlichen Kristalloberfläche

war daher grundsätzlich mit Inhomogenitäten im Wärmeübergang und mit zeitlichen Verzögerungen behaftet, was eine Aufnahme von TD-Spektren mit ausreichender Reproduzierbarkeit verhinderte. Aus vielen Einzelmessungen war es aber möglich, bei bestimmten Temperaturen immer wieder auftretende Peaks mit charakteristischen CO-Desorptionszuständen zu identifizieren und einen Vergleich mit den von C. Pauls [44] an der reinen und mit definierten Au-Mengen bedeckten Rhenium(1010)-Oberfläche erhaltenen CO-Desorptionsspektren zu führen.

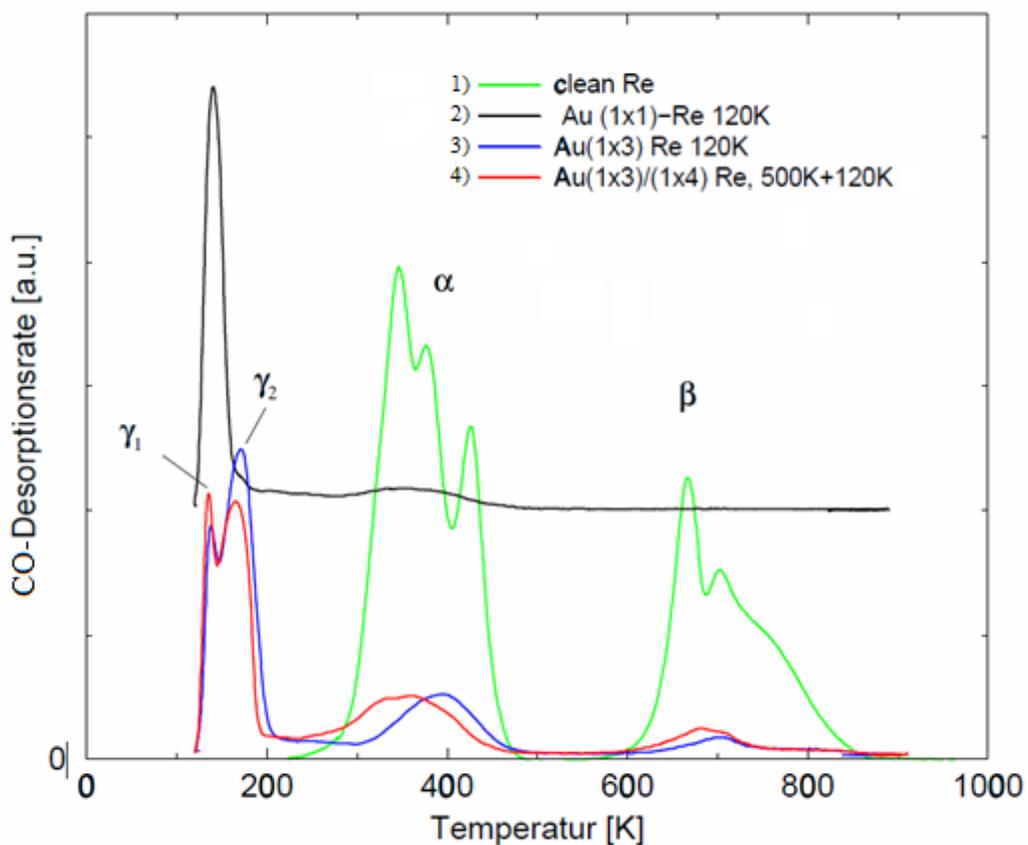


Abbildung 58: CO-Thermodesorptionsspektren, wie sie von C. Pauls von der reinen und der mit verschiedenen Au-Phasen bedeckten Re(1010)-Oberfläche erhalten wurden [44, 49]: 1) nach Adsorption von CO auf der reinen Rheniumoberfläche. 2) nach CO-Adsorption an einer auf 120 K abgekühlten Au(1x1)-Phase. 3) nach CO-Adsorption an einer auf 120 K abgekühlten Au(1x3)-Phase. 4) Hier wurde CO bei 500 K so lange adsorbiert, bis eine vollständige Umwandlung der (1x3)- in die (1x4)-Phase vollzogen war. Danach wurde die Probe auf 120 K gekühlt und anschließend weiteres CO adsorbiert. Dann wurde das CO-Thermodesorptionsspektrum gemessen.

Wie aus den Messungen von C. Pauls hervorgeht, desorbiert CO von der reinen Rheniumoberfläche aus α - und β -Zuständen. Die α -Zustände entsprechen dabei der Desorption von molekular adsorbiertem CO, während die β -Zustände, die erst oberhalb von 600 K auftreten, auf rekombinierendes dissoziativ adsorbierendes CO zurückzuführen sind. Nur bei den mit Gold bedampften Oberflächen treten dann noch zwei Tieftemperatur- γ -Zustände hinzu, die auf CO hinweisen, das auf „gemischten“ Au/Re-Plätzen bzw. der Oberfläche der Au-Filme der Bilage adsorbiert. Anders ausgedrückt: Die TDS-Daten zeigen, dass Au-Filme ab einer geschlossenen Bilage ((1x1)-Phase) schon bei 300 K nicht mehr mit CO bedeckt sein können, da die ursprünglich besetzten CO- γ -Zustände bei dieser Temperatur längst entleert sind.

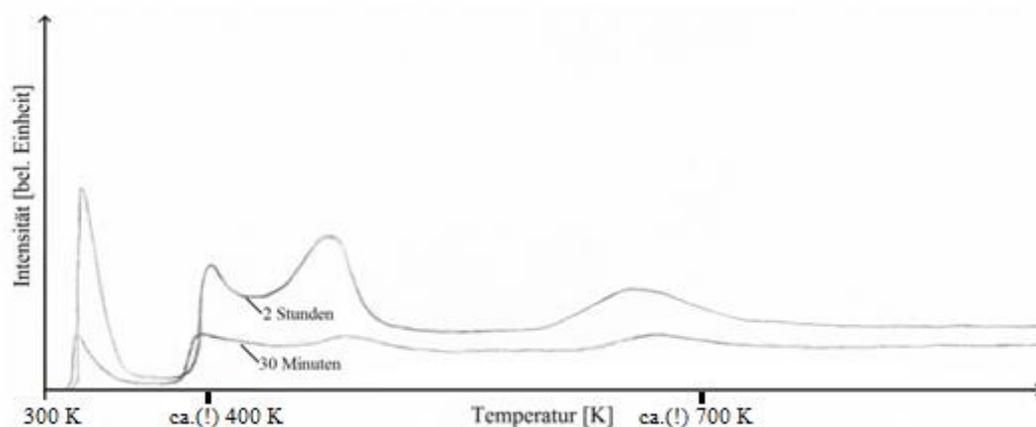


Abbildung 59: Beispiel zweier CO-TD-Spektren, die nach 30 Minuten bzw. nach 2 Stunden Stehenlassen in Restgasatmosphäre ($p_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-10}$ mbar) aufgenommen wurden. Der erste Peak knapp über 300 K kommt wahrscheinlich unter anderem durch von der Wendel der Elektronenstoßheizung desorbierendes CO zustande.

Da die Temperaturmessung ziemlich ungenau war, sind für die in der RTM-Kammer aufgenommenen Spektren keine absoluten Temperaturskalen wiedergegeben. Wie man in dem Spektrum allerdings erkennt, erfolgt ein deutlicher Anstieg der CO-Desorptionen in bestimmten Temperaturbereichen, wenn die Expositionszeit gegenüber dem CO-haltigen Restgas von 30 Minuten bis auf 120 Minuten ausgedehnt wird. Damit ist eindeutig nachgewiesen, dass sich während einer entsprechend lange dauernden RTM-Messung CO auf der Oberfläche anreichert, zum erheblichen Teil zwar wohl auch an verschiedenen Metalloberflächen der Halterung, aber auch auf der Re-Oberfläche, da die in Abb. 59 auftretenden Peaks

und ihr gegenseitiger Abstand auf der Temperaturskala durchaus ähnlich zu den Zuständen sind, wie sie C. Pauls in Abb. 58 dem CO zugeordnet hatte. Da aber auf der vollständig mit Gold bedampften Oberfläche kein CO mehr adsorbiert, dürften die in dieser Arbeit präsentierten RTM-Resultate für die (1x1)- und die (1x8)-Phase in keiner Weise von CO-Kontamination betroffen sein.

4.2.5.3 Goldabscheidung bei Raumtemperatur

Die Mobilität von Adatomen und somit z. B. die Dichte von Inseln ist auch von den experimentellen Parametern Temperatur und Aufdampftrate abhängig. Um die Mobilität und Diffusion der Goldatome bei Raumtemperatur zu beurteilen, wurden zuletzt einige Messungen durchgeführt, bei denen die Probe grundsätzlich bei 300 K gehalten wurde. Die Aufdampftrate betrug dabei 0,2 ML pro Minute.

So sieht man auf den RTM-Aufnahmen einer mit 1 ML (totale Bedeckung) bedeckten Fläche, dass die Rhenium-Terrassen in diesem Fall ziemlich inhomogen mit Goldinseln bedeckt sind. Man erkennt weiter, dass die Inseln nicht mehr rechteckig sind wie in Abb. 32, sondern eher rundliche Formen aufweisen und sich häufig berühren und zusammenwachsen (Koaleszenz). Die Inselgröße variiert sehr stark zwischen kleinen Inseln von ca. 20 Å Durchmesser bis hin zu großen Aggregaten, die über mehr als 100 Å ausgedehnt sind.

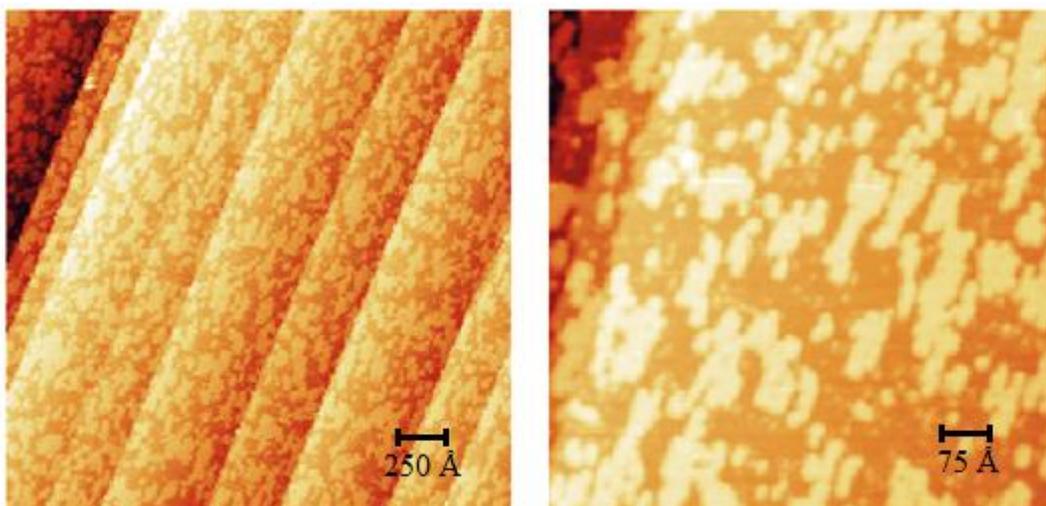


Abbildung 60: Goldfilm auf der Rheniumoberfläche, präpariert bei 300K ohne Tempn. Links: 2500 Å x 2500 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V). Rechts: 750 Å x 750 Å (I = 0,5 nA; U = 1 V).

Offenbar liegt keine strenge Ausrichtung der Au-Kristallite entlang der Hauptkristallachsen des Rheniums mehr vor (anisotrope Diffusion), allerdings gibt es immer noch eine gewisse Vorzugsorientierung, indem die Inseln insbesondere in der [1210]-Richtung eine langgezogene Form parallel zu dieser Richtung aufweisen. Die laterale Diffusion des Goldes ist also bei Raumtemperatur eingeschränkt, aber immer noch vorhanden.

Die vielen kleinen Aggregate zwischen den größeren, grob verästelte Strukturen zeigenden Inseln weisen auf einen teilweise diffusionsbegrenzten Wachstumsmechanismus hin. Hier wären Untersuchungen, ob sich bei niedrigeren Bedeckungen von z. B. 0,2 ML die typischen brownischen Bäume wie in [32] zeigen, sicherlich sinnvoll.

Da an den Stufenkanten kaum bevorzugte Materialabscheidung erkennbar ist, liegt offenbar immer noch überwiegend homogene Keimbildung vor. Für einen homogenen Nukleationsprozess spricht auch die gleichmäßige Verteilung der Inseln auf den Substratterassen. Eine heterogene Keimbildung nach dem „Step-Flow“-Mechanismus, wie sie z. B. für Silber auf Re(0001) [42] gefunden wird, ist nicht erkennbar, genauso wenig wie ein entsprechend hoher Massentransport, wonach nur eine Benetzung jeder zweiten Substratstufe mit Adsorbat erfolgt.

In LEED-Aufnahmen, die von den entsprechenden Filmen gemacht wurden, ist weiterhin das (1x1)-Muster der Rheniumgrundgitterreflexe zu erkennen. Allerdings findet sich ein stark erhöhter Untergrund, der durch die diffuse Elektronenstreuung an dem ungeordneten Film hervorgerufen wird. Dies bedeutet, dass die lokalen Periodizitäten innerhalb der einzelnen Inseln kaum miteinander korreliert sind und nahezu keine Fernordnung existiert.

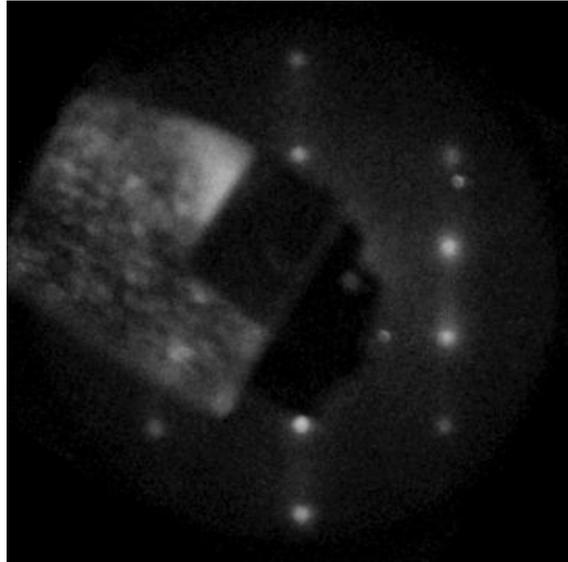


Abbildung 61: LEED-Bild eines ungetemperten Goldfilms auf der Rheniumoberfläche ($\theta_{\text{tot}} = 1$).

Wie aus Abbildung 62 ersichtlich, weisen die Goldinseln überwiegend Bilagenhöhe auf. Dies spricht erneut für die Instabilität der B-Terminierung dieser hcp-Oberfläche.

Selten lassen sich in den Aufnahmen allerdings auch kleinere Cluster finden, die nur eine Monolage hoch sind. Sehr vereinzelt wachsen diese kleinen Cluster auch auf größeren Bilagen-Inseln auf.

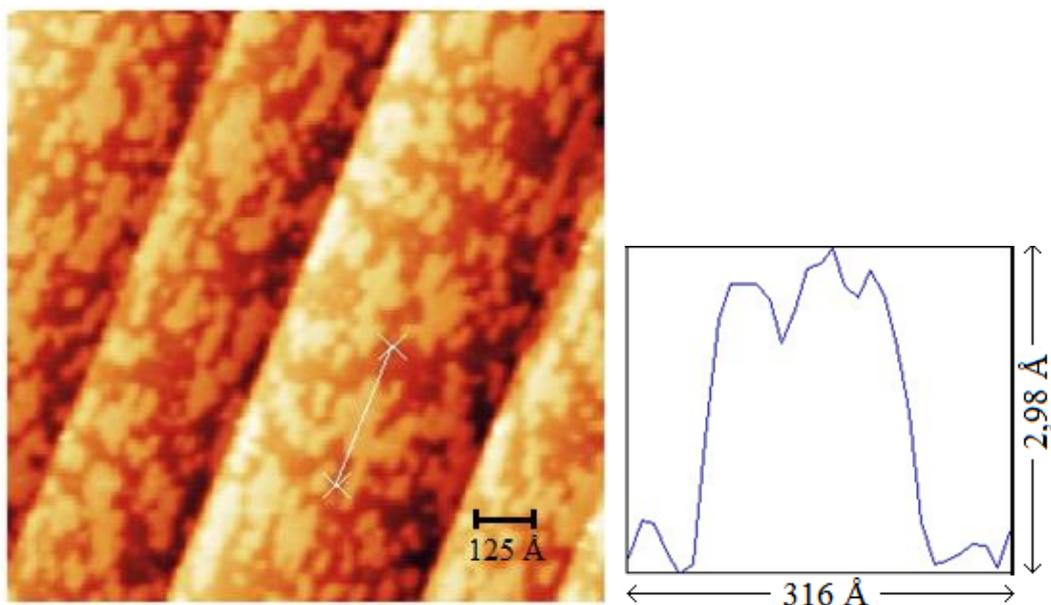


Abbildung 62: Höhenprofil einer Insel des ungetemperten Goldfilms ($1250 \text{ \AA} \times 1250 \text{ \AA}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Abbildung 63 zeigt links ein Höhenprofil über zwei fast zusammengewachsene Goldinseln und daneben eine kleinere Insel mit nur Monolagenhöhe. In der Mitte am unteren Rand der RTM-Aufnahme ist zudem einer jener seltenen Fälle zu erkennen, bei dem ein Au-Cluster auf einer großen Goldinsel aufwächst.

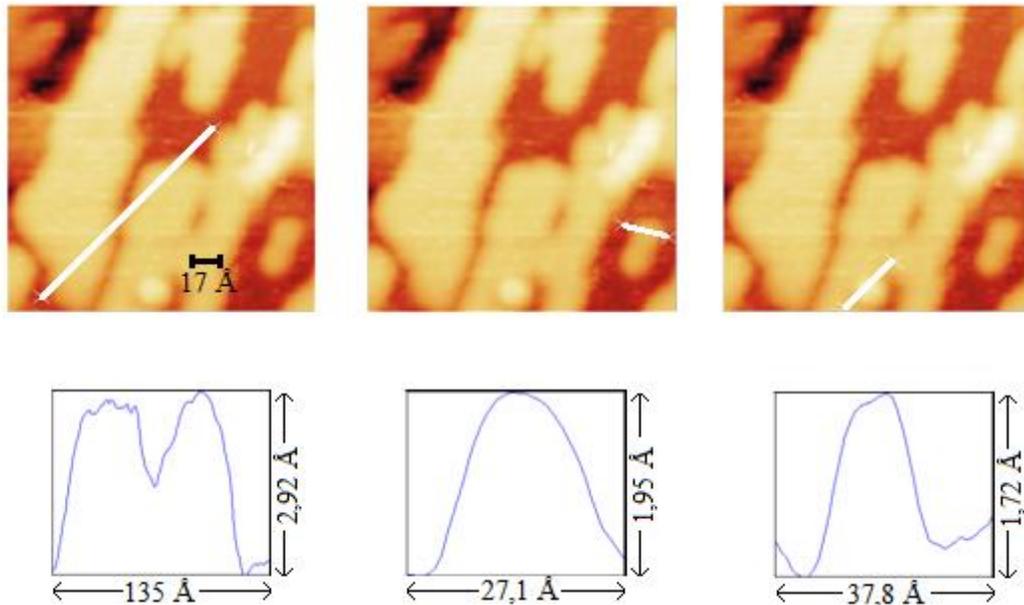


Abbildung 63: Vermessung von Goldinseln und zweier kleiner Cluster des ungetemperten Goldfilms ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Auch für die ungetemperten Filme wurde untersucht, ob sich Alterungsprozesse zeigen.

Abbildung 64 zeigt RTM-Aufnahmen des vorherigen Films, der über eine Zeit von drei Tagen sich selbst überlassen wurde. Gegenüber frisch aufgetragenen Filmen zeigen sich einige Alterungseffekte in Form kleinerer struktureller Veränderungen, wie eine Vergrößerung des Films der Art, dass deutlich mehr voneinander getrennte Goldinseln entstanden sind, wenn es auch in den Zwischenräumen zwischen den Inseln kleinere und ziemlich runde Aggregate gibt. Offenbar erfolgt hier ein Energiegewinn durch Kondensation in Form einer Art von Ostwald-Reifung. Zudem erfolgte eine gewisse Reorganisation, so dass die Aggregate etwas besser entlang der Rhenium-Hauptkristallachsen orientiert sind.

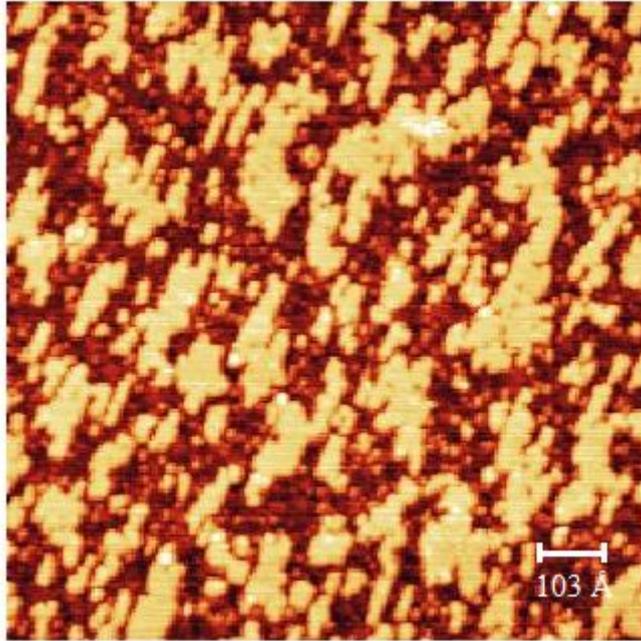


Abbildung 64: Der ungetemperte Goldfilm nach drei Tagen bei Raumtemperatur, ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Die Inselhöhen entsprechen wieder der Bilagendicke (vgl. Abbildung 65). Diese kleinen, aber sichtbaren strukturellen Veränderungen zeigen, dass auch hier bei Raumtemperatur eine nicht vernachlässigbare Diffusion des Goldes auf der Oberfläche stattfindet, wie ja bereits im Zusammenhang mit Abb. 53 betont worden war. Da hier das Gold jedoch nicht in (1xn)-Phasen die Oberfläche benetzt, sondern größtenteils schon in Bilageninseln auf der Oberfläche vorliegt und somit noch genug Adsorptionsplätze auf freien Rhenium-Oberflächenbereichen vorliegen, scheint der Einfluss von CO hier gegenüber den (1xn)-Phasen keine nennenswerte Rolle zu spielen.

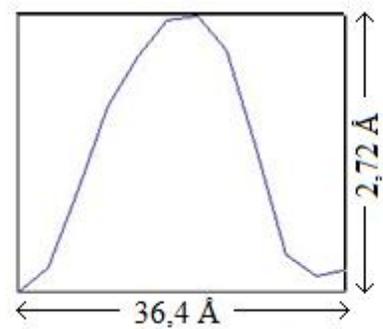
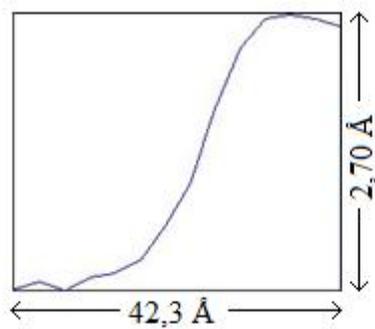
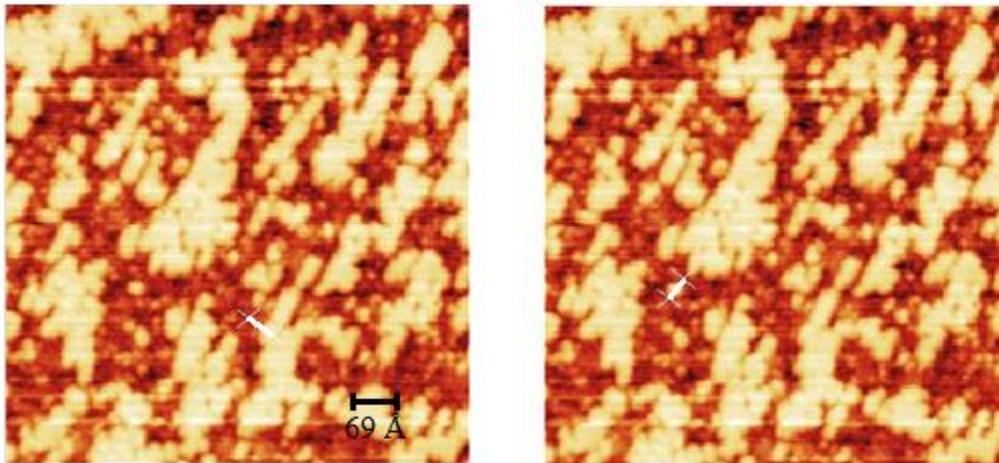


Abbildung 65: Höhe einer Insel und eines kleineren Clusters des bei Raumtemperatur gealterten, ungetemperten Goldfilms auf der Rhenium(1010)-Oberfläche ($685 \text{ \AA} \times 685 \text{ \AA}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

4.3 Sauerstoff auf der Rhenium(1010)-Oberfläche

Wir kommen nun zu der Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Rhenium(1010)-Oberfläche. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, interessieren wir uns hier erneut für das Adsorptionssystem Re(1010)/Sauerstoff, das wir vor allem mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie untersucht haben, um weitere Einblicke in die reale Oberflächenmorphologie und die Details des Wachstums der sauerstoffinduzierten Phasen zu erhalten. Da es inzwischen auch quantenchemische Rechnungen zu Rhenium-Oberflächen und ihrer Wechselwirkung mit Sauerstoff gibt, z. B. in der Arbeitsgruppe von T. Jacob [89, 90], sollen unsere Ergebnisse mit Berechnungen von Kaghazchi und Jacob zur Stabilität einzelner Rheniumsauerstoffphasen auf der Rhenium-Oberfläche verglichen werden.

Die Adsorption von Sauerstoff auf der Rhenium(1010)-Oberfläche wurde bereits von J. Lenz in seiner Dissertation von 1994 mit verschiedensten Methoden, insbesondere LEED und ARUPS, also winkelaufgelöster Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (Angle-Resolved UPS) untersucht [40]. Die Wechselwirkung der Oberfläche mit Sauerstoff führt bei wachsender Bedeckung zu einer ganzen Sequenz von geordneten Adsorptionsphasen, die in Abbildung 66 zusammengefasst sind. Bei sehr niedrigen Bedeckungen, die von J. Lenz mit $\theta = 0,25$ angegeben werden, liegt eine $c(2 \times 4)$ Überstruktur vor. Erhöht man die Sauerstoffbedeckung weiter, finden sich eine (1×5) -, eine (1×4) - und schließlich eine (1×3) -Phase, die unter den damaligen experimentellen Bedingungen die Sättigungsstruktur darstellt. Kombinierte LEED- und Austrittsarbemessungen führten den Autor zu der Schlussfolgerung, dass die Sauerstoff- $(1 \times n)$ -Phasen von einer Rekonstruktion der Rhenium-Oberfläche begleitet sind.

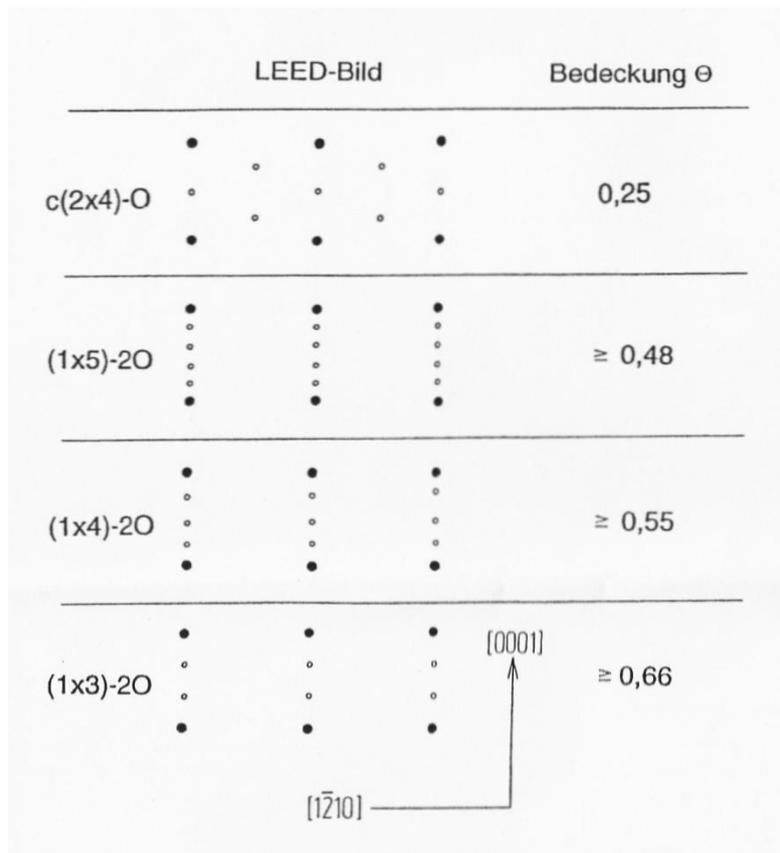


Abbildung 66: Die verschiedenen sauerstoffinduzierten bedeckungsgradabhängigen LEED-Phasen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche [40].

Als wichtigstes Argument für eine sauerstoffinduzierte Oberflächenrekonstruktion wurde angeführt, dass sich die LEED-Intensitäten der Überstrukturereflexe über den gesamten Energiebereich in der Größenordnung der Grundgitterreflexintensitäten bewegten, was einen erheblichen Streubeitrag des Substrats nahelegt. Des weiteren sind derartige sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen bei Sauerstoffadsorption gerade auf Übergangsmetalloberflächen mit zweizähliger Symmetrie wie z. B. bei Rhodium(110), Platin(110) und Nickel(110) eher die Regel als die Ausnahme [189-193].

In der hier vorgelegten Arbeit konnten alle von Lenz beschriebenen Sauerstoff-Überstrukturen bestätigt werden, lediglich eine in einer ersten Veröffentlichung [48] für sehr niedrige Bedeckungen genannte (2×3) -Sauerstoffüberstruktur wurde nicht gefunden und ist nach eigenen experimentellen Beobachtungen vermutlich auf eine leichte Kohlenstoffverunreinigung der Oberfläche zurückzuführen.

Anhand von hochaufgelösten Elektronenenergieverlust-Messungen konnte Lenz eindeutig nachweisen, dass der Sauerstoff unter den von ihm angewandten experimentellen Bedingungen ausschließlich dissoziativ adsorbiert.

4.3.1 Präparation der Sauerstoffphasen

Am Beginn unserer Untersuchungen musste natürlich die Verifizierung der von J. Lenz aufgefundenen Sauerstoff-Phasen stehen; dazu gehörte selbstverständlich die Charakterisierung der Bandbreite der experimentellen Präparationsbedingungen, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen. Setzt man die reine Rhenium-Oberfläche dem Sauerstoff bei 300 K ohne anschließendes Erhitzen aus, beobachtet man lediglich eine Aufhellung des Untergrundes im LEED-Bild bei anhaltender Sichtbarkeit der Rheniumgrundgitterreflexe, was auf eine ungeordnete Adsorption bzw. eine stark gestörte Fernordnung wegen zu geringer Beweglichkeit der Sauerstoff-Adsorbatatome hindeutet. Wie schon von Lenz beschrieben, lassen sich aus diesem ungeordneten Zustand die entsprechenden LEED-Phasen erst durch Tempern bei höheren Temperaturen ($T \geq 500$ K) erzeugen, ein Verhalten, wie es beim Rhenium auch auf der (0001)-Oberfläche und ähnlich auch bei anderen Übergangsmetallen gefunden wird [194, 195].

Zur Herstellung der verschiedenen Sauerstoffstrukturen wurde der Rheniumkristall bei 300 K steigenden Sauerstoffdosen ausgesetzt und anschließend 5 Minuten auf 650 K erhitzt, was sofort zu einer guten Fernordnung führte. In der folgenden Beschreibung wird zunächst der experimentelle Parameter Sauerstoff-Dosis verwendet; daraus kann jedoch nur bei Kenntnis des Haftkoeffizienten auf den aktuellen Bedeckungsgrad geschlossen werden. Bei Sauerstoff-Dosen zwischen 0,2 L und 0,8 L bildet sich dabei die $c(2 \times 4)$ -Überstruktur aus. Bei höheren Dosen verschwindet diese dann, und bis zu einer Dosis von 1,8 L können nur die Rheniumgrundgitterreflexe (bei allerdings erhöhtem Untergrund) beobachtet werden, bis sich dann ab einer Dosis von 2 L zuerst Streifen in [0001]-Richtung ausbilden, ehe sich dann bei 2,5 L die (1×5) -Überstruktur zeigt. Für Dosen von 2,8 bis 3,3 L geht diese dann in die (1×4) -Phase über, die sich ab 3,7 L wiederum in die (1×3) -Phase umwandelt. Diese Phase bleibt dann auch bei Dosen von über

1000 L bestehen und stellt somit unter den angegebenen Bedingungen die Sättigungsstruktur dar.

Abbildung 67 fasst die Sequenz der (1xn)-LEED-Phasen und deren Übergänge zusammen, wobei in dieser Arbeit durch geschicktes Dosieren erstmals auch eine Aufnahme des schmalen Übergangs von der (1x4)- zur (1x3)-Phase gelang.

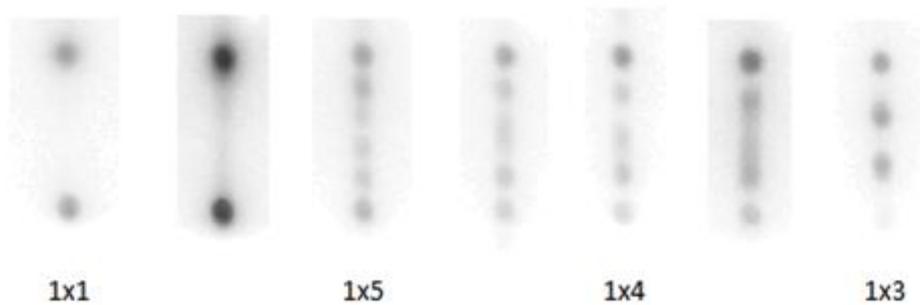


Abbildung 67: Sequenz der sauerstoffinduzierten (1xn) LEED-Phasen auf der Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. Die Aufnahme wurde wieder invertiert, da die Reflexe in einer nicht invertierten Aufnahme wenig Kontrastunterschied zeigen.

Man könnte nun auf die Idee kommen, durch weitere Temperaturerhöhung die Mobilität der Sauerstoffatome zu steigern und so die Ausbildung der geordneten Phasen zu begünstigen. Erhöhte Adsorptionstemperaturen ($T \geq 700$ K) führten bei J. Lenz jedoch nur noch zu einer streifigen Ausbildung der Überstrukturen und zu einer Aufhellung des Untergrundes. Beim Heizen der Probe über 650 K zeigte sich nach anschließendem Abkühlen zudem, dass die Überstruktureflexe der sauerstoffinduzierten Phasen an Intensität verloren hatten und sich die jeweilige geordnete Phase erst durch Nachdosieren von Sauerstoff wieder erzeugen ließ. Er vermutete eine Volumendiffusion des Sauerstoffs. In dieser Arbeit wird zusätzlich eine alternative Vermutung diskutiert, wonach der offensichtlich eintretende Verlust von Oberflächensauerstoff durch Bildung von flüchtigen Rhenium-Oxiden begründet sein könnte. Ohne ausgiebige (und schwierige) massenspektroskopische Experimente ist diese Vermutung jedoch nicht zu verifizieren – dies muss späteren Studien vorbehalten bleiben.

Im Folgenden sollen nun die einzelnen beobachteten Sauerstoffphasen eingehend beschrieben und diskutiert werden.

