

## 6.2 Die Wechselwirkung von CO mit der Au/Re(0001)-Oberfläche

Eine weitere in dieser Arbeit verwendete Möglichkeit, um Aufschluss über das Wachstumsverhalten von Metalladsorbaten auf Einkristalloberflächen zu erhalten, sind Gas-Titrationsexperimente. Bei dieser eher indirekten Meßmethode bedient man sich eines Sensormoleküls, in unserem Fall Kohlenmonoxid, welches mit den einzelnen Komponenten des Bimetall-Systems unterschiedlich wechselwirkt. CO ist auf Rhenium vergleichsweise fest gebunden, aber nur sehr schwach auf Gold, und deshalb lässt sich, wie unten gezeigt, die von Gold noch unbedeckte Oberfläche titrieren. Um die schwach gebundenen CO-Zustände nachzuweisen, die auf die Wechselwirkung von CO mit Gold zurückzuführen sind, wurde das Manipulatorsystem der UHV-Kammer so umgebaut, dass die Probe bis 100 K gekühlt werden konnte.

Das Adsorptionsverhalten von CO auf der reinen Re(0001)-Oberfläche wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen untersucht, allerdings gab es Kontroversen hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens bei tiefen Temperaturen ( $T_{\text{ads}} = 100 \text{ K}$ ). Deshalb war es notwendig, das Adsorptionsverhalten von CO auf der reinen Re-Oberfläche nach Adsorption bei 100 K als auch bei Raumtemperatur eingehend zu studieren.

### 6.2.1 Die Wechselwirkung von CO mit der reinen Re(0001)-Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Adsorptionsverhalten von CO auf der reinen Re(0001)-Oberfläche bei Adsorptionstemperaturen von 100 K und 270 K vorgestellt, die mittels TDS, Messung der Austrittsenergieänderung  $\Delta\Phi$  und LEED erhalten wurden. Anschließend folgt eine Diskussion der Resultate.

#### 6.2.1.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

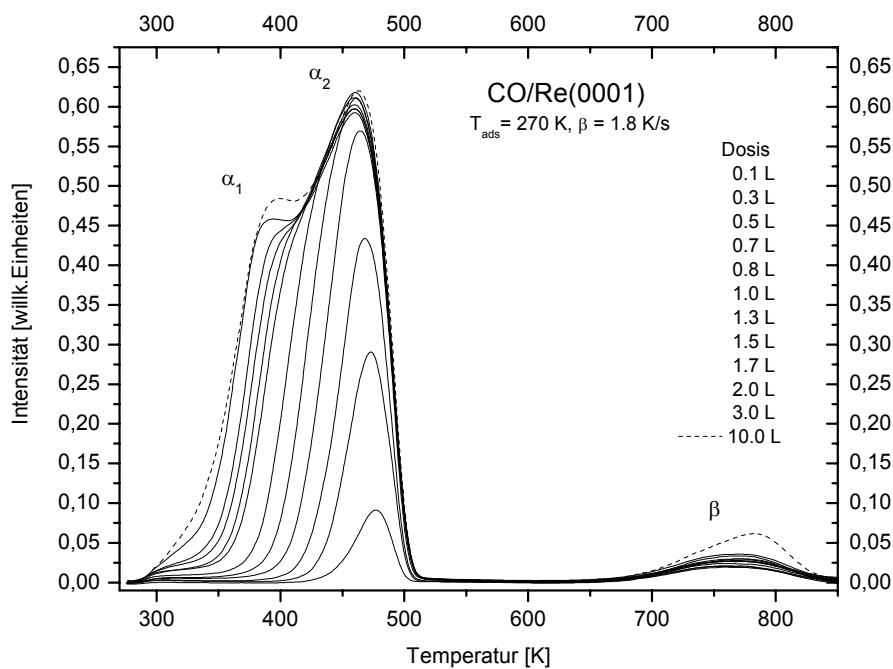
Die Wechselwirkung von CO mit der Rhenium (0001)-Oberfläche ist schon mit einer Vielzahl von Methoden ([BRA79], [TAT83], [TAT85], [ZAE85], [HOU77], [HE90], [DUC80], [DUC81], [DUC83], [KEL88]) eingehend untersucht worden.

Für die Adsorption bei Raumtemperatur werden im Thermodesorptionsspektrum zwei Zustände beobachtet: der  $\alpha$ -Zustand, der auf molekulare Adsorption zurückzuführen ist, dessen Temperaturmaximum zwischen 350 und 500 K liegt und der zwischen 600 bis 900 K desorbierende  $\beta$ -Zustand. Der  $\beta$ -Zustand entsteht durch die Rekombination von CO, das auf der Oberfläche während des TD-Experiments dissoziiert. Mit zunehmender CO-Bedeckung beobachtet man auf der Tieftemperaturseite des  $\alpha$ -Zustandes, im folgenden  $\alpha_2$  genannt, das Anwachsen einer Schulter  $\alpha_1$ , die sich bei Sättigung gut vom  $\alpha_2$ -Zustand separieren lässt. Messungen nach Adsorption bei 100 K wurden bisher nur von He et al. [HE90] bzw. Tatarenko et al. [TAT85] durchgeführt. Die Ergebnisse beider Autoren sind jedoch widersprüchlich. Gleiches gilt für die bisher durchgeführten LEED-Untersuchungen.

Während Braun et al. [BRA79] und Housley et al. [HOU77] überhaupt kein LEED-Muster beobachtet haben, berichteten Zaera et al. [ZAE85] von einer ( $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ ) R30°-Überstruktur, ähnlich der von CO auf Ru(0001) [WIL79]. Weil sich die Ergebnisse verschiedener Autoren in einzelnen Punkten widersprechen und insbesondere das Adsorptionsverhalten von CO bei Adsorptionstemperaturen von  $T_{\text{ads}} = 100$  K kontrovers diskutiert wird, war eine intensive Untersuchung dieses Systems bei Adsorptionstemperaturen von 100 K und 300 K erforderlich.

## Ergebnisse

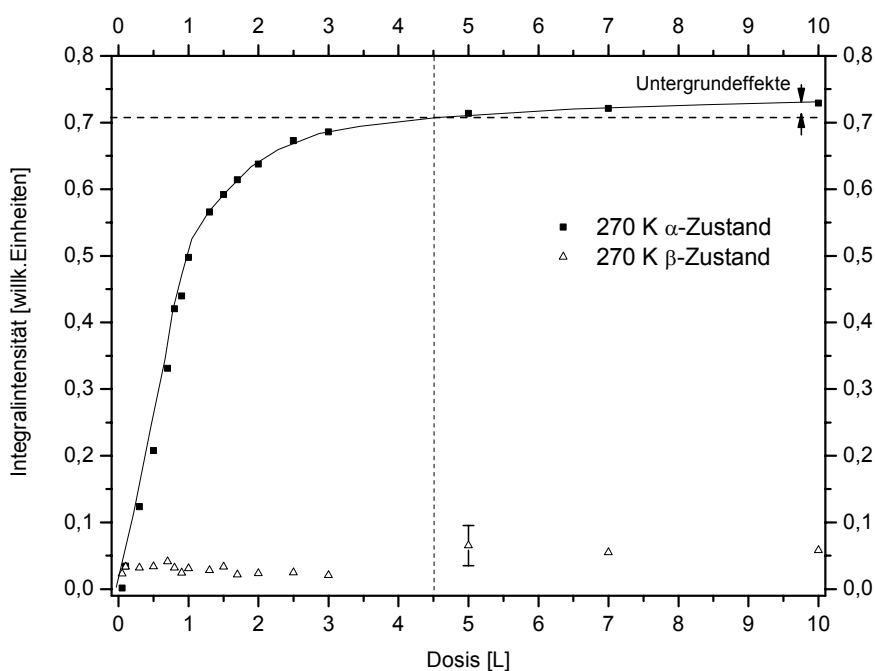
Der Probe wurde bei einer Temperatur von 270 K ultrareines CO in einem Dosisbereich von 0,1 L bis 10 L angeboten. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 1,8 K/s auf 1100 K erwärmt und dabei der CO-Partialdruck detektiert. Um eine mögliche Abschirmung der CO-Moleküle durch die Tüte vom Massenspektrometer zu verhindern, wurde die Probe während des Dosierens ca. 1 cm von der Tüte entfernt positioniert. Zur Aufnahme des TD-Spektrums befand sich die Probe dann aber ganz dicht vor der Öffnung der Tüte. Abbildung 6.2.1 zeigt eine Serie der so erhaltenen TD-Spektren.



**Abb. 6.2.1:** Serie von TD-Spektren, aufgenommen nach Adsorption bei 270 K mit einer Heizrate von 1,8 K/s

Aus den Spektren lassen sich die bereits erwähnten drei Desorptionszustände  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\beta$  gut erkennen. Bei kleinen Dosen wird neben dem  $\beta$ -Zustand zunächst der  $\alpha_2$ -Zustand mit einem Peakmaximum bei 476 K (0,1 L) besetzt. Mit zunehmender Dosis verschiebt sich dieses Maximum nur leicht zu tieferen Temperaturen. Bei weiterer Dosierung beobachtet man das Anwachsen des  $\alpha_1$ -Zustandes, dessen Peakmaximum nach einer Dosis von 10 L bei 391 K

liegt. Der mit der CO-Dissoziation korrelierte  $\beta$ -Zustand desorbiert im Temperaturbereich zwischen 650 K und 850 K. Wie der Auftragung der Integralintensitäten gegen die Dosis (Abb. 6.2.2) zu entnehmen ist, beobachten wir noch ein leichtes Anwachsen des  $\alpha$ -Zustandes nach einer Dosis von 4,5 L. Ebenso verhält es sich beim  $\beta$ -Zustand (siehe auch Abb. 6.2.1). Grund dafür ist, wie aus den weiteren Untersuchungen hervorgeht und weiter unten diskutiert, eine bereits bei Raumtemperatur einsetzende Dissoziation der CO-Moleküle sowie Untergrundeffekte (Desorption von den Kristall-Halterungen). Auf Grund dessen können wir zu diesem Zeitpunkt noch keine genaue Angabe zur Sättigungsdosis bei Raumtemperatur machen, vermutlich aber sättigt der  $\alpha$ -Zustand oberhalb einer Dosis von 4,5 L.



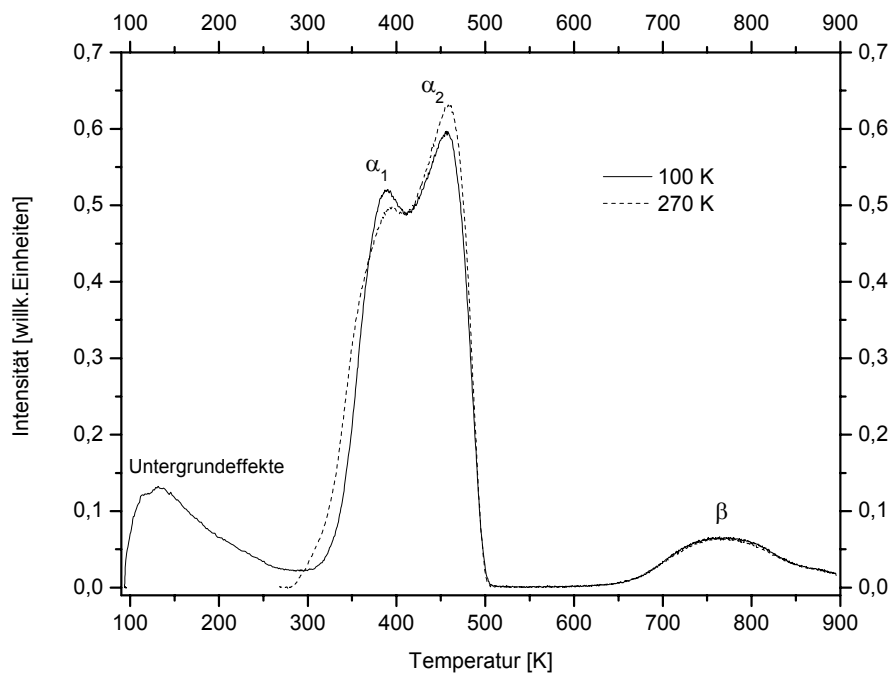
**Abb. 6.2.2:** Auftragung der Integralintensitäten der nach Adsorption bei 270 K gemessenen Spektren

Zur Bestimmung der Integralintensitäten wurde für den  $\alpha$ -Zustand die Fläche unter dem TD-Signal im Temperaturbereich zwischen 300 K und 600 K und für den  $\beta$ -Zustand zwischen 600 K und 900 K bestimmt. Der  $\beta$ -Zustand ist schwer reproduzierbar, da er stark von den Präparationsbedingungen und wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist. Aus mehreren Messungen mit ein und derselben Dosis wurde ein relativ großer Fehler von 30 % bestimmt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Braun et al. [BRA79] konnten wir nur für sehr kleine Bedeckungen eine Dosisabhängigkeit dieses Zustandes beobachten.

Weiterführende Untersuchungen mit sehr großen Dosen (bis 900 L) bei 270 K weisen eine fortführende Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite auf, jedoch kann kein dritter Zustand beobachtet werden. Da demzufolge bei hohen Dosen keine Sättigung des  $\alpha_1$ -Zustandes möglich ist und dieser sich zu tieferen Temperaturen verbreitert, muss

angenommen werden, dass ein zweiter Prozess, nämlich der der Dissoziation des adsorbierten CO, während des Adsorptionsprozesses von Bedeutung ist.

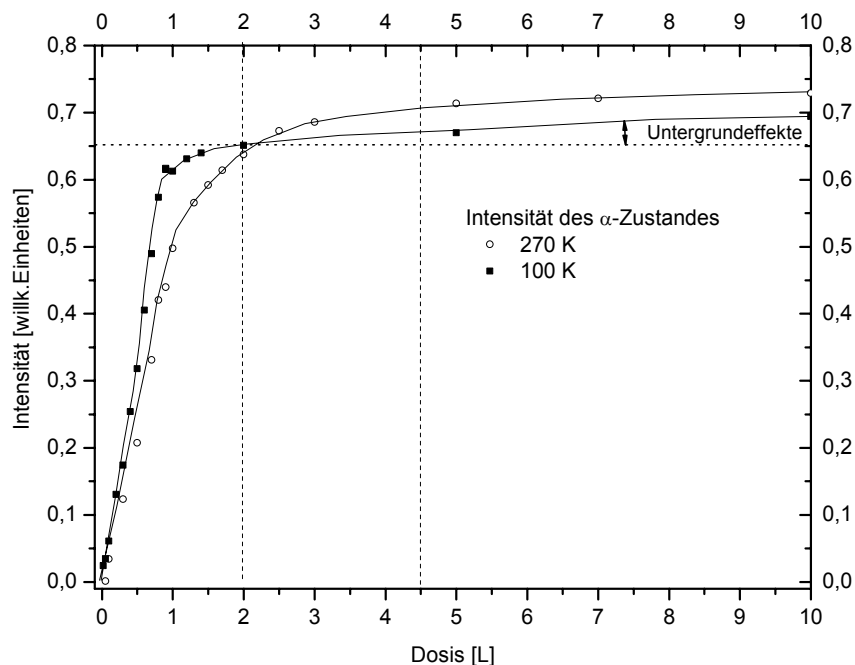
Die Spektrenserie, aufgenommen nach Adsorption bei 100 K, weist ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie bei 270 K auf. Die Desorptionstemperaturen entsprechen denen bei 270 K. Im Gegensatz zu He und Mitarbeitern [He90] wurde kein weiterer Zustand im Tieftemperaturbereich zwischen 100 K und 270 K festgestellt. Wie die Messungen zur Austrittsarbeitsänderung noch zeigen werden, sind einzig und allein Untergrundeffekte (Desorption von den Kristallhalterungen) für das Auftreten eines weiteren Zustandes zwischen 100 K und 250 K verantwortlich. Diese konnten trotz Verwenden der erwähnten Blende vor dem Massenspektrometer (Tüte) nicht eliminiert werden. In diesem Temperaturbereich kam es nämlich während des Desorptionsexperimentes in der gesamten Kammer zu einem sehr großen Druckanstieg, der sich nicht vollständig verhindern ließ, da das Massenspektrometer nicht separat durch eine weitere Turbomolekularpumpe gepumpt werden konnte. Im Gegensatz zur Serie bei einer Adsorptionstemperatur von 270 K kam es nach Adsorption bei 100 K bei sehr großen Dosen (bis maximal 300 L) wenn überhaupt dann nur zu einer geringfügigen Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes. Abbildung 6.2.3 zeigt einen Vergleich der Spektren nach Dosieren von 10 L für die beiden Adsorptionstemperaturen 100 K und 270 K.



**Abb. 6.2.3:** Vergleich der Spektren nach Sättigung bei zwei verschiedenen Adsorptionstemperaturen

Die Intensitäten des  $\beta$ -Zustandes sind für beide Adsorptionstemperaturen vergleichbar. Die Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes auf der Niedertemperaturseite nach Adsorption bei 270 K legt die Vermutung nahe, dass es bei hohen Dosen bereits während der Adsorption zur Dissoziation von CO auf der Oberfläche kommt. Diese ist offenbar thermisch aktiviert und

tritt verstärkt bei hohen Adsorptionstemperaturen auf. Eine weitere Abbildung 6.2.4 zeigt einen Vergleich der aus den TD-Spektren bestimmten Integralintensitäten der  $\alpha$ -Zustände für beide Adsorptionstemperaturen.



**Abb. 6.2.4:** Integralintensitäten der  $\alpha$ -Zustände nach Adsorption bei 100 K und 270 K

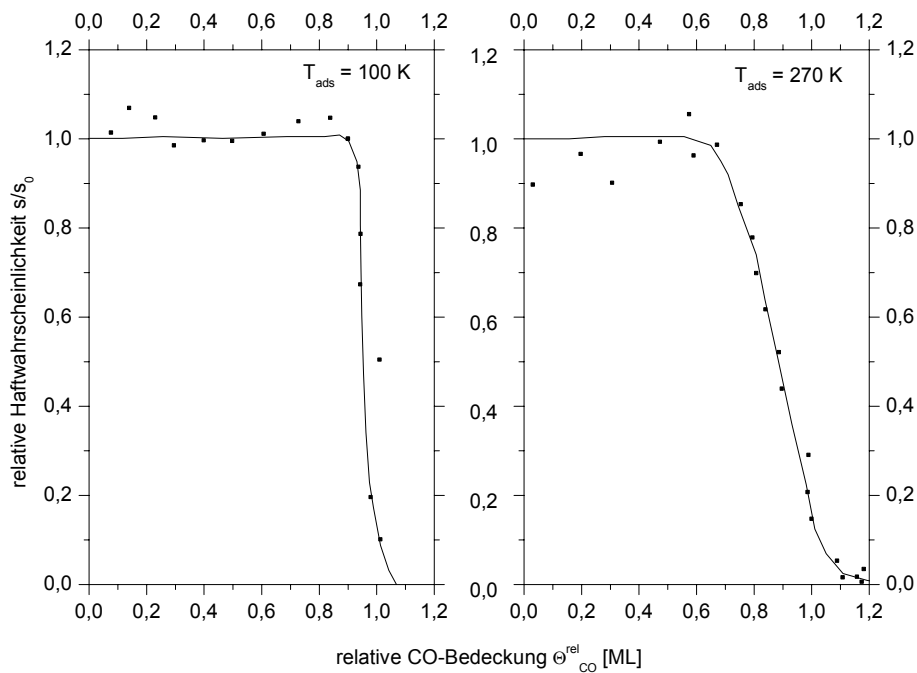
Wie Abbildung 6.2.4 zu entnehmen ist, sättigt der  $\alpha$ -Zustand nach Adsorption bei 100 K bei einer Dosis von 2 L. Ebenso wie bei 270 K führt weitere Dosierung zu einem leichten Anstieg der Integralintensität des  $\alpha$ -Zustandes, jedoch wurde in den TD-Spektren nach Dosieren von maximal 300 L keine bzw. nur eine geringfügige Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite gefunden. Auf Grund dessen nehmen wir an, dass bei 100 K das Ansteigen der Integralintensität nach einer Dosis von 2 L ausschließlich auf Untergrundeffekte (Desorption von den Kristallhalterungen) zurückgeführt werden kann und der Dissoziationsprozess während der Adsorption bei dieser Temperatur vermutlich bedeutungslos ist.

Für beide Adsorptionstemperaturen beobachtet man bis zu einer Dosis von 0,7 L eine ähnliche lineare Abhängigkeit der Intensität von der Dosis. Jedoch verläuft die 100 K-Kurve etwas steiler. Bei Sättigung bzw. nach 10 L unterscheiden sich die Integralintensitäten nur geringfügig.

Wie die Ergebnisse weiterer von uns durchgeführter TDS- und  $\Delta\Phi$ -Experimente noch zeigen werden, gibt es keinen Hinweis auf CO-Adsorptionszustände auf Rhenium im Temperaturbereich zwischen 100 K und 270 K, so dass dieser hier in den TD-Spektren beobachtete Zustand in diesem Temperaturbereich auf Untergrundeffekte insbesondere auf die Desorption von den Kristallhalterungen zurückgeführt werden kann. Wir können also unter Vernachlässigung eines möglichen weiteren Zustandes im Tieftemperaturbereich der

Sättigungsbedeckung einen relativen Bedeckungsgrad von  $\Theta_{CO}^{rel} = 1$  zuordnen. Dabei werden alle drei Zustände ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ) berücksichtigt. Ein höherer Bedeckungsgrad tritt unter diesen experimentellen Bedingungen nicht auf, da nur bei tiefen Temperaturen CO auf der Probe kondensieren und damit mehr als eine Monolage bilden kann. Das heißt, bei einem relativen Bedeckungsgrad von 1 ist die Oberfläche bei der gegebenen Temperatur maximal mit CO bedeckt.

