

## 5 Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

In diesem Kapitel werden die Meßergebnisse der Rhodiumadsorption auf der HOPG - Oberfläche vorgestellt.

Zunächst erfolgt die Charakterisierung der reinen Graphitoberfläche einschließlich ihrer möglicher präparationsbedingter Defekte, die mit dem STM beobachtet werden konnten. Danach sollen die Ergebnisse in der Reihenfolge der STM -, XPS - und UPS - Untersuchungen, präsentiert werden.

### 5.1 Der Graphit - Kristall

In der Natur kommt Kohlenstoff in zwei kristallinen monotropen Modifikationen vor; dem Graphit und dem Diamanten. Eine dritte allotrope, allerdings molekulare Form des Kohlenstoffs bilden die Fullerene, deren Entdeckung 1985 gelang und deren Struktur fünf Jahre später aufgeklärt wurde [Kro92].

Graphit besteht aus übereinandergelagerten, durch schwache van-der-Waals Kräfte zusammengehaltene Schichten, die aus „kondensierten“ Sechsringen aufgebaut sind. Die schwache Bindung zwischen den Schichten ist Grund für die leichte Spaltbarkeit längs der Ebenen und erklärt die Weichheit des Materials. Die Planarität der Sechsringe resultiert aus der  $sp^2$  - Hybridisierung des Kohlenstoffs, der drei starke lokalisierte  $\sigma$  - Bindungen zu den Nachbaratomen in der Ebene ausbildet. Die „vierten“ Valenzelektronen sind in delokalisierten  $\pi$  - Molekülorbitalen untergebracht, die aus den senkrecht zur Sechsringebene stehenden  $p_z$  - Atomorbitalen des Kohlenstoffs aufgebaut sind. Der Bindungsabstand zweier nächster Nachbarn ist deshalb gegenüber der C-C - Einfachbindung (1.54 Å) mit 1.42 Å verkürzt. Die Gitterkonstante innerhalb einer Ebene beträgt 2.46 Å. Die Schichtstruktur des Graphits ist in Abb. 23 dargestellt.

Die einzelnen Schichten haben einen Abstand von 3.354 Å und sind so gegeneinander verschoben, daß sich die Stapelfolge ABABAB.... ergibt ( $\alpha$  - Graphit). Die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene, die aus dieser Stapelfolge resultiert, beläuft sich auf 6.70 Å (doppelter Schichtabstand).

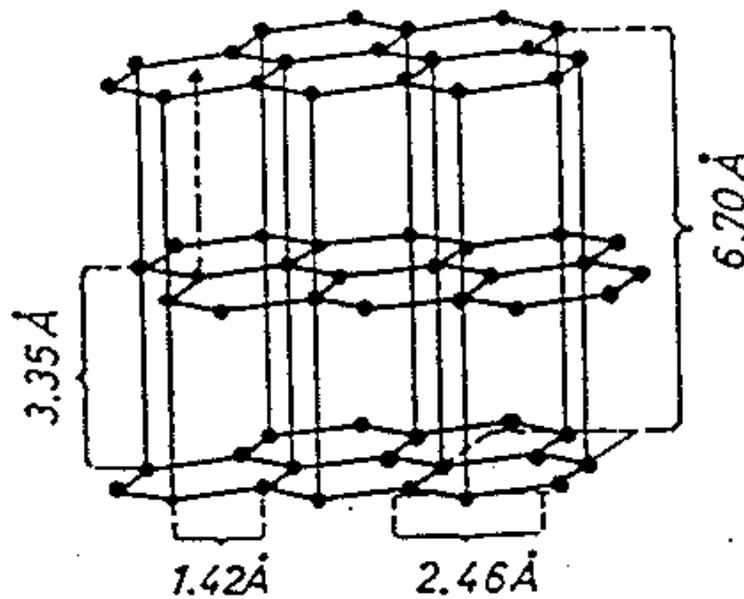


Abbildung 23: Schematische Darstellung der ABA – Stapelfolge im hexagonalen Graphit

Eine zweite rhomboedrische Form des Graphits mit der Stapelfolge ABCABC... macht einen Anteil von 10 - 15% im natürlichen Graphit aus ( $\beta$  - Graphit). Da er nur sehr schwer von der hexagonalen zu separieren ist, wird er kaum für Untersuchungen verwendet.

In Tabelle 1. sind die physikalischen und kristallographischen Parameter sowohl für das  $\alpha$  - Graphit als auch für das Rhodium zusammengestellt.

Aus der Stapelfolge ABA.. folgen zwei nicht - äquivalente Bindungsplätze  $\alpha$  und  $\beta$  des Kohlenstoffs. Ein Kohlenstoffatom ( $\alpha$ ) besitzt einen direkten Nachbarn in der darunterliegenden Schicht, während ein anderes Kohlenstoffatom ( $\beta$ ) über dem Zentrum des Sechsrings der nächst tieferliegenden Schicht lokalisiert ist.

Natürlich vorkommende Graphitkristalle sind nur von geringer Größe, so daß für Oberflächenuntersuchungen mit dem STM hochorientierter pyrolytischer Graphit (*highly orientated pyrolytic graphite*, HOPG) eingesetzt wird. Er wird durch thermische Zersetzung von Hydrocarbonaten hergestellt [Moo87].

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Das polykristalline Material besitzt eine hexagonale Struktur und eine Korngröße von 3 - 10  $\mu\text{m}$ . Der Fehlordnungswinkel liegt meist unter  $2^\circ$ , d.h. die Ebenen sind nur wenig gegeneinander verkippt.

	<b>Graphit</b>	<b>Rh</b>
Struktur	hexagonal	fcc (111)
a [ $\text{\AA}$ ]	2.4614	3.8031
c [ $\text{\AA}$ ]	6.7014	-
Stufenhöhe $\Delta$ [ $\text{\AA}$ ]	3.35	2.1957
NN-Abstand [ $\text{\AA}$ ]	1.42	2.6892
Lin. <i>misfit</i> bez. auf C-NN	-	+89.38%
Flächenatomdichte [ $\text{cm}^{-2}$ ]	-	$1.597 \times 10^{15}$
Schmelzpunkt [K]	$4100 \pm 100$ (bei 9 kbar)	2238
Siedepunkt [K]	-	4000
Freie OF-Energie $\sigma^0$ [ $\text{J cm}^{-2}$ ]	-	2.75

*Tabelle 1 Physikalische und kristallographische Eigenschaften von  $\alpha$ -Graphit und Rhodium. Die kristallographischen Daten sind [DAn67], die Phasenumwandlungstemperaturen [Gre88] und die Oberflächenenergien [Mie80] entnommen*

Die leichte Präparation (durch Abziehen der obersten Graphitschichten mit einem Klebestreifen) und seine überwiegende Inertheit gegenüber chemischen Reaktionen macht Graphit zu dem am häufigsten benutzten Trägermaterial für Metallfilmuntersuchungen und zur Standardprobe für STM - Experimente überhaupt.

Trotzdem ist die Interpretation der STM - Bilder des Graphits nicht einheitlich, und es gibt immer noch neue Entdeckungen im Verständnis der Abbildungsmodi zu machen. Abb. 24 zeigt einen atomar aufgelösten Bereich einer Graphitoberfläche in drei unterschiedlich gewählten Ausschnitten.

Die erste atomare Auflösung einer Graphitoberfläche gelang 1986 Binnig et al. [Bin86] sowie Park und Quate im gleichen Jahr [Prk86]. Sie stellten fest, daß zwischen den beiden nicht - äquivalenten Kohlenstoffatomen unterschieden werden kann. Der mittlere Abstand zwischen den Maxima in einer STM - Aufnahme beträgt  $2.5 \text{ \AA}$ , was darauf hinweist, daß nur jedes zweite Kohlenstoffatom als Erhebung abgebildet wird. Theoretische Arbeiten zeigen, daß sich die Strommaxima in simulierten STM - Bildern an den  $\beta$  - Bindungsplätzen konzentrieren, die Minima dagegen in den Zentren der Sechsringe [Tsu91], [Tom87, 88], [Bat87].

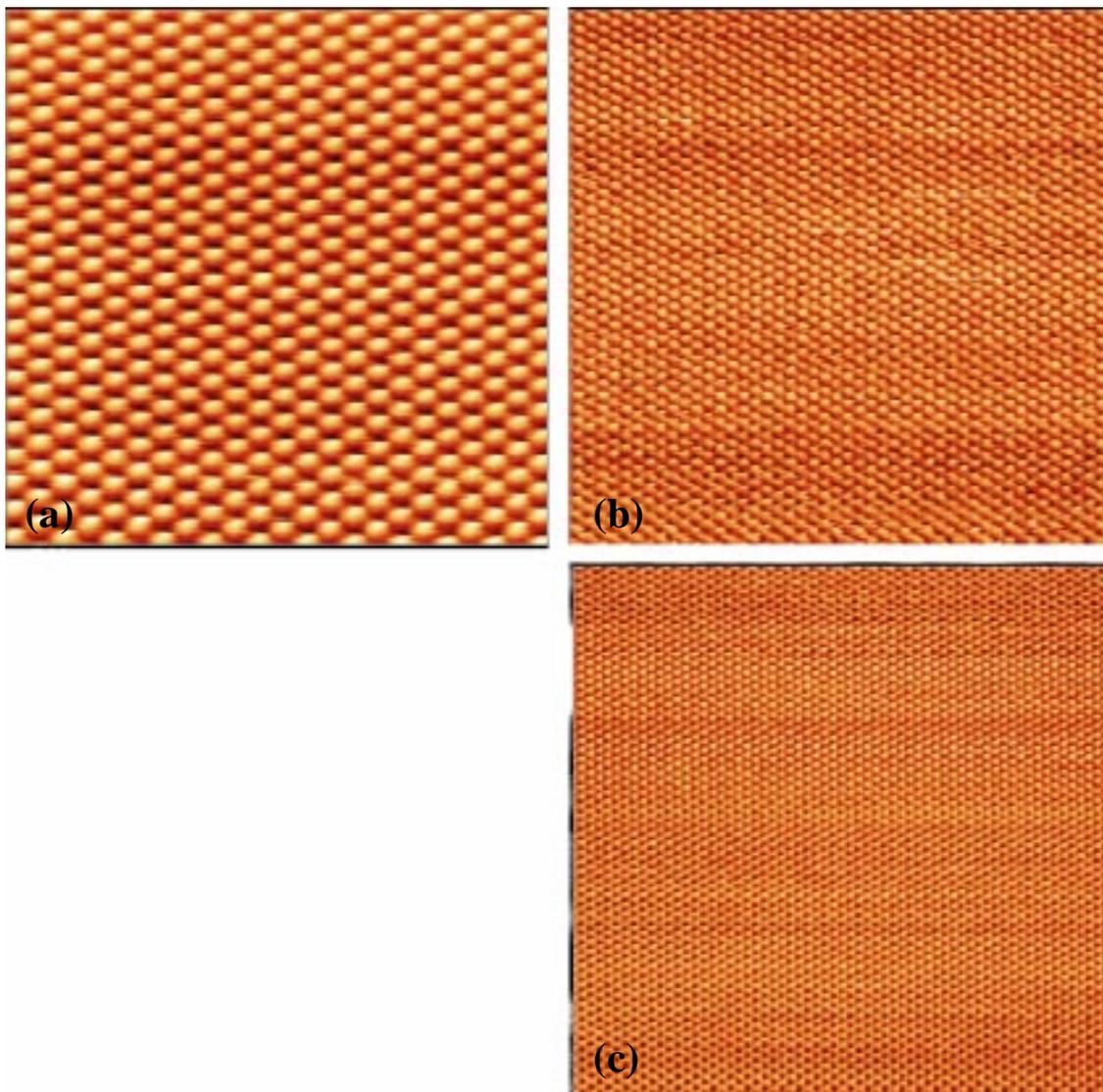


Abbildung 24: Abbildung der reinen Graphitoberfläche atomar aufgelöst in Ausschnitten von (a)  $44 \text{ \AA} \times 44 \text{ \AA}$  ( $I = 3.0 \text{ nA}$ ,  $U = 49 \text{ mV}$ ), (b)  $59 \text{ \AA} \times 59 \text{ \AA}$  ( $I = 2.52 \text{ nA}$ ,  $U = 49 \text{ mV}$ ), (c)  $117 \text{ \AA} \times 117 \text{ \AA}$  ( $I = 2.52 \text{ nA}$ ,  $U = 49 \text{ mV}$ )

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Deshalb wird nicht das Honigwabemuster des Graphits abgebildet, sondern eine Anordnung der Oberfläche mit dreizähliger Symmetrie (siehe Abb. 24).

Die Tatsache, daß der Strom an den  $\beta$  - Plätzen verstärkt wird, kann mit Hilfe der elektronischen Struktur des Graphits erklärt werden. Graphit besitzt vier  $\pi$  - Bänder nahe der Fermi - Kante. Die Fermi - Kante selbst wird aber hauptsächlich aus den zwei Bändern gebildet, die aus den 2p - Orbitalen der  $\beta$  - Kohlenstoffatome aufgebaut werden. Das STM zeigt demnach kein authentisches Abbild der atomaren Struktur des Graphits, ist aber von dessen lokaler elektronischen Zustandsdichte abhängig.

Neben der Asymmetrie der Kohlenstoffbindungsplätze wurde eine starke Abhängigkeit der Oberflächenkorrugation im STM - Bild von der Tunnelspannung festgestellt. Diese nimmt mit Erhöhung der Spannung ab. Die gemessenen Korrugationen betragen häufig 2 - 8 Å. Soler et al. [Sol86] führt diese großen Korrugationen auf elastische Deformationen der Graphitoberfläche durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zurück. Dies ist ein Hinweis darauf, daß nicht die lokale elektronische Zustandsdichte allein, sondern auch die Spitzen - Probe - Wechselwirkung für das STM - Bild entscheidend ist. Auf weichen Trägermaterialien ist diese von besonderer Bedeutung für die theoretischen Berechnung zur Simulation der STM - Bilder. Das Bild zweier separater paralleler Elektroden kann hier nicht mehr ausreichen (s. Kap. 2.1), wegen des möglichen Punktkontaktes zwischen Spitze und Probe und der daraus resultierenden Möglichkeit neuer spitzeninduzierter elektronischer Zustände [Cir90].

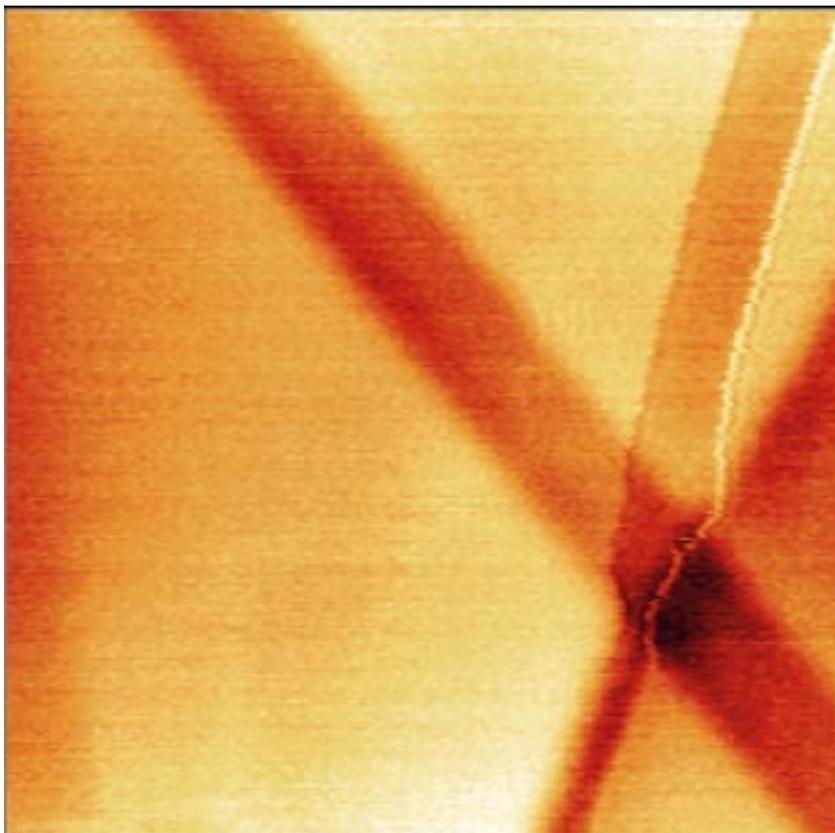
Zusätzlich zu der Asymmetrie der Kohlenstoffplätze sowie dem Phänomen der extrem hohen Korrugation wurden bei der Untersuchung von Defekten auf HOPG - Oberflächen elektronische Überstrukturen in der Nähe der Defekte beobachtet. Strukturen mit weitreichender Periodizität weisen nach Takeuchi et al. [Tak97] auf Oberflächenrekonstruktionen, d.h. auf elektronische Effekte, hin. Es treten aber auch nicht elektronisch bedingte Überstrukturen auf. So fanden Lyding und Hubacek [Lyd90] hexagonale Moiré - Muster mit Gitterkonstanten von 4, 10 oder 110 Å. Ursache hierfür könnte eine Rotation der obersten Graphitschicht gegen die zweite Lage sein.

Für ein weiteres Studium der Anomalien in der Darstellung der Graphitoberfläche durch das STM sei auf Arbeiten von Güntherodt und Wiesendanger [Gün94], Mizes und Foster [Miz89] sowie von Valenzuela - Benavides [Val95] verwiesen.

Die Schichtstruktur des Graphits führt zu einer starken Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften. So findet die metallische Leitfähigkeit ausschließlich über die delokalisierten

Elektronen parallel zu den Kohlenstoffschichten statt. Wie bereits erwähnt wird die durch die schwache van-der-Waals - Wechselwirkung zwischen den Schichten bedingte leichte Spaltbarkeit des Graphits bei der Probenpräparation ausgenutzt. Es können leicht Terrassengrößen von einigen  $(1000 \text{ \AA})^2$  hergestellt werden.

Die leichte Spaltbarkeit des Materials birgt jedoch die Gefahr, daß der Graphit nicht einheitlich abgezogen wird. Abb. 25 zeigt in einem Ausschnitt von  $(4459 \times 4459) \text{ \AA}^2$  die adsorbatfreie Oberfläche nach Abzug der obersten Graphitschichten mit Tesafilm. Die zwei sich kreuzenden Gräben besitzen eine Tiefe von  $8 \text{ \AA}$  (2 - 3 Graphitschichten), die Tiefe an ihrem Schnittpunkt liegt bei ca.  $12 \text{ \AA}$  ( $\sim 4$  Graphitschichten). Ähnliche Defekte wurden von Atamny et al. auf frisch präpariertem Graphit gefunden [Ata97].



*Abbildung 25: STM – Bild eines Oberflächendefektes der rhodiumfreien Graphitoberfläche in einem Ausschnitt von  $4459 \text{ \AA} \times 4459 \text{ \AA}$  ( $I = 3.0 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ )*

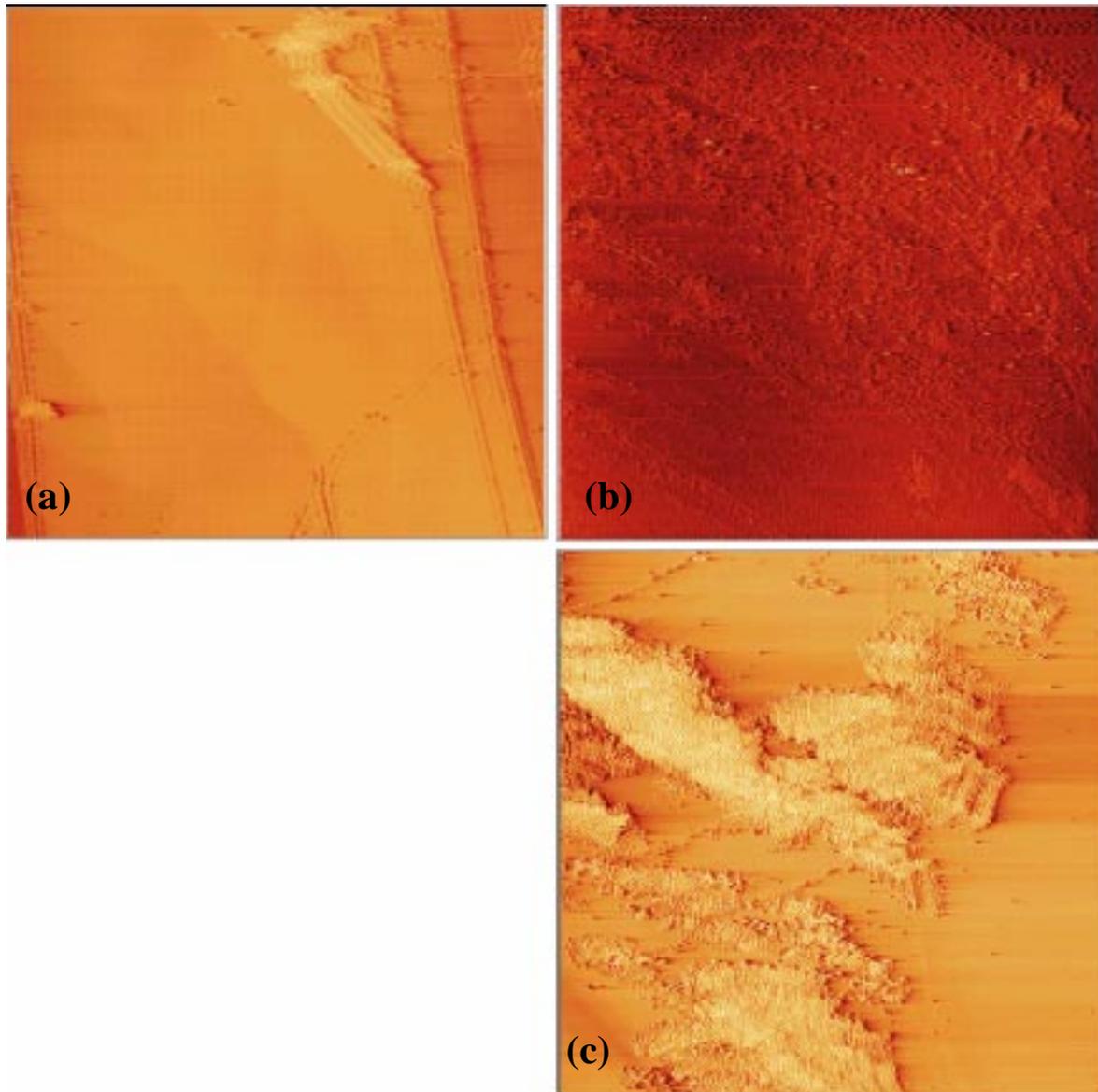


Abbildung 26: STM – Aufnahmen unterschiedlicher Defektstrukturen einer frisch gespaltenen Graphitoberfläche: (a)  $30000 \text{ \AA} \times 30000 \text{ \AA}$  ( $I = 3.0 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ ) (b)  $60000 \text{ \AA} \times 60000 \text{ \AA}$  ( $I = 3.0 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ ) (c)  $10600 \text{ \AA} \times 10600 \text{ \AA}$  ( $I = 3.0 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ )

Weitere Defekte, die auf die Präparation mit einem Klebestreifen zurückzuführen sind, werden in Abb. 26 gezeigt.

In Bild (a) sind mehrere Doppelstränge zu erkennen, die sich in voller Länge durch das Bild ziehen. Solche Stränge können die Identifikation und Deutung von kettenförmigen Adsorbatstrukturen erheblich erschweren und sind oft Grund für Fehldeutungen. Sie wurden ebenfalls bereits früher auf Graphit beobachtet [Cha91], [Sal90]. Auch Reste des verwendeten Klebstoffs und große Bruchstücke führen zu Defektstrukturen, wie in (b) und (c) zu sehen. Sie

werden auf der Oberfläche verteilt und können zu großflächigen Veränderungen führen, die diesen Bereich für Wachstumsuntersuchungen unbrauchbar machen.

Die Mannigfaltigkeit und Eigenart der Defektstrukturen auf der „reinen“ Graphitoberfläche bleibt weiterhin Gegenstand vieler Untersuchungen und Publikationen mit dem Ziel, mögliche Fehlinterpretationen auszuschließen.

## 5.2 Das Rh/Graphit - System

### 5.2.1 Die STM - Ergebnisse

Die STM - Aufnahme in Abb. 27 zeigt einen Ausschnitt der Graphitoberfläche von ( $87.7 \text{ \AA} \times 87.7 \text{ \AA}$ ) nach Deposition von  $6.2 \times 10^{14}$  Rhodiumatomen  $\text{cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur.