4.3.2 Die Sauerstoff-c(2x4)-Phase

4.3.2.1 Experimentelle Beobachtungen

Wie durch die Arbeit von J. Lenz bekannt, bildet sich die c(2x4) Phase bei Sauerstoffbedeckungen von 0.25 ML. Sie ist bei O₂-Dosen bis 0,8 L und Temperaturen bis 650 K am stabilsten. Abbildung 68 zeigt eine LEED-Aufnahme dieser Phase.

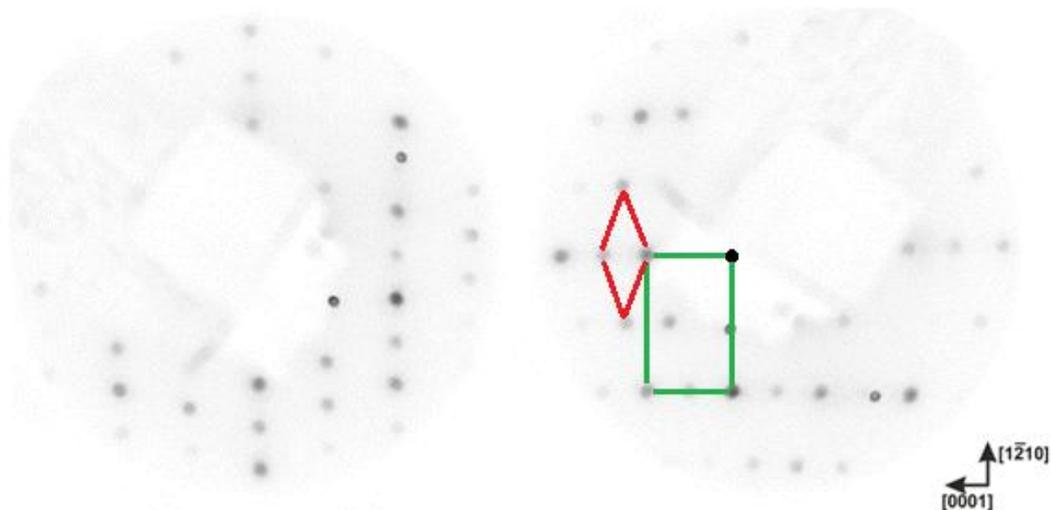


Abbildung 68: Invertiertes LEED-Bild der c(2x4) Sauerstoffphase ($E_p = 100$ eV) – rechts mit eingezeichneten Sauerstoff- (rot) und Rhenium- (grün) Einheitszellen und zum besseren Vergleich mit dem Strukturmodell (s.u.) um 90 Grad gedreht.

Zunächst sei erwähnt, dass bei RTM-Messungen mit Sauerstoff einige grundsätzliche Schwierigkeiten und Besonderheiten zu berücksichtigen sind: Sauerstoff tritt in RTM-Messungen oft topographisch nicht in Erscheinung, so wird z. B. bei der sauerstoffinduzierten p(3x1) Rekonstruktionen der W(100) Oberfläche angenommen, dass nur die Wolframotope an der Oberfläche abgebildet werden [196]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam man auch bei RTM-Untersuchungen von Sauerstoff auf Rh(110) [197]. Oft wird auch eine Abbildungsinversion beobachtet, wo der Sauerstoff dann als Vertiefung abgebildet wird. Dies hängt vor allem mit der

starken Wechselwirkung der Sauerstoff-p-Orbitale mit den Metall-d-Orbitalen zusammen und führt im Vergleich zum Metall beim Sauerstoff zu einer niedrigeren Elektronendichte am Fermi-niveau [197].

Wird nun die mit der $c(2 \times 4)$ -Phase bedeckte Probe in das RTM überführt, so erkennt man als erstes, dass die Oberfläche nicht vollständig mit der $c(2 \times 4)$ -Phase bedeckt ist. Es sind durchaus einzelne Bereiche erkennbar, bei denen immer noch die reine Rhenium-Oberfläche hindurch „scheint“, wie z. B. im oberen Bereich der beiden folgenden Abbildungen erkennbar (vgl. dazu Bemerkungen am Ende von Kap. 4.3.2.2).

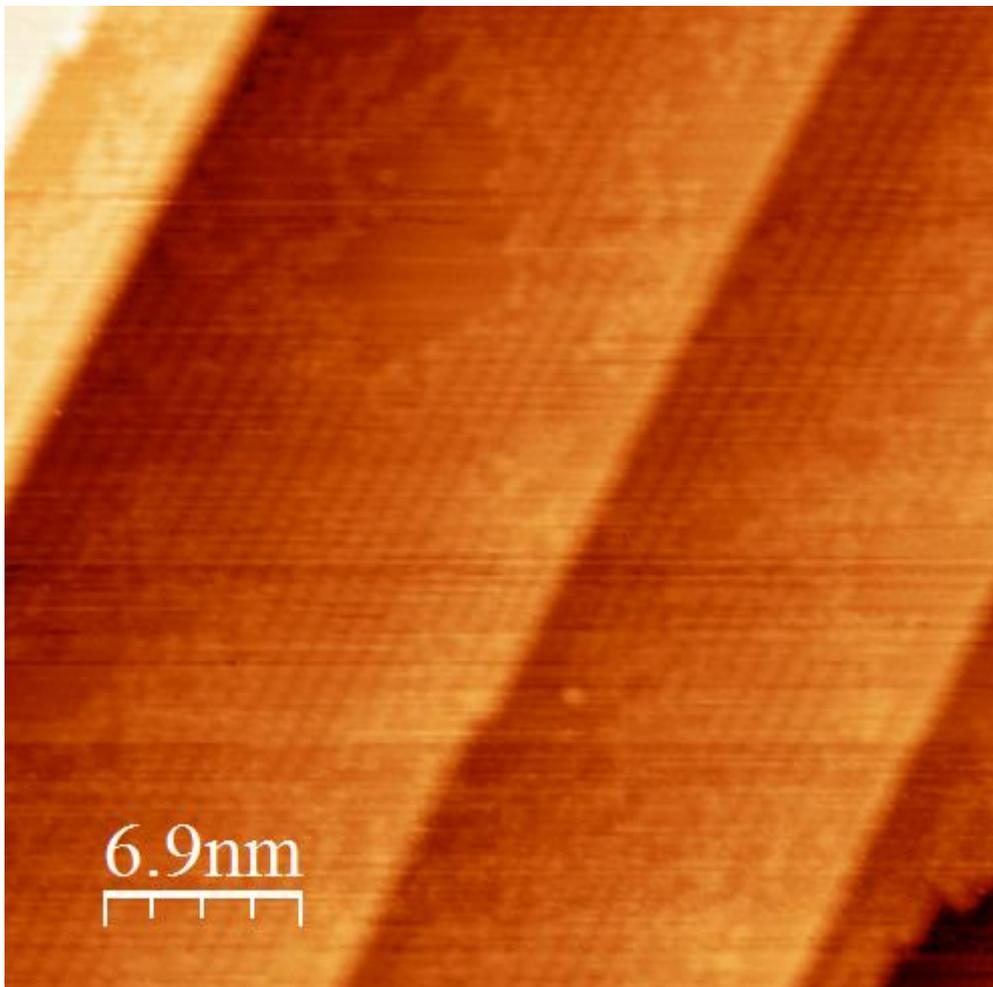


Abbildung 69 a: RTM-Aufnahme der $c(2 \times 4)$ -Phase auf der Rheniumoberfläche ($343 \text{ \AA} \times 343 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

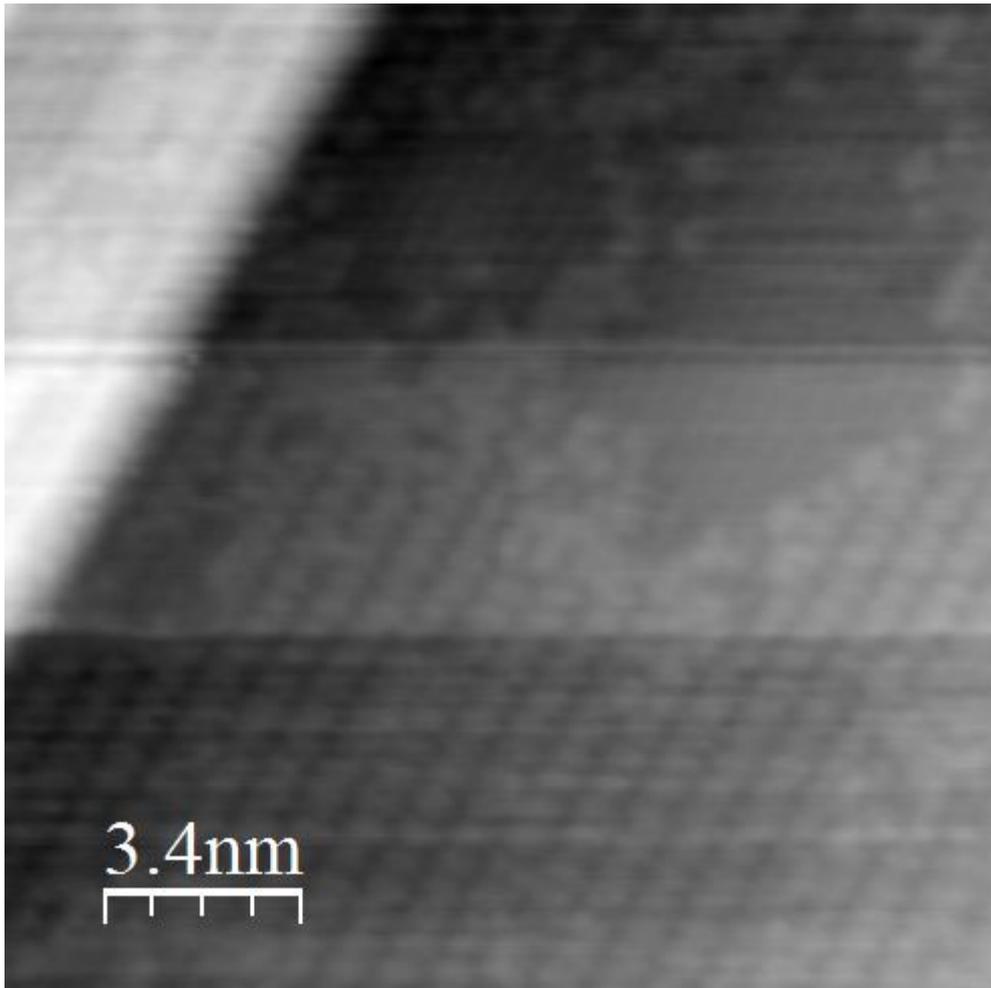


Abbildung 69 b: RTM-Aufnahme der $c(2 \times 4)$ -Phase auf der Rheniumoberfläche ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

4.3.2.2 Realraum-Struktur und Sauerstoff-Adsorptionsplatz

Nun sollen einige Überlegungen zur Realraumstruktur der $c(2 \times 4)$ -Phase angestellt werden, wobei zu Beginn auf die ursprünglichen Aussagen von J. Lenz einzugehen ist. Dieser schloss aus verschiedenen Gründen für die $c(2 \times 4)$ -Phase eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Rhenium-Oberfläche aus. So zeigten sich bei der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) zusätzlich mit einer strukturellen Veränderung der Substratoberfläche verbundene Schwingungsverluste erst im Bereich der $(1 \times n)$ - 2O -Phasen. Zusätzlich konnte ein rekonstruktionsbedingter starker Anstieg des $\Delta\Phi$ -Signals erst ab dem Existenzbereich dieser Phasen beobachtet werden.

Anhand seiner HREELS- und ARUPS-Daten schlug J. Lenz drei mögliche Strukturmodelle für die $c(2 \times 4)$ Phase vor. Ihm half dabei vor allem die Interpretation der elektronischen Sauerstoffphasen-Oberflächenbandstruktur, die suggerierte, dass die $c(2 \times 4)$ -Einheitsmasche lediglich ein einzelnes O-Atom enthalten sollte. Dies legte sofort einen Sauerstoff-Bedeckungsgrad von $\theta = 0,25$ nahe. Die Abstände benachbarter Sauerstoffatome sind dabei recht groß und betragen $5,5 \text{ \AA}$ in $[1210]$ -Richtung und $8,9 \text{ \AA}$ in $[0001]$ -Richtung. Aus den schwingungsspektroskopischen Daten folgte, dass die O-Atome am wahrscheinlichsten in einem dreifach koordinierten hcp-artigen Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie sitzen, bei welchem das adsorbierte Sauerstoffatom zwei nächste Nachbarn in der ersten Atomlage und einen nächsten Nachbarn in der zweiten Atomlage hat.

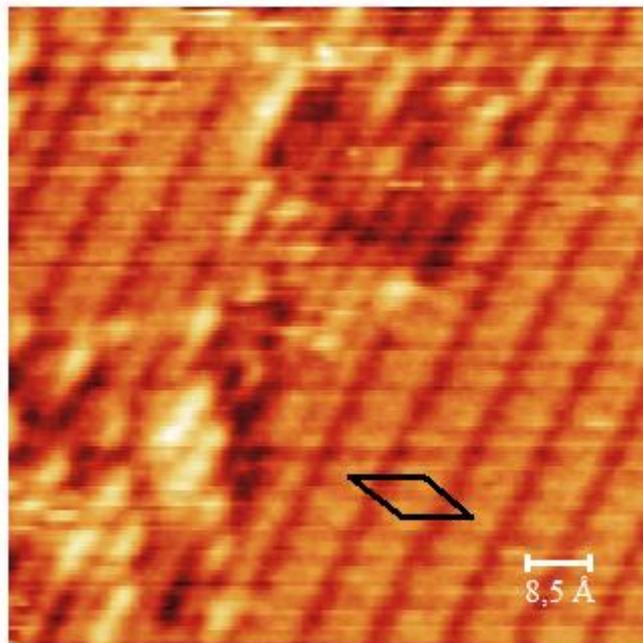


Abbildung 70: Vergrößerte Aufnahme der $c(2 \times 4)$ -Sauerstoffphase auf der Rheniumoberfläche mit eingezeichneter $c(2 \times 4)$ Einheitszelle ($85 \text{ \AA} \times 85 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 0,7 \text{ V}$).

Lenz diskutierte darüber hinaus auch noch einen dreifach koordinierten fcc-artigen Adsorptionsplatz, bei dem zwei der nächsten Nachbarn der adsorbierten Sauerstoffatome jeweils in der zweiten Atomlage liegen. Eine dritte Möglichkeit eines Adsorptionsplatzes mit C_1 -Symmetrie ist aufgrund der geringeren Symmetrie dieser Konfiguration unwahrscheinlich. Eine solche Abweichung von einem höher symmetrischen Platz wäre erst für größere Bedeckungen denkbar, nicht jedoch für eine bei der $c(2 \times 4)$ -Phase vorliegende Obeflächenkonzentration von

$2,04 \cdot 10^{14}$ Sauerstoffatomen/cm² mit entsprechend großem Abstand der Adsorbatatome zueinander [40].

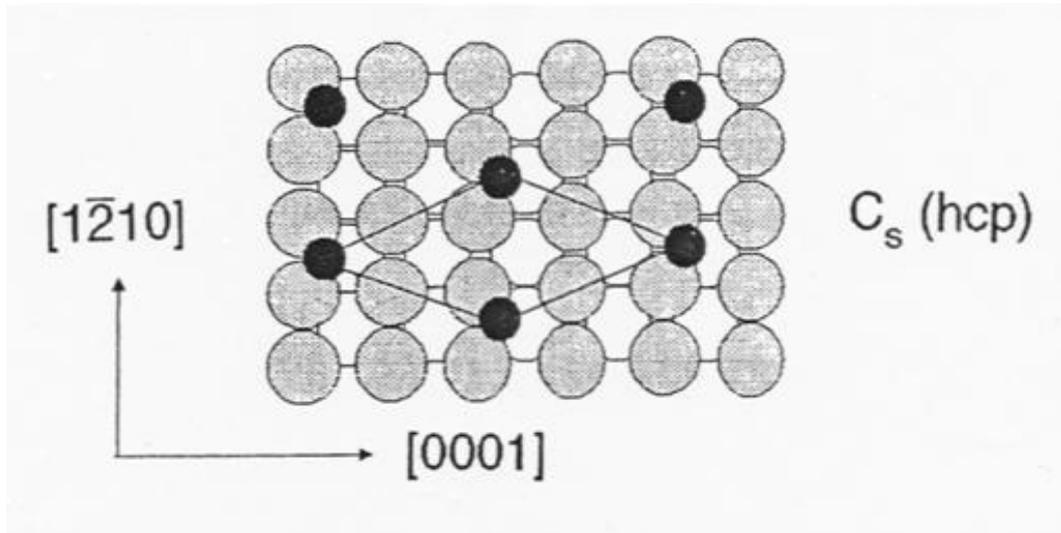


Abbildung 71: Strukturmodellvorschlag für die c(2x4)-Phase mit einem hcp-artigen C_s-Adsorptionsplatz des Sauerstoffs [40].

Das Modell des dreifach koordinierten hcp-artigen Adsorptionsplatzes mit C_s-Symmetrie könnte durch unsere RTM-Daten bestätigt sein, weil eine Vermessung der Abstände in den RTM-Aufnahmen der c(2x4)-Struktur mit dem von Lenz ausgegebenen Modell kompatibel ist. Die Sauerstoffatome treten hierbei als Elektronendichteminima in Erscheinung, während jeweils 4 zusammenhängende Rheniumatome der obersten Lage als helle Fläche in den RTM-Aufnahmen erscheinen. Diese sind in Abb. 72 als rote Ellipsen gekennzeichnet.

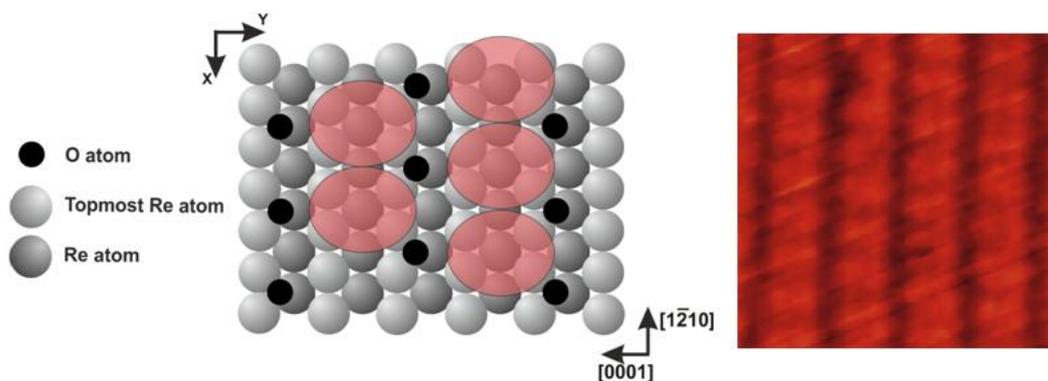


Abbildung 72: Modell und RTM-Aufnahme der c(2x4)-Sauerstoffphase.

RTM-Aufnahmen der $c(2 \times 4)2O$ -Sauerstoffüberstruktur auf der Ruthenium(1010)-Oberfläche, die von Zhang et al. durchgeführt wurden [198], sind auf ähnliche Weise interpretiert worden, wobei in diesem Fall die Rutheniumatome ein ellipsoförmiges Elektronendichtemaximum bilden. Der Sauerstoff modifiziert hierbei als stark elektronenziehendes Element die Ladungsdichten der näheren Umgebung. Auch Koch et al. fanden bei ihren Untersuchungen zur Adsorption von Sauerstoff auf Co(1010) [199] für niedrige Bedeckungen ($\theta = 0,5$) eine $c(2 \times 4)$ -Sauerstoffphase, die in den von ihnen erhaltenen RTM-Aufnahmen eine ähnliche Struktur aufweist. Sie verwiesen in ihrem Artikel auf die Arbeiten von Eierdal et al. zur Ni(110)-Oberfläche [200] und von Ertl et al. zur Cu(110)-Oberfläche [201], wo der Sauerstoff in den RTM-Aufnahmen als Vertiefung in Erscheinung tritt, so wie es auch hier der Fall zu sein scheint. Der Unterschied zu unserer Oberfläche besteht darin, dass die beiden genannten $c(2 \times 4)$ -Sauerstoffstrukturen bei einem Bedeckungsgrad von 0,5 auftreten, statt wie bei uns bei $\theta = 0,25$, worauf in Kap. 4.3.3.3 weiter eingegangen werden soll.



Abbildung 73: Invertierte LEED-Aufnahme der $c(2 \times 4)$ Sauerstoffphase nach 3 Stunden Stehenlassen bei 300 K und $p = 4 \times 10^{-10}$ mbar ($E_p = 100$ eV).

In Übereinstimmung mit J. Lenz ist die Rheniumoberfläche hier also noch nicht rekonstruiert, eine Tatsache, die dadurch untermauert wird, dass die $c(2 \times 4)$ -Überstruktur nicht stabil ist, d. h. sich mit der Zeit verändert: Im Laufe mehrerer

Stunden verblassen die gebrochenzahligen LEED-Überstrukturreflexe, bis schließlich nur die (1x1)-Grundgitterreflexe zurückbleiben.

Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine ungeordnete Sauerstoffphase, wobei die Rheniumgrundstruktur (vgl. Abb. 74) wieder zum Vorschein kommt. Natürlich könnte es auch sein, dass zahlreiche, für die Stabilität der c(2x4)-Phase wichtigen Sauerstoffatome durch sogenannte „Clean-off“ Reaktionen mit Kohlenmonoxid oder Wasserstoff aus dem Restgas einfach entfernt werden, was aber im Folgenden ausgeschlossen werden konnte.

Die Sauerstoffüberstruktur kann durch kurzes Heizen auf 650 K wiederhergestellt werden, was darauf hindeutet, dass nur geringe Energie- und Entropiedifferenzen zwischen der geordneten und der ungeordneten Phase bestehen.

Auf RTM-Aufnahmen, die nach mehreren Stunden gemacht wurden, erkennt man eine erhöhte Zahl von Rhenium (1x1)-Reihen (Abb. 74 links) und verschiedene ungeordnete Anordnungen von Sauerstoffspezies (Abb. 74 rechts).

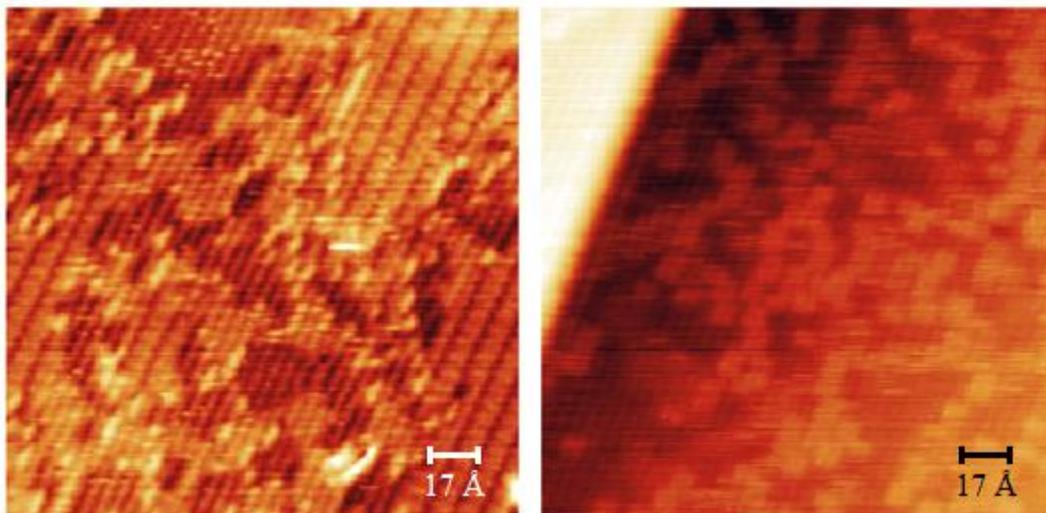


Abbildung 74: RTM-Aufnahmen der c(2x4)-Phase auf der Rheniumoberfläche. Links: nach 3 Stunden ($170 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$; $I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 0,7 \text{ V}$). Rechts: nach 5 Stunden Stehenlassen bei 300 K und $p = 4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ ($170 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Interessanterweise lässt sich die c(2x4)-Überstruktur auch dadurch herstellen, dass man die Oberfläche der gleichen Dosis aussetzt, wie sie für die Ausbildung der c(2x4)-Struktur nötig ist, allerdings bei einer Temperatur ($T = 300 \text{ K}$), bei der die reduzierte Mobilität der Sauerstoffatome nicht ausreicht, die Ordnungsphase zu bilden. Diese mit Sauerstoff beschichtete Substratoberfläche kann man einen Tag

unbehandelt stehen lassen und dann die $c(2 \times 4)$ -Phase danach einfach durch Erhitzen auf 650 K erzeugen. Dieses Ergebnis schließt unseres Erachtens die zuvor erwähnten „Clean-off“-Reaktionen mit CO oder H₂ mit ziemlicher Sicherheit aus, da in einem solchen Fall innerhalb von 24 Stunden der meiste Sauerstoff abreagiert wäre und die verbliebene O_{ad}-Menge zur erneuten Bildung der $c(2 \times 4)$ -Phase nicht mehr ausreichte. Die einzige Möglichkeit, die ungeachtet dessen doch „Clean-off“-Reaktionen als Ursache ermöglichen würde, wäre die Ausbildung eines erheblichen Subsurface-Sauerstoff-Reservoirs, was meines Erachtens eher unwahrscheinlich ist, zumal von J. Lenz auch keine bei TDS-Messungen gefundenen Abreaktionsprodukte erwähnt wurden.

Wir kommen statt dessen zu der Vermutung, dass die Umwandlung der $c(2 \times 4)$ -Phase in eine vermutlich ungeordnete Phase durch Koadsorption von Wasserstoff aus dem Restgas hervorgerufen werden könnte, und tatsächlich beschleunigt nach Präparation der $c(2 \times 4)$ -Phase in die Kammer eingelassener Wasserstoff das normalerweise viele Stunden dauernde vollständige Verschwinden der $c(2 \times 4)$ -Phase auf wenige Minuten. Dieser Prozess bleibt aber auch hier reversibel, da durch erneutes Erhitzen der Probe die $c(2 \times 4)$ -Phase wiederhergestellt werden kann.

4.3.3 Die $(1 \times n)$ -Phasen

4.3.3.1 Experimentelle Beobachtungen

Wie von J. Lenz [40] ermittelt, kann sich ab einer Bedeckung von 0,38 ML, die sich nach einer O₂-Dosis von 1 L einstellt, die $c(2 \times 4)$ -Phase aufgrund des erhöhten Sauerstoffangebots nicht mehr ausbilden. Im LEED-Experiment zeigt sich dabei zuerst wieder eine (1×1) -Phase mit erhöhtem Untergrund. Auf den RTM-Aufnahmen dieses Bedeckungsgradbereiches erkennt man eine schlecht geordnete Oberfläche mit Rheniumreihen und inhomogen verteilten Sauerstoffspezies.

Erst bei höheren Sauerstoffbedeckungen als 0,48 ML entstehen die in Kap. 4.3.1 erwähnten $(1 \times n)$ -Phasen (vgl. Abb. 66). Im Experiment zeigte sich im starken Gegensatz zur $c(2 \times 4)$ -Phase, dass diese $(1 \times n)$ -Strukturen über Wochen stabil sind. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass nunmehr eine energiearme sauerstoffin-

duzierte [48] Rekonstruktion der Rhenium-Oberfläche stattgefunden hat, wie sie bereits früher von J. Lenz [48] vermutet wurde.

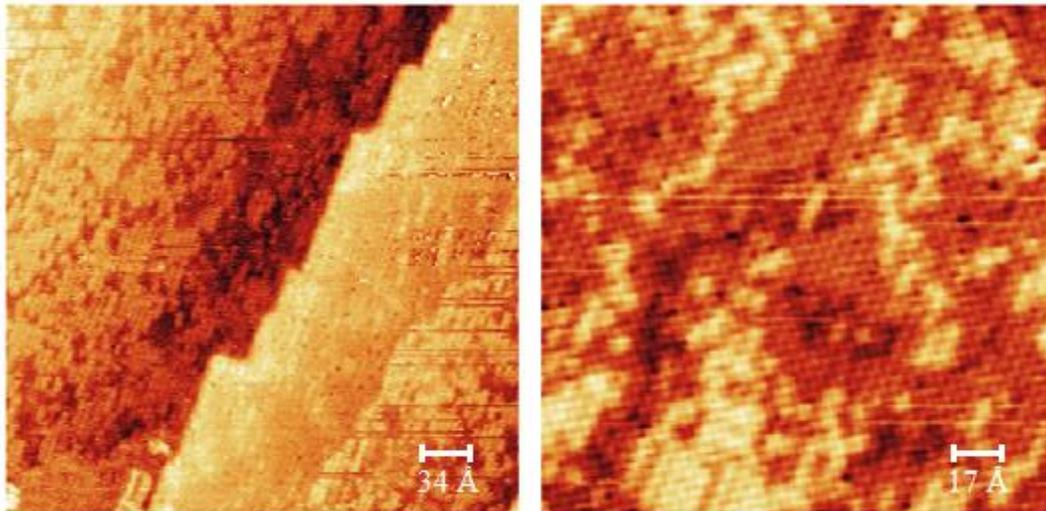


Abbildung 75: Bilder der (1x1)-Phase, die sich zwischen 0,38 ML und 0,48 ML zeigt (Sauerstoff-Dosen zwischen 1 L bis 2 L und Erhitzen auf 650 K). Links :342 Å x 342 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$), Rechts: 171 Å x 171 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Je weiter man sich - ausgehend von niedrigeren Bedeckungen - einer Sauerstoff-Bedeckung von 0,48 ML nähert, desto intensiver erscheinen im LEED-Bild Streifen zwischen den Grundgitterreflexen in [0001]-Richtung (vgl. Abbildung 67), welche die beginnende Rekonstruktion der Oberfläche ankündigen.

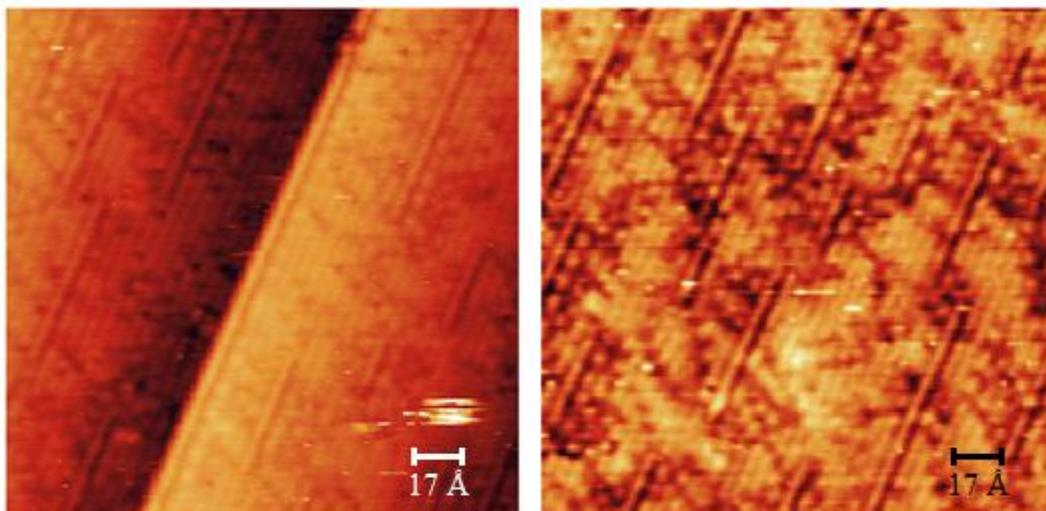


Abbildung 76: Beginnende Rekonstruktion der Oberfläche bei Annäherung an eine Bedeckung von 0,48 ML (1x5-Phase). Links :171 Å x 171 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$), Rechts: 171 Å x 171 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Auf den RTM-Aufnahmen (Abbildung 76) beginnen sich in Art eines Keimbildungsprozesses Reihen entlang der [1210]-Richtung zu zeigen, die noch nicht gut geordnet sind, deren Ordnung sich aber immer weiter verbessert, je näher man dem optimalen Bedeckungsgrad für die (1x5)-Phase kommt.

Während sich in den LEED-Phasen bei Bedeckungen über 0,48 ML eine (1x5)-Struktur zeigt, erkennt man in den RTM-Aufnahmen, die bei dieser Bedeckung gemacht wurden, Reihen, die in [0001]-Richtung meist einer Periodizität von der fünffachen Rheniumeinheitszelle entsprechen. Zusätzlich kann man in den Räumen zwischen den Reihen nahezu kugelförmige Aggregate mit Durchmessern von 5 bis 8 Å unterscheiden, deren Ursprung bisher noch nicht geklärt ist. Diese „Kugeln“ weisen entlang der [1210]-Richtung häufig (allerdings nicht immer!) einen Abstand von 4 Å auf; von der Größe her scheinen jeweils zwei bis drei solcher Aggregate in die Zwischenräume zweier Reihen zu passen. Die Kugeln erscheinen dabei als in sich homogene Elektronendichtemaxima ohne weitere innere Strukturierung. Innerhalb (1x4)-rekonstruierter Bereiche sind die Kugel-Globulen überdies parallel zueinander angeordnet, während sie zwischen (1x5)-rekonstruierten Reihen zueinander verschoben sind.

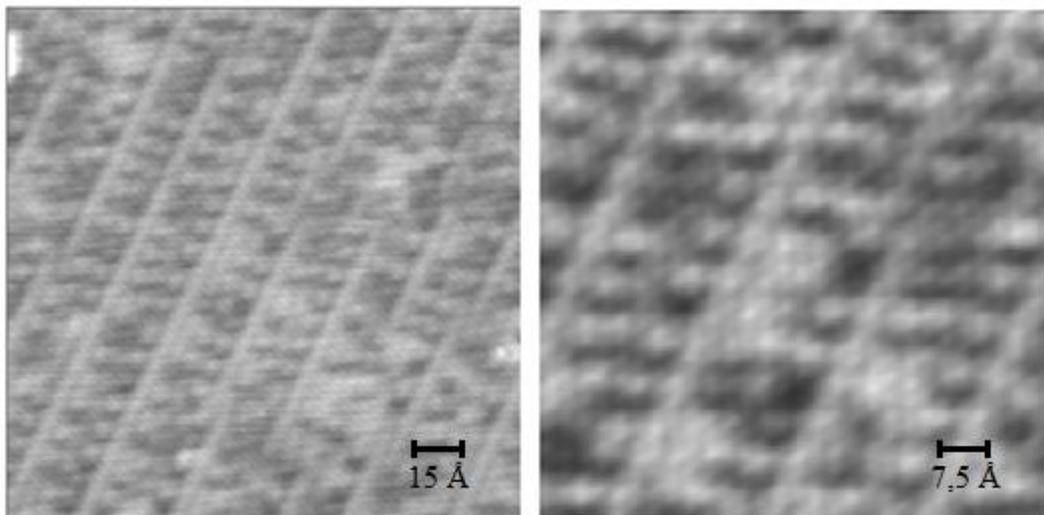


Abbildung 77: Bilder der (1x5)-Phase mit kugelförmigen Aggregaten. Links :151,3 Å x 151,3 Å (I = 0,3 nA; U = 1,2 V), Rechts: 75,6 Å x 75,6 Å (I = 0,3 nA; U = 1,2 V).

Es erhebt sich die Frage, ob es sich hierbei möglicherweise um Rhenium-Sauerstoff-Komplexe auf der Oberfläche handeln könnte. Dazu sollen im Folgenden einige Überlegungen angestellt werden.

Trotz seiner hohen Kohäsivenergie ist Rhenium gegenüber Sauerstoff chemisch eher unbeständig [202]. In oxidierenden Umgebungen wird es daher bei technischen Verwendungen meist mit einem Überzug z. B. aus Iridium geschützt [203]. Ohne besonderen Schutz oxidiert Rhenium zu acht verschiedenen und zum Teil sehr flüchtigen Oxiden [204]. Die drei wichtigsten sollen hier kurz beschrieben werden: Da ist zunächst das Rhenium(VI)-oxid (ReO_3), welches im Vakuum bei Temperaturen über 573 K zu Rhenium(VII)-oxid (Re_2O_7) und Rhenium(IV)-oxid (ReO_2) disproportioniert und sich bei 673 K zersetzt. Das ReO_2 dagegen zersetzt sich erst bei über 1273 K, wandelt sich aber bei erhöhten Temperaturen und Zugabe von Sauerstoff in Re_2O_7 um bzw. disproportioniert im Vakuum bei über 1123 K zu Rheniummetall und Re_2O_7 . Re_2O_7 entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Rhenium in Sauerstoff-Atmosphäre und ist deutlich stabiler, allerdings auch besonders leicht flüchtig mit einem Siedepunkt von 636 K [204, 205]. Die Leichtigkeit, mit der es sich bildet, stellt ein Problem bei der Warmumformung des Metalls (Umformung oberhalb der Rekristallisationstemperatur) an Luft dar [202].

