

Zweidimensionale Kompression von
ultradünnen Goldfilmen durch Koadsorption
von Kohlenmonoxid auf der
Rhenium($10\bar{1}0$)-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
Christian Pauls
aus Bad Kreuznach

2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Risse
 2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Christmann
- Disputation am 5.10.2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Die Re(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	13
2.1	Präparation	13
2.1.1	Augerelektronenspektroskopie: Chemische Reinheit . .	13
2.1.2	LEED: Kristallographische Ordnung	14
2.2	LEED-IV: Oberflächenterminierung	16
3	CO-Adsorption auf der Re(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	29
3.1	Einführung	29
3.2	Experimentelle Befunde	32
3.2.1	TDS	32
3.2.2	LEED	42
3.2.3	Änderung der Elektronenaustrittsarbeit $\Delta\Phi$	52
3.3	Ergebnisse und Diskussion	61
3.3.1	Adsorptionskinetik der β -Zustände	61
3.3.2	Desorptionskinetik der β -Zustände	62
3.3.3	Existenzbereiche der verschiedenen CO-Phasen	68
3.3.4	Dissoziation: Einfluß der kristallographischen Orientierung	70
3.3.5	Stabilität der β -Zustände: Vergleich mit W(100)	73
3.4	Zusammenfassung	74
4	Gold-Epitaxie auf der Re (10$\bar{1}$0)-Oberfläche	76
4.1	Einführung	76
4.2	Experimentelles	78
4.2.1	Herstellung der Goldschichten	78

4.2.2	Wachstum: MEED und CO-TDS	80
4.2.3	LEED-IV-Analyse der (1x1)-Struktur	85
4.2.4	LEED-Strukturen für Goldbedeckungen kleiner als 2 ML	94
4.2.5	LEED-Struktur der Multilagen	102
4.3	Ergebnisse und Diskussion	104
4.3.1	Strukturmodelle der beobachteten Goldphasen	104
4.3.2	Bindungslängen	106
4.3.3	Multilagenwachstum	107
4.3.4	Wachstum der Goldfilme	110
4.3.5	Vergleich mit Goldfilmen auf Ruthenium	112
4.3.6	Unterschiede zur Untersuchung von A. Vollmer	113
4.4	Zusammenfassung	115
5	Durch CO-Adsorption hervorgerufene Strukturänderungen ultradünner Goldfilme auf der Re(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	116
5.1	Einführung	116
5.2	CO-induzierte Umwandlung bei 500 K	117
5.2.1	Segregation: LEED-IV-Signatur der (1x4)-Struktur	122
5.2.2	Koexistenz der Au-(1x4)- und der CO-c(2x4)-Phase.	124
5.2.3	CO-Desorption von komprimierten Goldfilmen	126
5.3	Isotherme reversible Umwandlung eines homogenen Goldfilms in Inseln mit (1x4)-Symmetrie	133
5.4	Irreversible Kompression bei hohen Temperaturen	136
5.5	Ergebnisse und Diskussion	138
5.5.1	Unterschied zu in der Literatur bekannten Metall-Gas- Koadsorptions-Systemen	138
5.5.2	Zur Energetik der Kompression	140
5.5.3	Messung des Spreitungsdrucks der Goldfilme	143
5.6	Zusammenfassung	155

6	Anhang	169
6.1	Summary (english)	169
6.2	Umrechnung der mittleren thermischen Schwingungsamplituden in effektive Debye-Temperaturen	172
6.3	LEED-IV Meßdaten der (1x3)-Au-Struktur	174
6.4	Dissoziative Adsorption von Karbonsäuren an einer Hexan- Wasser-Grenzschicht	176

Veröffentlichungen

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in Konferenzbeiträgen und Zeitschriftenartikeln veröffentlicht.

Zeitschriftenartikel

1. C. Pauls and K. Christmann. *Dissociation of Carbon Monoxide on the Rhenium(10-10) Surface*. J. Phys. Chem., 108:14749, 2004
2. C. Pauls and K. Christmann. *Growth and Structure of Gold Films on a Re(10-10) Surface*. J. Phys. Condens. Matter, 21:134012, 2009

Tagungsbeiträge

1. C. Pauls, S. Schwede, R. Kickbusch and K. Christmann. *The Surface Structure of Re(10-10) revisited*. DPG Frühjahrstagung, O 12.3, 2003
2. K. Christmann, C. Pauls and A. Weingart. *Coadsorption of Carbon Monoxide and Gold on a Rhenium Surface*. Modelling Statistics and Dynamics in Catalysis, Schloß Ringberg, 2003
3. C. Pauls, D. Przyrembel and K. Christmann. *Adsorption of CO on the (10-10) Surface of Rhenium*. DPG Frühjahrstagung, O 26.7, 2004
4. C. Pauls and K. Christmann. *Compression of Submonolayer Gold Films by CO Adsorption on a Re(10-10) Surface*. DPG Frühjahrstagung, O 15.1, 2005
5. K. Christmann and C. Pauls. *Direct Determination of the Spreading Pressure of Gold Films by CO Adsorption Experiments*. ECOSS 23, 2005
6. V. Scherf, C. Pauls and K. Christmann. *Interaction of Nitric Oxide with the clean and oxygen-covered Re(10-10) Surface*. DPG Frühjahrstagung, O 17.31, 2007
7. S. Schwede, S. Schubert, C. Pauls and K. Christmann. *Interaction of Gold with Clean and Oxygen-covered Re(10-10) Surfaces*. DPG Frühjahrstagung, O 71.1, 2010

8. L. Messahel, C. Pauls and K. Christmann. *Surface Phases and Structure Determination of Thin Gold Films Grown on a Re(10-10) Surface*. DPG Frühjahrstagung, O 36.51, 2011
9. C. Pauls, V. Scherf, D. Przyrembel, L. Messahel and K. Christmann. *Über die Wechselwirkung von Ib-Metallen mit einer Rhenium-(10-10)-Oberfläche*, Bunsentagung, Berlin 2011

1 Einleitung

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildet ein Befund aus der Dissertation von A. Vollmer [Vol99], die in der Arbeitsgruppe Christmann im Jahr 1999 entstand. Dort wurden unter anderem ultradünne Goldfilme auf der Rhenium-(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche untersucht. Die betrachteten Goldfilme zeigten eine Reihe von geordneten Überstrukturen, deren Translationssymmetrie überraschenderweise nicht allein durch die Goldbedeckung bestimmt war. Vollmer beobachtete bei konstanter Goldbedeckung temperaturinduzierte Phasenübergänge zwischen den geordneten Überstrukturen. Eine solche Polymorphie ist zwar prinzipiell möglich und für einige wenige Oberflächensysteme auch nachgewiesen [GSK97], bildet aber eine höchst exotische Ausnahme. Bei Temperaturerhöhung auftretende Phasenübergänge werden immer durch die Entropiedifferenz der beiden beteiligten Phasen bewirkt. Im Regelfall findet daher mit Erhöhung der Temperatur für geordnete Adsorbatstrukturen ein Übergang in einen ungeordneten Gittergaszustand statt. Die erhöhte Konfigurationsentropie durch die freie Anordnung der N Adsorbatteilchen auf N_0 ($N_0 > N$) Bindungsplätze im Gittergaszustand ist die treibende Kraft solcher Übergänge ([Kit69],[DEP75]). Für zwei vollständig geordnete Überstrukturen ist die Konfigurationsentropie jedoch in beiden Fällen null. Tritt ein Phasenübergang zwischen solchen geordneten Zuständen dennoch auf, müssen andere Freiheitsgrade für den Entropieüberschuß der Hochtemperaturphase verantwortlich sein. Für die Adsorption von CO auf einer Kobalt-(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche konnten King et al. [GSK97] zeigen, daß unterschiedliche Schwingungseigenfrequenzen der adsorbierten Teilchen in einer p(2x1)g- und einer p(6x1)g-Phase für die Entropiedifferenz dieser beiden Phasen verantwortlich sind und zu einem Phasenübergang zweiter Ordnung führen.

Bei ersten Voruntersuchungen im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ließen sich die von Vollmer beobachteten Phasenübergänge zwischen geordneten Goldphasen eindeutig nachvollziehen. Bei der Rückumwandlung der Goldstrukturen durch Erhöhung der Temperatur konnte jedoch eine deutliche Desorption von zuvor aus dem Restgas aufgenommenem CO beobachtet werden. Schnell war daher klar, daß es sich bei dem vorliegenden System eigentlich um ein Zweikomponentensystem handelt, für dessen Phasenverhalten das koadsorbierte CO eine wesentliche Rolle spielt. Die Aufklärung dieses Zweistoffadsorptionssystems ist Gegenstand dieser Arbeit.

Aus Sicht der Physikalische Chemie sind Koadsorptionsphänomene primär wegen ihrer Bedeutung für die heterogene Katalyse interessant. Die Untersuchung des Systems CO/Au/Re(10 $\bar{1}$ 0) leistet einen Beitrag zum grundsätzlichen Verständnis von reaktionsinduzierten Strukturveränderungen an bimetallicen Modellkatalysatoren. Während der Katalyse auftretende Umstrukturierungsprozesse, die z.T. reversibel ablaufen, führen dazu, daß der Katalyseprozeß selbst nicht einfach anhand der vor oder nach der Reaktion vorliegenden Struktur des bimetallicen Katalysators verstanden werden kann. Die große Bedeutung solcher dynamischen Strukturänderungen für das Verständnis von Katalyseprozessen ist seit langem bekannt. Schon Langmuir¹ machte Veränderungen der Oberflächenstruktur eines Platin-Katalysators für die gesteigerte katalytische Aktivität im Verlauf der Reaktion $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ verantwortlich. Ein entsprechendes Zitat findet man in einem Übersichtsartikel von G. Ertl² mit dem Titel „*Restructuring and self-organization in reactions on metal surfaces*“ von 1992 [Ert92]. Ertl betont dort die Vergleichbarkeit der Energie der Metall-Metall-Bindung mit der der Adsorbat-Bindung und diskutiert die an Einkristallsystemen auftretenden Umstrukturierungseffekte und deren Rückwirkung auf die katalytische Aktivität. Wie G.A. Somorjai³ schon 1991 [Som91] hervorhebt, sind für bimetalliche Systeme adsorbat-induzierte Strukturänderungen von noch größerer Bedeutung, da durch Gasadsorption die für die katalytischen Eigenschaften wesentliche Stöchiometrie der Oberflächenschicht beeinflusst werden kann (ein aktuell untersuchtes Beispiel ist etwa die durch CO-Adsorption bewirkte Anreicherung von Platin an der Oberfläche von Au-Pt-Clustern [TRR⁺10]). Einen Überblick zum momentanen Forschungsstand, besonders zur Ausbildung von Verbindungs- und Mischphasen zwischen Metall und Gasadsorbat, gibt K. Tanaka⁴ unter dem Titel „*Unsolved problems in catalysis*“ von 2010 [Tan10].

¹Ein entsprechende Zitat Langmuirs findet man im Wortlaut in der unten zitierten Arbeit von G. Ertl.

²G. Ertl. Restructuring and self-organization in reactions on metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis*, 74:1, 1992

³G. A. Somorjai. Directions of theoretical and experimental investigations into the mechanism of heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 9:311, 1991

⁴K. Tanaka. Unsolved problems in catalysis. *Catalysis Today*, 154:105, 2010

Gliederung der Arbeit. Die Arbeit besteht aus vier Teilen. Kapitel zwei behandelt die Präparation und die Morphologie des Rhenium-(10 $\bar{1}$ 0)-Substrats. Dazu wird eine LEED-IV-Analyse der Oberfläche vorgestellt, deren Resultat gleichzeitig die Grundlage für die spätere Modellierung der LEED-Daten der goldbedeckten Oberfläche bildet.

Kapitel drei und vier beschäftigen sich mit der Adsorption der beiden Einstoffsysteme Kohlenmonoxid und Gold auf der Rheniumoberfläche. Wegen der stark unterschiedlichen Sublimationsenthalpie von Gas und Metall finden jeweils verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Adsorptionsphasen Verwendung. Obwohl beide Kapitel eine generelle und in sich abgeschlossene Darstellung der beiden Einstoffsysteme anstreben, liegt der Schwerpunkt der Untersuchung in beiden Fällen auf Eigenschaften, die für die später behandelte Koadsorption von besonderem Interesse sind.

Die in Kapitel drei behandelte CO-Adsorption wird mittels Elektronenstreuung (LEED), Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und Messungen der Austrittsenergieänderung ($\Delta\Phi$) untersucht. Für die Gasadsorption ist es möglich, einen Gleichgewichtszustand zwischen Gasphase und Adsorbat einzustellen und durch Messung von Adsorptionsisothermen zu charakterisieren.

Für die Goldepitaxie, die Gegenstand von Kapitel fünf ist, lassen sich solche Gleichgewichte nicht herstellen, hier liegt der Schwerpunkt der Untersuchung bei der Aufklärung von Struktur und Wachstum der Goldfilme durch Elektronenstreuungsmethoden wie MEED und LEED(-IV) (Medium/Low Energy Electron Diffraction).

In Kapitel fünf wird schließlich untersucht, welchen Einfluß die Adsorption von CO auf die Struktur ultradünner Goldfilme auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche hat. Es zeigt sich, daß die konkurrierende Adsorption von CO in der Lage ist, den Goldfilm zweidimensional isotherm-reversibel zu komprimieren. Dabei liegen zweidimensionale Inseln von CO und goldbedeckte Bereichen nebeneinander in einem 2D-Druck-Gleichgewicht vor. Dieses Gleichgewicht wird schließlich dazu verwendet, den Spreitungsdruck der Goldfilme mit Hilfe der Adsorptionsisothermen des CO-Systems zu bestimmen.

Am Ende von Kapitel drei und vier findet man eine Zusammenfassung zur CO-Adsorption (Seite 74) und zur Goldepitaxie (Seite 115) auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. Die abschließende Zusammenfassung am Ende von Kapitel fünf auf Seite 155 behandelt nur die Ergebnisse zur Koadsorption von Gold und CO.

Da die verwendeten experimentellen Methoden weitgehend zum Standard der Oberflächenphysik gehören und in entsprechenden Monographien und Lehrbüchern ausführlich behandelt werden, wurde auf ein eigenes Kapitel zur Erläuterung verzichtet. Experimentelle Methoden und Techniken werden daher jeweils im Kontext ihrer Verwendung kurz eingeführt, dort finden sich auch Hinweise auf die einschlägige Literatur.

2 Die Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche

2.1 Präparation

Die Präparation des Substrateinkristalls verfolgt drei Ziele: chemische Reinheit, langreichweitige kristallographische Ordnung und einheitliche Oberflächenmorphologie. Der dritte Punkt bedarf bei ($10\bar{1}0$)-hcp-Oberflächen besonderer Aufmerksamkeit, da zwei verschiedene, energetisch nur wenig unterschiedliche Oberflächenstrukturen auftreten können.

2.1.1 Augerelektronenspektroskopie: Chemische Reinheit

Für die Experimente wurde ein von der Firma Mateck nach dem Chochalski-Verfahren gezogener Rheniumkristall hoher Reinheit verwendet. Aus diesem Einkristall wurde vom Kristallabor des Fritz-Haber-Instituts eine ca. 1.5 mm dicke, annähernd kreisförmige ($10\bar{1}0$)-orientierte Scheibe mit einem Durchmesser von 1 cm geschnitten. Die Schnittrichtung wurde durch Röntgenbeugung mit einer Genauigkeit von 0.5° festgelegt. Der Kristall erhielt auf der Randfläche zwei 1 mm tiefe Einfräsungen in (0001)-Richtung zur Aufnahme von ebenfalls aus hochreinem Rhenium gefertigten Haltedrähten. Der Kristall wurde anschließend mechanisch poliert.

Auch ein im Volumen chemisch hochreiner Kristall weist an seiner Oberfläche (insbesondere nach Wärmebehandlung) zunächst eine hohe Konzentration an Verunreinigungen auf. Bei dem hier verwendeten Rheniumkristall ließen sich nach Transfer in das UHV mittels Augerelektronenspektroskopie Verunreinigungen durch Schwefel und Kohlenstoff nachweisen (Abb. 1). Beide lassen sich durch Sputtern mit Argonionen effektiv entfernen. Nach dem Transfer ins Vakuum wurde der Kristall entsprechend mittels Anlassen bis 2200 K und anschließendem Sputtern so lange gereinigt, bis auch nach längerem Ausheilen bei 1600 K alle Kontaminationen unter der Augernachweisgrenze lagen. Nach dieser Behandlung waren die oberflächennahen Bereiche so weit von Verunreinigungen befreit, daß für die Durchführung der eigentlichen Experimente eine regelmäßige Reinigung durch Oxidation ([Len94], [Mus98]) mit etwa einem Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) Sauerstoff bei 1200 K und anschließendem Heizen auf 2200 K zur Aufrechterhaltung eines chemisch sauberen Zustands der Oberfläche genügten.

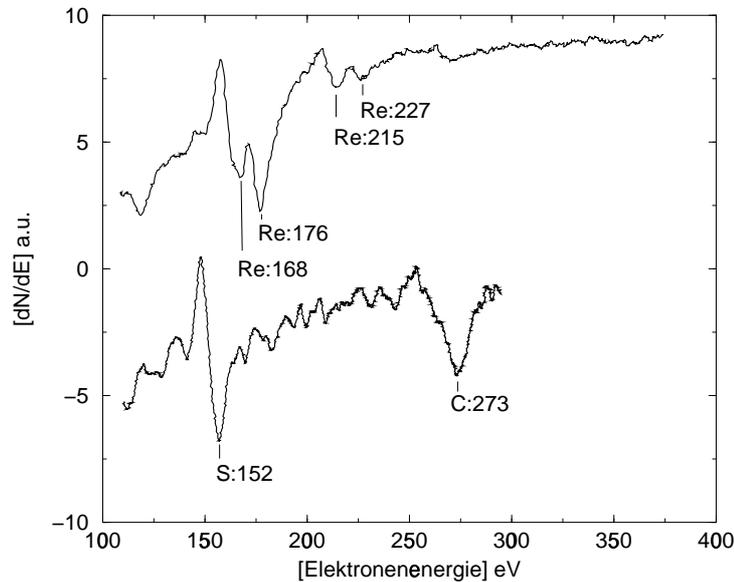


Abbildung 1: Augerelektronenspektren $\text{Re}(10\bar{1}0)$

Spektren der gereinigten (oben) und der mit Schwefel und Kohlenstoff kontaminierten Rheniumoberfläche: Die aus [McG79] entnommenen Lagen der Hauptlinien der Elemente Re, S und C sind gekennzeichnet. Die große Schwefelbedeckung der nach der Montage bei 1600 K ausgeheilten Probe unterdrückt die Re-Linien im unteren Spektrum vollständig. Im oberen Spektrum ist nach Sputtern nur noch ein geringer Rest von Kohlenstoff vorhanden.

2.1.2 LEED: Kristallographische Ordnung

Die ideale Einkristalloberfläche besteht aus einer periodischen Struktur mit unendlich großer Kohärenzlänge. Im Experiment lassen sich jedoch nur räumlich begrenzte Flächen mit guter kristalliner Struktur realisieren. Neben dem unvermeidlichen Orientierungsfehler beim Schneiden des Kristalls (der zur Ausbildung von Terrassen endlicher Breite führt) können geringe chemische Verunreinigungen und mangelhaftes Ausheilen von Sputterdefekten zu einer schlechten Fernordnung der Oberfläche führen. Im LEED-Experiment äußert sich eine schlechte kristallographische Ordnung in einer großen Halbwertsbreite der beobachteten Reflexe und in einem Anwachsen des inkohärenten Strehintergrunds.

Nachdem mit fortschreitender Präparation im gesamten Elektronenenergiebereich ein kontrastreiches und scharfes LEED-Bild (Abb. 2) erreicht wurde, wurden die Helligkeitsprofile der (0,1)-Reflexe bei verschiedenen Elektronenenergien vermessen, um eine Abschätzung für die effektive Kohärenzlänge zu erhalten. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung für eine Elektronenenergie von 18 V. Aus der abgelesenen Halbwertsbreite von 12 Bildpunkten bei einem Abstand von 240 Bildpunkten zwischen (0,0)- und (0,1)-Reflex ergibt sich eine effektive Transferweite von 88 Å. Die Transferweite T ist

$$T = |a| \frac{|a|^*}{\Delta a^*},$$

wobei a^* den zum Gittervektor a reziproken Vektor bezeichnet und Δa^* die gemessene Halbwertsbreite. Die Länge des zum (0,1)-Reflex konjugierten Ortsraumvektors beträgt 4.46 Å. Bei höheren Elektronenenergien erhält man vergleichbare Transferbreiten. Damit liegen die gemessenen Transferbreiten im Bereich des Auflösungsvermögens der verwendeten LEED-Apparatur (vergleiche [EK85]).

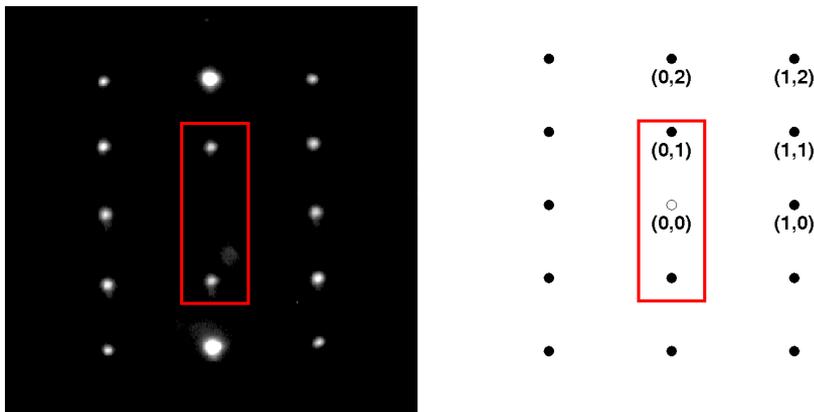


Abbildung 2: LEED-Bild und Reflexindizierung der (1x1)-Struktur
Die Elektronenenergie betrug 110 eV, die Temperatur 150 K, der links eingezeichnete Ausschnitt markiert die für die Profilanalyse verwendeten Reflexe; der (0,0)-Reflex wird durch die Elektronenkanone verdeckt. Die Größe der (0,2)-Reflexe ist durch Überbelichtung bedingt, trotzdem liegt die Intensität des Hintergrundes unterhalb der Empfindlichkeit der Videokamera.

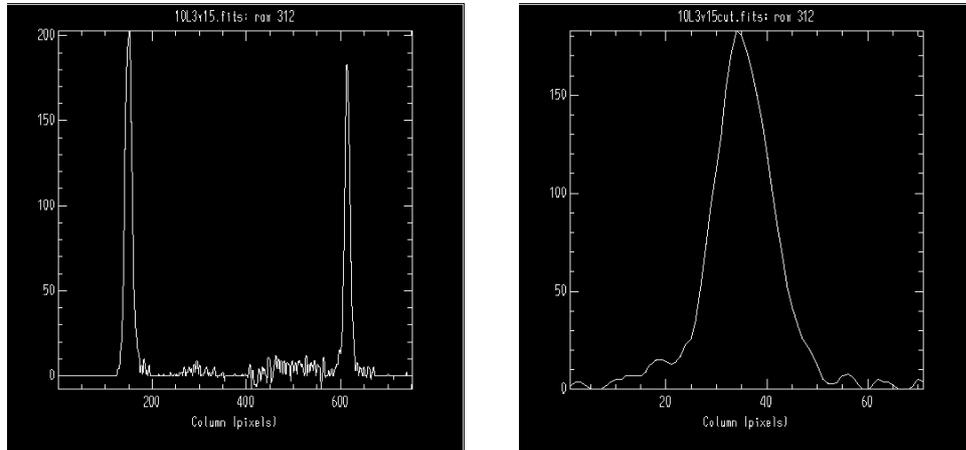


Abbildung 3: LEED: Profil des (0,1)-Reflexes

Die Elektronenenergie betrug 18 eV, die linke Abbildung zeigt die LEED-Intensität auf einer Geraden durch den (0,1)- und den (0,-1)-Reflex. Die rechte Abbildung zeigt nur das Profil des linken Reflexes, das zur Bestimmung der Halbwertsbreite verwendet wurde.

2.2 LEED-IV: Oberflächenterminierung

Die $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von hcp-Metallen kann prinzipiell in zwei verschiedenen Morphologien auftreten. In Richtung der $(10\bar{1}0)$ -Oberflächennormalen zeigt der hcp-Kristall eine Stapelfolge mit zwei alternierenden Schichtabständen. Je nachdem welcher Schichtabstand zwischen den beiden ersten Oberflächenebenen auftritt, entstehen die als A- und B-Terminierung bezeichneten Oberflächen-Strukturen, deren Geometrien in Abbildung 4 dargestellt sind. Durch Entfernen der jeweils oberen Lage geht die A- in die B-Terminierung über und umgekehrt. In der A-Terminierung ist die Koordination der ersten Atomlage höher, daher erwartet man eine niedrigere Oberflächenenergie für diese Morphologie. Die Terminierung ist experimentell für die $(10\bar{1}0)$ -Oberflächen von Rhenium [DZ80], Ruthenium [DHH⁺98], Kobalt [OKE⁺91], Beryllium [HPSP96] und Titan [WM90] untersucht. Mit Ausnahme des Titans wurde überall eine reine A-Terminierung gefunden. Auf der Titanoberfläche findet man Domänen beider Terminierungen, wobei jedoch die A-Terminierung mit 70% Oberflächenanteil überwiegt.

Die im folgenden beschriebene LEED-IV-Analyse der Rheniumoberfläche dient hauptsächlich zur Vorbereitung für die spätere Berechnung der IV-Spektren von aufgedampften Goldschichten, stellt aber gleichzeitig sicher, daß der hier verwendete Rheniumkristall eine einheitliche Oberflächenmorphologie aufweist.

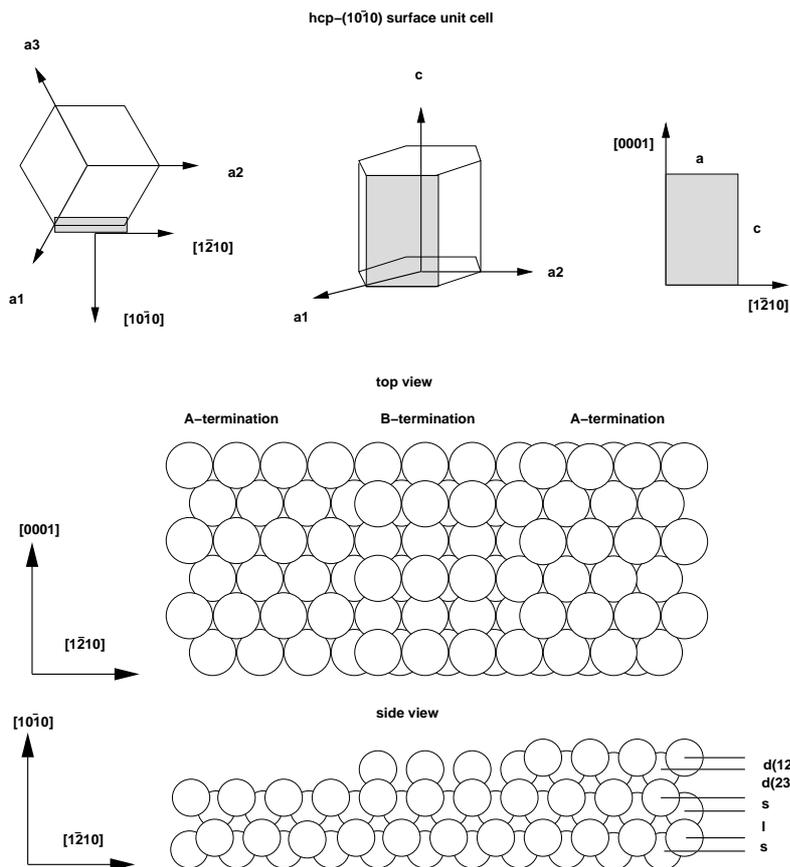


Abbildung 4: Geometrie der idealen (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche
Lage im hcp-Kristall (oben) und Terminierung (mitte und unten). Die Buchstaben a und c stehen für die Gitterkonstanten des hcp-Gitters, s (short) und l (long) kennzeichnen die beiden verschiedenen Lagenabstände in der Stapelfolge senkrecht zur Oberfläche. Mit d_{12} und d_{23} wird der Lagenabstand der beiden oberen Atomlagen gekennzeichnet. Die Bezeichnung der Kristallrichtungen des hcp-Systems durch die Millerindizes (h,k,i,l) folgt der Konvention $h+k=-i$

Prinzip der LEED-IV-Analyse. „LEED-IV“ (Low Energy Electron Diffraction-Intensity Voltage) [Hei95] ist die wichtigste Methode zur Aufklärung der Oberflächenkristallographie von Einkristallobereflächen. Der wesentliche Unterschied zur Röntgenkristallographie besteht in der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Elektronenstreuung. Diese ist eine Folge des hohen Streuquerschnitts der Kristallatome für Elektronen mittlerer Energie (10 - 500 eV). Die Kehrseite dieses hohen Streuquerschnitts ist das Auftreten von Mehrfachstreuung, was die direkte Bestimmung von Strukturparametern aus Fouriertransformierten des streuenden Potentials unmöglich macht. Um aus gemessenen Intensitäts-Spannungs-Daten auf die zugrundeliegende Streuverteilung schließen zu können, muß in einem iterativen Prozeß das Streuverhalten einer Modellkristallstruktur berechnet und durch Variation der Geometrieparameter an die gemessenen Daten angepaßt werden. Da die vollständige Berechnung (full dynamical analysis) der Streuintensitäten für die verschiedenen Beugungs-Ordnungen und Energien recht aufwendig ist, wurde das Tensor-LEED-Verfahren [HMO⁺93][HT79] entwickelt. Dabei wird die Variation der Intensität in der Umgebung eines Punktes des Parameterraums durch eine Störungsentwicklung approximiert, so daß nur für große Parameteränderungen eine volldynamische Rechnung erforderlich ist. Die Suche nach dem besten Parametersatz erfolgt über einen automatisierten Suchalgorithmus durch Minimieren eines Abstandsmaßes zwischen berechneten und gemessenen Daten. Neuere Entwicklungen der Methode [BH01][BHMH01] befassen sich mit der Elektronenstreuung an Mischkristallobereflächen; hier ist es möglich, durch Mischen der atomaren Streuteile verschiedener Streuer auf die Oberflächenkonzentration binärer Mischkristalle zurückzuschließen.

Eine LEED-IV-Analyse besteht demnach aus zwei Teilen, nämlich der Messung des energieabhängigen Intensitätsverlaufs für die einzelnen Beugungsordnungen und aus der anschließenden Anpassung eines Strukturmodells durch das numerische Optimierungsverfahren.

Die LEED-IV-Messung. Ein monochromatischer fokussierter Elektronenstrahl mit Energien zwischen 10 und 500 eV wird auf die Probe gerichtet. Da der Rechenaufwand bei der späteren Modellierung durch Ausnutzen der maximalen Symmetrie des Problems erheblich reduziert werden kann, strebt man senkrechte Inzidenz des einfallenden Strahls an. Durch Interferenz am Kristallgitter kommt es zu elastisch rückgestreuten Elektronen in mehreren Beugungsordnungen. Diese erzeugen auf einem Lumineszenzschirm das

für die Oberflächensymmetrie und die Elektronenenergie charakteristische LEED-Bild. Zur LEED-IV-Messung wird nun für jede Beugungsordnung der Intensitätsverlauf des rückgestreuten Strahls als Funktion der Energie gemessen. Die Detektion der Intensität erfolgt zumeist durch ein Videosystem (Video-LEED, [vG90]). Im Experiment wurde dazu eine kommerzielle „reverse view“ LEED-Optik der Fa. Omicron verwendet. Diese Art des Aufbaus gestattet neben der Beobachtung aus der Probenrichtung gleichzeitig die Aufzeichnung des LEED-Bildes durch eine Video-Kamera. Zu diesem Zweck wurde eine hochempfindliche digitale CCD Kamera (Photonic Science) mit lichtstarkem Objektiv (Schneider Kreuznach 90 mm 1:0.95) eingesetzt. Die Bilder dieser Kamera wurden während des Experiments durch einen Computer aufgezeichnet, der gleichzeitig die Energie der Elektronen, die Temperatur der Probe und den Elektronenstrom des einfallenden Elektronenstrahls über einen Meßverstärker (Keithley 616) erfaßte. Die weitere Bearbeitung der so aufgezeichneten Bilder wurde erst nach der eigentlichen Messung in einem zweiten Schritt „offline“ durchgeführt. Dies hat u. a. den Vorteil, daß ein gesamter Datensatz mit Energien zwischen 20 und 500 eV bei einer Auflösung von 1 eV in etwa einer Minute gemessen werden kann, was Probleme durch Restgasadsorption während der Messung praktisch ausschließt. Für die anschließende Helligkeitsvermessung der aufgezeichneten LEED-Bilder kam eine Photometriesoftware (IRAF, Image Reduction and Analysis Facility) der NOAO [Dav94] zum Einsatz, die sonst für die Bildverarbeitung in der Astronomie verwendet wird. Neben umfangreichen Möglichkeiten zur interaktiven und scriptgesteuerten Photometrie verfügt dieses Programmpaket über Algorithmen zur automatischen Zentrierung und Nachführung der Photometrieapertur und über ausgeklügelte Verfahren zur Eliminierung des Streulichthintergrundes (vgl. Abb. 5 und 6).

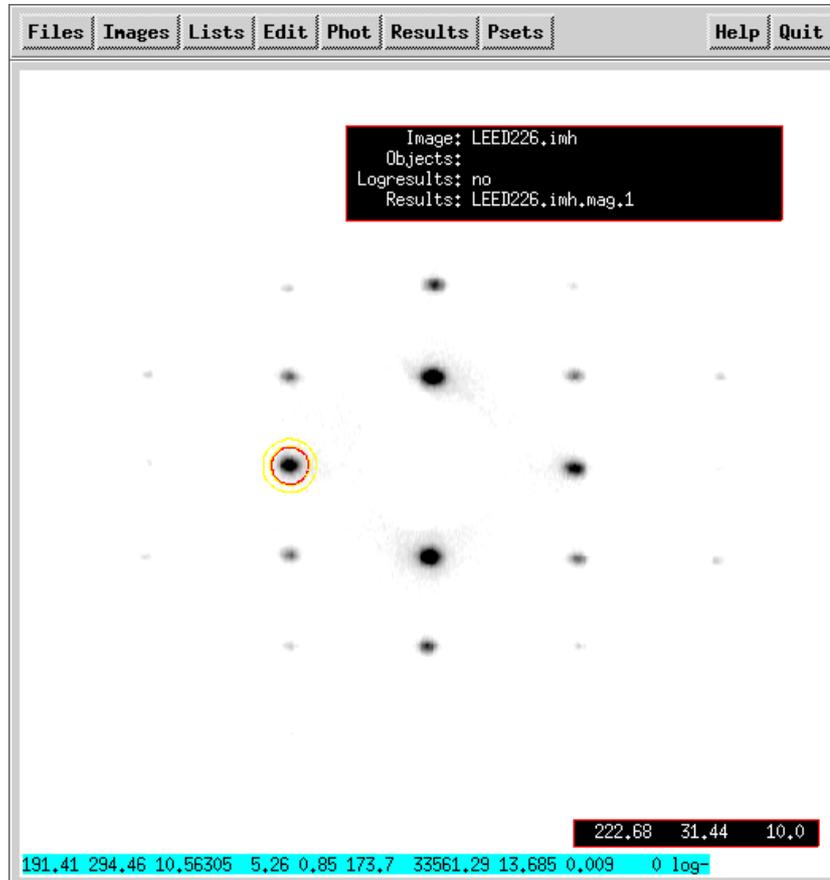


Abbildung 5: IRAF-Photometrie I

Im LEED-Bild (240eV) ist der (-1,0)-Reflex zur Vermessung markiert. Der rote Kreis bildet die eigentliche Meßapertur, der gelbe Kreisring dient zur Bestimmung der Hintergrundhelligkeit. Die Feinzentrierung der Apertur erfolgt automatisch. Dazu werden an die Helligkeitsprofile des Reflexes in der x- und y-Richtung Gaußverteilungen angepaßt und die Position der Apertur so lange verschoben, bis beide Verteilungen symmetrisch zum Zentrum liegen. Die Position des Reflexes kann so mit einer Genauigkeit von etwa 1/10 der Pixelgröße bestimmt werden. Dieser Zentrieralgorithmus wird auch dazu verwendet, um die energieabhängige Reflexverschiebung bei der IV-Messung zu berücksichtigen und dem Reflex zu folgen.

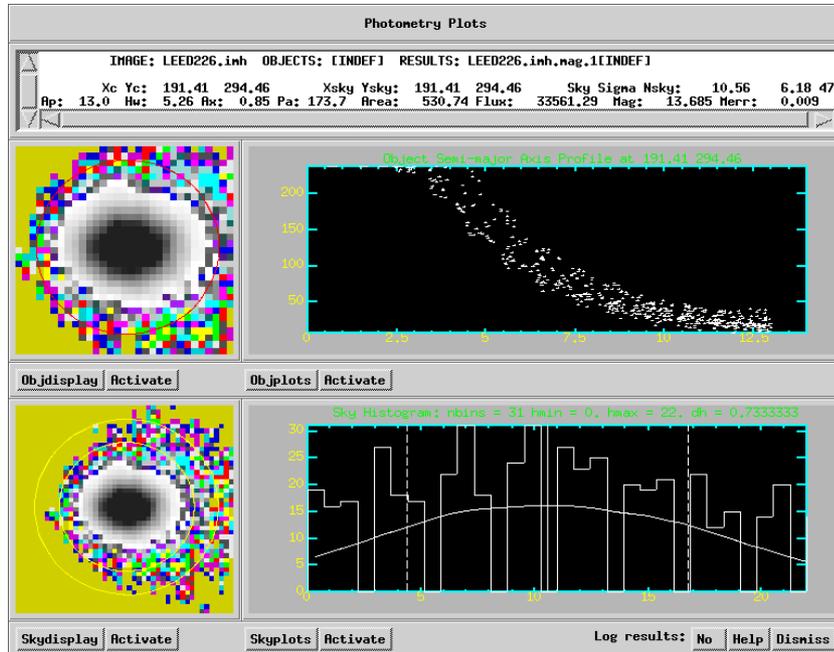


Abbildung 6: IRAF-Photometrie II

Helligkeitsverteilung in der Meß- und Hintergrundapertur und Statistik der Hintergrundpixelwerte. Die niedrigen Pixelwerte sind zur Kontrasterhöhung durch Farbwerte dargestellt. Im oberen Teil ist die Verteilung der Pixelwerte innerhalb der Meßapertur als Funktion des Abstands vom Zentrum der Apertur aufgetragen. Man erkennt eine leichte Überbelichtung des Bildes an den abgeschnittenen Pixelwerten in der Mitte. Zur Helligkeitsbestimmung werden alle Pixelwerte innerhalb dieser Apertur aufsummiert, anschließend wird ein konstanter Hintergrund aus den Pixelwerten innerhalb der gelben Kreisscheibe geschätzt und abgezogen. Dazu wird an die Pixelwerte der Hintergrundapertur eine Gaußverteilung angepaßt und deren Mittelwert berechnet (unteres Teilbild). Die Verwendung einer kreisförmigen Apertur (anstatt der üblichen quadratischen) verringert den Einfluß des Hintergrunds auf die gemessene Intensität [RJS02].

Die mittels IRAF vermessenen Intensitäten wurden auf den Strom der Primärelektronen normiert. Außerdem wurde die vom Beobachtungswinkel abhängende Leuchtdichte des LEED-Schirms korrigiert [vG90]. Zur Kontrolle der Probenjustage wurden die Intensitäten von symmetrieäquivalenten Reflexen verglichen. Nachdem eine gute Symmetrie erreicht war, wurden die entsprechenden Reflexe gemittelt (vgl. Abb. 7). Die so aufbereiteten Meßdaten bildeten das Datenmaterial für die rechnerische Strukturbestimmung.

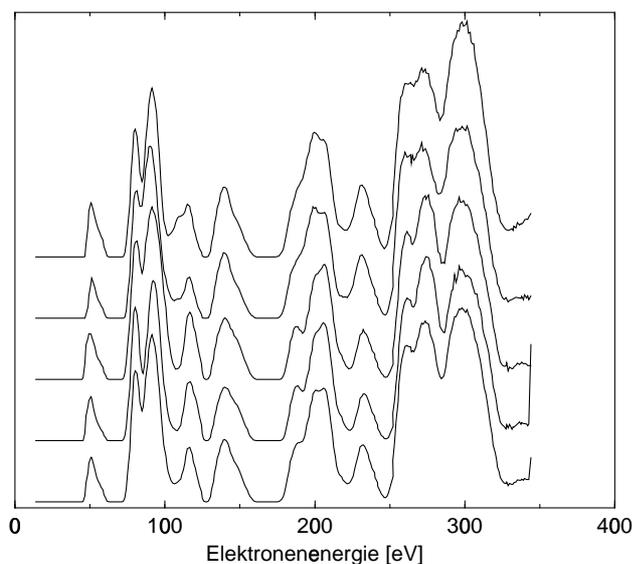


Abbildung 7: LEED-IV: Symmetrie der Reflexe

Von oben nach unten: Intensität der 11 -, $1\bar{1}$ -, $\bar{1}\bar{1}$ - und $\bar{1}1$ -Reflexe als Funktion der Elektronenenergie. Die unterste Kurve zeigt den Mittelwert dieser symmetrieäquivalenten Reflexe.

Modellierung. Die Berechnung der Streuintensitäten für eine gegebene Anordnung von atomaren Streuern ist eine recht komplexe Angelegenheit und wird hier nur in groben Zügen skizziert. Grundlage dieser Zusammenfassung ist die Darstellung in der Monographie von Pendry [Pen74]. Für die Anpassung der Modellstruktur durch die TensorLEED-Methode ist das Buch von Tong und van Hove [HT79] die maßgebliche Quelle. Die sogenannte voll-dynamische LEED-Rechnung besteht aus zwei Schritten: a) der

Berechnung des effektiven Potentials für die LEED-Elektronen und b) der näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung in diesem Potential. Die praktische Berechnung ist heute dank des von M.A. Van Hove entwickelten Programmpakets auch ohne vertiefte theoretische Kenntnisse möglich. Wir gehen auf die Details nur insoweit ein, als sie zum Verständnis der verwendeten Parameter notwendig sind. Neben den Programmen von Van Hove und Barbieri [BH] wurde die in Erlangen entwickelte TensErLEED-Software [BH01] verwendet.

Das Streupotential wird als Muffin-Tin-Potential aus den atomaren Streupotentialen der einzelnen Atome der Oberflächen- und Volumenstruktur zusammengesetzt. Innerhalb des Muffin-Tin-Radius erzeugt die Ladungsverteilung der Gitteratome ein kugelsymmetrisches effektives Potential, außerhalb des Muffin-Tin-Radius ist das Potential konstant, sein Wert wird als Anpassungsparameter V_i behandelt. Zunächst werden die atomaren Streupotentiale aus der Kernladungszahl ($Z_{Re}=75$) und der Elektronenkonfiguration (Re: [Xe] $4f^{14}5d^56s^2$) der beteiligten Streuer berechnet. Unelastische Effekte, die zu einer endlichen Reichweite der Elektronen im Metall führen, werden durch einen Imaginärteil zum inneren Potential berücksichtigt.

Zur Beschreibung der geometrischen Anordnung wird das dreidimensionale Gitter in Netzebenen parallel zur Oberfläche zerlegt. Innerhalb einer Gitterebene werden die Streuerpositionen durch Angabe der Translationseinheitszelle (Gitterkonstanten Re $a=2.761 \text{ \AA}$ und $c=4.456 \text{ \AA}$ [LTB70], vgl. Abb. 4) und der zugehörigen Basis, die die Atompositionen in dieser Einheitszelle festlegt, beschrieben. Zur Modellierung des Volumens werden nun vier dieser Gitterebenen zu einem Stapel (composite layer) so zusammengefaßt, daß alle Gitterplätze durch Translation dieses Stapels senkrecht zur Oberfläche beschrieben werden können. Diese Aufteilung ist aus Abbildung 8 ersichtlich. Die Zusammenfassung in diese *composite layer* erfolgt dabei aus rechen-technischen Gründen so, daß alle kurzen Lagenabstände innerhalb eines *composite layers* liegen und der Translationsvektor ASA1 die Länge des großen Lagenabstands l (vgl. Abbildung 4) hat. Die ersten vier Oberflächenlagen (B-Terminierung fünf Lagen) werden ebenfalls zu einem *composite layer* zusammengefaßt. Nur die Positionen in dieser Struktureinheit können später im Optimierungsverfahren variiert werden.

Debye-Temperatur. Neben den eben beschriebenen geometrischen und elektronischen Parametern hängt die kohärent in die einzelnen Ordnungen

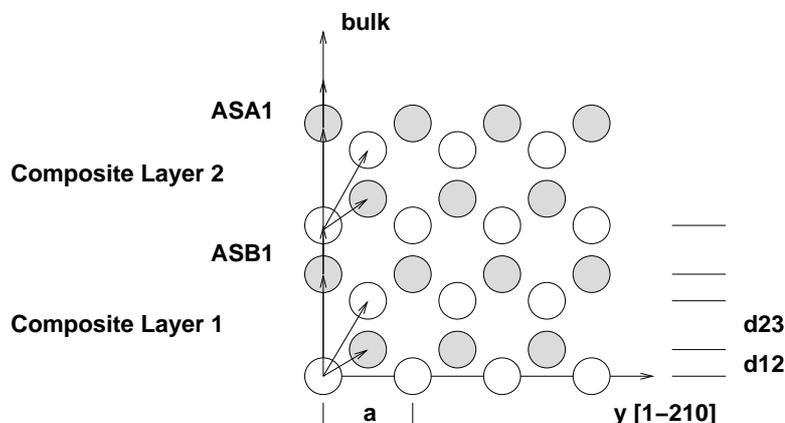


Abbildung 8: LEED-IV: Streugeometrie A-Terminierung

Die $[0001]$ -Richtung steht senkrecht zur Zeichenebene, die schraffiert gezeichneten Gitterplätze sind längs dieser Achse um $c/2$ versetzt. Die Volumenstruktur wird durch Translation des oberen Stapels "composite layer 2" mit dem Translationsvektor ASA1 gebildet. Die ersten vier oberflächennahen Atomlagen (im Bild unten) werden zum "composite layer 1" zusammengefasst. Die Lagenabstände in diesem Stapel sind freie Variationsparameter für die TensorLEED-Optimierung.

gestreute Intensität von der thermischen Bewegung der Gitteratome ab. Die Behandlung dieses thermischen Beitrags zur Streuintensität kann entweder durch Angabe einer effektiven Debye-Temperatur (im original Tensor-LEED-Paket von Van Howe [HMO⁺93]) oder durch explizite Angabe der mittleren thermischen Auslenkung (TensErLEED-Software) erfolgen. Im Anhang sind Kurven zur Umrechnung zwischen diesen Größen für die verwendeten Parametersätze angegeben. Die Tensor-LEED-Software aus Erlangen kann die thermische Auslenkung als Anpassungsparameter behandeln, daher ist lediglich ein plausibler Startwert erforderlich. Diese Möglichkeit wird später für die Analyse der Goldstruktur verwendet. Für die Rechnungen zum Rheniumkristall wurde die Van Howe-Software benutzt. Zur Abschätzung der effektiven Debye-Temperatur wurden daher Vorabmessungen zur Temperaturabhängigkeit der Streuintensität durchgeführt (siehe Abb. 9). Dazu wurde die Intensität des (0,0)-Reflexes bei drei verschiedenen IV-Maxima (35,

67.5 und 92.5 eV) als Funktion der Temperatur gemessen. Im Rahmen einer kinematischen Betrachtung [Chr77], [Pen74] ergibt die Auftragung des Logarithmus der Intensität über der Temperatur gemäß

$$I = I_0 e^{-2W} \quad , \quad 2W = \frac{12h^2 \cos^2 \phi}{mk_b \Theta^2 \lambda^2} T \quad (1)$$

Debye-Temperaturen von 170 K (35 eV), 200 K (67.5 eV) und 210 K (92.5 eV). Dabei ist ϕ der Einfallswinkel zur Normalen, m die Atommasse ($m_{Re}=186$ g/mol), Θ die Debye-Temperatur und λ die Elektronenwellenlänge. Bei den verwendeten Energien liegt die Elektroneneindringtiefe zwischen einer und drei Atomlagen [EK85]. Für die IV-Rechnungen wurden daher Debye-Temperaturen von 170 K und 200 K für die erste und zweite Atomlage zugrunde gelegt. Für alle anderen Atome wurde der Wert der Debye-Temperatur des Volumens von 415 K [AM76] verwendet.

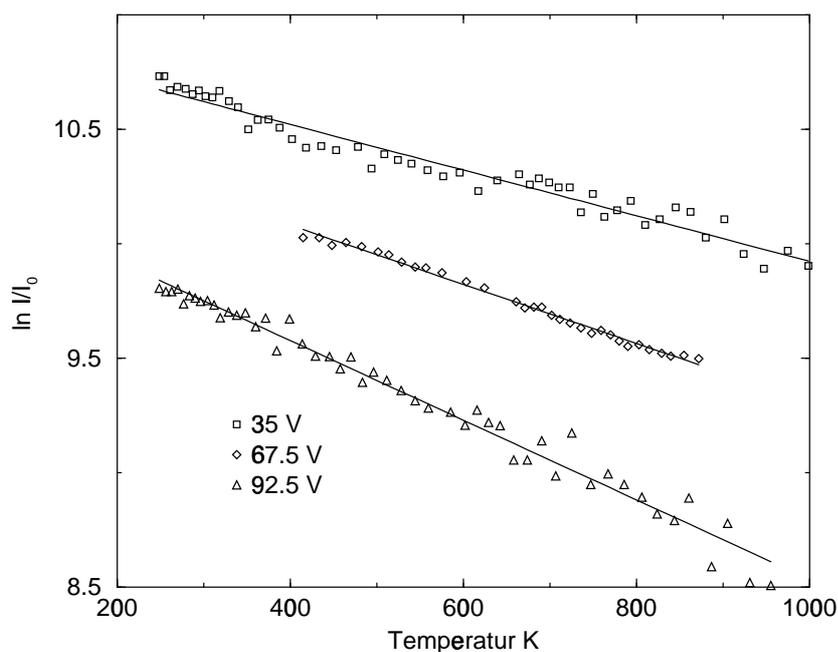


Abbildung 9: LEED: Effektive Debye-Temperatur der $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche. Die Kurven sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben, aus den Ausgleichsgeraden wurden die Werte für die Debye-Temperatur nach Gl. 1 bestimmt.

Parameter	Wert
Muffin-Tin-Radius	1.36 Å
Gitterkonstante a	2.761 Å
Gitterkonstante c	4.456 Å
l_{max}	9
Θ_D (1. Lage)	170 K
Θ_D (2. Lage)	200 K
Θ_D (Volumen)	415 K
Imaginärteil V_i	5 V

Mit diesen in der Tabelle zusammengefaßten Parametern wurde sowohl für die A- als auch für die B-Terminierung eine voll-dynamische Rechnung für die unrelaxierte Oberfläche als Startwert für die Tensor-LEED-Optimierung durchgeführt. Bei der anschließenden Strukturoptimierung wurde für die ersten drei Atomlagen eine Relaxation in Richtung der Oberflächennormalen zugelassen. Als Maß für die erreichte Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten wurde der Pendry-R-Faktor [Pen74] verwendet. Werte dieses Parameters unter 0.3 signalisieren eine ordentliche, solche unter 0.2 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und wahrer Struktur. Für die A-Terminierung wurde mit der so bestimmten neuen Geometrie wiederum eine voll-dynamische Rechnung durchgeführt.

Ergebnisse. Die berechneten IV-Kurven für die B-Terminierung (Abb. 11) zeigen Maxima an Stellen, an denen die gemessene LEED-Intensität null ist. Der Pendry-R-Faktor beträgt 0.71. Die B-Terminierung tritt also auf der untersuchten Rhenium-Oberfläche in völliger Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen nicht auf. Abbildung 10 zeigt die gute Übereinstimmung der für die A-Terminierung berechneten IV-Kurven. Der zugehörige Pendry-R-Faktor beträgt 0.22. Um die erzielte Genauigkeit in Relation zur schon zitierten Arbeit von Davis und Zehner [DZ80] einschätzen zu können, wurde auch der R-Faktor nach Zanazzi-Jona R_Z berechnet; in der folgenden Tabelle sind die Parameterwerte zusammengestellt.

	d_{12}	d_{23}	V_i	R_P	R_Z	ΔE
diese Arbeit	-12 %	-2 %	10.8 V	0.22	0.08	800 eV
Davis [DZ80]	-17 %	+1 %	14.0 V	-	0.19	400 eV

Ein leichter Unterschied zu den Resultaten von Davis und Zehner besteht bei den beiden oberen Lagenabständen d_{12} und d_{23} . Aufgrund der größeren Datenbreite und der besseren erreichten Anpassung sind die hier ermittelten Werte als zuverlässiger anzusehen.

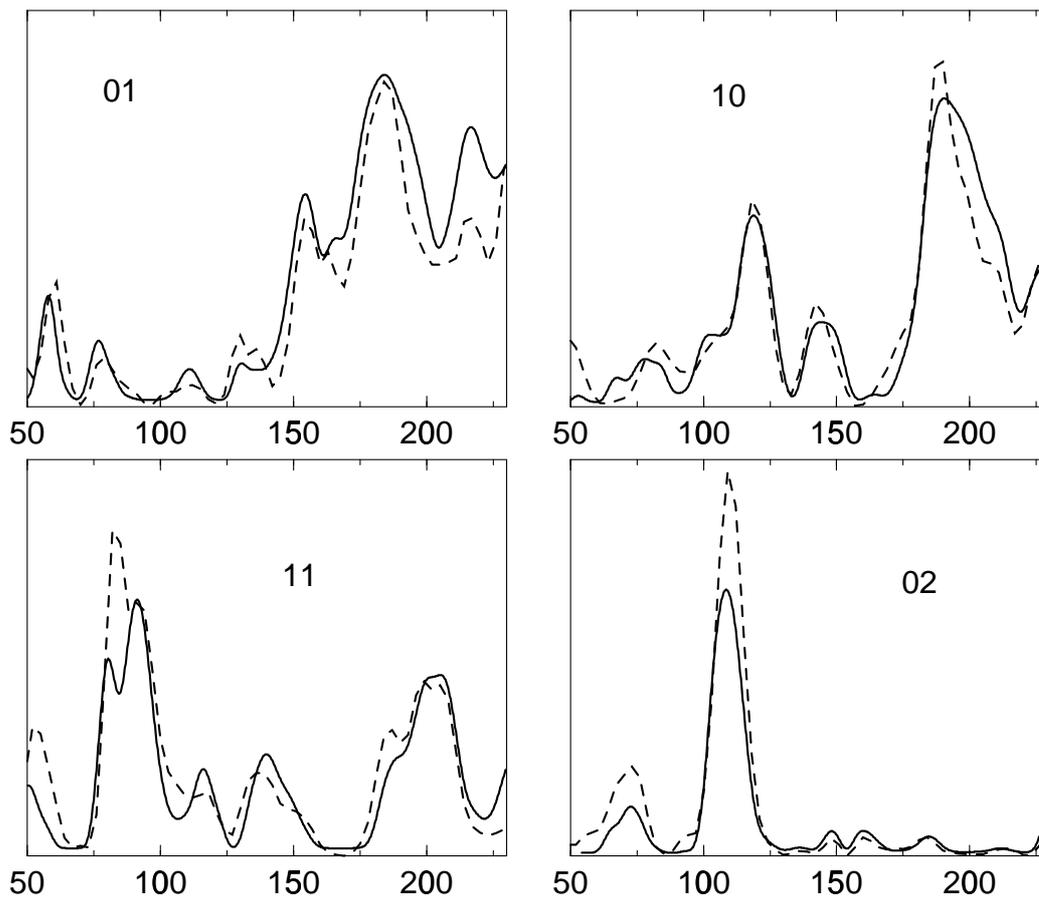


Abbildung 10: LEED-IV: $\text{Re}(10\bar{1}0)$, A-Terminierung
Gemessene (durchgezogene Linie) und für die A-terminierte Oberfläche berechnete (gestrichelte Linie) IV-Kurven. Der Pendry-Faktor beträgt 0.22 .

