

Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung dünner Edelmetallfilme auf einer Ruthenium(0001)-Oberfläche

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Michael Parthenopoulos

aus

Siegburg

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Professor Dr. K. Wandelt

2. Referent: Professor Dr. M. Sokolowski

Tag der Promotion: 27. November 2009

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 11 |
| 2 | Der experimentelle Aufbau | 15 |
| 2.1 | UHV-Transferapparatur | 15 |
| 2.1.1 | Die Vorkammer | 16 |
| 2.1.2 | Die Hauptkammer | 17 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 21 |
| 3.1 | In-situ Untersuchungsmethoden | 21 |
| 3.1.1 | Zyklische Voltammetrie | 21 |
| 3.2 | Untersuchungsmethoden im Ultrahochvakuum | 28 |
| 3.2.1 | Streuung niederenergetischer Ionen – LEIS | 28 |
| 3.2.2 | Beugung niederenergetischer Elektronen – LEED | 31 |
| 3.2.3 | Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – XPS | 33 |
| 3.2.4 | Thermische Desorptionsspektroskopie – TDS | 37 |
| 4 | Charakterisierung der Ruthenium(0001)-Oberfläche | 43 |
| 4.1 | Die Probenpräparation | 43 |
| 4.2 | Charakterisierung mit LEED, XPS und LEIS | 44 |
| 4.3 | Charakterisierung in Perchlorsäure | 48 |
| 5 | Kupfer auf Ruthenium(0001) | 51 |
| 5.1 | Elektrochemische Experimente | 51 |
| 5.1.1 | Zyklische Voltammetrie in Kupfersulfatlösung | 52 |
| 5.1.2 | Lineare voltammetrie in Kupfersulfatlösung | 54 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.1.3 | Zyklische Voltammetrie an aufgedampften Kupferfilmen | 55 |
| 5.1.4 | Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Kupferfilme | 58 |
| 5.2 | Ultrahochvakuum-Experimente | 59 |
| 5.2.1 | LEIS an aufgedampften Kupferfilmen | 59 |
| 5.2.2 | Thermische Desorption von Kupferfilmen | 61 |
| 5.3 | Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Kupfer | 63 |
| 5.3.1 | Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen | 63 |
| 5.3.2 | Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen | 64 |
| 5.3.3 | Vergleich | 66 |
| 6 | Silber auf Ruthenium(0001) | 71 |
| 6.1 | Elektrochemische Experimente | 71 |
| 6.1.1 | Zyklische Voltammetrie in Silbersulfatlösung | 71 |
| 6.1.2 | Lineare voltammetrie in Silbersulfatlösung | 73 |
| 6.1.3 | Zyklische Voltammetrie an aufgedampften Silberfilmen | 75 |
| 6.1.4 | Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Silberfilme | 77 |
| 6.2 | Ultrahochvakuum-Experimente | 78 |
| 6.2.1 | Thermische Desorption von Silberfilmen | 78 |
| 6.2.2 | LEED-Experimente mit Silber auf Ruthenium(0001) | 81 |
| 6.3 | Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Silber | 87 |
| 6.3.1 | Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen | 87 |
| 6.3.2 | Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen | 88 |
| 6.3.3 | Vergleich | 89 |
| 7 | Gold auf Ruthenium(0001) | 91 |
| 7.1 | Elektrochemische Experimente | 91 |
| 7.1.1 | Zyklische Voltammetrie in Goldchloridlösung | 91 |
| 7.1.2 | Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Goldfilme | 92 |
| 7.2 | Ultrahochvakuum-Experimente | 94 |
| 7.2.1 | LEIS an aufgedampften Goldfilmen | 94 |
| 7.2.2 | Thermische Desorption von Goldfilmen | 94 |
| 7.3 | Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Gold | 97 |
| 7.3.1 | Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen | 97 |
| 7.3.2 | Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen | 98 |
| 7.3.3 | Vergleich | 99 |

| | |
|---|------------|
| 8 Auswertung | 103 |
| 8.1 Bestimmung von UPD-Verschiebungen | 105 |
| 8.2 Bestimmung von Desorptionsenergieänderungen | 106 |
| 8.3 Korrelation mit Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi$ | 107 |
| 8.4 Korrelation mit Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen | 108 |
| 9 Zusammenfassung | 113 |
| 10 Anhang | 115 |
| Literaturverzeichnis | 117 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Kupfergefüllte Gräben auf mit Ruthenium vorbehandeltem Wafer | 13 |
| 2.1 | Schematische Darstellung der UHV-Transferapparatur | 15 |
| 2.2 | Vorkammer für elektrochemische Experimente | 16 |
| 2.3 | Transfer der Probe zwischen Hauptkammer und Vorkammer | 18 |
| 2.4 | UHV-Transferapparatur | 19 |
| 2.5 | Der Verdampfer | 20 |
| 3.1 | Struktur der elektrochemischen Doppelschicht | 22 |
| 3.2 | Skizze: Dreielektrodenanordnung | 25 |
| 3.3 | Zyklisches Voltammogramm einer reinen Platin(111)-Oberfläche | 26 |
| 3.4 | Lineare Voltammogramm von Ru(0001) mit $CuSO_4$ -Lösung | 27 |
| 3.5 | Schematische Darstellung von LEIS: Ionenquelle, Probe und Analysator | 28 |
| 3.6 | Abhängigkeit der Energie der gestreuten Ionen von der Masse der Targetatome | 30 |
| 3.7 | Schematische Abbildung einer Doppelstreuung | 30 |
| 3.8 | Schematische Darstellung von LEED: LEED-Optik und Ewaldsche Kugel | 31 |
| 3.9 | Energieschema des XPS-Prozesses | 35 |
| 3.10 | Querschnitt des Quadrupolmassenspektrometers | 38 |
| 3.11 | Peakform der TD-Spektren | 40 |
| 4.1 | LEED-Aufnahme der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche | 45 |
| 4.2 | Ionenstreuungsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche | 46 |
| 4.3 | XP-Übersichtsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche | 47 |
| 4.4 | XP-Spektren der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche | 47 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.5 | Zyklovoltammogramme der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche in Perchlorsäure | 48 |
| 5.1 | Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-3}M CuSO_4$ | 52 |
| 5.2 | Vergleich der Zyklovoltammogramme mit $10^{-3}M$ und $10^{-4}M CuSO_4$ | 53 |
| 5.3 | Linearvoltammogramme von $CuSO_4$ nach verschiedenen Eintauchzeiten . . . | 54 |
| 5.4 | Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit aufgedampftem Cu / Zyklus 1 bis 5 und 14 | 56 |
| 5.5 | Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit aufgedampftem Cu / Zyklus 6 bis 14 | 57 |
| 5.6 | Vergleich von elektrochemisch abgeschiedenem und aufgedampftem Cu . . . | 58 |
| 5.7 | Ionenstreupektrum einer aufgedampften Kupfermultilage | 60 |
| 5.8 | Ionenstreupektrern einer aufgedampften Kupfersubmonolage | 60 |
| 5.9 | TD-Spektren von Ru(0001) mit aufgedampftem Kupfer | 62 |
| 5.10 | TD-Spektren von Ru(0001): Vergleich von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer | 62 |
| 5.11 | Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie von Kupfer auf Ru(0001) . . | 64 |
| 5.12 | Thermodynamisch mögliche Wachstumsmodi | 67 |
| 6.1 | Vergleich der Voltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-3}M$ und $10^{-4}M Ag_2SO_4$ | 72 |
| 6.2 | Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4}M Ag_2SO_4$ | 72 |
| 6.3 | Linearvoltammogramme von Ag_2SO_4 nach verschiedenen Eintauchzeiten . . | 74 |
| 6.4 | Zyklovoltammogramme von aufgedampftem Silber / Zyklus 1 bis 5 | 75 |
| 6.5 | Zyklovoltammogramme von aufgedampftem Silber / Zyklus 5 bis 11 | 76 |
| 6.6 | Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-4}M Ag_2SO_4$ und aufgedampftem Silber | 77 |
| 6.7 | TD-Spektren von Ru(0001) mit aufgedampftem Silber | 79 |
| 6.8 | TD-Spektren von Ru(0001): Vergleich von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem Silber | 80 |
| 6.9 | Schematisches LEED-Bild der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche | 81 |
| 6.10 | LEED-Aufnahme einer mit Silber (0,8ML) bedeckten Ru(0001)-Oberfläche . . | 82 |
| 6.11 | LEED-Aufnahme einer „Sichelstruktur“ | 82 |
| 6.12 | Schematisches LEED-Bild einer „Sternstruktur“ | 84 |
| 6.13 | Beugungsbild von 0,9ML Silber auf Ru(0001) | 84 |
| 6.14 | Ortsraummodell; 12 Silberatome auf 13 Rutheniumatomen | 85 |
| 6.15 | Beugungsbild von Ru(0001) mit Silber bei einer Bedeckung oberhalb 1ML . . | 86 |
| 6.16 | Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie von Silber auf Ru(0001) . . | 89 |
| 7.1 | Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4}M AuCl_3$ | 92 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.2 | Vergleich der Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-4}M$ $AuCl_3$ und aufgedampftem Gold | 93 |
| 7.3 | Ionenstreupektrum einer aufgedampften Goldmultilage auf Ru(0001) | 95 |
| 7.4 | Ionenstreupektren einer aufgedampften Goldsubmonolage auf Ru(0001) . . | 95 |
| 7.5 | TD-Spektren von aufgedampftem Gold auf Ru(0001) | 96 |
| 7.6 | TD-Spektren von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem Gold auf Ru(0001) | 96 |
| 7.7 | Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie von Gold auf Ru(0001) . . . | 98 |
| 8.1 | Schematische Darstellung einer Monolage Kupfer auf Ruthenium bzw. auf Bulkkufer | 110 |

Einleitung

Seit mehreren Jahrzehnten sind Experimente auf Rutheniumoberflächen ein wachsendes Gebiet in der Forschung. Ruthenium wird in der Technik als Katalysator eingesetzt, weshalb sich die Grundlagenforschung mit der Aufklärung seiner Funktionsweise beschäftigt. Stufendefekte des Rutheniums sind für die katalytische Wirkung bei der Aktivierung von Stickstoff von entscheidender Bedeutung [1, 2]. In jüngster Zeit wurden Rutheniumkatalysatoren derart verbessert, dass sie als neue Generation von Ammoniaksynthesekatalysatoren eingesetzt werden könnten [3, 4]. Ein Teil der Grundlagenforschung beschäftigt sich mit Experimenten von Münzmetallfilmen auf der Rutheniumoberfläche. Ein Grund dafür dürfte sein, dass die Münzmetalle keine Legierungen mit dem Rutheniumsubstrat ausbilden. Goodman et al. [5] berichten zum Beispiel über die Dehydrogenierung von Cyclohexan zu Benzen auf Ruthenium(0001) mit einer Kupferbedeckung kleiner als eine Monolage.

Sehr interessant sind auch die neuesten Entwicklungen in der Computertechnik. In der Mikroelektronik besteht ein großes Interesse, immer kleinere Bauteile durch verfeinerte Fertigungsprozesse herzustellen. 1997 gelang es IBM erstmals, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Kupfer auf Siliciumwafer aufgebracht werden konnte. Dadurch konnten Leiterbahnen zur Verdrahtung von Transistoren erzeugt werden. Kupfer wird wegen seines niedrigen spezifischen Widerstandes ($1,67\mu\Omega \cdot cm$) und seiner relativ guten Elektromigrationsbeständigkeit in mikroelektronischen Geräten eingesetzt. Es besitzt nach Silber die höchste spezifische Leitfähigkeit aller Metalle und kommt 1000mal häufiger auf der Erde vor als Silber [6]. Auch ist seine Korrosionsbeständigkeit nicht außer acht zu lassen. Leider diffundiert mit der Zeit auch Kupfer bei Temperaturen unterhalb von 200° Celsius in das Silicium bzw. Siliciumoxid

(SiO_2) des Wafers, auf dem es als Leiterbahn aufgebracht wurde [7,8]. Um dies zu vermeiden benötigt man zwischen dem Kupfer und dem Siliciumuntergrund einen dünnen Metallfilm, der als Diffusionsbarriere wirkt. Dabei hat sich Ruthenium wegen mehrerer seiner Eigenschaften als sehr gut geeignet herausgestellt. Zum Ersten besitzt es einen relativ niedrigen spezifischen Widerstand ($7,1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), zum Zweiten bildet es keine Legierung mit dem Kupfer aus, so dass das Kupfer auf dieser Rutheniumschicht verbleibt und nicht in das Wafermaterial diffundieren kann. Und als dritter Punkt sind die guten Haftungseigenschaften des Kupfers auf dem Rutheniumsubstrat zu nennen, was Ruthenium als Barrierematerial geradezu prädestiniert. Es können auch Rutheniumlegierungsfilme zum Beispiel mit TiN eingesetzt werden [9]. Das Kupfer kann elektrochemisch direkt auf das Ruthenium aufgebracht werden (electroplating) [10–12].

Nach Dubin et al. [13] forscht Intel auch auf dem Gebiet der elektrochemischen Kupferabscheidung auf Ruthenium, um den Maßstab für den Fertigungsprozess von Prozessoren (von heute 65nm) weiter zu verringern. Experimente mit Kupfer auf Ruthenium im Bereich von etwa 50nm wurden schon erfolgreich durchgeführt. Laut Dubin et al. sollte es sogar möglich sein bis in den sub-32nm-Bereich zu gelangen. Mit Hilfe organischer Additiva wird das Kupfer fehlerstellenfrei auf Ruthenium und auch auf anderen Metalle abgeschieden. Das jeweilige Metalle wurde zuvor auf einen Siliciumwafer aufgebracht und wirkt als Barriere zwischen dem Kupfer und dem Siliciumträgermaterial (Abbildung 1.1). Zum Aufbringen des Kupfers bedient man sich hier der Linearvoltammetrie (LSV), wie sie auch in dieser Arbeit allerdings für die Desorption von elektrochemisch aufgebracht Kupfer verwendet wird (siehe Kapitel 3.1.1.4). Die elektrochemische Metallabscheidung hat den Vorteil, dass aufwändige Ultrahochvakuummethoden zur Herstellung der ultradünnen Metallfilme durch relativ einfach zu handhabende Bedingungen in der Elektrochemie ersetzt werden können.

Während Kupfer auf Ruthenium(0001) schon von vielen Gruppen sowohl in der Elektrochemie als auch im Ultrahochvakuum, untersucht wurde, gibt es für Silber und Gold auf dem Rutheniumsubstrat ausschließlich Experimente im Ultrahochvakuum.

Ziel dieser Arbeit war es, die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold sowohl elektrochemisch auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche abzuscheiden, als auch im Ultrahochvakuum aufzudampfen und anschließend die Desorption der Metallfilme in der Elektrochemie und im Vakuum zu untersuchen und dadurch einen direkten Vergleich zwischen elektrochemischen und UHV-Messungen herzustellen. Durch den Einsatz einer Transferapparatur waren diese Experimente möglich, ohne den Rutheniumeinkristall, der sehr empfindlich gegen Sauerstoffkontaminationen ist, durch einen Transport zwischen verschiedenen Apparaturen zu verunreinigen. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt in den Kapiteln 5, 6 und 7 mit anschließender Diskussion der Ergebnisse am Ende des jeweiligen Kapitels für das jeweilige Edelmetall auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche. Danach wird in Kapitel 8 eine Auswertung

und Diskussion der zuvor präsentierten Ergebnisse geliefert und diese zusätzlich mit experimentellen Ergebnissen für Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen (Surface Core Level Shift, SCLS, siehe Kapitel 3.2.3.1) der Münzmetalle auf einer Ruthenium(0001)-Oberfläche sowie den entsprechenden Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\phi$, siehe Kapitel 3.2.3.2) aus Literaturquellen verglichen. Zum Abschluss folgt in Kapitel 9 nochmal eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller drei Münzmetalle auf der Rutheniumoberfläche.

Im Anhang sind die physikalischen Daten, wie Schmelz- und Siedepunkt der Edelmetalle und des Rutheniums tabellarisch aufgelistet.

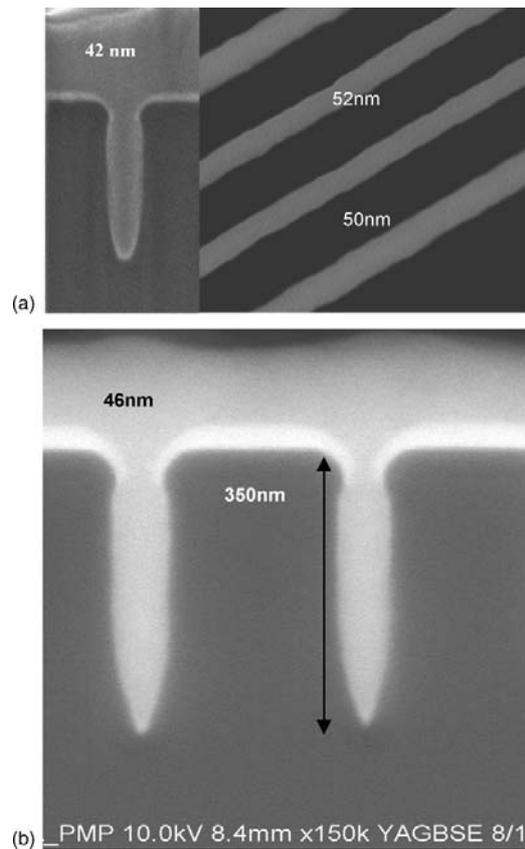


Abbildung 1.1: a) SEM ¹Querschnitt und Aufsicht; Kupfer gefüllte Gräben auf Wafer;
 b) SEM Querschnitt; Kupfer gefüllte Gräben auf mit Ruthenium
 (durch PVD ²aufgetragen) vorbehandeltem Wafer

¹engl. scanning electron microscope

²engl. physical vapour deposition

KAPITEL 2

Der experimentelle Aufbau

2.1 UHV-Transferapparatur

Bei der für die Messungen in dieser Arbeit verwendeten Apparatur handelt es sich um eine Ultrahochvakuum(UHV)-Transferapparatur. Sie besteht aus zwei Teilen, der Hauptkammer, in der die Probenpräparation und die spektroskopischen Untersuchungen stattfinden, und der Vorkammer, in der in-situ elektrochemische Experimente durchgeführt werden können.