Generell existiert zur Bildung von Rheniumoberflächenoxiden nur wenig Literatur. Die entsprechenden Untersuchungen fanden v. a. an polykristallinem Rhenium und der $\text{Re}(0001)$ -Oberfläche statt:

In frühen massenspektroskopischen Untersuchungen an polykristallinem Rhenium [206] konnte die Bildung von Rheniumoxiden erst für Temperaturen über 1300 K und bei Sauerstoffpartialdrücken über 10^{-6} mbar nachgewiesen werden, wobei die Hauptoxidationsprodukte ReO_3 und ReO_2 darstellten, die bei 1400 und 1600 K desorbierten. Re_2O_7 wurde nur in geringen Mengen gefunden. Nachfolgende Rechnungen [207] sagten eine Oxidation des Rheniums erst für Temperaturen ab 1200 K voraus. LEED-Untersuchungen [208] an Rhenium-Einkristalloberflächen führten zu der Vermutung, dass eine bei „gekinkten“ Oberflächen auftretende Rekonstruktion auf die Bildung von ReO_3 zurückzuführen sei, welches sich bei Heizen über 800 K bildet. Photoelektronenspektroskopische Experimente von Ducros et al. [209] wiesen für die $\text{Re}(0001)$ -Oberfläche bei Sauerstoffdosen von 300 L und Temperaturen ab 973 K die Bildung von ReO (welches nicht als stabile feste Phase existiert) nach. Morant et al. [210] fanden ebenfalls mit Photoelektronenspektroskopie heraus, dass sich selbst bei hohen Sauerstoffdosen unter 630 K kein

Rheniumoxid zu bilden scheint. Stattdessen wird Re zu 17-24 atom% ($\text{ReO}_{0,2}$) in die obersten Schichten (20-30 Å) integriert. (Dies ist nebenbei bemerkt, die einzige Literaturstelle, wo eine Wanderung des Sauerstoffs unter die Oberfläche gefunden wurde - vgl. auch Kap. 4.3.3.4)

Erst bei höheren Temperaturen beginnt die Bildung des Rheniumsuboxids ReO auf der Oberfläche bis zu einer Bedeckung von 0,7 ML. Liu et al. folgerten, dass die Oxidation von Rhenium kinetisch und nicht thermodynamisch kontrolliert ist, auch weil sich das stabilste Rheniumoxid Re_2O_7 bei den Experimenten nicht bildete [211].

Untersuchungen [212] an fein verteiltem Rhenium bei $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zeigten dagegen, dass sich ReO_2 , ReO_3 und Re_2O_7 schon bei Temperaturen über 400 K zu bilden beginnen, wobei die Experimente auch in Bezug auf frühere widersprüchliche Berichte einen Einfluss der Partikelgröße auf die Oxidationswahrscheinlichkeit nahelegten. Zudem oxidieren kleinere Re-Cluster bei niedrigeren Temperaturen nur unvollständig zu ReO_2 bzw. ReO_3 , während größere Cluster immer zu Re_2O_7 oxidieren. Bei Temperaturen von 773 K oxidieren jedoch alle Spezies zu Re_2O_7 , wie mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ramanspektroskopie erhaltene Daten zeigten. Allerdings wurde selbst bei diesen Temperaturen keine Desorption des normalerweise bei niedrigeren Temperaturen flüchtigen Re_2O_7 festgestellt, was darauf schließen lässt, dass dieses fest an das Substrat gebunden bleibt. Detwiler et al. [213] zeigten kürzlich, dass dünne Re-Filme auf Pt(111) ebenfalls ein Oberflächenoxid bilden, wenn sie Temperaturen über 573 K und Sauerstoffpartialdrücken über 10^{-6} mbar ausgesetzt werden. Bei Temperaturen über 973 K wird allerdings zunehmend Rhenium von der Oberfläche entfernt, was aus auf XPS-Messungen basierenden Daten berechnet wurde.

Beachtet man all diese Erkenntnisse, stellt sich die grundsätzliche Frage, ob Rhenium gegenüber Sauerstoff auf der bisher nicht untersuchten „offenen“ (1010)-Oberfläche schon bei niedrigeren Temperaturen entsprechend „angreifbar“ ist, so dass sich entsprechende Oxide bilden können, ob stabil oder flüchtig, sei zunächst dahingestellt. Da sich in den RTM-Aufnahmen hier nicht nur die Struktur der Rheniumatome zeigt, sondern diese markanten Globulen, ist jedenfalls davon auszugehen, dass diese Elektronendichtemaxima durch eine Kombination von Rheni-

um und Sauerstoffatomen hervorgerufen werden, wie auch entsprechende Höhenprofile (vgl. Abb. 81) suggerieren.

Bezüglich eines Nachweises von Rhenium-Oberflächenoxiden mit dem RTM bestehen zunächst gewisse Vorbehalte. Aufgrund der komplexeren Struktur der Rheniumoxide im Zusammenspiel mit dem Abbildungsverhalten des Sauerstoffs in RTM-Experimenten ist eine Entscheidung, ob es sich bei den vorgenannten kugelförmigen Aggregaten um Rheniumoxidspezies handelt, ohne aufwendige theoretische RTM-Rechnungen sicher nicht möglich. Solche Rechnungen sollten dann Aufschluss über die Stöchiometrie und die Abbildungscharakteristik im RTM unter Berücksichtigung der Tunnelparameter geben. Sinnvoll wären allerdings in jedem Falle ergänzende TDS-Messungen mit einem Massenspektrometer, welches die hohen Massen dieser Oxide oder ihrer Fragmente gut erfassen kann. Ein solches Gerät stand leider während dieser Doktorarbeit nicht zur Verfügung.

Es sei abschließend angemerkt, dass die Bildung von Rheniumoxiden auch von katalytischem Interesse sein könnte, da das dem Rhenium ähnliche Ruthenium das in der Katalyse wichtige allerdings nicht flüchtige [92] Rutheniumdioxid (RuO_2) bildet. (Anm.: Das als Oxidationsmittel verwendete Rutheniumtetroxid (RuO_4) ist allerdings leicht flüchtig [92].) H. Over hat zur Oberflächenchemie und den katalytischen Eigenschaften des RuO_2 kürzlich einen umfassenden Übersichtsartikel verfasst [214]. Die meiste Anwendung findet hierbei allerdings das auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche gebildete $\text{RuO}_2(110)$, beispielsweise bei der Tieftemperatur CO-Oxidation, der Oxidation von Ammoniak zu NO, der selektiven Methanol-Oxidation und in der chemischen Industrie als Katalysator bei der elektrochemischen Erzeugung von Cl_2 und NaOH. Das auf der $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche gebildete $\text{RuO}_2(100)$ ist hingegen weniger untersucht, weist aber zumindest eine ähnliche Aktivität bezüglich der CO-Oxidation auf wie das $\text{RuO}_2(110)$ [215]. Dies gilt jedoch nur für die $\text{RuO}_2(100)-(1 \times 1)$ -Phase. Eine zusätzlich gefundene $\text{RuO}_2(100)-c(2 \times 2)$ -Phase, deren Struktur bislang weitestgehend unbekannt ist, scheint aufgrund einer gehemmten CO-Adsorption katalytisch inaktiv zu sein.

Nach diesen Überlegungen zu möglicherweise vorliegenden Rheniumoberflächenoxiden im Existenzbereich der (1×5) -Phase wenden wir uns nun den anderen $(1 \times n)$ -Phasen zu.

Erhöht man die Sauerstoffbedeckung weiter, wandelt sich die LEED-(1x5)-Phase in eine (1x4)-Phase um, indem die gebrochenzahligen LEED-Reflexe in der Mitte zusammenlaufen. In den RTM-Aufnahmen verringert sich folgerichtig der Abstand der Reihen dabei vom fünffachen zum vierfachen Einheitszellenwert. Reihen mit einem dreifachen oder fünffachen Einheitszellenabstand sind sporadisch ebenfalls zu erkennen (vgl. Abbildung 78). In allen Aufnahmen sieht man weiterhin die sphärischen Aggregate in den Räumen zwischen den Reihen.

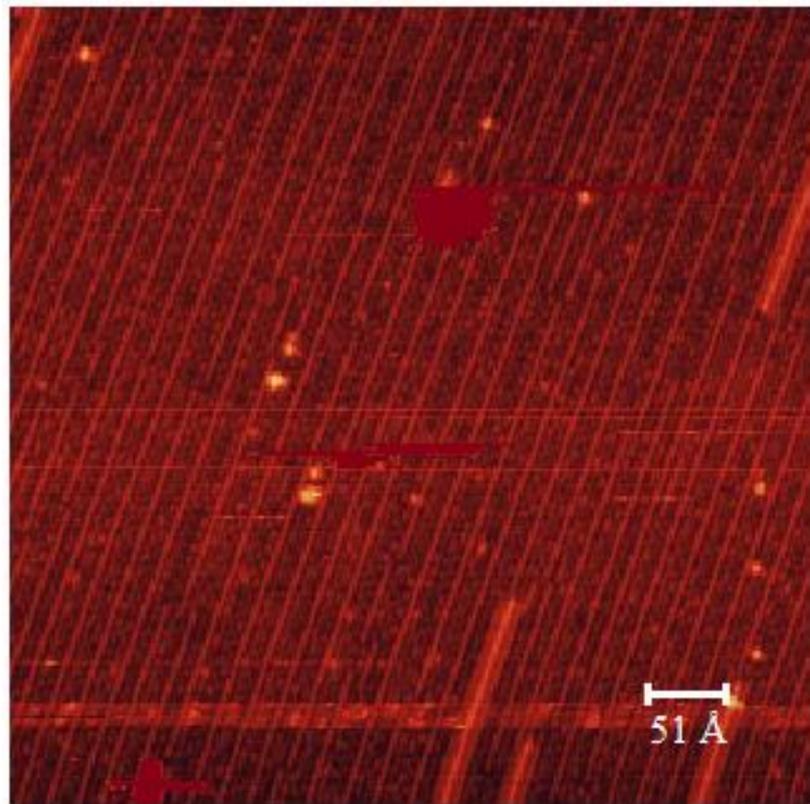


Abbildung 78: RTM-Aufnahme der (1x4)-Phase ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1,2 \text{ V}$).

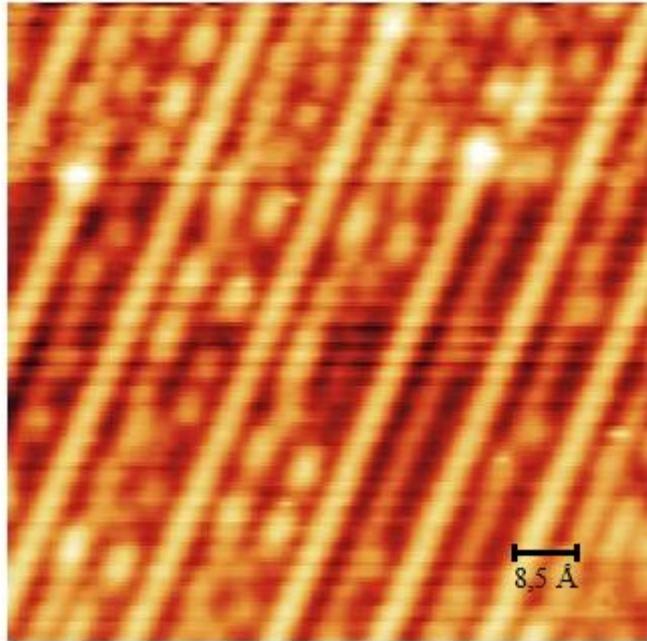


Abbildung 79: RTM-Aufnahme nahe des Übergangs von der (1x4)-Phase zur (1x3)-Phase (85,5 Å x 85,5 Å; I = 0,2 nA; U = 2 V).

Bei noch höheren Bedeckungen erscheint die (1x3)-Phase. Je näher man der Sättigungsbedeckung von 0,67 ML kommt, desto mehr treten dabei die kugelförmigen Aggregate zwischen den Reihen in den Hintergrund, bis sie schließlich ganz verschwinden, sobald die Sättigung ($\theta = 2/3$) erreicht ist (vgl. Abb. 80, 82 und 87).

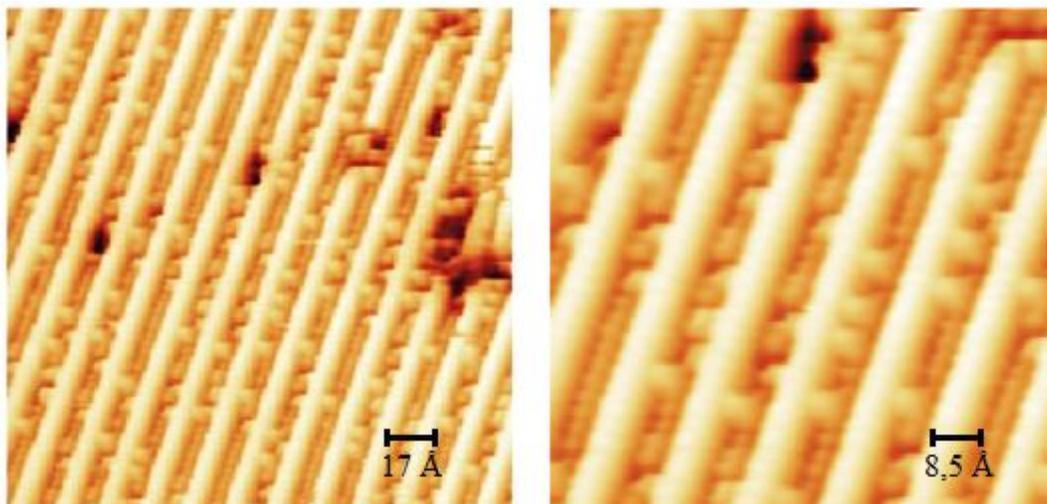


Abbildung 80: RTM-Aufnahmen nahe der (1x3)-Phase mit abnehmender Anzahl der sphärischen Aggregate. Links :171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 0,5 V). Rechts: 85,5 Å x 85,5 Å (I = 0,2 nA; U = 0,5 V).

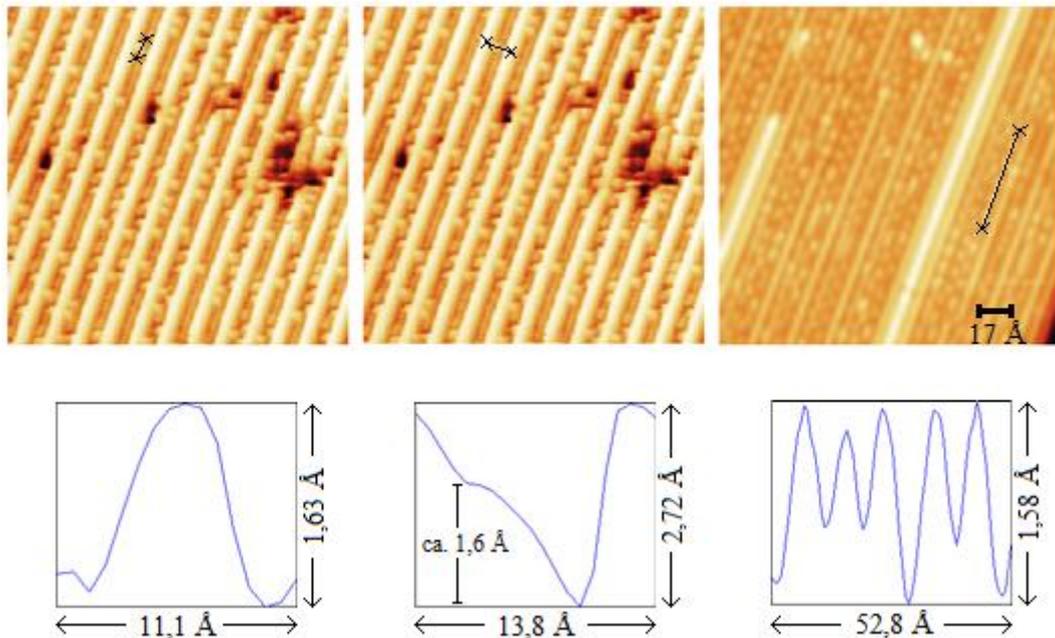


Abbildung 81: Höhenprofile vereinzelter und einer Reihe der vor der Sättigung auftretenden Globulen. (Links, Mitte: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 0,5 \text{ V}$. Rechts: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$.)

Von der (1x5)-Phase über die (1x4)-Phase bis hin zur (1x3)-Phase erfolgt ein quasikontinuierlicher Übergang. Diese Übergänge zwischen den Phasen wurden auch schon von J. Lenz in seiner Arbeit anhand der LEED-Reflexaufspaltung beobachtet und ausführlich diskutiert [40].

Bei einer Bedeckung von 0,67 ML sind nur noch Reihen vorhanden, die eine (1x3)-Periodizität aufweisen. Auch sehr hohe Sauerstoffdosen führen nicht mehr zu einer weiteren Umwandlung dieser Phase, die daher die Sättigungsphase der Re(1010)-Oberfläche unter den gewählten experimentellen Bedingungen darstellt, wie dies auch schon J. Lenz konstatiert hatte [48]. Inwieweit deutlich höhere O_2 -Drucke und höhere Temperaturen zu weiterer Sauerstoffaufnahme der Oberfläche oder oberflächennaher Bereiche und ggf. zu Bildung weiterer geordneter Phasen führen, muss entsprechenden zukünftigen Experimenten vorbehalten bleiben. In diesem Licht müssen auch Modellrechnungen von Kaghazchi und Jacob [89] gesehen werden, die u.a. Sauerstoffphasen berechnen, die bisher nicht im Experiment aufzufinden waren.

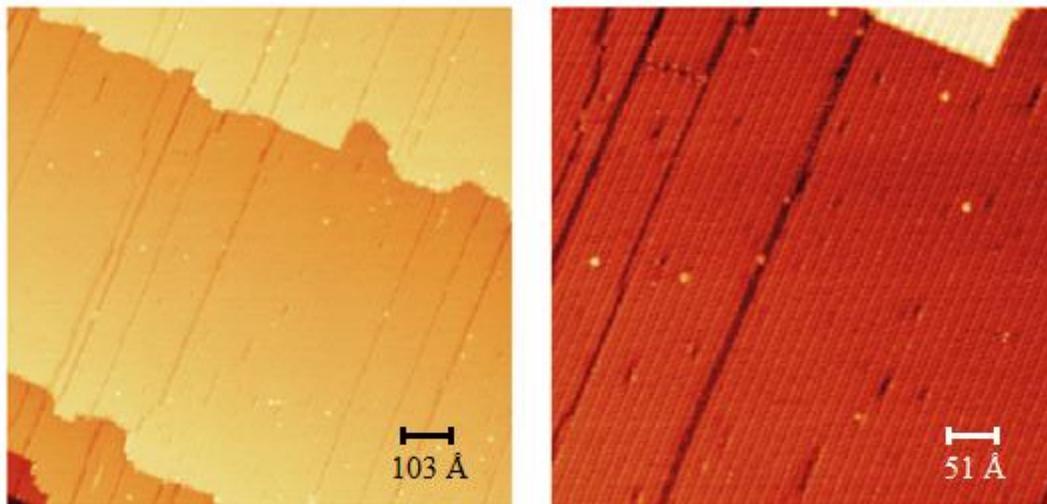


Abbildung 82: RTM-Aufnahmen der gesättigten bei 650 K präparierten (1x3)-Phase. Links :1028 Å x 1028 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V). Rechts: 514 Å x 514 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V).

4.3.3.2 Realraum-Strukturmodelle und Sauerstoff-Adsorptionsplätze der (1xn)-Phasen

J. Lenz hatte seinerzeit die Symmetrie der Einheitszelle der (1x3)-Phase mit Hilfe von ARUPS-Messungen als C_{2v} bestimmt. Dabei befinden sich zwei Sauerstoffatome in einer Oberflächeneinheitszelle, wobei diese Atome aufgrund der in den winkelaufgelösten UV-Photoemissionsmessungen erhaltenen Elektronenbindungsenergien der Sauerstoffelektronen relativ dicht benachbart sein sollten. Zur Erinnerung: Hohe elektronische Banddispersion signalisiert große Nähe der Adatome, geringe Dispersion bzw. flache Bänder weisen auf weiter voneinander entfernte Adatome hin.

Aus HREELS-Messungen konnte Lenz weiter schließen, dass die Sauerstoffatome entweder wie schon bei der c(2x4)-Phase einen dreifach koordinierten hcp-artigen Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie oder einen brückenartigen Adsorptionsplatz mit C_1 -Symmetrie belegen. In der Annahme, dass der Sauerstoff den hcp-artigen Adsorptionsplatz bevorzugt, schlug er drei Strukturmodelle für die (1x3)-Phase vor. Als erstes beschrieb er eine „pairing-row“-Rekonstruktion, bei der in der obersten Atomlage die zu jeder dritten Atomreihe benachbarten Rhenium-Reihen

in einer lateralen Auslenkung dichter an diese heranrücken, wodurch Gräben entstehen, in denen die Sauerstoffatome in relativ dichtem gegenseitigen Abstand adsorbieren. Dies sollte allerdings zu starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatatomen führen, wodurch diese Möglichkeit energetisch ungünstig erscheint. Der entsprechende Modellvorschlag ist in Abb. 83 verdeutlicht.

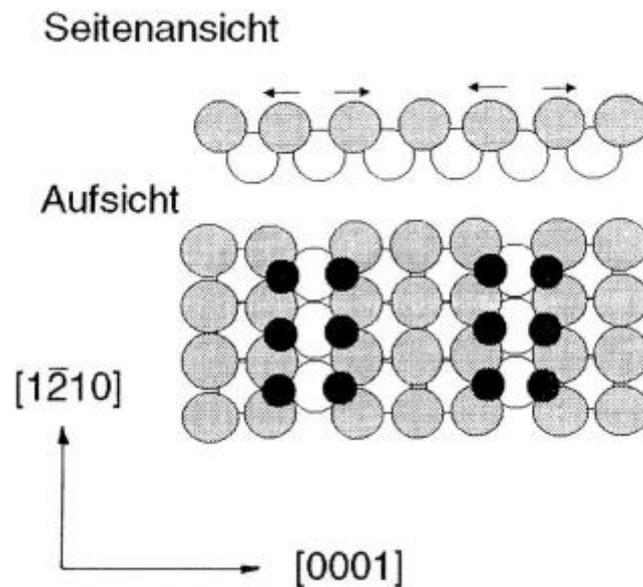


Abbildung 83: Modellvorschlag einer „pairing-row“-Rekonstruktion bei der (1x3)-Phase (Re-Atome: graue und weiße Kreise; O-Atome: kleine schwarze Kreise). Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Oberflächenatome bei der Rekonstruktion an [40].

Ein zweiter Strukturvorschlag war eine sogenannte „buckling“-Rekonstruktion, also eine Wellung der Oberfläche, bei der sich die Atome jeder dritten Reihe aus der ersten Lage absenken, während sich die dazu benachbarten Reihen aus der zweiten Lage etwas nach oben verschieben. Auch hier adsorbieren die Sauerstoffatome an den Rändern der bei dieser Rekonstruktion entstehenden Gräben.

Seitenansicht

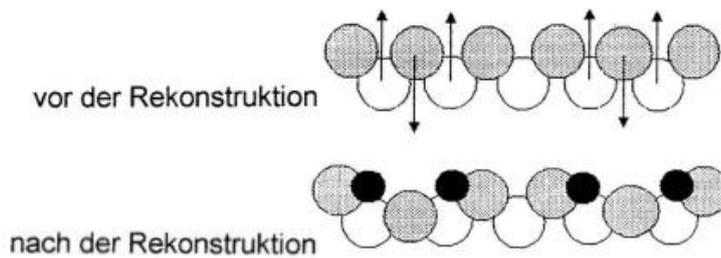


Abbildung 84: Modellvorschlag der „buckling“-Rekonstruktion. Die Pfeile deuten wieder die Bewegung der Oberflächenatome an [40].

Der dritte und letzte Vorschlag war eine „missing-row“-Rekonstruktion, bei der jede dritte Atomreihe der obersten Lage in $[1\bar{2}10]$ -Richtung fehlt.

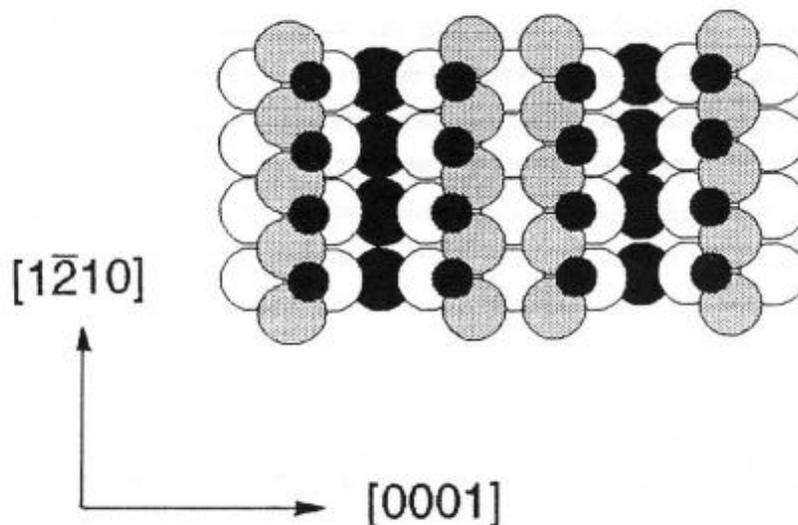


Abbildung 85: Die „missing-row“-Rekonstruktion der Oberfläche bei der (1×3) -Phase [40].

Hier könnte man aber auch zwei Unterkategorien des rekonstruktiven „missing-row“-Typs unterscheiden, deren Triebkraft ja u. a. die Erzeugung von hexagonalen Mikrofacetten an den „Hängen“ der entstehenden Gräben ist, nämlich die „double-missing-row“- und die „triple-missing-row“-Rekonstruktion, bei denen zwei benachbarte Atomreihen fehlen bzw. drei derartige Reihen entfernt sind,

wodurch ausgeprägte (111)-artige Mikrofacetten mit abgesenkter freier Oberflächenenergie entstehen. Wie weiter unten diskutiert wird, wurden derartige Rekonstruktionstypen in quantenmechanischen Modellrechnungen von Kaghazchi und Jacob geprüft und zum Teil für realistisch befunden [89]. Wir werden sie daher in unsere Strukturüberlegungen einbeziehen.

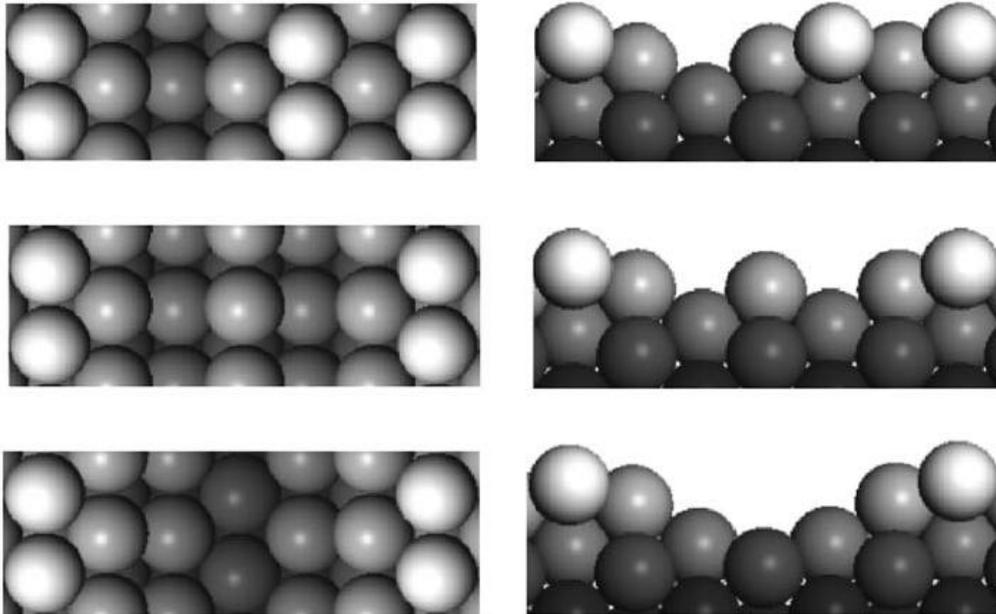


Abbildung 86: Von oben nach unten: single-missing-row-, double-missing-row- und triple-missing-row-Rekonstruktion nach [89].

In RTM-Aufnahmen der Oberfläche der (1x3)-Phase (vgl. Abb. 87) ist eine gestreifte Struktur mit hellen und dunklen Reihen erkennbar. Bei dieser Reihen- und Grabenstruktur beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten obersten Reihen drei Rheniumeinheitszellenvektoren in [0001]-Richtung. Die dazwischen liegenden Senken weisen mittig eine Erhebung auf. Unter Berücksichtigung der Berechnungen von Kaghazchi und Jacob [89], auf die weiter unten noch genauer eingegangen wird, kommen wir letztendlich zu dem Schluss, dass es sich bei der (1x3)-Phase mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine „double-missing-row“ rekonstruierte Oberfläche handelt.

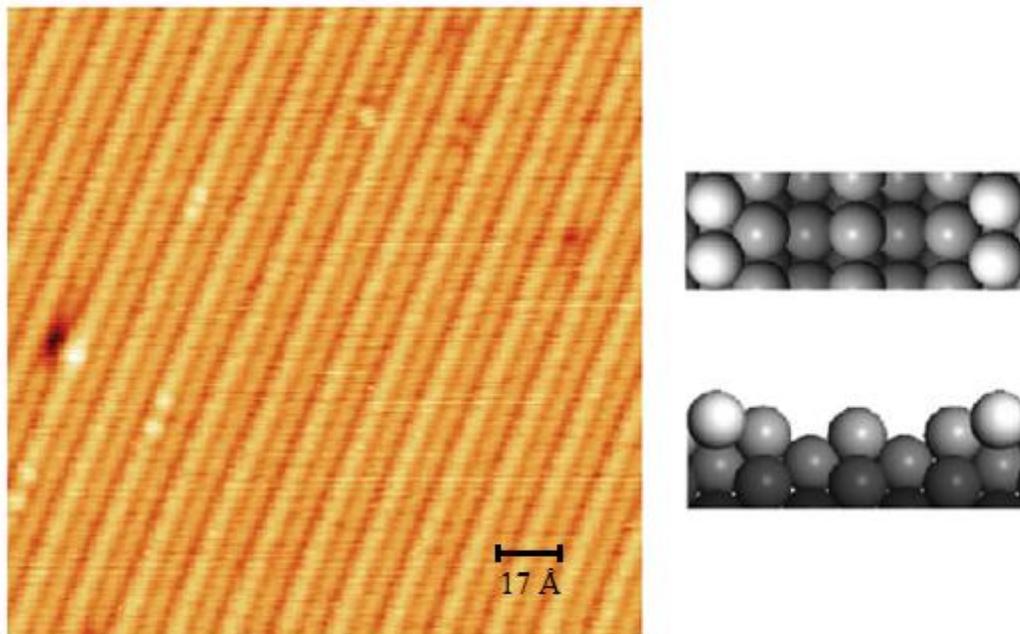


Abbildung 87: Vergrößerte RTM-Aufnahme der „double-missing-row“-Rekonstruktion der gesättigten (1x3)-Phase (171 Å x 171 Å; I = 0,3 nA; U = 0,5 V).

Das Modell der „double-missing-row“-Rekonstruktion lässt sich übrigens auch auf die (1x4)- und die (1x5)-Phase übertragen in der Art, dass bei der (1x4)-Phase eine weitere Rheniumreihe und bei der (1x5)-Phase zwei weitere Rheniumreihen fehlen, wie die folgenden Bilder veranschaulichen. Interessanterweise findet sich besonders im Bereich der (1x4)-Phase gelegentlich eine Reihe, die eine sogenannte „added-row“-Rekonstruktion zeigt. Diese entspricht einer (1x3)-Phase, nur dass hier nicht zwei Rheniumreihen fehlen, sondern eine Rheniumreihe in der Mitte hinzugefügt ist. Solche Reihen finden sich auf Abbildung 88 oben und unten rechts.

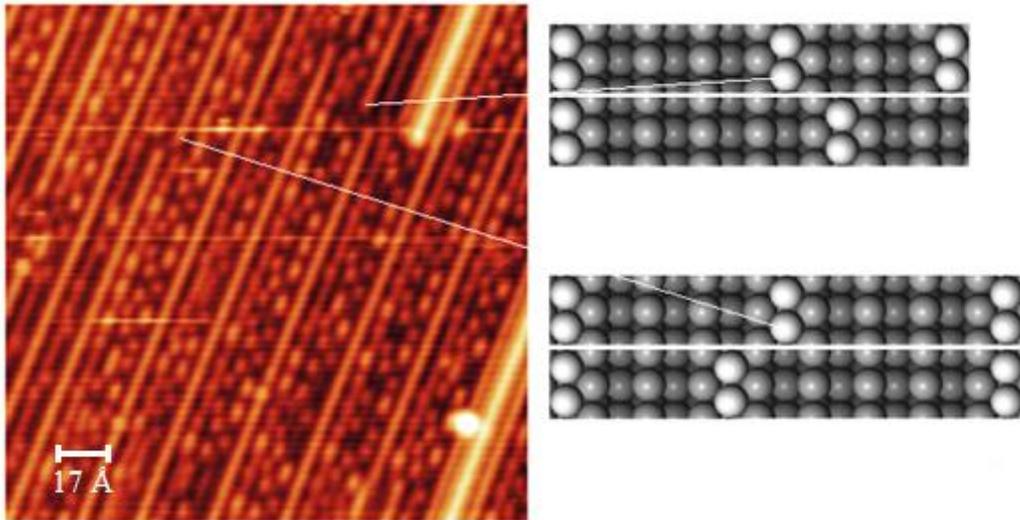


Abbildung 88:

Ausschnitt oben: (1x4)-Phase mit drei fehlenden Rheniumreihen, rechts gefolgt von einer (1x3)-Phase mit zwei fehlenden Rheniumreihen und einer (1x3)-„added-row“-Phase mit einer zusätzlichen Rheniumreihe. Darunter befinden sich zwei (1x5)-Phasen mit jeweils vier fehlenden Rheniumreihen.