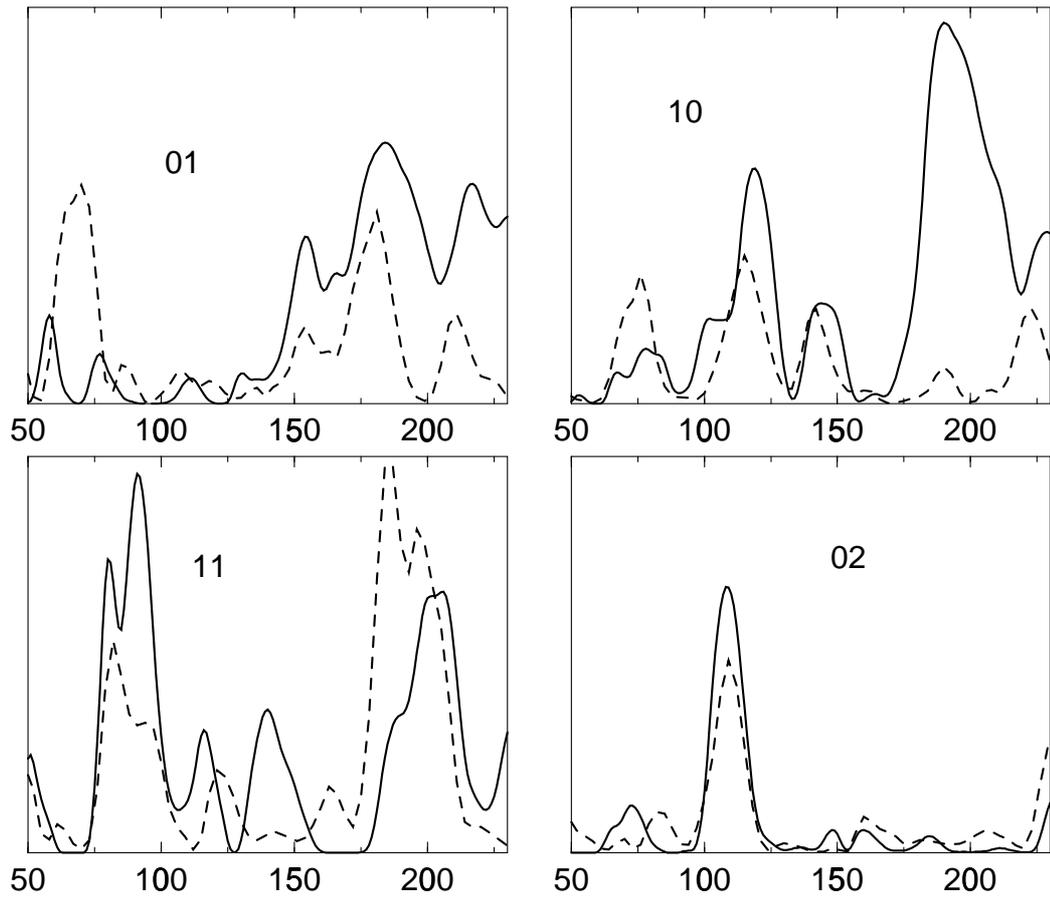


Abbildung 11: LEED-IV: $\text{Re}(10\bar{1}0)$, B-Terminierung
 Gemessene (durchgezogene Linie) und für die B-terminierte Oberfläche berechnete (gestrichelte Linie) IV-Kurven. Der Pendry-Faktor beträgt 0.71.

3 CO-Adsorption auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

3.1 Einführung

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Einkristalloberflächen von Übergangsmetallen ist vermutlich das am besten untersuchte Phänomen der modernen Oberflächenphysik [Cam90]. Um so erstaunlicher ist es, daß für die hier betrachtete Rhenium- $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche nur wenige und auch nur unvollständige Daten vorliegen.

Da bereits in Voruntersuchungen deutlich wurde, daß die CO-Adsorption einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur der aufgedampften Goldfilme hat, wird im folgenden Kapitel die CO-Adsorption auf der Rhenium- $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ausführlicher betrachtet. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den thermodynamischen Eigenschaften des CO-Adsorbatfilms bei Temperaturen über 300 K, da diese für die Wechselwirkung mit den Goldfilmen besonders relevant sind.

Nach einer kurzen Zusammenfassung der in der Literatur schon vorhandenen Erkenntnisse werden zunächst die experimentellen Daten aus eigenen TDS-, LEED- und $\Delta\Phi$ -Messungen dargestellt. Die erhaltenen Resultate ermöglichen Rückschlüsse auf die geometrischen Strukturen der CO-Filme, Phasenumwandlungen zwischen diesen Strukturen, die Kinetik von Adsorption und Desorption und schließlich auf die thermodynamischen Eigenschaften des CO/Re $(10\bar{1}0)$ -Systems.

Frühere Untersuchungen. Auf Übergangsmetalloberflächen kann CO sowohl molekular als auch dissoziativ adsorbieren. Dabei ist seit langem bekannt, daß die Fähigkeit der Übergangsmetalle zur Dissoziation innerhalb der 5d-Periode mit der Stellung im Periodensystem von links nach rechts abnimmt [AV81], [BRB⁺76]. Gleiches gilt für die 3d- und 4d-Elemente. Während CO auf Tantaloberflächen vollständig dissoziiert, liegen auf Iridium und Platinoberflächen molekulare CO-Filme vor. Bei den „mittleren“ Elementen Wolfram und Rhenium treten beide Fälle auf, und es hängt unter anderem von der Koordination der Metallatome in der Oberfläche ab, ob es zur Dissoziation kommt oder nicht. Deshalb wird das Adsorptionsverhalten von CO auf Rhenium wesentlich von der Oberflächenorientierung bestimmt.

Auf allen bisher untersuchten Rheniumoberflächen wurde sowohl molekulare als auch dissoziative Chemisorption von CO beobachtet. Neben Untersuchungen an polykristallinen Oberflächen wurde besonders die CO-Wechselwirkung mit der dichtgepackten (0001)-Oberfläche und gestuften (0001)-Oberflächen von Ducros et al. ([HDPC77], [DHP81], [Duc83], [TAED85]) studiert. Zur CO-Adsorption auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche des Rheniums finden sich in der Literatur nur zwei Beiträge: eine LEED-Untersuchung von Zehner et al. von 1972 [ZF72] und eine Arbeit von Kelly et al. aus dem Jahr 1988 [KGS⁺88], die die Koadsorption von CO und S behandelt. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil die Dissoziation von CO, der das Hauptinteresse der Untersuchungen von Ducros et al. gilt, auf der (0001)-Oberfläche nur an Defekten stattfindet (ansonsten liegt molekulare Adsorption vor), während sich auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche (wie wir sehen werden) eine gut reproduzierbare und translationssymmetrische Adsorbatstruktur des dissoziierten CO bildet.

Auf allen untersuchten Rhenium-Oberflächen zeigen CO-Thermodesorptionspektren zwei Gruppen von Zuständen. Zwischen 300 und 500 K kommt es zur Desorption von molekular chemisorbiertem CO (α -Zustände), und bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 K desorbiert CO als Folge der Rekombination von atomar gebundenem Sauerstoff und Kohlenstoff (β -Zustände).

Der dissoziative Charakter dieser β -Zustände auf der Re(0001)-Oberfläche wird von Ducros et al. durch XPS und HREELS-Messungen⁵ nachgewiesen. Die XP-Spektren zeigen unterschiedliche 1s-Linien für atomar gebundenen Sauerstoff (530 eV) und molekular chemisorbiertes CO (532.5 eV) [DAE⁺80]. Eine weitere Signatur der dissoziativen Adsorption ist das Fehlen der CO-Streckschwingung in den HREELS-Spektren [Duc83]. Für die β -Zustände finden die Autoren lediglich zwei Verluste, die Schwingungen von atomar adsorbiertem Sauerstoff bzw. Kohlenstoff zugeordnet werden können (O-Re: 580 1/cm, C-Re: 495 1/cm)⁶. Der Anteil von dissoziiertem CO an der adsorbierten Gesamtstoffmenge ist auf der Re(0001)-Oberfläche mit lediglich 10% recht gering [HDPC77]. Systematische Untersuchungen an gestuften Oberflächen [DHP81] mit unterschiedlicher (0001)-Terrassenbreite sowie an einer durch Sputtern mit Defekten angereicherten (0001)-Oberfläche zeigen,

⁵X-Ray Photoelectron Spectroscopy, High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

⁶Für die undissoziierten α -Zustände liegt die Energie der CO-Streckschwingung abhängig von der Bedeckung zwischen 1990 und 2050 1/cm, die der CO-Substrat-Schwingung bei 415 1/cm.

daß die Bindung der dissoziierten CO-Zustände an Defekten erfolgt. Daher überrascht es nicht, daß TDS-Messungen von Goodman et al. [HG90] am CO-Re(0001)-System deutliche Unterschiede zu den Daten von Ducros et al. zeigen. Wie A. Weingart in ihrer Dissertation [Wei03] zeigen konnte, genügen aus demselben Grund schon geringe Mengen von aufgedampftem Gold (0.1 ML), um die Bildung des β -Zustandes auf der Re(0001)-Oberfläche vollständig zu unterdrücken.

Die Bildung der dissoziierten Adsorptionszustände ist thermisch aktiviert. Bei einer Temperatur von 200 K adsorbiert die gesamte angebotene CO-Stoffmenge zunächst molekular. Erst ab Temperaturen von etwa 380 K wandelt sich molekular adsorbiertes CO in chemisorbiertes C und O um [TAED85]. XPS-Spektren von CO-Filmen zeigen bis zur Temperatur von 380 K nur einen O-1s-Zustand bei 532 eV, erst durch Anlassen über 380 K wird die von atomar gebundenem Sauerstoff hervorgerufene zweite Sauerstofflinie bei 530.5 eV sichtbar. Die thermische Aktivierung der CO-Dissoziation wird auch durch Messungen der elektronenstimulierten Desorption (ESD) von CO^+ - und O^+ -Ionen bestätigt [DFJ+87].

Naiverweise erwartet man (zumindest bei geringen Bedeckungen) für die Desorption eines vollständig dissoziierten Dimers eine Desorptionsrate, die einer Wigner-Polanyi-Gleichung zweiter Ordnung genügt. Jedoch ließ sich bei keinem der bisher untersuchten CO/Re-Systeme eine solche Desorptionskinetik nachweisen. Auf der Re(0001)-Oberfläche erfolgt die Desorption der dissoziierten Zustände augenscheinlich nach einer Kinetik erster Ordnung. Die Ursache dafür ist vermutlich, daß die nach der Dissoziation gebildeten C- und O-Atome durch die Bindung an Defektplätze räumlich stark korreliert bleiben [HDPC77], so daß die der Rekombinationsreaktion $\text{C}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}$ normalerweise vorgelagerte Oberflächendiffusion ohne Einfluß auf die Desorptionskinetik ist. Die bisher bekannten TDS-Daten des Re(10 $\bar{1}$ 0)-CO-Systems [KGS+88] erlauben keine Schlußfolgerungen bezüglich der Desorptionsordnung.

Da die Adsorption von CO auf der Wolfram (100)-Oberfläche einige interessante Parallelen zum hier untersuchten Fall aufweist, werden wir für die spätere Diskussion einige Ergebnisse zu diesem System kurz zusammenfassen. Auf der W(100)-Oberfläche bildet CO sowohl molekulare (α) als auch dissoziierte (β) Zustände. Die Dissoziation von CO und ihre thermische Aktivierung wurde unter anderem mittels XPS von Yates et al. nachgewiesen [YEW75]. Von besonderem Interesse für uns ist der bei niedrigen Bedeckungen beob-

achtete Adsorptionszustand β_3 . Eine Analyse der TDS-Daten von Calenna et al. [CS72] ergibt eine Desorptionskinetik zweiter Ordnung für diesen Zustand. Diese Desorptionsordnung wird auch von Stufendesorptionsmessungen⁷ (step desorption) von Gomer et al. [WG79] bestätigt. In der gleichen Arbeit wird die im β_3 -Zustand adsorbierte Stoffmenge zu 2.5×10^{14} CO-Molekülen pro cm^2 bestimmt. Dies entspricht einer Bedeckung von 0.25 ML (1 ML = 1 Molekül pro Flächeneinheit $W(100)$). Die von Estrup et al. erstmals beobachtete $c(2 \times 2)$ -LEED-Überstruktur dieses Zustands erfordert jedoch eine Streuerkonzentration von wenigstens 0.5 ML. Gomer et al. schließen daher, daß das Streubild von einer Adsorptionsphase erzeugt wird, in der jede zweite Einheitszelle entweder durch ein C- oder ein O-Atom besetzt ist. Daß keine Überstruktureflexe höherer Ordnung beobachtet werden, führen die Autoren auf die sehr ähnlichen Elektronenstreuquerschnitte der beiden Atome zurück. Denkbar ist jedoch auch, daß es innerhalb der Überstruktur nicht zu einer chemischen Fernordnung von C- und O-Atomen kommt und im LEED-Experiment nur ein mittlerer Streuquerschnitt (wie bei einer ungeordneten binären Oberflächenlegierung) auftritt.

3.2 Experimentelle Befunde

3.2.1 TDS

Die Thermodesorptionsspektroskopie ist zunächst eine Methode zur Untersuchung der Energetik und Kinetik der Desorption. Im Rahmen eines einfachen Modells gewinnt man jedoch auch Erkenntnisse über Gleichgewichtseigenschaften des Adsorbatsystems, insbesondere über die Adsorptionswärme. Außerdem kann man aus Thermodesorptionsdaten die (relative) Bedeckung als Funktion der Exposition bestimmen.

Prinzip der TDS-Messung. Im Thermodesorptionsexperiment wird die Probenoberfläche zunächst bei einer (niedrigen) Adsorptionstemperatur einer bestimmten Gasdosis ausgesetzt. Anschließend wird die Probe entlang einer kontrollierten Temperatur-Zeitkurve erwärmt. Üblicherweise verwendet man

⁷Dabei wird wie im TDS-Experiment die Desorptionsrate anhand des Druckanstiegs gemessen. Die Temperaturerhöhung erfolgt jedoch stufenweise, die jeweils erreichte Temperatur wird so lange gehalten, bis die Desorption auf null zurückgegangen ist.

eine lineare Heizrampe $T(t) = T_{ad} + \beta \cdot t$. Mit wachsender Temperatur desorbiert das Adsorbat so lange, bis schließlich die reine Oberfläche als Endzustand erreicht wird. Die Messung der Desorptionsrate $r_{des} = -\frac{dN_{ad}}{dt} = -A\frac{d\Theta}{dt}$ während des Heizens zeigt daher in einem gepumpten Rezipienten ein Maximum.

Redhead [Red62] (für das folgende siehe auch [Chr91]) zeigt, daß die Desorptionsrate unter geeigneten Bedingungen dem Zuwachs des Partialdrucks des desorbierenden Gases proportional ist.

$$\frac{p^*(t)}{\tau} = \frac{k_b T_{vac}}{V} A \frac{d\Theta}{dt}, \quad \text{mit } \tau = \frac{V}{S_{eff}} \quad (2)$$

Dabei ist $p^*(t) = p(t) - p_0$ der Druckanstieg gegenüber dem Basisdruck p_0 des Vakumsystems in Pa, V das Volumen in m^3 , S_{eff} die Pumpgeschwindigkeit in m^3/s , A die Probenfläche in m^2 , k_b die Boltzmannkonstante und Θ die Bedeckung in Teilchen pro m^2 . T_{vac} ist die Temperatur des Gases im Rezipienten.

Die momentane Bedeckung läßt sich durch Integration der Desorptionsraten bestimmen:

$$\Theta(t) = \int_t^{t=\infty} \frac{d\Theta}{dt} dt = \int_t^{t=\infty} \frac{V p^*(t)}{\tau A k_b T} dt$$

Die Bestimmung der Werte von S_{eff} und V ist oft mit einer großen Unsicherheit behaftet, häufig verwendet man daher nur relative Bedeckungen aus der gleichen Meßreihe. Wegen $T(t) = T_{ad} + \beta \cdot t$ kann man die numerische Integration auch über die Probertemperatur durchführen, und es gilt

$$\Theta(T) \sim \frac{1}{\beta} \int_T^{T_e} p^*(T) dT. \quad (3)$$

Polanyi-Wigner-Gleichung. Die weitere Interpretation der Meßdaten erfolgt meist mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung. Danach läßt sich die Kinetik der Desorption durch die folgende Ratengleichung beschreiben:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_m \cdot \Theta^m \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{RT}\right) \quad (4)$$

Drei Parameter bestimmen die Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate: der Frequenzfaktor ν ($\frac{\text{cm}^{2(m-1)}}{\text{Teilchen}^{(m-1)}\text{s}}$), die Reaktionsordnung m und die Aktivierungsenergie für die Desorption E_{des} (J/mol). Der ratenbegrenzende Reaktionsschritt bestimmt die ganze Zahl m ; bei der Desorption von molekular adsorbierten Systemen findet man häufig eine Desorption erster Ordnung, bei der Desorption von dissoziiert chemisorbierten zweiatomigen Molekülen eine zweiter Ordnung. Der Fall nullter Ordnung tritt z. B. bei der Desorption von kondensierten Multilagen auf.

Die Aktivierungsenergie E_{des} wird im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes [Lai87] mit dem Energieminimum der Phasenraumschranke zwischen Edukt- und Produktzuständen identifiziert. Für einfache Chemisorptionsysteme ohne Aktivierungsenergie bei der Adsorption ist E_{des} im wesentlichen gleich der isosteren Wärme. Kreuzer et al. [KP91] leiten für diesen Fall Gleichung (4) im Rahmen einer Quasi-Gleichgewichtstheorie ab; dies ist möglich, solange die Diffusion des Adsorbats so schnell erfolgt, daß eine thermodynamische Beschreibung der inneren Zustände des Adsorbatsystems zulässig ist. Für die Desorptionsenergie ergibt diese Betrachtung

$$E_{des}(\Theta, T) = q_{st}(\Theta, T) - \frac{1}{2}k_bT + k_bT^2 \frac{\partial}{\partial T}s(\Theta, T). \quad (5)$$

Im Vergleich zur isosteren Wärme q_{st} können die beiden rechten Terme meist vernachlässigt werden ($\frac{1}{2}k_bT$ ist etwa 1,2 kJ/mol bei Raumtemperatur, die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit s ist ebenfalls meist vernachlässigbar [KP91]).

Auswerteverfahren. Die Auswertung der Thermodesorptionsdaten zielt auf die Bestimmung der Parameter m , ν_m und E_{des} . Im einfachsten Fall sind alle diese Parameter Konstanten.

Für $m = 1$ ergibt das Auftragen von r_{des} über T für verschiedene Anfangsbedeckungen eine Schar von Kurven, deren Maxima alle bei der gleichen Temperatur T_{max} liegen. P. A. Redhead [Red62] zeigt, daß in diesem Fall ein praktisch linearer Zusammenhang⁸ zwischen T_{max} und der Desorptionsenergie besteht.

$$\frac{E_{des}}{RT_{max}} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - 3.64 \quad (6)$$

⁸Typische Werte für ν liegen bei 10^{13}s^{-1} . Daher bewirkt eine Variation von T_{max} zwischen 100 und 1000 K eine Änderung des ln-Terms von etwa 10 % bei einer konstanten Heizrate von 10 K s^{-1} .

Üblicherweise nimmt man einen Wert von $10^{13} s^{-1}$ für ν an und gelangt so zu einer Abschätzung für die Desorptionsenergie. Aus der Theorie des Übergangszustands ergibt sich $\nu = k_b T/h$, bei Raumtemperatur etwa $0.6 \times 10^{13} s^{-1}$.

Für $m = 2$ verschiebt sich die Lage der Maxima mit wachsender Anfangsbedeckung zu geringeren T_{max} Werten. Die Raten sind in der Umgebung des Maximums symmetrische Funktionen von $T - T_{max}$. Am einfachsten erhält man einen Wert der Desorptionsenergie durch Auftragen von

$$\ln \frac{r_{des}(T)}{\Theta(T)^2 \nu_0} = \ln\left(\frac{\nu_2}{\nu_0}\right) - \frac{E_{des}}{RT}$$

über $\frac{1}{T}$ mit der Frequenzfaktoreinheit ν_0 .

Experimentell ermittelte Thermodesorptionsspektren zeigen häufig deutliche Abweichungen von diesen Idealfällen. Zum einen kann es zur Überlagerung von mehreren einfachen Desorptionszuständen kommen, zum anderen kann sich die Desorptionsenergie mit der Bedeckung ändern. A. M. de Jong et al. [dJN90] und D.A. King [Kin75] geben einen kritischen Überblick über verschiedene Verfahren, die die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie aus experimentellen Daten extrahieren.

Experimentelle Details. Die Messung der Thermodesorptionsspektren erfolgte in einem UHV-System (Basisdruck 2×10^{-10} mbar), das aus zwei Volumina besteht. Beide verfügen über eigene Pumpsysteme. Die an einem 3-Achsenmanipulator befestigte Probe befindet sich zusammen mit Vorrichtungen zur Heizung und der experimentellen Ausrüstung für LEED, AES, HREELS und $\Delta\Phi$ -Messungen im größeren Hauptvolumen des Systems. Zum Nachweis der desorbierenden Gase während der TD-Messung ist in dem zweiten (sehr viel kleineren) Volumen ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers Prisma) vorhanden. Beide Systeme sind durch einen in axialer Richtung verschiebbaren Zylinder verbunden, in dessen Deckfläche eine 4 mm große Bohrung das Einströmen von Gasen aus dem Hauptsystem in das Detektorsystem ermöglicht. Zur Adsorption verschiedener Gase dienen am Hauptrezipienten über Dosierventile angeschlossene Druckgasflaschen mit Laborgasen hoher Reinheit (CO 3.7, Linde).

Während der Adsorption befindet sich die Probe einige cm von der Gaseintrittsöffnung des Detektorsystems entfernt. Das Massenspektrometersignal ist dann dem Partialdruck des adsorbierenden Gases proportional und wird

über der Adsorptionsdauer integriert. Die so ermittelten Gasdosierungen sind auf 0.01 L genau reproduzierbar und erlauben daher eine hohe Auflösung der Dosisinkremente zwischen verschiedenen Messungen. Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante zwischen Partialdruck und Massenspektrometersignal wurden zu Beginn jeder Meßreihe Kalibriermessungen im verwendeten Druckbereich zwischen 10^{-9} und 10^{-8} mbar mit einem Ionisationsmanometer (Varian Multigauge, Korrekturfaktor für CO: 1.05) im Hauptrezipienten durchgeführt. Die durch lineare Regression bestimmte Proportionalitätskonstante ist daher mit dem für IM-Messungen typischen Fehler von etwa 25% behaftet, dieser Fehler überträgt sich auf die Absolutgenauigkeit der gemessenen Gasdosen.

Zur Messung der Desorptionsrate wird die Probe auf etwa 0.5 mm an die Gas-eintrittsöffnung des Massenspektrometersystems herangefahren. Da die Gas-eintrittsöffnung des Detektors deutlich kleiner ist als die Fläche des Einkristalls, erreicht man auf diese Weise eine sehr gute Unterdrückung von Desorptionssignalen der Probenheizung und der nicht (10 $\bar{1}$ 0)-geordneten Mantelflächen der Rheniumprobe. Neben der guten Unterdrückung von Störsignalen liegt der Hauptvorteil dieser differentiell gepumpten Anordnung in der hohen effektiven Pumprate, und die gemessenen Spektren zeigen daher keine sichtbare Verbreiterung der Desorptionszustände.

Die Probentemperatur wurde mit einem W5Re95/W26Re74-Thermoelement gemessen und die Temperaturen oberhalb $T = 273$ K wurden der „Typ C“-Kennlinie des National Institute of Standards [NIS] entnommen. Unterhalb von 273 K wurde mit einer von Sandström [San77] gemessenen Kennlinie gerechnet. Durch die Verwendung einer computergesteuerten Heizung konnten über den gesamten Temperaturbereich von 200 bis 1100 K konstante Werte der Heizrate erreicht werden. Die maximale Abweichung von der mittleren Heizrate in diesem Intervall betrug weniger als 0.1 K/s.

Messergebnisse. Die so gemessenen Thermodesorptionsspektren von CO auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche (Abb. 12) zeigen zwei deutlich separierte Gruppen von Zuständen. Die Desorption aus den schwächer gebundenen α -Zuständen ist bei 500 K praktisch beendet. Innerhalb des Intervalls von 200 K bis 500 K lassen sich drei Zustände unterscheiden, wobei die Maxima dieser Zustände keine (α_1, α_3) oder nur eine geringe Verschiebung (α_2) mit wachsender Anfangsbedeckung zeigen. Dies ist charakteristisch für eine Desorptionskinetik erster Ordnung und belegt die molekulare Bindung des Kohlenmonoxids

in diesen Zuständen. Aufgrund der geringen Differenz der Desorptionsenergien sind die Desorptionssignale dieser drei Zustände insbesondere im mittleren Bereich überlagert, was zu einer scheinbaren Verschiebung von α_2 führt. Die Desorptionsenergien dieser Zustände wurden nach der Redhead-Formel mit einem Frequenzfaktor von 10^{-13} 1/s zu 95 kJ/mol (α_1), 103 kJ/mol (α_2) und 118 kJ/mol (α_3) bestimmt.

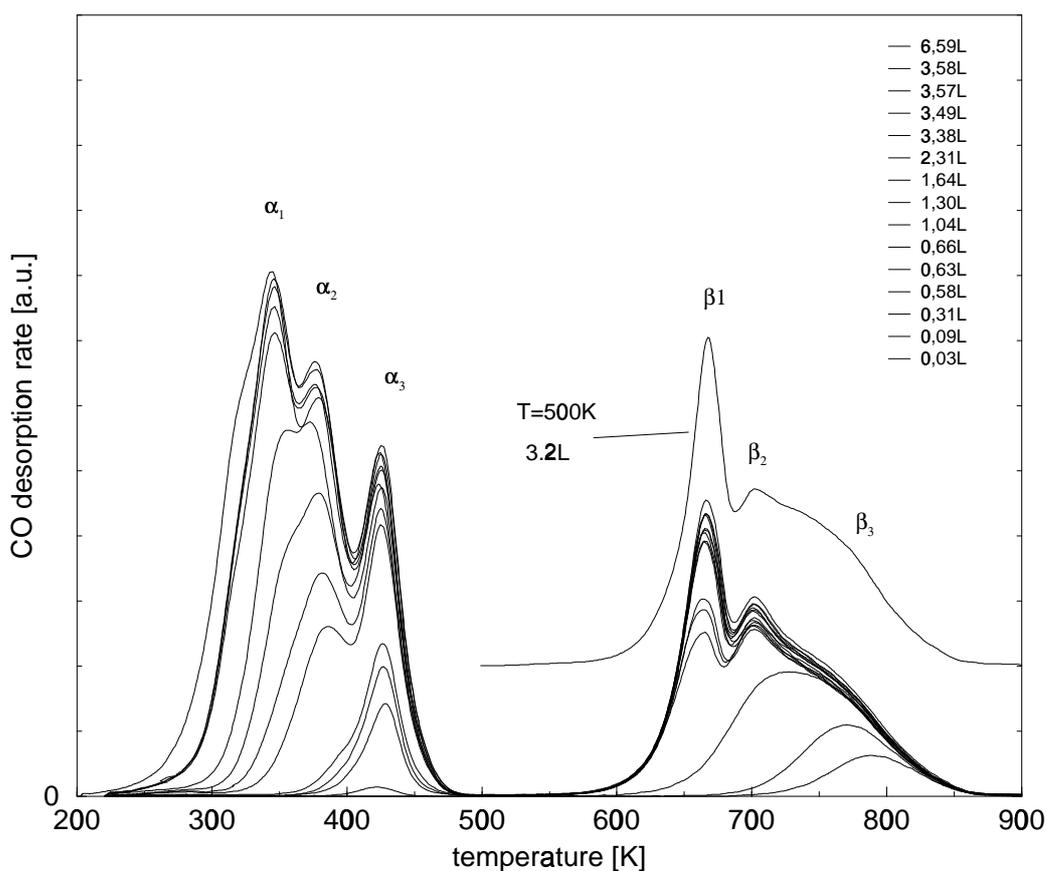


Abbildung 12: Thermodesorptionsspektren von CO auf $\text{Re}(10\bar{1}0)$
 Serie von CO-Desorptionsspektren mit wachsenden Dosen zwischen 0.03 und 6.6 L (Langmuir), die Heizrate betrug 4.8 K/s, die Adsorptionstemperatur 200 K. Die molekularen Desorptionszustände sind mit $\alpha_1 \dots \alpha_3$ bezeichnet, die Zustände $\beta_1 \dots \beta_3$ werden von dissoziiertem CO gebildet. Die nach oben verschobene Kurve zeigt eine Messung mit einer Dosis von 3.2 L bei einer Adsorptionstemperatur von 500 K.

Die Desorptionskinetik der β -Zustände ist komplexer und wird weiter unten detaillierter betrachtet. Offensichtlich sind jedoch bereits die Verschiebung des Desorptionsmaximums im Bereich kleiner Bedeckungen (β_3) und das Auftreten zweier weiterer Maxima bei 650 K (β_1) und 700 K (β_2). Eine Abschätzung der Desorptionsenergie des β_3 -Zustands nach dem Habenschaden-Küppers-Verfahren [HK84] ergibt einen Wert von 207 kJ/mol. Die β -Zustände haben somit eine Bindungsenergie, die typisch [HDPC77] für dissoziativ gebundenes CO ist. Der durch Integration der TDS-Daten bestimmte Bedeckungsanteil der β -Zustände beträgt etwa 36 % der maximalen Gesamtbedeckung.

Neben diesen Messungen, die bei einer CO-Adsorptionstemperatur von 200 K erfolgten, wurden im Hinblick auf die Wechselwirkung mit den Goldfilmen auch TDS-Messungen mit einer Adsorptionstemperatur von 500 K durchgeführt. Wegen der starken Separation der α - und β -Zustände erhält man auf diese Weise Spektren, in denen nur die β -Zustände auftreten. Die so gemessenen TD-Kurven zeigen im Bereich der β -Zustände einen völlig identischen Verlauf, daher ist in Abbildung 12 nur *ein* solches Spektrum dargestellt. Der einzige Unterschied zwischen den β -Spektren bei 200 und 500 K besteht darin, daß bei $T=500$ K etwas größere Dosen als bei 200 K erforderlich sind, um die gleiche Bedeckung zu erzielen. Offensichtlich liegt CO unabhängig von der Präparationstemperatur bei Erreichen der Desorptionstemperatur der β -Zustände in den gleichen Bindungszuständen vor. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Adsorption bei 200 K unmittelbar zu den gleichen Bindungszuständen führt.

Aufgrund der schon zitierten Befunde von Ducros et al. für das Re(0001)-System [TAED85] erwartet man eine Aktivierungsschwelle für die Dissoziation. Die thermische Aktivierung der Dissoziation zeigt sich, wenn bei 200 K CO auf einer Oberfläche adsorbiert wird, die bereits zuvor bei 500 K mit dissoziiertem CO vorbelegt wurde. Die dann deutlich unterschiedliche Besetzung der molekularen Bindungszustände zeigt Abb. 13. Während die Gesamtbedeckung nur geringfügig zurückgeht, ändert die Vorbelegung mit dissoziiertem CO die Bindungsenergie für die molekulare CO-Spezies recht deutlich. Die beiden energetisch günstigsten Bindungszustände für molekulares CO, α_2 und α_3 , werden praktisch völlig unterdrückt.

Bei den für die TDS-Experimente verwendeten Gasdosen ist die Desorption mit Erreichen einer Temperatur von 900 K beendet. Nach Abkühlen und erneuter Adsorption erhält man im Rahmen der Meßgenauigkeit identische

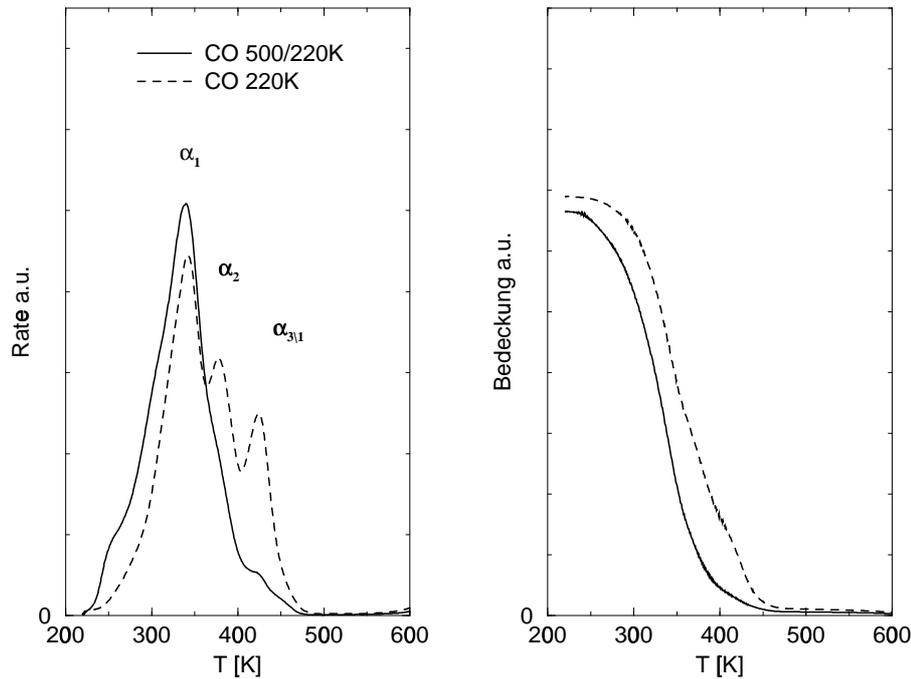


Abbildung 13: Aktivierung der Dissoziation

Rate (links) und Bedeckung (rechts) der molekularen CO-Bindungs Zustände auf der reinen (gestrichelte Linien) und der zuvor bei 500 K mit CO gesättigten (durchgezogene Linien) Oberfläche. In beiden Fällen wurden 6.0 L CO bei 200 K adsorbiert. Auf der mit dissoziiertem CO vorbelegten Oberfläche werden die Bindungs Zustände α_3 und α_2 unterdrückt. Die Gesamtbedeckung für molekular gebundenes CO nimmt leicht ab.

Desorptionskurven. Nach etwa 20 Adsorptions-Desorptionszyklen ließ sich jedoch eine Verringerung der im β_3 -Zustand gebundenen CO-Menge beobachten. Dieser Stoffmengenverlust trat allerdings dann nicht auf, wenn die Probe bei der Desorption bis auf 1250 K aufgeheizt wurde. Die Ursache für diese „Vergiftung“ der β -Adsorption liegt im Auftreten von zusätzlichen CO-Bindungs Zuständen mit höheren Bindungsenergien. Die Besetzung dieser Zustände ist bis zu Adsorptionstemperaturen von 500 K offensichtlich kinetisch stark gehemmt. Bei höheren Temperaturen und Gasdosen läßt sich diese Blockierung der β -Bindungsplätze gezielt herbeiführen. Die Abbildung 14 zeigt dies für zwei Temperatur/Dosis-Wertepaare.

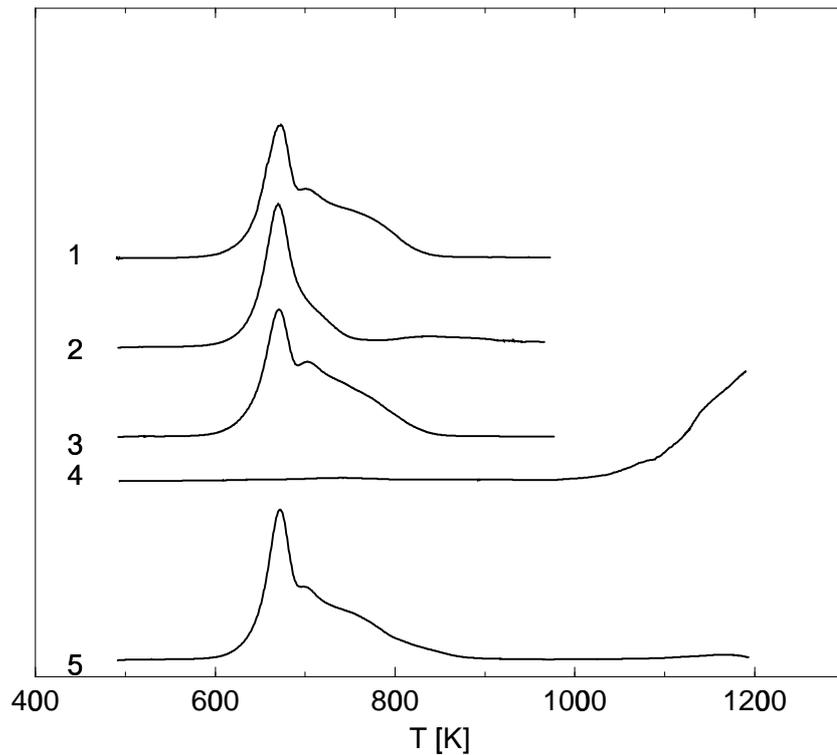


Abbildung 14: TDS: Unterdrückung der β -Zustände

Bei sehr hohen Dosen und Temperaturen (Kurve 2, 36 L, 760 K), (Kurve 4, 300 L, 860 K) kommt es zu einer Inhibierung der Adsorption in die β -Zustände, und es tritt ein weiterer (δ) CO-Bindungszustand mit Desorptionstemperaturen > 1100 K auf. Die Kurven 1, 3 und 5 zeigen Kontrollmessungen, eine genauere Beschreibung findet sich im Text.

Die dargestellten TDS-Kurven wurden nacheinander in einem Meßzyklus aus folgenden Schritten erhalten:

1. Nach Reinigen der Rheniumoberfläche durch Sauerstoffglühen und Aufheizen auf 2000 K (dies entspricht der üblichen Reinigungsprozedur und dem Zustand der Probenoberfläche bei den normalen TDS-Experimenten) wurden 3 L CO bei 500 K (Sättigungsdosis) adsorbiert und danach durch Aufheizen bis 1250 K wieder desorbiert.
2. Danach wurde die Probe in einer CO-Atmosphäre von 2×10^{-8} mbar

über 30 Minuten bei einer Temperatur von 760 K gehalten. Das entspricht einer Gasdosis von 36 L. Nach anschließendem Abkühlen auf 500 K wurde erneut eine CO-Desorptionskurve gemessen.

3. Zur Kontrolle, ob sich die Probe nach dieser Prozedur wieder im Ausgangszustand befindet, wurden erneut wie bei (Nr.1) 3 L CO bei 500 K angeboten und anschließend desorbiert.
4. Es wurde wie bei Schritt Nr. 2 verfahren, jedoch wurde nunmehr bei 860 K mit $p_{\text{CO}}=1 \times 10^{-6}$ mbar fünf Minuten lang CO angeboten, das entspricht einer Dosis von 300 L. Die Probe wurde dann nach Aufheizen auf 1250 K etwa eine Minute bei dieser Temperatur gehalten, noch höhere Temperaturen waren im Rahmen der TDS-Experimente mit der verwendeten Widerstandsheizung nicht erzielbar.
5. Die Wiederholung von Schritt Nr. 3.

Man erkennt nach der Dosierung bei 760 K in Schritt Nr. 2 ein deutliches Zurückgehen der Desorptionsintensität im Bereich der β_2 - und β_3 -Zustände. Stattdessen entsteht ein zusätzliches Signal (δ -Zustand) bei $T > 850$ K. Nach Heizen auf 1250 K ist der ursprüngliche Zustand der Oberfläche jedoch wieder erreicht, wie die Meßkurve Nr. 3 in Abb. 14 zeigt.

Bei noch höherer Dosis und Temperatur (Nr.4) werden die β -Zustände vollständig unterdrückt, und es bildet sich eine deutlich stärker gebundene Spezies, die erst jenseits von 1250 K vollständig desorbiert.

Um eine schleichende Vergiftung durch Akkumulation aus mehrere Messungen auszuschließen, wurden zu Beginn und am Ende jeder Meßreihe Desorptionskurven zur Sättigungsbedeckung aufgezeichnet und miteinander verglichen.

3.2.2 LEED

Übersicht. Die LEED-Messungen wurden mit dem oben bereits beschriebenen Video-LEED-System durchgeführt. Neben der Aufzeichnung von Einzelbildern ermöglicht das System kontinuierliche Aufnahmen während der Adsorption oder der Desorption. Wir geben zunächst eine Übersicht über die auftretenden ferngeordneten CO-Phasen und untersuchen dann für zwei der auftretenden Strukturen die Bedeckungsabhängigkeit in Adsorptions- und Desorptions-Messungen.

Adsorbiert man CO bei 200 K auf der $(10\bar{1}0)$ -Rheniumoberfläche, so treten im LEED-Bild zunächst keine Zusatzreflexe auf. Es kommt jedoch mit wachsender Dosis zu einer deutlichen Aufhellung des diffusen Hintergrundes. Die Intensität dieser Aufhellungen ist räumlich nicht gleichmäßig, sondern unter bestimmten Winkeln bilden sich mehr oder minder konzentrierte Flecken höherer Intensität. Erst leichtes Anlassen des adsorbierten Films auf Temperaturen zwischen 250 und 300 K führt zur Entstehung klar abgegrenzter Überstrukturreflexe mit einer $c(2 \times 2)$ -Symmetrie (Abb. 15, mittleres Bild). Die Intensität dieser $c(2 \times 2)$ -Struktur ist nach einer Dosis von etwa 3 L maximal, die nach dem Anlassen auf der Oberfläche verbleibende CO-Stoffmenge entspricht in etwa der, die im TDS-Experiment zur vollständigen Besetzung des α_3 -Zustands führt. Aufgrund des notwendigen Anlassens gelang es zunächst nicht, bei noch größeren Bedeckungen weitere geordnete Überstrukturen zu beobachten, da die einsetzende Desorption den zugänglichen Bedeckungsbereich begrenzte. Erst durch Aufrechterhalten eines CO-Gleichgewichtsdrucks von 10^{-8} mbar während des Anlassens gelang die Präparation einer weiteren, jedoch relativ schlecht geordneten Struktur mit (2×3) -Symmetrie (Abb. 15, unteres Bild).

Heizt man einen CO-Film mit $c(2 \times 2)$ - oder (2×3) -Überstruktur langsam auf, so verschwinden die jeweiligen Überstrukturreflexe ab einer Temperatur von 350 K, und es entsteht eine neue Überstruktur mit (1×2) -Symmetrie (Abb. 16, unteres Bild). Diese Struktur ist bei vollständiger Desorption der α -Zustände am deutlichsten ausgebildet und wird offenbar ausschließlich von β -CO verursacht. Mit weiterem Aufheizen verschwindet die (1×2) -Struktur bei einer Temperatur von etwa 700 K, ohne daß bis zur vollständigen Desorption des Kohlenmonoxids ein weiterer geordneter Zustand auftritt.

Adsorbiert man CO statt bei 200 K bei 500 K, so tritt zunächst eine $c(2 \times 4)$ -Struktur auf (Abb. 16, oberes Bild). Diese Struktur geht mit wachsender

Gasdosierung in die schon beschriebene (1x2)-Struktur über. Die bei 500 K entstehenden Überstrukturen sind deutlich besser geordnet als die Tieftemperaturphasen; bei optimaler Dosierung erhellt man helle, unverstreifte LEED-Bilder mit einer Hintergrundintensität von der Größenordnung der reinen (10 $\bar{1}$ 0)-Rheniumoberfläche.

Daß die bei der Adsorption in die β -Zustände beobachtete c(2x4)-Struktur während der anschließenden Desorption nicht beobachtet werden kann, ist zunächst überraschend, und die folgenden Messungen der Reflexintensitäten während der Adsorption und der Desorption dienen unter anderem zur Klärung dieses Phänomens.

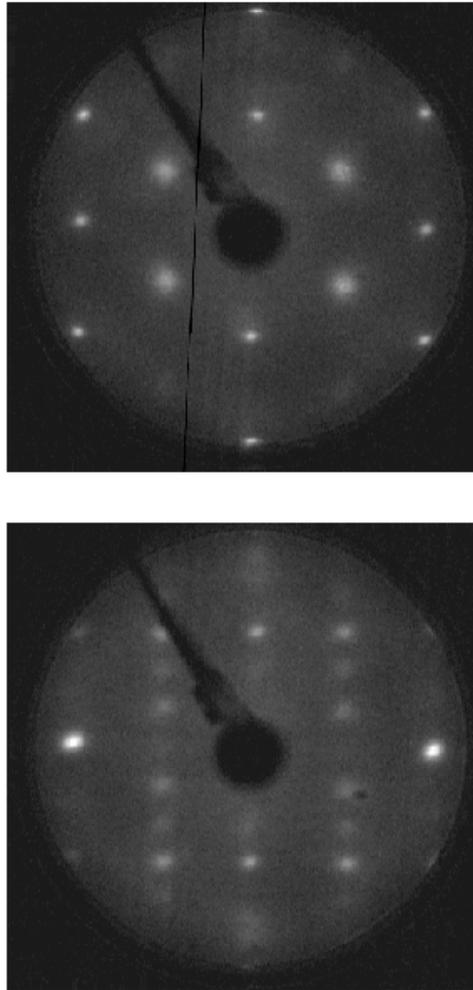


Abbildung 15: LEED: CO-c(2x2) und CO-(2x3)

Die obere Abbildung zeigt ein Bild der CO-induzierten c(2x2)-Struktur (Elektronenenergie 57 eV). Im unteren Bild erkennt man eine (2x3)-Struktur, die nach Ausheilen in einer CO-Atmosphäre von 2×10^{-8} mbar erhalten wurde (52 eV).

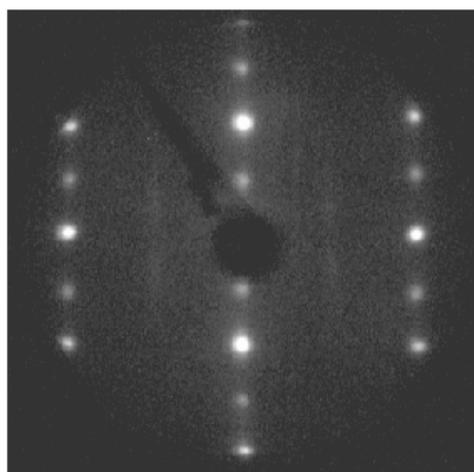
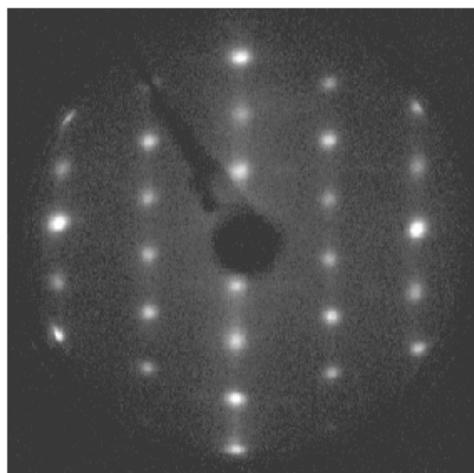


Abbildung 16: LEED: CO-c(2x4), CO-(1x2)

Das obere Teilbild zeigt die bei 500 K durch Adsorption in die β -Zustände entstehende c(2x4)-Struktur, das untere die (1x2)-Struktur, die Elektronenenergie betrug in beiden Fällen 52 eV.

Adsorption in die c(2x4)- und (1x2)-Phase. Zur Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit der Überstrukturen mit dem Video-LEED-System wurden LEED-Bilder während der Adsorption von CO bei 500 K kontinuierlich aufgezeichnet. Die Elektronenenergie betrug 54 eV. Für die c(2x4)-Struktur wurde anschließend die Intensität des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexes photometrisch bestimmt. Außerdem wurde der $(1, \frac{1}{2})$ -Reflex, der beiden Überstrukturen gemeinsam ist, vermessen. Das Auftreten der (1x2)-Struktur manifestiert sich nicht durch das Auftreten von zusätzlichen Reflexen zur c(2x4)-Struktur, sondern im Verschwinden aller Reflexe mit zwei halbzahligen Indizes. Auf der linken Seite von Abbildung 17 sind die so erhaltenen Intensitäten über der CO-Dosis aufgetragen; die rechte Seite zeigt dieselben Daten nach Umrechnen der Dosen in die entsprechenden Bedeckungen. Die zugrundeliegende Bedeckungskalibrierung wird weiter unten ausführlich erläutert.

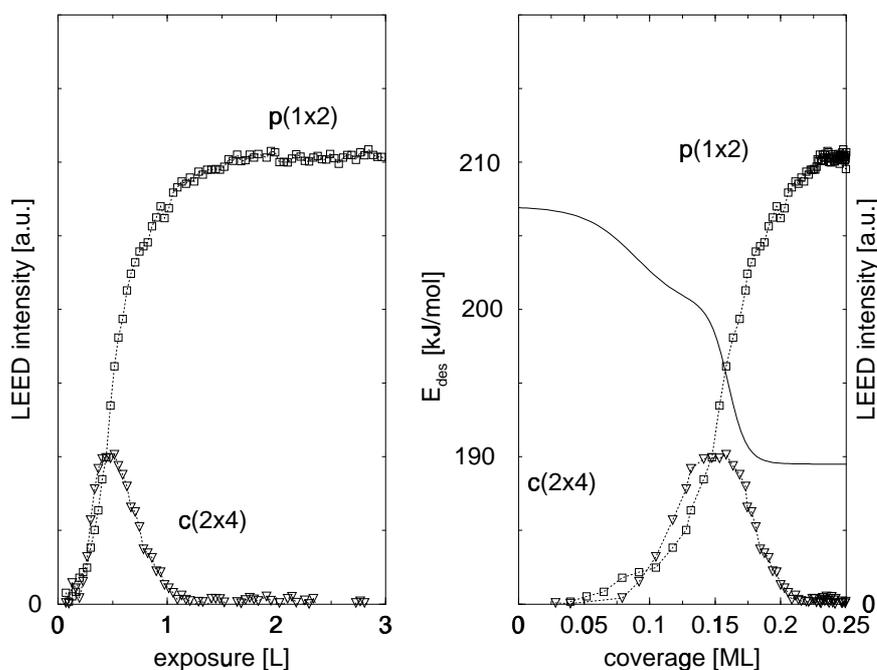


Abbildung 17: LEED: CO-Dosis- und Bedeckungsabhängigkeit
Die Intensität der (1x2) und c(2x4)-Reflexe als Funktion der CO-Dosis (links) und der aus den TDS-Daten berechneten Bedeckung (rechts) bei einer Temperatur von 500 K. Im rechten Bild ist zusätzlich der Verlauf der Desorptionsenergie mit der Bedeckung eingezeichnet.

Man erkennt unmittelbar bei Beginn der Adsorption ein Anwachsen der $c(2 \times 4)$ -Intensitäten. Bei einer Dosis von etwa 0.5 L ist die $c(2 \times 4)$ -Struktur dann optimal ausgeprägt. Mit weiter wachsender CO-Dosierung verschwinden die doppelt-halbzahligen Reflexe wieder, und ab einer Dosis von etwa 1.3 L sind nur noch die Reflexe der (1×2) -Phase vorhanden. Alle symmetrie-äquivalenten Reflexe zeigen die gleiche Bedeckungsabhängigkeit. Die in Abb. 17 gewählte Maximaldosis von 3 L führt zur Sättigung der β -Zustände, dabei ist die (1×2) -Struktur optimal ausgebildet.

Heizt man die bei 500 K adsorbierten CO-Filme langsam bis zur vollständigen Desorption auf, so verschwinden die Überstrukturreflexe sowohl der $c(2 \times 4)$ - als auch der (1×2) -Struktur in einem schmalen Temperaturintervall um 660 K. Beim kontinuierlichen Aufheizen entsteht aus der (1×2) -Phase nicht wieder die $c(2 \times 4)$ -Struktur (wie wegen der abnehmenden Bedeckung eigentlich zu erwarten). Bricht man den Aufheizprozeß sofort nach dem Verschwinden der (1×2) -Reflexe bei etwa 660 K ab, erscheinen beim Abkühlen der Probe die (1×2) -Reflexe erneut. Es findet also ein reversibler Ordnungs-Unordnungs-Übergang statt. Ähnliches läßt sich für die $c(2 \times 4)$ -Struktur beobachten. Da der Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei Temperaturen erfolgt, bei denen auch Desorption von CO auftritt, kann man durch etwas höheres Aufheizen der (1×2) -Struktur und anschließendes Abkühlen die $c(2 \times 4)$ -Struktur erhalten.

Unter den Bedingungen des TDS-Experiments findet die Umwandlung von (1×2) nach $c(2 \times 4)$ jedoch nicht statt, da die Phasenübergangstemperatur erreicht ist, bevor eine ausreichende Stoffmenge aus der (1×2) -Struktur desorbiert ist. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der LEED-Intensitäten während des Aufheizens für drei verschiedene Anfangsbedeckungen. Die (konstante) Heizrate betrug wie bei den TDS-Messungen 4.8 K/s. Die zugehörigen TDS-Kurven sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt. Es wurden die gleichen Reflexe wie für die Adsorptionsmessungen ausgewertet. Die Elektronenenergie betrug wie dort 54 eV. Das erste Maximum des TDS-Desorptionssignals β_1 fällt mit der Übergangstemperatur des (1×2) -Phasenübergangs zusammen.

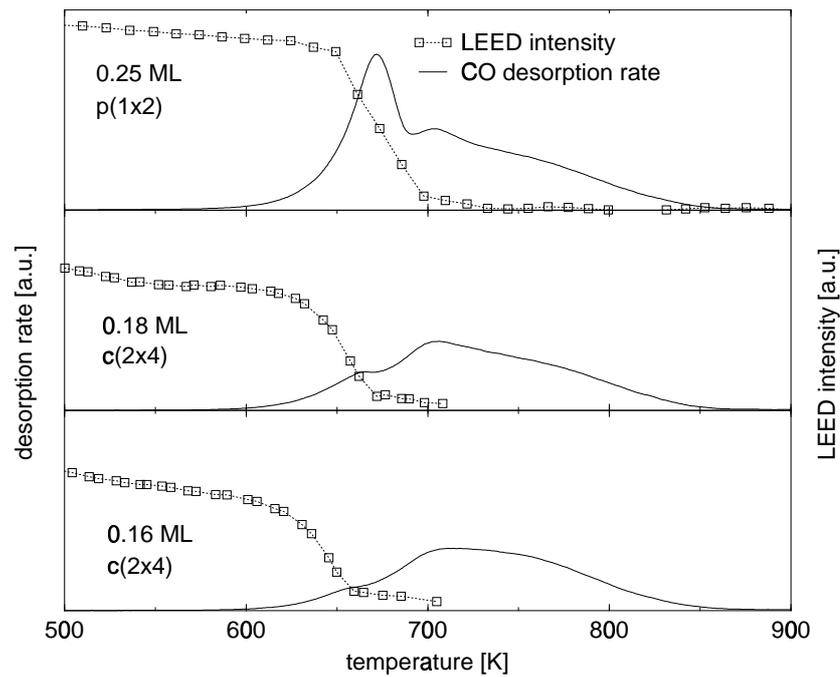


Abbildung 18: LEED: Temperaturabhängigkeit der CO-induzierten Reflexe. Die Intensität der (1×2) - (oberes Bild) und der $c(2 \times 4)$ -Reflexe (mittleres und unteres Bild) als Funktion der Temperatur für verschiedene CO-Anfangsbedeckungen: von oben nach unten $\Theta = 0.25, 0.18, 0.16$ ML. Gleichzeitig sind die zugehörigen TDS-Signale abgebildet.

Bedeckungsgrad und Haftkoeffizient. Während sich aus den TDS-Daten allein zunächst nur *relative* Bedeckungsgrade als Funktion der adsorbierten Gasmenge bestimmen lassen, ermöglicht das Auftreten von gut geordneten Adsorbatüberstrukturen eine Absolutskalierung der Bedeckungsgrade. Aus der Integration der TDS-Raten nach Gl. 3 erhält man die in Abbildung 19 im linken Teilbild dargestellten Kurven, wobei zunächst die Skalierung der y-Achse unbekannt ist. Die Anfangssteigung dieser Kurven ist der Anfangshaftkoeffizient $s_0 = \Delta\Theta/\Delta\text{Dosis}$, dieser gibt an, wieviele der auftreffenden Teilchen (bei Bedeckung null) tatsächlich adsorbiert werden. Auch dieser Anfangshaftkoeffizient hängt natürlich von der zunächst unbekanntem Skalierung der Bedeckungsachse ab. Die Dosis ist dabei als die Zahl der auf die Oberfläche treffenden Gasmoleküle pro Flächeneinheit zu verstehen. Aus der Herz-Knudsen-Gleichung [Chr91] für die Flächenstoßrate $\dot{N}(p)$ ergibt sich folgende Umrechnung von Langmuir ($1L = 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot 1s$) in Teilchen/cm²:

$$1L \rightarrow \dot{N}(p = 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar}) \cdot 1s, \text{ mit}$$

$$\dot{N}(p) = 2.634 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}},$$

wobei \dot{N} die Flächenstoßrate in Teilchen/s·cm², p den Druck in mbar, M die Massenzahl und T die Temperatur in K bedeuten. Bei 300 K entspricht die Exposition mit einem Langmuir CO ($M=28$) also einer angebotenen Stoffmenge von 3.8×10^{14} Teilchen/cm².

