

6 Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an dem bimetallischen System Rhodium/Rhenium vorgestellt. Zunächst sollen interessante Schwefel- und Sauerstoffstrukturen präsentiert werden, die während der im experimentellen Teil beschriebenen Phase der Probenpräparation und –reinigung mit dem STM beobachtet werden konnten. Sie werden mit den theoretischen und experimentellen Beschreibungen an dem gleichen System von P. Sautet [Sau91, 92, 93, 94, 96, 97] verglichen.

Danach erfolgt eine kurze Charakterisierung der reinen Rhenium(0001) - Oberfläche, bevor schließlich die Meßergebnisse der rhodiumbedampften Oberfläche dargestellt werden. In der anschließenden Diskussion soll auf das Thema der starken Metall/Träger – Wechselwirkung (**SMSI; Strong Metal – Support Interaction**) anhand der CO – Desorptionsexperimente und im Anschluß daran in einem gesonderten Unterkapitel auf die Legierungsbildung ausführlicher eingegangen werden.

6.1 Schwefel- und Sauerstoffstrukturen auf der Re(0001) – Oberfläche in der Phase der Probenpräparation

Während der Probenpräparation, vor allem nach dem Heizen, konnte innerhalb der Präparationsroutine im Augerspektrum eine starke Segregation von Schwefel auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Der Schwefel bildet eine Reihe verschiedener zyklischer Strukturen, die bei den entsprechenden Konzentrationen eine höhere Ordnung zeigen. Solche Überstrukturen wurden bereits früher auf verschiedenen Metallen beobachtet und interpretiert. Das gleiche gilt für Sauerstoff, der ebenfalls nach der Probenpräparation auf der Rheniumoberfläche ebenfalls gefunden wurde. Da sich beide Spezies sehr gut mittels STM abbilden ließen und ihre Erscheinung nach den Probenpräparationen zunächst sehr überraschend war, sollen sie hier vorgestellt und erörtert werden. Darüber hinaus sind sie hervorragend geeignet, um die Abbildungstheorie der Rastertunnelmikroskopie näher zu erläutern und anhand dieser Beispiele ihre Schwierigkeiten und Abhängigkeiten aufzuzeigen und zu diskutieren.

6.1.1 Schwefelstrukturen auf der Re(0001) - Oberfläche

Rhenium ist ebenso wie Rhodium und Ruthenium ein sehr seltenes Element und kommt nur als Beimischung in Erzen anderer Metalle vor. Relativ rheniumhaltige Mineralien sind das Columbit/Niobit $((\text{Fe},\text{Mn})(\text{NbO}_3)_2)$, Gadolinit $(\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Be}_2\text{O}_2[\text{SiO}_4]_2)$ oder der Alvit/Zirkon (ZrSiO_4) . Besonders rheniumreich ist Molybdänglanz (MoS_2) , der zur Anreicherung und Gewinnung von Rhenium dient.

Das sulfidische Vorkommen des Rheniums ist vermutlich Grund dafür, daß im Volumen des Einkristalls Schwefel gelöst bleibt, der, bedingt durch die hohen Temperaturen während der Reinigungsprozedur von ~ 2500 K, an die Oberfläche diffundiert und dort segregiert. Drei stabile Schwefelverbindungen des Rheniums, nämlich Re_2S_7 , ReS_3 und ReS_2 , sind bekannt.

Zur Probenreinigung kann der Schwefel durch Ionenzerstäubung mit Argon wieder von der Oberfläche entfernt werden. Abb. 54, ein typisches Augerspektrum nach wiederholtem periodischen Heizen der Probe, dient als Nachweis der hohen Schwefelkonzentration parallel zu der Aufnahme der STM - Bilder.

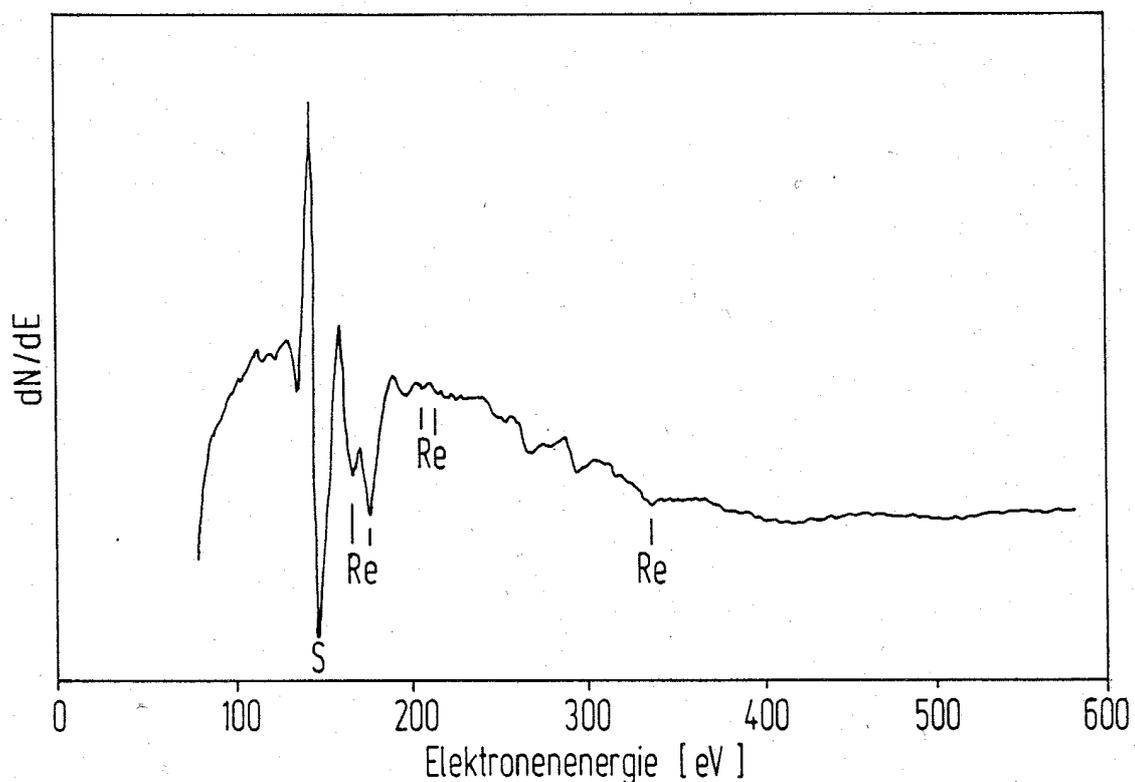


Abbildung 54: Augerspektrum der mit Schwefel verunreinigten Re(0001) - Oberfläche

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Die im Anschluß an das Augerspektrum aufgenommenen STM - Bilder sind in Abb. 55 dargestellt. Sie zeigt drei Ausschnitte, in denen sowohl das Substrat als auch das Adsorbat bis zu einer Bildgröße von $88 \text{ \AA} \times 88 \text{ \AA}$ noch atomar aufgelöst werden konnte.

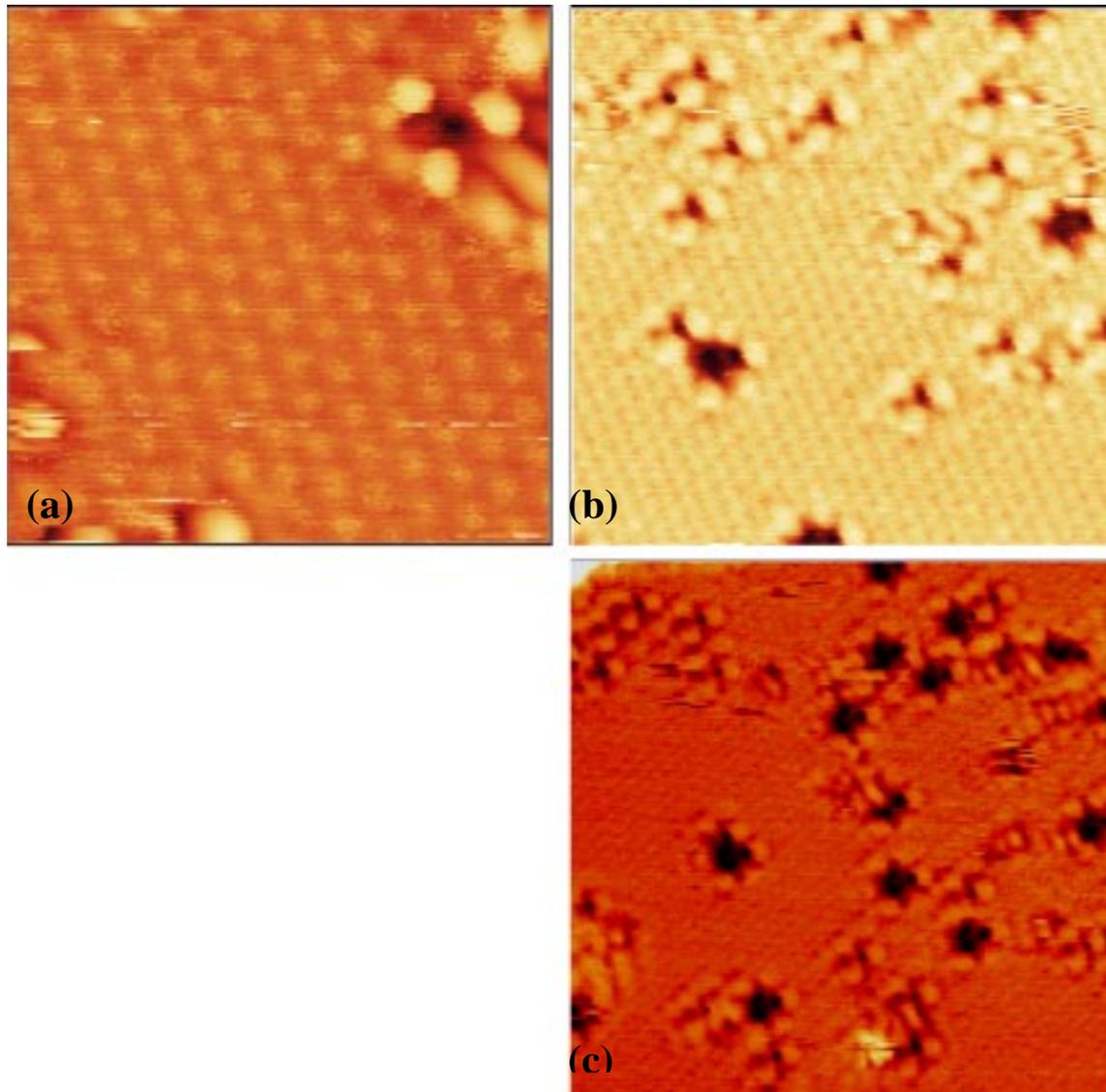


Abbildung 55: STM – Aufnahmen der mit Schwefel verunreinigten Re(0001) – Oberfläche (a) $29 \text{ \AA} \times 29 \text{ \AA}$, $I = 0.9 \text{ nA}$, $U = 5 \text{ mV}$; (b) $59 \text{ \AA} \times 59 \text{ \AA}$, $I = 0.84 \text{ nA}$, $U = 25 \text{ mV}$ (c) $88 \text{ \AA} \times 88 \text{ \AA}$, $I = 0.90 \text{ nA}$, $U = 7 \text{ mV}$

In Bild a) ist in dem rechten oberen Teil ein Schwefeltrimer zu erkennen, in dem die einzelnen Schwefelatome als Erhebung erscheinen, während sie um eine Mulde gruppiert sind, deren Tiefe gegenüber der Rheniumoberfläche $0.8 - 1 \text{ \AA}$ beträgt. Die Rheniumatome sind sehr

gut atomar aufgelöst, und die Oberfläche zeigt eine geringe mittlere Korrugation von $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Der Bindungsabstand zwischen den Schwefelatomen des Trimers ist jeweils gleich und beträgt $5.3 \text{ \AA} - 5.6 \text{ \AA}$. Diese Äquidistanz der Bindungslängen ist ein Hinweis darauf, daß der Schwefel äquivalente Bindungsplätze auf der Oberfläche einnimmt. Es resultiert eine dreizählige C_{3v} -Symmetrie. Neben den Trimeren finden sich in den Bildern b) und c) auch Hexamere mit sechszähliger Rotationssymmetrie, deren Bindungslängen zwischen $4,5 \text{ \AA}$ und 5.2 \AA liegen. Sie bilden sich seltener aus als die Trimere.

Philip Sautet et al. haben in theoretischen und experimentellen Arbeiten die H_2S - Adsorption auf verschiedenen fcc - und hcp - Metallen untersucht. Sie fanden in Abhängigkeit von der Schwefelbedeckung unterschiedliche Adsorbatstrukturen, die mit LEED und dem STM beobachtet werden konnten. Für die Re(0001) – Oberfläche wurden vier geordnete Strukturen gefunden, die in Tab. 5 zusammengestellt sind [Sau98]:

Bedeckung Θ	S - Struktur
$\Theta \leq 0.25 \text{ ML}$	$p(2 \times 2)$
$\Theta \leq 0.30 \text{ ML}$	$c(2\sqrt{3} \times 4)_{rect}$
$\Theta \geq 0.33 \text{ ML}$	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$
$\Theta \sim 0.44 \text{ ML}$	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 12S$

Tabelle 5: *Bedeckungsgradabhängige Schwefel – Strukturen auf der Re(0001) – Oberfläche [Sau98]*

Die beiden bis zu einer Bedeckung von 0.5 ML dominierenden Strukturen sind die $p(2 \times 2)$ und die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$ Überstruktur. Bei sehr niedrigen Bedeckungen wird die Überstruktur zunächst aus einzelnen S - Adsorbatatomen aufgebaut, die sich jedoch mit wachsendem Bedeckungsgrad Θ zu Trimeren zusammenlagern, aus denen sich ebenfalls eine Ordnung gemäß einer (2×2) – Struktur ordnen.

Dimere konnten auf der Oberfläche nicht gefunden werden. Die Bildung einer (2×2) - Struktur steht in Einklang mit Beobachtungen an anderen elektronegativen Adsorbaten auf dichtgepackten Oberflächen. In den Bildern b) und c) der Abb. 55 ist in dem oberen linken Bildausschnitt eine (2×2) – Struktur zu erkennen, wobei nicht zu entscheiden ist, ob sie der

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Zusammenlagerung der Einzelatome oder der Trimere entspricht. Die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$ Überstruktur wird nach Sautet et al. aus den Schwefel – Hexameren aufgebaut. Diese konnten innerhalb unserer Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist die Schwefel - Oberflächenkonzentration für die Bildung dieser Ordnungsphase nicht hoch genug gewesen. Doch kommen beide S - Spezies nebeneinander auf der Re(0001) - Oberfläche vor, wie die STM – Bilder belegen.

In Abbildung 56 ist ein größerer Ausschnitt der Oberfläche mit einer Stufe dargestellt. Sie verdeutlicht die unterschiedlichen Häufigkeiten der Trimere und Hexamere und belegt damit

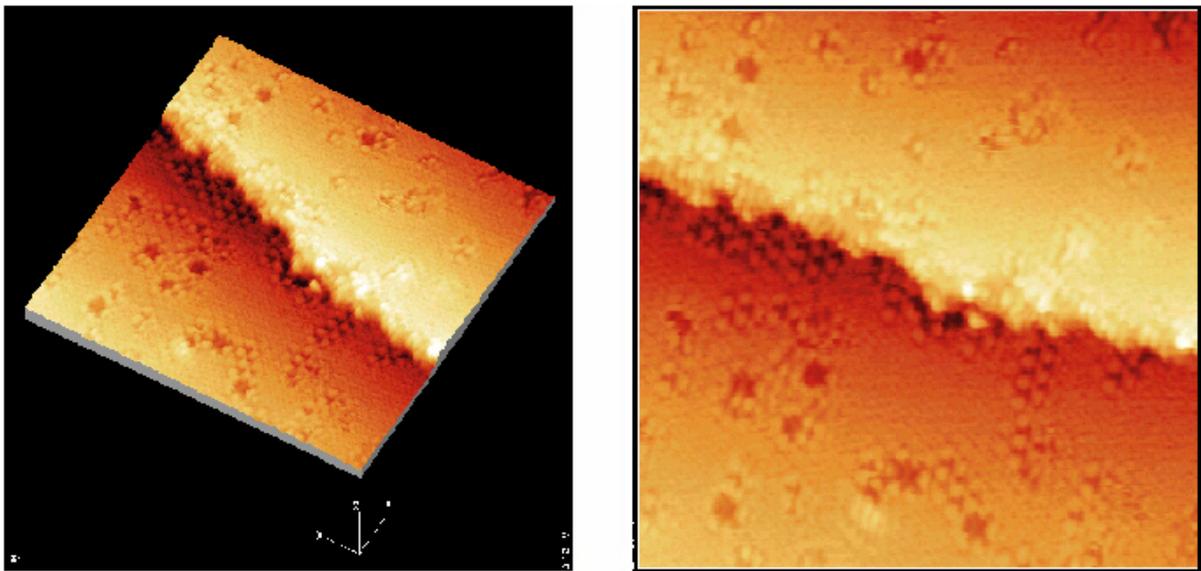


Abbildung 56: 3D – und 2D – Darstellung einer Stufenkante auf der mit Schwefel verunreinigten Re(0001) – Oberfläche: $147.5 \text{ \AA} \times 147.5 \text{ \AA}$, $I = 0.90 \text{ nA}$, $U = 6 \text{ mV}$

deutlich die bevorzugte Bildung der S_3 – Ringe. Darüber hinaus zeigt sie die Bildung der (2×2) – Struktur, die besonders an der aufsteigenden Stufenkante des Rheniumsubstrates zu erkennen ist.

Die Beobachtung ringartiger Strukturen entspricht der chemischen Eigenschaft des Schwefels, offene und zyklische S_n – Verbindungen zu bilden ($n = 2 - 20$ für zyklische Verbindungen). Innerhalb der Ringe kommt es zu einer Aufweitung der S-S Bindungslänge von 1.87 \AA im S_2 – Molekül auf 2.08 \AA in der bei Raumtemperatur stabilsten zyklischen Schwefelverbindung, dem S_8 – Ring. Die Ringbildung ist Folge der schwächer ausgeprägten Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$ - Bindungen im Vergleich zu den leichteren Homologen (hier dem Sauerstoff).

Demgegenüber besteht bei Schwefel die Möglichkeit einer Schalenaufweitung durch $d_{\pi} p_{\pi}$ - Bindungen.

Die in den Trimeren gemessenen Bindungslängen von $5.3 \text{ \AA} - 5.6 \text{ \AA}$ stimmen sehr gut mit den Literaturwerten von 5.52 \AA für Bedeckungen $\leq 0.25 \text{ ML}$ überein [Barb94]. In dieser Arbeit von Barbieri et al. wurden zwei Schwefel – Strukturen auf der Re(0001) – Oberfläche mit kombinierten LEED - und STM – Untersuchungen analysiert. Es handelt sich dabei um die (2×2) – Struktur bis zu Bedeckungen von $\Theta \leq 0.25 \text{ ML}$ und die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ} - 6S$ - Struktur bei höheren Bedeckungen von $\Theta \cong 0.5 \text{ ML}$.

Der große interatomare Abstand zwischen den Schwefelatomen macht eine starke chemische Bindung unwahrscheinlich und ist die Folge starker repulsiver Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen in dieser Konfiguration.

Dem Schwefel stehen auf der hexagonalen Rhenium(0001) – Oberfläche drei verschiedene Bindungsplätze zur Verfügung: ein *on-top*-, ein Brücken- und ein dreifach koordinierter Muldenplatz. Die ESQC – Theorie (s. Kapitel 2.1.1) stellt einen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsplatz, der Spitzenstruktur und dem Abbildungsmodus im STM – Bild her. Sie sagt den dreifach koordinierten Adsorptionsplatz für den Schwefel voraus, weil dort der berechnete Tunnelstrom größer ist als für die beiden anderen Bindungsplätze. Das Tunnelstrommaximum fällt mit der Atomposition zusammen, und das STM – Bild spiegelt den tatsächlichen Bindungsplatz des Schwefels wider [Sau94]. Würde jedes Schwefelatom einen dreifach koordinierten Muldenplatz einnehmen, so sollte der Bindungsabstand wesentlich kürzer sein als die gemessenen $5.3 \text{ \AA} - 5.6 \text{ \AA}$. Die wegen der zuvor erwähnten repulsiven Wechselwirkungen starke Aufweitung der S–S - Bindung führt zu einer Auslenkung des Schwefelatoms aus der Idealposition eines dreifach koordinierten Muldenplatzes. Dies gilt auch für die Hexamere, die eine Bindungsaufweitung ähnlicher Größenordnung zeigen. Allerdings wurde für sie eine „Kekulé – ähnliche“ Struktur vorausgesagt (Bindungslänge alternierend zwischen 3.32 \AA und 2.95 \AA), die im Experiment jedoch noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In den Hexameren der Abbildungen 55 und 56 konnte keine Alternierung der Bindungslängen innerhalb der Ringe gemessen werden. Es handelt sich demnach um eine gestörte Kekulé – Struktur, in der die Adsorbatome die Nähe eines Muldenplatzes auf dem Substrat deutlich bevorzugen sollten.

Die nächste Abbildung (Abb. 57) zeigt die Aufnahme b) aus Abb. 55 in einem 3D – Höhenprofil. Sie soll verdeutlichen, daß der Schwefel in allen Aufnahmen als runde Erhebung abge-

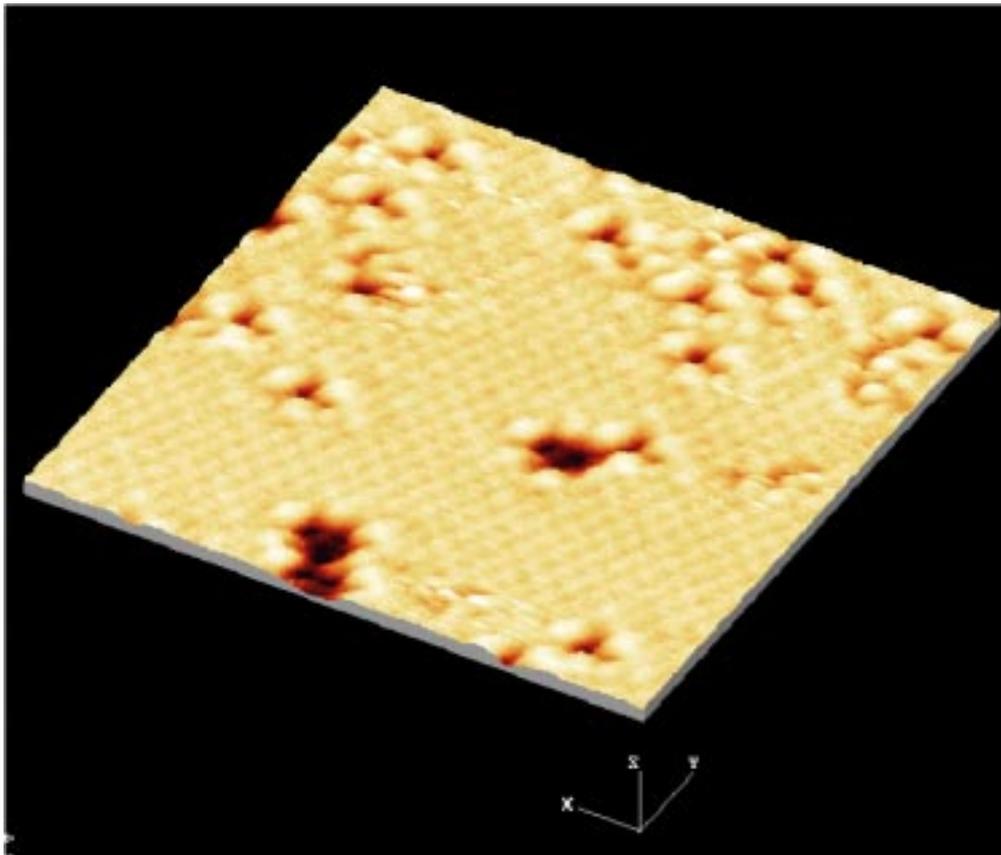


Abbildung 57: 3D – Darstellung von Schwefel – Tri – und Hexameren auf der Re(0001) – Oberfläche: $59 \text{ \AA} \times 59 \text{ \AA}$, $I = 0.84 \text{ nA}$, 25 mV

bildet wird. Form und Korrugation hängen von dem elektronischen Zustand des abzubildenden Elements oder Moleküls sowie von der Beschaffenheit des Apex der Tunnelspitze ab.

P. Sautet hat in einer seiner Arbeiten verschiedene Elemente samt ihres zu erwartenden Abbildungsmodus zusammengestellt [Sau97]. Sautet verbindet die atomspezifischen Charakteristika der Elektronegativität, der Polarisierbarkeit und des mittleren Radius des größten Atomorbitals mit dem Erscheinungsbild im STM. Die starke Abhängigkeit von der elektronischen der Atome spiegelt sich in dem Ergebnis wider, daß z. B. große und stark elektropositive Elemente (wie K, Pt) als Erhebung von bis zu 2 \AA Höhe abgebildet werden, während kleine und elektronegative Elemente wie ein Sauerstoffatom als Vertiefung von 0.35 \AA abgebildet werden können [Sau97]. Große elektropositive Elemente liefern demnach einen höheren Tunnelstrom als kleine elektronegative Adsorbate.

Schwefel besitzt nach Allred und Rochow [All61] eine Elektronegativität von $2.5 [\text{Cm}^{-1}]$. Es wird als Erhebung mit einer meist schwachen Korrugation von 0.8 \AA abgebildet. Kohlenstoff

und Schwefel besitzen ähnliche Elektronegativitäten, trotzdem werden sie im STM vollkommen verschieden abgebildet. Sautet führt dies auf die Unterschiede in ihrer Polarisierbarkeit und in den für die Rechnungen relevanten Orbitalradien der Atome zurück, die zusammen dazu führen, daß der Kohlenstoff in der Regel als schwache Vertiefung ($0.1 \text{ \AA} - 0.3 \text{ \AA}$) abgebildet wird (C/Ni(100) [Hör93, 94]).

Neben den Elementeigenschaften sind die Symmetrie und die Beschaffenheit der Tunnelspitze für das Erscheinungsbild im STM verantwortlich [Sau94].

Sie nehmen besonders auf die Form und die Korrugation der Atome im STM – Bild Einfluß. Das Model der Spitze basiert auf der Konstruktion eines einzigen Clusters, der den Apex der Spitze bildet. Entsprechend der exponentiellen Abnahme des Tunnelstroms mit der Entfernung von der Oberfläche erscheint es gerechtfertigt lediglich die vordersten Atome an der Tunnelspitze zu berücksichtigen, da nur diese einen signifikanten Beitrag zum Tunnelstrom liefern sollten. Die Spitze wird sie aus einem tetraedrischen Cluster aufgebaut, dessen Ende der Oberfläche zugewandt ist und entweder aus einem Pt – oder aus einem S – Atom besteht. Eine Spitze aus drei Pt – Atomen wird in der genannten Untersuchung ebenfalls berücksichtigt und als Dreieck, das parallel zur Oberfläche angeordnet ist, behandelt. Des weiteren wird zwischen elektronisch großen Spitzen (Pt, Re, Rh) und elektronisch kleinen wie z. B. S oder C unterschieden, die nach einem Oberflächenkontakt der Spitze diese kontaminieren. Abbildung 58 zeigt eine Übersicht, wie unterschiedlich sich Spitzenstruktur und Adsorptionsplatz auf die Form der Tunnelmaxima in dem STM – Bild für die (2×2) – Überstruktur auswirken können.

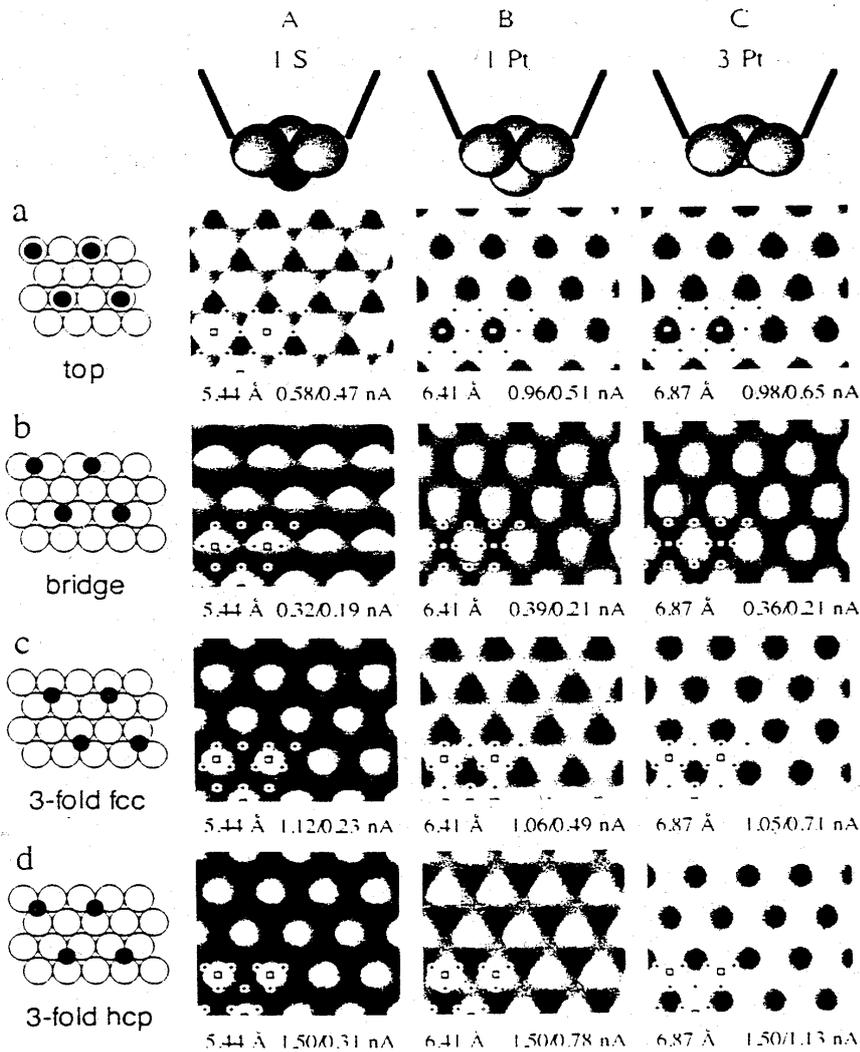


Abbildung 58: Berechnete STM – Bilder für die $p(2 \times 2)$ – S – Struktur auf Re(0001) – Oberfläche als Funktion des Adsorptionsplatzes: (a) top, (b) Brücke, (c) fcc Mulde und (d) hcp Mulde sowie der Beschaffenheit der Tunnelspitze: (A) 1S – Spitze, (B) 1Pt – Spitze und (C) 3Pt – Spitze. Die Positionen der S – und Re – Atome sind in den gerechneten Bildern mit einem Quadrat und einem Stern gekennzeichnet. Die Höhe der Tunnelspitze relativ zum Adsorbat und die Maximum/Minimum - Tunnelstromwerte sind unterhalb der einzelnen Bilder aufgeführt.