Ausschnitt unten: Zwei (1x4)-Phasen, die nach unten in eine (1x3)-Phase und eine (1x5)-Phase übergehen. ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

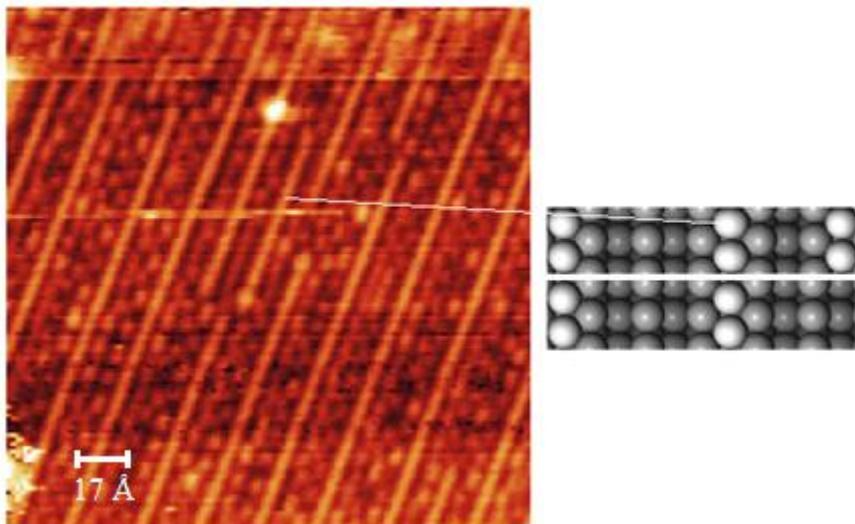


Abbildung 89: Eine (1x3)-Phase, die in eine (1x5)-Phase hineinwandert. ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

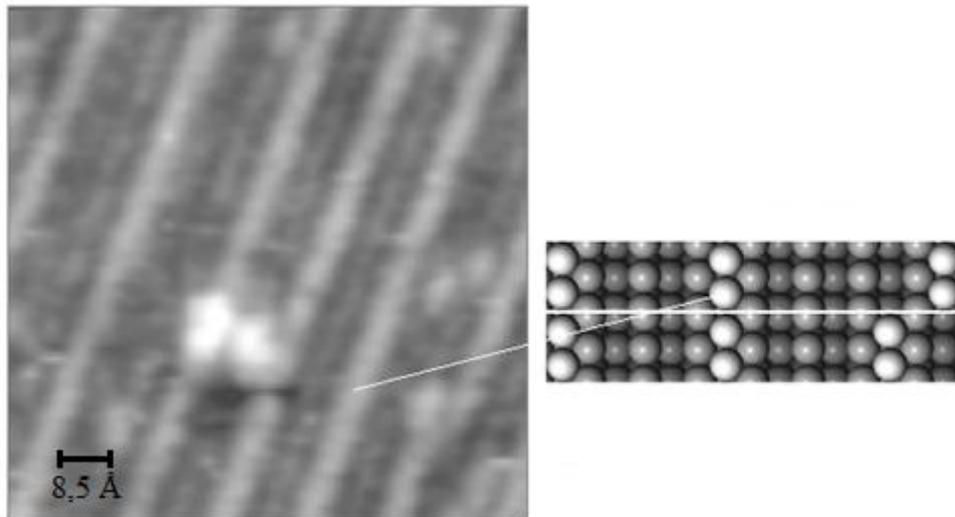


Abbildung 90: Übergang einer (1x3)-Phase in eine (1x4)-Phase, man beachte die herausgehobenen Reihen ($85,5 \text{ \AA} \times 85,5 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 0,6 \text{ V}$).

4.3.3.3 Diskussion der Strukturmodellvorschläge unter Berücksichtigung von Modellrechnungen [89] und Vergleiche mit Ru(1010)

Im Unterschied zu anderen Übergangsmetall-Sauerstoff-Systemen, wo es zahlreiche theoretische Berechnungen von Sauerstoff-Bindungsenergien, Oberflächenstrukturen, Oberflächen-Rekonstruktionen usw. gibt (für zweizählig-symmetrische Oberflächen wäre da z. B. Rh(110) zu nennen [216-218]), liegen für Rhenium und Rhenium in Wechselwirkung mit Sauerstoff erst wenige Arbeiten vor. Insbesondere die Arbeitsgruppe von T. Jacob (Ulm) hat in jüngster Zeit einige wertvolle Beiträge geliefert, auf die nachfolgend etwas genauer eingegangen werden soll.

In Bezug auf die $c(2 \times 4)$ -Phase schrieben Kaghazchi und Jacob in ihrem Artikel [89], dass Sauerstoff den dreifach koordinierten hcp-artigen Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie präferiert, wie er auch für Sauerstoff auf Co(1010) [219] und auf Ru(1010) [220] gefunden wurde. Bei ihren Berechnungen kamen sie für die $c(2 \times 4)$ -Phase bei Bedeckungen von 0,25 ML auf eine Bindungsenergie von 3,75 eV, ein Wert, der aufgrund der großen O-O-Abstände noch dem Verhalten ähneln sollte, das für eine Sauerstoffbedeckung nahe Null gilt. Für eine auch noch denkbare (2×2) -Sauerstoffphase fanden sie eine Bindungsenergie, die mit 3,76 eV noch

etwas darüber lag. Diese Phase wurde aber in unseren Experimenten bisher nicht beobachtet.

Besonders in Bezug auf die $c(2 \times 4)$ -Phase soll hier ein kurzer Vergleich mit der Ruthenium(1010)-Oberfläche vorgenommen werden. Obwohl die Ru(1010)-Oberfläche von ihrer Struktur und Gitterenergie zu unserer Oberfläche eine relative Ähnlichkeit aufweist (vgl. Kap. 4.2.3.3) findet man doch markante Unterschiede in den Sauerstoffphasen. Die $c(2 \times 4)$ -Phasen sind zwar von der Struktur her gleich, weisen jedoch eine unterschiedliche Morphologie auf, da sich beim Ruthenium die $c(2 \times 4)$ -Phase erst bei dem doppelten Bedeckungsgrad ($\theta = 0,5$) zeigt und zwei Sauerstoffatome in der Einheitszelle vorliegen. Auch zeigen sich beim Ruthenium keine $(1 \times n)$ -Strukturen. Stattdessen findet man eine $(2 \times 1)p2mg-2O$ -Phase ($\theta = 1$), die sich als Zickzackstruktur in RTM-Aufnahmen zeigt [198].

Dass sich die $c(2 \times 4)$ -Phase auf der Rutheniumoberfläche mit 2 Atomen pro Einheitszelle ausbildet, obwohl anhand der Gitterparameter hier etwas weniger Platz vorhanden ist, lässt sich eventuell dadurch erklären, dass sich aufgrund des größeren Raumangebots die Sauerstoffstruktur auf Rhenium zwar schon bei einer Bedeckung von 0,25 ML ausbilden kann, aber aufgrund der schon vor $\theta = 0,5$ einsetzenden Rekonstruktion nicht aufrecht erhalten wird. Die Rekonstruktion wirkt also anscheinend bei der Re(1010)-Oberfläche der Ausbildung einer $c(2 \times 4)$ -Struktur mit 2 Sauerstoffatomen in der Einheitszelle sowie einer wie auf Ru(1010) bei höheren Bedeckungen gefundenen $(2 \times 1)p2mg-2O$ -Zickzackstruktur entgegen. Es stellt sich natürlich die Frage, warum die Ru(1010)-Oberfläche nicht rekonstruiert. Zwischen Ru als Platinmetall und dem zur Mangangruppe gehörenden Re müssen aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronenkonfiguration hinreichende chemische Unterschiede bestehen. Quantenchemische Rechnungen könnten die Abweichungen in den Bandstrukturen der beiden Metalle aufzeigen und Unterschiede in den lokalen sp- und d-Zustandsdichten zu Tage fördern, wodurch sich ein besseres Verständnis für die vorliegenden Phänomene erlangen ließe. Auch die beim Ruthenium bevorzugte Bildung des Dioxids (RuO_2), dessen Pendant (ReO_2) beim Rhenium bisher vornehmlich bei der Oxidation polykristallinen Rheniums sowie fein verteilter Rheniumcluster gefunden wurde (vgl. Kap. 4.3.3.1), scheint auf diese chemischen Unterschiede zurückzugehen.

Nun wenden wir uns wieder den Rechnungen von Kaghazchi und Jacob zu. In Hinblick auf die rekonstruierten Phasen fanden diese bei ihren Rechnungen eine Präferenz für „missing-row“-Rekonstruktionen und schlugen zusätzlich Rekonstruktionen nach einer „double-“, und „triple-missing-row“-Variante vor, bei denen entsprechend zwei bzw. drei Atomreihen aus der obersten Lage fehlen. Sie berechneten für Bedeckungen bis 2 ML die stabilsten O/Re(1010)-(1x3)-„double-missing-row“-Rekonstruktionen. Die Strukturen für Bedeckungen oberhalb von 0,66 ML sind an dieser Stelle nur deshalb mit in die Überlegungen aufgenommen, um weitere präferierte Adsorptionsplätze des Sauerstoffs zu zeigen, obwohl diese hohen Sauerstoffbedeckungen im Experiment nicht vorkommen. Gäbe es für Bedeckungen von 0,33 ML eine (1x3)-„double-missing-row“-Phase, würde der Sauerstoff nur dreifach koordinierte hcp-artige Adsorptionsplätze besetzen. Diese Phase ist mit einer Bindungsenergie von 3,84 eV auch die stabilste Struktur, die in den Rechnungen beschrieben wurde. Im Experiment beobachtet man allerdings bei $\theta_{\text{O}} = 0,33$ noch die c(2x4)-Phase; eine (1x3)-Phase tritt erst bei $\theta_{\text{O}} = 0,66$ auf.

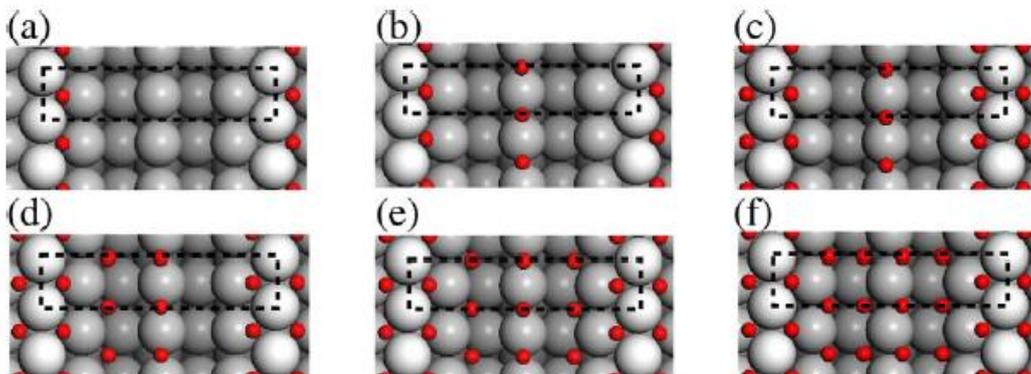


Abbildung 91: Die stabilsten O/Re(1010)-(1x3) „double-missing-row“-Rekonstruktionen für Bedeckungen bis 2 ML. (a) 0,33 (b) 0,66 (c) 1,00 (d) 1,33 (e) 1,66 (f) 2,00 ML [89].

Für diese Bedeckung von 0,66 ML nimmt der Sauerstoff laut den Berechnungen zusätzlich Adsorptionsplätze zwischen den Rheniumatomen der erhobenen Reihe in den Gräben ein. Die theoretische Bindungsenergie beträgt hier 3,67 eV.

Für höhere Bedeckungen würde der Sauerstoff erst einen zweiten hcp-artigen Adsorptionsplatz belegen, während er anschließend in den durch die Rekonstruktion entstandenen Gräben adsorbiert.

Die Adsorptionsenergie des Sauerstoffs auf diesen rekonstruierten Oberflächen ist dabei höher als auf der unrekonstruierten Rheniumoberfläche, außer für eine Bedeckung von 1 ML. Dies könnte eine Begründung dafür sein, dass hier eine Barriere vorliegt, die eine weitere Adsorption von Sauerstoff verhindert.

Für die (1x5)- und (1x4)-Phase stellt sich auch im Zusammenhang mit den theoretischen Arbeiten wieder die Frage, ob die sphärischen Aggregate Rheniumoxid-spezies auf der Oberfläche darstellen oder nur eine Folge des auf Metalloberflächen relativ komplexen Abbildungsverhaltens (vgl. 4.3.2.1) des Sauerstoffs sind, indem hier schon bei niedrigeren Bedeckungen Sauerstoffatome in den Gräben adsorbieren. Hierfür wären Rechnungen bezüglich präferierter Adsorptionsplätze für die (1x5)- und die (1x4)-Phase hilfreich. Derartige Berechnungen wurden von Kaghadzchi und Jacob für (1x5)- und (1x4)-Phasen bzw. -Rekonstruktionen allerdings nicht durchgeführt.

In RTM-Aufnahmen der (1x3)-Phase, bei denen die Tunnelparameter variiert wurden, lässt sich aus einer Abbildungsinversion der Erhebungen in den Gräben mutmaßen (vgl. Abb. 92 Mitte), dass - bei Annahme einer „double-missing-row“-Konfiguration - Sauerstoff auf den in der Mitte der Gräben gelegenen Rheniumreihen adsorbiert, wie es in dem Modell für 0,66 ML (vgl. Abb. 91 (b)) vorgeschlagen ist. Aufgrund des andersartigen Adsorptionsplatzes sollte dieser Sauerstoff ein anderes Abbildungsverhalten zeigen als der hcp-artig adsorbierte Sauerstoff, der in den RTM-Aufnahmen offenbar nur als ein leichter Schatten in Erscheinung tritt.

Allerdings lässt sich durch stärkere Variation der Tunnelparameter das Abbildungsverhalten des Sauerstoffs so weit intensivieren, dass die in den Gräben adsorbierten sowie die hcp-artig adsorbierten Sauerstoffatome die gesamte Aufnahme zu überlagern scheinen und keine weiteren Details mehr erkennbar sind (vgl. Abb. 92 rechts).

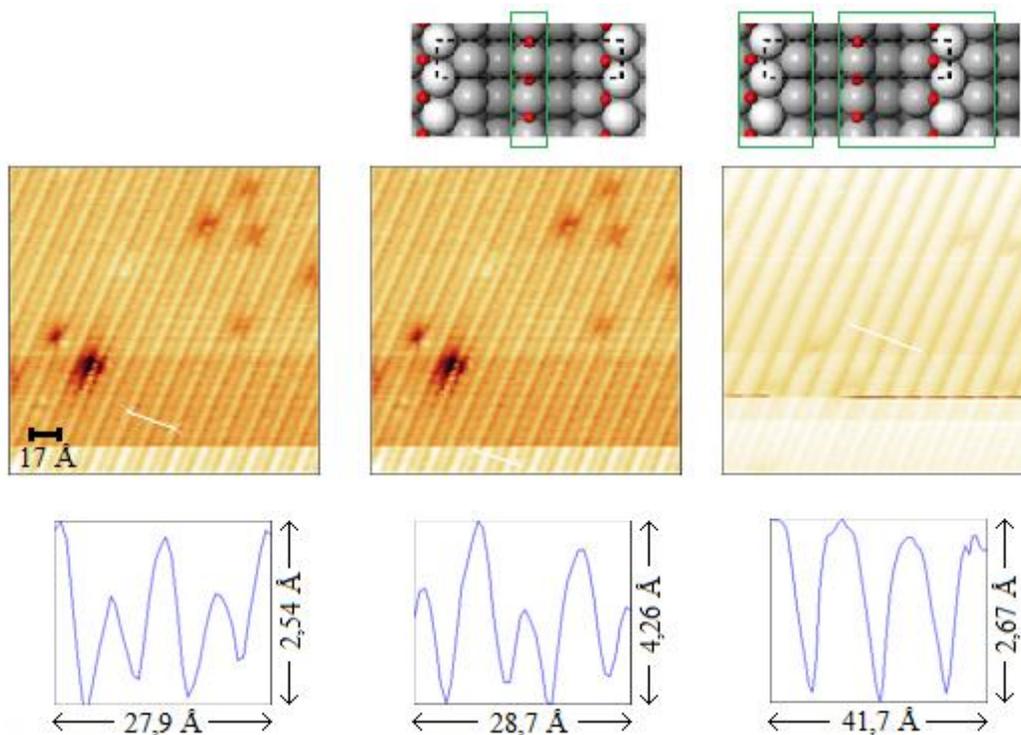


Abbildung 92: Links und Mitte: Abbildungsinversion der in den Gräben adsorbierten Sauerstoffatome - der betroffene Bereich ist im Modell oben grün umrandet. Rechts: Die Elektronendichte der in den Gräben sowie an den obersten Rheniumreihen adsorbierten Sauerstoffatome scheint die gesamte Struktur der (1x3)-Phase zu überlagern - dazu wieder die Markierung im Modell oben.

4.3.3.4 Die (1x3)-Phase nach Tempern über 650 K

Einleitend sei erwähnt, dass es auch abhängig von den Bedingungen mindestens fünf Möglichkeiten für Sauerstoff gibt, die Oberfläche zu verlassen: Desorption, Abreaktion mit reaktiven Gasen, Volumendiffusion, eine davon zu unterscheidende Bildung von „Subsurface“-Sauerstoff, wo der Sauerstoff im Wesentlichen zwischen der zweiten und dritten Atomlage anzusiedeln ist und die Desorption als flüchtiges Oxid.

Wie in Kap. 4.3.1 erwähnt, fand J. Lenz bei seinen Untersuchungen [40], dass ein Erhitzen der einzelnen geordneten LEED-Phasen über 650 K nach Abkühlen nur noch zu diffusen LEED-Bildern mit Streifen in [0001]-Richtung führte (vgl. Abb. 95). Nach längerem Tempern fand weiterhin eine Umwandlung zu den jeweiligen

sauerstoffärmeren Phasen, also z. B. von der (1x3)-Phase zur (1x4)-Phase etc. bis hin zur c(2x4)-Phase, statt. Nur durch erneute Sauerstoffdosierung konnten die entsprechenden ursprünglichen Phasen wiederhergestellt werden. Dies lässt auf eine Abwanderung von Sauerstoff von der Oberfläche schließen, da J. Lenz allerdings bei seinen TDS-Messungen in diesem Temperaturbereich keinen Sauerstoff oder Abreaktionsprodukte detektierte, schloss er auf eine Volumendiffusion des Sauerstoffs [40]. Eine zweite Möglichkeit wäre, wie zuvor angedeutet, die Bildung von flüchtigen Rheniumoxiden (vgl. Kap. 4.3.3.1), die bei den Lenzschen Experimenten aufgrund ihrer hohen Masse nicht detektiert werden konnten.

Abbildung 93 a und 93 b zeigen die Thermodesorptionsspektren für verschiedene Sauerstoffdosen (in L) aus der Arbeit von J. Lenz, wobei die Heizrate (β) 41,6 K/s betrug und der Sauerstoff bei 110 K adsorbiert wurde.

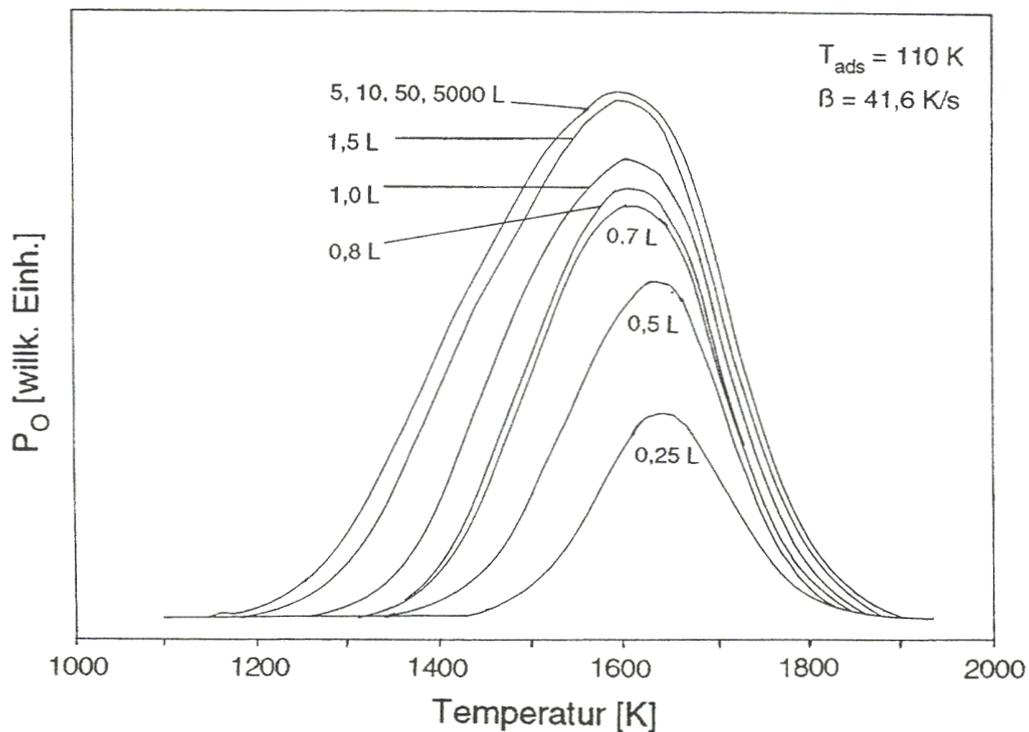


Abbildung 93 a: Serie von Thermodesorptionsspektren von atomar desorbiertem Sauerstoff mit steigender Sauerstoffdosis für eine Adsorptionstemperatur von 110 K [40].

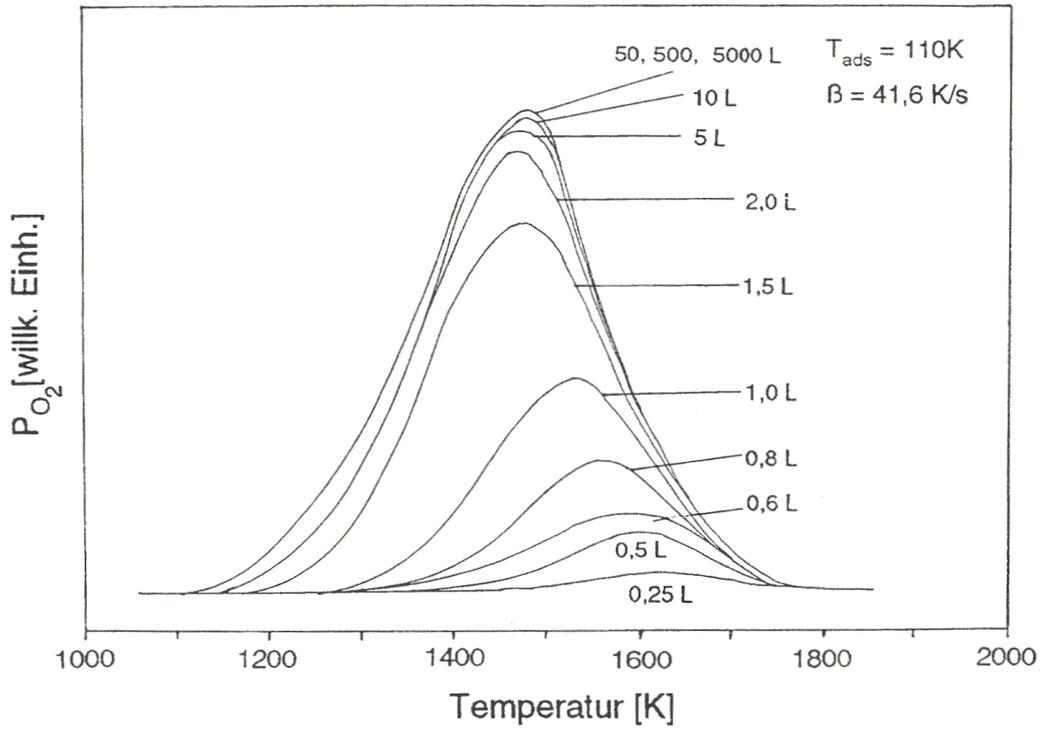


Abbildung 93 b: Serie von Thermodesorptionsspektren von molekular desorbiertem Sauerstoff mit steigender Sauerstoffdosis für eine Adsorptionstemperatur von 110 K [40].

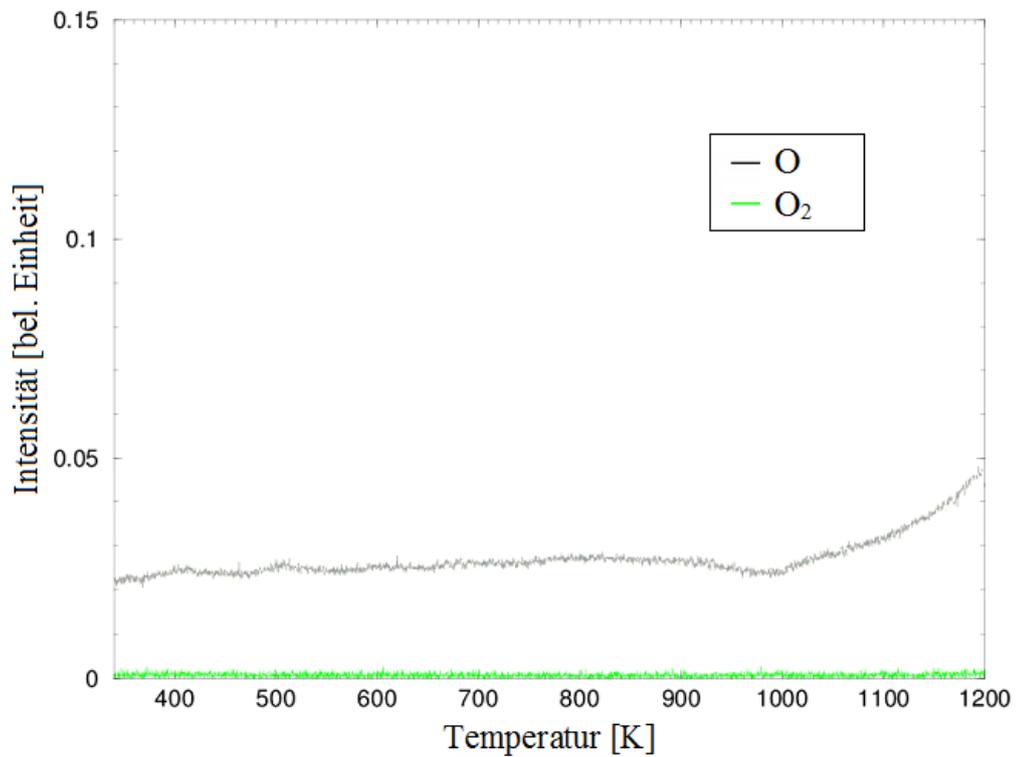


Abbildung 94: Thermodesorptionsspektren der gesättigten (1x3)-Sauerstoffphase im Temperaturbereich von 300-1200 K.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden in der zweiten UHV-Kammer noch einmal exemplarisch Thermodesorptionsspektren von der gesättigten (1x3)-Sauerstoffphase aufgenommen. Allerdings konnte auch hier trotz genauer Betrachtung des niedrigen Temperaturbereiches ein Beginn der Sauerstoffdesorption erst bei Temperaturen über 1000 K detektiert werden (vgl. Abb. 94). Atomarer Sauerstoff liefert dabei als Spaltprodukt von Kohlenmonoxid und Wasser aus dem Restgas ein höheres Untergrundsignal. Es stellt sich allerdings die Frage, warum bei einer Verdampfung des Sauerstoffs in Form von flüchtigen Rheniumoxiden nicht entsprechende Mengen an atomaren oder molekularen Sauerstoffionenfragmenten als Spaltprodukte der Rheniumoxide im Massenspektrometer während der TD-Messungen detektiert wurden. Ihre Abwesenheit scheint zunächst gegen flüchtige (desorbierende) Rheniumoxide zu sprechen.

Zur weiteren Untersuchung wurde daher eine gesättigte (1x3)-Sauerstoffphase kurz auf $T = 900$ K getempert (eine entsprechende LEED-Aufnahme ist unten abgebildet) und anschließend mit dem RTM untersucht, um zumindest den Ursprung der Streifen im LEED-Bild zu ergründen.

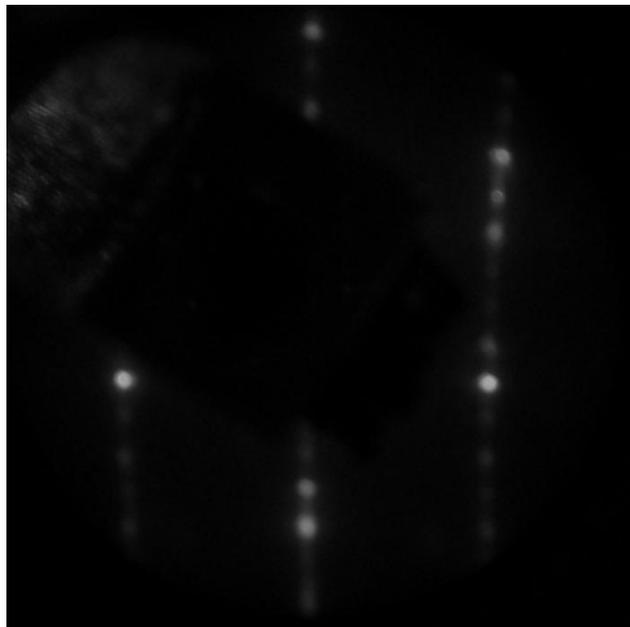


Abbildung 95: LEED-Aufnahme der (1x3) Sauerstoffphase nach 5 Min Tempern auf 900 K ($E_p = 100$ eV).

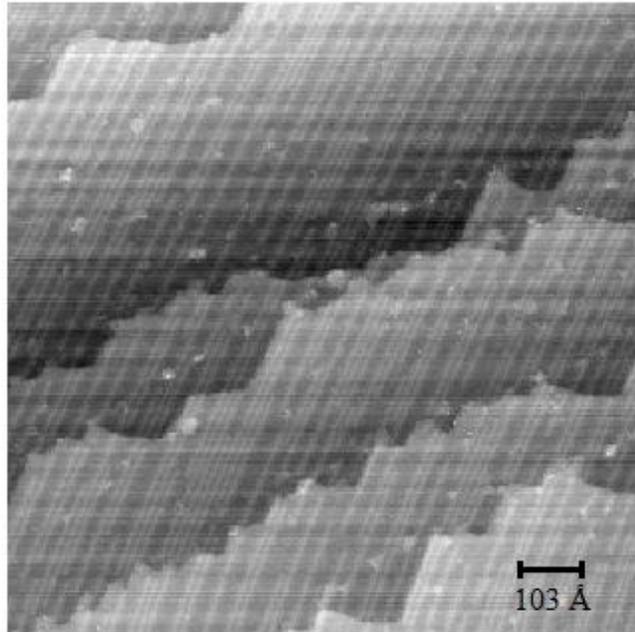


Abbildung 96: Übersichtsaufnahme der getemperten (1x3)-Phase ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

In den RTM-Aufnahmen erkennt man, dass nun zahlreiche Reihen der (1x3)-Phase aus der Oberfläche „herausgerissen“ erscheinen. Hier scheint klar Material von der Oberfläche verschwunden zu sein. Dies würde wiederum die Vermutung der Bildung von Rheniumoxiden stützen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass das verschwundene Material unter dem Einfluss der hohen Temperatur einfach in andere Bereiche der Oberfläche diffundiert ist.

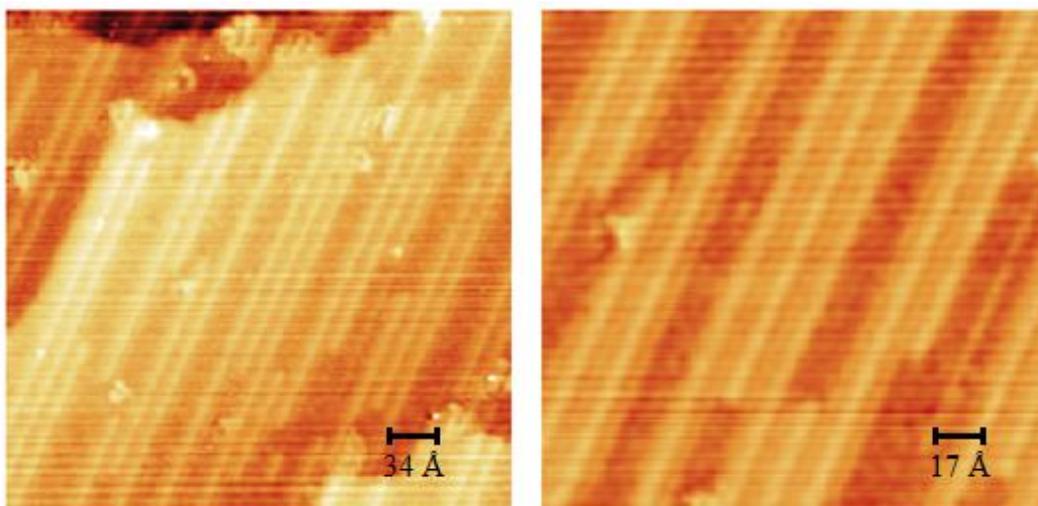


Abbildung 97: Nahaufnahmen der teilweise zerstörten (1x3)-Phase. Links: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Weiteres Tempern führt dann dazu, dass die (1x3)-Rekonstruktion nicht mehr aufrecht erhalten werden kann und sich die Oberfläche bei den entsprechend hohen Temperaturen neu organisiert. D. h., es findet, wie am Anfang dieses Unterkapitels bereits erwähnt wurde, eine Umwandlung zuerst zur (1x4)-Phase, dann zur (1x5)-Phase usw. also zu den fortschreitend sauerstoffärmeren Phasen statt.

4.4 Gold-Deposition auf Re(1010)-Oberflächen, die mit chemisorbiertem Sauerstoff vorbelegt sind

Die Motivation zur Durchführung dieser Experimente ergab sich aus früheren Fragestellungen im Zusammenhang mit der Präparation von Goldfilmen auf wohldefinierten Titandioxid-Oberflächen. Wie in den Dissertationen von D. Rosenthal [59], W. Kudernatsch [60] und S.G. Schubert [61] und auch in einschlägigen Publikationen [62, 63] detaillierter ausgeführt ist, diente die Rhenium(1010)-Oberfläche als Trägerkristall zur Erzeugung von epitaktischen Rutil(011)-(2x1)-Filmen. Die entsprechende Präparation bestand dabei aus der sukzessiven Bedampfung des Re-Kristalls mit Sauerstoff und Titan, gefolgt von speziellen Temperschritten und einer abschließenden Bedampfung mit kleinen Gold-Kristalliten. In zahlreichen Arbeiten der jüngeren Literatur ist belegt [72-74], dass Titandioxidfilme, die mit dispergierten Gold-Nanopartikeln belegt sind, eine besondere Aktivität bezüglich der katalytischen CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen aufweisen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation, in der ja die Wechselwirkung von Gold mit der reinen Rhenium(1010)-Oberfläche und die Adsorption von Sauerstoff auf eben dieser Fläche zentrale Kapitel repräsentieren, interessierte vor allem, inwieweit das Aufwuchsverhalten von Goldschichten durch präadsorbierten Sauerstoff beeinflusst bzw. modifiziert werden kann. Dabei wird sicherlich die Konzentration an präadsorbiertem Sauerstoff eine Schlüsselrolle spielen ebenso wie die Temperatur, bei der die Deposition erfolgt bzw. in welcher Weise die bei Raumtemperatur aufgebrauchten Au-Filme einer thermischen Behandlung (Tempern) unterzogen werden. So wird in den folgenden Unterkapiteln auf entsprechende Experimente Bezug genommen, wobei allerdings die Bandbreite der untersuchten Sauerstoff-Oberflächenkonzentrationen auf die $c(2 \times 4)$ - und die (1×3) -2O-Sauerstoffphase beschränkt werden musste. Dennoch konnten damit die morphologischen Eigenschaften des ternären Systems O/Au/Re auf der unrekonstruierten $c(2 \times 4)$ -Sauerstoffphase) und auf der rekonstruierten Rhenium(1010)-

Oberfläche ((1x3)-2O-Phase) bezüglich des Gold-Adsorptions- und Wachstumsverhaltens zumindest exemplarisch beleuchtet werden.

Bezüglich der Reihenfolge der präsentierten Daten soll mit der Darstellung der Ergebnisse des Goldwachstums auf der (1x3)-2O-Phase begonnen werden, da sich diese besonders gut präparieren ließ. Im Anschluss daran wird auf das Wachstum von Gold auf der c(2x4)-Phase mit ihrem deutlich geringeren Sauerstoff-Bedeckungsgrad eingegangen.

4.4.1 Gold auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase

4.4.1.1 Bedampfung ohne Tempern

Wie aus den RTM-Bildern von Kapitel 4.3 hervorgeht, lässt sich die (1x3)-2O-Sauerstoff-Sättigungsstruktur im Unterschied etwa zu den anderen (1xn)-Phasen in besonders homogener Form präparieren. Die Oberfläche ist offenbar entsprechend einer „double-missing-row“-Atomanordnung rekonstruiert (vgl. Kap. 4.3.3.2). Dampft man nun sehr geringe Mengen Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1$ ML) bei Raumtemperatur auf diese (1x3)-Phase auf, ohne dass getempert wird, so bilden sich kleine Goldcluster, die bei niedrigen Bedeckungen kugelförmig aufwachsen und einen maximalen Durchmesser von 20 Å und eine maximale Höhe von 6 Å aufweisen. Sie sind überwiegend in den „Gräben“ der rekonstruierten Oberfläche angesiedelt.