(1x2)-Symmetrie bedeutet, daß die Elementarzelle der Überstruktur gegenüber der Rheniumeinheitszelle einen verdoppelten Gittervektor in [0001]-Richtung besitzt. Bezogen auf die Rheniumeinheitszelle kommen also, wenn auch nicht-primitive Strukturen zugelassen werden, nur Bedeckungen in Betracht, die ganzzahlige Vielfache einer halben Monolage sind. Eine Monolage (1 ML) bedeutet eine Stoffmenge von einem Teilchen pro Rheniumeinheitszelle, oder was gleichbedeutend ist, pro Rheniumatom der obersten Lage. Für die (10 $\bar{1}$ 0)-Rheniumoberfläche ist ein ML=8.1 x 10¹⁴ Teilchen/cm². Nimmt man jedoch zunächst den einfachsten Fall, eine Bedeckung von 0.5 ML-CO für die (1x2)-Struktur an, so führt dies auf einen physikalisch unmöglichen Anfangshaftkoeffizienten größer als eins⁹. Nimmt man dagegen an, daß der

⁹Dies ist im linken Teil von Abb. 19 direkt ablesbar, mit der gewählten Skalierung

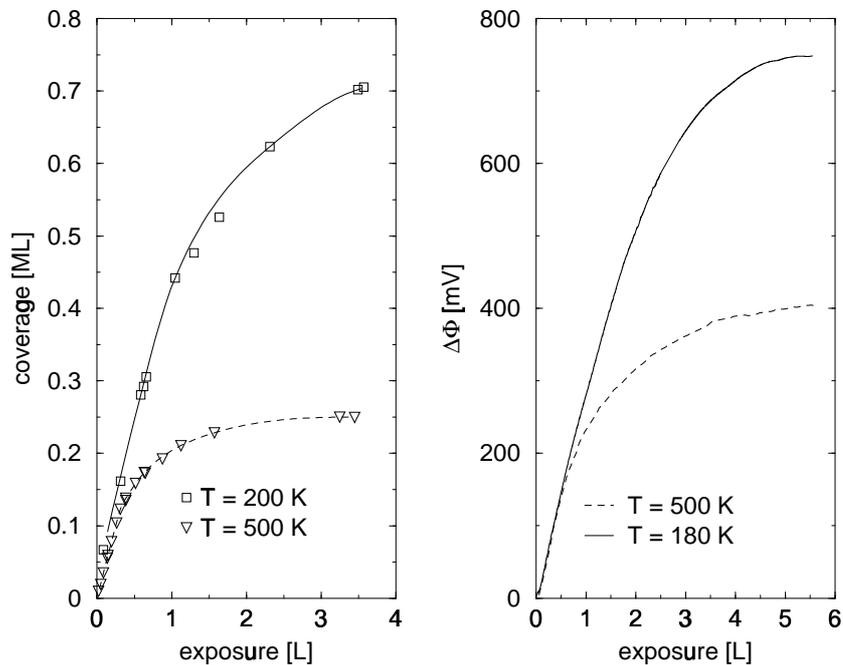


Abbildung 19: Bedeckung und Austrittsarbeitsänderung als Funktion der CO-Dosis.

Haftkoeffizient bei 200 K etwa eins beträgt, so steht für die Bildung der (1x2)-Struktur nur eine Stoffmenge von etwas über 0.25 ML CO zur Verfügung.

Es muß also ein zum System CO/W(100) analoger Fall vorliegen. In der schon zitierten Arbeit von Gomer et al. [WG79] wird gezeigt, daß die auf der W(100)-Oberfläche gefundene c(2x2)-Struktur durch die Adsorption von lediglich 0.25 ML CO gebildet wird. Erst infolge der Dissoziation des CO entsteht die zur Erzeugung der c(2x2)-Symmetrie erforderliche Streuerkonzentration von 0.5 ML C + O. Die Autoren argumentieren, aufgrund der Ähnlichkeit der Streukoeffizienten der C- und O-Atome könne die Elektronenstreuung nicht zwischen den verschiedenen Streuern unterscheiden. Diese

beträgt die Sättigungsbedeckung bei 500 K 0.25 ML. Aus der Kurve für 200 K liest man im Bereich des linearen Anstiegs bei einer Exposition von $1 \text{ L} = 3.8 \times 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2$ eine Bedeckung von etwa $0.45 \text{ ML} = 3.6 \times 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2$ ab; der Haftkoeffizient ist also etwa 0.96. Würde man die nächst größere symmetrieverträgliche Skalierung (0.5 ML bei Sättigung der 500 K-Kurve) für die Bedeckungsachse wählen, müßte die Haftwahrscheinlichkeit über 1.9 liegen.

Annahme ist jedoch gar nicht erforderlich: wenn die Verteilung der C und O-Atome auf die Plätze des (1x2)-Gitters ungeordnet erfolgt, sieht man im LEED-Experiment nur den kohärent gestreuten Anteil mit (1x2)-Symmetrie. Die Situation ist vergleichbar mit der LEED-Streuung von ungeordneten Substitutionsmischkristallen. Die ungeordnete Mischung führt zu den gleichen LEED-Reflexen wie ein System aus identischen Streuern mit gemitteltem Streukoeffizienten. Dies ist die Grundlage der Erlanger Arbeiten zum Chemical Tensor LEED ([Hei95], [BHMH01], [BH01]) und wird z. B. zur Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie von legierten Metallfilmen ausgenutzt.

Eine vergleichbare Überstruktur haben Ertl et al. [NRE98] für die dissoziative Adsorption von Stickstoffmonoxid auf einer Ru(0001)-Oberfläche beschrieben. Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen dieses Systems zeigen eine (2x2)-Überstruktur der N-O-Mischphase. Die Besetzung der Bindungsplätze des zugeordneten Überstrukturgitters mit N und O erfolgt dabei völlig ungeordnet, so daß keine Struktur mit größerer Einheitszelle entsteht und im LEED-Experiment (vgl. [FKUM80]) lediglich eine (2x2)-Struktur beobachtet wird.

Die Bedeckung der (1x2)-CO-Struktur auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche beträgt also 0.25 ML molekulares CO. Diese 0.25 ML dissoziieren in 0.25 ML Sauerstoff und 0.25 ML Kohlenstoff. Diese Atome sind auf den Bindungsplätzen des p(1x2)-Übergitters rein statistisch verteilt und erzeugen das gleiche LEED-Bild, wie dies 0.5 ML eines aus C- und O-Adsorbatkomplexen gemittelten Streuers tun würden. Die Verhältnisse in der c(2x4)-Struktur sind völlig analog, die für die ideale c(2x4)-Struktur erforderliche Streuerkonzentration von 0.25 ML kommt entsprechend durch dissoziative Adsorption von 0.125 ML CO zustande. Diese Bedeckungsgradskalierung wird durch das Auftreten der von molekular adsorbiertem CO gebildeten c(2x2)-Struktur (vgl. Abb. 15) zusätzlich gestützt. Die Ausbildung dieser Phase fällt in etwa mit dem Auffüllen des α_3 -Zustands in den TD-Spektren zusammen. Aus Abb. 12 entnimmt man, daß dazu eine Dosis von 1.5 L erforderlich ist, dies führt zu einer Bedeckung (vgl. Abb. 19) von 0.5 ML CO für die c(2x2)-Phase. Eine vergleichbare c(2x2)-CO-Phase mit einer Bedeckung von 0.5 ML findet sich auch für die molekulare CO-Adsorption auf anderen Oberflächen mit rechteckiger Einheitszelle z. B. auf Pd(110) und Ni(110) [CEKL74]. Wegen der Größe des CO-Moleküls ist die c(2x2)-Struktur die dichteste Anordnung, die aus identisch koordinierten CO-Molekülen gebildet werden kann und daher aus energetischen Gründen begünstigt.

3.2.3 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit $\Delta\Phi$

Prinzip. Die Elektronenaustrittsarbeit ist die Arbeit, die mindestens aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus dem Inneren eines Festkörpers in den Vakuumgrundzustand an einen Ort ($\approx 10^{-6}$ m) jenseits der Reichweite des Bildladungspotentials zu überführen. Wegen der ungleichen Ladungsverteilung von Kern- und Elektronenladung an der Oberfläche (spill out) wird die Austrittsarbeit von der Struktur der Oberflächenbarriere beeinflusst. Alles was die Ladungsverteilung in dieser Oberflächenbarriere verändert, schlägt sich in einer Erhöhung oder Erniedrigung der Austrittsarbeit nieder. So wurden z. B. von Bauer et al. [KB84] 2D-Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge von Gold auf einer Wolfram(110)-Oberfläche durch Austrittsarbeytmessungen untersucht. Die Chemisorption von Gasen ist praktisch immer mit einer Änderung der Austrittsarbeit verbunden, da der Aufbau der Bindung mit einer Ladungsverschiebung einhergeht.

Die Austrittsarbeit läßt sich photoelektrisch oder thermionisch absolut messen. Für die Untersuchung von adsorbatinduzierten Effekten ist jedoch in erster Linie die *Änderung* der Austrittsarbeit von Interesse. Diese kann mittels Schwingkondensator-Methode mit einem Kelvinschwinger ohne Rückwirkung auf den adsorbierten Film in einfacher Weise gemessen werden. Die hier durchgeführten Messungen erfolgten mit einem Eigenbau-Kelvinschwinger. Zur Detektion des Verschiebungsstroms wurde ein Lock-in-Verstärker (PAR 116) in einer selbstkompensierenden Anordnung verwendet. Die durch das Signal/Rausch-Verhältnis beschränkte Genauigkeit der Messung betrug etwa 2 meV. Eine ausführlichere Beschreibung der verwendeten Anordnung findet sich in [Chr91]. Die besondere Bedeutung der $\Delta\Phi$ -Messung liegt in ihrem nichtdestruktiven Charakter. Praktisch alle anderen Methoden zur quantitativen Adsorbatuntersuchung stören den untersuchten Film entweder durch Strahlungsschäden (Elektronen- oder Photoelektronenspektroskopie) oder durch vollständige Desorption (TDS). Besteht zwischen Austrittsarbeit und Bedeckung eine eindeutige Beziehung, können durch $\Delta\Phi$ -Messungen Adsorptionsisothermen und damit thermodynamische Zustandsfunktionen des Systems bestimmt werden.

Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption. Die Austrittsarbeytänderung $\Delta\Phi$ wurde während der Adsorption von CO bei zwei Temperaturen, nämlich bei 180 K und 500 K, verfolgt. Das entspricht ungefähr den

Adsorptionsbedingungen der TDS-Experimente. Die gemessenen $\Delta\Phi$ -Werte sind im rechten Teilbild von Abb. 19 als Funktion der CO-Dosis dargestellt. Beide Kurven zeigen eine zunächst lineare Erhöhung der Austrittsarbeit, die sich mit wachsender Exposition zunehmend abschwächt. Für 180 K ist der Sättigungswert von 780 mV bei einer Dosis von etwas über 5 L erreicht. Die Adsorption bei 500 K findet nur in die β -Zustände statt, dort beträgt der Maximalwert der Austrittsarbeitsänderung 400 mV. Wie ein Vergleich mit der im linken Teilbild von Abb. 19 gezeigten Dosis-Bedeckungs-Kurve belegt, ist die Austrittsarbeitsänderung für die 500 K-Kurve annäherend proportional zur Bedeckung. Das effektive Dipolmoment μ_0 [Cm; 1 Debye= 3.33×10^{-30} Cm] bezogen auf ein CO-Molekül läßt sich daher mit der Helmholtz-Gleichung [Chr91] aus der Anfangssteigung der $\Delta\Phi$ - Θ -Auftragung berechnen:

$$\mu_0 = \frac{\varepsilon_0 \Delta\Phi}{N_{ad}}, \quad (7)$$

darin bedeuten: N_{ad} die Zahl der adsorbierten CO-Moleküle pro m^2 und $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C/Vm die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Das so für die Adsorption bei 500 K bestimmte effektive Dipolmoment beträgt 0.52 Debye pro CO-Molekül. Es muß betont werden, daß dieses Dipolmoment keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat, da das CO in dem betrachteten Temperaturbereich dissoziiert und die gemessene Austrittsarbeitsänderung eigentlich durch die Dipolmomente von gebundenen C- und O-Atomen und der möglicherweise damit einhergehenden Oberflächenrelaxation zustande kommt. Der Wert des Dipolmoments wurde hier lediglich bestimmt, um später für die Isothermenbestimmung zwischen adsorbierter Stoffmenge und Austrittsarbeit umrechnen zu können.

Änderung der Austrittsarbeit bei Desorption. Die Austrittsarbeitsmessungen während der Desorption erfolgten mit den gleichen Parametern wie die TDS-Messung bei Sättigungsbedeckung. Bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K wurde die Probe einer CO-Dosis von 4 L ausgesetzt. Anschließend wurde mit einer konstanten Heizrate von 4.8 K/s bis auf eine Temperatur von 1100 K aufgeheizt und die Änderung der Austrittsarbeit parallel gemessen. Die schwarz dargestellte Kurve in Abbildung 20 zeigt die durch die CO-Desorption bewirkte Austrittsarbeitsänderung. Die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit der reinen Rheniumoberfläche und

sonstige etwa durch thermische Ausdehnung hervorgerufene Meßfehler liegen unter 20 mV und damit eine Größenordnung unter den adsorbatinduzierten Effekten.

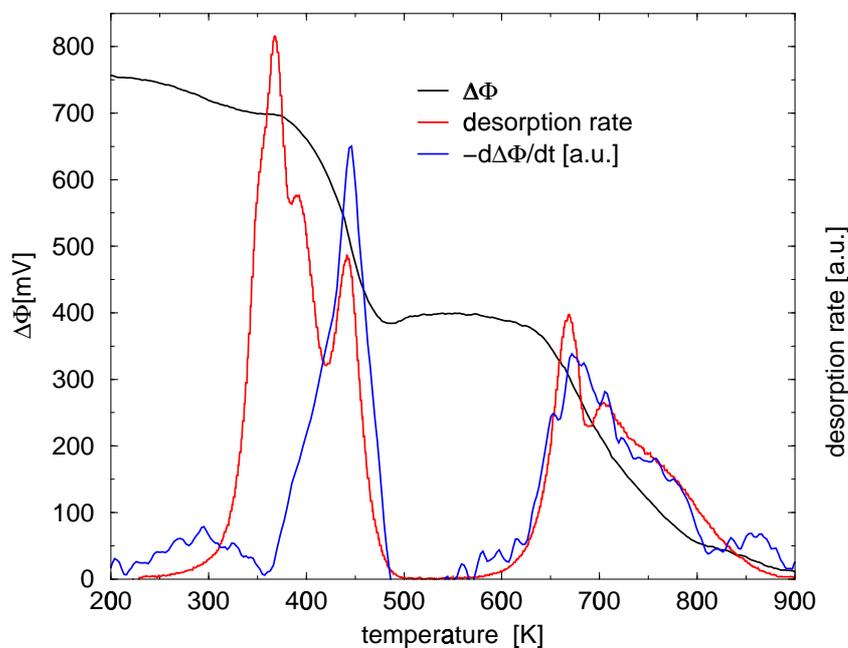


Abbildung 20: Austrittsarbeitsänderung während der CO- Desorption
Die schwarze Kurve zeigt die gemessene Austrittsarbeitsänderung, die blaue Kurve die numerische Ableitung nach der Zeit, die rote Kurve zeigt zum Vergleich die entsprechende TDS-Kurve.

In Fällen, in denen die Austrittsarbeitsänderung proportional zur Adsorbatbedeckung ist, ist die Ableitung $d\Delta\Phi/dt$ proportional zur Desorptionsrate $-d\Theta/dt$. (Wegen der konstanten Heizrate sowohl der TDS- als auch der $\Delta\Phi$ -Desorptions-Messung ($T = T_0 + \beta t$) überträgt sich diese Eigenschaft auf die entsprechenden Ableitungen nach der Temperatur, $-d\Theta/dT \sim d\Delta\Phi/dT$). Um diese Proportionalität für das vorliegende System nachzuweisen, sind in Abbildung 20 zusätzlich zur gemessenen Austrittsarbeitsänderung die zugehörigen Desorptionsraten aus der entsprechenden TDS-Messung und die numerisch aus den Meßdaten berechnete Ableitung der Austrittsarbeitsänderung eingezeichnet.

Die Desorption aus den beiden niedrigsten molekularen CO-Bindungszustän-

den α_1 und α_2 ändert die Austrittsarbeit praktisch nicht. Erst mit der Desorption von α_3 nimmt die Austrittsarbeit, ausgehend vom Anfangswert von 780 mV, auf einen Wert von 400 mV ab. Genau der gleiche Wert der Austrittsarbeit wurde oben durch Adsorption bei 500 K erreicht. Die mit den β -Bindungszuständen verknüpfte Änderung der Austrittsarbeit ist also von der Art der Präparation unabhängig. Oberhalb von 500 K folgt die Ableitung der Austrittsarbeit im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Verlauf der Desorptionsrate, in diesem Bereich ist das effektive Dipolmoment der adsorbierten CO-Moleküle also wie schon bei der Adsorptionsmessung konstant.

CO-Adsorptionsisothermen. Die Messungen der Austrittsarbeit während der Adsorption und der Desorption haben gezeigt, daß $\Delta\Phi$ für CO, das in den β -Zuständen gebunden ist, ausschließlich eine Funktion der adsorbierten Stoffmenge ist. Außerdem liegt hier der besonders günstige Fall vor, daß $\Delta\Phi$ nicht nur eindeutig, sondern sogar linear von der Bedeckung abhängig ist (ähnliche Verhältnisse findet man z. B. für die CO-Adsorption auf der Nickel-(111)-Oberfläche [CSE73]). Für die Adsorption bei Temperaturen, bei denen nur Adsorption in die β -Zustände auftritt, kann die Messung von $\Delta\Phi$ daher direkt als Bedeckungsmaß verwendet werden. Damit ist es möglich, den adsorbierten CO-Film thermodynamisch, d. h. im Gleichgewicht mit einer CO-Gasphase zu untersuchen.

Im Experiment gibt man die Temperatur der Oberfläche und den Druck der CO-Gasatmosphäre vor und mißt die sich im Gleichgewicht einstellende Bedeckung durch die zugehörige Austrittsarbeitsänderung. Die Messung erfolgte in mehreren Serien, wobei für jede Serie die Temperatur konstant gehalten und der CO-Druck in diskreten Schritten erhöht wurde. Abbildung 21 zeigt die Messung einer solchen Adsorptionsisotherme anhand der aufgezeichneten Rohdaten. Nach jeder sprunghaften Erhöhung des CO-Drucks kann man das Ansteigen der Austrittsarbeit bis zur Einstellung der neuen Gleichgewichtsbedeckung verfolgen: der Wert der Austrittsarbeit, der sich dann eingestellt hat, wird abgelesen und in den $\Delta\Phi$ -p-Graphen eingetragen; er bildet einen Punkt der Isothermenschar in Abb. 23. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellen kann, wird durch die Flächenstoßrate des Gases beim gegebenen Druck limitiert, das schränkt den zugänglichen Druckbereich auf Werte $> 10^{-9}$ mbar ein, da bei noch langsamerer Adsorption Driftfehler und konkurrierende Adsorption, z. B. von H_2O aus dem Restgas, das Meßergebnis zunehmend verfälschen. Nach oben ist der zugängliche Druckbereich durch

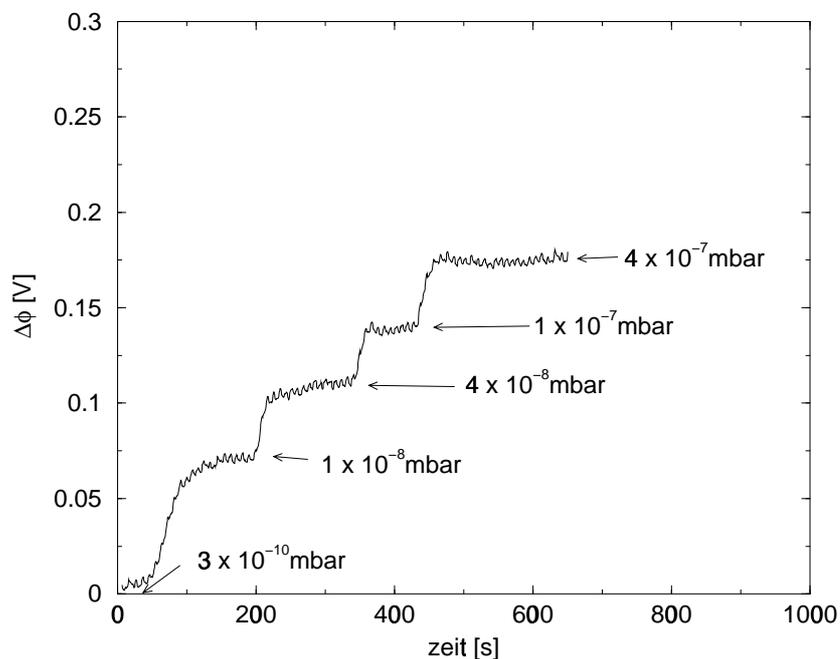


Abbildung 21: Rohdaten der $\Delta\Phi$ -Messung bei 740 K

Nach jeder Erhöhung des CO-Drucks steigt die Austrittsarbeit zunächst an und erreicht dann einen stabilen Gleichgewichtswert. Die Höhe der Austritts-arbeitsstufen wird abgelesen und bildet mit dem zugehörigen CO-Druck ein Wertepaar für die 740 K-Isotherme in Abb. 22.

das Auftreten von nicht reversibel verlaufenden Nebenreaktionen und der damit einhergehenden Vergiftung der Oberfläche für die β -CO-Adsorption ebenfalls begrenzt. Ab einer Dosis von etwa 100 L treten solche Effekte auf, daher ist bei einem Gasdruck von 10^{-6} mbar die Meßdauer auf ungefähr 100 Sekunden begrenzt, Messungen mit höheren Drücken sind nicht mehr zuverlässig durchführbar. Indirekt wirkt sich diese Beschränkung der zugänglichen Drücke auf den untersuchbaren Temperaturbereich für die Adsorption in die β -Zustände aus. Unterhalb von 580 K ist die Einstellung der Gleichgewichte zu langsam, oberhalb von 740 K gewinnen nichtreversible Nebenreaktionen zunehmend an Einfluß (vgl. Abb. 14).

Da bei den gewählten Temperaturen und Drücken nur Adsorption in die β -Zustände auftritt, ist die maximal mögliche Austrittsarbeitänderung 0.4 V. Die gemessenen Austrittsarbeitänderungen wurden mit dem oben angege-

benen Dipolmoment in Absolutbedeckungen umgerechnet. Die maximal erreichte Bedeckung betrug 0.24 ML, das entspricht 95% der maximalen Bedeckung der β -Zustände. Um die gemessenen Daten leicht mit verschiedenen Adsorptionsmodellen vergleichen zu können, ist in Abb. 22 die Bedeckung relativ zur Maximalbedeckung ($\tilde{\Theta} = \Theta/\Theta_{max}$, $\Theta_{max}=0.25$ ML) über dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Gleichgewichtsdrucks ($\ln P/P_0$, $P_0 = 1$ bar) aufgetragen.

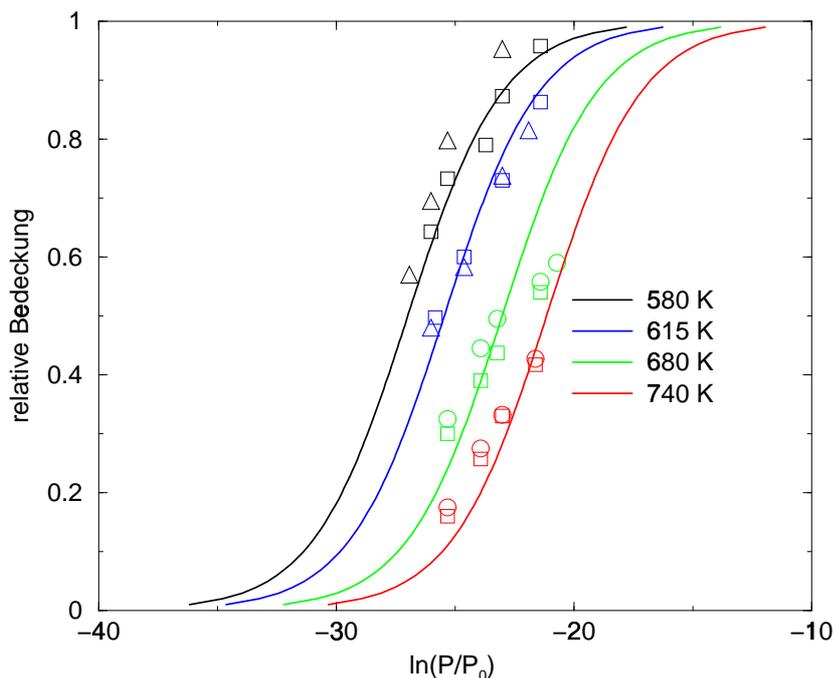


Abbildung 22: Langmuir-Isothermen 2. Ordnung

Die markierten Punkte wurden mittel Gl.(7) aus $\Delta\Phi$ -Daten bestimmt. Die durchgezogenen Kurven zeigen an die Meßdaten angepasste Langmuir-Isothermen

Modellierung. Die Langmuir-Isotherme zweiter Ordnung ist das einfachste Adsorptionsmodell für die dissoziative Chemisorption. Ausgangspunkt zur Ableitung dieser Isotherme ist die Gleichheit der chemischen Potentiale von Adsorbat und dem (als ideal betrachteten) koexistierenden Gas. Das Adsorbat wird dabei als wechselwirkungsfreies 2D-Gittergas mit der Bindungs-

energie u_0 ¹⁰ angenommen. Aus der Entropie des Gittergases [Kit69] und dem chemischen Potential des idealen Gases bei fester Temperatur erhält man¹¹

$$2\mu_{ads} = 2u_0 - 2RT \ln\left(\frac{1}{\tilde{\Theta}} - 1\right) = \mu_0(T) + RT \ln(P/P_0) = \mu_{gas}. \quad (8)$$

Daraus folgen die bekannten Formeln für Gleichgewichtsdruck und Bedeckung [Chr91]:

$$\sqrt{P/P_0} e^{\frac{1}{2} \frac{(\mu_0 - 2u_0)}{RT}} = \sqrt{KP/P_0} = \frac{\tilde{\Theta}}{1 - \tilde{\Theta}}$$

$$\tilde{\Theta} = \frac{\sqrt{KP/P_0}}{1 + \sqrt{KP/P_0}}.$$

Der Faktor Zwei tritt auf, da ein Gasmolekül in zwei adsorbierte Teilchen dissoziiert, μ_0 ist das chemische Potential des idealen Gases beim Druck P_0 . Die Differenz $2u_0 - \mu_0$ kann aus experimentellen Daten durch den Druck bei halber Bedeckung bestimmt werden, dort ist

$$RT \ln(P/P_0)|_{\Theta=0.5} = 2u_0 - \mu_0.$$

Die isostere Wärme ist einfach:

$$q_{st} = RT^2 \left[\frac{d \ln P}{dT} \right]_{\Theta} = -(2u_0 - \mu_0) + T \frac{d\mu_0}{dT}.$$

Für nicht zu große Temperaturintervalle ist der rechte Term meistens vernachlässigbar. Abbildung 22 zeigt die gemessenen Daten und eine Schar von Langmuir-Isothermen mit $q_{st} = 2u_0 - \mu_0 = -130$ kJ/mol. Obwohl die Langmuir-Isothermen das gemessene Verhalten grundsätzlich richtig beschreiben, ist die Übereinstimmung der Meßdaten mit den eingezeichneten Kurven an einigen Stellen nur mäßig: Insgesamt ist die Steigung der

¹⁰Kleine Buchstaben bezeichnen Größen pro Teilchenzahl bzw. mol

¹¹Die Dissoziation von CO führt strenggenommen auf ein zweikomponentiges Adsorbatsystem aus C und O-Atomen. Die Desorption erfolgt jedoch ausschließlich über die Rückbildung von Kohlenmonoxid. Wir haben daher nur mit Gleichgewichten der Form $\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{O}$ zu tun, dadurch tritt für das Adsorbat lediglich das mittlere chemische Potential $\mu_{C/O} = \frac{1}{2}\mu_C + \frac{1}{2}\mu_O$ auf und die Adsorption von CO kann wie die eines dissoziierten Einkomponentensystems behandelt werden. Zur Konfigurationsentropie tritt ein Mischungsentropiebeitrag von $s = R \ln 2$ hinzu, der jedoch von Θ unabhängig ist und daher bei der Berechnung der Isotherme vernachlässigt werden kann.

Langmuir-Isothermen zu groß, und die horizontalen Abstände der Kurven untereinander (die den isotheren Wärmen entsprechen) passen nicht vollständig zu den Meßdaten. Die Meßdaten zeigen im Vergleich zu den Langmuir-Isothermen einen geringeren Anstieg der Bedeckung mit wachsendem Druck. Dies deutet daraufhin, daß die Bindungsenergie und damit die Adsorptionswärme bedeckungsabhängig ist und mit wachsender Bedeckung abnimmt. Aus der genaueren Analyse der TDS-Daten der β -Zustände weiter unten wird sich ergeben, daß die Desorptionsenergie eine ähnliche Bedeckungsabhängigkeit aufweist. Für die Desorptionsenergie beträgt der Unterschied zwischen Anfangs- und Endbedeckung 18 kJ/mol (vgl. Abb. 27, Seite 66).

Die erhaltenen Meßwerte lassen sich jedoch gut mit einer modifizierten Langmuir-Isotherme zweiter Ordnung vom Temkin-Typ in Übereinstimmung bringen. Im Unterschied zur einfachen Langmuir-Adsorption wird dabei die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie durch einen linearen Beitrag berücksichtigt. Die zu Gl.(8) analoge Beziehung lautet:

$$2\mu_{ads} = 2(u_0 - b\tilde{\Theta}) - 2RT \ln\left(\frac{1}{\tilde{\Theta}} - 1\right) = \mu_0(T) + RT \ln(P/P_0) = \mu_{gas} \quad (9)$$

Die durchgezogenen Kurven in Abb. 23 wurden durch Anpassen von

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{1}{RT} (2(u_0 - b\tilde{\Theta}) - \mu_0) - 2 \ln\left(\frac{1}{\tilde{\Theta}} - 1\right) \quad (10)$$

erhalten. Dabei ist $P_0=1$ bar, die isostere Wärme bei der Bedeckung null ist $-(2u_0 - \mu_0)$ und b der Koeffizient, der die lineare Abhängigkeit der isotheren Wärme von der Bedeckung beschreibt. $\tilde{\Theta}$ ist die auf die Maximalbedeckung in den β -Zuständen skalierte Bedeckung $\tilde{\Theta} = \Theta/0.25$ ML. Die eingezeichneten Kurven haben folgende Parameterwerte:

Temperatur [K]	580 (schwarz)	615 (blau)	680 (grün)	740 (rot)
$-(2u_0 - \mu_0)$ [kJ/mol]	140	140	140	140
$2b$ [kJ/mol]	8	15	25	30

Der Koeffizient b ist von der Temperatur abhängig. Daher wurden die isotheren Wärmen bei $\tilde{\Theta} = 0.5$ aus den entsprechenden Druckdifferenzen gemäß

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

bestimmt. Die isosteren Wärmen bei halber Bedeckung betragen 186 kJ/mol (580, 615 K), 185 kJ/mol (615, 680 K) und 160 kJ/mol (680, 740 K). Diese Werte für die isostere Wärme weichen etwas von der Desorptionsenergie (200 kJ/mol, s.u.) ab, für die beiden ersten Werte beträgt die Abweichung 8%, für den dritten Wert 20 %.

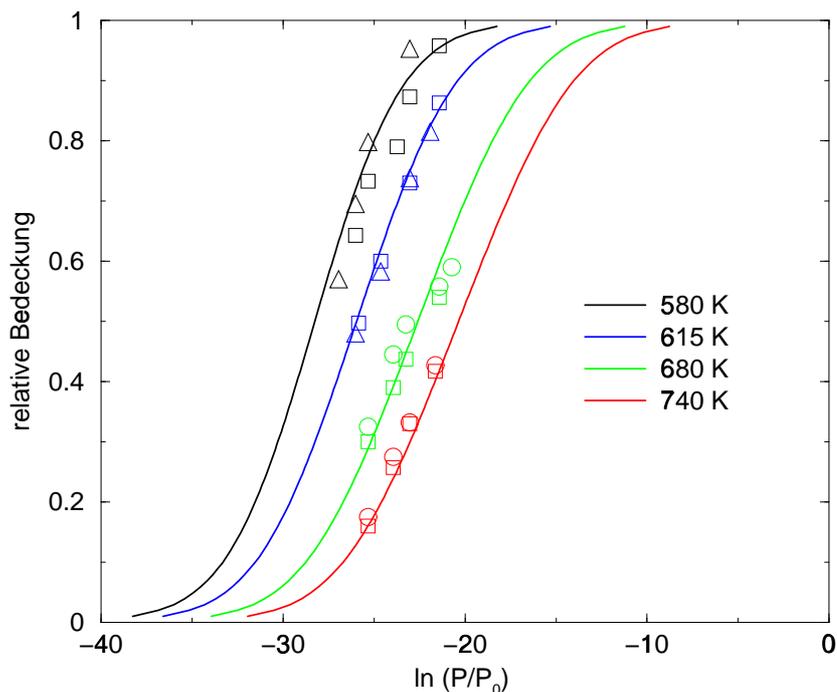


Abbildung 23: Adsorptionsisothermen von CO bei 580 - 740 K. Die markierten Punkte wurden mittels Gl. (7) aus $\Delta\Phi$ -Daten bestimmt. Die durchgezogenen Kurven zeigen an die Meßdaten angepaßte Isothermen vom Temkin-Typ [TP40] nach Gl. (10), die zugehörigen Parameterwerte sind in der Tabelle auf Seite 59 zusammengefaßt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Adsorptionskinetik der β -Zustände

Aus den mittels TDS-Messungen bestimmten Bedeckungsgrad-Dosis-Kurven für die Adsorption bei 500 K (siehe Abb. 19) läßt sich durch numerische Differentiation der Haftkoeffizient s entnehmen. Für Bedeckungen bis etwa 0.1 ML ist der Haftkoeffizient konstant, aus dem linearen Anstieg in diesem Bereich bestimmt man einen Anfangshaftkoeffizienten s_0 von 0.85. Die Unabhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung weist auf eine Vorläuferzustands- oder Precursor-Kinetik für die Adsorption hin. In Abb. 24 ist der relative Haftkoeffizient s/s_0 als Funktion der relativen Bedeckung $\tilde{\Theta} = \Theta/\Theta_{max}$ aufgetragen. Θ_{max} ist dabei die maximale Bedeckung bei 500 K von 0.25 ML. Bereits ohne weitere Analysen ist zu erkennen, daß der Verlauf des Haftkoeffizienten nicht mit einem einfachen Langmuir-Verhalten - weder für molekulare ($s \approx 1 - \tilde{\Theta}$) noch für dissoziative ($s \approx (1 - \tilde{\Theta})^2$) Adsorption - zu beschreiben ist.

Auch das von Kisliuk entwickelte Adsorptionsmodell [Kis57], [Kis58], das den Einfluß eines Precursors auf den Haftkoeffizienten für ein ungeordnetes Gittergassystem beschreibt, ergibt weder für molekulare noch für atomare Adsorption eine befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. In beiden Fällen wird zwar der konstante Haftkoeffizient bei kleinen Bedeckungen gut reproduziert, der drastische Rückgang der Haftwahrscheinlichkeit bei etwa der Hälfte der maximalen Bedeckung wird jedoch nicht richtig beschrieben.

Das von King und Wells [KW74] entwickelte modifizierte Kisliuk-Modell läßt sich jedoch gut an die gemessenen Daten anpassen. In diesem Modell wird die Anzahl der für eine Dissoziation notwendigen Paare von freien Plätzen durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und eine damit einhergehende Ordnung des Adsorbats gegenüber der des ungeordneten Systems drastisch verringert. Neben einem Parameter K , der die Lebensdauer des Precursor-Zustands beschreibt, wird der Verlauf von s/s_0 durch die Wahrscheinlichkeit Θ_{00} für das Auftreten von zwei benachbarten freien Plätzen bestimmt:

$$\Theta_{00} = 1 - \tilde{\Theta} - \frac{2\tilde{\Theta}(1 - \tilde{\Theta})}{1 + \sqrt{(1 - 4\tilde{\Theta}(1 - \tilde{\Theta}))B}}$$

$$\frac{s}{s_0} = \frac{1}{1 + K\left(\frac{1}{\Theta_{00}}\right) - 1}. \quad (11)$$

Der Grad der Ordnung des Gittergases wird durch den Ordnungs-Parameter B (short range order parameter) bestimmt: $B=1$ entspricht dem perfekt geordneten, $B=0$ dem völlig ungeordneten Zustand. K beschreibt den Einfluß der Lebensdauer des Precursorzustands, $K=1$ entspricht dabei einer Kinetik ohne Precursor, mit kleineren Werten von K nimmt die Verweildauer des Precursors und damit der Einfluß auf den Haftkoeffizienten zu. Anpassen der Gleichung (11) an die Daten liefert $B=0.915$ und $K=0.043$.

Die gute Approximation des gemessenen Haftkoeffizienten (vgl. Abb. 24) durch dieses Modell bestätigt den Befund aus den LEED- und den TDS-Messungen: Bei 500 K ist die CO-Adsorption in die β -Zustände dissoziativ und erfolgt in die geordneten Oberflächen-Phasen (1x2) und c(2x4).

3.3.2 Desorptionskinetik der β -Zustände

Die Desorptionsspektren der β -Zustände zeigen drei unterschiedliche Bereiche, die oben zur Übersicht als β_1 bis β_3 bezeichnet wurden. Der bei hoher Bedeckung auftretende β_1 -Zustand mit einem Maximum bei 660 K zeigt eine gemeinsame Anstiegsflanke. Auf dieser Anstiegsflanke genügt die Desorptionsrate der Wigner-Polanyi-Gleichung Gl. (4) nullter Ordnung mit bedeckungsunabhängiger Desorptionsenergie und konstantem Frequenzfaktor.

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{RT}\right) \quad (12)$$

Die Anpassung von Gl.(12) an diese gemeinsame Anstiegsflanke (vgl. Abb. 25) führt auf eine Desorptionsenergie von 185 kJ/mol. Aus der gleichen Abbildung lassen sich die Bedeckungsgrad-Temperatur-Wertepaare ablesen, an denen sich die Desorptionsordnung ändert. Wie Nagai [Nag85] gezeigt hat, ist dieser Verlauf der Desorptionskurve typisch für Systeme, bei denen die Teilchen aus einem Zweiphasenkoexistenzgebiet heraus desorbieren: mit wachsender Desorption ist irgendwann die dichtere Phase erschöpft, und die Desorptionsordnung ändert sich sprunghaft. Solange beide Phasen koexistieren, erfolgt die Desorption aus der ungeordneten Phase, der Phasenübergang ist also der Desorption vorgelagert. Da die ungeordnete Phase eine höhere Energie als die geordnete besitzt, hat sie gleichzeitig die niedrigere

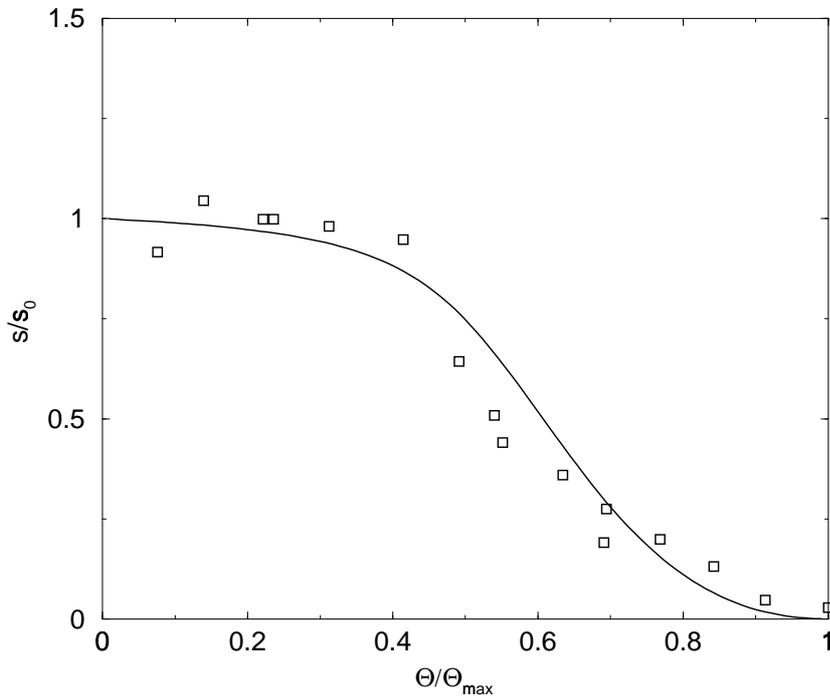


Abbildung 24: Kinetik der CO-Adsorption: Kisliuk-Modell

Der aus den Integralen der TDS-Kurven bestimmte relative Haftkoeffizient s/s_0 (vgl. Abb. 19) und die durch Anpassen von B und K erhaltene beste Approximation nach Gl.(11) (durchgezogene Linie). Θ_{\max} ist die maximale Bedeckung der β -Zustände und beträgt 0.25 ML. Die Parameterwerte sind $B=0.915$ und $K=0.043$.

Desorptionsenergie. Der zugrundeliegende Phasenübergang wurde oben bereits durch LEED-Intensitätsmessungen (vgl. Abb. 18) während der Desorption identifiziert: die beiden geordneten Phasen (1x2) und c(2x4) zeigen einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Die aus den LEED-Messungen bestimmten Übergangstemperaturen liegen geringfügig über denen der Punkte a-d, da im LEED-Experiment auch kurzreichweitige Korrelationen noch zu einer Streuintensität führen.

Für niedrige Bedeckungen desorbiert CO aus dem ungeordneten Gittergaszustand. In diesem Bereich folgt die Desorptionsrate, wie sich in Abb. 26 erkennen läßt, einer einfachen Desorptionskinetik zweiter Ordnung. Diese Kinetik zweiter Ordnung führt zu dem Schluß, daß für die β -Zustände, abgesehen

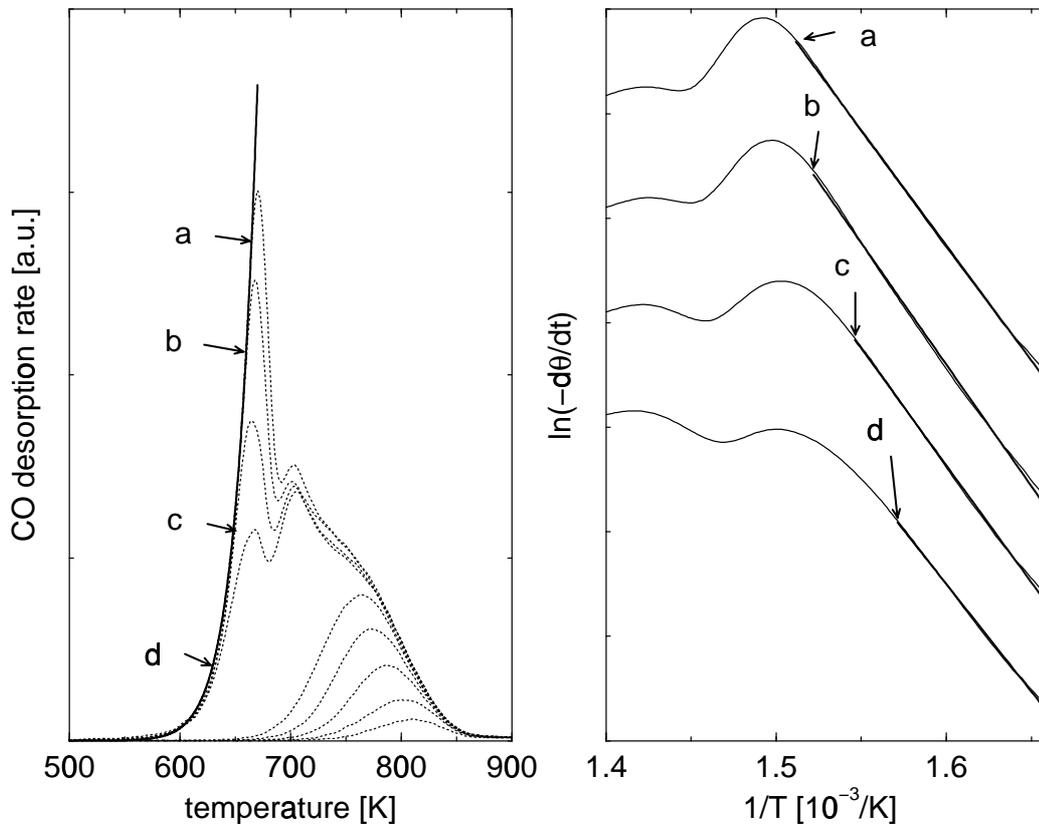


Abbildung 25: Kinetik nullter Ordnung des β_1 -Zustands

Die linke Abbildung zeigt die gemessenen Desorptionsraten zusammen mit der angepaßten Ratengleichung nullter Ordnung. Der Wert der Desorptionsenergie E_{des} beträgt 185 kJ/mol . Auf der Anstiegsflanke sind die Punkte markiert, an denen eine Änderung der Desorptionsordnung auftritt. Die rechte Abbildung zeigt dieselben Meßdaten, jedoch ist der Logarithmus der Rate über der reziproken Temperatur aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind die Kurven für verschiedene Anfangsbedeckung in y-Richtung verschoben. Der Bereich der Desorption nullter Ordnung zeigt sich im linearen Verlauf der Kurven zwischen der Anfangstemperatur und den Punkten a-d.

vom schon beschriebenen Einfluß des Phasenübergangs, die Rekombination von adsorbierten C- und O-Atomen zum CO-Molekül der ratenbestimmende Schritt ist und liefert damit einen weiteren Beleg für die CO-Dissoziation in den β -Zuständen.

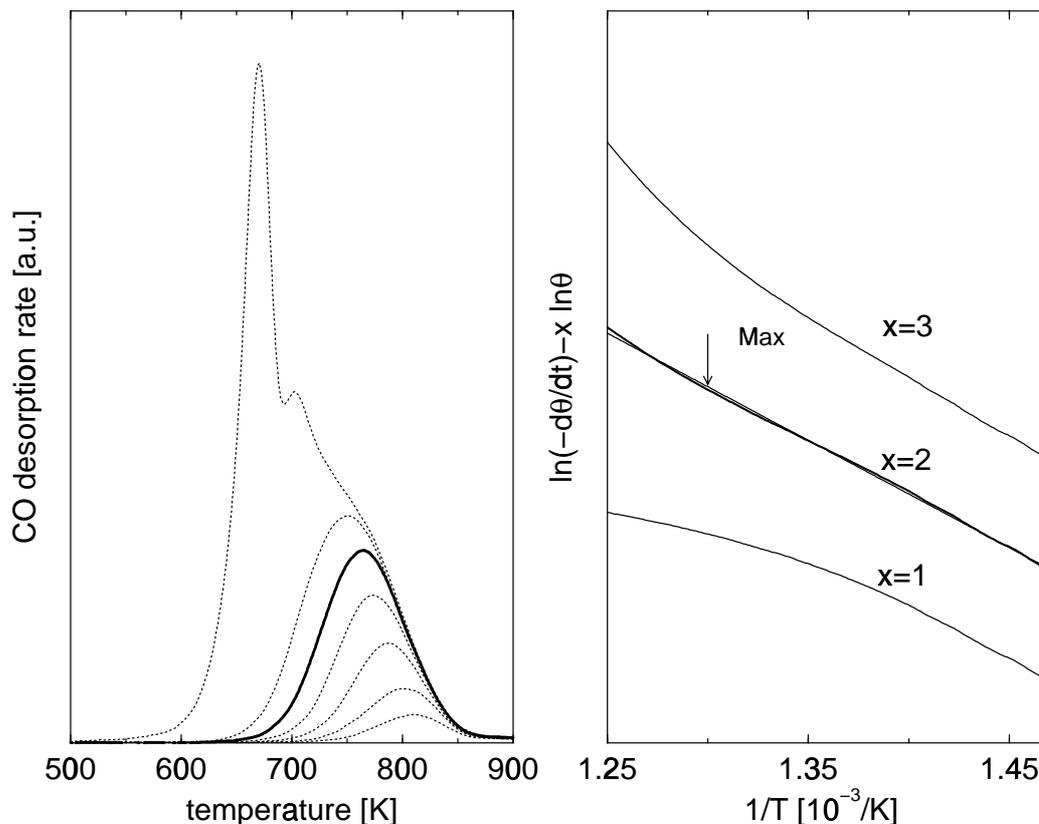


Abbildung 26: Kinetik zweiter Ordnung des β_3 -Zustands

Die linke Abbildung zeigt die gemessenen Desorptionsraten der dissoziierten Zustände. Bei niedrigen bis mittleren Anfangsbedeckungen folgt die Desorption einer Kinetik 2. Ordnung. Dies wird im rechten Teilbild anhand der Arrhenius-Auftragung für die im linken Bild markierte Kurve demonstriert. Dort ist der Methode von D. A. King folgend [KW74] die Größe $\ln |d\Theta/dt| - x \ln(\Theta)$ für die Ordnungen $x = 1, 2$ und 3 aufgetragen. Die Kurven sind der besseren Übersicht wegen in y -Richtung verschoben. Nur für $x = 2$ ergibt sich im gesamten Temperaturbereich eine Gerade, der Punkt des Desorptionsmaximums ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Im mittleren Bedeckungsbereich der β -Zustände sind die TDS-Daten nicht durch Gl.(4) mit konstantem E_{des} und ν_m beschreibbar. Dies ist nicht verwunderlich, da zur Ausbildung der geordneten Überstrukturen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der Größenordnung RT_{krit} von ca. 5.5 kJ/mol

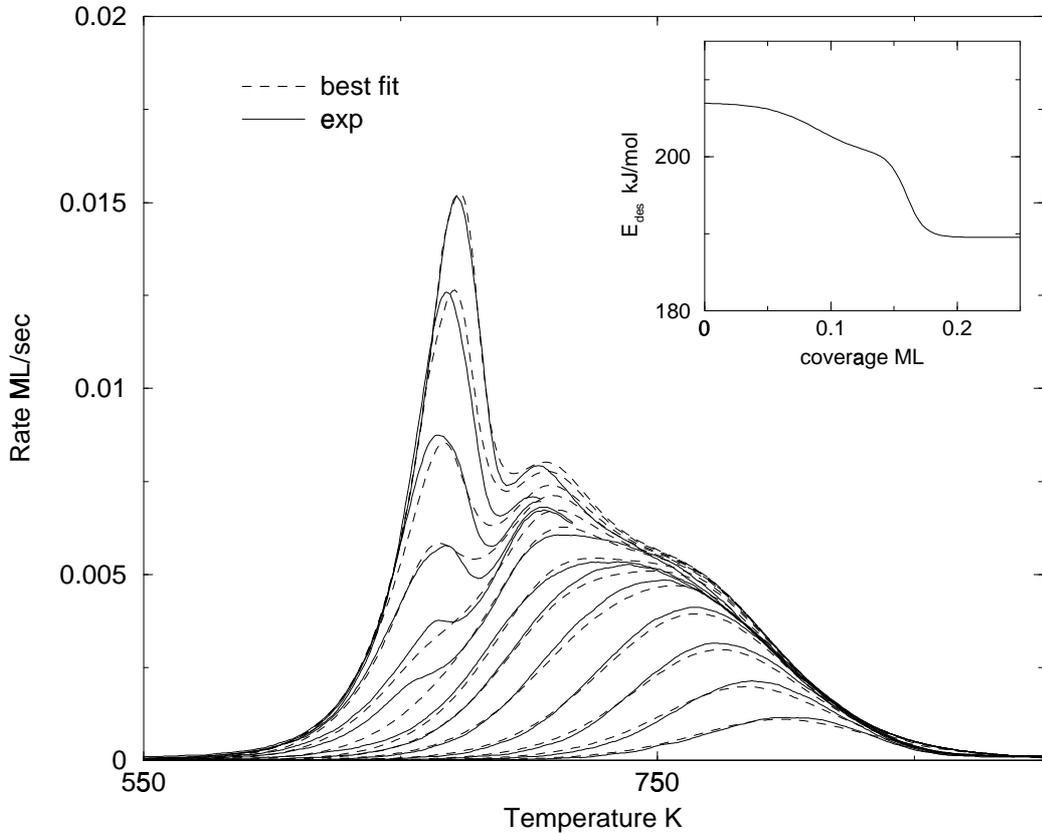


Abbildung 27: Kinetik der Desorption: Simulation der β -Zustände Gemessene CO-Desorptionsraten der dissoziierten Zustände (durchgezogene Linien) und durch Integration der Wigner-Polanyi-Gleichung und Anpassen der Desorptionsenergiefunktion $E_{des}(\Theta)$ berechnete Raten (gestrichelte Linien). Die oben rechts eingefügte Grafik zeigt den Verlauf der so bestimmten Desorptionsenergie. Die Details der Berechnung werden im Text erläutert.

auftreten müssen (T_{krit} , die kritische Temperatur der $c(2 \times 4)$ -Phase, liegt bei ungefähr 660 K). Eine Möglichkeit, das Desorptionsverhalten des Systems in diesem Fall zu charakterisieren, besteht darin, daß man die Form von Gl.(4) beibehält, E_{des} und ν_m aber als von Bedeckung und Temperatur abhängige Funktionen ansieht. In der Literatur ([HK84], [KW74]) findet sich eine Fülle von graphischen Verfahren, um aus den gemessenen Daten die Funktionen $E_{des}(\Theta, T)$ und $\nu_m(\Theta, T)$ zu extrahieren. Die direkteste Methode ist jedoch, Gl.(4) für gegebene $E_{des}(\Theta, T)$ und $\nu_m(\Theta, T)$ zu integrieren und

dann $E_{des}(\Theta, T)$ in einer Anpaß-Prozedur durch Vergleich mit den gemessenen Spektren zu bestimmen. Auch diese Methode ist allerdings nicht völlig frei von Willkür, da im Prinzip *zwei* unabhängige Funktionen von Θ und T frei gewählt werden können, um *eine* gegebene Funktion zu bestimmen. Man ist daher auf Plausibilitätsbetrachtungen angewiesen, um mögliche Anpaßfunktionen einzugrenzen. Die Abbildung 27 zeigt den nach diesem Verfahren gewonnenen Verlauf der Desorptionsenergie zusammen mit den daraus berechneten Desorptionsraten. Die folgenden Annahmen liegen dem Modell zugrunde:

1. Die Desorption erfolgt ab dem Abknicken von der gemeinsamen Anstiegsflanke nach einer Kinetik zweiter Ordnung.
2. Der Frequenzfaktor ist nicht bedeckungsabhängig und zu $1/T$ proportional (dies ist die einfachste funktionale Form für ν , die sich aus der Theorie des Übergangszustands ergibt [Chr91]).
3. Die Desorptionsenergie E_{des} ist nicht temperaturabhängig, sondern allein eine Funktion der Bedeckung Θ .

Die so erreichte Übereinstimmung zwischen durch Integration von Gl.(4) bestimmten und gemessenen Spektren ist recht gut. Lediglich das schwache Maximum im β_1 -Zustand bei Bedeckungen unterhalb von 0.17 ML wird nicht reproduziert. Wie der LEED-Intensitätsverlauf in Abb. 18 zeigt, ist dieses Maximum mit dem Phasenübergang der $c(2 \times 4)$ -Struktur in die ungeordnete Gittergasphase verknüpft. Für große und für geringe Bedeckungen ergeben sich im Rahmen der Fehler die gleichen Desorptionsenergien wie oben nach der einfachen Anstiegsflanken-Methode ermittelt. Der Verlauf der Desorptionsenergie mit wachsender Bedeckung zeigt eine deutliche Abnahme in dem Bedeckungsbereich, in dem aus der $c(2 \times 4)$ - die $p(1 \times 2)$ -Phase gebildet wird (vgl. Abb. 17 oben). Dies ist eine Folge der repulsiven Wechselwirkungen $V_{(10)}$ zwischen nächsten Nachbarn in $[1-210]$ -Richtung. Diese Wechselwirkung stabilisiert die $c(2 \times 4)$ -Phase bei niedrigen Bedeckungen. Mit Auffüllen der freien Plätze dieser Phase zur $p(1 \times 2)$ -Struktur müssen jedoch in dieser Richtung benachbarte Bindungsplätze besetzt werden. Das schematische Strukturmodell (Abb. 28) illustriert diese Verhältnisse.