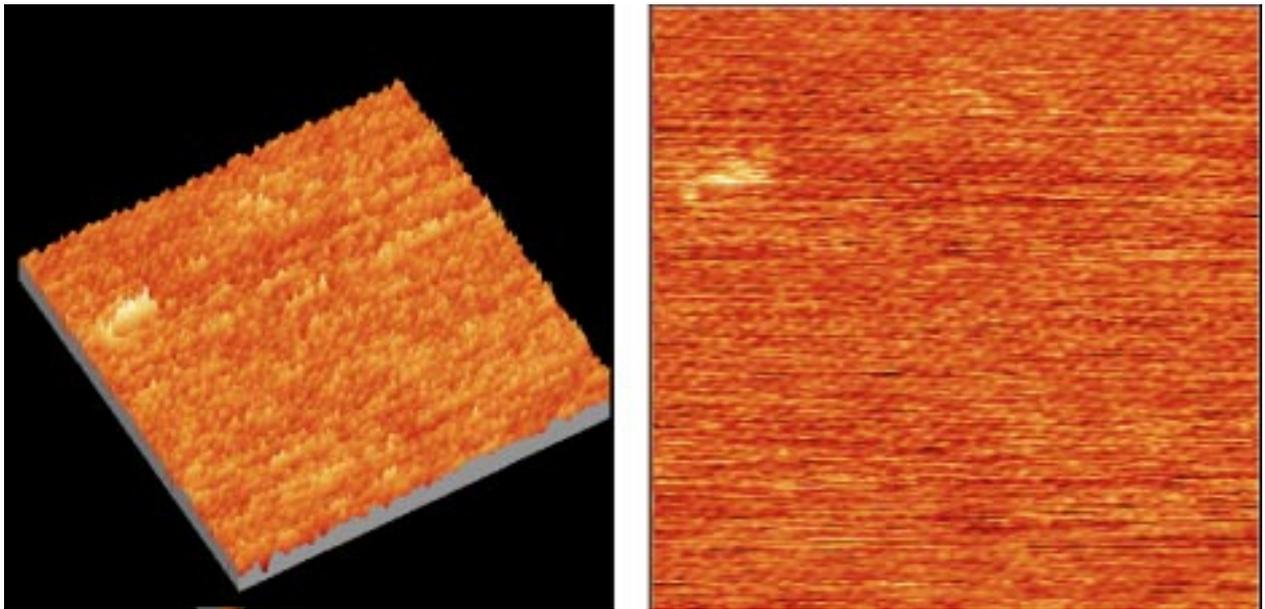


Abbildung 27: Rhodium auf Graphit nach Deposition von  $6.2 \times 10^{14}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  ( $\sim 0.16$  ML - Äquivalente) ( $87.7 \text{ \AA} \times 87.7 \text{ \AA}$ ,  $I = 2.52 \text{ nA}$ ,  $U = 35 \text{ mV}$ )

Dies entspricht, bei einer Aufdampftrate von  $3.4 \times 10^{11}$  Atomen  $\text{s}^{-1}$ , einer Bedeckung ( $\Theta$ ) von  $\sim 0.16$  Monolagen - Äquivalenten (ML - Äquivalenten). Da das Wachstum von Beginn der Rhodiumdeposition auf Graphit dreidimensional erfolgt, ist es sinnvoller von Monolagen - Äquivalenten zu sprechen. Die Bedeckungsangaben leiten sich, wie bereits beschrieben, aus den XPS - Daten ab, da wegen des 3D - Wachstums die STM - Bilder nicht dafür geeignet sind. Die Angaben berücksichtigen nicht die spezielle Aufdampfgeometrie und die Entfernung der Aufdampfquelle zur Probe. Um den Streuwinkel der Rhodiumquelle möglichst klein zu halten wurde mit einem speziell angefertigten Fokus gearbeitet, dessen Öffnungsquerschnitt geringfügig kleiner als der Probendurchmesser war.

Im oberen Bild ist die Graphitoberfläche atomar aufgelöst, während der Rhodiumcluster am linken oberen Bildrand nur sehr verschwommen abgebildet werden konnte. Deshalb wurde ein 3D - Höhenprofil angerfertigt, in dem der Cluster deutlich aus der Unterlage herausragt. Sein Volumen beträgt  $(15.0 \text{ \AA} \times 4.0 \text{ \AA} \times 5.0 \text{ \AA})$ , d.h. er besteht aus ca. 28 Rhodiumatomen, was etwa der Höhe zweier dicht gepackter Rhodiumschichten entspricht. Der Fehler in der absoluten Höhenangabe beträgt  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  und wurde aus Messungen bei gleicher Bedeckung an den Rhodiumclustern und -inseln als Mittelwert ermittelt. Nach Ciraci et al. und Winterlin et al. ist dieser relativ hohe Fehler überwiegend auf elektronische Wechselwirkungen und „variable“ Kräfte zwischen Tunnelspitze und Oberfläche zurückzuführen [Cir90], [Win89]. Dieser Fehler ist unabhängig von den Tunnelparametern, sondern ist Resultat geringer Änderungen im Zustand der Spitze.

Die frühe Agglomeration des Rhodiums setzt sich weiter fort und führt zu einer zunächst stetigen Zunahme der Clusterhöhe. Zu sehen ist dies in der nächsten Abbildung (Abb. 28).

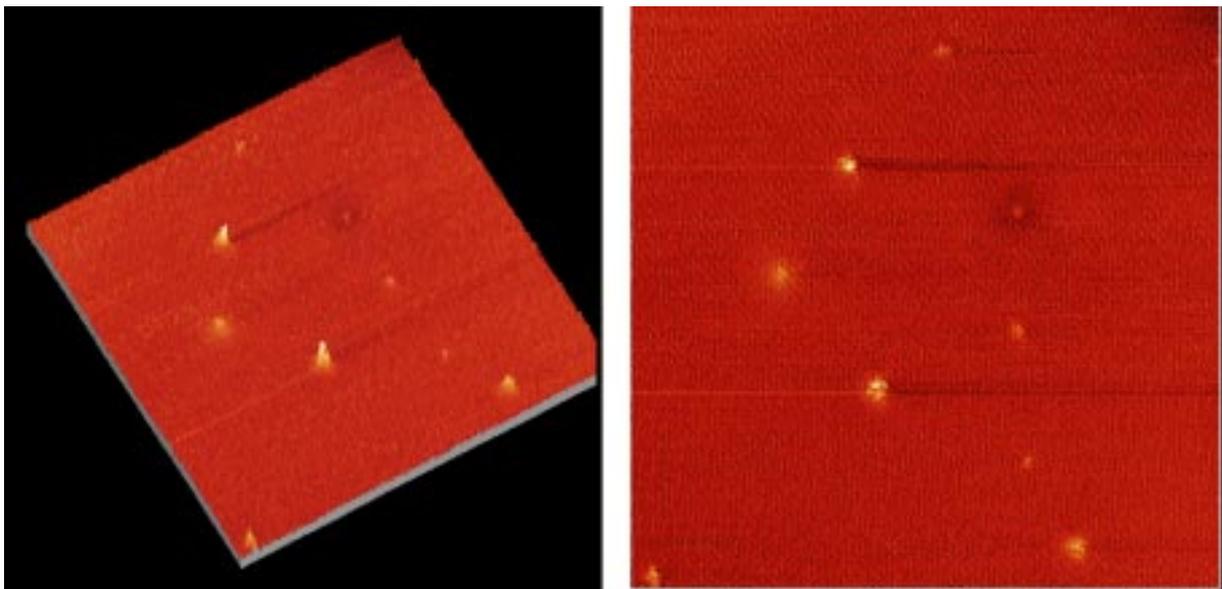


Abbildung 28: Rhodium auf Graphit bei einer Bedeckung  $1.2 \times 10^{15} \text{ Atomen cm}^{-2}$  ( $\sim 0.3 \text{ ML}$  - Äquivalente) in einem Ausschnitt von  $671 \text{ \AA} \times 671 \text{ \AA}$  ( $I = 3.01 \text{ nA}$ ,  $U = 59 \text{ mV}$ )

Sie zeigt einen größeren Ausschnitt von  $(671 \text{ \AA} \times 671 \text{ \AA})$  bei  $\Theta = 0.3 \text{ ML}$  - Äquivalenten ( $1.2 \times 10^{15} \text{ Atome cm}^{-2}$ ). Auch hier wurde zur besseren Veranschaulichung der starken Zunahme der Inselhöhe eine dreidimensionale Darstellung gewählt. Die Höhe der schwächeren hellen Bereiche liegt bei  $9 \text{ \AA}$  ( $\sim 4$  Rhodiumschichten), die der helleren bei  $30 \text{ \AA}$  ( $\sim 13$  Rhodium-

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

schichten). Auffällig ist die Säulenform der Rhodiuminseln in diesem Stadium ihres Wachstums, deren Breite sich im Durchschnitt auf ca. 6 Å beläuft. Die Cluster bestehen damit aus 30 bis 106 Atomen.

Wie bereits im ersten Unterkapitel beschrieben, zeigt die Graphitoberfläche zahlreiche Defektformen, die Einfluß auf das Filmwachstum und den Nukleationsprozeß des Rhodiums nehmen können. Eine Rhodiumnukleation an einem dieser Defekte, nach Deposition von knapp einer Monolage (0.94 ML - Äquivalenten oder  $3.7 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$ ), ist in Abb. 29 gezeigt.

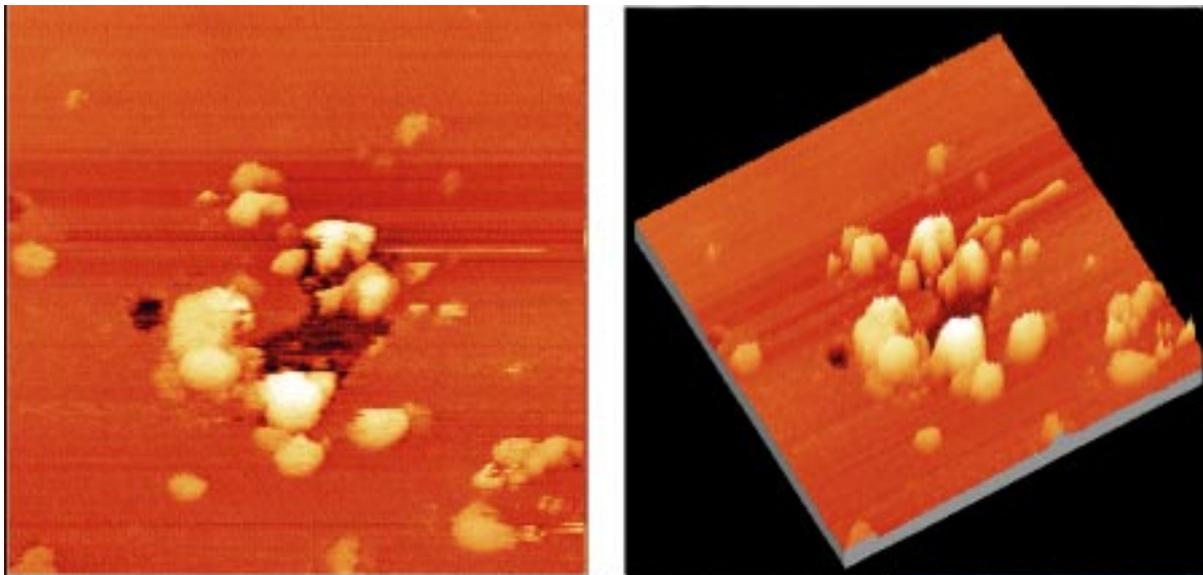


Abbildung 29: Defektnukleation nach Deposition von  $3.7 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  ( $\sim 0.94$  ML – Äquivalente) in einem Oberflächenausschnitt von  $1169 \text{ \AA} \times 1169 \text{ \AA}$ ,  $I = 3.58 \text{ nA}$ ,  $U = 35 \text{ mV}$ )

Die Grabentiefe des Defektes beträgt  $37 \text{ \AA}$ , was der Höhe von 11 Graphitschichten entspricht, die während des Abziehvorgangs mit dem Tesafilm herausgebrochen sein müssen. Die Agglomerathöhe der hellen Cluster beträgt  $48 \text{ \AA}$  bzw.  $63 \text{ \AA}$  und ihre Ausdehnung  $235 \text{ \AA}$  und  $193 \text{ \AA}$ . Die weniger intensiven Partikel direkt am Rande des Defekts sind bis zu  $48 \text{ \AA}$  hoch und  $112 \text{ \AA}$  lang. Die 3D - Darstellung zeigt die stark verrundete Form der Rhodiumcluster und gleichzeitig die Fortführung des ausgeprägten dreidimensionalen Wachstums. Die starke Dekorierung des Defektes zeigt auch die Präferenz der Rhodiumatome, solche Störungen innerhalb der Oberflächentopographie als Ort der heterogenen Keimbildung zu nutzen.

Diese Bevorzugung lässt sich auch mit der nächsten Abbildung (Abb. 30) bei gleicher Bedekung wie in Abb. 29 belegen.

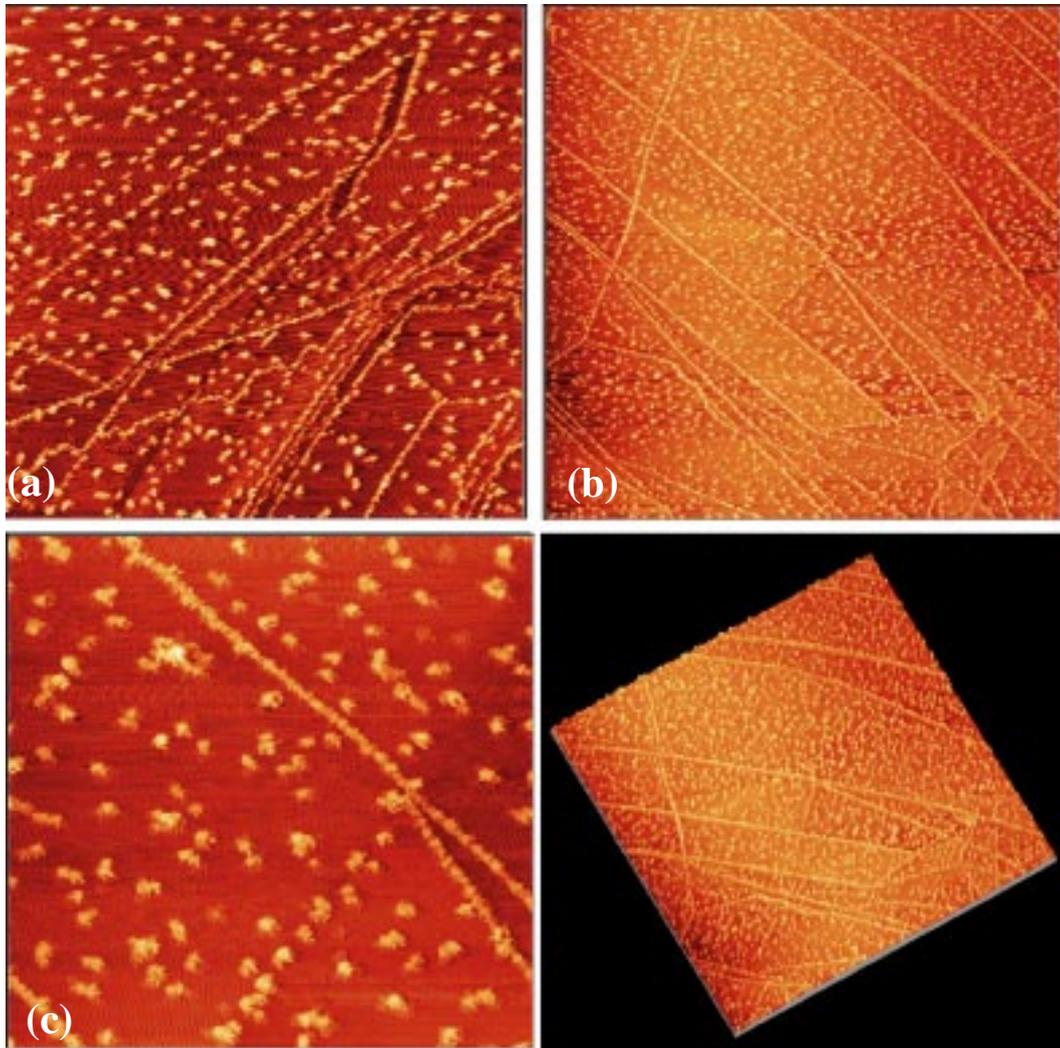


Abbildung 30: STM – Aufnahmen nach Deposition von  $3.7 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  ( $\sim 0.94$  ML – Äquivalente) Oberflächenausschnitten von (a)  $20000 \text{ \AA} \times 20000 \text{ \AA}$  ( $I = 2.54 \text{ nA}$ ,  $U = 42 \text{ mV}$ ), (b)  $51048 \text{ \AA} \times 51048 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ ), (c)  $10731 \text{ \AA} \times 10731 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$ )

Sie zeigt drei Übersichtsbilder in Ausschnitten von ( $5.1 \mu\text{m} \times 5.1 \mu\text{m}$ ), ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) und ( $1.1 \mu\text{m} \times 1.1 \mu\text{m}$ ). In allen Bildern sind die Stufen der Graphitoberfläche mit Rhodium dekoriert. In (Abb. 30 a) verlaufen die Terrassen nicht parallel, vielmehr kreuzen sie sich, stehen orthogonal aufeinander oder verzweigen sich, wie in Abb. 30 c). Im oberen rechten Bildabschnitt von Abb. 30 a) befindet sich ein Doppelstrang, in b) sind über mehrere tausend  $\text{\AA}$  Gra-

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

phitschichten aus der Oberfläche herausgebrochen worden, so daß sich Gräben einer Tiefe von 30 - 40 Å (~ 13 - 17 Graphitschichten) gebildet haben. Insgesamt zeigen die Bilder die Inhomogenität und Defektdichte des Graphits nach seiner Präparation. Die Inselhöhe beträgt 105 bis maximal 210 Å (31 bis 63 Rhodiumatomlagen), die Cluster zeigen noch keine Tendenz zur Koaleszenz, und sie sind statistisch auf den Terrassenflächen verteilt. Die Inseln sind nicht mehr so kompakt und säulenartig wie in Abb. 28 und zeigen ein stärkeres Breitenwachstum.

Bei weiterer Erhöhung der Rhodiumbedeckung nehmen die Inseln dendritische Form an ( $\Theta = 1.65 \text{ ML} - \text{Äquivalente}$ ,  $6.3 \times 10^{15} \text{ Rh - Atome cm}^{-2}$ ). Abb. 31 bildet zwei Ausschnitte von  $7500 \text{ Å} \times 7500 \text{ Å}$  und  $2650 \text{ Å} \times 2650 \text{ Å}$  ab.

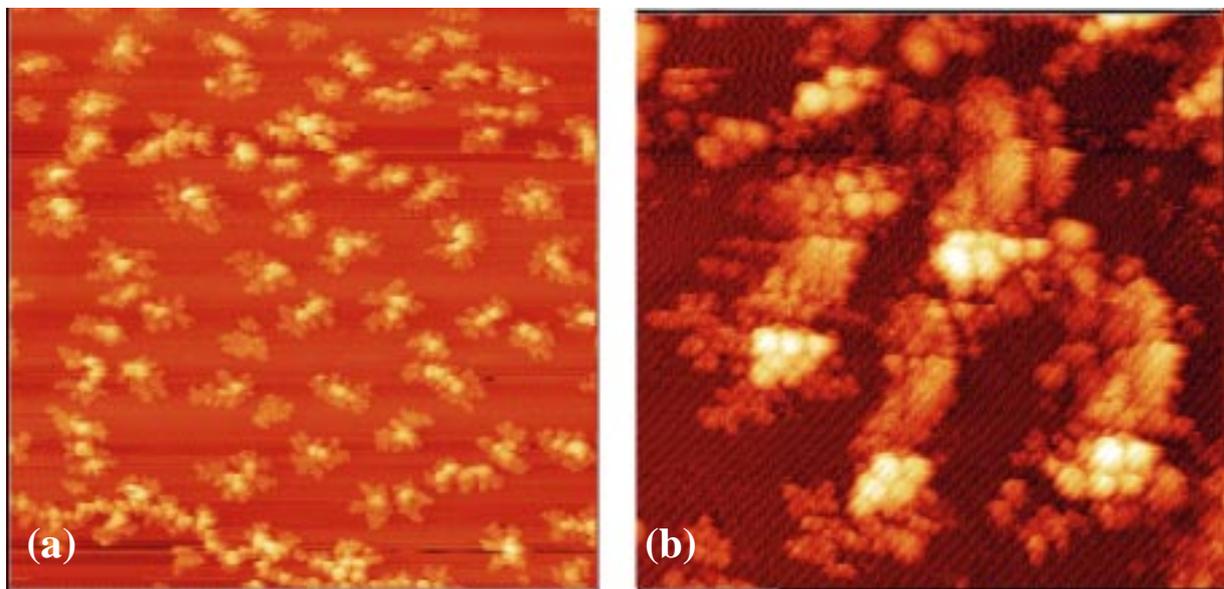


Abbildung 31: Zwei STM – Aufnahmen nach der Deposition von  $6.3 \times 10^{15} \text{ Rh - Atomen cm}^{-2}$  (~1.65 ML – Äquivalente): (a)  $7500 \text{ Å} \times 7500 \text{ Å}$  ( $I = 2.57 \text{ nA}$ ,  $U = 48 \text{ mV}$ ) (b)  $2652 \text{ Å} \times 2652 \text{ Å}$  ( $I = 0.91 \text{ nA}$ ,  $U = 48 \text{ mV}$ )

Als Maximum im Höhenprofil fast jeder Insel in a) befindet sich ein heller Fleck. Die Maxima sind durchschnittlich 160 Å (~70 Rhodiumschichten) hoch, die Dicke der Dendritenarme liegt zwischen 45 Å und 50 Å (~20 – 22 Rhodiumschichten). Im unteren Teil des Bildes a) formiert sich ein Rhodiumstrang aus scheinbar koaleszierenden Inseln, die wie die übrigen Inseln aus zwei im Höhenprofil unterscheidbaren Ebenen bestehen. Bild c) suggeriert, daß auf der ersten Clusterebene kugelförmige Rhodiumagglomerate liegen, deren Durchmesser 120 Å

bis  $240 \text{ \AA}$  betragen kann. Auch in diesem Ausschnitt verwachsen die benachbarten Inseln langsam miteinander.

Ein kugelförmiges dreigliedriges Rhodiumsegment wurde bei gleicher Bedeckung in Abb. 32 aufgenommen. Seine Länge beträgt  $362 \text{ \AA}$ , seine Höhe  $32 \text{ \AA}$  ( $\sim 14$  Rhodiumschichten), und das Höhenprofil unterstreicht den optischen Eindruck der runden Kontur der einzelne Segmentteile.