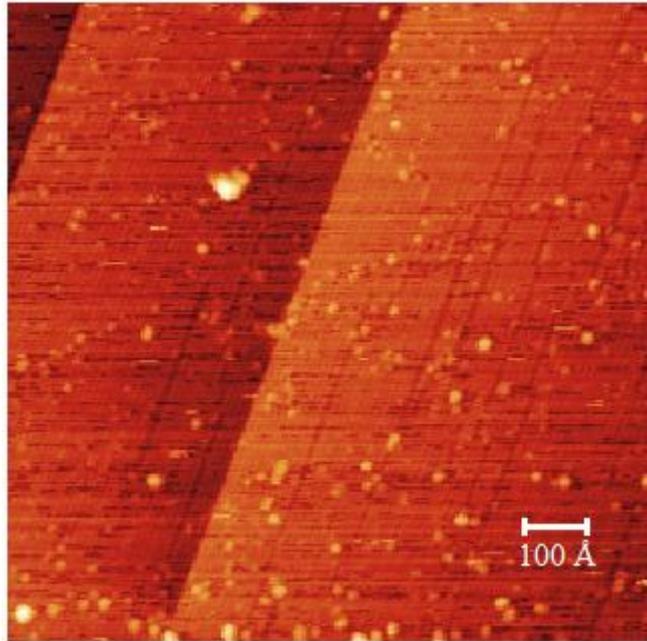


Abbildung 98: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 0,6 \text{ V}$).

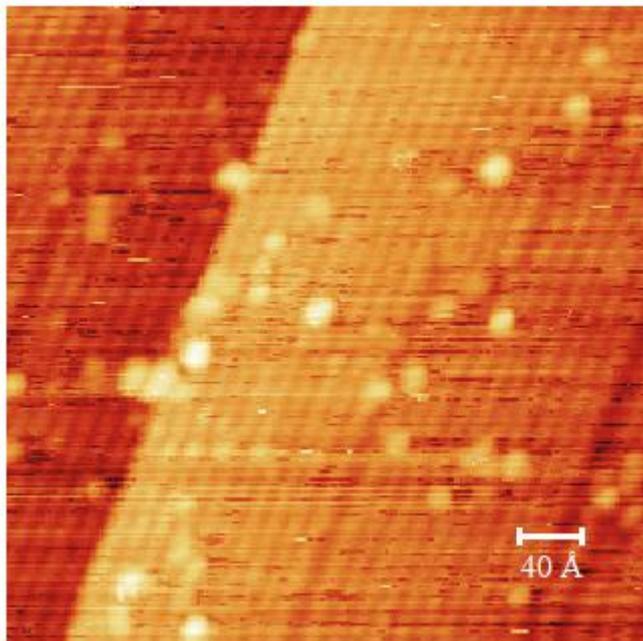


Abbildung 99: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 0,6 \text{ V}$).

Schon S. G. Schubert schloss neben der Vorhersage eines 3D-Inselwachstums aus den Gold/Sauerstoff- und Rhenium/Sauerstoff-Verhältnissen in ihren AES-Messungen, dass das Gold zuerst an Rheniumatomen adsorbiert, die nicht so stark

mit Sauerstoff wechselwirken [61]. Nach dem Modell aus Kap. 4.3 (vgl. Abb. 91 (b)) könnte dies Rheniumatome in den Gräben der „double-missing-row“-Phase betreffen und wäre ein weiteres Indiz für dessen Gültigkeit.

Erhöht man die totale Bedeckung auf einen Wert von etwa 1,5 ML (vgl. Abb. 100), variiert die Au-Clustergröße zwischen sehr kleinen (Durchmesser 20 Å, ca. 100 Au-Atome) und mittelgroßen Aggregaten (Durchmesser bis 80 Å); die Teilchen haben nun vereinzelt eine elliptische bis rechteckige und z. T. deutlich kristalline Struktur; die entsprechenden Kristallit-Höhen übersteigen selten 12 Å, so dass es sich eher um ziemlich flache, ausgedehnte Goldpartikel handelt, die aber, wie die Bilder ebenfalls zeigen, immer klar voneinander abgegrenzt bleiben, also nicht koagulieren oder miteinander verschmelzen. Die Keimbildung erfolgt im Wesentlichen statistisch, ohne Bevorzugung von Terrassenkanten oder -stufen. Gerade bei den großen Clustern ist eine leicht bevorzugte Ausdehnung entlang der [1210]-Richtung erkennbar, wobei die Keimbildung stets in den Gräben der (1x3)-2O-Phase zu erfolgen scheint. Eine statistische Abschätzung zeigt, dass hier etwa 300 Au-Kristallite pro 1000 Å x 1000 Å Oberfläche gebildet werden. Die Aufdampfrate war dabei zumeist ähnlich wie diejenige, die bei der Au-Bedampfung der reinen Re-Oberfläche gewählt worden war (0,2 ML pro Minute, vgl. Kap. 3.1.4).

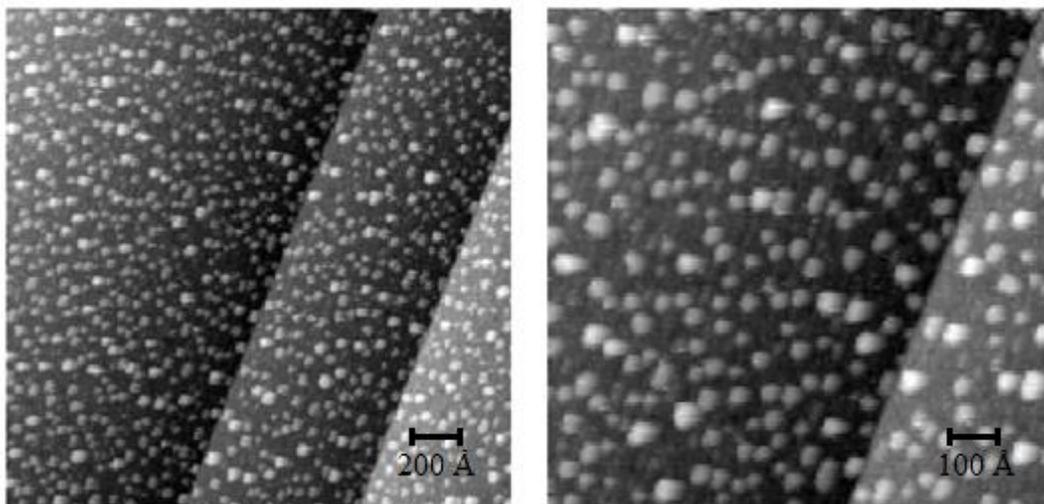


Abbildung 100: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K. Links: 2000 Å x 2000 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: 1000 Å x 1000 Å ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Erhöht man die Bedeckung weiter, finden sich immer mehr Cluster, die eine maximale Ausdehnung von etwa 80 \AA zeigen. Es ist nun ziemlich deutlich eine Vorzugsorientierung der Kristallite parallel zur $[1210]$ -Richtung erkennbar. LEED-Aufnahmen dieser Oberfläche weisen sehr streifige Beugungsbilder der (1×3) - 2O -Phase mit erhöhtem Untergrund auf (vgl. [61]).

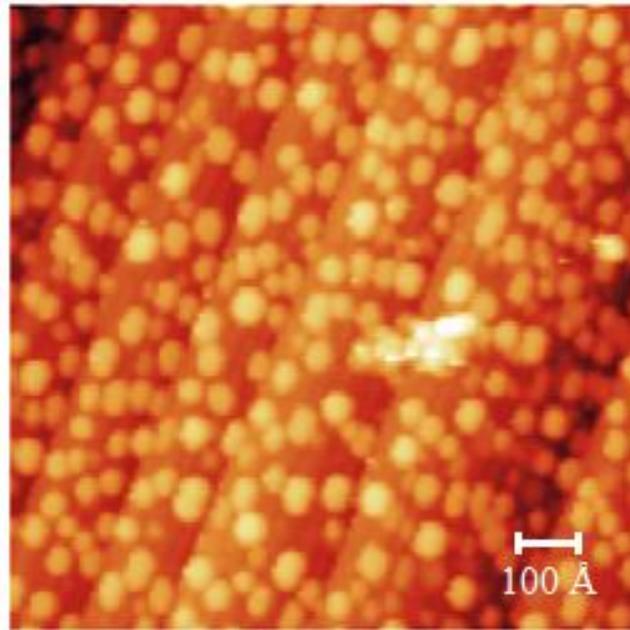


Abbildung 101: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 4 \text{ ML}$) auf der (1×3) - 2O -Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Erhöht man die Bedeckung noch weiter über $\theta_{\text{tot}} = 3 \text{ ML}$ hinaus, so ist die gesamte Oberfläche von $40 - 120 \text{ \AA}$ großen Clustern bedeckt, die aber immer noch voneinander getrennt sind und insgesamt zu einer erheblichen Oberflächen-Rauigkeit führen. Ein Übergang zum Lagenwachstum ist in diesem Stadium nicht erkennbar. Dies deckt sich auch mit TDS-Messungen [61], bei denen vornehmliche Desorption aus Multilagenzuständen beobachtet wurde, ein Indiz für andauerndes 3D-Inselwachstum.

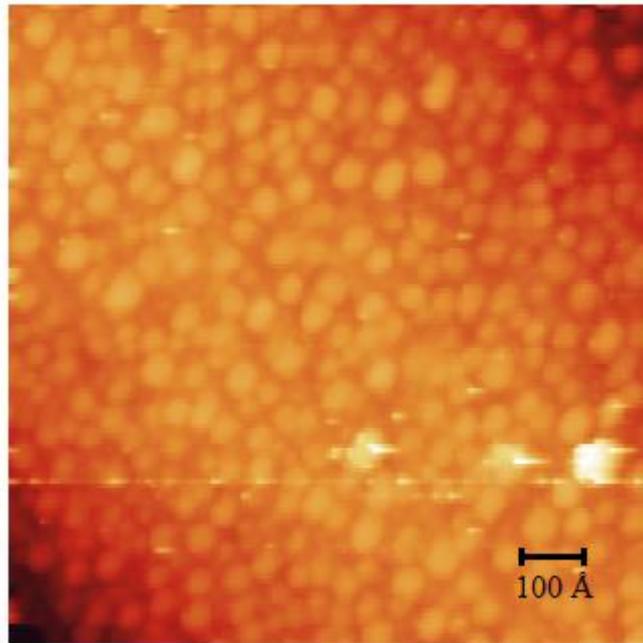


Abbildung 102: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 12 \text{ ML}$) auf der $(1 \times 3)\text{-}2\text{O}$ -Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Es erhebt sich die Frage, warum unter diesen Bedingungen die Au-Partikel nicht zusammensintern bzw. koagulieren. Als Gründe kämen in Betracht:

- 1) Die laterale Au-Diffusionsrate ist zu klein
- 2) Die Oberfläche der Au-Cluster könnte evtl. mit Sauerstoff „überzogen“ sein, der ein Zusammenlaufen verhindert. Über ein solches sog. „surfactant layer-phenomenon“ wurde z. B. von Wandelt et al. bei der Präsentation ihren Untersuchungen am System Cu/O/Ru(0001) [221] berichtet.

S.G Schubert schloss aus ihren Ergebnissen, dass das Gold auf der sauerstoffbedeckten rekonstruierten (1×3) -Phase eine geringere Beweglichkeit besitzt als auf der reinen Rheniumoberfläche, auch weil der Sauerstoff potentielle Bindungsplätze für die Goldadsorption blockiert. Auf der rekonstruierten Oberfläche stehen für Gold daher andere Adsorptionsplätze zur Verfügung, wobei eine teilweise Entfernung von Sauerstoff z. B. bei TDS-Messungen [61] offenbar wieder günstigere Adsorptionsplätze erzeugt, die dann vom Gold besetzt werden können und für einen später auftretenden Hochtemperaturdesorptionszustand von Au verantwortlich sind.

Eine „surfactant layer“, also eine Anreicherung von Sauerstoff durch Diffusion auf die Oberfläche der Goldcluster, ist nach den TDS-Daten von S. G. Schubert eher unwahrscheinlich, da sich dann ein Desorptionszustand ähnlich der Sauerstoffdesorption von Au-Einkristallen im Bereich von 490 - 550 K finden müsste [61, 222]. In den Spektren ist aber kein solcher Zustand auffindbar.

Dass Gold die sauerstoffbedeckte Rheniumoberfläche im Gegensatz zur reinen Rheniumoberfläche nicht benetzt, sondern zu einem 3D-Inselwachstum gezwungen wird, spiegelt die relativ geringe Affinität von Gold zu Sauerstoff wider, wie sie z. B. auch bei Untersuchungen am System Au/O/Ru(0001) gemutmaßt wurde [223]. Es ist offenbar energetisch günstiger, eine möglichst geringe gemeinsame Kontaktfläche zu bilden. Dies könnte auch dem Umstand geschuldet sein, dass die freie Oberflächenenergie der „double-missing-row“ rekonstruierten Rhenium-(1010)-Oberfläche ($240 \text{ meV}/\text{\AA}$) nach [51] 31% höher liegt als die der reinen Rhenium(1010)-Oberfläche ($183 \text{ meV}/\text{\AA}$).

Unter den gewählten Aufdampfbedingungen sammeln sich so unter Umständen viele Schichten von den zuvor beschriebenen Gold-Kristalliten oder -Aggregaten auf der Oberfläche an, die nicht zusammensintern. Dies ist exemplarisch in Abb. 102 gezeigt, wo eine dicke Lage von Au-Clustern mikroskopiert wurde. Eine deutliche Änderung der Oberflächen-Morphologie tritt erst dann auf, wenn die Oberfläche für mindestens 10 Minuten auf eine Temperatur von 750-850 K gebracht wird. Dies ist Gegenstand des folgenden Unterkapitels 4.4.1.2.

Es sei vorher noch kurz angemerkt, dass hier bewusst meist auf 750 K getempert wurde, welches einen Mittelwert zwischen den auch durch Erfahrungsaustausch mit C. Pauls beruhenden Präparationsbedingungen für Gold auf der reinen Rheniumoberfläche bei 850 K und der für Sauerstoff auf Rhenium gewählten Temper-Temperatur von 650 K darstellt. Die Temperatur wurde bewusst etwas niedriger gewählt, um ein übermäßiges Abwandern (vgl. Kap. 4.3.3.4) des Sauerstoffs von der Oberfläche zu verhindern. Die ersten hier präsentierten Aufnahmen belegen zudem, wenn man sie mit den weiteren Bildern vergleicht, dass außer einer ggf. erhöhten Verarmung der Oberfläche an Sauerstoff, kaum ein Unterschied zwischen den Messergebnissen bei 850 K und bei 750 K besteht.

4.4.1.2 Bedampfung mit anschließendem Tempnern bei erhöhten Temperaturen

Tempnern bei 750-850 K (Dauer abhängig von der Au-Bedeckung) von mit 1-10 ML Gold bei 300 K bedampften (1x3)-2O-Phasen führt zur Ausbildung von zylinderförmigen Gold-Aggregaten, deren Wachstum bei entsprechend langer Temperdauer stets in der Bildung von „Zylindern“ einer durchschnittlichen Länge von ca. 100 Å und einer Breite von ca. 50 Å kulminiert.

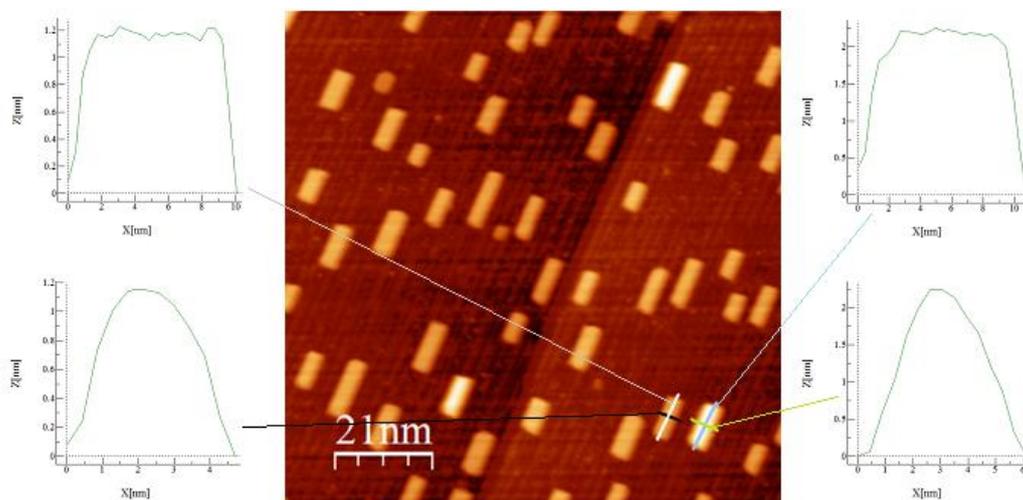


Abbildung 103 a: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$). Dazu Höhenprofile über zwei der markanten „Zylinder“.

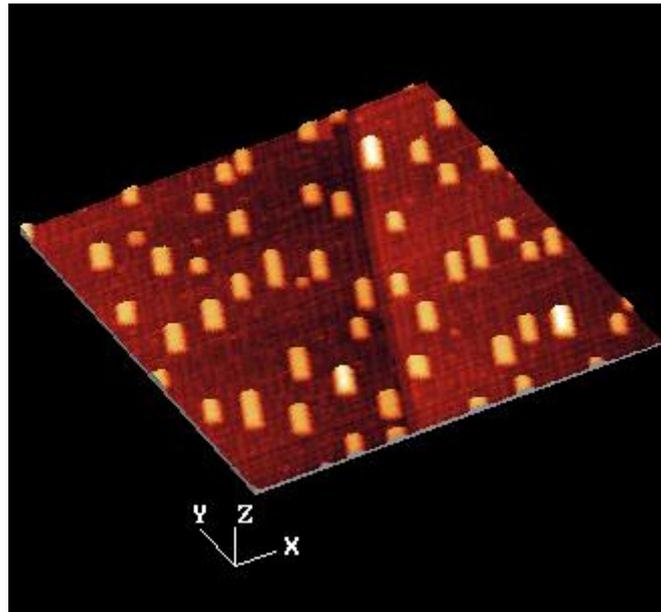


Abbildung 103 b (3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

Dies scheint eine besonders stabile Clusterform zu sein, da diese Gebilde bei unterschiedlichsten Goldbedeckungen entstehen und sich dann nur in der Anzahl unterscheiden. Die Cluster weisen dabei eine relativ glatte Oberfläche mit einer nur leichten Krümmung auf, sind also eigentlich keine echten Zylinder, sondern eher oben abgeflachte Gold-„Halden“.

Bezüglich der Orientierung der „Zylinder“ ist klar erkennbar, dass sie parallel zu den durch die (1x3)-2O-Phase vorgegebenen Gräben ausgerichtet sind, dass aber keine mengenmäßige Korrelation in der dazu senkrechten [0001]-Richtung besteht: Größere wie auch sehr nahe Abstände benachbarter Zylinder kommen gleichermaßen vor.

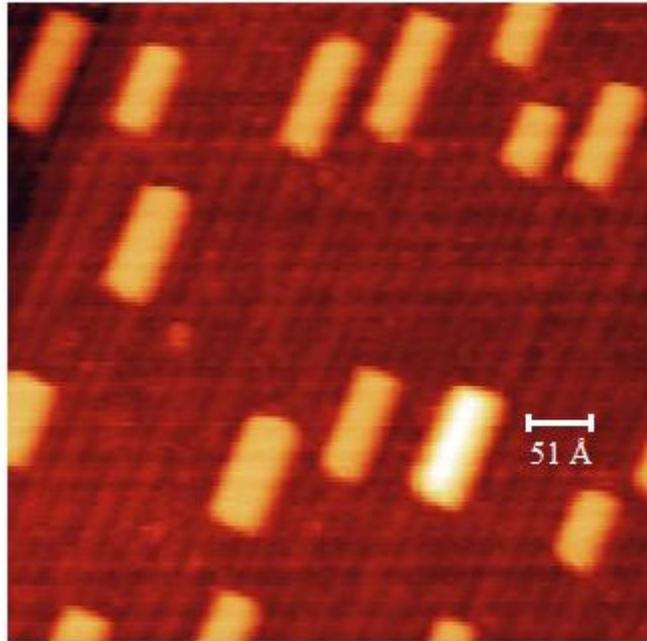


Abbildung 104: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert (514 Å x 514 Å; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

Bei einer genaueren Betrachtung der STM-Bilder erkennt man deutlich, dass in den Zwischenräumen zwischen den „Zylindern“ zahlreiche kleinere (und niedrigere), zumeist eher „runde“ Aggregate vorhanden sind, mit typischen Dimensionen von 4 - 10 Å Durchmesser. Während die „Zylinder“ zumeist Höhen von 12 Å, in selteneren Fällen, z. B. auf dem Bild oben, auch Höhen von 25 Å aufweisen, rangieren die Höhen der kleinen Partikel nur im Bereich von 2 bis 3 Å. Da der Sauerstoff auf der (1x3)-2O-Phase wegen seiner hohen Bindungsenergie [40] vermutlich sehr immobil ist, deuten wir die kleinen Aggregate zwischen den „Tönnchen“ als isolierte kleine Au-Cluster aus einzelnen oder wenigen Au-Atomen, die auf der Oberfläche bei 750-850 K offenbar relativ mobil sind und für das Längen- und Dickenwachstum der „Zylinder“ verantwortlich sind.

Unterbricht man den Tempervorgang zu verschiedenen Zeiten, kann man die Entstehung und das Wachstum der „Zylinder“ im Rastertunnelmikroskop beobachten. Wird nur 10 Min getempert, finden sich eher quadratische Cluster mit einer Kantenlänge von durchschnittlich 50 Å und einer maximalen Höhe von ca. 6 Å (vgl. Abb. 105). Man erkennt zudem, dass sich die Cluster bei niedrigeren Temperzeiten bevorzugt an Kinken und Stufenkanten ablagern. Nach 20 Min Tempern (vgl.

Abb. 107) wachsen die Cluster vor allem in Länge und Höhe, und so finden sich bereits zahlreiche Aggregate mit der Länge von 100 Å und einer Höhe von 12 Å und mehr. Ein Alterungseffekt wie bei Gold auf der reinen Rheniumoberfläche scheint nicht zu bestehen, Abb. 107 rechts z. B. wurde nach einem Tag Stehenlassen erhalten.

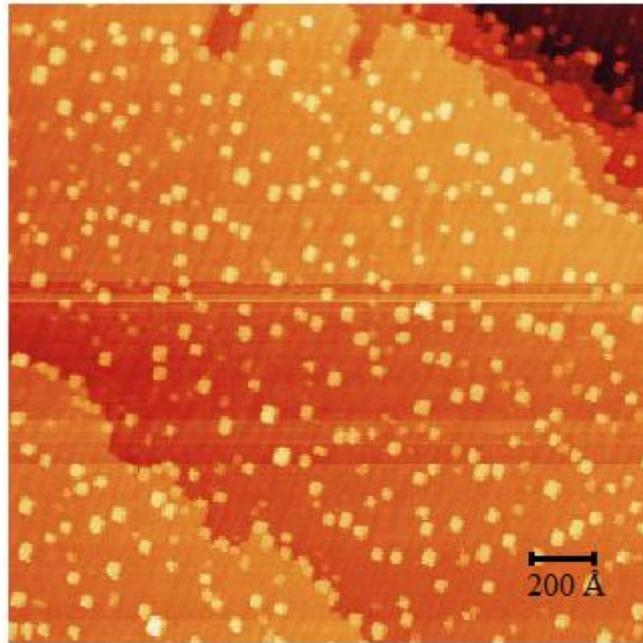


Abbildung 105: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (2000 Å x 2000 Å; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

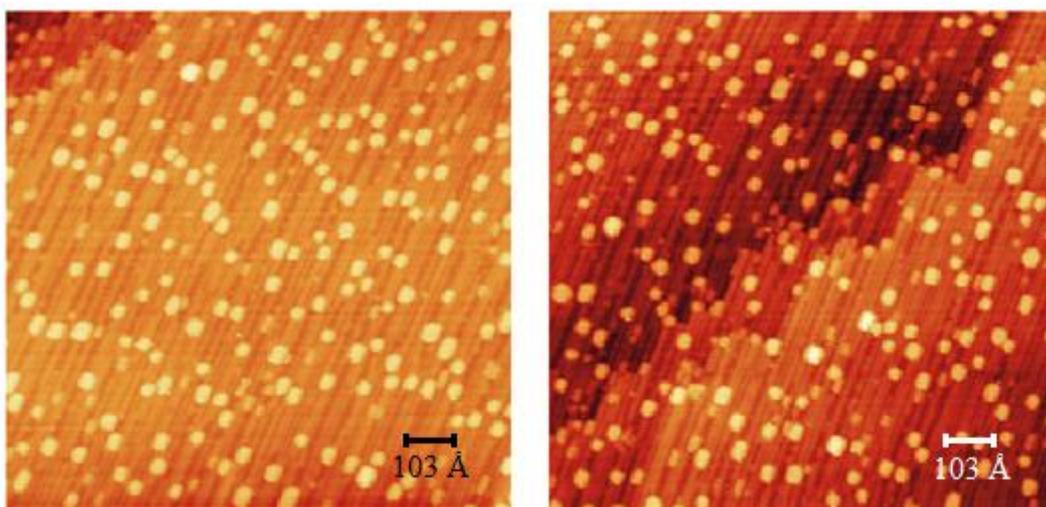


Abbildung 106: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (Beide: 1028 Å x 1028 Å; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

Bezüglich der (1x3)-Sauerstoffstruktur fällt auf, dass die Oberfläche durch die längeren Temperdauern an Sauerstoff zu verarmen scheint (vgl. hierzu auch Kap. 4.3.3.4). Es finden sich Sauerstofffehlstellen und gänzlich fehlende Reihen in der (1x3)-2O-Phase (vgl. z. B. Abb. 106, 108).

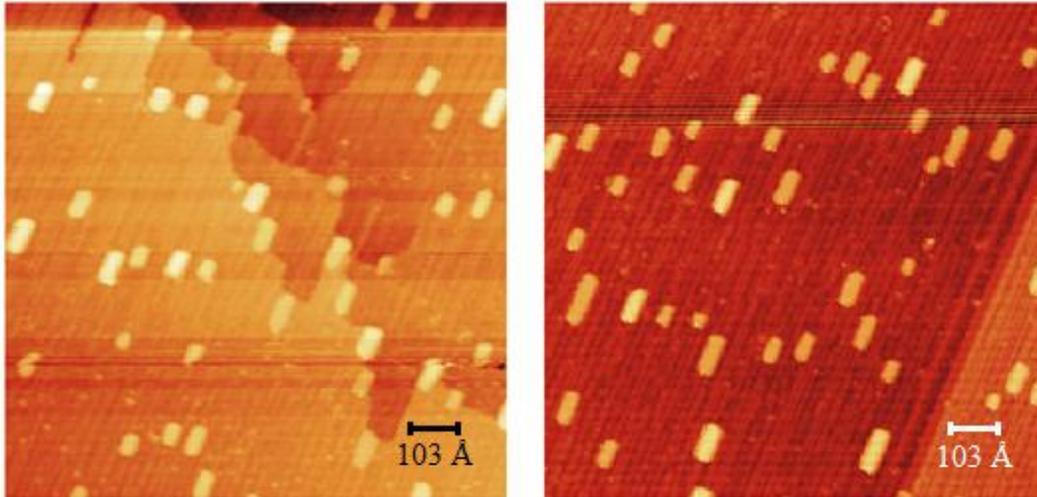


Abbildung 107: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 20 Min bei 850 K getempert. Links: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$) nach 24 h Stehenlassen.

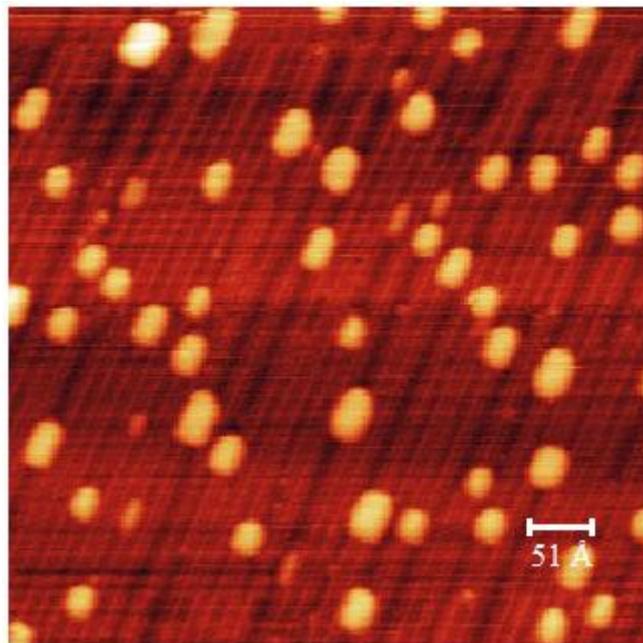


Abbildung 108: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Zudem wächst der Abstand zwischen den durch die (1x3)-2O-Phase hervorgerufenen Reihen der rekonstruierten Re-Oberfläche gelegentlich auf Werte, die einer (1x4)- oder (1x5)-Phase entsprechen, so dass die Oberfläche insgesamt eine Mischung dieser (1xn)-Phasen widerspiegelt (vgl. z. B. Abb. 104, 107).

Dies stellt eine Analogie zu den Ergebnissen beim Tempern der mit Sauerstoff bedeckten Rhenium-Oberfläche dar (vgl. Kap. 4.3), wo ganz ähnliche Verarmungen an adsorbiertem Sauerstoff beobachtet wurden.

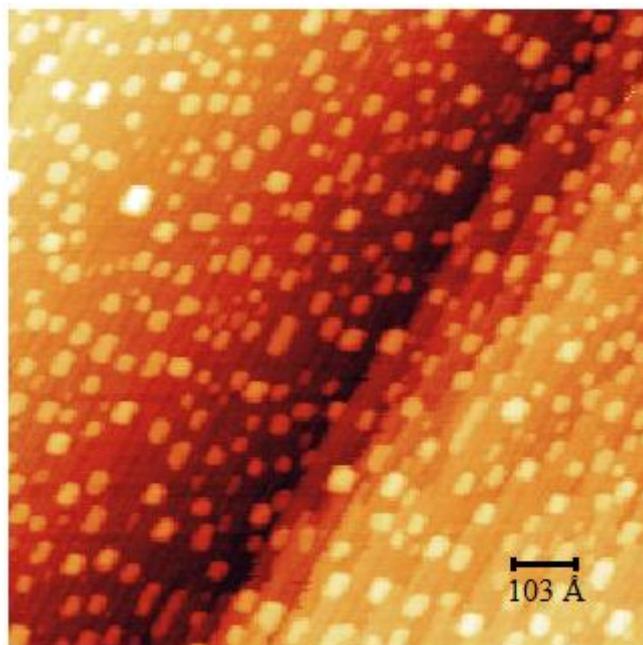


Abbildung 109 a: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

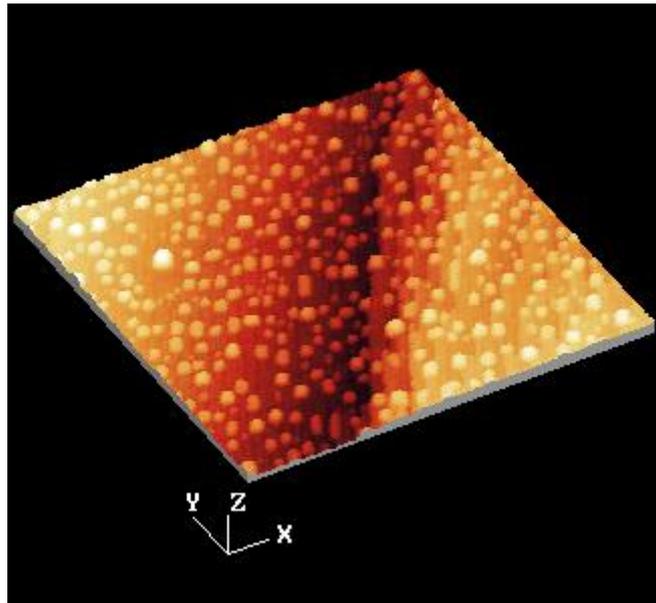


Abbildung 109 b (3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

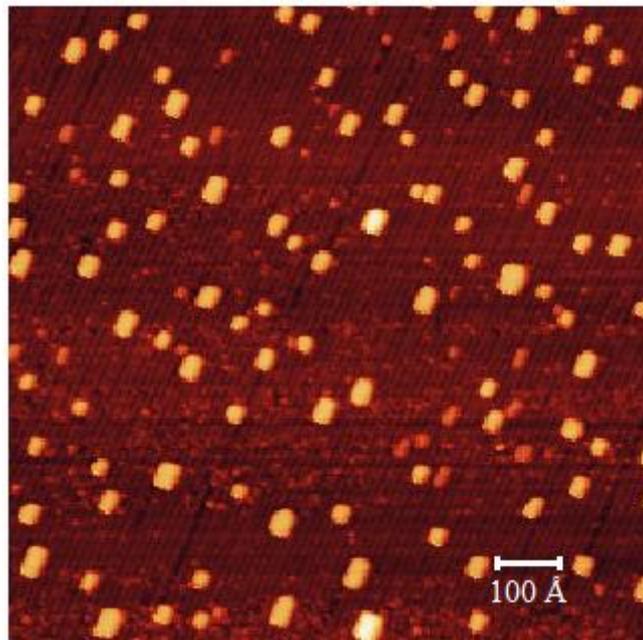


Abbildung 110: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

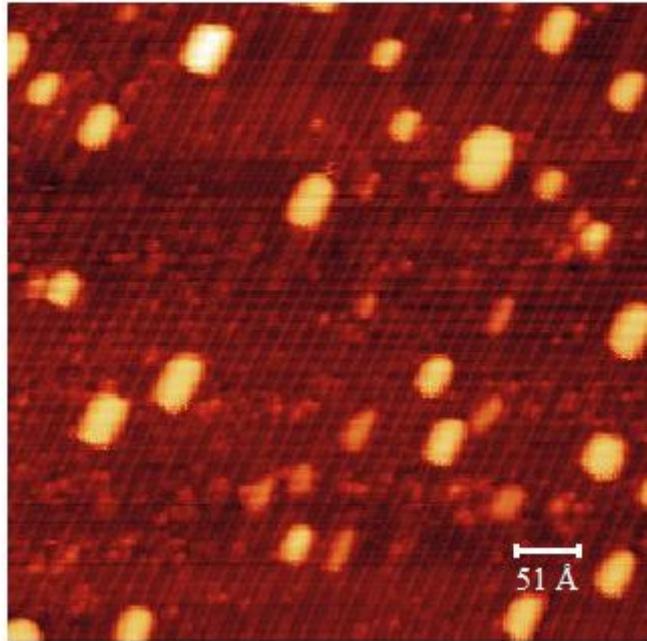


Abbildung 111 a: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

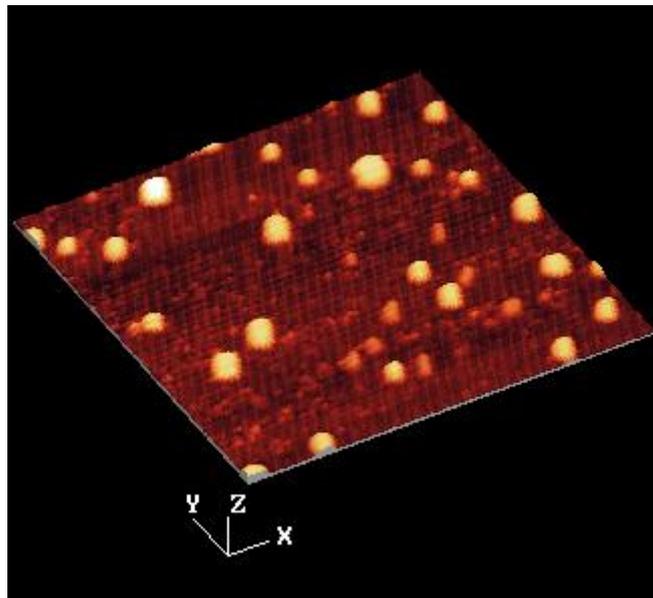


Abbildung 111 b (3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

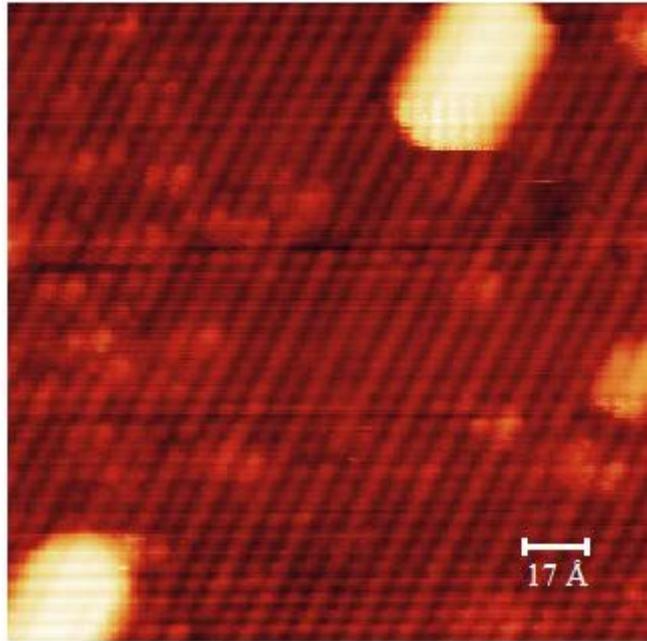


Abbildung 112 a: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

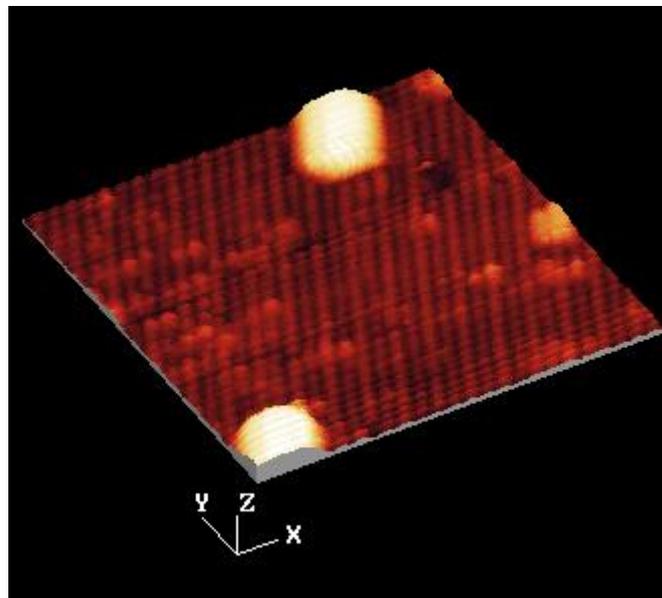


Abbildung 112 b (3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).