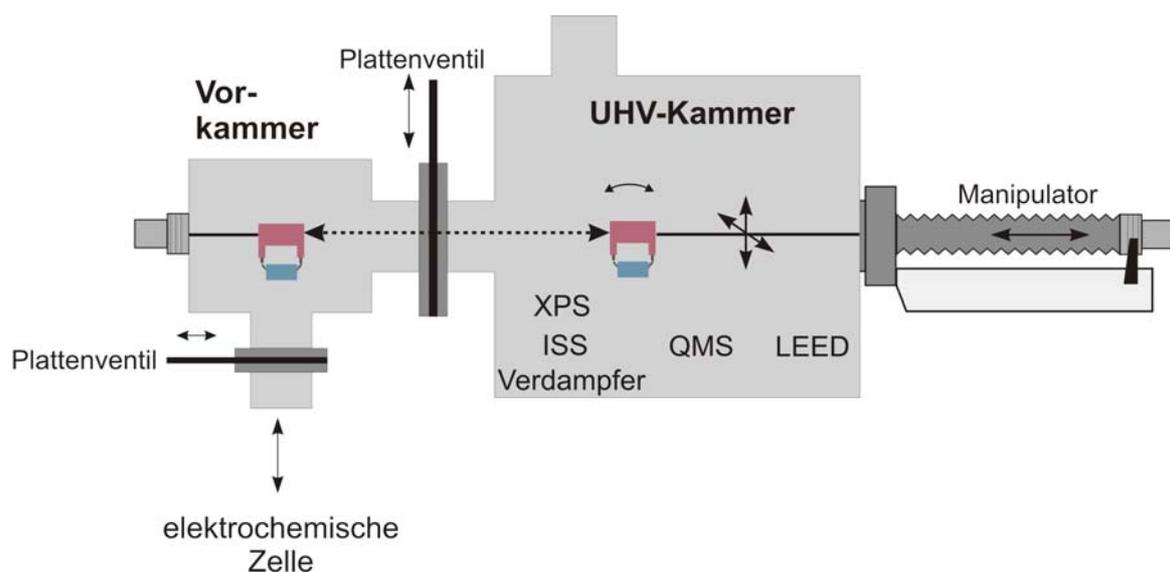


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der UHV-Transferapparatur

den der Vorkammer befindet, eine elektrochemische Zelle (siehe Kapitel 3.1.1.3) mittels einer Laborbühne eingeführt werden. In dieser Glaszelle, die über Schlauchleitungen mit den verschiedenen Elektrolytlösungen verbunden ist, lassen sich dann die unterschiedlichen, elektrochemischen Experimente durchführen. Nach Abschluss der Experimente kann die elektrochemische Zelle wieder entfernt und das Plattenventil geschlossen werden. Danach wird die Vorkammer mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Leybold Trivac B), die über ein weiteres Ventil mit der Vorkammer verbunden ist, wieder evakuiert. Zwischen Ventil und Pumpe ist außerdem zur Verbesserung des Drucks eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann, geschaltet. Sobald die Schleusenkammer nach einiger Zeit (etwa 15 Minuten) wieder einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht hat, kann ein Eck-Ventil zur Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 360V), die auch für das Erreichen des Ultrahochvakuums in der Hauptkammer benötigt wird, geöffnet und dadurch die Vorkammer wieder vollständig evakuiert werden. Ist ein Druck von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Vorkammer erreicht (nach ca. 30 Minuten), lässt sich das Plattenventil zur Hauptkammer wieder öffnen, was ein Zurücktransferieren der Probe ermöglicht.

Die Vorkammer (siehe Abbildung 2.2) ist im Inneren mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Der VA-Stahl, aus dem die gesamte Transferapparatur besteht, ist somit vor Korrosion geschützt. Außerdem lässt sich die Feuchtigkeit, die sich bei den elektrochemischen Versuchen zum Teil an den Wänden der Vorkammer abgesetzt hat, schneller abpumpen. Durch eine Tür, die an der Vorderseite der Vorkammer angebracht und durch einen Viton-O-Ring abgedichtet wird, kann man bei belüfteter Vorkammer die Probe in kürzester Zeit austauschen. Dies hat den Vorteil, dass nicht für jeden Probentausch, bei neuem Anpunkten von Thermoelementen oder bei Schwierigkeiten beim Transfer die Vorkammer wieder aufgeschraubt werden muss. Damit ist allerdings auch ein Nachteil verbunden: Durch die Vitondichtung wird die Tür nicht so gut abgedichtet, wie dies durch die sonst üblichen, fest verschraubten Kupferdichtungen der Fall ist. Deshalb ist der Basisdruck der Vorkammer um eine Zehnerpotenz niedriger als der der Hauptkammer. Der Basisdruck in der Vorkammer beträgt etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

2.1.2 Die Hauptkammer

Mit Hilfe des 5-Achsen-Manipulators und dem daran befestigten Probenhalters kann die Probe an jeden Punkt in der Hauptkammer gebracht (Änderung in der x -, y - und z -Richtung) und dort in eine beliebige Position gedreht werden. Außerdem lässt sich der Probenhalter durch eine weitere Achse im Manipulator, die durch Drehen des „Flip“ vor bzw. zurück bewegt wird, nach hinten bzw. nach vorne neigen. Über die durch den Manipulator geführten Kupferleitungen kann die Probe direkt geheizt werden (Widerstandsheizung/ohmsche

2.1.1 Die Vorkammer

Die Vorkammer ist über ein Plattenventil mit der Hauptkammer verbunden. Beide Kamerteile lassen sich unabhängig voneinander evakuieren bzw. belüften. Dies hat den Vorteil, dass die elektrochemischen Experimente durchgeführt werden können, während die Hauptkammer noch unter Ultrahochvakuum steht. Die feuchten, zum Teil sauren Dämpfe, die in der Vorkammer während der elektrochemischen Versuche entstehen, gelangen somit nicht in die Vakuumkammer. Dies dient vor allem dem Schutz der teilweise sehr empfindlichen spektroskopischen Geräte und sorgt außerdem für einen besseren Basisdruck in der Hauptkammer.

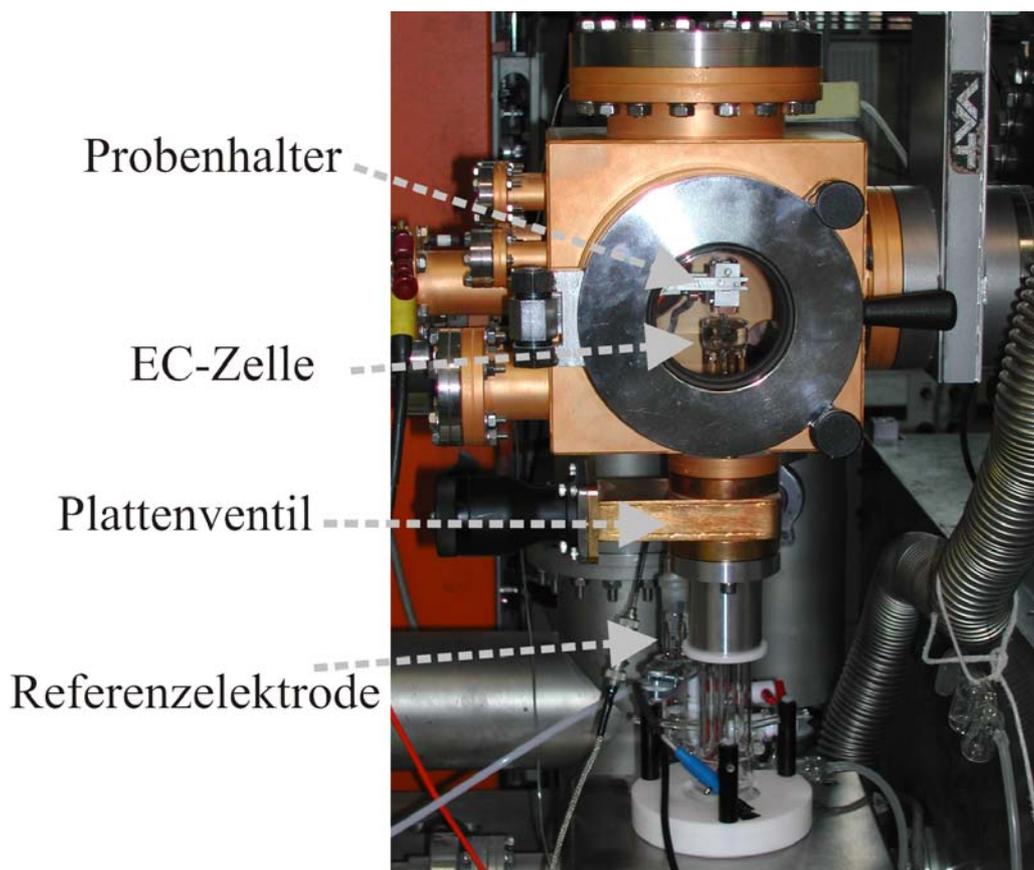


Abbildung 2.2: Vorkammer für elektrochemische Experimente

Mit Hilfe eines Manipulators (VG Omnimax MX 600) und der daran befestigten Probenhalterung kann die Einkristallprobe, die auf einem aus Kupfer bestehenden Probenblock montiert ist, durch das geöffnete Plattenventil von der Hauptkammer in die Vorkammer überführt werden. Dort wird sie an einen weiteren Probenhalter, der auf einer Drehdurchführung fixiert ist, übergeben. Diese Konstruktion ermöglicht einen kontaminationsfreien Transfer des vorher präparierten Einkristalls. Nach der Übergabe lässt sich der Manipulator ohne Probenblock wieder zurück in die Hauptkammer fahren. Anschließend wird das Plattenventil geschlossen und die Vorkammer, über ein Feindosierventil, mit Argon bis auf Atmosphärendruck belüftet. Nun kann durch ein weiteres Plattenventil, dass sich am Bo-

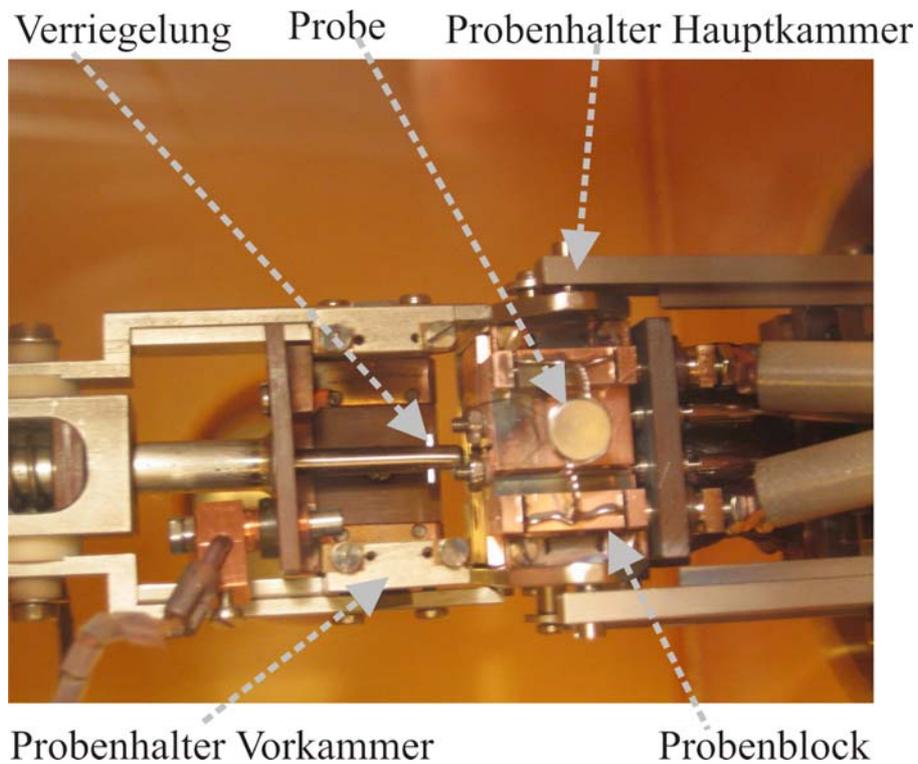


Abbildung 2.3: Transfer der Probe zwischen Hauptkammer und Vorkammer

Heizung). Als Stromquelle dient dabei ein Gleichspannungsnetzgerät. Der Einkristall¹ wird mit einer Tantaldrahtschlinge am Probenblock befestigt. Dieser Tantaldraht dient zugleich als Filament für die Probenheizung. Dadurch lassen sich Temperaturen des Einkristalls von bis zu 1550 Kelvin erreichen. Die Heizleistung lässt sich über einen programmierbaren Temperaturregler (Eurotherm Modell 2408) steuern. Dadurch sind auch lineare Heizraten, wie sie für die thermische Desorption (siehe Kapitel 3.2.4) benötigt werden, möglich. Des Weiteren sind ein Nickel- und ein Nickel-Chrom-Thermoelementdraht durch den Manipulator geführt. Diese Drähte sind direkt an die Rückseite des Einkristalls angepunktet und ermöglichen so eine relativ genaue Temperaturmessung, die dann wieder an den Temperaturregler weitergegeben und dort angezeigt wird.

Die spektroskopischen Methoden in der Hauptkammer sind in drei Ebenen entlang der z-Achse angeordnet (siehe Abbildung 2.1 und 2.4).

In der ersten Ebene befindet sich der bipolare Halbkugelanalysator (Specs EA 100), der durch Polaritätswechsel entweder für die Photoelektronenspektroskopie (siehe Kapitel 3.2.3) oder die Ionenstreu-spektroskopie (siehe Kapitel 3.2.1) verwendet werden kann, sowie ein Verdampfer, die Röntgenröhre (VG, XR2E2 Twin Anode) und die Ionenkanone (Varian Modell 981-2043). Die Röntgenröhre erzeugt durch eine Doppelanode wahlweise Magnesium- oder Aluminium- K_{α} Strahlung (Magnesium: 1253,6 eV / Aluminium 1486,6 eV), die auf die Probenoberfläche gerichtet wird. Der Analysator mit angeschlossenem Computer dient dann der Detektierung und Aufzeichnung der Röntgenphotonenspektren. Über ein Feindo-

¹Ru(0001)-Kristall (\varnothing 6 mm, Dicke 1,5 mm, Fa. MATECK)

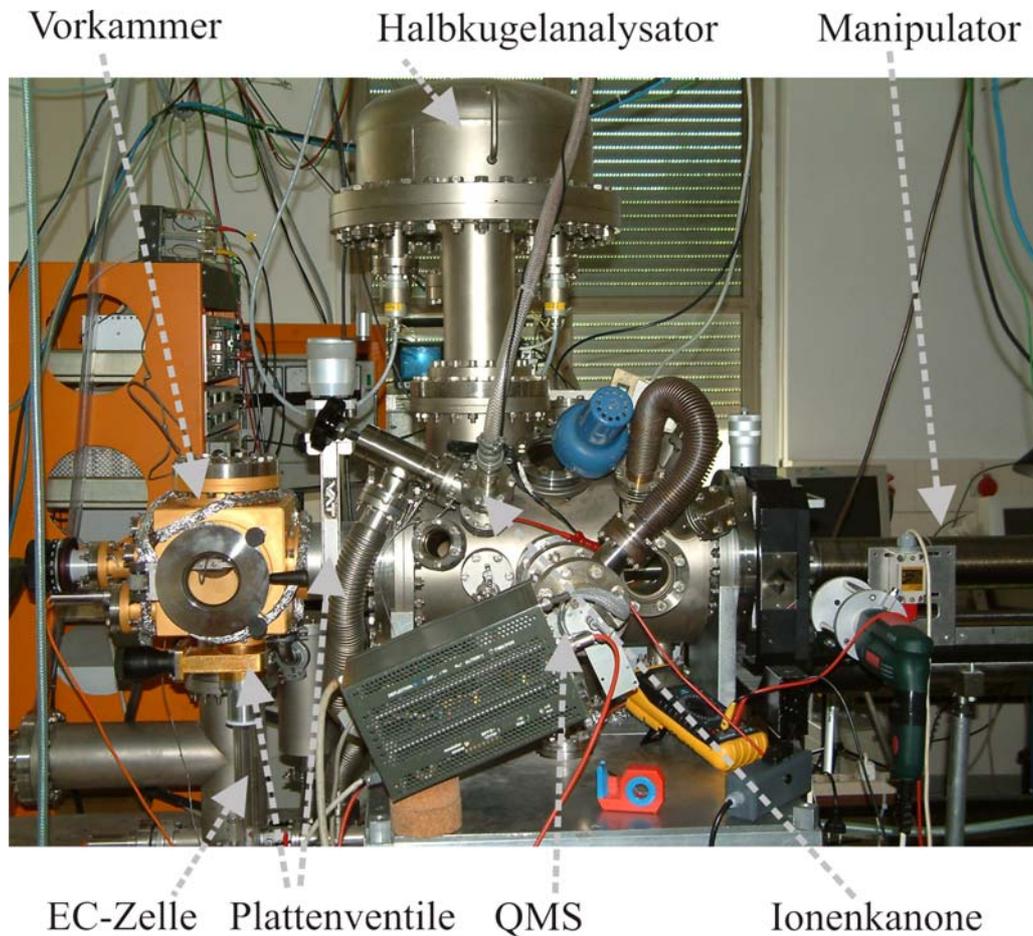


Abbildung 2.4: UHV-Transferapparatur

sierventil kann wahlweise Helium oder Argon in die Ionenkanone gelassen und dort ionisiert werden. Die Gaszufuhr erfolgt direkt in die Ionisationskammer der Ionenkanone. Die Ionenkanone dient dann entweder zusammen mit dem Analysator zur Ionenstreuungsspektroskopie oder zur Reinigung („Sputtern“) der Probenoberfläche.