Eine weitere Abbildung 6.2.5 zeigt die Darstellung des relativen Haftkoeffizienten für beide Adsorptionstemperaturen aufgetragen gegen die relative CO-Bedeckung. Zur Bestimmung des relativen Haftkoeffizienten  $s/s_0$  wurde nach Bestimmung der Sättigungsdosis und damit des relativen Bedeckungsgrades, die relative Bedeckung durch die Dosis dividiert. Eine mögliche Dissoziation wurde bei der Bestimmung des Bedeckungsgrades nicht berücksichtigt, es wurde also auch für die bei 270 K aufgenommene Spektrenserie Sättigung angenommen.



**Abb. 6.2.5:** Auftragung des relativen Haftkoeffizienten gegen die relative CO-Bedeckung; links) nach Adsorption bei 100 K, rechts) nach Adsorption bei 270 K

Beide Kurven zeigen das für Precursor-Zustände (sogenannte Vorläufer-Zustände) charakteristische Verhalten. Während man bei einem direkten Adsorptionsprozess, also ohne dass das zu adsorbierende Molekül vor dem eigentlichen Adsorptionszustand in einem Vorläufer-Zustand gebunden wird, eine lineare Abnahme der relativen Haftwahrscheinlichkeit mit der Bedeckung im gesamten Bedeckungsgradbereich erwartet, fällt bei diesen Kurven auf Grund der Anwesenheit von Precursor-Zuständen nach einem anfänglich konstanten Verlauf der relativen Haftwahrscheinlichkeit, diese bei Sättigung auf einen Wert von Null mehr oder

weniger abrupt ab. Die Kurven zeigen bis zu einem CO-Bedeckungsgrad von  $\Theta_{CO}^{rel} = 0,6$  einen konstanten relativen Anfangskoeffizienten von  $s/s_0 = 1$ . Im Gegensatz zu der Kurve bei 270 K, die für höhere CO-Bedeckungen ein langsames Absinken der relativen Haftwahrscheinlichkeit zeigt, beobachtet man bei 100 K nach einem konstanten hohen Wert bis  $\Theta_{CO}^{rel} = 0,88$  ein sehr abruptes Abfallen der Haftwahrscheinlichkeit bis  $\Theta_{CO}^{rel} = 1$ . Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die höhere Zahl bzw. Lebensdauer von Precursor-Zuständen bei tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Unter der Annahme, dass die Desorption aus allen drei Zuständen nach einer ersten Ordnung verläuft, ergeben sich nach Redhead (Gl. 4.5) für beide Adsorptionstemperaturen näherungsweise die in Tabelle 6.2.1 dargestellten Desorptionsenergien.

	$T_{max}$ [K]	$E_{des}$ [kJ/mol]
$\alpha_1$ - Zustand	$391 \pm 5$	$103 \pm 3$
$\alpha_2$ - Zustand	$452 \pm 5$	$120 \pm 3$
$\beta$ - Zustand	$766 \pm 10$	$209 \pm 4$

**Tab. 6.2.1:** Aus den Spektren nach Redhead bestimmte Desorptionsenergien (mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = 1,18 \text{ K/s}$ ).

Im Gegensatz zu Tatarenko und Mitarbeitern [TAT85], die bei tiefen Adsorptionstemperaturen drei  $\alpha$ -Zustände und He et al. [He90], der nur einen  $\alpha$ -Zustand und einen weiteren bei 175 K gefunden haben, wurde hier ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie nach Adsorption bei 270 K gefunden.

### 6.2.1.2 Messungen zur Austrittsarbeitsänderung ( $\Delta\Phi$ )

Messungen zur Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\Phi$  am System CO/Re(0001) wurden bisher nur von Tatarenko und Mitarbeitern [TAT85] durchgeführt. Sie beobachteten für Adsorptionstemperaturen von 100 K eine Austrittsarbeitserhöhung von 450 meV bei Sättigung. Wenn CO bei 300 K adsorbiert wird, ist die Austrittsarbeitsänderung vergleichbar groß. Spezifisch für die 100 K-Messung ist aber, dass ein intermediäres Maximum von 500 meV durchlaufen wird; danach sinkt der  $\Delta\Phi$ -Wert bis zur Sättigung wieder um 50 meV. Entsprechend ihrer TD-Untersuchungen führen sie die Abnahme auf die Bildung einer physisorbierten Spezies mit einer Desorptionstemperatur von 340 K zurück. Da wir aber im Gegensatz zu Tatarenko et al. keinen weiteren  $\alpha$ -Desorptionszustand in diesem Temperaturbereich nachweisen konnten, waren eigene  $\Delta\Phi$ -Untersuchungen an diesem System unbedingt erforderlich. Im folgenden Kapitel werden unsere Ergebnisse zur Austrittsarbeitsänderung, durchgeführt bei den Adsorptionstemperaturen 100 K und 270 K, vorgestellt.

#### Ergebnisse

Es wurde die durch Adsorption von CO induzierte Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\Phi$  in bezug auf die reine Re(0001)-Oberfläche gemessen. Dazu wurde die Probe bei Adsorptionstemperaturen von 100 K und 270 K während einer konstanten Zeit einem jeweils unterschiedlichen CO-Partialdruck ausgesetzt.

In den Vorexperimenten haben wir festgestellt, dass je nach Entfernung der Probe zur Kelvinschwinger-Referenzelektrode unterschiedliche Austrittsarbeitsänderungen gemessen wurden. Dieses Verhalten ist auf eine Abschattung der Probe durch den Kelvinschwinger bzw. der veränderten Probenposition zum Gaseinlassventil zurückzuführen. Um die bei den  $\Delta\Phi$ -Messungen auftretenden CO-Bedeckungen mit denen der TD-Experimente vergleichen zu können, wurden die folgenden Experimente durchgeführt.

Es wurde der Bruchteil der Moleküle bestimmt, der durch den Kelvinschwinger im Vergleich zur frei zugänglichen Probe abgeschattet wird. Das  $\Delta\Phi$ -Signal der Probe wurde jeweils vor und nach Adsorption bei einer bestimmten Dosis von CO gemessen, wobei sich die Probe einmal vor dem Schwinger (in  $\Delta\Phi$ -Messposition) befand, das andere mal 1 cm davon entfernt war (keine Abschattung). Es wurden nur sehr kleine Dosen angeboten, da der Wert im linearen Bereich der  $\Delta\Phi$ -Kurve (siehe Abb. 6.2.6) liegen musste da sonst das Ergebnis verfälscht worden wäre. Dieses Experiment wurde für 10 verschiedene CO-Dosen durchgeführt. Das Verhältnis der Absolutbeträge der  $\Delta\Phi$ -Signale beider Experimente bei jeweils der gleichen Dosis ergab nahezu einen konstanten Faktor. Die im  $\Delta\Phi$ -Experiment eingesetzten Dosen wurden anschließend mit diesem Faktor multipliziert. TD-Spektren, die nach den  $\Delta\Phi$ -Experimenten durchgeführt wurden, bestätigten diese Dosiskorrektur.

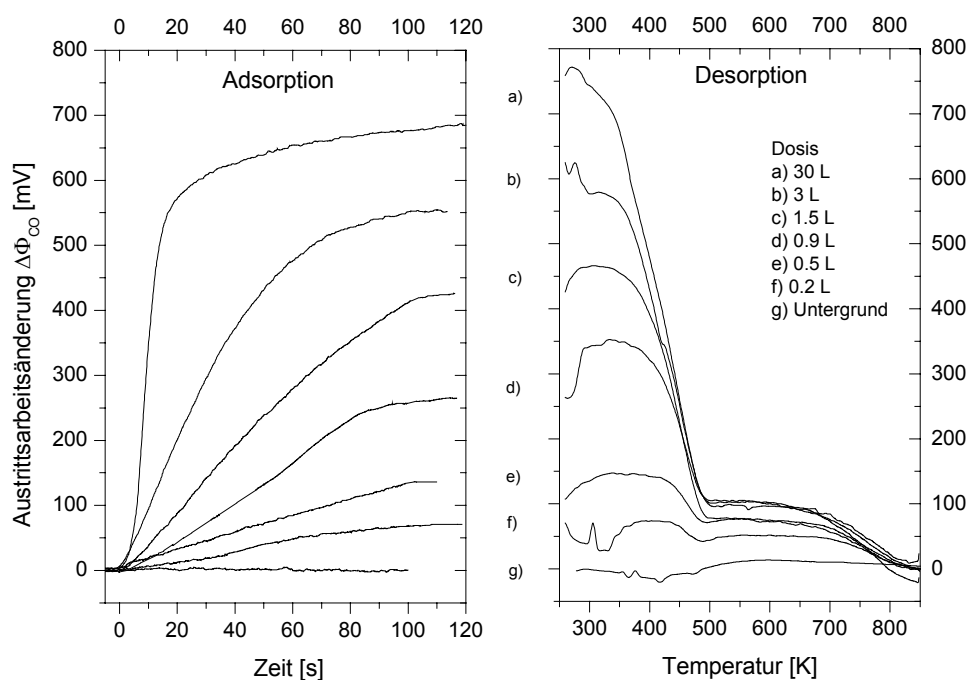
Im folgenden werden nur Spektren gezeigt, bei denen die Dosis schon umgerechnet wurde. Abbildung 6.2.6 zeigt eine Auftragung der Austrittsarbeitsänderung gegenüber der Dosierzeit



für verschiedene CO-Dosen nach Adsorption bei 270 K. Die Dosisangabe im Spektrum bezieht sich auf den Wert, der nach Dosierung von CO nach einer bestimmten Zeit bei einem definierten CO- Partialdruck erreicht wurde.

Nach 100 s Dosierzeit wurde das CO- Einlassventil zugelehrt. Das  $\Delta\Phi$ -Signal verlief waagrecht weiter. Es erfolgte also keine sichtbare weitere Adsorption.

Wie Abbildung 6.2.6 zu entnehmen ist, wird grundsätzlich eine Zunahme der Austrittsarbetsänderung bezüglich der reinen Re(0001)-Oberfläche beobachtet. Bei Adsorptionstemperaturen von 270 K wird selbst nach 30 L keine Sättigung erreicht. Die erreichte Austrittsarbetsänderung beträgt nach dieser Dosis  $683 \pm 30$  mV. Aus den Adsorptionskurven lassen sich keine Rückschlüsse auf die Besetzung einzelner CO-Bindungszustände ziehen, weil die einzelnen Zustände nicht streng sukzessive besetzt werden. Auch nach einer Dosis von 100 L konnten wir keinen waagerechten Verlauf des  $\Delta\Phi$ -Signals (Sättigung) beobachten. Auf weitere Versuche die Probe mit CO zu sättigen wurde verzichtet. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass CO bereits bei Raumtemperatur dissoziiert und eine Sättigung nur schwer möglich ist.

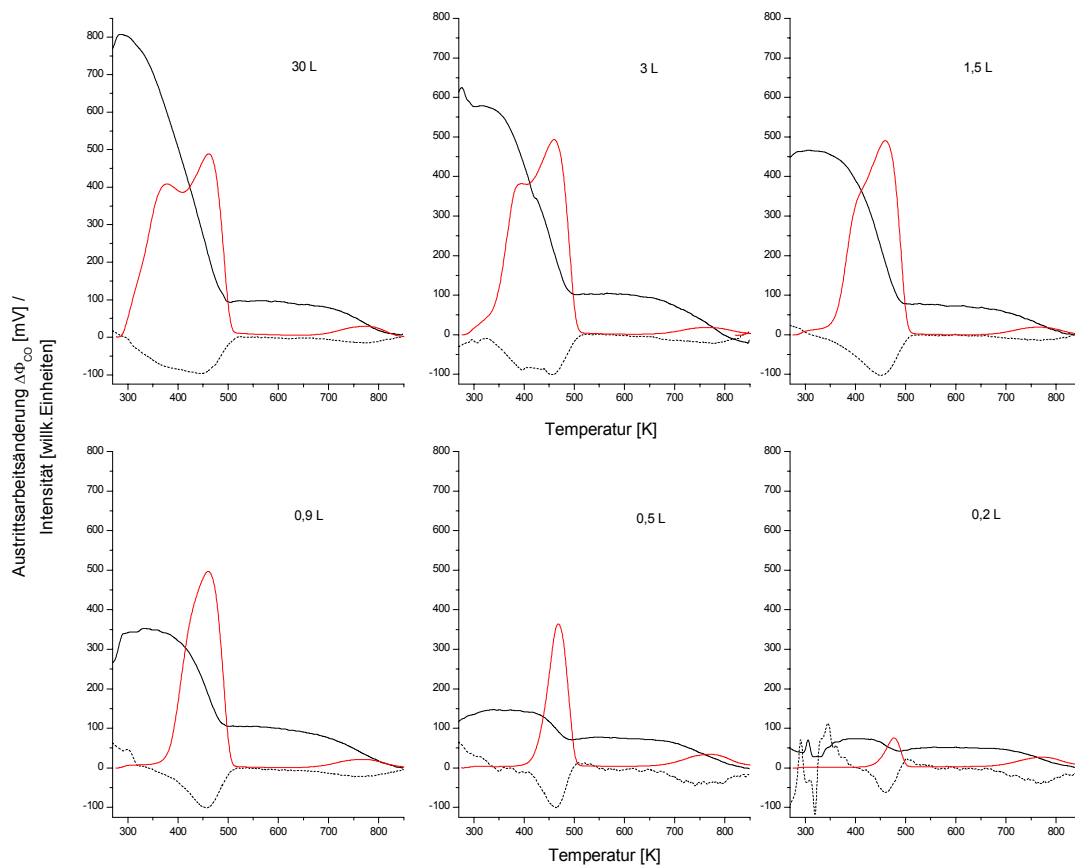


**Abb. 6.2.6:** Messung der Austrittsarbetsänderung nach Adsorption bei 270 K; links) Adsorptionskurven, rechts) Desorptionskurven

Die Desorptionskurven zeigen nach einem anfänglich mehr oder weniger waagerechten Verlauf bis ca. 350 K eine bedeckungsgradabhängige Abnahme der Austrittsarbetsänderung zwischen 350 K und 500 K. Diese Abnahme ist zurückzuführen auf die Desorption des  $\alpha$ -Zustandes. Zwischen 500 K und 650 K verläuft die Austrittsarbeit nahezu konstant und fällt danach bis zu einer Temperatur von 850 K auf 0 mV, dem Wert der reinen Re-Oberfläche, ab. Diese zweite Abnahme korrespondiert mit der Desorption des  $\beta$ -Zustandes. Aufgrund von nicht reproduzierbaren Spannungsschwankungen nach dem Anschalten der Probenheizung

kam es zu einer leichten Störung des  $\Delta\Phi$ -Signals, weswegen die Werte der gemessenen Austrittsenergieänderung nach Adsorptionsende bzw. vor Desorptionsbeginn in Abbildung 6.2.6 nicht exakt überein stimmen.

In einer weiteren Abbildung 6.2.7 sind die schon in Abbildung 6.2.6 gezeigten Desorptionskurven zusammen mit ihrer Ableitung nach der Temperatur (Differentialkurven) dargestellt. Offenbar korrespondieren die aus dem Experiment bestimmten  $\Delta\Phi(T)$ -Differentialkurven gut mit den TD-Kurven. Wie erst durch die Differentiation deutlich wird, können im Temperaturbereich bis 500 K, wenn auch nicht sehr deutlich, zwei Wendepunkte festgestellt werden, die der Desorption aus dem  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Zustand zugeordnet werden können.

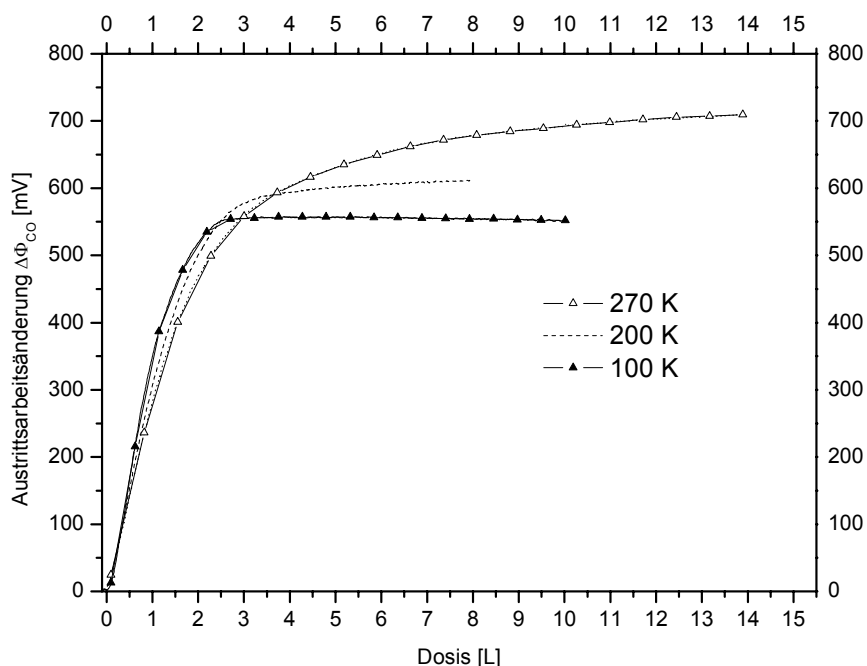


**Abb. 6.2.7:** Darstellung der gemessenen  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven (durchgezogene Linie), ihrer Differentialkurven (gestrichelte Linie) und den dazugehörigen TD-Spektren (rot)

Die Tatsache, dass sich das  $\Delta\Phi$ -Signal nicht sättigen lässt, korreliert mit der Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes bei tieferen Temperaturen, die bei zunehmender Dosierung in den TD-Experimenten nach Adsorption bei 270 K beobachtet wurde.

Die Dissoziationsaktivität der Rhenium-Oberfläche war schon als thermisch aktiviert beschrieben worden. Dies bedeutet, dass die Wahl tieferer Adsorptionstemperaturen den Dissoziationsprozess zunehmend unterdrücken sollte. Ein Experiment, bei dem die Probe bei drei verschiedenen Adsorptionstemperaturen mit CO gesättigt wurde, bestätigt diese

Annahme. Abbildung 6.2.8 zeigt die erhaltenen Adsorptionskurven nach Adsorption bei 100 K, 200 K und 270 K, aufgetragen über der Dosis.



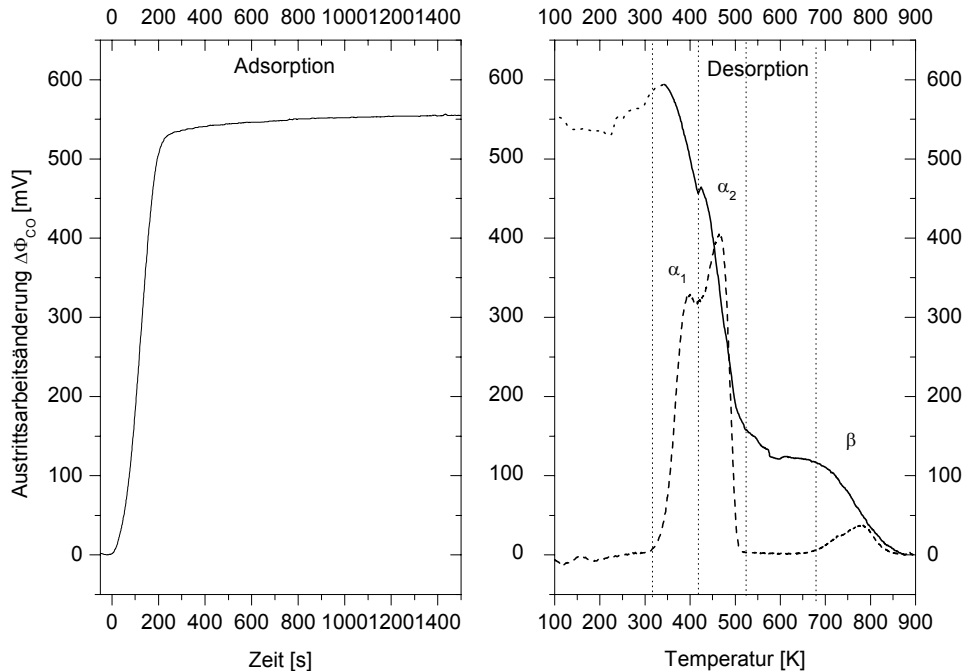
**Abb. 6.2.8:** Adsorptionskurven aufgenommen bei drei verschiedenen Adsorptionstemperaturen

Zum einen beobachtet man wie erwartet mit abnehmender Adsorptionstemperatur einen steileren Verlauf der  $\Delta\Phi$ -Zunahme und eine Sättigung nach geringerer Dosierung. Grund dafür ist die im allgemeinen höhere Haftwahrscheinlichkeit der Teilchen bei tiefen Temperaturen. Die Teilchen sind bei tiefen Temperaturen weniger mobil und damit ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen wieder desorbiert kleiner. Zum anderen unterscheiden sich die gemessenen  $\Delta\Phi$ -Signale nach Sättigung beträchtlich bzw. es kommt gar nicht zu einer Sättigung im betrachteten Dosisbereich. So beobachtet man nach 10 L eine Differenz der  $\Delta\Phi$ -Signale nach Adsorption bei 270 K und 100 K von ca. 140 mV.

Nur nach Adsorption bei 100 K, nicht aber nach Adsorption bei 270 K wird eine Sättigung der Oberfläche mit CO beobachtet. Diese wurde bei 100 K nach 2,3 L erreicht, und die gemessene Austrittsarbeit beträgt nach dieser Dosis  $555 \pm 30$  mV.