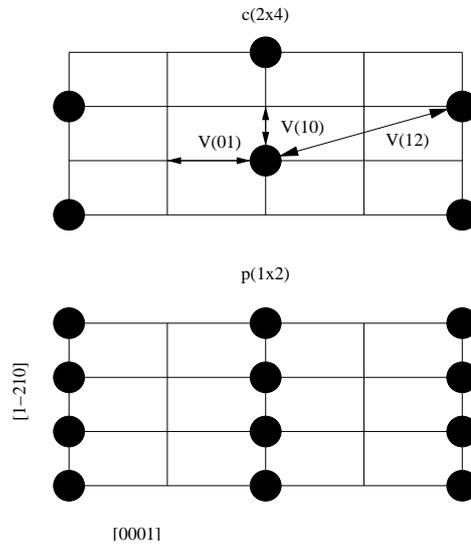


Abbildung 28: Schema der CO-Adsorptionsplätze
Bindungsplätze in der c(2x4)- und (1x2)-Phase; die repulsive Wechselwirkung $V_{(10)}$ ist für die Zunahme der Desorptionsenergie bei $\Theta \approx 0.125$ ML verantwortlich. $V_{(01)}$ ist ebenfalls repulsiv.

3.3.3 Existenzbereiche der verschiedenen CO-Phasen

Aus den Ergebnissen der LEED- und TDS-Messungen lassen sich die Existenzbereiche der geordneten β -Überstrukturen (1x2) und c(2x4) sowie der ungeordneten Gittergasphase voneinander abgrenzen.

Für die Adsorptionstemperatur von 500 K wurden die LEED-Intensitäten der Überstrukturreflexe über den gesamten Bedeckungsbereich ($0 \leq \Theta \leq 0.25$ ML) vermessen (vgl. Abb. 17). Die c(2x4)-Struktur ist bei einer Bedeckung von 0.15 ML optimal ausgebildet. Für kleinere Bedeckungen nimmt der Ordnungsgrad des CO-Films kontinuierlich ab, unterhalb von 0.07 ML liegt nur noch ein ungeordnetes Gittergas vor. Oberhalb von 0.15 ML koexistiert die c(2x4)-Phase mit der (1x2)-Phase, die ab 0.21 ML ausschließlich vorliegt. Die „Phasengrenze“ in einem (Θ, T)-Diagramm (Abb. 29) liegt dort, wo die koexistierenden Phasen den gleichen Anteil an der Gesamtbedeckung haben. Daraus ergibt sich ein Bedeckungsbereich von 0.12 bis 0.18 ML, in dem die Intensität der c(2x4)-Reflexe 50 % ihres Maximalwerts überschreitet. Bei hohen Temperaturen kommt es für beide geordneten Phasen zu

einem Übergang in das ungeordnete Gittergas. Dieser Übergang zeigt sich sowohl in temperaturabhängigen LEED-Messungen (Abb. 18) als auch in der Änderung der Desorptionsordnung in den TDS-Signalen. Die zugehörigen (Θ, T) -Wertepaare im oberen Teil des Diagramms wurden den TDS-Messungen (Abb. 25) entnommen. Für die vertikalen Phasengrenzen wurden keine Messungen durchgeführt. Die in der Abbildung skizzierten Verläufe lehnen sich an das typische Phasenverhalten von Ising-Systemen (vgl. z.B. [DEP75]) an.

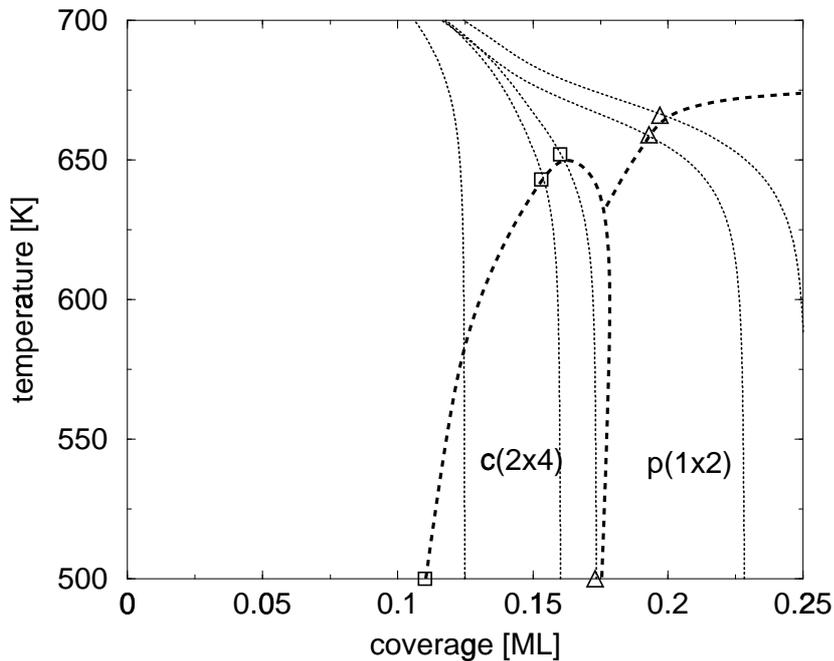


Abbildung 29: Schematisches CO-Phasendiagramm

Aus den gemessenen TDS-Kurven aus Abbildung 12 lassen sich durch Integration Bedeckungs-Temperatur-Kurven gewinnen. Mit Hilfe dieser $\Theta(T)$ -Kurven kann man verfolgen, wie die Bedeckung während der TDS-Messung ausgehend von der Anfangsbedeckung mit wachsender Temperatur abnimmt. Im schematischen Phasendiagramm in Abbildung 29 sind die entsprechenden Verläufe für Anfangsbedeckungen von 0,12, 0,16, 0,17, 0,23 und 0,25 ML CO als punktierte Linien eingezeichnet. Anhand dieser Darstellung wird klar, warum während des TDS-Experiments keine (1×2) - $c(2 \times 4)$ -Phasenumwand-

lung beobachtet wurde. Die Desorptionskurven für hohe Bedeckung verlassen das (1x2)-Phasengebiet erst bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur der c(2x4)-Phase von etwa 650 K. Beendet man die Desorption aus den vollbesetzten β -Zuständen jedoch zwischen 660 und 690 K, so gelangt man durch Abkühlen von oben in das c(2x4)-Phasengebiet.

3.3.4 Dissoziation: Einfluß der kristallographischen Orientierung

Wie in der einleitenden Literaturübersicht bereits erörtert, findet auf der Re(0001)-Oberfläche dissoziative Adsorption von CO ausschließlich an Defektplätzen statt. Bei der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche deuten jedoch alle hier erhaltenen experimentellen Befunde auf die Dissoziation des CO-Moleküls in den β -Zuständen hin:

1. Im TDS-Experiment (und in den gemessenen Adsorptionsisothermen) zeigt sich eine gegenüber den molekularen α -Zuständen erhöhte Bindungsenergie von 185-207 kJ/mol für die β -Zustände. Diese Bindungsenergie entspricht der, die Ducros et al. ([HDPC77], [Duc83]) für an Defekten dissoziiert gebundenes CO auf der Re(0001)-Oberfläche bestimmt haben.
2. Die Desorption aus den β -Zuständen erfolgt nach einer Kinetik 2. Ordnung, der ratenlimitierende Schritt ist also die Rekombination von adsorbierten C- und O-Atomen zum CO-Molekül.
3. Die Adsorption bei 500 K zeigt ebenfalls eine (durch einen Precursor modifizierte) Kinetik zweiter Ordnung.
4. Die Isothermen für die Besetzung der β -Zustände lassen sich durch Temkin-Isothermen zweiter Ordnung beschreiben. Die zugrundeliegende Gleichgewichtsreaktion ist $\text{CO}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$.
5. Die beobachteten LEED-Strukturen mit c(2x4) und p(1x2) Symmetrie können bei gemessenen CO-Dosen nur auftreten, wenn CO in diesen Strukturen dissoziiert vorliegt (vgl. die Diskussion zum Haftkoeffizienten).

Die Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche ist damit die erste niedrigindizierte Rheniumoberfläche, für die dissoziative Adsorption von CO auftritt. Wie die Bildung von

Überstrukturen aus dissoziiert gebundenem CO zeigt, findet die Adsorption hier nicht an Defekten, sondern auf der gesamten Oberfläche statt. Die Fähigkeit von niedrig indizierten Rheniumoberflächen zur CO-Dissoziation ist also von der kristallographischen Struktur abhängig. Eine solche Abhängigkeit ist für Metalle in der Mitte der 3d-, 4d- und 5d-Periode die Regel.

Die Ursache dieser Strukturabhängigkeit liegt im Einfluß der Geometrie auf die lokalen Zustandsdichten der d-Elektronen. Die Berechnung dieser lokalen Zustandsdichten ist seit einigen Jahren mittels Dichtefunktional-Rechnungen (DFT) möglich. In einer Reihe von Arbeiten haben Norskov und Hammer die Bindung von CO auf verschiedenen Metalloberflächen [HMN96] und den Einfluß von mechanischen Spannungen [MHN98] auf die Dissoziationsbarrieren untersucht. Eine Übersicht und weitere Quellenangaben findet man in [AB⁺06].

Kern der zweiten Arbeit ist die Berechnung der Aktivierungsbarriere für die CO-Dissoziation als Funktion der Dehnung der Oberfläche. Von allgemeinerer Bedeutung als dieses spezielle Problem sind die in der Diskussion mitgeteilten systematischen Einsichten aus dieser Arbeit. Die Fähigkeit einer Metalloberfläche zur CO-Dissoziation hängt von der lokalen Zustandsdichte der d-Band Elektronen in der Umgebung der Fermi-Energie ab. Unterschiedliche chemische Umgebungen (Koordinationen) des Adsorptionsplatzes führen zu Veränderungen dieser Zustandsdichte und damit zu einem geänderten Dissoziationsvermögen für CO. Dieser Einfluß der Koordination läßt sich grob durch die Verschiebung des d-Bandmittelpunkts ϵ_d beschreiben. Eine Verringerung der Koordination führt zu einer geringeren Dispersion des gesamten d-Bands. Für Metalle mit mehr als halb gefülltem d-Band¹² muß gleichzeitig eine positive Verschiebung von ϵ_d relativ zur Fermi-Energie auftreten, um die Besetzung des Bandes konstant zu halten. (Ansonsten müßte eine Ladungsverschiebung zum niedrigkoordinierten Atom stattfinden, da die Zustandsdichte der sp-Bänder im Bereich der Fermi-Energie kaum von der Koordination abhängt.) DFT-Rechnungen für verschiedene Geometrien ein und desselben Metalls zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dieser Verschiebung des d-Bandmittelpunkts und der Energie des Übergangs-

¹²Die Elektronenkonfiguration von atomarem Rhenium ist [Xe] 4f¹⁴5d⁵6s². Die Volumen-Bandstruktur [Mat66] des Metalls zeigt jedoch eine d-Bandbesetzung von etwa 65%. Norskov [HMN96] verwendet für die Betrachtung eine aus der Anzahl v der Valenzelektronen nach $f = (v - 1)/10$ berechnete idealisierte d-Bandbesetzung. Für Rhenium ist f danach 0.6, es liegt also in der Tat der Fall eines mehr als halb besetzten d-Bands vor.

zustands für die CO-Dissoziation. Für den Vergleich zwischen verschiedenen Oberflächengeometrien des gleichen Metalls folgt eine stärkere Tendenz zur Dissoziation mit abnehmender Koordination der Oberflächenatome. Nach dieser Logik sollte der Einfluß der Geometrie mit zunehmender Ausdehnung der d-Orbitale in der Reihenfolge 5d, 4d, 3d zunehmen.

Die hier für Rhenium erhaltenen Resultate und die in der Literatur vorhandenen Daten zur CO-Dissoziation auf den hcp-Übergangsmetallen Kobalt ($3d^7$) und Ruthenium ($4d^7$) bestätigen diesen Trend. Auf den Co(0001)- und Co($10\bar{1}0$)-Oberflächen [Pap82] adsorbiert CO nur molekular, erst auf der noch offeneren ($11\bar{2}1$)-Oberfläche liegt dissoziiertes CO vor. Dieselbe Situation findet man auf den niedrigindizierten Rutheniumoberflächen [FBJ03]. Nach den hier erhaltenen Resultaten ist für Rhenium die Schwelle zur Dissoziation bereits bei der ($10\bar{1}0$)-Geometrie erreicht.

Obwohl im Experiment kein solcher Zustand gefunden wird, wird in der schon zitierten Arbeit von Norskov et al. ein Wert von 172 kJ/mol für die Bindungsenergie von dissoziiertem CO auf der dichtgepackten Re(0001)-Oberfläche mitgeteilt. Dieser Wert wurde relativ zu einem nicht näher bezeichneten molekularen Adsorptionszustand berechnet. Nimmt man die aus TDS-Experimenten bestimmte Bindungsenergie des (sowohl für die (0001)- als auch für die ($10\bar{1}0$)-Rheniumoberfläche gefundenen) molekularen α -Zustands als Referenz, so ergibt sich aus der DFT-Rechnung eine absolute Bindungsenergie von etwa 270-300 kJ/mol für den dissoziierten Zustand.

Die hier aus der isosteren Wärme und der Desorptionsenergie gefundenen Werte zwischen 185 und 207 kJ/mol für die β -Zustände sind deutlich geringer. Tatsächlich sind diese Energien nicht direkt vergleichbar: wie oben gezeigt wurde (vgl. Abb. 14, Seite 40), sind die β -Zustände nicht die am stärksten gebundenen Zustände für dissoziiertes CO auf der Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche. Durch thermische Aktivierung bei 860 K kommt es bei sehr hohen Dosierungen von CO zur Bildung von dissoziierten CO- δ -Zuständen, deren Desorptionstemperatur (und damit Bindungsenergie) deutlich über der der hier betrachteten β -Zustände liegt. Eine Abschätzung anhand des Kurvenverlaufs von Abbildung 14, der eine CO-Desorption ab etwa 1100 K erkennen läßt, deutet auf eine Mindestenergie von ca. 300 kJ/mol.

3.3.5 Stabilität der β -Zustände: Vergleich mit W(100)

Die Dissoziation von CO auf Übergangsmetallen ist in den letzten Jahren im Rahmen von DFT-Rechnungen ausführlicher untersucht worden. Für die CO-Adsorption auf Wolfram und Molybdän liegen detaillierte Berechnungen von Niemantsverdriet und Mitarbeitern vor ([SNCF07], [SNCF08]). Die Niemantsverdriet-Arbeit über Wolfram findet zwei energetisch stark unterschiedliche dissoziierte CO-Bindungszustände, der Übergang erfolgt aktiviert. Die Aktivierungsenergie zwischen diesen Zuständen beträgt etwa 300 kJ/mol.

Für das hier untersuchte Rhenium-System wurden ebenfalls zwei verschiedene dissoziierte Bindungszustände gefunden. Der oben beschriebene δ -Zustand läßt sich erst durch hohe CO-Dosen bei Temperaturen über 800 K besetzen, was auf eine Aktivierungsbarriere in vergleichbarer Größenordnung hinweist. Für Temperaturen zwischen 500 und 700 K ist der β -Zustand aufgrund dieser kinetischen Limitierung der einzig zugängliche Bindungszustand von CO auf Re(10 $\bar{1}$ 0), der β -Zustand ist in diesem Temperaturbereich also lediglich metastabil.

Daß die Dissoziation auch in die β -Zustände aktiviert ist, folgt bereits aus den Messungen von Ducros ([DFJ⁺87], [TAED85]), dort wurde die Umwandlung von molekularem in dissoziiertes CO erst bei Temperaturen oberhalb von 380 K beobachtet. In Übereinstimmung damit zeigen die hier durchgeführten Messungen, daß die für dissoziativ gebundenes β -CO charakteristischen Überstrukturen erst durch thermische Aktivierung entstehen. Ob die Aktivierungsschwelle wirklich die Dissoziation ist oder ob lediglich die Ausbildung der Überstrukturordnung gehemmt ist, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig unterscheiden. Die Tatsache, daß einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit der Molekülzustände bei 300 K ausreicht, um die beobachteten (2x3)- und c(2x2)-Strukturen auszubilden, andererseits die durch die dissoziiertes CO hervorgerufene (1x2)-Struktur erst jenseits von 400 K ausgebildet wird, spricht jedoch für die thermische Aktivierung der Dissoziation selbst.

3.4 Zusammenfassung

Die Adsorption von CO auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche wurde mit Hilfe von LEED, TDS und Messungen der Austrittsenergieänderung ($\Delta\Phi$) im Temperaturbereich von 200 bis 1200 K untersucht. Die CO-Thermodesorptionsspektren zeigen zwei Gruppen von Zuständen zwischen 300 und 450 K (α_1 .. α_3) und zwischen 600 und 850 K (β_1 ... β_3). In den α -Zuständen ist CO molekular adsorbiert. Die zugehörige Desorptionskinetik ist von erster Ordnung mit Desorptionsenergien von 95 kJ/mol (α_1), 103 kJ/mol (α_2) und 118 kJ/mol (α_3). Die β -Zustände werden von dissoziiert gebundenem CO gebildet. Durch LEED wurden vier geordnete CO-Überstrukturen mit (2x3)-, c(2x2)-, c(2x4)- und (1x2)-Symmetrie identifiziert. Die beiden ersten Strukturen wurden durch Anlassen eines bei 200 K adsorbierten CO-Films auf 300 K erhalten und sind mit der Besetzung der molekularen α -Zustände verknüpft. Durch Aufheizen des Films über 400 K oder durch direkte Adsorption bei 500 K entstehen die beiden anderen Überstrukturen, die ausschließlich von dissoziiert gebundenem CO hervorgerufen werden. Das aus LEED- und TDS-Daten abgeleitete Phasendiagramm zeigt sowohl für die (1x2)- als auch für die c(2x4)-Struktur einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang zwischen 650 und 690 K, der sich in den TDS-Spektren im Auftreten einer Desorption nullter Ordnung manifestiert. Oberhalb dieses Phasenübergangs folgt die Desorption der β -Zustände aus dem ungeordneten Gittergaszustand einer Kinetik zweiter Ordnung. Die zugehörige, durch Integration der Polanyi-Wigner-Gleichung berechnete Desorptionsenergie nimmt mit wachsender Bedeckung von 207 kJ/mol auf 188 kJ/mol ab. Die maximale Bedeckung mit dissoziiertem CO beträgt 0.25 ML. Die bei dieser Bedeckung optimal ausgebildete (1x2)-Struktur besteht aus einer Mischung von 0.25 ML Sauerstoff- und 0.25 ML Kohlenstoffatomen, die ungeordnet auf den Plätzen des (1x2)-Übergitters verteilt sind. Die Analyse der Adsorptionskinetik bei 500 K zeigt in Übereinstimmung mit diesem Phasenverhalten eine precursormodifizierte dissoziative Adsorption in einen geordneten Adsorbatfilm. Die Messung von $\Delta\Phi$ unter Adsorptions- und Desorptionsbedingungen ergab für die β -Zustände eine bedeckungsproportionale Austrittsenergieänderung mit einem effektiven Dipolmoment von 0.52 Debye pro CO-Molekül. Die Reversibilität der Adsorption in die β -Zustände ist durch eine bei höheren Temperaturen (860 K) und CO-Dosen (100 L) auftretende Nebenreaktion beschränkt. Die unter diesen Bedingungen gebildeten bis 1250 K stabilen CO-Produkte (δ -Zustand) inhibieren die Adsorption in die β -Zustände. Für den Tempe-

raturbereich von 580 bis 740 K erfolgt die Adsorption bis zu CO-Drücken von 10^{-6} mbar jedoch reversibel. Die mittels $\Delta\Phi$ -Messung in diesem Temperaturbereich bestimmten Isothermen lassen sich durch Temkin-Isothermen zweiter Ordnung gut approximieren. Die daraus bestimmte isostere Wärme bei halber Bedeckung beträgt 185 kJ/mol.

4 Gold-Epitaxie auf der Re (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche

4.1 Einführung

Die Abscheidung von Metallfilmen auf Festkörperoberflächen erfolgt häufig unter Bedingungen, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind [Bru98]. Diese Bedingungen sind durch niedrige Substrattemperatur und hohe Bedampfungsrate gekennzeichnet, der zur Abscheidung erzeugte Metaldampf ist stark übersättigt (supersaturation). Die dabei das Filmwachstum bestimmende Kinetik kann gezielt zur Strukturkontrolle, etwa zur Herstellung von Schichtsystemen (multilayer stacks) beeinflusst werden [BvdM86]. Die entstehenden Metallfilme sind oft lediglich metastabil, die nach Anlassen entstehenden thermodynamisch stabilen Strukturen können sehr stark abweichen. Teilweise kommt es zur Entnetzung, d.h. der abgeschreckte Film bildet nach Anlassen eine Volumenphase.

Das Ziel der hier durchgeführten Messungen zu Wachstum und Struktur von Goldfilmen auf der Rhenium-(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche ist jedoch die Bestimmung der thermisch stabilen Zustände dieses Systems. Dies hat seinen Grund darin, daß die Charakterisierung der Goldfilme mit Blick auf die später betrachtete Wechselwirkung des bimetalischen Systems mit CO durchgeführt wird.

Im Gleichgewicht wird das Wachstum der Filme durch thermodynamische Eigenschaften von Substrat, Adsorbat und deren Grenzschicht bestimmt [BP72]. Man unterscheidet drei prototypische Szenarien: nichtbenetzendes 3D-Wachstum (Volmer-Weber), lagenweises Wachstum (Frank-van der Merwe) und einen dazwischen liegenden Wachstumsmodus (Stranski-Krastanov), bei dem zunächst eine geschlossene (epitaktische) Lage entsteht, auf der das abgeschiedene Metall dann aber dreidimensional weiterwächst. Das Benetzungskriterium der Oberflächenthermodynamik [Ada76] (im Zusammenhang mit Metallepitaxie auch als Bauer-Kriterium bekannt) gestattet eine Abschätzung des zu erwartenden Wachstumstyps sofern thermodynamische Bedingungen dominieren.

$$\delta = -\gamma_B + \gamma_A + \gamma_{AB}$$

Dabei bezeichnet γ_B die freie Energie pro Fläche der Volumenphase, γ_A die des Adsorbats und γ_{AB} die der Grenzschicht. Für $\delta < 0$ ist Lagenwachs-

tum zu erwarten, für $\delta > 0$ 3D-Wachstum, für echtes Frank-van der Merwe-Wachstum muß das Kriterium für jede weitere Lage erfüllt sein¹³.

Die Struktur von heteroepitaktischen Metallfilmen wird durch Konkurrenz zwischen substratinduzierter und filminduzierter Geometrie bestimmt. Stimmen die Gitter von Substrat und Film nicht überein, führt dies entweder zu inkommensurablen Adsorbatstrukturen (d.h. Gitterlänge und Morphologie des Adsorbats dominieren) oder zu substratangepaßten Strukturen. In beiden Fällen treten elastische Spannungen auf, die durch Rekonstruktions- und Relaxationsstrukturen abgebaut werden können. Pseudomorphie, d.h. das Aufwachsen des Adsorbats in der Gitterstruktur des Substrats, ist daher eher die Ausnahme und auf Systeme mit geringer Fehlanpassung (misfit) der Bindungslängen beschränkt.

Für Metalle mit ähnlichen Bindungsenergien können darüber hinaus Oberflächenlegierungen auftreten. Für Gold und Rhenium sind keine Volumenlegierungen bekannt. Wegen der stark unterschiedlichen Sublimationsenthalpien (siehe Tabelle 1) ist die Bildung von Oberflächenlegierungen ebenfalls nicht zu erwarten. Auf der [0001]-Oberfläche von Rhenium wurde keine Legierung mit Gold beobachtet (siehe [Wag02] und die dort gegebenen Literaturangaben).

Wegen der hohen Differenz der Oberflächenenergien von Gold und Rhenium erwartet man nach dem Bauer-Kriterium die Ausbildung (mindestens) einer geschlossenen Gold-Lage. Der relativ geringe Unterschied der Abstände zwischen nächsten Nachbarn von etwa 5% ($d_{\text{NN}}(\text{Re}) = 2.76 \text{ \AA}$, $d_{\text{NN}}(\text{Au}) = 2.88 \text{ \AA}$) läßt die Ausbildung von pseudomorphen Strukturen möglich erscheinen. Interessant dabei ist, daß Rhenium in der hcp-, Gold aber in der fcc-Struktur kristallisiert. Pseudomorphe Multilagen bestünden so aus hcp-Gold.

¹³Thermodynamisch sind diese Grenzflächengrößen als Differenzen von Größen der Volumenphasen (siehe Kapitel 5, Abschnitt 5.5.3) definiert. Für das Substrat ist das unproblematisch. Filme mit Dicken im Bereich weniger Monolagen lassen sich jedoch nicht als Volumensysteme betrachten. Das heißt für γ_A und γ_{AB} sind große Abweichungen von den Werten zu erwarten, die die entsprechenden Grenzflächen zwischen ausgedehnten Volumensystemen charakterisieren. Für Metalle sind schon Grenzflächenenergien zum Vakuum (wegen des elastischen Deformationsverhaltens) schwierig bestimmbar, Metall-Metall-Grenzschichten lassen sich mit klassischen Methoden der Oberflächenspannungsmessung überhaupt nicht bestimmen. Daher wird obige Gleichung meist nur zur groben Abschätzung verwendet, indem man die unbekannte Grenzflächenenergie γ_{AB} vernachlässigt. Man gelangt so zu dem Schluß, daß für Substrate mit hoher und Adsorbate mit niedriger Oberflächenenergie Lagenwachstum zu erwarten ist.

Eigenschaft	Wert	Quelle	Methode
γ_{Au}	1.55 J/m ²	[TM77]	Schmelzpkt
γ_{Re}	3.13 J/m ²	[TM77]	“
$\Delta_{vap}H_{Au}$	368 kJ/mol	[MD80]	Experiment
$\Delta_{vap}H_{Re}$	774 kJ/mol	[MD80]	“
ΔH_{Re-Au}	415 kJ/mol	[MD80]	Rechnung
E_{des} Au/Re(0001)	390 kJ/mol	[Wag02]	TDS, 1. Maximum

Tabelle 1: Themodynamische Eigenschaften von Gold und Rhenium

4.2 Experimentelles

4.2.1 Herstellung der Goldschichten

Die Goldschichten wurden durch Verdampfen von hochreinem Golddraht (Advent, 99.999%, $\varnothing = 1.5$ mm) in einem kommerziellen Elektronenstoß-Verdampfer (Omicron, EFM 4) unter UHV-Bedingungen hergestellt. Da in Vorversuchen bereits erkennbar war, daß ein hoher CO-Partialdruck im Restgas einen deutlichen Einfluß auf die Struktur der aufgedampften Goldfilme hat, war es besonders wichtig, einen geringen Restgasdruck während des Aufdampfens zu gewährleisten. Das verwendete Aufdampfverfahren stellt dies sicher.

Bei dem verwendeten EMF 4 wird das als dünner Draht eingebrachte Material durch eine Elektronenstoßheizung erhitzt und verdampft. Die ringförmig um die Spitze des Drahtes angebrachte Glühkathode des Verdampfers heizt nur einen sehr kleinen Bereich an der Spitze dieses Drahtes. Dadurch ist die insgesamt eingebrachte Wärmemenge im Vergleich zu klassischen Methoden (Knudsen-Zelle) sehr klein. Dies und der um den gesamten Verdampfer herum angebrachte wassergekühlte Kupfermantel halten den durch den Betrieb des Verdampfers hervorgerufenen Anstieg des Restgasdrucks gering. Nach sorgfältigem Ausgasen der Anordnung konnten Restgasdrücke von 5×10^{-10} mbar mit einem CO-Partialdruck von 2×10^{-10} mbar während der Golddeposition erzielt werden. Um ein Verbiegen des waagrecht montierten Golddrahts zu verhindern, wurde dieser bei der Montage außerhalb des Vakuums in ein Molybdänrohr eingestemmt.

Durch die Elektronenstoßheizung wird ein Teil der verdampften Goldatome gleichzeitig ionisiert. Der entstehende Ionenstrom wird im Steuergerät gemessen und als Regelgröße zur Erzielung einer konstanten Verdampfungsrate ausgewertet. Auf diese Weise sind eine gute Reproduzierbarkeit und hohe Konstanz der Bedampfungsrate erreichbar.

Der Querschnitt der bedampften Substratfläche kann durch Blenden unterschiedlicher Größe und über den Abstand zur Probe angepaßt werden. Mit der verwendeten Blende (\varnothing 10 mm) und einem Probenabstand von ca. 55 mm ergibt sich ein Bedampfungsquerschnitt von etwa 14 mm bei einem Probendurchmesser von etwa 10 mm. Die Homogenität der auf der Probe abgeschiedenen Goldschichten wurde durch Aufnahme von (stark bedeckungsabhängigen) LEED-Bildern im Submonolagenbereich kontrolliert. Typische Parameter für die Verdampfung waren: Emissionsstrom der Elektronenstoßheizung 10 mA, Beschleunigungsspannung 800 V, gemessener Ionenstrom 200 nA. Die so erzielte Verdampfungsrate lag im Bereich von 10^{-3} ML/s. Damit sind Messungen mit einer hohen Bedeckungsauflösung vom Submonolagenbereich bis hin zu etwa 8 ML durchgeführt worden.

Zur Abscheidung der Goldschichten wurde die Probe bei einer Temperatur von 800 K gehalten. Dies stellt sicher, daß der Goldfilm ausheilt und schon während der Abscheidung in thermodynamisch stabilen Zuständen aufwächst. Dem dient auch die geringe Aufdampfgeschwindigkeit. Voruntersuchungen zeigten eine abnehmende Fernordnung der LEED-Strukturen im Submonolagenbereich bei Ausheiltemperaturen unterhalb von 500 K. Zusätzlich wird die Adsorption von Kohlenmonoxid aus dem Restgas durch die hohe Probentemperatur unterbunden (CO desorbiert zwischen 600 und 800 K vollständig, vgl. Kapitel 3). Die Probentemperatur liegt andererseits nicht so hoch, daß bereits thermische Desorption von Gold auftritt. Aus Gold-TDS-Messungen [Wag02] auf der Re(0001)-Oberfläche läßt sich abschätzen, daß die Desorptionsrate bei 800 K unterhalb von 10^{-8} ML/s liegt.

Wegen der sehr hohen Schmelztemperatur des Rheniums konnten die aufgebrauchten Goldschichten durch einfaches Aufheizen der Probe auf 1300 K sicher und rückstandslos entfernt werden.

4.2.2 Wachstum: MEED und CO-TDS

Aufgrund der in der Tabelle auf Seite 78 angegebenen Oberflächenenergien von Gold und Rhenium erwartet man eine Benetzung des Rheniums durch das Gold, d.h. nach dem Bauer-Kriterium [BP72] ein Wachstum vom Stranski-Krastanov- oder Frank-van der Merwe-Typ. Es sollte also auf jeden Fall bei geringen Bedeckungen zu einem Lagenwachstum kommen, das möglicherweise mit größerer Golddeposition in ein dreidimensionales Inselwachstum übergeht. Um den Wachstumsmodus zu klären und um eine Absolutskalierung der Bedampfungsrate zu erreichen, wurden die im folgenden beschriebenen MEED-Experimente durchgeführt.

Das Meß-Prinzip: MEED (Medium Energy Electron Diffraction) dient der Kontrolle des Filmwachstums während des Aufdampfens. Die Methode wurde zunächst durch Van Hove et al. für die Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) von GaAs-Filmen eingeführt [HLPC83] und wenig später von Purcell et al. [PHA87] zur Charakterisierung des Wachstums von homo- und heteroepitaktischen Metallfilmen verwendet. Mittlerweile ist MEED *die* Routine- und Referenz-Methode zur Bestimmung der Wachstumsmodi ultradünner Filme [SBK90] [JB88].

Die Methodik ist stark mit LEED verwandt, es bestehen jedoch zwei wesentliche Unterschiede: Zum einen ist die Energie der verwendeten Elektronen deutlich höher (2-5 kV), zum anderen wird eine andere Streugeometrie, bei der der einfallende und der spekulär reflektierte Strahl fast streifende Inzidenz zur Oberfläche haben, verwendet. Es wird lediglich die Intensität des spekulären (0,0)-Strahls photometrisch vermessen und ausgewertet. Die Streugeometrie mit flachem Einfall ermöglicht experimentell einen Aufbau, bei dem die Oberfläche aus der Normalenrichtung gleichzeitig bedampft oder in anderer Weise präpariert werden kann. Infolge dieser Geometrie ist die Eindringtiefe trotz der höheren Elektronenenergie so gering, daß nur die Streuung der ersten Atomlage nennenswert zur gemessenen Intensität beiträgt. Daher ist eine rein kinematische Betrachtung zur Interpretation der gemessenen Intensitäten möglich.

Wählt man Einfallswinkel und Energie so, daß die Bragg-Bedingung in Normalenrichtung der Oberfläche nicht erfüllt ist, so führt jeder Oberflächendefekt zu einer Verringerung der kohärent gestreuten Intensität. Die Intensität

des (0,0)-Strahls ist dann ein direktes Maß für die Defektkonzentration der Oberfläche. Da sich während des Filmwachstums (abhängig vom Wachstumsmodus) die Stufendichte notwendigerweise stark ändert, lassen sich die prototypischen Wachstumsformen am Intensitätsverlauf der MEED-Streuung (als Funktion der aufgedampften Stoffmenge) unmittelbar ablesen. Für streng lagenweises Wachstum erhält man bei Abschluß jeder Lage ein Maximum der Streuintensität, und die Kurven zeigen einen periodischen Verlauf. Für reines 3D-Wachstum ist die MEED-Intensität dagegen monoton abnehmend. Stranski-Krastanov-Wachstum schließlich führt zum Auftreten von genau einem Maximum, nämlich bei Komplettierung der ersten Lage, und danach zu einem monotonen Abfall.

Experimentelle Details. Prinzipiell besteht der Aufbau des MEED-Experiments aus einer Elektronenkanone, die auf die Probe mit nahezu streifender Inzidenz ausgerichtet ist, und einem Phosphoreszenzschirm zur Detektion des vorwärtsgestreuten (0,0)-Reflexes. Diese Geometrie macht es möglich, die MEED-Messung während der Golddeposition, die aus der Probennormalenrichtung erfolgt, durchzuführen.

Für die Messungen wurden eine kommerzielle Elektronenkanone (VSW EG 5) zur Anregung und ein Eigenbau-Phosphoreszenzschirm zur Detektion verwendet. Die Lichtemission dieses Schirms wurde mit dem Kamera- und Auswertesystem des Video-LEED-Aufbaus (vgl. Kapitel 2) aufgezeichnet und vermessen. Das Vorgehen ist dem bei der Photometrie der LEED-Intensitäten vollkommen analog und wurde oben bereits beschrieben.

Die Messungen erfolgten mit einer Elektronenenergie von 5 keV und einem Elektronenstrom von etwa $6 \mu\text{A}$. Der Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und einfallendem Elektronenstrahl betrug 88° . Der Azimutwinkel war so gewählt, daß die [0001]-Richtung (vgl. Abb. 4) der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche in der Streuebene lag.

Resultate der MEED-Messung. Abbildung 30 zeigt das Ergebnis von zwei exemplarischen Messungen. Aufgetragen ist die Intensität des spekularen Reflexes über der Au-Bedampfungszeit. Die zunächst leicht ansteigende Intensität steht in Verbindung mit einer Strukturänderung im Submonolagenbereich, die später im Zusammenhang mit entsprechenden LEED-Resultaten genauer diskutiert wird. Im wesentlichen scheint aber die Oberflä-

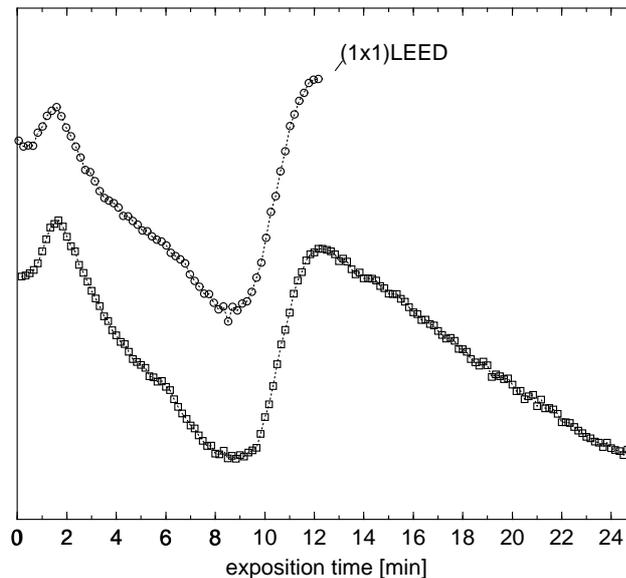


Abbildung 30: MEED-Intensität während der Goldbedampfung
MEED-Intensität als Funktion der Bedampfungszeit, die obere Kurve ist in y-Richtung verschoben. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

che durch Dekoration der Stufenkanten und anderer Defekte zunächst „glatter“ zu werden. Im Anschluß nimmt die gestreute Intensität wie erwartet deutlich ab und steigt ab einer Bedampfungszeit von etwa 9 Minuten wieder fast bis auf das Ausgangsniveau an. Das (einzige) weitere Maximum ist nach einer Bedampfungsdauer von 12.5 Minuten erreicht. Danach fällt die Intensität wieder und erreicht nach 24 Minuten einen Endwert, der sich auch mit weiterer Exposition (nicht gezeigte Messungen bis 60 Minuten) nicht mehr wesentlich ändert.

Die obere (zur besseren Lesbarkeit verschobene) Kurve zeigt die Messung während eines zweiten Bedampfungsexperiments mit identischen Parametern. Obwohl die Absolutintensitäten beider Kurven leicht voneinander abweichen, ist die gute Konstanz der Bedampfungsrate am praktisch gleichzeitigen Erreichen der beiden Maxima evident. Das zweite Experiment wurde beim zweiten Maximum abgebrochen. Das LEED-Bild (vgl. Abb. 31) der Probe zeigte danach für alle Elektronenenergien eine deutlich ausgeprägte (1x1)-Struktur mit gutem Kontrast.

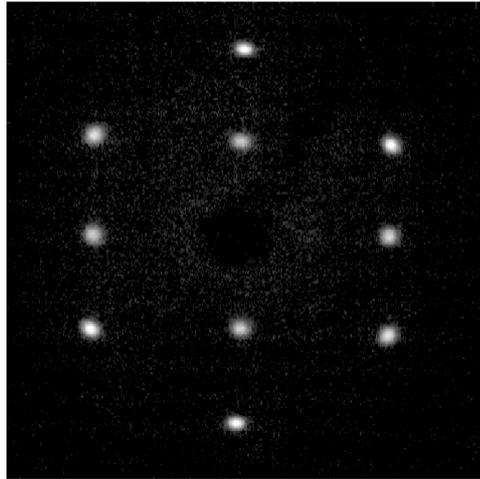


Abbildung 31: LEED:(1x1)-Au-Re(10 $\bar{1}$ 0)

LEED-Struktur nach Abruch der Bedampfung am 2. Maximum der MEED-Kurve. Die Elektronenenergie betrug 75 eV, die Messung erfolgte nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

CO-Adsorption auf der (1x1)-Au-Lage Mit der so präparierten Probe wurden auch CO-TDS-Messungen durchgeführt. Diese Messungen dienen hier zunächst der „Titration“ unbedeckter Bereiche der Rheniumoberfläche. Wenn der Goldfilm die Oberfläche vollständig benetzt, also eine geschlossene Goldlage ausgebildet wird wie die MEED-Messung nahelegt, sollten in den TD-Spektren keine von der reinen Rheniumoberfläche bekannten Desorptionssignale auftreten. Das Ergebnis dieser TDS-Messung zeigt Abb. 32, zum Vergleich ist die Desorptionskurve von einer CO-gesättigten reinen Rhenium-Oberfläche ebenso dargestellt. In beiden Fällen wurde CO mit einer Dosis von 3 Langmuir bei einer Temperatur von 120 K adsorbiert, die Heizrate betrug 2.5 K/s. Weitere Details zu den TDS-Messungen finden sich in Kapitel 3. Im Bereich der für die CO-Rhenium-Bindung typischen Temperaturen von 300 bis 800 K (insbesondere im Bereich des β -Zustands) findet man keinerlei Desorptionssignal von der (1x1)-Au-Oberfläche. Von dieser Oberfläche desorbiert CO fast ausschließlich aus dem mit γ_1 bezeichneten Zustand. Dessen mit Hilfe der Redhead-Formel berechnete Desorptionsenergie liegt mit 38 kJ/mol deutlich niedriger als die der α - und β -Zustände und ist mit den entsprechenden Werten der CO-Desorption von reinen Goldoberflächen ver-

gleichbar. Für die (110)-Goldoberfläche liegen die CO-Desorptionsenergien zwischen 9.5 und 38.4 kJ/mol ([GS⁺03] , [Got03]).

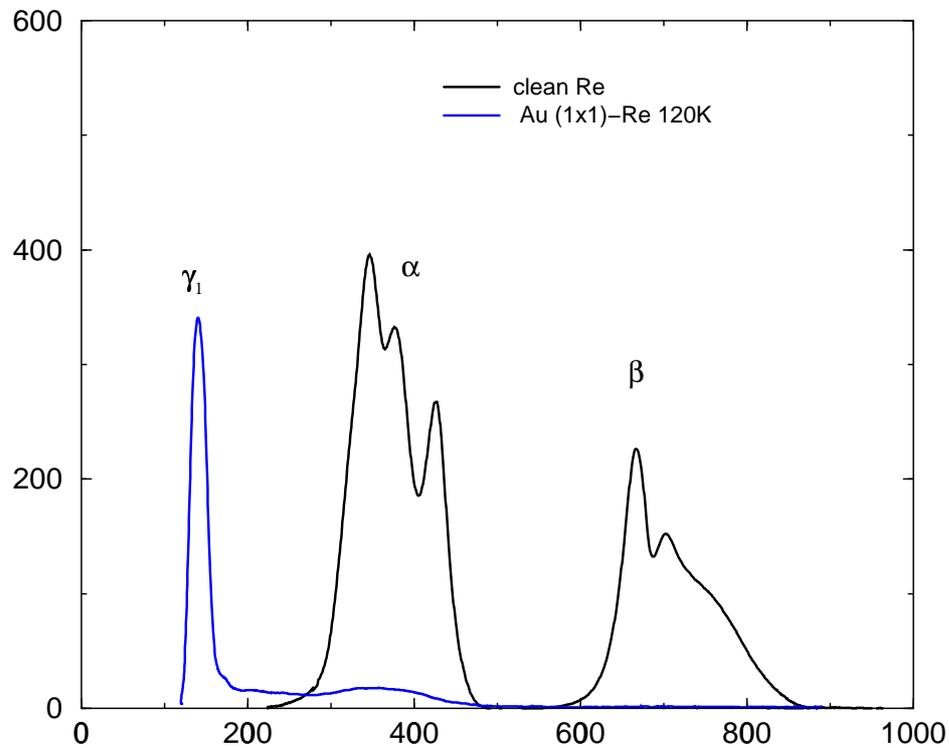


Abbildung 32: CO-TDS auf $\text{Re}(10\bar{1}0)$ und $(1\times 1)\text{-Au}/\text{Re}(10\bar{1}0)$

Die MEED- und TDS-Messungen zeigen die Ausbildung einer geschlossenen Goldlage nach einer Bedampfungsdauer von 12.5 Minuten. Mit zusätzlicher Golddeposition findet sich kein Hinweis auf weiteres lagenweises Wachstum. Die MEED-Messungen belegen damit ein Wachstum vom Stranski-Krastanov-Typ. Die geschlossene Goldlage korrespondiert mit einer (1×1) -LEED-Struktur.

4.2.3 LEED-IV-Analyse der (1x1)-Struktur

Die Untersuchung der geschlossenen Au-(1x1)-Struktur mittels dynamischer LEED-Analyse dient vorrangig zwei Zielen: Zum einen soll die zur Ausbildung dieser Phase erforderliche Goldstoffmenge bestimmt und damit eine Absolutkalibrierung der Aufdampfrate erreicht werden. Zum zweiten soll die geometrische Struktur des Goldfilms aufgeklärt werden, um zu entscheiden, ob echte Pseudomorphie vorliegt, die adsorbierten Goldatome also die Struktur des Rheniumgitters fortsetzen. Diese Frage ist auch deshalb interessant, weil für das vergleichbare Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0)-System *keine* (1x1)-Struktur und damit keine Pseudomorphie gefunden wurde [PTL95].

Messung der IV-Kurven. Die Messung der LEED-Daten erfolgte wie bei der schon beschriebenen Messung an der reinen Rheniumoberfläche mit einem Video-LEED-System. Die bei 700 K aufgedampfte Goldschicht wurde für die Messung auf 300 K abgekühlt. Die gemessenen LEED-Bilder wurden zunächst gespeichert und anschließend mit der Photometriesoftware IRAF [Dav94] vermessen. Dabei wurden Streulichtanteile durch Anpassen einer Gaußverteilung um die jeweiligen Reflexe abgezogen. Die Abweichung von normaler Inzidenz des Primärstrahls lag unter 0.5° und hatte keinen Einfluß auf die Intensitätskurven symmetrieäquivalenter Reflexe. Die Gleichheit symmetrieäquivalenter Reflexe wurde visuell überprüft und die IV-Kurven anschließend gemittelt. Die gemessenen Intensitäten wurden bezüglich Betrachterwinkel und Primärelektronenstrom normiert. Insgesamt wurden neun Begungsordnungen mit einer Gesamtenergiebreite von 2117 eV vermessen (vgl. Tabelle 3). Die gemessenen Daten werden weiter unten zusammen mit berechneten IV-Kurven gezeigt (Abb. 36).

Grobauswertung (grid search). Die Analyse der gemessenen LEED-IV-Daten erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden 16 mögliche Strukturmodelle untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß lediglich zwei dieser Modelle zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führten. Für diese beiden Strukturvorschläge wurde dann in einem zweiten Durchgang ein verfeinertes Modell unter Verwendung eines größeren gemessenen Datensatzes untersucht. Es wurden nur solche Bindungsplätze für das Adsorbat in Betracht gezogen, die die gleiche Symmetrie wie das Substrat

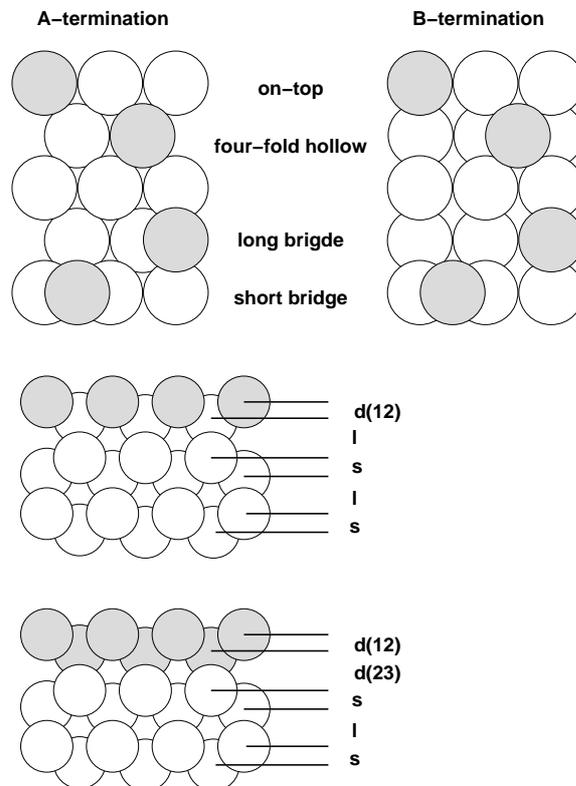


Abbildung 33: Teststrukturen LEED-IV Au-(1x1)

Die grauschraffierten Kreise symbolisieren Goldatome, die unshraffierten Atome des Rheniumsubstrats. Sowohl auf der A- als auch auf der B-Terminierung finden sich vier unterschiedlich koordinierte Adsorptionsplätze („on top“-Platz, vierfach koordinierter Muldenplatz und „kurzer“ und „langer“ Brückenplatz). Dies führt zu acht verschiedenen Teststrukturen für die LEED-Analyse. Für jede dieser Strukturen wurde auch der Fall untersucht, daß die zweite Lage, wie im unteren Teilbild dargestellt, nicht aus Rhenium, sondern aus Gold besteht. Insgesamt entstehen dadurch 16 Teststrukturen durch Kombination der hier dargestellten Merkmale (siehe Tabelle 2 auf Seite 89).

haben. Die im Experiment beobachtete (1x1)-Symmetrie legt dies nahe. Dadurch ergeben sich vier mögliche Adsorptionsplätze auf der Rheniumoberfläche: ein terminaler „on-top“-Platz, ein „langer“ und ein „kurzer“ Brückenplatz sowie ein vierfach koordinierter Muldenplatz. Diese Adsorptionsplätze und

weitere Eigenschaften der untersuchten Teststrukturen sind aus Abb. 33 ersichtlich. Diese vier Adsorptionsplätze können nun prinzipiell auf einer A- oder einer B-terminierten Rheniumoberfläche liegen. Dadurch kommt es bereits zu acht verschiedenen Strukturmöglichkeiten. Da eine Schichtdicke von 1 ML (ein Atom pro Oberflächeneinheit) die kristallographisch „offene“ $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ersichtlich nicht vollständig bedeckt, wurde für alle Strukturen auch die Möglichkeit einer zweiten pseudomorphen Goldlage in Betracht gezogen. Auf diese Weise erhält man insgesamt 16 Kandidaten für die (1×1) -Au-Struktur.

Um in einem ersten Schritt die Zahl der wahrscheinlichen Strukturen einzuengen, wurden zunächst Rechnungen mit einem reduzierten experimentellen Datensatz von nur vier Beugungsordnungen $((0,1), (1,0), (1,1), (2,0))$ und einem beschränkten Energieintervall von 50 bis 230 eV durchgeführt, die Breite der Datenbasis beträgt so 720 eV. Zur Berechnung wurde das LEED-IV Programmpaket von M.A. van Hove ([HT79], [HMO⁺93]) eingesetzt. Eine etwas genauere Beschreibung des Verfahrens findet man in Kapitel 2. Die (relativistische) Berechnung der atomaren Streuphasen für Au und Re wurde ebenfalls mit Routinen aus diesem Paket durchgeführt. Die verwendete Software nutzt die Tensor-LEED-Näherung, um in einem automatisierten Optimierungsverfahren die physikalischen Parameter des Modells an die experimentellen Daten anzupassen. Als Kriterium für die Güte der erzielten Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen IV-Kurven wird der Pendry-R-Faktor [Pen74] verwendet. Wegen des geringen Abstands zwischen einzelnen Atomlagen der hcp-Struktur in $[10\bar{1}0]$ -Richtung (in Abb. 8 als für „short“ gekennzeichnet), wurde der Kristall durch Vierfachlagen („composite layers“) modelliert. Der Aufbau des Modellkristalls mit den im Van Hove-Programm verwendeten Größen ist in Abb. 8 dargestellt. Bei diesen Rechnungen wurden lediglich das innere Potential und die beiden oberen Lagenabstände variiert. Thermische Effekte wurden durch feste Werte für die Debye-Temperatur von 170 K für Gold und 415 K für Rhenium berücksichtigt [AM76]. Aufgrund der geringen Maximalenergie konnte die Entwicklung des Streupotentials auf neun Koeffizienten (LMAX) beschränkt werden. Diese Einschränkungen des Parameterraums ermöglichten eine vergleichsweise kurze Rechenzeit und lieferten trotz der relativ hohen Absolutwerte der R-Faktoren ein klares Bild.

Von den insgesamt 16 Teststrukturen erreichen nur zwei einen Pendry-R-Faktor kleiner als 0.4, lediglich die Struktur Nr. 14 (Doppellage Gold, vier-

fach koordinierter Muldenplatz, das entspricht einer pseudomorphen Doppellage) erreicht mit einem Pendry-Faktor von 0.26 einen Wert, der eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erkennen läßt. Auch visuell ist die Übereinstimmung der IV-Kurven für die anderen Strukturvorschläge unbefriedigend. Abbildung 34 zeigt dies exemplarisch für den (1,1)-Reflex. Dargestellt sind die beiden besten (Modelle 6 und 14) und die drittbeste IV-Kurve (Modell 1) im Vergleich mit den experimentellen Daten. Alle anderen Modellrechnungen zeigen eine deutlich schlechtere Übereinstimmung. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die erhaltenen R-Werte.

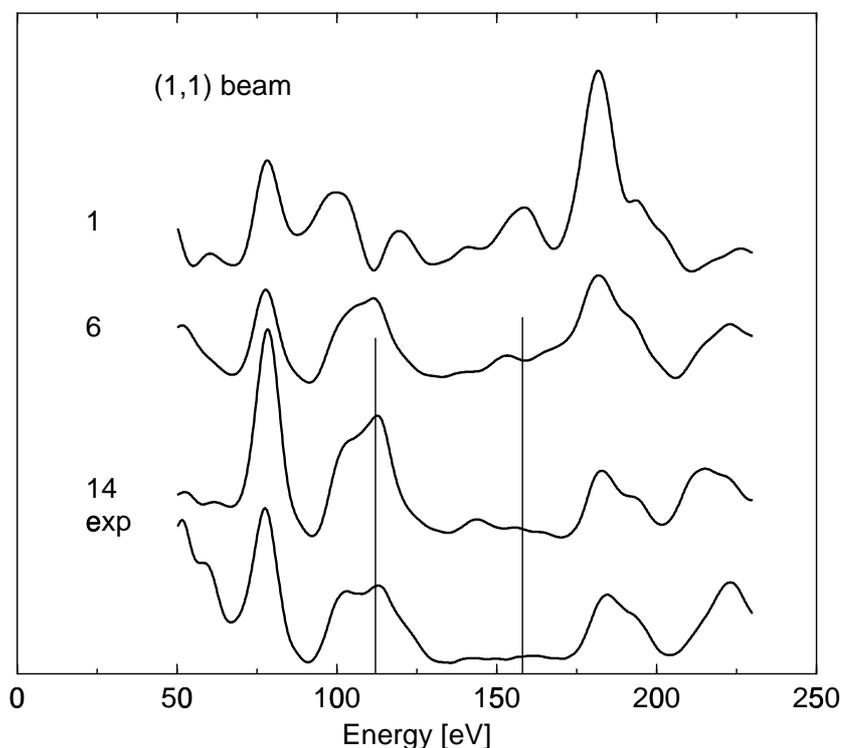


Abbildung 34: LEED-IV: Resultat der Grobauswertung (grid search)

Der relativ geringe Abstand der besten zur nächstbesten Struktur ist darauf zurückzuführen, daß die geometrische Anordnung der Streuer in beiden praktisch identisch ist. Beide Strukturen sind pseudomorph, d.h. alle Streuer befinden sich, von geringen Relaxationen abgesehen, auf den Positionen des Rhenium-hcp-Gitters. Der Unterschied zwischen beiden liegt darin, daß bei Nr. 14 die erste und zweite Lage aus Gold bestehen, wohingegen bei Nr. 6 die

no.	site	Re termination	Au layer	R_P
1	long bridge	A	1	0.558
2	fourfold	A	1	0.741
3	on top	A	1	0.812
4	short bridge	A	1	0.732
5	long bridge	B	1	0.733
6	fourfold	B	1	0.383
7	short bridge	B	1	0.680
8	on top	B	1	0.812
9	long bridge	B	2	0.588
10	fourfold	B	2	0.898
11	on top	B	2	0.817
12	short bridge	B	2	0.795
13	long bridge	A	2	0.751
14	fourfold	A	2	0.262
15	short bridge	A	2	0.692
16	on top	A	2	0.818

Tabelle 2: Pendry-R-Faktoren der Modellstrukturen

zweite Lage aus der die B-Terminierung bildenden Rheniumschicht besteht. Grundsätzlich ist es möglich, durch eine LEED-IV-Analyse zwischen chemisch verschiedenen Streuern zu unterscheiden [BMMH01], [SPF⁺98], [KH97]. Aufgrund der ähnlichen Ordnungszahlen von Gold (79) und Rhenium (75) ist der Unterschied im Streuverhalten jedoch gering. Daher wurde, obwohl der Strukturvorschlag Nr. 6 aus physikalischen Gründen eher unplausibel erscheint (Rekonstruktion der A-terminierten Rheniumoberfläche in eine B-terminierte ist thermodynamisch ungünstig und erfordert einen mesoskopischen Massentransport), für beide Strukturmodelle eine verfeinerte Rechnung durchgeführt.