Auf einigen Bildern, die eine besonders hohe Auflösung zeigen (vgl. Abb. 112), sind in den dargestellten Au-Clustern offenbar einzelne Au-Atome erkennbar, die eine quadratische Anordnung zueinander aufweisen, wobei die Richtungen der orthogonalen Grundseiten gegenüber der [1210]-Richtung der Re-Unterlage nur ca. 27-30° verdreht sind, was andeuten könnte, dass sich - unabhängig von der durch die Unterlage vorgegebenen Kristallographie - innerhalb der Au-„Zylinder“ eigene Wachstumsstrukturen ausbilden und einzelne Goldatome in kristalliner Form aufwachsen.

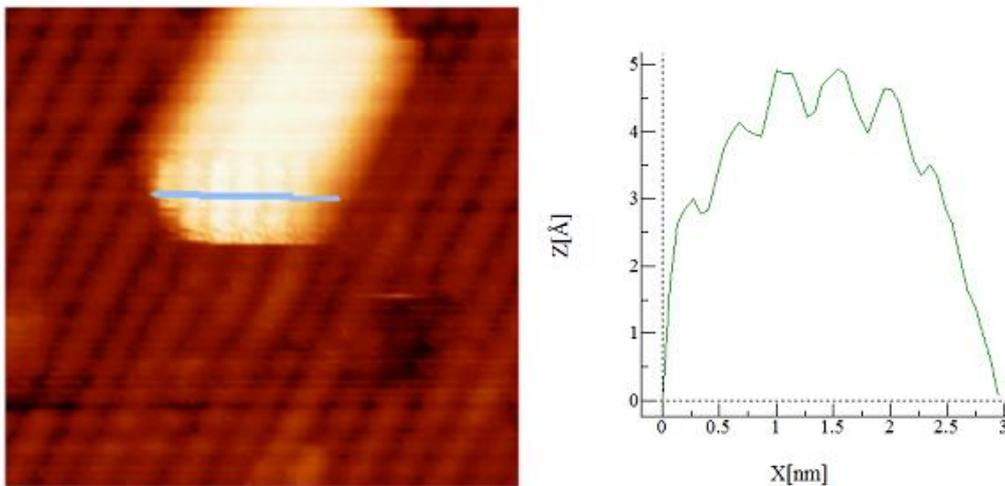


Abbildung 112 c: Vergrößerte Aufnahme ($I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$) des Goldclusters aus Abbildung 112 a mit einem Höhenprofil über die Goldkristallite.

Eine Vermessung der Kristallite ergibt, dass die Kantenlänge der „Quadrate“ ca. 5 Å beträgt, während ihre Höhe bei Werten über 1 Å liegt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den im Cluster vorliegenden Strukturen eventuell um eine Art Goldtetraeder handeln könnte.

4.4.2 Gold auf der c(2x4)-O-Phase

Zur Erinnerung: Die c(2x4)-Phase entsteht auf der Rhenium(1010)-Oberfläche durch Begasung mit 0,2 – 0,8 L Sauerstoff unter geeigneten Temperaturbedingungen und repräsentiert einen Bedeckungsgrad von $\theta = 0,25$.

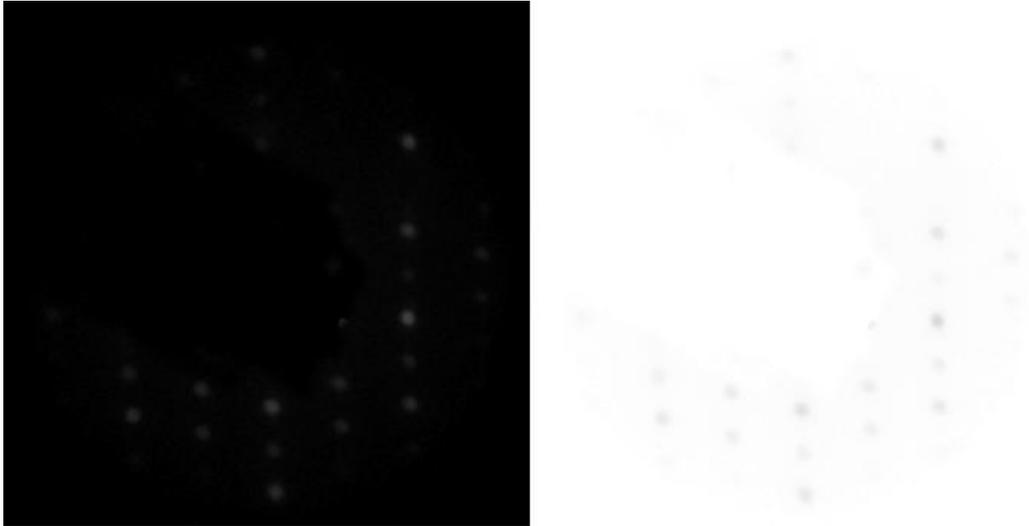


Abbildung 113: Links: LEED-Bild der c(2x4)-O-Phase nach Bedampfen mit 0,15 ML Gold ($E_p = 100$ eV). Rechts: Dasselbe LEED-Bild in invertierter Form.

Nach Goldbedeckungen bis zu 0,5 ML, die auf eine c(2x4)-Sauerstoffüberstruktur mit einer ungefähren Rate von 0,2 ML/Min aufgedampft und anschließend 10 Min bei 750 K getempert wurden, werden die Reflexe der zunächst gut erkennbaren c(2x4)-Struktur schwächer, und dies umso mehr, je höher die Au-Bedeckung gewählt wird. Im Rastertunnelmikroskop konnte allerdings nach dem ca. 15 Minuten dauernden Messvorbereitungs- und Transfervorgang die c(2x4)-Struktur gar nicht mehr ausgemacht werden. Vielmehr deutete die erhöhte Untergrundhelligkeit auf eine ungeordnete Sauerstoffphase hin. Diese Beobachtung deckt sich mit dem in Abschnitt 4.3.2.2. beschriebenen Befund, dass die Intensitäten der c(2x4)-Reflexe auch ohne Au-Bedampfung nach einer gewissen Zeit des „Stehenlassens“ im Restgas verschwinden, sich jedoch beim Heizen wieder zurückbilden. Eine Erklärung wäre, dass die nun mit dem Sauerstoff konkurrierende Adsorption von Gold die (gegenüber den rekonstruierten Phasen wahrscheinlich instabilere) c(2x4)-Phase zusätzlich destabilisiert, was gemeinsam mit der Koadsorption von Wasserstoff zu einer Auflösung der geordneten Phase führt. So findet man z. B. für das System Au/O/Ru(0001) eine Verdichtung der Sauerstoffphase [156, 223], was für

Re(1010)/c(2x4) denkbar wäre, da diese Struktur im Gegensatz zur (1x3)-2O-Phase noch nicht die Sauerstoff-Maximalbedeckung enthält. Natürlich wäre es auch möglich, dass Sauerstoff durch Abreaktion mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid („Clean-off“-Reaktion) von der Oberfläche entfernt wird.

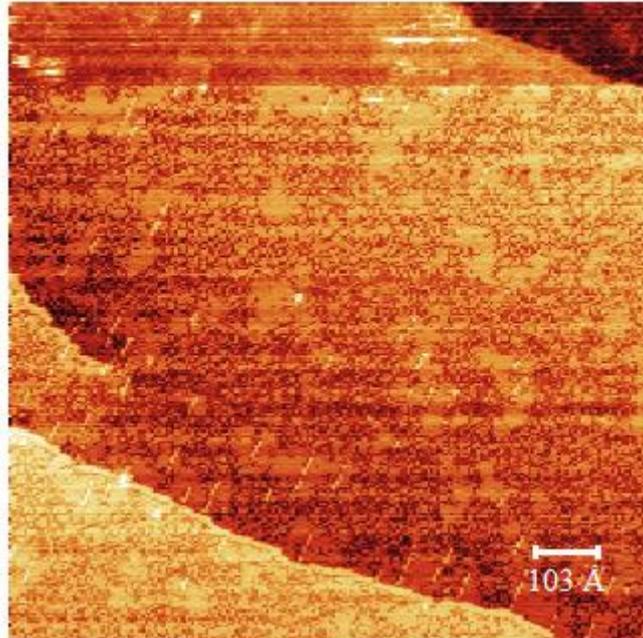


Abbildung 114: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1$ ML) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

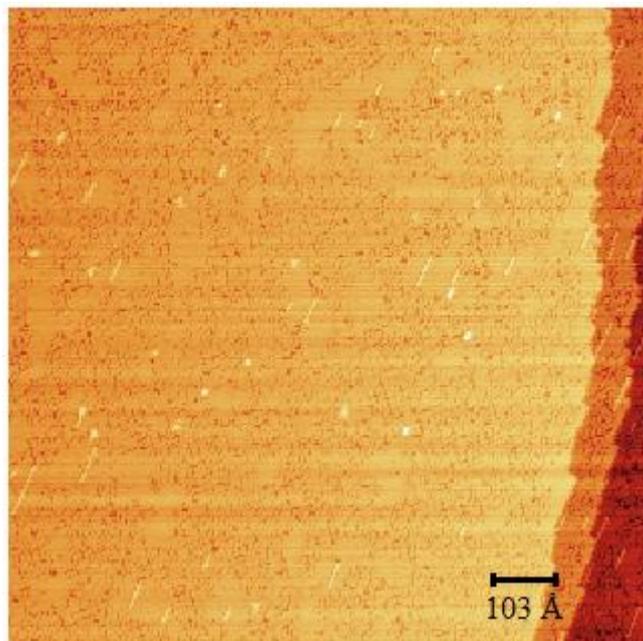


Abbildung 115: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1$ ML) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Auf den RTM-Aufnahmen bei sehr geringen Goldbedeckungen unter 0,1 ML, die auf die $c(2 \times 4)$ Phase aufgebracht wurden, erkennt man sowohl kleine Goldcluster als auch schmale Goldreihen (helle Bereiche in Abb. 115). Die Cluster haben dabei einen durchschnittlichen Durchmesser von nur 6 Å bei einer Höhe von 5 Å. Die sehr sporadisch auftretenden Goldreihen verlaufen exakt entlang der $[1210]$ -Richtung, haben Längen von 15-70 Å und sind eine Atomlage hoch und ungefähr zwei Goldatome breit. In der Nähe von Stufenkanten lässt sich eine leichte Häufung der Reihen feststellen. Der weitaus überwiegende Teil der Oberfläche sollte in diesem Stadium eigentlich noch mit der Sauerstoff- $c(2 \times 4)$ -Phase bedeckt sein. Die entsprechende Sauerstoffphase scheint aber in Anwesenheit von Gold keine $c(2 \times 4)$ -Periodizität mehr zu zeigen (vgl. Abb. 72). An vielen Stellen der Oberfläche zeigen sich „schlangenähnliche“ Ketten mit Zick-Zack-Charakter, an anderen, besonders dort, wo bereits Au-Ketten oder -Cluster vorliegen, sieht man lokal Streifenstrukturen, die von ihren Dimensionen her der reinen Rheniumoberfläche ähneln (vgl. z. B. Abb. 116). Es hat den Anschein, als führe die Anwesenheit des Goldes lokal zu einer Verdrängung des adsorbierten Sauerstoffs bzw. zu einer Erhöhung der Reaktivität der Rhenium-Oberfläche in der Nähe des Goldes, die bewirkt, dass koadsorbiertender Wasserstoff den adsorbierten Sauerstoff effektiver angreifen kann.

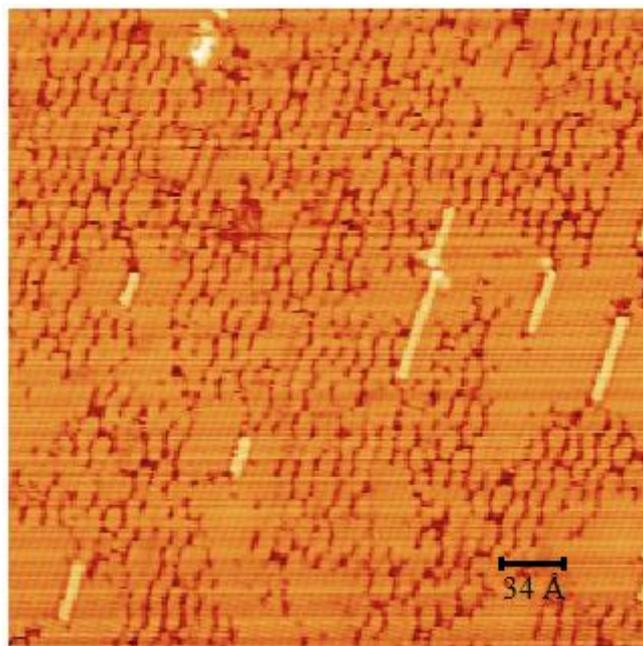


Abbildung 116: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1$ ML) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

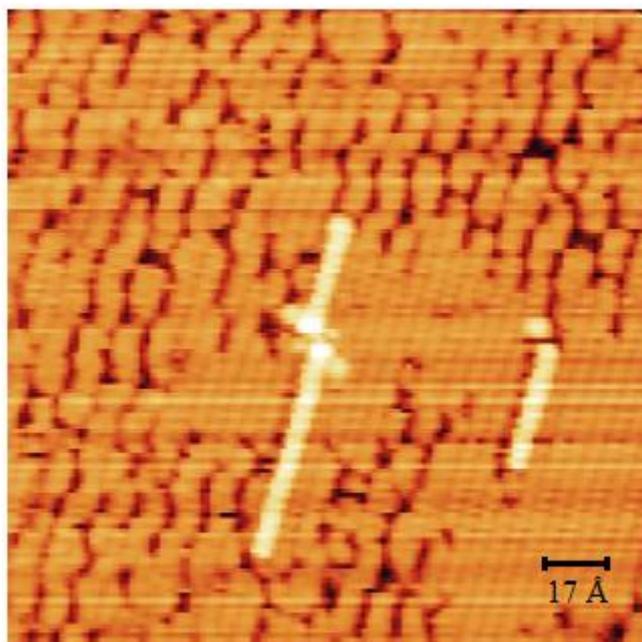


Abbildung 117: Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1$ ML) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Steigert man die Goldbedeckung auf etwa 0,15 ML, so erhöht sich zum einen die Anzahl der Goldreihen aber auch deren Ausmaß. Die Höhe und Breite der Reihen haben sich jeweils verdoppelt, d.h. sie sind jetzt ca. zwei Goldatome hoch und vier Goldatome breit. Ihre Längen können zudem nun Werte von bis zu 200 \AA erreichen. Des Weiteren erkennt man deutlich, dass die Goldreihen sich nun bevorzugt an Stufenkanten bilden und dort auch die höchsten Längen erreichen. Es sind zwar noch vereinzelt rundliche Goldcluster erkennbar, allerdings beginnen sich nun erste rechteckige flache Goldinseln zu bilden, die jeweils die Höhe einer Bilage aufweisen (vgl. Abb. 118, 120). Die Inseln haben im Mittel Seitenlängen von bis zu 30 \AA . Ein Effekt, wie er zuvor beschrieben wurde, wonach um die Goldreihen herum der adsorbierende Sauerstoff verdrängt zu werden scheint, ist hier nicht mehr auszumachen (vgl. Abb. 119).

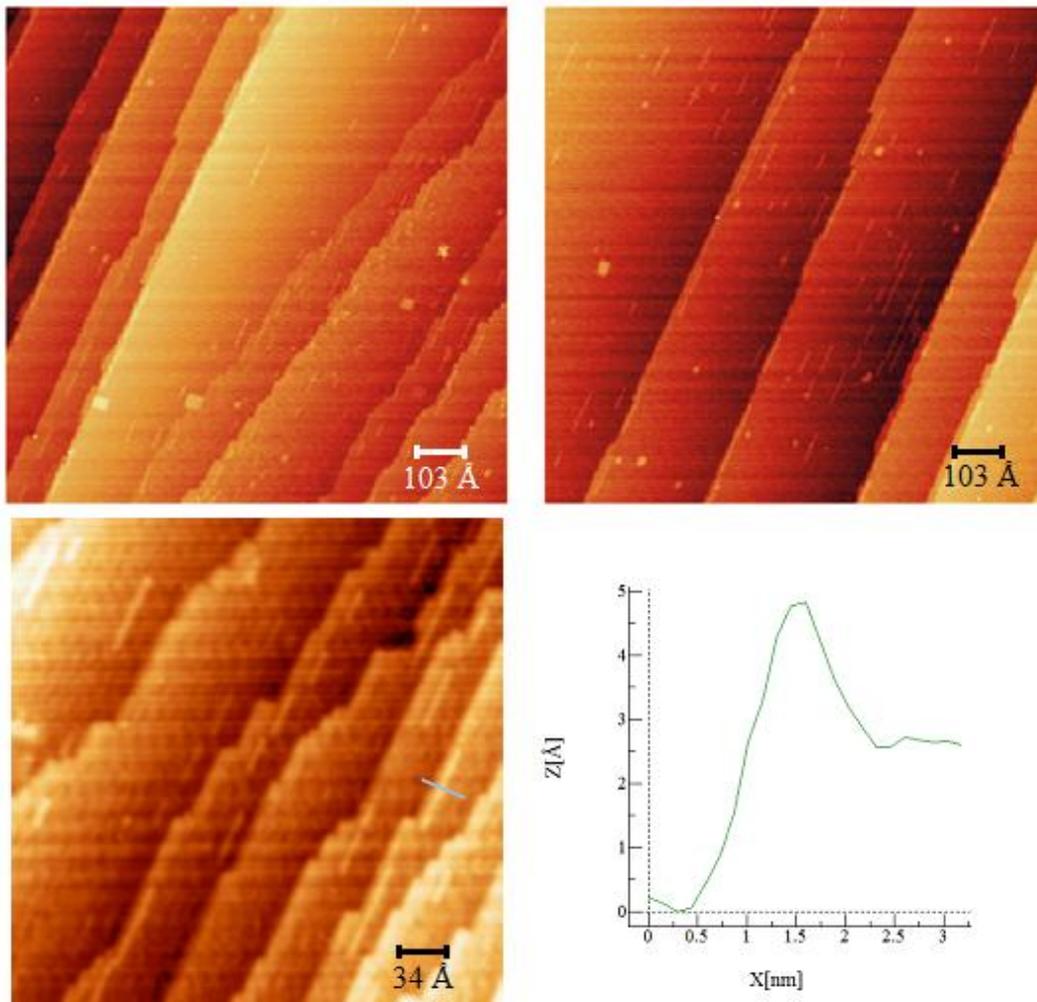


Abbildung 118: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert. Deutlich sind die langen Au-Reihen parallel zu den Stufenkanten (auf den Vorderkanten der jeweils nächsthöheren Stufen) erkennbar. Unten ist ein Höhenprofil über eine der Goldreihen dargestellt. (Oben links und rechts: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$. Unten: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Am auffälligsten ist in der Tat die Dekoration der Stufenkanten mit langen Goldketten, was dafür spricht, dass die „Abwärtsdiffusion“ von Au-Atomen durch eine Ehrlich-Schwoebel-Barriere [124, 125] behindert wird. Auf diese Weise können sich „geländerartige“ Strukturen von langen Au-Ketten entlang der Rheniumstufen bilden, die möglicherweise eine besondere katalytische Aktivität aufweisen, was allerdings nicht Gegenstand der Dissertation ist.

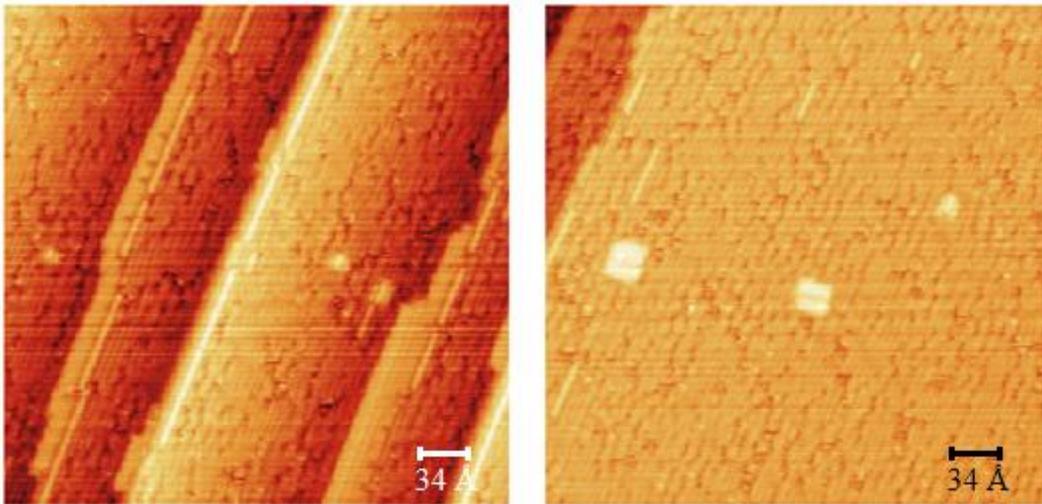


Abbildung 119: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Beide: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

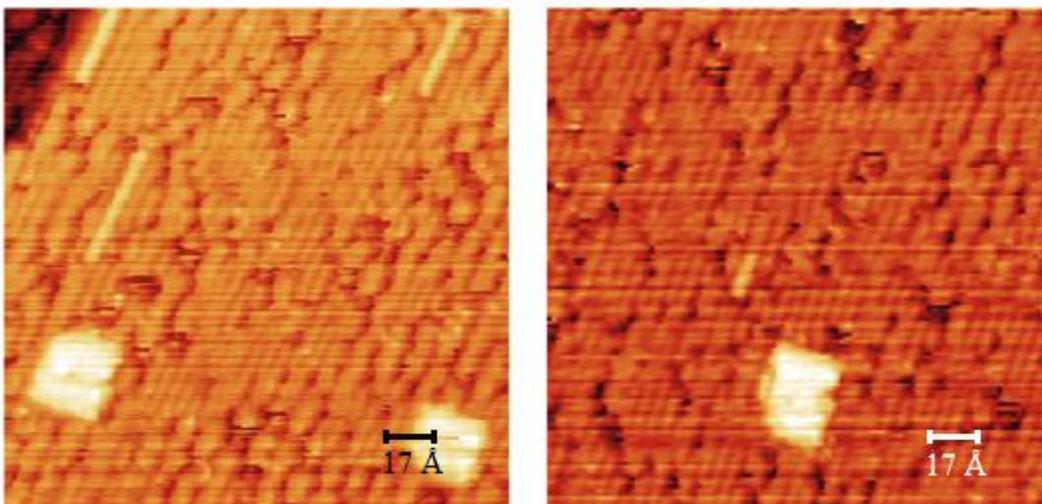


Abbildung 120: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Beide: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Bemerkung am Rande: Durch Variation der Tunnelspannung lässt sich anscheinend wieder das Abbildungsverhalten des Sauerstoffs derart verändern, dass er sich als helle Erscheinung in den Aufnahmen zeigt. Dies geht aus den Bildern in Abb. 121 hervor.

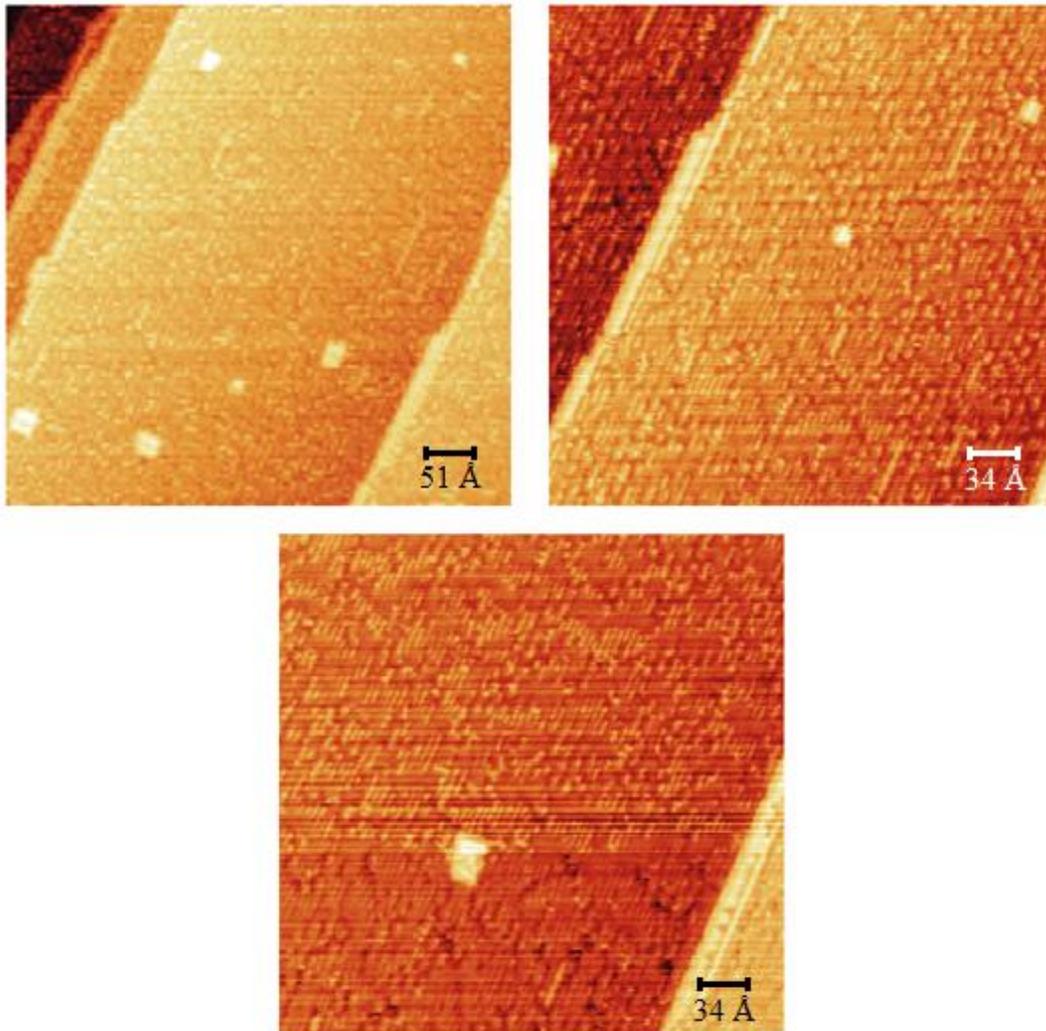


Abbildung 121: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert. Oben links: $514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = -1 \text{ V}$). Oben rechts: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = -1 \text{ V}$). Unten: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1/-1 \text{ V}$).

Wenn die Goldbedeckungen auf 0,5 ML und höher gesteigert werden, finden sich auf der Oberfläche große Goldcluster von bis zu 70 \AA Durchmesser. Die großen Cluster sind dabei auf ihrer Oberseite abgeflacht und etwa zwei Atomlagen hoch. Kleinere Cluster bis ca. 25 \AA können auch eine Halbkugelform aufweisen. Neben den großen Clustern finden sich nun ausgedehnte zweidimensionale Goldinseln und, ausgehend von Stufenkanten, Bereiche, in denen sich eine reguläre Goldlagenstruktur ausbildet (vgl. Abb. 122). Die Goldinseln ebenso wie die sich von den Stufenkanten her ausdehnenden Lagenstrukturen haben interessanterweise die Periodizität der Gold (1×3) -Phase, wie sie in Kap 4.2.3.1 beschrieben wurde.

Abb. 124 zeigt zwei nähere Ansichten solcher Bereiche. Ein Alterungseffekt durch Diffusion der Goldteilchen und CO aus dem Restgas tritt hier nicht auf.

Es stellt sich die Frage, wie sich das System bei höheren Goldbedeckungen und höheren Sauerstoffbedeckungen (vor der Rekonstruktion) verhalten würde.

Poulston et al. haben mit Hilfe von LEED-, AES- und TDS-Messungen zu Goldschichten auf Ru(1010) gefunden (vgl. auch Kap. 4.2), dass die erhöhte Adsorption von Sauerstoff zur Kompression von (1x3)-Phasen zu (1x4)- und (1x5)-Strukturen bis hin zu Bilageninseln führt [224, 225]. Wandelt et al. kamen bei ihren Messungen zur Silber- und Goldadsorption auf mit Sauerstoff vorbedeckten Rutheniumoberflächen [226] zu dem Schluss, dass erhöhte Mengen an Sauerstoff das Gold von einem Lagenwachstum zu einem 3D-Inselwachstum treiben.

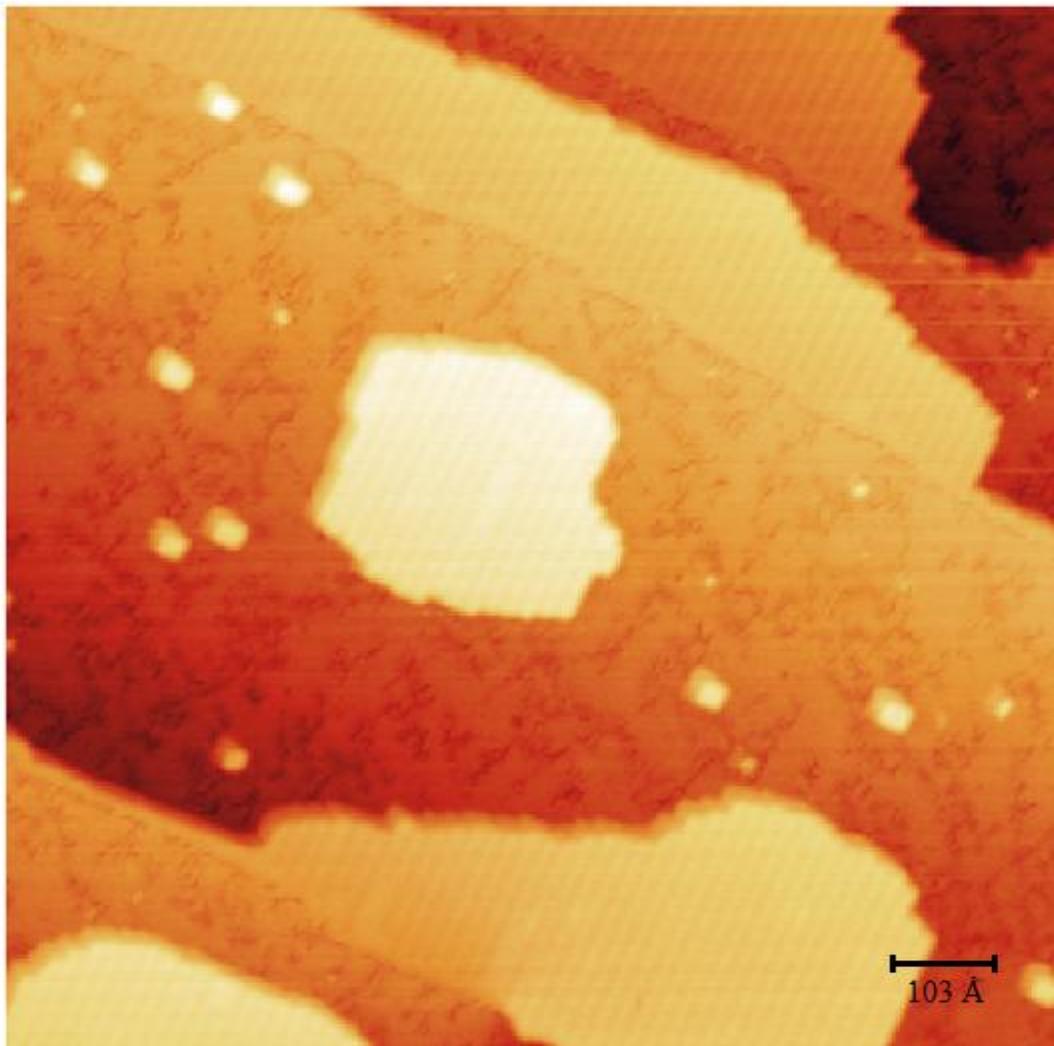


Abbildung 122: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Malik und Hrbek fanden dagegen mit Hilfe von TDS-, AES- und XPS-Messungen beim System Au/O/Ru(0001), dass 3D-Goldinseln adsorbierte 2D-Sauerstoffinseln komprimieren [223], wobei die Effekte nicht auf eine chemische Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Gold zurückzuführen sind. Die Rheniumoberfläche stellt also quasi das Bindeglied dar.