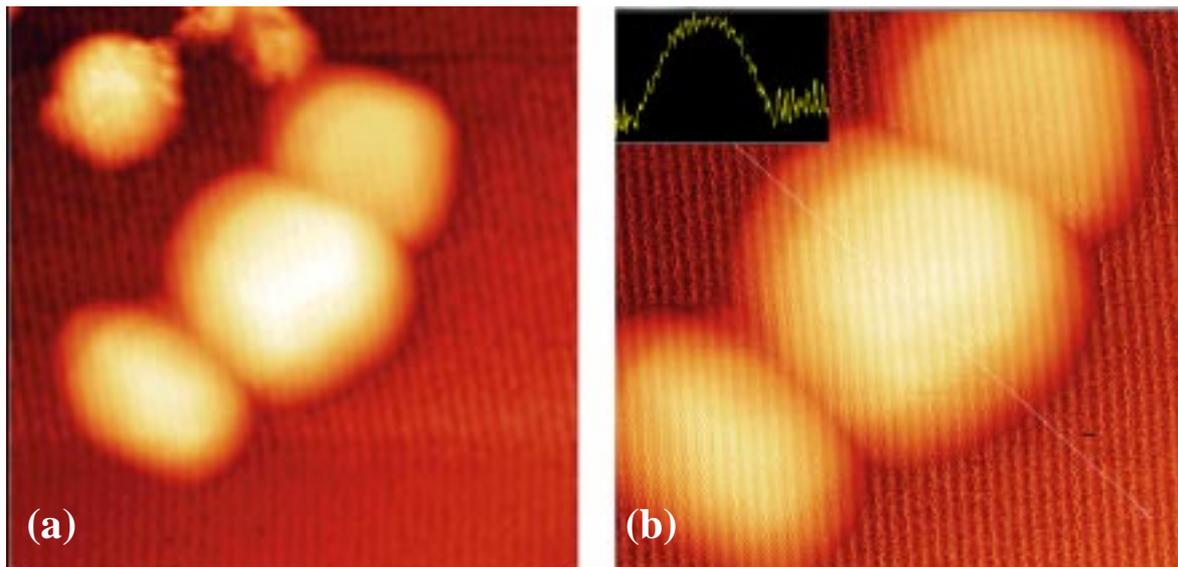
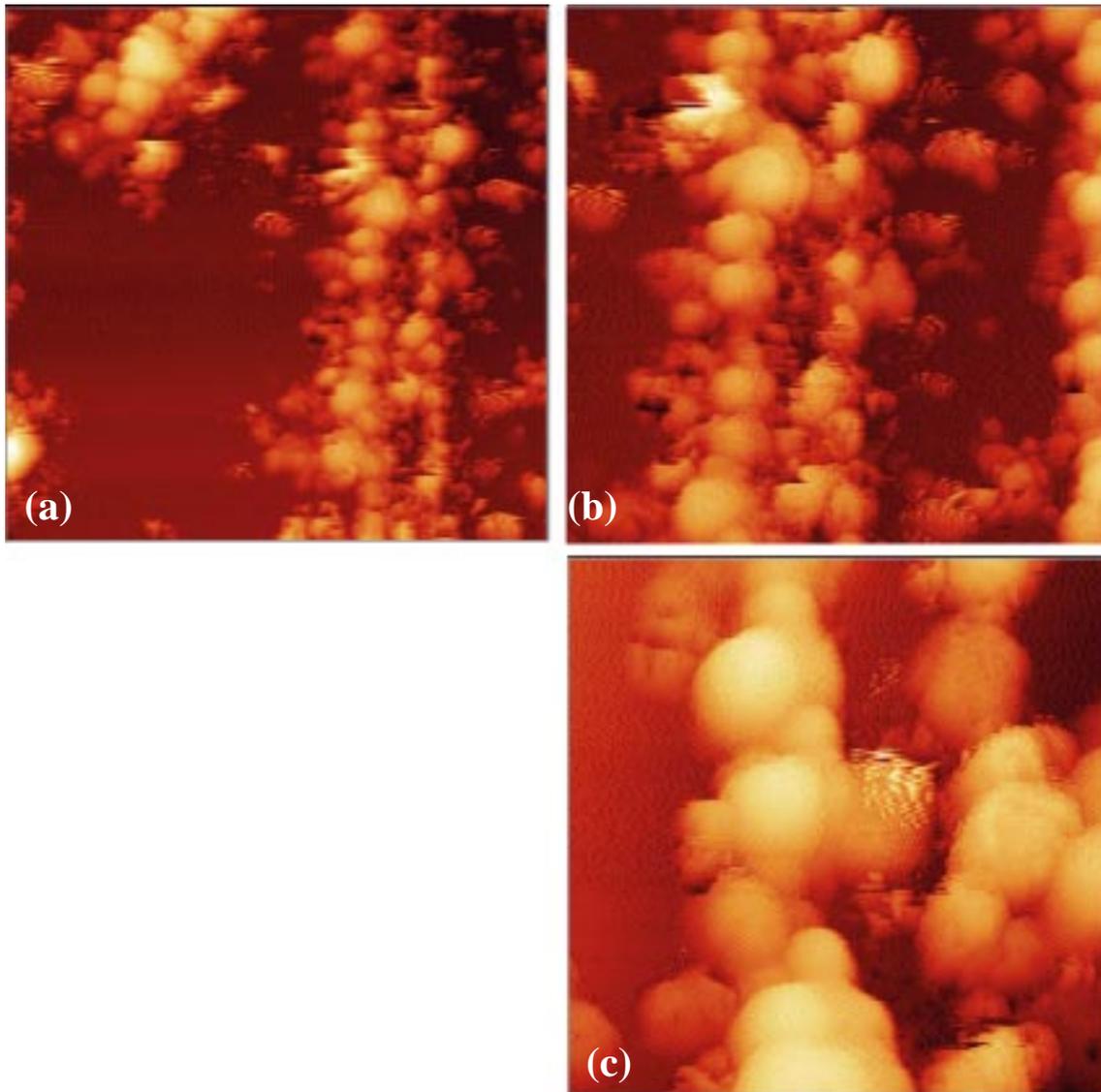


Abbildung 32: Detailaufnahme eines sequentierten Rhodiumagglomerats (a)  $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.64 \text{ nA}$ ,  $U = 58 \text{ mV}$  (b)  $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.64 \text{ nA}$ ,  $U = 58 \text{ mV}$ )

Die nächsten STM - Bilder zeigen einen Doppelstrang, der aus solchen kugelförmigen Agglomeraten aufgebaut ist (Abb. 33). Seine Breite beläuft sich auf  $240 \text{ \AA}$ , seine Höhe auf  $100 \text{ \AA}$  ( $\sim 43$  Rhodiumschichten). Der Oberflächenbereich zwischen beiden Strängen liegt um  $30 \text{ \AA}$  tiefer als die übrige Terrassenfläche.



*Abbildung 33: Darstellung eines Rhodiumdoppelstrangs, der aus kugelförmigen Agglomeraten aufgebaut ist, bei einer Bedeckung von  $6.3 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  ( $\sim 1.65$  ML - Äquivalente): (a)  $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 25 \text{ mV}$ ), (b)  $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 25 \text{ mV}$ ), (c)  $590 \text{ \AA} \times 590 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 24 \text{ mV}$ )*

Die maximale Bedeckung in dieser Meßreihe betrug  $(2.6 \pm 0.2 \text{ ML} - \text{Äquivalente})$ , was einer Anzahl von  $1 \times 10^{16}$  Rhodiumatomen  $\text{cm}^{-2}$  entspricht. Abb. 34 zeigt einen weiteren Doppelstrang in der Nähe einer Graphitstufe, deren Höhe  $45 \text{ \AA}$  ( $\sim 20$  Rhodiumschichten) beträgt. Im Unterschied zu dem Doppelstrang in Abb. 33 wachsen seitlich Rhodiumarme auf die Terrasse heraus. Die Höhe des Stranges ist  $160 \text{ \AA}$  ( $\sim 70$  Rhodiumschichten), gemessen an den hellen Maxima auf den Rhodiumkugeln. Die seitlichen Arme sind  $\sim 45 \text{ \AA}$  hoch, vergleichbar der Höhe der Dendritenarme der Rhodiuminseln auf der Terrasse. Sie betragen  $40 - 65 \text{ \AA}$ , wie in Bild

c) zu sehen. Die Inselmaxima liegen bei 120 - 160 Å, in seltenen Fällen werden auch Maxima von 265 Å gemessen.

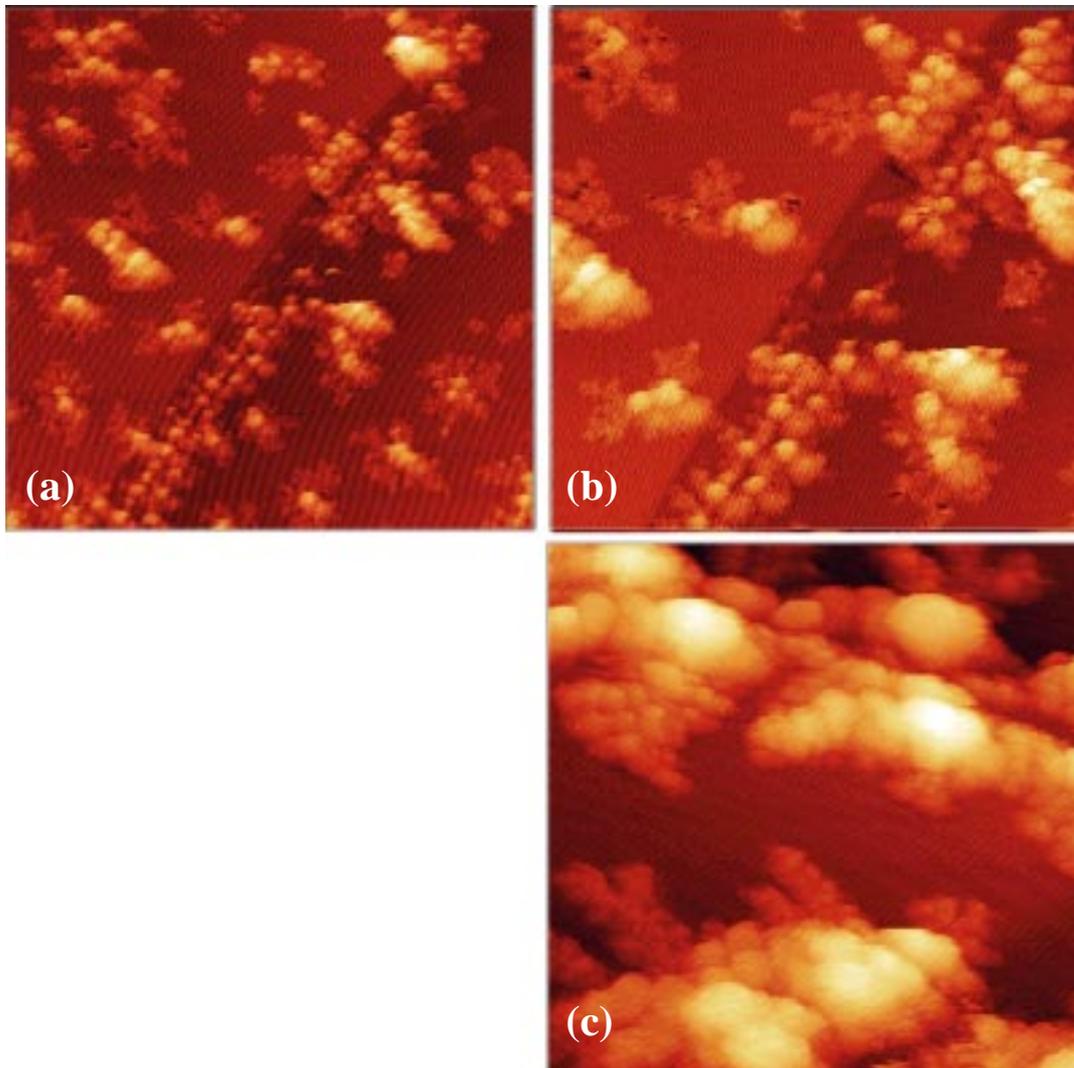


Abbildung 34: STM – Aufnahmen nach Deposition von  $1.6 \times 10^{16}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (2.6 ML – Äquivalente): (a)  $5300 \text{ \AA} \times 5300 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 34 \text{ mV}$ ), (b)  $3151 \text{ \AA} \times 3151 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 34 \text{ mV}$ ), (c)  $1114 \text{ \AA} \times 1114 \text{ \AA}$  ( $I = 3.04 \text{ nA}$ ,  $U = 40 \text{ mV}$ )

Das Rhodium wächst über die Stufenkanten auf die nächsthöhere Terrasse heraus, wie in dem oberen Teil von Abb. 34 zu erkennen. Einen Detailausschnitt mit der handförmigen Rhodiuminsel, der die Überwindung der Stufenkante illustriert, zeigt Abb. 35. Auch hier beträgt die Stufenhöhe  $\sim 45 \text{ \AA}$  und die Höhe der Dentritenarme  $\sim 60 \text{ \AA}$  ( $\sim 26$  Rhodiumschichten).

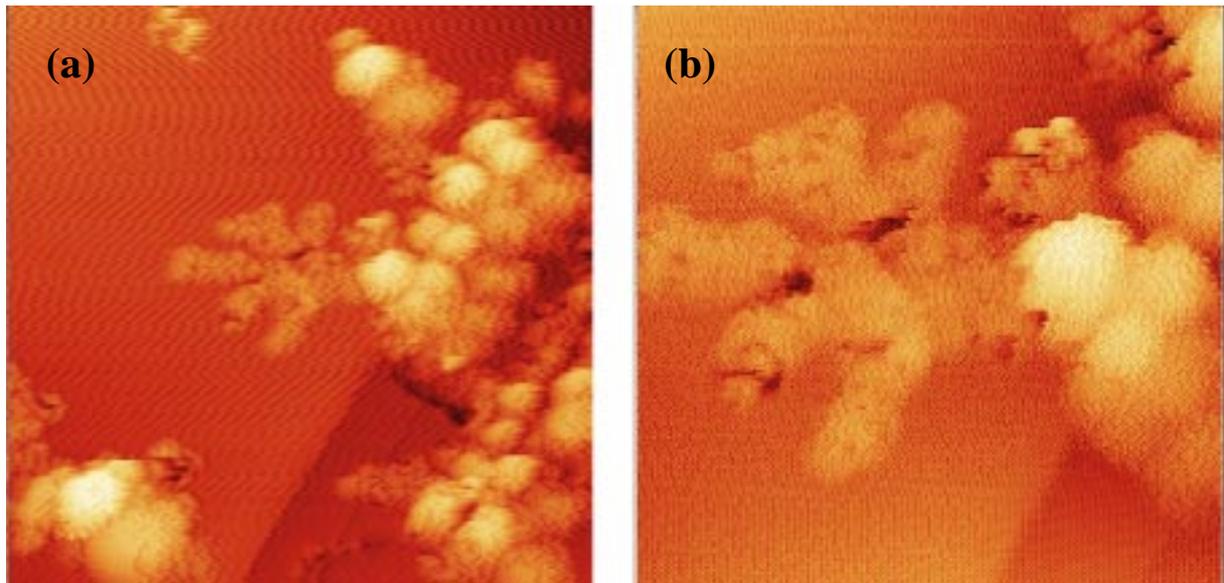


Abbildung 35: STM – Aufnahme von Dendritenarmen einer Rhodiuminsel nach Deposition von  $1.6 \times 10^{16}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (2.6 ML – Äquivalente): (a)  $1575 \text{ \AA} \times 1575 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 29 \text{ mV}$ ), (b)  $738 \text{ \AA} \times 738 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 40 \text{ mV}$ )

Die Inselmaxima liegen in diesem Ausschnitt bei  $150 - 180 \text{ \AA}$ . Die Struktur der Kugelsegmente ist auf den höheren Inseln zu erkennen, während die handförmigen Dendritenarme die erste Clusterebene mit der entsprechenden Höhe von  $\sim 45 \text{ \AA}$  bilden.

Das allmähliche Herauswachsen der Dendritenarme aus den kompakteren Strukturen der Rhodiuminseln bei höherer Bedeckung ist in der nächsten Abbildung noch besser zu erkennen (Abb. 36).

Wie in einer „Fjord - Landschaft“ bilden die Dendritenarme Einbuchtungen in Richtung der Inselmaxima, die in diesem Ausschnitt zwischen  $150 \text{ \AA}$  und  $170 \text{ \AA}$  liegen (Abb. 36 b)). Ähnlich wachsen aus dem Kettenstrang Dendritenarme gleicher Struktur und Höhe zu beiden Seiten auf die Terrassenfläche hinaus (Abb.36 a) und c)).

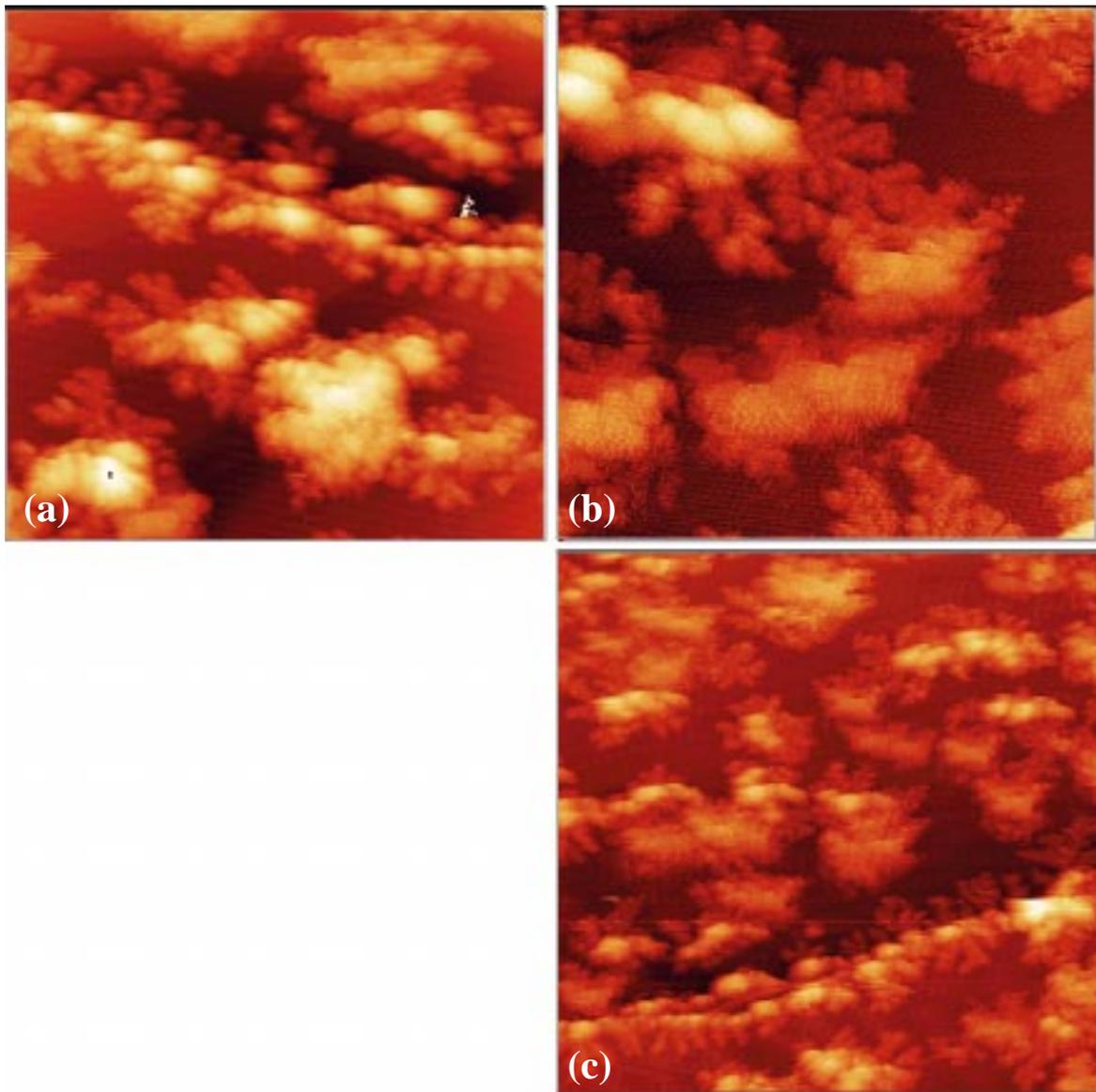


Abbildung 36: STM – Aufnahmen fraktaler Rhodiuminseln nach Deposition von  $1.6 \times 10^{16}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (2.6 ML – Äquivalente): (a)  $4457 \text{ \AA} \times 4457 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 42 \text{ mV}$ ), (b)  $2650 \text{ \AA} \times 2650 \text{ \AA}$  ( $I = 2.56 \text{ nA}$ ,  $U = 42 \text{ mV}$ ), (c)  $1576 \text{ \AA} \times 1576 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 35 \text{ mV}$ )

Den Abschluß sollen drei Übersichtsbilder bei maximaler untersuchter Bedeckung von  $1 \times 10^{16}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (2.6 ML - Äquivalente) bilden (Abb. 37). Die Bilder a) und b) zeigen eine sehr hohe Inseldichte auf den breiten Terrassen, wobei die Inseln voneinander separiert bleiben und Teile der Graphitoberfläche noch unbedeckt sind. Auf den schmalere Terrassen in c) ist die Inseldichte geringer, die Stufenkanten sind mit Rhodium dekoriert. Aus den Rhodiumketten wachsen die bereits beschriebenen Dendriten heraus. In Abb. a) ist entlang der dekorierten Stufenkanten eine Verarmungszone angedeutet .

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

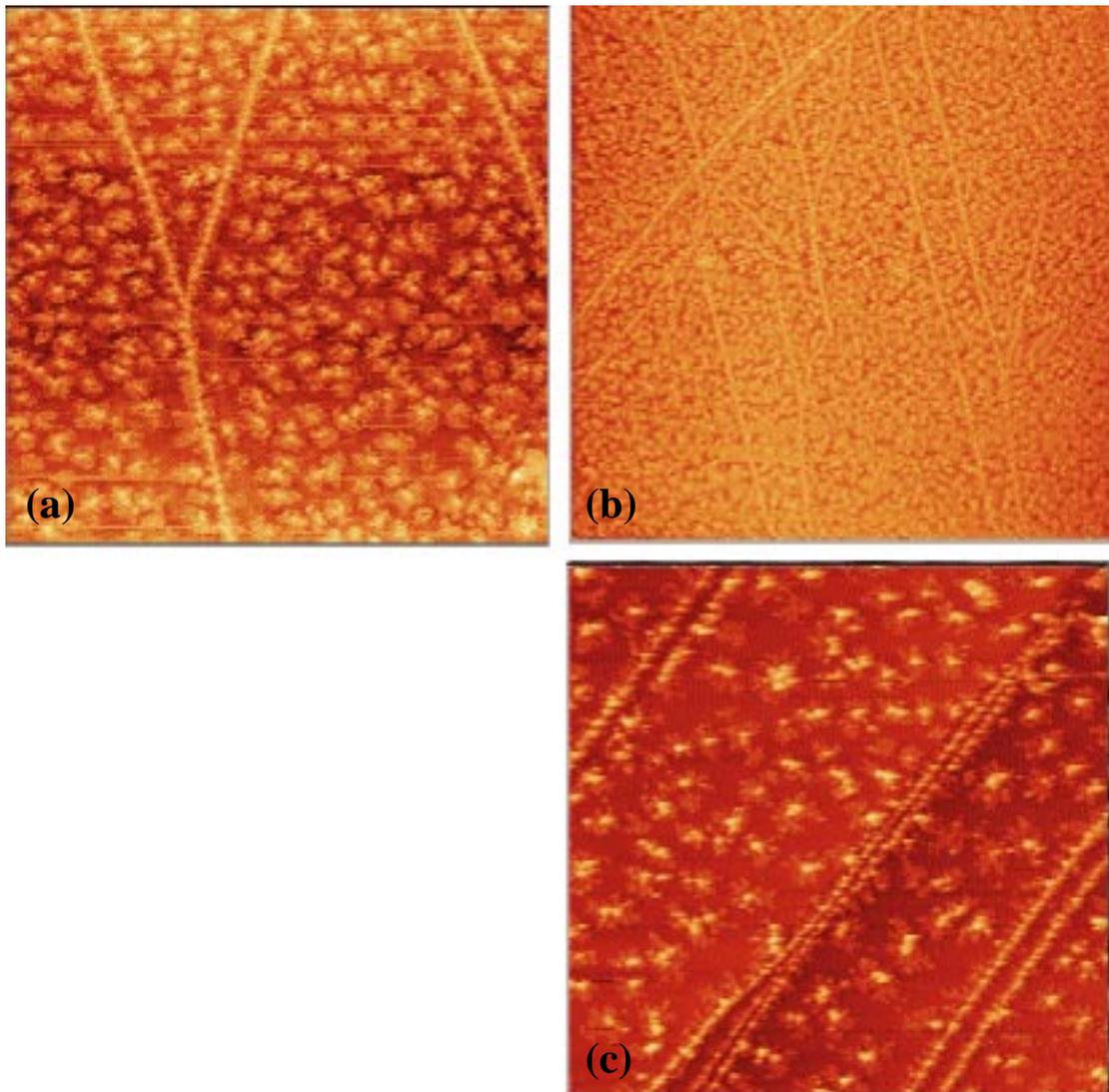


Abbildung 37: STM – Aufnahmen nach Deposition von  $1.6 \times 10^{16}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (2.6 ML – Äquivalente): (a)  $17835 \text{ \AA} \times 17835 \text{ \AA}$  ( $I = 1.81 \text{ nA}$ ,  $U = 42 \text{ mV}$ ), (b)  $59990 \text{ \AA} \times 59990 \text{ \AA}$  ( $I = 3.04 \text{ nA}$ ,  $U = 35 \text{ mV}$ ), (c)  $11344 \text{ \AA} \times 11344 \text{ \AA}$  ( $I = 2.15 \text{ nA}$ ,  $U = 42 \text{ mV}$ )

## 5.2.2 Die Ergebnisse der Röntgenphotoemissionsspektroskopie

Die Abb. 38 zeigt eine Serie von XP – Spektren in Abhängigkeit von der Rhodiumbedeckung:

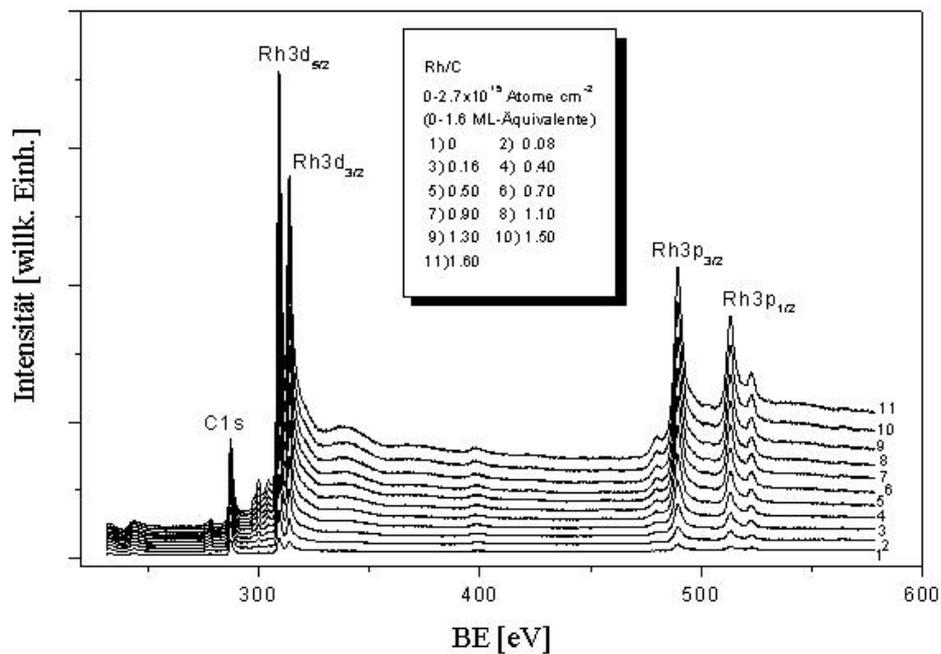


Abbildung 38: XP – Spektrenserie für Rhodiumbedeckungen zwischen 0 – 6.2 x 10<sup>15</sup> Rh - Atomen cm<sup>-2</sup> (0 – 1.6 ML – Äquivalente)

Die Spektrenserie umfaßt den Bedeckungsbereich zwischen 0 ML und 1.6 ML und zeigt die Entwicklung folgender Signale:

Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Elektron	Bindungsenergie
C1s	287.6 ± 0.1 eV
Rh3d <sub>5/2</sub>	309.8 ± 0.1 eV
Rh3d <sub>3/2</sub>	314.2 ± 0.1 eV
Rh3p <sub>3/2</sub>	489.5 ± 0.1 eV
Rh3p <sub>1/2</sub>	513.2 ± 0.1 eV

Tabelle 2 Bindungsenergien der Rh –  
und C - Rumpfelektronen

Da das 2p - Signal des Sauerstoffs bei 522.7 eV nicht mit der Rh - Bedeckung wächst, scheint es sich um adsorbierten Sauerstoff der Tantalhalterung zu handeln, die von dem Röntgenstrahl ebenfalls getroffen wird.