Verfeinerte IV-Analyse. Um die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung zu verbessern und so zuverlässig Aufschluß auch über die Bindungslängen zu erhalten, wurde in einem zweiten Durchgang die Analyse deutlich verfeinert. Neben den Lagenabständen der beiden oberen Lagen wurden auch die Abstände der dritten und vierten Lage sowie die entsprechenden Schwingungsamplituden variiert. Durch die Erhöhung der Dimen-

sion des Parameterraums wird die Anpassung des Modells an die Meßdaten zwangsläufig besser. Gleichzeitig wurden nun alle gemessenen Daten zur Berechnung verwendet. Dadurch wuchs die Breite der Datenbasis auf 2177 eV. In Tabelle 3 sind die verwendeten Reflexe und Energiebereiche aufgelistet. Aufgrund dieser deutlich erweiterten Datenbreite verbessert sich die statistische Signifikanz der erhaltenen Resultate erheblich.

Wegen der größeren Flexibilität bei der Wahl der Variationsparameter wurden die Rechnungen mit den TensErLEED Programmen ([BH01], [Hei95]) aus Erlangen durchgeführt. Da die atomaren Streuphasen geringfügig von der chemischen Umgebung abhängen, wurden für die Goldatome der ersten beiden Lagen und für die Atome der ersten Rheniumlage neue Streuphasen berechnet. Dazu wurden die oben gefundenen Strukturen zugrunde gelegt. Wegen der höheren Maximalenergie wurde die Entwicklung der Streuphasen auf LMAX=14 erweitert. Zur Berechnung wurde wie oben das relativistisch rechnende Programm aus der Van Hove-Bibliothek verwendet.

Ordnung	E_{min} [eV]	E_{max} [eV]	ΔE [eV]
(0,1)	35	347	313
(1,0)	40	347	308
(1,1)	58	290	233
(0,2)	58	330	273
(1,2)	102	347	246
(0,3)	142	347	206
(2,0)	142	347	206
(2,1)	142	347	206
(1,3)	162	347	186
		Σ	2177

Tabelle 3: Energieintervalle der gemessenen Au-(1x1)-Reflexe

Eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung von experimentellen mit den berechneten Daten läßt sich häufig durch Verwendung eines energieabhängigen inneren Potentials $V_R(E)$ erreichen [BH01]. Zu diesem Zweck wurde für jeweils 50 eV breite Energieintervalle zunächst der optimale Wert für das innere Potential bestimmt. Diese Werte sind in Abb. 35 zusammen mit dem Graphen der Funktion

$$V_R(E) = V_0 + \alpha \frac{1}{\sqrt{E - E_0}}$$

dargestellt. Diese Funktion enthält drei freie Parameter: V_0 [eV], E_0 [eV] und α [eV^{3/2}], die durch Anpassen an die optimalen Werte des inneren Potentials bestimmt wurden. Für die abschließende Rechnung wurde dann die Funktion $V_R(E)$ verwendet. Die so erhaltenen Spektren sind allerdings nur geringfügig besser an die experimentellen IV-Daten angepaßt. Der Pendry-R-Faktor verbesserte sich um etwa 0.02. Die nach dieser Prozedur erhaltenen geometrischen und thermischen Parameter weichen von denen, die mit konstantem inneren Potential erhalten wurden, jedoch nicht signifikant ab, die maximale Änderung der Geometrie betrug 0.01 Å.

Um Fehler durch die Verwendung der Tensor-LEED-Approximation auszuschließen, wurde für die gefundene beste Näherung abschließend eine voll-dynamische Rechnung durchgeführt.

Der Pendry-R-Faktor wird als Mittelwert der Einzelfaktoren der jeweiligen Reflexe berechnet. Die Einzelfaktoren wurden dabei mit der gemessenen Energiebreite nach Tabelle 3 gewichtet.

Ergebnisse LEED-IV. Aufgrund der höheren Anzahl der variierten Parameter verringerte sich der Pendry-R-Faktor für beide untersuchten Strukturmodelle deutlich. Für die pseudomorphe Doppellage (Struktur Nr. 14) ergab sich ein Wert von 0.17. Für die Goldmonolage auf einer B-terminierten Rheniumoberfläche (Struktur Nr. 6) lag der Pendry-Faktor bei 0.24. Abbildung 36 zeigt gemessene und berechnete IV-Kurven für die pseudomorphe Doppellage.

Der statistische Fehlerbereich beider Pendry-R-Faktoren läßt sich aus der Energiebreite der Datenbasis ΔE , dem Imaginärteil des inneren Potentials V_I (5 eV) und dem jeweiligen Wert R_P berechnen [BHHM01], [Pen80]:

$$var(R_P) = R_P \sqrt{\frac{8V_I}{\Delta E}}$$

Mit dem so berechneten Fehlerintervall von 0.023 für $R_p = 0.17$ liegt der Wert der zweitbesten Struktur mit 0.24 außerhalb des dreifachen Fehlerintervalls.

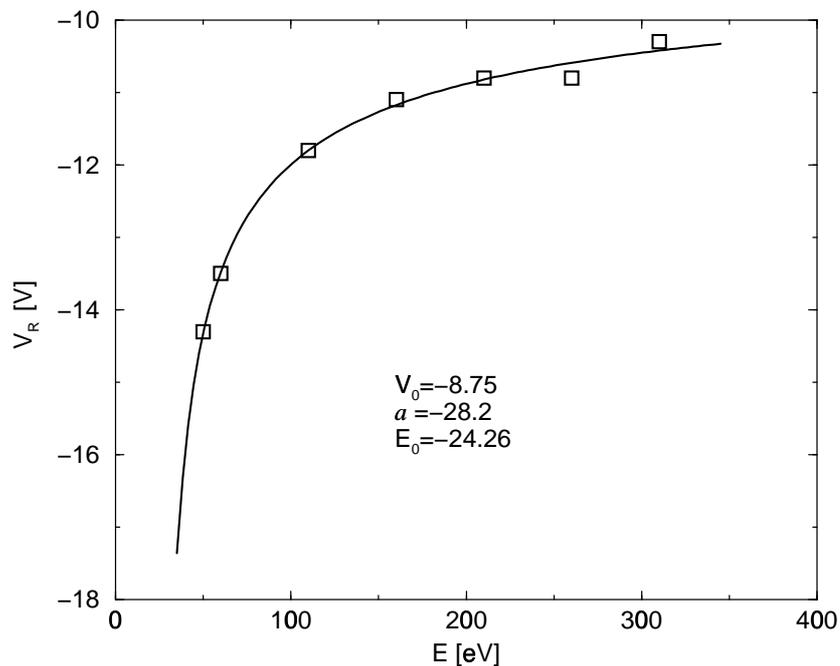


Abbildung 35: LEED-IV: Energieabhängigkeit des inneren Potentials

Damit ist die pseudomorphe Doppellage eindeutig als „wahre“ Struktur bestimmt.

Die beiden oberen Lagenabstände sind mit $d_{12}=0.82 \text{ \AA}$ und $d_{23}=1.69 \text{ \AA}$ gegenüber den Längen des idealen hcp-Gitters um 3% bzw. 6% expandiert. Die tieferen Lagen zeigen keine Abweichung mehr von den Volumenwerten. Die mit -12% beträchtliche Relaxation der obersten Lage des Rheniumgitters wird durch die Goldbilage aufgehoben. Die Debye-Temperaturen der Goldlagen wurden zu 165 K (erste Lage) und 230 K (zweite Lage) bestimmt. Die Umrechnung der aus der LEED-Modellierung erhaltenen mittleren thermischen Auslenkungen in effektive Debye-Temperaturen ist im Anhang 6.2 angegeben.

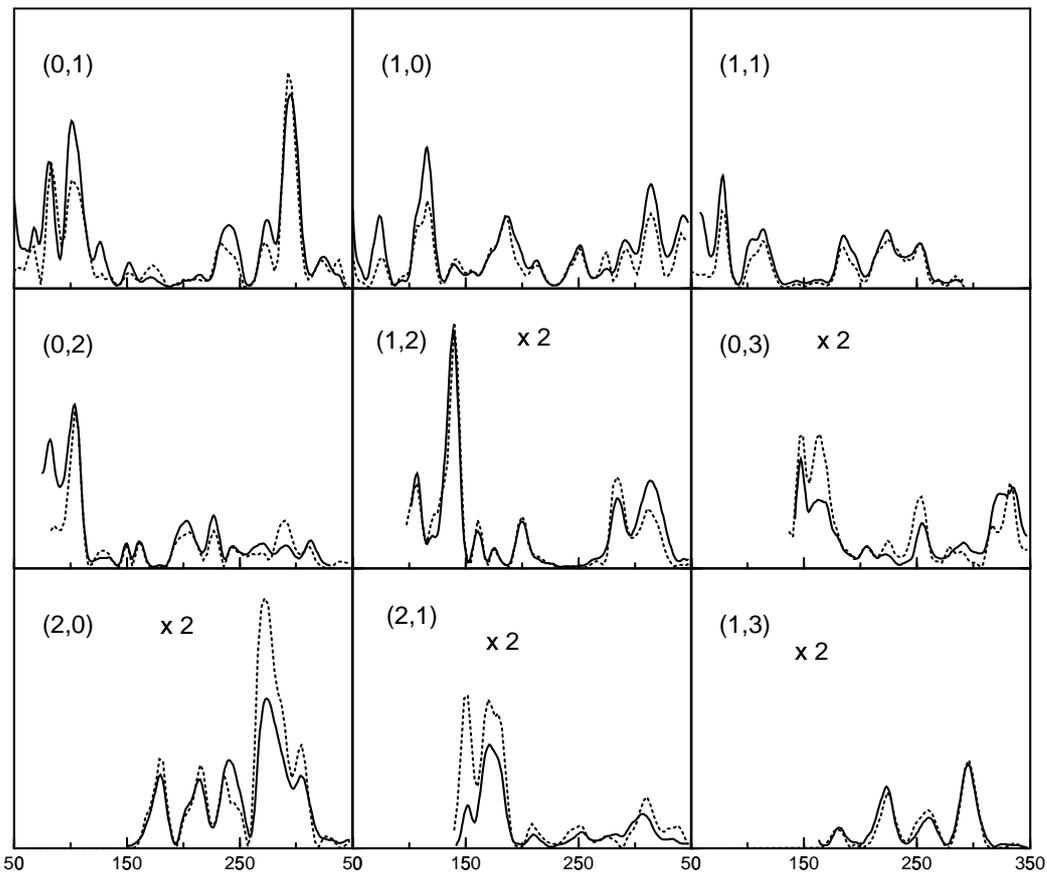


Abbildung 36: LEED-IV-Kurven der (1x1)-Au-Struktur
 Die durchgezogenen Kurven zeigen die gemessenen, die punktierten die berechneten Werte .

4.2.4 LEED-Strukturen für Goldbedeckungen kleiner als 2 ML

In einer früheren Untersuchung innerhalb der Arbeitsgruppe waren von A. Vollmer Goldfilme auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit LEED untersucht worden [Vol99]. Dabei wurden für Bedeckungen unterhalb der (1×1) -Struktur mehrere Strukturen mit $(1 \times n)$ -Symmetrie (n ganzzahlig) gefunden. Erstaunlicherweise ergab sich in dieser Untersuchung keine eindeutige Zuordnung von Bedeckungsgrad und Struktur. Es wurden scheinbar temperaturabhängige Phasenübergänge zwischen verschiedenen Strukturen bei konstanter Goldbedeckung beobachtet. Wegen dieser Ausgangslage wurden hier nochmals Messungen zur Bildung von ferngeordneten Goldphasen in diesem Bedeckungsbereich vorgenommen.

Übersicht über die gefundenen Strukturen. Da die Beobachtung von LEED-Bildern „in situ“, also während der Goldbedampfung, aus geometrischen Gründen nicht möglich ist, wurde die Golddosis der (1×1) -Struktur in 36 gleichgroße Bedampfungsschritte aufgeteilt. Jedes Dosisinkrement betrug so $1/18 = 0.055$ ML ($1 \text{ ML} = 8.14 \times 10^{14}$ Teilchen/cm²). Nach jedem Bedampfungsintervall wurde die Probe vor den LEED Schirm positioniert und auf 900 K aufgeheizt, um eventuell aus dem Restgas adsorbiertes CO zu entfernen. Um die CO-Kontamination während der folgenden mehrere Minuten dauernden Abkühlung zu minimieren, wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Aus dem gleichen Grund wurden die LEED-Bilder bei der relativ hohen Temperatur von 400 K aufgenommen. Der CO-Partialdruck von weniger als 2×10^{-10} mbar und die Abkühlzeit von 240 s stellt eine vernachlässigbare CO-Kontamination von maximal 0.036 L sicher. Nach Aufzeichnung des LEED-Bilds wurde ein weiteres Quantum Gold aufgedampft usw.

Mit wachsender Bedeckung wurden geordnete Au-Strukturen mit (1×3) -, (1×4) -, (1×5) - und (1×6) -Periodizität beobachtet. Bei noch höherer Bedeckung war die Zuweisung diskreter Überstrukturreflexe nicht mehr möglich. Im LEED-Bild zeigte sich eine streifenförmige Aufhellung mit mehr oder minder modulierter Helligkeit zwischen den Grundgitterreflexen. Diese Aufhellung verschwand schließlich mit Erreichen der Bilagenbedeckung, und es erschien wieder die bekannte (1×1) -Struktur. Interessanterweise wurde keine (1×2) -Struktur beobachtet. In Tabelle 4 ist der Bedeckungsgrad angegeben, bei dem die jeweilige Struktur im Rahmen des Bedeckungsinkrements die größte Helligkeit aufwies. Abbildung 37 zeigt LEED-Bilder der (1×3) - und (1×4) -

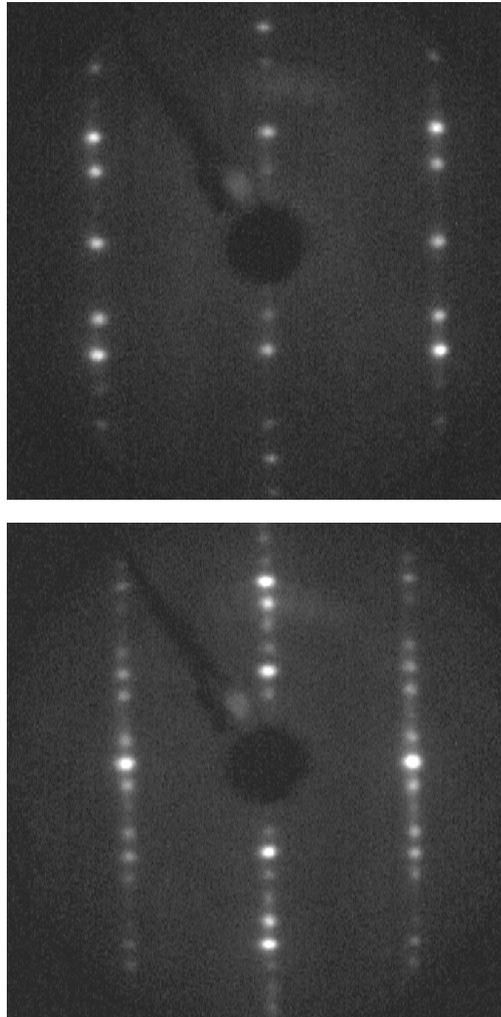


Abbildung 37: LEED: Au-(1x3)- (79 eV) und Au-(1x4)-Struktur (110 eV)

Struktur bei 79 und 110 eV und 300 K, Abbildung 38 den Bereich zwischen dem (0,-1)- und dem (0,1)-Reflex aus den bei einer Elektronenenergie von 26 eV aufgezeichneten LEED-Bildern. In diesem Bereich und bei dieser Energie waren die Überstrukturereflexe besonders deutlich, entsprechende Reflexe konnten jedoch auch in allen höheren Beugungsordnungen bis zur Auflösungs-grenze der Apparatur beobachtet werden. Bei Bedeckungen zwischen den in Tabelle 4 genannten Werten zeigen sich Übergangsbereiche, die durch

Verschiebung und Aufspaltung der Reflexe der ganzzahligen Überstrukturen charakterisiert sind¹⁴ (Vergleiche Abb. 38, Teilbilder 2, 3 und 5). Alle gefundenen Strukturen haben in $[1\bar{2}10]$ -Richtung die Periodizität des Substrats, die Goldatome bilden also Ketten mit der Rheniumgitterkonstante a in dieser Richtung.

Struktur	(1x3)	(1x4)	(1x5)	(1x6)	(1x1)
Bedeckung [ML]	4/3	6/4	29/18 \approx 8/5	10/6	2
Teilbild Abb 38 (von links)	1	4	7	8	9

Tabelle 4: Bedeckung der (1xn)-Strukturen

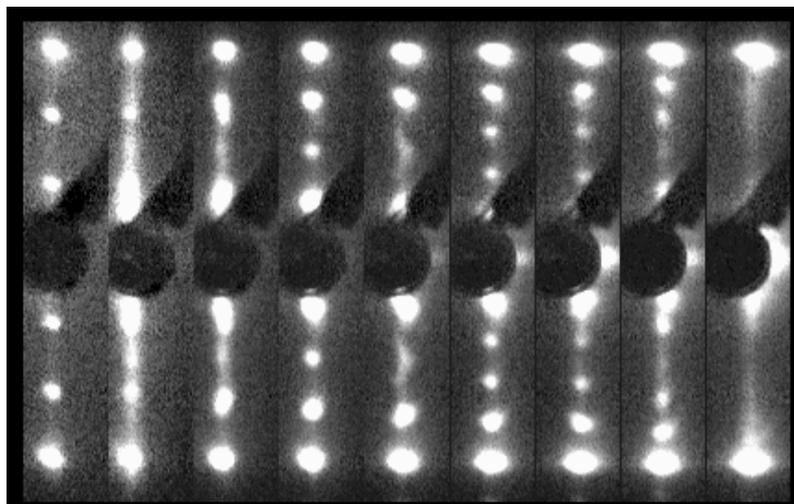


Abbildung 38: LEED: Übergang (1x3)..(1xn)...(1x1)

¹⁴Für eindimensionale Systeme mit endlicher Wechselwirkungsreichweite treten keine echten Phasenübergänge auf [Hil62], [TKS91]. Die Kohärenzlänge von geordneten Strukturen bleibt endlich. Infolgedessen kann keine Phasenseparation auftreten. Die hier untersuchten Goldfilme bestehen alle aus Ketten längs der $[1-210]$ -Richtung. Augenscheinlich sind die attraktiven Wechselwirkungen in dieser Richtung so hoch, daß die Umordnungsvorgänge zwischen den (1xn)-Phasen als quasi eindimensional angesehen werden können. Die Positionen der LEED-Reflexe für nicht-stöchiometrische Bedeckungen sind Folge der nicht vollständigen Segregation in Bereiche mit ganzzahliger Überstruktureinheit zelle [EK70].

Wachstum der (1x3)-Struktur. Die (1x3)-Struktur wurde in einem weiten Bedeckungsbereich beobachtet. Ab einer Bedeckung von 0.28 ML waren die Reflexe sichtbar und erst ab einer Bedeckung oberhalb von 1.33 ML zeigten Verschiebung und Aufspaltung von Reflexen die Bildung von koexistierenden (1x4)-Domänen. Im Existenzbereich der (1x3)-Struktur wurden die Intensitäten von zwei Überstruktureflexen, $(0, \frac{1}{3})$ und $(0, \frac{2}{3})$, bei einer Energie von 26 eV und einer Temperatur von 400 K photometrisch vermessen. Das Resultat dieser Messung zeigt Abb. 39 zusammen mit dem zu Vergleichszwecken gemessenen (0,1)-Grundgitterreflex. Die durchgezogenen Linien sind Ausgleichsgeraden an die Meßpunkte. Man erkennt deutlich, daß die Intensität der Überstruktureflexe ab etwa 0.28 ML meßbar wird und dann mit wachsender Bedeckung praktisch linear ansteigt. Dieser lineare Anstieg ist ein sicherer Hinweis auf inselförmiges Wachstum in großen Domänen (im Vergleich zur Transferbreite der LEED-Apparatur) ([HP70], [EK85]). Durch die Größe des LEED-Flecks ($\varnothing \approx 0.5$ mm) kommt es zu einer inkohärenten Mittelung von (1x3)-bedeckten und unbedeckten Bereichen. Die untere Bedeckungsgrenze fällt mit dem ersten Maximum der MEED-Messung zusammen (vgl. Abb. 30).

Ungeordnete Goldphase. Unterhalb der Mindestbedeckung der (1x3)-Phase von $\Theta=0.28$ ML traten keine Überstruktureflexe auf. Im Vergleich zur (1x1)-Struktur der reinen Rheniumoberfläche wurde zunächst ein höherer diffuser Hintergrund beobachtet, der mit zunehmender Bedeckung leicht anwuchs. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die Goldschicht in diesem Bedeckungsintervall ein ungeordnetes zweidimensionales Gittergas bildet. Ob die Elemente dieser Struktur einzelne adsorbierte Goldatome sind oder ob kleinere Goldcluster vorliegen, kann mit den verwendeten Methoden nicht geklärt werden. Das Vorliegen von Goldketten längs der $[1\bar{2}10]$ -Richtung in allen anderen beobachteten Strukturen und die Inselbildung der (1x3)-Phase weisen auf eine attraktive Wechselwirkung der Goldatome in dieser Richtung hin und macht die Existenz von kettenförmigen Clustern in der Gittergasphase wahrscheinlich.

Im Bedeckungsbereich der (1x3)-Phase herrscht Koexistenz mit dieser Gittergasphase. Aus dem erstmaligen Auftreten des (1x3)-Reflexes bei einer Bedeckung von 0.28 ML kann auf die lokale Bedeckung der Gittergasphase im Koexistenzgebiet geschlossen werden. Die MEED-Daten ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit den gleichen Wert für die Dichte der 2D-Gasphase.

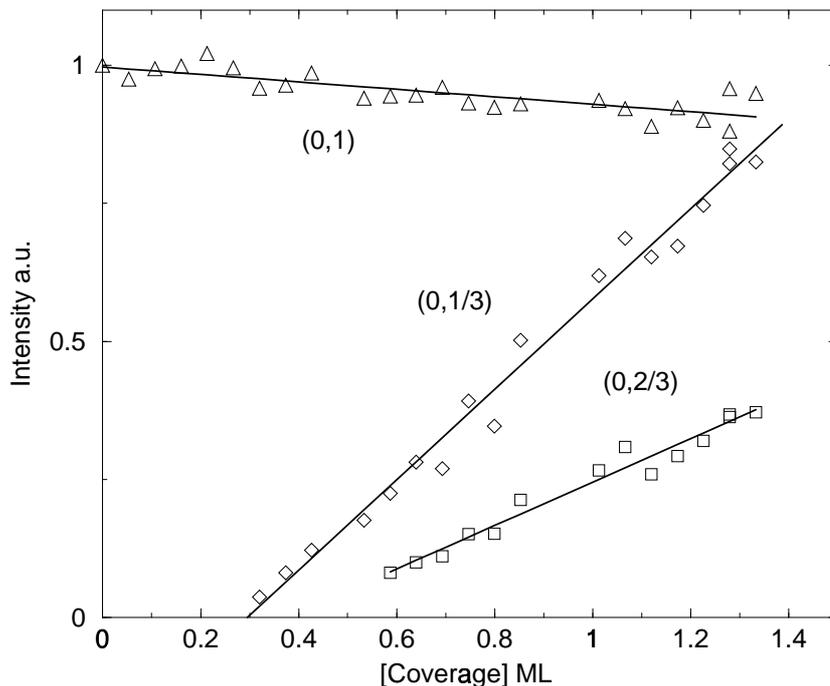


Abbildung 39: LEED: Intensität der (1x3)-Au-Phase

Daß diese Bedeckungen so gut übereinstimmen, scheint zunächst verwunderlich, denn die MEED-Messungen wurden bei 800 K durchgeführt, die LEED-Aufnahmen jedoch bei 400 K aufgezeichnet. Aus thermodynamischen Gründen sollte die Bedeckung der koexistierenden 2D-Gasphase mit fallender Temperatur abnehmen, da der entropische Beitrag zum chemischen Potential abnimmt. Es ist jedoch zu bedenken, daß die 2D-Gasphase für die LEED-Messung von einer Temperatur von 900 K (in der Nähe der kritischen Temperatur der (1x3)-Phase) schnell (innerhalb von etwa vier Minuten) auf 400 K abgekühlt wurde. Da ein diffusiver Massentransport zur 2D-Kondensation erforderlich ist und die Diffusion unterhalb von 500 K schon merklich gehemmt ist¹⁵, ist die vermessene Goldschicht vermutlich unterkühlt, und es stellt sich daher kein Gleichgewicht mit der (1x3)-Phase ein. Die wie oben beschrieben ermittelte Gasphasenbedeckung hat dadurch einen Wert, der der

¹⁵Bei Temperaturen von 400 K und darunter mit der hier verwendeten Rate von etwa 2.7×10^{-3} ML/s abgeschiedene Goldfilme zeigen keine gute Fernordnung. Erst nach Anlassen auf 500 K bilden sich optimal geordnete Phasen innerhalb weniger Minuten.

Gleichgewichtsbedeckung bei 800 K entspricht.

Das leichte Ansteigen der MEED-Intensität bei Bedeckungen, bei denen die Gittergasphase den Kristall homogen bedeckt (vgl. Abb. 30, Seite 82), ist wahrscheinlich auf die Dekoration von Defekten zurückzuführen. Die Besetzung dieser Defektplätze erfolgt während des Aufdampfens bei 800 K im Gleichgewicht mit der Gittergasphase, dadurch nimmt diese Besetzung mit höherer Bedeckung (und damit höherem chemischen Potential) der 2D-Gasphase zu. Wegen der ähnlichen atomaren Streupotentiale von Gold und Rhenium führt das zu einer Verringerung der inkohärenten Streuung von diesen Defekten und damit zu einer im Vergleich zum unbedampften Rhenium „glatteren“ Oberfläche¹⁶. Mit dem Beginn des inhomogenen Wachstums der (1x3)-Inseln geht die MEED-Reflektivität dann deutlich zurück und steigt erst wieder an, nachdem die gesamte Fläche homogen mit der (1x3)-Phase bedeckt ist.

Thermische Stabilität der Au-Phasen. Jede geordnete Adsorbatstruktur geht bei genügend hoher Temperatur in ein ungeordnetes Gittergas über. Dabei kann das System entweder durch 2D-Schmelzen oder durch einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang in diesen Gittergaszustand gelangen. Ob eine solche Umwandlung tatsächlich auftritt, hängt allerdings davon ab, ob die Bindung an das Substrat hoch genug ist, um eine Desorption des Adsorbats vor Erreichen der Umwandlungstemperatur zu unterbinden. Im LEED-Experiment manifestiert sich ein solcher Phasenübergang im Verschwinden der Überstruktureflektive. Wie oben gezeigt wurde, bildet die (1x3)-Struktur Inseln, die mit einem koexistierenden Gittergas im Gleichgewicht stehen. Es bilden sich also räumlich getrennte homogene Phasen mit unterschiedlichen Dichten. Daher handelt es sich um einen echten Phasenübergang 1. Ordnung.

Zur Verfolgung solcher Phasenübergänge ist die LEED-Methode prinzipiell geeignet, jedoch ist die Messung von LEED-Intensitäten mit der Video-LEED Methode bei hohen Temperaturen (> 1100 K) schwierig. Von der Probe und der Probenheizung ausgehendes thermisches Streulicht verringert den Kontrast der durch die Elektronen erzeugten Reflexe. Der zur Heizung er-

¹⁶In Übereinstimmung mit dieser Interpretation tritt der Effekt für die Abscheidung von Kupfer auf demselben Kristall nicht auf (private Mitteilung von D. Przyrembel). Die deutlich geringere Ordnungszahl von Kupfer führt zu einem vom Rhenium stark abweichenden Streukoeffizienten, so daß die Defekte durch Cu-Dekoration nicht „unsichtbar“ werden.

forderliche hohe Strom von etwa 15 A erzeugt zudem ein starkes Magnetfeld in Probennähe, das die Elektronenbewegung durch Lorentzkräfte beeinflusst und so das LEED-Bild verzerrt. Daher wurde die Messung der LEED-Intensität als Funktion der Temperatur beim Abkühlen der Probe also bei ausgeschalteter Heizung durchgeführt. Dies vermeidet außerdem, daß ein möglicherweise auftretender Stoffmengenverlust durch Desorption fälschlich als Abnehmen der Ordnung der untersuchten LEED-Struktur interpretiert wird. Um einen ausreichend hohen Kontrast zu gewährleisten, wurde die LEED-Elektronenkanone mit erhöhtem Emissionsstrom betrieben und die Lichtstärke der Videokamera durch eine Blende reduziert. Wegen dieser lebensdauerverkürzenden Betriebsbedingungen des LEED-Systems wurde keine systematische Untersuchung des T, Θ -Phasendiagramms versucht.

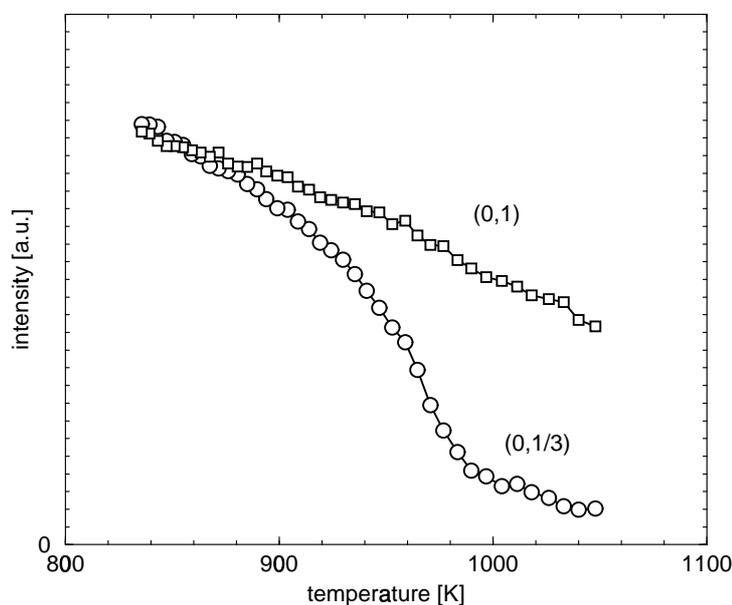


Abbildung 40: LEED: Temperaturabhängigkeit der Au-(1x3)-Phase

Abbildung 40 zeigt die LEED-Intensität des (0,1)-Grundgitterreflexes und des $(0, \frac{1}{3})$ -Reflexes der (1x3)-LEED-Struktur im Temperaturintervall von 830 bis 1050 K. Die Messung erfolgte während des Abkühlens der Probe. Die Goldbedeckung betrug 1,33 ML; bei dieser Bedeckung ist die Oberfläche bei 400 K vollständig und homogen mit der (1x3)-Phase bedeckt. Die Intensität des (1x3)-Reflexes verschwindet auch visuell bei einer Temperatur von

980 K. Oberhalb dieser Temperatur liegen die gemessenen Intensitäten im Bereich des Streulichthintergrunds. Die zum Vergleich gemessene Intensität des (0,1)-Reflexes zeigte auch in diesem Temperaturbereich noch einen befriedigenden Kontrast, nimmt aber mit steigender Temperatur ebenfalls ab und liefert so einen Anhaltspunkt für die durch Debye-Waller-Effekte zu erwartende Intensitätsabnahme. Auch für die anderen (1xn)-Strukturen wurde das Verschwinden der Überstruktureffekte bei vergleichbaren Temperaturen beobachtet. Aufgrund der angesprochenen experimentellen Einschränkungen wurden jedoch keine systematischen Messungen durchgeführt.

Außer diesen Übergängen in ungeordnete Zustände des Gittergases wurden im zugänglichen Temperaturintervall zwischen 120 und 1050 K keine Hinweise auf weitere Phasenumwandlungen der Subbilagen-Strukturen bei konstanter Goldbedeckung gefunden, sofern der Restgashintergrunddruck gering genug war, um eine Kontamination mit CO zu vermeiden. Dies ist deshalb von großer Bedeutung, weil es unter Einfluß von koadsorbiertem CO zu drastischen Veränderungen der beobachteten LEED-Phasen sowohl bei der Adsorption als auch während der durch Heizen bewirkten Desorption von CO kommen kann. Eine ausgiebige Diskussion dieser Effekte ist Gegenstand von Kapitel 5.

Die gemessene Übergangstemperatur von 980 K bei einer Bedeckung von 1.33 ML Gold repräsentiert zunächst nur einen Punkt auf der T, Θ -Phasengrenze des Systems. Da jedoch die (1x3)-Struktur bei dieser Bedeckung optimal geordnet ist, liefert der Temperaturwert von 980 K gleichzeitig einen Anhaltspunkt für die kritische Temperatur dieser Phase. Oberhalb dieser Temperatur existiert unabhängig von der Bedeckung keine geordnete (1x3)-Phase mehr, sondern nur noch 2D-Gittergas.

4.2.5 LEED-Struktur der Multilagen

Für Bedeckungen größer als 2 ML wurde nur eine einzige LEED-Überstruktur, eine (1x8)-Struktur, beobachtet. Die Intensität der entsprechenden Überstrukturreflexe steigt mit wachsender Au-Oberflächenkonzentration unmittelbar oberhalb von 2 ML bis etwa 3.5 ML steil an und erreicht auch nach einer Bedampfung mit 8 ML keine Sättigung. Goldschichten mit Bedeckungen größer als 8 ML wurden nicht untersucht. Abbildung 42 zeigt zwei Aufnahmen dieser LEED-Struktur bei 27 und 75 eV Elektronenenergie, einer Temperatur von 300 K und einer Bedeckung von 4 ML. Im oberen Bild stellen die beiden äußeren Reflexe die (0,1)- und (0,-1)-Reflexe dar, im unteren sind die Grundgitterreflexe die mit maximaler Helligkeit. Abbildung 41 zeigt die Intensität des $(0, \frac{7}{8})$ -Reflexes über der Bedeckung bei 28 eV und Raumtemperatur.

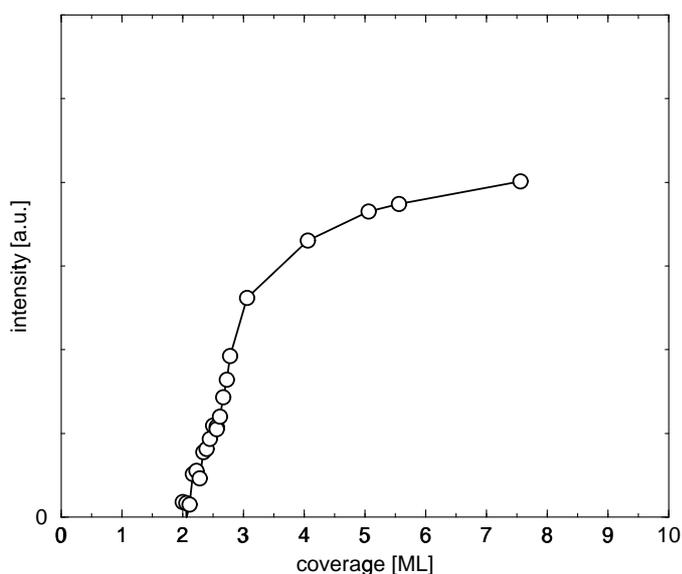


Abbildung 41: LEED: Au-(1x8), Bedeckungsabhängigkeit

Die MEED-Messung ergab keine Anzeichen für weiteres Lagenwachstum nach Abschluß der Bilage. Auch bei höheren Bedeckungen als der hier untersuchten [Vol99] wurden keine Anzeichen von Reflexaufspaltung, keine zusätzlichen Reflexe oder sonstige Hinweise auf das Auftreten einer echten dreidimensionalen Goldphase gefunden.

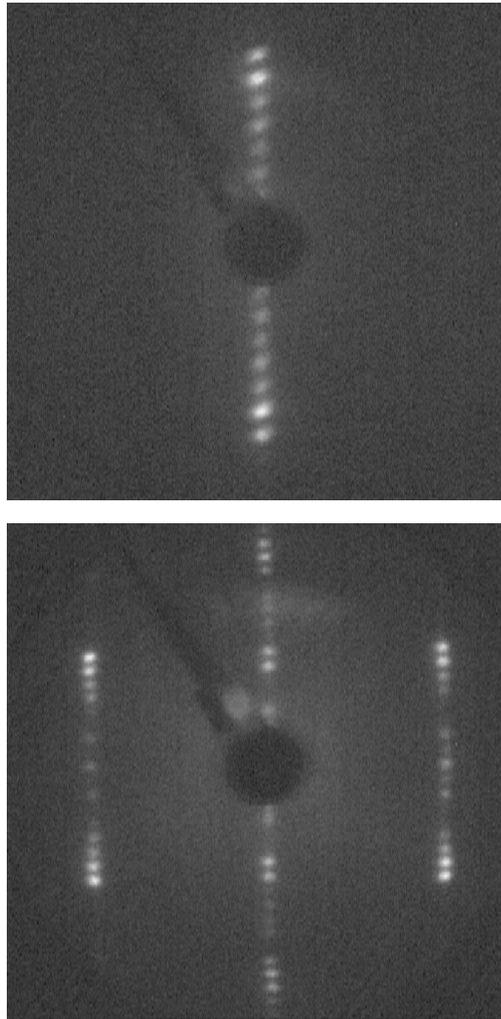


Abbildung 42: LEED: Au-(1x8), 27 eV und 75 eV

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Strukturmodelle der beobachteten Goldphasen

Die gewonnenen Ergebnisse sollen zunächst zu Strukturmodellen für die auftretenden Phasen zusammengefaßt werden. Da lediglich für die (1x1)-Bilage eine vollständige LEED-IV-Analyse vorliegt, sind die Strukturvorschläge für alle anderen Phasen etwas spekulativ. Wir werden aber sehen, daß alle Phasen unterhalb der Bilage einem seriellen Bildungsprinzip folgen und als Ergebnis der Konkurrenz zwischen (der für die (1x1)-Phase nachgewiesenen) Pseudomorphie und der auftretenden Gitterfehlpassung verstanden werden können. Zunächst werden Bedeckungen unterhalb von 2 ML diskutiert. Mit wachsender Bedeckung wurden für die Goldfilme folgende LEED-Überstrukturen beobachtet: Gittergas, (1x3), (1x4), (1x5), (1x6) und schließlich (1x1).

Die Rhenium-(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche ist anisotrop und weist eine relativ starke Korrugation senkrecht zur [0001]-Richtung auf. Die Oberfläche besteht aus [1 $\bar{2}10$]-parallelen Reihen von Rheniumatomen in der obersten Lage, zwischen denen Gräben liegen, in denen die Atome der zweiten Lage sichtbar sind (vgl. Abb. 4, Seite 17). Die (1x1)-Struktur wird durch eine pseudomorphe Doppellage von Goldatomen gebildet, dabei sind sowohl *in* den Gräben als auch *auf* den Rheniumreihen Goldatome gebunden.

Alle beobachteten (1xn)-Strukturen zeigen in [1 $\bar{2}10$]-Richtung die gleiche Symmetrie; die Goldatome bilden Ketten längs dieser Richtung mit der Bindungslänge des Substrats. Es ist daher naheliegend, für die Goldatome der Subbilagen die gleichen pseudomorphen Bindungsplätze wie für die (1x1)-Struktur anzunehmen. Das verbleibende Problem besteht in der eindimensionalen Anordnung dieser Goldketten in der [0001]-Richtung.

Die Bedeckungen, bei denen die Ordnung der einzelnen Strukturen optimal ausgeprägt war, wurden experimentell bestimmt. Im Rahmen des Fehlers durch das verwendete Bedeckungsincrement (0.055 ML) lassen sie sich durch folgende kleine rationale Zahlen angeben: $\frac{4}{3}$ ML (1x3), $\frac{6}{4}$ ML (1x4), $\frac{8}{5}$ ML (1x5), $\frac{10}{6}$ ML (1x6). Für die (1x3)-Struktur beispielsweise bedeutet das, daß vier Goldatome in drei primitiven Rheniumeinheitszellen angeordnet werden müssen. Durch Füllen aller Gräben und jeder dritten oberen Rheniumreihe läßt sich dies zwanglos erreichen. Die Strukturvorschläge für die anderen Bedeckungen folgen der gleichen Logik.

Die Goldfilme bilden demnach Ketten in der $[\bar{1}210]$ -Richtung. Alle Gräben der Rheniumoberfläche sind mit solchen Ketten belegt. In der zweiten Lage wechselt jeweils ein Paar unbedeckter Rheniumreihen mit Bereichen ab, in denen alle Plätze der zweiten Lage besetzt sind.

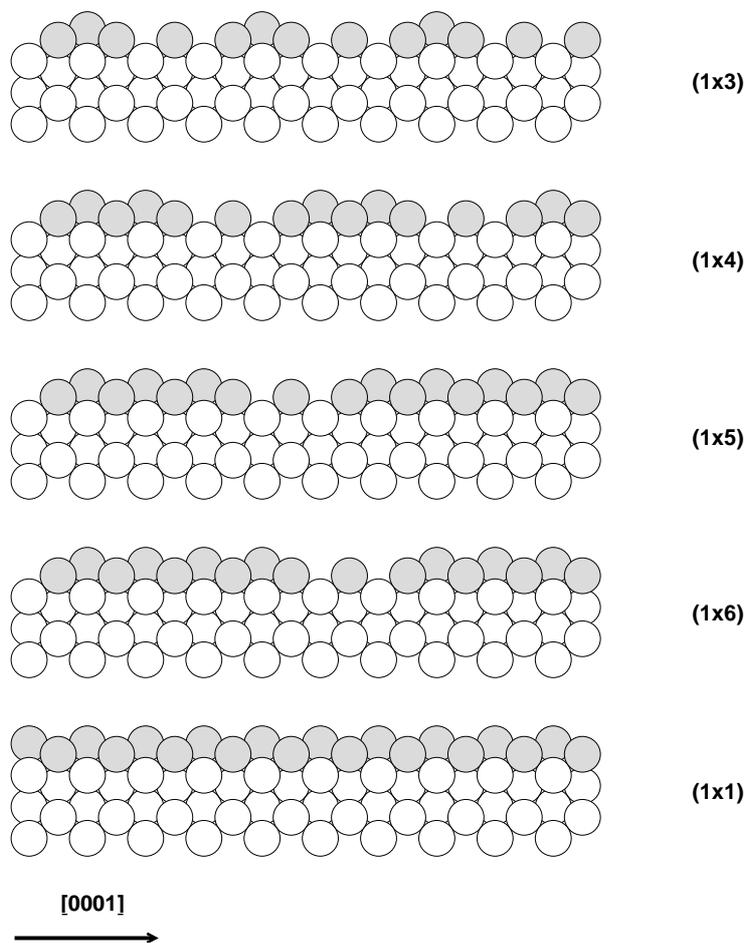


Abbildung 43: Schematische Strukturmodelle der Au-(1x n)-Phasen

4.3.2 Bindungslängen

Für die pseudomorphe Bilage wurde mittels der LEED-IV-Analyse für die beiden oberen Lagen eine Relaxation von +3% bzw. +6%, bezogen auf den idealterminierten Re-hcp-Kristall, bestimmt. Aus den Lagenabständen von 0.82 Å und 1.69 Å können die Bindungslängen der Goldatome untereinander und zum Substrat berechnet werden. Die Bindungslängen zu den nächsten Rheniumatomen betragen 2.86 Å für die Goldatome entlang der exponierten Rheniumreihen und 2.84 Å für die Gräbenplätze. Die Gold-Gold-Bindungslänge beträgt 2.75 Å zwischen Atomen der ersten und zweiten Goldlage. Der Abstand der Goldatome in $[1\bar{2}10]$ -Richtung ist wegen der Pseudomorphie gleich der Rheniumgitterkonstante a und beträgt 2.761 Å. Vergleicht man diese Goldbindungslängen mit der Bindungslänge im Volumen eines Goldkristalls (2.88 Å [AM76]), so liegt in beiden Richtungen eine deutliche Kompression vor. Für die $(1 \times n)$ -Strukturen kann die dadurch vorhandene elastische Spannung in $[0001]$ -Richtung durch laterales Ausweichen der Goldatome in Richtung der unbesetzten Reihen und eine Modulation der vertikalen Bindungslängen (buckling) herabgesetzt werden. Deshalb sind Relaxationen von den oben skizzierten pseudomorphen Positionen für alle $(1 \times n)$ -Strukturen mit $n > 1$ zu erwarten. Die Möglichkeit, solche elastischen Spannungen durch Relaxation abzubauen, nimmt mit wachsender Strukturgröße in $[0001]$ -Richtung ab. Infolge dessen steigt die Oberflächenenergie der Goldfilme von der (1×3) - bis zur Bildung der (1×1) -Struktur, in der eine solche Relaxation nicht mehr möglich ist und die dadurch die höchste elastische Spannung in $[0001]$ -Richtung aufnehmen muß, an.

Beim Vergleich von Bindungslängen in einer Oberfläche ist die Bindungslänge der Volumenstruktur nicht die entscheidende Referenz. Wegen der geringeren Koordination der Oberflächenatome sollte bei Metallen, bei denen die Gasphasenbindungslänge des Dimers unterhalb der Bindungslänge des Volumenkristalls liegt, für spannungsfreie Anpassung eine geringere Bindungslänge in der Oberfläche auftreten. Für Gold beträgt die Bindungslänge des Dimers 2.47 Å [Fei97]. Folglich zeigen die niedrig indizierten Goldoberflächen alle eine deutliche Rekonstruktion, die auf der (100) - und der (111) -Oberfläche durch die Tendenz zum Spannungsabbau verstanden werden kann.

Die (1×5) -Rekonstruktion der (100) -Oberfläche besteht aus einem Koinzidenzgitter einer uniaxial (4%) komprimierten (111) -artigen dichtesten 2D-Kugelpackung und dem quadratischen (100) -Gitter der zweiten Lage [PR67].

Diese hexagonal koordinierte Rekonstruktion hat eine deutlich geringere Oberflächenenergie. Die Energieerhöhung aufgrund der Gitterfehlanpassung ist geringer als der Energiegewinn durch die verringerte elastische Spannung in der ersten Lage .

Die (111)-Goldoberfläche zeigt Rekonstruktionen, die mit hcp- und fcc-artigen Stapeldomänen erklärt werden können [BBEB90]. Wie bei der (100)-Decklage tritt eine uniaxiale Kompression von etwa 4% auf. Die Bedeckung der (111)-Goldoberfläche wird durch diese Rekonstruktion von 13.9×10^{14} Atome/cm² auf 14.45×10^{14} Atome/cm² erhöht.

Folgt man der Diskussion von Ibach [Iba97], kommt man zu der Schlussfolgerung, daß für pseudomorphes Wachstum der Goldschicht die Gitterlänge eines Goldoberflächengitters (nach der Rekonstruktion) mit dem Rhenium-Gitterabstand verglichen werden müßte und nicht der Volumenabstand. Es kann so der Fall eintreten, daß ein (heteroepitaktischer) pseudomorpher Goldfilm weniger elastische Spannung hat als eine Goldoberfläche auf einem „Goldsubstrat“.

Die Kontraktion der pseudomorphen Goldschicht in $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung ist mit 4.7% etwa so groß wie die der rekonstruierten (111)- und (100)-Goldoberflächen. Pseudomorphie tritt hier nicht *trotz* der Gitterfehlanpassung auf, sondern ist durch diese Fehlanpassung sogar eher bevorzugt. Da die pseudomorphe Goldlage jedoch auch zwischen den Atomen der ersten und zweiten Lage einen kontrahierten Bindungsabstand aufweist, sind für höhere Bedeckungen Relaxationen und Rekonstruktionen zu erwarten.

4.3.3 Multilagenwachstum

Für Bedeckungen oberhalb von 2 ML tritt kein weiteres Maximum in den MEED-Daten auf, es gibt also nach Abschluß der Bilage kein weiteres vollständiges Lagenwachstum mehr. Die mesoskopische Rauigkeit der Goldschicht nimmt mit wachsender Bedeckung offenbar stetig zu.

Gleichzeitig zeigt das LEED-Bild im gesamten untersuchten Multilagenbereich bis 8 ML eine gut geordnete unverstreifte (1x8)-Struktur. Es findet in diesem Bedeckungsbereich also weiter epitaktisches Wachstum statt. Die LEED-Befunde zeigen keine Indizien für einen Übergang zu echtem dreidimensionalen Wachstum. Es wurden keine Hinweise auf Facettenbildung

(laufende Reflexe) oder Übergang zu Wachstum von Goldvolumenstrukturen (Spotsplitting) gefunden. Die Bedeckungsabhängigkeit der (1x8)-Reflexe weist (obwohl nicht völlig linear) auf ein Inselwachstum hin. Nach einem zunächst steilen Anstieg der Intensität bis zu einer Bedeckung von etwa 3 - 3.5 ML schwächt sich der Intensitätszuwachs ab. Jedoch erreicht man auch mit einer Bedeckung von 8 ML keine Sättigung der LEED-Intensität. Dies ist eigentlich nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß die (1x8)-Struktur auf der wachsenden Goldschicht aufliegt.

Diese Befunde sprechen für ein unvollständiges pseudomorphes Lagenwachstum mit einer rekonstruierten oberen Lage. Dabei bildet sich eine Terrassenstruktur aus pseudomorphem Gold mit einer rekonstruierten Decklage. Analog dem Rekonstruktionsverhalten der Gold-(100)-Oberfläche könnte diese Decklage aus einer Koinzidenzstruktur mit einer uniaxial verzerren zwei-dimensionalen dichtesten Kugelpackung bestehen, eine ähnliche Anordnung wurde bereits von Vollmer [Vol99] zu Erklärung der (1x8)-LEED-Struktur vorgeschlagen. Für eine solche Struktur sind verschiedene Domänen mit unterschiedlicher Registrierung zum Substratgitter möglich.

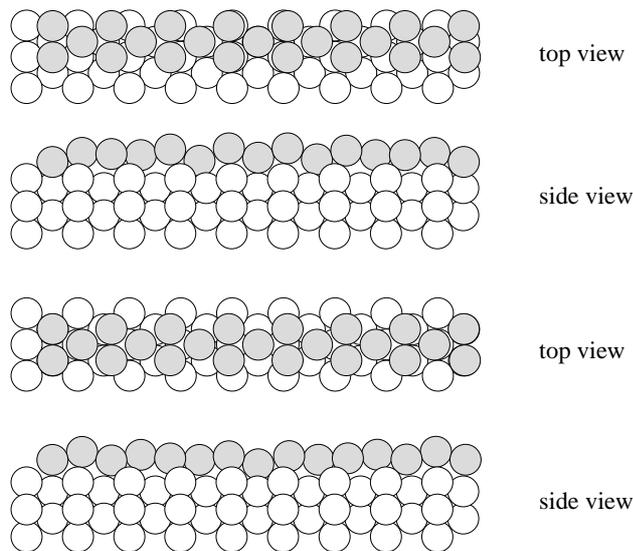


Abbildung 44: Strukturmodelle (1x8)-Rekonstruktion

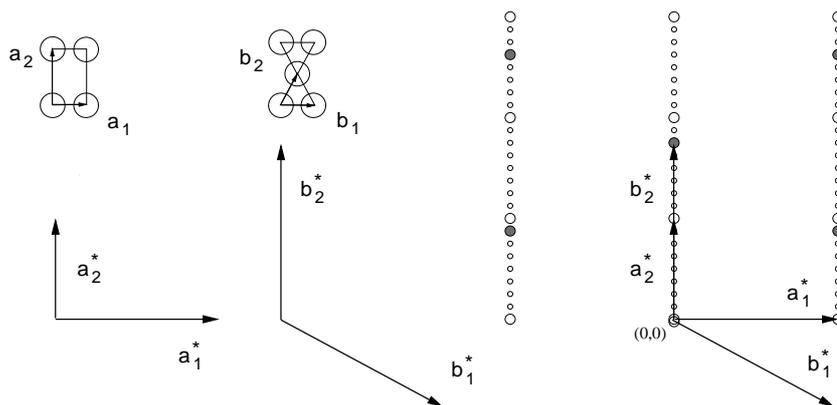
Abbildung 44 zeigt zwei Möglichkeiten (jeweils von oben und in $[1\bar{2}10]$ -Richtung) für die laterale Position der hexagonalen Lage. Einmal liegt das erste

Atom der (1x8)-Struktur auf einem Brückenplatz, in der zweiten Struktur auf einem vierfach koordinierten Platz der pseudomorphen (1x1)-Goldlage. Die gezeichneten vertikalen Positionen kommen durch die Radien harter Kugeln zustande. Für die wirkliche Struktur ist mit deutlichen Relaxationen zu rechnen (auch der unteren Lagen). Die beiden gezeigten Vorschläge haben von allen Möglichkeiten die höchste Symmetrie. Beide (1x8)-Strukturen haben jeweils eine Spiegelebene parallel zur [0001]- und zur $[1\bar{2}10]$ -Richtung.

Das bei solchen Koinzidenzstrukturen auftretende LEED-Muster ist grundsätzlich nicht von dem einer echten (1x8)-Überstruktur unterscheidbar. Durch Mehrfachstreuung kommt es zur Bildung nicht nur der Substrat- und Adsorbatstrukturreflexe, sondern zu einer Modulation des Streupotentials des Substrats mit der Periodizität der nicht ganzzahligen Adstruktur [EK85]. Abbildung 45 zeigt die reziproken Einheitszellen der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche (große weiße Kreise) und der uniaxial komprimierten hexagonalen Decklage (große graue Kreise) mit der oben gezeigten Registrierung. Die Reflexe, die durch Koinzidenz dieser beiden Strukturen auftreten, sind als kleine weiße Kreise markiert. Würde der Goldfilm mehrlagig in dieser Struktur wachsen, müßten alle weiß dargestellten Reflexe mit zunehmender Bedeckung schwächer werden und schließlich das LEED-Bild in die gezeigte hexagonale Struktur übergehen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Bedeckung der rekonstruierten Decklage beträgt 1.76 ML oder 1.43×10^{15} Atome/cm² und erreicht damit fast die Dichte der rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. Fände reines Lagenwachstum statt, müßte die (1x8)-LEED-Intensität bei 2 ML + 1.76 ML = 3.76 ML sättigen. Obwohl dies nicht der Fall ist, zeigt die deutliche Änderung der Steigung in diesem Bereich (Abb. 102), daß die (1x8)-Rekonstruktion fast abgeschlossen ist, bevor die darunterliegende Terrassenstruktur nennenswert wächst. Erstaunlich ist zunächst der große Bedeckungsbereich von 2 - 8 ML, in dem die (1x8)-Struktur sichtbar ist (in [Vol99] sogar bis 20 ML). Die Analogie zur Au-(100)-Oberfläche, bei der nur die obere Lage in die hexagonale Struktur rekonstruiert, legt die Annahme nahe, daß auch für das Au-Re-System nur die obere Lage in der hexagonalen Struktur vorliegt. Dies bedeutet, daß die darunterliegenden Goldschichten bis zu wenigstens 18 ML = 9 Doppellagen pseudomorph wachsen. Auf der Platin-(100)-Oberfläche wurde pseudomorphes Wachstum mit einer ebenfalls rekonstruierten Decklage sogar bis zu einer Bedeckung von 32 ML gefunden [SvHBS81]. Anders als auf der Re(0001)-Oberfläche kann der pseudomorphe Goldfilm der hcp-Struktur auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche nicht durch Ände-

rung der Stapelfolge ausweichen. Das Gold liegt hier also in einer mehrere Lagen dicken hcp-Struktur vor. Die vorgeschlagenen Struktur- und Wachstumsverhältnisse im Multilagenbereich bedürfen zwar weiterer experimenteller Absicherung, bieten jedoch eine plausible Erklärung der hier vorliegenden Daten.