In den von Sautet et al. [Sau94] berechneten STM – Bildern gibt es drei verschiedene Abbildungsformen der Schwefelatome: 1. Maxima erscheinen als runde Fläche, 2. als Dreieck oder 3. als Y - artige Struktur, die sich jeweils zu einem Honigwabenmuster zusammenlagern.

Die eingezeichneten Quadrate kennzeichnen die Positionen der Schwefelatome, die Kreise die der Rheniumatome. In unseren Experimenten sind die Strommaxima sowohl der Substrat- als auch der Schwefelatome als runde Flächen abgebildet, die eine mittlere Erhebung von 0.8 \AA gegenüber der Rheniumoberfläche zeigen. Dies kann mit Hilfe eines analytischen Modells für den Tunnelstrom abgeleitet werden. Die Tunnelspitze und die Metalloberfläche werden darin als halbunendliche Ketten elektronischer Zustände begriffen, deren einzelnen Energieniveaus über das Matrixelement h entlang der Ketten miteinander koppeln. Das Adsorbatatom wird durch ω_i repräsentiert, das insertiert zwischen Oberfläche und Tunnelspitze, über die Matrixelemente α_i (β_i) mit der Oberfläche (Tunnelspitze) wechselwirkt. Die direkte Kopplung zwischen Oberfläche und Tunnelspitze wird über das Matrixelement γ beschrieben wird. Die einzelnen Elemente werden in einem Ausdruck einer effektiven Kopplung zusammengefaßt

$$\Gamma = \gamma + \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \beta_i}{E_f - \omega_i}. \quad (6.1)$$

E_f ist dabei das Fermi-niveau, für das die Transmissionswahrscheinlichkeit berechnet wurde. Die berechneten Korrugationskurven kennzeichnen die Strommaxima und werden je nach Ort als *through – surface* und *through – adsorbate current* bezeichnet. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 59 [Sau97].

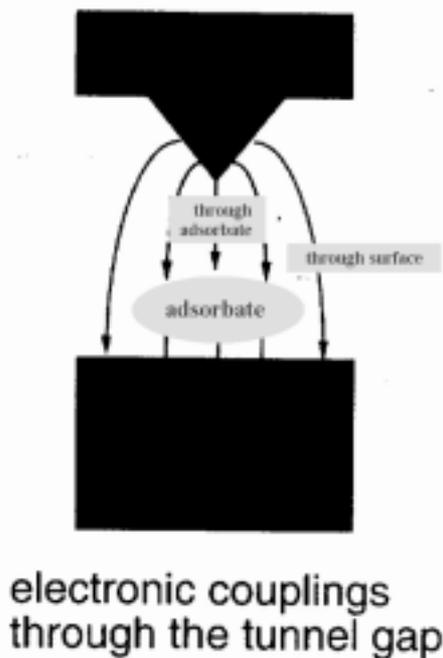


Abbildung 59 a): Schematische Darstellung der elektronischen Wechselwirkungen innerhalb des Tunnelspaltes sowie die daraus resultierenden through – surface und der through – adsorbate Ströme [Sau97].

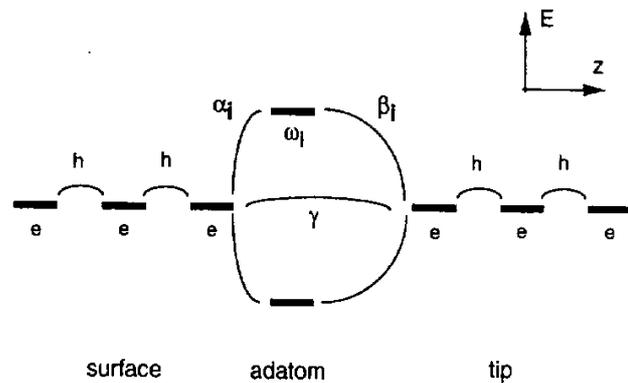


Abbildung 59 b): Schematische Darstellung eines einfachen eindimensionalen Modells für einen Tunnelprozeß, der über ein Adsorbatatom verläuft [Sau97]

Für den Tunnelstrom über der Oberfläche wird nach Adsorption von elektronegativen wie elektropositiven Fremdatomen (B, C, O, Na und S), immer eine Reduktion von I_T berechnet, die im STM – Bild zu einer Vertiefung führen sollte. Durch die Adsorption eines Fremdatoms werden die elektronischen Oberflächenzustände jedoch gestört, und es kommt zu einer Verschiebung der obersten Energieniveaus unterhalb der Fermikante, was wiederum eine Rückwirkung auf die Kopplung der einzelnen Matrixelemente hat. Die Energieniveaus der Atome an der Oberfläche werden durch das Adsorbat so gestört, daß es zu ihrer Verschiebung kommt, die eine Resonanz mit den Atomniveaus des Festkörpers nicht mehr ermöglichen. Der *through – surface* Strom wird dadurch minimiert, und es kommt zu einer Vertiefung im Höhenprofil des STM – Bildes, die um so größer ist, je stärker das Adsorbat mit dem Substrat wechselwirkt.

Für den *through – adsorbate* Strom ergibt sich ebenfalls ein einheitliches Bild; er besitzt für alle untersuchten Adsorbate ein Maximum am Zentrum des Atomes und nähert sich dem Wert

Null mit wachsendem Abstand der Tunnelspitze vom Fremdatom. Entscheidend für den Gesamtstrom sind die beiden Maxima der *through – surface* und *through – adsorbate* Ströme, bezogen auf dieselbe Spitzenhöhe. Da die Amplituden der Elektronenwellen unterschiedlich sind, folgt der resultierende Gesamtstrom nicht einfach additiv aus beiden Komponenten, sondern es kann zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen kommen. Für das Schwefelatom ist der Strom oberhalb des Adsorbats um ca. eine Größenordnung höher als auf der reinen Oberfläche. In diesem Fall wird das Schwefelatom selbst beim Auftreten einer destruktiven Interferenz im STM – Bild immer als Erhebung dargestellt, da der adsorbatinduzierte Strom bei der Bilderzeugung dominiert. Der entscheidende Parameter für die Abbildungsform eines Adsorbatatoms im STM – Bild ist demnach die Amplitude des *through – adsorbate* Stroms. Wie die Amplitude von der Natur des Adsorbatatoms zeigt eine Analyse des effektiven Kopplungsterms Γ , in dem die individuellen Orbital – Kopplungsterme

$$\gamma_i = \alpha_i \beta_i / (E_f - \omega_i) \quad (6.2)$$

enthalten sind. Weiterhin kann der Tunnelstrom in die einzelnen AO – Komponenten s , p_z und p_x/p_y zerlegt werden, die ihrerseits proportional zu γ_i^2 sind. Die Größe der Elektronegativität nimmt Einfluß auf das Ausmaß der Überlappung zwischen den Orbitalen des Adsorbatatoms und der Oberfläche bzw. der Tunnelspitze. Je höher diese ist, desto niedriger ist die Energie der Atomorbitale und desto größer wird der Abstand zu dem Fermienergielevel der Oberfläche ($E_f - \omega_i$). Darüber hinaus sind die Orbitale in diesem Fall stärker kontrahiert, so daß die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbat β_i geschwächt wird. Für ein Element mittlerer Elektronegativität und Polarisierbarkeit wie dem Schwefel, liegen die Atomorbitale energetisch dichter am Fermienergielevel des Substrats und besitzen eine größere Ausdehnung im Vergleich z. B. mit dem elektronegativeren Sauerstoff. Daraus resultiert ein erhöhter Tunnelstrom im Vergleich zu elektronegativeren Elementen. Die s - und die p_z – Orbitale haben den größten Anteil am Tunnelstrom, wobei die p_z – Orbitale bei den elektronegativeren Elementen den höchsten Anteil an dem Tunnelstrom haben (größere Nähe zum Fermienergielevel) und die s – Orbitale bei den elektropositiven Elementen, besonders bei den Alkalimetallen (hohe Energie der p_z – Orbitale und damit größerer Abstand zu dem Fermienergielevel). Die p_x - und die p_y – Orbitale liefern nur einen geringen Anteil zu dem Tunnelstrom, besonders wenn sich die Spitze direkt über dem Adsorbat befindet, wo auf Grund ihrer Symmetrie es kaum zu einer elektronischen Kopplung kommt ($\beta_i \sim 0$). Abbildung 60 zeigt die Anteile der einzelnen Atomorbitale an dem Gesamt – Tunnelstrom für den Sauerstoff und den Schwefel.

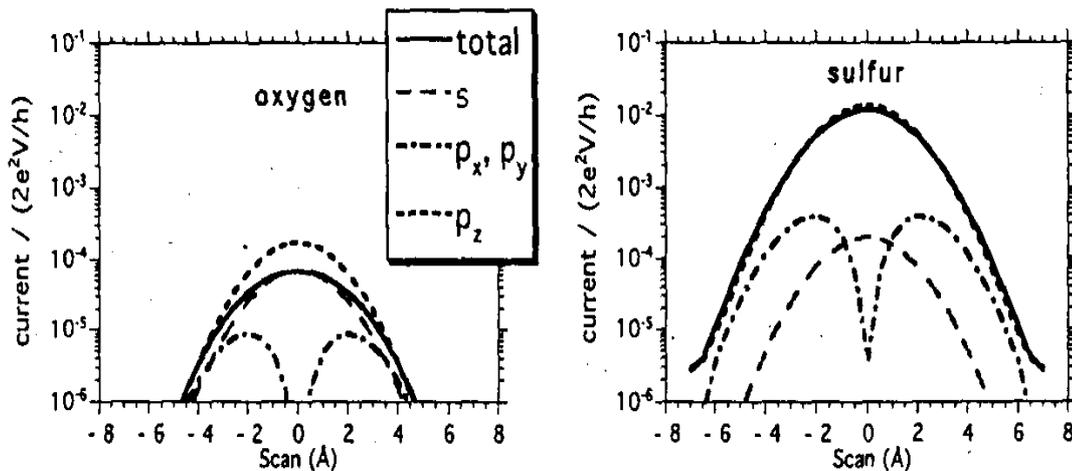


Abbildung 60: Darstellung der Zusammensetzung des through – adsorbate Stroms aus seinen einzelnen Komponenten der s , $(p_x + p_y)$ und p_z - Atomorbitale.

Neben der Betrachtung des Adsorbateinflusses wurde auch die Rolle der Spitze theoretisch untersucht. Die Rechnungen für die zu erwartende Korrugation in Abhängigkeit von der Spitzensymmetrie und Beschaffenheit lassen für die einatomaren S - und Pt - Spitzen höhere Werte erwarten als für die dreiatomige Pt – Spitze. Insgesamt nimmt die Korrugation in der Reihenfolge $S > Pt > 3 Pt$ ab. Dies ist konsistent mit dem kleineren elektronischen Radius des Schwefels, der eine effektivere Wechselwirkung mit der Probe gegenüber den Spitzen mit ausgedehnteren elektronischen Radien zuläßt.

In den Bildern der Abb. 55 beträgt die Höhe der Schwefelatome $\sim 0.8 \text{ \AA}$ und die Vertiefung im Zentrum der Trimere und der Hexamere $\sim 1 \text{ \AA}$. Das Erscheinungsbild des Schwefels im STM bestätigt das von Sautet für einen dreifach koordinierten fcc – Muldenplatz prognostizierte und gefundene Abbildungshöhe von $0.8 \text{ \AA} - 1 \text{ \AA}$. Als Spitze fungierte nach Abb. 58 wahrscheinlich ein Schwefelatom.

6.1.2 Sauerstoffstrukturen auf der Re(0001) - Oberfläche

Für den Sauerstoff ist das Tunnelmaximum am Adsorbat um eine Größenordnung kleiner als auf der reinen Oberfläche, so daß die adsorbatinduzierte Reduktion des Tunnelstroms nicht kompensiert werden kann und der Sauerstoff deshalb als Vertiefung im Höhenprofil des STM

– Bildes erscheinen sollte. Der Hauptgrund ist die hohe Elektronegativität und, damit verbunden, die geringere Überlappung der Wellenfunktionen von Adsorbat und Spitze. Zusätzlich wird die Sauerstoffadsorption von elektronischen Störungen auf dem Substrat begleitet, da die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs zu einer Abnahme der Elektronenzustandsdichte am Fermi-niveau des Substratmetalls führt.

Abbildung 61 zeigt die sauerstoffbedeckte Rheniumoberfläche in atomarer Auflösung in einem Ausschnitt von 148.5 \AA^2 .

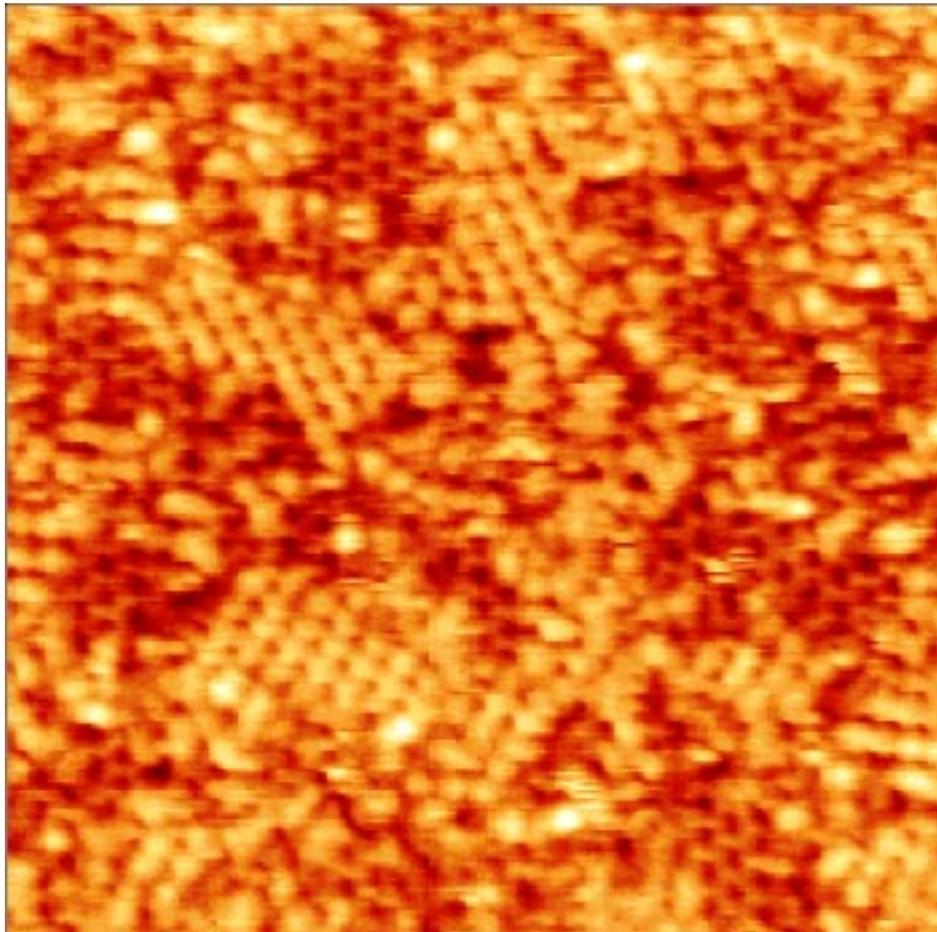


Abbildung 61: STM – Aufnahme der mit Sauerstoff verunreinigten Re(0001) – Oberfläche: $148.5 \text{ \AA} \times 148.5 \text{ \AA}$, $I = 0.14 \text{ nA}$, $U = 53 \text{ mV}$

Der Sauerstoff wird als *Erhebung* mit einer Höhe von 1 \AA abgebildet, und er besitzt die gleiche Gitterkonstante wie die Substratatome. Es wird eine (1 x 1) – Überstruktur in den kleinen Inseln beobachtet, die in den abgebildeten Bildausschnitten aus maximal 30 Sauerstoffatomen und minimal aus drei Atomen bestehen. Gleichzeitig sind aber auch Monomere auf der Oberfläche nachzuweisen.

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Die einzelnen Domänen der Sauerstoffstrukturen sind entsprechend der (0001) – Substratorientierung um 120° gegeneinander verdreht. Die Korrugation der Sauerstoffatome ist $\sim 0.2 \text{ \AA}$, die der Rheniumatome bewegt sich zwischen $0.4 \text{ \AA} - 0.5 \text{ \AA}$. Alle Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur gemacht und zeichnen sich durch die beschriebene hohe Ordnung innerhalb der Adsorbatinseln aus. Sämtliche Sauerstoffatome scheinen äquivalente Adsorbatplätze einzunehmen, wobei es sich auf der fcc – Oberfläche (wie beim Schwefel) um einen dreifach koordinierten Muldenplatz handeln sollte. Das in Abbildung 62 gezeigte Augerspektrum zeigt die hohe Sauerstoffkonzentration zum Zeitpunkt der STM – Aufnahmen.

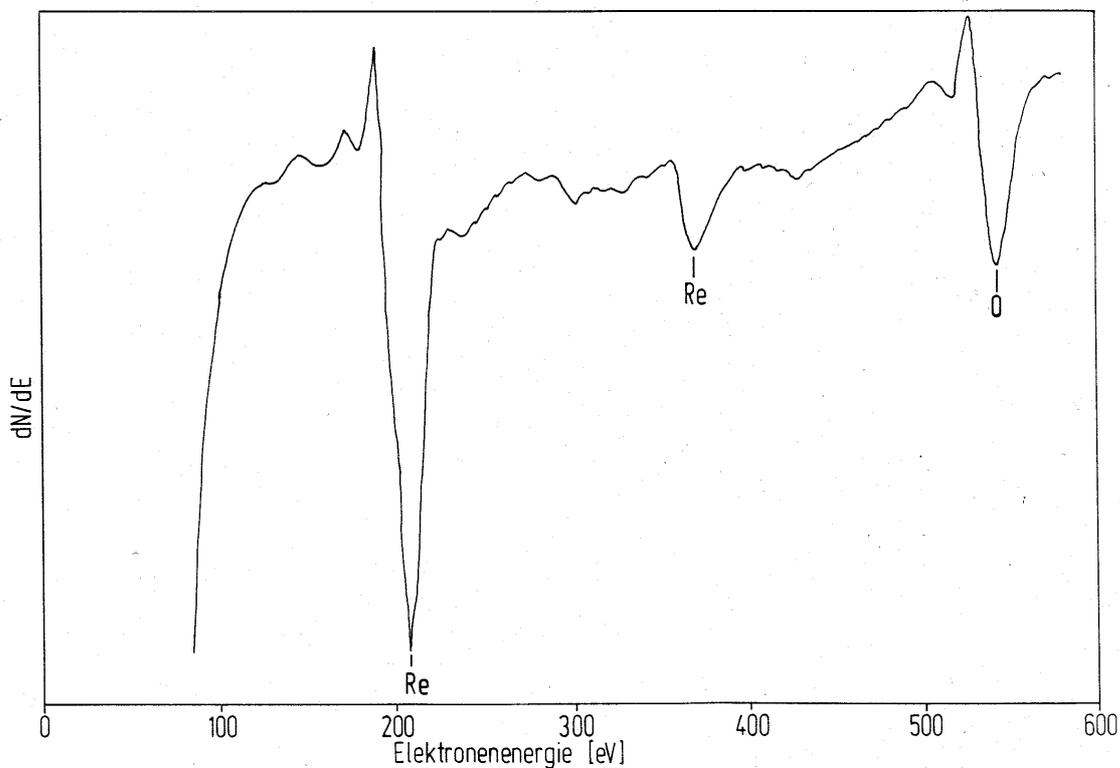


Abbildung 62: Augerspektrum der sauerstoffbedeckten Re(0001) - Oberfläche

Brune et al. [Bru93] haben systematisch die Sauerstoffadsorption auf einer Al(111) – Oberfläche untersucht. Bei Raumtemperatur sind die Sauerstoffatome immobil, und es wurde mit dem STM lediglich eine Positionsänderung von 0.22 \AA zwischen zwei Bildern beobachtet, die in einem Zeitabstand von 120 s aufgenommen wurden. Es resultiert ein Diffusionskoeffizient von $D < 4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und eine Diffusionsbarriere von 1 eV. Entsprechend bildet sich die (1 x 1) – Struktur erst bei höheren Bedeckungen aus, deren Domänengrenzen wie bei uns, infolge der (111) – Orientierung des Aluminiums einen Winkel von 120° bilden. Bei niedriger Bedeckung zeigen die Sauerstoffatome eine zufällige Verteilung. Als Adsorptionsplatz wird

einheitlich der dreifachkoordinierte Muldenplatz angenommen. Das Erscheinungsbild des Sauerstoffs im STM ist zweigeteilt: Zum einen werden Vertiefungen bis $\sim 0.3 \text{ \AA}$ gemessen, zum anderen wird der Sauerstoff als Erhebung von $\sim 1 \text{ \AA}$ abgebildet. Die Substratome werden immer als runde Erhebungen dargestellt, mit einer mittleren Korrugation von $\sim 0.2 \text{ \AA}$.

Die Interpretation der Sauerstoffstrukturen basiert auf der Annahme, daß es während der Adsorption zu einer Konkurrenz zwischen der Chemisorption und der Oxidbildung kommt, wobei der chemisorbierte Sauerstoff als Vertiefung, der oxidische dagegen als Erhebung dargestellt wird. Die Erklärung für den Abbildungsmodus des chemisorbierten Sauerstoffs entspricht dem bereits früher Gesagten und wird durch die Experimente bestätigt. Erst bei höheren Bedeckungen tritt ein Wechsel in den Abbildungsmodus ein, der mit einer Oxidbildung einhergeht. Nach Zaera und Somorjai [Zae85] sowie Ducros et al. [Duc79, 80] wird die Oxidbildung auf Rhenium(0001) durch eine Temperaturerhöhung ($T \leq 1500 \text{ K}$) und hohe Sauerstoffpartialdrücke ($p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ über 20 Minuten) begünstigt. Stöchiometrisch liegt das gebildete Oxid dabei zwischen den Re_2O - und ReO - Verbindungen. Die Oxidbildung wurde in den beiden zuletzt genannten Publikationen durch XPS – und UPS – Untersuchungen nachgewiesen. In der Arbeit von Brune et al. [Bru93] erfolgt die Stöchiometrieabschätzung über die Augerspektroskopie, in deren Spektren ein charakteristisches Signal bei 54 eV als Al(LVV) – Übergang des Aluminiumoxids erscheint. In den anschließend aufgenommenen STM – Bildern konnte der oxidische Sauerstoff, wie bereits erwähnt, als Erhebung abgebildet werden. Aus der Entwicklung des Al(LVV) – Übergangsignals läßt sich nachweisen, daß die Oxidation der Aluminiumoberfläche erst nach dem Angebot sehr hoher Sauerstoffdosen (60 L) einsetzt. Eine solche Quantifizierung ist aus unseren Experimenten nur nach Auszählen der Sauerstoffatome innerhalb des STM – Bildes in Abb. 59 möglich. In dieser Abbildung beträgt die Bedeckung $\sim 0.3 \text{ ML}$. Die beobachteten Bedeckungen, bei denen die Oxidbildung nachgewiesen wurde, lagen bei Al übereinstimmend weit unter der Sättigungsbedeckung von 1 ML.

Die Abbildungshöhe ist neben ihrer Abhängigkeit von der chemischen Bindung des Sauerstoffs an die Oberfläche auch von dem Abstand zwischen Adsorbatatom und Tunnelspitze beeinflusst. Ein Maß hierfür ist der Tunnelwiderstand, der sich aus dem gemessenen Tunnelstrom und der angelegten Basisspannung berechnen läßt. Brune et al. beobachteten bei stärkerer Annäherung der Spitze an die Probe, daß aus den Vertiefungen mit abnehmendem Widerstand zentrale Erhebungen wachsen. Dieser Widerstand wurde auf $10^6 - 10^8 \text{ \Omega}$ berechnet. In Abb. 61 beträgt er $3.8 \times 10^8 \text{ \Omega}$. Die Größenordnungen können unter Beachtung der unter-

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

schiedlichen Substrate als vergleichbar angesehen werden, jedoch können wir im Unterschied zu Brune et al. keine Vertiefung, die das Atom umschließt, erkennen. Die Abhängigkeit des Tunnelstroms und damit der Abbildungshöhe vom Spitzenabstand kann somit auch einen Wechsel im Abbildungsmodus hervorrufen.

Abbildung 63 zeigt einen Oberflächenausschnitt von 148.5 \AA^2 . Interessant ist, daß in ihr die Rhenium- wie die Adsorbatatome als runde Erhebungen abgebildet werden. Die Korrugation des Substrates beträgt $\sim 0.5 \text{ \AA}$, die des Adsorbates $0.2 \text{ \AA} - 0.5 \text{ \AA}$.

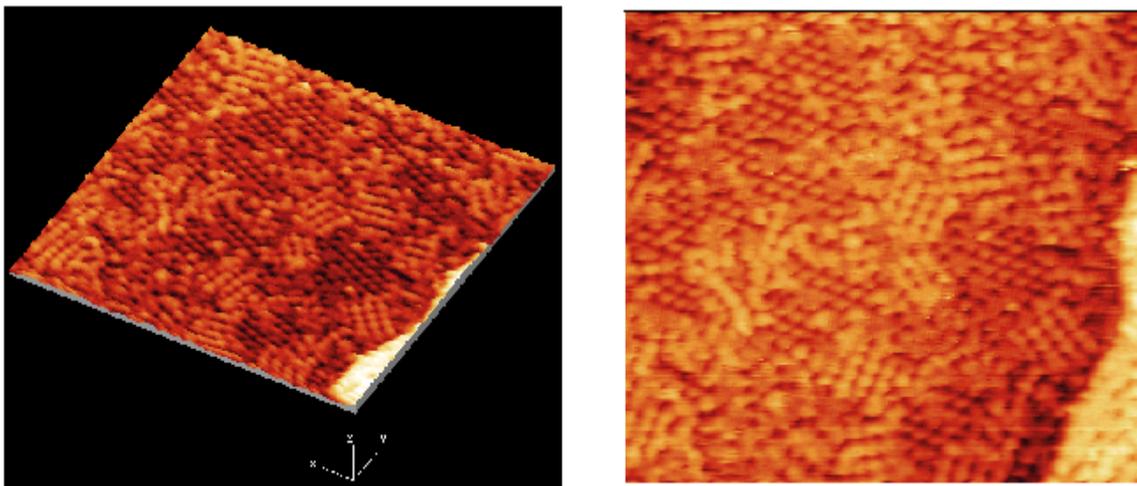


Abbildung 63: Abbildung von Sauerstoff auf der verunreinigten Re(0001) – Oberfläche: $148.5 \text{ \AA} \times 148.5 \text{ \AA}$, $I = 0.20 \text{ nA}$, $U = 45 \text{ mV}$

Die Adsorption des stark elektronegativen Sauerstoffs führt in jedem Fall zu einer Minimierung des *through – surface* Stroms und sollte den Abbildungsmodus in Abb. 61 erklären. Des- sen Wechsel läßt sich nur auf eine veränderte Spitze und damit eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen ihr und dem Adsorbatatom zurückführen. Im ersten Fall könnte die Spitze aus einem Sauerstoffatom bestanden haben und somit, bei genügend kleinem Abstand, eine sehr effiziente Wechselwirkung zwischen den $O(p_z)$ - Orbitalen und eine konstruktive Interferenz zwischen den Elektronen ermöglichen. Dies müßte zu einem Anstieg des Tunnelstromes oberhalb des Adsorbats und zu einer Absenkung des Stroms über der Metalloberfläche führen. Im zweiten Fall sollte es sich um eine Platinspitze handeln, die stärker mit den Rheniumatomen wechselwirkt, mit der Konsequenz eines höheren Tunnelstroms. Ob es sich dabei um eine Einatom- oder Dreiatom – Spitze handelt, kann ohne die entsprechenden Rechnungen nicht entschieden werden. Da die Sauerstoff – Spitze durch Kontamination nach der Wech-

selwirkung mit der Oberfläche entsteht, sollte die häufigere Variante die der Metallspitze sein, was durch die Seltenheit der in Abb. 61 gemachten Beobachtung auch nahegelegt wird.