Die Satelliten - Signale bei 301.2 und 304.6 eV entsprechen dem K<sub>α<sub>3,4</sub></sub> - Dublett, hervorgeru-

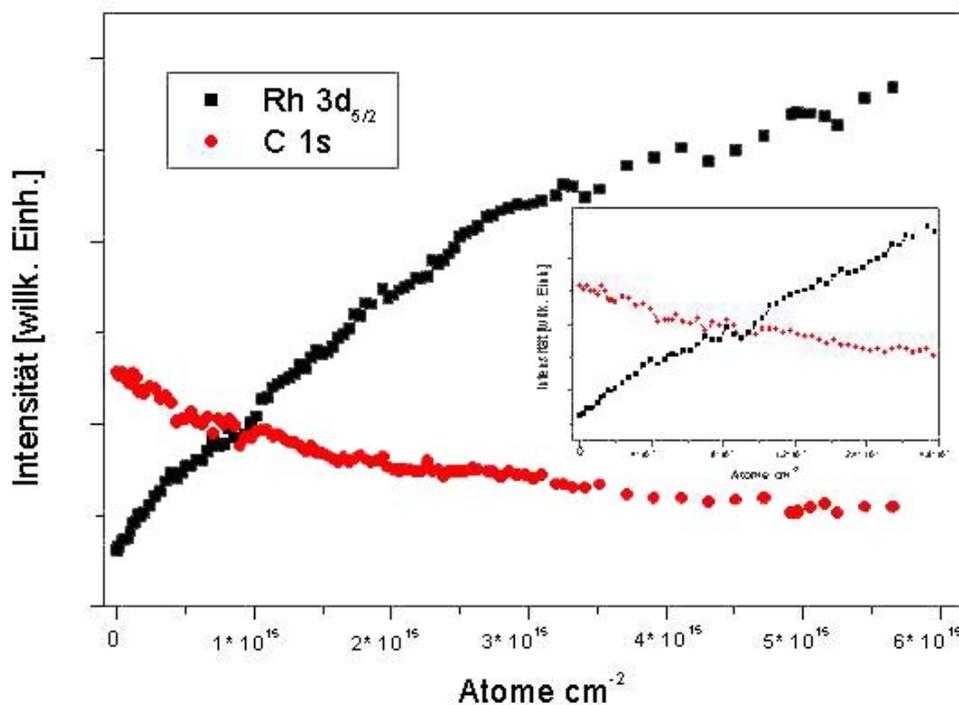


Abbildung 39: Auftragung der Rh3d<sub>5/2</sub> - und der C1s – Signalfchen

fen durch eine Mehrfachanregung während des Röntgenprozesses (siehe auch Kap. 2.2). Das breite Plasmonensignal bei  $\sim 339$  eV wächst mit der Rhodiumbedeckung an.

Die Auftragung der  $Rh3d_{5/2}$ - und der  $C1s$ - Signalflächen über die Rh - Bedeckung ist in Abb. 39 dargestellt.

Sie zeigt zu Beginn der Rhodiumdeposition einen linearen Verlauf, sowohl für die Abnahme des Graphitsignals als auch für die Zunahme des Rh - Signals. Die  $C1s$ - Intensität nähert sich einem Grenzwert größer Null, während der Anstieg der  $3d$ - Intensität des Rhodiums in ein wurzelfunktionsähnliches Wachstum übergeht. Innerhalb der Anstiegsflanke des Rhodiumsignals sind keine linearen Abschnitte zu erkennen, die durch mehr oder weniger prägnante Steigungsbrüche voneinander unterscheidbar wären. Zu Beginn der Deposition zeigen beide Signale einen ausgeprägten linearen Verlauf.

Für niedrige Bedeckungen zu Beginn der Rhodiumbedampfung verschieben sich die Signalmaxima der  $Rh3d$ - Signale in Richtung höherer Bindungsenergie mit abnehmender Rhodiumbedeckung (siehe Abb. 40)

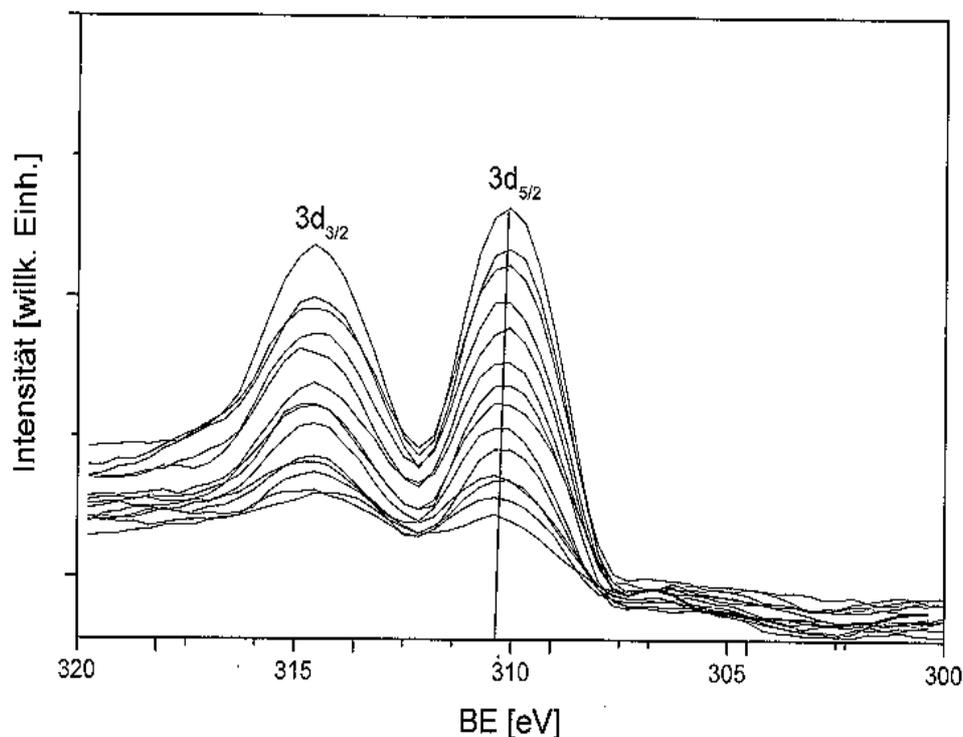


Abbildung 40:  $Rh3d$  - Signale in einem Bedeckungsbereich zwischen  $4.1 \times 10^{13}$  und  $4.1 \times 10^{14}$  Rh - Atomen  $cm^{-2}$  (0.006 – 0.11 ML - Äquivalente)

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Die Größe der Verschiebung beträgt + 0.3 eV. Die Zunahme der Bindungsenergie für das  $3d_{5/2}$  ist in dem Diagramm 41 sichtbar.

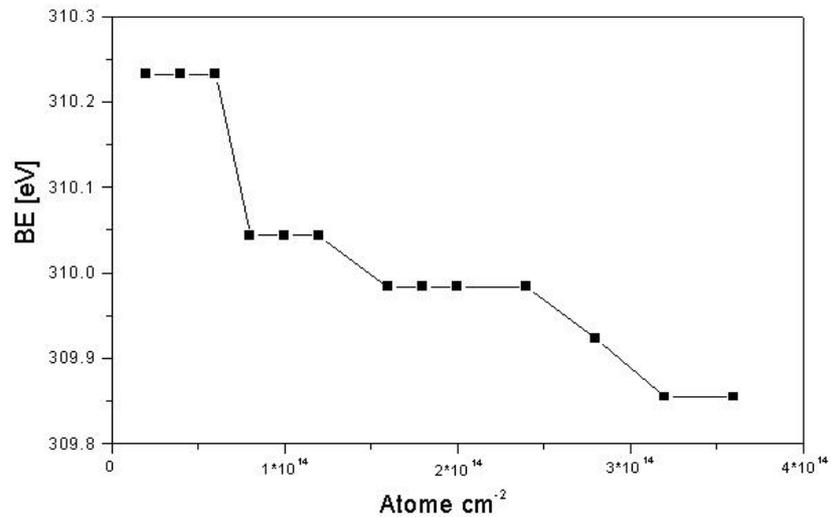


Abbildung 41: Abnahme der Bindungsenergie der  $\text{Rh}3d_{5/2}$  - Signale mit der Rh - Bedeckung

Die Halbwertsbreite (FWHM, Full Width at Half Maximum) nimmt für die 3d - Signale ebenfalls mit der Bedeckung ab (siehe Abb. 42/ 43).

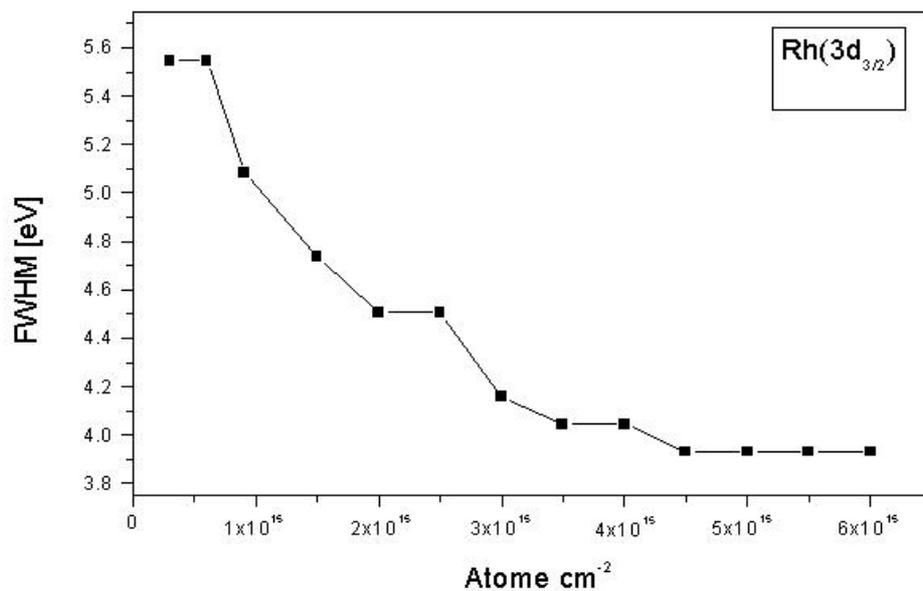


Abbildung 42: Änderung der Halbwertsbreite des  $\text{Rh}3d_{3/2}$  als Funktion der Rh - Bedeckung

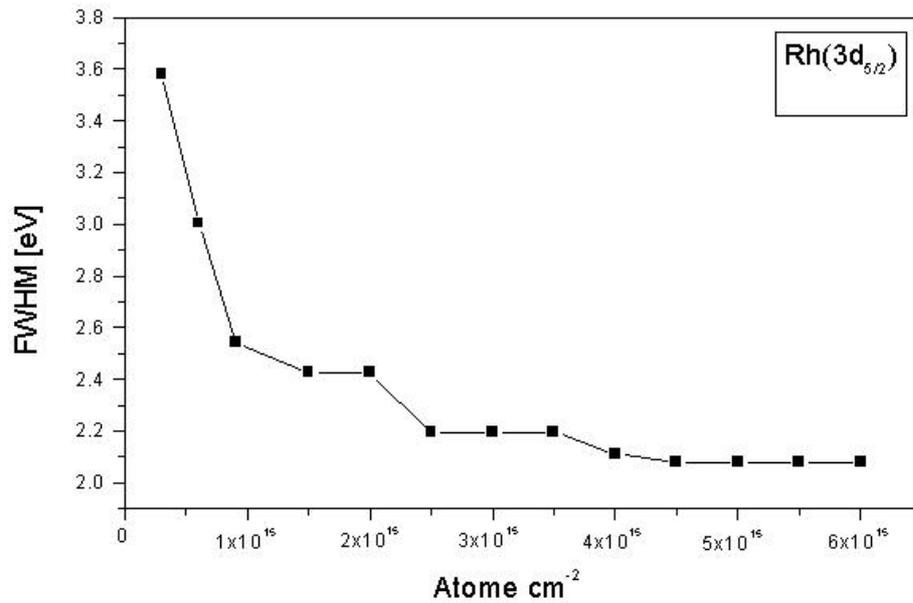


Abbildung 43: Änderung der Halbwertsbreite des Rh3d<sub>5/2</sub> als Funktion der Rh - Bedeckung

Für das 3d<sub>5/2</sub> - Signal nimmt sie von 3.6 eV auf 2.1 eV ab, für das 3d<sub>3/2</sub> - Signal von 5.55 eV auf 3.95 eV. Ab einer Monolage ( $4 \times 10^{15}$  Atome cm<sup>-2</sup>) wird die Änderung infinitesimal. Gemäß seiner geringeren Intensität besitzt das 3d<sub>3/2</sub> - Signal eine höhere Halbwertsbreite als das 3d<sub>5/2</sub>.

Die Entwicklung beider Halbwertsbreiten der Spin – Bahn aufgespaltenen Signale ist nahezu parallel. Im Gegensatz dazu könnte für das 1s Rumpfelektron des Kohlenstoffs im Graphit weder eine Änderung der Bindungsenergie noch der Halbwertsbreite nachgewiesen werden (siehe Abb. 44/ 45).

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

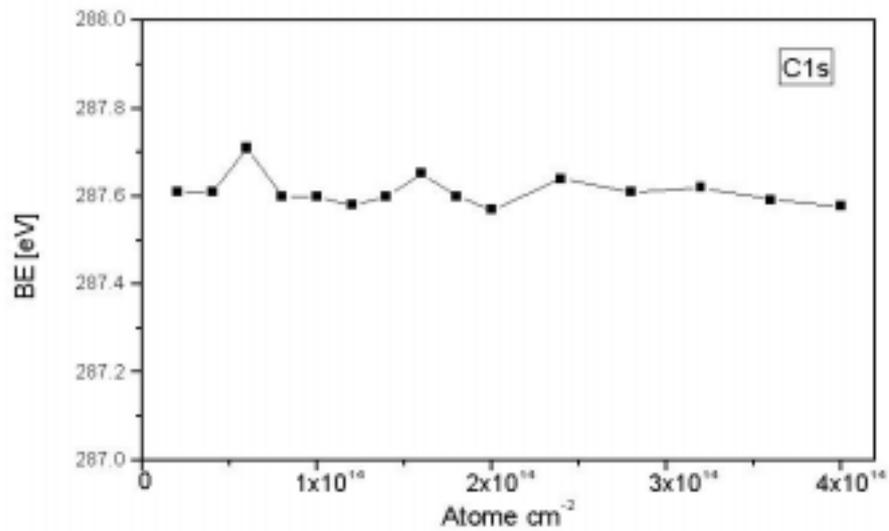


Abbildung 44: Änderung der Bindungsenergie des C1s – Signals mit der Rhodiumbedeckung

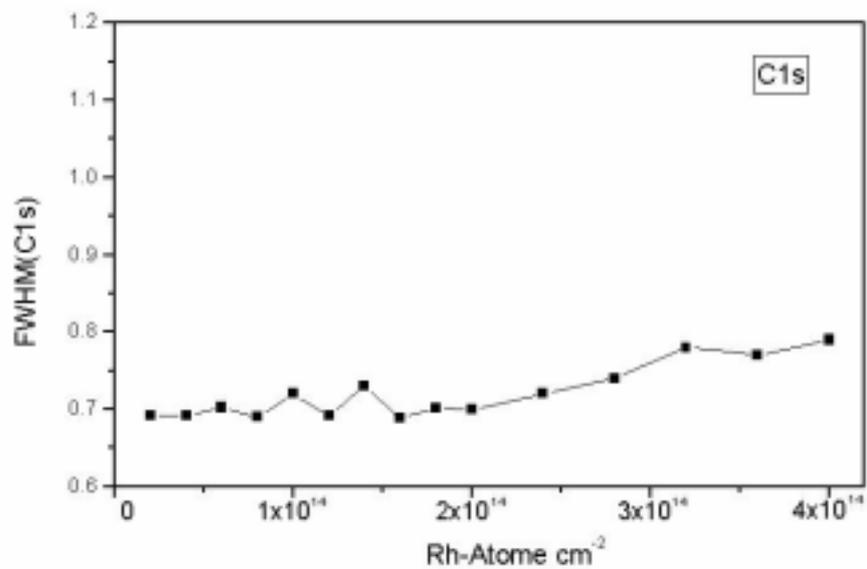


Abbildung 45: Änderung der Halbwertsbreite des C1s – Signals mit der Rhodiumbedeckung

Die Abbildungen 46/ 47 zeigt die Ergebnisse zweier Temperversuche für unterschiedliche Rhodiumbedeckungen. Hierbei wurde eine bestimmte Rhodiummenge bei Raumtemperatur auf der Oberfläche deponiert und die Probe anschließend auf die den eingezeichneten Meß-

punkten entsprechenden Temperaturen erwärmt. Die Aufnahme eines erneuten XP - Spektrums ermöglichte dann die Beurteilung der veränderten Intensitätsverhältnisse.

Aufgetragen ist die relative Intensität des  $3d_{5/2}/C1s$  - Signals über der Temperatur. Bei der niedrigeren Bedeckung von  $8.1 \times 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (0.21 ML - Äquivalente) beginnt die langsame Abnahme des Rh - Signals bei ca. 400 K, die bei ca. 900 K wesentlich steiler wird.

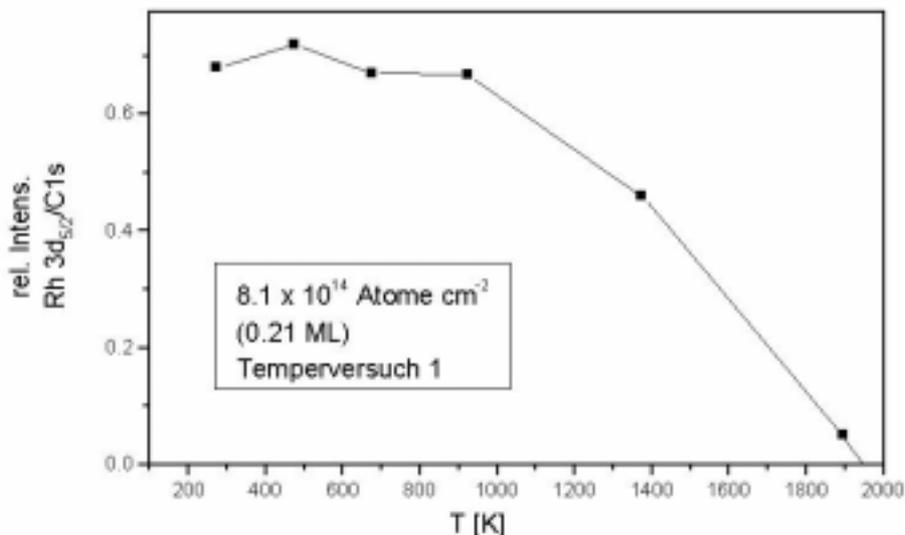


Abbildung 46: Temperversuch 1 (0.21 ML - Äquivalente)

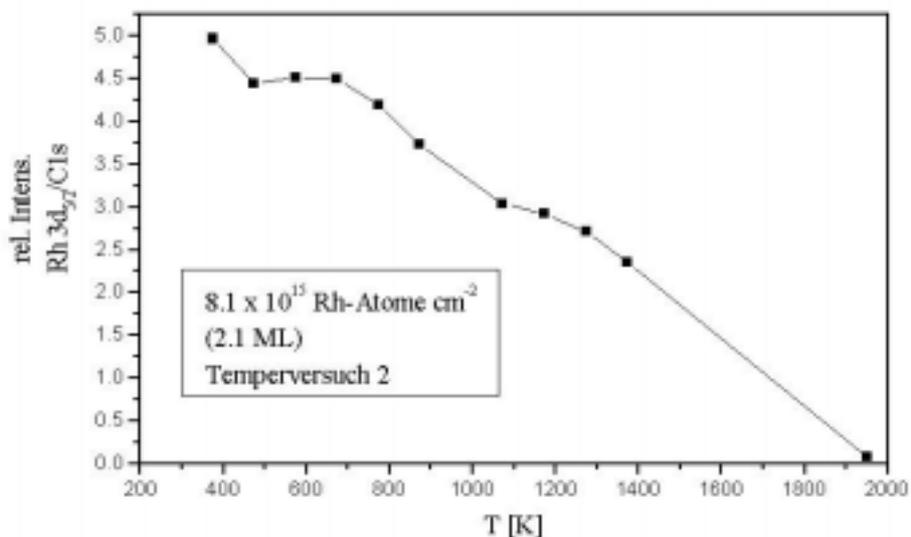


Abbildung 47: Temperversuch 2 (2.1 ML - Äquivalente)

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Unter Annahme der Kontinuität des linearen Verlaufs der Rhodiumkonzentration auf der Graphitoberfläche läßt sich durch Extrapolation eine Maximaltemperatur von 1950 K für  $Rh/C = 0$  ermitteln. Die Kurve für  $8.1 \times 10^{15}$  Rh - Atome  $cm^{-2}$  (2.1 ML - Äquivalente) zeigt eine sehr ähnliche Maximaltemperatur von 1975 K, bei der das Rhodium vollständig desorbiert ist. Wie bei niedriger Temperatur zeigt die relative Intensität zwischen 400 K und 800 K eine langsame konstante Abnahme, um dann ebenfalls in einen steilen Verlauf der Kurve überzugehen.