In Abbildung (2.5 a) ist eine Skizze des Verdampferaufbaus dargestellt. Abbildung b zeigt ein Foto des Verdampfer mit allen Zuleitungen. Der eigentliche Verdampfer (vergrößerte Abbildungen 2.5 c und d) besteht aus einer doppelwandigen zylindrischen Hülse, durch die zur Kühlung entweder Wasser oder flüssiger Stickstoff gepumpt werden kann. Im Inneren dieser Hülse befindet sich ein gedrehter Wolframdraht, der direkt geheizt werden kann (Widerstandsheizung). In den gedrehten Wolframdraht lässt sich ein *Degussit*-Tiegel (der Firma *FRIATEC*) schieben, den man mit dem zu verdampfenden Material befüllt. Am unteren Ende des Tiegels können in einer Vertiefung Thermoelemente zur Temperaturkontrolle befestigt werden. Zur genaueren Dosierung kann die Öffnung des Verdampfers mittels eines sogenannten „Shutters“, der an einer Drehdurchführung befestigt ist, verschlossen werden. In der zweiten Ebene der Hauptkammer befindet sich das Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMS 112A), das sowohl zur Restgasanalyse (z.B. zum Auffinden eines Lecks an der Apparatur), als auch für die thermische Desorptionsspektroskopie (siehe Kapitel 3.2.4)

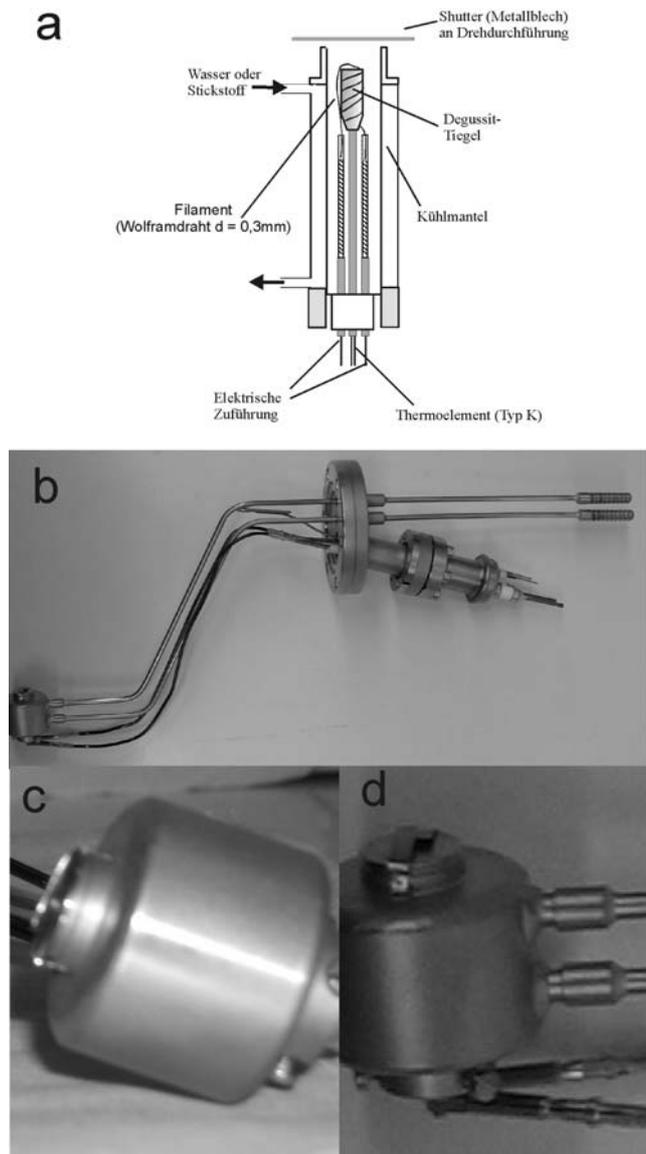


Abbildung 2.5: Der Verdampfer

eingesetzt wird.

In der dritten Ebene befindet sich die ErLEED-Optik (Specs, ErLEED 1000A), die zum Nachweis der Beugung niederenergetischer Elektronen verwendet wird (siehe Kapitel 3.2.2).

In der Hauptkammer herrscht ein Basisdruck von ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, der durch die Turbomolekularpumpe mit vorgelagerter Drehschieberpumpe (Edwards), einer Ionengeretterpumpe (Varian Model 911-5034) und einer Titansublimationspumpe (VG Typ ST22) erreicht wird.

Experimentelle Methoden

3.1 In-situ Untersuchungsmethoden

3.1.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV)¹ - auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet - dient der Charakterisierung der grundlegenden Eigenschaften eines elektrochemischen Systems.

Um die Vorgänge bei der zyklischen Voltammetrie besser zu verstehen sollte zuvor etwas genauer auf die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht eingegangen werden.

3.1.1.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Fast alle wichtigen elektrochemischen Prozesse finden in der sogenannten elektrochemischen Doppelschicht der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten statt. Daher besitzt die Doppelschicht eine fundamentale Bedeutung für die Elektrochemie. Die Doppelschicht entsteht, indem man eine Metallelektrode in Kontakt mit einer Elektrolytlösung bringt. Als Folge einer Differenz der elektrochemischen Potentiale der Atome der

¹engl. cyclic voltammetry

Metalloberfläche und der gelösten Ionen im Elektrolyten können sich Metallionen unter Abgabe von Elektronen von der Elektrode ablösen bzw. können Ionen aus der Lösung an der Elektrode adsorbieren und, wenn es sich wie in der vorliegenden Arbeit um Metallkationen handelt, zum Metall reduziert werden. Diese Reaktionen laufen solange ab, bis sich die elektrochemischen Potentiale der beiden Phasen (fest/flüssig) einander angeglichen haben. Die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolytinneren ist im Gleichgewicht durch die Nernst'sche Gleichung gegeben:

$$\Delta E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^+}}{a_{Me}} \quad (3.1)$$

E_0 = Standard-Redoxpotenzial gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)

R = Allgemeine Gaskonstante

F = Faraday-Konstante

a = Aktivität einer Spezies (hier des Metallkations bzw. des Metalls)

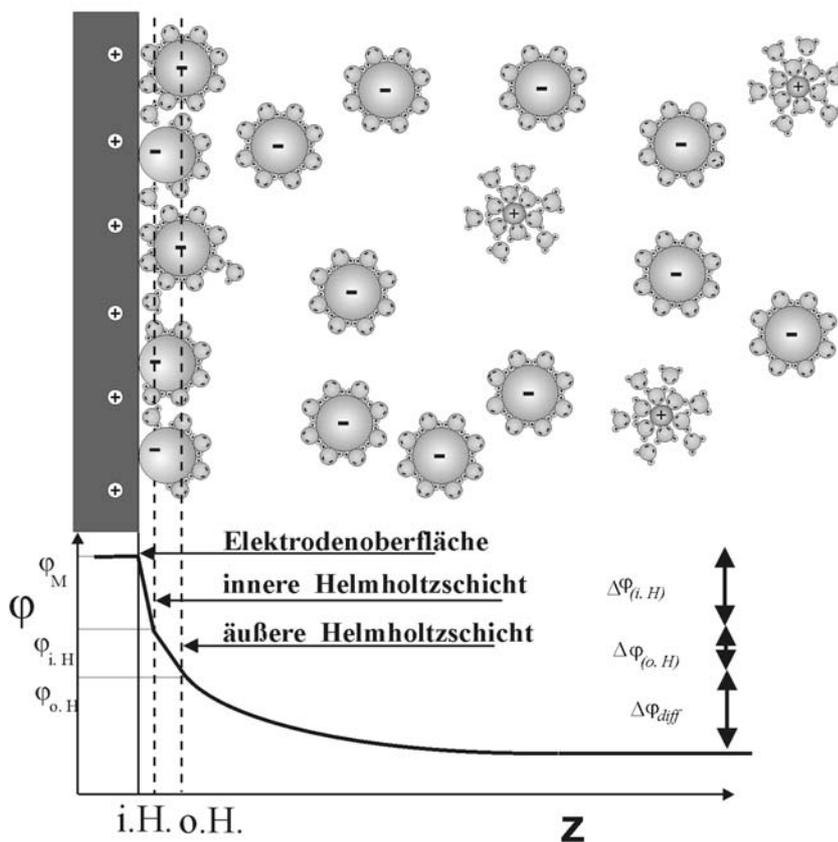


Abbildung 3.1: Struktur der elektrochemischen Doppelschicht nach Graham [14]

Bei der Angleichung der elektrochemischen Potentiale kommt es an der Metall-/Elektrolyt-Grenzfläche zum Aufbau einer Doppelschicht [15]. Direkt an der Metallelektrodenoberfläche lässt sich diese Ladungstrennung mit einem Plattenkondensator vergleichen. Dabei

spielt der Plattenabstand bzw. der Abstand der getrennten Ladungen eine wichtige Rolle, weil er die Größe des Potentialabfalls und damit die Stärke des elektrischen Feldes in der Doppelschicht bestimmt. Der Abstand ist stark abhängig von der Art der Ionen, ihrer Konzentration und ihren Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche. Hierbei lassen sich zwei Arten der Wechselwirkungen unterscheiden. Zum Ersten die Chemisorption, bei der die Moleküle ohne ihre Solvathülle spezifisch an der Oberfläche adsorbiert sind und eine chemische Bindung mit den Oberflächenatomen eingehen (z.B. elektrochemische Metallabscheidung auf einer Metalloberfläche). Und zum Zweiten die Physisorption, bei der die Ionen mit ihrer Solvathülle über schwächere elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden sind.

Ein typischer Fall spezifischer Anionenadsorption ist in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt. Ein Teil der Anionen in Lösung haben ihre Solvathülle abgestreift und sind in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Die Fläche, die im Abstand von etwa 0,3nm parallel zur Metalloberfläche durch die Ladungsschwerpunkte dieser Anionen verläuft, bezeichnet man dabei als innere Helmholtzschicht (i.H.). Zwischen ihr und der Oberfläche herrscht der stärkste Potentialabfall und damit eine sehr hohe elektrische Feldstärke (etwa $10^7 V/cm$) [15]. Der Potentialverlauf zwischen der Elektrodenoberfläche und der inneren Helmholtzschicht ist linear. Anionen, deren Hydrathülle noch vollständig erhalten ist, adsorbieren nichtspezifisch. Die Fläche durch die Ladungsschwerpunkte dieser Ionen wird als äußere Helmholtzschicht (o.H.) bezeichnet. Der Potentialabfall zwischen der inneren und der äußeren Helmholtzschicht ist ebenfalls linear, aber geringer als zwischen der Elektrodenoberfläche und der inneren Helmholtzschicht. An die äußere Helmholtzschicht schließt sich ein diffuser Bereich an, der einen exponentiellen Potentialverlauf aufweist und dessen Ausdehnung stark von der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten abhängt. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Kationenadsorption (z.B. Metallkationen), wobei natürlich die positiven und negativen Ladungen in Abbildung (3.1) vertauscht sind. Allerdings ist durch die hohe Ladungsdichte bei den Kationen die Aktivierungsenergie für das Abstreifen der Solvathülle recht hoch. Dieses von Graham (1947) entwickelte Modell der Doppelschicht basiert auf den Modellen der starren Doppelschicht von Helmholtz (1879) und dem der diffusen Doppelschicht von Gouy (1910) bzw. Chapman (1913). Die Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman wurden von Stern (1924) kombiniert und von Graham nochmals erweitert [16–18].

3.1.1.2 Unterpotentialabscheidung

Bei einigen Adsorbat/Substratsystemen ist es möglich, dass sich das Adsorbat (z.B. ein Metallkation), durch Reduktion der gelösten Ionen bei einem positiveren Potential als dem Nernstpotential abscheidet. Dies wird als Unterpotentialabscheidung (UPD)² bezeichnet [16, 18–20]. Dieser Effekt ist i.a. nur für die erste Lage des Adsorbats zu beobachten. Setzt man in die Gleichung (3.1) statt der Aktivität des Metalls a_{Me} die Aktivität der Monolage a_{ML} ein, so wird das Abscheidepotential positiver, wenn die Aktivität der Monolage geringer ist, als die Aktivität des Bulkmetalls a_{Me} . Dies lässt auf eine stärkere Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat als der Adsorbatatome untereinander schließen. Kolb et.al. [20] konnten für polykristalline Metallsubstrate die Unterpotentialverschiebung $\Delta E = E_{UPD} - E_0$ mit der Differenz der Austrittsarbeiten von Substrat und Adsorbat $\Delta\Phi = \Phi_{Sub} - \Phi_{Ad}$ korrelieren. Die Abscheidung weiterer Lagen auf der Monolage wird als Volumenabscheidung (OPD)³ bezeichnet.

3.1.1.3 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie erlaubt Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionen, bei denen ein Ladungstransfer durch die Elektrodengrenzfläche (elektrochemische Doppelschicht) auftritt. Da jedoch nur der makroskopische Stromfluss gemessen wird, ist sie nicht ionen- bzw. molekulspezifisch und es können sich überlagernde Prozesse nicht ausgeschlossen werden. Es kann aber durch die charakteristische Form der Voltammogramme ein reproduzierbarer Ausgangszustand des zu untersuchenden Systems sichergestellt werden.

Bei der zyklischen Voltammetrie wird das Elektrodenpotential mit einer fest gewählten Geschwindigkeit, der Vorschubgeschwindigkeit, zwischen zwei Umkehrpunkten zyklisch verändert. Der Strom durch die Arbeitselektrode (AE) wird dabei in einem resultierenden Strom-Potential-Diagramm (Dreiecksspannungsdiagramm) aufgezeichnet. Um eine Aufrauung der Oberfläche zu vermeiden, werden die Umkehrpotentiale so gewählt, dass das Potential der Arbeitselektrode zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung bzw. beginnender anodischer Auflösung variiert wird. Der Aufbau (siehe Abb. 3.2) besteht aus einer Dreielektrodenanordnung, einem Potentiostaten und einem Dreiecksspannungsgenerator. Zweck der Dreielektrodenanordnung ist es, den Potentialabfall zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten möglichst genau einstellen zu können, ohne dass der Spannungsabfall an der Gegenelektrode das Ergebnis verfälscht. Bei den in dieser Arbeit durch-

²engl. underpotential deposition

³engl. overpotential deposition bzw. bulk deposition

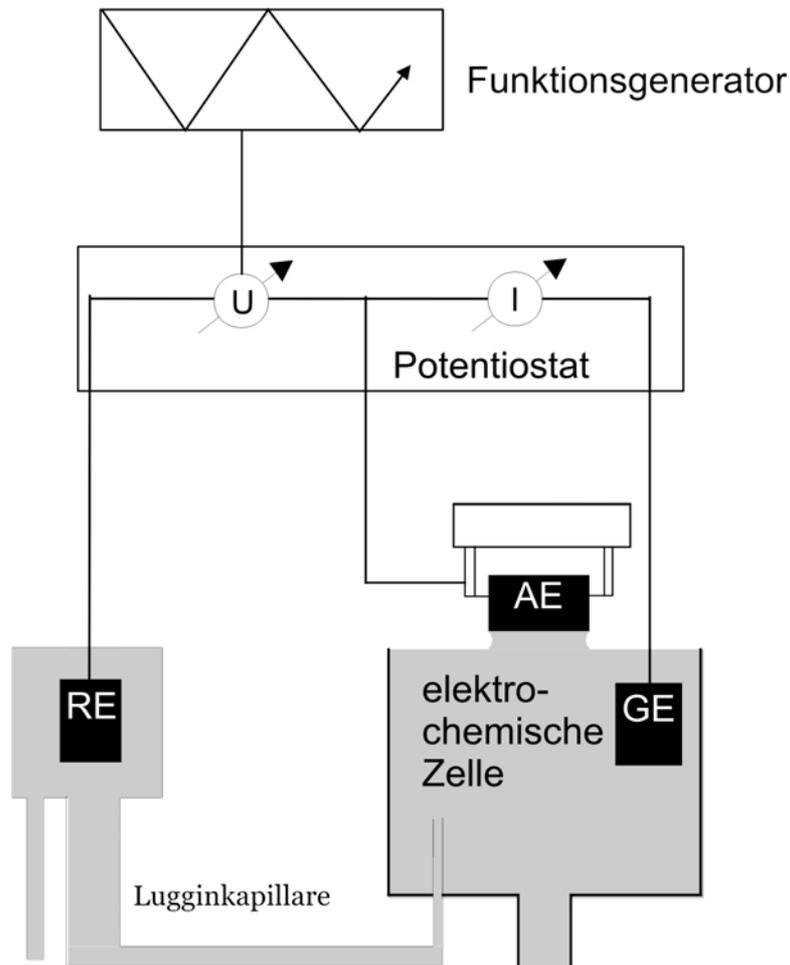


Abbildung 3.2: Skizze: Dreielektrodenanordnung, AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode

geführten Experimenten wurde jeweils eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) als Referenzelektrode (RE) eingesetzt. Sie besitzt ein konstantes Potential und sichert eine hohe Austauschstromdichte, wodurch gewährleistet wird, dass das Potential immer gegen einen konstanten Referenzwert gemessen wird. Arbeitselektrode und Referenzelektrode sind über einen hochohmigen Messkreis miteinander verbunden. Die Lugginkapillare dient dazu, den Fehler im Potential, der durch den Widerstand des Elektrolyten zwischen Arbeits- und Referenzelektrode entsteht, möglichst gering zu halten. Die Gegenelektrode (GE) schließt den Stromkreis mit der Arbeitselektrode. An ihr liegt aufgrund des Stromflusses kein kontrolliertes Potential an. Die Fläche der Gegenelektrode sollte in etwa der der Arbeitselektrode entsprechen, um den Stoffumsatz und damit einhergehende Konzentrationsdifferenzen im Elektrolyten zu minimieren. Die Gegenelektrode ist über einen niedrigohmigen Regelkreis mit der Arbeitselektrode verbunden.

Durch das Anlegen eines Potentials an die Arbeitselektrode wird dort eine Abgabe oder Aufnahme von Elektronen der elektrochemisch aktiven Substanzen des Elektrolyten induziert. Dies führt zu den beobachteten Stromwellen im Zyklovoltammogramm. Die Aufnahme eines Elektrons durch die Ionen in der Lösung (d.h. deren Reduktion) führt zu einem

kathodischen Strom, während die Abgabe eines Elektrons (d.h. die Oxidation) einen anodischen Strom auslöst.

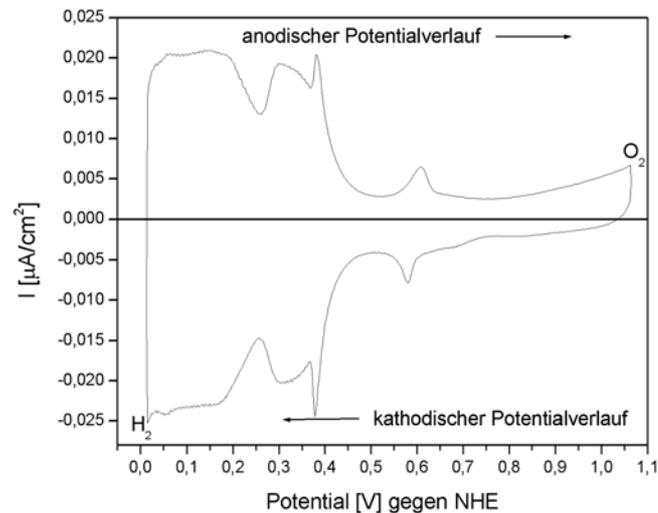


Abbildung 3.3: Zyklisches Voltammogramm einer reinen Platin(111)-Oberfläche in $5 \cdot 10^{-3}$ molarer Schwefelsäure; Vorschubsgeschwindigkeit 25mV/s [21]

Als Beispiel sei ein zyklisches Voltammogramm einer reinen Platin(111)-Oberfläche in $5 \cdot 10^{-3}$ molarer Schwefelsäure vorgestellt (Abbildung 3.3), wie es ähnlich auch in vielen Lehrbüchern zu finden ist [18,22]. Die Vorschubsgeschwindigkeit beträgt 25mV/s. Am äußersten linken Rand des Voltammogramms erkennt man bei fast null Volt noch gerade die einsetzende Wasserstoffentwicklung. Zwischen 0 und 0,2 Volt und zwischen 0,25 und 0,35V weist das CV zwei Peakssysteme, jeweils oberhalb und unterhalb der Null-Linie, auf. Daran anschließend ist bei etwa 0,4V sehr gut ein weiteres, recht schmales Peakpaar zu erkennen. Bei 0,55V treten nochmals schwächere reversible Peaks auf, während im darauf folgenden anodischen Bereich keine weiteren Signale zu finden sind. Das Peakpaar zwischen 0 und 0,2V kann der Wasserstoffadsorption bzw. -desorption, das weitere Peakssystem zwischen 0,25 und 0,4V einer Adsorption bzw. Desorption von Sulfatanionen zu geschrieben werden. Die für Platin(111) in schwefelsaurer Lösung charakteristischen Spitzen bei etwa 0,4V, der sogenannte „Butterfly“, wird dabei einem Unordnungs-/Ordnungsübergang der Adsorbatschicht zugeschrieben [23]. Zwischen 0,4 und 0,55V sieht man den sogenannten Doppelschichtbereich. In diesem Bereich ist die Elektrode adsorbatfrei. Der Stromfluss kommt hier nur durch die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht zustande (kapazitiver Strom). Das schwache Peakpaar bei 0,55V entspricht einer Hydroxidadsorption und -desorption. Da es sich gezeigt hat, dass beim „Zyklern“ im anodischen Bereich die Oberfläche des Einkristalls stark aufgeraut wird [24], werden die Messungen meist nicht weiter in den anodischen Potentialbereich ausgedehnt. Dort würde in diesem Beispiel oberhalb von 1,1V ein sehr steil ansteigendes Signal für die Sauerstoffentwicklung folgen.