Die Aufnahme von  $\Delta\Phi$ - Desorptionskurven mit einer Anfangstemperatur von 100 K war aus technischen Gründen (Linearität der Heizrampe, Spannungsschwankungen des Steuergerätes) experimentell schwieriger durchzuführen, so dass keine ausreichende Datenbasis vorliegt. Insbesondere galt hier die Frage zu klären, ob das in den TD-Experimenten zwischen 100 K und 250 K beobachtete Signal tatsächlich auf Untergrundeffekte zurückgeführt werden kann, oder ob nicht ein (unter Umständen kleines) reales Signal von derartigen Untergrundeffekten verdeckt werden würde. Sollte es sich aber tatsächlich um einen realen Zustand handeln, der auf die Wechselwirkung von CO mit Re(0001) zurückzuführen ist, sollte dieser Zustand auch

eine von Null verschiedene Austrittsarbetsänderung hervorrufen. Abbildung 6.2.9 zeigt den Adsorptions- und Desorptionsverlauf der Austrittsarbetsänderung nach Adsorption bei 100 K für die Sättigungsbedeckung.



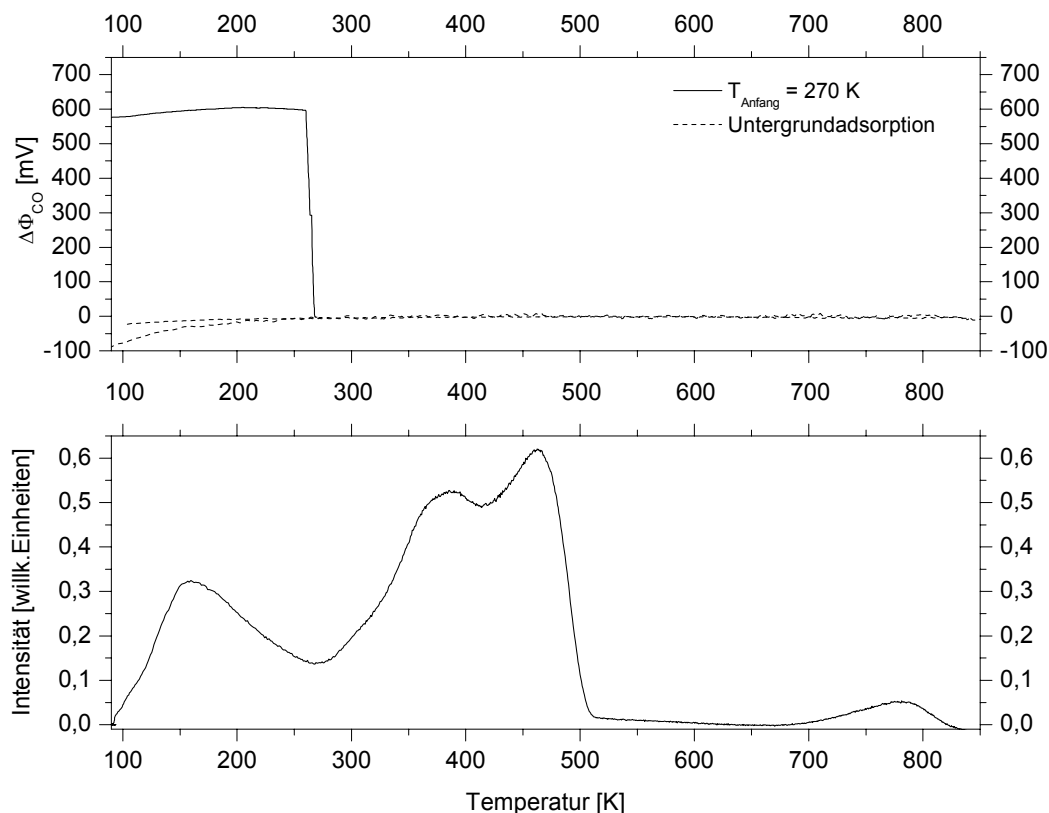
**Abb. 6.2.9:** Messung der Austrittsarbetsänderung nach Adsorption von 10 L bei 100 K; links) Adsorptionsspektrum, rechts) Desorptionsspektrum und TD-Spektrum

Wie bereits erwähnt, beobachtet man im Gegensatz zur Adsorption bei 270 K hier eine Sättigung des  $\Delta\Phi$ -Signals. Die Austrittsarbetsänderung beträgt nach Sättigung  $555 \pm 30$  mV bezüglich der reinen Re-Oberfläche. Da bei der Desorptionsmessung der interessierende Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten nicht noch einmal reproduziert werden konnte, ist eine eindeutige Aussage zum Vorhandensein möglicher Tieftemperaturzustände aus dieser Messung leider nicht möglich. Ansonsten beobachtet man einen ähnlichen Verlauf des  $\Delta\Phi$ -Signals wie nach Adsorption bei 270 K (Abb. 6.2.6). Die Wendepunkte in der  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve (verdeutlicht durch die vertikalen Linien) stimmen gut mit der Desorption der einzelnen Zustände im TD-Spektrum überein.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse geben keinen eindeutigen Hinweis über das Vorhandensein eines Tieftemperaturzustandes, dem eine schwächere Wechselwirkung von CO mit Rhenium, zugrunde liegt. Ein weiteres Experiment soll klären, ob sich nicht tatsächlich im TD-Spektrum unter dem Untergrundsignal (siehe Abb. 6.2.3) im Temperaturbereich zwischen 100 K und 270 K ein realer Zustand verbirgt. Dazu wurde der Kristall mit CO bei 270 K gesättigt und anschließend unter einem Partialdruck von  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-6}$  mbar auf 100 K abgekühlt.

Handelt es sich um einen realen Zustand, sollte dieser beim Abkühlen eine weitere Änderung der Austrittsarbeit hervorrufen (echte Bindungszustände liefern höchstwahrscheinlich einen  $\Delta\Phi$ -Beitrag). Ist dieser TD-Zustand im Temperaturbereich zwischen 100 K und 270 K aber auf Untergrundeffekte (wie z. B. die Desorption von den Kristallhalterungen) zurückzuführen, sollte sich das  $\Delta\Phi$ -Signal nach Sättigung bei 270 K und anschließendem Abkühlen trotz weiterer Dosierung nicht mehr ändern.

Abbildung 6.2.10 zeigt diese Abkühlkurve mit dem anschließend aufgenommenen TD-Spektrum. Im Vergleich dazu wurde auch die Adsorption aus dem Restgasuntergrund während des Abkühlvorgangs von 900 K auf 100 K gemessen.



**Abb. 6.2.10:** oben) Abkühlkurve bei gleichzeitiger Adsorption ( $p_{CO} = 1 \times 10^{-6}$  mbar, Probe wurde bei 270 K gesättigt) bzw. Untergrundadsorption; unten) TD-Spektrum, aufgenommen nach Sättigung bei 270 K und anschließendem Abkühlen bei  $p_{CO} = 1 \times 10^{-6}$  mbar

Wie Abbildung 6.2.10 zu entnehmen ist, ist die Änderung der Austrittsarbeit nach Sättigung der Probe bei 270 K beim Abkühlen von 270 K auf 100 K nur minimal, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich unter dem Untergrund im TD-Spektrum kein weiterer Zustand verbirgt. Dieses Verhalten würde dem des Systems CO/Ru(0001) ähneln, bei dem ebenfalls keine CO-Zustände im Tieftemperaturbereich zwischen 100 K und 300 K gefunden wurden [KNE99]. Allerdings nimmt das  $\Delta\Phi$ -Signal ab 200 K auch bei den Untergrundmessungen leicht ab, was auf Koadsorption von Kontaminationen hinweist. Somit

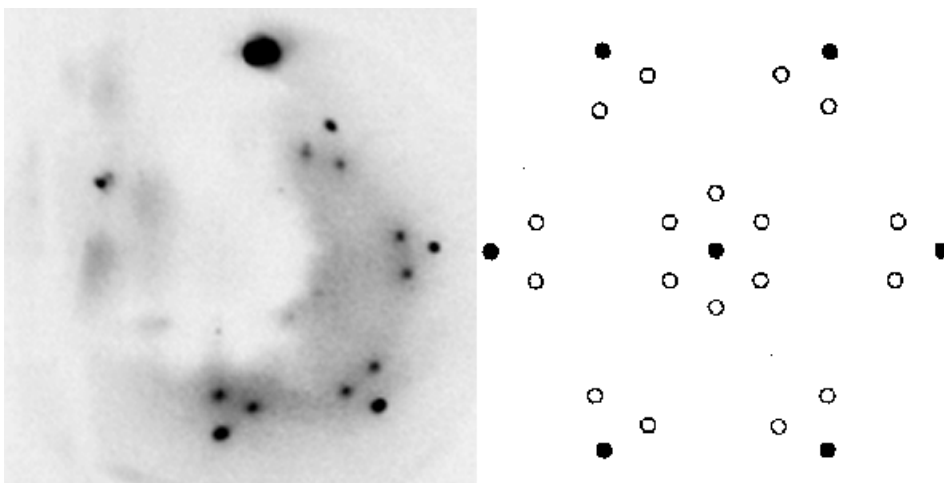
muss davon ausgegangen werden, dass Restgaseinflüsse, insbesondere durch Wasserstoffadsorption, bei tiefen Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnen.

### 6.2.1.3 Ergebnisse der LEED- Untersuchungen

Die bisher zum System CO/Re(0001) publizierten LEED-Ergebnisse sind ebenfalls kontrovers ([BRA79], [HOU77], [ZAE85]). Gerade bei den LEED-Messungen ist das vermutlich auf die Zerstörung möglicher CO induzierter Überstrukturen durch den Elektronenstrahl der LEED-Kanone zurückzuführen.

#### Ergebnisse

Es wurde allerdings eine eindeutige und reproduzierbare LEED-Überstruktur erhalten, wenn die Probe mit CO bei 100 K, als auch bei 270 K gesättigt wurde. Für  $T_{\text{ads}} = 100$  K war ein kurzes Hochheizen der Probe bis 300 K erforderlich, weil erst bei diesen Temperaturen die Moleküle mobil genug sind, um sich zu ordnen. Um ein schärferes LEED-Bild zu erhalten, wurde die Probe anschließend auf ca. 150 K bis 200 K abgekühlt. Da die Überstruktur instabil ist, das heißt durch den Elektronenstrahl der LEED-Kanone zerstört wird, wurde die Probe beim Dosieren und Heizen nicht dem Elektronenkanone ausgesetzt. Das LEED-Muster in Abbildung 6.2.11 wurde nach Sättigung der Probe bei 100 K erhalten und konnte noch bei einer Dosis von 1,3 L wahrgenommen werden. Das dieser Dosis entsprechende TD-Spektrum zeigt neben den gesättigten  $\alpha_2$ -Zustand einen leicht ausgebildeten  $\alpha_1$ - Zustand (sehr kleine Schulter auf der Tieftemperaturseite von  $\alpha_2$ ). Auf der Abbildung weniger gut zu erkennen sind die sehr dicht um den (0,0)-Reflex vorhandenen hexagonalen Reflexe, da die Probe während der Aufnahme den Leuchtschirm zum Teil abschattete. Weiterhin zeigt Abbildung 6.2.11 eine schematische Darstellung des LEED-Musters.

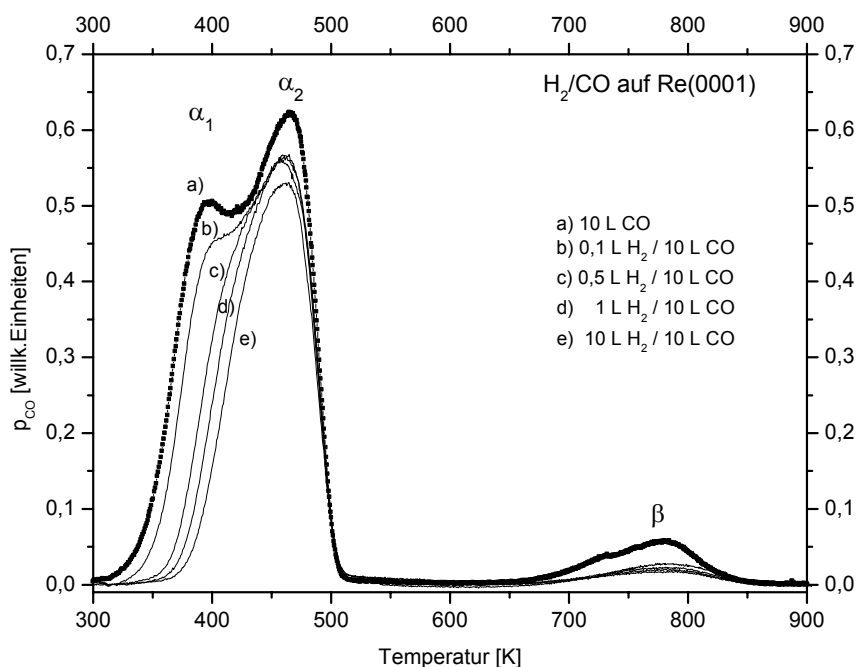


**Abb. 6.2.11:** links) LEED-Bild der mit CO gesättigten Re(0001)-Oberfläche (84 eV); rechts) schematisches LEED-Muster der gesättigten Probe [ZAE85]

Eine analoge Struktur wurde auch schon von anderen Autoren ([ZAE85], [TAT83]) gefunden. Nach Williams und Weinberg [WIL79], die das LEED-Bild auch für CO/Ru(0001) fanden, wird diese Struktur als CO-Kompressionsstruktur identifiziert. Ihr wird eine  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$  Einheitszelle zugeordnet. Das Realraum-Modell dieser Überstruktur und der maximale Bedeckungsgrad, der dieser Struktur zugeordnet wird, wird in Kapitel 6.2.1.5 vorgestellt und diskutiert. Weitere Überstrukturen wie sie auf Ru(0001) [WIL79] bei tiefen Temperaturen gefunden wurden, traten bei uns nicht auf; auch nicht solche, wie sie Zaera und Mitarbeiter [ZAE85] auf Re(0001) nach Adsorption bei 550 K gefunden haben.

#### 6.2.1.4 Koadsorptionsexperimente

Unsere eigenen Erfahrungen und auch Berichte aus der Literatur zeigen, dass die Spektrenform und -lage der CO-TD-Signale sehr empfindlich auf Kontaminationen durch das Restgas in der UHV-Kammer sind. Um zu überprüfen, welchen möglichen Einfluss Bestandteile des Restgases auf die Experimente haben, wurden Koadsorptionsexperimente mit  $H_2$  und  $O_2$  durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde zuerst  $H_2$  bzw.  $O_2$  in bestimmten Dosen vorgegeben und anschließend die Probe mit CO gesättigt. Die Adsorptionstemperatur betrug bei allen Experimenten 100 K. Bei den nachfolgend gezeigten Spektren ist der Untergrund, hervorgerufen durch Desorption von den Halterungen bereits abgezogen.

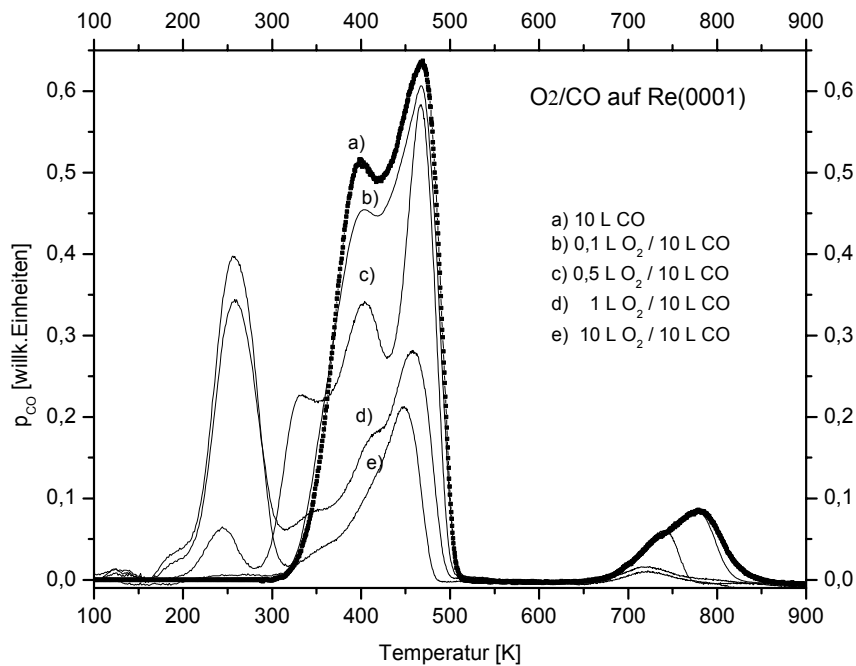


**Abb. 6.2.12:** Koadsorption von  $H_2$  und CO  
( $T_{ads} = 100$  K,  $\beta = 1,18$  K/s)

Wie in Abbildung 6.2.12 zu erkennen ist, bewirkt ein zunehmender Wasserstoff-Partialdruck eine Intensitätsabnahme aller drei CO-Re-TD-Zustände. Dabei verändert sich die energetische

Lage der TD-Signale nicht. Zwischen 100 K und 300 K (in der Abbildung nicht gezeigt) wird keine Änderung zum gesättigten CO-Spektrum beobachtet.

Bei der Koadsorption von Sauerstoff (Abb. 6.2.13) beobachtet man neben dem Intensitätsverlust der drei CO-Re-Zustände auch eine Verschiebung des  $\beta$ -Zustandes zu tieferen Temperaturen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Tatarenko et al. [TAT83] nachgewiesen. Das Spektrum, aufgenommen nach einer Dosis von 0,5 L O<sub>2</sub>, zeigt noch zwei weitere Zustände bei 332 K und 245 K. Jedoch nimmt die Intensität des Zustandes bei 332 K mit höheren Sauerstoffdosen wieder ab. Aufgrund möglicher Oxidationsreaktionen lassen sich schwer Aussagen hinsichtlich des Bindungszustandes machen. Es konnte aber gezeigt werden, dass schon geringe Mengen an Sauerstoff bzw. Wasserstoff die energetische Lage und die Anzahl der Zustände sehr stark beeinflussen. Weitere CO-Re-Zustände, wie sie verschiedene andere Autoren im Tieftemperaturbereich gefunden haben, sind möglicherweise auf Restgasverunreinigungen zurückzuführen.



**Abb. 6.2.13:** Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid  
( $T_{\text{ads}} = 100$  K,  $\beta = 1,18$  K/s)



### 6.2.1.5 Zusammenfassung und Diskussion der Wechselwirkung von CO mit der reinen Re(0001)-Oberfläche

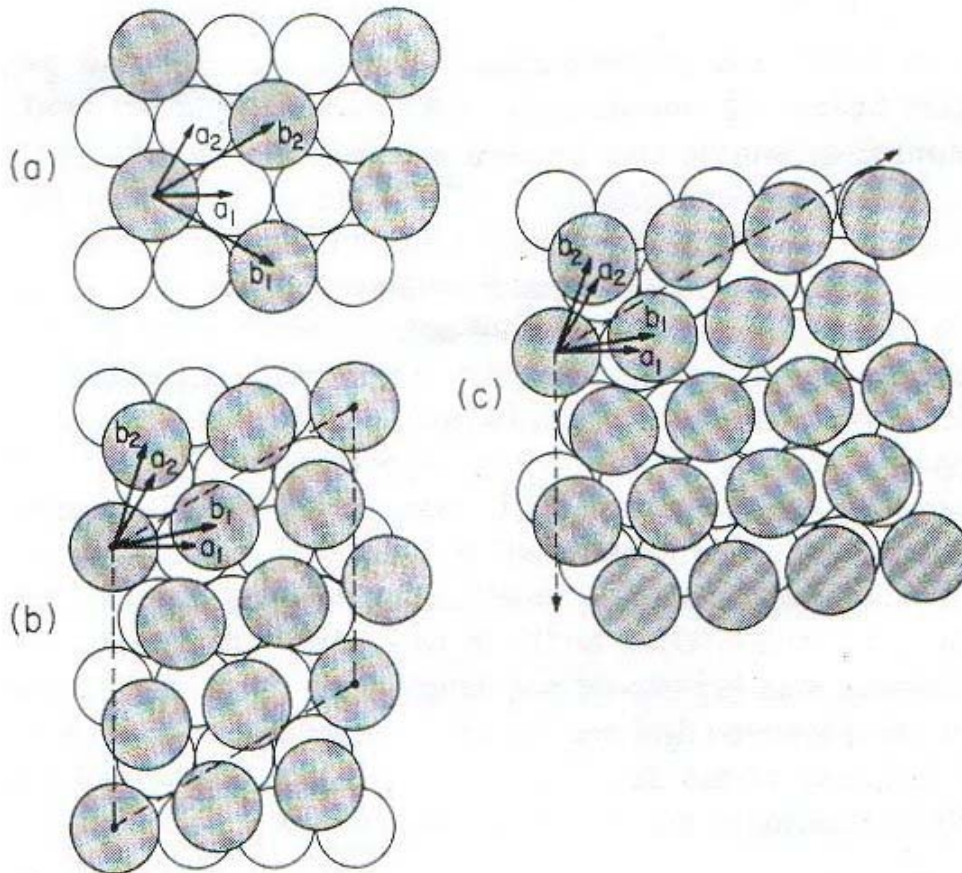
Abschließend werden die Ergebnisse zum System CO/Re(0001) zusammengefasst und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen und diskutiert.