### 5.2.3 Die Ergebnisse der Ultravioletphotoelektronenspektroskopie

Abb. 48 zeigt die zu der Abb. 38 komplementären UP - Spektren, die für einen Bedeckungsbereich von  $0 - 6.2 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $cm^{-2}$  (oder  $0 - 1.6$  ML - Äquivalente) gemessen wurden. Präsentiert sind die ungeglätteten, nicht normierten Originalspektren. Sie weisen drei unterschiedliche Rh - induzierte Signale bei Bindungsenergien von  $-0.75$  eV,  $-3.2$  eV und  $-4.4$  eV, neben dem  $\pi$  - Band der reinen Graphit - Oberfläche bei  $-2.9$  eV, unterhalb  $E_F$  auf.

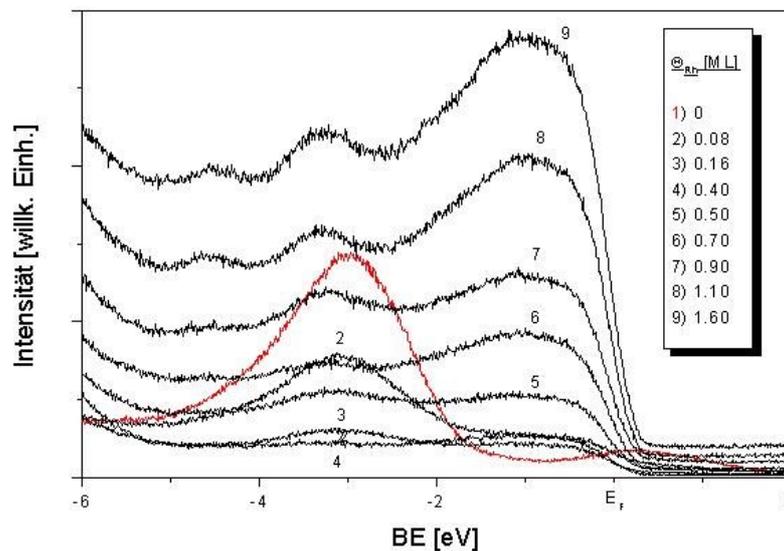


Abbildung 48: UP-Spektrenserie für Rhodiumbedeckungen zwischen  $0 - 6.2 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $cm^{-2}$  ( $0 - 1.6$  ML - Äquivalente)

Der dominierende Zustand nahe der Fermikante nimmt mit der Rhodiumbedeckung an Intensität und Halbwertsbreite zu, was aus den Abbildungen 49 und 50 hervorgeht.

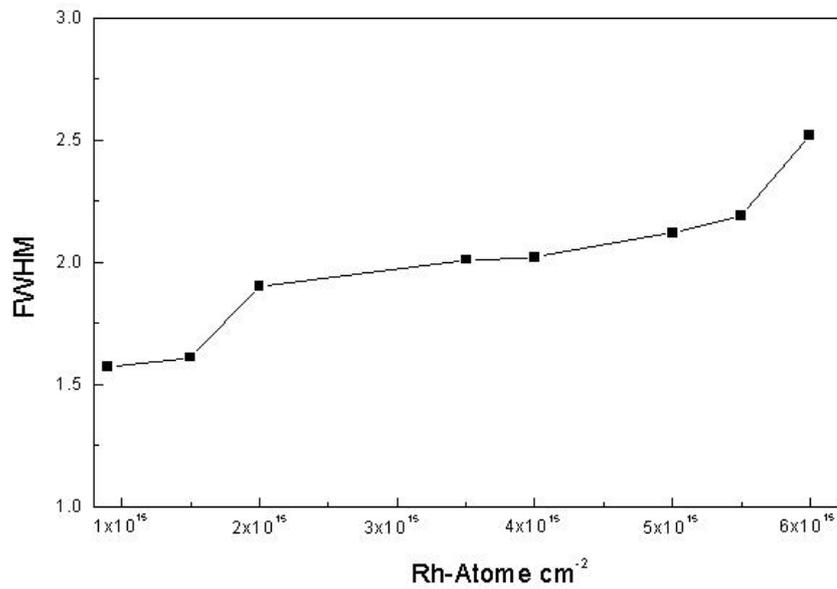


Abbildung 49: Entwicklung der Halbwertsbreite des Rh4d – Bandes als Funktion der Rh - Bedeckung

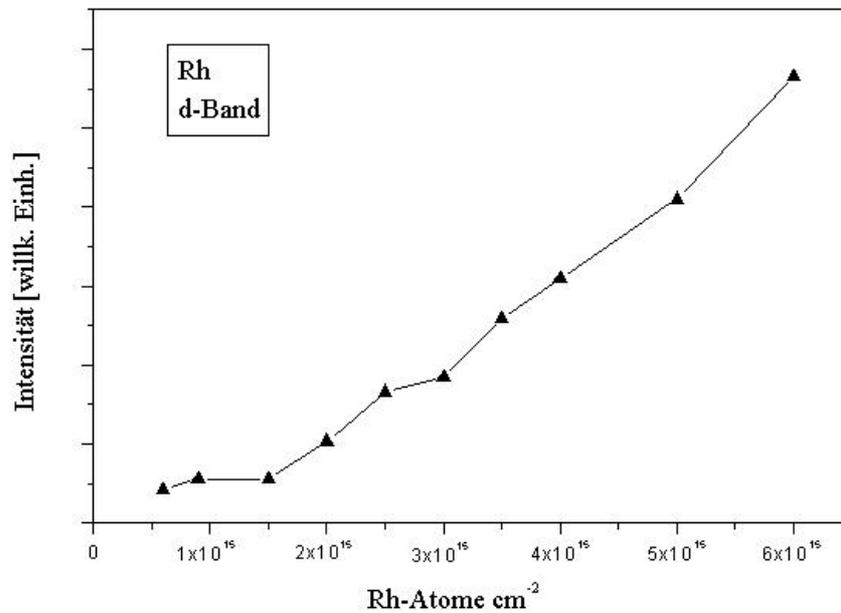
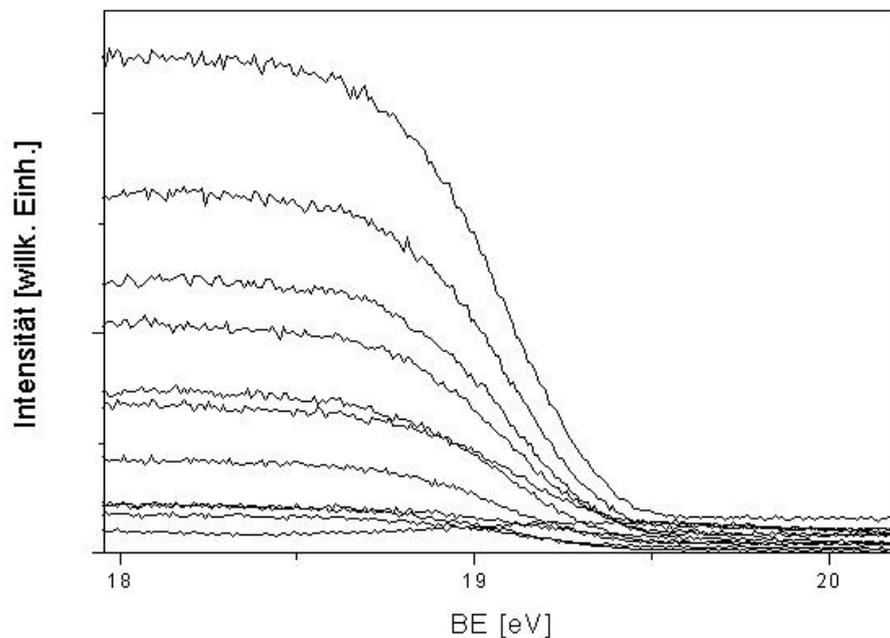


Abbildung 50: Entwicklung der Intensität des Rh4d – Bandes als Funktion der Rh - Bedeckung

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Die Intensität zeigt einen schmalen Übergangsbereich bei ca. 0.4 ML oder  $1.5 \times 10^{15}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$ , in dem der anfangs schwache Anstieg der d - Band Intensität in einen steilen und mit der Rh - Bedeckung linear anwachsenden übergeht. Der entsprechende Übergang ist durch einen klaren Steigungsbruch gekennzeichnet.

Abb. 51 zeigt detailliert die Entwicklung an der Fermikante und belegt deutlich die nur wenig über null liegende Intensität des Rh - d - Bandes in dem Bedeckungsbereich von 0.1 - 0.4 ML - Äquivalenten.



*Abbildung 51: Entwicklung der Fermi - Kante mit der Rhodiumbedeckung*

Wird von den dargestellten Kurven die erste Ableitung gebildet, so sollte sich eine mögliche Verschiebung des Wendepunktes innerhalb des Anstiegs und damit der Fermikante leichter nachweisen lassen (siehe Abb. 52). Tatsächlich wird eine geringe Verschiebung von 0.09 eV gefunden.

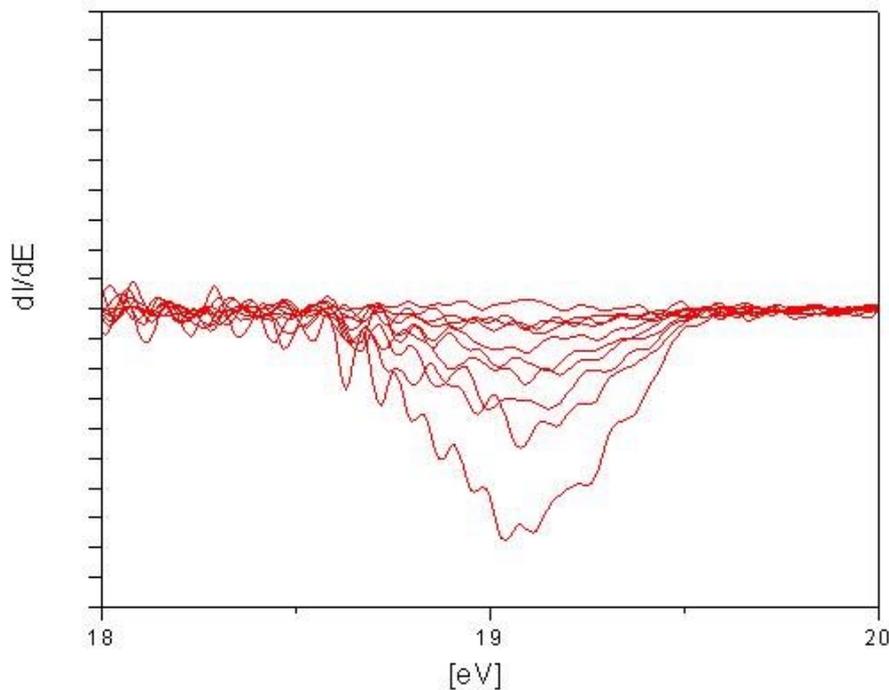


Abbildung 52: erste Ableitung der in Abb. 51 dargestellten Kurven

Die Halbwertsbreite des d - Band Signals nimmt mit wachsender Rhodiumbedeckung von 1.6 eV auf 2.5 eV zu. Die genaue Bestimmung der Halbwertsbreite bei niedriger Bedeckung ist leider mit einem großen Fehler behaftet, deshalb gibt dieses Ergebnis mehr eine Tendenz an, die aber dennoch Informationen über die allmähliche Ausbildung des metallischen Rh – Festkörpers liefert.

Das Graphitsignal des  $\pi$  - Bandes (Zustand bei 2.9 eV) nimmt in Abb. 48 mit wachsender Rhodiumbedeckung rasch ab und verschwindet schließlich im dem mittleren Rh - Signaluntergrund.

Abbildung 48 hat gezeigt, daß bei niedriger Bedeckung eine andere Intensitätsverteilung vorherrscht als bei höheren Bedeckungen. Für eine bessere Darstellung wurden aus den Originalspektren normierte Differenzspektren gebildet. Hierzu wurde die Differenz zwischen den Rhodiumspektren und dem Spektrum der reinen Graphitoberfläche gebildet und anschließend auf gleiche Höhe des d - Bandes normiert. Bei einer Bedeckung von  $4.3 \times 10^{14}$  Rh - Atomen  $\text{cm}^{-2}$  (0.11 ML - Äquivalenten) läßt sich eine Inversion der späteren Intensitätsverhältnisse der Rhodiumsignale bei  $-0.75$  eV und  $-3.2$  eV erkennen. Abbildung 53 zeigt das UP - Spektrum

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

der reinen Graphitprobe und die nach dessen Abzug von der rhodiumbedeckten Probe erhaltenen ED - Kurven [Schr98].

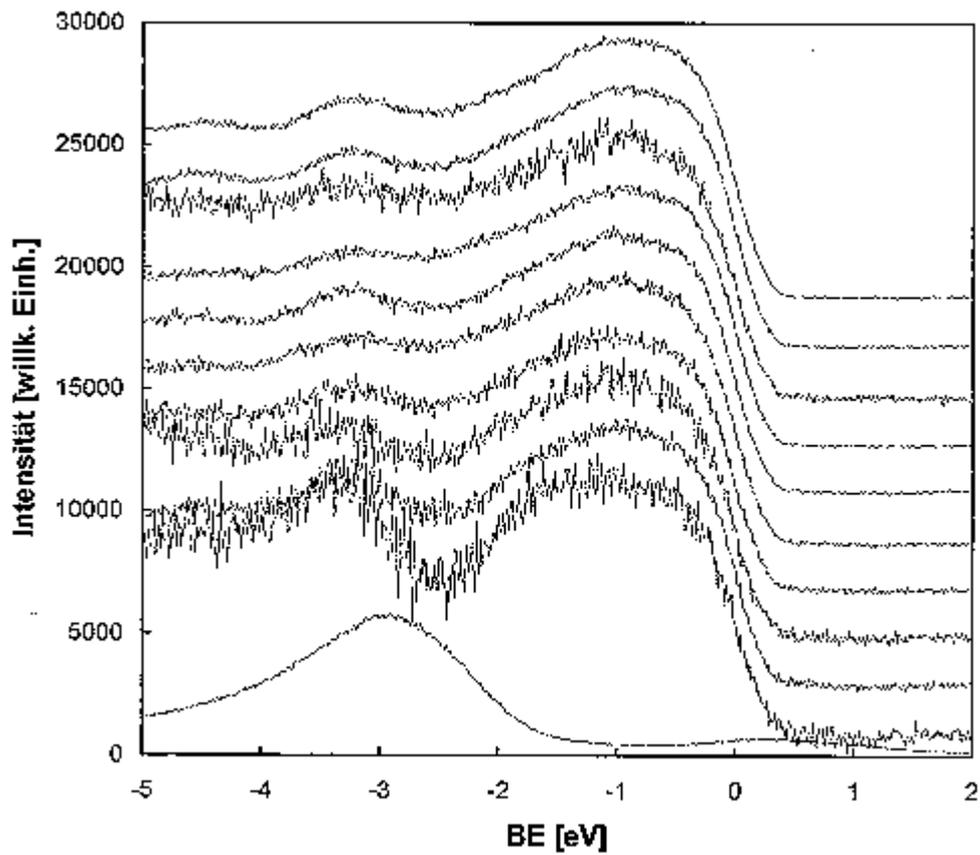


Abbildung 53: Darstellung der Differenzspektren

### 5.2.4 Zusammenfassung

Zur besseren Übersicht soll hier eine kurze Zusammenfassung der Meßergebnisse bezüglich des Rh/Graphit - Systems gegeben werden.

- das Rhodium zeigt offenbar eine hohe Mobilität auf der Graphitoberfläche, so daß zu Beginn der Nukleation verstärkt heterogene Keimbildung an den Stufenkanten sowie an den Defekten zu beobachten ist
- das Rhodium bildet von Beginn der Nukleation an dreidimensionale Inseln
- die Inseln besitzen fraktale Strukturen, die zum Teil aus kugelförmigen Rhodiumsegmenten aufgebaut sind
- auch bei einer Bedeckung von 2.6 ML - Äquivalenten bleibt noch ein Teil der Graphitoberfläche von Rhodium unbedeckt
- die 3d - Signale des Rhodiums zeigen eine Verschiebung der Bindungsenergie um +0.3 eV mit abnehmender Clustergröße
- die Auftragung der 3d<sub>5/2</sub> - und C1s - Intensitäten über die Rh - Bedeckung zeigt keine linearen Abschnitte mit deutlichen Steigungsänderungen
- die Intensität des C1s - Signals geht auch bei hohen Rh - Bedeckungen nie auf Null zurück
- das 1s - Signal des Kohlenstoffs ist hinsichtlich seiner Bindungsenergie von der Rhodiumbedeckung unabhängig; auch die Halbwertsbreite ändert sich nicht
- die UP - Spektren zeigen drei Zustände bei einer Energie von -0.75 eV, -3.2 eV und -4.4 eV
- bei geringer Bedeckung von ~ 0.2 ML - Äquivalenten zeigen die normierten Differenzspektren eine veränderte Intensitätsverteilung zwischen dem mittleren Signal und dem d - Band Zustand an der Fermikante
- die Fermikante verschiebt sich geringfügig um  $(+0.09 \pm 0.01)$  eV mit abnehmender Rhodiumbedeckung
- im weiteren Verlauf der Metalldeposition nehmen Halbwertsbreite und Intensität des d - Bandes zu

## 5.3 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse am System Rhodium/Graphit diskutiert und durch einen Literaturvergleich in die bisherigen Kenntnisse bezüglich des Filmwachstums auf Halbleitern und Isolatoren eingeordnet werden.

Die Diskussion soll dabei in zwei Abschnitte unterteilt werden, die sich mit dem Wachstum und der Struktur sowie den elektronischen Eigenschaften der Rhodiumfilme befassen.

### 5.3.1 Wachstum und Struktur

#### 5.3.1.1 Graphit als Trägermaterial

Das Wachstum des Rhodiumfilms auf der kristallinen Graphitoberfläche läßt sich mit dem Volmer - Weber Mechanismus beschreiben. Nach den thermodynamischen Kriterien zur Voraussage des Wachstumsmodus muß der Energieterm  $\Delta = \sigma_{Ad} + \sigma_{IF} - \sigma_{Sub}$  positiv sein, um ein dreidimensionales Wachstum von Beginn der Metalldeposition an zu ermöglichen. Da die Oberflächenenergie des Metalls Rhodium viel höher ist als die des Halbleiters Graphit, ist diese Bedingung erfüllt. Hinzu kommt, daß der Atomradius des Rhodiums fast doppelt so groß ist wie der des Kohlenstoffs, woraus ein sehr hoher linearer *misfit* von knapp 90% resultiert. Ein hohe Gitterfehlpassung wiederum liefert einen positiven Beitrag zu dem Grenzflächenterm  $\sigma_{IF}$  [Bau82] und verstärkt dadurch die Tendenz zum Volmer - Weber Wachstum.

Die meisten Metalle bilden auf HOPG dreidimensionale Kristallite, was u. a. auf dessen chemische Inertheit unter milden experimentellen Bedingungen bei Raumtemperatur zurückzuführen ist. Diese resultiert aus der sehr starken CC - Bindung (1.42 Å) und der geringen Elektronendichte in der Nähe des Fermi-niveaus. Nur bei hohen Temperaturen reagiert Graphit chemisch mit den Elementen F, H, O, S, Si, B und vielen Metallen [Gre88], [Hol85].

Der große Abstand zwischen den Graphitschichten ermöglicht die Einlagerung von Substanzen unter relativ milden Bedingungen. Die bekanntesten Beispiele bilden die Interkalationsverbindungen mit Alkalimetallen [Gre88], [Hol85]. Daneben wurden auch Halogenid- und Oxidverbindungen vieler Metalle untersucht. Das Interesse an diesen Verbindungen gründet sich auf die ihnen eigenen katalytischen Eigenschaften und deren Temperaturabhängigkeit [Mas96].

Die Darstellung der Einlagerungsverbindungen erfolgt meistens über eine Metall-dampf/Festkörper - Reaktion und ist damit durchaus mit den Aufdampfbedingungen der Me-

tallabscheidung auf einem Trägermaterial zu vergleichen. Vom Rhodium sind Interkalationen des reinen Elements sowie seines Chloridsalzes  $\text{RhCl}_3$  (in Anwesenheit von Oxidationsmitteln wie z. B.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bekannt. Allerdings konnten sie lediglich bei erhöhten Temperaturen (meist 573 K) und ohne UHV – Bedingungen erzeugt werden.

In dieser Arbeit konnten keine Hinweise auf eine Einlagerung des Rhodiums in das Wirtmaterial bei Raumtemperatur gefunden werden. Größtes Gewicht haben hierbei die STM - Untersuchungen, in denen keine erhöhte Defektzahl oder eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Graphits nachzuweisen ist, wie sie z. B. von Anselmetti bei der Diffusion von Alkalimetallen in Graphit gefunden wurde [Ans89, 90.1, 90.2].

Darüber hinaus zeigen die Temperversuche (Abb.46, 47), daß die Abnahme des Rhodiumsignals ab einer Temperatur von 750 – 900 K linear verläuft. Zum einen ist die Temperatur von 750 K als Beginn der Abnahme der Rhodiumkonzentration auf der Oberfläche sehr hoch im Vergleich zu den in den Routinemethoden der Präparation von Einlagerungsverbindungen üblichen. Zum anderen müßte wenigstens ein Teil des einmal in den Wirt eingedrungenen Rhodiums wieder an die Oberfläche diffundieren, um von dort in das Vakuum zu desorbieren. Dies sollte sich dann auch in dem Verlauf der Kurven in Abb. 46 bzw. Abb. 47 niederschlagen, indem die relative Intensität des Adsorbat/Substrat – Signals wieder leicht vor der Desorptionstemperatur des Metalls ansteigt. Da dies nicht eintritt, sollte unter Berücksichtigung der STM - Beobachtungen und besonders der Tatsache, daß alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, eine Diffusion des Rhodiums in das Innere des Graphitmaterials ausgeschlossen werden können.

Nach den obigen Ausführungen kann der Graphit unter den bereits beschriebenen experimentellen Bedingungen als reines Trägermaterial betrachtet werden.

### **5.3.1.2 Keimbildung und 3D – Wachstum bei Raumtemperatur**

Voraussetzung für die Kondensation eines Metallfilms ist die Überschreitung einer kritischen Keimgröße  $i$  als Ausdruck dafür, daß die Wahrscheinlichkeit des Clusterwachstums größer ist als dessen Zerfall. Die Größe der kritischen Keime und ihr Abstand voneinander hängen von dem Verhältnis des Diffusionskoeffizienten und der Aufdampfrate ab [Die94]. Generell erhöht sich der Abstand zwischen den Clustern sowie ihre Größe mit abnehmender Aufdampfrate [Günt93] bei gleichzeitig hohem Diffusionskoeffizienten. Daraus folgt, daß auch die maximale Inseldichte von der Depositionsrate des Metalls abhängt.

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Die Aufdampftrate während unserer Experimente betrug  $3.4 \times 10^{11}$  Rhodiumatome  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (oder  $5.4 \times 10^{-3}$  ML/min.). Sie ist sehr gering im Vergleich zu den sonst üblichen Raten von  $\sim 10^{13}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (oder 0.2 - 0.5 ML/min.), was dazu führt, daß die Zahl der Nukleationskeime zu Beginn der Deposition sehr gering und ihr Abstand zueinander groß bleibt. Höhere Aufdampftraten konnten mit der verwendeten emissionsgeregelten Dampfquelle nicht erreicht werden.

Auf schwach wechselwirkenden Substraten wie Graphit wird eine hohe Mobilität der adsorbierten Metallatome vorhergesagt [Art73], [Gan89], [Bru98]. Sie diffundieren in willkürlichen Trajektorien (*random rain*) über die Oberfläche, bis sie entweder desorbieren oder aber an einem homogenen oder heterogenen Nukleationsprozeß teilnehmen.

Als Folge dieser Mobilität können in unserem Beispiel keine Rh - Mono-, Di-, Tri- oder Tetramere nachgewiesen werden, wie dies z. B. von Ganz et al. [Gan89] für Gold, Silber, Kupfer und Aluminium, von Xu und Ng für Cobalt [Xu95] oder von Müller et al. [Mül91] für Platin auf Graphit geschah. Statt dessen agglomerieren die Rhodiumatome stark und bilden bereits bei einer Bedeckung von 0.16 ML - Äquivalenten dreidimensionale Cluster, deren Höhe von  $\sim 5\text{Å}$  ungefähr zwei dicht gepackten Rhodiumschichten entspricht (siehe Abb. 27). Das nach Venables benannte Stadium, in dem die Einzelatomdichte  $n_j$  unabhängig vom Keimbildungsprozeß ansteigt, das sog. *transient regime* [Ven73], konnte hier demnach nicht beobachtet werden, da zum Zeitpunkt der ersten STM - Aufnahmen bereits die Anzahl der Einzelatome zugunsten der Clusterbildung reduziert wurde. Der Keimbildungsprozeß ist demnach zu diesem Zeitpunkt der dominierende Prozeß (*pure nucleation regime*).