3.1.1.4 Linearvoltammetrie

Die Linearvoltammetrie (LSV)⁴ ist sozusagen ein Teil der Zyklovoltammetrie. Daher lässt sich auch die gleiche Versuchsanordnung verwenden. Es wird allerdings nicht, wie bei der zyklischen Voltammetrie zwischen den Umkehrpotentialen gezykelt, sondern der Potentialbereich einmal in einer Richtung durchfahren. Je nachdem ob eine Oxidation oder Reduktion erfolgen soll, wird der vorgegebene Potentialbereich in anodischer oder kathodischer Richtung durchlaufen. Dies geschieht nachdem die Ionen aus der Elektrolytlösung für eine bestimmte Adsorptionsdauer (Eintauchzeit) bei einem vorher fest eingestellten Potential auf der Oberfläche adsorbiert wurden. Die Eintauchzeit lässt sich variieren und dadurch ergibt sich eine Schar von Voltammogrammen (siehe Kapitel 5.1.2) vergleichbar den TDS-Serien (siehe Kapitel 3.2.4). TDS-Serien werden auch bei unterschiedlicher Bedeckung nach unterschiedlicher Aufdampfzeiten aufgenommen. Natürlich lässt sich der Bedeckungsgrad der Probe für die LSV-Messungen außer durch die Eintauchzeiten auch durch das eingestellte Adsorptionspotential, sowie durch die Konzentration der Elektrolytlösung verändern. Nach der Adsorption der Ionen ist es ratsam die Lösung gegen den Grundelektrolyten auszutauschen, da sich in dem zunächst eingesetzten Elektrolyten noch Ionen befinden könnten, die das Ergebnis der LSV-Messung beeinflussen. Bei der Linearvoltammetrie im Grundelektrolyten findet normalerweise keine Readsorption der wieder in Lösung gegangenen Ionen statt.

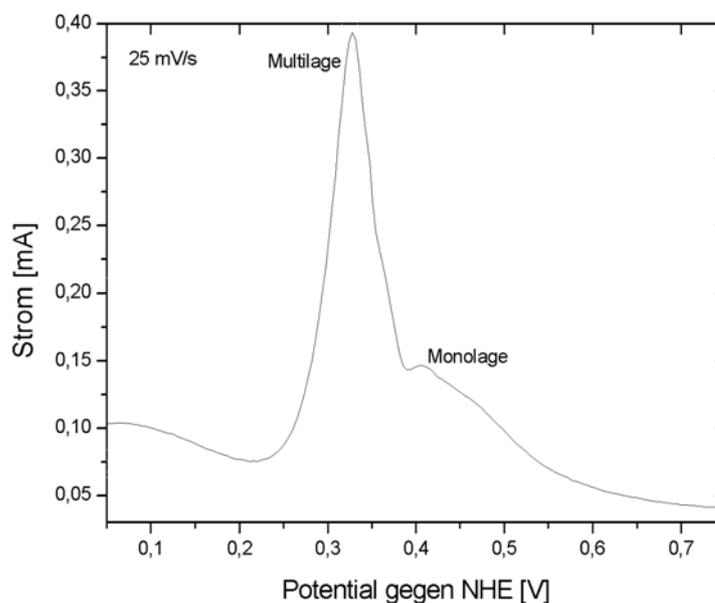


Abbildung 3.4: Linearvoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4}M$ $CuSO_4$ in $10^{-2}M$ $HClO_4$; Eintauchzeit 90sec. bei -0,1V

Abbildung (3.4) zeigt ein Beispiel für ein Linearvoltammogramm. Der Ruthenium(0001)-

⁴engl. linear sweep voltammography bzw. linear stripping voltammography

-Einkristall wurde dafür 90 Sekunden in eine 10^{-4} molare Kupfersulfatlösung in $10^{-2}M$ $HClO_4$ eingetaucht. Das Eintauchpotential betrug dabei $-0,1V$. Danach wurde der Elektrolyt ausgetauscht und die Messung in einer reinen 10^{-2} molaren Perchlorsäurelösung gestartet. Dabei wurde der Potentialbereich von $-0,1V$ in anodischer Richtung bis zu einem Potential von $+0,75V$ durchfahren. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug $25mV/s$. Man erkennt die beiden Signale für die Auflösung der Kupfermultilage bei $0,35V$ und der Kupfermonolage bei $0,41V$. Diese Messung läßt sich mit unterschiedlichen Eintauchzeiten und verschiedenen Konzentrationen der Kupfersulfatlösung wiederholen, wodurch sich dann eine Schar von Spektren für die Auswertung ergibt.

3.2 Untersuchungsmethoden im Ultrahochvakuum

3.2.1 Streuung niederenergetischer Ionen – LEIS

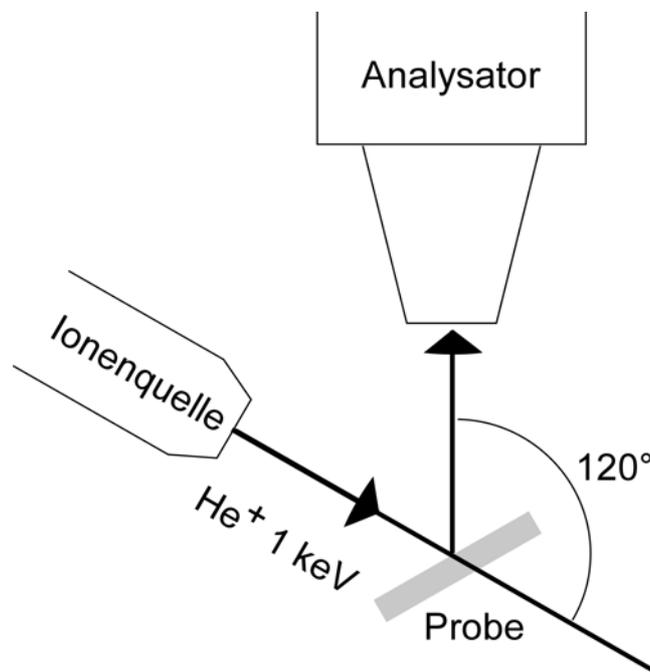


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von LEIS: Anordnung von Ionenquelle, Probe und Analysator [25]

Die Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS)⁵, die auch als Ionenstreuungsspektroskopie (ISS)⁶ bezeichnet wird, ist eine Methode, bei der im Gegensatz zur Röntgenphotonenspektroskopie (XPS; siehe Kapitel 3.2.3) nur die alleroberste Schicht der Probe analysiert wird. Dazu werden meist Edelgase verwendet. Diese werden in der Ionenkanone, die sonst zur Präparation der Oberfläche mittels Argonionen dient, durch Elektronenstoß ionisiert. Das Edelgas (wahlweise Helium oder Argon) wird bei der verwendeten UHV-Apparatur über

⁵engl. low energy ion scattering

⁶engl. ion scattering spectroscopy

ein Feindosierventil direkt in die Ionisationskammer der Ionenkanone geleitet. Die entstehenden Edelgasionen werden auf die Probe beschleunigt und dort elastisch gestreut. Die Primärenergie der Ionen beträgt üblicherweise 200-2000eV. In dieser Arbeit wurde die Primärenergie immer auf 1000eV eingestellt. Aus der Energie der zurückgestreuten Ionen kann mit Hilfe von Impuls- und Energiesatz auf die Masse der Atome auf der Probenoberfläche geschlossen werden. Dies lässt sich durch die klassische Stoßtheorie beschreiben, da die Wellenlänge von Ionenstrahlen sehr viel kleiner sind als die üblichen Gitterabstände im Festkörper.

Für die Energie E_f des gestreuten Ions gilt:

$$E_f = E_i \cdot \frac{\left(\cos \theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta}\right)^2}{(1 + A)^2} \quad (3.2)$$

E_i = Energie des stoßenden Ions vor dem Stoß mit der Oberfläche

θ = Streuwinkel (Richtungsänderung) des Projektils

$$A = \frac{m_T}{m_P}$$

m_T = Masse des gestoßenen Teilchens (Target)

m_P = Masse des stoßenden Ions (Projektile)

Zur Analyse dient der Halbkugelanalysator. Dabei ist die Polarität der angelegten Spannung im Analysator für den Nachweis der positiven Ionen zu wählen. Analysator und Ionenkanone sind in der verwendeten Apparatur in einem festen Winkel montiert. Dadurch ergibt sich in Formel (3.2) ein Gesamtstreuwinkel von $\theta = 120^\circ$. In Abbildung (3.5) ist dies schematisch wiedergegeben. Da bei festem Streuwinkel θ die Energie der gestreuten Ionen nur von dem Massenverhältnis von Target und Projektil abhängt, zeigt das Energiespektrum der gestreuten Ionen direkt die elementare Zusammensetzung der Probe an.

Es können nur Elemente erfasst werden, die schwerer sind als das verwendete Projektilion. Je größer der Massenunterschied zwischen Projektil und Oberflächenatom ist, desto schlechter wird das Massenaufklärungsvermögen (siehe Abb. 3.6). Dies kann unter Umständen einen Wechsel des zum Beschuss verwendeten Gases erforderlich machen. In manchen Fällen werden statt Edelgasen als Beschussgas auch Wasserstoff- oder Alkalimetallionen verwendet [26].

Bei LEIS-Messungen kann es auch zur Detektierung von Ionen kommen, die zweimal einen Streuprozess durchlaufen haben. Diese Mehrfachstreuung äußert sich durch weitere Signale im LEIS-Spektrum, die bei höherer kinetischer Energie auftreten. Die höhere Energie kommt dadurch zustande, dass der Energieverlust der primären Ionen bei kleineren Streuwinkeln geringer ist (siehe Abb. 3.7 und Formel 3.2). Diese Ionen streuen zweimal unter kleinerem

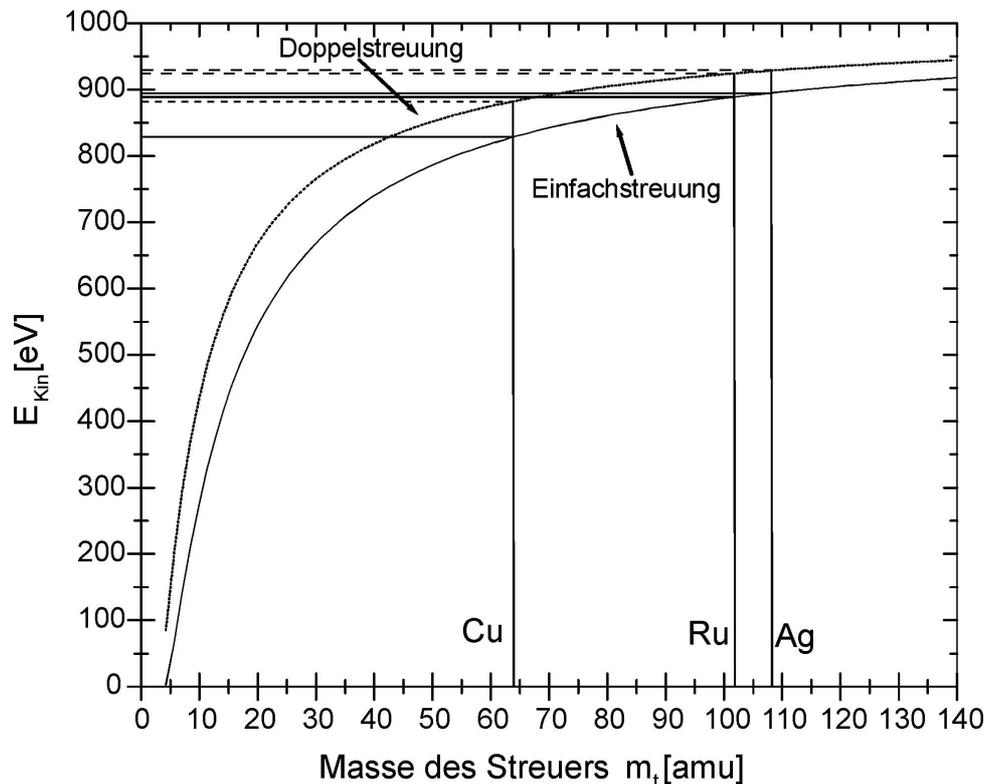


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Energie der gestreuten Ionen von der Masse der Targetatome (Streuwinkel von 120° ; Projektil: He^+ -Ionen mit einer Primärenergie von 1000 eV) [25]

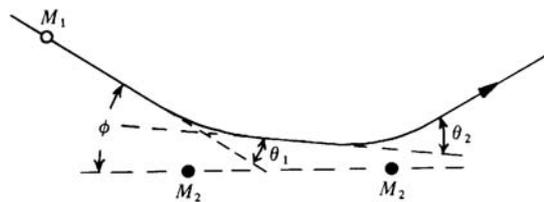


Abbildung 3.7: Schematische Abbildung einer Doppelstreuung [26]

Streuwinkel, woraus sich in der Summe wiederum der Gesamtstreuwinkel ergibt. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit einer Neutralisation der Ionen im Fall von Mehrfachstreuung durch die längere Verweildauer der Ionen in der Nähe der Oberfläche weitaus größer als bei Einfachstreuung. Deshalb ist die Intensität von Doppelstreu-Signalen i.a. geringer.

LEIS ist eine die Oberfläche zerstörende Methode, da die Oberflächenatome wie bei der Oberflächenpräparation („sputtern“) abgetragen werden. Dies bringt allerdings auch einen Vorteil mit sich. Durch die Abtragung der jeweils obersten Schicht wird die darunterliegende Atomlage sichtbar und auf diese Weise lassen sich Tiefenprofile der Probe erstellen. Dabei ist jedoch die unterschiedliche Abtragungsrate der einzelnen Elemente zu berücksichtigen. Verwendet man als Beschussgas Argon statt Helium ist der Abtragungseffekt wesentlich stärker ausgeprägt [27] und die sukzessive Erstellung eines Tiefenprofils weitaus schwieriger bzw. nicht mehr möglich. Beim Einsatz eines genau fokussierten Ionenstrahls lässt sich die Oberfläche der Probe sogar „abrastern“. Dies ist allerdings mit der an dieser Apparatur

verwendeten Ionenkanone nicht möglich.

3.2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen – LEED

Durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)⁷ lassen sich langreichweitige periodische Strukturen von Festkörperoberflächen untersuchen. Besitzt ein Adsorbat eine andere Periodizität als die Einkristalloberfläche, treten andere bzw. zusätzliche Strukturen im Beugungsbild auf. Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen ist eine große Oberflächensensitivität gegeben. LEED hat sich als eine der wichtigsten Techniken für die Untersuchung der Strukturen von Einkristalloberflächen etabliert.

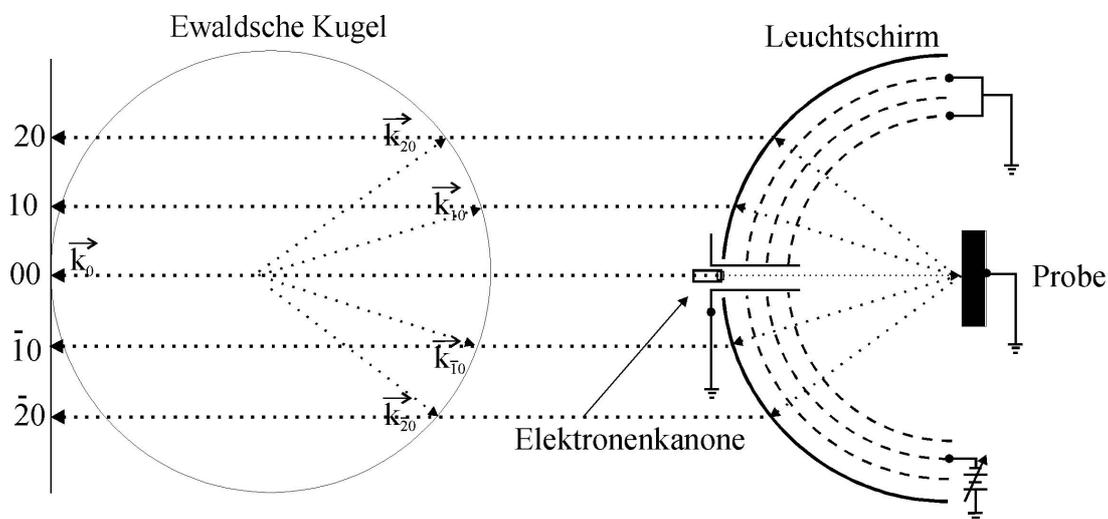


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung von LEED: LEED-Optik und Ewaldsche Kugel, \vec{k}_0, \vec{k}_{ij} = Wellenvektor von einfallendem und gebeugtem Elektronenstrahl

In der Elektronenkanone werden durch eine Glühkathode Elektronen erzeugt, die als monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche gelenkt werden. Dort werden die Elektronen elastisch gestreut und anschließend detektiert. Bei der an der Apparatur verwendeten LEED-Optik handelt es sich um eine 3-Gitter-LEED-Optik. Wie in der schematischen Zeichnung in Abbildung (3.8) gezeigt, erfolgt die Aufnahme des Beugungsmusters der gestreuten Elektronen mit Hilfe eines elektrostatischen Gittersystems, eines Leuchtschirms (Kollektor) und einer CCD-Kamera. In der Mitte des LEED-Schirms befindet sich die Elektronenkanone, die den monoenergetischen, parallelen Elektronenstrahl erzeugt. Zur Aufnahme eines LEED-Bildes wird die Probe so ausgerichtet, dass der Strahl senkrecht auf die Probenoberfläche fällt. Die 3-Gitteranordnung dient dazu, den Anteil inelastisch gestreuter Elektronen herauszufiltern. Die Elektronenkanone und das der Probe am nächsten gelegene

⁷engl. low energy electron diffraction

Gitter liegen auf demselben Potential. Die im Winkel α gestreuten Elektronen können sich dadurch zunächst ungehindert im feldfreien Raum bewegen. Das zweite Gitter liegt auf einem Retardierungspotential, das so auf die Primärenergie der Elektronen abgestimmt wird, dass nur die elastisch gestreuten Elektronen zwischen dem innersten und dem mittleren Gitter hindurchgelassen werden. Das dritte Gitter (dem Leuchtschirm am nächsten liegend) liegt wiederum auf demselben Potential wie die Probe. Nachdem die Elektronen das dritte Gitter passiert haben, besitzen sie wieder ihre ursprüngliche kinetische Energie. Zwischen dem letzten Gitter und dem mit einer fluoreszierenden Schicht überzogenen Leuchtschirm besteht eine Potentialdifferenz von etwas 4-6 kV, wodurch die Auftreffpunkte der stark beschleunigten Elektronen als Lichtflecken auf dem Leuchtschirm sichtbar werden. Diese Lichtpunkte können dann durch ein Fenster, das hinter dem Leuchtschirm angebracht ist, mit Hilfe der CCD-Kamera aufgenommen werden.