Der von uns beobachtete Sauerstoff auf der Rheniumoberfläche stammt vermutlich aus dem Gaseinlaß während der Probenpräparation. Die Temperatur des Kristalls lag dabei zur Beschleunigung der Oxidation der Kohlenstoff – Verunreinigungen zwischen 800 K – 1000 K. Die hohen Temperaturen könnten aber zu einer partiellen Oxidation der Metalloberfläche unter Bildung von Rheniumoxiden (die Hauptprodukte der Oxidation sind ReO_3 , ReO_2 und in geringeren Mengen Re_2O_7 bei $1500 \geq T \geq 400$ K [Dab75], [Duc79, 80], [Web73]) führen. Die Instabilität des Re_2O_7 sowie dessen Flüchtigkeit sollten seine Bildung unter den oben beschriebenen Bedingungen ausschließen. ReO_3 und ReO_2 desorbieren in einem Temperaturbereich zwischen 1400 K und 1600 K und sollten damit ebenfalls durch das abschließende Hochheizen des Kristalls von der Oberfläche entfernt werden können. Die Re_2O - und ReO – Verbindungen sollten auf Grund der geringeren Oxidationsstufen stabiler und weniger flüchtig sein, als die hochoxydierten Formen des Rheniums. Es könnte sich auch um chemisorbierten Sauerstoff handeln, der allerdings in der Regel bereits bei ~ 1500 K von den Rhenium – Einkristalloberflächen desorbiert.

Die STM – Bilder in den Abbildungen 61 und 63 sind ein Beleg für die Stabilität der Verbindungen. Offenbar haben im vorliegenden Fall die Temperaturen beim nachfolgenden Hochheizen des Kristalls auf $T = 2500$ K nicht ausgereicht, um die Oxide von der Oberfläche zu entfernen. Für die Bildung der Oxide bei hoher Temperatur ist die relativ hohe Ordnung ((1 x 1) – Struktur) und die Größe der Inseln ein Indiz. Erst bei einer dauerhaften Temperatur von 2400 K, bei der auch das reine Rhenium allmählich zu verdampfen beginnt, können die Oxide zerlegt und von der Oberfläche entfernt werden. Umgekehrt könnten die hohen Temperaturen zu einer erneuten Diffusion des Schwefels an die Rheniumoberfläche führen, gleichzeitig aber auch zu einer allmählichen Ausweitung der Schwefel – Verarmungszone in den oberflächennahen Schichten des Kristalls. Die verschiedenen ineinandergreifenden und nicht voneinander zu trennenden Präparationseffekte lassen eine ständige Kontrolle der Probenpräparation mittels Augerspektroskopie ratsam erscheinen.

6.2 Die Re(0001) – Oberfläche

	Re	Rh
Struktur	hcp(0001)	fcc (111)
a [Å]	2.7609	3.8031
c [Å]	4.4583	-
Stufenhöhe Δ [Å]	2.2291	2.1957
NN-Abstand [Å]	2.7609	2.6892
Lin. <i>misfit</i> bez. auf Re-NN	-	-1.896%
Flächenatomdichte [cm ⁻²]	1.515 x 10 ¹⁵	1.597 x 10 ¹⁵
Differenz bez. auf Re(0001)	-	+5.41%
Schmelzpunkt [K]	3453	2238
Siedepunkt [K]	6143	4000
Freie OF-Energie σ^0 [J cm ⁻²]	3.65	2.75

Tabelle 6: Physikalische und kristallographische Parameter der Metalle Re und Rh. Die kristallographischen Daten sind [DAn67], die Temperaturen [Gre88] und die Oberflächenenergien [Mie80] entnommen.

Rhenium steht mit Mangan, Technetium und dem Eka – Rhenium (Element 107) in der VII – Nebengruppe des Periodensystems. Seine Darstellung erfolgt aus den bereits erwähnten Oxiden und Sulfiden durch Reduktion mit Wasserstoff. Rhenium ist ein weißglänzendes, hartes und luftbeständiges Metall von hoher Dichte (21.03 g/cm³) und hohem Schmelzpunkt (3453 K) und Siedepunkt (6143 K). Es kristallisiert in der hexagonal – dichtesten Kugelpackung (hcp), die die Volumenabfolge ABAB aufweist. Die dichtgepackten Ebenen weisen eine (0001) – Orientierung auf, wobei der Abstand zwischen zwei gleichphasigen Ebenen 4.458 Å beträgt. Daraus resultiert die Höhe einer monoatomaren Stufe von 2.229 Å. Der Abstand nächster Nachbaratome (NN – Abstand) innerhalb der (0001) – Ebenen beträgt 2.760 Å [DAn67]. In Tabelle 6 sind die physikalischen und kristallographischen Parameter der Metalle Rhenium und Rhodium (VIII – Nebengruppe) einander gegenübergestellt:

Die Reinigungsprozedur des Re(0001) – Kristalls wurde bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Dort findet sich auch das charakteristische Augerelektrovenspektrum sowie das LEED – Bild der sauberen hexagonalen Oberfläche.

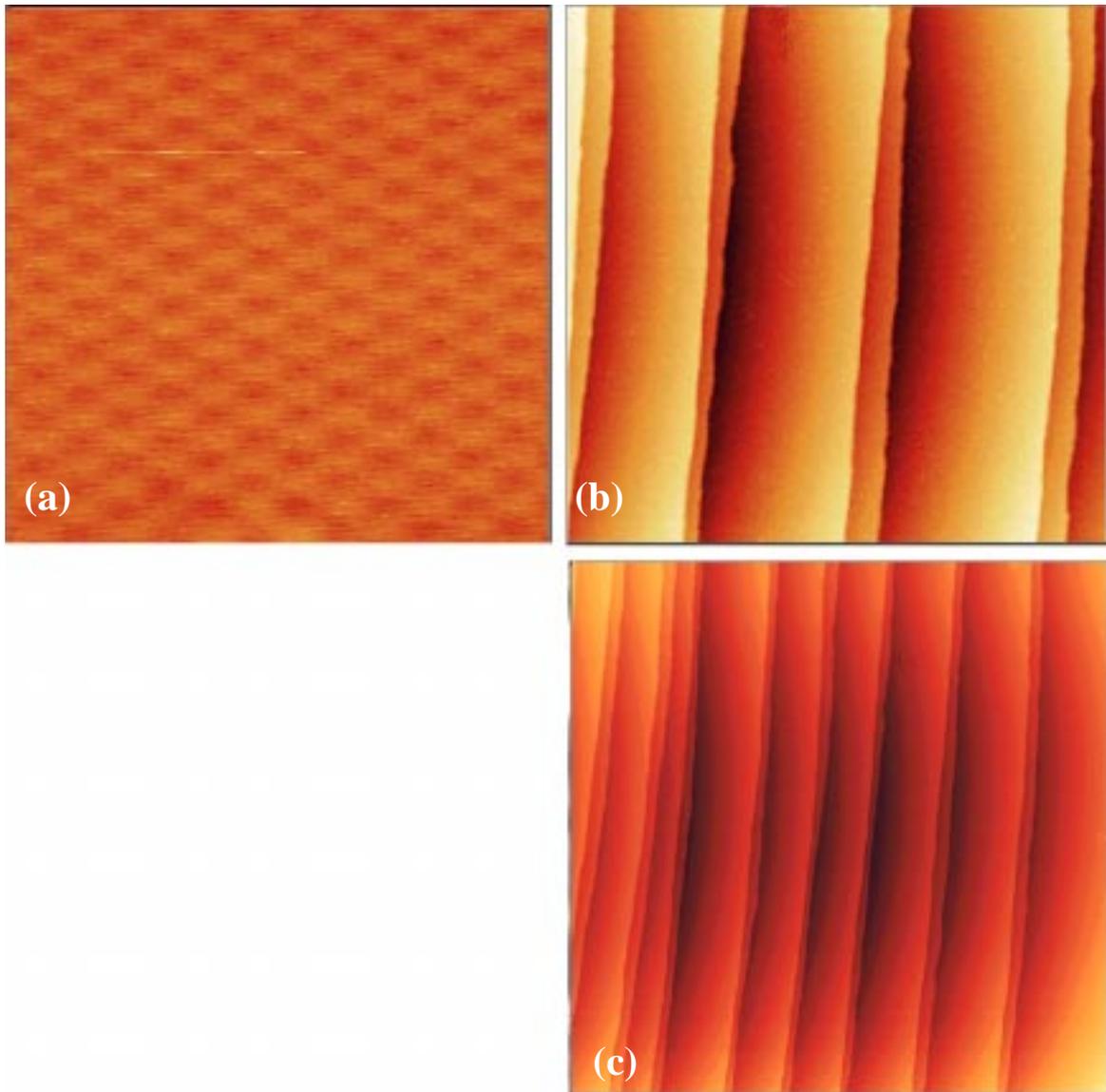


Abbildung 64: STM – Aufnahmen der reinen Re(0001) – Oberfläche: (a) $33 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$, $I = 1.36 \text{ nA}$, $U = 3 \text{ mV}$ (b) $2530 \text{ \AA} \times 2530 \text{ \AA}$, $I = 0.40 \text{ nA}$, $U = 4 \text{ mV}$ (c) $1.0 \text{ \mu m} \times 1.0 \text{ \mu m}$, $I = 0.34 \text{ nA}$, $U = 100 \text{ mV}$

Abbildung 64 zeigt STM – Aufnahmen der reinen Rheniumoberfläche in Ausschnitten von $33 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$, $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$ und $1 \text{ \mu m} \times 1 \text{ \mu m}$.

In Bild a) ist die Oberfläche atomar aufgelöst, und die sechszählige Symmetrie ist gut zu erkennen. Die atomare Korrugation entlang der dichtgepackten Atomreihen beträgt $\sim 0.1 \text{ \AA}$ und bestätigt damit das Ergebnis von Parschau auf demselben Einkristall [Par96]. Die Aufnahmen b) und c) zeigen, daß der Kristall stark gestufte Regionen besitzt, in denen eine Terrassenbreite von einigen hundert \AA beobachtet werden kann. Auffällig ist, daß breite ($\sim 820 \text{ \AA}$) und schmale ($\sim 130 \text{ \AA}$) Terrassenflächen alternieren. Eine solche Phasentrennung von gestuften und flachen Oberflächenregionen konnte auch auf den Au(111) [Kai87] und Pt(111) [Grü94] – Oberflächen beobachtet werden und wird als *step bunching* bezeichnet. Als Ursache werden attraktive Wechselwirkungen zwischen den Stufen vermutet. Allerdings ist die große Regelmäßigkeit der Abfolge bemerkenswert. In anderen Bereichen der Oberfläche ist die Trennung der unterschiedlich stark gestuften Bereiche deutlicher, und die Breite der Terrassen kann bis zu einigen tausend \AA betragen. Die Mehrzahl der Stufen ist monoatomar, entsprechend beträgt ihre durchschnittlich Höhe $\sim 2.25 \text{ \AA}$. Ihre Kanten zeichnen sich durch ein hohes Maß an Linearität und Parallelität aus, was auf eine geringe Zahl an Kinkenplätzen hindeutet.

6.3 Die Ergebnisse zum Rh/Re(0001) – System

Im folgenden Unterkapitel werden die Meßergebnisse zur Keimbildung und zum Filmwachstum von Rhodium bei Raumtemperatur präsentiert. Zunächst sollen die STM – Aufnahmen vorgestellt werden, danach die von Frau Astrid Mohr im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführten XPS – Experimente an diesem System, gefolgt von den Auger – und LEED – Ergebnissen sowie den Resultaten zur Metall – Thermodesorption und zur Kohlenmonoxidadsorption.

6.3.1 Die STM – Ergebnisse

Alle Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor den Messungen wurde die Reinheit der Probe mit LEED und AES überprüft. Die Dauer der Aufnahme eines STM – Bildes variierte zwischen einigen Sekunden und maximal ein bis zwei Minuten, je nachdem wie groß der abzubildende Ausschnitt gewählt wurde. Alle STM – Bilder, die im folgenden gezeigt werden, sind weder gefiltert noch in einer anderen Weise bearbeitet worden.

In Abbildung 65 wurde eine dreidimensionale Darstellung eines Ausschnittes von $131 \text{ \AA} \times 131 \text{ \AA}$ bei einer Rhodiumbedeckung von 0.006 ML gewählt.

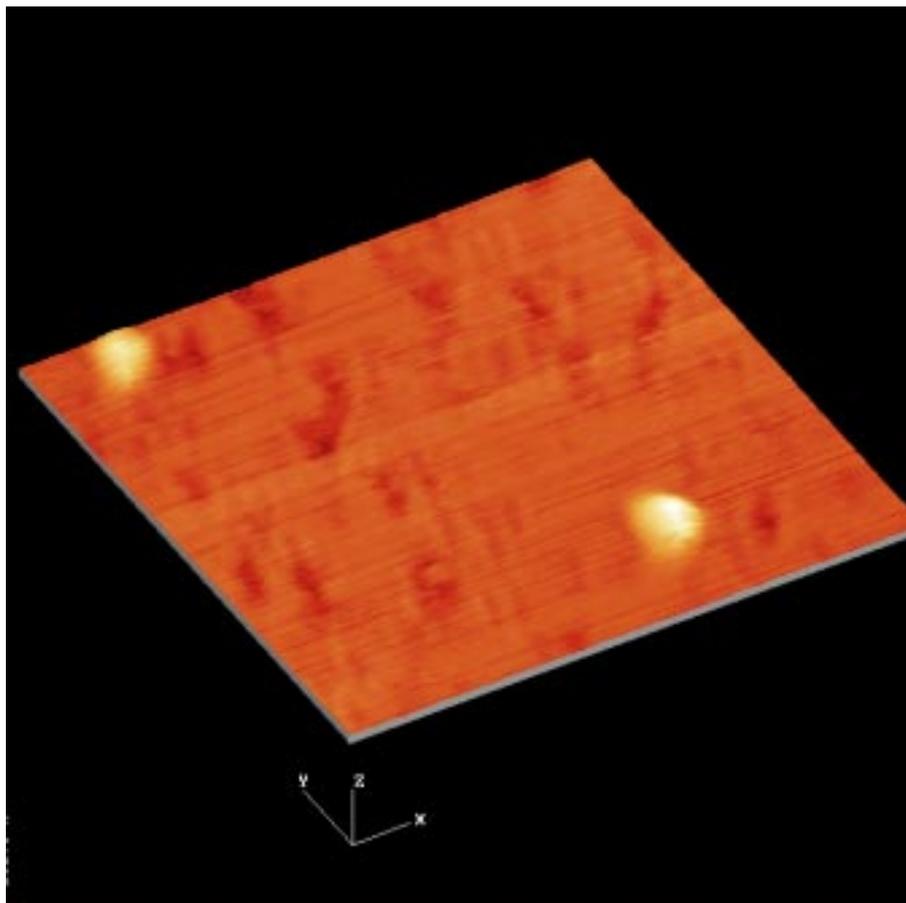


Abbildung 65: 3D – Darstellung einer STM – Aufnahme bei einer Rhodiumbedeckung von 0.006 ML: $131 \text{ \AA} \times 131 \text{ \AA}$, $I = 0.2 \text{ nA}$, $U = 19 \text{ mV}$

Die beiden stark verrundeten Rhodiuminseln besitzen einen Durchmesser von 20 \AA und eine Höhe von $\sim 2 \text{ \AA}$, die sie als monoatomar ausweist. Die Substratoberfläche konnte in dieser Ausschnittsgröße nicht mehr atomar aufgelöst werden. Die Bedeckung von 0.006 ML ist die kleinste, die von uns untersucht wurde. Es konnten neben den beobachteten Clustern keine Mono-, Di- oder Trimere des Rhodiums auf der Rheniumoberfläche nachgewiesen werden.

In der nächsten Abbildung (Abb. 66) sind für die gleiche Bedeckung von 0.006 ML zwei Übersichtsbilder der Größen von $3372 \text{ \AA} \times 3372 \text{ \AA}$ und $895 \text{ \AA} \times 895 \text{ \AA}$ zu sehen.

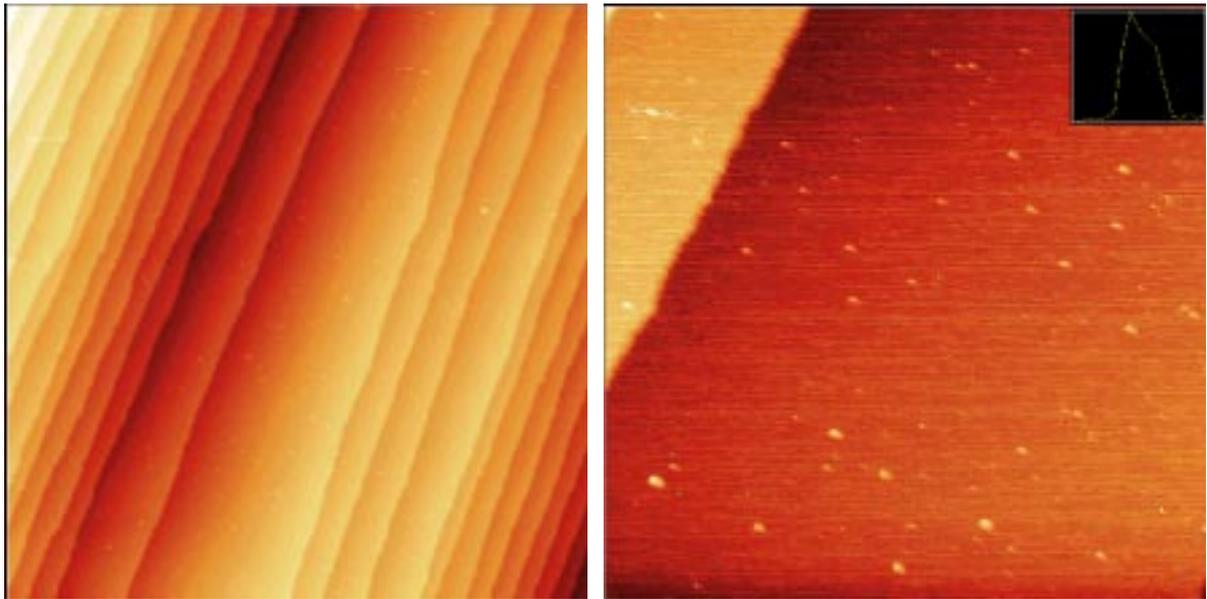


Abbildung 66 : STM – Aufnahmen der rhodiumbedeckten Re(0001) – Oberfläche nach Deposition von 0.006 ML: (a) $3372 \text{ \AA} \times 3372 \text{ \AA}$, $I = 0.14 \text{ nA}$, $U = 89 \text{ mV}$ Abbildung 66 b): $895 \text{ \AA} \times 895 \text{ \AA}$, $I = 0.12 \text{ nA}$, $U = 178 \text{ mV}$

Die Stufenkanten sind in beiden Bildern monoatomar und werden mit einer Höhe von $2.2 \text{ \AA} - 2.7 \text{ \AA}$ abgebildet. Sowohl auf den schmalen als auch auf den breiten Terrassenflächen findet bevorzugt homogene Keimbildung statt. Die Inseln sind statistisch auf dem Rheniumsubstrat verteilt und zeigen eine kompakte Form. Das eingezeichnete Höhenprofil zeigt, daß bereits zu Beginn der Rh – Bedampfung an einigen wenigen Inseln die Ausbildung der zweiten Lage begonnen hat. Hierbei wird die zweite Rhodiumschicht, wie im Profil dargestellt, mit dem STM niedriger als die erste Schicht abgebildet. Die Inseln, auf denen sich die zweite Lage ausbildet, sind durchschnittlich $40 \text{ \AA} - 45 \text{ \AA}$ lang, während die Rh – Bereiche ohne zweite Lage nur $20 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$ groß sind. Das zweidimensionale Wachstum dominiert jedoch bei dieser Rh – Bedeckung deutlich.

Nach weiterer Rh – Deposition bis zu einer Bedeckung von 0.18 ML ergibt sich die in Abb. 67 gezeigte Situation. Hier wird ein besonders stark gestufter Bereich der Oberfläche untersucht.

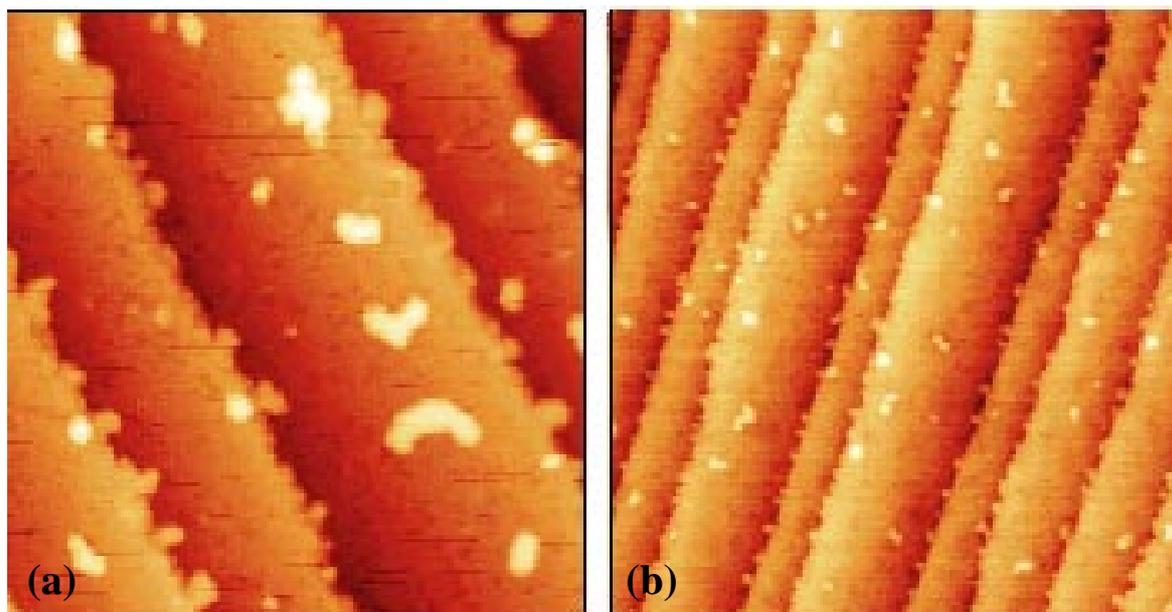


Abbildung 67: STM – Aufnahmen auf Re(0001) nach Deposition von 0.18 ML Rhodium:
 (a) $372 \text{ \AA} \times 372 \text{ \AA}$, $I = 0.24 \text{ nA}$, $U = 37 \text{ mV}$ (b) $709 \text{ \AA} \times 709 \text{ \AA}$, $I = 0.14 \text{ nA}$, $U = 26 \text{ mV}$

Neben der homogenen Keimbildung findet nun auch verstärkt *heterogene* Keimbildung an den Stufenkanten statt. Vor den Stufenkanten haben sich deshalb Rh - Verarmungszonen ausgebildet, in denen keine homogene Keimbildung auf den Terrassenflächen möglich ist. Die homogene Keimbildung findet im übrigen gleichberechtigt sowohl auf den schmalen wie den breiten Terrassen statt. Die Inselform ist bei den kleinen Inseln ($20 \text{ \AA} - 32 \text{ \AA}$ breit, monoatomare Höhe) überwiegend kompakt, wobei die größeren Inseln ($40 \text{ \AA} - 60 \text{ \AA}$ breit, teilweise zweite Rhodiumschicht ausgebildet) zunehmend die Tendenz zu einem dendritischen Wachstum aufweisen; wie in Abb. 67 a) zu sehen. Die Terrassenbreiten in Abb. 67 b) betragen in dem sehr stark gestuften Bereich lediglich $50 \text{ \AA} - 60 \text{ \AA}$ bzw. $120 \text{ \AA} - 140 \text{ \AA}$. Auf den schmalen Terrassen können keine Inseln nachgewiesen werden, auf denen der Beginn der Ausbildung der zweiten Lage zu beobachten wäre. Die maximale Inselgröße liegt bei $\sim 40 \text{ \AA}$, die minimale bei $\sim 20 \text{ \AA}$.

Die heterogenen Keime an den Stufenkanten sind im Unterschied zu den homogenen auf den Terrassenflächen ausschließlich monoatomar hoch. Sie treten in diesem stark gestuften Bereich des Rheniumkristalls in größerer Zahl auf als die homogenen Keime. Zwischen den einzelnen Keimen bleiben große Bereiche der Stufenkanten adsorbatfrei. Die größeren Stufeninseln beginnen auf die Terrassenflächen hinauszuwachsen. In beiden Bildern sind an den ab-

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

steigenden Stufenkanten in deren unmittelbarer Nähe Rhodiumkeime zu beobachten, die nicht auf die darunterliegende Terrasse hinauswachsen.

Verdeutlicht wird dies in der nächsten Abbildung (Abb. 68), die eine 3D – Darstellung einer Stufenkante in einem Ausschnitt von $186 \text{ \AA} \times 186 \text{ \AA}$ zeigt.

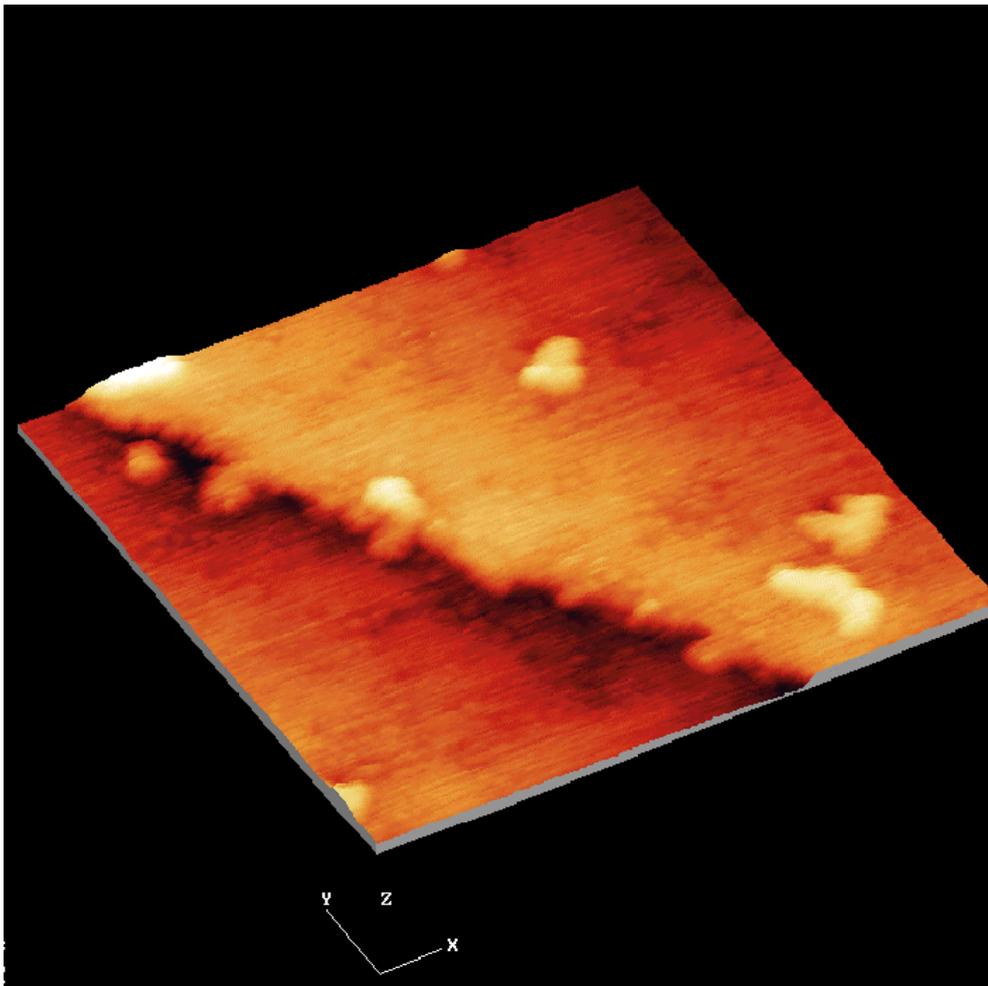


Abbildung 68: 3D – Darstellung einer STM – Aufnahme bei einer Rhodiumbedeckung von 0.18 ML: $186 \text{ \AA} \times 186 \text{ \AA}$, $I = 0.14 \text{ nA}$, $U = 26 \text{ mV}$

Augenfällig ist die Nähe der Inseln an den absteigenden Stufenkanten; bemerkenswert sind auch die adsorbatfreien Stellen zwischen den Keimen entlang der Stufenkanten. Zusätzlich ist an der Farbgebung des Bildes zu erkennen, daß unmittelbar vor der aufsteigenden Stufenkante die Elektronendichte abgesenkt und der gemessene Tunnelstrom kleiner sein muß als auf der freien Terrassenfläche.

Nach Verdopplung der Rhodiumbedeckung auf 0.36 ML verstärken sich die bei niedriger Bedeckung beschriebenen Tendenzen (Abb. 69).