Das frühe Einsetzen des dreidimensionalen Wachstums ist zum einen Hinweis auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Rhodiumatomen, zum anderen auf die Ausbildung einer aktiven Schwoebelbarriere, die die auf eine Insel auftreffenden Teilchen an deren Verlassen hindert. Darüber hinaus muß der Interlagentransport aus der höheren in die tiefere Lage gehemmt sein, um das beobachtete ausgeprägte Höhenwachstum zu verstehen.

Da keine Mono- oder Dimere abgebildet werden konnten, ist eine Aussage über den bevorzugten Bindungsplatz des Rhodiums auf dem Graphit nicht möglich. In den bereits erwähnten Publikationen von Xu und Ng [Xu95], Müller et al. [Mül91] oder Ganz et al. [Gan89], konnte dagegen nachwiesen werden, daß die Monomere die  $\beta$  - Kohlenstoffatome als *on-top* Bindungsplätze bevorzugen,.

Der Rhodiumcluster in Abb. 27 konnte nicht atomar aufgelöst werden und ist in seinem Erscheinungsbild stark verzerrt. Phänotypisch ähnelt er damit den Ag - oder Pd - Clustern, die

von Carroll et al. [Car96] bzw. Bifone [Bif95] mit dem STM untersucht wurden. Das Rauschen wird auf die unterschiedliche elektronische Struktur von Cluster und Trägermaterial und die daraus resultierende Divergenz bezüglich der charakteristischen Dauer des Tunnelprozesses zurückgeführt. Diese Störung wird besonders bei hohen Tunnelströmen sowie niedrigen Bedeckungen signifikant.

Die Position des Clusters änderte sich während des Rasterns nicht, so daß wir in diesem Falle eine starke Wechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Cluster ausschließen können.

Als weiterer Hinweis für die hohe Mobilität der Rhodiumatome dient ihr Einfang durch Defektstrukturen, zu denen auch die Stufenkanten der Oberfläche zählen. Abb. 29 zeigt einen dicht mit Rh - Atomen besetzten präparationsbedingten Defekt. Er stellt einen Nukleationsplatz erhöhter Oberflächenenergie dar, da das Netz der  $sp^2$  - Bindungen des Graphitgerüsts durch das ungleichmäßige Heraustrennen der Schichten ungesättigt bleibt. Auf den glatten Flächen niedriger Oberflächenenergie resultiert der einzige Energieverlust aus dem gleichmäßigen Abziehen der oberen Schichten, die lediglich durch die schwachen van-der-Waals Wechselwirkungen mit der jeweils darunter liegenden Schicht charakterisiert sind [Whe97]. Deshalb kann ein solcher Defekt als ein bevorzugter Ort der Keimbildung betrachtet werden.

Die Inseln zeigen, wie bereits in Abb. 28 erkennbar, eine säulenartige verrundete äußere Form, die derjenigen der Pd - Cluster von Bifone et al. sehr ähnlich ist [Bif95]. Leider konnte nur atomare Auflösung des Substrats, nicht aber des Adsorbats erreicht werden. Dies könnte an der viel geringeren Oberflächenkorrugation auf den Adsorbatclustern und den geänderten elektronischen Verhältnissen in der Umgebung von Metallatomen liegen.

Entgegen der hohen Beweglichkeit der Einzelatome scheinen die Rh - Cluster weitgehend immobil zu sein, worauf noch einzugehen sein wird. Auch bei den Pd - Clustern war die Wechselwirkung mit dem Substrat trotz der hohen Mobilität der Einzelatome stark genug, um ihre Verschiebung durch die Wechselwirkung mit der Spitze während des Rasterns zu vermeiden. Eine weitere Übereinstimmung findet sich bezüglich der Inhomogenität der Größenverteilung der Inseln, was ihre statistische Erfassung als wenig sinnvoll erscheinen läßt.

Wie schon angedeutet sind auch die zahlreichen Stufenkanten der Oberfläche als Defekte und damit als bevorzugte Nukleationsplätze anzusehen. Die STM - Aufnahmen, die größere Ausschnitte abbilden, belegen die Richtigkeit dieser Vermutung. Durch die Adsorption des Rhodiums wird der Verlauf der Terrassenbegrenzungen, Gräben, Rillen und Furchen der Graphitoberfläche erst sichtbar, eine Erscheinung, die als „Dekoration“ lange bekannt ist [Bet95]. Alle Stufenkanten sind bereits in einem sehr frühen Stadium vollständig mit dem Adsorbat

dekoriert (siehe z. B. Abb. 30). Parallel zu der heterogenen Keimbildung ist aber auch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Rhodiumteilchen groß genug, um eine homogene Keimbildung auf den Terrassenflächen zu ermöglichen. Unmittelbar in der Nähe der Stufen zeigt sich eine Verarmung der homogenen Rhodiuminseln. Diese Verarmungszone ist ein Indiz für eine attraktive Potentialmulde an den aufsteigenden Stufenkanten, durch die einzelne Rhodiumatome vor Beginn einer homogenen Keimbildung eingefangen werden. Ist der Abstand zwischen zwei Stufenkanten nur sehr klein, wie z. B. in Abb. 30, so wird in dem schmalen Zwischenraum die homogene Keimbildung fast vollständig unterdrückt.

Optisch entsteht in den Großaufnahmen von der Oberfläche der Eindruck einer eindimensionalen Kettenbildung, die jedoch keine besondere Eigenschaft des Rhodiums widerspiegelt, sondern durch die Defektstruktur des Graphits bedingt ist.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen an anderen Metallen auf Graphit. Besonders starke Parallelen gibt es z. B. mit dem Ag/Graphit – System, das von Francis et al. beschrieben wurde [Fran95]. Auch hier findet sowohl homogene als auch heterogene Keimbildung statt. Vor den aufsteigenden Stufenkanten bildet sich eine Verarmungszone aus, und ebenso wie beim System Rh/Graphit ist auf schmalen Terrassen kaum Nukleation von Ag – Clustern erkennbar. Francis et al. interpretieren dies ebenfalls als eindeutigen Hinweis darauf, daß die Stufen als effektive Potentialmulden für die Ag - Adatome dienen. Die Silberdeposition wurde anschließend bei Temperaturen zwischen 50 °C und 120 °C, bei gleichzeitiger Verringerung der Depositionsrate, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine fast vollständige Unterdrückung der homogenen Keimbildung auf den Terrassenflächen und eine Verstärkung der Kettenbildung, die in Abhängigkeit vom Silberangebot kaum noch Brüche zeigen. Dies eröffnet die Möglichkeit eines kontrollierten *Designs* von leitenden Metallfäden, deren Verlauf durch eine vorgegebene Substratstruktur bestimmt ist.

Diese Möglichkeit läßt sich nach den vorliegenden Ergebnissen nahezu vollständig auf das Rh/Graphit - System übertragen.

Größere Cluster scheinen auf den Terrassen oder an den Stufenkanten nur wenig mobil zu sein. Die Unterscheidung, ob ihr Wachstum auf eine Koaleszenz zweier sich annähernder Inseln oder auf den Einfang von Einzelatomen zurückgeführt werden kann, ist jedoch schwierig.

Bei höherer Bedeckung läßt sich das Phänomen der Koaleszenz direkt beobachten (siehe Abb. 31). Die Inseln dehnen sich zunehmend aus und nähern sich einander an. Dies führt offenbar nur teilweise zu einer Verschmelzung der Inseln, weil Aufnahmen von Ausschnitten der Grö-

ße einiger Mikrometer zeigen, daß die Inseln bis zu der maximalen Bedeckung von 2.6 ML - Äquivalenten überwiegend separiert und damit klar voneinander unterscheidbar bleiben. Eine starke Beeinflussung des Filmwachstums durch Clusterwanderung kann folglich ausgeschlossen werden.

Einen detaillierten Blick auf die bereits angesprochene Kettenbildung bietet Abb. 33, die einen Doppelstrang aus runden Rhodiumagglomeraten bei einer Bedeckung von 1.65 ML - Äquivalenten zeigt. Interessant ist, daß die Fläche zwischen den Rhodiumketten um  $30 \text{ \AA}$  gegenüber der Terrassenfläche außerhalb des Doppelstranges abgesenkt ist. Dies kann möglicherweise auf eine veränderte elektronische Struktur in dem Zwischenraum, d. h. eine veränderte Elektronendichte, zurückgeführt werden. Eine veränderte lokale Elektronenzustandsdichte, induziert durch adsorbiertes Rhodium, hätte direkte Auswirkungen auf die Abbildungshöhe im STM. Wahrscheinlicher ist aber, daß es sich um einen der zuvor bereits beschriebenen Defekte in der Graphitoberfläche handelt, der aus den oben benannten Gründen eine beiderseitige Anlagerung des Rhodiums an den Grabenrändern begünstigt. Diese Interpretation würde die Ausführungen über den Einfluß der Defektstruktur der Graphitoberfläche auf die Kettenbildung stützen. Die strikte Parallelität und die Länge der Stränge (siehe Abb. 34, 37) geben ebenfalls Anlaß zu der Annahme, daß es sich um eine defektinduzierte Anordnung handelt. Darüber hinaus ist die Kettenbildung oder eine sich daraus ableitende Netzstruktur nicht großflächig zu erkennen, so daß die Triebkraft zu deren Ausbildung nicht gleichermaßen von den Adsorbatteilchen ausgehen sollte.

Mit  $\sim 100 \text{ \AA}$  entspricht die Höhe der Rh - Kugeln der für die Bedeckung von 1.65 ML - Äquivalenten enormen Zahl von 44 Rhodiumschichten und unterstreicht das Ausmaß des dreidimensionalen Wachstums. Die Kugelform der Rhodiumagglomerate erweckt den Eindruck, als ob das Rhodium von der Graphitoberfläche quasi „abperlt“. Die Größe dieser Kugelagglomerate ist beachtlich, und besonders eindrucksvoll ist ihre Darstellung in Abb. 32 gelungen. Sie bekräftigt durch die im Höhenprofil belegte Idealgestalt der Kugel die Vermutung, daß sich das Rhodium zusammenzieht, um möglichst wenig Kontakt zu dem Trägermaterial herzustellen. Die hohe Oberflächenspannung ( $2.75 \text{ Jcm}^{-2}$ ) und hohe Gitterenergie (8.5 eV) des Rhodiums führt dazu, daß das kleinste Oberflächen/Volumenverhältnis von dem Rhodium gebildet wird. Die Kugelgestalt zeigt keinerlei Verformungen, die auf eine Beeinflussung durch das Substrat schließen ließe. Die Segmentierung des Agglomerats deutet darauf hin, daß die Stabilität der Kugeln anscheinend von deren Größe abhängt, d. h. ein beliebiges Volumenwachstum wäre nicht möglich. Die Kugeldurchmesser betragen in Abb. 32  $238 \text{ \AA}$ ,  $135$

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Å und 117 Å, das entspricht den Zahlen von  $7 \times 10^5$ ,  $1.3 \times 10^5$  bzw.  $8 \times 10^4$  an Rhodiumatomen im Volumen.

Die Kugelbildung selbst kann als Wechselspiel zwischen Adhäsions- und Kohäsionskräften verstanden werden. Die Grenzflächenspannung zwischen beiden Materialien ist ähnlich der zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit, wobei das aufgedampfte Rhodium der kondensierten Phase entspricht. Die von dem Festkörper auf die an der Grenzfläche befindlichen Atome der kondensierten Phase ausgeübten anziehenden Kräfte werden als Adhäsionskräfte bezeichnet. Die von den benachbarten Rhodiumatomen auf die an der Grenzfläche befindlichen Atome wirkenden Kräfte gehören zu der Gruppe der Kohäsivkräfte. Übersteigen die Adhäsionskräfte die Kohäsionskräfte, so sollte die Oberfläche von dem Adsorbat benetzt werden. Die Oberfläche wird, wie im vorliegenden Fall, nicht benetzt, wenn die Kohäsionskräfte zwischen den Adsorbatteilchen größer als die Adhäsionskräfte zwischen den Teilchen des Festkörpers und der kondensierten Phase sind. Die Nichtbenetzung läßt sich demnach nicht allein aus einer unveränderlichen dem Rhodium zukommenden Eigenschaft ableiten, als vielmehr aus der spezifisch zu betrachtenden Beziehung zwischen Trägermaterial und der deponierten Spezies.

Chu et al. [Chu93] haben im Rahmen ihrer Experimente zur katalysierten Kohlevergasung auch das C/NO/Rh - System mit dem STM und AFM untersucht. Hierbei stand jedoch die NO - Graphit Reaktion im Mittelpunkt ihres Interesses und nicht das Rhodiumwachstum. Dennoch finden sich in ihrer Publikation u. a. drei AFM - Bilder und ein STM - Bild, in denen an einem Defekt adsorbierte Rhodium - Agglomerate abgebildet wurden. Zu diesem Zeitpunkt findet noch keine C/NO - Reaktion auf den Terrassenflächen statt, während sie an den Defekten bereits abläuft. Dies ist ein Beleg für die Bedeutung der Defektadsorption für die Reaktionsrate katalytischer Reaktionen. Die Rhodiuminseln zeigen auch wieder die von uns beobachtete runde Form, und sie bleiben trotz unmittelbarer Nachbarschaft voneinander getrennt. Abgesehen von dem Fehlen einer systematischen Untersuchung werden unsere Ergebnisse dahingehend bestätigt, daß Defekte sowohl die Keimbildung zu Beginn des Filmwachstums, aber auch das äußere Erscheinungsbild der Rhodiumcluster bei Raumtemperatur bestimmen.

Auch auf anderen Trägermaterialien bevorzugt das Rhodium die runde Inselform. So sind z. B. auf  $\text{TiO}_2(110)$  - Oberflächen [Berk96, 97], [And91] kugelförmige Rh - Partikel nachgewiesen worden, die aber auf Grund der Rillenstruktur des oxidischen Substrates eine Elongation in der [001] - Richtung besitzen. Es findet von Beginn an ein stark ausgeprägtes dreidi-

mensionales Wachstum statt, das zu einer mit der Bedeckung steigenden Zahl von ebenfalls nicht koaleszierenden Inseln der oben beschriebenen Form führt.

Auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Oberflächen wächst Rhodium ebenfalls in verrundeten dreidimensionalen Clustern auf, die aber wegen der spezifischen Substratstruktur des Aluminiumoxids bei Raumtemperatur Ketten bilden [Alt88], [Lib97]. Wie im Falle des Ag/Graphit - Systems ist die Kettenbildung auf die spezielle Substratmorphologie zurückzuführen und bestätigt damit unsere Aussage, daß die Wachstumsformen von der Unterlage mitbestimmt werden.

Im weiteren Verlauf der Rhodiumdeposition findet der Übergang vom Keimbildungsprozeß (*pure nucleation regime*) zum Stadium des Inselwachstums statt, wobei die maximale Insel-dichte noch nicht erreicht ist (*transition from nucleation to growth*) [Ven73]. Dies belegt Abb. 34, in der zum einen ein Doppelstrang in unmittelbarer Nähe einer Stufenkante abgebildet wird (Multilagen - Stufenkante einer Höhe von  $45 \text{ \AA}$ , 14 Graphitschichten entsprechend), zum anderen aber auch das Wachstum auf den Terrassenflächen darstellt. In beiden Fällen bilden sich Dendritenarme aus, die aus den Kugelagglomeraten herauswachsen. Die von den Rhodiuminseln eingefangenen Atome werden anscheinend nicht mehr in das Kugelvolumen aufgenommen, sondern zur Ausbildung dieser Dendritenarme benutzt.

Der Begriff des Dendriten wurde ursprünglich nur auf Arme einer Dicke von ein oder zwei Atomen angewendet. Die hier beobachteten dendritischen Formen besitzen dagegen eine Höhe von  $40 \text{ \AA}$  ( $\sim 17$  Rhodiumschichten), so daß der Begriff zur „oberflächlichen“ Beschreibung zwar passend zu sein scheint, von seinem Ursprung her aber falsch ist. Der Begriff des Fraktals (1975 von Mandelbrot eingeführt [Man75]) erscheint deshalb allgemeiner und soll im folgenden zur Beschreibung des Inselwachstums benutzt werden, obwohl dieser strenggenommen die Rückführung der Inselform auf einen der Euklidischen Körper voraussetzt, aus der die gesamte Struktur aufgebaut werden können sollte. Dies ist in unserer Arbeit nicht zu überprüfen, es soll lediglich auf die Schwierigkeit der begrifflichen Beschreibung von Formübergängen hingewiesen werden.

Die fraktale Ausweitung der Inseln beruht auf dem Zufallsprinzip, da die ankommenden Teilchen am Ort ihres Auftreffens an den Inseln haften bleiben (*hit and stick* – Mechanismus) und keine Diffusion an den Inselrändern stattfinden kann. Die Kantendiffusion besitzt neben der Diffusion auf den freien Terrassenflächen einen wichtigen Einfluß auf die Inselform. Sie erfordert in der Regel weit mehr Energie als die Diffusion auf den Terrassen. Bei dem *hit and stick* – Mechanismus reicht dabei die thermische Energie des auftreffenden Teilchens nicht aus, um einen einmal eingenommenen Adsorptionsplatz wieder zu verlassen. Dieser Prozeß

läßt sich mit dem von Witten und Sander entwickelten **DLA** - Modell (*Diffusion Limited Aggregation*) beschreiben [Wit81, 83]. Eine strikte Auslegung des DLA - Modus dürfte nur zu monoatomaren Armdicken und damit echten Dendriten führen. Da es in der Praxis häufig zu Abweichungen von diesem Verhalten kommt, ist unter realen Bedingungen die Diffusion entlang der Inselränder anscheinend nicht vollständig gehemmt. Stattdessen suchen die auftretenden Adsorbateilchen höherkoordinierte Bindungsplätze entlang des Inselrandes. Den Einfluß der eingeschränkten Kantendiffusion auf die Inselform und den DLA - Mechanismus hat Zhang et al. [Zha94] untersucht. Er beobachtete fraktales Wachstum lediglich auf Oberflächen mit trigonaler oder hexagonaler Symmetrie. Nach dem traditionellen *hit and stick* - Mechanismus des DLA - Modells sollte fraktales Wachstum auch auf Oberflächen mit quadratischer Symmetrie auftreten, auf denen jedoch eine Bevorzugung kompakter Inselformen gefunden wurde. Eine besondere Rolle innerhalb des Modells der Kantendiffusion kommt den Kinkenplätzen zu, die die Bindungsplätze höchster Koordinationszahl repräsentieren. Auf quadratischen Oberflächen ist ein Kantenatom solange mobil, bis es einen solchen Kinkenplatz gefunden hat; es entsteht eine kompakte Inselform.

Auf Oberflächen trigonaler Symmetrie ist diese Diffusion eingeschränkt, da das Atom leicht einen gegenüber dem Eckenplatz günstigeren zweifach - koordinierten Adsorptionsplatz einnehmen kann. Das Verlassen eines solchen Platzes erfordert eine erhöhte thermische Energie, so daß eine kompakte Inselform auf trigonalen oder hexagonalen Oberflächen erst bei höheren Temperaturen beobachtet wird.

In Abb. 35 finden wir einen Ausschnitt der STM - Bilder Abb. 34 a) und b). Zu erkennen ist eine Graphitstufe der Höhe von  $44 \text{ \AA}$  (13 Graphitschichten), an der  $120 \text{ \AA}$  hohe Graphitinseln wachsen. Das Besondere ist das über die Stufenkante auf die nächsthöherliegende Terrasse hinauswachsende Rhodium. In Bild a) ist der Beginn einer Kettenbildung entlang der Stufenkante zu erkennen. Ebenfalls sichtbar sind die einzelnen Kugelsegmente, aus denen, ähnlich wie eine fünfgliedrige Hand, fraktale Rhodiumarme wachsen, deren Höhe  $60 \text{ \AA}$  beträgt. Die Vermutung, daß das Rhodium auf die nächsthöhere Stufe aufwächst und nicht umgekehrt von dieser hinunter ist plausibler, da sich, wie bereits gezeigt wurde, an der aufsteigenden Stufenkante eine attraktive Potentialmulde befindet, die Ausgangspunkt der Keimbildung sein sollte. In Bild 35 b) ist deutlich die Verbindung zwischen den fraktalen Armen und dem Kugelsegment zu sehen.

Das häufig in den Bildern zu beobachtete Überwinden der Stufenkanten kann unabhängig von dessen Richtung auch als Hinweis auf eine fehlende oder nur sehr kleine Schwoebelbarriere

an den Kanten gedeutet werden, die von den gegen diese Barriere anlaufenden Rhodiumatomen leicht überwunden werden kann.

Abb. 36 zeigt, ebenso wie Abb. 37, die Graphitoberfläche bei maximaler Rhodiumbedeckung ( $1 \times 10^{16}$  Atomen  $\text{cm}^{-2}$  oder 2.6 ML - Äquivalenten). Nach Venables befindet sich das System in dem Stadium reiner Keimbildung oder dem Stadium maximaler Inseldichte und des reinen Inselwachstums. Entsprechend dieser Deutung sind nur großflächige fraktale Insel zu erkennen und keine kleinen Nukleationskeime. Alle Dendritenarme zeigen eine relativ einheitliche Höhe, die zwischen  $60 \text{ \AA}$  und  $70 \text{ \AA}$  liegt (zwischen 26 und 30 dichtgepackten Rhodiumschichten). Einzelne Inseln fangen an miteinander zu verwachsen, die Graphitoberfläche bleibt aber zu einem großen Teil unbedeckt. Diese Beobachtung findet auch Ausdruck in Abb. 39, da die Intensität des C1s - Signals auch bei maximaler Rhodiumbedeckung nicht auf Null zurückgeht. Umgekehrt wächst das Rhodium  $3d_{5/2}$  - Signal zunächst linear, dann wurzelfunktionsähnlich an. Der Kurvenverlauf findet z. B. eine Parallele in den Untersuchungen von Egelhoff, Jr. et al. [Ege79], der u. a. das Wachstum von Nickel auf Graphit untersucht hat. Sie zeigen den von Bauer [Kol94] oder Argile und Rhead [Arg89] postulierten Verlauf, der für ein dreidimensionales Metallwachstum auf einer Oberfläche typisch ist (Volmer - Weber Wachstum).

Als Zusammenfassung des bisher Gesagten läßt sich die Abb. 37 verstehen. Bild a) zeigt in einem kleineren Ausschnitt die vollständige Dekoration der Stufenkanten und die hohe Dichte der fraktalen Inseln auf den Terrassenflächen. Bild b) veranschaulicht die Dekoration der Defektstrukturen durch adsorbiertes Rhodium und bietet die Möglichkeit, dem Verlauf der Terrassengrenzen zu folgen. Der kleinere Ausschnitt in Bild c) soll die Bedeutung der attraktiven Potentialmulden zeigen, indem dort drei schmale Terrassen abgebildet wurden, auf denen die homogene Keimbildung vollständig oder weitestgehend unterdrückt wird. Außerdem finden sich an den Stufenkanten Ketten von Kugelsegmenten, aus denen die bereits beschriebenen niedrigeren Rhodiumarme herauswachsen.

Abschließend ist zu bemerken, daß sich die Inselgrößen durch ihre fraktale Struktur einer systematischen statistischen Untersuchung entziehen, da die Volumen- und Größenbestimmung der Inseln bei höherer Bedeckung mit einem zu großen Fehler behaftet ist.

## 5.3.2 Elektronische Struktur des Rh/Graphit – Systems

### 5.3.2.1 Einfluß des Substrats auf die Bindungsenergie(BE) – Verschiebung der Rumpfelektronen im XPS

Nach Deposition des Rhodiums auf die Graphitoberfläche ist keine Änderung der Bindungsenergie und der Halbwertsbreite der 1s - Elektronen des Kohlenstoffs zu beobachten. Eine chemische Reaktion, die zur Carbiddbildung geführt hätte, wie dies z. B. bei den Systemen Al/Graphit [Hin94] oder Pt/Graphit [Mar97] beobachtet wurde, kann damit ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, daß das 1s - Signal sehr empfindlich auf eine Carbiddbildung reagiert [Loz91]. Die Graphitoberfläche zeigt auch keine Störungen ihrer Struktur auf den unbedeckten Flächen oder in der Nähe der Adsorbatcluster. Die chemische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat würde über einen *initial state effect* zu einer chemischen Verschiebung der Rhodiumsignale führen. Die STM - Bilder belegen jedoch eindeutig, daß es weder zu einer signifikanten Adsorbat/Substrat - Wechselwirkung noch zu einer starken elektronischen Störung in der Nähe der Rhodiuminseln nach der Metalldposition kommt. Die für das Rh/C - System nachgewiesene Änderung der Bindungsenergie der Rh - Rumpfelektronen ist demnach nicht Folge der chemischen Wechselwirkung zwischen Metall und Träger.