Die Energie der Elektronen (zwischen 20-300 eV) wird so gewählt, dass die de Broglie-Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände im Festkörper liegt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}} \quad (3.3)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum

p = Impuls der Elektronen

m_e = Masse der Elektronen

E_{kin} = Primärenergie der Elektronen (20-300 eV)

Nach de Broglie kann man sich die Elektronen als Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 in Ausbreitungsrichtung und der Wellenlänge λ vorstellen. Mit Hilfe des Braggschen Reflexionsgesetzes ergibt sich bei senkrechtem Einfall der Elektronen (durch Drehen der Probe verwirklicht) der Abstand der Netzebenen der Probenoberfläche zu:

$$2 \cdot d_{hk} \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda \quad (3.4)$$

α = Winkel eines gebeugten Strahls zur Oberflächennormalen

d_{hk} = Netzebenenabstand

n = Beugungsordnung

Durch Einsetzen der de Broglie Beziehung in Gleichung (3.4) ergibt sich der Zusammenhang zwischen Ablenkwinkel α und der Energie der einfallenden Elektronen:

$$\sin \alpha = \frac{n}{d_{hk} \cdot [nm]} \cdot \sqrt{\frac{1,5[eV]}{U[eV]}} \approx \frac{r}{l} \quad (3.5)$$

U = Elektronenenergie

r = Abstand der Reflexe zum 00-Reflex in der Mitte des Leuchtschirms

l = Abstand des Leuchtschirms zur Probe

Durch das Ausmessen der Reflexabstände lassen sich die Netzlinienabstände direkt bestimmen. Die Richtungen, in denen Intensitätsmaxima für die Beugung der Elektronenwellen auftreten, sind dabei durch die Laue-Bedingung gegeben, welche besagt, dass für konstruktive Interferenz die Wellenvektoren ein Element des reziproken Gitters sein müssen. Also ist das aufgenommene LEED-Bild eine Abbildung des reziproken Gitters der Kristalloberfläche. Die Beugung der Elektronen lässt sich im reziproken Raum durch die sogenannte Ewaldkonstruktion anschaulich darstellen (siehe Abb. 3.8) [28]. Die Lage der Beugungsreflexe ergibt sich aus den Schnittpunkten der Kugel mit den Vektoren des reziproken Gitters. Da man senkrecht zur Probenoberfläche eine Periodizität ausschließt, kann der reziproke Gittervektor senkrecht zur Oberfläche jeden Wert annehmen. Dadurch erhält man im reziproken Raum „Stangen“ senkrecht zur Kristalloberfläche, und das zu beobachtende Beugungsbild ergibt sich als eine zweidimensionale Projektion der Schnittpunkte längs dieser Stangen (auf dem Leuchtschirm).

3.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – XPS

Mit Hilfe der Röntgen-Photonenspektroskopie (XPS) ⁸ lassen sich Informationen über die Zusammensetzung von Oberflächen und den Bindungszustand der Oberflächenatome erhalten. Dabei wirkt Röntgenstrahlung erheblich weniger zerstörend als der Beschuss mit Elektronen oder gar Ionen.

Bei der Photonenspektroskopie wird der von Einstein entdeckte Photoeffekt ausgenutzt [29]. Beim Photoeffekt wird ein Photon mit der Energie $h\nu$ auf eine Oberfläche geschossen. Beim Eindringen kommt es zu Wechselwirkungen mit einem Elektron eines Atoms, dass die gesamte Photonenenergie absorbiert. Dieses Elektron ist danach in der Lage den Festkörper zu verlassen, falls die Energie des Photons größer war als die Bindungsenergie E_b^F des Elektrons. Aus der kinetischen Energie des Elektrons lassen sich Rückschlüsse auf den Bindungszustand und die Art des Oberflächenatoms, aus dem dieses Elektron stammt, ziehen. Für die

⁸Röntgen(engl. X-Ray)-Photoelektronenspektroskopie

kinetische Energie des Elektrons gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_b^F - \phi_s \quad (3.6)$$

$h\nu$ = Energie der anregenden Photonen

E_b^F = Bindungsenergie der emittierten Elektronen bezüglich des Fermi-niveaus

ϕ_s = Austrittsarbeit der Probe

Je nach Primärenergie der Photonen wird zwischen UPS⁹ (Energie der Photonen $h\nu < 150 \text{ eV} = \lambda > 8,3 \text{ nm}$) und XPS unterschieden. Als Photonenquelle werden für UPS üblicherweise Gasentladungslampen und für XPS Röntgenröhren verwendet. Bei der Röntgenröhre setzt man als Anodenmaterial Magnesium und Aluminium ein. Diese erzeugen K_α -Strahlungen mit Energien von 1253,6 eV für Magnesium bzw. 1486,6 eV für Aluminium. Durch diese Anregungsenergien werden Elektronen aus den Rumpfniveaus der Oberflächenatome emittiert. Die Bindungsenergien dieser Rumpfelektronen sind elementspezifisch, wodurch sich die Röntgenphotonenspektroskopie für die Elementaranalyse von Oberflächen nutzen lässt (ESCA)¹⁰. Mit Hilfe des Halbkugelanalysators wird die Zahl der emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie gemessen. Das resultierende Spektrum zeigt dann die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie. Analysator und Probe sind leitend miteinander verbunden, dadurch sind deren Fermi-niveaus gekoppelt und die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer hängt nur von der Austrittsarbeit des Spektrometers und nicht der der Probe ab (siehe Abbildung 3.9) [26, 28, 30]. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E'_{kin} = E_{kin} - (\phi_{sp} - \phi_s) = h\nu - E_b^F - \phi_{sp} \quad (3.7)$$

E'_{kin} = kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer

ϕ_{sp} = Austrittsarbeit des Spektrometers

ϕ_s = Austrittsarbeit der Probe

Bei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Oberflächenatome tritt die sogenannte chemische Verschiebung auf. Mit zunehmendem Oxidationszustand des Oberflächenatoms verringert sich die Valenzelektronendichte, was zu einer höheren effektiven Kernladungszahl und damit einhergehend zu einer höheren Bindungsenergie der Rumpfelektronen führt. Verringert sich der Oxidationszustand bewirkt dies umgekehrt eine Erhöhung

⁹Ultraviolett-Photonelektronenspektroskopie

¹⁰engl. electron spectroscopy for chemical analysis

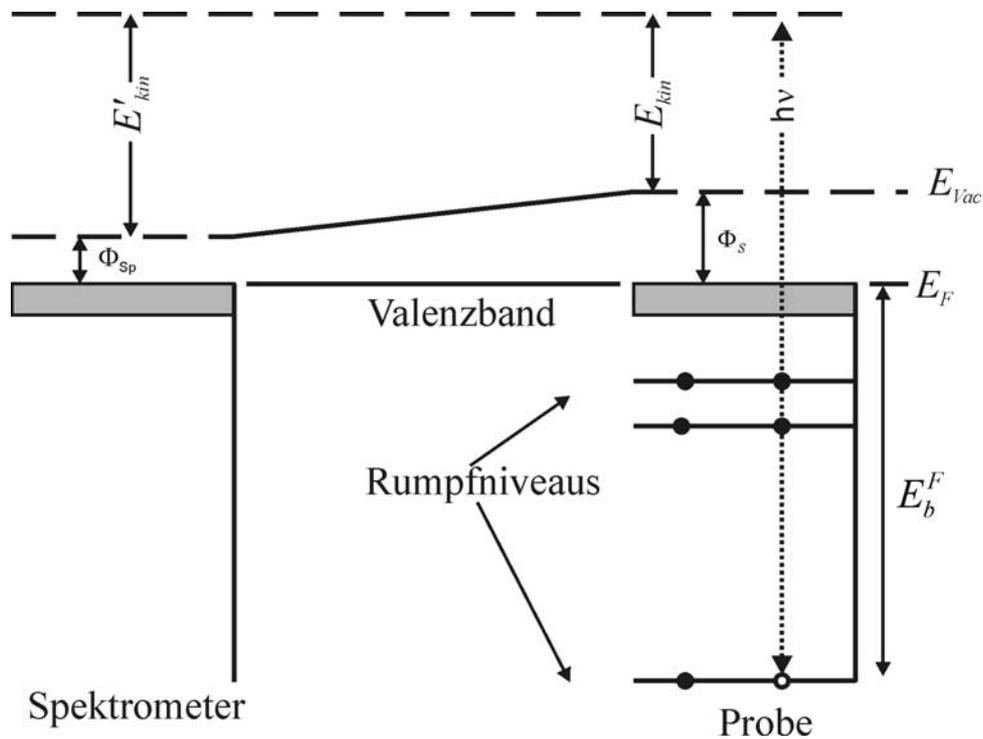


Abbildung 3.9: Energieschema des XPS-Prozesses (nach [31])

der Valenzelektronendichte und dementsprechend sind die Rumpfelektronen weniger stark gebunden. Die chemische Verschiebung kann bis zu ca. 10 eV betragen [51].

3.2.3.1 Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung (Surface Core Level Shift)

Für die Photoelektronenspektroskopie kann als Strahlungsquelle weiterhin Synchrotronstrahlung genutzt werden. Bei Verwendung dieser Strahlung lassen sich Linienverschiebungen von bis zu ca. 0,1 eV auflösen. Dies ist eine um ein Vielfaches bessere Auflösung als sie mit einer herkömmlichen Röntgenröhre als Strahlungsquelle erreicht werden kann (Auflösung nur etwa 1eV). Aufgrund dieser Tatsache lässt sich mit Synchrotronstrahlung auch der sogenannte surface core level shift (SCLS) auflösen. Dabei handelt es sich um die Differenz in der Energie, die benötigt wird, ein Rumpfelektron aus demselben Quantenzustand entweder von einem Oberflächenatom oder einem Atom in tieferen Lagen des Kristalls abzulösen [32]. Es gilt folgende Gleichung:

$$\Delta E_{S,B} = E_B^S - E_B^B \quad (3.8)$$

$\Delta E_{S,B}$ = Surface Core Level Shift

E_B^S = Bindungsenergie des Elektrons im Oberflächenatom (S = surface)

E_B^B = Bindungsenergie des entsprechenden Elektrons im Bulkatom (B = bulk)

Eine höhere kinetische Energie des Rumpfelektrons beim Verlassen des Atoms bedeutet eine niedrigere Bindungsenergie, da die Anregungsenergie der Röntgenstrahlung immer gleich ist. Dadurch ergeben sich für unterschiedlich stark gebundene Rumpfelektronen in verschiedenen Atomlagen unterschiedliche Peaklagen im XP-Spektrum.

$$\Delta E_{kin} = h \cdot \nu - \Delta E_{S,B} \quad (3.9)$$

Ein Grund für die chemische Verschiebung zwischen den Rumpfelektronen von Oberflächen- und Bulkatom ist die Änderung der Koordinationszahl an der Oberfläche des Festkörpers. Diese Veränderung der geometrischen Struktur der Oberflächenatome im Vergleich zu den Bulkatomen bringt natürlich auch eine Änderung der elektronischen Struktur (Besetzung von Elektronenzuständen) der Oberflächenatome mit sich. Weitere Gründe sind z.B. unterschiedliche Relaxationseffekte und der Einfluss von Adsorbaten. Diese und weitere Effekte, die bei der chemischen Verschiebung eine Rolle spielen sind in der Literatur [30,33–35] ausführlich beschrieben.

3.2.3.2 Austrittsenergieänderung $\Delta\phi$

Um ein Elektron aus dem Valenzband eines Metalls an das Vakuumniveau zu befördern, benötigt man einen Energiebetrag, der vom jeweiligen Element und der Oberflächenorientierung abhängt. Das Elektron muss bei diesem Vorgang Arbeit gegen das Oberflächenpotential verrichten. Deshalb wird die erforderliche Energie auch Austrittsarbeit genannt. Man geht formal von einer Temperatur $T = 0K$ aus, wodurch der Ausgangszustand des Elektrons mit dem Fermi-Niveau übereinstimmt. Die Austrittsarbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

1. Einer Energiebarriere innerhalb des Festkörpers beim Übergang des Elektrons vom Festkörperinneren an die Oberfläche (Volumenanteil).
2. Einer Energiebarriere an der Oberfläche des Festkörpers, die beim Übergang des Elektrons von der Oberfläche ins Vakuum überwunden werden muss (Oberflächenanteil).

Adsorbate beeinflussen die Austrittsarbeit da sie mit den Oberflächenatomen wechselwirken und somit deren elektronische Eigenschaften verändern. Dadurch ändert sich auch der Oberflächenanteil der Austrittsarbeit. Man kann dies veranschaulichen, indem man jedem Adsorbatatom bzw. Molekül ein Dipolmoment zuordnet, das aus einem induzierten Ladungstransfer durch die Bindung an die Oberfläche resultiert. Dabei werden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen vernachlässigt. Es ergibt sich eine Austrittsenergieänderung $\Delta\phi$, bei der der Beitrag jedes Adsorbateilchens gleich groß ist. Je nach Orientierung des Dipolmoments kann es zu einer Zunahme oder Abnahme der Austrittsarbeit kom-

men. So erhält man Informationen über die Richtung des Ladungstransfers zwischen Adsorbatteilchen und Oberflächenatomen. Die Helmholtz-Gleichung [36] formuliert die Austritts-arbeitsänderung pro Flächeneinheit:

$$\Delta\phi = -4 \cdot \pi \cdot e \cdot p \cdot N_F \quad (3.10)$$

$\Delta\phi$ = Austritts-arbeitsänderung

p = Dipolmoment des adsorbierten Teilchens

N_F = Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Flächeneinheit

e = Elementarladung

Es gibt mehrere Möglichkeiten die Austritts-arbeitsänderung zu messen:

Adsorbatinduzierte Austritts-arbeitsänderungen können mittels UPS-Messungen bestimmt werden. Dabei lässt sich die Verschiebung der sogenannten Abrißkante, an der die Intensität im UP-Spektrum auf Null abfällt, gleich der Austritts-arbeitsänderung setzen. Dies ist zulässig, da UP-Spektren auf die Fermikante normiert werden ($E_{Fermi} = 0eV$).

Austritts-arbeitsänderungen lassen sich mittels einer Kelvinsonde bestimmen. Die Funktionsweise der Kelvinsonde soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter erläutert werden. Dafür sei auf die Literatur verwiesen (siehe [40]).

Des weiteren ist die Messungen von Austritts-arbeitsdifferenzen mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie an adsorbiertem Xenon (PAX) als lokaler Austritts-arbeitssonde möglich [37–39].

3.2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie – TDS

Mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS)¹¹ kann man Informationen über die Bindungsstärke und die Aktivierungsenergie der Desorption von Adsorbaten erhalten. Dabei lässt man zunächst eine bestimmte Dosis eines Gases auf der Probenoberfläche adsorbieren. Diese Begasung kann auch durch Einleiten des Dampfes einer Flüssigkeit über ein Feindosierventil oder durch Verdampfen eines Feststoffes (z.B. eines Metalls) in einem Verdampfer erfolgen. Manchmal ist es erforderlich, die Probe zu kühlen, damit eine Adsorption an der Probenoberfläche überhaupt stattfindet und die Adsorbatmoleküle nicht spontan wieder desorbieren. Dem Adsorbat auf der Oberfläche wird anschließend durch Heizen der Probe soviel thermische Energie zugeführt, dass die Adsorbatteilchen wieder von der Probenoberfläche desorbieren. Mit Hilfe eines Massenspektrometers (QMS), das auf die

¹¹engl. temperature programmed desorption (TPD)

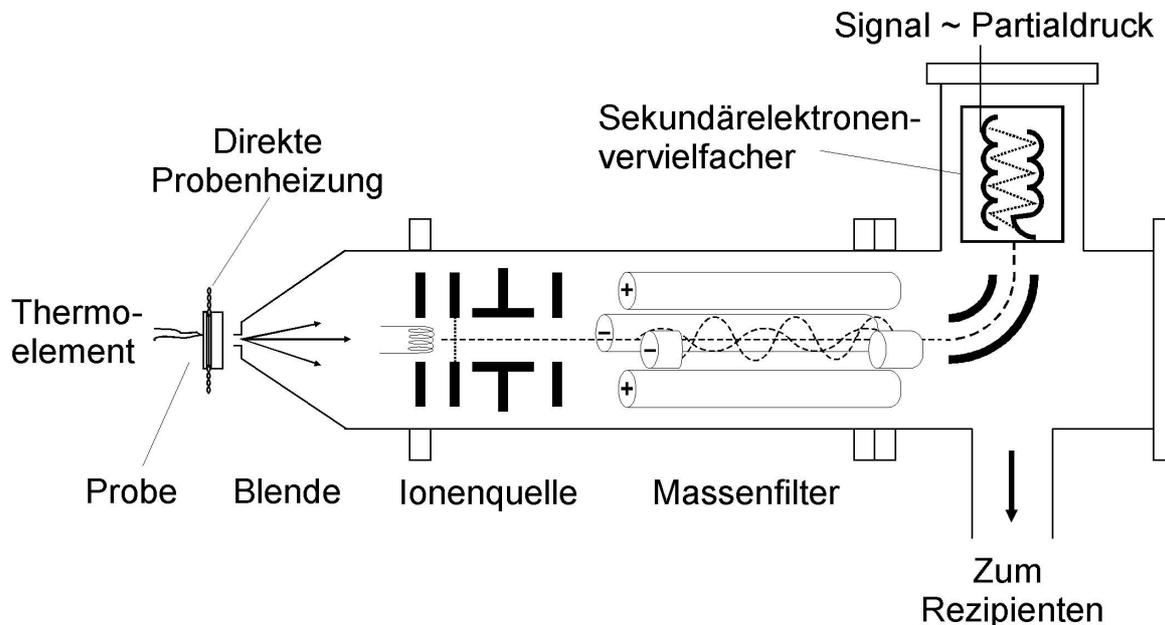


Abbildung 3.10: Querschnitt des Quadrupolmassenspektrometers

Masse des Adsorbats (oder falls erforderlich seiner Zerfallsprodukte) eingestellt ist, wird der Anstieg der Anzahl der desorbierenden Teilchen verfolgt. Dieser wird dann als Desorptionsrate als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die Probe wird vor der Messung direkt vor die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers gefahren, damit ausschließlich die von der Probenoberfläche desorbierten Atome oder Moleküle detektiert werden. Eine schematische Zeichnung des Quadrupolmassenspektrometers mit der Probenpositionierung ist in Abbildung (3.10) dargestellt. Um auswertbare Spektren zu erhalten, sollte eine lineare, reproduzierbare Aufheizrampe (Heizrate) gewählt werden. Außerdem sollte die Ultrahochvakuumapparatur eine hohe Pumpgeschwindigkeit aufweisen, damit während der TDS-Messung keine Readsorption der desorbierten Teilchen einsetzt, was eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge hätte. Die Messung wird mit unterschiedlichen Anfangsbedeckungen an Adsorbateilchen wiederholt. Dadurch erhält man eine Schar von TD-Spektren, die dann, wie weiter unten näher erläutert, ausgewertet werden kann.