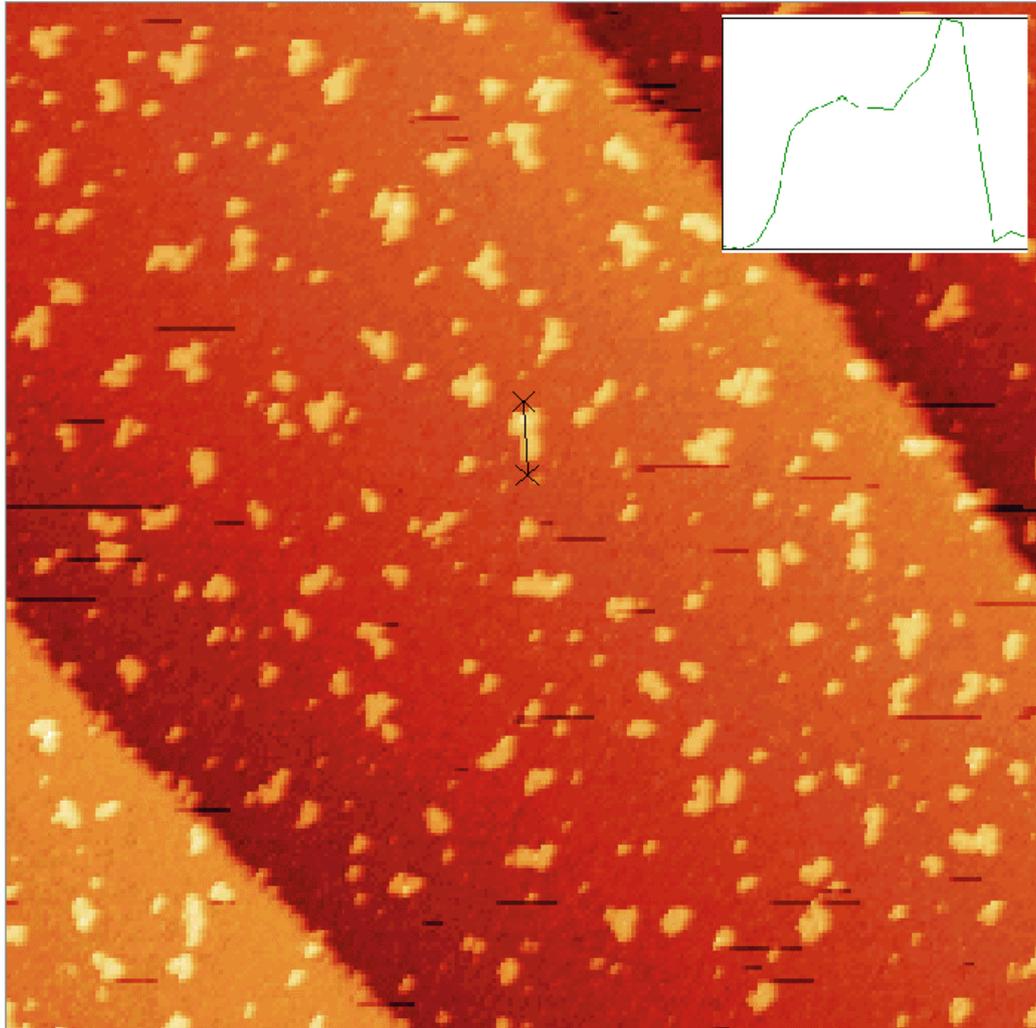


Abbildung 69: STM – Aufnahme nach Deposition von 0.36 ML Rhodium: $1192 \text{ \AA} \times 1192 \text{ \AA}$, $I = 0.20 \text{ nA}$, $U = 8 \text{ mV}$

Die heterogenen Keime wachsen zunehmend auf die Terrassen hinaus und zeigen dabei eine leichte Vorzugsrichtung. Die Rhodiumarme bilden dabei einen Winkel von 30° zur Stufenkante. Außerdem rotiert die Wachstumsrichtung von Stufe zu Stufe um 60° , entsprechend der ABAB – Stapelfolge des Substrats und der damit verbundenen Rotation der Symmetrierichtungen von Terrasse zu Terrasse (vgl. Co/Re(0001) – System [Par96]).

Die Anzahl der Rhodiumkeime hat weiter zugenommen. Die hellen „Flecke“ auf den ausgedehnteren Inseln (maximale Größe 75 \AA) kündigen die Ausbildung der zweiten Rhodium-

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

schicht an, was durch das eingezeichnete Höhenprofil bestätigt wird. Auf der abgebildeten Terrasse, deren Breite 1000 Å beträgt, zeigen die großflächigeren Inseln Ansätze eines Übergangs der kompakten Form in eine dendritische. Die Inseln besitzen kaum ein Bestreben miteinander zu koaleszieren und bleiben voneinander separiert.

Abbildung 70 zeigt eine dendritischen Insel von 60 Å x 60 Å und 4 Å Höhe. Die zweite Schicht ist zum Teil schon ausgebildet, und die größere Insel beginnt, im Unterschied zu der in Abb. 69 gemachten Beobachtung wegen ihrer Nähe zu der kleineren Nachbarinsel (28 Å), mit dieser zusammenzuwachsen.

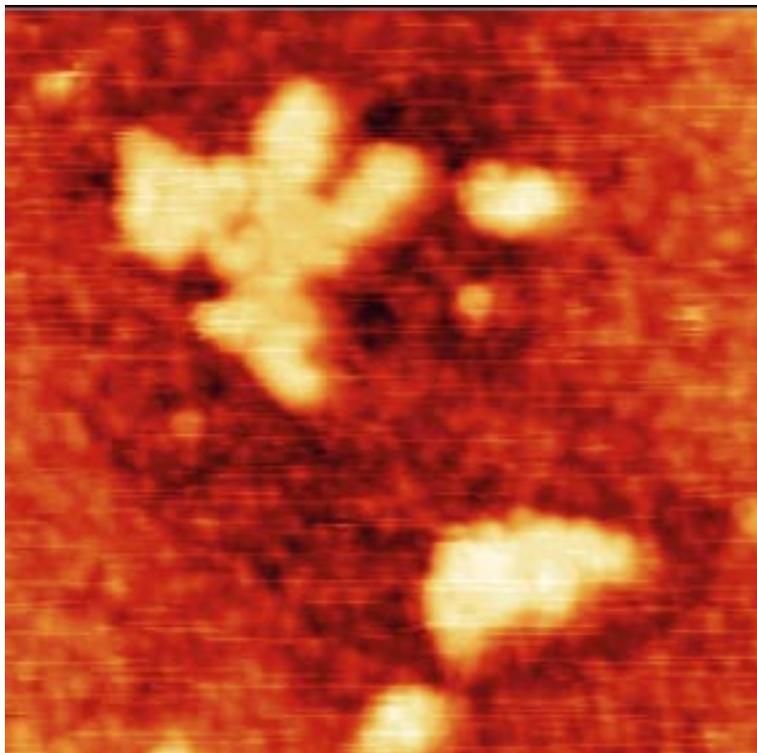


Abbildung 70: STM – Aufnahme nach Deposition von 0.55 ML Rhodium: 149 Å x 149 Å, I = 0.10 nA, U = 126 mV

Die Ausbildung der zweiten Lage setzt sich nach weiterer Rhodiumdeposition bis zu einer Bedeckung von 0.55 ML fort und ist in Abb. 71 dargestellt. Sie ist besonders deutlich in der dreidimensionalen Darstellungsform der Rhodiumcluster der Abb. 71 b). Die unregelmäßige Form der Inseln ist in diesem Ausschnitt von 298 Å x 298 Å ebenfalls, im Vergleich zu den zuvor beschriebenen STM – Bildern, besonders stark ausgeprägt. In Abb. 71 a) sind die Cluster um einen dunkel abgebildeten Bereich der Rheniumoberfläche gruppiert, was möglicher-

weise eine Adsorption an einem Rheniumdefekt oder aber eine elektronische Störung in diesem Bereich widerspiegelt.

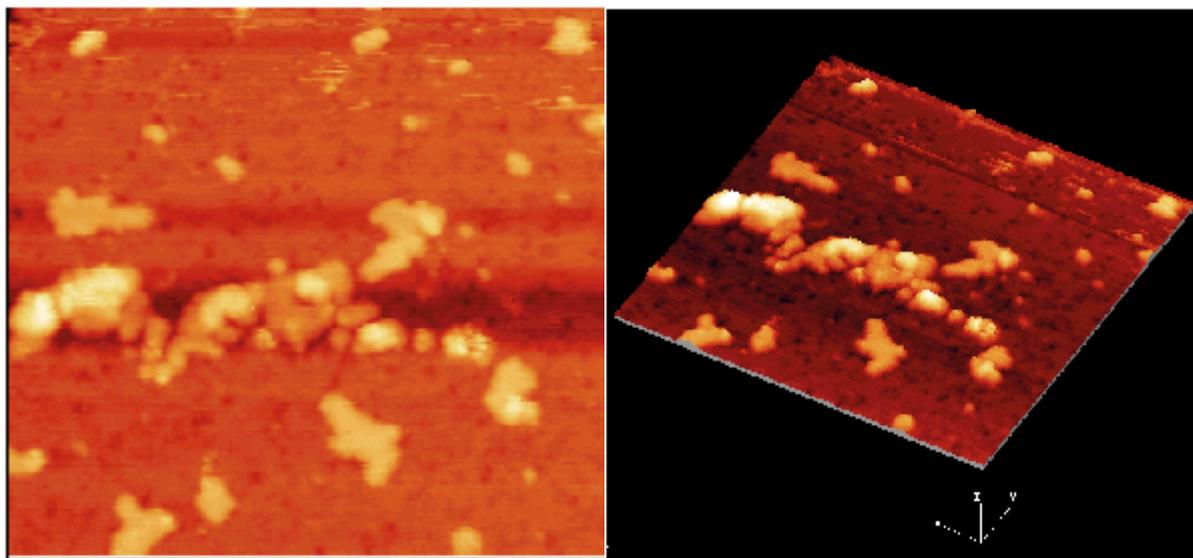


Abbildung 71: 2D – und 3D – Darstellung einer STM – Aufnahme nach Deposition von 0.55 ML Rhodium: $298 \text{ \AA} \times 298 \text{ \AA}$, $I = 0.10 \text{ nA}$, $U = 150 \text{ mV}$

Bei gleicher Bedeckung ($\Theta = 0.55 \text{ ML}$) wurden die beiden Übersichtsbilder in Abb. 72 aufgenommen. Die hohe Zahl der Rhodiuminseln, die überwiegend voneinander getrennt bleiben, geht aus Abb. 72 a) hervor. Koaleszenz tritt nur lokal bei hoher Dichte und geringem gegenseitigen Abstand der Inseln auf. Auch in dieser Abbildung sind die kleinen hellen Bereiche durch das ausgeprägte Wachstum der zweiten Lage bedingt (fast jede Insel erzeugt einen solchen Fleck). Auch ist die zunehmende dendritische Wachstumsform zu erkennen. Abb. 72 b) zeigt zusätzlich die Stufenkante zweier benachbarter Terrassenflächen in einem Ausschnitt von $1043 \text{ \AA} \times 1043 \text{ \AA}$. Vor der aufsteigenden Stufenkante ist deutlich die Verarmungszone zu erkennen sowie die auf die Terrasse hinauswachsenden Rhodiumarme.

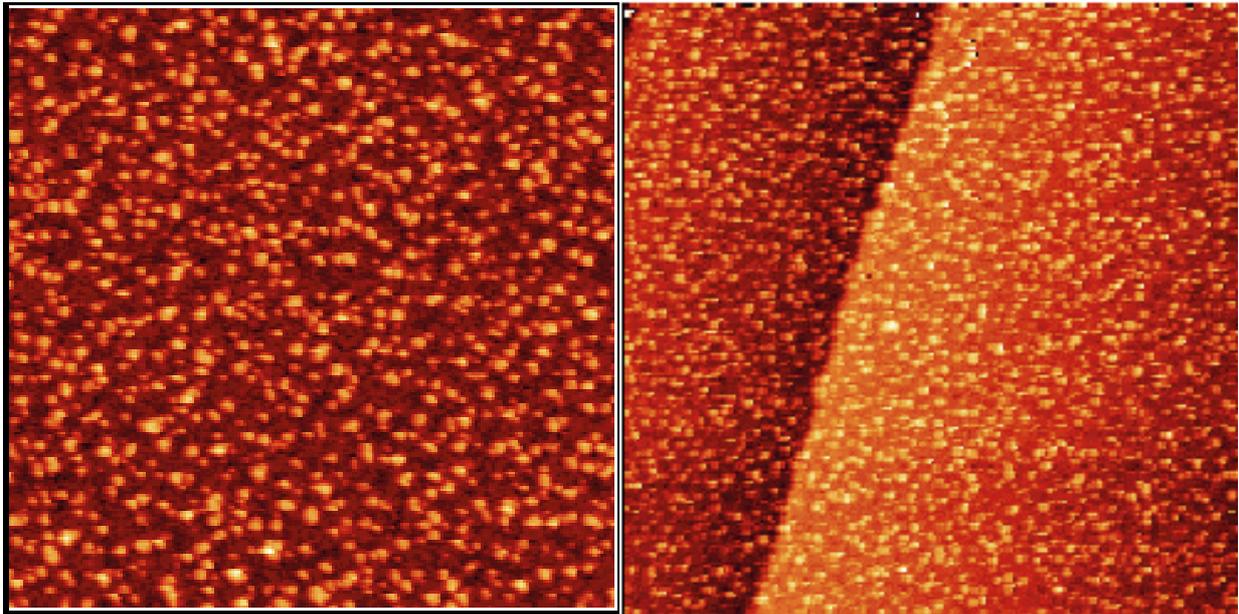


Abbildung 72: STM – Aufnahmen nach Deposition von 0.55 ML Rhodium: (a) $596 \text{ \AA} \times 596 \text{ \AA}$, $I = 0.10 \text{ nA}$, $U = 89 \text{ mV}$ (b) $1043 \text{ \AA} \times 1043 \text{ \AA}$, $I = 0.17 \text{ nA}$, $U = 9 \text{ mV}$

6.3.2 Die XPS - Untersuchungen

Wie in der Einleitung betont wurde, sind die Experimente der Röntgenphotoelektronenspektroskopie von Astrid Mohr im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt worden [Moh98]. Die UHV – Kammer, die während der XPS – Untersuchungen genutzt wurde, ist bei Mohr [Moh98], Schlatterbeck [Sch98] oder Wagner [Wag98] ausführlich beschrieben worden.

Als Anregungsenergie diente die Al K_{α} - Strahlung ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), mit der die XPS – Intensitäten und die Bindungsenergien der Rh 3d – und der Re 4d – und 4f – Rumpfelektronensignale gemessen wurden. Die Rhodiumdeposition wurde für zwei unterschiedliche Substrattemperaturen von 298 K und 900 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 73 und 74 dargestellt.

Abbildung 73 zeigt die bedeckungsabhängige Entwicklung der Rhodium 3d – Signale für beide Substrattemperaturen.

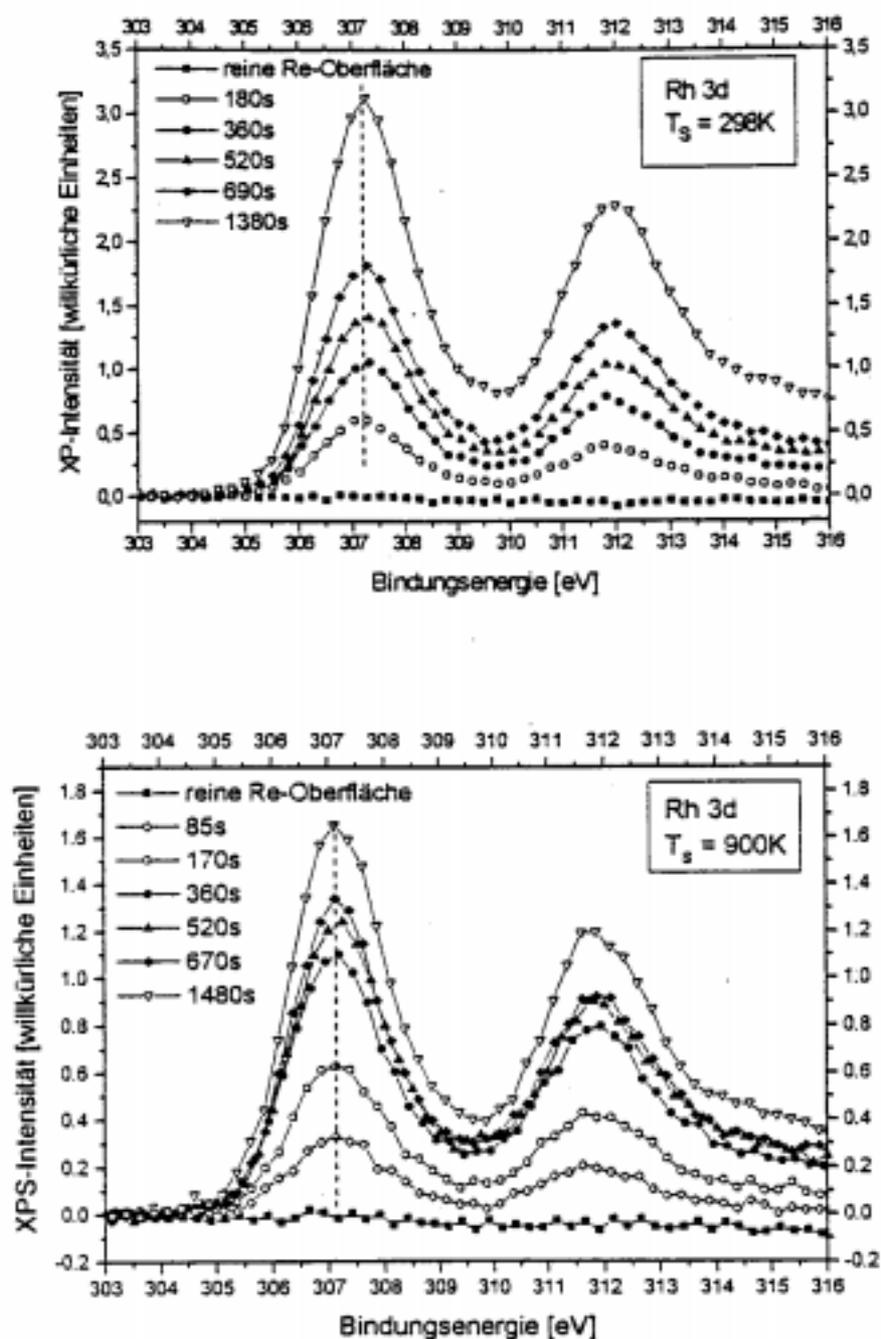


Abbildung 73: Rh(3d) – XP – Spektren in Abhängigkeit von der Bedekung für die Substrattemperaturen 298 K und 900 K

Weder bei 298 K noch bei 900 K kann eine Verschiebung der Signalmaxima noch eine signifikante Änderung der Signalsymmetrie innerhalb der Meßgenauigkeit ($\Delta E_B = \pm 0.1\text{ eV}$) nachgewiesen werden. Das Gleiche gilt für die in Abb. 74 wiedergegebenen Spektren der Rheniumsignale, die mit der Zunahme der Rh – Signalintensitäten entsprechend schwächer werden.

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Die Erhöhung der Substrattemperatur beeinflusst lediglich die Signalintensitätsentwicklung mit der Oberflächenkonzentration.

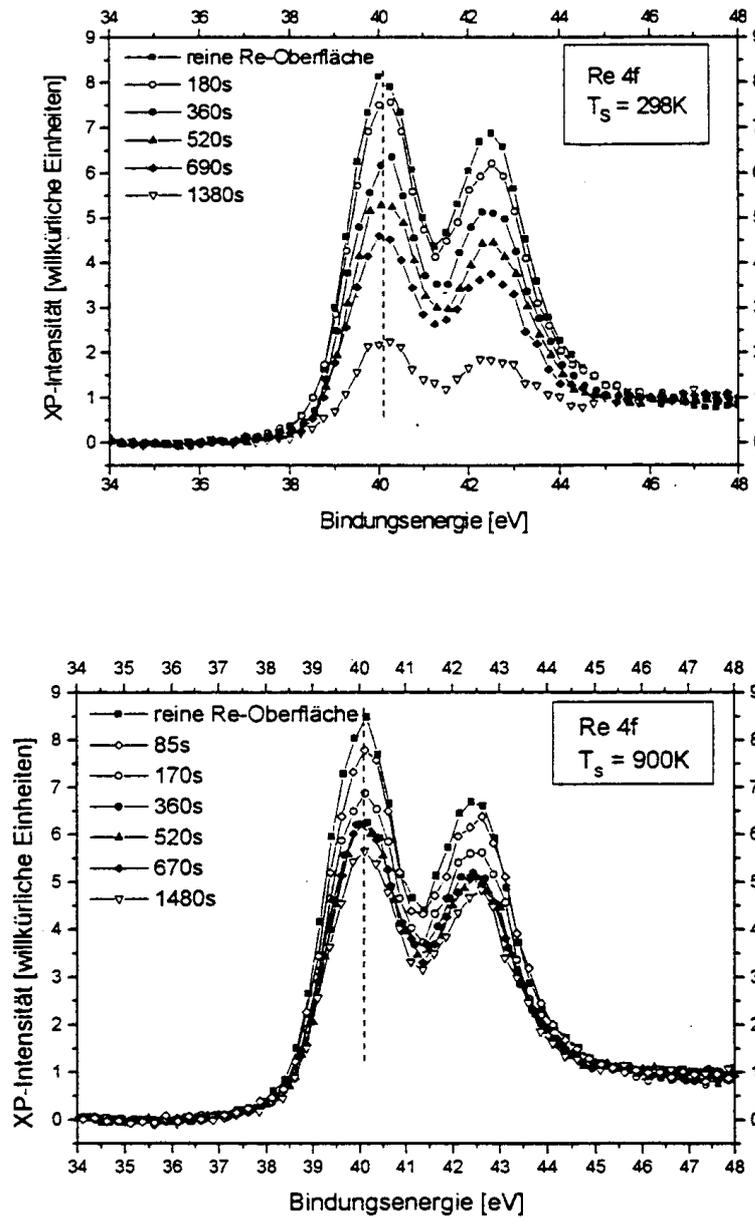


Abbildung 74: Re(4f) – XP – Spektren in Abhängigkeit von der Rh - Bedeckung für die Substrattemperaturen von 298 K und 900 K

Eine Auftragung der Signalintensitäten für die beiden Temperaturen als Funktion der Aufdampfzeit [in Sekunden] zeigt Abb. 75. Bei Raumtemperatur weist die Kurve zwei lineare Segmente unterschiedlicher Steigung auf, deren Übergänge nach 230 s und 460 s Aufdampfzeit stattfinden. Sie werden mit der Komplettierung der ersten bzw. der zweiten Rhodiumschicht identifiziert und zusätzlich zur Monolageneichung verwendet. 230 s Aufdampfzeit sollten einer Monolage an Rhodium entsprechen. Nach dem zweiten Steigungsbruch strebt die Kurve einem Grenz – oder Sättigungswert entgegen.

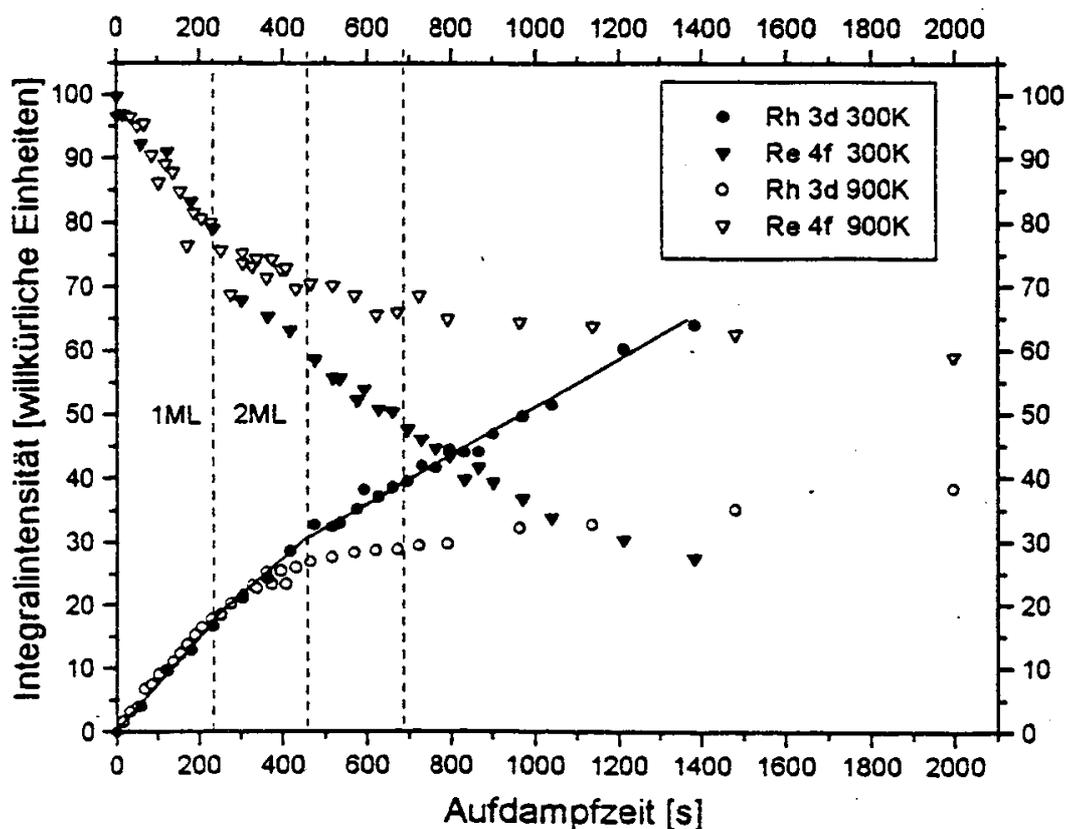


Abbildung 75: Darstellung der Integralintensitäten (Rh (3d) und Re (4f)) in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit für die beiden Substrattemperaturen von 300 K und 900 K

Die Hochtemperaturkurve zeigt dagegen nur *einen* (allerdings sehr signifikanten) Steigungsbruch, bevor sie sich einem Sättigungswert annähert. Bis zu einer Bedeckung von ~1.6 ML liegen beide Kurven übereinander und zeigen den gleichen linearen Anstieg. Erst bei höheren Bedeckungen weist die Hochtemperaturkurve eine größere Re – Intensität als die Tieftempe-

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

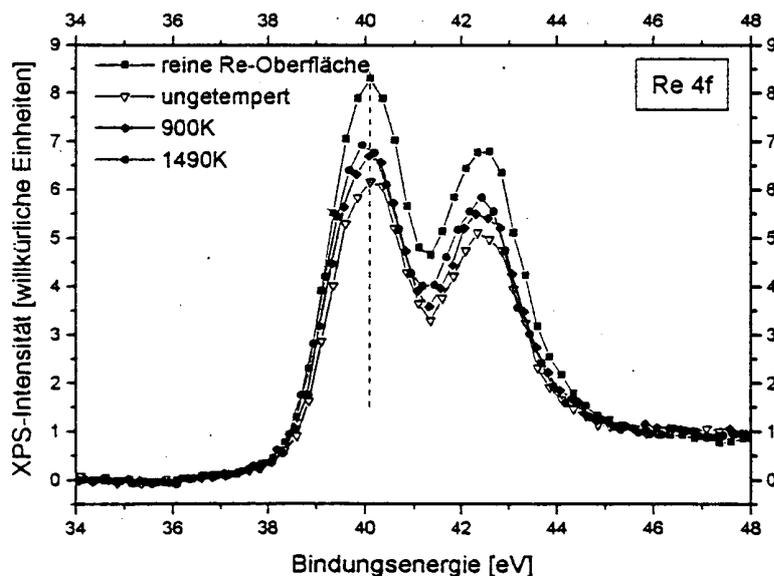
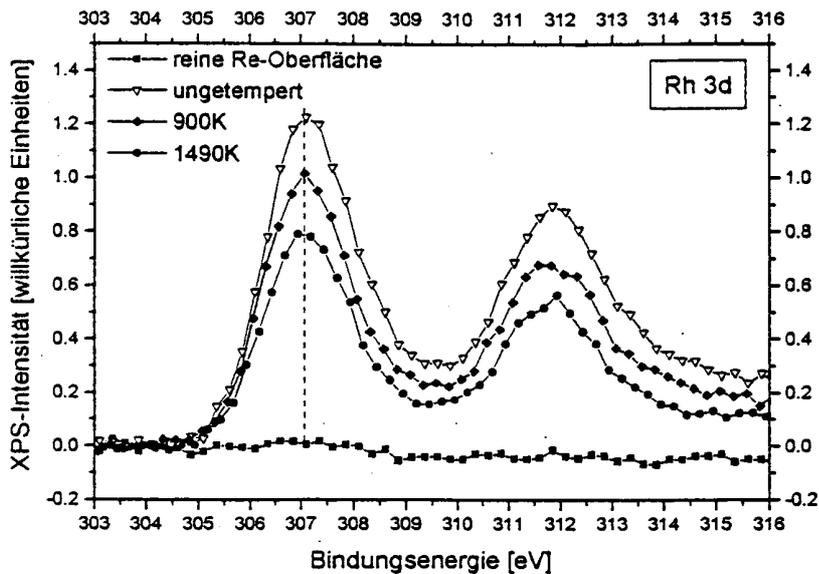


Abbildung 76: Änderung der Rh(3d) – und der Re(4f) – XP – Signalintensitäten beim Tempern nach Deposition von 1.5 ML Rhodium

raturkurve auf und folglich eine schwächer ausgeprägte Adsorbatintensität. Bemerkenswert ist, daß in beiden Fällen das Substratsignal nicht auf Null zurückgeht. Die höchste Bedekung, bis zu der diese Messungen durchgeführt wurden, betrug für den Raumtemperaturfilm 6 ML und für den Hochtemperaturfilm 8.6 ML.

Die offenkundige Temperaturabhängigkeit des Kurvenverlaufs wurde von Frau Astrid Mohr

eingehender untersucht.

Hierzu bedampfte sie den Rheniumkristall z. B. mit 1.5 ML an Rhodium und führte eine XPS – Messung durch. Anschließend erwärmte sie die Probe für zwei Minuten auf jeweils 690 K, 900 K, 1140 K und 1490 K und nahm abermals jeweils eine XPS – Messung vor. Die Ergebnisse sind für die Rh 3d – und die Re 4f – Rumpfelektronensignale im Vergleich mit der reinen Oberfläche in Abb. 76 dargestellt.