Das Diagramm in Abb. 41 zeigt in Anlehnung an Abb. 40 eine Verschiebung der Bindungsenergie der Rh 3d<sub>5/2</sub> - Elektronen. Die Bindungsenergie nimmt mit abnehmender Clustergröße um (+0.3 ± 0.1) eV zu. Wenn aber, wie oben bereits angedeutet, keine chemische Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat stattfinden, so muß diese Verschiebung auf einen rein physikalischen Effekt zurückzuführen sein. Mason [Mas83] bietet hierfür zwei unterschiedliche Erklärungen an: Das Relaxationsmodell und das Elektronenstrukturmodell. Ersteres wird zur Beschreibung der Endzustands – Effekte benutzt, letzteres auf die Anfangszustands – Effekte angewendet. Beide Effekte beeinflussen die BE – Verschiebung unterschiedlich. Die Bindungsenergie des Rumpfelektrons, bezogen auf das Fermi – Niveau, kann mittels Gleichung 5.1 [Koh86], [Ege87] beschrieben werden:

$$E_B(j) = -\varepsilon(j) - R(j) - \Delta E^{\text{corr}}(j) - \Delta E^{\text{rel}}(j). \quad (5.1)$$

$\varepsilon(j)$  repräsentiert die Orbitalenergie nach Lösung der Hartree - Fock (HF) Gleichungen mit Hilfe von Koopmans Theorem,  $R(j)$  ist die sich aus dem Photoemissionsprozeß nach Shirley [Shi72, 73, 74] ableitende Relaxationsenergie. Die Relaxationsenergie resultiert aus der Verschiebung einer negativen Ladung in Richtung des Rumpfloches nach dem Photoionisationsprozeß, um die plötzlich auftretende positive Ladung abzuschirmen. Die Abschirmung min-

dert die Energie des erzeugten Lochzustandes und damit ebenfalls die gemessene BE. Die Relaxationsenergie ( $R$ ) kann in einen intraatomaren ( $R_{in}$ ) und einen extraatomaren ( $R_{ex}$ ) Energieterm unterteilt werden [Gel72]. Der intraatomare Relaxationsenergieterm ist für ein gegebenes Atom konstant und beschreibt die Ladungsverschiebung innerhalb dieses Atoms.  $R_{in}$  ist abhängig von der Elektronenzahl und damit der Größe des Atoms. In  $R_{ex}$  ist die Abschirmung des Rumpfloches durch die Nachbaratome im Cluster oder Festkörper berücksichtigt  $R_{ex}$  und ist stark von den äußeren chemischen und physikalischen Bedingungen und ihren Veränderungen abhängig.

Die Differenzen  $\Delta E^{corr}(j)$  und  $\Delta E^{rel}(j)$  entsprechen der Korrelationsenergie bzw. einer relativistischen Energie, Terme, die in die HF - Rechnung nicht miteinbezogen wurden. Ihre Änderung durch den Photoionisationsprozeß ist aber nach Shirley zu vernachlässigen, so daß sich für die Bindungsenergie - Verschiebung Gleichung 5.1 zu der Form

$$\Delta E_B(j) = -\Delta \epsilon(j) - \Delta R(j) \quad (5.2)$$

vereinfacht, wobei der extraatomare Teil des Relaxationsenergieterms viel größer ist als der intraatomare, so daß die meisten BE - Verschiebungen der Rumpfelektronen mit Gleichung 5.3

$$\Delta E_B(j) = -\Delta \epsilon(j) - \Delta R_{ex}(j) \quad (5.3)$$

beschrieben werden können.

Das unterschiedliche Relaxationsverhalten dominiert offenbar die Änderung der Bindungsenergien, die beim Übergang vom isolierten Atom über die Clusterbildung bis hin zum Festkörper auf chemisch inerten Substraten beobachtet werden [Mas83], [Wer86], [Ege87], [DiC94]. Die Verschiebung ist jeweils abhängig vom gewählten Trägermaterial und ist auf Isolatoren (z. B.  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) am größten, für metallische Leiter am kleinsten. Als Beispiel sei hier stellvertretend die Verschiebung der Bindungsenergie der  $2p_{3/2}$  - Elektronen des Nickels genannt, die 1.4 eV auf  $Al_2O_3$ , 1.0 eV auf  $TiO_2$  und 0.85 eV auf Graphit beträgt [Vij91]. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Abschirmung des Rumpflochs auf den verschiedenen Substraten, die auf dem halbleitenden Material Graphit größer ist als auf isolierenden mit der Konsequenz, daß die Verschiebung, wie oben gezeigt, entsprechend kleiner ist. Aus der verminderten Abschirmung, wie sie vor allem bei Isolatoren gefunden wird, resultiert eine geringere Relaxationsenergie, die wiederum eine größeren BE - Verschiebung zur Folge hat. Die Möglichkeit der Abschirmung einer positiven Ladung durch das Substrat ist an des-

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

den Polarisierbarkeit geknüpft. Auf Isolatoren ist die Polarisationsenergie  $E_{pol}$  der Hauptbestandteil der Relaxation und ist definiert durch

$$E_{pol} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)}{8\pi\epsilon_0 r} \cdot e^2 \quad (5.4)$$

$\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Substrats,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $r$  der Abschirmungsradius. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ist abhängig von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  eines Materials, in diesem Fall hauptsächlich der Elektronenpolarisierbarkeit, d. h. das induzierte Dipolmoment entsteht durch eine Verschiebung der Elektronen. Daraus folgt, daß die Polarisierbarkeit in der Reihenfolge Isolator ( $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ ) < Halbleiter (Graphit) < metallischer Leiter und damit auch die Abschirmung des Rumpflochs zunimmt.

Graphit nimmt eine Sonderrolle ein, da es trotz Fehlens einer Energielücke und einer guten Leitfähigkeit zu den Halbleitern zählt. In Tab. 3 sind vergleichend einige spezifische Widerstände als Maß für die elektrische Leitfähigkeit aufgelistet [Gre88].

Element	Spezifischer Widerstand [ $\Omega \text{ cm}$ ] (20°C) [Gre88]
$C_{\text{Graphit}}$	$\sim 10^{-4}$
$C_{\text{Diamant}}$	$10^{14} - 10^{16}$
Si	48
Ge	47
Cu	$1.673 \times 10^{-6}$
Ag	$1.59 \times 10^{-6}$
Au	$2.35 \times 10^{-6}$

Tabelle 3: Die spezifischen Widerstände ausgewählter Metalle

Die relativ frei beweglichen Elektronen des  $\pi$  - Bandes, die für die gute Leitfähigkeit des Graphits verantwortlich sind, führen zu dessen leichter Polarisierbarkeit. Daraus folgt eine erhöhte Relaxationsenergie und daraus eine verminderte BE - Verschiebung der Rumpfelektronen. Die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit des Graphits ist stark anisotrop. Der

spezifische Widerstand senkrecht zu der Schichtebene ist um den Faktor 5000 höher als entlang der Schichtebene und beträgt  $0.1 \Omega\text{cm}$  bis  $1 \Omega\text{cm}$ . Dies schränkt die Möglichkeit einer Ladungsneutralisation ebenso ein wie die Tatsache, daß die elektronische Zustandsdichte (DOS) am Fermi-niveau im Vergleich mit metallischen Leitern nur gering ist.

Trotz all dieser Überlegungen kann nicht endgültig geklärt werden, inwieweit eine mögliche Ladungsverschiebung des Substrates (*charge transfer*) in Richtung des Rumpfloches des Clusters tatsächlich in den Abschirmungsprozeß eingreift. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß die Verschiebung von  $+0.3 \text{ eV}$  unter anderem auf die beschriebenen spezifischen Eigenschaften des verwendeten Trägermaterials zurückzuführen ist. Eine Dominanz der Anfangszustands - Effekte, die auf eine chemische Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat zurückzuführen wären, ist jedoch auszuschließen. Eine konstruktive Wechselwirkung zwischen beiden Materialien hätte nämlich einen Ladungstransfer auf den Cluster zur Folge. Die Erhöhung der Ladungsdichte verringert die Ionisierungsenergie der Übergangsmetalle mit mehr als fünf d - Elektronen [Ege87]. Dies sollte wiederum zu einer Verringerung der Bindungsenergie der Adsorbatatome gegenüber der im Festkörper gebundenen Atome bei niedriger Bedeckung führen. Ein Beispiel hierfür ist die BE - Verschiebung von Chromclustern auf HOPG von  $-0.3\text{eV}$  [Jir90], die von Ivan Jirka mit der Dominanz des beschriebenen *initial state effect* erklärt wird.

Nachdem der Einfluß, den das Substrat auf die Verschiebung nimmt, besprochen wurde, soll nun der Einfluß der Clustergröße auf die BE - Verschiebung der Rumpfelektronen diskutiert werden.

### 5.3.2.2 Einfluß der Clustergröße auf die elektronische Struktur des Rhodiums

Grundsätzlich gilt für den Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Relaxationsenergie für die Metallpartikel das oben gesagte; kleine Cluster besitzen eine geringere Polarisierbarkeit, woraus eine geringere Abschirmung folgt. Die Valenzelektronenspektren belegen, daß sich in den Rhodiumclustern bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0.2 \text{ ML}$  - Äquivalenten noch keine Leitungsbänder ausgebildet haben. Entsprechend geht mit abnehmender Rh - Bedeckung die Intensität des d - Bandes ( $-0.75 \text{ eV}$ ) im UPS auf Null zurück. Außerdem verringert sich die Breite des Valenzbandes entsprechend. Diese Abnahme der Halbwertsbreite kann auf Rehybridisierungseffekte im Valenzband zurückgeführt werden [Mas83], [Wer86], [Jir90]. Durch sie vermindert sich die Elektronenzahl mit d - Charakter zugunsten der Elektronen mit s(p) - Charakter. Diese rein numerische Reduktion der d - Elektronen führt dazu, daß das d - Band

schmäler wird (siehe Abb. 49). Besonders Mason betont die Bedeutung der Änderung der Elektronenkonfiguration beim Übergang vom Festkörper zum Cluster. Die Anzahl der d - Elektronen pro Atom nimmt durch die s(p) – d - Rehybridisierung ab und führt zu einer Kompression in den Wigner - Seitz - Zellen.

Mit abnehmender Breite des d – Bandes nimmt der Einfluß der Endzustands – Effekte zu, da d -, p - und s - Elektronen unterschiedliche Abschirmungsenergien besitzen und der jeweils vorherrschende Charakter BE - Verschiebungen begünstigen oder reduzieren kann. Elektronen mit s(p) - Charakter schirmen das Rumpfloch weniger effektiv ab als d - Elektronen. Dies führt zu einem Anwachsen der Halbwertsbreite der Rumpfelektronensignale im XPS mit abnehmender Clustergröße, wie es für das Rh 3d<sub>5/2</sub> - Elektron in Abb. 43 dargestellt ist, da sich die Lebensdauer des ionisierten Zustandes erhöht (*life time broadening*).

Die Zunahme der Linienbreite mit abnehmender Clustergröße spiegelt auch die Inhomogenität der Wechselwirkung innerhalb eines kleinen Clusters (im Vergleich zum Festkörper) wider, sowie die bereits besprochenen Unterschiede in der Wechselwirkung mit dem Substrat.

In kleinen Clustern wird die Unterscheidung zwischen den Randatomen und den Atomen im Inneren einer Adsorbatinsel und ihren verschiedenen Koordinationszahlen immer wichtiger. Da sich meist beide Signale (Oberflächen – und Volumensignale) nicht auflösen lassen, kommt es zu deren Überlagerung im Spektrum, die zu der Verbreiterung des XPS - Signals beiträgt. Diese Verbreiterung sollte gerade dann am größten sein, wenn die Zahl der inneren und äußeren Atome gleich ist. Einen Zusammenhang zwischen der Clustergröße und dem elektronischen Zustand des Systems und damit auch für die Interpretation der Linienbreite in den Photoemissionsspektren liefern theoretische Arbeiten von Kubo [Kub84] und Frölich [Frö37].

Nach dem Kriterium von Kubo [Kub84] ist die Zustandsdichte nahe des Fermi - Niveaus (**FLDOS**, *Fermi Level Density of States*) in großen Clustern proportional der Anzahl der Atome innerhalb eines Clusters. In dem von Frölich entworfenen Bild ist die DOS proportional zu  $r^2$ , wobei r der Radius des Clusters ist [Frö37]. Der Metallcharakter wird in beiden Fällen von der mittleren Koordinationszahl der Atome bestimmt. Nach Mason [Mas83] ist die Breite des Valenzbandes proportional der Quadratwurzel der Koordinationszahl der einzelnen Atome. Dies würde für die geringste von uns gemessene Halbwertsbreite bei 0.08 ML - Äquivalenten eine mittlere Koordinationszahl von 3, für die maximale bei ~1.6 ML - Äquivalenten von 7 ergeben. Die Koordinationszahl für ein Atom im Inneren eines fcc - Metalls sollte 12, für ein Atom in dessen (111) – Oberfläche die Zahl 9 ergeben. Die STM - Aufnahmen für die

Bedeckung von  $\sim 1.6$  ML - Äquivalenten (siehe Abb. 31) zeigen Rhodiuminseln von durchschnittlich  $160 \text{ \AA}$  Höhe und Durchmessern von mehreren hundert  $\text{\AA}$ . Das 3D - Wachstum ist zu diesem Zeitpunkt schon weit fortgeschritten, und entsprechend groß sollte die Ähnlichkeit mit dem Rh - Festkörper sein. Die niedrige Koordinationszahl kann durch die fraktale Struktur der Inseln und durch deren Aufbau aus Kugelagglomeraten erklärt werden. Schließlich ist die von Mason eingeführte Berechnung der Koordinationszahl nur eine Abschätzung, und diese Zahl kann bei steigender Bedeckung auf Grund von Koaleszenz und veränderten Inselnformen sehr ungenau werden. Die Tendenz, daß mit abnehmender Koordinationszahl auch die Breite des Valenzbandes im UP - Spektrum abnimmt, hat sich jedoch als allgemeingültig bestätigt.

Der Übergang der lokal gerichteten kovalenten Bindungen hin zu einer Bandstruktur findet über eine graduelle Entwicklung statt. Dieser allmähliche Übergang, ohne einen abrupten Verlauf, läßt metallische und nicht - metallische Übergangszustände in Clustern auf Graphit koexistieren [Bif95]. Die Entwicklung des d - Bandes des Rhodiums läßt sich in Abb. 50 verfolgen. Zu Beginn der Rhodiumdeposition liegt der Intensitätswert für Bedeckungen von 0.08 und 0.16 Monolagen - Äquivalenten nur knapp über Null. Danach wächst die Intensität des d - Bandes nahezu linear mit der Metallbedeckung bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite (siehe Abb. 49) an. Die starke Ausprägung des d - Bandes läßt sich mit dem großen Ionisierungsquerschnitt von d - Bändern im Vergleich zu s - oder p - Bändern erklären. Darüber hinaus kann die Hybridisierung zwischen sp - und d - Bändern zu einer Zunahme der Elektronen mit d - Charakter führen. So findet beim Nickel ein Konfigurationswechsel beim Übergang vom isolierten Atom zum Festkörper von  $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^9 4s^1$  statt [Mas83]. Umgekehrt können aber auch die bereits ausführlich besprochenen Rehybridisierungseffekte als Anfangszustands - Effekte Einfluß nehmen. Für das Rhodium wäre ein Übergang von  $4d^8 5s^1 \rightarrow 4d^9 5s^0$  wahrscheinlich. Beide Prozesse können erhebliche BE - Verschiebungen induzieren.

Die von Beginn der Rhodiumdeposition an starke Ausprägung des d - Bandes ist aber auch ein Resultat des 3D - Wachstums, das in den STM - Aufnahmen zu beobachten ist und von der quantitativen Auswertung der XPS - Intensitäten für die Adsorbat - wie die Substrat - Signale zusätzlich bestätigt wird. Der 3D - Wachstumsmodus begünstigt die Ausbildung von d - Bändern, wie noch genauer zu erläutern sein wird.

### 5.3.2.3 Interpretation der Valenzbandspektren

Das UP - Spektrum des Rhodiums zeigt neben dem Signal des d - Bandes noch zwei weitere bei 3.2 und 4.4 eV unterhalb von  $E_F$ , deren genaue Lage stark von der Geometrie des Spektrometers und der Energieauflösung sowie der Struktur der Rhodiuminseln abhängt.

N. V. Smith hat für verschiedene Übergangsmetalle Bandstruktur - Modelle berechnet und sie teilweise mit experimentellen Ergebnissen verglichen [Smi74]. Für das Rhodium erhält er am  $\Gamma$  - Punkt drei Bänder bei 0.6 eV, 2.8 eV und 7.8 eV unterhalb von  $E_F$ . Andersen hatte bereits vier Jahre zuvor die Bandstruktur von Rhodium berechnet und ebenfalls drei Zustände bei 0.8 eV, 2.7 eV und 7.3 eV unterhalb von  $E_F$  angegeben [Ande70]. Borstel et al. stellen verschiedenen Bandstrukturechnungen jeweils Photoelektronenspektren der niedrig indizierten Rh - Einkristallobersflächen (111), (110) und (100) gegenüber [Bor79]. Es wird eine starke Abhängigkeit der Spektren im Hinblick auf Intensitäten, der Halbwertsbreiten und der Bindungsenergie von der Kristallorientierung und der Anregungsenergie gefunden. So beträgt die Halbwertsbreite für das d - Band bei der (111) - und (100) - Oberfläche 3.5 eV, bei der (110) - Oberfläche jedoch 5.5 eV. Die Berechnungen der Bandstrukturen fußen auf relativistischen und nicht - relativistischen Dipol - Auswahlregeln. Die Spektren der (100) - und (111) - orientierten Oberflächen werden gemeinsam diskutiert, während die (110) - Oberfläche wegen ihrer geringeren Symmetrie separat besprochen wird.

Die Zustände direkt unterhalb der Fermienergie bleiben weitgehend invariant gegenüber der Photonenenergie bzw. der Kristallorientierung; sie liegen zwischen 0.5 und 1 eV. Für die (111) - und die (100) - Oberflächen wird ein weiterer Zustand bei 3 eV ermittelt und auf der Basis relativistischer und nicht - relativistischer Dipol - Auswahlregeln für die  $O_h$  - Symmetriegruppe erklärt. Die (111) - Oberfläche zeigt noch einen dritten sehr schwachen Zustand bei  $\sim 5$  eV, das als s - d Hybridband des Rhodiums erklärt wird.

Höchst und Kelly [Höc84] haben Valenzband - Photoemissions - Experimente an der Rh(111) - Oberfläche durchgeführt, wobei die Photonenenergie in einem Bereich zwischen 40 und 120 eV lag. Obwohl die Bindungsenergie der Valenzbandzustände nach Borstel et al. stark von der Photonenenergie abhängt, soll das Ergebnis dennoch vorgestellt werden, da die gemessenen Bindungsenergien mit denen des polykristallinen Rhodiums übereinstimmen [Hüf74]. Im Valenzband - Photoemissionsspektrum (EDC), wurden drei Zustände bei 1.2, 2.5 und 5.2 eV unterhalb von  $E_F$  beobachtet. Das Spektrum für  $h\nu = 40$  eV ist von seinem Erscheinungsbild und der Intensitätsverteilung unseren Valenzbandspektren sehr ähnlich. Leider findet keine eingehende Diskussion über die Herkunft der Zustände statt.

Peebles et al. [Pee83] haben die Wechselwirkung von koadsorbiertem CO und D<sub>2</sub> mit einer Rh(100) - Oberfläche bei tiefen Temperaturen studiert, unter anderem mittels UV – Photoemission. Ein Vergleich mit den in der vorliegenden Dissertation erhaltenen Spektren ergibt, daß das He(II) - Spektrum von Rh(100) unseren Ergebnissen ähnlicher ist als das He(I) - Spektrum. Letzteres zeigt vier Signale bei Bindungsenergien von 0.5, 1.3, 2.5 und 4.5 eV. Im He(II) - Spektrum konnte das Signal bei 1.3 eV wegen der schlechteren Auflösung nicht beobachtet werden. Die Bandbreite beträgt 5.5 eV und steht ebenso wie die Bindungsenergien in guter Übereinstimmung mit Rechnungen und Experimenten, die an diesem System durchgeführt wurden (siehe Literatur in [Pee83]). In Untersuchungen des Valenzbandes mit weicher Röntgenstrahlung finden Siegbahn et al. [Bae70] für polykristallines Rhodium lediglich ein 5.2 eV breites Signal, das bei einer Energie von ~2 eV unterhalb von E<sub>F</sub> stark abgeflacht ist. Dies wird mit der fehlenden Auflösung weiterer Zustände im d - Band – Bereich erklärt. Smith und Wertheim haben XP - Valenzspektren mit DOS - Rechnungen verglichen [Smit74]. Sie konnten zwei Zustände bei Bindungsenergien von 1.0 und 2.5 eV im Experiment auflösen. Die DOS - Rechnungen prognostizieren Signale bei 1.3, 2.7, und 5.1 eV sowie eine schwach ausgeprägte Schulter bei 3.8 eV unterhalb des Fermi-niveaus. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse in einer Übersicht zusammengefaßt:

Rh	Amorph [eV]	(111) [eV]	(100) [eV]	(110) [eV]
[And70] theoretisch	0.8, 2.8, 7.8	-	-	-
[Smi74] theoretisch	0.6, 2.8, 7.8	-	-	-
[Smit74] theoretisch	1.3, 2.7, (3.8), 5.1	-	-	-
[Smit74] (HeI) experimentell	1.0, 2.5	-	-	-
[Bor79] (HeI) experimentell	-	1.0, 3.0, ~5.0	1.3, 3.0	0.8, 1.2, 1.6, 2.2, 2.6
[Höc84](HeII) experimentell	-	1.2, 2.5, 5.2	-	-
[Pee83] (HeI) experimentell	-	-	0.5, 1.3, 2.5, 4.5	-
[Pee83] (HeII) experimentell	-	-	0.5, 2.5, 4.5	-

*Tabelle 4: Literaturübersicht bezüglich der Bindungsenergien der Rh – Valenzelektronen in Abhängigkeit von der Rh – Kristallorientierung*

*Vergleich mit dieser Arbeit (Rh – Valenzband, He(I)): 0.75, 3.2, 4.4 [eV].*

Die drei Signale, die in den UP - Spektren für das Rh/Graphit - System zu beobachten sind, reflektieren nach dem bisher Gesagten ausschließlich die elektronische Struktur des adsorbierten Rhodiums. Zumindest im UPS kann keine Wechselwirkung mit dem Substrat nachgewiesen werden. Eine solche Wechselwirkung könnte z. B. ein zusätzliches Hybridband erzeugen, wie dies von Cini et al. [Cin90] beobachtet und als Hybridisierung durch die Wechselwirkung des gefüllten Pd 4d - Bandes mit dem leeren  $\pi^*$  - Band des Graphits in Abhängigkeit vom reziproken Clusterradius ( $R^{-1}$ ) im Bereich des Fermi - Niveaus gedeutet wurde (ein weiteres Beispiel ist Cu/C [DiN94]). Die Entwicklung des Signals unmittelbar unterhalb des Fermi-niveaus, das wir dem Rh d - Band zugeschrieben haben, ist ein wichtiger Indikator für die Entwicklung metallischer Eigenschaften im Cluster. Das Diagramm (Abb. 50) zeigt den

zunächst etwas flacheren Intensitätsverlauf für Bedeckungen von  $\sim 0.1 - 0.4$  ML - Äquivalenten, wobei der Fehler bei der Bestimmung des Maximums bei niedrigen Bedeckungen am größten ist. Das STM - Bild in Abb. 27 zeigt, daß für  $\Theta = \sim 0.2$  ML - Äquivalente die darin bestimmte Clustergröße, in diesem Fall ca. 28 Rhodiumatome, noch nicht vergleichbar mit echten Festkörpern. In diesem Bedeckungsbereich tritt auch eine höhere Intensität des mittleren UPS - Signals bei einer Bindungsenergie von  $-3.2$  eV unter  $E_F$  auf (siehe Abb. 48). Die gleiche Abbildung belegt, daß es sich dabei nicht um das Graphitsignal des  $\pi$  - Bandes handelt ( $2.9$  eV unterhalb von  $E_F$ ), sondern um ein neues Signal, das unabhängig vom Trägermaterial erscheint.