Nach Adsorption bei 100 K werden, wie auch bei Adsorption bei 270 K, zwei CO-Desorptionszustände  $\alpha_1$  mit  $E_{\text{des}} = 119,6$  kJ/mol und  $\beta$  mit  $E_{\text{des}} = 209$  kJ/mol beobachtet. Nach Sättigung des  $\alpha_1$ -Zustandes führt weitere CO-Dosierung zur Ausbildung eines zweiten Zustandes  $\alpha_2$  mit  $E_{\text{des}} = 103$  kJ/mol auf der Tieftemperaturseite vom  $\alpha_1$ -Zustand. Ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren Desorptionsenergien wurde bereits von verschiedenen Autoren gefunden ([BRA79], [DUC80], [HOU77]). Ähnlich wie bei dem Übergangsmetall Wolfram ([UMB77], [WAN79]) rührt der  $\alpha$ -Zustand von molekular adsorbiertem CO her, der  $\beta$ -Zustand entsteht durch Rekombination der bereits vorher dissoziierten CO-Moleküle. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Ducros et al. [DUC83] ergaben, dass nach Adsorption auf Re(0001) bei 120 K ausschließlich molekular adsorbiertes CO vorliegt. Durch Erhöhung der Proben temperatur während des Desorptionsexperimentes kommt es zur teilweisen Dissoziation der CO-Moleküle. Nach Adsorption bei 270 K beobachten wir in den TD-Spektren nach Sättigung des  $\alpha_2$ -Zustandes eine zunehmende Verbreiterung und Ausbildung des  $\alpha_1$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite des  $\alpha_2$ -Zustandes, jedoch wird keine Sättigung des  $\alpha_1$ -Zustandes erreicht. Selbst sehr hohe Dosen (bis 900 L) führen noch zu einer Verbreiterung des  $\alpha_1$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite, ohne dass sich ein weiterer dritter  $\alpha$ -Zustand ausbildet. Auch die Tatsache, dass die Austrittsarbeitsänderung ( $\Delta\Phi$ ) bei dieser Adsorptionstemperatur bei gleicher Dosis größer als nach Adsorption bei 100 K ist (Abb. 6.2.8), spricht dafür, dass CO bereits bei Raumtemperatur teilweise dissoziiert vorliegt und die Dissoziationsprodukte eine Austrittsarbeitsänderung von ca. 140 mV (nach 10 L) verursachen. Dieses Verhalten bei Raumtemperatur schlussfolgerten Tatarenko et al. [TAT85] bereits aus ihren UPS-Ergebnissen (ultraviolet photoelectron spectroscopy).

Mit zunehmender CO-Belegung der Probe beobachten wir im LEED-Bild das Auftreten einer  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (Abb. 6.2.11), wie sie bereits von Zaera und Somorjai [ZAE85] gefunden und von Williams und Weinberg [WIL79] für CO auf Ru(0001) interpretiert wurde. Die relative CO-Bedeckung, also die Zahl der CO-Moleküle pro Substratatom, die dieser Struktur zugeordnet werden kann, beträgt nach diesen Autoren  $\Theta_{\text{rel}}^{\text{CO}} = 49/75 = 0,65$ . Im Gegensatz zu Rhenium werden auf der Ruthenium-Fläche [WIL79] noch zwei weitere LEED-Strukturen beobachtet, denen die optimalen Bedeckungen  $\Theta_{\text{rel}}^{\text{CO}} = 1/3$  bzw.  $\Theta_{\text{rel}}^{\text{CO}} = 7/12$  zugeordnet werden. Jedoch scheinen diese Überstrukturen auf Ruthenium aufgrund geringerer Neigung zur Dissoziation stabiler zu sein als auf Rhenium, so dass weitere Überstrukturen, wie sie auf Ru(0001) gefunden wurden, auf Re(0001) möglicherweise vorhanden sind, aber nicht nachgewiesen werden konnten.

Aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft (beide Metalle gehören zur 7. Nebengruppe des Periodensystems) und ähnlicher Gitterparameter beider Metalle (beide Metalle kristallisieren in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, wobei Ru ( $a_0 = 2,7059$  Å) einen etwas größeren Gitterabstand aufweist als Re ( $a_0 = 2,7609$  Å)) kann von einem ähnlichen

Adsorptionsverhalten der linear gebundenen molekularen Spezies ausgegangen werden, und es sollte möglich sein, die für Ru(0001) gemachten Strukturvorschläge zu übernehmen. Die relative CO-Bedeckung beträgt nach Sättigung der reinen Re-Oberfläche demnach  $\Theta_{rel}^{CO} = 49/75 = 0,65$ . Abbildung 6.2.14 zeigt die von Williams und Weinberg [WIL79] aus LEED-Untersuchungen bestimmten Strukturmodelle für die auf Ru(0001) gefundenen CO-Überstrukturen. Entsprechend dem von Blyholder [BLY64] vorgeschlagenen Bindungsmodell (Kap. 2.2.1) ist CO linear über das C-Atom an das Übergangsmetall koordiniert.



**Abb. 6.2.14:** Strukturmodelle der drei auf Ru(0001) beobachteten LEED-Muster [WIL79] nach Adsorption bei 110 K (weiß: Ru, grau: CO).

(a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ,  $\Theta_{rel}^{CO} = 1/3$  (b)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $\Theta_{rel}^{CO} = 7/12$

(c) Kompressionsmuster  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $\Theta_{rel}^{CO} = 49/75$

Für kleine Bedeckungen bis  $\Theta_{rel}^{CO} = 1/3$  wird eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet, bei der die CO-Moleküle die „on-top“-Positionen einnehmen. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt sich deren Lage immer mehr aus der „on-top“-Position, so dass mehr CO-Moleküle adsorbiert werden können. Der CO-CO Abstand wird immer kleiner und erreicht im Falle der Kompressionsstruktur einen Wert von 3,35 Å. Trotz attraktiver CO-Ru- bzw. CO-Re-Wechselwirkung sinkt die Gesamt-Adsorptionsenergie auf Grund repulsiver Wechselwirkung benachbarter CO-Moleküle, was sich durch das Auftreten eines weiteren

Bindungszustandes  $\alpha_2$  im Tieftemperaturbereich des TD-Spektrums bemerkbar macht. Williams und Weinberg bestimmten aus der Einheitszelle der Koinzidenzstruktur des Kompressionsmusters auf Ru(0001) [WIL79] eine relative Sättigungsbedeckung von  $\Theta_{rel}^{CO} = 49/75$  ( $= 0,65$ ). Diese relative Bedeckung wird auch für die Sättigungsbedeckung bei dem hier untersuchten System angenommen.

CO bewirkt auf Rhenium eine Erhöhung der Austrittsarbeitsänderung. Nach Sättigung bei  $T_{ads} = 100$  K wurde eine Änderung von 555 mV gemessen. Der  $\beta$ -Zustand trägt jedoch nur mit ca. 22 % zur Erhöhung des  $\Delta\Phi$ -Signals bei. Wie schon erwähnt lässt sich im Gegensatz zur Adsorption bei 100 K das  $\Delta\Phi$ -Signal nach Adsorption bei 270 K nur schwer sättigen, da CO vermutlich schon bei Raumtemperatur dissoziiert.

Hinweise für einen weiteren Zustand im Tieftemperaturbereich, wie ihn Tatarenko et al. [TAT85] und He et al. [HE90] nach Adsorption bei 100 K gefunden haben, gab es weder aus Thermodesorptionsmessungen noch aus Messungen zur Austrittsarbeitsänderung. Koadsorptionsexperimente mit CO/O<sub>2</sub> und CO/H<sub>2</sub> zeigen, dass schon geringe Verunreinigungen durch Restgaskontamination z. B. durch Sauerstoff oder Wasserstoff die Spektrenform stark beeinflussen kann. In Anwesenheit von Sauerstoff wurden sogar weitere CO-TD-Zustände beobachtet. Die Verunreinigungen durch Restgas konnten jedoch bei den hier durchgeführten Untersuchungen mit einem Kammerarbeitsdruck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar minimal gehalten werden.

## 6.2.2 Die Wechselwirkung von CO mit der Au/Re(0001)-Oberfläche

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass CO auf reinem Re(0001) so fest gebunden ist, dass es auch noch oberhalb von 300 K adsorbiert bleibt. Auf Goldoberflächen adsorbiert es jedoch so schwach ([GOT03/1/2], [RUG96], [NOR78], [MCE76]), dass für seine Adsorption auf Gold hingegen tiefe Temperaturen ( $T < 300$  K) erforderlich sind. Demnach sollte das System Au/Re gut geeignet sein, um durch Adsorption von CO bei Raumtemperatur freie Rhenium-Plätze zu titrieren. Ziel ist es, die CO-Bindungszustände und die Zahl freier Adsorptionsplätze zu bestimmen, die dann Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten von Gold zulassen. Im nun folgenden Kapitel werden die Ergebnisse solcher CO-Titrationsexperimente auf der bimetallic Gold/Rhenium (0001)-Oberfläche vorgestellt. Im Einzelnen wurden Thermodesorptionsexperimente (TDS), Messungen zur Austrittsenergieänderung ( $\Delta\Phi$ ) und LEED-Untersuchungen durchgeführt. Zur Erfassung einer möglichen Wechselwirkung von CO mit gemischten Au/Re-Plätzen bzw. mit reinen kleinen Goldpartikeln, wurden Experimente nach Adsorption bei 100 K und auch 270 K durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Summe von auf Rhenium und Gold gebundenem CO detektiert werden. Aus vergleichenden Messungen mit unterschiedlich präparierten Adsorbatfilmen lassen sich bei sachgerechter Auswertung Aussagen zur Au-Filmmorphologie machen. Deswegen wurden zum Einen Untersuchungen der nach Golddeposition bei einer Adsorptionstemperatur von  $T_{\text{ads}} = 100$  K ungetemperten Probe durchgeführt, bei der man anfangs ein statistisches Wachstum der Goldpartikel auf der Oberfläche erwartet, das mit zunehmender Goldbedeckung in ein dreidimensionales Wachstum übergehen sollte. Zum Anderen wurde die Probe bei 900 K 5 bzw. 10 Minuten lang getempert. Unter diesen Bedingungen erwartet man einen eher glatten Goldfilm, was sich in Veränderungen der CO-TD-Spektren widerspiegeln sollte. RTM-Untersuchungen am vergleichbaren System Au/Ru(0001) ([PÖT91/1], [PÖT91/2], [GÜN93]) zeigten jedenfalls ein solches Verhalten.

### 6.2.2.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

#### Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Goldbedeckung

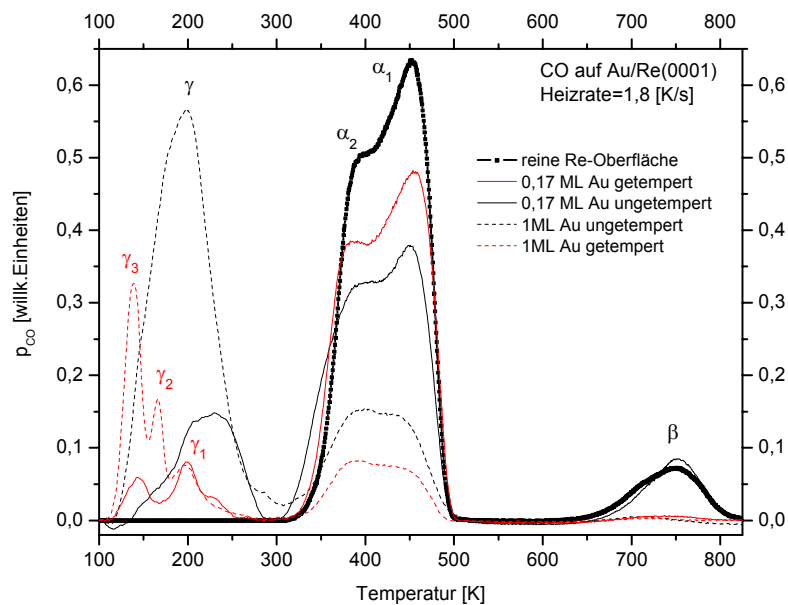
In den folgenden Experimenten wurde die mit unterschiedlichen Mengen an Gold bedeckte Probe bei 100 K 100 s lang einem CO-Partialdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar ausgesetzt. Bisherigen Untersuchungen zu Folge sollte die noch goldfreie Re-Oberfläche nach dieser Dosis bereits mit CO gesättigt sein, zumindest dann, wenn die Au-Atome nichts weiter tun als einen CO-Adsorptionsplatz abdecken.

Es wurden zwei CO-TD-Serien in Abhängigkeit von der Goldbedeckung aufgenommen. Für die erste Serie wurde das Gold bei 100 K auf die Probe gedampft. Anschließend wurde CO dosiert und ein CO-TD-Spektrum aufgezeichnet. Nach beendeter Messung wurde die mit Gold bedeckte Probe bei 900 K 10 min lang getempert. Mit der so präparierten Probe wurde nach CO-Adsorption bei 100 K ein weiteres CO-TD-Spektrum aufgenommen (Serie 2). Anschließend wurde das Gold desorbiert. Durch einen Vergleich der dabei erhaltenen Au-

Spektren mit den zuvor in Kapitel 6.1 vorgestellten Eichspektren wurde die aktuelle Goldbedeckung bestimmt. Dieses Experiment wurde für verschiedene Goldbedeckungen wiederholt. Da die Messungen an mehreren Tagen vorgenommen wurden, wurde zur Vermeidung von Intensitätsverlusten, hervorgerufen durch zeitabhängige Veränderungen der Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers, die CO-Sättigungsbelegung auf der reinen Re(0001)-Oberfläche jeweils vor und nach Golddeposition bestimmt und die CO-Belegung auf der goldbedeckten Oberfläche auf diesen Wert bezogen.

### Spektralanalyse

Der Übersicht halber sind in Abbildung 6.2.15 erst einmal nur die CO-TD-Spektren für die unterschiedlich präparierten Goldfilme mit Bedeckungen von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,17 \text{ ML}$  bzw.  $1,00 \text{ ML}$  im Vergleich zur CO-Adsorption auf der reinen Re (0001)-Oberfläche dargestellt. Bei diesen Spektren wie auch bei allen nachfolgend gezeigten TD-Spektren wurde das bei tiefen Temperaturen gemessene, durch Desorption von den Halterungen herrührende Untergrundsignal abgezogen.



**Abb. 6.2.15:** CO-TD-Spektren der ungetemperten und bei 900 K getemperten Probe für verschiedene Au-Bedeckungen ( $\Theta_{\text{Au}} = 0; 0,17; 1,0 \text{ ML}$ ;  $\beta = 1,8 \text{ K/s}$  (ab 300 K)) nach einer Dosis von  $10 \text{ L}$ ,  $T_{\text{ads}} = 100 \text{ K}$ )

Je nach Präparation des Goldfilms werden im Tieftemperaturbereich ein bis drei weitere Desorptionszustände gefunden. Im Falle der ungetemperten Probe wird lediglich ein  $\gamma$ -Zustand beobachtet. Dieser spaltet durch Tempern der Probe bei  $T = 900 \text{ K}$  abhängig vom Goldbedeckungsgrad in zwei bis drei Unterzustände ( $\gamma_1, \gamma_2$  und  $\gamma_3$ ) auf, verliert an Intensität und das Desorptionsmaximum verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

Für Au-Bedeckungen von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,17$  ML beobachtet man einen Desorptionszustand mit einem einzigen Maximum bei  $T_{\text{max}}(\gamma) = 225$  K, welcher nach Tempern zwei Satelliten bildet ( $\gamma_1$  und  $\gamma_3$ ) mit  $T_{\text{max}}(\gamma_1) = 198$  K und  $T_{\text{max}}(\gamma_3) = 144$  K. Für eine Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 1,00$  ML ergeben sich bei einem analogen Experiment folgende Desorptionstemperaturen:

ungetempert:  $T_{\text{max}}(\gamma) = 198$  K,

getempert:  $T_{\text{max}}(\gamma_1) = 198$  K,  $T_{\text{max}}(\gamma_2) = 167$  K,  $T_{\text{max}}(\gamma_3) = 139$  K.

Ruggiereo und Hollins [RUG96] fanden auf der stark gestuften Au(332)-Oberfläche nach Adsorption bei 105 K zwei Desorptionszustände bei 140 K und 185 K. Gottfried [GOT03/1/2] jedoch beobachtete auf der Au(110)-(1x2)-Oberfläche nach Herstellen von Oberflächen-Defekten durch Ionenbeschuss mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen und anschließender CO-Adsorption mehrere Zustände zwischen 184 K und 230 K. Demnach sollten die  $\gamma$ -Zustände, zumindestens im Falle der getemperten Probe von der CO-Desorption von reinen Goldpartikeln herrühren.

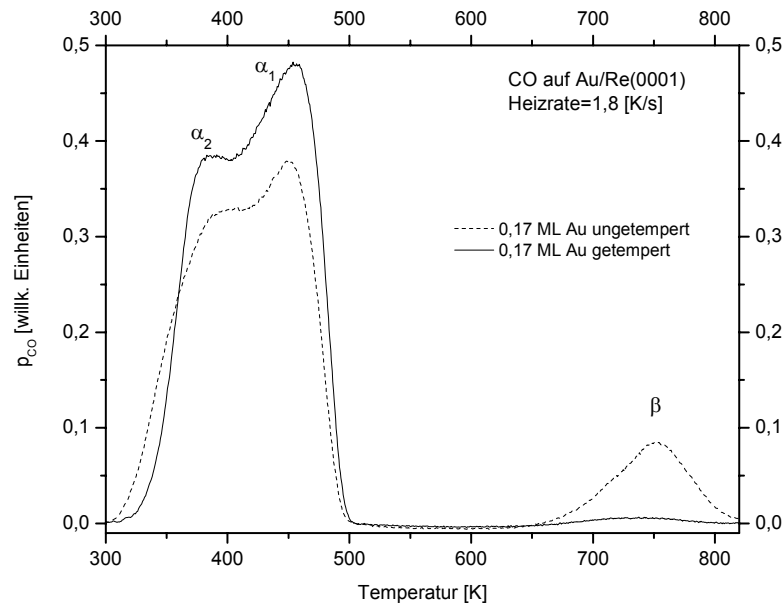
Für die ungetemperte Probe ist der  $\gamma$ -Zustand sehr breit und die entsprechende Intensität geht bei hohen Au-Bedeckungen mit zunehmender Desorptionstemperatur nicht auf die Untergrundintensität zurück. Hier haben die gemischten Au/Re-Adsorptionsplätze vermutlich mehr Gewicht. Da bei der ungetemperten Probe das Gold auf der Oberfläche sehr verteilt vorliegt, sollte die Zahl der gemischten Au/Re-Adsorptionsplätze deutlich größer sein als auf der getemperten Probe, bei der das Gold großflächige Inseln bildet.

Für den  $\alpha$ -Zustand wurden mit zunehmender Goldbedeckung keine signifikanten Änderungen gefunden. Jedoch ergeben sich auf Grund der präparationsbedingten Signalintensitäten der einzelnen Zustände Hinweise hinsichtlich der Adsorbatstruktur.

Wie in Abbildung 6.2.15 für  $\Theta_{\text{Au}} = 0,17$  ML dargestellt, erhöht sich die Intensität des  $\alpha$ -Zustandes bis  $\Theta_{\text{Au}} = 0,42$  ML durch Tempern. Hier werden sich die Goldpartikel, die anfangs relativ statistisch verteilt sind, durch Tempern vermutlich zusammenlagern und großflächigere zweidimensionale Inseln bilden. Bei höheren Goldbedeckungen wird die Intensität durch Tempern jedoch wieder kleiner. Dies spricht für einen Übergang von dreidimensionalen Inseln zu zweidimensionalen kompakten Flächen.

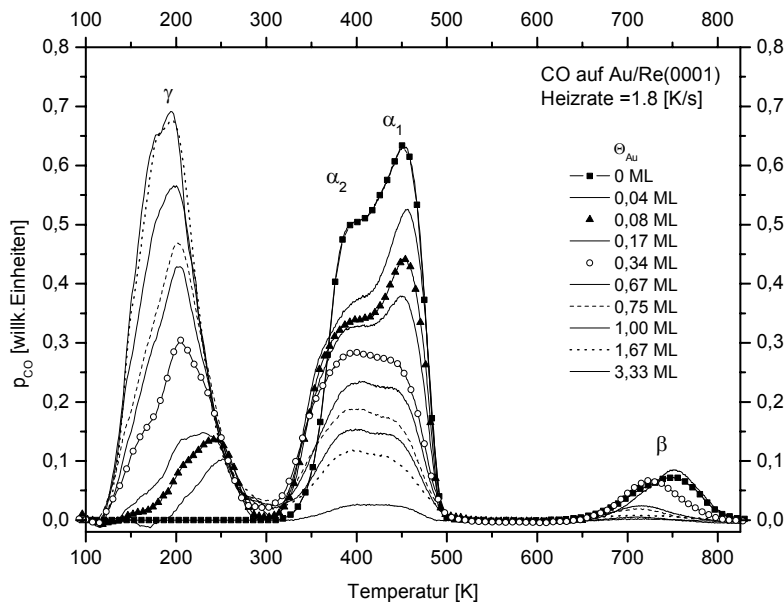
Zum besseren Vergleich der Intensitäten des  $\beta$ -Zustandes zeigt eine weitere Abbildung (Abb. 6.2.16) nur die CO-TD-Spektren der verschiedenen präparierten Proben nach Deposition von 0,17 ML Gold.