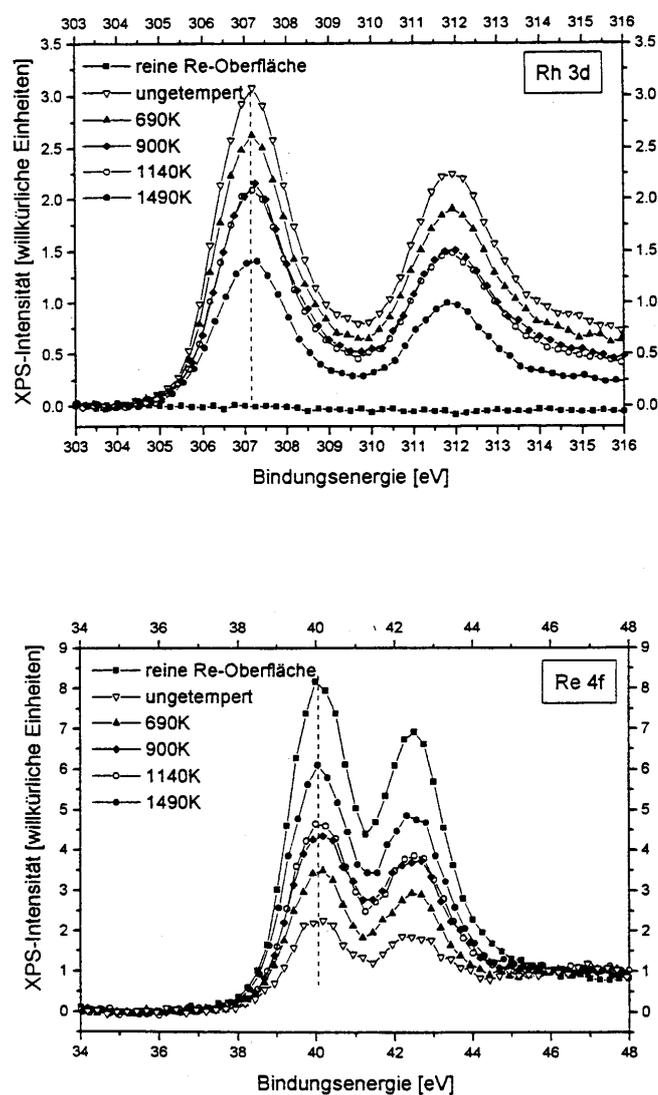


Abbildung 77: Änderung der Rh(3d) – und der Re(4f) – XP – Signalintensitäten beim Tempern nach Deposition von 6 ML Rhodium

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Der gleiche Temperversuch wurde auch für die Bedeckung von 6 ML durchgeführt (Abb. 77). Übrigens konnte auch in weiteren Temperversuchen für die Bedeckungen von 0.74 ML und 3 ML keine Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen nachgewiesen werden. Die Signalsymmetrie ist in allen Untersuchungen von der Temperatur unabhängig. Während die integrale Signalintensität des Rhodiums kontinuierlich abnimmt, wächst die des Substratsignals. In Abb. 78 ist das Verhalten der Integralintensität für die verschiedenen Bedeckungen mit der Temperatur dargestellt.

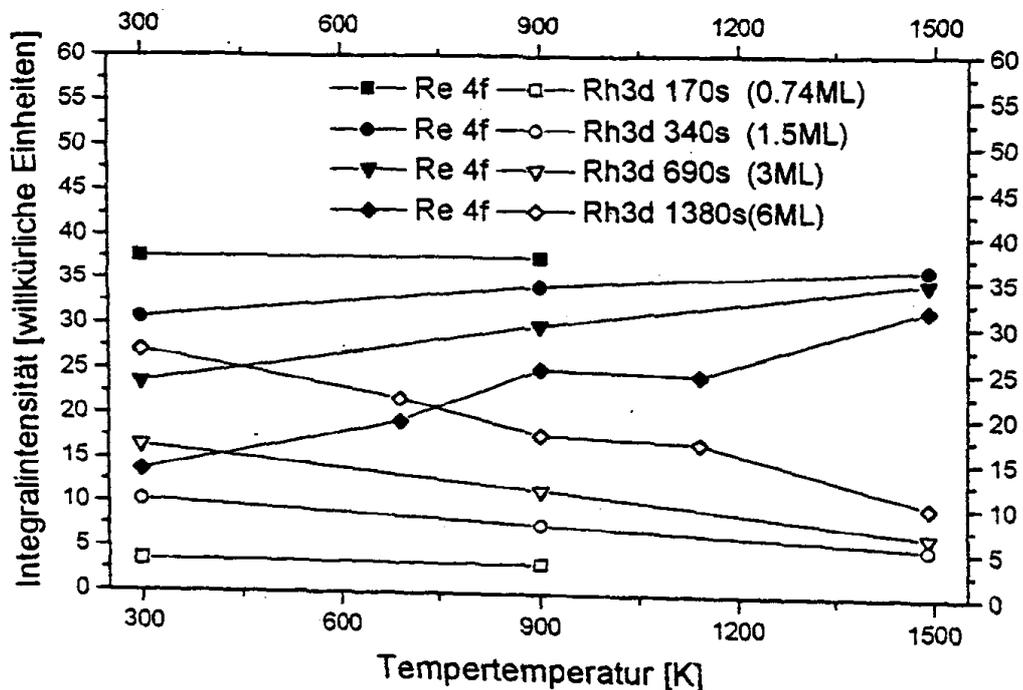


Abbildung 78: Abhängigkeit der Integralintensitäten für die verschiedenen Rhodiumbedeckungen von der Tempertemperatur

Bis zu einer Bedeckung von 3 ML wird ein linearer Verlauf beider Signale mit T beobachtet, wobei die Steigung mit der Bedeckung zunimmt. Eine Abweichung von diesem Verhalten tritt bei einer Bedeckung von 6 ML auf. Zwischen 900 und 1140 K zeigen die beiden Kurven einen deutlichen Steigungsbruch. Die Temperzeit betrug in allen Experimenten zwei Minuten; die Temperaturen lagen alle weit unterhalb der Desorptionstemperatur des Rhodiums ($T_{Des} = \sim 1820$ K), so daß kein Material verdampfen konnte.

Aus den Intensitätsverhältnissen der XPS – Signale von Adsorbat und Substrat läßt sich auch rechnerisch die Bedeckung über die Formel [Sea79]

$$d_A \approx \lambda_A \cos \Theta \ln \left(\frac{I_A \sigma_S(h\nu) N_S}{I_S \sigma_A(h\nu) N_A} + 1 \right) \quad (10.1)$$

bestimmen. Darin bedeuten

- d_A Schichtdicke des Adsorbats
- I Intensität des Adsorbates bzw. des Substrats
- λ_A mittlere freie Weglänge der Photoelektronen
- Θ Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und Analysator
- $\sigma_{A,S}$ Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Photons
- $N_{A,S}$ Dichte der emittierenden Adsorbat- und Substratotope.

Wird die Integralintensität über der berechneten Rhodiumbedeckung aufgetragen, so ergeben sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zwei Steigungsbrüche, die mit den Aufdampfzeiten von 230 s und 460 s korrelieren [Moh98].

6.3.3 Die AES - Resultate

Die Augerelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden bei Substrattemperaturen von 300 K und 900 K durchgeführt. Das Rhodium wurde wie bei den XPS – Experimenten kumulativ aufgedampft, wobei der Probenkristall während der Rh - Deposition auf der entsprechenden Temperatur gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurden die Augerelektronenspektren bei Raumtemperatur gemessen.

In Abb. 79 sind die gemessenen Signalintensitäten des Rhodiumübergangs bei 302 eV und des Rheniumübergangs bei 176 eV als Funktion der Bedeckung aufgetragen. Sie ergeben, wie die XPS – Untersuchungen, einen unterschiedlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur.

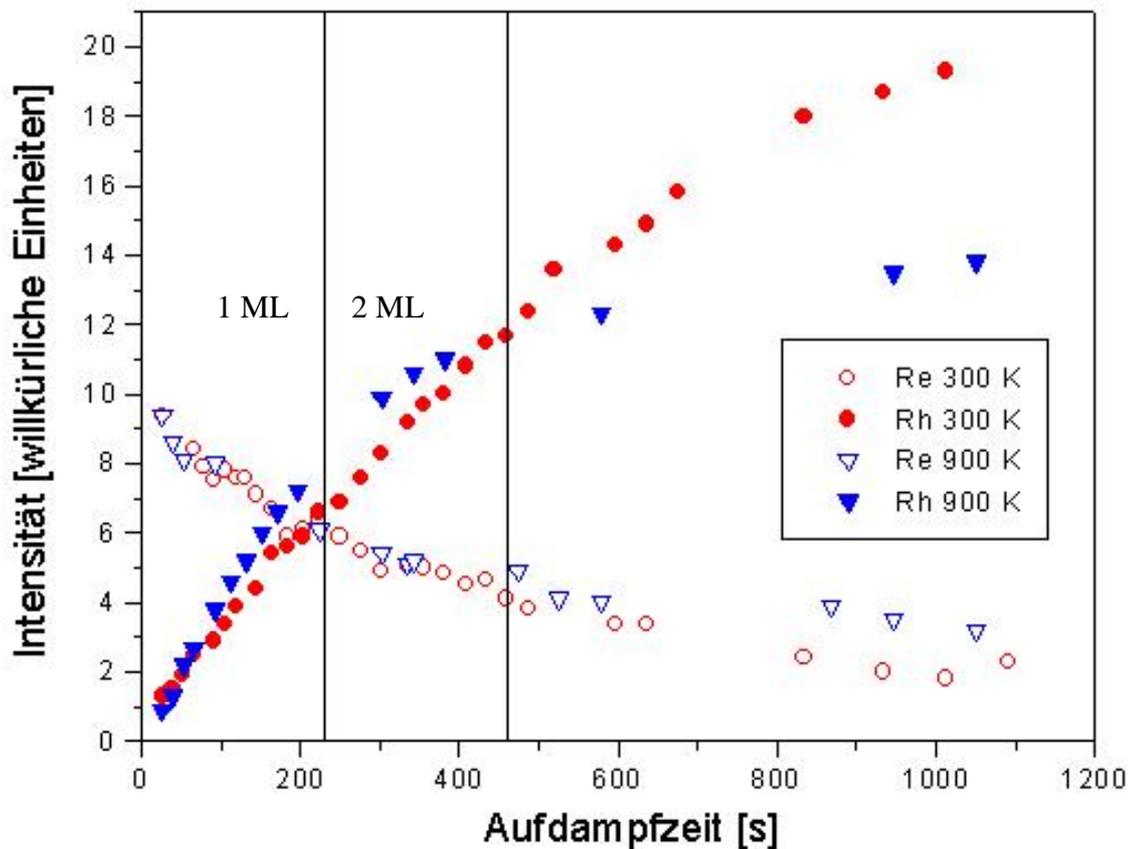


Abbildung 79: Auftragung der Rh(302 eV) und der Re(176 eV) Augersignalintensitäten

Die Raumtemperaturkurve (300 K) zeigt zwei Segmente eines linearen Anstiegs, während die Hochtemperaturkurve bereits nach einem einzigen Steigungsbruch einem Grenzwert entgegenstrebt. Charakteristisch sind die höheren Substratintensitäten und die dazu komplementären schwächeren Adsorbatintensitäten innerhalb der Hochtemperaturkurve (900 K). Zu Beginn der Rhodiumbedampfung sind beide Temperaturkurven wieder kongruent und zeigen die gleiche Linearität. Bei beiden Temperaturen bleibt in dem gemessenen Bedeckungsbereich ($\Theta_{\max} \sim 5$ ML) das Substratsignal sichtbar.

6.3.4 Ergebnisse der LEED – Messungen

Die augerelektronenspektroskopische Messungen werden von systematischen LEED – Untersuchungen begleitet und vervollständigt. Nach jeder neuen Rhodiumdeposition und vor jeder Aufnahme eines Augerelektronenspektrums wurde das LEED – Bild der Probe überprüft.

Leider konnten über den gesamten Bedeckungsbereich keine Überstrukturen beobachtet werden. Bei Raumtemperatur werden die hexagonalen (1 x 1) - Grundgitterreflexe des Rheniums mit zunehmender Rhodiumbedeckung diffuser, und die Untergrundintensität nimmt isotrop

zu. Bei 900 K bleiben die Grundgitterreflexe bei schwächeren diffusen Untergrund jedoch länger scharf. Erst bei hohen Aufdampfzeiten ab ~ 500 s (~ 2.2 ML) verhalten sich Grundgitterreflexe und diffuser Untergrund ähnlich wie bei Raumtemperatur.

6.3.5 Die Metall -Thermodesorptionsexperimente

Die Untersuchungen zu der Rhodiumdesorption wurden gemeinsam mit der Hilfe von Frau Astrid Mohr durchgeführt und sind in deren Diplomarbeit ausführlich beschrieben [Moh98].

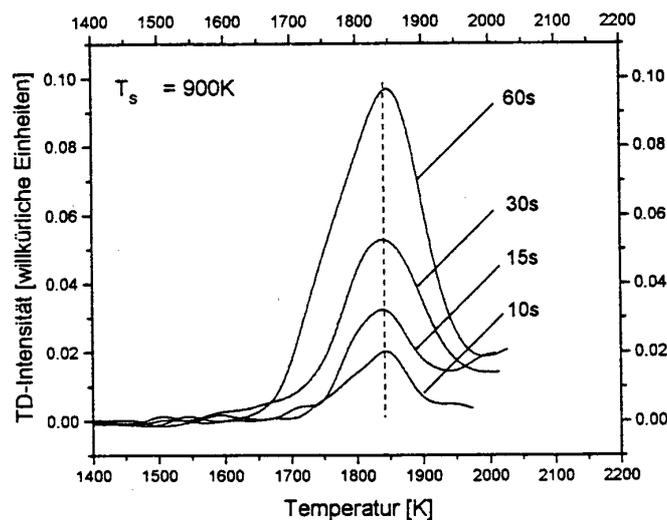
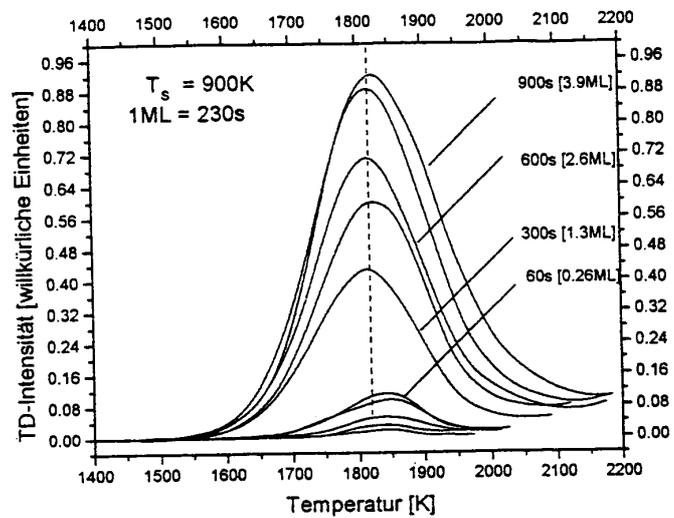


Abbildung 80: Rh - Thermodesorptionsspektren des Sub- und Multilagenbereichs

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Das Desorptionsverhalten wurde mit einer Heizrate β von 4.16 K/s für die Substrattemperaturen während des Aufdampfens von 300 K, 900 K und 1210 K sowohl im Submonolagen- wie im Multilagenbereich untersucht. In allen drei Spektrenserien zeigt Rhodium dasselbe Desorptionsverhalten. Dies ist auf die geringe Heizrate zurückzuführen, die thermisch aktivierte Umstrukturierungen der Systemmorphologie während des Aufheizens der Probe ermöglicht. Auf dieser Zeitskala ist daher das Desorptionsverhalten unabhängig von der Substrattemperatur. Stellvertretend für das generelle Desorptionsverhalten des Rhodiums sollen deshalb lediglich die Thermodesorptionsspektren für eine Substrattemperatur von 900 K präsentiert werden (s. Abb. 80).

Alle Spektren weisen ein einziges klares Desorptionsmaximum auf, dessen Lage jeweils im Submonolagen- und Multilagenbereich unabhängig von der Rhodiumbedeckung ist. Es kann daher in guter Näherung eine Kinetik 1. Ordnung angenommen werden, die die Berechnung von Desorptionsenergien nach der Methode von Redhead [Red62] gestattet. Tabelle 7 zeigt sie in einer kurzen Übersicht:

	T_{Des} [K]	$E_{\text{A,Des}}$ [kJ/mol]
Bedeckungen von 0.26 ML – 3.90 ML	1822 ± 17	525 ± 6
Bedeckungen von 0.02 ML – 0.26 ML	1849 ± 19	533 ± 6

Tabelle 7: Rh - Desorptionstemperaturen in Abhängigkeit von der Bedeckung und die nach der Methode von Redhead [Red62] berechneten Bindungsenergien

Auf der Hochtemperaturseite steigt das Rh – Desorptionssignal [amu 103] sehr stark an. Dieser Anstieg kann mehr als das dreifache des Maximums, das bei 1849 K auftritt, betragen. Der Beginn dieser Desorption liegt bei ~2200 K, und ihr Maximum ist selbst bei ~2450 K noch nicht erreicht. Die Messungen mußten bei diesen sehr hohen Temperaturen abgebrochen werden, da hier bereits Rhenium zu desorbieren beginnt und die Linearität der Heizrate β nicht mehr gewährleistet ist. Der gleiche Effekt wurde im übrigen auch auf der nicht mit Rhodium bedampften Oberfläche des Rheniumkristalls beobachtet, der allerdings früher häufig mit Rhodium bedeckt worden und anschließend wieder gereinigt worden war. Nicht dagegen auf einem zweiten, frisch gereinigten Rheniumkristall, mit dem noch nie Rhodiumexperimente

durchgeführt worden waren. Bis zur höchsten erreichbaren Temperatur von 2500 K konnte kein Rh - Desorptionssignal beobachtet werden.

6.3.6 Die CO – Thermodesorption

In diesem letzten Unterkapitel sollen die CO – TDS – Ergebnisse ausführlich dargestellt werden. Da Rhodium einer der wichtigsten Katalysatoren für Carbonylierungsreaktionen und CO – Oxidationen ist, sind Untersuchungen bezüglich des Adsorptions- und Dissoziationsverhaltens des Kohlenmonoxids auf Rhodium als Funktion von der Partikelgröße von großem katalytischen Interesse. Darüber hinaus dient das Kohlenmonoxid als „Sonde“ für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Komponenten eines bimetallichen Systems und läßt Rückschlüsse auf die Packungsdichte sowie die Morphologie des Metallfilms zu.

Um eine Interpretation der CO – Desorptionsspektren von den rhodiumbedeckten Rhenium – Oberflächen zu ermöglichen, werden, wegen der Heterogenität der Oberfläche durch die Vielzahl der verschieden großen Rhodiuminseln und zusätzlich der Substratstruktur sowie der Probenpräparationsroutinen, zunächst die Spektren von der präparierten und der nicht präparierten Re(0001) – Oberfläche vorgestellt. Anschließend soll kurz auf die Abhängigkeit der CO – Spektrensymmetrie von dem Winkel, den die Probe zur Öffnung des Massenspektrometers einnimmt, eingegangen werden. Von besonderen katalytischen Interesse sind die verschiedenen Einflüsse auf den Dissoziationsgrad des Kohlenmonoxids.

Wegen der vielfältigen Parameter, die die CO – Adsorption bzw. Desorption beeinflussen, erscheint eine ausführliche Beschreibung für die anschließende Diskussion unabdingbar.

Die CO - TDS – Experimente wurden für verschiedene Rh – Vorbedeckungen auf der Re(0001) – Oberfläche durchgeführt. Sowohl die Rhodiumdeposition als auch die CO – Adsorption fanden bei einer Substrattemperatur von 298 K statt; die Heizrate β betrug 13 K/s.

Zunächst wurde das Desorptionsverhalten des Kohlenmonoxids von der reinen Re(0001) – Oberfläche (Abbildung 81) untersucht. Das Spektrum zeigt einen Tieftemperaturzustand α , der sich aus zwei Subzuständen zusammensetzt ($\alpha_{1,2}$), und einen Hochtemperaturzustand β . Nach einem CO – Angebot von 0.1 L liegt der α - Zustand bei einer Temperatur von 465 K, der Hochtemperaturzustand bei 758 K. Wegen der Breite des β - Zustandes scheint er ebenfalls aus zwei nicht aufgelösten Subzuständen zu bestehen, so daß ein eindeutiges Maximum schwer anzugeben ist. Darüber hinaus wächst das Tieftemperatursignal sehr viel schneller mit der CO – Dosierung als der β - Zustand, und es erfolgt eine Aufspaltung in die beiden Subzu-

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

stände, wobei derjenige bei tieferer Temperatur mit wachsendem CO – Angebot stärker populierte wird. Der zweite Zustand bleibt dabei als Schulter erkennbar, allerdings können beide Zustände mit zunehmender CO – Dosis immer schlechter aufgelöst werden. Die Desorptionstemperaturen betragen nach 5 L CO – Exposition 398 K und 445 K für die $\alpha_{1,2}$ - Zustände und 738 K für den β - Zustand. Die Desorptionsmaxima des α - Zustandes verschieben sich mit der CO – Dosis um jeweils 7 K zu niedrigeren Temperaturen. Der β - Zustand zeigt dagegen keine Verschiebung des Desorptionsmaximums. Die Breite der Signale von fast 200 K, vor allen nach den hohen Kohlenmonoxid – Expositionen erschwert allerdings die genaue Bestimmung der Maxima.

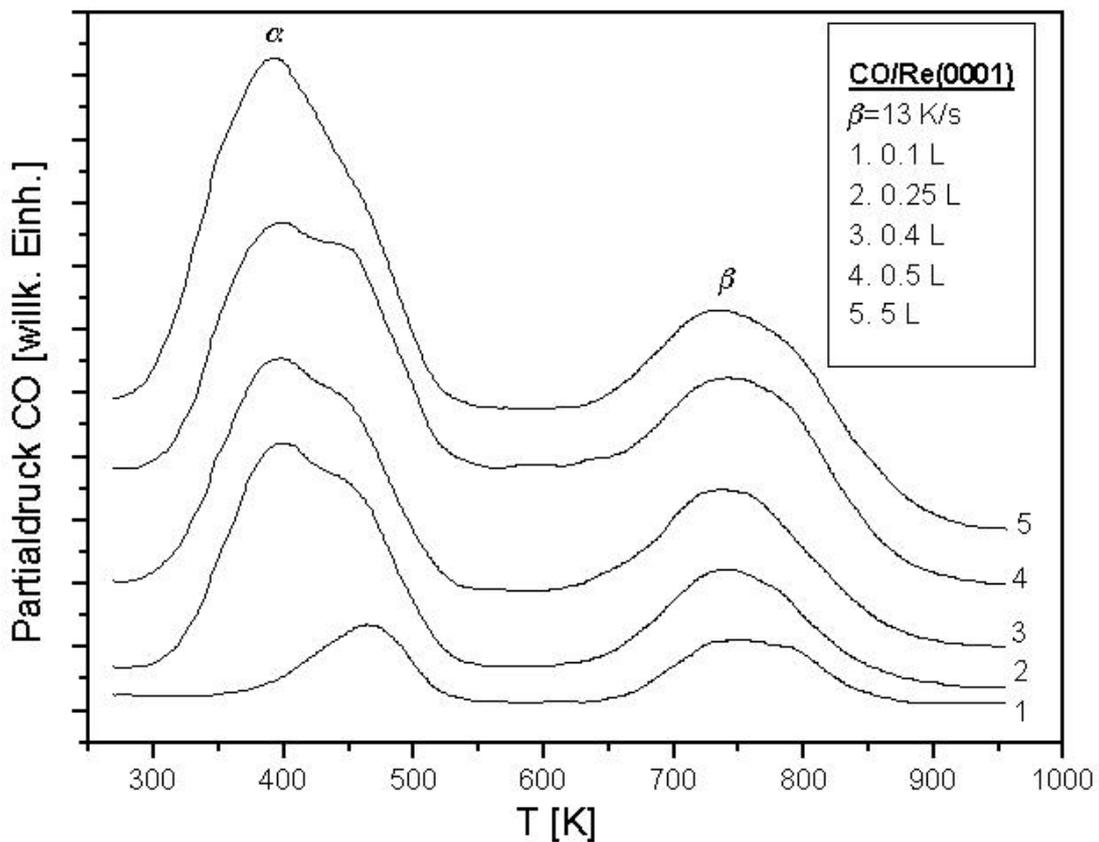


Abbildung 81: CO – Thermodesorptionsspektrum von der reinen Re(0001) - Oberfläche

Die Ausprägung beider Signale und der Grad der Auflösung des α - Zustandes hängen stark von der Probenpräparation und dem Winkel ab, den die Probe zu der Öffnung des Massenspektrometers bildet. Wegen besserer Vergleichbarkeit mit Literaturergebnissen wurden zusätzliche Experimente durchgeführt (Abb. 82). Hier wurde die CO - Desorption von der noch nicht präparierten Probe (s. Probenpräparation) untersucht.

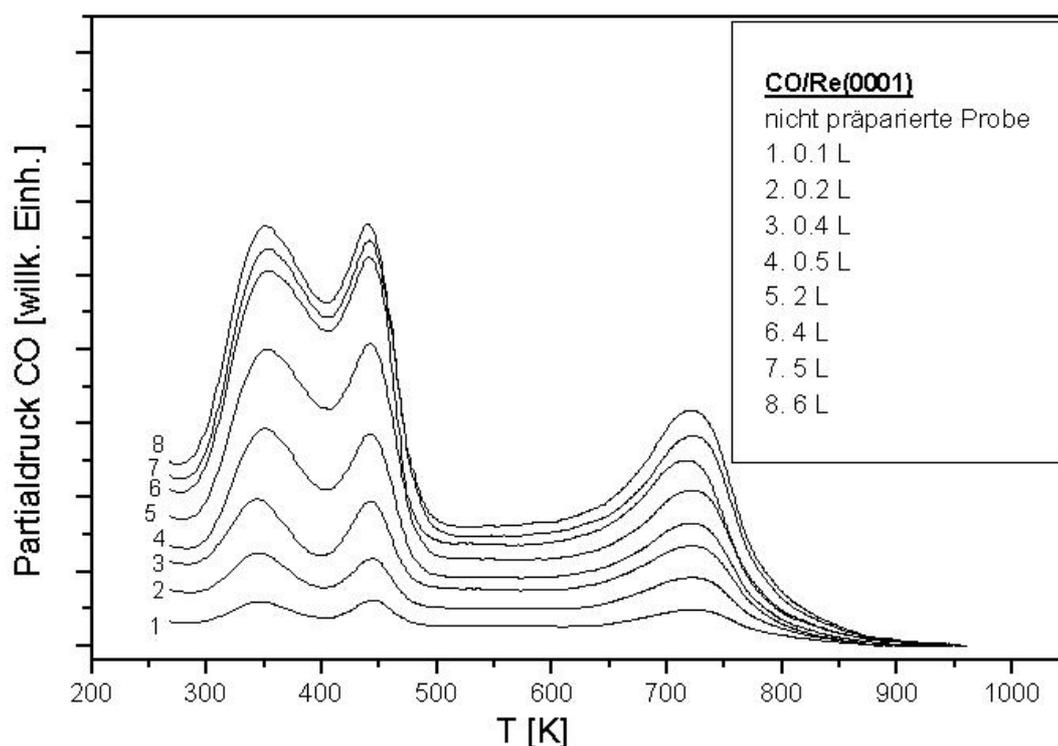


Abbildung 82: CO – Thermodesorptionsspektren von der nicht präparierten Probe

Auffällig ist die Signalaufspaltung des α - Zustandes bei Temperaturen von ~ 348 K und ~ 450 K ($\alpha_{1,2}$). Die Desorptionstemperatur nimmt mit wachsender CO – Dosierung von 350 K (α_1) und 444 K (α_2) auf 344 K (α_1) und 440 K (α_2) ab. Die Desorptionstemperatur für den β - Zustand beträgt 721 K. Im Rahmen der Fehlergrenzen kann keine Verschiebung dieses Maximums nachgewiesen werden, entsprechend einer Kinetik 1. Ordnung.

Um den Einfluß möglicher Verunreinigungen auf die Gestalt der Spektren zu studieren, wurde vor dem CO – Angebot Sauerstoff präadsorbiert. Abb. 83 zeigt eine Folge dreier Spektren bei gleichem CO – Angebot von 1 L bei wechselnder Dosis präadsorbierten Sauerstoffs.

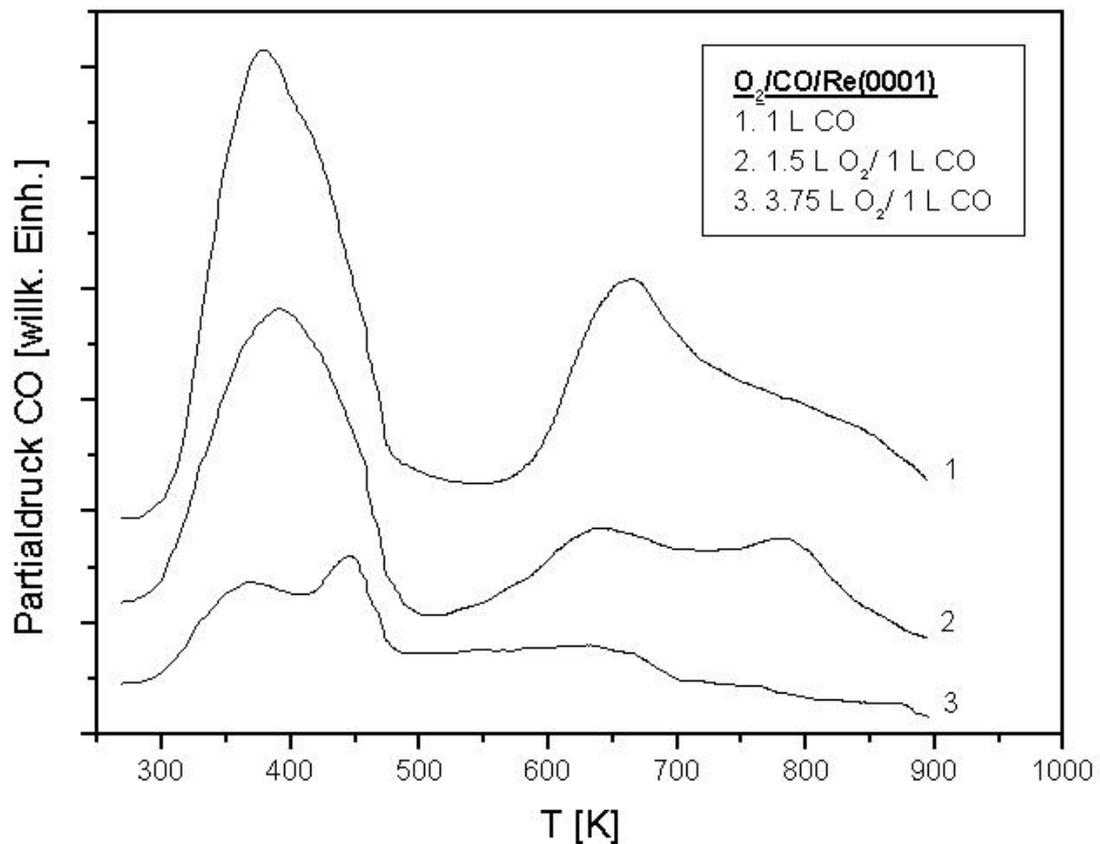


Abbildung 83: CO – Thermodesorptionsspektren nach Präadsorption von Sauerstoff auf der Re(0001) - Oberfläche

Die Intensität beider Zustände nimmt mit der CO – Dosis ab, und die Präadsorption von Sauerstoff führt zu einer sichtbaren Aufspaltung des Tieftemperatursignals und in Spektrum 2 zusätzlich des β - Zustandes, mit zwei Desorptionsmaxima bei 641 K und 782 K.