Die Desorption lässt sich mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung, in der ein Arrhenius-Ansatz verwendet wird und die für einen 1-Stufen-Mechanismus $[A_{ads} \rightarrow A_{des}]$ gilt, beschreiben:

$$\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right) = \Theta^n \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T}} \quad (3.11)$$

Θ = Oberflächenbedeckung

ν = präexponentieller Faktor (Frequenzfaktor)

n = Desorptionsordnung

ΔE_{Des} = Aktivierungsenergie der Desorption

Durch Logarithmieren erhält man folgende Form der Gleichung (3.11).

$$\ln \left(-\frac{d\Theta}{dt} \right) = n \cdot \ln \Theta + \ln \nu - \frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T} \quad (3.12)$$

Die Aktivierungsenergie der Desorption ΔE_{Des} kann als Bindungsenergie der Adsorbate zum Substrat aufgefaßt werden und gibt Auskunft über die Stärke der Bindung zwischen den Adsorbat- und Substratatomten. Der präexponentielle Faktor (Frequenzfaktor) liegt typischerweise in der Größenordnung von 10^{13} Hz [41].

Durch Einführung der linearen Heizrate $\beta = \frac{dT}{dt}$ in die Polanyi-Wigner-Gleichung kann man durch Substitution die Ableitung nach der Zeit eliminieren und erhält Gleichung (3.11) in folgender Form:

$$\left(-\frac{d\Theta}{dT} \right) = \frac{1}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T}} \quad (3.13)$$

3.2.4.1 Auswertemethoden für TD-Spektren

Zur Auswertung von TD-Spektren gibt es eine Vielzahl von Auswerteverfahren. Es gibt die Auswertung nach Redhead [42], nach King [43], nach Habenschaden und Küppers [44], nach Falconer und Madix [45], um nur die Wichtigsten zu nennen. Alle diese Auswertemethoden beruhen auf der Polanyi-Wigner-Gleichung (3.11). Die Methoden nach Falconer und Madix, Redhead und King werden im Folgenden noch genauer ausgeführt. Diese und weitere Methoden sind noch ausführlicher in der Literatur beschrieben [46,47].

3.2.4.2 Auswertung nach Redhead

Bei der Methode nach Redhead müssen zunächst die Aktivierungsenergie der Desorption ΔE_{Des} und der Frequenzfaktor ν als bedeckungsunabhängig angenommen werden [48]. Außerdem muss die Heizrate β konstant sein und sowohl die Reaktionsordnung n als auch der Frequenzfaktor ν vorgegeben werden. Aus der Bedingung, dass für das Desorptionsmaximum $\frac{d^2\Theta}{dt^2} = 0$ gilt, erhält man aus Gleichung (3.11):

$$\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T_m} = \ln \left(\frac{n \cdot \Theta^{n-1} \cdot \nu \cdot T_m}{\beta} \right) - \ln \left(\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T_m} \right) \quad (3.14)$$

T_m = Temperatur des Desorptionsmaximums

β = Heizrate

Die Heizrate wird vor den TD-Experimenten an dem PID-Regler (Eurotherm) eingestellt. Die Temperatur des Desorptionsmaximums kann aus den TD-Spektren ausgelesen werden.

Für eine Desorption 1. Ordnung vereinfacht sich Gleichung (3.14) zu:

$$\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T_m} = \ln \left(\frac{\nu \cdot T_m}{\beta} \right) - \ln \left(\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T_m} \right) \quad (3.15)$$

Dabei ist T_m für verschiedene Anfangsbedeckungen konstant (siehe Abbildung 3.11). Für einen Bereich $10^{13} \left[\frac{1}{K} \right] \geq \frac{\nu}{\beta} \geq 10^8 \left[\frac{1}{K} \right]$ macht Redhead folgende Abschätzung [42]:

$\ln \left(\frac{\Delta E_{Des}}{R \cdot T_m} \right) \approx 3,64$, damit erhält man aus Gleichung (3.15):

$$\Delta E_{Des} = R \cdot T_m \cdot \left[\ln \left(\frac{\nu \cdot T_m}{\beta} \right) - 3,64 \right] \quad (3.16)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass nahezu ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie der Desorption ΔE_{Des} und der Temperatur des Desorptionsmaximums T_m besteht.

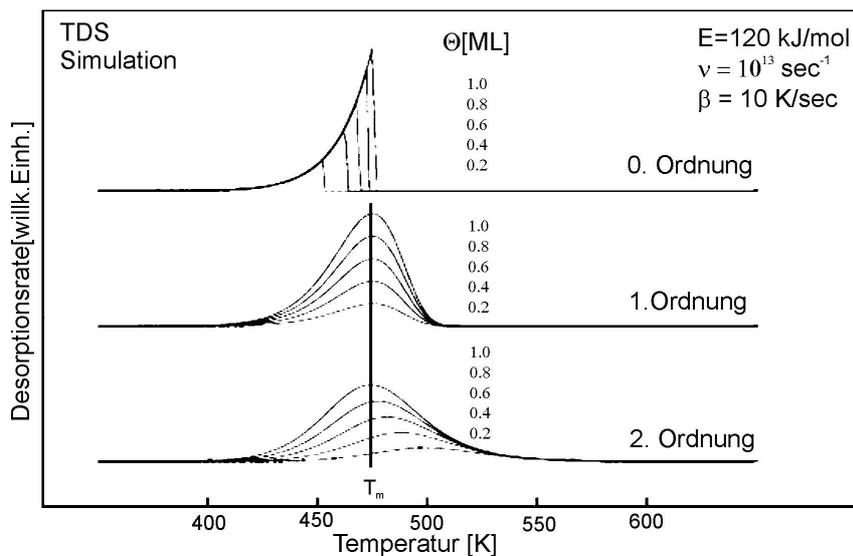


Abbildung 3.11: Peakform der TD-Spektren in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Desorptionsordnung [49]

In Abbildung (3.11) sind TD-Spektrenscharen für verschiedene Desorptionsordnungen

(0., 1. und 2. Ordnung) dargestellt. Die TD-Spektren mit unterschiedlichen Desorptionsordnungen besitzen auch unterschiedliche Formen, anhand derer auf die Desorptionsordnung der eigenen TD-Spektren geschlossen werden kann.

Bei der Desorption nullter Ordnung ($n=0$) zeigen alle TD-Spektren die gleiche exponentiell verlaufende Anstiegsflanke zu Beginn der Desorption. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt sich das Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen. Die Unabhängigkeit der Desorptionsrate von der jeweiligen Anfangsbedeckung lässt sich durch ein Phasengleichgewicht zwischen einem desorbierenden Zustand und einem Reservoir erklären, aus dem bis zur völligen Verdampfung (bei der Temperatur T_{max}) immer weiter Adsorbatatome bzw. -moleküle nachgeliefert werden [50]. Je höher die Anfangsbedeckung war, desto höher wird dementsprechend auch T_{max} . Diese Form der TD-Spektren findet sich vielfach in der Desorption von Multilagenn wieder.

Die TD-Spektren bei einer Desorption erster Ordnung ($n=1$) besitzen am Maximum alle in etwa die gleiche Desorptionstemperatur, unabhängig von der Anfangsbedeckung. Die Intensität der Signale steigt natürlich mit zunehmender Bedeckung an. Die Peakform ist unsymmetrisch.

Bei der Desorption zweiter Ordnung verschiebt sich das Desorptionsmaximum mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Dies ist zum Beispiel bei der Rekombination von dissoziativ adsorbierten Molekülen der Fall (H_2 -Desorption von Metalloberflächen). Steigt die Bedeckung, so wird die Wahrscheinlichkeit der Bindungsbildung zwischen den dissoziierten Molekülfragmenten, durch deren höhere Anzahl auf der Oberfläche, größer, und die zur Rekombination benötigte Temperatur sinkt.

3.2.4.3 Auswertung nach King

Sowohl für die Auswertung nach King, als auch für die Methode nach Falconer und Madix (siehe unten), wird als Basis die logarithmierte Form der Polanyi-Wigner-Gleichung (siehe Gleichung 3.12) verwendet.

Für die Auswertung ist eine Schar von TD-Spektren mit unterschiedlichen Anfangsbedeckungen notwendig. Es werden zuerst für feste Restbedeckungen der TD-Spektren (Integration von der Hochtemperaturseite bis zur vorgegebenen Restbedeckung) die Wertepaare für die Desorptionsrate $-\frac{d\Theta}{dt}$ und die zugehörige Temperatur T entnommen. Diese werden anschließend in einer Arrhenius-Auftragung $\ln\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ bezüglich der jeweiligen Restbedeckung dargestellt und man erhält die sogenannten Isosteren. Dabei ergibt sich bei jeder festen Restbedeckung nach Gleichung (3.12) eine Gerade mit der Steigung $-\frac{\Delta E_{Des.}}{R}$. Kennt man die Reaktionsordnung n , so lässt sich aus dem y-Achsenabschnitt der Frequenz-

faktor ν berechnen. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass maximal so viele Wertepaare herangezogen werden können, wie TD-Kurven vorhanden sind. Bei hohen Restbedeckungen fallen zudem alle TD-Spektren mit niedrigerer Anfangsbedeckung heraus, wodurch dann für die Arrheniusgerade nur noch wenige Wertepaare übrig bleiben. Werden allerdings zu niedrige Restbedeckungen gewählt, liegen die meisten Wertepaare im Bereich der Abstiegsflanke der TD-Spektren, wo die Auswirkung von Messfehlern im Allgemeinen am größten ist.

3.2.4.4 Auswertung nach Falconer und Madix

Bei dieser Methode wird wieder Gleichung (3.12) verwendet. Im Gegensatz zur Auswertung nach King, wird hier zunächst zu einer festen Temperatur $\ln\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right)$ gegen $\ln\Theta$ aufgetragen und man erhält Isothermen. Die Desorptionsordnung n lässt sich aus der Steigung der Geraden ermitteln. Werden nun Schnitte bei konstanter Restbedeckung in diese Auftragung gelegt, so erhält man als Schnittpunkte Wertepaare für die Desorptionsrate $-\frac{d\Theta}{dt}$ und die Temperatur T . Damit lassen sich wie bei King wiederum Isosteren darstellen. Der Vorteil gegenüber der Methode nach King liegt darin, dass durch die Ermittlung der Isothermen beliebig viele TD-Kurven interpoliert werden können, die dann für die Erstellung der Isosteren dienen. Dadurch erhöht sich die Anzahl der Punkte für die Arrheniusauftragung der Isosteren erheblich.

Charakterisierung der Ruthenium(0001)-Oberfläche

Ruthenium ist ein Metall der achten Nebengruppe und besitzt eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp). Die (0001)-Ebenen weisen eine Stapelfolge ABAB auf. Der Abstand zwischen zwei gleichwertigen Ebenen beträgt 4,28 Å. Daraus resultiert die Höhe einer monoatomaren Stufe von 2,14 Å. Der Abstand der nächsten Nachbarn innerhalb einer Ebene beträgt 2,71 Å.

4.1 Die Probenpräparation

Die Ruthenium-Einkristalloberfläche wird bei einem Argondruck von etwa $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar 45 Minuten mit Argonionen beschossen („gesputtert“). Die kinetische Energie der Argonionen beträgt 1keV. Durch den Beschuss werden die obersten Schichten der Kristalloberfläche langsam abgetragen. Defekte, die bei diesem Vorgang entstehen, werden ausgeheilt, indem man die Probe anschließend 10 Minuten bei einer Probentemperatur von 1250K im UHV tempert. Danach lässt man die Probe auf etwa 900K abkühlen und dosiert über ein Feindosierventil Sauerstoff in die Hauptkammer bis ein Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht ist. Durch dieses sogenannte „Rösten“ werden Kohlenstoffverunreinigungen als CO_2 von der Oberfläche entfernt. Nachdem die Oberfläche 5 Minuten „geröstet“ wurde, wird sie für eine Minute auf eine Temperatur von 1500 Kelvin erhitzt, um den restlichen auf der Oberfläche verbliebenen Sauerstoff zu desorbieren. Diese Präparationsschritte werden solange wiederholt, bis die Rutheniumoberfläche frei von Kontaminationen ist. Zur Überprüfung

der Sauberkeit der Oberfläche und das Fehlen von Defektstellen lassen sich an der verwendeten Apparatur LEED-, XPS- und LEIS-Experimente durchführen. Diese Messungen werden vor jedem eigentlichen Experiment durchgeführt. Somit wird eine reine Oberfläche und die Reproduzierbarkeit der einzelnen Experimente gewährleistet. Außerdem lassen sich nach dem Transfer der Probe in die elektrochemische Zelle Zyklovoltammogramme¹ in reinem Grundelektrolyten (in dieser Arbeit ausschließlich 10^{-2} molare Perchlorsäure) aufnehmen. Dadurch wird abermals die Reinheit der Oberfläche und die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Experimente überprüft. Aus diesem Grund wird vor jeder elektrochemischen Messung mindestens ein Zyklovoltammogramm in reiner Perchlorsäure aufgenommen und mit den vorherigen Voltammogrammen bzw. der Literatur verglichen.

In der Kammerbeschreibung (siehe Kapitel 2.1.2) wurde schon auf den Verdampfer eingegangen. Während der ersten Messungen hat sich allerdings herausgestellt, dass der Tiegel für die in dieser Arbeit verwendeten, zu verdampfenden Metalle (Kupfer, Silber, Gold) nicht immer geeignet war, da der Wolframdraht viel zu stark erhitzt werden musste, um selbst kleinere Mengen der Metalle zu verdampfen. Deshalb wurden die ultrareinen Metalldrähte (Silber, Kupfer, Gold) direkt um den Wolframdraht gewickelt. Dies hatte den Vorteil, dass auch größere Mengen des jeweiligen Metalls in kürzerer Zeit aufgedampft werden konnten und der Druck in der Kammer nicht durch die Erwärmung des Verdampfers an sich erhöht wurde. Da nun aber die Thermolemente nicht mehr am Verdampfer befestigt werden konnten, musste die Bedampfungsdauer anhand des vorgegebenen Stroms und der Druckerhöhung in der Hauptkammer ermittelt werden.

4.2 Charakterisierung mit LEED, XPS und LEIS

Abbildung (4.1) zeigt ein LEED-Bild, das nach der Präparation der Ruthenium(0001)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 60eV aufgenommen wurde. Hier sind sechs scharfe Reflexe zu erkennen, die eine hexagonale Symmetrie ergeben. In der Mitte des Beugungsbildes ist ein weißer Kreis zu sehen. Dabei handelt es sich um die Elektronenkanone der LEED-Apparatur, die den mittleren Reflex (0,0-Reflex) des Beugungsbildes überdeckt. Ruthenium ist sehr empfindlich gegenüber Sauerstoffverunreinigungen. Schon geringe Mengen Sauerstoff würden durch eine Überstruktur im LEED-Bild sichtbar. Daher kann man schon anhand des Beugungsbildes davon ausgehen, dass der präparierte Einkristall frei von Kontaminationen ist.

Mittels LEIS-Experimenten lässt sich ebenfalls die Reinheit der Probenoberfläche bestäti-

¹im weiteren Verlauf auch als Voltammogramme bzw. CV's bezeichnet

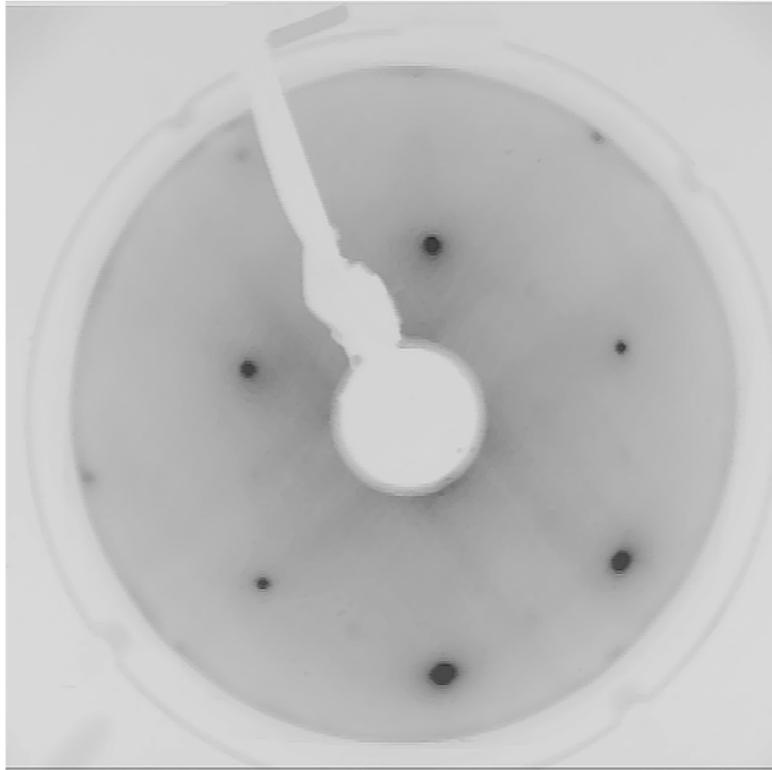


Abbildung 4.1: LEED-Aufnahme der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

gen. In Abbildung (4.2) ist ein LEIS-Spektrum gezeigt. Das Signal bei 890eV entspricht dem Element Ruthenium (siehe Abbildung 3.6). An der linken Flanke des Rutheniumsignals ist bei 834eV ein weiteres schwaches Signal zu erkennen. Dieses stammt vom Kupfer des Probenblocks, auf den der Rutheniumeinkristall montiert ist. Da der Ionenstrahl für die LEIS-Messungen schräg auf die Probe auftrifft und der Durchmesser des Ionenstrahls etwas größer zu sein scheint als der Durchmesser des Einkristalls, wird immer auch der Kupferprobenblock mitdetektiert. Dieses Signal besitzt jedoch durch den veränderten Streuwinkel nicht die selbe kinetische Energie wie auf der Rutheniumoberfläche abgeschiedenes Kupfer. Deshalb wirkt sich dieses Signal nicht weiter störend auf die LEIS-Experimente aus. Signale von anderen Elementen, die von Verunreinigungen herrühren könnten, sind in diesem Spektrum nicht zu erkennen. Bei allen LEIS-Messungen dieser Arbeit wurden Heliumionen einer Primärenergie von 1000eV verwendet.