Besonders interessant ist die Unterdrückung des  $\beta$ -Zustandes mit zunehmender Goldbedeckung, welche auf eine verminderte CO-Dissoziation durch Anwesenheit von Gold auf der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Während im Falle der ungetemperten Probe die Intensität dieses Zustandes für eine Goldbedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,17$  ML vergleichbar mit der reinen Re-Oberfläche ist, führt Tempern zu einer sehr starken Dämpfung dieses Signals. Deutlicher geht dies aus den folgenden Abbildungen (Abb. 6.2.17, Abb. 6.2.18 und 6.2.21) hervor. Grund für die starke Dämpfung im Falle der getemperten Probe ist die Passivierung der Oberfläche für die CO-Dissoziation durch Gold. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert, erfolgt die Dissoziation bevorzugt an Oberflächendefekten wie z. B. Stufenkanten. Bei ausreichend hohen Temperaturen kann Gold auf der Oberfläche diffundieren und wird wegen der höheren Koordination vorzugsweise die Stufenkanten dekorieren und somit diese Plätze für die CO-Dissoziation blockieren.



**Abb. 6.2.16:** CO-TD-Spektren der ungetemperten und bei 900 K getemperten Probe für verschiedene Au-Bedeckungen ( $\Theta_{Au} = 0,17$ ;  $\beta = 1,8$  K/s (ab 300 K)) nach einer Dosis von 10 L,  $T_{ads} = 100$  K

Abbildung 6.2.17 zeigt CO-TD-Spektren unterschiedlicher Goldbedeckungen der ungetemperten Probe nach Adsorption bei 100 K.



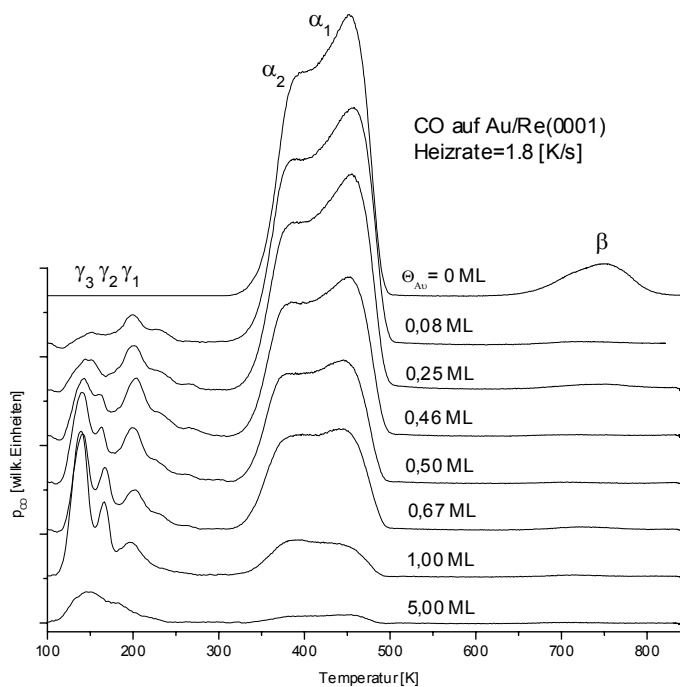
**Abb. 6.2.17:** CO-TD-Spektren der ungetemperten Probe für verschiedene Au-Bedeckungen ( $\beta = 1,8$  K/s (ab 300 K),  $T_{ads} = 100$  K, CO-Dosis = 10 L)

Das Desorptionsmaximum des  $\gamma$ -Zustandes verschiebt sich in Abb. 6.2.17 mit zunehmender Au-Bedeckung von 253 K für  $\Theta_{\text{Au}} = 0,04$  ML zu 191 K für  $\Theta_{\text{Au}} = 1,67$  ML. Für höhere Bedeckungen nimmt die Intensität des  $\gamma$ -Zustandes wieder ab (siehe auch Abb. 6.2.22), da das Signal vermutlich aus dem messbaren Temperaturbereich wandert und nicht mehr vollständig vom Massenspektrometer erfasst werden kann.

Unabhängig von der Au-Bedeckung wird eine Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite beobachtet. Diese könnte von der Desorption von gemischten Au/Re-Plätzen herrühren, deren Zahl, wie bereits erwähnt, auf Grund der höheren Dispersion des Goldes auf der ungetemperten Probe relativ groß sein sollte.

Zunehmende Goldbedeckung führt zu einer Abnahme des  $\beta$ -Zustandes. Da der  $\beta$ -Zustand jedoch schon auf der reinen Re-Oberfläche schwer reproduzierbar und, wie in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnt, stark von der Zahl struktureller Defekte auf der Oberfläche abhängig ist, ist der Fehler der einzelnen Messung im Temperaturbereich zwischen 600 K und 850 K relativ hoch, so dass innerhalb dieser Serie keine zweifelsfreie Aussage hinsichtlich der Abhängigkeit der Intensität des  $\beta$ -Zustandes von der Goldbedeckung getroffen werden kann. Wie bereits erwähnt, führt Tempern zu einer merklichen Unterdrückung des  $\beta$ -Zustandes (Abb. 6.2.16, Abb. 6.2.18, Abb. 6.2.21). Ein Vergleich der Integral-Intensitäten der  $\gamma$ -,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände mit der getemperten Probe erfolgt weiter unten (Abb. 6.2.20 - 6.2.22).

Abbildung 6.2.18 zeigt CO-TD-Spektren unterschiedlicher Goldbedeckung, die wir nach Tempern der Probe erhalten haben.



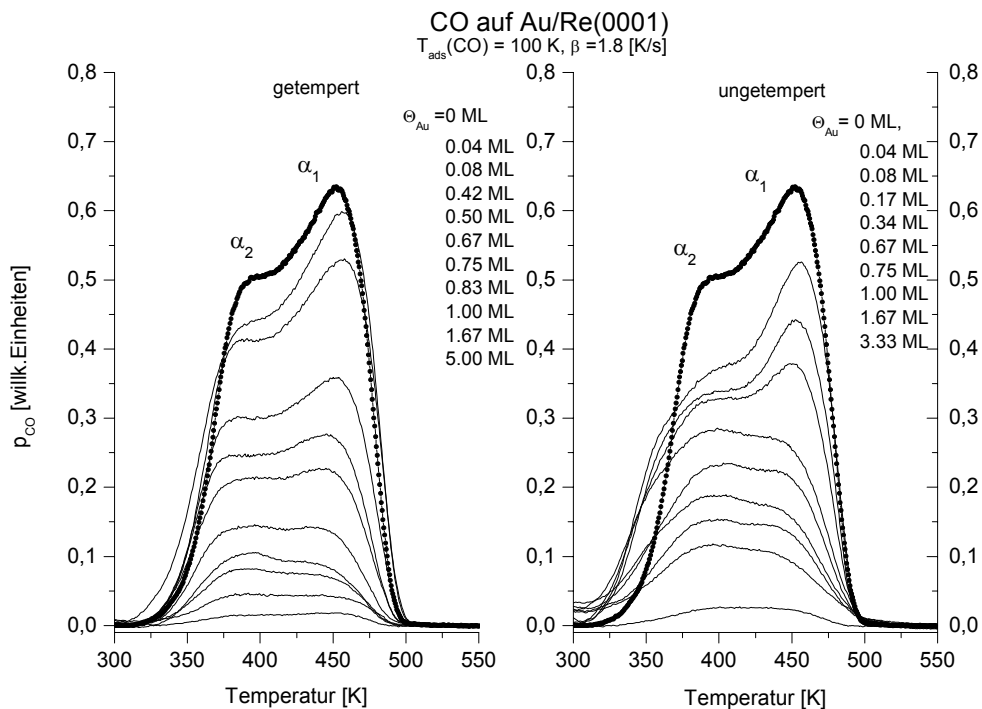
**Abb. 6.2.18:** CO-TD-Spektren der getemperten Probe für verschiedene Au-Bedeckungen ( $\beta = 1.8$  K/s (ab 300 K),  $T_{\text{ads}} = 100$  K, CO-Dosis = 10 L)



Die  $\gamma_1$ - und  $\gamma_3$ -Zustände besitzen bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 1,67$  ML (in der Abbildung nicht enthalten) ein relativ konstantes Desorptionsmaximum bei  $T_{\text{max}}(\gamma_1) = 198$  K und  $T_{\text{max}}(\gamma_3) = 139$  K. Ab einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,25$  ML bildet sich der  $\gamma_2$ -Zustand aus. Seine Desorptionstemperatur liegt bei  $T_{\text{max}}(\gamma_2) = 165$  K. Im Falle von großen Goldbedeckungen verschwindet diese Aufspaltung, und das gesamte Signal verschiebt sich zu tiefen Temperaturen.

Wie in Abbildung 6.2.18 schon bei sehr kleinen Bedeckungen (0,08 ML) zu erkennen ist, bewirkt zunehmende Goldbedeckung eine Dämpfung des  $\beta$ -Zustandes, welche auf die bereits erwähnte verminderte CO-Dissoziation durch prädeponiertes Gold zurückgeführt werden kann.

Im Falle der bei 900 K getemperten Probe beobachtet man für den  $\alpha$ -Zustand kaum eine Verbreiterung zu tiefen Temperaturen. Anders als bei der ungetemperten Probe geht das Signal nach Desorption der  $\gamma$ -Zustände auf annähernd Null zurück. Demnach ist die Desorptionstemperatur für die CO-Desorption von gemischten Au/Re denen auf den reinen Au- bzw. Re-Plätzen sehr ähnlich, so dass kein weiterer Desorptionszustand beobachtet wird.



**Abb. 6.2.19:** CO-TD- Spektren der ungetemperten und getemperten Probe für verschiedene Au-Bedeckungen ( $\beta = 1.8$  K/s (ab 300 K),  $T_{\text{ads}} = 100$  K, CO-Dosis = 10 L)

Abbildung 6.2.19 zeigt im direkten Vergleich die  $\alpha$ -Zustände der CO-TD-Spektren vor und nach Tempern der Probe nach Golddeposition. Wie oben bereits erwähnt und in dieser Abbildung deutlich zu erkennen, wird nur für die ungetemperte Probe eine Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes auf der Tieftemperaturseite und eine Erhöhung des Untergrundsignals nach Desorption des  $\gamma$ -Zustandes beobachtet. Die leichte Verbreiterung bei  $\Theta_{\text{Au}} = 0,04$  ML der getemperten Probe kann auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückgeführt werden. Im Falle

der getemperten Probe wird die Bindungsenergie der  $\alpha$ -Zustände mit zunehmender Goldbedeckung nur unwesentlich verändert. Nach Deposition von einer Monolage Gold betragen die nach Redhead bestimmten Desorptionsenergien der  $\alpha$ -Zustände von CO auf Rhenium 117 kJ/mol ( $\alpha_2$  mit  $T_{\max} = 444$  K) und 102 kJ/mol ( $\alpha_1$  mit  $T_{\max} = 386$  K).

	$T_{\max}$ [K]	$E_{\text{des}}$ [kJ/mol]
$\alpha_1$ - Zustand	$386 \pm 5$	$102 \pm 3$
$\alpha_2$ - Zustand	$444 \pm 5$	$117 \pm 3$

**Tab. 6.2.2:** Aus den Spektren der getemperten Probe nach Redhead bestimmten Desorptionsenergien ( mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = 1,18 \text{ K/s}$ ).

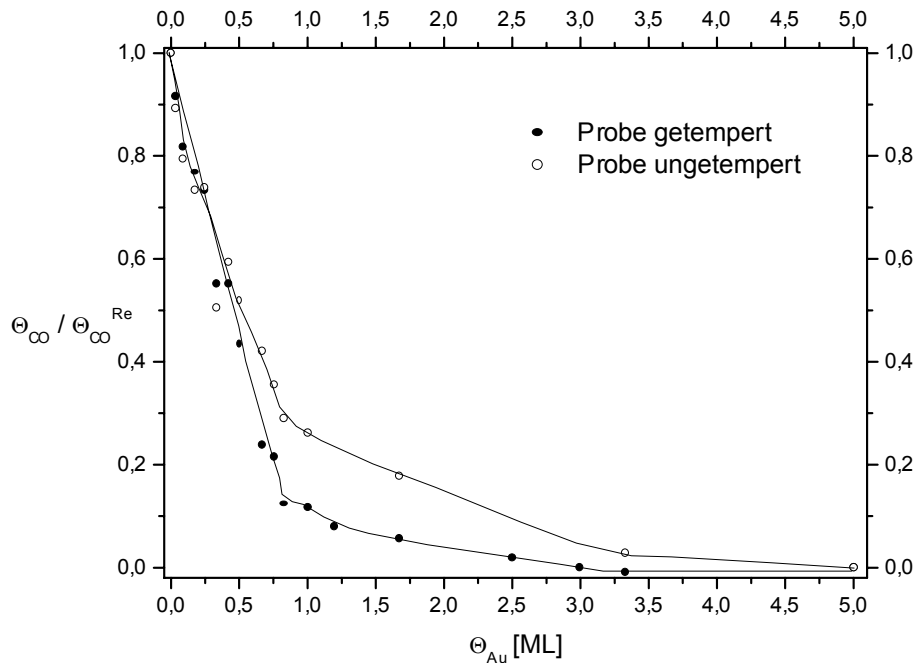
Die Abnahme der Desorptionsenergie im Vergleich zur reinen Re-Oberfläche der  $\alpha$ -Zustände beträgt ca. 2 kJ/mol. Dieser Wert liegt jedoch im Bereich der Messgenauigkeit. Mit zunehmender Goldbedeckung lassen sich die einzelnen  $\alpha$ -Zustände in beiden Serien (getempert und ungetempert) immer schlechter separieren, so dass die Desorptionsmaxima nicht mehr exakt bestimmt werden können. Dies könnte auf die Störung der lateralen Ordnung der CO-Moleküle durch die Goldpartikel zurückzuführen sein.

### Weiterführende Auswertung

Die Titrationsexperimente wurden durchgeführt, um Informationen über die von Gold noch unbedeckte Rhenium-Oberfläche und so möglicherweise Hinweise hinsichtlich der lateralen Verteilung des Goldes und seines Wachstums auf Rhenium zu erhalten. Um mögliche Zustände, sogenannte Vorläuferzustände, bei denen CO beispielsweise erst auf Gold adsorbiert und durch Erhöhung der Proben temperatur nicht nur wieder desorbiert, sondern auch über die Stufenkanten zu freien Adsorptionsplätzen auf der von Gold noch unbedeckten Re-Fläche diffundiert, auszuschließen, wurden auch Experimente bei  $T_{\text{ads}} = 270$  K durchgeführt. Bei einer Temperatur also, bei der keine CO-Adsorption auf reinem Gold mehr stattfindet. Da die Spektren, aufgenommen nach Adsorption bei 100 K und 270 K, im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, wurden zur weiteren Diskussion die in Abbildung 6.2.19 nach Adsorption bei 100 K gezeigten Spektren verwendet.

Die  $\alpha$ -Zustände lassen sich sehr gut von den  $\gamma$ -Zuständen separieren, so dass man durch numerische Integration der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände die CO-Bedeckung auf der noch freien Re-Oberfläche bestimmen kann.

Abbildung 6.2.20 zeigt eine Auftragung der CO-Sättigungsbedeckung bezogen auf die CO-Sättigungsbedeckung der reinen Re-Oberfläche gegen die Goldbedeckung. Dabei wurde die CO-Sättigungsbedeckung der reinen Re-Oberfläche gleich Eins gesetzt (siehe Kap. 6.2.1.1). Zur Bestimmung der CO-Sättigungsbedeckung wurden sowohl die  $\alpha$ -Zustände als auch der  $\beta$ -Zustand berücksichtigt.

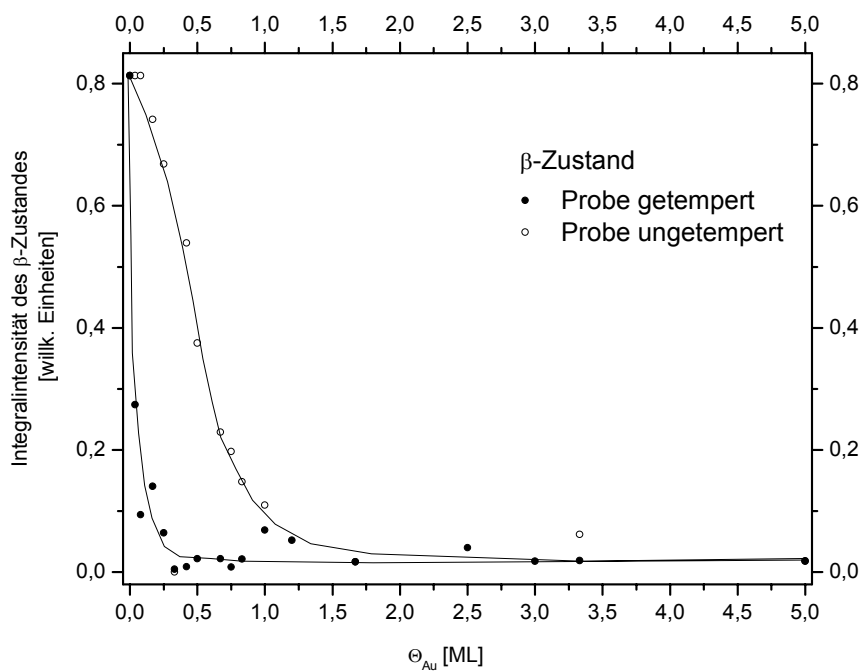


**Abb. 6.2.20:** Aus den Integralen der TD-Spektren bestimmte CO-Bedeckung aufgetragen über die Goldbedeckung. Die TD-Integrale wurden auf die CO-Sättigungsbedeckung der reinen Re-Oberfläche bezogen, die definitionsgemäß Eins gesetzt wurde.

Dargestellt ist der Kurvenverlauf für die beiden unterschiedlich präparierten Proben. Bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{Au} \approx 0,82$  ML ist das Verhalten für beide Serien sehr ähnlich. Mit zunehmender Goldbedeckung nimmt die CO-Sättigungsbedeckung jeweils stark ab. Im Falle der getemperten Probe wird eine annähernd lineare Abhängigkeit der CO-Bedeckung von der Gold-Bedeckung beobachtet. CO adsorbiert demnach auf den goldfreien Re-Flächen wie auf der reinen Re-Oberfläche. Die Kurve der ungetemperten Probe verläuft bis  $\Theta_{Au} \approx 0,3$  ML unterhalb und danach oberhalb der getemperten Probe (siehe auch Abb. 6.2.19). Wie oben schon erwähnt wird für die ungetemperte Probe anfangs ein statistisches bzw. dendritisches Wachstum erwartet. Durch Tempern der Probe bilden sich kompaktere zweidimensionale Inseln, wodurch die goldunbedeckte Fläche effektiv größer und die Zahl der gemischten Adsorptionsplätze kleiner wird. Da die CO-Integralintensität für Bedeckungen ab  $\Theta_{Au} < 0,3$  ML durch das Tempern abnimmt, vermuten wir, dass ab dieser Bedeckung bei der ungetemperten Probe das dreidimensionale Wachstum an Bedeutung gewinnt. Durch Tempern zerfließen die vermutlich bei tiefen Temperaturen vorhandenen dreidimensionalen Inseln größtenteils (siehe Kapitel 6.1.5), es bildet sich ein eher zweidimensionaler Goldfilm. Die effektive freie Re-Oberfläche wird demzufolge kleiner. Für Bedeckungen  $\Theta_{Au} > 0,82$  ML beobachtet man nur noch ein langsames Abfallen der CO-Bedeckung in Abhängigkeit von der Goldbedeckung. Dies ist zurückzuführen auf den Beginn des dreidimensionalen Wachstums auch für die getemperte Probe. Bis  $\Theta_{Au} = 3$  ML wird CO-Adsorption beobachtet. Bei dieser Bedeckung scheinen immer noch freie Rheniumoberflächenatome vorhanden zu sein, die eine

gewisse CO-Adsorption zulassen. Demnach ist die erste Goldlage noch nicht komplett geschlossen, so dass bei dieser Bedeckung immer noch freie Rheniumoberflächenplätze vorhanden sind, die CO-Adsorption erlauben.

Wie bereits erwähnt, bewirkt zunehmende Golddeposition eine Unterdrückung des  $\beta$ -Zustandes. Wie aus Abb. 6.2.21, den Auftragungen der Integralintensitäten gegen die Goldbedeckung für die beiden unterschiedlich präparierten Proben hervorgeht, kommt es im Falle der getemperten Probe schon bei sehr kleinen Goldbedeckungen zu einer sehr starken Abnahme der Integralintensität. Bereits für Goldbedeckungen von ca.  $\Theta_{\text{Au}} = 0,3 \text{ ML}$  ist der  $\beta$ -Zustand im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr nachweisbar. Im Gegensatz dazu beobachtet man für die ungetemperte Probe noch bei Goldbedeckungen von  $\Theta_{\text{Au}} = 1,2 \text{ ML}$  einen schwach ausgebildeten  $\beta$ -Zustand.