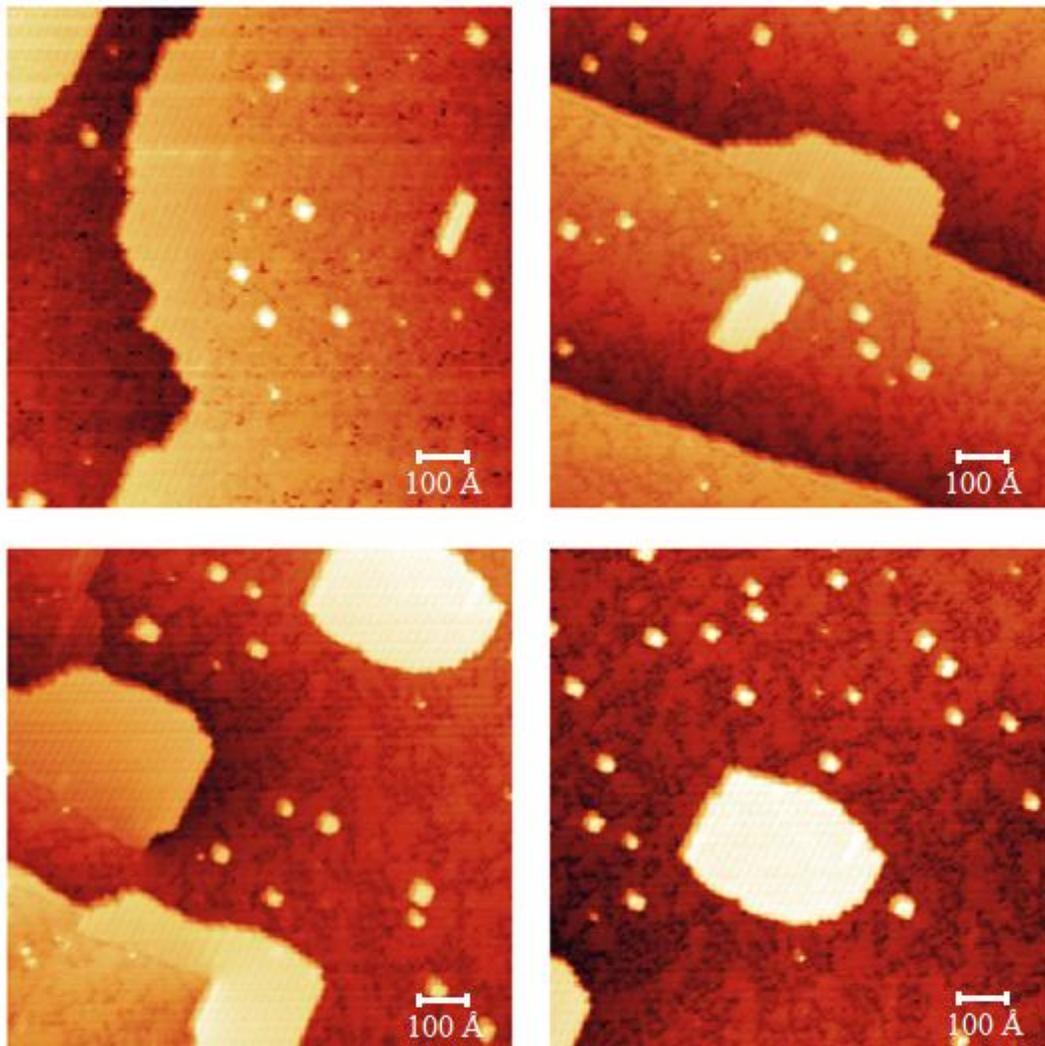


Abbildung 123: Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Alle: $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).

Analog zu diesen Ergebnissen könnte man also durchaus darauf schließen, dass die beiden Adsorbate in relativ ähnlichem Maße auf der Oberfläche zu konkurrieren scheinen. Zur Beurteilung der chemischen Aktivität der Kompression werden die Bindungsenergien von Gold an das Rhenium und von Sauerstoff an das Rhenium eine Rolle spielen, aber natürlich auch die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Gold, die allerdings gering zu sein scheint. Für eine gegenseitige Verschiebung sollten die Bindungsenergien an das Rhenium in einer ähnlichen Grö-

Benordnung liegen. Ein Vergleich der Bindungsenergien liefert für das System O/Re(1010) nach Lenz [40] 358 kJ/mol für molekularen Sauerstoff und 480 kJ/mol für atomaren Sauerstoff und für Au/Re(1010) nach Schubert [61] 365 kJ/mol, sowie für Au/Au 380 kJ/mol. Da diese Werte recht nahe beieinander liegen, können Sauerstoff und Gold gegenseitig um Adsorptionsplätze auf der Rheniumoberfläche konkurrieren. Es wäre somit in der Tat aufschlussreich, die Koadsorption von Gold und Sauerstoff auch in Bezug auf die Reihenfolge der Adsorption weiter zu untersuchen.

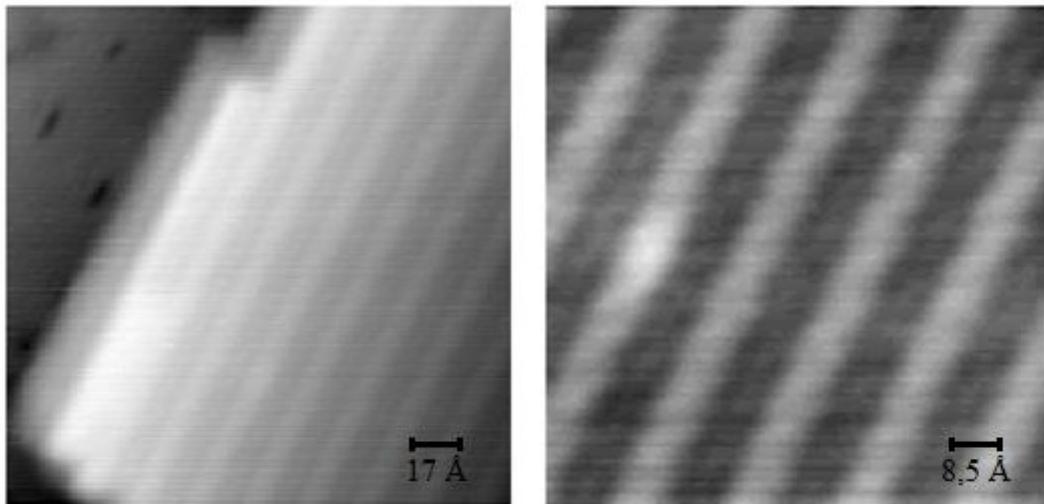


Abbildung 124: Gold-(1x3)-Phase auf der c(2x4)-O-Phase. Links: 171 Å x 171 Å ($I = 0,2$ nA; $U = 1$ V). Rechts: 85,5 Å x 85,5 Å ($I = 0,2$ nA; $U = 1$ V).

5 Zusammenfassung

a) Gold/Rhenium(1010)

In der vorgelegten Arbeit konnte die Existenz verschiedener $(1 \times n)$ -Goldphasen auf der Rheniumoberfläche beginnend mit der (1×3) -Phase bei niedrigen Bedeckungen über eine (1×4) -, (1×5) - und (1×6) -Phase bei mittleren und einer (1×8) -Phase bei hohen Bedeckungen verifiziert und deren Struktur aufgeklärt werden. Das Wachstum folgt demnach dem bereits von C. Pauls vorgeschlagenen Bildungsprinzip: Aus den RTM-Aufnahmen ergibt sich für die $(1 \times n)$ -Phasen ein allgemeines Strukturmotiv, das in $[0001]$ -Richtung aus einer Bilagenreihenanzordnung mit $(n-1)$ unteren Goldreihen und $(n-2)$ oberen Goldreihen besteht, gefolgt von einer leeren Reihe, einer einzelnen Goldreihe und einer weiteren leeren Reihe. In $[1210]$ -Richtung hingegen folgt die Struktur dem Rhenium-Rhenium-Atomabstand.

Für niedrige Bedeckungen unterhalb der Bildung der (1×3) -Phase konnte zudem durch RTM erstmals das Wachstum von pseudomorphen, rechteckigen und entlang der Hauptkristallachsen orientierten Bilageninseln nachgewiesen werden.

Für Bedeckungen von 2 ML wurde die schon in früheren Arbeiten vermutete Bildung einer pseudomorphen Bilage bestätigt. Für Bedeckungen darüber hinaus wurde eine auch bereits bekannte (1×8) -Phase reproduziert und ihre Struktur aufgeklärt. Besonders hinzuweisen ist auf deren erstaunliche Stabilität bis hin zu sehr hohen Bedeckungen von 64 ML; erst dann scheint das Gold zu beginnen, in seiner eigenen fcc-Gitterstruktur aufzuwachsen. Die (1×8) -Phase folgt dabei demselben obengenannten Bildungsprinzip wie schon die niederzahligen $(1 \times n)$ -Phasen.

Weiterhin konnte ein schon in früheren Arbeiten beschriebener Alterungsprozess des Goldes auf der Oberfläche bestätigt werden. Über die Zeit erfolgt ein Zusammenwachsen des Goldes zu geschlossenen Bilagen-Arealen, bedingt durch attraktive laterale Wechselwirkungen des Goldes und durch den Spreitungsdruck, der von aus dem Restgas allmählich ko-adsorbierendem Kohlenmonoxid ausgeübt wird.

b) Sauerstoff/Rhenium(1010)

Alle bereits in einer früheren Arbeit mit LEED gefundenen Sauerstoffphasen konnten mit Rastertunnelmikroskopie bestätigt und im Hinblick auf ihre Struktur größtenteils aufgeklärt werden.

So wurde für die $c(2 \times 4)$ -Phase die von J. Lenz als bereits besonders wahrscheinlich angenommene Struktur bestätigt, bei welcher der Sauerstoff auf einem dreifachen hcp-artigen Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie gebunden ist. Die Rheniumoberfläche rekonstruiert dabei noch nicht, die adsorbierten Sauerstoffatome bewirken aber eine deutliche Elektronendichteverchiebung hin zu vier zusammenhängenden Rheniumatomen in der Mitte des durch die Sauerstoffatome gebildeten Dreiecks.

Höhere Sauerstoffbedeckungen führen zu den bekannten (1×5) -, (1×4) - und (1×3) -Phasen, deren Streifencharakter im RTM eindeutig nachgewiesen werden konnte, ebenso wie die starke Rekonstruktion des Rheniumsubstrats. Unter Einbeziehung von Rechnungen von Kaghazchi und Jacob und mit Hilfe einer detaillierten Auswertung der RTM-Bilder ließ sich ein Bildungsprinzip ableiten, wonach alle Rekonstruktionen einem „double-missing-row“-Modell zu folgen scheinen.

Vor allem während der Bildung der (1×5) -Phase, bei der erstmals eine massive Rekonstruktion der Rheniumoberfläche eintritt, erscheinen im Rastertunnelmikroskop mehrere Atome große kugelförmige Aggregate, die möglicherweise mit der Bildung von Rheniumoxiden in Zusammenhang stehen, deren eindeutige Identifizierung aber bisher noch nicht gelungen ist und weitere Experimente erfordert.

c) Gold/Sauerstoff/Rhenium(1010)

Für Gold, das auf eine mit der (1x3)-Sauerstoff-Sättigungsphase bedeckte Rheniumoberfläche aufgebracht wurde, zeigt sich schon bei niedrigen Bedeckungen ein clusterartiges Volmer-Weber-Wachstum, welches eindeutig belegt, dass Gold die Oberfläche nicht mehr benetzt, während auf der sauerstofffreien Rheniumoberfläche vollständige Benetzung gefunden wird.

Dieses Clusterwachstum setzt sich bei Raumtemperatur zu höheren Bedeckungen hin derart fort, dass die Oberfläche nunmehr von großen Clustern übersät ist, die jedoch nicht koagulieren. Tempern bei $T = 750\text{-}850\text{ K}$ setzt dagegen massive Gold-Diffusion in Gang, und es bilden sich entlang der [1210]-Richtung längere Goldzylinder mit elliptischem Querschnitt, die bis zu hohen Goldkonzentrationen nicht zusammenwachsen und die stark abstoßenden Wechselwirkungen mit der sauerstoffbedeckten Rheniumoberfläche widerspiegeln.

Adsorption von Gold auf der mit weniger Sauerstoff bedeckten Rheniumoberfläche (etwa im Bereich der Sauerstoff c(2x4)-Phase) führt bei niedrigem Goldangebot zunächst zum Wachstum von schmalen Goldketten, die bevorzugt an Stufenkanten orientiert sind und diese regelrecht dekorieren. Erst bei deutlich höheren Goldbedeckungen kommt es neben der Aggregation vereinzelter größerer Goldcluster zur Bildung von (1x3)-Phasenarealen, die schon aus dem Wachstum von Gold auf der reinen Rheniumoberfläche her bekannt sind. Interessanterweise sind diese jedoch gegenüber Alterungserscheinungen stabiler, was wohl auf einen hemmenden Einfluss der Sauerstoffbedeckung sowohl auf die Diffusion des Goldes als auch auf eine Koadsorption und Spreitung von kontaminierendem Kohlenmonoxid zurückzuführen ist.

Insgesamt konnte in der vorgelegten Dissertation gezeigt werden, dass insbesondere die Methode der Rastertunnelmikroskopie hervorragend geeignet ist, um auch komplexere binäre und ternäre Wechselwirkungssysteme, die durchaus von katalytischer Relevanz sein können, zu studieren und hinsichtlich Morphologie und Diffusionsverhaltens zu charakterisieren.

6 Summary

a) Gold/Rhenium(1010)

In the presented work different (1xn)-gold phases formed on the rhenium surface were studied by STM. Previously reported observations could be verified and the structure of all phases be solved in real space. The observed Au phases ($n < 8$) exhibit local bilayer stacking (coverage $\Theta_{\text{loc}} = 2$); consequently the Θ values associated with the respective phases are $4/3$ for $n = 3$, $6/4$ for $n = 4$; $8/5$ for $n = 5$, and $10/6$ for $n = 6$, while the final (1x8) phase dominates all films with $\Theta > 2$. Right at $\Theta = 2$ a (1x1) phase appears, for which a previous LEED structure yielded a pseudomorphic bilayer array. Our STM studies showed, however, that this phase is stable only within a narrow coverage range; as soon as the Au coverage exceeds the bilayer concentration, the (1x8) structure immediately forms. This latter phase is surprisingly stable and exists up to coverages of ~ 32 bilayers. Only then Au islands with the genuine Au crystallography seem to form. Concerning the real-space structure, the STM observations clearly disclose the general structural motive for all (1xn)-phases: In [0001] direction, a bilayer line assembly with (n-1) Au bottom rows and (n-2) top rows is followed by an empty row, a single Au row and another vacant row. In the orthogonal [1-210] direction the structure matches the Re - Re lattice spacing. In the very low coverage regime ($\Theta_{\text{tot}} < 4/3$) individual pseudomorphic bilayer islands with (1x1) structure ($\Theta_{\text{loc}} = 2$) and rectangular shape exist that are oriented along the main Re crystal axes. Apparently, the formation of the (1xn) phases is tied to a certain minimum island size where the increasing misfit-induced elastic lattice strain can no longer be compensated thus causing surface 'wrinkles' giving rise to the (1xn) phases.

Another previously discussed aspect could be verified by following aging effects within Au films on the Re surface by STM. Two effects are at work that make Au films coalesce towards closed bilayer islands during time-dependent aging: Diffusion caused by mutual attractive Au - Au interactions as well as time and (ambient) pressure-dependent co-adsorption of spurious carbon monoxide molecules,

which exert a two-dimensional spreading pressure and sort of push the Au atoms together.

b) Oxygen/Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)

All oxygen phases that had previously been reported by LEED and other measurements by J. Lenz et al. could be confirmed by means of STM and their real-space structural properties mainly be resolved for the first time here.

For the initial oxygen-induced $c(2 \times 4)$ -phase J. Lenz had already assumed a structure model, in which the oxygen atom is located in a threefold hcp-like site with C_s -symmetry. The Re surface does not yet reconstruct at this stage of O coverage ($\Theta = 0.25$), but the adsorbed O atoms nevertheless seem to induce already a distinct shift of electron density towards four interconnected rhenium atoms in the center of the triangle formed by the adjacent oxygen atoms.

Higher oxygen coverages lead to the known (1×5) -, (1×4) - and (1×3) LEED phases; these phases and their intermediate stages (typified by characteristic streak structures) could well be seen also in STM experiments. In addition, STM disclosed and confirmed the massive reconstruction of the Re surface during this stage of oxygen adsorption. Taking into account recent calculations by Kaghazchi and Jacob and scrutinizing the details of the STM images we succeeded in analyzing the reconstruction as being of the double-missing-row type.

One additional observation is worth to be highlighted: Especially during the formation of the (1×5) -phase, where a massive reconstruction of the rhenium surface sets in for the first time, globule aggregates of regular spherical shape appear inside the furrows of the reconstructed surface which potentially could be connected with the formation of rhenium oxide complexes. Unfortunately, their definitive identification could not be achieved yet and certainly warrants future experiments (mass spectroscopy, thermal desorption etc.).

c) Gold/Oxygen/Rhenium(1010)

The presence of oxygen drastically alters the adsorptive properties of Au atoms on the Re surface. The following first considerations apply to Au deposition experiments where the Re surface was pre-covered with the (1x3)-2O oxygen saturation phase. Even at very low Au coverages we do no longer see wetting (as we find it with oxygen-free Re surfaces), but the Au atoms coagulate to small clusters and exhibit a clear Volmer-Weber (cluster like) growth. At room temperature the respective cluster growth continues up to elevated coverages where the surface is cluttered with fairly large individual Au clusters that nevertheless do not coagulate. Only annealing at $T = 750-850$ K induces massive gold diffusion resulting in the formation of distinct Au rolls or cylinders with an elliptical profile along [12 10]-direction. As the Au surface concentration is further increased these rolls grow and keep their shape but do never coalesce, thereby manifesting a strong repulsive interaction between Au and the O-covered Re surface.

Turning to the interaction of gold on Re surface covered with less oxygen (e.g., the c(2x4)-O phase) one now observes the growth of small gold chains (as long as the Au coverage is kept low), which preferably develop at edges and decorate these downright. It is not until remarkably higher gold coverages that the aggregation of scattered larger gold clusters occurs, along with the formation of areas of a (1x3)-phase, which are already known from the growth of gold on the oxygen-free Re surface. Interestingly these are stable towards aging phenomena, which suggest an inhibiting effect of the oxygen coverage on the diffusion of gold as well as on the co-adsorption and spreading-pressure effects of contaminating carbon monoxide.

Overall the presented work shows that 'scanning tunneling microscopy' is particularly suited and certainly the method of choice to study not only structural and morphological properties of thin deposited films but also diffusion processes occurring therein as a function of temperature and reactant pressure. By exploiting STM (of course in conjunction with subsidiary methods) one can hope to analyze even complex binary and ternary systems in the future, for the benefit of catalytic chemistry.

Abbildungsverzeichnis

1 a	Die (1010)-Oberfläche als Seitenfläche des hexagonalen Prismas [40].	16
1 b	Die A- und B-Terminierung der (1010)-Oberfläche [40].	17
2	Die beiden durch Entfernen der jeweils ersten Atomlage ineinander überführbaren $Re(10-10)$ -Unterstrukturen, jeweils charakterisiert durch Gräben in $[1210]$ -Richtung. Auf der linken Hälfte des Modells sieht man die stabile und tatsächlich vorkommende A-Terminierung, auf der rechten Seite die (hypothetische) B-Terminierung [41].	18
3	Schematische Darstellung der drei makroskopischen Wachstumsmodi [114]. θ bedeutet den Bedeckungsgrad, und eine Monolage (1 ML) ist definiert als Quotient aus der Zahl der adsorbierten Moleküle und der Zahl der Moleküle, die maximal in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht adsorbiert werden können.	23
4	Darstellung der verschiedenen Prozesse des Filmwachstums nach dem mikroskopischen Modell [123].	25
5	Darstellung der Ehrlich-Schwoebel-Barriere mit der Änderung des Oberflächenpotentials an einer Stufenkante.	26
6	Schematischer Aufbau eines LEED-Experiments nach [126].	28
7	Streuung von Elektronen an einer eindimensionalen Atomkette [129].	29
8	a) Prinzipielle Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. b) Modell von Probe und Spitze als zwei planparallele Elektroden. Die grauen Bereiche stellen die elektronischen Zustandsdichten der besetzten Niveaus von Probe und Spitze dar. Die Elektronen im Bereich eU_T tunneln hier von der Probe zur Spitze [42].	37
9	a) Rastern bei konstantem Tunnelstrom(I) durch Variieren des Abstands(z). b) Rastern bei konstantem Abstand(z) bei Messung des Tunnelstroms(I) [137].	38
10	Zwei nacheinander aufgenommene RTM-Bilder der rekonstruierten $TiO_2(011)-2 \times 1$ Oberfläche bei a) $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1,9 \text{ V}$ und b) $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1,1 \text{ V}$ [143].	40
11	Die UHV-Kammer für die RTM-Messungen.	43
12	Schematische Ansicht der ersten UHV-Kammer.	45

13 a	Das Bild zeigt in der linken Hälfte den Probenträger in der Halterung am Manipulatorkopf. Rechts außen befindet sich der Messkopf des Rastertunnelmikroskops. Dazwischen ist der Haken des Wobblesticks für den Probentransfer erkennbar.	47
13 b	Die Probenhalterung am Messkopf des Rastertunnelmikroskops, in der Mitte kann man die Tunnelspitze erkennen.	48
14	Elektronenstrahlverdampfer des Typs EFM 3 [145].	50
15	Seitenansicht des verwendeten Rastertunnelmikroskops.	52
16	Die UHV-Kammer für die TDS-Messungen.	56
17	Zusammensetzung des Restgases bei einem Gesamtdruck von $p = 2 \times 10^{-10}$ mbar. Das Spektrum ist hinsichtlich der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Moleküle nicht korrigiert.	57
18 a	Die Probenhalterung der zweiten UHV-Kammer [43].	59
18 b	Die Elektronenstoßheizung der zweiten UHV-Kammer [43].	59
19	Augerelektronenspektrum mit dem ausgeprägten Rheniumsignal bei 33 eV und einer Darstellung der vom Analysator verursachten Signale.	63
20	Ausschnitt eines Augerelektronenspektrums mit dem Rhenium-Übergang bei 176 eV und den schwachen Signalen bei 168 und 215 eV sowie dem charakteristischen Signal einer Kohlenstoffverunreinigung bei 275 eV.	64
21	LEED-Aufnahme der reinen Rheniumoberfläche ($E_p = 76$ eV).	65
22	RTM-Aufnahmen der reinen Rheniumoberfläche. Links: $10000 \text{ \AA} \times 10000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 0,5 \text{ V}$).	66
23	Eine $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ große Aufnahme der Rhenium(1010)-Oberfläche mit einem Höhenprofil über 6 Stufen. $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 0,15 \text{ V}$.	67
24	Atomar aufgelöste Aufnahme der Rheniumoberfläche über einen Bereich von $16,8 \text{ \AA} \times 16,8 \text{ \AA}$ ($I = 0,6 \text{ A}$; $U = 0,3 \text{ V}$). Das Höhenprofil liegt über zwei benachbarten Atomen in [1210]-Richtung und repräsentiert den Re-Gittervektor von $a = 2,76 \text{ \AA}$.	68
25	Übersicht der verschiedenen (1xn) LEED-Phasen bei steigendem Bedeckungsgrad [45].	70
26	Strukturmodelle für die verschiedenen LEED-Phasen [45].	71
27	Aufnahme der (1x3)-LEED-Phase in der RTM-UHV-Kammer. Der Schatten auf der linken Seite ist der für den Transfer in das RTM benötigte Spiegel ($E_p = 115 \text{ eV}$), vgl. Bemerkung in Kap 4.1.	72

28 a	Schwaches Goldsignal im Augerspektrum bei einer Bedeckung von 0,5 ML, Kohlenstoffverunreinigungen lassen sich hier nicht finden.	73
28 b	Stärkeres Goldsignal (und schwächeres Rheniumsignal) im Augerspektrum bei einer Bedeckung von 2 ML.	74
29	Eine „Fahrt“ mit der Auger-Elektronenkanone vom linken Probenrand zum rechten Probenrand bei isolierter Vermessung des Goldsignals bei 69 eV.	75
30	Großflächige Aufnahme der Goldinseln nach Deposition von ~ 0,3 ML Gold (10000 Å x 10000 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V). Deutlich ist die starke Stufung der Oberfläche erkennbar.	76
31	Goldinseln und ‘gekinkte‘ Rheniumstufen nach Deposition von ~ 0,3 ML Gold (5000 Å x 5000 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	77
32	Detailliertere Ansicht der Goldinseln bei einem lokalen Bedeckungsgrad von $\theta_{\text{lok}} = 0,37$ (links: 2000 Å x 2000 Å; I = 0,4 nA; U = 1 V) und $\theta_{\text{lok}} = 0,25$ (rechts: 2500 Å x 2500 Å; I = 0,4 nA; U = 1 V).	79
33	Höhenprofil von einer Goldinsel zur nächstgelegenen höheren Stufe (500 Å x 500 Å; I = 0,4 nA; U = 1 V). Die horizontalen hellen Streifen stellen Artefakte durch Rauschen bei der Messung dar.	79
34	Pseudomorphe Goldinsel auf dem Rheniumsubstrat (100,8 Å x 100,8 Å; I = 0,4 nA; U = 0,5 V).	80
35	Die Goldinseln wachsen ab einer totalen Golddeposition von ~ 0,4 ML zu größeren Flächen zusammen (5000 Å x 5000 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	81
36	Verschmelzen von Goldinseln und periodische Zusatzstrukturen in den großen Inseln (2000 Å x 2000 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	82
37	Zwei zusammenwachsende Goldinseln (257 Å x 257 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	82
38	Die (1xn) Strukturen haben die Oberfläche nach einer Golddeposition von 1 ML fast vollständig bedeckt. Nur im oberen Teil findet sich noch eine Lücke vor der nächsthöheren Terrasse, die selbst ebenfalls schon die entsprechenden Strukturen aufweist. (Totale, 1000 Å x 1000 Å; I = 0,3 nA; U = 1 V).	83
39	Ausschnitt von 500 Å x 500 Å einer Au-bedeckten Re-Oberfläche, die größtenteils von der (1x4) Phase dominiert wird ($\theta_{\text{tot}} = 1,3$; I = 0,4 nA; U = 1 V).	84
40	Eine um ca. 30° gedrehte Aufnahme der (1x4) Phase in näherer Ansicht (171 Å x 171 Å). In der Mitte ist die (1x4) Struktur von einer Reihe der (1x3) Phase unterbrochen ($\theta_{\text{tot}} = 1,3$; I = 0,4 nA; U = 1 V).	85

41	Die zwei möglichen Strukturmodelle für die Gold-(1x4)-Phase [47].	86
42	Vergleich der Bedeckungsgradsequenzen für Modell A (alt) und Modell B (neu).	87
43	Vermessung der periodischen Elemente in [0001]-Richtung aus Abbildung 40 (171 Å x 171 Å). Die unteren beiden Höhenprofile entsprechen den in den oberen beiden Abbildungen gekennzeichneten (X—X) Distanzen.	88
44	Von oben nach unten: Modelle der (1x4)-Phase, RTM-Aufnahme der (1x4)-Phase und Höhenprofil, das über eine (1x4)-Einheit aufgenommen wurde.	89
45	Gegenüberstellung des idealisierten Kugelmodells der (1x3)-Phase [47] mit einem maßstäblich angepassten RTM-Bild dieser Phase. Die schrägen Streifen sind durch experimentelles Rauschen verursacht. Die (1x3)-Einheitszelle ist grün unterlegt.	90
46	Verschiedene koexistierende Gold (1xn)-Phasen auf der Rheniumoberfläche (237 Å x 237 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	91
47	pseudomorpher Bilagen-Goldfilm bei einer globalen Bedeckung von 2 Monolagen (170 Å x 170 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	93
48	Diverse (1xn)-Strukturen (1x7, 1x8, 1x9, 1x11) bei einer totalen Bedeckung von 4 ML (250 Å x 250 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	95
49	Die (1x8)-Struktur, die sich über einen großflächigen Bereich von 2000 Å x 2000 Å (links) und einen Bereich von 1000 Å x 1000 Å (rechts) erstreckt. Die hellen Streifen parallel zu den Bildkanten bei Abb. 49 rechts kommen durch experimentelles Rauschen zustande (beide bei: I = 0,2 nA; U = 1 V).	96
50	Aufnahme der (1x8)-LEED-Phase in der RTM-UHV-Kammer bei einer Bedeckung von 8 ML. ($E_p = 76$ eV). Die Aufnahme wurde für ein besseres Printergebnis mit einem Bildbearbeitungsprogramm invertiert.	97
51	Bildung von Goldinseln auf der (1x8)-Struktur bei einer Bedeckung von 64 ML (2500 Å x 2500 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	97
52	LEED-Bild einer frisch präparierten (1x3)-Phase (links) und nach dem Alterungsprozess (rechts) ($E_p = 115$ eV). Nur die rechte Aufnahme zeigt die in beiden orthogonalen Kristallrichtungen verlaufenden schwachen Streifen.	101
53	Bereich eines Au-Films während der Alterung (750 Å x 750 Å; I = 0,3 nA; U = 1 V).	103

54	Verschwinden bzw. Auffüllen einzelner und mehrerer Goldreihen während der Diffusionsprozesse innerhalb der mit Gold bedeckten Oberfläche. Von links oben nach rechts unten $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$, $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$ (alle bei: $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	104
55	Links: fehlende Goldreihen haben sich zu einem großen „Loch“ in der goldbedeckten Oberfläche entwickelt ($1580 \text{ \AA} \times 1920 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: Gold-„Reservoir“ links unten an einer Stufenkante, aus dem heraus der Massentransport während der Diffusion erfolgen könnte ($1500 \text{ \AA} \times 1350 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	105
56	Angrenzend zu sich formierenden Bilagen befindliche Strukturen. Links: $685 \text{ \AA} \times 685 \text{ \AA}$ ($I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$ ($I = 0,4 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	107
57	Höhenprofil über die Strukturen, die freien Bereiche weisen den Rheniumgitterabstand auf.	108
58	CO-Thermodesorptionsspektren, wie sie von C. Pauls von der reinen und der mit verschiedenen Au-Phasen bedeckten Re(1010)-Oberfläche erhalten wurden [44, 49]: 1) nach Adsorption von CO auf der reinen Rheniumoberfläche. 2) nach CO-Adsorption an einer auf 120 K abgekühlten Au(1x1)-Phase. 3) nach CO-Adsorption an einer auf 120 K abgekühlten Au(1x3)-Phase. 4) Hier wurde CO bei 500 K so lange adsorbiert, bis eine vollständige Umwandlung der (1x3)- in die (1x4)-Phase vollzogen war. Danach wurde die Probe auf 120 K gekühlt und anschließend weiteres CO adsorbiert. Dann wurde das CO-Thermodesorptionsspektrum gemessen.	109
59	Beispiel zweier CO-TD-Spektren, die nach 30 Minuten bzw. nach 2 Stunden Stehenlassen in Restgasatmosphäre ($p_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) aufgenommen wurden. Der erste Peak knapp über 300 K kommt wahrscheinlich unter anderem durch von der Wendel der Elektronenstoßheizung desorbierendes CO zustande.	110
60	Goldfilm auf der Rheniumoberfläche, präpariert bei 300K ohne Tempern. Links: $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $750 \text{ \AA} \times 750 \text{ \AA}$ ($I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	111
61	LEED-Bild eines ungetemperten Goldfilms auf der Rheniumoberfläche ($\theta_{\text{tot}} = 1$).	113
62	Höhenprofil einer Insel des ungetemperten Goldfilms ($1250 \text{ \AA} \times 1250 \text{ \AA}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	113

63	Vermessung von Goldinseln und zweier kleiner Cluster des ungetemperten Goldfilms (171 Å x 171 Å; I = 0,5 nA; U = 1 V).	114
64	Der ungetemperte Goldfilm nach drei Tagen bei Raumtemperatur, (1028 Å x 1028 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	115
65	Höhe einer Insel und eines kleineren Clusters des bei Raumtemperatur gealterten, ungetemperten Goldfilms auf der Rhenium(1010)-Oberfläche (685 Å x 685 Å; I = 0,5 nA; U = 1 V).	116
66	Die verschiedenen sauerstoffinduzierten bedeckungsgradabhängigen LEED-Phasen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche [40].	118
67	Sequenz der sauerstoffinduzierten (1x1) LEED-Phasen auf der Rhenium(1010)-Oberfläche. Die Aufnahme wurde wieder invertiert, da die Reflexe in einer nicht invertierten Aufnahme wenig Kontrastunterschied zeigen.	120
68	Invertiertes LEED-Bild der c(2x4) Sauerstoffphase ($E_p = 100$ eV) – rechts mit eingezeichneten Sauerstoff- (rot) und Rhenium- (grün) Einheitszellen und zum besseren Vergleich mit dem Strukturmodell (s.u.) um 90 Grad gedreht.	121
69 a	RTM-Aufnahme der c(2x4)-Phase auf der Rheniumoberfläche (343 Å x 343 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	122
69 b	RTM-Aufnahme der c(2x4)-Phase auf der Rheniumoberfläche (171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	123
70	Vergrößerte Aufnahme der c(2x4)-Sauerstoffphase auf der Rheniumoberfläche mit eingezeichneter c(2x4) Einheitszelle (85 Å x 85 Å; I = 0,4 nA; U = 0,7 V).	124
71	Strukturmodellvorschlag für die c(2x4)-Phase mit einem hcp-artigen C_s -Adsorptionsplatz des Sauerstoffs [40].	125
72	Modell und RTM-Aufnahme der c(2x4)-Sauerstoffphase.	125
73	Invertierte LEED-Aufnahme der c(2x4) Sauerstoffphase nach 3 Stunden Stehenlassen bei 300 K und $p = 4 \times 10^{-10}$ mbar ($E_p = 100$ eV).	126
74	RTM-Aufnahmen der c(2x4)-Phase auf der Rheniumoberfläche. Links: nach 3 Stunden (170 Å x 170 Å; I = 0,4 nA; U = 0,7 V). Rechts: nach 5 Stunden Stehenlassen bei 300 K und $p = 4 \times 10^{-10}$ mbar (170 Å x 170 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	127
75	Bilder der (1x1)-Phase, die sich zwischen 0,38 ML und 0,48 ML zeigt (Sauerstoff-Dosen zwischen 1 L bis 2 L und Erhitzen auf 650 K). Links: 342 Å x 342 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V), Rechts: 171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V).	129

76	Beginnende Rekonstruktion der Oberfläche bei Annäherung an eine Bedeckung von 0,48 ML (1x5-Phase). Links :171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V), Rechts: 171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V).	129
77	Bilder der (1x5)-Phase mit kugelförmigen Aggregaten. Links :151,3 Å x 151,3 Å (I = 0,3 nA; U = 1,2 V), Rechts: 75,6 Å x 75,6 Å (I = 0,3 nA; U = 1,2 V).	130
78	RTM-Aufnahme der (1x4)-Phase (514 Å x 514 Å; I = 0,2 nA; U = 1,2 V).	134
79	RTM-Aufnahme nahe des Übergangs von der (1x4)-Phase zur (1x3)-Phase (85,5 Å x 85,5 Å; I = 0,2 nA; U = 2 V).	135
80	RTM-Aufnahmen nahe der (1x3)-Phase mit abnehmender Anzahl der sphärischen Aggregate. Links :171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 0,5 V). Rechts: 85,5 Å x 85,5 Å (I = 0,2 nA; U = 0,5 V).	135
81	Höhenprofile vereinzelter und einer Reihe der vor der Sättigung auftretenden Globulen. (Links, Mitte: 171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 0,5 V. Rechts: 171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V.)	136
82	RTM-Aufnahmen der gesättigten bei 650 K präparierten (1x3)-Phase. Links :1028 Å x 1028 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V). Rechts: 514 Å x 514 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V).	137
83	Modellvorschlag einer „pairing-row“-Rekonstruktion bei der (1x3)-Phase (Re-Atome: graue und weiße Kreise; O-Atome: kleine schwarze Kreise). Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Oberflächenatome bei der Rekonstruktion an [40].	138
84	Modellvorschlag der „buckling“-Rekonstruktion. Die Pfeile deuten wieder die Bewegung der Oberflächenatome an [40].	139
85	Die „missing-row“-Rekonstruktion der Oberfläche bei der (1x3)-Phase [40].	139
86	Von oben nach unten: single-missing-row-, double-missing-row- und triple-missing-row-Rekonstruktion nach [89].	140
87	Vergrößerte RTM-Aufnahme der „double-missing-row“-Rekonstruktion der gesättigten (1x3)-Phase (171 Å x 171 Å; I = 0,3 nA; U = 0,5 V).	141