Unwin und Bradshaw präsentierten Ergebnisse aus Photoemissionsexperimenten an Palladiumclustern auf einem Graphitsubstrat [Unw78]. He(I) - und (HeII) - Spektrenserien zeigen die gleiche Intensitätsentwicklung wie beim Rh/Graphit - System. Das mittlere Signal liegt (bei einer Anregungsenergie von  $21.2$  eV) bei einer Bindungsenergie von  $2.7$  eV und für He(II) - Strahlung bei  $3.3$  eV. In den ersten beiden Spektren der Serien, die den niedrigsten Pd - Bedeckungen entsprechen, ist noch kein d - Band entwickelt. Erst im weiteren Verlauf der Pd - Deposition wächst das d - Band langsam heraus und nimmt schließlich die Gestalt des Festkörperspektrums des Palladiums an. Der durch die Experimente abgedeckte Bedeckungsgradbereich von  $1.3 \times 10^{14}$  bis  $1.4 \times 10^{16}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$  entspricht annähernd dem auch in unseren Untersuchungen verwendeten ( $3.1 \times 10^{14}$  bis  $6.1 \times 10^{15}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ ).

Die schwache Ausprägung des d - Bandsignals wird als Fehlen metallischer Eigenschaften in den Palladiumclustern interpretiert; erst dessen Erscheinen im Spektrum bei höheren Bedeckungen läßt Rückschlüsse auf den Metallcharakter der Partikel zu. Nach Unwin und Bradshaw handelt es sich anfangs um eine Photoionisierung einzelner Metallatome gemäß  $4d^{10}5s^0 \rightarrow 4d^95s^0$ . Die Bindungsenergie dieser d - Elektronen sollte zwischen  $3$  und  $5$  eV unterhalb  $E_F$  liegen, was durch die Experimente bestätigt wurde. Der Übergang vom atomaren zum metallischen Charakter findet bei einer Clustergröße statt, bei welcher der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus kleiner wird als deren inhärente Breite, so daß eine Überlappung der Atomniveaus zu einem quasi - Kontinuum, eben dem d - Band, führt. Diese Überlappung führt zur Verbreiterung des Signals mit wachsender Metallbedeckung bzw. wachsender Partikelgröße. Für das System Pd/Graphit wird ein metallischer Charakter für die Mehrzahl der Partikel ab einem Durchmesser von  $20 \text{ \AA}$  konstatiert, was unter Annahme hemisphärischer Geometrie etwa  $140$  Atomen entspricht. Die Bedeckung beträgt  $2-3 \times 10^{15}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ . Im Rh/Graphit - System wird diese Clustergröße ( $\sim 130$  Atome) ebenfalls nach Deposition von  $\sim 2 \times 10^{15}$  Atomen  $\text{cm}^{-2}$  ( $0.35$  ML - Äquivalente) erreicht, was in guter Übereinstim-

mung mit den Angaben von Unwin und Bradshaw steht. In diesem Bereich erfolgt auch die „Intensitätsumkehr“ innerhalb der UP - Spektren. Die große Inhomogenität der Adsorbatsinseln läßt in beiden Fällen allerdings keine genauere Bestimmung des Übergangs zu.

### 5.3.3 Der Metall – Isolator - Übergang

Kubo hat ein Modell für den Metall - Isolator - Übergang entwickelt [Kub84]. Nach diesem Modell findet der metallische Übergang genau dann statt, wenn der energetische Abstand der elektronischen Zustände des Clusters zum Fermi-niveau kleiner als die thermische Energie  $kT$  ist. Dieser Abstand erlaubt einen Übergang durch thermische Aktivierung oder ein kleines externes Potential. Das erzeugte Elektronen - Loch - Paar ist Voraussetzung für das Fließen eines Stromes, der wichtigsten metallischen Eigenschaft. In den d - elektronenreichen Übergangsmetallen sollte der Übergang schon bei geringen Clustergrößen von  $\sim 40$  Metallatomen erreicht werden können, während z. B. Metalle der zweiten Hauptgruppe mit ihren äußeren s - Schalen Clustergrößen mit über 200 Atomen benötigen sollten, ehe sie metallische Leitfähigkeit zeigen.

Kubo bestätigt den von uns beobachteten graduellen Übergang zum metallischen Leiter mit der Temperatur bzw. der steigenden Clustergröße. Ein weiteres Charakteristikum, von dem abhängt, ob der Cluster dem Festkörper ähnelt, ist der Anteil der Coulomb - Energie innerhalb der Bindungsenergieverschiebungen im XPS. Aufbauend auf Gleichung 5.4 kann für die Bindungsenergie eines Metallatoms in einem Cluster die Gleichung 5.5 abgeleitet werden:

$$E_{B,Fermi}^{Metall} = E_{B,Vac}^{Atom} - e\phi + E_{Hyb} - E_{Rlx}. \quad (5.5)$$

$E_{Hyb}$  und  $E_{Rlx}$  sind die bereits definierten Energieterme der Hybridisierung und Bandausbildung (*initial state effect*) und der Relaxationsenergie (*final state effect*). Hinzu kommt die Ionisierungsenergie des isolierten Metallatoms bezogen auf das Vakuumniveau und die Austrittsarbeit des Metalls. Der Hybridisierungsterm im Cluster unterscheidet sich von dem des Festkörpers, wegen der Abnahme der Bandbreite, ein Effekt, den wir auch für das System Rh/Graphit nachweisen konnten. Daraus kann eine stärkere oder schwächere Coulomb - Wechselwirkung zwischen Rumpf- und den Valenzelektronen und schließlich eine niedrigere oder eine höhere Bindungsenergie resultieren. Der Relaxationsterm reflektiert überwiegend das Abschirmungsverhalten der Leitungselektronen gegenüber dem durch die Photoemission entstandenen Rumpfloch. Diese Abschirmung kann nicht mehr effektiv sein, sobald das Lei-

tungsband in diskrete Molekülorbitale aufspaltet. In kleinen Clustern führt dies stets zu höheren Bindungsenergien.

Da fast alle beobachteten Bindungsenergieverschiebungen ein positives Vorzeichen besitzen, scheint ein Effekt bei allen untersuchten Systemen immer wieder aufzutreten. Der Grund für diese Verschiebung sehen DiCenzo und Wertheim [DiC94] in einer einfachen Coulomb – Aufladung des Clusters, die dann auftritt, wenn der Cluster nicht ausreichend geerdet ist. Aus dem Photoemissionsprozeß resultiert eine positive Oberflächenladung, die bei großen metallischen Clustern zu Verschiebungen der Größenordnung von  $\sim e^2/2R$  führt [Mar88]. In sehr kleinen Clustern ist die Verschiebung mit dem Multiplikator  $3/8$  deutlich kleiner. Inwieweit sich diese positive Ladung auf die Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfelektronen auswirkt, hängt von der Lebensdauer des Rumpfloches ( $\sim 10^{-15}$  s) und der Erdung des Clusters ab. Erfolgt die Neutralisation nicht schnell genug, so muß zu Gl. 5.5 der Coulomb - Term noch hinzugefügt werden:

$$E_{B,Fermi}^{Metall} = E_{B,Vac}^{Atom} - e\phi + E_{Hyb} - E_{Rlx} + E_{Coul} \quad (5.6)$$

Für die Bindungsenergieverschiebung ergibt sich schließlich:

$$\Delta E_{B,Fermi}^{Metall} = -e\Delta\phi + \Delta E_{Hyb} - \Delta E_{Rlx} + E_{Coul} \quad (5.7)$$

Da  $E_{Coul}$  von der Form der Inseln sowie von deren Kontakt zum Substrat abhängt, ist schwierig zu berechnen. So können Ladungsverschiebungen vom Substrat zu einer erheblichen Reduktion des Energieterms führen. Das Ausmaß der Verschiebung beträgt typischerweise 0.4 - 1 eV. Da die positive Ladung immer nach Emission eines Photoelektrons im Endzustand des Systems auftritt, sollte dies nicht nur in der BE - Verschiebung der Rumpfelektronenniveaus, sondern auch in der Verschiebung der Fermikante Ausdruck finden. Mit abnehmender Clustergröße findet dann eine positive BE - Verschiebung statt. Eine solche Verschiebung wurde z. B. an den Systemen Ag/C (amorph) [Wer86], Au/C (amorph) [Col83], [Wer83] und Cu/C [DiN94] gefunden. Im Falle des Silbers und des Goldes beträgt die Bindungsenergieverschiebung 0.6 bzw. 1.0 eV. Für Kupfer ist sie mit 0.08 eV sehr klein, was die Autoren auf den in diesem Fall vernachlässigbaren Coulombterm zurückführen. Die Verschiebung der Fermikante ist im Rh/C - System mit 0.09 eV marginal (siehe Abb. 51/52). Leider wurden bei niedrigen Bedeckungen, für welche die BE - Verschiebung im Röntgen – Photoelektronenspektrum beobachtet wurde, lediglich ein Spektrum für  $\Theta = 0.08$  ML - Äquivalente ( $3.1 \times 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ ) und ein zweites für  $\Theta = 0.16$  ML - Äquivalente ( $6.2 \times 10^{14}$  Rh - Atome  $\text{cm}^{-2}$ ) aufgenommen. Der Coulomb - Effekt scheint trotzdem in diesem System, ähnlich wie in dem

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

Cu/Graphit - System, nicht zu dominieren. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die Halbwertsbreite des d - Bandes sich im UPS rasch entwickelt und der Cluster entsprechend früh über eine elektrische Leitfähigkeit verfügen sollte, so daß die positive Ladung nach dem Photoemissionsprozeß rasch neutralisiert werden kann. Gestützt wird diese Vermutung zusätzlich von der äußeren Form des d - Bandsignals. Sie entbehrt des ansonsten beobachteten „spitzeren“ Erscheinungsbild für geringe Clustergrößen, so daß wohl schon sehr früh eine gute metallische Fernordnung mit einer entsprechend hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau vorhanden ist. Zusätzlich sollte die Reduktion von  $E_{\text{Coul}}$  durch das Substrat Beachtung finden. Wie in Tab. 3 gezeigt, besitzt Graphit eine gute Leitfähigkeit entlang der Schichtebenen. Die Reduzierung der Ladung ist noch von der Form der Inseln und damit von der Adsorbat/Substrat - Geometrie und der Kontaktfläche abhängig. Wegen des stark ausgeprägten 3D - Wachstums (siehe Säulenform der Rh - Partikel in Abb. 28) ist die Kontaktfläche zwischen beiden Materialien stark eingeschränkt, was den Einfluß des Substrats auf die Ladungsneutralisation im Cluster einschränken sollte. Dennoch wird die Bedeutung auch schlecht leitender Substrate auf die Verminderung der Coulomb - Energie von Wertheim et al. [Wer86] explizit betont. Auch Kohiki und Ikeda [Koh86] gehen von einem vergleichsweise raschen Elektronentransfer zur Neutralisation der positiven Ladung im Cluster von dem Graphit aus. Diese Einschätzung resultiert allerdings aus einem Vergleich von  $\text{SiO}_2$  - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Substraten, die im Unterschied zum Graphit Isolatoren sind.

Insgesamt läßt sich bezüglich des Anteils von  $E_{\text{Coul}}$  auf die XPS - Bindungsenergieverschiebung keine quantitative Aussage treffen. Die schwache Wechselwirkung des Rhodiums mit dem Trägermaterial sowie die geringe Leitfähigkeit des Graphits senkrecht zu seiner Schichtebene und die geringe Zustandsdichte des Kohlenstoffs am Fermi-niveau sollten zu einer Erhöhung der Lebensdauer des Lochzustandes führen. Bekräftigt wird dies durch die Beobachtung, daß auf metallischen Substraten keine so großen Verschiebungen der Bindungsenergien nachgewiesen werden können. Umgekehrt trägt die Eigenschaft des Rhodiums, rasch zu 3D - Aggregaten zu koagulieren und ein d - Band zu bilden, dazu bei, ein Photoionisationsloch effektiv abzuschirmen. Falls im aufgedampften Material ein Übergang zwischen metallischem Leiter und Isolator existiert, sollte dieser bereits bei sehr geringer Clustergröße stattfinden, wie dies durch die BE - Verschiebung bei niedrigen Bedeckungen in den XP - Spektren impliziert wird.

Im Unterschied zu den Edelmetallen (siehe obige Beispiele Ag und Au), deren BE - Verschiebungen überwiegend mit dem makroskopischen Coulomb - Effekt erklärt werden,

findet bei den Übergangsmetallen ein deutlicher Wechsel der Hybridisierung und der Abschirmung mit abnehmender Clustergröße statt.  $E_{\text{Coul}}$  sollte für das Rhodium auf Graphit entsprechend kleiner als die beiden anderen Energieterme sein.

Den wichtigsten Hinweis auf die Bedeutung des Hybridisierungsterms liefern die UP - Spektren, in denen die Änderung der Halbwertsbreite des d - Bandsignals bestimmt werden konnte. Dies ist Folge des Wechsels in der Elektronenkonfiguration beim Übergang vom Festkörper zu den kleinen Clustern. Die repulsive Coulomb - Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen macht die Bindungsenergien der Rumpfelektronen sehr sensibel gegenüber der Konfiguration der Valenzelektronen. Die mögliche Konfigurationsänderung für das Rhodium wurde bereits mit  $4d^8 5s^1 \rightarrow 4d^9 5s^0$  beschrieben. Der Gewinn aus der Kohäsivenergie muß bei diesem Übergang größer sein als der Verlust an Energie, der aus der Besetzung der Orbitale gemäß der Hundschen Regel eintreten würde [Zan88]. In dieser Hinsicht besonders gut untersuchte Systeme sind die Lanthaniden (z. B. Sm [Mas83]). Da die s - und p - Elektronen in Übergangsmetallen diffuser sind als die d - Elektronen, sollte sich die Bindungsenergie der Rumpfelektronen mit wachsendem d - Anteil verringern, was auch von uns am Beispiel des Rhodiums beobachtet werden konnte.

Eine weitere wichtige Form der Hybridisierung ist die zwischen s - und d - Bändern, die sich mit steigender Metalldeposition und Entwicklung des Metallcharakters energetisch so weit annähern können, daß es zu einer Überlappung und damit zu einer s - d - Hybridisierung kommt. Wertheim et al. [Wer83, 86] hat dies bei Silberclustern auf amorphen Graphit beobachtet. Für die Rh(111) - Oberfläche wurde das Signal bei  $\sim 5$  eV im Valenzbandspektrum von Borstel et al. (s. Tabelle 4) einer s - d - Hybridisierung zugeschrieben [Bor79]. Dies stimmt gut mit dem von uns erhaltenen Ergebnis von 4.4 eV überein.

Wir können also die beiden Signale bei 0.75 und 3.2 eV unterhalb des Fermiveaus dem d - Band des Rhodiums zuschreiben, wobei die Intensitätsverhältnisse in den UP - Spektren für niedrige Rhodiumbedeckungen Hinweis darauf sind, daß die Elektronenkonfiguration des Rhodiums der des Atoms ( $[\text{Kr}]4d^8 5s^1$ ) und noch nicht der des Festkörpers ( $[\text{Kr}]4d^9 5s^0$ ) gleicht. Damit konsistent ist das Fehlen einer scharfen Fermikante und der noch sehr schwachen Ausbildung des d - Bandsignals in diesem Bedeckungsbereich ( $\sim 0.2$  ML - Äquivalente). Diese Bänder werden häufig als sp - d hybridisiert bezeichnet, was aber dem Charakter des experimentell beobachteten Elektronenübergangs nicht ganz gerecht wird. Ein d - Band mit anteiligem s - Charakter findet sich erst bei 4.4 eV unterhalb des Fermiveaus. Der Literatur-

## Das Rhodiumwachstum auf einem HOPG - Kristall

vergleich zeigt, daß das Rhodium dichtgepackt in den Inseln und Kugelsegmenten vorliegt und die von uns gemessenen UP – Spektren denen der Rh(100) – und den Rh(111) - Oberflächen gleicht.

In dem Erscheinungsbild der XP – Spektren finden sich weitere Hinweise auf einen Isolator – Metall – Übergang.

Neben den Signalen der Rumpfelektronen ist eine Satellitenstruktur auf deren Hochenergie-seite in den XP – Spektren zu erkennen. Diese Satelliten können unterschiedlicher Herkunft sein. Eine wichtige Rolle spielen die inelastische Streuung der Elektronen (siehe Modell von Spicer und Berglund für den Photoemissionsprozeß), die Phononenanregung, die Plasmonenanregung und die bekannten *shake-up* und *shake-off* Prozesse. In diesen Fällen enthält der Endzustand des Systems neben dem Rumpfloch noch eine weitere elektronische Anregung.

Die innerhalb der Probe inelastisch gestreuten Photoelektronen bilden den strukturierten Untergrund des Spektrums. Dieser Anteil des Spektrums wird als extrinsisch bezeichnet und damit von den intrinsischen Hauptlinien unterschieden [Ege87]. Die *shake-up* und *shake-off* Prozesse sind Resultat von Zweielektronenprozessen, bei denen mit der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein weiteres Elektron angeregt wird.

Als Phonon wird das Energiequant der Gitterschwingung bzw. der elastischen Welle im Festkörper bezeichnet. Phononen werden entsprechend ihres Charakters in longitudinale und transversale Phononen unterteilt und können zu Feinstrukturen durch Vibrationsanregungen (nach dem Franck - Condon Prinzip) führen, welche in den von uns aufgenommenen Spektren allerdings nicht aufgelöst werden konnte.

Die Plasmonenanregung kann ein wichtiges Maß für die Ausdehnung und den Aufbau des Festkörpers auf dem Trägermaterial sein. Als Plasmaschwingung in einem Metall wird die kollektive longitudinale Anregung des Leitungselektronengases eines Metalls bezeichnet, das Plasmon ist das Quant dieser Schwingung. Die Plasmonenanregung ist eine Störung dieser kollektiven Elektronenschwingungen als Folge des Photoemissionsprozesses. Durch die Plasmonenanregung verliert das Elektron eine definierte Energie, und im XP – Spektrum werden Elektronenenergieverlustsignale sichtbar, mit einem definierten Abstand zu den Photoemissionslinien.

Das am stärksten ausgeprägte Plasmonensignal (mit  $\Delta E = 25 - 30$  eV), wächst mit der Rhodiumbedeckung und der Clustergröße an, und gibt damit Auskunft über die Entwicklung des freien Elektronengases mit der Clustergröße. In kleinen Clustern kommt es nach Kawabata

und Kubo [Kaw66] zu einer Unterdrückung der Plasmonenschwingungen. Der Grund ist eine Kopplung zwischen den Plasmonen und den diskreten elektronischen Zuständen an der Grenzfläche der Metallpartikel (*damping of plasmons*). Die Existenz dieser Grenze führt zu einer Reduktion der Abschirmung durch die Plasmonen und zu einer Verminderung der Polarisierbarkeit der Elektronen in den kleinen Clustern. In unserem Fall ist eine schwache Plasmonenanregung bereits bei einer Bedeckung von  $\sim 0.2$  ML - Äquivalenten zu erkennen. Dies ist die Folge der starken Wechselwirkung der Rhodiumatome untereinander, ihrer hohen Mobilität und dem aus der schwachen Wechselwirkung mit dem Trägermaterial resultierenden 3D - Wachstum. Für den Bedeckungsbereich, in dem die Verschiebung der Bindungsenergie beobachtet wird, kann keine Anregung der Festkörperplasmonen nachgewiesen werden, was den atomaren Charakter der Rhodiumpartikel zu diesem Zeitpunkt der Metallbedeckung zusätzlich belegt.

### 5.3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß Rhodium unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen keine chemische Wechselwirkung (Carbidbildung oder Interkalationsverbindungen) mit Graphit zeigt. Begründet in der viel größeren Oberflächenenergie des Rhodiums und der enormen Gitterfehlانpassung folgt das Wachstum einem Volmer – Weber - Mechanismus. Die schwache Wechselwirkung mit dem Trägermaterial führt zu einer hohen Mobilität der Einzelatome und zu einer Bevorzugung der heterogenen Keimbildung an Defekten und den Stufenkanten. Es konnten keine Mono-, Di-, Tri- oder Tetramere auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Größere Rhodiumcluster zeigen hingegen keine signifikante Mobilität mehr, so daß keine Koaleszenz homogen gebildeter Keime bei niedrigen Bedeckungen beobachtet werden konnte. Ab einer Bedeckung von  $\sim 1.65$  ML - Äquivalenten bilden sich Rh – Cluster mit Kugelgestalt und beim Übergang von der Phase der Keimbildung zu der des Wachstums schließlich 3D – Inseln mit fraktalen Formen. Diese Inseln zeigen bis in das Stadium des stationären Wachstums nur eine geringe Tendenz miteinander zu koaleszieren.

Die in den XP - Spektren auftretende Änderung der Bindungsenergie der  $3d_{5/2}$  - Rumpfelektronen des Rhodiums kann auf der Basis von Anfangs- und Endzustandseffekten verstanden werden. Die Rumpfniveau - Verschiebung der 3d – Orbitale beträgt  $(+0.3 \pm 0.1)$  eV mit abnehmender Clustergröße und ist Folge der elektronischen Konfigurationsänderung der Atome, die ihren Ausdruck in einer Reduktion der Elektronen mit d - Charakter in kleineren Adsorbatpartikeln gegenüber dem Festkörper findet. Der Grund hierfür ist die intraatomare sp - d Rehybridisierung bei dem beschriebenen Übergang. Die Verminderung der d - Elektronenzahl bedingt die Abnahme der Halbwertsbreite des d - Valenzbandes bei  $-0.75$  eV und ist gleichzeitig Beweis für die hohe Empfindlichkeit der Valenzelektronen gegenüber Änderungen im Rumpfelektronenbereich. Bis zu einer relativen Bedeckung von  $\sim 0.2$  ML besitzt das adsorbierte Rhodium den elektronischen Charakter von Einzelatomen. Parallel zu der erhöhten Bindungsenergie der Rumpfelektronen sind das d - Bandsignal und eine scharfe Fermikante im UP - Spektrum noch nicht entwickelt. Der zweite d - Bandzustand bei einer Bindungsenergie von  $-3.2$  eV unterhalb  $E_F$  zeigt eine erhöhte Intensität und kann als d - Signal des Rhodiums mit verstärktem atomarem Charakter gedeutet werden. Mit wachsender Rhodiumbedeckung entwickelt sich ein dritter Zustand bei einer Bindungsenergie von  $-4.4$  eV, der aus der Bildung eines s - d Hybridbandes resultiert. Die UP – Spektren zeigen, daß das Rhodium in den fraktalen Inseln und in den Rhodiumclustern mit Kugelgestalt dichtgepackt vorliegt.

Die Halbwertsbreite im XPS verhält sich umgekehrt zu der im UPS, d. h. sie wächst mit der Abnahme der Rh – Clustergröße. Die Reduktion der Elektronenzahl mit d - Charakter führt zu einer verminderten Abschirmung des aus dem Photoemissionsprozeß hervorgegangenen Rumpfloch, auf Grund des diffuseren Charakters der s - und p - Elektronen in Übergangsmetallen. Dies führt zu einer Verkleinerung der Relaxationsenergie und dies wiederum zu einer höheren Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Gleichzeitig erhöht sich die Lebensdauer des Rumpfloches und führt ebenso wie die Inhomogenität der Adsorptionsplätze und der geringeren Koordinationszahl der Rhodiumatome in kleinen Clustern zu einer Verbreiterung der XP - Signale umgekehrt proportional zum Clusterradius. Verbunden mit dem unterschiedlichen Relaxationsverhalten ist die Neutralisation der positiven Ladung in Abhängigkeit von der Clustergröße und dem Trägermaterial. Die Coulombenergie sollte zu einer Verschiebung der Fermikante und des d - Bandsignals im UPS wie der Bindungsenergie der Rumpfelektronen führen. Die von uns gemessene Verschiebung der Fermikante von +0.09 eV und die unveränderte Bindungsenergie des d - Bandes im UPS mit der Bedeckung schließt aus, daß der Coulomb – Effekt eine wesentliche Rolle spielt. Er muß aber wegen seiner Auswirkung auf das Relaxationsverhalten an der Verschiebung im XPS beteiligt sein. Der Einfluß des Substrats besteht trotz der fehlenden chemischen Wechselwirkung mit dem Adsorbat in einer Beteiligung an der Abschirmung der im Cluster entstandenen positiven Ladung, die im Falle des halbleitenden Graphits zu einer Reduktion des Coulombenergieterms führt.