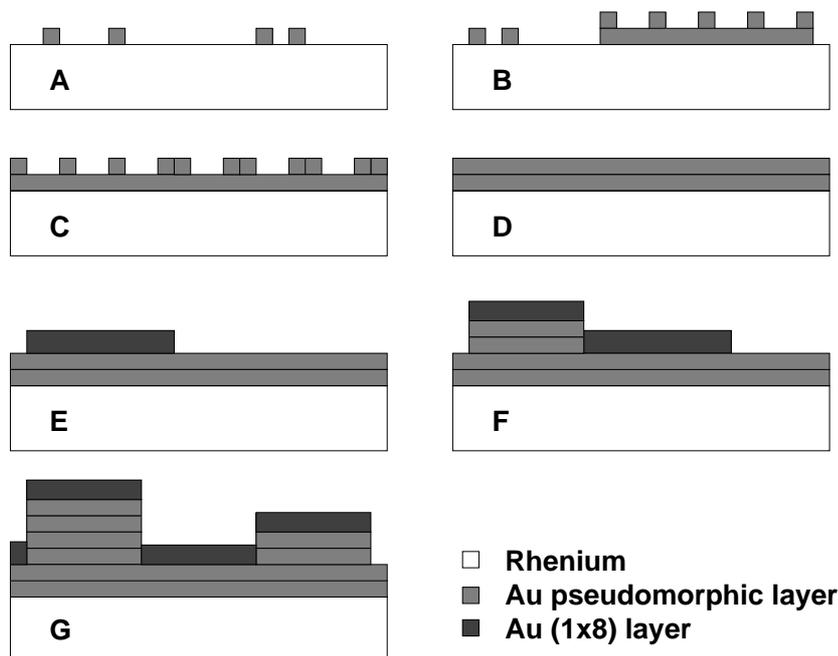


(a) Oben links sind die Vektoren des Realraumgitters der Re-
(a_1, a_2) und der hexagonalen Zelle (b_1, b_2) abgebildet

Abbildung 45: Reziproke Einheitszellen der (1x8)-Rekonstruktion

4.3.4 Wachstum der Goldfilme

Bei einer Abscheidetemperatur von 800 K ist das Wachstum der Goldfilme mindestens bis zur Bildung der Bilage thermodynamisch bestimmt. Erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen unterhalb von 500 K manifestieren sich kinetische Limitierungen durch ein verzögertes Ausheilen der Überstrukturen. Die Ergebnisse zum Wachstum der Goldschicht wurden schon im einzelnen diskutiert und sind in Abbildung 46 noch einmal schematisch zusammengestellt. Mit kleiner Goldbedeckung bildet sich zunächst eine ungeordnete Gittergasphase (A) im Bedeckungsbereich von 0 bis 0.28 ML. Bei der gewählten Aufdampfptemperatur von 800 K ist ab einer Gesamtbedeckung von 0.28 ML die Bildung einer koexistierenden Phase mit (1x3)-Struktur nachweisbar (B). Die lokale Bedeckung dieser Struktur beträgt 1.33 ML. Bei einer Gesamtbedeckung von 1.33 ML ist die Rheniumoberfläche vollständig mit dieser



A

Abbildung 46: Goldwachstum schematisch

Struktur bedeckt. Mit weiter erhöhter Bedeckung (C) bilden sich Strukturen mit (1×4) -, (1×5) - und (1×6) -Periodizität. Diese quasi-eindimensionalen Überstrukturen bilden keine echten Phasen, es tritt auch bei längerem Ausheilen keine vollständige Phasenseparation auf. Im Bereich intermediärer Bedeckung zeigen die LEED-Aufnahmen kohärente Überlagerungen aus kleinen Domänen von jeweils zwei benachbarten Strukturen. Lediglich bei stöchiometrisch genau passender Bedeckung treten langreichweitig geordnete Strukturen mit den angegebenen Periodizitäten auf.

Mit Erhöhung der Bedeckung auf 2 ML bildet sich die geschlossene pseudomorphe Bilagenstruktur (D). Diese Bedeckung markiert gleichzeitig eine Veränderung im Wachstumsmodus. Es findet kein rein lagenweises Wachstum mehr statt. In Konkurrenz zur Bildung der (1×8) -rekonstruierten Deckschicht (E) kommt es gleichzeitig zu weiterem Wachstum in einer pseudomorphen Terrassenstruktur (F). Mit wachsender Bedeckung oberhalb 4 ML werden

jedoch praktisch alle Terrassen von der (1x8)-Rekonstruktion bedeckt (G). Es liegt also weder reines Stranski-Krastanov-Wachstum vor, noch kommt es oberhalb der Bilage zu echtem Lagenwachstum (Frank-van der Merwe-Wachstum). Lediglich die Bilage wächst zu einer völlig geschlossenen Schicht, bevor Gold in die Multilagen und die (1x8)-Struktur eingebaut wird.

4.3.5 Vergleich mit Goldfilmen auf Ruthenium

Auf die strukturgleiche hcp-Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche aufgedampfte Goldschichten zeigen hinsichtlich der auftretenden (1xn)-Überstrukturen große Ähnlichkeiten zum hier untersuchten System. Ein Unterschied besteht jedoch darin, daß auf Ruthenium keine pseudomorphe Bilage gefunden wurde. Der Vergleich mit dem Gold-Ruthenium-System ist auch deshalb interessant, weil dort die Wechselwirkung der Goldfilme mit einem stark gebundenen chemisorbierten Gas (O₂) untersucht ist [PTL93] (siehe Kapitel 5).

Ruthenium kristallisiert wie Rhenium in der hcp-Struktur. Die Gitterkonstanten sind etwas kleiner als die des Rheniums ($a(\text{Re}) = 2.775 \text{ \AA}$, $a(\text{Ru}) = 2.695 \text{ \AA}$, $c(\text{Re}) = 4.46 \text{ \AA}$, $c(\text{Ru}) = 4.27 \text{ \AA}$ [LTB70], [DHH⁺98]). Die (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche beider Elemente liegt in der A-Terminierung vor, bei der der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage kleiner als der zwischen zweiter und dritter Lage ist. Die Oberflächenkristallographie ist in beiden Fällen also sehr ähnlich. Beide Metalle sind Übergangsmetalle, bei denen die außenliegende d-Schale unvollständig gefüllt ist (Re: [Xe] 5d⁵6s², Ru: [Kr] 4d⁷5s¹). Wegen der im Vergleich zum Gold hohen Bindungsenergien kommt es auch beim Ruthenium-Gold-System zu keiner Legierungsbildung.

Goldschichten auf Ruthenium wurden in der Arbeitsgruppe bereits 1987 in der Dissertation von C. Harendt beschrieben [Har87]. Eine neuere und umfassendere Untersuchung des Systems durch Poulston et al. [PTL95] stammt aus dem Jahr 1995. Dort wurden Goldfilme bis zu einer Bedeckung von 15 ML mit LEED, XPS, AES, TDS und ARUPS untersucht.

Die bei 300 K aufgedampften Goldatome bilden Ketten entlang der [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung. Ab einer Bedeckung von 0.5 ML entstehen daraus nach Ausheilen (> 500 K) geordnete Überstrukturen mit (1xn)-Periodizität (n=3,4,5,6). Die lokale Bedeckung der inselförmig wachsenden (1x3)-Struktur beträgt 1.33 ML. Es wird keine (1x1)-Periodizität für Bedeckungen > 0.5 ML beobachtet. Mit wachsender Bedeckung bis 6 ML geht die (1xn)-Sequenz in ein

kontinuierliches Streifenmuster über. In den TD-Spektren tritt Multilagen-desorption ab einer Bedeckung von etwa 2 ML auf. Für Goldbedeckungen ab 15 ML zeigen die zunehmend schlecht geordneten LEED-Muster Anzeichen für Facettierung. Der Wachstumsmodus wird als „simultaneous multilayer growth“ (SM) charakterisiert, bei dem die Goldbedeckung direkt auf dem Substrat, auf den (1x n)-Strukturen und auf Goldschichten größerer Dicke gleichzeitig anwächst.

Starke Ähnlichkeiten zum hier untersuchten Rhenium-Gold-System bestehen zunächst bei den gefundenen (1x n)-Überstrukturen und deren lokalen Bedeckungen unterhalb von 2 ML. Die beim Rhenium beobachtete pseudomorphe (1x1)-Struktur tritt hingegen nicht auf. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der größeren elastischen Spannung der Goldfilme auf der kleineren Oberflächeneinheit zelle des Rutheniums. In den (1x n)-Strukturen kann diese Spannung - wie oben für die Goldfilme auf der Rheniumoberfläche diskutiert - durch laterales Ausweichen der Goldatome in die unbesetzten Reihen reduziert werden. Für die geschlossene Bilage ist dies nicht mehr möglich. Der Beginn von Multilagen-desorption bei etwa 2 ML zeigt aber, daß eine ähnliche Goldstoffmenge wie in der Rhenium-Bilage direkt, d.h. in der ersten und zweiten Lage, an das Rutheniumsubstrat gebunden werden kann.

Ein deutlicher Unterschied besteht ferner bezüglich des Wachstumsverhaltens: Auf Rhenium wächst zunächst eine geschlossene Goldlage, bevor dann ein dem Ruthenium vergleichbares Multilagenwachstum auftritt. Aufgrund der niedrigen Aufdampf- und Ausheiltemperatur ist zu vermuten, daß kinetische Gründe das Wachstumsverhalten bei den mitgeteilten Rutheniummessungen beeinflußt haben.

4.3.6 Unterschiede zur Untersuchung von A. Vollmer

Bezüglich der gefundenen Überstrukturen und deren relativen Bedeckungsbereichen besteht eine weitgehende Übereinstimmung mit den Befunden aus der schon zitierten Arbeit von A. Vollmer [Vol99]. Lediglich eine dort für kleine Goldbedeckungen gefundene (1x2)-Stuktur konnte nicht reproduziert werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist diese Überstruktur nicht von Gold, sondern von aus dem Restgas adsorbiertem CO verursacht (CO zeigt im Bereich von 0.125 ML bis zur Sättigungsbedeckung von 0.25 ML eine primitive (1x2)-Überstruktur, vgl. Kapitel 3). Dafür spricht insbesondere die Tatsache, daß

diese Struktur nach Aufheizen oberhalb der CO-Desorptionstemperatur von 700 K verschwand. Auch in einem anderen Punkt spielt die CO-Kontamination eine entscheidende Rolle: Unter dem Einfluß von CO kommt es zur Ausbildung von unterschiedlichen LEED-Strukturen für konstante Goldbedeckung. Dieses Phänomen wird systematisch in Kapitel 5 behandelt. In der Untersuchung von Vollmer stand zur Herstellung der Goldschichten nur eine konventionelle Knudsen-Zelle zur Verfügung. Durch Verwendung eines gekühlten Elektronenstrahlverdampfers konnte während der hier beschriebenen Experimente der CO-Partialdruck unter 2×10^{-10} mbar gehalten werden. Unter diesen Bedingungen traten für Beobachtungszeiträume bis zu zwei Stunden für konstante Goldbedeckung *keine* Umwandlungen zwischen geordneten Überstrukturen auf. Bei sehr hohen Temperaturen entstand aus allen Überstrukturphasen ein ungeordnetes Gittergas. Für die $(1 \times n)$ -Strukturen mit $n > 4$ ist dieser Übergang mit der beginnenden Desorption von Gold überlagert. Die (1×3) -Struktur läßt sich bei 980 K ohne nennenswerten Stoffmengenverlust reversibel in die Gittergasphase überführen.

4.4 Zusammenfassung

Gold wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer unter UHV-Bedingungen bei 800 K mit einer Rate von 2.7×10^{-3} ML/s (1 ML = 1 Atom/OF-Einheitszelle = 8.14×10^{14} Atome/cm²) auf die Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche aufgedampft.

Struktur und Wachstum der Goldfilme wurden bis zu einer Bedeckung von 8 ML mittels MEED, LEED, LEED-IV und CO-TDS untersucht.

MEED und CO-TDS-Messungen zeigen die Ausbildung einer glatten, geschlossenen, (1x1)-periodischen Lage bei einer Bedeckung von 2 ML. Eine LEED-IV-Analyse dieser Struktur ergibt eine pseudomorphe Bilagenanordnung der Goldatome mit leicht expandierten Lagenabständen von +3% für die erste und +6% für die zweite Lage.

Im Bedeckungsbereich unterhalb von 2 ML bildet der bei 800 K abgeschiedene Goldfilm zunächst ein ungeordnetes Gittergas, mit dem ab einer Bedeckung von 0.28 ML eine in Inseln wachsende (1x3)-Phase mit einer lokalen Bedeckung von 1.33 ML koexistiert. Mit weiterer Golddeposition entstehen Strukturen mit (1x4)-, (1x5)- und (1x6)-Periodizität und Bedeckungen von $\frac{6}{4}$, $\frac{8}{5}$ und $\frac{10}{6}$ ML. Im Übergangsbereich zwischen diesen quasi-eindimensional geordneten Strukturen und beim Übergang zur anschließenden (1x1)-Struktur kommt es zu Reflex-Verschiebungen und Aufspaltungen im LEED-Bild, die durch Domänenbildung verursacht sind. Alle (1xn)-Strukturen gehen bei hohen Temperaturen in einen ungeordneten Gittergaszustand über. Für die (1x3)-Phase beträgt die durch LEED-Messungen bestimmte Umwandlungstemperatur bei einer Gesamtbedeckung von 1.33 ML 980 K.

Nach Abschluß der Bilage findet kein reines lagenweises Wachstum mehr statt, die MEED-Reflektivität fällt monoton mit wachsender Bedeckung. Gleichzeitig zeigen die LEED-Messungen das Wachsen einer gut geordneten (1x8)-Struktur. Diese Struktur kann durch eine Au(100)-ähnliche Rekonstruktion auf weiter pseudomorph wachsenden Terrassen erklärt werden. Bis zur untersuchten Maximalbedeckung von 8 ML zeigen die LEED-Messungen keine Hinweise auf einen Übergang zu echtem 3D-Wachstum (laufende Reflexe, Verstreifung, Auftreten von Au-LEED-Strukturen).

Diese Befunde wurden in schematischen Wachstums- und Strukturmodellen zusammengefaßt und in Hinblick auf den Einfluß elastischer Spannungen und im Vergleich zum System Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0) diskutiert.

5 Durch CO-Adsorption hervorgerufene Strukturänderungen ultradünner Goldfilme auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

5.1 Einführung

Auch ein unter UHV-Bedingungen ablaufendes Experiment findet nicht im leeren Raum statt. Ein typischer Restgasdruck von 10^{-10} mbar bewirkt über einen Zeitraum von etwa drei Stunden bereits eine Restgasdosis von einem Langmuir. Insbesondere bei sehr langsam ablaufenden Prozessen ist es daher schwierig zu entscheiden, ob kinetische Ursachen oder der Einfluß von unvermeidlichen Kontaminationen aus dem Restgas ursächlich sind.

Bei 800 K aufgedampfte Goldfilme zeigen, wie oben ausführlich beschrieben, direkt nach dem Abscheiden und auch nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Überstruktursymmetrie. Über längere Beobachtungszeiträume kommt es jedoch zu Strukturänderungen dieser Filme bei konstanter Goldbedeckung. Diese langsame Umwandlung der Goldfilme wurde bereits von A. Vollmer [Vol99] beschrieben und als Polymorphie der Goldfilme gedeutet. Am deutlichsten zeigt sich dieser Effekt bei Goldfilmen mit Bedeckungen, die zunächst zur Ausbildung der (1×3) -Überstruktur führen. Nach dem Abscheiden bei 800 K und Abkühlen auf Raumtemperatur wandelt sich diese (1×3) -Phase innerhalb von etwa vier Stunden (bei Raumtemperatur) in eine (1×4) -Struktur um (vgl. Abb. 47). Auch dieser Zustand ist nicht stabil, nach weiteren 10 Stunden zeigt der Film eine (1×1) -Struktur. Erst danach treten keine weiteren im LEED-Bild sichtbaren Strukturveränderungen mehr auf. Der Übergang zwischen diesen gut geordneten Strukturen ist durch Reflexverschiebungen, Streifenbildung und Reflexaufspaltung in den LEED-Bildern verfolgbar. Die Sequenz der LEED-Aufnahmen in Abbildung 47 und 48 zeigt diese Umwandlung unter abweichenden experimentellen Bedingungen. Die bei Raumtemperatur und UHV-Bedingungen entstehende Abfolge der LEED-Strukturen ist jedoch völlig identisch. Der gesamte Umwandlungsprozeß ist umkehrbar. Durch Aufheizen des Goldfilms auf über 700 K kommt es innerhalb von wenigen Minuten zu einer Rückumwandlung aller auftretenden Strukturen zur ursprünglichen (1×3) -Periodizität. Gleichzeitig läßt sich die Desorption von CO beobachten.

Schon beim Abscheiden und Ausheilen der Goldfilme (siehe Kapitel 4) traten kinetische Effekte infolge thermisch aktivierter Oberflächendiffusion der Goldatome in Erscheinung. Ganz offensichtlich wird die Struktur der Goldfilme im beobachteten Temperaturbereich sowohl von thermodynamischen als auch von kinetischen Einflüssen bestimmt. Daher ist grundsätzlich denkbar, daß die Goldfilme nach Aufdampfen und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst in metastabilen Zuständen vorliegen und sich erst im Laufe der Zeit in die thermodynamisch stabile Phase umwandeln. Es gäbe dann zur gleichen Goldbedeckung mindestens zwei thermodynamische Phasen, eine (1x3)-Phase bei 700 K (und darüber) und eine (1x4)-Phase bei Raumtemperatur. Wir werden jedoch im folgenden zeigen, daß die Adsorption von CO die Ursache für die beobachteten Strukturumwandlungen ist. Dazu betrachten wir zunächst zwei Szenarien:

- i) Die Goldfilme zeigen Polymorphie, es existieren mehrere (mindestens zwei) einfache Phasen zur gleichen Goldbedeckung mit Phasenübergangstemperaturen zwischen 700 K und Raumtemperatur. Kinetische Beschränkungen sind für die langsame Umwandlung dieser Phasen verantwortlich. Die beobachtete CO-Desorption ist rein akzidentiell (und wegen der langen Umwandlungszeit unvermeidlich).
- ii) Die CO-Adsorption ist ursächlich für die beschriebenen Strukturumwandlungen der Goldfilme.

5.2 CO-induzierte Umwandlung bei 500 K

Bei Raumtemperatur abgeschiedene Goldfilme zeigen unmittelbar nach dem Aufdampfen keine gute Fernordnung. Die bei höheren Depositionstemperaturen auftretenden (1xn)-Überstrukturen bilden sich nicht oder nur unvollständig aus. Ein solcher metastabiler Goldfilm kann durch Tempern bei 500 K in etwa einer Minute ausgeheilt und in die im vorherigen Kapitel beschriebenen Gleichgewichtsstrukturen überführt werden. Bei Temperaturen von 500 K und höher sollten also auch während der CO-Adsorption keine kinetischen Limitierungen durch eingeschränkte Diffusion der Goldatome auftreten.

Für Szenario i) heißt das: Entweder die bei Raumtemperatur beobachtete Umwandlung tritt (weil die Temperatur von 500 K über der Phasenumwandlungstemperatur liegt) überhaupt nicht auf oder sie vollzieht sich deutlich schneller als bei Raumtemperatur auf einer Zeitskala von wenigen Minuten.

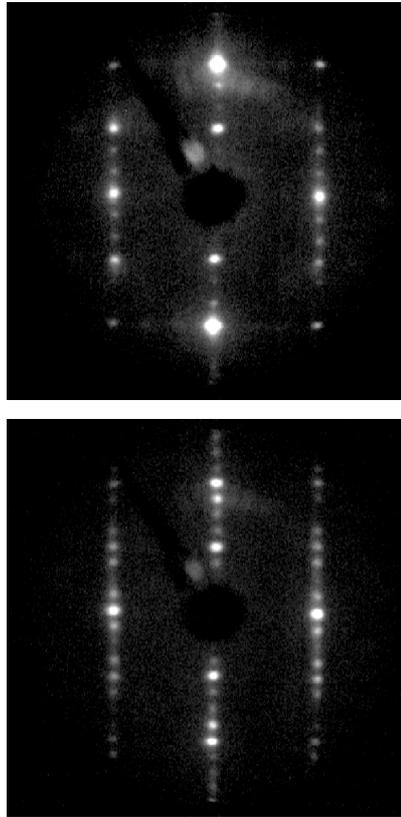


Abbildung 47: LEED: CO-induzierte (1x3)-(1x4)-Umwandlung

Die Adsorption von CO auf einem Goldfilm mit (1x3)-Symmetrie (oben) führt zunächst zur Umwandlung in eine (1x4)-Struktur (unten). Die Umwandlung erfolgte bei 500 K, die LEED-Aufnahmen wurden bei einer Elektronenenergie von 110 eV nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgezeichnet.

Tatsächlich ändert sich durch Erhöhung der Temperatur jedoch wenig am beobachteten Verhalten der Goldfilme: ein bei 800 K aufgedampfter (1x3)-Film zeigt auch nach Abkühlung auf 500 K erst nach zwei Stunden Anzeichen einer beginnenden Strukturveränderung, indem zwischen den (1x3)-Reflexen linienförmige Aufhellungen des LEED-Bilds auftreten.

Der Umwandlungsprozeß läßt sich jedoch drastisch beschleunigen, wenn der (1x3)-Film einer CO-Atmosphäre ausgesetzt wird, deren Druck deutlich über dem unvermeidlichen CO-Restgasdruck von etwa 1×10^{-10} mbar liegt. Ab-

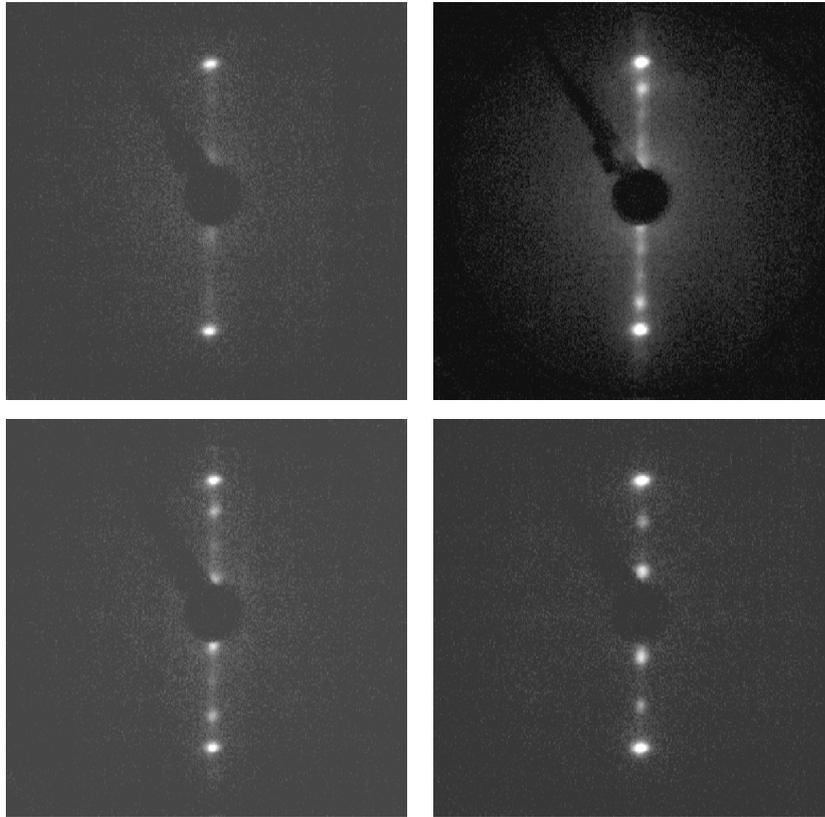


Abbildung 48: LEED: Vollständige CO-induzierte Umwandlung eines homogenen Goldfilms mit (1x3)-Symmetrie.

Die Adsorption von CO auf einem Goldfilm mit (1x3)-Symmetrie (unten rechts) führt über die Sequenz (1x4) (unten links), (1x5) (oben rechts) zur vollständigen Umwandlung in eine (1x1)-Struktur (oben links). Die geringe Streuintensität zwischen den beiden Grundgitterreflexen des LEED-Bilds der (1x1)-Struktur kommt durch eine streifenförmige Aufhellung um den von der Elektronenkanone verdeckten (0,0)-Reflex zustande. Die Umwandlung erfolgte bei 500 K, die LEED-Bilder wurden nach Abkühlung auf Raumtemperatur bei einer Elektronenenergie von 26 eV aufgenommen.

Abbildung 49 zeigt die bei einem CO-Partialdruck von 4×10^{-8} mbar nahezu instantan einsetzende Umwandlung von der (1x3)- in die (1x4)-Struktur. Dieser Umwandlungsprozess ist schon nach etwa 120 s abgeschlossen. Diese Zeitdauer liegt in der Größenordnung, die für das Ausheilen von bei niedrigen

Temperaturen abgeschiedenen und bei 500 K getemperten reinen Goldfilmen auftrat. Wird die CO-Zufuhr unterbrochen, bleibt die weitere Umwandlung in die (1x5)-... (1x1)-Strukturen aus, und die (1x4)-Phase ist über Stunden stabil. Bei fortgesetzter CO-Zufuhr vollzieht sich der gesamte Umwandlungsprozeß bis zur (1x1)-Struktur in wenigen Minuten.

Heizt man die so präparierten CO-Goldfilme langsam auf, kommt es ab 700 K unter Desorption von CO zur Rückumwandlung in die (1x3)-Struktur, wobei die umgekehrte Sequenz (1x1)...(1x5), (1x4), (1x3) durchlaufen wird.

Dies zeigt klar, daß die Umwandlung der Goldstrukturen durch die CO-Adsorption bewirkt wird. Die Tatsache, daß alle durch CO-Adsorption erzeugten Überstrukturen auch für reine Goldfilme (abhängig von der Bedeckung) auftreten, legt bereits nahe, eine 2D-Kompression der Goldfilme durch konkurrierende Adsorption von CO zu vermuten. Dabei sollten sich durch die CO-Adsorption zwei räumlich getrennte Phasen bilden. Wir zeigen diese Segregation anhand von LEED- und TDS-Messungen an der CO-induzierten (1x4)-Struktur.

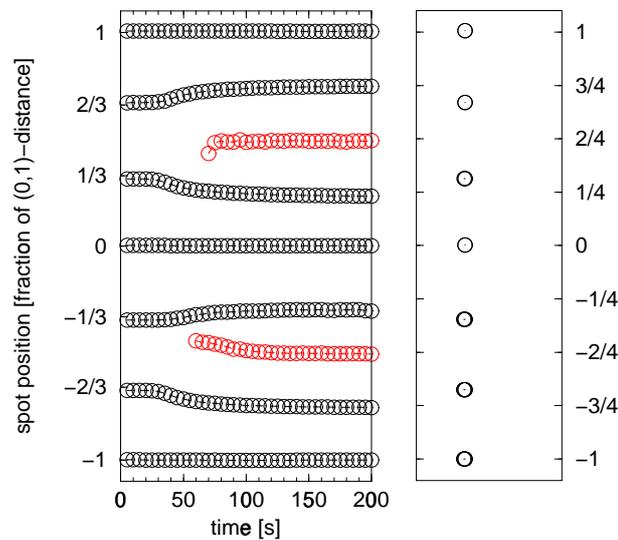


Abbildung 49: CO-induzierte (1x3)-(1x4)-Umwandlung

Linkes Bild: Anhand der aus Video-LEED-Messungen bestimmten Positionen der Überstrukturreflexe der (1x3)-Struktur (schwarze Kreise) und der zusätzlichen Reflexe der (1x4)-Struktur (rote Kreise) läßt sich die CO-induzierte Umwandlung bei 500 K kontinuierlich verfolgen. Ab dem Zeitpunkt $t=0$ wurde die (1x3)-Goldphase einem CO-Druck von 4×10^{-8} mbar ausgesetzt. Am linken Rand sind zunächst die Positionen der Reflexe (0,1), (0,2/3), (0,1/3), (0,0), (0,-1/3), (0,-2/3) und (0,-1) (von oben nach unten) zu erkennen.

Schon nach 20 s äußert sich die beginnende Umwandlung in der Verschiebung der (1x3)-Reflexe. Nach 60 s bilden sich durch Reflexaufspaltung die beiden zusätzlichen, rot markierten Reflexe, und mit Abschluß der Umwandlung bei 120 s liegen diese Reflexe auf den Positionen der (1x4)-Struktur. Geringe Abweichungen von den idealen $1/3$ und $1/4$ -Distanzen treten aufgrund der elektrischen Heizung der Probe auf. Außerdem ist der (0,-1/4) Reflex z.T. durch die Elektronenkanone verdeckt.

Rechtes Bild: Nach 200 s wurde die CO-Exposition beendet, das adsorbierte CO durch Aufheizen auf 900 K desorbiert und die Probe anschließend wieder auf 500 K abgekühlt. Die danach vermessenen Reflexe liegen wieder an den Stellen der (1x3)-Ausgangsstruktur.

5.2.1 Segregation: LEED-IV-Signatur der (1x4)-Struktur

Die beobachteten CO-induzierten (1xn)-Überstrukturen können grundsätzlich auf zwei Arten zustande kommen. Entweder bildet adsorbiertes CO mit dem Goldfilm durch kooperative Adsorption Mischphasen, die mehr oder weniger zufällig die gleichen Symmetrien wie die reinen Goldfilme bei unterschiedlicher Bedeckung aufweisen, oder es kommt durch konkurrierende Adsorption zur Segregation in eine CO- und eine Au-Phase. Durch Messung der LEED-IV-Kurven der reinen Gold-(1x4)-Struktur und der CO-induzierten (1x4)-Struktur läßt sich zeigen, daß die Streuintensität in den Überstrukturreflexen in beiden Fällen durch die gleiche Streugeometrie verursacht wird. Die Oberfläche ist also auch nach CO-Adsorption bei 500 K zum größten Teil von einer reinen Goldphase bedeckt.

Abbildung 50 zeigt das Ergebnis einer solchen LEED-IV-Messung nach erstmaliger Kompression eines bei 800 K frisch aufgedampften Au-(1x3)-Films. Die Umwandlung in die (1x4)-Struktur erfolgte durch CO-Adsorption bei 500 K wie in Abbildung 49 beschrieben. Ebenfalls abgebildet sind die LEED-IV-Kurven der durch alleiniges Aufdampfen von Gold erzeugten Au-(1x4)-Phase.

Der Intensitätsverlauf der Reflexe mit nicht ganzzahligem Index ist im gesamten Energiebereich für beide Strukturen nahezu identisch. Die absolute Intensität dieser Reflexe beträgt für die CO-induzierte Struktur nur etwa 86% der Intensität, die man erhält, wenn die Oberfläche *vollständig* mit der Au-(1x4)-Phase bedeckt ist. Die Überstrukturintensitäten werden also in beiden Fällen durch die gleiche Streugeometrie hervorgerufen, die (1x4)-Phase ist daher keine CO-Au-Mischphase, sondern die schon bekannte Au-(1x4)-Phase mit der (lokalen) Bedeckung von 1.5 ML. Würde dagegen adsorbiertes CO zur Elektronenstreuung der (1x4)-Phase beitragen, müßten sich Abweichungen in der Energieabhängigkeit der gemessenen LEED-Intensitäten ergeben.

Für die reinen Goldfilme betragen die Bedeckungen der idealen (1x4)- und (1x3)-Struktur 1.5 (Θ_2) und 1.33 ML (Θ_1) (vgl. Kapitel 4). Da die Goldstoffmenge n bei der Kompression erhalten bleibt, verhalten sich die Flächen A_n reziprok zu den lokalen Bedeckungen: $n = A_1\Theta_1 = A_2\Theta_2$. Daraus ergibt sich rechnerisch ein mit Gold bedeckter Oberflächenanteil von $A_2/A_1 = 0.88$ für die vollständige Kompression der homogenen (1x3)-Phase in (1x4)-Inseln.

Die durch diese Kompression geschaffene „freie“ Rheniumfläche steht für die Adsorption von CO zur Verfügung und trägt zur gemessenen Intensität der

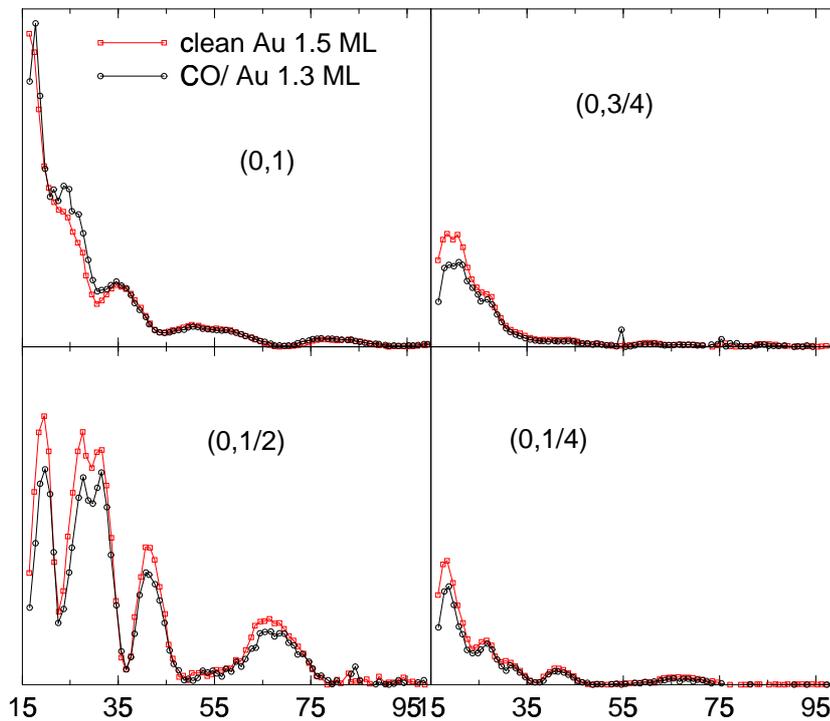


Abbildung 50: LEED-IV: CO-induzierte (1×4) -Struktur

Intensität der LEED-Reflexe der (1×4) -Struktur über der Elektronenenergie von 15 bis 95 eV. Die roten Kurven zeigen die Intensität einer reinen Goldstruktur nach Abscheiden von 1.5 ML Gold bei 800 K und anschließendem Abkühlen auf 500 K. Für die CO-induzierte Struktur wurde zunächst analog durch Aufdampfen von 1.33 ML ein (1×3) -Au-Film hergestellt. Dieser wurde bei 500 K durch CO-Adsorption über 150 s mit einem Druck von 2.5×10^{-8} mbar in die (1×4) -Struktur umgewandelt. Der Zustand des Gold-CO-Films entspricht danach etwa dem Endzustand des Experiments aus Abbildung 49.

nicht ganzzahligen Reflexe nicht bei. Für den Grundgitterreflex $(0,1)$ addieren sich die Streubeiträge der Au- (1×4) -Inseln und der CO-bedeckten Flächenanteile inkohärent, die mittlere Intensität dieses Reflexes bleibt daher in etwa gleich. Die Strukturumwandlung äußert sich hier lediglich in einem leicht veränderten Verlauf der IV-Kurve bei 25 eV. Es treten somit keine Streubeiträge auf, die von geordneten CO-Strukturen stammen, obwohl etwa 12% der Oberfläche von CO-Inseln bedeckt sind.

Dies ist zunächst erstaunlich, weil bei der Adsorption von CO auf der reinen Rheniumoberfläche unter vergleichbaren Temperatur- und Dosis-Bedingungen in einem weiten Bedeckungsbereich zwischen 0.1 ML bis zur Sättigungsbedeckung von 0.25 ML geordnete Überstrukturen mit $c(2 \times 4)$ - und (1×2) -Symmetrie auftreten. Beide Strukturen führen zu einem $(0, 1/2)$ -Überstrukturreflex, was sich in den LEED-IV-Messungen des Au-CO-Systems in einer Superposition von Beiträgen der Gold- und CO-Inseln niederschlagen sollte.

5.2.2 Koexistenz der Au- (1×4) - und der CO- $c(2 \times 4)$ -Phase.

Erst nach Ausheilen des (wie im Text zu Abb. 49 beschrieben bei 500 K präparierten) Gold-CO-Films durch mehrfaches kurzes Aufheizen auf 700 K und anschließendes Nachdosieren von CO bei 500 K bilden sich CO-Inseln, die neben den (1×4) -Reflexen der Goldinseln die charakteristischen $c(2 \times 4)$ -Reflexe einer reinen CO-Phase erkennen lassen (Abb. 51). Dies ist nicht auf eine Vergrößerung des Flächenanteils der CO-Inseln zurückzuführen; denn die Intensität der Au- (1×4) -Reflexe bleibt konstant, es tritt kein Verlust der adsorbierten Gold-Stoffmenge auf. Die Intensität der CO- $c(2 \times 4)$ -Reflexe ist jedoch aufgrund des geringen Flächenanteils der CO-Inseln und des ebenfalls geringeren Streuquerschnitts der CO-Phase deutlich kleiner als die der Au- (1×4) -Reflexe.

Die Ursache für die Unterschiede in den LEED-Aufnahmen der bei der ersten Kompression entstandenen Struktur und der durch Ausheilen erzeugten liegt vermutlich in der unterschiedlichen Größenverteilung der CO-Inseln. Sehr kleine Inseln erzeugen, selbst wenn das Adsorbat dort in einer Überstruktur geordnet ist, aufgrund der geringen Kohärenzlänge keine scharfen LEED-Reflexe. Gleichzeitig können für kleine Inseln dominierende Randeffekte schon die Ausbildung der Überstruktur unterbinden. Beide Effekte werden durch die Anisotropie der Goldfilme auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche verstärkt, da diese eine streifenförmige Geometrie der CO-Inseln begünstigt. Ebenfalls denkbar ist, daß zunächst innerhalb der CO-Inseln gelöste Goldatome eine Ausbildung der CO-Struktur verhindern.

Für die erstmalige Kompression bildet ein homogener, durch langsames Aufdampfen bei 800 K erzeugter Goldfilm den Ausgangszustand. Die CO-Adsorption erfolgt zunächst an durch thermische Fluktuation und durch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie gebildeten Defekten in diesem

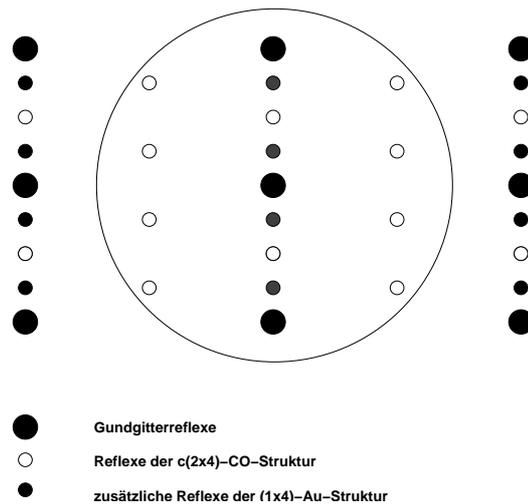
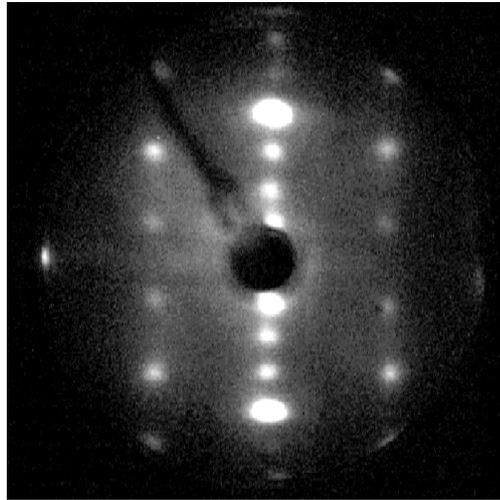


Abbildung 51: LEED: Segregation in Au- (1×4) - und CO- $c(2 \times 4)$ -Phase
 Die Reflexe der Au- (1×4) -Struktur sind stark überbelichtet. Die scheinbare Verschiebung der $(0, \pm 1/4)$ -Reflexe kommt durch die teilweise Verdeckung durch die LEED-Kanone zustande. Die $(1/2, 3/4)$ -Reflexe stammen von CO-Inseln mit $c(2 \times 4)$ -Überstruktur. Die geringe Helligkeit dieser Reflexe ist durch den geringen Flächenanteil und den kleinen Streukoeffizienten der CO-Phase bedingt. Die Elektronenenergie betrug 30 eV.

Goldfilm. Dabei entsteht eine große Anzahl kleiner CO-Inseln. Die Bildung von größeren Inseln durch Ostwald-Reifung [Bru98] erfordert entweder die Verschiebung der gesamten Insel oder wegen der vollständigen Dissoziation von CO bei 500 K eine korrelierte Diffusion von C und O-Atomen durch die goldbedeckten Oberflächenbereiche. Beide Prozesse sind offensichtlich bei 500 K stark gehemmt, so daß keine größeren CO-Inseln gebildet werden. Durch Aufheizen auf 700 K desorbiert der größte Teil des zuvor adsorbierten Kohlenmonoxids wieder. Das auf der Oberfläche verbleibende CO bildet für die erneute CO-Adsorption bevorzugte Bindungsplätze, es kommt zu einer Ostwald-Reifung, bei der der Stofftransport von den kleinen Inseln zu den größeren via Adsorptions-Desorptions-Zyklus durch die Gasphase stattfindet. Wir werden weiter unten sehen, daß dieser „Gedächtniseffekt“ auch dazu führt, daß bei wiederholter Kompression die Umwandlung deutlich schneller erfolgt als bei der erstmaligen.

5.2.3 CO-Desorption von komprimierten Goldfilmen

Die CO-Desorption von einer bimetallic Oberfläche ist i.a. deutlich komplexer als die von einer reinen Einkristalloberfläche. Die Koadsorption eines Gases mit dem Admetall (in unserem Fall Gold) führt auf zwei prototypische Grenzfälle für die sich ausbildende Koadsorptionsstruktur. Zum einen können durch *kooperative* Adsorption Gold-CO-Mischphasen auftreten, dabei adsorbiert CO auf und desorbiert von goldbedeckten Bereichen. Zum anderen kann es infolge *konkurrierender* Adsorption zur Segregation in zwei nebeneinander vorliegende Phasen kommen, einer reinen Goldphase und einer nur von CO bedeckten Phase, in der CO wie auf der reinen Rheniumoberfläche gebunden vorliegt. Für das hier betrachtete System kommt eine weitere Komplikation hinzu: wie oben gezeigt, führt die CO-Adsorption zu deutlichen Strukturänderungen der Goldfilme, die Geschwindigkeit, mit der diese Strukturänderung abläuft, hängt jedoch wegen der Golddiffusionskinetik empfindlich von der Temperatur ab, bei der die CO-Exposition erfolgt.

Wenn die CO-Adsorption, wie die LEED-Ergebnisse nahelegen, bei Temperaturen oberhalb von 500 K zur Segregation in CO- und goldbedeckte Bereiche führt, sollte das im TDS-Experiment (in diesem Temperaturbereich) zu CO-Desorptionszuständen führen, die denen der reinen Rheniumoberfläche entsprechen. Auf der anderen Seite ist aus den CO-Desorptionsmessungen auf der geschlossenen Goldbilage bekannt, daß bei Temperaturen unterhalb von

200 K CO durchaus auf den Goldfilmen gebunden werden kann. Daher ist zunächst unklar, ob und in welchem Temperaturbereich die beiden Grenzfälle der kooperativen und der konkurrierenden Adsorption auftreten. Um dies zu untersuchen, wurden CO-TDS-Messungen auf einer mit 1.33 ML Gold vorbelegten Oberfläche durchgeführt. Bei dieser Bedeckung ist die gesamte Rheniumoberfläche in Abwesenheit von CO von einem homogenen Goldfilm mit (1x3)-Symmetrie bedeckt, dies ist derselbe Ausgangszustand wie bei den schon beschriebenen LEED-Experimenten zur (1x3)-(1x4)-Umwandlung bei 500 K.

Wegen des bei den LEED-Messungen bereits in Erscheinung getretenen Einflusses der Gold-Diffusionskinetik auf die Phasenumwandlung erscheint es möglich, diese Umwandlung durch schnelles Abkühlen auf 120 K *vor* der CO-Exposition zu unterdrücken. Idealerweise könnte man so die CO-Desorption von einem komprimierten und einem unkomprimierten Goldfilm (mit gleicher mittlerer Goldbedeckung) vergleichen. Es wurden daher zwei verschiedene Messungen mit leicht unterschiedlicher Präparationsreihenfolge durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 52 dargestellt sind. Für die erste Messung (rote Kurve) wurde zunächst bei 500 K so lange CO adsorbiert, bis der anfangs vorliegende (1x3)-Au-Film vollständig wie oben beschrieben in die (1x4)-Struktur umgewandelt war. Dazu war bei einem CO-Druck von 2×10^{-8} mbar eine Expositionsdauer von 180 s erforderlich, dies entspricht einer CO-Dosis von etwa 2.7 L. Nach erfolgter Umwandlung in die (1x4)-Phase wurde die Probe auf 120 K abgekühlt, und es wurde zusätzlich eine CO-Dosis von 3 L adsorbiert. Danach wurde die Probe mit einer Heizrate von 4.8 K/s bis auf 900 K aufgeheizt und das Desorptionssignal aufgezeichnet. Eine genauere Beschreibung der TDS-Messung findet man in Kapitel 3 ab Seite 34.

Nach der Desorption des Kohlenmonoxids zeigte die Probe wieder die ursprüngliche (1x3)-Symmetrie. Für die zweite Messung wurde die Probe *ohne* den Zwischenschritt bei 500 K innerhalb von etwa 10 Minuten auf 120 K abgekühlt und dann mit einer CO-Dosis von 3 L belegt. Das Ergebnis der anschließenden Desorptionssmessung zeigt die blaue Kurve aus Abbildung 52. Die CO-Adsorption bei dieser niedrigen Temperatur führt im LEED-Experiment *nicht* zur Umwandlung in die (1x4)-Struktur.

Zum Vergleich sind in Abbildung 52 zwei weitere, schon im einzelnen behandelte TDS-Messungen von der reinen Rheniumoberfläche (grün) (vgl. Kapitel 3) und von der mit einer kompletten Goldbilage bedeckten Ober-

fläche (schwarz) (vgl. Kapitel 4) dargestellt. Die schwarze Kurve ist der besseren Übersicht wegen in y-Richtung verschoben. Für alle dargestellten Kurven sind die CO-Dosierungen so hoch, daß sämtliche auftretenden CO-Desorptionssignale gesättigt sind.

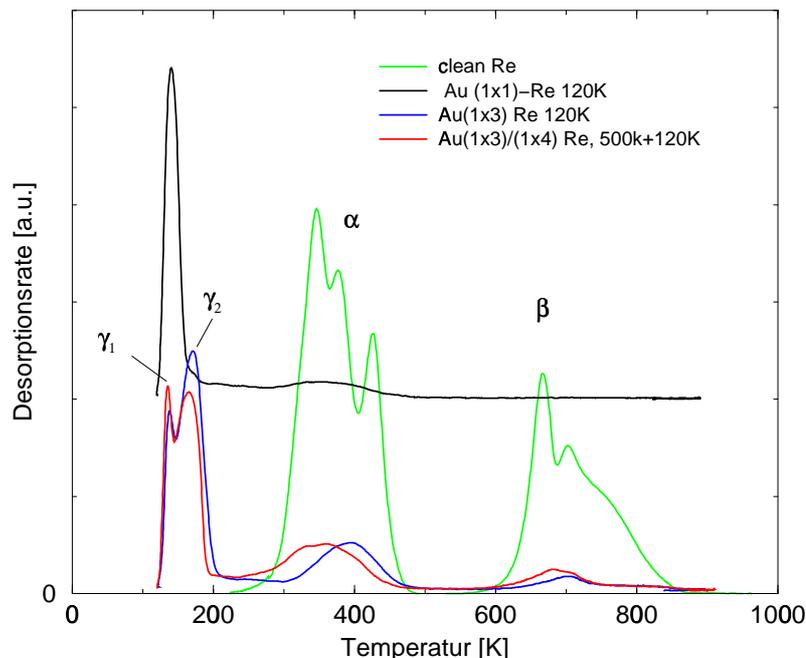


Abbildung 52: CO-TDS von der goldbedeckten und der reinen $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

Wir betrachten zunächst das Resultat der ersten Messung (rot), hier liegt der Goldfilm von Beginn der Desorption bis zur Temperatur von ca. 700 K in der komprimierten (1x4)-Struktur vor. In dem zugehörigen TD-Spektrum finden sich drei Gruppen von Desorptionssignalen: Zwischen 120 und 200 K desorbiert CO aus den mit γ_1 und γ_2 bezeichneten Zuständen, deren Desorptionstemperaturen in etwa mit der des auf der vollständig mit Gold bedeckten Oberfläche gefundenen γ_1 -Zustands übereinstimmen. Weiter treten die von der reinen Oberfläche bekannten molekularen α - und dissoziierten β -CO-Bindungszustände bei Temperaturen um 350 bzw. um 700 K auf. Die Integralintensitäten dieser beiden Zustände (und damit die in diesen Zuständen gebundene CO-Stoffmenge) beträgt nur etwa 13% der Stoffmenge, die auf der goldfreien Rheniumoberfläche gebunden werden kann. Die Tabelle

gibt eine Übersicht der durch Integration der TDS-Kurven bestimmten, in den verschiedenen Zuständen gebundenen CO-Stoffmenge (n_α , n_β) relativ zur der Stoffmenge (N_α , N_β), die auf der reinen Oberfläche gebunden werden kann.

	n_α/N_α	n_β/N_β	$(n_\alpha + n_\beta)/(N_\alpha + N_\beta)$
rote Kurve	15%	9%	13%
blaue Kurve	12%	5%	10%

Die Desorptionssignale lassen sich also zwanglos den goldbedeckten und unbedeckten Bereichen zuordnen. Aus der LEED-IV-Messung wie aus dem Bedeckungsgradverhältnis von (1x3)- und (1x4)-Au-Phase ergibt sich ein Bedeckungsanteil von 88% für die (1x4)-Au-Inseln und ein Anteil von 12% für die CO-Inseln. Die im TDS-Experiment gemessenen Stoffmengen¹⁷ stimmen mit dieser Flächenverteilung im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Die Aufspaltung der γ -Zustände weist auf eine gegenüber der Goldbilage vergrößerte Heterogenität der Bindungsplätze auf dem (1x4)-Au-Film hin. Die mit der Redhead-Formel bestimmten Desorptionsenergien betragen 38 kJ/mol für den γ_1 - und 45 kJ/mol für den γ_2 -Zustand. Die Intensitäten im jeweiligen Desorptionsmaximum der beiden Zustände sind in etwa gleich groß. Die obere Lage der (1x4)-Au-Phase besteht aus paarweise angeordneten Goldreihen in [1-210]-Richtung. Zwischen diesen Ketten liegen jeweils zwei unbesetzte Reihen (vgl. Kapitel 4). In diesen unbesetzten Reihen finden sich gemischte Au-Re-Adsorptionsplätze. Wegen der etwas höheren Desorptionsenergie wird der γ_2 -Zustand vermutlich von solchen gemischten Adsorptionsplätzen hervorgerufen, während der γ_1 -Zustand von Bindungsplätzen auf den goldbedeckten Reihen der zweiten Lage stammt. Diese Interpretation wird auch durch das leicht veränderte Intensitätsverhältnis dieser beiden Zustände im weiter unten beschriebenen zweiten Experiment gestützt.

Die den einzelnen TDS-Signalen zugeordneten CO-Bindungsplätze sind in Abbildung 53 schematisch dargestellt. Im oberen Teilbild tritt auf der geschlossenen Goldbilage nur der (molekulare) γ_1 -Zustand auf, auf der freien Rheniumoberfläche sind die dissoziierten β -Zustände durch C- und O-Atome symbolisiert, gleichzeitig findet man dort molekulares α -CO. Das

¹⁷Die in der Messung festgestellten CO-Mengen schließen das Auftreten einer homogenen (1x4)-Mischphase bei Temperaturen über 500 K sicher aus. Für die Bildung einer solchen Mischphase wäre mindestens eine CO-Bedeckung von 50 % der CO-(1x2)-Phase N_β erforderlich.

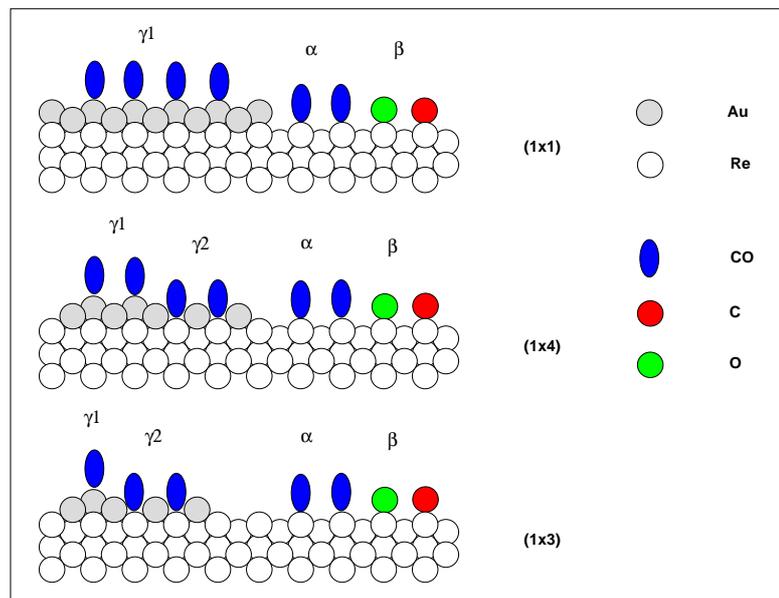


Abbildung 53: CO-Bindungsplätze auf der goldbedeckten $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

mittlere Teilbild illustriert die unterschiedlichen molekularen Bindungsplätze für CO auf den (1×4) -Au-Inseln, in den Gräben stehen gemischte Re-Au-Bindungsplätze γ_2 zur Verfügung, die eine etwas höhere Desorptionsenergie aufweisen als die Bindungsplätze γ_1 auf den goldbedeckten Reihen der zweiten Lage. Das Verhältnis der Anzahl dieser Plätze entspricht dem Verhältnis von freien und goldgefüllten Gräben und liegt für die (1×4) -Struktur bei 1:1.

Wir betrachten nun die zweite Messung (blaue) Kurve in Abbildung 52. Bei dieser Messung ist die Umwandlung in die (1×4) -Phase im Gegensatz zur ersten Messung (rot) durch Weglassen des Adsorptions-Zwischenschritts bei 500 K unterdrückt. Die CO-Adsorption bei 120 K bewirkt keine im LEED-Bild sichtbare 2D-Kompression des Goldfilms, die (1×3) -Struktur bleibt erhalten. Dennoch zeigt das Auftreten sowohl von α - als auch von β -Desorptionssignalen das Vorhandensein von freien Rheniumplätzen für die CO-Bindung. Augenscheinlich gelingt es auch durch Kühlen auf 120 K nicht, die CO-induzierte Umwandlung des Goldfilms völlig zu unterbinden, lediglich die Fernordnung ist durch die kinetische Beschränkungen gestört. Im Vergleich

zur ersten Messung treten jedoch zwei¹⁸ im Zusammenhang mit der Kompression wesentliche Unterschiede auf:

1) Die in den CO-Inseln gebundene Stoffmenge namentlich in den β -Zuständen ist bei alleiniger Adsorption bei 120 K deutlich geringer (vgl. die obenstehende Tabelle) als bei ungehemmt ablaufender Kompression der Goldinseln in die (1x4)-Phase im ersten Experiment.

2) Das Intensitätsverhältnis γ_2/γ_1 der CO-Bindungszustände auf den Goldinseln ist bei der zweiten Messung größer als bei der ersten. Dieser Zuwachs an gemischten Au-Re-Plätzen spiegelt den höheren Anteil von ungefüllten Gräben in der (1x3)-Struktur wider (vgl. Abb. 53, unteres Teilbild). In der (1x4)-Phase ist das Verhältnis von freien zu mit Gold besetzten Gräben 1:1, in der (1x3)-Phase 2:1.

Obwohl die CO-induzierte Umstrukturierung der Goldfilme wie erwähnt unter den Bedingungen der zweiten TDS-Messung nicht vollständig verhindert werden kann, zeigen die Unterschiede zwischen der ersten und der zweiten Messungen doch, daß die ungehinderte Kompression der Goldschicht zu einer Zunahme der für die CO-Adsorption zur Verfügung stehenden freien Rheniumplätze führt. Da die CO-Bindungsenergie auf den Rheniumplätzen mit bis zu 208 kJ/mol viel höher ist als auf den Au-Re-Mischplätzen (45 kJ/mol), ist diese Umstrukturierung mit einer Energieabsenkung verbunden. Diese Verringerung der Energie des Koadsorptionssystems ist die treibende Kraft für die beobachteten Phasenumwandlungen der Goldfilme.

Das Auftreten einer CO-Au-Mischphase manifestiert sich in den CO-TDS-Daten durch die mit $\gamma_{1,2}$ bezeichneten Zustände. Jedoch ist die Bindungsenergie für CO auf allen mit Gold bedeckten Bereichen mit lediglich 38-45 kJ/mol so gering, daß bei Temperaturen über 300 K (und erst recht bei 500 K) keine nennenswerte Besetzung der entsprechenden Zustände auftreten kann. Es kommt also unter den Bedingungen des Kompressionsexperiments in Übereinstimmung mit der Schlußfolgerung aus der LEED-IV-Messung an

¹⁸In den Desorptionsspektren ist ein weiterer Unterschied zwischen der roten und der blauen Kurve erkennbar, der jedoch nicht im Zusammenhang mit der Umstrukturierung der Goldfilme steht. Das Maximum der α -Desorptionszustände liegt bei der ersten Messung bei einer niedrigeren Temperatur als bei der zweiten. Die Ursache dafür ist die verringerte Bindungsenergie der α -Zustände auf den bei 500 K mit dissoziiertem CO vorbelegten CO-Inseln. Dieser Effekt ist eine Folge der Aktivierungsbarriere der Dissoziation und tritt auch für die Adsorption auf der reinen Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche auf (vgl. Abb. 13, Seite 39).

der komprimierten (1x4)-Phase zu keiner CO-Au-Mischphasenbildung. Die CO-Adsorption führt statt dessen zur Segregation in nur von Gold und nur von CO bedeckte Bereiche.