Abb. 84 zeigt die Abhängigkeit der Signalsymmetrie vom Probenwinkel zur Öffnung des Massenspektrometers.

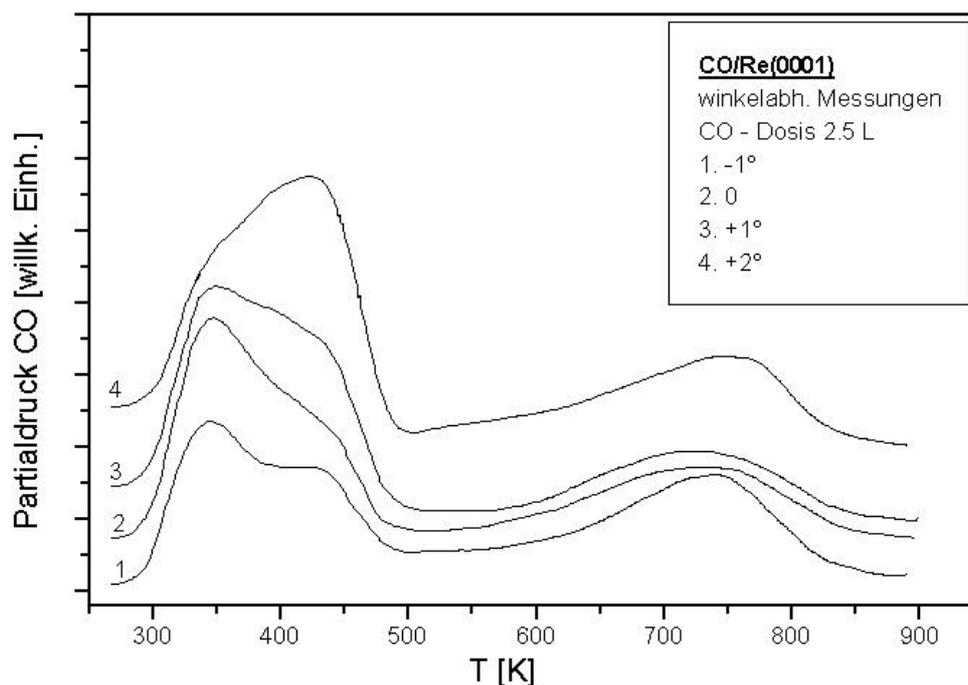


Abbildung 84: CO – Thermodesorptionsspektren in Abhängigkeit von dem Winkel zwischen Probe und der Öffnung des Massenspektrometers

Die Besetzung der beiden Subzustände des α - Signals ist stark vom Probenwinkel abhängig. Spektrum 2 entspricht dem üblichen während der Messungen eingestellten Winkel. In Spektrum 1 ist er um 1° kleiner, in den Spektren 3 und 4 um 1° bzw. 2° größer als dieser Normalwinkel. Eine geringe Abweichung von dem Messwinkel kann bereits zu einer veränderten Spektrenform führen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die CO – Desorption in Abhängigkeit von der Rhodiumbedeckung. Zwischen jedem der einzelnen Spektren wurde die Probe im Sauerstoffstrom geglüht (1 min. 2×10^{-8} mbar O_2 bei 1100 K und anschließend kurzes Heizen auf 2500 K).

Die kleinste Rhodiumbedeckung in den folgenden Abbildungen beträgt 0.18 ML. Die dazugehörige Spektrenserie ist in Abb. 85 dargestellt. Es tritt eine Verbreiterung des α - Zustandes ein, die eine Auflösung der $\alpha_{1,2}$ - Zustände verhindert. Der α_2 - Zustand wird bei einer Temperatur von 427 K depopuliert und verschwindet bei höheren CO – Dosen unter der Fläche des α_1 - Signals, das bei 389 K in Spektrum 2 und bei 380 K in Spektrum 4 erscheint.

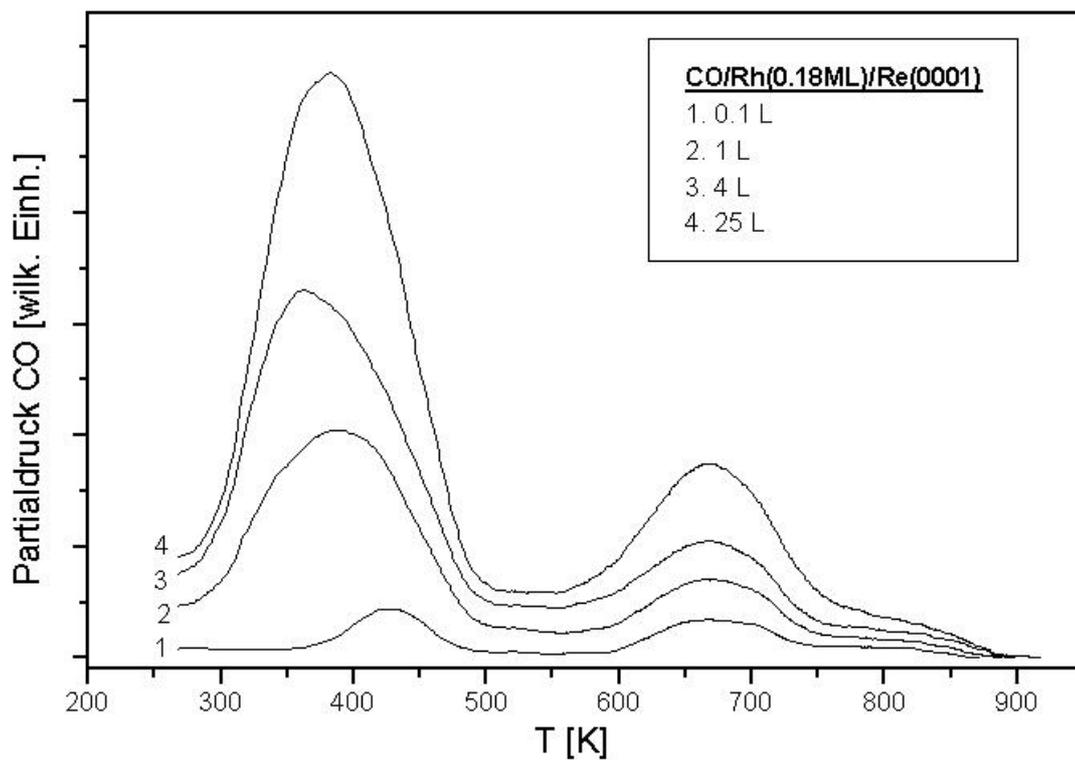


Abbildung 85: CO – Thermodesorptionsspektren von einer mit 0.18 ML Rhodium bedeckten Re(0001) - Oberfläche

Nach der Deposition von 0.55 ML Rhodium hat die Intensität des β - Signals sehr stark abgenommen (Abb. 86). Der α_2 - Zustand ist nur bei sehr niedriger CO - Dosis von 0.1 L vom α_1 - Signal separierbar und besitzt eine Desorptionstemperatur von 443 K. Der α_1 - Zustand dominiert; und sein Desorptionsmaximum nimmt mit der CO - Dosierung (bis 50 L) von 360 K auf 358 K ab.

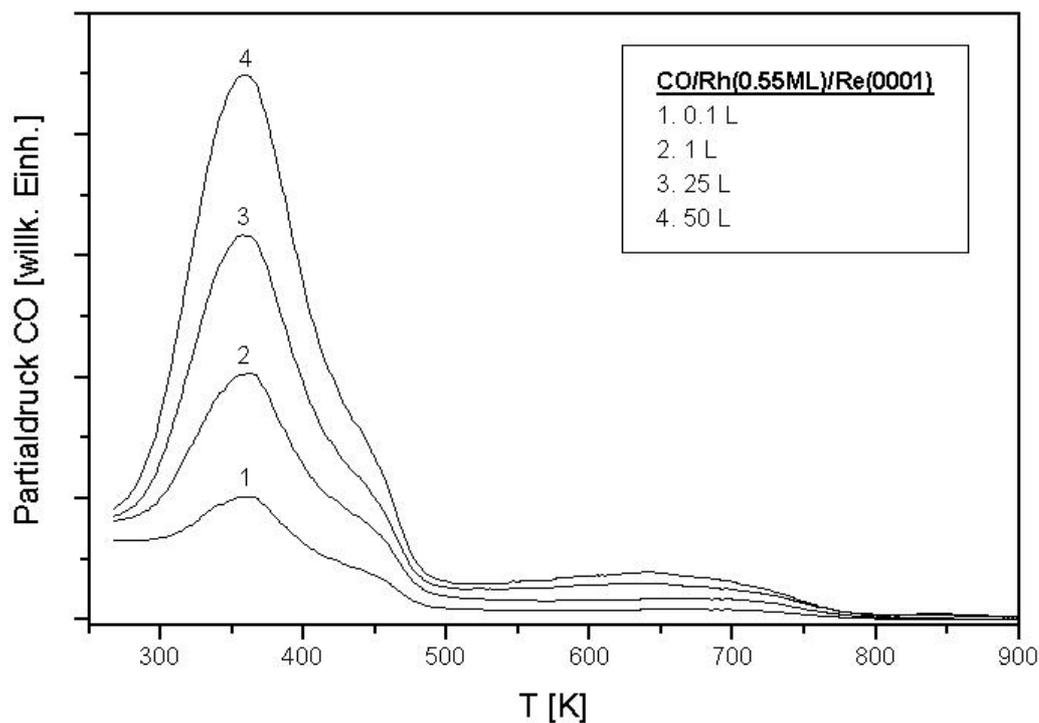


Abbildung 86: CO – Thermodesorptionsspektren von einer mit 0.55 ML Rhodium bedeckten Re(0001) - Oberfläche

In Abbildung 87 ist die Trennung beider Subzustände des α - Signals mit den Desorption-

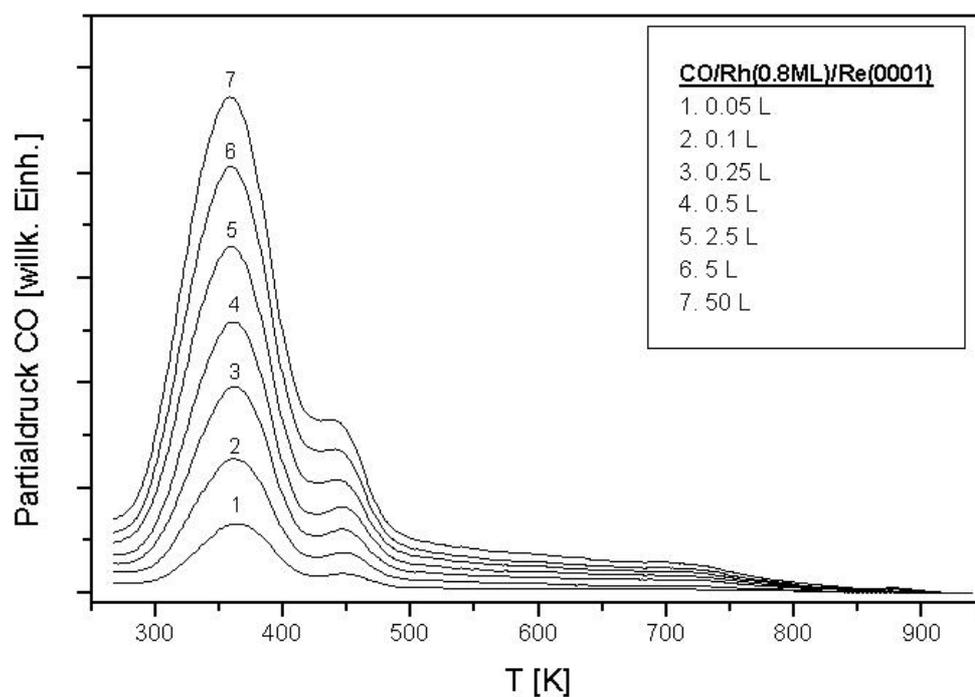


Abbildung 87: CO – Thermodesorptionsspektren von einer mit 0.80 ML Rhodium bedeckten Re(0001) - Oberfläche

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

temperaturen bei 365 K bis 360 K sowie 450 K bis 439 K wieder sichtbar.

Der Hochtemperaturzustand ist nur noch als Untergrund sehr schwach vorhanden. Die maximale Rhodiumbedeckung im Rahmen der CO – Desorptionsexperimente lag bei 1.8 ML.

Die Unterteilung des α - Signals ist in Abb. 88 vollständig aufgehoben, und die CO - Desorptionstemperatur kann mit 373 K angegeben werden. Eine leichte Intensitätserhebung bei einer Temperatur von 585 K ist in dem Hochtemperaturbereich für die hohen CO – Dosen von 25 L und 50 L zu erkennen. Das α - Signal zeigt auf der Tieftemperaturseite eine schwach ausgeprägte Schulter, was sich besonders in den Spektren 1 und 2 bemerkbar macht.

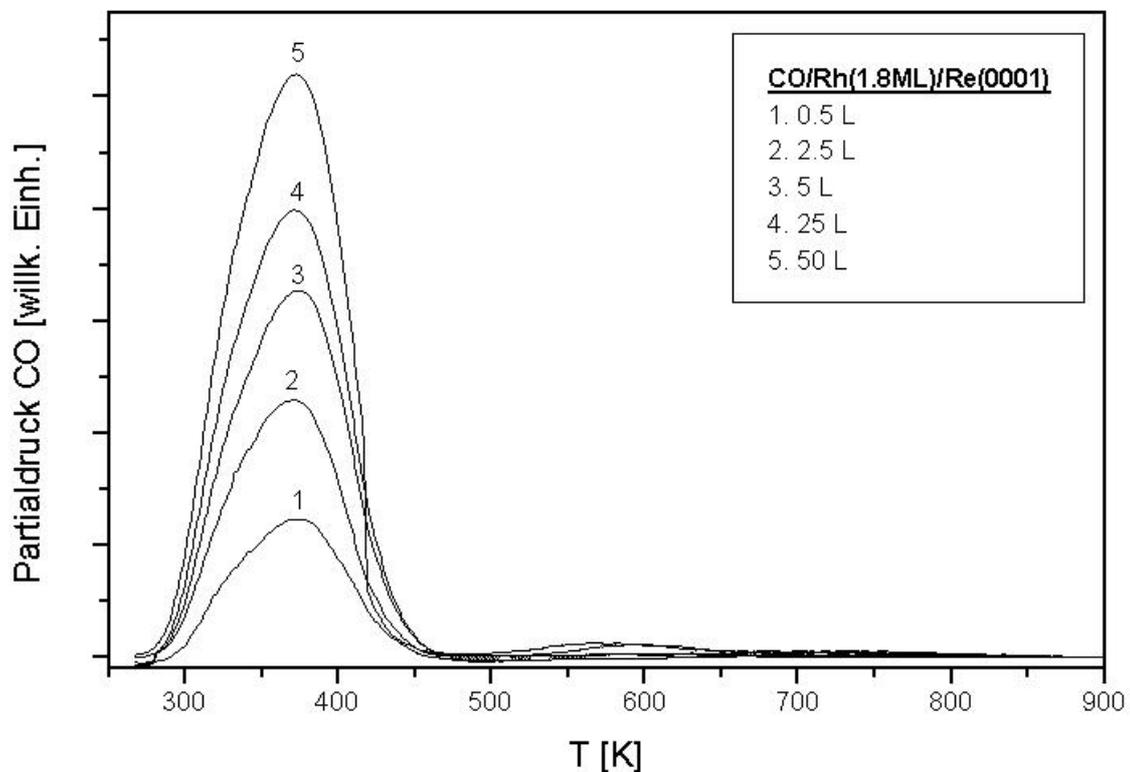


Abbildung 88: CO – Thermodesorptionsspektren von einer mit 1.80 ML Rhodium bedeckten Re(0001) - Oberfläche

Zusätzlich zu der Aufnahme der CO – Thermodesorptionsspektren wurde auch auf die Masse des Kohlendioxid – Moleküls registriert. Dies geschah jeweils im Anschluß an die CO – Desorption nach abermaliger Dosierung der identischen CO – Menge und unter Einhaltung der experimentellen Bedingungen wie bei der Registrierung des Kohlenmonoxids.

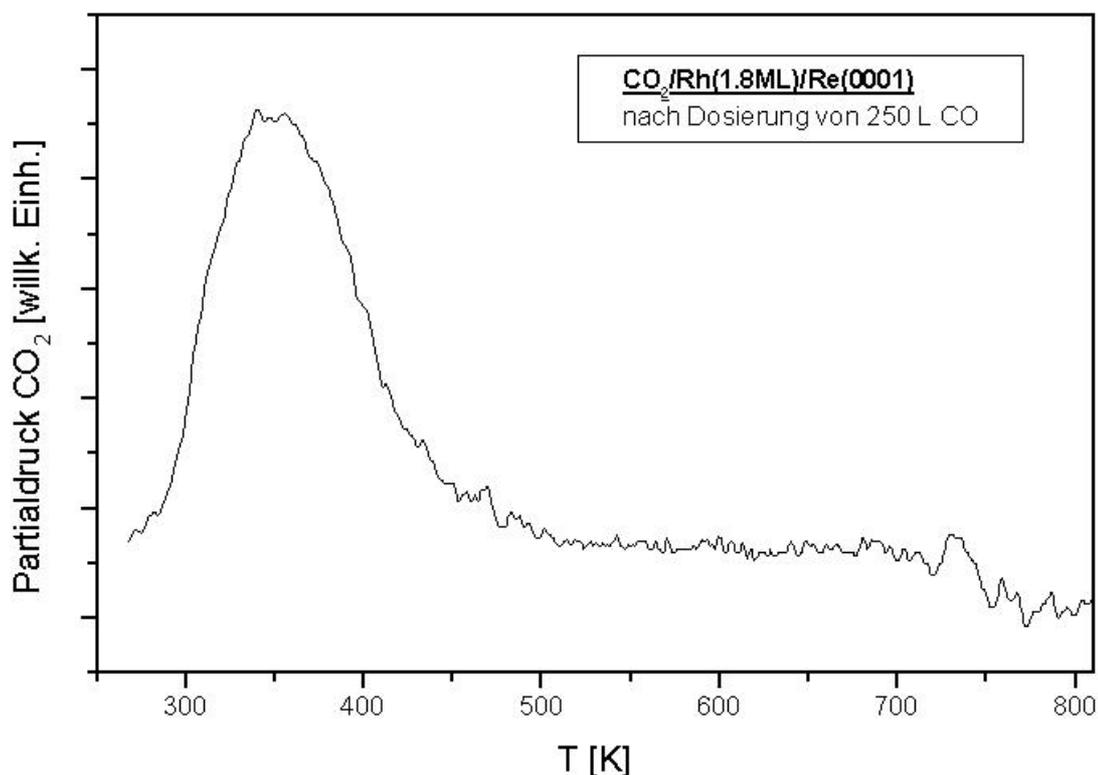


Abbildung 89: CO₂ – Thermodesorptionsspektrum nach Dosierung von 250 L CO

Ein Nachweis des Kohlendioxids gelang jedoch erst bei der maximalen Bedeckung des Rhodiums (1.8 ML) und nach Dosierung von 250 L CO. Das Desorptionssignal besitzt im Vergleich mit den CO – Signalen eine sehr schwache Intensität und ein Desorptionsmaximum bei 348 K. Das Ergebnis ist in Abb. 87 dargestellt.

Abschließend werden die TDS – Ergebnisse in Tabelle 8 zusammengefaßt:

Rh – Bedeckung [ML]	α_1 [K]	α_2 [K]	β [K]	CO ₂ [K]
0	398 - 391	465 - 445	758 - 739	-
0.18	388 - 380	427	669	-
0.55	360 - 358	442 - 338	646	-
0.8	365 - 360	450 - 339	-	-
1.8	375 - 372	-	-	348

Tabelle 8: CO – Desorptionstemperaturen in Abhängigkeit von der Rhodiumbedeckung

6.3.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse werden zur besseren Übersicht kurz zusammengefaßt.

- Die STM – Bilder zeigen bereits bei einer Bedeckung von 0.006 ML die Ausbildung der zweiten Rh – Lage.
- Rhodium besitzt auf der Re – Oberfläche eine geringe Mobilität, so daß auf den breiten Terrassenflächen die homogene Keimbildung vorherrscht und nur den stark gestuften Bereichen heterogene Keimbildung beobachtet werden kann.
- Die Inselform ist kompakt; erst bei höherer Bedeckung von 0.55 ML wird sie bei den größeren Inseln dendritisch .
- Die Inseln koaleszieren nur wenig.
- Die Rh 3d – und Re 4f – XPS Signale zeigen keine Verschiebung ihrer Bindungsenergien mit wachsender Rh – Bedeckung.
- Die Auftragung der XPS Signalintensitäten über der Bedeckung ermöglicht eine Monolageneichung und zeigt zwei lineare Steigungssegmente für die Adsorption bei Raumtemperatur. Die Hochtemperaturkurve (900 K) zeigt nur ein Steigungssegment und eine schwächere Intensität ab einer Bedeckung von 1 ML im Vergleich mit der Raumtemperaturkurve (300 K).
- Temperversuche für unterschiedliche Rh - Bedeckungen zeigen eine lineare Abnahme des Rh 3d – Signals bei gleichzeitiger Zunahme der Re 4f – Signalintensität mit der Temperatur. Bei einer Bedeckung von 6 ML weichen beide integralen Signalintensitäten im Temperaturbereich von 900 K – 1140 K von der zuvor beobachteten Linearität ab.
- Die AES – Signalintensitäten – Bedeckungsgrad – Abhängigkeit stimmt mit den XPS – Ergebnissen fast quantitativ überein.
- Im LEED – Bild können keine Rh – induzierten Überstrukturen beobachtet werden. Bei 900 K bleiben die hexagonalen (1 x 1) – Grundgitterreflexe der Re(0001) – Oberfläche über einen breiteren Bedeckungsbereich scharf, während gleichzeitig der diffuse Untergrund schwächer bleibt als bei 300 K.
- Rhodium desorbiert bei 1849 K aus dem Submonolagen- und bei 1822 K aus dem Multilagenbereich. Die Kinetik läßt sich getrennt für beide Bedeckungsbereiche mit einer 1.

Ordnung beschreiben. Die über die Methode von Redhead ermittelten Desorptionsenergien betragen 533 kJ/mol bzw. 525 kJ/mol.

- Die CO – Thermodesorptionsspektren zeigen für die reine Rheniumoberfläche zwei Zustände; einen α - Zustand (Tieftemperatursignal), der sich in zwei Subzustände zerlegen lässt, und einen β - Zustand (Hochtemperatursignal).
- Mit wachsender Rhodiumbedeckung wird der β - Zustand zunehmend unterdrückt, und die Separierung der beiden Subzustände des α - Signals wird aufgehoben.
- Die CO - Desorptionstemperatur von Rh – Filmen mit maximaler Bedeckung (1.8 ML) beträgt 372 K - 375 K.

6.4 Diskussion

Der Präsentation der Meßergebnisse soll deren Diskussion unter Einbeziehung publizierter Ergebnisse zu anderen, dem Rh/Re – System ähnlichen, bimetallic Systemen folgen. Im ersten Teil werden die Resultate zum Filmwachstum bei Raumtemperatur interpretiert und diskutiert. Danach soll das Verhalten des Rhodiumfilms bei höheren Temperaturen behandelt werden. In die beiden Teile werden allgemeinere Ausführungen zu der CO – Adsorption und der Legierungsbildung einfließen, da diese bisher ausgespart wurden.

6.4.1 Das Wachstum von Rhodium auf Re(0001) bei Raumtemperatur

6.4.1.1 Keimbildung und Wachstum im Submonolagenbereich in den STM – Aufnahmen

Im Grundlagenteil dieser Arbeit zur Keimbildung und zum Filmwachstum wurde beschrieben, wie die Gleichgewichtsform eines auf einem festen Träger aufgewachsenen Metallaggregates von Anisotropien der Oberflächenenergien des Teilchen- und Substratmaterials sowie der Adhäsion oder Grenzflächenenergie am Substrat bestimmt wird. Die theoretisch ermittelten Oberflächenenergien für Rhodium und Rhenium betragen 2.75 J/cm^2 und 3.65 J/cm^2 [Mie80]. Für den Bauerschen Energieterm Δ [Bau58] ergibt sich unter Vernachlässigung der Grenzflächenenergie ein negativer Wert von $\Delta = \sigma_{\text{Rh}} + \sigma_{\text{IF}} - \sigma_{\text{Re}} = -0.9 \text{ J/cm}^2$. Ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstum sollte daher nach einem Frank – van - der Merwe (FM) oder einem Stranski – Krastanov (SK) Mechanismus ablaufen. Die Grenzflächenenergie verschließt sich einem direkten experimentellen Zugang, sollte aber bei einer hohen Gitterfehlpassung durch einen positiven Beitrag und bei einer Legierungsbildung durch einen negativen Beitrag geprägt sein. Experimentell gab es bei Raumtemperatur keine Hinweise auf Legierungsbildung zwischen beiden Metallen. Da Rhodium nur um $\sim 1.9 \%$ kleiner als Rhenium ist, sollte der *misfit* ebenfalls keinen nennenswerten Beitrag zur Grenzflächenenergie liefern. Folglich sollte in der Tat ein FM – bzw. ein SK – Wachstum beobachtet werden.

Tatsächlich wurde mit dem STM bei Raumtemperatur die Ausbildung der zweiten Rh - Lage schon bei einer Bedeckung von 0.006 ML vereinzelt nachgewiesen (Abb. 66). Die Größe der Inseln, auf denen sich die zweite Rhodiumschicht auszubilden beginnt, ist mit $40 \text{ \AA} - 45 \text{ \AA}$ zu diesem Zeitpunkt der Deposition erstaunlich groß. Eine Erklärung dafür ist womöglich die niedrige Depositionsrate von $5.4 \times 10^{-3} \text{ ML/min.}$ Nach Haier et al. wächst die Inselgröße mit der Verminderung der Aufdampftrate [Hai98] und damit die Wahrscheinlichkeit anderer Teil-

chen, auf den Inseln zu adsorbieren. Gleichzeitig reduziert sich die Anlauffrequenz gegen die Potentialbarriere an den Inselrändern (Ehrlich – Schwoebel Barriere, E_s), um die Insel zu verlassen. Eine niedrige Aufdampfrate kann in bimetallic Systemen zur Begünstigung eines dreidimensionalen Wachstums beitragen.

Auffällig ist das Ausmaß der homogenen Keimbildung. Es ist ein Hinweis auf eine geringe Mobilität der Rhodiumatome bei Raumtemperatur und spricht damit für eine starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat sowie eine hohe Diffusionsbarriere auf der Re(0001) - Oberfläche. Sie findet auch ihren Ausdruck in der außerordentlich hohen Desorptionstemperatur des Rhodiums von 1849 K, die einer Bindungsenergie von ~ 533 kJ/mol entspricht. Die Desorptionstemperatur liegt ganz in dem früher von Kolaczkiwicz und Bauer angegebenen Bereich zwischen 1840 und 1865 K, der aus TDS – Experimenten zum Wachstum von Rhodium auf W(110) ermittelt wurde [Kol94].

Trotz der geringen Mobilität und der starken Metall/Träger – Wechselwirkung konnten im Rahmen dieser Arbeit keine isolierten Atome auf der Oberfläche mit dem STM nachgewiesen werden. Die Konzentration der Einzelatome ist bereits zugunsten der Keimbildung reduziert; dieses Stadium läßt sich nach Venables mit dem der reinen Keimbildung beschreiben [Ven73]. Die kritische Keimgröße ist im Falle des Rhodiums, siehe Abb. 65, bei einem mittleren Durchmesser von etwa 20 \AA (ca. 8 Rh – Atome) überschritten. Inseln mit einem kleinen Durchmesser besitzen nach Bott et al. eine geringe Schwoebelbarriere [Bot92]. Dies ist der Grund, weshalb die abgebildeten kleinen Rhodiumpartikel ausschließlich eine monoatomare Höhe besitzen. Sie zeigen größenbedingt eine kompakte Form, die mit wachsender Rhodiumdeposition rasch in eine unregelmäßige Form mit entsprechend mehr Kanten- und Kinkenplätzen übergeht. Eine hohe Anzahl an Kinkenplätzen begünstigt wiederum den Interlagentransport und damit das 2D – Wachstum. Zusätzlich führt die hohe Anzahl der Keime (Abb. 72) und die damit verbundene geringere Größe der Inseln zu einer erhöhten Anlauffrequenz gegen die aus den oben genannten Gründen verringerte Schwoebelbarriere. Dies wiederum bewirkt einen verstärkten Teilchentransport von der zweiten in die erste Lage des Films mit der Konsequenz, daß die erste Lage trotz einer vorhandenen aktiven Schwoebelbarriere weiter komplettiert wird. Mit dem einsetzenden Größenwachstum der Inseln wächst allerdings auch die Schwoebelbarriere, und der Frequenzfaktor zur Überwindung dieser Barriere nimmt ab, so daß sich Cluster auf den Inseln, ähnlich wie z. B. dem Cobalt auf Pt(111) [Grü94], bilden können.