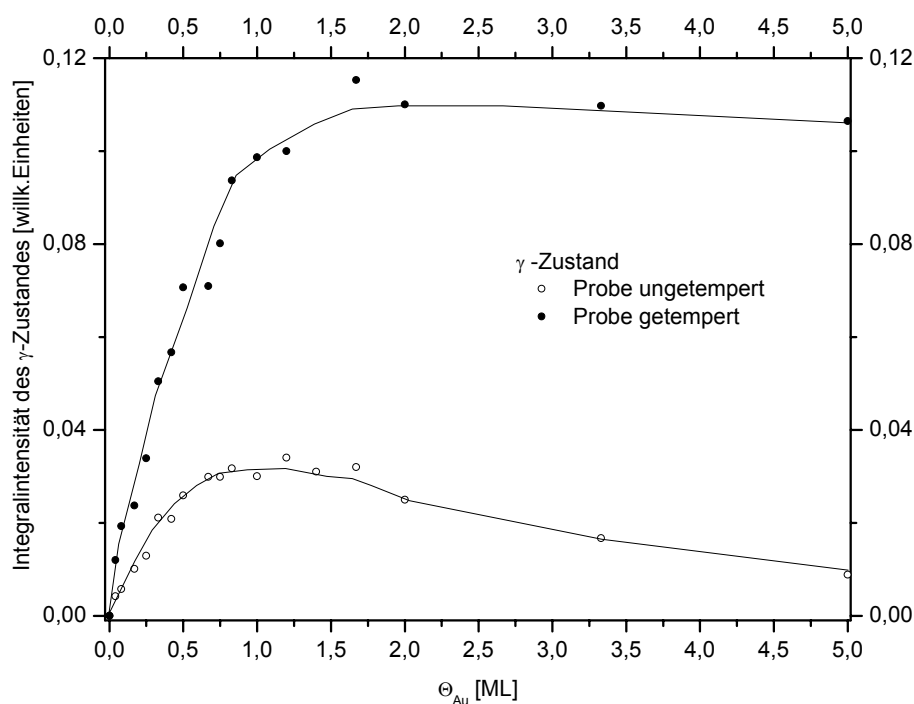


**Abb. 6.2.21:** Auftragung der CO-Integralintensitäten des  $\beta$ -Zustandes in Abhängigkeit von der Goldbedeckung für die beiden unterschiedlich präparierten Proben

In einer weiteren Abbildung (Abb. 6.2.22) sind die aus den TD-Spektren bestimmten Integralintensitäten des  $\gamma$ -Zustandes dargestellt. Da die Aufheizrate  $\beta$  im Temperaturbereich zwischen 100 K und 270 K aus technischen Gründen nicht besonders konstant war, wurde die relative CO-Bedeckung der  $\gamma$ -Zustände durch numerische Integration der Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt, die ebenfalls vom Massenspektrometer eingelesen wurde. Im Falle der getemperten Probe wurden alle drei  $\gamma$ -Zustände berücksichtigt.

Da sich die  $\gamma$ -Zustände mit zunehmender Goldbedeckung zu tieferen Temperaturen verschieben und so nicht mehr vollständig vom Massenspektrometer erfasst werden können, sind aus dieser Abbildung nur bedingt Aussagen möglich. Deswegen beobachtet man auch im Falle der getemperten Probe ab einer Bedeckung von ca.  $\Theta_{\text{Au}} = 1 \text{ ML}$  eine Abnahme der

Intensität der  $\gamma$ -Zustände (siehe auch Abb. 6.2.18). Für die ungetemperte Probe beobachtet man dagegen nur eine leichte Abnahme. Wie bereits die TD-Spektren zeigten, kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Integralintensität des  $\gamma$ -Zustandes, wenn die mit Gold bedeckte Probe getempert wird. Anscheinend besitzt der ungetemperte Goldfilm eine Vielzahl von Defekten und Stufenkanten, an denen CO relativ fest gebunden ist. Wird die Probe getempert, heilen diese Defekte zum Teil aus, die Stufenkanten verringern sich durch Zerfließen der vermutlich vorhandenen dreidimensionalen Inseln, und es bildet sich ein kompakterer, glatterer Goldfilm, auf dem CO anscheinend nicht mehr so fest gebunden werden kann, wodurch sich die Signale der  $\gamma$ -Zustände zu tieferen Temperaturen verschieben.

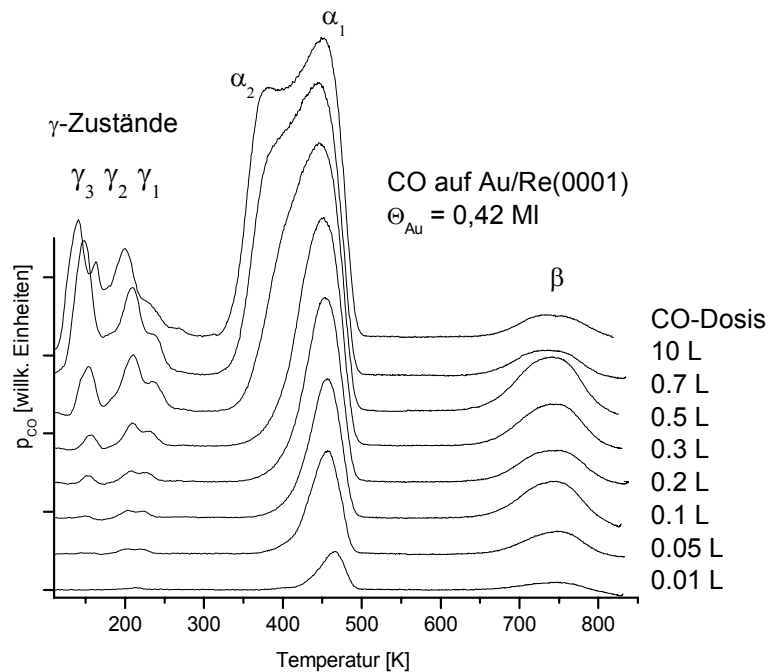


**Abb. 6.2.22:** Auftragung der CO-Integralintensitäten der  $\gamma$ -Zustände in Abhängigkeit von der Goldbedeckung für die beiden unterschiedlich präparierten Proben.

### Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung

Weiterhin wurden CO-TD-Serien für drei verschiedene Au-Bedeckungen ( $\Theta_{Au} = 0,17$  ML; 0,42 ML; 0,67 ML) aufgenommen. Diese zeigten aber ein recht ähnliches Verhalten, so dass hier nur die TD-Spektren der Serie mit der mittleren Goldbedeckung umfassend vorgestellt werden.

Um einen glatten Goldfilm zu erhalten, wurde die Probe nach Golddeposition 10 min bei 800 K getempert. Bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K wurde der Probe 100 s lang CO bei variierendem CO-Partialdruck, also in unterschiedlichen Dosen, angeboten. Abbildung 6.2.23 zeigt die CO-TD-Spektren der Serie für eine Goldbedeckung von  $\Theta_{Au} = 0,42$  ML. Das Untergrundsignal, hervorgerufen durch die Desorption von den Halterungen, wurde bei den in dieser Abbildung gezeigten Spektren abgezogen.



**Abb. 6.2.23:** CO-TD-Spektren aufgenommen nach Deposition von 0,42 ML Gold,  $T_{\text{ads}}(\text{CO})=100$  K

Aufgenommen wurden Spektren nach Dosieren von 0,01 L bis 10 L CO. Für den Temperaturbereich zwischen 270 K und 850 K wird ein ähnliches Desorptionsverhalten wie auf der reinen Re-Oberfläche beobachtet. Die Sättigung der  $\alpha$ -Zustände wird hier nach Dosieren von 1,7 L erreicht. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Experimenten beobachten wir für die mit 0,42 ML Au bedeckte Probe einen ausgeprägten  $\beta$ -Zustand im Temperaturbereich zwischen 620 K und 830 K. Grund dafür ist vermutlich die etwas niedrigere Temper-Temperatur. Die Desorptionstemperaturen für die mit CO gesättigte Oberfläche der  $\alpha$ -Zustände sind vergleichbar mit denen auf der reinen Oberfläche. Nach Redhead ergeben sich unter Verwendung von Gleichung 4.5 mit der Annahme, dass die Desorption aus allen drei Zuständen nach einer Desorption erster Ordnung verläuft, folgende Desorptionsenergien:

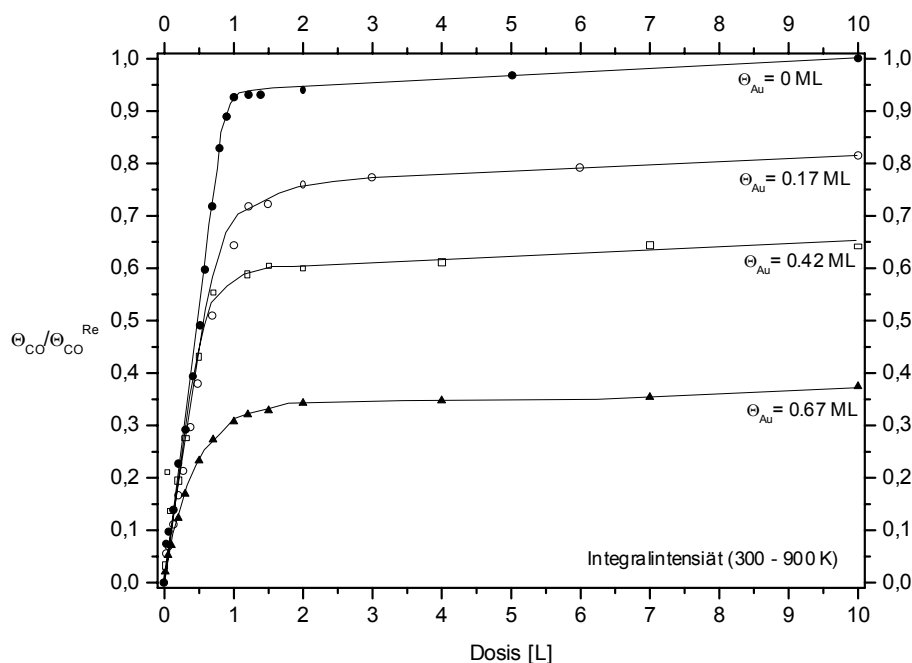
	$T_{\text{max}}$ [K]	$E_{\text{des}}$ [kJ/mol]
$\alpha_1$ - Zustand	$380 \pm 5$	$100 \pm 3$
$\alpha_2$ - Zustand	$451 \pm 5$	$119 \pm 3$
$\beta$ - Zustand	$739 \pm 10$	$201 \pm 4$

**Tab. 6.2.3:** Desorptionsenergien der  $\alpha$ -Zustände für die CO-Sättigungsbedeckung nach Deposition von 0,42 ML Gold (mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = 1,18 \text{ K/s}$ ).

Diese Werte sind mit denen der reinen Re-Oberfläche vergleichbar. Demnach wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen CO und Rhenium nur unwesentlich vom prädeponierten Gold beeinflusst.

Im Tieftemperaturbereich zwischen 100 K und 270 K treten mehrere  $\gamma$ -Zustände auf. Bis zu einer Dosis von 0,7 L werden zwei Zustände  $\gamma_1$  bei 209 K und  $\gamma_3$  bei 148 K mit einem relativ konstanten Desorptionsmaximum beobachtet. Der  $\gamma_1$ -Zustand weist eine kleine Schulter auf der Hochtemperaturseite auf, dessen Desorptionsmaximum sich mit zunehmender Dosierung leicht zu höheren Temperaturen verschiebt. Auf Grund der geringen Intensität dieser Schulter ist eine Unterscheidung, ob es sich bei diesem Zustand um einen echten Desorptionszustand von der Probe oder um Untergrundeffekte handelt, schwierig. Weitere Dosierung bewirkt eine leichte Verschiebung aller  $\gamma$ -Zustände zu niedrigen Temperaturen und das Auftreten eines weiteren Zustandes  $\gamma_2$  bei 164 K. Die Schulter auf der Tieftemperaturseite des  $\gamma_1$ -Zustandes verschwindet. Eine Sättigung der  $\gamma$ -Zustände konnte im untersuchten Dosisbereich nicht beobachtet werden.

Für die CO-TD-Spektrenserien eines 0,17 ML bzw. 0,67 ML dicken Goldfilms auf der Re(0001)-Fläche wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die Intensitäten und die Ausbildung der  $\alpha$ -Zustände sind von der Goldbedeckung abhängig. Während die TD-Spektren bei einer Goldbedeckung von  $\Theta_{Au} = 0,17$  ML denen nach Adsorption auf der reinen Oberfläche noch sehr ähnlich sind, beobachtet man bei einer Goldbedeckung von 0,67 ML schon bei sehr kleinen Dosen die Ausbildung des  $\alpha_2$ -Zustandes, der von der Kompressionsstruktur herrührt.

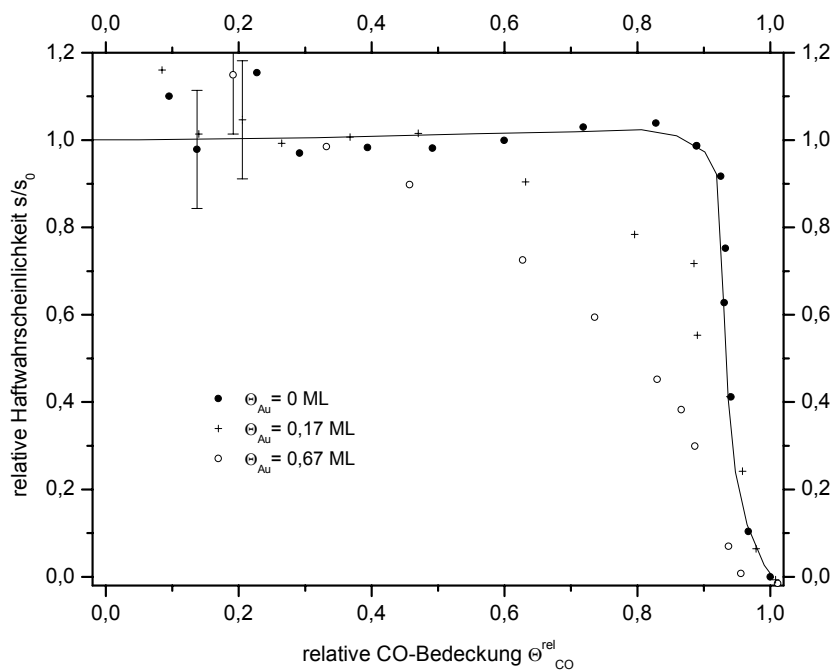


**Abb. 6.2.24:** CO-Bedeckung als Funktion der CO-Dosis für verschiedene Goldbedeckungen ( $T_{ads} = 100$  K)

Abbildung 6.2.24 zeigt die aus den einzelnen Serien durch Integration der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände im Temperaturbereich zwischen 300 und 900 K erhaltenen relativen CO-Bedeckungen, aufgetragen als Funktion der CO-Dosis. Dabei wurden die Werte auf die Sättigungsbedeckung der reinen Re-Oberfläche bezogen.

Mit zunehmender Goldbedeckung beobachtet man eine Abnahme der CO-Bedeckung, da Gold immer mehr Adsorptionsplätze auf Rhenium blockiert. Die Sättigung der  $\alpha$ -Zustände für alle Goldbedeckungen erfolgt in einem Dosisbereich von 1,7 bis 2 L. Diese Werte sind vergleichbar mit dem Sättigungswert von 2 L auf der reinen Re(0001)-Oberfläche. Leichte Abweichungen sind zurückzuführen auf geringfügige präparationsbedingte Verunreinigungen der Probe bzw. die geringere Intensität der  $\alpha$ -Zustände mit zunehmender Goldbedeckung. Für alle Goldbedeckungen ist der Kurvenverlauf recht ähnlich. Auf Grund des annähernd gemeinsamen linearen Verlaufs im Anfangsbereich kann davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit von Gold die Adsorption von CO auf den noch freien Re-Flächen nur unwesentlich beeinflusst.

Zur Verdeutlichung zeigt eine weitere Abbildung 6.2.25 die Auftragung der relativen Haftwahrscheinlichkeit  $s/s_0$  gegen die relative CO-Bedeckung für zwei ausgewählte Goldvorbedeckungen im Vergleich zur reinen Re(0001)-Oberfläche.



**Abb. 6.2.25:** Auftragung der relativen Haftwahrscheinlichkeit gegen die relative CO-Bedeckung  $\Theta_{CO}^{rel}$  für unterschiedliche Goldvorbedeckungen (dabei wurden die Werte (integrierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände) auf die Sättigungsbedeckung der reinen Re-Oberfläche bezogen,  $T_{ads} = 100$  K).

Bis zu einer relativen CO-Bedeckung von 0,4 zeigen die Kurven für alle drei Goldbedeckungen ( $\Theta_{Au} = 0$  ML, 0,17 ML, 0,67 ML) eine konstante relative Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit von CO auf Rhenium. Mit zunehmender Goldbedeckung nimmt die



Lebensdauer von Precursor-Zuständen ab, was sich in dem Absinken der relativen Haftwahrscheinlichkeit bei geringeren Dosen widerspiegelt.

Treten sogenannte „spill-over“-Effekte auf, bei denen CO beispielsweise erst auf Gold adsorbiert, über die Stufenkanten diffundiert und letztendlich auf Rhenium adsorbiert, sollte die Intensität der  $\alpha$ -Zustände bei kleinen Dosen im Vergleich zur reinen Re(0001)-Oberfläche größer sein. Da diese Effekte im Vergleich zum Desorptionsprozess zum Intensitätsverlauf des TD-Spektrums nur unwesentlich beitragen, lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit schwer Aussagen hinsichtlich von solchen Effekten machen. Da CO zwischen 100 K und 300 K auf Gold adsorbiert, ist dieser Prozess neben der Desorption aber sehr wahrscheinlich.

### 6.2.2.2 Messung der Austrittsarbeitsänderung ( $\Delta\Phi$ )

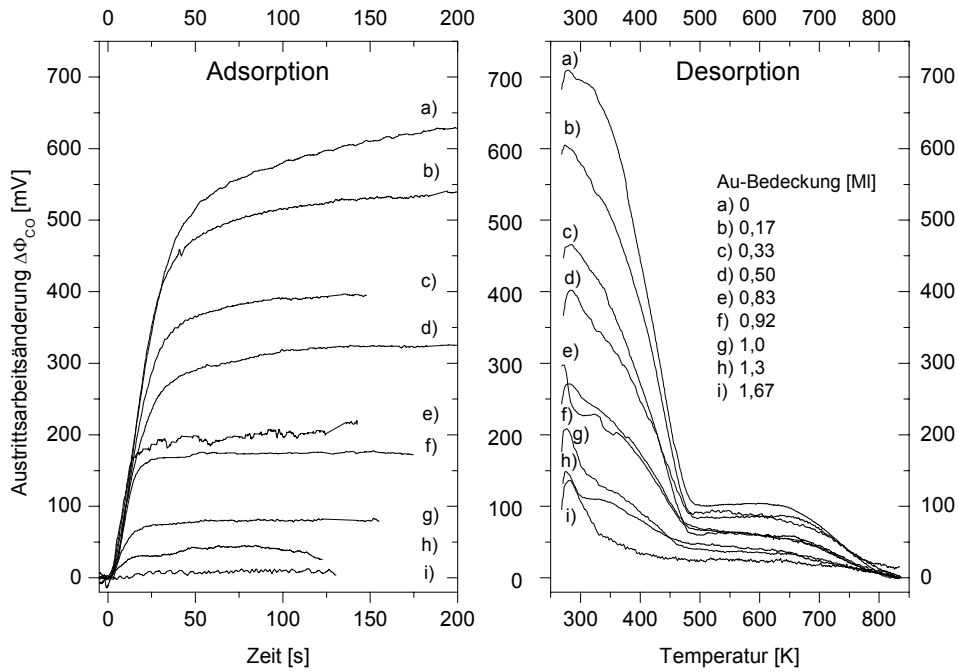
Zur Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung durch CO-Adsorption auf der bimetallicen Au/Re(0001)-Oberfläche wurden unterschiedlich dicke Goldfilme hergestellt. Es wurde die durch CO induzierte Austrittsarbeitsänderung während der CO-Adsorption bzw. Desorption auf der bei 900 K 10 min lang getemperten Probe unter Verwendung der Kelvin-Methode (Kap.4.3) gemessen. Zunächst wurde das Adsorptions- und Desorptionsverhalten nach Adsorption von CO bei 270 K bei wachsender Goldbedeckung untersucht. Nach Beendigung der Messungen bei 270 K wurde die reine bimetalliche Probe auf 100 K gekühlt und mit den entsprechenden Goldbedeckungen CO-Adsorptionskurven bei 100 K aufgenommen. Wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, adsorbiert bei dieser Temperatur CO auch auf kleinen Goldpartikeln der bimetallicen Probe, während bei 270 K CO ausschließlich auf Rhenium adsorbiert. Demzufolge könnte bei 100 K eine, im Vergleich zu den Messungen bei 270 K, zusätzliche, durch die Wechselwirkung von CO mit Gold hervorgerufene, Austrittsarbeitsänderung auftreten.

Auf Grund von experimentellen Schwierigkeiten, wie sie auch bei den Untersuchungen auf der reinen Re(0001)-Oberfläche auftraten, konnte allerdings das Desorptionsverhalten mit dieser Messmethode im Temperaturbereich von 100 K bis 270 K nicht reproduzierbar untersucht werden.

### CO- $\Delta\Phi$ -Messungen als Funktion der Goldbedeckung

Für die folgenden Messungen wurde die Rhenium-Oberfläche bei 270 K mit Gold bedampft. Nach fünfminütigem Tempern des Kristalls bei 900 K wurde die Probe bei 270 K CO mit einem CO-Partialdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar gesättigt. Die als Funktion der Goldbedeckung erhaltenen  $\Delta\Phi$ -Adsorptions-Kurven zeigt Abbildung 6.2.26 (links). Anschließend wurde CO durch Heizen der Probe bis 900 K desorbiert und dabei das entsprechende  $\Delta\Phi$ -Desorptionsspektrum (Abb. 6.2.26 (rechts)) aufgezeichnet. Nach beendeter Messung wurde Gold vollständig desorbiert und dabei das Au-TD-Spektrum aufgenommen. Dieses wurde mit den zuvor aufgenommenen Eichspektren (Kap. 6.1) verglichen und so die entsprechende Goldbedeckung bestimmt.