Auch lässt sich mit Hilfe der Röntgen-Photonenspektroskopie die Sauberkeit der Probenoberfläche nachweisen. In den Abbildungen (4.3) und (4.4) sind die XP-Spektren der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche zu sehen. Abbildung (4.3) zeigt ein Übersichtsspektrum des ganzen Energiebereiches der Bindungsenergien von 0 bis 1000eV. Durch Vergleich mit der Literatur [51] lassen sich die einzelnen Signale den verschiedenen Elektronenniveaus zuordnen. Durch die Wahl eines kleineren Energiebereiches und einer Erhöhung der Anzahl der Scans, die sich dann zum entgültigen Spektrum aufaddieren, werden die einzelnen Signale noch besser aufgelöst. Dies ist in den Messungen zu den Abbildungen (4.4) geschehen.

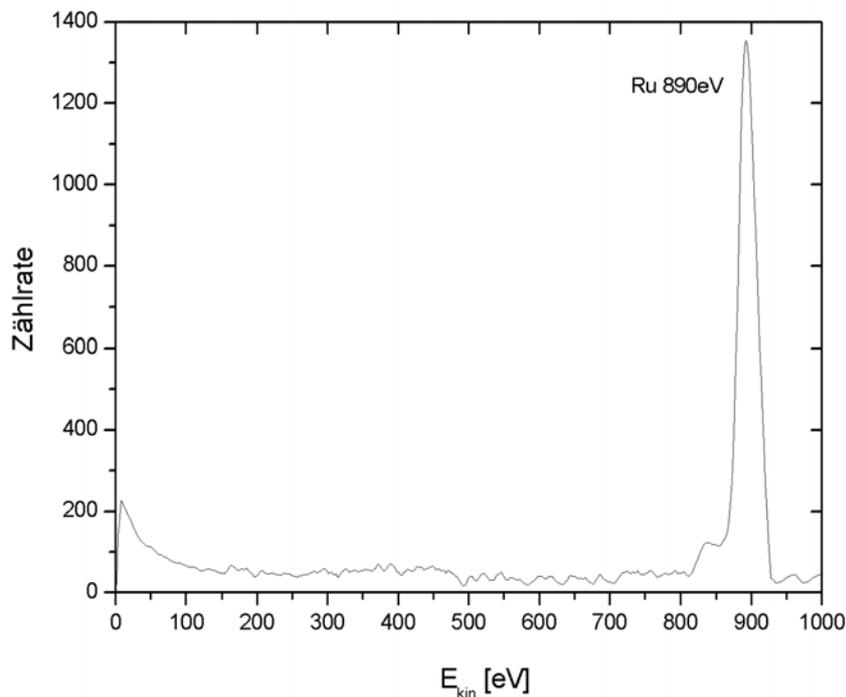


Abbildung 4.2: Ionenstreuungsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

Bei 43eV ist das 4p-Orbital des Rutheniums zu erkennen (Abbildung 4.4 a). Das $3d_{5/2}$ - und das $3d_{3/2}$ -Orbital sind in Abbildung (4.4 c) bei 280 bzw. 284eV sichtbar. Außerdem sind noch das $3p_{3/2}$ - und das $3p_{1/2}$ -Orbital in Abbildung (4.4 d) vorhanden. In Abbildung (4.4 a) sind zusätzlich noch zwei schwache Signale bei 22 und 24eV zu erkennen. Diese beiden Peaks entsprechen dem $4f_{7/2}$ - bzw. dem $4f_{5/2}$ -Orbital des Tantal. Da der Röntgenstrahl schräg auf die Probe auftrifft, wird der Tantaldraht, mit dem der Einkristall eingespannt ist, ebenfalls detektiert. Da diese beiden Peaks jedoch die stärksten Signale des Tantal sind, werden weitere Orbitale dieses Elementes durch Rauschen überlagert. Mehr Signale sind in den XP-Spektren nicht zu erkennen, was wiederum auf die Sauberkeit der Probenoberfläche schließen lässt. Alle Spektren wurden mit Aluminium $K\alpha$ -Strahlung (1486,6eV) aufgenommen.

Da der Zeitaufwand für die LEIS- und XPS-Messungen verhältnismäßig hoch ist und die glatte Kristalloberfläche bei diesen Experimenten auch wieder aufgeraut wird, wurden LEIS- und XP-Spektren schon am Vortag der eigentlichen Experimente durchgeführt. Der Einkristall wurde dann am darauf folgenden Tag der Messungen nochmals einem Präparationszyklus unterworfen und anschließend nur nochmals mit LEED auf seine Sauberkeit überprüft.

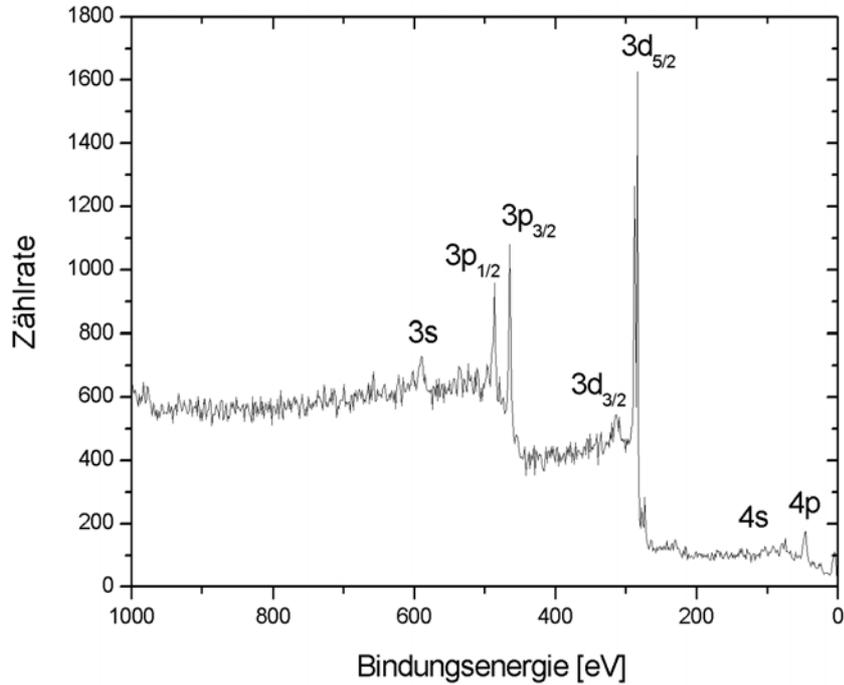


Abbildung 4.3: XP-Übersichtsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

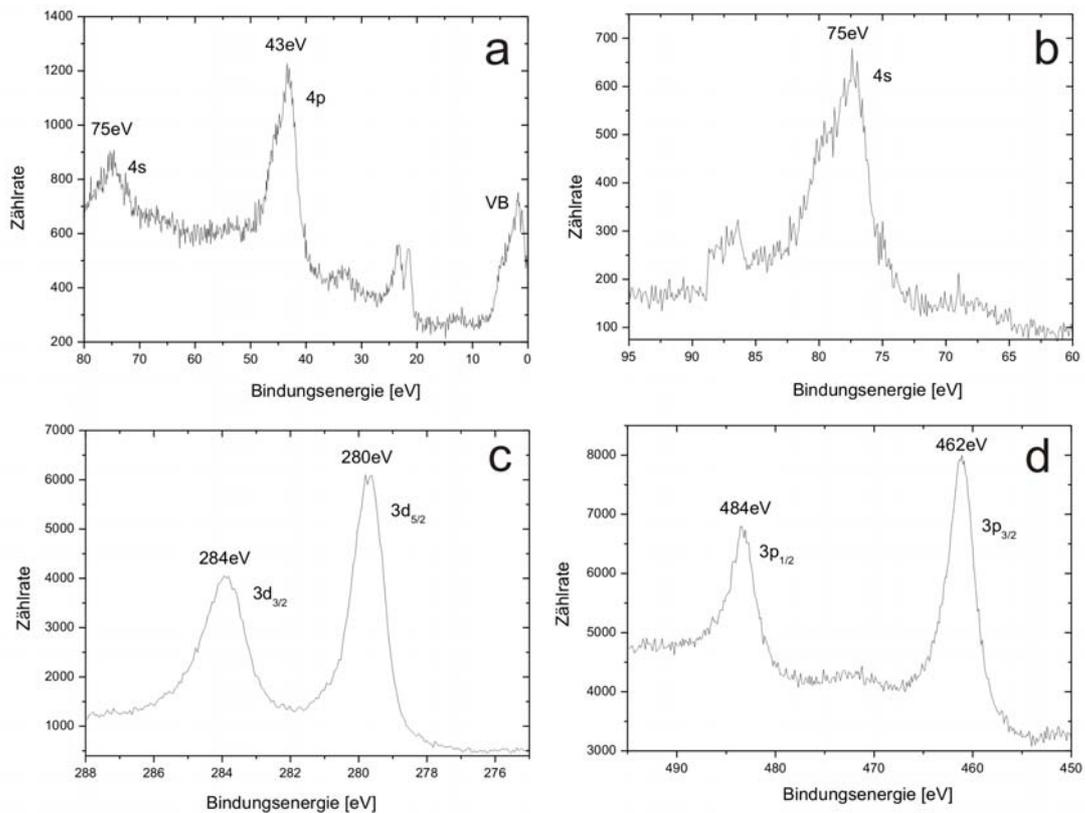


Abbildung 4.4: XP-Spektren der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

4.3 Charakterisierung in Perchlorsäure

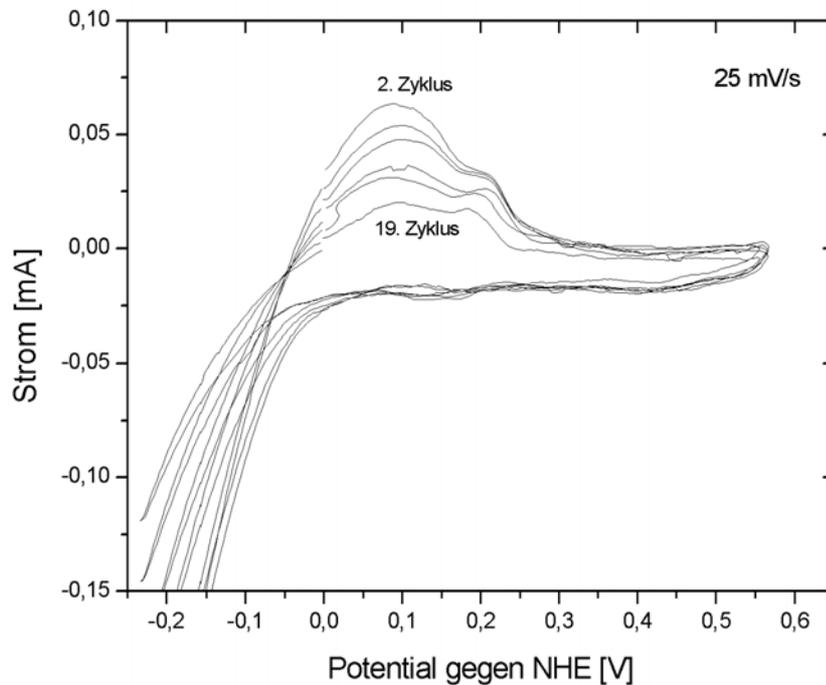


Abbildung 4.5: Zyklovoltammogramm der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche in 10^{-2} molarer Perchlorsäure

Nach dem Transfer des präparierten und geprüften Einkristalls lassen sich in der Vorkammer Zyklovoltammogramme in 10^{-2} molarer Perchlorsäure ($HClO_4$) aufnehmen. Dies ist in Abbildung (4.5) dargestellt. Man erkennt einen Peak bei 0,1V und ein weiteres, schwächeres Signal bei etwa 0,21V. Beide Signale nehmen mit zunehmender Anzahl an Zyklen ab. Währenddessen nimmt auch die Wasserstoffentwicklung, die bei etwa -0,05V einsetzt, stark ab. In dieser Arbeit konnte leider nicht geklärt werden, was während des Zykelns in Perchlorsäure auf der Rutheniumoberfläche passiert. LEIS-Messungen, die durchgeführt wurden, nachdem der Kristall bei verschiedenen Potentialen aus der $HClO_4$ -Lösung gezogen und ins UHV transferiert wurde, brachten keine brauchbaren Ergebnisse. Die Signale in den LEIS-Spektren waren sehr verbreitert und ließen keine Zuordnung zu verschiedenen Elementen zu.

Colom et al. [52] sprechen von einer Reduktion des Perchlorats auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche. Allerdings soll dies nur bei Vorschubgeschwindigkeiten, kleiner als 10mV/s und hohen Perchlorsäurekonzentrationen (1M $HClO_4$) geschehen. Die Vorschubgeschwindigkeit bei den vorliegenden Messungen betrug jedoch immer 25mV/s und die Konzentration der Perchlorsäure lag bei 10^{-2} Mol pro Liter.

Lin et al. [53,54] ordnen das Signal bei ca. 0,1V (-0,1V gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode) der Wasserstoffdesorption zu. Allerdings ist in ihrem Zyklovoltammogramm ebenfalls ein

gut sichtbarer Peak für die Wasserstoffadsorption enthalten, der hier nicht auftritt bzw. nicht zu erkennen ist. Dieser Adsorptionspeak verändert sich, wenn der Potentialbereich bis auf Werte größer als 0,4V gegen Ag/AgCl (entspricht NHE + 0,2223V) ausgedehnt wird. Dies bewirkt laut Lin et al. die zusätzliche Adsorption einer Sauerstoffspezies auf der Rutheniumoberfläche. Von einer Veränderung des Wasserstoffdesorptionspeaks ist jedoch nichts vermerkt. Auch in den CV's ist dies nicht zu erkennen.

Wie in den noch folgenden Zyklovoltammogrammen dieser Arbeit zu sehen ist, scheint das in Abbildung (4.5) gezeigte Phänomen jedoch keinerlei Einfluss auf die Adsorption bzw. Desorption der Metallionen zu haben. In den folgenden Voltammogrammen, die Elektrolytlösungen mit zusätzlichen Metallionen enthalten, ist zu sehen, dass die Ströme, die in der reinen Perchlorsäure auftreten, im Vergleich sehr gering und teilweise nicht mehr zu erkennen sind. Außerdem sind die Signale im kathodischen Potentialverlauf immer sehr viel schwächer, als die entsprechenden Peaks im anodischen Potentialrücklauf. Allerdings muss in dem in Abbildung (4.5) gezeigten Voltammogramm eine Wasserstoffadsorption erfolgen, da sonst logischerweise an der Elektrode kein Wasserstoff entwickelt würde. Es wäre natürlich auch möglich, dass der Wasserstoffadsorptionspeak von dem Signal der einsetzenden Wasserstoffentwicklung überlagert bzw. verdeckt wird. Auch könnte aufgrund der Aufrauung der Oberfläche durch das Zykeln in Perchlorsäure die Wasserstoffentwicklung mit zunehmender Zahl der Zyklen gehemmt werden. Dies wäre jedoch nicht weiter von Bedeutung für die folgenden Experimente, da die Voltammogramme jeweils an der relativ frisch präparierten Einkristalloberfläche aufgenommen wurden. Durch den Vergleich des Zyklovoltammogramms mit denen von Lin et al. [53,54] lässt sich jedoch zweifelsfrei sagen, dass in den hier vorliegenden CV's kein Sauerstoff in der Elektrolytlösung vorhanden war. Die Elektrolytlösungen für die jeweiligen Messungen dieser Arbeit wurden vor jedem elektrochemischen Experiment mehrere Stunden mit Argon(5.0) durchspült, um Sauerstoff, der in den Lösungen gebunden sein konnte, zu entfernen. Sauerstoff erzeugt in den Zyklovoltammogrammen von Perchlorsäure auf Ruthenium(0001) bei Lin et al. ein Peakpaar zwischen 0,2 und 0,3V (gegen Ag/AgCl). Diese relativ starken Signale müssten bei Anwesenheit von Sauerstoff in den Voltammogrammen in Abbildung (4.5) bei etwa 0,4 bis 0,5V (gegen NHE) auftreten. Da jedoch bei diesen Potentialen nur der Stromfluss des Doppelschichtbereichs zu sehen ist, kann man eine Kontamination mit Sauerstoff ausschließen.

Kupfer auf Ruthenium(0001)

Das Element Kupfer ist ein Metall der ersten Nebengruppe. Es besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die (111)-Ebenen weisen eine Stapelfolge ABCABC auf. Der Abstand der nächsten Nachbarn innerhalb einer Ebene beträgt 2,55 Å. Die Höhe einer monoatomaren Stufe beträgt 2,08 Å. Aus den Gitterkonstanten von Kupfer und Ruthenium ergibt sich zwischen beiden eine signifikante Gitterfehlانpassung von etwa 6% [66,74], wobei Kupfer den kleineren Atomradius besitzt.

5.1 Elektrochemische Experimente

Nachdem die Ruthenium-Einkristalloberfläche präpariert¹ und negativ auf Verunreinigungen getestet wurde, kann sie in die Vorkammer transferiert werden. Die Vorkammer lässt sich dann mit Argon belüften und die Experimente in der elektrochemischen Zelle können durchgeführt werden. Für alle elektrochemischen Messungen wurde Perchlorsäure (70 %ig, suprapur, *FirmaMerck*) und deionisiertes Wasser (18,2MΩ, *Millipore*) verwendet. Für alle Messungen wurde die Perchlorsäure bis zu einer Konzentration von 10⁻² Mol pro Liter verdünnt. Anschließend ließen sich die Metallsalze in dem Grundelektrolyten lösen und diese reinen Elektrolyte für Zyklovoltammogramme einsetzen.