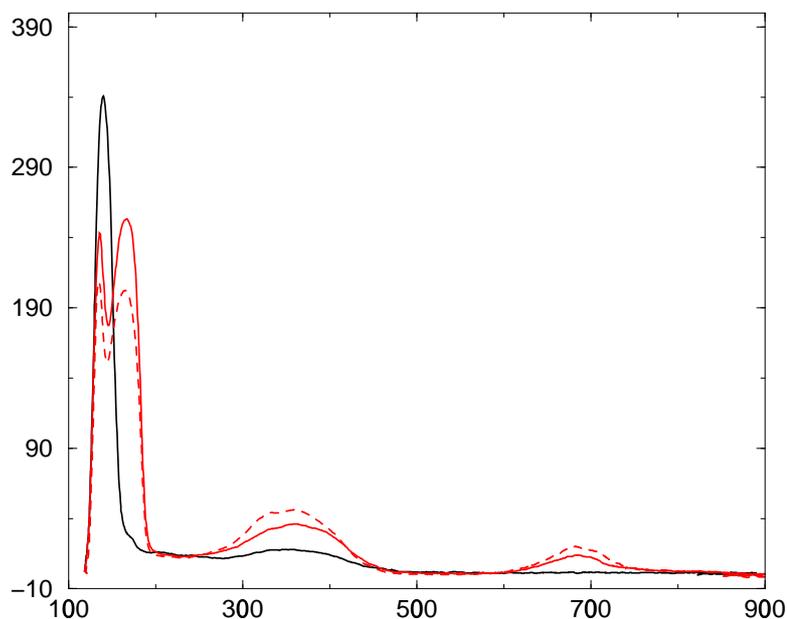


Abbildung 54: CO-TDS der komprimierten (1x4)-Au-CO-Struktur. Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen der ersten Messung aus Abb. 52: ein (1x3)-Au-Film wurde durch Adsorption von CO bei 500 K in die (1x4)-Struktur überführt. Für die durchgezogene rote Kurve beträgt die Goldbedeckung 1.33 ML, bei der gestrichelten roten Kurve war die Goldstoffmenge zuvor durch Au-Desorption bei 1300 K etwas verringert worden. Die schwarze Kurve zeigt die CO-Desorption von einer vollständigen Goldbilage als Referenz.

Diese Interpretation wird auch durch die TDS-Messung in Abb. 54 bestätigt: Die Verringerung der Goldstoffmenge führt nicht zum Auftreten von neuen CO-Desorptionszuständen, es ändern sich nur die Stoffmengen in den einzelnen Zuständen. Die Intensität der γ -Zustände nimmt mit abnehmender Goldstoffmenge ab, die der α - und β -Zustände nimmt im gleichen Verhältnis zu. Bei geringerer Goldbedeckung ist nach der Kompression in die (1x4)-Struktur der Flächenanteil der goldbedeckten Bereiche geringer, der der CO-Inseln entsprechend größer.

5.3 Isotherme reversible Umwandlung eines homogenen Goldfilms in Inseln mit (1x4)-Symmetrie

Ein Blick auf die Adsorptionsisothermen von CO (Abb. 23, Seite 60) zeigt, daß die Adsorption von CO bei 500 K unter UHV-Drücken ein unumkehrbarer Prozeß ist. Aufgrund der hohen Differenz der chemischen Potentiale von CO-Gasphase und Adsorbat führen bereits CO-Partialdrücke in der Größenordnung von 10^{-12} mbar bei 500 K zu gesättigten β -CO-Filmen. Die hohe Bindungsenergie für CO in den β -Zuständen manifestiert sich gleichzeitig in den TD-Spektren durch die verschwindende Desorptionsrate bei 500 K (vgl. Abb. 12, Seite 37). Erst durch Aufheizen auf Temperaturen um 700 K bis zum Maximum der Desorptionsrate für β -CO kommt es durch Desorption von CO zur Rückumwandlung der komprimierten Goldfilme. Die scheinbare Umwandlungstemperatur der Goldfilme ist also in Wahrheit die charakteristische Desorptionstemperatur von CO, das in den β -Zuständen gebunden ist. Besonders deutlich wird dies im folgenden Experiment bei 710 K. Bei dieser Temperatur kann die CO-Bedeckung durch den CO-Gasdruck über einen weiten Bereich variiert werden, dadurch läßt sich der Goldfilm *isotherm* komprimieren und expandieren.

Dazu wird ein wie oben frisch präparierter Goldfilm mit (1x3)-Überstruktur (Bedeckung 1.33 ML) bei 710 K gehalten und stufenweise wachsenden CO-Drücken von 10^{-9} , 10^{-8} und 10^{-7} mbar ausgesetzt. Während bei den niedrigen Drücken auch nach 15 Minuten die (1x3)-Struktur stabil bleibt, führt ein CO-Druck von 10^{-7} mbar zur Umwandlung des Goldfilms in die (1x4)-Struktur.

Abbildung 55 zeigt dies anhand der LEED-Intensitäten für einen (1x3)- und (1x4)-Reflex während der CO-Adsorption. Nach etwa fünf Minuten ist die Phasenumwandlung des Goldfilms in die (1x4)-Phase abgeschlossen. Bei einem Druck von 10^{-7} mbar und einer Temperatur von 710 K bildet sich auf der reinen Rheniumoberfläche eine CO-Schicht mit einer Bedeckung von etwa 0.1 ML. Die Bindung erfolgt dabei nur in den dissoziierten β -Zuständen, die sich einstellende CO-Gleichgewichtsbedeckung entspricht etwa der Stoffmenge, die bei Temperaturen unter 600 K zur Ausbildung der c(2x4)-CO-Struktur führt. Bei 710 K liegt das CO-Adsorbat jedoch oberhalb der Stabilitätsgrenze dieser Phase als ungeordnetes Gittergas vor.

Nach erfolgter (1x3)-(1x4)-Umwandlung des Goldfilms wird der CO-Partialdruck wieder auf einen Wert unter 10^{-10} mbar abgesenkt. Bei diesem ge-

ringen CO-Druck kommt es zur Umkehrung der Adsorptionsreaktion: CO desorbiert so lange, bis sich die (bei 710 K verschwindend geringe) Gleichgewichtsbedeckung wieder eingestellt hat. Der Goldfilm expandiert auf die dadurch frei werdende Rheniumoberfläche. Nach etwa 30 Minuten ist dieser Prozeß weitgehend abgeschlossen, und der Goldfilm liegt wieder in seiner ursprünglichen (1x3)-Phase vor. Die LEED-Intensität des (1x3)-Reflexes erreicht ihren Anfangswert wieder, was für eine vollständige Rückumwandlung des Goldfilms spricht. Es scheinen jedoch auch nach 30 Minuten noch kleinere CO-Inseln und nicht gänzlich ausgeheilte Bereiche auf der Probe zu existieren. Dies zeigt sich zum einen in der nicht gänzlich verschwindenden LEED-Intensität an der Position des (1x4)-Reflexes und an der deutlich schneller verlaufenden Umwandlung bei erneuter CO-Exposition.

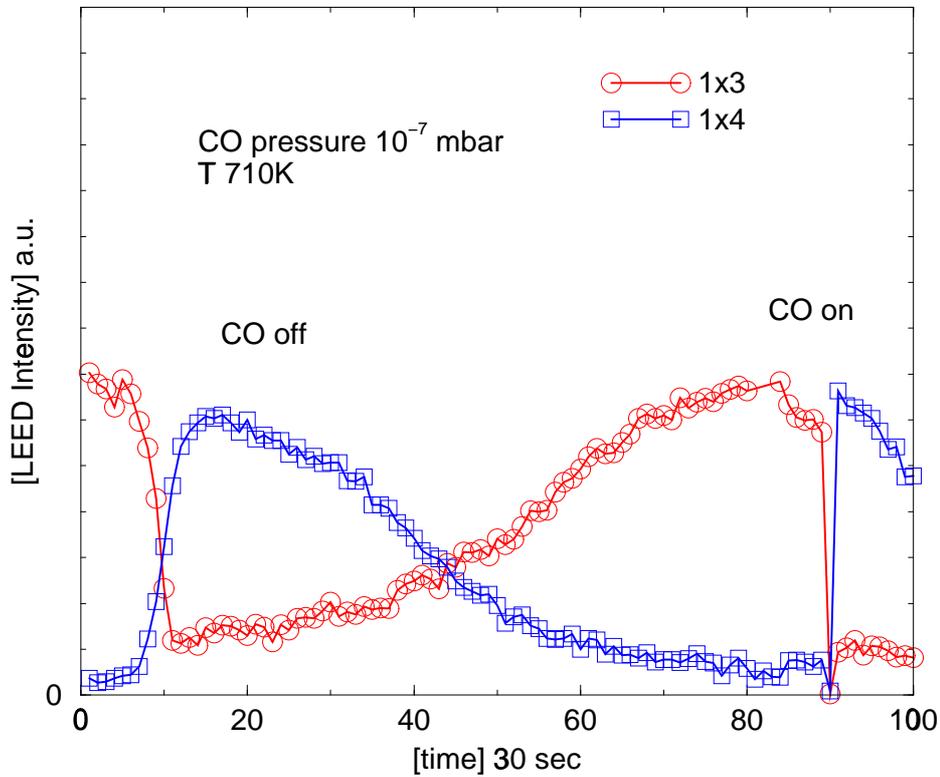


Abbildung 55: Isotherm reversible Kompression

LEED-Intensität der (1x3)- (rot) und (1x4)-Phase (blau) während des Kompressions-Expansions-Zyklus. Bei nicht zu hohen Temperaturen (710 K) und CO-Drücken (10^{-7} mbar) läßt sich die Kompression isotherm und reversibel durchführen. Bei $t=0$ liegt eine (1x3)-Struktur vor, und die CO-Dosierung beginnt. Nachdem die (1x4)-Periodizität erreicht ist, wird die CO-Zufuhr beendet. Die dann langsam wieder entstehende (1x3)-Struktur ist bei $t=40$ min wieder vollständig ausgebildet und wird schließlich durch erneute CO-Exposition nochmals komprimiert. Die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser zweiten Kompression ist deutlich erhöht.

5.4 Irreversible Kompression bei hohen Temperaturen

Bei noch höheren Temperaturen findet die Kompression der Goldfilme ebenfalls statt, verläuft aber mit wachsenden Temperaturen und den damit zur Adsorption notwendigen höheren CO-Drücken zunehmend irreversibel. Abbildung 56 zeigt die vollständige Umwandlung eines (1x3)-Goldfilms in die (1x1)-Bilagenstruktur anhand der Verschiebung des (0,1-1/n)-LEED-Reflexes bei 800 K und einem CO-Druck von 10^{-6} mbar. Unterbricht man während der Umwandlung die CO-Zufuhr, bleibt die komprimierte Struktur erhalten, es findet also keine Rückumwandlung in die (1x3)-Phase statt. Die Ursache für diese Unumkehrbarkeit der Umwandlung unter diesen Bedingungen liegt in der Irreversibilität der CO-Adsorption. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, erfolgt die CO-Adsorption bei diesen hohen Temperaturen und CO-Dosen nicht mehr nur in die β -Zustände, sondern es bildet sich eine noch stärker gebundene dissoziierte CO-Spezies, die die Oberfläche für die Adsorption in die β -Zustände vergiftet. Die Bindungsenergie dieser CO-Zustände ist mit über 300 kJ/mol so hoch, daß zu ihrer vollständigen Desorption Temperaturen über 1200 K erforderlich sind.

Deshalb ist der komprimierte Goldfilm selbst durch Aufheizen nicht mehr in den Ausgangszustand überführbar. Bei 1200 K desorbieren Gold und CO gleichzeitig, und man erhält als Endzustand die reine Rheniumoberfläche.

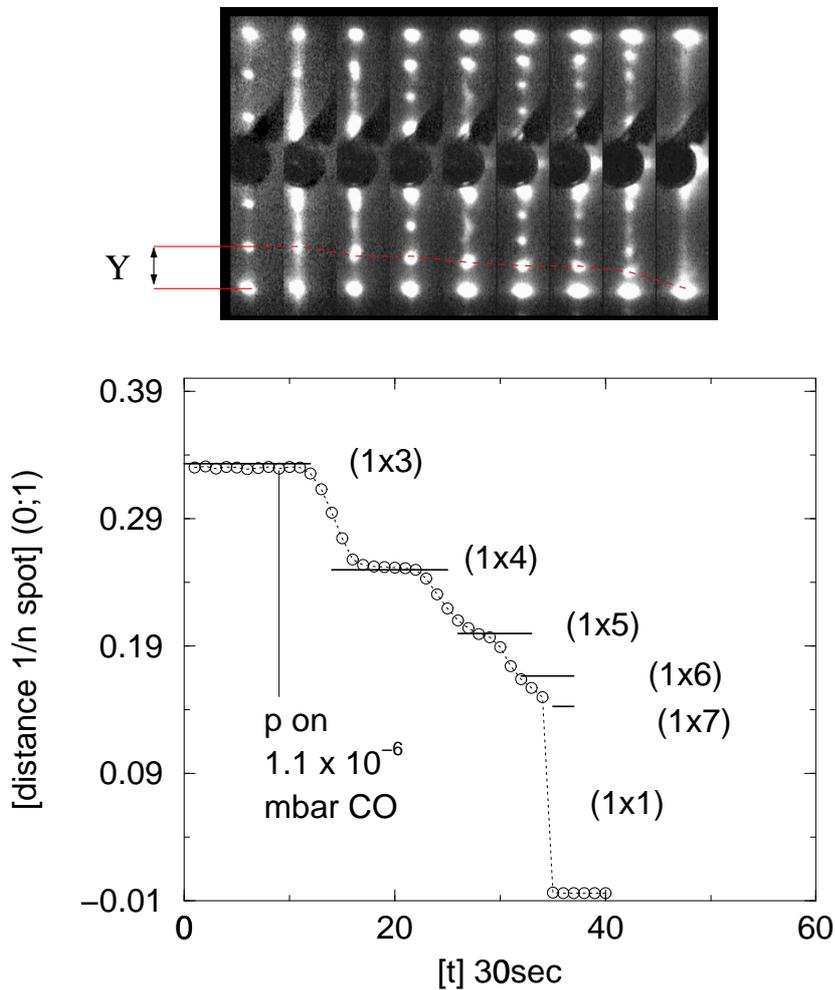


Abbildung 56: LEED: Reflexverschiebung bei vollständiger Kompression des (1x3)-Goldfilms

Abstand zwischen $(0, n-1/n)$ - und $(0, 1)$ -Reflex (als Y im oberen Teilbild markiert) während der Adsorption von CO (800K , $p_{\text{CO}} = 1.1 \times 10^{-6}$ mbar) auf einer (1x3)-Au-Re-Oberfläche: Die Reflexposition verschiebt sich bei zunehmender lokaler Bedeckung der Goldinseln, die Plateaus zeigen die Bereiche, in denen nur eine Domäne mit ganzzahliger Überstruktur vorliegt; in den anderen Bereichen ist im LEED-Bild eine kontinuierliche Reflexverschiebung erkennbar. Die Kompression endet bei der (1x1)-Bilage. Ein Verdrängen von Gold in höhere Lagen (Übergang zu 3D-Wachstum) mit der charakteristischen (1x8)-Struktur tritt nicht auf.

5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Unterschied zu in der Literatur bekannten Metall-Gas-Koadsorptions-Systemen

Durch Gasadsorption hervorgerufene Kompressions- und Entnetzungsprozesse von Metallfilmen auf Einkristalloberflächen werden seit Mitte der achtziger Jahre behandelt [LSG88].¹⁹ Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Adsorption von Sauerstoff auf Filmen der Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer. Als Substrate wurden vor allem verschieden orientierte Einkristalloberflächen der hochschmelzenden Metalle Wolfram, Molybdän und Ruthenium verwendet. Eine Literaturübersicht zu diesen Systemen findet man in einem Artikel von Goldmann et al. [EMG97]; einen weiteren Überblick besonders zu eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet geben Gomer et al. in einem Artikel von 1994 [WG94]. Der generelle Befund zu diesen Systemen ist, daß die Adsorption von Sauerstoff zur Segregation von Sauerstoffadsorbat und Münzmetallfilm führt. Die starke Bindung des Sauerstoffs an das Substratmetall bewirkt eine Verdrängung der koadsorbierten Metallfilme, und es kommt bei ausreichendem Sauerstoffangebot und hinreichend hoher Mobilität des Metallfilms zur Entnetzung, das heißt neben rein sauerstoffbedeckten Probenbereichen bilden sich dreidimensionale Cluster des Admetalls. Diese Clusterbildung hat thermodynamische Gründe, daher stellen sich nach Ausheilen unabhängig von der Adsorptionsreihenfolge ähnliche Endzustände dieser Koadsorptionssysteme ein. Ein typisches Beispiel für eine derartige Clusterbildung ist das von Wandelt et al. [BSP⁺90] erstmals untersuchte O/Au/Ru(0001)-System. Auf der sauerstoffbedeckten Rutheniumoberfläche konnten Behm et al. [HG⁺92] im Rastertunnelmikroskop nach

¹⁹Auch der umgekehrte Effekt, die Begünstigung von lagenweisem Wachstum von Metall/Metall-Systemen in einer Gasatmosphäre (meist Sauerstoff) ist vielfach untersucht. Beispielsweise ermöglicht die Anwesenheit von Sauerstoff Lagenwachstum von Kobalt auf der Cu(110)-Oberfläche [TZC98]. Auch CO kann in dieser Weise als oberflächenaktive Substanz (*surfactant*) verwendet werden, ein Beispiel ist das von Kirschner et al. [KGS⁺96] untersuchte Wachstum von Eisen auf Cu(001). Gemeinsames Merkmal dieser Systeme ist, daß das bezüglich der Gasadsorption reaktivere Metall auf dem weniger reaktiven abgeschieden wird. Die Gasadsorption reduziert dabei die Oberflächenspannung des abgeschiedenen Metallfilms stärker als die des Substrats und begünstigt so auf Grund des Bauer-Kriteriums lagenweises Wachstum. Neben dieser thermodynamischen Wirkung spielen auch kinetische Einflüsse der koadsorbierten Gase eine Rolle für die Änderung des Wachstumsverhaltens solcher Metallfilme.

Anlassen die Aggregation von Goldinseln mit einer Dicke bis zu 30 Lagen aus einem zunächst 5 ML dicken Goldfilm beobachten. Auch auf der mit Sauerstoff vorbelegten Rhenium-(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche führt die Adsorption von Gold, wie S. Schwede [SSPC10] durch Rastertunnelmikroskopie zeigen konnte, zur Bildung von dreidimensionalen Clustern. Neben der vollständigen Verdrängung der Metallfilme in die dritte Dimension tritt auch der Fall auf, daß die Kompression mit der Bildung von dichtgepackten Admetallbilagen zum Stillstand kommt, ein Beispiel hierfür bildet das von Goldmann et al. [EMG97] beschriebene System O/Ag/W(110).

Für das von uns betrachtete Problem sind die Ergebnisse von Poulston et al. zum System O/Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [PTL93], [PTL97] von besonderem Interesse. Wie schon im Kapitel 4 dargestellt, zeigen Goldfilme auf Re(10 $\bar{1}$ 0) und Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0) eine sehr ähnliche Morphologie, insbesondere treten mit wachsender Bedeckung die gleichen (1x n)-Überstrukturen auf, daher kann in beiden Fällen aus der Überstrukturperiodizität auf die lokale Goldbedeckung geschlossen werden. Poulston et al. zeigen, daß Sauerstoffadsorption auf einer (1x3)-periodischen Goldschicht zur sukzessiven 2D-Kompression dieser Schicht in dichtere 2D-Inseln mit (1x4)- und (1x5)-Periodizität führt und schließlich mit der Bildung von Goldbilageninseln endet. Wegen der hohen Bindungsenergie des Sauerstoffs und der einhergehenden hohen Desorptionstemperatur lassen sich die komprimierten Goldinseln jedoch nicht wieder durch Desorption von Sauerstoff in den Ausgangszustand überführen. Vielmehr kommt es mit der Sauerstoffdesorption gleichzeitig zu einem Verlust von Goldatomen. Anhand der gegenüber der reinen Oberfläche veränderten Sauerstoff-TD-Spektren ist der Einfluß der gleichzeitig stattfindenden Goldexpansion jedoch nachweisbar [MH91].

Das wesentlich Neue der hier erhaltenen Befunde zur 2D-Kompression eines Metallfilms durch ein adsorbiertes Gas besteht in der *Reversibilität* der Kompression. Durch die im Vergleich zu Sauerstoff geringere Bindungsenergie von CO auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche ist es möglich, den ursprünglichen Zustand der Goldfilme durch Temperaturerhöhung oder durch Erniedrigung des CO-Partialdrucks wieder herzustellen. Eine solche isotherme-reversible 2D-Kompression eines Metallfilms ist bisher lediglich für die Koadsorption von physisorbierten Edelgasfilmen mit Alkalimetallen beschrieben worden [LD97].

5.5.2 Zur Energetik der Kompression

Eine Abschätzung der Energie, die zur Kompression eines (1x3)-Goldfilms in Inseln mit Bilagenstruktur erforderlich ist²⁰, ist außerordentlich schwierig. Dies liegt zum einen daran, daß entsprechende Daten bisher weder aus Experimenten noch aus Modellrechnungen vorliegen, zum anderen ist die erforderliche Energie im Vergleich zur Gold-Rhenium-Bindungsenergie sehr klein, was eine Messung grundsätzlich erschwert. Etwas einfacher ist die Abschätzung der Energie, die zur Entnetzung des Goldfilme von der Rheniumoberfläche aufgewendet werden muß.

Für die Energie der Goldbindung auf Rhenium liegen bisher lediglich Daten für die (0001)-Oberfläche aus TDS-Messungen von R. Wagner [Wag02] vor. Auf dieser Oberfläche unterscheiden sich die Bindungsenergien für Gold in der ersten und zweiten Lage mit $E_1=390$ kJ/mol (4.04 eV/Atom) und $E_2=365$ kJ/mol (3.78 eV/Atom) deutlich voneinander. Erst ab der dritten Lage erreicht die Bindungsenergie einen konstanten Wert von $E_3=350$ kJ/mol (3.63 eV/Atom), der sich auch mit wachsender Schichtdicke nicht mehr ändert. Es ist zu erwarten, daß auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche eine ähnliche Energiedifferenz für die Goldatome in direktem Kontakt mit dem Rheniumsubstrat und für die in Multilagengebundenen Atome auftritt. Aus dieser Differenz

²⁰Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist diese Arbeit pro Flächenzuwachs an freier Rheniumoberfläche (bis auf hier vernachlässigte entropische Beiträge) gleich dem Spreitungsdruck der Goldphase. Mit der Vergrößerung ΔA der freien Rheniumfläche ist eine gleich große Verringerung der goldbedeckten Oberfläche $\Delta A_g = -\Delta A$ verbunden. Für die Änderung der Energie der goldbedeckten Oberfläche bei konstanter Goldteilchenzahl N ist (vergleiche Gl.(14), Seite 147 und Gl.(28), Seite 149):

$$\gamma = \frac{\partial E(S, N, A)}{\partial A}.$$

Gleichzeitig ist für die entstehende freie Rheniumoberfläche

$$\gamma_0 = \frac{\partial E(S, N = 0, A)}{\partial A}.$$

Die Energieänderung des Gesamtsystems ist also

$$\Delta E \approx \frac{\partial E(N = 0, A)}{\partial A} \Delta A - \frac{\partial E(N, A)}{\partial A} \Delta A = (\gamma_0 - \gamma) \Delta A = \pi \Delta A,$$

wobei γ die Oberflächenspannung der goldbedeckten Rheniumoberfläche bedeutet, γ_0 die der unbedeckten Rheniumoberfläche und π den Spreitungsdruck der Goldphase.

läßt sich nun die Arbeit abschätzen, die erforderlich ist, um eine freie Rheniumoberflächeneinheit (mit der Fläche $a_0=0.123 \times 10^{-18} \text{ m}^2$) durch Überführung von Atomen der Bilage in den Multilagenzustand zu erzeugen. In der Bilagenstruktur sind zwei Goldatome in jeder Einheitszelle gebunden ($\Theta = 2 \text{ ML}$). Für jedes dieser Atome ist (unter Zugrundelegung der auf der Re(0001)-Oberfläche gemessenen Bindungsenergien) nach dem Heßschen Satz eine Energie von $\Delta E_{31} = E_3 - E_1 = 0.4 \text{ eV}$ erforderlich. Die Arbeit pro Flächenzuwachs ist also $\Delta E/\Delta A = 2\Delta E_{31}/\Delta A = 0.8 \text{ eV}/a_0$ oder 1015 mJ/m^2 .

Der Unterschied der Bindungsenergien von erster und zweiter Lage auf der Re(0001)-Oberfläche läßt sich jedoch nicht auf die Bindungsverhältnisse auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche übertragen.²¹ Bei homoepitaktischem Wachstum von Rhenium auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche tritt nur Wachstum in Bilagen auf (vgl. Kapitel 2). Die Bindungsenergien der ersten und zweiten Lage unterscheiden sich also überhaupt nicht. Bei der Goldepitaxie (vgl. Kapitel 4) überträgt sich diese Eigenschaft auf Filme bis zu einer Bedeckung von 1.33 ML. Der Film wächst zunächst in Inseln mit (1x3)-Struktur, in denen jedes vierte Atom in der zweiten Lage eingebaut wird, obwohl außerhalb dieser Inseln noch freie Bindungsplätze der ersten Lage zur Verfügung stehen. Ein pseudomorpher Film mit einer Goldbedeckung von 1 ML bildet sich, wie die LEED-Ergebnisse klar belegen, nicht. Mit wachsender Bedeckung entstehen dann (1x4)-, (1x5)- und (1x6)-Phasen, die durch freie Reihen in der Goldschicht der zweiten Lage gekennzeichnet sind. Die Ursache für diese Reihenbildung ist die Möglichkeit, elastische Spannungen durch die Gitterfehlanpassung des Goldes von etwa 5% zu minimieren. Dies gelingt um so besser, je kürzer die Abstände zwischen freien Reihen in [0001]-Richtung sind (vgl. Abb. 43, Seite 105). Die Relaxation in Richtung der freien Gräben reduziert die Bindungsenergie gegenüber der pseudomorphen Struktur. Erst für die Bilagenfilme ist dies nicht mehr möglich, die Energie liegt also um den Betrag dieser Relaxationsenergie höher.

Für die strukturell vergleichbaren Goldfilme auf der Ruthenium-(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche liegen TDS-Messungen von Poulston et al. [PTL95] vor. Die Desorptionsspektren zeigen für den Bedeckungsbereich bis 2 ML nur ein einzelnes

²¹Würde man annehmen, daß auch auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche zwischen den Goldatomen der ersten beiden Lagen ein Bindungsenergieunterschied von 25 kJ/mol oder 0.26 eV besteht, führte eine zur Multilagenenergetik analoge Betrachtung auf einen Energiezuwachs von 330 mJ/m² für die Umwandlung der (1x3)-Phase in die Bilagenstruktur. Dieser Energiezuwachs ist jedoch mit Sicherheit höher als der tatsächlich auftretende.

Maximum. Für wachsende Bedeckungen bis etwa 1 ML verschiebt sich dieses Maximum deutlich zu höheren Temperaturen. In diesem Bereich nimmt die Desorptionsenergie aufgrund der attraktiven Gold-Gold-Wechselwirkung um etwa 80 kJ/mol zu. Diese Wechselwirkung ist für die Bildung der (1x3)-Inseln aus dem Gittergas verantwortlich. Oberhalb von 1 ML ist dann die Lage des Desorptionsmaximums unabhängig von der Bedeckung und damit die Desorptionsenergie bis zur Bedeckung von 2 ML konstant. Die Energieerhöhung durch die zunehmende Kompression der Goldfilme in den auf Ruthenium und Rhenium in gleicher Weise auftretenden (1xn)-Strukturen ist so gering, daß sie in den TDS-Messungen von Poulston et al. nicht sichtbar wird.

Es liegen keine Berechnungen für geometrisch direkt vergleichbare Goldfilme vor. Für Goldfilme auf der Rh(100)-Oberfläche haben M. Radeke und E. Carter [RC95] die Energie berechnet, die bei der Relaxation der zweiten Lage des um 7% komprimierten Goldfilms aus der pseudomorphen Position gewonnen wird. Für einen 2 ML dicken Goldfilm beträgt diese Energie lediglich 0.04 eV/Atom (3.9 J/mol). Nimmt man an, daß diese Relaxationsenergie linear mit der Gitterfehlpassung skaliert, so sollten beim Übergang der relaxierten (1xn)-Phasen in die pseudomorphe (1x1)-Struktur auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche (Gitterfehlpassung 5%) Energien von etwa 0.03 eV pro Teilchen auftreten.

Die Überstrukturzelle der (1x3)-Phase bedeckt drei Rheniumeinheitszellen und enthält vier Goldatome. Nach Kompression in die Bilage bedecken diese vier Atome zwei Einheitszellen. Es wird also die Fläche einer Einheitszelle frei; die dafür nötige Energie beträgt 0.12 eV/ a_0 oder 150 mJ/m².

Dem Energieaufwand zur Erzeugung freier Rheniumplätze steht der Energiegewinn durch die Bindung von CO auf diesen Plätzen entgegen. Die Adsorption von Gasen ist grundsätzlich mit einer negativen Entropiebilanz verbunden. Die treibende Kraft der Adsorption unter isothermen Bedingungen ist ΔG , die Differenz zwischen der Bindungsenthalpie und einem durch die Bindungsentropie bedingten Beitrag ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Sowohl Bindungsenthalpie als auch Bindungsentropie sind darüber hinaus von der Bedeckung des Adsorbatsystems abhängig. Zur Bestimmung der isotherm leistbaren Kompressionsarbeit müssen also eigentlich die differentiellen Beiträge $\partial\Delta G(N)/\partial N$ aufsummiert werden. Dies werden wir im nächsten Abschnitt 5.5.3, der sich mit der Bestimmung des Spreitungsdrucks der CO-Phase befaßt, ausführlicher behandeln. Hier betrachten wir zunächst nur die Bilanz der Bindungs-

energie der CO-Adsorption. Damit eine Verdrängung oder Kompression der Goldfilme durch CO-Adsorption überhaupt stattfinden kann, muß der Gesamtprozeß exotherm sein. Wir werden sehen, daß schon aus energetischen Gründen eine Entnetzung durch CO-Adsorption nicht stattfinden kann.

Bei maximaler CO-Bedeckung sind 0.25 ML CO in der (1x2)-Struktur dissoziiert in den β -Zuständen gebunden (vgl. Kapitel 3). Die bei Raumtemperatur zusätzlich zur Verfügung stehenden α -Bindungsplätze erhöhen den Energiegewinn durch die CO-Adsorption geringfügig, sind aber (wie die Messung bei 500 K zeigt) zur Kompression der Goldfilme nicht erforderlich und werden deshalb für die Abschätzung vernachlässigt. Die isostere Wärme für die CO-Adsorption in die β -Zustände wurde in Kapitel 3 zu 186-160 kJ/mol (1.93-1.66 eV/Atom) bestimmt. Da zur Adsorption eines CO-Moleküls vier Oberflächeneinheitenzellen erforderlich sind, beträgt der Energiegewinn durch die CO-Adsorption pro Einheitszelle zwischen 0.48 und 0.41 eV (oder 624-540 mJ/m²) und ist damit mehr als dreimal so groß wie zur vollständigen zweidimensionalen Kompression des Goldfilms erforderlich. Die Kompression der (1x3)-Phase in die Bilage ist also deutlich exotherm.

Zur Entnetzung müssen nach der gleichen Logik zwei weitere Atome pro Einheitszelle aus der (1x1)-Bilage in Multilagenzustände überführt werden. Oben wurde für diesen Prozeß eine Energie von 1015 mJ/m² abgeschätzt, diese kann durch die Adsorption von CO ersichtlich nicht aufgebracht werden.

Anders liegen die Verhältnisse für die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Goldfilmen auf der Rheniumoberfläche. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von S. Schwede [SSPC10] zeigen die Bildung von dreidimensionalen Goldclustern auf der mit 2/3 ML Sauerstoff bedeckten (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. Die Bindungsenergie des Sauerstoffs liegt bei 360 kJ/mol [Len94], was einen Energiegewinn von 3170 mJ/m² bedeutet, der die zur Entnetzung erforderlichen Energie um das dreifache übersteigt.

5.5.3 Messung des Spreitungsdrucks der Goldfilme

Einleitung. Die Thermodynamik von adsorbierten (monomolekularen) Filmen wurde historisch zunächst an flüssigen Grenzschichten untersucht. Die wichtigste, maßgeblich von Langmuir [Lan17] entwickelte PLAWM-Methode²² basiert auf der Bestimmung der Oberflächenspannung durch direkte

²²Pockels-Langmuir-Adam-Wilson-McBain

Messung von Kräften, die der Film auf ein Linienelement ausübt. Die Zustände des Systems werden thermodynamisch durch Angabe von Spreitungsdruck (π) und Temperatur (T) festgelegt. Die pro Fläche adsorbierte Stoffmenge, d.h. die Bedeckung, ist auf diese Weise nicht direkt zugänglich, sondern wird mittels der Gibbsschen Adsorptionsisotherme bestimmt.

Im Gegensatz dazu ist die Bedeckung bei Untersuchungen von Adsorbaten auf Einkristallen unter UHV-Bedingungen durch eine Vielzahl von Methoden meßbar (z.B. über Integration von TDS-Daten, Intensitäten von HREELS, XPS, UPS und Austrittsarbeitsmessungen etc.). Die direkte Messung des Spreitungsdrucks (d.h. der Differenz zwischen den Oberflächenspannungen des adsorbatbedeckten und des unbedeckten Substrats) ist jedoch nicht möglich.

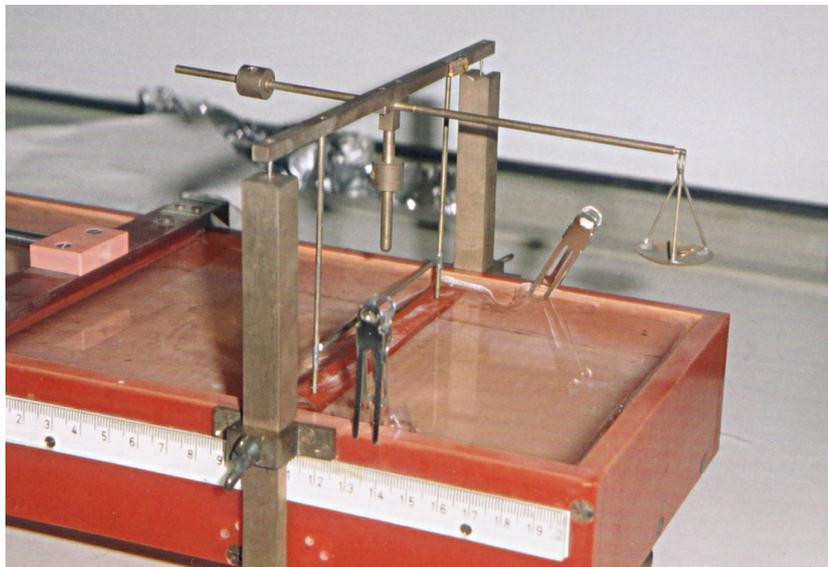


Abbildung 57: Langmuir-Waage

Ein Blick auf die von Langmuir verwendete Methode²³ zur Bestimmung des Spreitungsdrucks zeigt, daß die Methode nicht ohne weiteres auf Einkristall-

²³Andere Methoden zur Bestimmung von Oberflächenspannungen (Messung der kapillaren Steighöhe, Steigbügelmethode etc.) scheiden aus, da ein Festkörper sich (unterhalb seines Schmelzpunkts) nicht über Gleichgewichtszustände plastisch verformen läßt: die zur Erzeugung einer Oberfläche notwendige Arbeit ist nicht reversibel meßbar. Die von Ibach und anderen ([Iba97], [KWFR91], [San99]) entwickelte Messung von mechanischen Spannungsänderungen dünner Plättchen infolge von Adsorption mißt nicht die thermo-

systeme unter UHV-Bedingungen übertragbar ist: Die ebene Oberfläche (vgl. Abb. 58, oberes Teilbild) der im Trog befindlichen Flüssigkeit L wird durch einen Steg F in zwei Bereiche getrennt. Auf der linken Seite ist die Oberfläche von einem Adsorbat A bedeckt. Die auf den Steg horizontal einwirkende Kraft F_H wird über einen Hebel durch das Gewicht G kompensiert. Diese Kraft ist proportional zur Breite (b) des Trogs und wird durch die Differenz der Oberflächenspannungen der adsorbatbedeckten (γ) und der unbedeckten (γ_0) Oberfläche bestimmt. Der Spreitungsdruck ist $\pi = \gamma - \gamma_0 = F_H/b$.

Um dieses Verfahren auf UHV-Untersuchungen an Einkristallsystemen zu übertragen, benötigte man eine Barriere mit atomaren Dimensionen, eine Möglichkeit adsorbatbedeckte und unbedeckte Bereiche getrennt zu präparieren und eine Methode zur Messung von Kräften in der Größenordnung von wenigen dyn/cm.

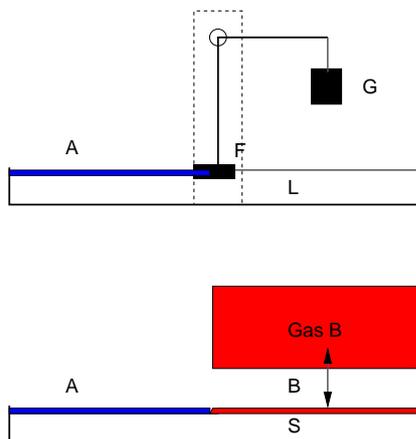


Abbildung 58: Messung des Spreitungsdrucks

Eine unter UHV-Bedingungen realisierbare Abwandlung des Verfahrens zeigt

dynamische Oberflächenspannung $\frac{\partial F}{\partial A}$ (Freie Energie pro Flächeneinheit), sondern die mechanische Spannung τ_{ij} einer elastischen Deformation. Wie bei [Iba97] näher ausgeführt wird, besteht zwischen der spezifischen freien Oberflächenenergie, dem Oberflächenspannungstensor τ und dem Dehnungstensor ε folgende Beziehung: $\tau_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}}$. Nur für Grenzflächen von Flüssigkeiten ($\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$) sind mechanische Spannung τ_{ij} und die spezifische freie Oberflächenenergie γ identisch. Bei der Deformation einer Festkörperoberfläche wird keine neue Oberfläche (durch Transport von Teilchen aus dem Volumen in die Oberfläche) geschaffen, sondern eine vorhandene Oberfläche ändert ihren elastischen Spannungszustand.

das untere Teilbild von Abbildung 58: Zur Messung des Spreitungsdrucks des Adsorbats A wird ein 2D-Druckgleichgewicht mit einem zweiten Adsorbat B verwendet. Zur Festlegung des Spreitungsdrucks dieses Adsorbats B dient ein weiteres thermodynamisches Gleichgewicht mit der Gasphase B. Da aufgrund der Gibbsschen Adsorptionsisotherme ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Spreitungsdruck und chemischem Potential besteht, kann letztlich durch Festlegung des Drucks p der Gasphase der Spreitungsdruck π von B (und damit auch der von A) bestimmt werden. Dazu müssen eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein: 1) Es muß sich eine Phasengrenze zwischen A und B bilden, d.h. es darf nicht zur Bildung einer Mischphase kommen; 2) Es dürfen keine kinetischen Hemmungen auftreten, d.h. die Kompression/Expansion des Adsorbats A muß reversibel sein. 3) Zur Eichung muß die Funktion $\pi(p)$ des Adsorbats B bekannt sein. Die beiden ersten Bedingungen wurden für das vorliegende System oben bereits diskutiert. Für Temperaturen zwischen 300 und 750 K führt die CO-Adsorption zur Segregation in Gold- und CO-bedeckte Bereiche. Ab etwa 500 K ist die Diffusion von Gold und CO so schnell, daß sich die CO-induzierten Umwandlungen der Goldfilme innerhalb weniger Sekunden vollziehen.

Spreitungsdruck der CO-Inseln. Die Bestimmung der Funktion $\pi(p)$ kann in einfacher Weise durch Messung von Adsorptionsisothermen geschehen. Die dafür notwendigen thermodynamischen Zusammenhänge wurden von Gibbs [Gib48] und Langmuir [Lan18] erstmals abgeleitet und bilden heute die Grundlage der thermodynamischen Behandlung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts ([FG39], [Ada76], [Kit69]). Da eine solche Bestimmung des Spreitungsdrucks jedoch im Zusammenhang mit Messungen an Einkristallsystemen unter UHV-Bedingungen unüblich und daher nicht allgemein bekannt ist, fassen wir zunächst die wesentlichen thermodynamischen Gleichungen zusammen und berechnen dann den Spreitungsdruck des CO-Systems unter den Bedingungen des oben beschriebenen Experiments.

Die Energie eines durch eine ebene Oberfläche begrenzten thermodynamischen Systems hängt im Gegensatz zu der eines unendlich ausgedehnten Systems von der Größe seiner Oberfläche A ab, diese tritt als zusätzliche Variable zu denen hinzu, die das Volumensystem (innere Energie E , Volumen V , Entropie S) beschreiben. Die zum Flächeninhalt konjugierte Größe γ ist die Oberflächenspannung des Systems und hat die Einheit Kraft pro Länge, also N/m (1 mN/m=1 dyn/cm). Aus Stabilitätsgründen muß die innere Energie

mit wachsender Oberfläche zunehmen, γ ist also positiv.

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V, A) \quad (13)$$

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA, \quad \gamma = \frac{\partial E(S, V, A)}{\partial A} \quad (14)$$

Nach dem ersten Hauptsatz : $\Delta E = Q + W$ ist die Oberflächenspannung also als Arbeit/Flächenänderung in einem isentropisch-isochoren Prozeß meßbar. Damit ist die Messung grundsätzlich auf eine Kraft/Weg-Messung zurückgeführt. Da sich experimentell isotherm-isobare Prozesse einfacher realisieren lassen, wird häufig die folgende (äquivalente) Gleichung als Definition von γ betrachtet.

$$dG = d(E - TS - pV) = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (15)$$

$$\gamma = \frac{\partial G(T, p, A)}{\partial A} = \frac{\partial E(S, V, A)}{\partial A} \quad (16)$$

Der Schlüssel zur thermodynamischen Behandlung von Systemen mit Grenzflächen liegt in der von Gibbs eingeführten Zerlegung des Gesamtsystems in die homogenen Volumensysteme I und II und die zwischen beiden Volumensystemen bestehende Grenzflächenphase („Gibbs dividing surface“). Diese Zerlegung konstituiert erst die Oberfläche als thermodynamisches System. Die Werte der extensiven Variablen E^s , S^s , N^s des Oberflächensystems werden als Differenzen (excess quantities) der jeweiligen Werte des Gesamtsystems und seiner beiden Volumenphasen gebildet. Eine Ausnahme bildet das Volumen V , die Grenzfläche wird als zweidimensionales System mit der Fläche A und dem Volumen null aufgefaßt. Die intensiven Variablen haben für alle drei Systeme jeweils die gleichen Werte, da thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen allen Teilsystemen vorausgesetzt wird.

$$V = V^I + V^{II}, \quad E - (E^I + E^{II}) = E^s, \quad S - (S^I + S^{II}) = S^s \quad \text{usw.} \quad (17)$$

Für das totale Differential der Energie des zweidimensionalen Systems erhält man

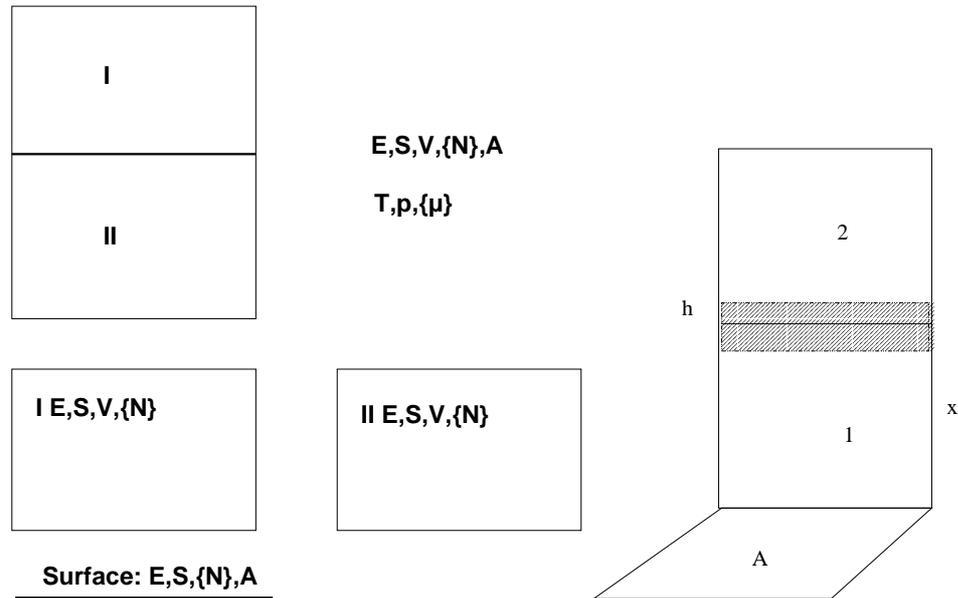


Abbildung 59: Gibbs'sche Konstruktion der Grenzflächenphase

$$dE^s = d(E - E^I - E^{II}) = TdS^s + \sum \mu_i dN_i^s + \gamma dA = dE^s. \quad (18)$$

Die bisherige Definition ist nicht eindeutig bezüglich der Lage (x) der geometrischen Grenzfläche, jede ebene Trennfläche teilt das Gesamtsystem (mit der Höhe h) so auf, daß $V^I + V^{II} = V$ gilt und die oben definierten Oberflächenvariablen eindeutige Werte haben. Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, die Zerlegung eindeutig zu machen. Nach der von Gibbs eingeführten Konvention wählt man die geometrische Lage so, daß der Wert einer Stoffmengenvariable (N_1^s) null wird.

$$V^I = Ax, \quad V^{II} = A(h - x), \quad V^I + V^{II} = V \quad (19)$$

$$N_1^s = N_1 - (\rho_1^I V^I + \rho_1^{II} V^{II}) \quad (20)$$

Zur Ableitung der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme betrachten wir nun ein Zweikomponentensystem, d.h. die beiden Volumenphasen haben jeweils zwei gleichartige Stoffmengenvariablen. Nach der Gibbs-Konvention kann man die

Grenzfläche so wählen, daß die Teilchenzahl N_1^s und damit Oberflächenbedeckung $\Gamma_1 = N_1^s/A$ null wird. Die Ableitung folgt formal der bekannten Ableitung der Gibbs-Duhem-Relation. Ausgangspunkt ist das totale Differential der Energie

$$dE^S = TdS^S + \mu_2dN_2^S + \gamma dA. \quad (21)$$

Da das System homogen ersten Grades in den extensiven Variablen sein muß (eine Verdopplung der Fläche bei konstanten intensiven Variablen verdoppelt Energie, Entropie und Teilchenzahl), läßt sich das Differential längs der Kurve $\alpha = [0 \dots 1]$

$$A \rightarrow \alpha A, \quad S^S \rightarrow \alpha S^S, \quad N^S \rightarrow \alpha N^S, \quad T, \mu_2, \gamma \rightarrow T, \mu_2, \gamma \quad (22)$$

integrieren zu

$$E^S = TS^S + \mu_2N_2^S + \gamma A. \quad (23)$$

Für ein einkomponentiges System erkennt man, daß die Oberflächenspannung die Freie Oberflächenenergie pro Fläche ist:

$$E^S - TS^S = F^S = \gamma A. \quad (24)$$

Differenzieren von Gl.(23) und Koeffizientenvergleich liefert schließlich die gesuchte Relation vom Gibbs-Duhem-Typ.

$$dE^S = TdS^S + S^SdT + \mu_2dN_2^S + N_2^Sd\mu_2 + \gamma dA + Ad\gamma \quad (25)$$

$$S^SdT + N_2^Sd\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (26)$$

Für isotherme Prozesse ($dT = 0$) ist also

$$d\gamma = -\frac{N_2^S}{A}d\mu_2 = -\Gamma_2d\mu_2 \quad (27)$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \int \Gamma_2d\mu_2. \quad (28)$$

Dies ist die bekannte Gibbssche Adsorptionsisotherme, die Differenz der Oberflächenspannungen der reinen γ_0 und der mit einem Adsorbat bedeckten γ

Oberfläche ist der sogenannte Spreitungsdruck π . Die Bestimmung dieses 2D-Drucks ist so auf die Bestimmung der Oberflächenkonzentration (Bedeckung) Γ_2 des Adsorbats als Funktion seines chemischen Potentials μ_2 zurückgeführt. Da ein chemisches Gleichgewicht zwischen allen drei Teilsystemen besteht, kann das chemische Potential der Komponente 2 in der Oberflächenphase durch seine Werte in einer der beiden Volumenphasen bestimmt werden. Dies ist besonders einfach, wenn der Stoff 2 in einer der beiden Volumenphasen als ideales Gas oder in idealer Lösung vorliegt. Dann gilt nämlich für die Druckabhängigkeit (bzw. die Konzentrationsabhängigkeit) des chemischen Potentials bei konstanter Temperatur:

$$\mu = \mu^\ominus + k_b T \ln p, \quad \rightarrow \quad d\mu = k_b T d \ln p = \frac{k_b T}{p} dp \quad (29)$$

$$\mu = \mu^\ominus + k_b T \ln c, \quad (30)$$

wobei μ^\ominus das Standardpotential im Bezugszustand (meist 1 bar bzw. 1 molar) bezeichnet, und es ist

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \int \Gamma_2 d\mu_2 = \int \Gamma_2(p) \frac{k_b T}{p} dp. \quad (31)$$

Dies ist die gesuchte Funktion $\pi(p)$ für ein Adsorbatsystem im Gleichgewicht mit seiner Gasphase, die Bestimmung des Spreitungsdrucks ist also auf die Messung einer experimentell leicht zugänglichen Bedeckungsisotherme $\Gamma(p)$ zurückgeführt. Als Beispiel betrachten wir ein Langmuir-System erster Ordnung. Die bereits in Kapitel 3 diskutierte Langmuir-Isotherme [Lan18] beschreibt ein Adsorbatsystem, bei dem die Gasphase als ideales Gas und die Adsorbatphase als ideales Gittergas beschrieben werden kann.

$$\Gamma = \frac{\tilde{\Theta}}{a_0} = \frac{1}{a_0} \frac{Kp}{(1 + Kp)} \quad (32)$$

$\tilde{\Theta} = \Theta/\Theta_{max}$ ist die relative Bedeckung, a_0 die Fläche pro Teilchen bei maximaler Bedeckung. Einsetzen in die Gibbs-Isotherme ergibt

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \int \Gamma d\mu = \frac{k_b T}{a_0} \int \frac{K}{1 + Kp} dp = \frac{k_b T}{a_0} \ln(1 + Kp). \quad (33)$$

Ersetzt man gemäß Gl.(30) den Druck p durch die Konzentration c , so wird Gl.(33) identisch mit der bekannten Szyszkowki-Gleichung [vS08]. Diese beschreibt die Änderung der Oberflächenspannung einer flüssigen Phase, in der eine kapillaraktive Substanz in geringer Konzentration gelöst ist (z.B. Alkohole in Wasser). Der aus $\pi(c)$ Messungen mittels Gl.(33) bestimmbare Parameter a_0 ist die effektive Oberfläche des an der Flüssigkeitsoberfläche adsorbierten Teilchens und ermöglicht daher Rückschlüsse auf Anordnung und Größe der polaren Gruppen des Adsorbats. Für die Adsorption auf Einkristalloberflächen ist a_0 die Fläche pro Teilchen bei maximaler Bedeckung $\tilde{\Theta} = 1$. Man sieht: Langmuir-Isotherme und Szyszkowski-Gleichung beschreiben trotz unterschiedlicher Herkunft das gleiche thermodynamische System.

Bekanntlich führt die dissoziative Adsorption auf einer Festkörperoberfläche auf Langmuir-Isothermen zweiter Ordnung. Die obige Ableitung läßt sich sofort auf diesen Fall übertragen, und man erhält den Spreitungsdruck für die dissoziative Adsorption. Eine solche Szyszkowski-Gleichung zweiter Ordnung ist in der Literatur jedoch bisher nicht beschrieben. Wir zeigen deshalb an einem Beispiel im Anhang, daß auch im Bereich der Adsorption von kapillaraktiven Substanzen an Flüssigkeitsoberflächen Systeme existieren, die durch diese modifizierte Szyszkowki-Gleichung beschrieben werden können. Die Langmuir-Isotherme zweiter Ordnung ist (vgl. Gl.(8), Seite 58)

$$\Gamma = \frac{\tilde{\Theta}}{a_0} = \frac{1}{a_0} \frac{\sqrt{Kp}}{(1 + \sqrt{Kp})} \quad (34)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(\mu^\ominus + k_b T \ln p), \quad \rightarrow \quad d\mu_2 = \frac{1}{2}k_b T d \ln p = \frac{k_b T}{2p} dp \quad (35)$$

und

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \int \Gamma d\mu = \int \Gamma(p) \frac{k_b T}{2p} dp \quad (36)$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{k_b T}{a_0} \ln(1 + \sqrt{Kp}). \quad (37)$$

Spreitungsdruck des CO-Adsorbats. Wir wenden uns nun der Bestimmung der Funktion $\pi(p)$ für die Adsorption von CO auf der Rhenium-(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche zu. Die oben gezeigte geschlossene Darstellung des Spreitungsdrucks ist nur für wenige ideale Systeme z.B. vom Langmuir-Typ möglich. Die Adsorptionsisothermen für die CO-Adsorption auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche wurden in Kapitel 3 vorgestellt, dabei zeigte sich, daß diese oberhalb von 500 K in erster Näherung als Langmuir-Isothermen zweiter Ordnung beschrieben werden können (vgl. Abb. 22, Seite 57). Eine bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten lieferte jedoch die numerische Anpassung von Temkin-Isothermen (vgl. Abb. 23, Seite 60), die eine lineare Abnahme der Bindungsenergie mit der Bedeckung berücksichtigen. Unter diesen Umständen kann man den Spreitungsdruck unter Verwendung von Gl.(36) durch numerische Integration der gemessenen Isothermen bestimmen.

Im Rahmen der Langmuir-Näherung lassen sich die Spreitungsdrücke gemäß Gl.(37) direkt aus den gemessenen Temperatur- und CO-Druck-Werten und dem bei der Anpassung der Langmuir-Isothermen bestimmten Wert des Parameters $q_{st} = 2u_0 - \mu_0 = -130$ kJ/mol berechnen. Für die reversible Kompression des (1x3)-Goldfilms in die (1x4)-Struktur wurde bei 710 K ein CO-Druck von 1×10^{-7} mbar aufgewendet (vgl. Abb. 55, Seite 135). Aus der Gleichgewichtskonstanten (Gl.(8), Seite 58)

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{k_b T}{a_0} \ln(1 + \sqrt{Kp/p_0}) , \quad e^{-\frac{1}{2} \frac{(2u_0 - \mu_0)}{RT}} = \sqrt{K}$$

ergibt sich für \sqrt{K} bei 710 K ein Wert von 6.17×10^4 bei einem Referenzdruck p_0 von einem bar. Bei maximaler Bedeckung bildet CO eine (1x2)-Struktur mit der Bedeckung 0.25 ML CO, pro adsorbiertem C- oder O-Atom ist a_0 also zwei Re(10 $\bar{1}0$)-Einheitszellen groß und beträgt damit 0.246×10^{-18} m². Eingesetzt in die Szyszkowki-Gleichung erhält man daraus einen Wert von 19 mJ/m² für den Spreitungsdruck des CO-Films.

Eine genauere Bestimmung des Spreitungsdrucks gewinnt man durch numerische Integration der an die Meßwerte angepaßten Temkin-Isotherme. Da für 710 K keine Isotherme gemessen wurde, wurde der Verlauf aus den Parametern der benachbarten 680 und 740 K Isothermen durch Interpolation berechnet. Abb. 60 zeigt die so erhaltene Kurve. Durch Integration dieser Kurve bis zum eingezeichneten Druckwert von 10^{-7} mbar gemäß Gl.(36) erhält man für den Spreitungsdruck einen Wert von 25 mJ/m². Dieser Wert

liegt über dem Wert, den man aus der Langmuir-Näherung erhält, weil die repulsive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten C- und O-Atomen zum Spreitungsdruck beiträgt.