Wie Abbildung 6.2.26 zu entnehmen ist, beobachtet man für die bimetallische Oberfläche nach Adsorption bei 270 K ein ähnliches Verhalten wie bei der reinen Re(0001)-Oberfläche. Dies ist nicht verwunderlich, da, wie die TD-Daten zeigen, bei dieser Adsorptionstemperatur CO ausschließlich auf der von Gold unbedeckten Oberfläche adsorbiert.



**Abb. 6.2.26:**  $\Delta\Phi$ -Adsorptions- und  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven nach Adsorption bei 270 K (Probe wurde bei 900 K getempert)

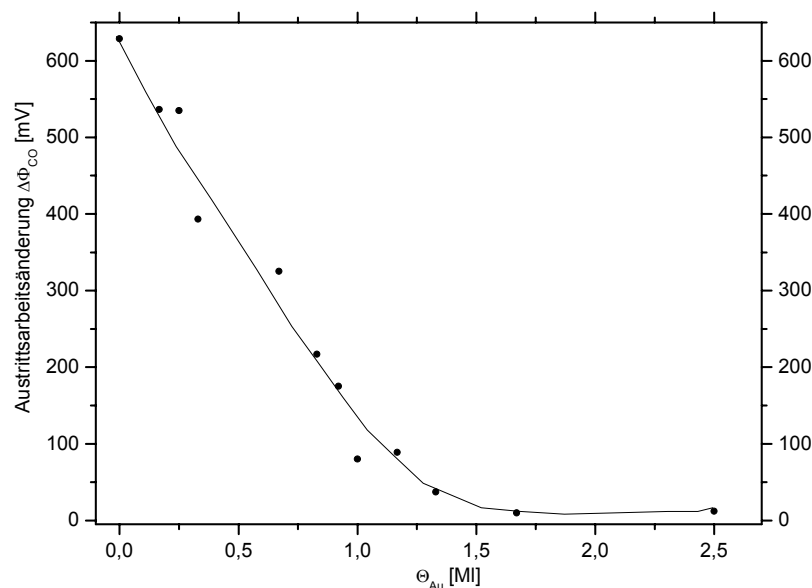
Die durch Adsorption von CO hervorgerufene Gesamt-Zunahme der Austrittsänderung ist abhängig von der Goldbedeckung (siehe auch Abb. 6.2.27). Wie schon in Kapitel 6.2.1 gezeigt, lässt sich das durch CO induzierte  $\Delta\Phi$ -Signal für die reine Re-Oberfläche nicht sättigen. Ein solches Verhalten, zurückzuführen auf Dissoziationsprozesse während der Adsorption bei 270 K, wird auch noch für Goldbedeckungen bis  $\Theta_{Au} = 0,33$  ML beobachtet. Erst ab einer Bedeckung von  $\Theta_{Au} = 0,50$  ML beobachtet man einen waagerechten Verlauf der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve - das bedeutet, dass die Probe gesättigt ist. Der Einfluss der Dissoziation ist bei zunehmender Goldkonzentration vermutlich kaum noch messbar.

Eine weitere Erklärung dieses Befundes ist, wie schon bei der Interpretation der TD-Daten festgestellt, die Unterdrückung des Dissoziationsprozesses infolge zunehmender Goldbedeckung. Im Falle der getemperten Probe zeigten die CO-TD-Daten eine sehr starke Dämpfung des  $\beta$ -Zustandes bereits für sehr kleine Goldbedeckungen. Wie aus Abbildung 6.2.26 ersichtlich, trifft dies für die  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven nicht unbedingt zu. Im Temperaturbereich zwischen 600 K und 850 K wird auch für relativ hohe Goldbedeckungen bis  $\Theta_{Au} = 1,67$  ML noch eine messbare Abnahme des  $\Delta\Phi$ -Signals verzeichnet, die auf die Desorption des  $\beta$ -Zustandes zurückgeführt werden kann (siehe Kap. 6.2.1.2). Allerdings wurde die mit Gold bedeckte Probe für die  $\Delta\Phi$ -Untersuchungen nur 5 min getempert, während die Temperzeit für die TD-Experimente 10 min betrug. Anscheinend wurde die

thermodynamisch stabile Phase bei den  $\Delta\Phi$ -Experimenten noch nicht ganz erreicht. Hinzu kommt, dass für die TD-Messungen immer nur ein kleiner Ausschnitt der Probe (entsprechend dem Durchmesser der Blende), hingegen bei den  $\Delta\Phi$ -Experimenten die gesamte Oberfläche untersucht wird, wodurch sich die Abweichungen ebenfalls erklären lassen.

Anfänglich nimmt das  $\Delta\Phi$ -Signal wegen der Desorption der CO- $\alpha$ -Zustände ab; für  $T > 450$  K bleibt es konstant bei ca. 100 mV. Für alle Goldbedeckungen findet man dann ab ca. 650 K einen Rückgang des Signals auf ca. 0 mV, welcher mit der Desorption des CO- $\beta$ -Zustandes korreliert. Ab 850 K ist dann das gesamte CO desorbiert, und es wird der  $\Delta\Phi$ -Wert der reinen Re- bzw. bimetalischen Oberfläche gemessen. Da bei allen in Abb. 6.2.26 gezeigten  $\Delta\Phi$ -Kurven der  $\alpha_1$ -Zustand voll ausgebildet ist (die Probe wurde mit CO gesättigt), beobachtet man bei allen Spektren (Abb. 6.2.26 rechtes Diagramm) schon ab ca. 300 K eine von der jeweiligen Goldbedeckung abhängigen Abnahme des  $\Delta\Phi$ -Signals, was klar belegt, dass der CO- $\alpha_1$ -Zustand zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt. Leichte Schwankungen im Anfangsbereich der Desorptionsspektren sind auf Spannungsschwankungen der Heizung zurückzuführen.

Wie die TD- Daten zeigen, adsorbiert CO auf Gold erst bei einer Adsorptionstemperatur weit unterhalb von 270 K. Unter der Annahme, dass Gold lagenartig aufwächst und die erste Lage komplett geschlossen wird, bevor die nächste beginnt aufzuwachsen, sollte bei einer Bedeckung von  $\Theta_{Au} = 1$  ML keine Änderung der Austrittsarbeit mehr beobachtbar sein, wenn Gold die CO-Re-Wechselwirkung ausreichend abschirmt. Dies ist jedoch nicht der Fall: Wie Abbildung 6.2.27 zeigt, wird noch eine CO-induzierte  $\Delta\Phi$ -Erhöhung bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{Au} = 1,7$  ML beobachtet. Demzufolge handelt es sich trotz Tempers immer noch um einen recht offenen Goldfilm.

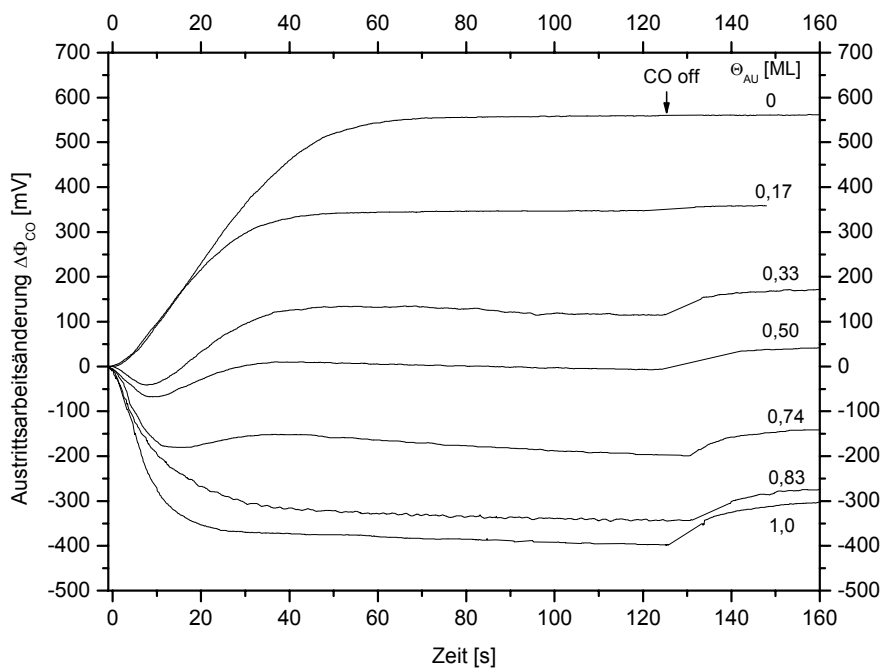


**Abb. 6.2.27:** CO-induzierte Austrittsänderung nach Sättigung der Probe bei  $T = 270$  K in Abhängigkeit von der Goldbedeckung

Abbildung 6.2.27 zeigt die nach Sättigung (bzw. annähernde Sättigung) mit CO erreichte Austrittsarbeitsänderung, aufgetragen gegen die Goldbedeckung.

Bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,9$  ML wird eine annähernd lineare Verminderung des  $\Delta\Phi$ -Signals mit der Goldbedeckung beobachtet. Danach gewinnt vermutlich das dreidimensionale Wachstum von Gold immer mehr an Bedeutung, weswegen das Signal sich mit zunehmender Goldbedeckung immer geringfügiger ändert, bis es nach 1,7 ML vom Untergrund nicht mehr unterscheidbar ist.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von CO mit Gold wurden weiterhin Messungen bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K sowohl mit der ungetemperten als auch mit der getemperten bimetallic Probe durchgeführt. Während der Aufnahme der Adsorptionskurven wurde bei 100 K der Probe für 120 s bei  $1 \times 10^{-7}$  mbar CO angeboten. Entsprechend den TD- Untersuchungen werden bei dieser Temperatur zumindestens die  $\alpha$ -Zustände gesättigt. Abbildung 6.2.28 zeigt die erhaltenen  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven der bei 900 K präparierten Probe aufgetragen gegen die Dosierzeit.



**Abb. 6.2.28:**  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven der getemperten Probe aufgenommen bei  $T_{\text{ads}} = 100$  K,  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-7}$  mbar

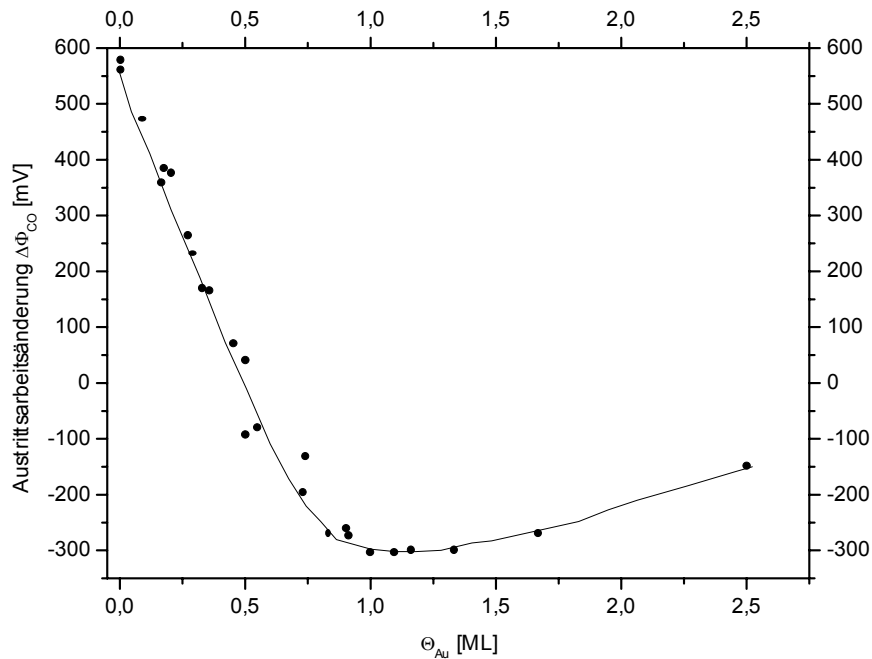
Nach 120 s wurde das CO-Ventil geschlossen. Auf Grund der Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorptions- und Gasphase kommt es nach Schließen des Ventils zu einer leichten Zunahme des  $\Delta\Phi$ -Signals, bis es nach einiger Zeit wieder einen konstanten Verlauf annimmt. Der Verlauf während der Adsorption ist nur für kleine Bedeckungen dem auf der reinen Re-Oberfläche ähnlich. Für mittlere Goldbedeckungen zwischen 0,33 ML und 0,74 ML beobachtet man anfangs eine Abnahme der Austrittsarbeitsänderung, die auf die Wechselwirkung von CO mit Au bzw. gemischten Au/Re-Adsorptionsplätzen zurückzuführen

ist. Anschließend nimmt  $\Delta\Phi$  wieder zu und erreicht nach Sättigung einen konstanten Wert von 115 mV (0,33 ML) bis 197 mV (0,74 ML). Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei dem System CO/Cu/Ru(0001) [VIC81] gefunden. Es sind offenbar zwei gegenläufige Effekte, die den Verlauf der Austrittsarbetsänderung auf der bimetallischen Oberfläche bestimmen. Zum einen erhöht CO die Austrittsarbeit von Rhenium. Dem steht die durch Adsorption von CO auf Gold induzierte Abnahme der Austrittsarbetsänderung entgegen, wie sie auch schon von Gottfried et al. [GOT03/1/2] auf der Au(110)-(1x2)-Oberfläche gefunden worden ist. Dies erklärt den Verlauf der oben dargestellten Adsorptionskurven in Abhängigkeit von der Goldbedeckung. Mit zunehmender Goldbedeckung gewinnt die CO/Au-Wechselwirkung immer mehr Gewicht, demzufolge überwiegt die Abnahme von  $\Delta\Phi$ .

Es wurden auch Adsorptionskurven mit der ungetemperten Probe aufgenommen. Ähnlich wie bei den TD-Experimenten ist die Intensität des  $\Delta\Phi$ -Signals nach Sättigung der  $\alpha$ -Zustände für Goldbedeckungen bis  $\Theta_{\text{Au}} \approx 0,91$  ML der ungetemperten Probe kleiner als bei der getemperten Probe. Zumindestens für kleine und mittlere Bedeckungen ist der Kurvenverlauf der ungetemperten Probe mit einer bestimmten Goldbedeckung vergleichbar mit dem der getemperten Probe mit einer etwas höheren Goldbedeckung. Demnach ist die Intensitätszunahme in diesem Bedeckungsgradbereich hauptsächlich auf die Vergrößerung der Zahl verfügbarer CO-Adsorptionsplätze durch Tempern zurückzuführen. Wie bereits erwähnt, erwartet man für die ungetemperte Probe anfangs statistisches bzw. dendritisches Wachstum. Durch Erhöhung der Proben temperatur wird der Diffusionsprozess für Au-Atome aktiviert, und es bildet sich die thermodynamisch stabile kompakte zweidimensionale Inselform, wodurch die effektiv freie Re-Fläche größer wird. Eine Interpretation der Kurven für höhere Goldbedeckungen erweist sich als recht schwierig, da nun auch die CO-Gold-Zustände stärker besetzt werden. Da Desorptionmessungen, die für die Interpretation dieser Ergebnisse erforderlich wären, nicht durchgeführt werden konnten, sind weitergehende Aussagen zu diesem Sachverhalte nicht möglich.

In Abbildung 6.2.29 sind die nach Sättigung der getemperten Probe mit CO erreichten Maximalwerte der CO-induzierten Austrittsarbetsänderungen gegen die Goldbedeckung aufgetragen.

Nach einem anfänglich linearen Abfall der Austrittsarbetsänderung sinkt ab einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,70$  ML das Signal nur noch langsam. Für eine Goldbedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 1$  ML beträgt die Austrittsarbetsänderung nach Sättigung der Probe mit CO im Vergleich zur CO-gesättigten reinen Re-Oberfläche - 880mV. Für höhere Goldbedeckungen wird wieder eine leichte Zunahme des  $\Delta\Phi$ -Signals beobachtet, die jedoch auf die Verschiebung der  $\gamma$ -Zustände zu tiefen Temperaturen in den TD- Spektren (Abb. 6.2.18) zurückgeführt werden kann.



**Abb. 6.2.29:** CO-induzierte Austrittsarbeitsänderung nach Sättigung der getemperten Probe bei  $T_{ads} = 100$  K in Abhängigkeit von der Goldbedeckung

### 6.2.2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

LEED-Untersuchungen wurden nur an der bei 900 K getemperten Probe durchgeführt, um einen möglichst glatten Goldfilm und damit optimale Bedingungen für Fernordnungsstrukturen von CO auf Rhenium bzw. Gold auf Rhenium zu erhalten.

Nach Präparation wurde die bimetallische Probe bei einer Adsorptionstemperatur von  $T_{ads} = 100$  K einem CO-Partialdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar über einen Zeitraum von 100 s ( $\equiv 10$  L) ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen werden, wie den TD-Spektren zu entnehmen ist, gerade die  $\alpha$ -Zustände gesättigt. Um auch die  $\gamma$ -Zustände zu besetzen, wurden weitere Messungen durchgeführt, nachdem die Probe maximal 5 min ( $\equiv 30$  L) diesem CO-Partialdruck ausgesetzt war. Da durch Beschuss mit der Elektronenkanone die CO-Überstruktur auf der reinen Oberfläche zerstört wird (Kap. 6.2.1.3), wurde während des Dosiervorganges die Probe achsfern von der LEED-Optik positioniert.

Es wurden LEED-Messungen der mit CO gesättigten Oberfläche für unterschiedliche Goldvorbelegungen in einem Gold-Bedeckungsgradbereich von  $\Theta_{Au} = 0,1$  ML bis 2 ML durchgeführt. Da nach Adsorption bei 100 K nur ein diffuses hexagonales vom Re-Grundgitter stammendes Muster beobachtet werden konnte, wurde die Probe langsam auf 270 K erwärmt und damit dem System thermische Energie für ordnende Diffusionsvorgänge zugeführt.

Die laterale Fernordnung der CO-Phase auf Rhenium wird schon durch geringe Mengen von Gold derart gestört, dass bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} = 0,16 \text{ ML}$  die  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -Kompressionsstruktur im LEED-Bild nur noch undeutlich erscheint. Da die einzelnen Reflexe bei dieser Goldbedeckung kaum noch zu erkennen waren, muss davon ausgegangen werden, dass Gold anscheinend zweidimensionale Inseln bildet, die über die ganze Oberfläche mehr oder weniger statistisch verteilt sind und so die Fernordnung der CO-Moleküle auf den freien Re-Flächen erheblich stören. Mittlere Au-Bedeckungen führen schließlich zum Zusammenbruch jeglicher CO-Fernordnung.

Eine weitere Fernordnungsstruktur, hervorgerufen durch die Adsorption von CO auf Gold wurde nicht beobachtet. Es ist aber zu beachten, dass unsere Adsorptions-Experimente bei 100 K durchgeführt wurden. Da CO mit Gold überwiegend bei noch tieferen Temperaturen wechselwirkt, ist es wahrscheinlich, dass bei 100 K entweder zu wenig CO adsorbiert oder das vorhandene CO wegen der schwachen Bindung zu mobil ist, um eine ferngeordnete Phase auszubilden. Andererseits konnte bisher aber auch noch keine durch CO-Adsorption induzierte Überstruktur auf der reinen Goldoberfläche (für Temperaturen  $\geq 28 \text{ K}$ ) [GOT03/1/2] nachgewiesen werden. Als andere mögliche Erklärung für das Fehlen einer Überstruktur vermutet Gottfried [GOT03/1/2] die Zerstörung der geordneten Adsorptionsphase durch den Elektronenstrahl, ähnlich wie es auch bei der Adsorption auf der reinen Re-Oberfläche ist, nur dass die durch Gold induzierte Überstruktur noch instabiler zu sein scheint.

#### 6.2.2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Wechselwirkung von CO mit der bimetallicischen Au/Re(0001)-Oberfläche

Abschließend werden in diesem Kapitel die zur Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der bimetallicischen Au/Re(0001)-Oberfläche erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Das Adsorptionsverhalten auf der bimetallicischen Au/Re-Oberfläche wird mit dem Adsorptionsverhalten auf der reinen Re(0001)-Oberfläche bzw. unterschiedlichen Goldoberflächen und ähnlichen bimetallicischen Systemen verglichen.

Obwohl das vordergründige Interesse an diesen Titrationsversuchen darin bestand, Informationen zum Wachstumsmechanismus von Gold auf Rhenium(0001) zu erhalten, sollen hier vorrangig die elektronischen, energetischen und kinetischen Eigenschaften der Wechselwirkung von CO mit der bimetallicischen Au/Re(0001)-Oberfläche diskutiert werden. Dadurch bedingt werden auch in gewissem Umfang strukturelle Eigenschaften erwähnt.

Eine ausführliche Diskussion zum Wachstumsmechanismus von Gold auf Rhenium(0001) unter Verwendung der oben in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse erfolgte bereits in Kapitel 6.1.

##### 6.2.2.4.1 Einfluss von Gold auf die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit Rhenium

Wie die Ergebnisse der Untersuchungen zur CO-Adsorption auf der bimetallicischen Au/Re(0001)-Oberfläche zeigen, wird die molekulare Adsorption von CO auf den Au-freien Re-Flächenanteilen durch die Anwesenheit von Gold nur unwesentlich beeinflusst.