Die kompakte bzw. runde Inselnform zu Beginn der Rhodiumdeposition kann nur bei hoher Mobilität der Rhodiumatome entlang der Inselränder entstehen. Im weiteren Verlauf des Wachstums scheint diese Mobilität zunehmend eingeschränkt zu werden, und ein unregelmäßiges Wachstum der Inselränder setzt ein. Allerdings wird kein reines Dendritenwachstum beobachtet, wie es nach einem *hit and stick* Modell der diffusionsbegrenzten Anlagerung (DLA) zu erwarten wäre [Wit81, 83]. Die an der Insel auftreffenden Teilchen verbleiben anscheinend nicht an ihrer ersten Kontaktstelle haften. Sie sind noch ausreichend mobil, um entlang des Inselrandes bis zu einem energieärmeren Adsorptionsplatz zu diffundieren und diesen einzunehmen. Dieser von dem reinen DLA – Modell abweichende Mechanismus wird als relaxierter DLA – Mechanismus mit aktiver Kantendiffusion bezeichnet [Cham91], [Röd95]. Eine Anisotropie in der Diffusion ist in unserem Falle nicht nachzuweisen. Die dargestellten Inseln befinden sich wahrscheinlich in einem metastabilen Zustand zwischen Gleichgewichts- und fraktaler Form. Leider konnten aus technischen Gründen keine STM - Bilder für höhere Bedeckungen gemessen werden. Die hexagonale Symmetrie des Substrats sollte aber ein fraktales Wachstum der Adsorbatinseln begünstigen [Zha94]. Auf diesen Oberflächen ist die Kantendiffusion eingeschränkt, weil das betreffende Atom leicht einen höher koordinierten Adsorptionsplatz einnehmen kann (siehe Kap. 5.3).

In den stark gestuften Regionen fungieren die aufsteigenden Stufenkanten als Nukleationszentren der heterogenen Keime. Wie im theoretischen Teil zur Keimbildung beschrieben (siehe Kap. 3.1.2.1.3) werden die Rhodiumatome an den Aufwärtsstufen, ähnlich wie an den Rändern bereits gebildeter Inseln, eingefangen, so daß es zu einer Verarmung an Rhodiumkeimen vor den aufsteigenden Stufenkanten kommt. In Abbildung 67 beträgt die daraus resultierende Verarmungszone, auf Grund der geringen Terrassenbreite, $10 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$. Innerhalb dieser Zone ist die Wahrscheinlichkeit einer homogenen Keimbildung deutlich verringert. Die starke Dekorierung der aufsteigenden Stufen mit Rhodiumkeimen ist ein deutlicher Hinweis auf eine effektive Potentialsenke für die Adsorbatatome. Durch die Verarmungszone an den aufsteigenden Stufenkanten sollte der Massentransport von der tieferen auf die nächsthöhere Terrassenfläche unterbrochen sein und folglich ein Mangel an Rhodiumatomen in der Nähe der absteigenden Stufenkante auftreten. An den absteigenden Stufenkanten kann aber keine Reduktion der Inseldichte nachgewiesen werden (siehe Abb. 67, 68, 69). Dies ist ein Hinweis auf eine aktive Schwobelbarriere, an der die gegen die absteigende Stufe diffundierenden Atome gleichsam reflektiert werden. Der durch den fehlenden Teilchenfluß von der tiefer gelegenen Terrasse entstehende Mangel an Adsorbatatomen wird auf diese Weise ausgegli-

chen, und die Wahrscheinlichkeit der homogenen Keimbildung ist mit der auf den Terrassenflächen nahezu identisch.

Abbildung 71 b) zeigt eine hohe Dichte großflächiger Inseln, und in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen findet ein ausgeprägtes Wachstum der zweiten Lage statt. In unmittelbarer Nähe der Inseln erscheint die Rheniumoberfläche in der Tunnelabbildung stark gestört mit dem STM abgebildet worden. Dies könnte Folge der starken Wechselwirkung zwischen beiden Metallen sein. Ähnliches ist auch in Abbildung 70 zu erkennen, in der die Inseln auch von elektronischen Störungen umgeben sind (vgl. hierzu Co/Re(0001) [Par96]).

6.4.1.2 Die Stärke der Rh/Re – Wechselwirkung

Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat lassen sich aus den Rh - TDS Experimenten treffen. Die meisten mit Thermodesorption untersuchten Systeme zeigen mindestens zwei verschiedene Bindungszustände, die den Bereichen der ersten Monolage bzw. dem Multilagenbereich zugeordnet werden. Die nach der Redhead – Methode [Red62] abgeschätzte Bindungsenergie ergibt mit dem Rh/Re(0001) – System übereinstimmend einen höheren Betrag für die Adsorbat/Substrat – Wechselwirkung als für die Adsorbat/Adsorbat – Wechselwirkung (vgl. Rh/Re(0001): ~533 kJ/mol für die erste Monolage, ~525 kJ/mol für die Multilage). Beispiele für solche Systeme der Platinmetalle sind Pd/Ru(0001) [Rod92], Pd/Re(0001) [Rod92], [Cam92], Pd/W(110) [Schle80], Pt/W(110) [Kol94]. Während die Desorptionsenergie im Falle der stabilen $4d^{10}$ – Elektronenkonfiguration des Palladiums kleiner ist als die des Rhodiums, bewirkt die geringere d - Elektronenzahl des Wolframs eine erhöhte Wechselwirkung mit dem Adsorbat, und es werden die weiter oben genannten höheren Desorptionstemperaturen (1840 K und 1865 K) gemessen [Kol94]. Beim Rh/Re(0001) – System war der Übergang vom Submonolagen- in den Multilagenbereich anhand der gemessenen Spektrenserien nicht eindeutig möglich. Dennoch werden – wie in den oben genannten Systemen auch - zwei unterschiedliche Desorptionsmaxima beobachtet, die eindeutig identifiziert und quantifiziert werden können. Die fehlende Auflösung im Übergangsbereich ist sicherlich auf die große Breite des Desorptionssignals von bis zu 500 K, aber auch auf die geringe Differenz von 25 K zwischen beiden Desorptionsmaxima zurückzuführen. Bereits bei einer Bedeckung von 0.26 ML taucht in Abbildung 80 aber eine Schulter auf der Niedertemperaturseite auf, ein Indiz für die allmähliche Ausbildung der zweiten Lage, wie dies aus den entsprechenden STM – Bildern hervorging. Allerdings muß eine solche Korrelation der Ergebnisse aus den TDS – und den STM – Experimenten vorsichtig geschehen, da die STM – Ergebnisse den Zustand des Systems bei Raumtemperatur widerspiegeln, wäh-

rend bei der Rh – Desorption die Probe auf über 1500 K geheizt werden mußte. Dennoch sollte der Schluß auf die relativ frühe Ausbildung der zweiten Rh – Monolage und damit die Unterscheidung von Mono- und Multilage im TDS erlaubt sein. In den Metalldesorptionsspektren sollte jeder energetisch unterscheidbare Desorptionszustand durch einen eigenen Desorptionsbeitrag repräsentiert werden. Wahrscheinlich konnte das Signal für die zweite Monolage des Rhodiums in unseren Spektren nicht aufgelöst werden. Wichtig ist aber der Bindungsenergieunterschied der Adsorbateilchen, die direkt mit dem Substrat wechselwirken und denen, die aus der Multilage desorbieren.

Die Kinetik der Desorption kann für beide Bedeckungsbereiche mit der einer 1. Ordnung beschrieben werden. Diese 1. Ordnung suggeriert ein System mit starken lateralen Wechselwirkungen zwischen den vollständig lokalisierten Adsorbateilchen. Auch dies entspricht gut der in den STM – Bildern nachgewiesenen geringen Mobilität der Rhodiumatome und der großen Bedeutung der homogenen Keimbildung. Die Desorption von Stufenkanten und Defekten hat anscheinend keinen signifikanten Einfluß auf das Desorptionsverhalten im Submonolagenbereich. Eine – ebenfalls mögliche - Kinetik 0. Ordnung kann wegen des Fehlens einer gemeinsamen Anstiegsflanke ausgeschlossen werden.

In Bezug auf das weitere Wachstum zeigen die AES - und die XPS – Ergebnisse, daß die ersten beiden Lagen des Rhodiums geschlossen werden, wobei jedoch wahrscheinlich zu jedem Zeitpunkt des Rh – Filmwachstums mehrere Schichten gleichzeitig geöffnet sind. Dies deuten die STM – Bilder im Submonolagenbereich bereits an, da sie die frühe Ausbildung der zweiten Rh – Schicht nachweisen, bevor die erste Schicht vollständig komplettiert wurde.

Die starke Wechselwirkung der Rhodiumatome mit den Oberflächenatomen des Rheniums hat in vielen Fällen eine chemische Verschiebung der Rumpfelektronenniveaus im XPS zur Folge. Von Rodriguez et al. wurde das Filmwachstum von Palladium auf den Substraten Re(0001), Ru(0001), Ta(110) sowie W(110) untersucht, und in allen drei Systemen konnten Bindungsenergieverschiebungen für die $3d_{5/2}$ – Elektronen bei niedriger Bedeckung beobachtet werden [Rod94]. Die Größe der Verschiebung nimmt in der Reihenfolge Ta(110) > W(110) > Re(0001) > Ru(0001) ab. Die Stärke der bimetallichen Wechselwirkung verringert sich anscheinend mit der Anzahl der Valenzelektronen des Substratmetalls. Als d - elektronenreiches Metall ist der Ladungstransfer von Palladiumatomen zum Substrat um so größer, je höher die Anzahl der leeren Zustände im Valenzband des Substrats ist. Dies drückt sich unmittelbar in den Desorptionstemperaturen des Palladiums von den jeweiligen Substraten aus. Die bimetalliche Wechselwirkung nimmt mit dem Ausmaß des Ladungstransfers,

entsprechend der Größe der BE – Verschiebung in den XP – Spektren, von der Ru(0001) - zu der Ta(110) – Oberfläche zu. Je höher der Ladungstransfer und damit die elektronische Störung innerhalb eines Systems sind, desto stärker ist die Adsorbat – Substrat – Bindung. In dem von uns untersuchten Fall sollte der Ladungstransfer vom d - elektronenreicheren Rhodium auf das d - elektronenärmere Rhenium erfolgen.

Trotz der hohen Desorptionstemperaturen, der geringen Mobilität und des unvollständigen Lagen - Wachstums der ersten beiden Monolagen kann mit Hilfe von XPS keine Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen nachgewiesen werden. Beim System Co/Re(0001) trat trotz einer Legierungsbildung im Oberflächenbereich ebenfalls keine chemische Verschiebung auf [Schl98]. Viele der in der Literatur präsentierten XPS – Daten wurden mit Synchrotronstrahlung gewonnen, die durch eine sehr hohe Auflösung charakterisiert sind. Der Meßfehler bei unseren XPS - Experimenten lag bei ca. 100 meV. Innerhalb dieser Grenze können natürlich Rumpfniveaushiftungen liegen. Verschiebungen, die von *final state* Effekten verursacht werden, sollten auf Metallen, wegen ihrer guten Leitfähigkeit und wegen des daraus resultierenden Abschirmungs- und Relaxationsverhaltens nur sehr klein sein.

6.4.1.3 Das CO – Desorptionsverhalten im Kontext der bimetallic Wechselwirkung und der Rh - Filmmorphologie

In dem nun folgenden Unterkapitel sollen ausführlich die CO – Desorptionsexperimente unter Einbeziehung der entsprechenden Literatur diskutiert werden. Dies scheint einerseits wegen der herausragenden katalytischen Bedeutung des Rhodiums, andererseits durch die möglichen Rückschlüsse aus dem CO - Desorptionsverhalten auf die Filmmorphologie gerechtfertigt.

Daß die Wechselwirkung innerhalb von bimetallic Systemen durchaus beträchtlich sein kann, dafür liefern auch die CO - Adsorptionsexperimente Hinweise. Hierzu sei angemerkt, daß der Begriff der starken Metall/Träger – Wechselwirkung (**Strong Metal – Support Interaction: SMSI**) zuerst von Tauster et al. zur Erklärung der Besonderheiten der Chemisorption von H₂ und CO an Platingruppen – Metallen auf TiO₂ eingeführt wurde [Tau78.1, 78.2]. Die Gasadsorption kann dabei als indirekter Hinweis auf die Stärke der Metall/Träger – Bindung dienen.

Die CO – Adsorption auf Metalloberflächen ist ein Beispiel für eine chemisorptive Wechselwirkung. Der Mechanismus der CO - Adsorption kann mit dem Blyholder – Modell beschrieben werden [Bly64]. Danach adsorbiert das Kohlenmonoxid aufrecht und bindet über den Kohlenstoff an das Metall über das 5σ - Orbital (Donorbindung), mit einer Rückbindung vom

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Metall in das antibindende $2\pi^*$ - Orbital des CO (Akzeptorbindung). Ein Ladungstransfer des adsorbierten Metalls zum Trägermaterial schwächt die π - Rückbindung. Als Folge davon desorbiert das Kohlenmonoxid bei einer geringeren Temperatur. Die Referenz für die Beurteilung des Desorptionsverhaltens von CO von den Bimetalloberflächen kann die bekannte CO – Wechselwirkung mit dem *reinen* Substrat- oder auch dem Deponatmetall dienen.

Neben ihrer Aussagekraft bezüglich der Adsorbat - Substrat – Wechselwirkung können Gas – Adsorptionsexperimente wichtige Hinweise auf die Struktursensitivität einer chemischen Reaktion liefern. Hier interessiert insbesondere die Frage, ob und inwieweit die Partikelgröße des aufgedampften Materials Einfluß auf die Produktausbeute der betreffenden Reaktion hat. Einen wichtigen Beitrag zum theoretischen Verständnis der Metall – Träger Wechselwirkung und ihres Einflusses auf die katalytische Aktivität des Systems liefert G. Blyholder [Bly97], indem er besonders auf die Rolle des Rhodiums sowohl in bimetallischen Systemen als auch in Komplexen ausführlich eingeht.

	$\Theta_{Rh} = 0$ [ML]	$\Theta_{Rh} = 0.18$ [ML]	$\Theta_{Rh} = 0.55$ [ML]	$\Theta_{Rh} = 0.80$ [ML]	$\Theta_{Rh} = 1.80$ [ML]
α_1 [K]	391 - 398	380 – 388	358 – 360	360 – 365	372 - 375
α_1 [kJ/mol]	96 - 98	94 – 96	88 - 89	89 – 90	92 - 93
α_2 [K]	445 - 465	427	438 – 442	439 – 450	-
α_2 [kJ/mol]	110 - 116	106	109 - 110	109 – 112	-
β [K]	739 -758	669	646	-	-
β [kJ/mol]	186 – 191	168	162	-	-
CO ₂ [K]	-	-	-	-	348
BE [kJ/mol]	-	-	-	-	86

Tabelle 9: Desorptionstemperaturen und –energien (berechnet nach der Redhead – Methode [Red62]) der α - und β - Zustände für die unterschiedlichen Rhodiumbedeckungen auf der Re(0001) - Oberfläche

Vor einer ausführlichen Besprechung der Desorptionsexperimente sollen noch einmal die Meßergebnisse, ergänzt durch die nach der Redhead – Methode [Red62] berechneten Bindungsenergien, in tabellierter Form präsentiert werden.

In unseren Experimenten wurde zu Standardzwecken zunächst die CO - Desorption von der *reinen* Re(0001) – Oberfläche untersucht. Abbildung 81 bestätigt das aus der Literatur bereits bekannte Desorptionsverhalten des Kohlenmonoxids von der reinen Rheniumoberfläche [Duc80], [Zae85], [Hou77], [Rod91]. Übereinstimmend werden zwei α - Zustände gefunden (α_1, α_2). Diese α - Spezies desorbiert zwischen 350 und 500 K. Der β - Zustand spiegelt die Desorption von solchen CO – Molekülen wider, die durch Rekombination von dissoziiertem CO bei höherer Temperatur gebildet werden. Dessen ungeachtet gehorcht die Desorption aus dem β - Zustand einer Kinetik 1. Ordnung, die eigentlich für molekular adsorbierte Spezies erwartet wird. Gomer et al. haben jedoch gezeigt, daß der Kohlenstoff und der Sauerstoff des dissoziierten CO – Moleküls in unmittelbarer Nachbarschaft adsorbiert bleiben und immer noch stark miteinander wechselwirken [Leu77], [Ste77]. Diese starke Wechselwirkung verhindert ein statistisches Auseinanderdiffundieren der C_{ad} - und O_{ad} – Fragmente, so daß die Rekombination nicht ratenbestimmend wird und eine Kinetik 2. Ordnung nicht auftritt. Ducros et al. haben CO bei Temperaturen von 300 und 500 K auf der Re(0001) – Oberfläche adsorbiert und festgestellt, daß der β - Zustand bei 500 K signifikant ansteigt [Duc80]. Sie schließen daraus, daß es sich bei diesem Zustand um dissoziiertes CO handelt, dessen Anteil mit der Adsorptionstemperatur ansteigt. Die Desorptionstemperatur für das Rekombinations-signal liegt zwischen 700 und 900 K. Die von uns gemessenen Desorptionstemperaturen liegen mit 398 und 445 K für die beiden α - Zustände und 738 K für den β - Zustand für ein CO – Angebot von 5 L in den genannten Bereichen.

Rodriguez et al. fanden in Übereinstimmung mit Ducros et al. [Duc80] eine deutliche Zunahme an dissoziiertem CO bei Temperaturen oberhalb von 400 K [Rod91]. Dies legt die Vermutung nahe, daß das in unseren Experimenten bei Raumtemperatur adsorbierte CO, während des Aufheizens der Probe bei der Aufnahme des TD – Spektrums größtenteils dissoziiert und später rekombinativ desorbiert. Die kristallographische Orientierung der Re – Oberfläche hat ebenfalls großen Einfluß auf die Ausbildung des β - Zustandes. So war dieser Zustand nach Untersuchungen von Ducros et al. auf der basalen Oberfläche des Rheniums weniger bevölkert als auf gestuften Re - Oberflächen [Duc81]. Die dissoziative Adsorption des CO findet bevorzugt an Stufen und Defekten statt und ist auf die Zunahme der antibindenden $2\pi^*$ - Wechselwirkung mit steigender Koordinationszahl des CO zurückzuführen. Die Folge ist die

Schwächung der C-O – Bindung und damit eine erhöhte Dissoziationsrate. So zeigt die nach der Präparation nicht thermisch ausgeheilte Probe einen prozentual höheren Anteil des β - Zustandes an der Gesamtmenge des desorbierenden Kohlenmonoxids. Der α - Zustand zeigt eindeutig zwei voneinander energetisch unterscheidbare Subzustände, die zwei unterschiedlich koordinierten Adsorptionsplätzen zugeordnet werden können. Der energetisch tiefer liegende entspricht dabei dem terminalen (*on-top*) - Bindungsplatz und der Zustand höherer Desorptionstemperatur dem Brückenplatz. Diese Vermutung wird durch zahlreiche IR – und HREELS – Untersuchungen gestützt, in denen terminal und verbrückt gebundenes CO auf der Oberfläche nachgewiesen wurde [Cav81], [Zhd97]. Die Experimente wurden zwar an verschieden orientierten *Rhodium*oberflächen durchgeführt, scheinen aber qualitativ auf die Rheniumoberfläche übertragbar zu sein. Die starke Besetzung des Brückenadsorptionsplatzes auf der unpräparierten Oberfläche führen wir auf die hohe Defektdichte und die höhere Anzahl der Stufen zurück.

Umgekehrt führt infolge der CO – Dissoziation die allmähliche Anreicherung von C_{ad} und O_{ad} auf der Oberfläche dazu, daß zunehmend Adsorptionsplätze (besonders Kinkenplätze), an denen Dissoziation bevorzugt erfolgt, blockiert werden, weshalb die Dissoziationsrate und damit auch der β - Zustand unterdrückt wird. Dies wird durch Abbildung 83 bestätigt, in der die Entwicklung des β - Zustands mit der Erhöhung der Sauerstoff – Präadsorption gezeigt wird. Die dissoziative Adsorption des Sauerstoffs führt zu einer Anreicherung von O_{ad} , und damit zu einer Blockierung der - entsprechend der obigen Ausführungen - die Dissoziation des CO begünstigenden Adsorptionsplätze.

Untersuchungen an Rhodiumpartikeln unterschiedlicher Größe auf verschiedenen Trägermaterialien (Al_2O_3 , z. T. auch MgO) wurden u. a. von Belton und Schmiegl [Bel88] und Nehasil et al. [Neh95, 97] auf Al_2O_3 sowie von Matolín et al. [Mat93] untersucht. Schließlich wurde die CO – Adsorption auf Cu – Partikeln auf Re(0001) und auf Pd – Clustern, die wiederum auf diversen metallischen Einkristalloberflächen deponiert waren, von Rodriguez et al. studiert [Rod91, 94]. Interesse an diesen Systemen besteht wegen einer möglichen katalytischen Struktursensitivität, die durch das adsorbierte Metall unter Umständen günstig beeinflusst werden kann. Dabei erlaubt die Messung der Desorptionstemperatur Rückschlüsse auf die Stärke der Adsorbat - Substrat – Wechselwirkung.

In Abbildung 85 ist die CO – Desorption für eine Rhodiumbedeckung von 0.18 ML dargestellt. Die STM – Bilder zeigen dazu eine durchschnittliche Clustergröße von 20 Å – 32 Å und 40 Å – 60 Å. Die Spektren weisen zwei Spezifika auf: Einen hohen prozentualen Anteil

an dissoziiertem Kohlenmonoxid (β - Zustand) sowie eine starke Verbreiterung des α - Signals und eine deutliche Verschiebung der Desorptionstemperatur von 427 K zu 380 K. Die beiden Subzustände werden nicht mehr aufgelöst. Insgesamt ist jedoch das Desorptionsverhalten ist dem der reinen Re(0001) – Oberfläche qualitativ sehr ähnlich (vergleiche hierzu Abb. 81). Die Desorptionstemperaturen sind jedoch für den α - Zustand um ca. 20 K, für den β - Zustand sogar um ca. 70 K verringert. Nehasíl et al. haben ebenfalls eine vollständige Überlagerung der einzelnen Desorptionszustände bei den kleinsten Partikelgrößen auf Al_2O_3 beschrieben und erklären dies mit einer erhöhten Heterogenität der Oberfläche [Neh97]. Sie ist auch Grund für den hohen Anteil an dissoziiertem CO, da die Zahl der Stufen – und Kinkenplätze auf der Oberfläche auf Grund der geringen Größe der Cluster hoch ist. Die niedrigeren Temperaturen können zum Teil dadurch erklärt werden, daß die laterale Wechselwirkung der adsorbierten CO – Moleküle innerhalb der gebildeten Inseln besonders bei hohen CO – Bedeckungen stark zunimmt und die Desorptionstemperatur mit der entsprechenden Kompression der Adsorbatphase vermindert wird (repulsive Wechselwirkung der CO – Dreifachbindung). Den gleichen Effekt haben Belton und Schmiege beobachtet [Bel88]. Sie haben die Desorption des Kohlenmonoxids von 20 Å und 70 Å großen Rhodiumclustern untersucht und eine gegenüber der CO - Desorption von der Rh(111) – Oberfläche verminderte Aktivierungsenergie der Desorption für hohe Dosen berechnet.

In dieser Arbeit erfolgte die Abschätzung der Aktivierungsenergien nach der Methode von Redhead [Red62] unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung. Eine solche Berechnung ist allerdings wegen der partiellen Dissoziation und der deshalb möglicherweise auftretenden Oberflächenreaktionen während der CO – Desorption ziemlich fehlerbehaftet. Andererseits konnte in diesen Experimenten keine prägnante CO_2 – Produktion als Beweis für solche Oberflächenreaktionen nachgewiesen werden. Darüber hinaus tritt der β - Zustand erst an der Hochtemperaturkante (~ 700 K] des Desorptionsspektrums auf, so daß die Kinetik von der Dissoziation weitestgehend unbeeinflusst bleiben sollte. Tatsächlich wird auch eine gute Übereinstimmung mit dem prognostizierten Verlauf für eine Desorption 1. Ordnung beobachtet. Die von Belton und Schmiege berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 10 zusammengefaßt:

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Bei niedriger CO – Bedeckung ist die Desorptionsenergie von der Rhodiumclustergröße unabhängig; das Desorptionsverhalten entspricht ganz dem der Rh(111) - Oberfläche. Für hohe CO – Bedeckungen zeigen die kleinen Cluster eine gegenüber der Rh(111) – Oberfläche reduzierte Aktivierungsenergie, während die 70 Å großen Inseln auch hier die Eigenschaften

Probe	Θ/Θ_{\max} (CO)	Redhead E_A (kJ/mol)
Rh(111)	0.03	131.8
Rh(111)	1.0	125.5
Rh(70 Å)/Al ₂ O ₃	0.03	131.8
Rh(70 Å)/Al ₂ O ₃	1.0	123.9
Rh(20 Å)/Al ₂ O ₃	0.02	127.6
Rh(20 Å)/Al ₂ O ₃	1.0	102.5

Tabelle 10: aus Belton und Schmiegl [Bel88].

des Rh(111) – Kristalls zeigen. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß das Al₂O₃ im Desorptionsbereich des Kohlenmonoxids von der Rh – Oberfläche kein Signal zeigt, während sich die Desorptionstemperaturen des Kohlenmonoxids von der Rheniumoberfläche und vom Rhodium überschneiden. Die gegenseitige Beeinflussung führt dazu, daß bei hohen CO – Dosen nur ein einziger Zustand auftritt, dessen Maximum zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Nur diese Maxima werden mit den Ergebnissen von Belton und Schmiegl verglichen.

Bei weiterer Erhöhung der Rhodiumbedeckung auf 0.55 ML beträgt die durchschnittliche Clustergröße 70 Å. Die TD – Spektren zeigen eine weitere Verminderung der CO - Desorptionstemperatur für den α_1 – Zustand und eine bessere Trennung beider Subsignale des molekular adsorbierten CO. Das Desorptionsmaximum des α_1 – Zustands variiert lediglich um 3 K und folgt damit deutlicher einer Kinetik 1. Ordnung als bei 0.18 ML. Das β - Zustandssignal ist vermindert, was wichtige Rückschlüsse auf die Morphologie des entstehenden Rhodiumfilms zuläßt. Bei weiterer Erhöhung der Rhodiumbedeckung wird dann allerdings das β - Signal fast vollständig zurückgebildet. Dies ist zum einen Folge der durch das Wachstum des Rhodiumfilms verringerten Zahl an Defekten, Kinkenplätzen und Stufenkanten, zum anderen kann es als Indiz für die Ausbildung einer dichtgepackten Rh – Oberfläche gedeutet werden.

Denn ausschließlich auf den sehr offenen, d. h. gestuften oder rauhen Rh – Oberflächen mit (755) -, (331) -, (210) – und (110) – Orientierung wird eine partielle Dissoziation beobachtet [Mat93]. Theoretische Arbeiten zeigen, daß das Ausmaß der Rückbindung vom Metall in das antibindende CO ($2\pi^*$) - Orbital für die Dissoziation verantwortlich ist. Darüber hinaus zeigen die Arbeiten von De Koster et al. [DeK89, 90], daß die Wechselwirkung mit dem antibindenden Orbital mit der Koordinationszahl des CO – Moleküls auf der Oberfläche zunimmt. Die dissoziative Adsorption findet deshalb bevorzugt an Stufen und damit auf den „offeneren“ Oberflächen des Rhodiums statt. Entsprechend wird auf den dichtgepackten Rh(111) – und Rh(100) – Oberflächen keine Dissoziation beobachtet. Die Spektren in Abbildung 88 entsprechen der CO - Dosis abhängigen Desorption von einer Rh(111) – Oberfläche [Thi77], [Son94], [Zdh97], [Sch97]. Die Aktivierungsenergie für die Desorption von der Rh(111) – Oberfläche beträgt nach Belton und Schmiege [Bel88] 132.2 kJ/mol. Die in Abb. 88 dargestellten Spektren zeigen eine Kinetik 1. Ordnung, wie sie für molekular adsorbiertes CO erwartet wird. Die Desorptionsenergie läßt sich nach Redhead auf (92 ± 3) kJ/mol abschätzen und ist demnach um ~ 40 kJ/mol kleiner als auf der Rh(111) – Oberfläche. Diese Differenz ist Ausdruck der starken Rhodium/Rhenium – Wechselwirkung. Eine Übersicht veränderter CO – Desorptionstemperaturen durch Substrat - Adsorbat – Wechselwirkungen geben Rodriguez et al. [Rod94]. In diesem Artikel werden vor allem *Temperaturdifferenzen* in bezug auf die jeweilige Einkristalloberfläche des betreffenden adsorbierten Metalls angegeben. Die Desorptionstemperatur von (374 ± 9) K für eine CO – Dosis von 0.5 L auf der maximal rhodiumbedeckten Rheniumoberfläche ($\Theta_{\text{Rh}} = 1.8 \text{ ML}$) soll mit der von Thiel et al. gemessenen Temperatur von 487 K ($E_{\text{A}} = 124.5 \text{ kJ/mol}$) für die Desorption von 0.57 L CO von der Rh(111) – Oberfläche verglichen werden [Thi77]. Die Temperatur- bzw. Energiedifferenz zu unseren Ergebnissen beträgt in diesem Fall 113 K (32.5 kJ/mol).