88	<p>Ausschnitt oben: (1x4)-Phase mit drei fehlenden Rheniumreihen, rechts gefolgt von einer (1x3)-Phase mit zwei fehlenden Rheniumreihen und einer (1x3)-„added-row“-Phase mit einer zusätzlichen Rheniumreihe. Darunter befinden sich zwei (1x5)-Phasen mit jeweils vier fehlenden Rheniumreihen.</p> <p>Ausschnitt unten: Zwei (1x4)-Phasen, die nach unten in eine (1x3)-Phase und eine (1x5)-Phase übergehen. (171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).</p>	142
89	<p>Eine (1x3)-Phase, die in eine (1x5)-Phase hineinwandert. (171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).</p>	142
90	<p>Übergang einer (1x3)-Phase in eine (1x4)-Phase, man beachte die herausgehobenen Reihen (85,5 Å x 85,5 Å; I = 0,2 nA; U = 0,6 V).</p>	143
91	<p>Die stabilsten O/Re(1010)-(1x3) „double-missing-row“-Rekonstruktionen für Bedeckungen bis 2 ML. (a) 0,33 (b) 0,66 (c) 1,00 (d) 1,33 (e) 1,66 (f) 2,00 ML [89].</p>	145
92	<p>Links und Mitte: Abbildungsinversion der in den Gräben adsorbierten Sauerstoffatome - der betroffene Bereich ist im Modell oben grün umrandet. Rechts: Die Elektronendichte der in den Gräben sowie an den obersten Rheniumreihen adsorbierten Sauerstoffatome scheint die gesamte Struktur der (1x3)-Phase zu überlagern - dazu wieder die Markierung im Modell oben.</p>	147
93 a	<p>Serie von Thermodesorptionsspektren von atomar desorbiertem Sauerstoff mit steigender Sauerstoffdosis für eine Adsorptionstemperatur von 110 K [40].</p>	148
93 b	<p>Serie von Thermodesorptionsspektren von molekular desorbiertem Sauerstoff mit steigender Sauerstoffdosis für eine Adsorptionstemperatur von 110 K [40].</p>	149
94	<p>Thermodesorptionsspektren der gesättigten (1x3)-Sauerstoffphase im Temperaturbereich von 300-1200 K.</p>	149
95	<p>LEED-Aufnahme der (1x3) Sauerstoffphase nach 5 Min Tempern auf 900 K ($E_p = 100$ eV).</p>	150
96	<p>Übersichtsaufnahme der getemperten (1x3)-Phase (1028 Å x 1028 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).</p>	151
97	<p>Nahaufnahmen der teilweise zerstörten (1x3)-Phase. Links: 342 Å x 342 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V). Rechts: 171 Å x 171 Å (I = 0,2 nA; U = 1 V).</p>	151
98	<p>Gold ($\theta_{tot} < 0,1$ ML) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K (1000 Å x 1000 Å; I = 0,3 nA; U = 0,6 V).</p>	155

99	Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 0,6 \text{ V}$).	155
100	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K. Links: $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	156
101	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 4 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	157
102	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 12 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	158
103 a	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$). Dazu Höhenprofile über zwei der markanten „Zylinder“.	160
103 b	(3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).	161
104	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 30 Min bei 850 K getempert ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).	162
105	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).	163
106	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (Beide: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$).	163
107	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 20 Min bei 850 K getempert. Links: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$ ($I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 2 \text{ V}$) nach 24 h Stehenlassen.	164
108	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 1 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$; $I = 0,3 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	164
109 a	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	165

109 b	(3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 2 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (1028 Å x 1028 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	166
110	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (1000 Å x 1000 Å; I = 0,3 nA; U = 2 V).	166
111 a	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (514 Å x 514 Å; I = 0,3 nA; U = 2 V).	167
111 b	(3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (514 Å x 514 Å; I = 0,3 nA; U = 2 V).	167
112 a	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (171 Å x 171 Å; I = 0,3 nA; U = 2 V).	168
112 b	(3D-Ansicht): Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der (1x3)-2O-Sättigungsphase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 15 Min bei 750 K getempert (171 Å x 171 Å; I = 0,3 nA; U = 2 V).	168
112 c	Vergrößerte Aufnahme (I = 0,3 nA; U = 2 V) des Goldclusters aus Abbildung 112 a mit einem Höhenprofil über die Goldkristallite.	169
113	Links: LEED-Bild der c(2x4)-O-Phase nach Bedampfen mit 0,15 ML Gold ($E_p = 100 \text{ eV}$). Rechts: Dasselbe LEED-Bild in invertierter Form.	170
114	Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (1028 Å x 1028 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	171
115	Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (1028 Å x 1028 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	171
116	Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (342 Å x 342 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	172
117	Gold ($\theta_{\text{tot}} < 0,1 \text{ ML}$) auf der c(2x4)-O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (171 Å x 171 Å; I = 0,2 nA; U = 1 V).	173

118	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert. Deutlich sind die langen Au-Reihen parallel zu den Stufenkanten (auf den Vorderkanten der jeweils nächsthöheren Stufen) erkennbar. Unten ist ein Höhenprofil über eine der Goldreihen dargestellt. (Oben links und rechts: $1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$. Unten: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	174
119	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Beide: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	175
120	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Beide: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	175
121	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,15 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert. Oben links: $514 \text{ \AA} \times 514 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = -1 \text{ V}$). Oben rechts: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = -1 \text{ V}$). Unten: $342 \text{ \AA} \times 342 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1/-1 \text{ V}$).	176
122	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert ($1028 \text{ \AA} \times 1028 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	177
123	Gold ($\theta_{\text{tot}} = 0,5 \text{ ML}$) auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase, aufgedampft bei 300 K und anschließend 10 Min bei 750 K getempert (Alle: $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	178
124	Gold-(1×3)-Phase auf der $c(2 \times 4)$ -O-Phase. Links: $171 \text{ \AA} \times 171 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$). Rechts: $85,5 \text{ \AA} \times 85,5 \text{ \AA}$ ($I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 1 \text{ V}$).	179

Literaturverzeichnis

- [1] C.B. Duke and E.W. Plummer. *Frontiers in Surface and Interface Science*. North-Holland, Amsterdam, 2002.
- [2] D.A. King and D.P. Woodruff. *Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis: Volume 3*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [3] J. H. Sinfelt. *Progress in Solid State Chemistry*, 10:55, 1975.
- [4] G.A Somorjai. *Surf. Sci.*, 299/300:849, 1994.
- [5] B.T. Jonker, J.P. Heremann and E.E. Marinero. *Growth, Characterisation and Properties of Ultrathin Magnetic Films and Multilayers*. Materials Research Society, Pittsburgh, 1989.
- [6] T. Shinjo. *Surf. Sci. Rep.*, 12:49, 1991.
- [7] N. Wuttig. B. Feldmann and T. Flores. *Surf. Sci.*, 331:659, 1995.
- [8] L.J. Brillson. *App. Surf. Sci.*, 11/12:249, 1982.
- [9] E. Bauer. *App. Surf. Sci.*, 11/12:479, 1982.
- [10] P. Wissmann. *Thin Metal Films and Gas Chemisorption: Volume 32*. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [11] H.P. Bonzel. *Surf. Sci.*, 68:236, 1977.
- [12] D.W. Goodman. *Surf. Sci.*, 299/300:837, 1994.
- [13] G. Ertl. *Surf. Sci.*, 299/300:742, 1994.

- [14] J.A. Cusumano, p. 1 in: J.M. Thomas and K.I. Zamaraev. *Perspectives in Catalysis*. Oxford-Blackwell, London, 1992.
- [15] M. Boudart, preface to: J.R. Anderson and M. Boudart. *Catalysis - Science and Technology: Volume 4*. Springer, Heidelberg, 1983.
- [16] G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl and M. Weiss. *J. Catal.*, 79:359, 1983.
- [17] G. Ertl. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1:1247, 1993.
- [18] J.H. Sinfelt. *J. Catal.*, 29:308, 1973.
- [19] J.H. Sinfelt, Y.L. Lam, J.A. Cusumano and A.E. Barnett. *J. Catal.*, 42:227, 1976.
- [20] C.R. Helms and J.H. Sinfelt. *Surf. Sci.*, 72:229, 1978 and references therein.
- [21] K. Christmann, G. Ertl and H. Shimizu. *Thin Solid Films*, 57:247, 1979.
- [22] K. Christmann, G. Ertl and H. Shimizu. *J. Catal.*, 61:397, 1980.
- [23] J.C. Vickerman, K. Christmann and G. Ertl. *J. Catal.*, 71:175, 1981.
- [24] J.C. Vickerman and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 120:1, 1982.
- [25] J.C. Vickerman, K. Christmann, G. Ertl, P. Heimann, F.J. Himpsel and D.E. Eastman. *Surf. Sci.*, 134:367, 1983.
- [26] J.E. Houston, C.H.F. Peden, D.S. Blair and D.W. Goodman. *Surf. Sci.*, 167:427, 1986.
- [27] C. Park, E. Bauer and H. Poppa. *Surf. Sci.*, 187:86, 1987.
- [28] F.M. Hoffmann and J. Paul. *J. Chem. Phys.*, 86:2990, 1987.

- [29] A. Jablonski, S. Eder and K. Wandelt. *Appl. Surf. Sci.*, 22/23:309, 1985.
- [30] C. Park. *Surf. Sci.*, 203:395, 1988.
- [31] C. Harendt, K. Christmann, W. Hirschwald and J.C. Vickerman. *Surf. Sci.*, 165:413, 1986.
- [32] J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang and R.J. Behm. *Ultramicroscopy*, 42-44:475, 1992.
- [33] C. Harendt, K. Christmann, W. Hirschwald and J.C. Vickermann. *Surf. Sci.*, 165:413, 1986.
- [34] G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R.Q. Hwang and R.J. Behm. *Surf. Sci.*, 251:592, 1991.
- [35] R. Bergholz and U. Gradmann. *J. Magn. Magn. Mat.*, 45:389, 1984.
- [36] J.W. He and D.W. Goodman. *J. Phys. Chem.*, 94:496, 1990.
- [37] J.W. He and D.W. Goodman. *J. Phys. Chem.*, 94:1502, 1990.
- [38] J.A. Rodriguez, R.A. Campbell and D.W. Goodman. *Surf. Sci.*, 244:211, 1991.
- [39] J.A. Rodriguez, R.A. Campbell and D.W. Goodman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10:2540, 1992.
- [40] J. Lenz. *Die geometrischen und elektronischen Strukturen der Adsorbatphasen von Sauerstoff auf der Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)--Oberfläche.* Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1994.

- [41] U. Muschiol. *Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Re(10 $\bar{1}$ 0)-- und der Pd(210)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1998.
- [42] M. Parschau. *Über die Keimbildung und das Wachstum von dünnen Kobalt und Silberfilmen auf einer Re(0001)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1996.
- [43] V. Scherf. *Adsorption von Silber an einer Re(10 $\bar{1}$ 0)--Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2012.
- [44] C. Pauls. *Zweidimensionale Kompression von ultradünnen Goldfilmen durch Koadsorption von Kohlenmonoxid auf der Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2011.
- [45] C. Pauls and K. Christmann. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:134012, 2009.
- [46] A. Vollmer. *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10-10)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1999.
- [47] L. Messahel. *Surface Structure Determination of Group 11 Metals Adsorbed on a Rhenium(10-10) Surface by Low-Energy Electron Diffraction*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2012.
- [48] J. Lenz, P. Rech, K. Christmann, B. Neuber, C. Zubrägel and E. Schwarz. *Surf. Sci.*, 410:269, 1992.
- [49] C. Pauls, D. Przyrembel and K. Christmann. *J. Phys. Chem. B*, 108:14749, 2004.
- [50] S. Schwede. *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Titandioxidfilmen auf einer sauerstoffbedeckten Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2008.

- [51] M. Parschau and K. Christmann. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 99:1376, 1995.
- [52] M. Parschau and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 347:63, 1996.
- [53] M. Parschau, D. Schlatterbeck and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 376:133, 1997.
- [54] D. Schlatterbeck, M. Parschau and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 418:240, 1998.
- [55] M. Parschau and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 423:303, 1999.
- [56] R. Wagner, D. Schlatterbeck and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 440:231, 1999.
- [57] R. Wagner. *Edelmetalle auf Rhenium-Oberflächen*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2002.
- [58] A. Weingart. *Morphologie und Wachstum von dünnen Kupfer- und Goldfilmen auf einer Rhenium(0001)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2003.
- [59] D. Rosenthal. *Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10 $\bar{1}$ 0) und Ru(0001)*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2007.
- [60] W. Kudernatsch. *Adsorptive properties (CO, CO₂, H₂O) of clean and Au-covered rutile(011)-(2x1) Films prepared by epitaxy on Re(10 $\bar{1}$ 0)-surfaces*. PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2009.
- [61] S.G. Schubert. *Wachstum von Rutil(110) auf Re(0001) und Adsorption von Gold auf Rutil(011)-(2x1)/Re(10 $\bar{1}$ 0) und (1x3)2O/Re(10 $\bar{1}$ 0)*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2009.

- [62] D. Rosenthal, I. Zizak, N. Darowski, T.T. Magkoev and K. Christmann. *Surf. Sci.*, 600:2830, 2006.
- [63] K. Christmann, S. Schwede, S. Schubert and W. Kudernatsch. *ChemPhysChem*, 11:1344, 2010.
- [64] D.H. Stormont. *Oil Gas J.*, 28:63, 1969.
- [65] D.R. Short, S.M. Khalid, J.R. Katzer and M.J. Kelley. *J. Catal.*, 72:288, 1981.
- [66] Winnacker-Küchler. *Chemische Technologie*. Hauser, München, 4. Auflage, 5:99, 1981-1986.
- [67] D.J. Godbey. F. Garin and G.A. Somorjai. *J. Catal.*, 117:144, 1989.
- [68] H.E. Kluksdahl. *Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum–rhenium catalyst*, United States Patent, 1968.
- [69] B.D. Bryskin and F. C. Danek. *J. of Metals*, 43:24, 1991.
- [70] D.W. Goodman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2:873, 1984.
- [71] J.R. Engstrom, D.W. Goodman and W.H. Weinberg. *J. Phys. Chem.*, 94:396, 1990.
- [72] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B. Delmon. *J. Catal.*, 144:175, 1993.
- [73] M. Haruta. *Catalysis Today*, 36:153–166, 1997.
- [74] M. Haruta. *Gold Bull.*, 37:27, 2004.
- [75] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, 48:53, 2003.

- [76] T.E. Madey, W. Chen, H. Wang, P. Kaghazchi and T. Jacob. *Chem. Soc. Rev.*, 37:2310, 2008.
- [77] S. Schwegmann, A.P. Seitsonen, V. De Renzi, H. Dietrich, H. Bludau, M. Gierer, H. Over, K. Jacobi, M. Scheffler and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 57:15487, 1998.
- [78] I.E. Wachs, G. Deo, A. Andreini, M. A. Vuurman and M. de Boer. *J. Catal.*, 160:322, 1996.
- [79] Y.Z. Yuan, T. Shido and Y. Iwasawa. *Chem. Commun.*, 1421, 2000.
- [80] A.S.Y. Chan, W. Chen, H. Wang, J.E. Rowe and T.E. Madey. *J. Phys. Chem. B*, 108:14643, 2004.
- [81] J. Liu, E. Zhan, W. Cai, J. Li and W. Shen. *Catal. Lett.*, 120:274, 2008.
- [82] M.E. Bussell, A.J. Gellman and G.A. Somorjai. *J. Catal.*, 110:423, 1988.
- [83] M. Asscher, J. Carrazza, M.M. Khan, K.B. Lewis and G.A. Somorjai. *J. Catal.*, 98:277, 1986.
- [84] R. Kojima, H. Enomoto, M. Muhler and K. Aika. *Appl. Catal. A*, 246:311, 2003.
- [85] M. Reyhan, H. Wang and T.E. Madey. *Catal. Lett.*, 129:46, 2009.
- [86] L. Zhang, A.M. Karim, M.H. Engelhard, Z.H. Wei, D.L. King and Y. Wang. *J. Catal.*, 287:37, 2012.
- [87] D.M. Alonso, S.G. Wettstein and J.A. Dumesic. *Chem. Soc. Rev.*, 41:8075, 2012.

- [88] C.H. Deng, X.Z. Duan, J.H. Zhou, D. Chen, X.G. Zhou and W.K. Yuan. *Catal. Today*, 234:208, 2014.
- [89] P. Kaghazchi and T. Jacob. *Phys. Rev. B*, 81:075431, 2010.
- [90] P. Kaghazchi and T. Jacob. *Phys. Rev. B*, 83:035417, 2011.
- [91] H. Remy. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1973.
- [92] A.F. Holleman and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Auflage, 1995.
- [93] KnowledgeDoor. *Cohesive Energy* [http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/cohesive_energy.html], 2015
- [94] N.N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck, 1990.
- [95] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 4. Auflage, 1999.
- [96] L.G. Liu, T. Takahashi and W.A. Bassett. *J. Phys. Chem. Solids*, 31:1345, 1970.
- [97] H.L. Davis and D.M. Zehner. *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(1):190, 1980.
- [98] R. Döll, L. Hammer, K. Heinz, K. Bedürftig, U. Muschiol, K. Christmann, A.P. Seitsonen, H. Bludau and H. Over. *J. Chem. Phys.*, 108:8671, 1998.
- [98] Wikipedia. *Gold*. [<https://de.wikipedia.org/wiki/Gold>], 2015.
- [100] E. Pilgrim. *Entdeckung der Elemente*. Mundus Verlag, Stuttgart, 1950.

- [101] T.M. Klapötke and I.C. Thornieporth-Oetting. *Nichtmetallchemie*. VCH Weinheim, 1994.
- [102] A. Neuhaus. *Forts. der Mineral.*, 49/50, 1952/53.
- [103] C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland and G. Lauhoff. *Rep. Prog. Phys.*, 71:056501, 2008.
- [104] K. Heinz, S. Müller and L. Hammer. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:9437, 1999.
- [105] T. Asada and S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.*, 79:507, 1997.
- [106] C.M. Schneider, P. Bressler, P. Schuster, J. Kirschner, J.J. de Miguel and R. Miranda. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1059, 1990.
- [107] F. Huang, G.J. Mankey and R.F. Willis. *Surf. Sci. Lett.*, 297:79, 1993.
- [108] Q. Chen, M. Onellion, A. Wall and P.A. Dowben. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:7985, 1992.
- [109] B. Heinrich, K.B. Urquhart, A.S. Arrott, J.F. Cochran, K. Myrtle and S.T. Purcell. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1756, 1987.
- [110] J.Y. Rhee. *J. Korean Phys.Soc.*, 46:30, 2005.
- [111] G. Chiaia, S. De Rossi, L. Mazzolari and F. Ciccacci. *Phys. Rev. B*, 48:15, 1993.
- [112] E. Vescovo, C. Carbone and O. Rader. *Solid State Comm.*, 94:751, 1995.
- [113] Z Q. Qiu, J. Pearson and S.D. Bader. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1006, 1993.
- [114] E. Bauer. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372, 1958.

- [115] M. Volmer and A. Weber. *Z. Phys. Chem.*, 119:277, 1926.
- [116] M. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung*. Steinkopff, Dresden, 1939.
- [117] F.C. Frank and J.H. van der Merwe. *Proc. Roy. Soc. A*, 198:205, 1949.
- [118] F.C. Frank and J.H. van der Merwe. *Proc. Roy. Soc. A*, 198:216, 1949.
- [119] F.C. Frank and J.H. van der Merwe. *Proc. Roy. Soc. A*, 200:125, 1949.
- [120] I.N. Stranski and L. Krastanov. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math.-Naturwiss.*, 146:797, 1938.
- [121] I.N. Stranski. *Z. Phys. Chem.*, 136:259, 1928.
- [122] C. Argile and G.E. Rhead. *Surf. Sci. Rep.*, 10:277, 1989.
- [123] J.A. Venables. *Surf. Sci.*, 299/300:798, 1994.
- [124] G. Ehrlich and F.G. Hudda. *J. Chem. Phys.*, 44:1039, 1966.
- [125] R.L. Schwoebel. *J. Appl. Phys.*, 40:614, 1969.
- [126] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Steinkopff, Darmstadt, 1991.
- [127] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1985.
- [128] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*. Cambridge University Press, 1986.
- [129] R.M. Nix. *An Introduction to Surface Chemistry*.
[<http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>], 2016.

- [130] 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.
- [131] L. A. Pétermann. *Progress in Surf. Sci.*, 1:1, 1972.
- [132] D. A. King. *Surf. Sci.*, 47:384, 1975.
- [133] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 133:469, 1983.
- [134] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet. *Surf. Sci.*, 233:355, 1990.
- [135] P. Redhead. *Vacuum*, 12: 203, 1962.
- [136] G. Binnig and H. Rohrer. *Helv. Phys. Acta*, 55:726, 1982.
- [137] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1994.
- [138] J. Tersoff and D.R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1198, 1983.
- [139] J. Tersoff and D.R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.
- [140] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [141] D. Bonnell, Editor. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1993.
- [142] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, 48:53, 2003.
- [143] 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.

- [144] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [145] Scienta Omicron. *EFM 3* [<http://www.scientaomicron.com/en/products/efm-3-/instrument-concept/>], 2015.
- [146] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll and E. Tasatti. *Europhys. Lett.*, 1:31, 1986.
- [147] D'Ans-Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 1967.
- [148] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki and H. Kageshima. *Surf. Sci. Rep.*, 13:265, 1991.
- [149] Tcl Developer Xchange. *Tcl/Tk* [<http://www.tcl.tk/>], 2015.
- [150] W.R. Tyson and W.A. Miller. *Surf. Sci.*, 62:267, (1977).
- [151] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen. *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [152] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver and J. Kollár. *Surf. Sci.*, 441:186, 1998.
- [153] P.W. Fok, R.R. Rosales and D. Margetis. *Phys. Rev. B*, 76:033408, 2007.
- [154] R. Rausch. *Das Periodensystem der Elemente online*. [<http://www.periodensystem-online.de/>], 2016.
- [155] M. Kralj, A. Bailly, M.-C. Saint-Lager, S. Degen, A. Krupski, C. Becker, P. Dolle, M. De Santis and K. Wandelt. *Surf. Sci.*, 600:2614, 2006.
- [156] J. Schröder, C. Günther, R.Q. Hwang and R.J. Behm. *Ultramicroscopy*, 42-44:475, 1992.

- [157] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:013705, 2007.
- [158] WSxM solutions. [<http://www.wsxmsolutions.com>], 2015.
- [159] T.J. Beck, A. Klust, M. Batzill, U. Diebold, C. Di Valentin and A. Selloni. *Phys. Rev. Lett.*, 93(3):036104-1, 2004.
- [160] O. Dulub, C. Di Valentin, A. Selloni and U. Diebold. *Surf. Sci.*, 600:4407, 2006.
- [161] 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.
- [162] H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.*, 29:193, 1997.
- [163] C. Harendt. *Die Wechselwirkung kleiner Moleküle mit bimetallicchen Gold/Ruthenium-Oberflächen*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1987.
- [164] S. Poulston, M. Tikhov and R.M. Lambert. *Surf. Sci.*, 331:818, 1995.
- [165] R. Döll, L. Hammer, K. Heinz, K. Bedürftig, U. Muschiol, K. Christmann, A.P. Seitsonen, H. Bludau and H. Over. *J. Chem. Phys.*, 108:8671, 1998.
- [166] J.P. Abreu, R. Paniago, F.R. Negreiros, E.A. Soares and H.D. Pfannes. *Phys. Rev. B*, 83:165410, 2011.
- [167] Z. Bastl and S. Pick, *Surf. Sci.*, 566-568:832, 2004.
- [168] A. Krupski. *Surf. Sci.*, 605:424, 2011.

- [169] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov and H.-J. Freund. *Gold Bull.*, 37:72, 2004.
- [170] D.G. Fedak and N.A. Gjostein. *Acta Metallurgica*, 15:827, 1967.
- [171] J.K. Gimzewski, R. Berndt and R.R. Schlittler. *Phys. Rev. B*, 45:6844, 1992.
- [172] W. Moritz and D. Wolf. *Surf. Sci.*, 88:29, 1979.
- [173] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. *Surf. Sci.*, 131:379, 1983.
- [174] D.G. Fedak and N.A. Gjostein. *Surf. Sci.*, 8:77, 1967.
- [175] J. Schneider and D.M. Kolb. *Surf. Sci.*, 193:579, 1988.
- [176] H. Melle and E. Menzel. *Zeitschrift für Naturforschung*, 33a:282, 1978.
- [177] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J. P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos and G. Somorjai. *Surf. Sci.*, 103:189, 1981.
- [178] G.K. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Stoll. *Surf. Sci.*, 144:321, 1984.
- [179] K. Yamazaki, K. Takayanagi, Y. Tanishiro and K. Yagi. *Surf. Sci.*, 199:595, 1988.
- [180] R. Hammer, A. Sander, S. Förster, M. Kiel, K. Meinel and W. Widdra. *Phys. Rev. B*, 90:035446, 2014.
- [181] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J. P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos and G. Somorjai. *Surf. Sci.*, 103:189, 1981.
- [182] Y. Wang, N.S. Hush and J.R. Reimers. *Phys. Rev. B*, 75:233416, 2007.

- [183] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R.J. Behm. *Phys. Rev. B*, 42:93, 1990.
- [184] W. Moritz and D. Wolf. *Surf. Sci.*, 163:655, 1985.
- [185] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J.P. Bucher and K. Kern. *Nature*, 366:141, 1993.
- [186] J.P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez, C. Massobrio and K. Kern. *Europhys. Lett.*, 27:473, 1994.
- [187] T.A. Witten and L.M. Sander. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1400, 1981.
- [188] T.A. Witten and L.M. Sander. *Phys. Rev. B*, 27:5686, 1983.
- [189] V.R. Dhanak, G. Comelli, G. Paolucci, K.C. Prince and R. Rosei. *Surf. Sci.*, 260:24, 1992.
- [190] V.R. Dhanak, G. Comelli, G. Cautero, G. Paolucci, K.C. Prince, M. Kiskinova and R. Rosei. *Phys. Lett.*, 188:237, 1992.
- [191] P.W. Murray, F.M. Leibsle, Y. Li, Q. Guo, M. Bowker, G. Thornton, V.R. Dhanak, K.C. Prince and R. Rosei. *Phys. Rev. B*, 47:12976, 1993.
- [192] Y. Ohno and T. Matsushima. *Surf. Sci.*, 241:47, 1991.
- [193] B. Voigtländer, S. Lehwald and H. Ibach. *Surf. Sci.*, 225:162, 1990.
- [194] D.M. Zehner and H.E. Farnsworth. *Surf. Sci.*, 30:335, 1972.
- [195] B. Weber and A. Cassuto. *Surf. Sci.*, 36:81, 1973.
- [196] S. Murphy, G. Manai and I.V. Shvets. *Surf. Sci.*, 579:65, 2005.

- [197] 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.
- [198] H.J. Zhang, B. Lu, H.Y. Li, S.N. Bao and P. He. *Surf. Sci.*, 556:63, 2004.
- [199] R. Koch, E. Schwarz, K. Schmidt, B. Burg, K. Christmann and K.H. Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1047, 1993.
- [200] L. Eierdal, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard. *Ultramicroscopy*, 42-44:505, 1992.
- [201] D. J. Coulman, J. Winterlin, R. J. Behm and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1761, 1990.
- [202] T.C. Chou, A. Joshi and C.M. Packer. *Scr. Mater.*, 28:1565, 1993.
- [203] J.C. Hamilton, N.Y.C. Yang, W.M. Clift, D.R. Boehme, K.F. McCarty and J.E. Franklin. *Met. Trans.*, 23A:851, 1992.
- [204] K.B. Lebedev. *The Chemistry of Rhenium*. Butterworth & Co, London, 1960.
- [205] Wikipedia. *Rhenium oxide*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium_oxide], 2016.
- [206] B. Weber and A. Cassuto. *Surf. Sci.*, 36:81, 1973.
- [207] A.E. Dabiri. *Surf. Sci.*, 49:77, 1975.
- [208] R. Ducros, M. Housley and G. Piquard. *Phys. Stat. Sol. A*, 56:187, 1979.
- [209] R. Ducros and J. Fusy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 42:305, 1987.
- [210] C. Morant, L. Galán and J.M. Sanz. *Anal. Chim. Acta*, 297:179, 1994.

- [211] P. Liu and D.K. Shuh. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 114:319, 2001.
- [212] J. Okal. *Appl. Catal. A*, 287:214, 2005.
- [213] M.D. Detwilera, P. Majumdera, X.K. Gua, W. N, Delgassa, F.H. Ribeiro, J. Greeleya and D.Y. Zemlyanov. *Surf. Sci.*, 640:2, 2015.
- [214] H. Over. *Chem. Rev.*, 112:3356, 2012.
- [215] Y.D. Kim, S. Schwegmann, A.P. Seitsonen and H. Over. *J. Phys. Chem. B*, 105:2205, 2001.
- [216] V.R. Dhanak, K.C. Prince and R. Rosei. *Phys. Rev. B*, 49:8, 1994.
- [217] F. Bondino, G. Comelli, A. Baraldi and R. Rosei. *Phys. Rev. B*, 66:075402, 2002.
- [218] C. Africh, H. Lin, M. Corso, F. Esch, R. Rosei, W.A. Hofer and G. Comelli. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:11454, 2005.
- [219] M. Gierer, H. Over, P. Rech, P. Schwarz and K. Christmann. *Surf. Sci. Lett.*, 370:201, 1997.
- [220] S. Schwegmann, A. P. Seitsonen, V. De Renzi, H. Dietrich, H. Bludau, M. Gierer, H. Over, K. Jacobi, M. Scheffler and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 57:15487, 1998.
- [221] H. Wolter, K. Meinel, C. Ammer, K. Wandelt and H. Neddermeyer. *Surf. Sci.*, 377:983, 1997.
- [222] J. Gottfried. *CO Oxidation over Gold*. PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2003.

[223] I.J. Malik and J. Hrbek. *J. Phys. Chem.*, 95:2466, 1991.

[224] S. Poulston, M. Tikhov and R.M. Lambert. *Surf. Sci.*, 287:969, 1993.

[225] S. Poulston, M. Tikhov and R.M. Lambert. *Langmuir*, 13:5356, 1997.

[226] H. Bludau, M. Skottke, B. Pennemann, P. Mrozek and K. Wandelt. *Vacuum*, 41:1106, 1990.

7 Anhang

Kurzzusammenfassung

Gold/Rhenium(1010): In der vorgelegten Arbeit konnte die Existenz verschiedener $(1 \times n)$ -Goldphasen auf der Rheniumoberfläche beginnend mit der (1×3) -Phase bei niedrigen Bedeckungen über eine (1×4) -, (1×5) - und (1×6) -Phase bei mittleren und einer (1×8) -Phase bei hohen Bedeckungen verifiziert und deren Struktur aufgeklärt werden. Für niedrige Bedeckungen unterhalb der Bildung der (1×3) -Phase konnte zudem durch RTM erstmals das Wachstum von pseudomorphen, rechteckigen und entlang der Hauptkristallachsen orientierten Bilageninseln nachgewiesen werden. Für Bedeckungen von 2 ML wurde die schon in früheren Arbeiten vermutete Bildung einer pseudomorphen Bilage bestätigt. Die danach auftretende (1×8) -Phase ist erstaunlich stabil, bis hin zu sehr hohen Bedeckungen von 64 ML. Weiterhin konnte ein schon in früheren Arbeiten beschriebener Alterungsprozess des Goldes auf der Oberfläche bestätigt werden. Mit der Zeit erfolgt sowohl durch attraktive Wechselwirkungen des Goldes als auch durch den von Kohlenmonoxid ausgeübten Spreitungsdruck ein Zusammenwachsen des Goldes auf der Oberfläche zu geschlossenen Bilagen-Arealen.

Sauerstoff/Rhenium(1010): Bezüglich der Sauerstoffphasen auf der Rheniumoberfläche wurde für die $c(2 \times 4)$ -Phase ein bereits früher als plausibel vorgeschlagenes Strukturmodell bestätigt, bei welcher der Sauerstoff auf einem dreifachen hcp-artigen Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie sitzt. Höhere Sauerstoffbedeckungen führen zu den bekannten (1×5) -, (1×4) - und (1×3) -Phasen. Unter Einbeziehung von Rechnungen von Kaghadzchi und Jacob und mit Hilfe einer detaillierten Auswertung der RTM-Bilder ließ sich ein Bildungsprinzip ableiten, wonach alle Rekonstruktionen einem „double-missing-row“-Modell zu folgen scheinen. Vor allem während der Bildung der (1×5) -Phase, bei der erstmals eine massive Rekonstruktion der Rheniumoberfläche eintritt, erscheinen im Rastertunnelmikroskop mehrere Atome große kugelförmige Aggregate, die möglicherweise mit der Bildung von Rheniumoxiden in Zusammenhang stehen.

Gold/Sauerstoff/Rhenium(1010): Für Gold, das auf eine mit der (1x3)-Sauerstoff-Sättigungsphase bedeckte Rheniumoberfläche aufgebracht wurde, zeigt sich schon bei niedrigen Bedeckungen ein clusterartiges Volmer-Weber-Wachstum. Dieser Wachstumsmodus setzt sich bei Raumtemperatur zu höheren Bedeckungen hin derart fort, dass die Oberfläche nunmehr von großen Clustern übersät ist, die jedoch nicht koagulieren. Tempern setzt dagegen massive Gold-Diffusion in Gang, und es bilden sich entlang der [1210]-Richtung längere Goldzylinder mit elliptischem Querschnitt. Adsorption von Gold auf der mit weniger Sauerstoff bedeckten Rheniumoberfläche führt bei niedrigem Goldangebot zunächst zum Wachstum von schmalen Goldketten, die bevorzugt an Stufenkanten orientiert sind und diese regelrecht dekorieren. Erst bei deutlich höheren Goldbedeckungen kommt es neben der Aggregation vereinzelter größerer Goldcluster zur Bildung von (1x3)-Phasenarealen.

Short Summary

Gold/Rhenium(1010): In the presented work different (1xn)-gold phases on the rhenium surface were confirmed. With increasing coverage, a (1x3)-phase is followed by (1x4)-, (1x5)- and (1x6)-phases at medium coverage, until at exact one bilayer a pseudomorphic (1x1) phase forms. Our STM studies show that this phase exists only within a narrow coverage range; as soon as the Au coverage exceeds the bilayer concentration, a (1x8) structure forms and surprisingly persists up to Au coverages of ~ 32 bilayers. All phases were resolved in real space by careful STM experiments. In the very low coverage regime individual separated pseudomorphic (1x1) bilayer islands of rectangular shape form that are aligned to the main Re crystal axes. Another previously assumed and discussed phenomenon could be confirmed and disentangled by directly tracking time-dependent Au diffusion and aging effects by means of STM. Responsible for the coalescence of the Au atoms to closed bilayer islands are lateral Au – Au interactions and gradually co-adsorbing CO molecules which exert a two-dimensional spreading pressure.

Oxygen/Rhenium(1010): For most oxygen phases previously reported the real-space structure could be resolved for the first time here. For the initial oxygen-induced c(2x4)-phase a previously proposed structure model could be proven, in which the oxygen atom is located in a threefold hcp-like site with C_s -symmetry. Higher oxygen coverages lead to the known (1x5)-, (1x4)- and (1x3) LEED phases. Taking into account recent calculations by Kaghazchi and Jacob and scrutinizing the details of the STM images we succeeded in analyzing the reconstruction as being of the double-missing-row type. Especially during the formation of the (1x5)-phase, where a massive reconstruction of the rhenium surface sets in for the first time, globule aggregates of regular spherical shape appear inside the furrows of the reconstructed surface which potentially could be connected with the formation of rhenium oxide complexes.

Gold/Oxygen/Rhenium(1010): If the Re surface is pre-covered with the (1x3)-2O oxygen saturation phase even at very low coverages the Au atoms coagulate to small clusters and exhibit a clear Volmer-Weber growth. At room temperature the respective cluster growth continues up to elevated coverages where the surface is

cluttered with fairly large individual Au clusters that nevertheless do not coagulate. Only annealing induces massive gold diffusion resulting in the formation of distinct Au rolls or cylinders with an elliptical profile along [1210]-direction. Turning to the interaction of gold on Re surface covered with less oxygen one now observes the growth of small gold chains, which preferably develop at edges and decorate these downright. It is not until remarkably higher gold coverages that the aggregation of scattered larger gold clusters occurs, along with the formation of areas of (1x3)-phase.