Nach Adsorption bei 270 K zeigen die TD-Spektren der partiell mit Gold bedeckten Probe einen ähnlichen Verlauf wie auf der reinen Re(0001)-Oberfläche. Es wird eine geringfügige Verschiebung der Desorptionsenergie des  $\alpha_1$ -Zustandes mit zunehmender Goldbedeckung im Vergleich zur reinen Re-Oberfläche beobachtet. Diese beträgt nach Deposition von einer Monolage Gold -2 kJ/mol. Die Desorptionsenergien der  $\alpha$ -Zustände sind mit  $E_{\text{des}} = 101,6$  kJ/mol ( $\alpha_1$ ) und 117,4 kJ/mol ( $\alpha_2$ ) vergleichbar mit denen auf der reinen Re-Oberfläche. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für verschiedene andere Systeme gemacht wie z.B. CO/Au/Ru(0001) ([HAR86], [HAR87], [PAR88]), CO/Cu/Ru(0001) ([VIC81], [KNE99]), CO/Cu/Re(0001) ([He90], [ROD91/1]), CO/Cu/Rh(100) [JIA91] und CO/Ag/Ru(0001) ([LEN91], [LEN93], [PAR88]). Bei diesen Systemen wurde, wenn überhaupt, nur eine leichte Schwächung der Metall-CO-Bindung beobachtet. Ebenso lässt die Tatsache, dass kein separater TD-Zustand auftritt, der gemischten Au/Re-Adsorptionsplätze zugeordnet werden kann, vermuten, dass Gold die molekulare Adsorption auf goldfreien Rhenium-Flächenanteilen nur geringfügig beeinflusst. Lediglich die leichte Verbreiterung des  $\alpha$ -Zustandes und ein erhöhtes Untergrundsignal im Fall der ungetemperten Probe deuten auf gemischte Adsorptionszustände hin.

Im Gegensatz zur molekularen Adsorption scheint Gold hingegen Einfluss auf den Dissoziationsprozess zu haben.



Die TD-Spektren der bei 900 K 10 min lang getemperten Probe zeigen eine deutliche Unterdrückung des  $\beta$ -Zustandes bereits für sehr kleine Goldvorbedeckungen (0,08 ML) (Abb. 6.2.18). Eine separate Diskussion zur Dissoziation von CO auf der bimetallicchen Au/Re-Oberfläche erfolgt weiter unten (Kap. 6.2.2.4.1.2).

Im Vergleich zur reinen Re-Oberfläche bewirkt zunehmende Goldbedeckung eine Abnahme der Austrittsarbeit nach Sättigung der bimetallicchen Probe mit CO (Abb. 6.2.27). Nach einer Goldbedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} \approx 1,7$  ML wird keine Änderung der Austrittsarbeit mehr beobachtet. Aus dem waagerechten Verlauf der Adsorptionskurven (Abb. 6.2.26) bei hohen Dosen schließen wir, dass der Dissoziationsprozess während der Adsorption, wie wir ihn für die Adsorption von CO auf reinem Rhenium beobachtet haben (Kap. 6.2.1), bereits ab einer Goldbedeckung von 0,33 ML unterdrückt wird. Der Verlauf der  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven nach Sättigung der bimetallicchen Probe mit CO ist vergleichbar mit dem der reinen mit CO gesättigten Re-Oberfläche. Wie bei der reinen Re-Oberfläche sind die einzelnen Bereiche, in denen das  $\Delta\Phi$ -Signal in Abhängigkeit von der Goldbedeckung abnimmt, auf die Desorption der  $\alpha$ -Zustände und des  $\beta$ -Zustandes zurückzuführen.

#### **6.2.2.4.1.1 Einfluss von Gold auf die molekulare Adsorption**

Die geringe Beeinflussung des Desorptionsverhaltens des molekular gebundenem Kohlenmonoxids mit zunehmender Golddeposition lässt sich erklären, wenn man die elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Systems genauer betrachtet. Diese werden nachfolgend als „Ensembleeffekt“ und „Ligandeneffekt“ diskutiert.

##### **Der Ensembleeffekt**

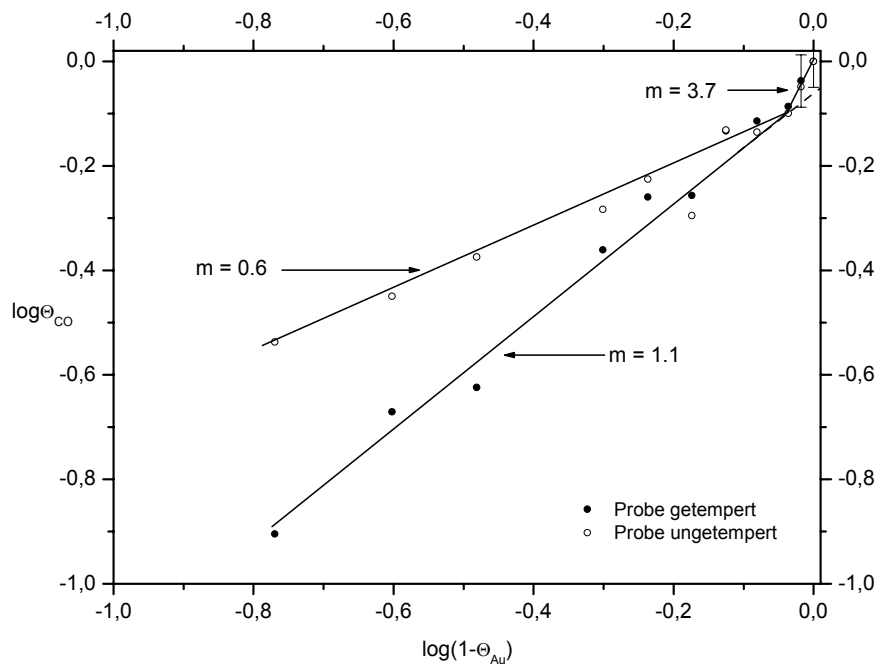
Die Ergebnisse der TD- und  $\Delta\Phi$ - Untersuchungen zeigen, dass die Goldfilme auf Rhenium relativ porös sind. Selbst bei der bei 900 K präparierten Probe wird CO-Adsorption noch bis zu einer Goldbedeckung von  $\Theta_{\text{Au}} \approx 3$  ML (Abb. 6.2.20) beobachtet. Eine mögliche Erklärung wäre, dass man von einer inselartigen aber recht kompakten Anordnung des Goldes auf Rhenium ausgeht. Wie die TD-Untersuchungen zeigen, adsorbiert Kohlenmonoxid auf der von Gold noch unbedeckten Re-Oberfläche genauso wie auf der reinen Re-Oberfläche. Für verschiedene Goldbedeckungen wurde eine ähnliche relative Anfangshafwahrscheinlichkeit gefunden. Bei hinreichend großen Domänen sind demnach die Beiträge der Inselränder, an denen der Einfluss von Gold spürbar wäre, vernachlässigbar. Grundsätzlich sollte aber der Adsorptionsprozess von Kohlenmonoxid auch vom Wachstumsmechanismus des aufwachsenden Metalls bestimmt werden: Hochdisperse Filme sollten einen größeren Einfluss haben als kompakte Filme. Diese Vermutung wird durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten auf den verschiedenen präparierten bimetallicchen Oberflächen, die unterschiedliche Golddispersionsgrade aufweisen, bestätigt.

Der Ensembleeffekt beschreibt die geometrischen Einflüsse einer bimetallichen Oberfläche auf die Adsorption von Gasen ([PON72/75], [SIN77/83], [SAC73]). Damit ein Molekül überhaupt gebunden werden kann, muss eine bestimmte Anzahl aktiver Zentren (Ensembles) auf dem Substrat vorhanden sein. Je nachdem wie hoch das Molekül auf dem Substrat koordiniert ist, werden Ensembles von 1, 2, 3 oder mehr Substrat-Atomen benötigt. Bei einer bimetallichen Oberfläche, die sowohl aktive (Re) als auch inaktive (Au) Spezies enthält, wie es bei unserem System bei Adsorptionstemperaturen von  $T \geq 270$  K der Fall ist, lässt sich die Ensemblegröße nach einem erstmals von Yu und Mitarbeitern [Yu73] vorgeschlagenen Verfahren näherungsweise bestimmen. Dazu wird die Kohlenmonoxidbedeckung gegen die Zahl der noch freien Rheniumatome doppeltlogarithmisch aufgetragen. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung des inaktiven Metalls und für den Fall, dass jedes Goldatom nur einen CO-Adsorptionsplatz blockiert, gilt:

$$\Theta_{CO} \approx (\Theta_{Re})^n \approx (1 - \Theta_{Au})^n, \quad (6.1)$$

wobei  $n$  die Ensemblegröße darstellt.

Dementsprechend sollte die Auftragung von  $\log(\Theta_{CO})$  gegen  $\log(1 - \Theta_{Au})$  eine Gerade mit der Steigung  $n$  ergeben. Abbildung 6.2.30 zeigt eine solche Auftragung, erhalten aus den TD-Spektren für die beiden unterschiedlich präparierten Proben.



**Abb. 6.2.30:** doppelt-logarithmische Darstellung der relativen CO-Bedeckung, aufgetragen gegen die von Gold noch unbedeckte Fläche. Für  $\Theta_{CO}$  wurde die relative auf  $\Theta_{rel(Re)}^{CO}$  bezogene CO-Bedeckung eingesetzt.

Die CO-Bedeckung der gesättigten Probe bei variierender Goldbedeckung wurde bestimmt, indem die TD-Integralintensitäten auf die Sättigungsbedeckung der reinen Oberfläche bezogen wurden, die, wie bereits in Kapitel 6.2.1.5 erwähnt, nach Williams und Weinberg [WIL79] einer relativen Bedeckung von  $\Theta_{rel}^{CO} = 49 / 75 = 0,65$  gleichgesetzt wurde.

Nur für sehr kleine Bedeckungen (bis  $\Theta_{Au} = 0,08$  ML) wird ein Anstieg von  $n = 3,7$  beobachtet. Für größere Bedeckungen erhalten wir Ensemblegrößen von 1,1 im Fall der getemperten Probe und 0,6 für die ungetemperte Probe. Die Abweichung des Anstiegs im Anfangsbereich ist auf die Berücksichtigung des  $\beta$ -Zustandes bei der Bestimmung der relativen CO-Bedeckung zurückzuführen. Wird nur der  $\alpha$ -Zustand berücksichtigt, erhalten wir in diesem Bereich auch eine Ensemblegröße von  $n \approx 1,1$ .

Ein Anstieg von 1 deutet darauf hin, dass CO an Rhenium terminal gebunden wird. Ein Anstieg  $n < 1$  lässt sich jedoch nur erklären, wenn man von einem dreidimensionalen Wachstumsmechanismus ausgeht. Dann gilt nämlich Gleichung 6.1 nicht mehr.

Einleitend wurde erwähnt, dass diese Art der Bestimmung der Ensemblegröße statistisches Wachstum von Gold auf Rhenium voraussetzt, wodurch die Bedingung erfüllt ist, dass sich benachbarte Ensembles nicht überlappen dürfen. Sowohl die TD- als auch die  $\Delta\Phi$ -Ergebnisse lassen aber innerhalb der ersten Monolage eher ein kompaktes Inselwachstum im Fall der getemperten Probe vermuten. Je größer also die Inseln werden, um so mehr weicht das System vom Modell ab, da immer mehr Ensembles sich überlappen. In diesem Fall wird unabhängig von der tatsächlichen Ensemblegröße immer  $n = 1$  erhalten. Aus diesem Grund stellen die hier bestimmten Ensemblegrößen lediglich nur grobe Näherungswerte dar. Diese sind jedoch vergleichbar mit den Resultaten, wie sie bei ähnlichen Untersuchungssystemen gefunden wurden (Au/Ru [HAR87], Ag/Ru [LEN91]). Der annähernd lineare Verlauf bis hin zu großen Goldbedeckungen zeigt aber, dass Gold die Art der Bindung zu Rhenium bzw. die Koordination des Kohlenmonoxidmoleküls auf der Oberfläche wenn überhaupt dann nur geringfügig beeinflusst. Wie beim vergleichbaren System Au/Ru(0001) [HAR87] mittels HREELS-Untersuchungen experimentell nachgewiesen, können auch wir davon ausgehen, dass das CO-Molekül seine terminale Bindung bei Adsorption an den noch freien Re-Flächen beibehält.

## Ligandeneffekt

Eine weitere Erklärung für die geringe Beeinflussung des Desorptionsverhaltens wäre, wie bereits in Kapitel 6.1 diskutiert, eine relativ geringe elektronische Beeinflussung der CO-Adsorption durch Gold. Der Ligandeneffekt, wie er erstmals von Sachtler definiert wurde [SAC67/68], beschreibt die elektronische Wechselwirkung zwischen benachbarten andersartigen Atomen und ihren Einfluss auf die Eigenschaften der Chemisorption. Vorerst soll nur der elektronische Einfluss von Gold auf die Adsorption von CO auf der noch unbedeckten Re-Fläche diskutiert werden.

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, ist zu einem großen Teil die  $d-\pi^*$ -Rückbindung für die Schwächung der Metall-CO-Bindung verantwortlich, da diese in ein antibindendes Orbital von CO erfolgt.

Die Rückbindung erklärt auch das negative Dipolmoment des Adsorbatkomplexes und damit die Zunahme der Austrittsarbeit, wie es für die meisten Übergangsmetalle während der CO-Adsorption beobachtet wird. Wie die  $\Delta\Phi$ -Ergebnisse zum System Gold/Rhenium zeigen, bewirkt die Deposition von Gold auf Rhenium nur eine leichte Zunahme der Austrittsarbeit von maximal 80 mV (Abb. 6.1.4). Demnach ist die elektronische Wechselwirkung zwischen diesen beiden Metallen recht gering. Es kommt nur in geringem Umfang zu einem Ladungstransfer von Rhenium auf Gold. Die Rückbindung zum CO-Molekül von Rhenium-Atomen, die Goldatomen direkt benachbart sind, sollte demnach nicht viel anders sein, als von Re-Atomen auf der reinen Re-Fläche. Diese Tatsache erklärt den geringen Einfluss von Gold auf die CO-Adsorption bei unserem System. Wenn überhaupt, sollte eine etwas geringere Adsorptionsenergie als auf reinem Re beobachtet werden. Die Ergebnisse unserer TD-Experimente bestätigen diese Annahme. Für das hier untersuchte Au/Re(0001)-System wurde eine geringfügige Abnahme der Desorptionsenergie der  $\alpha$ -Zustände von maximal 2 kJ/mol nach Deposition von einer Monolage Gold gefunden. Ähnlich verhält es sich auch bei den Systemen Cu/Ru(0001) ([VIC81], [CHR80], [ROD92]), Cu/Re(0001) [ROD92] und Au/Ru(0001) [HAR97], bei denen ebenfalls nur geringe elektronische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat angenommen werden und nur geringfügige Verschiebungen der Adsorptionsenergie beobachtet wurden.

#### 6.2.2.4.1.2 Einfluss von Gold auf die Dissoziation von CO

Die CO-TD-Spektren der bimetallichen getemperten Probe zeigen, dass durch zunehmende Goldbedeckung der  $\beta$ -Zustand, der auf die Dissoziation und anschließende Rekombination von CO auf der Re-Oberfläche zurückgeführt wird, sehr stark abgeschwächt wird (Abb. 6.2.18). Bereits nach sehr kleinen Au-Bedeckungen (0,08 ML) ist dieser Zustand fast vollständig unterdrückt und kaum noch vom Untergrundsignal unterscheidbar. Anscheinend ist Gold für die starke Abnahme des Dissoziationsprozesses verantwortlich.

Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, wird der dissoziative Prozess durch Defekte auf der Oberfläche, wie z.B. auch Stufenkanten begünstigt. Diese Stufenkanten stellen auf Grund der höheren Koordination auch bevorzugte Adsorptionsplätze für die Metallatome dar. Bei ausreichend hohen Temperaturen können die Goldatome zu diesen günstigen Adsorptionsplätzen diffundieren. Wie bei ähnlichen bimetallichen Systemen beobachtet (Ag/Re(0001) [PAR96/97], Cu/Re(0001) [Kap.6.3]), führt vermutlich auch bei unserem Au/Re-System eine Temperaturerhöhung zu einer überwiegend heterogenen Keimbildung an den Stufenkanten bis diese bereits für sehr niedrige Au-Bedeckungen vollständig von Gold dekoriert sind. Es werden also die Adsorptionsplätze, an denen CO bevorzugt dissoziiert, durch die Goldatome deaktiviert und damit die Dissoziation von CO so stark unterdrückt.

Entsprechend diesen Überlegungen sollten auch andere Adsorbate (wie z. B. Cu und Ag) einen derartigen Effekt bewirken.

Beim vergleichbaren Cu/Re(0001)-System [He90] zeigen die CO-TD-Spektren von der bimetallischen Oberfläche bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Cu}} = 0,8$  ML einen deutlich ausgeprägten  $\beta$ -Zustand. Allerdings wurde bei diesem System der Kupferfilm bei 115 K präpariert. Wie wir aber festgestellt haben, ist die Intensität des  $\beta$ -Zustandes sehr von der Beschaffenheit des Metallfilms, also von der Temperatur bei der die Probe getempert wurde und natürlich der Temperzeit abhängig. Nur wenn dem System ausreichend thermische Energie zugeführt wird, können die Adatome diffundieren und die Stufenkanten dekorieren.

#### 6.2.2.4.2 Adsorption von Kohlenmonoxid auf Gold

Nach Adsorption bei 100 K werden neben den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zuständen je nach Präparationsbedingungen und CO-Belegungen ein bis drei weitere  $\gamma$ -Zustände im Tieftemperaturbereich zwischen 100 K und 270 K beobachtet, die auf die Wechselwirkung von CO mit Goldpartikeln zurückzuführen sind. Während man für die ungetemperte Probe nur einen  $\gamma$ -Zustand erhält, kommt es durch Tempern zu einer Aufspaltung. Im Gegensatz dazu wurden auf der bimetallischen Au/Ru(0001)-Oberfläche [HAR87] nach Adsorption bei  $T_{\text{ads}} = 110$  K keine weiteren durch Wechselwirkung von CO mit Gold- bzw. gemischten Au/Ru-Plätzen induzierten Adsorptionszustände gefunden. Anders ist es hingegen bei den Systemen Cu/Ru(0001) ([VIC81], [KNE99]), Cu/Re(0001) [He90], Ag/Ru(0001) [LEN91/93], Ag/Ru(100) [PEE85] und Cu/Rh(110) [JIA91], bei denen zum Teil mehrere durch das Adsorbat hervorgerufene Tieftemperaturzustände auftraten.

Outka und Madix [OUT87], die die Wechselwirkung von CO auf Au(110)-(1x2) oberhalb von 125 K untersuchten, fanden keinen Hinweis für CO-Adsorption in diesem Temperaturbereich. Hingegen konnte Gottfried [GOT03/1/2], der die CO-Adsorption auf dieser Oberfläche ausführlich studierte, neben drei weiteren physisorbierten Zuständen im Tieftemperaturbereich einen chemisorbierten Zustand im Temperaturbereich zwischen 75 K und 180 K mit einem Desorptionsmaximum von 145 K nachweisen. Gottfried [GOT03/1/2] zeigte in seinen Experimenten auch, dass CO bei höheren Temperaturen adsorbieren kann, wenn die Oberfläche eine Vielzahl von Defekten aufweist. So beobachtete er CO-Adsorptionszustände noch bei 184 K und 230 K nach Ionenbeschuss der Au(110)-(1x2)-Oberfläche. Durch Heizen der Probe heilen die Defekte aus und die Desorptionsmaxima verschieben sich wieder zu tiefen Temperaturen. Dementsprechend sollte die CO-Au-Wechselwirkung auf einer stark gestuften Goldoberfläche stärker sein. Tatsächlich fanden Ruggiero und Hollins auf der Au(332)-Oberfläche [RUG96] zwei Zustände mit Desorptionsmaxima bei 140 K und 185 K. Die Desorptionsmaxima, der von uns auf der bimetallischen Au/Re(0001)-Oberfläche beobachteten  $\gamma$ -Zustände  $\gamma_1$  und  $\gamma_3$ , mit  $T_{\text{max}}(\gamma_1) = 198$  K und  $T_{\text{max}}(\gamma_3) = 139$  K (Abb. 6.2.18) sind mit diesen vergleichbar. Auf Grund dessen können wir davon ausgehen, dass die  $\gamma$ -Zustände auf die Wechselwirkung von CO mit Gold zurückzuführen sind.

Entsprechend den vorangegangenen Überlegungen muss der Goldfilm unserer bimetallischen Probe eine Vielzahl von strukturellen Defekten aufweisen. Ähnlich argumentieren auch

Vickermann et al. [VIC81]. Sie fanden beim System CO/Cu/Ru(0001) CO-Cu-Bindungszustände, die um 20 K – 40 K höher lagen als auf reinem Cu(111) [HOL79/80]. Für große Goldvorbedeckungen ( $\Theta_{\text{Au}} = 5 \text{ ML}$ ) verschwindet die Aufspaltung der einzelnen  $\gamma$ -Zustände und die Intensität dieser Signale nimmt ab. Wir schließen daraus, dass sich diese Zustände zu noch tieferen Temperaturen verschieben. Eine Untersuchung im Temperaturbereich unter 100 K war uns leider experimentell nicht möglich. Aber wir vermuten, dass sich bei hohen Goldbedeckungen ein relativ glatter Au-Film bildet, der nur noch eine geringe Zahl an Defekten aufweist.

In wie weit jetzt elektronische Effekte für die stärkere Wechselwirkung von CO mit Gold auf der bimetallichen Oberfläche Au/Re(0001)-Oberfläche verantwortlich sind, können wir auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse nicht feststellen. Weitere Messungen im Tieftemperaturbereich insbesondere UPS-Messungen sind dafür notwendig.