Mit der Langmuir-Näherung läßt sich auch der Spreitungsdruck berechnen, den der CO-Film bei dem bei 500 K durchgeführten Experiment (vgl. Abb. 48, Seite 119) auf die Goldinseln ausübt. Bei 500 K führte die Adsorption von CO mit einem Druck von 4×10^{-8} mbar zur vollständigen Kompression der (1x3)-Au-Phase in Inseln mit (1x1)-Bilagen-Struktur. Nimmt man an, daß sich für die Adsorption bei dieser Temperatur die Gleichgewichtskonstante wie oben bei 710 K berechnen läßt, erhält man einen Spreitungsdruck von 207 mJ/m^2 . Da bei 500 K aber neben den β -Zuständen, die durch die Gleichgewichtskonstante beschrieben werden, auch molekulare α -Zustände zur Adsorption beitragen, liegt der wirkliche Spreitungsdruck geringfügig höher als diese Abschätzung.

Die berechneten Werte des Spreitungsdrucks sind mit den in Abschnitt 5.5.2 abgeschätzten Änderungen der Oberflächenenergie der Goldfilme gut in Übereinstimmung zu bringen. Für die vollständige Umwandlung eines (1x3)-Goldfilms in die Bilagenstruktur wurde eine Energieerhöhung von 150 mJ/m^2 abgeschätzt. Der Spreitungsdruck der CO-Phase für die vollständige Kompression bei 500 K liegt mit 207 mJ/m^2 deutlich über diesem Wert. Es wurden jedoch keine systematischen Messungen zur Bestimmung des erforderlichen Mindestdrucks durchgeführt, dadurch ist der aus der Messung bestimmte Spreitungsdruck in jedem Fall größer als der minimal zur Phasenumwandlung des Goldfilms erforderliche.

Für die isotherm-reversible Messung bei 710 K stellt der CO-Partialdruck von 1×10^{-7} mbar die untere Schranke dar, ab der es zur Umwandlung der (1x3)- in die (1x4)-Struktur kommt. Der Spreitungsdruck von 25 mJ/m^2 beträgt etwa ein Sechstel des Wertes, der für die vollständige Kompression abgeschätzt wurde, und liegt damit in einer plausiblen Größenordnung. Wie bereits diskutiert, sind elastische Spannungen durch die Gitterfehlpassung maßgeblich für den Zuwachs der Oberflächenenergie der Goldfilme durch Kompression. Solange in der zweiten Goldlage freie Rheniumreihen existieren, können diese Spannungen effektiv durch Relaxation minimiert werden. Der Zuwachs der Oberflächenenergie bleibt also bei teilweiser Kompression in die (1x4)-Phase deutlich unter dem Wert für die Bildung der Bilage.

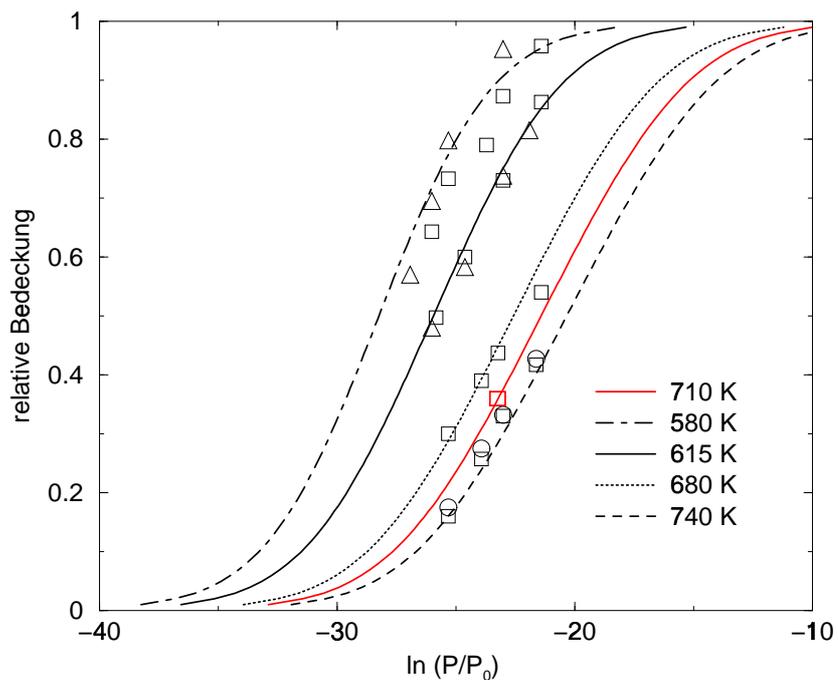


Abbildung 60: Interpolierte CO-Adsorptionsisotherme bei 710 K

Die aus den Meßdaten abgeleitete Isothermenschar aus Abb. 23, Seite 60 (schwarz/weiss) und die durch Interpolation nach Gl.(9), Seite 59 bestimmte Isotherme bei $T = 710\text{ K}$ (rot). Die Interpolations-Parameter sind $(2e_0 - \mu_0) = -140\text{ kJ/mol}$, $2b = 27.5\text{ kJ/mol}$. Auf der 710 K-Isotherme ist der Zustand markiert, bei dem die Gold-(1x3)-Phase in die (1x4)-Phase komprimiert wird.

5.6 Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von CO mit ultradünnen Goldfilmen auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche wurde mittels CO-TDS und verschiedenen LEED-Experimenten untersucht. Bei Temperaturen oberhalb von 300 K, bei denen die Goldatome ausreichend mobil sind, und bei einer Goldbedeckung unterhalb von 2 ML kommt es durch konkurrierende CO-Adsorption zu einer zweidimensionalen Kompression der Goldfilme. Diese Kompression kann anhand der für die lokale Goldbedeckung charakteristischen LEED-Überstruktur während der Adsorption und Desorption von CO verfolgt werden.

Gold bildet auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche bei einer Bedeckung von 2 ML eine geschlossene pseudomorphe Doppellage. Auf dieser Doppellage adsorbiert CO nur bei tiefen Temperaturen unterhalb von 200 K. Die mit TDS bestimmte Bindungsenergie des CO in diesem mit γ_1 bezeichneten Zustand beträgt 38 kJ/mol und liegt damit in der Größenordnung der CO-Bindungsenergie auf Goldeinkristalloberflächen.

Im gesamten Goldbedeckungsbereich unterhalb von 2 ML führt die Adsorption von CO für $T > 300$ K zur Segregation in zweidimensionale Goldinseln und nur von CO bedeckte Bereiche. Durch Abkühlen auf 120 K und nochmaliges Dosieren von CO lassen sich auch CO-Bindungszustände auf den Goldinseln besetzen. CO-TDS-Messungen zeigen dann vier verschiedene CO-Bindungsplätze: Auf den Gold-Inseln molekulares γ_1 -CO (38 kJ/mol) und von „gemischten“ Au-Re-Adsorptionsplätzen desorbierendes γ_2 -CO (45 kJ/mol), daneben in den CO-Bereichen die von der CO-Adsorption auf der reinen Rhenium-Oberfläche bekannten molekularen α - (95-118 kJ/mol) und dissoziierten β -Zustände (188-207 kJ/mol). Wegen der niedrigen Bindungsenergie der γ -Zustände existiert die CO-Au-Mischphase nur bis zu Temperaturen von 200 K. Bei Raumtemperatur und darüber zerfällt das System in zwei einfache Phasen. LEED-IV-Messungen an einem mit CO-Inseln koexistierenden Goldfilm mit (1×4) -Symmetrie bestätigen diese Schlußfolgerung: die lokale Struktur der Goldinseln ist identisch mit der eines reinen Goldfilms der gleichen (lokalen) Bedeckung. Diese Koexistenz von CO- und goldbedeckten Bereichen führt bei 500 K und den entsprechenden Bedeckungen zu LEED-Bildern, die aus einer Superposition von (1×4) -Au- und $c(2 \times 4)$ -CO-Reflexen bestehen. Die Ergebnisse zu den beiden Einstoffsystemen CO und Gold finden sich in den Zusammenfassungen von Kapitel 3 und 4 auf den Seiten 74 und 115.

Die Separation in zwei einfache Phasen geht einher mit einer zweidimensionalen Kompression der goldbedeckten Bereiche. Wegen der hohen Bindungsenergie des Kohlenmonoxids insbesondere in den β -Zuständen führt die Schaffung von zusätzlichen CO-Adsorptionsplätzen durch diese Kompression zu einer Absenkung der Energie des Gesamtsystems. Am deutlichsten zeigt sich die CO-induzierte Kompression bei Adsorption auf einen in der (1x3)-Struktur vorliegenden Goldfilm mit einer Bedeckung von 1.33 ML. Infolge der Kompression durchlaufen die Überstrukturen der Goldinseln mit wachsender lokaler Bedeckung die gesamte Sequenz ((1x3), (1x4), (1x5), (1x6) bis (1x1)) mit den Bedeckungen $\frac{4}{3}$, $\frac{6}{4}$, $\frac{8}{5}$, $\frac{10}{6}$ und 2 ML. Die Kompression endet mit der Bildung der (1x1)-Bilagenstruktur. Es fanden sich keinerlei Anzeichen für eine weitergehende Entnetzung (Bildung von dreidimensionalen Goldclustern). Durch anschließende Desorption des Kohlenmonoxids kann die vollständige Rückumwandlung der Goldfilme anhand der umgekehrt durchlaufenen LEED-Sequenz beobachtet werden. Diese Rückumwandlung kann sowohl durch Temperaturerhöhung als auch isotherm durch eine Reduzierung des CO-Partialdrucks bewirkt werden. In dieser Reversibilität liegt ein wesentlicher Unterschied zu ansonsten ähnlichen Kompressionsphänomenen, die auf vielen bimetalischen Oberflächen (z.B. Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0)) durch Sauerstoff hervorgerufen werden.

Wegen dieser Reversibilität ist es möglich, den Spreitungsdruck der Goldfilme unter Ausnutzung des 2D-Druck-Gleichgewichts mit den CO-Inseln zu bestimmen. Der Spreitungsdruck, den die CO-Phase auf die Goldinseln ausübt, wurde durch Integration der Gibbsschen Adsorptionsisotherme zu 25 mJ/m² für die Umwandlung in die (1x4)-Phase bei 710 K und zu 207 mJ/m² für die vollständige Umwandlung in die Bilage bei 500 K bestimmt. Eine Abschätzung der Zunahme der Oberflächenenergie der Goldfilme ergab mit 150 mJ/m² für die vollständige Kompression in die (1x1)-Phase einen Wert in ähnlicher Größenordnung.

Literatur

- [AB⁺06] M.P. Andersson, T. Bligaard, et al. Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts. *J. Catalysis*, 239:501, 2006.
- [Ada76] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, 3rd edition, 1976.
- [AM76] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston N.Y., 1976.
- [AV81] W. Andreoni and C.M. Varma. Binding and dissociation of CO on transition-metal surfaces. *Physical Review B*, 23:437, 1981.
- [BBEB90] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R.J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: atomic structure, long-range superstructure, rotational domains and surface defects. *Physical Review B*, 42:9318, 1990.
- [BH] A. Barbieri and M.A. Van Hove. private communication. <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm>.
- [BH01] V. Blum and K. Heinz. Fast LEED intensity calculations for surface crystallography using tensor LEED. *Computer Phys. Com.*, 134:392, 2001.
- [BHMH01] V. Blum, L. Hammer, W. Meier, and K. Heinz. Quantification of substitutional disorder and atomic vibrations by LEED. *Surface Science*, 488:219, 2001.
- [BP72] E. Bauer and H. Poppa. Recent advances in epitaxy. *Thin Solid Films*, 12:167, 1972.
- [BRB⁺76] G. Broden, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, and Z. Hurych. Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals polarization effect on Ir(100). *Surface Science*, 59:593, 1976.
- [Bru98] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31:121, 1998.

- [BSP⁺90] H. Bludau, M. Skottke, B. Pennemann, P. Mrozek, and K. Wandelt. Growth of ultrathin Au and Ag films on a modified Ru surface. *Vacuum*, 41:1106, 1990.
- [BvdM86] E. Bauer and J.H. van der Merwe. Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. *Physical Review B*, 33:3657, 1986.
- [Cam90] J.C. Campuzano. The adsorption of carbon monoxide by the transition metals. In D.A. King and D.P. Woodruff, editors, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, volume 3A, chapter 4, page 389. Elsevier Amsterdam, 1990.
- [CEKL74] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E.E. Latta. Adsorption of CO on Pd single crystal surfaces. *Surface Science*, 43:462, 1974.
- [Chr77] K. Christmann. Oberflächen-Debye-Temperaturen an glatten und gestuften Platin-(111)-Flächen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 105:297–306, 1977.
- [Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Th. Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1991.
- [CS72] L.R. Clavenna and L.D. Schmidt. Decomposition of CO₂ on W(100). *Surface Science*, 33:11, 1972.
- [CSE73] K. Christmann, O. Schober, and G. Ertl. Adsorption of CO on a Ni(111) surface. *Journal of Chemical Physics*, 60:4719, 1973.
- [DAE⁺80] R. Ducros, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, M. Housley, G. Piquard, and A. Cassuto. A study of the adsorption of several oxygen-containing molecules (O₂, CO, NO, H₂O) on Re(0001) by XPS, UPS and temperature programmed desorption. *Surface Science*, 94:154, 1980.
- [Dav94] L.E. Davis. *A Reference Guide to the IRAF/DAOPHOT Package*. National Optical Astronomy Observatories, 1994. <http://iraf.noao.edu>.
- [DEP75] G. Doyen, G. Ertl, and M. Plancher. Order-disorder phenomena in adsorbed layers described by a lattice gas model. *Journal of Chemical Physics*, 62:2957, 1975.

- [DFJ+87] R. Ducros, J. Fusy, J. Jupille, P. Pareja, and S. Tatarenko. CO adsorption on rhenium single crystal surfaces: characterization of molecular and dissociated states and influence of structural defects. *Applied Surface Science*, page 179, 1987.
- [DHH+98] R. Döll, L. Hammer, K. Heinz, K. Bedürftig, U. Muschiol, K. Christmann, A.P. Seitsonen, H. Bludau, and H. Over. Anomalous hydrogen adsorption sites found for the $c(2 \times 2)$ -3H phases formed on the $\text{Re}(10\bar{1}0)$ and $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 108:8671, 1998.
- [DHP81] R. Ducros, M. Housley, and G. Piquard. The influence of structural defects on the adsorption of simple molecules (H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , NO) on rhenium single crystals. *Surface Science*, 189:235, 1981.
- [dJN90] A.M. de Jong and J.W. Niemantsverdriet. Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures. *Surface Science*, 233:355, 1990.
- [Duc83] R. Ducros. Carbon monoxide adsorption on $\text{Re}(0001)$ between 120 and 600 K studied by vibrational electron energy loss spectroscopy. *Surface Science*, 128:L219, 1983.
- [DZ80] H.L. Davis and D.M. Zehner. Structure of the clean $\text{Re}(10\bar{1}0)$ surface. *J. Vac. Sci Tech.*, 17:190, 1980.
- [EK70] G. Ertl and J. Küppers. Monte-Carlo-Behandlung geordneter Adsorptionsphasen. *Surface Science*, 21:61, 1970.
- [EK85] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Weinheim, 1985.
- [EMG97] A. Elbe, G. Meister, and A. Goldmann. Oxygen-induced bilayer formation from silver monolayers on $\text{W}(110)$. *Surface Science*, 397:346, 1997.
- [Ert92] G. Ertl. Restructuring and self-organization in reactions on metal surfaces. *J. of Molecular Catalysis*, 74:1, 1992.

- [FBJ03] C.Y. Fan, H.P. Bonzel, and K. Jakobi. CO adsorption on the multiple-sit Ru(11-21) surface: The role of bond competition. *Journal of Chemical Physics*, 118:9773, 2003.
- [Fei97] P.J. Feibelman. First-principles calculations of stress induced by gas adsorption on Pt (111). *Physical Review B*, 56:2175, 1997. Anmerkung 48.
- [FG39] R. Fowler and E.A. Guggenheim. *Statistical thermodynamics*. Cambridge Univ. Press, 1939.
- [FKUM80] P. Feulner, S. Kulkarni, E. Umbach, and D. Menzel. A multi-method investigation of the adsorption of NO on Ru(001) part 2. *Surface Science*, 99:489, 1980.
- [Gib48] J.W. Gibbs. *The Collected Works*, volume 1. Yale Univ. Press, 1948.
- [Got03] J.M. Gottfried. *CO Oxidation over Gold*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.
- [GS+03] J.M. Gottfried, , K.J. Schmidt, S.L. Schroeder, and K. Christmann. Adsorption of carbon monoxide on Au(110)-(1x2). *Surface Science*, 536:206, 2003.
- [GSK97] J. Gu, S. Sim, and D.A. King. Vibrational-entropy-driven order-order phase transition at monolayer coverage: CO on Co(10-10). *Journal of Chemical Physics*, 107:5613, 1997.
- [Har87] C. Harendt. *Die Wechselwirkung kleiner Moleküle mit bimetallicchen Gold/Ruthenium-Oberflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1987.
- [HDPC77] M. Housley, R. Ducros, G. Piquard, and A. Cassuto. The adsorption of carbon monoxide on rhenium: Basal(0001) and stepped $|14(0001)X(10\bar{1}1)|$ planes. *Surface Science*, 68:277, 1977.
- [Hei95] K. Heinz. LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination. *Rep. Prog. Phys.*, 58:637, 1995.

- [HG90] J.W. He and D.W. Goodman. Adsorption of hydrogen, carbon monoxide, and nitrogen on rhenium(0001) and copper overlayers on rhenium(0001). *Journal of Physical Chemistry*, 94:1502, 1990.
- [HG⁺92] R.Q. Hwang, , C. Günther, J. Schröder, S. Günther, E. Kopatzki, and R.J. Behm. Nucleation and growth of thin films on clean and modified metal substrates studied by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 10:1970, 1992.
- [Hil62] T.L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison Wesley, 1962.
- [HK84] E. Habenschaden and J. Küppers. Evaluation of flash desorption spectra. *Surface Science*, 138:L147, 1984.
- [HLPC83] M.A. Van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukite, and P.I. Cohen. Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 1(3):741, 1983.
- [HMN96] B. Hammer, Y. Morikawa, and J.W. Norskov. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. *Physical Review Letters*, 76:2141, 1996.
- [HMO⁺93] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, and G.A. Somorjai. Automated determination of complex surface structures by LEED. *Surface Science Reports*, 19:191, 1993.
- [HP70] J.E. Houston and R.L. Park. Low energy electron diffraction from imperfect structures. *Surface Science*, 21:209, 1970.
- [HPSP96] P. Hofmann, K. Pohl, R. Stumpf, and E. W. Plummer. Geometric structure of Be(10 $\bar{1}$ 0). *Physical Review B*, 53:13715, 1996.
- [HT79] M.A. Van Hove and S.Y. Tong. *Surface Crystallography by LEED*. Springer Berlin, 1979.
- [Hut48] E. Hutchinson. Films at oil-water interfaces I. *J. Colloid*, 3:219, 1948.

- [Iba97] H. Ibach. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilisation of mesoscopic structures. *Surface Science Reports*, 29:193, 1997.
- [JB88] M. Jalochowski and E. Bauer. Resistance oscillation and crossover in ultrathin gold films. *Physical Review B*, 37(15):8622, 1988.
- [KB84] J. Kolaczkiwicz and E. Bauer. Temperature dependence of the work function of adsorbate-covered metal surfaces: A new method for the study of two-dimensional phase transitions. *Physical Review Letters*, 53:485, 1984.
- [KGS⁺88] D.G. Kelly, A.J. Gellman, M. Salmeron, G.A. Somorjai, V. Maurice, M. Huber, and J. Oudar. The adsorption of sulfur and carbon monoxide on rhenium single crystal surfaces. *Surface Science*, 204:1, 1988.
- [KGS⁺96] A. Kirilyuk, J. Giergiel, J. Shen, et al. Growth of stabilized Fe films and their magnetic properties. *Physical Review B*, 54:1050, 1996.
- [KH97] M. Kottcke and K. Heinz. A new approach to automated structure optimisation in LEED intensity analysis. *Surface Science*, 376:352, 1997.
- [Kin75] D.A. King. Thermal desorption from metal surfaces: a review. *Surface Science*, 47:384, 1975.
- [Kis57] P. Kisliuk. The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 3:95, 1957.
- [Kis58] P. Kisliuk. The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids II. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 5:78, 1958.
- [Kit69] C. Kittel. *Thermal Physics*. Wiley, 1969.
- [KP91] H.J. Kreuzer and S.H. Payne. Thermal desorption kinetics. In C. T. Rettner and N. R. Ashfold, editors, *Dynamics of gas-surface Interaction*, page 220. Roy. Soc. Chem. Cambridge, 1991.

- [KW74] D.A. King and M.G. Wells. Reaction-mechanism in chemisorption kinetics - nitrogen on the (100) plane of tungsten. *Proc. Roy. Soc. Series A*, 339:245, 1974.
- [KWFR91] R. Koch, D. Winau, A. Fuhrmann, and K.H. Rieder. Growth-mode-specific intrinsic stress of thin silver films. *Physical Review B*, 44:3369, 1991.
- [Lai87] K.J. Laidler. *Chemical Kinetics*. Harper Collins, 3rd edition, 1987.
- [Lan17] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids II. liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39:1848, 1917.
- [Lan18] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1361, 1918.
- [LD97] G.S. Leatherman and R.D. Diehl. Rare gas coadsorption with Cs or K on Ag(111). *Surface Science*, 380:455, 1997.
- [Len94] J. Lenz. *Die geometrischen und elektronischen Strukturen der Adsorbatphasen von Sauerstoff auf der Rhenium(10-10)-Oberfläche*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1994.
- [LSG88] J.C. Lin, N. Shamir, and R. Gomer. Interaction of oxygen and copper on a W(110) surface. *Surface Science*, 206:61, 1988.
- [LTB70] L. Liu, T. Takahashi, and W.A. Bassett. Effect of pressure and temperature on the lattice parameters of rhenium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31:1345, 1970.
- [Mat66] L.F. Mattheiss. Band structure and Fermi surface for rhenium. *Physical Review*, 151:450, 1966.
- [McG79] G.E. McGuire. *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*. Plenum Press New York, 1979.
- [MD80] A.R. Miedema and J.W. Dorleijn. Quantitative prediction of the heat of adsorption of metals on metallic substrates. *Surface Science*, 95:447, 1980.

- [MH91] I.J. Malik and J. Hrbek. Coadsorption-induced effects at surfaces: Thermal desorption spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy study of oxygen compression by Au on Ru(001). *J. Vac. Sci. Tech. A*, 9:1806, 1991.
- [MHN98] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J.K. Norskov. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Physical Review Letters*, 81:2819, 1998.
- [Mus98] U. Muschiol. *Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Re(10-10)- und der Pd(210)-Oberfläche*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.
- [Nag85] K. Nagai. Rate expression incorporating interaction between reactants: Application to the zero-order desorption spectra. *Physical Review Letters*, 54:2159, 1985.
- [NIS] NIST. *Type C Reference Table*, monograph 175 edition.
- [NRE98] C. Nagl, R. Schuster S. Renisch, and G. Ertl. Regular mixing in a two-dimensional lattice system: The coadsorption of N and O on Ru(0001). *Physical Review Letters*, 81:3483, 1998.
- [OKE⁺91] H. Over, G. Kleinle, G. Ertl, W. Moritz an K.H. Ernst, H. Wohlgemuth, K. Christmann, and E. Schwarz. A LEED structural analysis of the Co (10 $\bar{1}$ 0) surface. *Surface Science*, 254:L469, 1991.
- [Pap82] H. Papp. The chemisorption of carbon monoxide on a Co(10-10) single crystal surface studied by LEED, UPS, EELS, AES and work function measurements. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 86:555, 1982.
- [Pen74] J.B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press, London, 1974.
- [Pen80] J.B. Pendry. Reliability factors for LEED calculations. *J. Phys. C*, 13:937, 1980.
- [PHA87] S.T. Purcell, B. Heinrich, and A.S. Arrott. Intensity oscillations for electron beams reflected during epitaxial growth of metals. *Physical Review B*, 35(12):6458, 1987.

- [PR67] P.W. Palmberg and T.N. Rhodin. Surface structure of clean Au (100) and Ag (100) surfaces. *Physical Review*, 161:586, 1967.
- [PTL93] S. Poulston, M. Tikkov, and R.M. Lambert. Oxygen chemisorption on lead and gold precovered Ru(100) surfaces. *Surface Science*, 287:969, 1993.
- [PTL95] S. Poulston, M. Tikhov, and R.M. Lambert. Structure and properties of Au overlayers on Ru(100). *Surface Science*, 331:818, 1995.
- [PTL97] S. Poulston, M. Tikhov, and R.M. Lambert. Coadsorption of gold and oxygen on ruthenium (100). *Langmuir*, 13:5356, 997.
- [RC95] M.R. Radeke and E.A. Carter. Interfacial strain-enhanced reconstruction of Au multilayer films on Rh(100). *Physical Review B*, 51:4388, 1995.
- [Red62] P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12:203, 1962.
- [RJS02] R. Roucka, J. Jiruse, and T. Sikola. Spot intensity processing in LEED images. *Vacuum*, 65:121, 2002.
- [San77] R. Sandstrom. Calibration of tungsten-rhenium alloy thermocouples below room-temperature. *Jour. Vac. Sci. Tech.*, 14:748, 1977.
- [San99] D. Sander. Anisotropic surface stress on W(110). *Europhys. Lett.*, 45:208, 1999.
- [SBK90] C.M. Schneider, P. Bressler, and J. Kirschner. Curie temperature of ultrathin films of fcc-cobalt epitaxially grown on an atomically flat Cu (100) surface. *Physical Review Letters*, 64:1059, 1990.
- [SNCF07] F.J. Scheijen, J.W. Niemantsverdriet, and D. Curulla-Ferre. Density functional theory study of CO adsorption and dissociation on molybdenum (100). *Journal of Physical Chemistry, C* 111:13473, 2007.

- [SNCF08] F.J. Scheijen, J.W. Niemantsverdriet, and D. Curulla-Ferre. Adsorption, desorption and dissociation of CO on tungsten(100), a DFT study. *Journal of Physical Chemistry, C* 112:7436, 2008.
- [Som91] G.A. Somorjai. Directions of theoretical and experimental investigations into the mechanism of heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 9:311, 1991.
- [SPF⁺98] M. Sporn, E. Platzgummer, S. Forsthuber, M. Schmid, W. Hofer, and P. Varga. The accuracy of quantitative LEED in determining chemical composition profiles of substitutionally disordered alloys: a case study. *Surface Science*, 416:423, 1998.
- [SSPC10] S. Schwede, S. Schubert, C. Pauls, and K. Christmann. Interaction of gold with clean and oxygen-covered Re(10-10) surfaces. In *Verhandlungen der DPG O 71.1*, 2010.
- [SvHBS81] J.W. Sachtler, M.A. van Hove, J.B. Biberian, and G.A. Somorjai. The structure of epitaxially grown metal films on single crystal surfaces of other metals: Gold on Pt(100) and platinum on Au(100). *Surface Science*, 110:19, 1981.
- [TAED85] S. Tatarenko, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, and R. Duros. Carbon monoxide adsorbed on Re(0001) evolution of the layer between 100 and 900 K after adsorption at 100 and 300 K. *Surface Science*, 152/153:471, 1985.
- [Tan10] K. Tanaka. Unsolved problems in catalysis. *Catalysis Today*, 154:105, 2010.
- [TKS91] M. Toda, R. Kubo, and N. Saito. *Statistical Physics I*, volume 30 of *Solid-State Science*. Springer NY, 2nd edition, 1991.
- [TM77] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62:267, 1977.
- [TP40] M.J. Temkin and V. Phyzhev. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim USSR*, 12:327, 1940.

- [TRR⁺10] S.A. Tenney, J.S. Ratliff, C.C. Roberts, W. He, S.C. Ammal, A. Heyden, and D.A. Chen. Adsorbate-induced changes in the surface composition of bimetallic clusters: Pt-Au on TiO₂(110). *Journal of Physical Chemistry C*, 114:21652, 2010.
- [TZC98] C. Tolkes, P. Zeppenfeld, and G. Comsa. Surfactant-induced layer-by-layer growth on a highly anisotropic substrate: Co/Cu(110). *Physical Review Letters*, 80:2877, 1998.
- [vG90] D. von Gemünden. *Entwicklung und Anwendung eines computer-gesteuerten Video-Meßsystems für die Strukturanalyse an Oberflächen*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1990.
- [Vol99] A. Vollmer. *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10-10)-Oberfläche*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.
- [vS08] B. von Szyszkowski. Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren. *Z. phys. Chem*, 64:385, 1908.
- [Wag02] R. Wagner. *Edelmetalle auf Rhenium-Oberflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2002.
- [Wei03] A. Weingart. *Morphologie und Wachstum von dünnen Kupfer- und Goldfilmen auf einer Rhenium(0001)-Oberfläche*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.
- [WG79] C. Wang and R. Gomer. The adsorption of CO on the (100) plane of tungsten; thermal and work function measurements. *Surface Science*, 90:10, 1979.
- [WG94] J.E. Whitten and R. Gomer. Interaction of oxygen and Ni on W(110). *Surface Science*, 316:1, 1994.
- [WM90] P.R. Watson and J. Mischenko. Termination and rumpling of nonunique surfaces. *Physical Review B*, 42:3415, 1990.
- [YEW75] J.T. Yates, N.E. Erickson, S.D. Worley, and T.E. Madey. The use of X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) for studying

adsorbed molecules. In E. Dranglis, editor, *The physical basis of heterogenous catalysis*, page 81. Plenum Press N.Y., 1975.

- [ZF72] D.M. Zehner and H.E. Farnsworth. LEED structures due to interaction of CO and O₂ with (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) Re at 20°C to 920°C. *Surface Science*, 30:335, 1972.

6 Anhang

6.1 Summary (english)

The interaction of carbon monoxide and gold adsorbed on a rhenium($10\bar{1}0$) single crystal surface under UHV conditions has been studied in the temperature range between 120 and 1100 K. In order to understand the coadsorption system the separate systems CO+Re($10\bar{1}0$) and Au+Re($10\bar{1}0$) have also been investigated in some detail.

The adsorption of CO on the clean Re($10\bar{1}0$) surface has been studied by TPD (temperature-programmed thermal desorption), LEED (low energy electron diffraction) and measurement of the work function change $\Delta\Phi$. TPD shows desorption from two types of binding states caused by dissociative (β) and intact (α) CO adsorption with binding energies of 188-207kJ/mol (β) and 95-118kJ/mol (α). Above 500 K the adsorbate consists entirely of dissociated CO with a maximum coverage of 0.25 ML and forms well-ordered superstructures with c(2x4) and p(1x2)-symmetry at the respective optimal coverages of 0.125 ML and 0.25 ML. The two ordered phases undergo an order-disorder transition with transition temperatures between 660 and 690 K. In both structures C and O atoms are randomly distributed on sites of the respective super lattices. The work function change $\Delta\Phi$ upon adsorption of CO in the beta states is proportional to coverage and amounts to 400 mV at maximum coverage. From $\Delta\Phi$ measurements adsorption isotherms were derived in the temperature range between 580-740 K. These can be described by a second-order Temkin model with isosteric heats of 180-185 kJ/mol at half coverage.

The deposition of Au vapor at 800 K on the rhenium surface has been investigated by MEED (medium energy electron diffraction) and LEED-IV-measurements. The gold films grow in a Stranski-Krastanov mode, so that a first closed Au layer is formed before three dimensional growth sets in. A LEED-IV analysis of this closed layer with (1x1)-symmetry shows a pseudomorphic bilayer arrangement of the gold atoms with a coverage of 2 ML (1 ML = 0.81×10^{15} atoms/cm²). At higher gold coverages up to 8 ML a (1x8)-LEED structure develops that can be attributed to a hexagonal reconstructed goldlayer on top of pseudomorphic hcp Au terraces. For coverages below the coverage of the bilayer a series of (1xn)-LEED patterns has been observed. Starting with a coverage of 0.28 ML islands with (1x3)-structure

and a local coverage of $\frac{4}{3}$ ML form. These islands coexist with a disordered dilute gold phase up to 1.33 ML. At higher coverages gold phases with increasing n ($n = 4, 5, 6$) and with corresponding local coverages of $\frac{6}{4}$, $\frac{8}{5}$ and $\frac{10}{6}$ ML are formed until the (1x1) bilayer is reached at 2 ML. At intermediate coverages domains of two adjacent ordered phases coexist as shown by spot splitting and spot shifting in the associated LEED patterns. These ordered gold structures consist of densely packed chains in $[1\bar{2}10]$ direction on top of a completely filled first gold layer. In the second layer pairs of unfilled rows are arranged with the periodicity n in $[0001]$ direction. We argue that this periodic dislocation structure is caused by relaxation of strain that exists in the gold film due to the Re- Au lattice misfit of 4.7%.

Experiments with the coadsorption system have been carried out by adsorbing CO on Au/Re($10\bar{1}0$). At a coverage of 2 ML gold forms a closed pseudomorphic bilayer on the Re($10\bar{1}0$) surface. On top of this bilayer CO can only adsorb at temperatures below 200 K. TPD measurements show only one state (γ_1) with a binding energy of 38 kJ/mol that is comparable to the CO binding energy on gold single crystal surfaces. In the whole coverage range below 2 ML and for temperatures above 300 K the adsorption of CO leads to segregation in two-dimensional gold and CO covered islands. By cooling to 120 K and additional exposure of CO it is possible to populate CO binding states on top of the gold islands. TPD spectra taken under these conditions indicate four different binding sites for CO: On the gold islands a molecular γ_1 -state as well as a second, likewise molecular, γ_2 -state with a desorption energy of 45 kJ/mol appear, the latter being assigned to mixed Re-Au-sites that are available on the islands as long as the local Au coverage is below 2 ML. On the gold free patches CO desorbs from the same molecular α (95-118 kJ/mol) and dissociated β (188-207 kJ/mol) states as from the pure Re($10\bar{1}0$) surface. Because of the low binding energy of the γ -states mixed CO-Au phases are only stable up to temperatures of 200 K. At room temperature and above the coadsorption structure can be described by two simple one-component phases. This is also evident from LEED-IV spectra of a CO-Au film with gold islands that show (1x4) symmetry. The local structure of the gold islands is the same as that of a pure gold film with a coverage of 1.5 ML. Because of this segregation in CO and Au islands annealing to 500 K (at suitable coverages) leads to the appearance of a LEED pattern that consists of a superposition of the Au-(1x4) and the CO-c(2x4) spots.

The segregation in two simple phases is accompanied by a two-dimensional

compression of the gold islands. Due to the high adsorption energy of CO especially in the β -states this rearrangement of the gold film reduces the total energy of the surface by accommodating additional CO. This compression is most significant for a homogeneous (1x3)-Au film with a coverage of 1.33 ML. With ongoing CO exposure the whole series of ordered Au-(1xn) structures can be passed through until finally Au-(1x1)-bilayer islands are formed. This change in symmetry reflects an increase of the local Au coverage in the compressed islands from 1.33 to 2 ML. The compression ends with the appearance of the bilayer structure. No indication of a progressive de-wetting, e.g. by compressing the 2D gold film to 3D clusters, has been found. The compressed gold films can be relaxed to their initial densities simply by desorption of the CO. This can be achieved by changing the CO adsorption desorption equilibrium e.g. by raising the temperature or reducing the CO partial pressure. This reversibility represents a major difference with respect to otherwise similar compression and de-wetting phenomena that are known for several metal-on-metal systems due to oxygen adsorption (Au/Ru(10-10)).

This reversibility also allows the determination of the spreading pressure of the gold films by utilizing the 2D-pressure equilibrium with the CO islands. The spreading pressure π of the CO phase has been calculated from the experimental CO adsorption isotherms. We obtain $\pi = 25 \text{ mJ/m}^2$ for compressing a (1x3) film to islands with (1x4) structure at 710 K and $\pi = 207 \text{ mJ/m}^2$ for the complete compression of the Au-(1x3) phase to the bilayer state at 500 K. An estimation of the increase in surface energy of the Au film due to a hindered strain relieve in the bilayer configuration led to a value of 150 mJ/m^2 for the complete compression, in reasonable agreement with the experimental result.

6.2 Umrechnung der mittleren thermischen Schwingungsamplituden in effektive Debye-Temperaturen

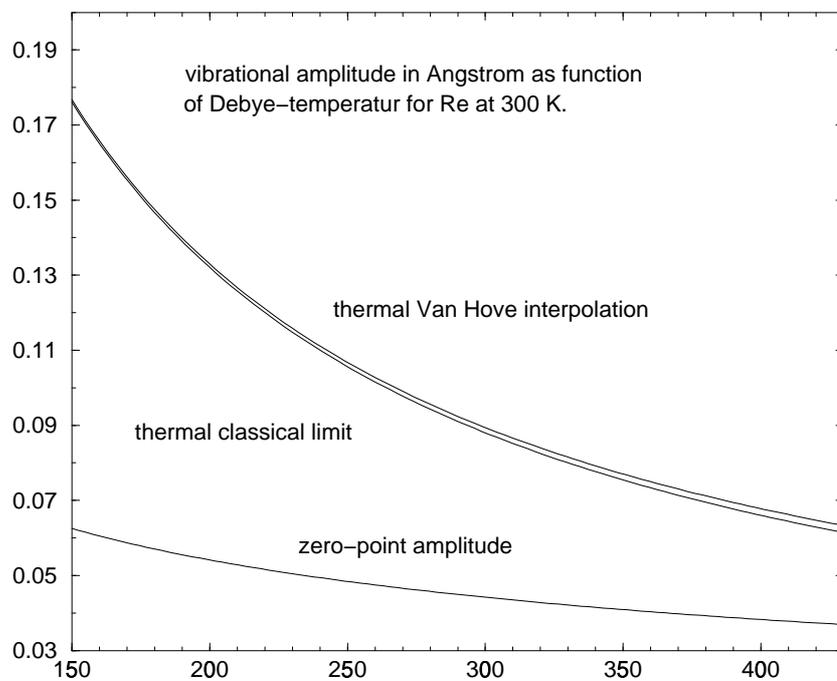


Abbildung 61: Mittlere thermische Auslenkung der Rheniumatome als Funktion der Debye-Temperatur.

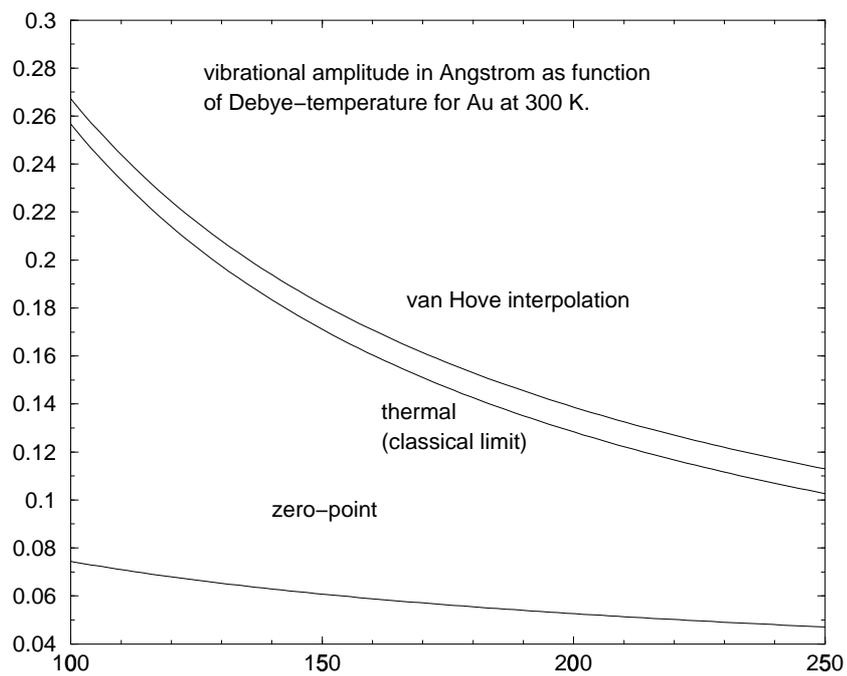


Abbildung 62: Mittlere thermische Auslenkung der Goldatome als Funktion der Debye-Temperatur

6.3 LEED-IV Meßdaten der (1x3)-Au-Struktur

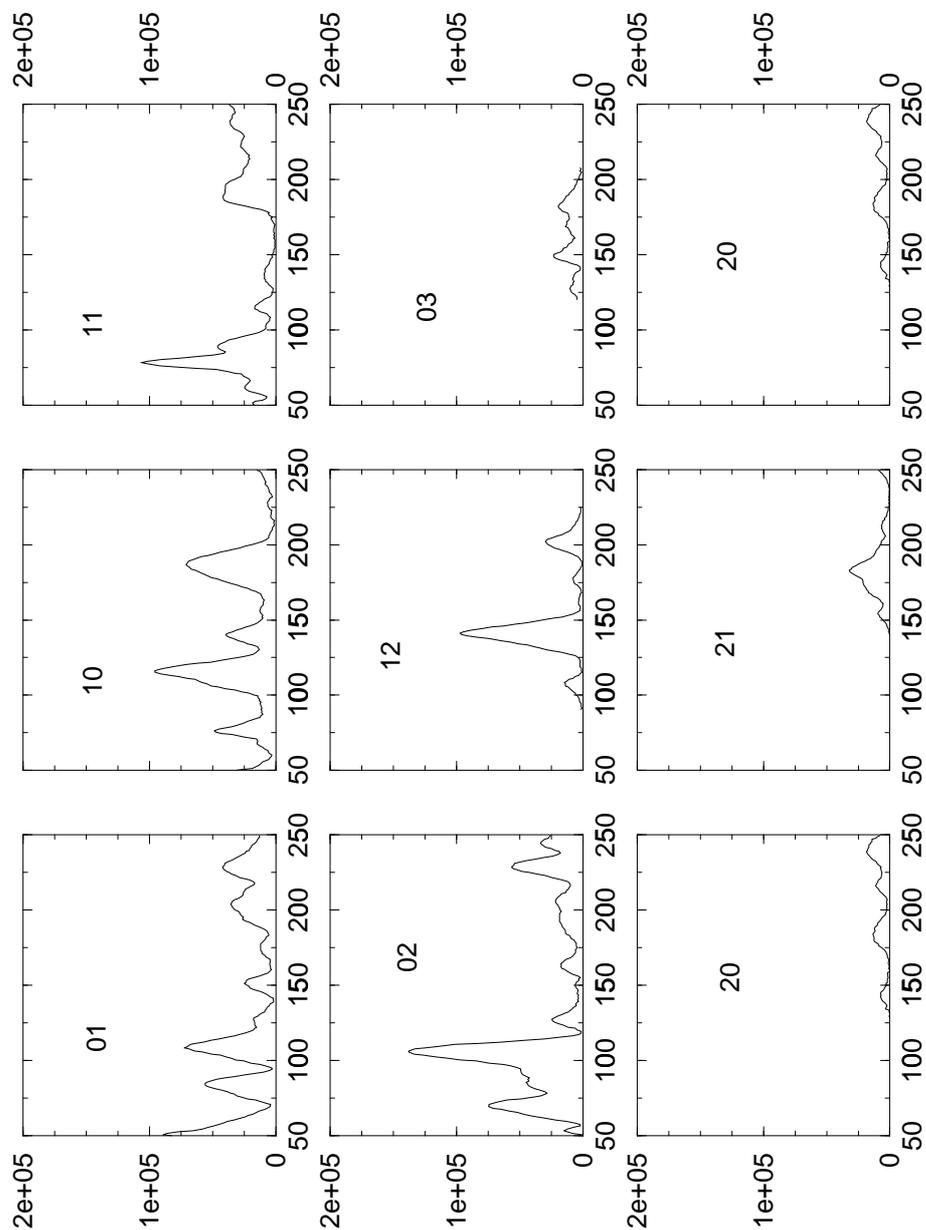


Abbildung 63: LEED-IV: (1x3)-Au ganzzahlige Ordnungen
($T=200$ K $\Theta=4/3$ ML, sonstige Bedingungen siehe Kapitel 4, Seite 86)

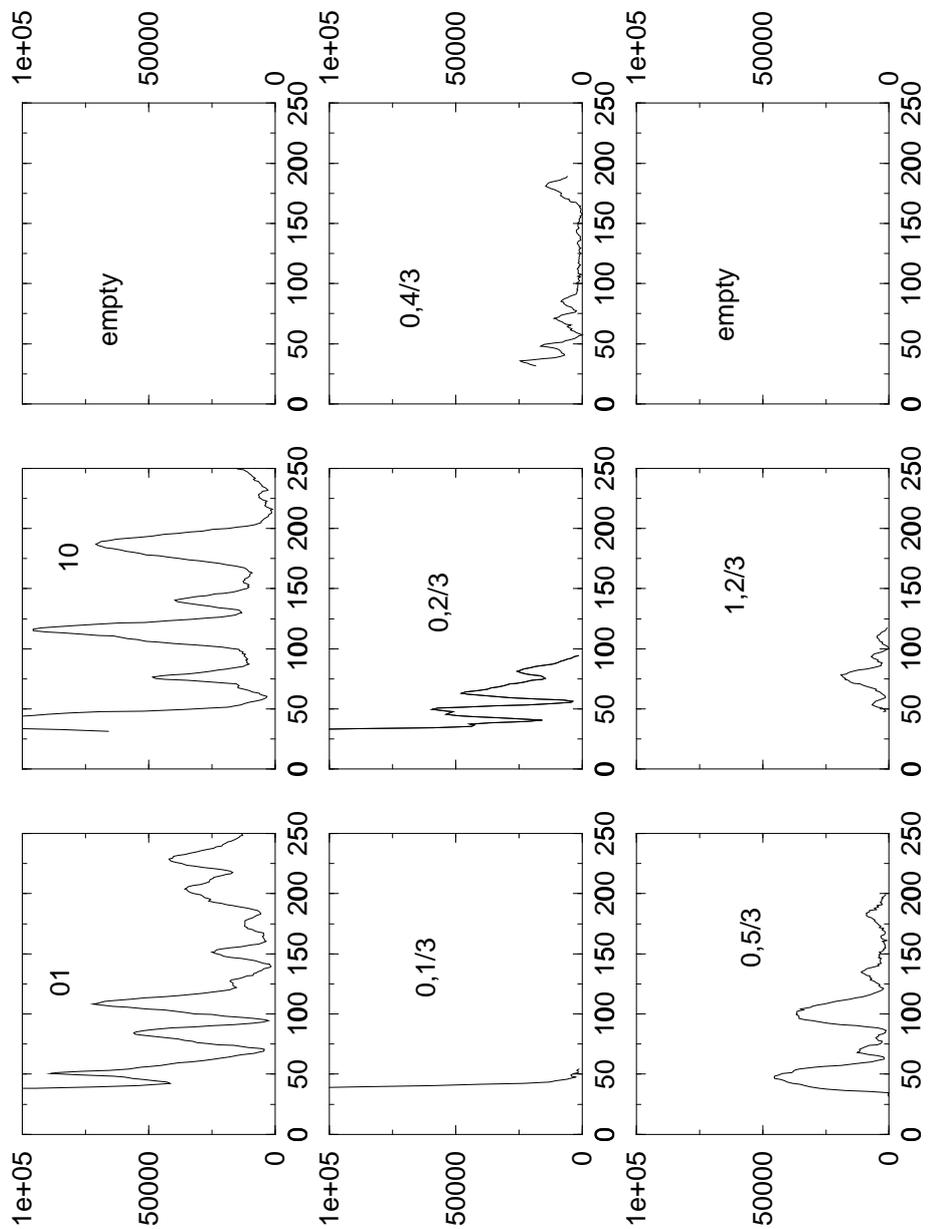


Abbildung 64: LEED-IV: (1x3)-Au rationale Ordnungen
 (T=200 K, $\Theta=3/4$ ML, sonstige Bedingungen siehe Kapitel 4, Seite 86)

6.4 Dissoziative Adsorption von Karbonsäuren an einer Hexan-Wasser-Grenzschicht

Als Beispiel für die in Abschnitt 5.5.3 abgeleitete modifizierte Szyszkowski-Gleichung zweiter Ordnung (vgl. Gl.(37), Seite 151) dient die Adsorption von Capron- ($C_7H_{15}COOH$) und Myristinsäure ($C_{13}H_{27}COOH$) an einer Wasser-Hexan-Grenzschicht. Die Karbonsäuren liegen im Hexan als Dimere vor. Da die Dimerisation über die hydrophile Kopfgruppe erfolgt, diese andererseits die Adsorption an die Wassergrenzschicht vermittelt, muß die Adsorption dissoziativ erfolgen.

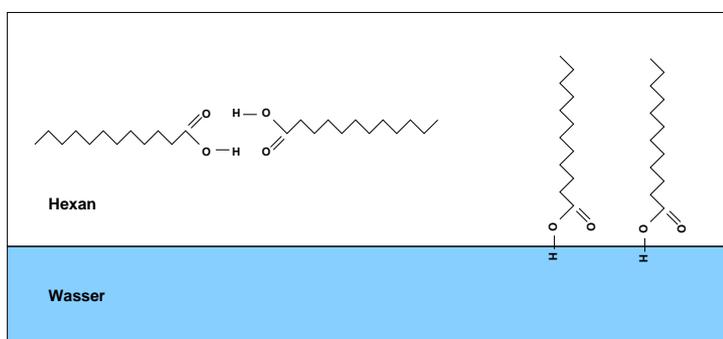


Abbildung 65 zeigt von Hutchinson 1948 gemessenen Daten [Hut48] für die beiden Karbonsäuren zusammen mit den nach

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{k_b T}{a_0} \ln(1 + \sqrt{Kc})$$

berechneten Spreitungsdrücken. In beiden Fällen ist die durch Anpassen der Parameter a_0 und K erreichte Übereinstimmung mit den Meßwerten recht gut. Für die Größen der Kopfgruppen erhält man $a_0 = 14.8 \text{ \AA}^2$ für die Capronsäure und $a_0 = 19.2 \text{ \AA}^2$ für die Myristinsäure. Zum Vergleich: a_0 für Stearinsäure auf einer Luft-Wassergrenzschicht beträgt 20.8 \AA^2 [Ada76].

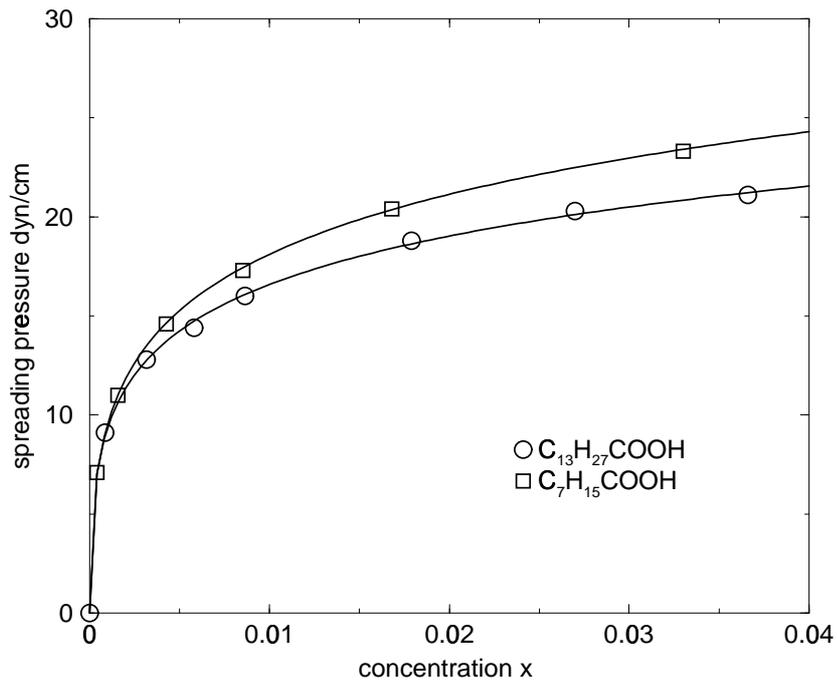


Abbildung 65: Szyszkowki-Gleichung zweiter Ordnung

Dargestellt sind die von Hutchinson [Hut48] gemessenen Daten für den Spreitungsdruck von an einer Wasser-Hexan-Grenzschicht adsorbierten Karbonsäuren. Sowohl für Capronsäure ($C_7H_{15}COOH$) als auch für Myristinsäure ($C_{13}H_{27}COOH$) lassen sich die gemessenen Daten gut durch die modifizierte Szyszkowski-Gleichung (durchgezogene Linien) beschreiben.

Abbildungsverzeichnis

1	Augerelektronenspektren Re($10\bar{1}0$)	14
2	LEED-Bild und Reflexindizierung der (1x1)-Struktur	15
3	LEED: Profil des (0,1)-Reflexes	16
4	Geometrie der idealen ($10\bar{1}0$)-Oberfläche	17
5	IRAF-Photometrie I	20
6	IRAF-Photometrie II	21
7	LEED-IV: Symmetrie der Reflexe	22
8	LEED-IV: Streugeometrie A-Terminierung	24
9	LEED: Effektive Debye-Temperatur der Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche	25
10	LEED-IV: Re($10\bar{1}0$), A-Terminierung	27
11	LEED-IV: Re($10\bar{1}0$), B-Terminierung	28
12	Thermodesorptionsspektren von CO auf Re($10\bar{1}0$)	37
13	Aktivierung der Dissoziation	39
14	TDS: Unterdrückung der β -Zustände	40
15	LEED: CO-c(2x2) und CO-(2x3)	44
16	LEED: CO-c(2x4), CO-(1x2)	45
17	LEED: CO-Dosis- und Bedeckungsabhängigkeit	46
18	LEED: Temperaturabhängigkeit der CO-induzierten Reflexe .	48
19	Bedeckung und Austrittsarbeitsänderung als Funktion der CO- Dosis.	50
20	Austrittsarbeitsänderung während der CO- Desorption	54
21	Rohdaten der $\Delta\Phi$ -Messung bei 740 K	56
22	Langmuir-Isothermen 2. Ordnung	57
23	Adsorptionsisothermen von CO bei 580 - 740 K.	60
24	Kinetik der CO-Adsorption: Kisliuk-Modell	63
25	Kinetik nullter Ordnung des β_1 -Zustands	64

26	Kinetik zweiter Ordnung des β_3 -Zustands	65
27	Kinetik der Desorption: Simulation der β -Zustände	66
28	Schema der CO-Adsorptionsplätze	68
29	Schematisches CO-Phasendiagramm	69
30	MEED-Intensität während der Goldbedampfung	82
31	LEED:(1x1)-Au-Re($10\bar{1}0$)	83
32	CO-TDS auf Re($10\bar{1}0$) und (1x1)-Au/Re($10\bar{1}0$)	84
33	Teststrukturen LEED-IV Au-(1x1)	86
34	LEED-IV: Resultat der Grobauswertung (grid search)	88
35	LEED-IV: Energieabhängigkeit des inneren Potentials	92
36	LEED-IV-Kurven der (1x1)-Au-Struktur	93
37	LEED: Au-(1x3)- (79 eV) und Au-(1x4)-Struktur (110 eV)	95
38	LEED: Übergang (1x3)..(1xn)...(1x1)	96
39	LEED: Intensität der (1x3)-Au-Phase	98
40	LEED: Temperaturabhängigkeit der Au-(1x3)-Phase	100
41	LEED: Au-(1x8), Bedeckungsabhängigkeit	102
42	LEED: Au-(1x8), 27 eV und 75 eV	103
43	Schematische Strukturmodelle der Au-(1xn)-Phasen	105
44	Strukturmodelle (1x8)-Rekonstruktion	108
45	Reziproke Einheitszellen der (1x8)-Rekonstruktion	110
46	Goldwachstum schematisch	111
47	LEED: CO-induzierte (1x3)-(1x4)-Umwandlung	118
48	LEED: Vollständige CO-induzierte Umwandlung eines homogenen Goldfilms mit (1x3)-Symmetrie.	119
49	CO-induzierte (1x3)-(1x4)-Umwandlung	121
50	LEED-IV: CO-induzierte (1x4)-Struktur	123
51	LEED: Segregation in Au-(1x4)- und CO-c(2x4)-Phase	125

52	CO-TDS von der goldbedeckten und der reinen $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche	128
53	CO-Bindungsplätze auf der goldbedeckten $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche	130
54	CO-TDS der komprimierten (1×4) -Au-CO-Struktur	132
55	Isotherm reversible Kompression	135
56	LEED: Reflexverschiebung bei vollständiger Kompression des (1×3) -Goldfilms	137
57	Langmuir-Waage	144
58	Messung des Spreitungsdrucks	145
59	Gibbssche Konstruktion der Grenzflächenphase	148
60	Interpolierte CO-Adsorptionsisotherme bei 710 K	154
61	Mittlere thermische Auslenkung der Rheniumatome als Funktion der Debye-Temperatur.	172
62	Mittlere thermische Auslenkung der Goldatome als Funktion der Debye-Temperatur	173
63	LEED-IV: (1×3) -Au ganzzahlige Ordnungen	174
64	LEED-IV: (1×3) -Au rationale Ordnungen	175
65	Szyszkowki-Gleichung zweiter Ordnung	177