Diese Reduktion liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Pd/Re(0001) und Pd/Ru(0001) (110 K bzw. 120 K). Prinzipiell zeigen ihre Ergebnisse, daß die bimetallischen Oberflächen mit der stärksten Adsorbat/Substrat – Bindung die schwächste Adsorbat – CO - Bindung aufweisen. Die Wechselwirkung des Rhodiums mit der Rheniumoberfläche vergrößert offenbar den energetischen Abstand zwischen den Rh(4d) – und den CO($2\pi^*$) – Orbitalen und reduziert die Besetzung der d – Orbitale durch einen Ladungstransfer zum Substrat. Zusätzlich kann eine Rehybridisierung des Rh(4d \rightarrow 5s, 5p) zu einem Verlust an Elektronen mit d – Charakter im Vergleich zum Rhodium – Volumen führen und dadurch ebenfalls zu einer Schwächung der Rh(4d) - CO($2\pi^*$) – Wechselwirkung beitragen. Der Ladungstransfer zum

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

Substrat ist um so größer, je elektronenärmer dieses im Valenzbandbereich ist. So beobachteten Rodriguez et al. die größten Effekte auf Ta(110) und W(110) und die geringsten auf Re(0001) und Ru(0001). In Übereinstimmung mit den CO – Desorptionsergebnissen stehen die XPS – Messungen, die die größten Verschiebungen der Bindungsenergien der Rumpfelektronen für die Systeme zeigen, deren CO – Desorptionstemperatur am kleinsten bzw. die Differenz zu der von der Einkristalloberfläche am größten ist. Die BE – Änderungen liegen z. B. für Pd/Re(0001) bei 0.65 eV und für Pd/Ru(0001) bei 0.30 eV. Die apparative Auflösung wird mit 0.03 eV angegeben. In den XPS – Untersuchungen von Frau Astrid Mohr [Moh98] sind solche Verschiebungen, die auf einen *initial state effect* zurückzuführen wären, nicht nachzuweisen. Das bereits erwähnte Beispiel des Co/Re(0001) – Systems [Par96], [Sch98] zeigt, daß dies noch kein hinreichender Beweis dafür ist, daß keine starke elektronische Wechselwirkung innerhalb des bimetallichen Systems – vor allem im Grenzflächenbereich – vorliegt. Außer der begrenzten Auflösung des Spektrometers und der deshalb verminderten experimentellen Nachweisgrenze könnten sich verschiedene Effekte so überlagern, daß sie sich weitestgehend kompensieren. Dies betrifft sowohl Anfangszustandseffekte (Ladungstransfer, Orbital – Rehybridisierungen) als auch Endzustandseffekte (Änderung der Abschirmung des Rumpflochs). In der Regel lassen sich beide Einflüsse selten vollständig voneinander trennen, wie dies anhand des Rh/Graphit – Systems bereits gezeigt wurde. In einem bimetallichen System ist der Coulombterm zu vernachlässigen, da die Abschirmung des Rumpflochs und die Delokalisierung der positiven Ladung sehr effizient erfolgen, begünstigt durch die starke Wechselwirkung zwischen beiden Metallen. Relaxationsterm und Hybridisierungsterm sind dagegen groß, besitzen aber entgegengesetzte Vorzeichen, was zu einer Kompensation führen könnte.

Für alle Rhodiumbedeckungen wurde nach der CO – Desorption durch Wiederholung des Experiments für die Masse 44 die mögliche CO₂ – Entwicklung mit dem Massenspektrometer verfolgt. Erst bei einer Rhodiumbedeckung von 1.8 ML und nach einer sehr hohen CO - Dosis von 250 L gelang ein Nachweis gebildeten Kohlendioxids (siehe Abb. 89). Nehasil et al. haben herausgefunden, daß auf dichtgepackten defektfreien Oberflächen keine CO₂ – Entwicklung eintritt [Neh95]. Paradoxiere Weise wurde aber auch keine CO₂ – Entwicklung an kleinsten, sicherlich defektbehafteten, Rhodiumpartikeln auf der Oberfläche beobachtet. Dieses Ergebnis könnte mit den unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Desorption von CO und CO₂ erklärt werden. Die Produktion des Kohlendioxids sollte proportional zur CO – Bedeckung auf der Oberfläche sein. Es kann dann kein CO₂ entstehen, wenn dessen Desorptionstemperatur jenseits von der CO – Desorptionstemperatur liegt. Die Abnahme des n(CO)

während der Desorption kann zu einer dramatischen Reduktion der CO_2 - Entwicklung führen. Die CO_2 - Produktion ist in der Regel viel geringer als die CO - Desorption, und der Hauptteil des CO_2 muß vor dem CO desorbieren, um überhaupt detektiert werden zu können. Diese Voraussetzung ist bei der von uns gemessenen Desorptionstemperatur von 348 K (85.6 kJ/mol) im Vergleich mit der Desorptionstemperatur von 374 K (92.2 kJ/mol) der CO - Moleküle erfüllt. Dennoch ist der Anteil des gebildeten Kohlendioxids vernachlässigbar und bestätigt die Prognose, daß auf den dichtgepackten Rhodiumoberflächen keine signifikante Dissoziation stattfindet. Das Rekombinationssignal ist bei der Rhodiumbedeckung von 1.8 ML wahrscheinlich Folge der Heterogenität des gebildeten Adsorbatfilms. Die STM - Bilder in Abb. 72 a) und b) zeigen eine sehr hohe Inseldichte, und daß zwei Lagen gleichzeitig offen bleiben. Die dadurch entstehende Heterogenität führt zu unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, im speziellen werden zunehmend Brückenplätze von den CO - Molekülen eingenommen, an denen verstärkt eine Dissoziation während des Thermodesorptionsexperimentes auftritt.

Die CO - Desorptionsexperimente zeigen, daß das Rhodium ähnlich der Rh(111) - und der Rh(100) - Oberfläche, in jedem Fall aber dichtgepackt, auf dem Re(0001) aufwächst. Der Abstand nächster Nachbarn in einem solchen dichtgepackten Rh - Gitter ist um 2.6 % kleiner als in dem hcp - Gitter des Rhenium - Festkörpers. Die Folge ist eine um 5.1 % höhere Flächenatomdichte in dem Rhodiumkristall. Dies führt nach der Adsorption unter Annahme eines pseudomorphen Wachstums des Rhodiums zu einer Expansion des Rh - Films und zu einer leichten Verspannung des entstehenden Gitters. Durch den erhöhten Bindungsabstand wird die effektive Koordination der einzelnen Rhodiumatome reduziert, und die elektronische Stabilität des Gitters vermindert. Dies könnte der Grund für das unvollständige Lagenwachstum sein und den vollständigen Übergang zu dem 3D - Wachstum ab der dritten Monolage sein. Ähnliches wird in dem System Ni/W(110) beobachtet, wobei der Unterschied der NN - Abstände bei 9.2 % liegt.

6.4.2 Das Wachstum von Rhodium bei erhöhten Temperaturen und Legierungsbildung

6.4.2.1 Das Rh/Re - Phasendiagramm und die Mischbarkeit beider Metalle

Das Phasendiagramm des Rh/Re(0001) - Systems in Abbildung 90 [Tyl62] zeigt die Mischbarkeit beider Komponenten oberhalb von 500 °C.

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

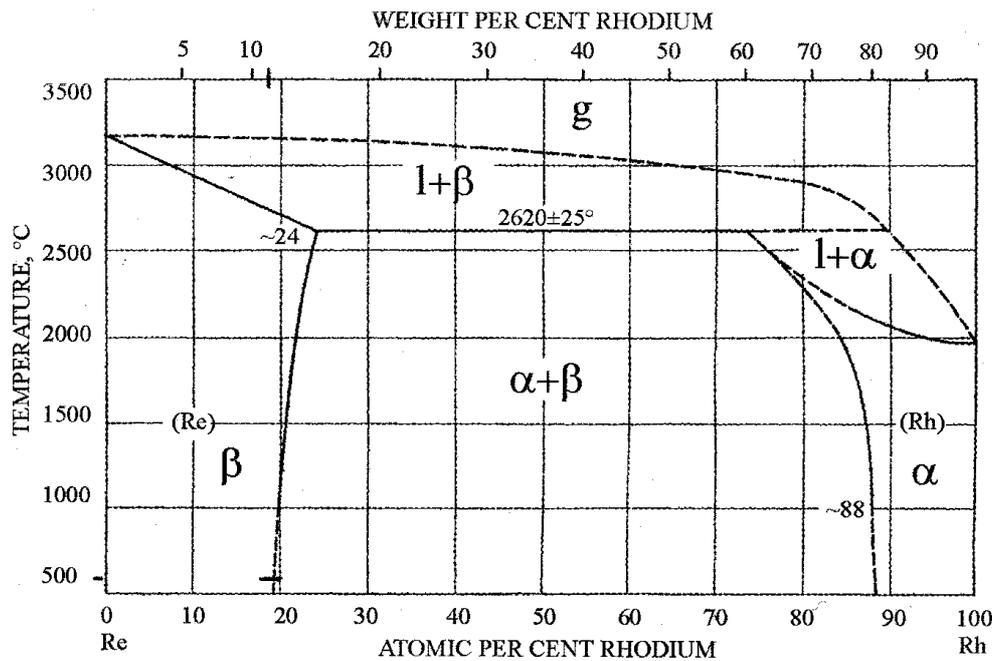


Abbildung 90: Das Phasendiagramm Rhenium/Rhodium [Tyl62]

Tylkina et al. haben zehn Legierungen auf Zusammensetzung, Härtegrad und Gitterparameter untersucht worden. Bei einer Temperatur von $(2620 \pm 25)^\circ\text{C}$ findet eine peritektische Reaktion statt. Eine solche peritektische Reaktion wird auch als inkongruentes Schmelzen oder Phasenreaktion bezeichnet. Sie kann durch die Gleichung



beschrieben werden. Die α - Phase ist rhodiumdominiert, während sich in der β - Phase überwiegend Re befindet. Beide Phasen sind feste Lösungen. Die β - Phase erstreckt sich bis ~15 Gew.% (~24 at.%) bei ca. 2600 °C. Der Härtegrad der Legierung nimmt mit wachsendem Rhodiumanteil zu. Die Legierungen in den Zusammensetzungsbereichen der Region 20 – 85 Gew.% Re bilden ein Zweiphasengebiet, dessen Konsistenz nach XPS – Untersuchungen auf den zwei festen Lösungen des Rhodiums und Rheniums basiert. Die Mischbarkeit zweier verschiedener Atomsorten ist bekanntlich auch von der Struktur des Kristallgitters abhängig. So sind Metalle wie Osmium und Ruthenium, die beide, wie das Rhenium, in der hexagonal dichtesten Kugelpackung kristallisieren, über den gesamten Konzentrationsbereich miteinander mischbar. Legierungen begrenzter Löslichkeit bilden neben dem Rhodium die Metalle Palladium, Platin und Iridium, die alle in der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Der geringe Unterschied der Atomradien sollte die Löslichkeit des Rhodiums in dem Substrat bei höheren Temperaturen begünstigen. Nach der Regel von Hume - Rothery sollte für die

Ausbildung fester Lösungen über einen großen Bereich die Differenz der Atomradien beider Komponenten nicht größer als 7 – 8 % sein. Die Atomradien von Rhenium und Rhodium sind sich mit 137.1 pm und 134.5 pm sehr ähnlich; der Unterschied zwischen beiden beträgt lediglich –1.9 %.

6.4.2.2 Hinweise auf Legierungsbildung im Rh/Re - System

Das Phasendiagramm zeigt bei 627 °C (900 K) eine Löslichkeit des Rhodiums in Rhenium von ~11.3 Gew.% (~19 at.%). Ebenfalls bei dieser Temperatur wurde der in den Abbildungen 75 und 79 dargestellte Verlauf der Hochtemperaturkurven (900 K) aus den XPS - bzw. den AES – Daten aufgenommen. In Übereinstimmung mit der Raumtemperaturkurve (300 K) tritt ein Steigungsbruch nach Vervollständigung der ersten Lage auf. Zwischen der ersten und der zweiten Monolage ändert sich der Kurvenverlauf, indem eine geringere Rhodiumintensität und parallel eine höhere Rheniumintensität erscheint im Vergleich mit den Messungen bei 300 K. Darüber hinaus wird das Re(4f) - Signal selbst bei einer Bedeckung von 8.5 ML für die 900 K Adsorption nicht Null.

Das gleiche Verhalten haben Kolaczkiwicz und Bauer für dünne Rh -, Ir - und Pt - Filme auf W(110) [Kol91.1, 91.2, 94] und am Pd/W/110) – System [Schle80] beobachten können. Auch Campbell und Goodman fanden bei der Untersuchung des Wachstums von Al auf Ru(0001) den oben beschriebenen Verlauf für die Hochtemperaturkurve [Cam88]. Durch die Abnahme der Kinkenplätze bei erhöhter Temperatur kann es zu einer Erhöhung der Schwobelbarriere und damit zu einer Begünstigung des 3D – Wachstums kommen. Ferner tritt eine Agglomeration der Inseln, d. h. eine Reduktion der Inselzahl und eine Zunahme ihrer Größe, ein. Die Folge ist eine verminderte Anlauffrequenz gegen die Schwobelbarriere an den Inselrändern und eine erhöhte thermisch induzierte Wahrscheinlichkeit für Austauschprozesse und Interlagendiffusion in die oberen Schichten der Inseln an deren Rändern. Die Reduktion der Inselzahl sowie das dreidimensionale Wachstum erklärt auch die höhere Intensität des Substratsignals im Vergleich zur Raumtemperaturkurve, da mehr Fläche des Trägermaterials vom Adsorbat unbedeckt bleibt. Der Mechanismus des Rhodiumwachstums bei 900 K könnte nach Stranski – Krastanov beschrieben werden.

Das thermisch induzierte 3D – Wachstum allein kann die hohe Rhenium – Signalintensität aus den Augerelektronen – Spektren nicht erklären. Bei einer Bedeckung von 8.5 ML sollte der Rh – Film eine Dicke von ~25 Å aufweisen. Die Auger – Elektronen von ~300 eV würden in diesem Fall von dem Rh – Film weitgehend absorbiert und das Substratsignal sollte sich

dem Wert Null annähern. Eine Erklärung könnte das zuvor bereits beschriebene Phasendiagramm von Rhenium und Rhodium liefern. Die in diesem Zusammenhang aufgezeigte Korrelation zwischen Kurvenverlauf und der Löslichkeit des Rhodiums von 11.3 Gew.% im Rhenium bei 900 K legt auch eine Durchmischung beider Komponenten nahe. Die aus dieser Mischbarkeit beider Komponenten resultierenden Möglichkeit einer Legierungsbildung bei erhöhter Temperatur soll im weiteren Verlauf ins Zentrum der Diskussion rücken.

Abbildung 78 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Integralintensitäten der Re(4f) – und der Rh(3d) - Rumpfelektronen für unterschiedliche Rhodiumbedeckungen. Bis zu einer Bedeckung von einschließlich 3 ML und einer Temperatur von 1500 K, d. h. ~ 300 K unterhalb der Desorptionstemperatur des Metalls, zeigen beide Signale eine lineare Abhängigkeit. Die Abweichung von dieser Linearität bei 6 ML und 900 K kann als einsetzende Diffusion in das Innere des Substrates gedeutet werden. Die Intensität des Rhodiumsignals nimmt dabei sprunghaft ab, bei gleichzeitigem ebenso sprunghaftem Anstieg der Rheniumintensität. Die Ausbildung der Legierung ist ein aktivierter Prozeß und unterliegt bei Raumtemperatur einer starken kinetischen Hemmung. Die Beweglichkeit der Rheniumatome in dem dichtgepackten Kristall scheint bis zu der Temperatur von 900 K sehr gering zu sein. Erst bei $T \geq 900$ K entstehen Diffusionskanäle, die das Eindringen in das Volumen ermöglichen und zu einer starken Abnahme der Oberflächenkonzentration des Rhodiums führen. Die Debye – Temperatur des Rheniums ist mit 430 K [Pow73] gering und spricht für eine solche Interpretation. Die Abnahme der Rh - Oberflächenkonzentration setzt sich kontinuierlich bis zu einer Temperatur von 1500 K fort, obwohl diese Temperatur noch ~ 300 K unterhalb der Desorptionstemperatur des Rhodiums liegt.

Statt einer Legierungsbildung könnte auch eine thermisch aktivierte Agglomeration der auf der Oberfläche befindlichen Rhodiuminseln Ursache für die temperaturabhängige Intensitätsänderung sein. Dann aber sollte die Intensität einen Sättigungswert zeigen, der das Ende des thermisch induzierten Diffusionsprozesses anzeigt, jedenfalls solange kein neues Rhodium deponiert wird. Dies Verhalten wird aber in unserem Fall nicht beobachtet. Darüber hinaus sollte nach dem *reentrant layer – by – layer growth* die Erhöhung der Temperatur ab einem bestimmten Wert die Überwindung der repulsiven Barriere an den Inselrändern ermöglichen und ein verstärkt zweidimensionales Wachstum des Adsorbats bewirken [Bot92], [Jac95], [Kun90]. Für ein solches Verhalten gibt es für das Rh/Re(0001) – System keine Hinweise. Statt dessen wird mit der Temperatur und der Bedeckung eine verstärkte Volumendiffusion beobachtet. Wie weit das Rhodium in den Festkörper eindringt kann wegen der begrenzten

Tiefenauflösung der angewandten Oberflächenanalysen - Methoden nicht festgestellt werden. Für diese Interpretation sprechen die Metall – Desorptionsexperimente, die bekanntlich eine Kinetik 1. Ordnung zeigen. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da die meisten bimetallic Systemen eine Kinetik 0. Ordnung für jeweils den Mono – und den Multilagenzustand zeigen. Beispiele hierfür sind Pd/W(110) [Schle80], Cu/Re(0001) [Wag98], Pd/Ru(0001) [Cam92] oder Pd/Re(0001) [Rod92]. In diesen Systemen ist die Desorption unabhängig von der Bedeckung des Adsorbats und damit typisch für Desorption aus Multilagen, aus Clustern oder von Adsorbateilchen mit geringer Wechselwirkung mit dem Trägermaterial. Bei der Desorption des Rhodiums lassen sich zwar Mono – und Multilage in Abb. 80 voneinander unterscheiden, ihre scharfe Trennung und vor allem die Auflösung ihres Übergangs ist aber wegen der Breite der Signale von 500 K nicht möglich. Ob und inwieweit andere Desorptionszustände (z. B. den der zweiten Monolage) nicht erfaßt werden, läßt sich nicht endgültig klären. Das Desorptionsmaximum ist für beide Bereiche unabhängig von der Bedeckung, was mit einer energetischen Äquivalenz der Bindungszustände der Metallatome auf der Oberfläche erklärt werden könnte. Bei einer Durchmischung beider Materialien und einer Legierungsbildung wäre diese Ununterscheidbarkeit gewährleistet. Das Ausmaß der Legierungsbildung hängt, wie in den XPS – Untersuchungen nachgewiesen, von der Rhodiumbedeckung ab. Deshalb ist die höhere Desorptionstemperatur für den Submonolagenbereich wegen der in diesem Stadium stärkeren Adsorbat - Substrat – Wechselwirkungen und das geringere Ausmaß der Legierungsbildung, konsistent mit diesen Überlegungen.

Die Legierungsbildung könnte durch die niedrige Heizrate von 4.16 K/s während des Experimentes erst ermöglicht werden. Sie ist auch der Grund dafür, daß die durch die verschiedenen Substrattemperaturen bedingten Unterschiede bezüglich des Adsorptionsverhaltens und des Filmwachstums des Rhodiums nivelliert werden.

Ein sehr wichtiger Hinweis auf die Ausbildung einer Volumenlegierung ist die Detektion von Rhodium von der reinen Oberfläche nach vorangegangener mehrfacher Rhodiumdeposition auf dem Kristall im Massenspektrometer. Daß es sich hierbei nicht um ein Artefakt handelt, wurde durch den Vergleich mit einem zweiten Rheniumkristall sichergestellt. Die sehr hohe Desorptionstemperatur von ~2450 K schließt die bloße Ausbildung einer Oberflächenlegierung aus und ist ein Indiz für die vermutete Durchmischung. Die Legierungsbildung bei hoher Rhodiumbedeckung (~6 ML) mit dem Substrat innerhalb des experimentellen Zeitrahmens oberhalb 900 K erfolgt statistisch, und die entstandene Rh/Re – Verbindung zeigt keine geordnete Stöchiometrie und keine Fernordnung. Diese hätten in den LEED – Untersuchungen

Das Wachstum von Rhodium auf einer Re(0001) - Oberfläche

nachzuweisen sein müssen. Statt dessen waren die Grundgitterreflexe bei 900 K intensiver als für die vergleichbaren Bedeckungen bei den Raumtemperaturexperimenten. Zusätzlich blieb die Untergrundstrahlung über einen größeren Bedeckungsbereich schwächer, wie dies auch in Übereinstimmung mit den TD – Spektren aus den Temperversuchen zu erwarten wäre. Diese zeigten eine Abnahme des Adsorbatsignals bei gleichzeitiger Zunahme des Substratsignals, was zu einer entsprechenden Intensitätszunahme der Rheniumreflexe in dem LEED – Bild führen sollte.

Die XPS - Temperversuche zeigen trotz der Ausbildung der Volumenlegierung keine Änderung der Bindungsenergien der Rh(3d) – und Re(4f) – Rumpfelektronen. Diese wurden in den bimetallischen Systemen Pd/Mo(110) [Park85], Pt/W(100) [Jud87], Au, Ag/Ru(0001) [Bzo94], Pt/Cu(111) [Bel93], Au, Cu/Ru(0001) [Kuh92] und Sn/Pt(111) [Paf89] bei Legierungsbildung beobachtet. Ein Gegenbeispiel bildet das Co/Re(0001) – System, in dem mit dem STM eine geordnete stöchiometrische Oberflächenlegierung nachgewiesen werden konnte und gleichzeitig in XPS – Untersuchungen keine BE – Verschiebung gefunden wurde [Schl98], [Par96]. Eine chemische Wechselwirkung als Triebkraft für die Legierungsbildung wurde deshalb ausgeschlossen. Andererseits könnte auch hier die Verschiebung jenseits der Nachweisgrenze gelegen haben.

Da das Rhodium stark mit dem Rhenium wechselwirkt, wie durch die geringe mit dem STM beobachtete Mobilität der Atome auf der Oberfläche, der unregelmäßigen Inselform, der ausgeprägten homogenen Keimbildung, der hohen Rh - Desorptionstemperatur sowie der gegenüber der Rh(111) – Oberfläche verminderten CO – Desorptionstemperatur von den adsorbierten Rh – Partikeln, ist es verwunderlich, daß keine oder nur sehr kleine Verschiebung in den XPS – Experimenten beobachtet werden konnten.

Ein Grund für die fehlende Verschiebung könnte sich in der sehr geringen Differenz beider Desorptionsmaxima in den Rh – Spektren widerspiegeln. Sie ist mit 27 K unter Berücksichtigung des relativen Fehlers von ~1 % ungewöhnlich gering. So ist die Desorptionstemperatur aus der zweiten Lage in dem System Rh/W(110) um 140 K kleiner als die Desorption aus der ersten Monolage. Das Ergebnis kann als Indiz für die große Ähnlichkeit der Bindungszustände des Rhodiums sein und ein Zeichen dafür, daß die Adsorbat - Adsorbat sowie die Adsorbat - Substrat - Wechselwirkung energetisch vergleichbar ist.

6.4.2.3 Triebkraft der Legierungsbildung

Als häufige Triebkraft für die Legierungsbildung gilt die gegenüber der des Substrats größere Oberflächenenergie des adsorbierten Metalls. Da das System bestrebt ist, die Oberflächenenergie zu minimieren, kommt es deshalb zu Interdiffusionsprozessen, wie z. B. bei den Cu/Pb(111) [Nag96, 95], Co/Cu(111) [Ped97], [Fau93] – Systemen, in denen die Adsorbatsinseln von Substratatomten bedeckt und in die Oberfläche eingebettet werden. Die Oberflächenenergie des Rhodiums ist aber deutlich niedriger als die des Rheniums ($\sigma_{\text{Rh}}(2.75 \text{ J/cm}^2) < \sigma_{\text{Re}}(3.65 \text{ J/cm}^2)$). Eine mögliche Legierungsbildung sollte demnach nicht durch die Minimierung der Oberflächenenergie des Systems motiviert werden können.

Tersoff berichtet von der Ausbildung stabiler zweidimensionaler Legierungen, deren Komponenten laut Phasendiagramm nicht miteinander mischbar sein sollten [Ter95] (Au/Ni(110) [Ple93], Ag/Pt(111) [Röd93], Na, K/Pt(111) [Neu92], Pb/Cu(111) [Nag94, 95], Mn/Cu(100) [Flo97], Au/Ni(110) [Nie95, 93]). Die Triebkraft dieser Systeme, Legierungen auszubilden, ist der Unterschied der Gitterkonstanten beider Komponenten. Die hohe Gitterfehlpassung führt zu einer erhöhten Gitterspannung, die zur Durchmischung der Materialien, zum Teil bereits bei Raumtemperatur, führt. Da Rhodium nur geringfügig kleiner als Rhenium ist, erscheint eine Übertragung auf das von uns untersuchte System wenig sinnvoll.

Eine anderer thermodynamischer Grund wird vermutlich eine Entropie – Erhöhung sein, die eine statistische Legierungsbildung begünstigt. Nach der Gibbs – Helmholtz – Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) wächst der Entropieterm mit der Temperatur an und läßt die Legierungsbildung, bei der Mischungsentropie entsteht, immer wahrscheinlicher werden. Übereinstimmend mit dieser Vermutung ist die fehlende Ordnung der Hochtemperaturphase, d. h. das Fehlen eines LEED – Bildes. Das Phasendiagramm von Rh/Re zeigt, daß Rhodium in Rhenium wie auch umgekehrt Rhenium in Rhodium zu über 10 at.% ineinander löslich sind. Auch dies ist Ausdruck einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine entropisch gesteuerte Interdiffusion, weshalb eine Volumenlegierung gegenüber einer Oberflächenlegierung bevorzugt ist. Die Legierungsbildung aus entropischen Gründen erscheint für das Rh/Re(0001) – System am wahrscheinlichsten.

6.5 Zusammenfassung

Die Resultate dieser Arbeit bezüglich des Rh/Re(0001) – Systems haben gezeigt, daß Rhodium bei Raumtemperatur bis zur zweiten Monolage in einem unvollständigen Lagenwachstums – Modus aufwächst (pseudo FM – Wachstum). Schon sehr früh bildet sich eine effektive Schwoebelbarriere an den Rändern der Adsorbatinseln aus, die bereits im Submonolagenbereich ein dreidimensionales Wachstum auf den größeren Inseln ermöglicht. Ab der dritten Lage geht das Wachstum vollständig in ein Stranki – Krastanov – Wachstum über.

Nur in den stark gestuften Bereichen ist eine ausgeprägte heterogene Keimbildung zu erkennen. Ansonsten führt die starke Wechselwirkung zwischen beiden Metallen zu einer geringen Mobilität des Rhodiums und folglich zu einer hohen Dichte homogener Keime, die kaum die Tendenz zeigen, miteinander zu koaleszieren. Die Inseln verändern sich mit wachsender Rhodiumbedeckung, wegen der geringen Diffusion an den Inselrändern von einer relativ kompakten Form der kleinen Inseln in eine unregelmäßige fraktale Struktur der größeren Inseln über.

Die um 113 K (oder 32.5 kJ/mol) verringerte CO – Desorptionstemperatur ist Ausdruck dieser starken Wechselwirkung und Hinweis auf einen Ladungstransfer vom Rhodium zum Rhenium, wodurch die Rh-CO – Bindung beeinträchtigt wird. Die CO – TD - Spektren von der mit 1.8 ML Rhodium bedeckten Rheniumoberfläche zeigen eine große Übereinstimmung mit denen von einer Rh(111) – Oberfläche. Das Rhodium sollte demnach dichtgepackt auf dem Re(0001) aufwachsen. Dies führt zu einer Verringerung der Flächenatomdichte in dem Rhodiumfilm im Vergleich zu dem hcp – Gitter eines Rhodiumkristalls. Die daraus resultierende leichte Verspannung ist zusätzlich Grund für das nur unvollständig stattfindende Lagenwachstum, obwohl Rhodium eine viel geringere Oberflächenenergie als das Rhenium besitzt.

Es konnte im Rahmen der CO – Desorption keine signifikante CO₂ – Produktion beobachtet werden. Die inhibierte Dissoziation und anschließende partielle Oxidation des CO ist ebenfalls typisch für die dichtgepackten Rh(111) - und Rh(100) – Oberflächen.

Trotz der Hinweise auf die starke Wechselwirkung innerhalb des bimetalischen Systems kann in XPS – Experimenten keine chemische Verschiebung nachgewiesen werden. Entweder liegt die vorhandene Verschiebung außerhalb der Nachweismöglichkeit unserer Instrumente, oder aber es handelt sich um einen Kompensationseffekt zwischen Relaxations- und Hybridisierungseffekten im elektronischen Endzustand.

Bei einer Temperaturerhöhung setzen ein verstärktes 3D – Wachstum und eine Agglomeration der auf der Oberfläche befindlichen Inseln ein.

Ab Temperaturen größer 900 K bildet sich sehr wahrscheinlich eine Volumenlegierung. In der dichtgepackten Oberfläche des Rheniums entstehen durch thermische Induktion Diffusionskanäle, über die Rhodiumatome in den Festkörper eindringen können. Triebkraft dieser Reaktion ist ihr Entropiegewinn, der auch im Fehlen einer geordneten Struktur der Legierung Ausdruck seinen findet. Die Ausbildung der Legierungsphase beginnt erst bei einer Bedeckung oberhalb einer Monolage. Die niedrige Heizrate, die bei der Aufnahme der Metall-desorptionsspektren verwendet wurde, führt zu einer Desorption aus der Legierungsphase. Die Folge ist die Desorption nach einer Kinetik erster Ordnung sowie die geringe Energiedifferenz, der dadurch nur schwer aufzulösenden Desorptionsmaxima bei 1849 K und 1822 K, die mit der Mono- bzw. Multilage assoziiert sind.