¹mehrere Zyklen: 45min. sputtern; 10min. tempern bei 1250K; 5min. bei 900K unter Sauerstoffatmosphäre rösten; 1min. flashen auf 1500K

5.1.1 Zyklische Voltammetrie in Kupfersulfatlösung

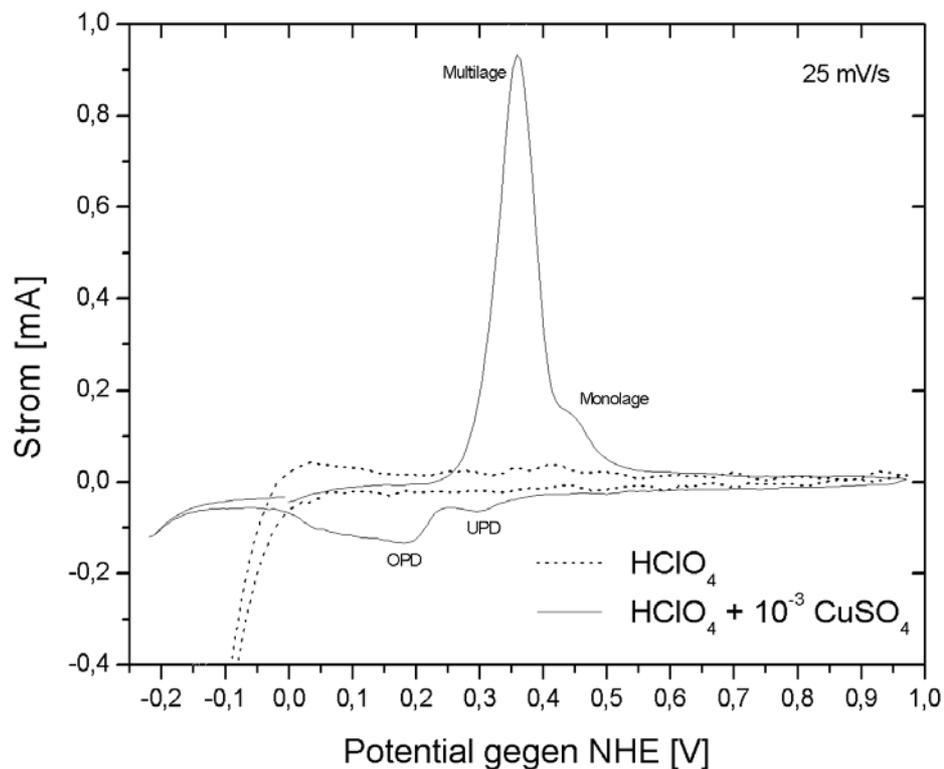


Abbildung 5.1: Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-3} M CuSO_4$ in $10^{-2} M HClO_4$

Als erstes wird ein zyklisches Voltammogramm mit der reinen 10^{-2} molaren Perchlorsäure und anschließend eines mit einer Elektrolytlösung, die $10^{-2} M HClO_4$ und $10^{-3} M$ Kupfersulfat ($CuSO_4$) enthält, aufgezeichnet (Abbildung 5.1). Im CV mit dem Adsorbat in der Elektrolytlösung erkennt man im kathodischen Potentialverlauf zwei Signale. Der Peak bei etwa 0,3V kann der Unterpotential- und der bei 0,2V der Volumenabscheidung von Kupfer zugeordnet werden. Die Wasserstoffentwicklung ist im Gegensatz zum Voltammogramm in reiner Perchlorsäure unterdrückt und setzt erst bei niedrigeren Potentialen ein. Dass der Strom für die OPD überhaupt zurück geht und nicht mit negativer werdendem Potential immer mehr zunimmt (es würden mit negativer werdendem Potential immer größere Mengen Kupfer abgeschieden), ist auf Diffusionseffekte und die geringe Kupfersulfatkonzentration in der Lösung zurückzuführen. D.h. die Kupferionen gelangen nicht mit ausreichender Geschwindigkeit an die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. Daher verarmt die Elektrolytlösung in diesem Bereich an Cu-Ionen und der Stromfluss nimmt ab. Im Rücklauf, dem anodischen Potentialverlauf, ist ein Signal das bei etwa 0,25V einsetzt und sein Maximum bei 0,35V hat, zu erkennen. Das Signal weist außerdem eine Schulter bei 0,45V auf. Das hohe Signal bei 0,35V kann der Desorption der Multilage des Kupfers zugeschrieben werden, an die sich die Auflösung der Monolage, in Form der Schulter bei 0,45V, anschließt.

Es gilt folgender Redoxprozess:



Das Zyklovoltammogramm befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stuve et al. [55,56] und auf polykristallinem Ruthenium [57,58]. Das OPD- und UPD-Signal sind von der Intensität weitaus geringer als die entsprechenden Desorptionssignale. Allerdings zieht sich die Kupferadsorption bis zur einsetzenden Wasserstoffentwicklung über einen viel größeren Potentialbereich hin. Da die CV-Linie unterhalb 0mA liegt, fließt kontinuierlich ein Strom bis zur Wasserstoffentwicklung. Somit sind die Peakflächen für Adsorption und Desorption des Kupfers in etwa gleich, auch wenn es auf den ersten Blick nicht den Anschein hat. Dies findet sich auch bei Stuve et al. wieder.

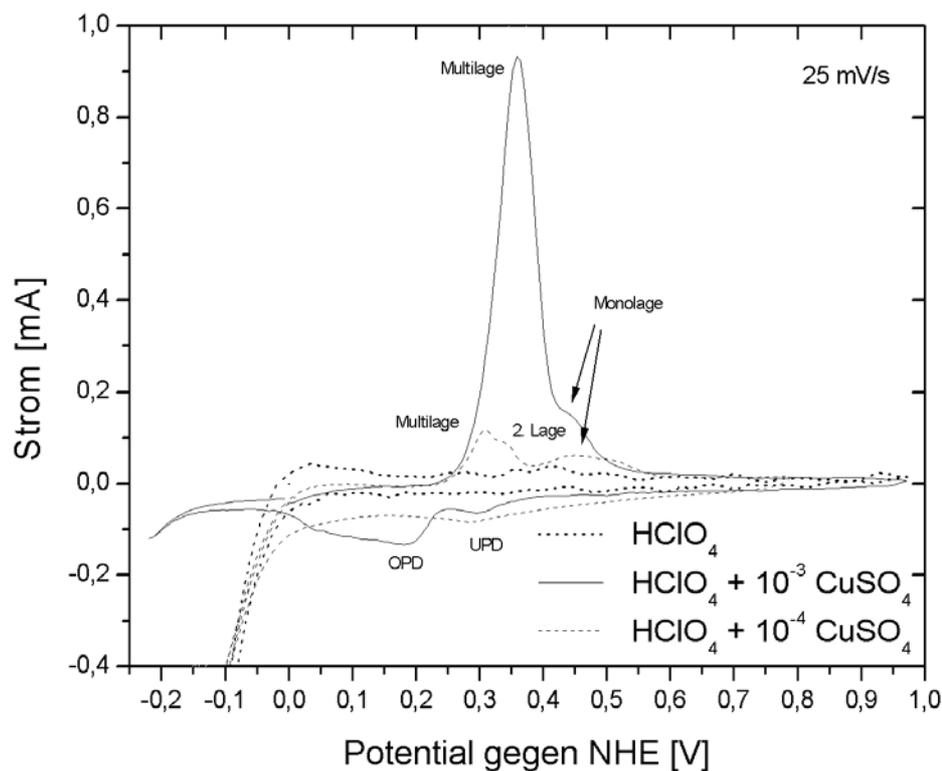


Abbildung 5.2: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-3}M$ und $10^{-4}M$ CuSO_4 in $10^{-2}M$ HClO_4

Da im CV der Abbildung (5.1) (CV mit $10^{-3}M\text{CuSO}_4$) das Signal der Multilage etwas zu intensiv ist und deshalb das Signal der Monolage nur noch als Schulter erscheint, wurde ein weiteres Voltammogramm mit einer 10^{-4} molaren Kupfersulfatlösung aufgenommen. Dieses ist in Abbildung (5.2) zusammen mit den Zyklovoltammogrammen aus Abbildung (5.1) gezeigt. Man erkennt deutlich, dass das Signal für die Multilagen viel kleiner und in zwei Signale aufgespalten ist. Das zusätzliche Signal bei etwa 0,325V ist der Desorption der

zweiten Kupferlage zuzuordnen, was sich im Abschnitt der Linearvoltammetrie (5.1.2) noch genauer zeigen wird. Der Monolagenpeak ist viel breiter als in der $10^{-3}M$ $CuSO_4$ -Lösung, setzt aber bei dem gleichen Potential ein, an dem sich dort die Schulter am Multilagensignal ausbildet. Der UPD-Peak ist noch deutlich sichtbar, während das OPD-Signal nicht mehr richtig zu erkennen ist. Dies lässt sich aber dadurch erklären, dass auch nur noch wenige Lagen Kupfer auf der Rutheniumoberfläche abgeschieden werden.

5.1.2 Linearvoltammetrie in Kupfersulfatlösung

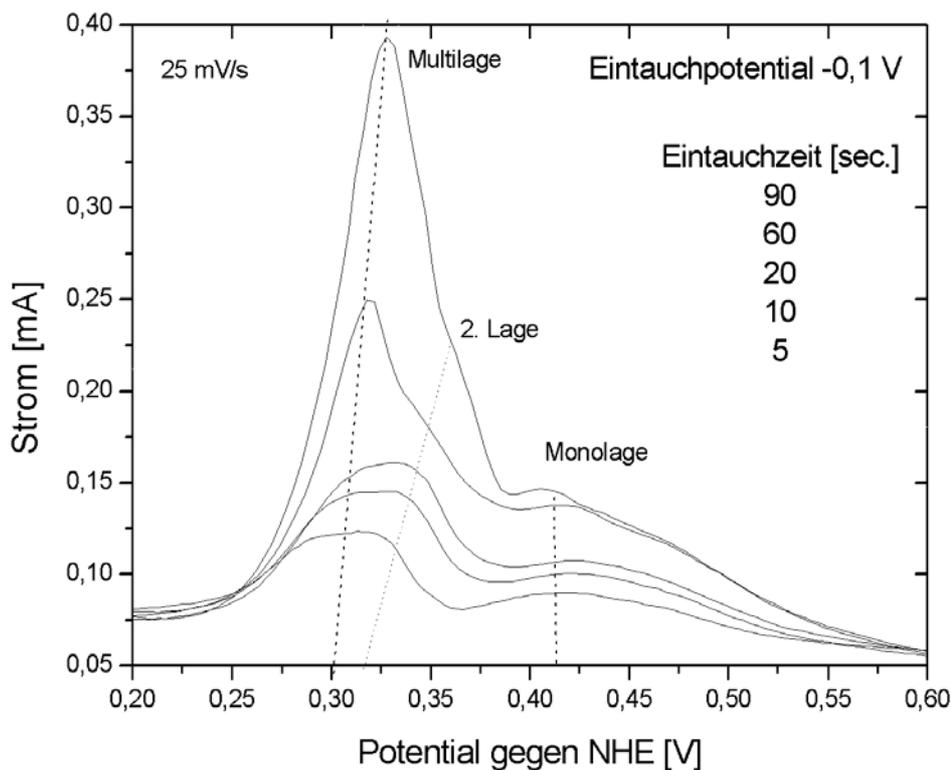


Abbildung 5.3: Linearvoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-4}M$ $CuSO_4$ in $10^{-2}M$ $HClO_4$ nach verschiedenen Eintauchzeiten

Für die Linearvoltammetrie wurde eine 10^{-4} molare Kupfersulfatlösung gewählt, die Perchlorsäurekonzentration wurde nicht verändert ($10^{-2}M$ $HClO_4$). In Abbildung (5.3) sind die Linearvoltammogramme für verschiedene Eintauchzeiten des Rutheniumkristalls bei einem Eintauchpotential von -0,1V gezeigt. Bei einer Eintauchzeit von 90 Sekunden erkennt man bei ca. 0,3V ein hohes Signal für die Multilagensdesorption des Kupfers. Bei etwa 0,41V folgt ein schwacher Peak für die Auflösung der Monolage. Geht man von 90sec. zu niedrigeren Eintauchzeiten, so erkennt man bei einer Eintauchzeit von 60 Sekunden eine Schulter

an der rechten Flanke des Multilagenpeaks. Dabei kann es sich um die Desorption der verbleibenden zweiten Kupferlage handeln. Verringert man jetzt die Eintauchzeiten weiter, so zeigt sich, dass das Signal für die Auflösung der Multilagen immer weiter an Intensität abnimmt. Das Signal wird ebenfalls breiter, was den Schluss zulässt, dass unter diesem Peak eigentlich zwei Signale verborgen sind, eines für die zweite Kupferlage und ein weiteres für die restlichen Multilagen. Dabei kann es sich aber nur noch um wenige Lagen handeln, da das Signal insgesamt nur noch eine geringe Intensität besitzt. Bei Stuve et al. [55] ist das Signal für die zweite Kupferlage nicht aufgelöst.

Während bei geringen Bedeckungen das Maximum der Multilagensdesorption bei 0,3V liegt, verschiebt das Signal bei höheren Eintauchzeiten aufgrund der höheren Bedeckungen (bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit) um bis zu 25mV zu höheren Potentialen (Eintauchzeit 90sec.). Der Peak für die Monolage wird indessen bei sinkenden Eintauchzeiten immer deutlicher. Im Gegensatz zu den Potentialmaxima der Signale für die zweite Lage und die darauf folgenden Lagen verschiebt das Signal für die Monolage hier kaum. Bei den Linearvoltammogrammen sind niedrigere Bedeckungen mit dieser Konzentration an Kupferionen nicht mehr möglich, da die Emersion des Kristalls von Hand erfolgte. Dadurch erhöht sich auch der Messfehler bei geringer werdenden Eintauchzeiten.

5.1.3 Zyklische Voltammetrie an aufgedampften Kupferfilmen

Nach der Präparation des Einkristalls lassen sich Kupferfilme auch mit Hilfe des Verdampfers auf der Rutheniumoberfläche im Ultrahochvakuum abscheiden. Danach kann die Probe in die Vorkammer transferiert und dort in $10^{-2}M HClO_4$ zyklische Voltammetrie betrieben werden. Dies ist in Abbildung (5.4) zu sehen. Im ersten Durchlauf (1. Zyklus) erkennt man, dass durch die große Menge aufgedampften Kupfers nur ein sehr intensiver Peak zu sehen ist. Unter diesem Signal befindet sich zusätzlich zur Multilagensdesorption auch die Auflösung der Monolage, wie anhand der folgenden CV's ersichtlich wird. Ab dem zweiten Zyklus ist dieses Signal in zwei Peaks aufgespalten. Zwischen 0,3 und 0,5V liegt die Auflösung der Multilagen und bei etwa 0,55V die der ersten Kupferlage. Dies stimmt recht gut mit den Ergebnissen aus den vorherigen CV's bzw. LSV's, die nach elektrochemischer Abscheidung des Kupfers aufgenommen wurden, überein. Wobei jedoch der Peak für die Monolagenauflösung um etwa 0,1V zu höheren Potentialen hin verschoben ist. Ab dem 3. Zyklus erkennt man eine Schulter auf der rechten Seite des Multilagenpeaks. Dabei handelt es sich wiederum um die zweite Kupferlage. In Zyklus 14 sind weder Signale für die Abscheidung noch für die Auflösung von Kupfer zu sehen. Dies lässt sich damit erklären, dass die Kupferionen in der perchlorsauren Lösung in die elektrochemische

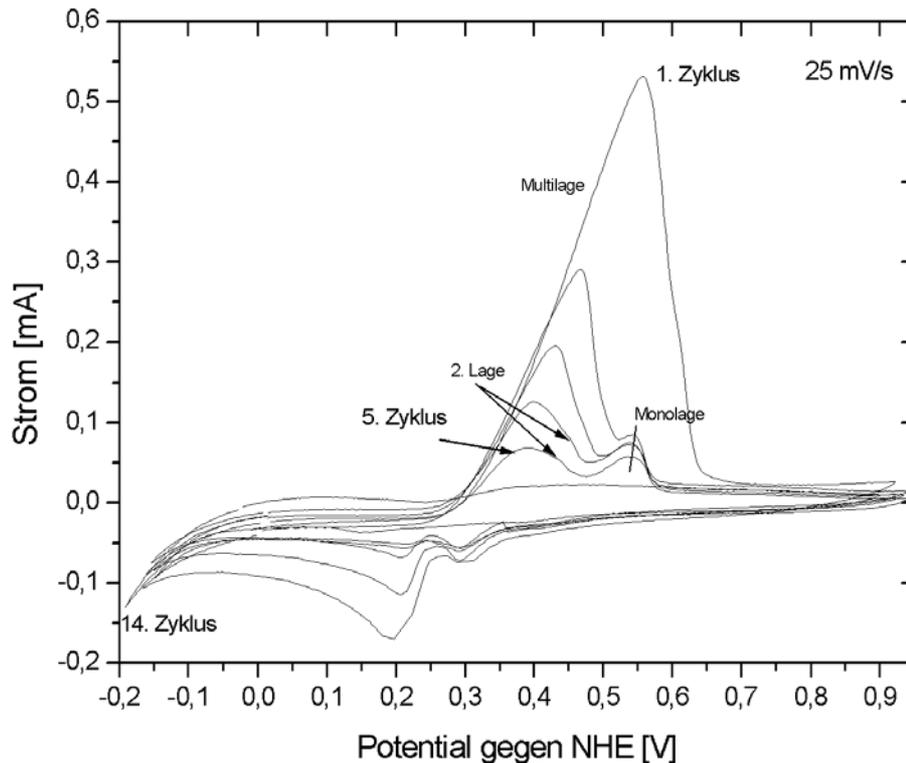


Abbildung 5.4: Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit im UHV aufgedampftem Cu in $10^{-2} M HClO_4 /$ Zyklus 1 bis 5 und 14

Zelle diffundiert sind und sich nur noch ein geringer Teil der Kupferionen in der Nähe der Rutheniumoberfläche aufhält. Dieser Diffusionseffekt setzt schon beim 1. Zyklus ein und endet bei Zyklus 14. Ein weiteres Zykeln ist anschließend nicht mehr nötig, da die Konzentration der Kupferionen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt in der elektrochemischen Zelle viel zu gering ist, um noch von der eingesetzten Elektronik aufgezeichnet zu werden. In den Zyklovoltammogrammen sind ebenfalls die Signale für die Kupfer-UPD- und OPD-Abscheidung zu erkennen. Die UPD-Abscheidung des Kupfers setzt bei etwa 0,35V ein und erreicht ihr Maximum bei 0,3V. Im Anschluss daran folgt bei etwa 0,25V die Kupferbulkabscheidung. Diese geht wie auch schon in den zuvor gezeigten Zyklovoltammogrammen bis zur Wasserstoffentwicklung aufgrund der nicht schnell genug erfolgenden Nachlieferung von Kupferionen aus der Elektrolytlösung wieder zurück (die Messlinie bleibt jedoch weit unterhalb 0mA).

Die Zyklovoltammogramme zwischen dem 6. und dem 14. Zyklus sind gesondert in Abbildung (5.5) dargestellt. Um die Desorption der einzelnen Lagen des Kupfers besser erkennen zu können, ist hier nur ein Ausschnitt aus den Voltammogrammen dargestellt. Die fließenden Ströme sind in diesen Zyklen schon so gering, dass man bei der Abbildung der *ganzen* Zyklovoltammogramme die wirklich interessanten Vorgänge der Desorption des Kupfers

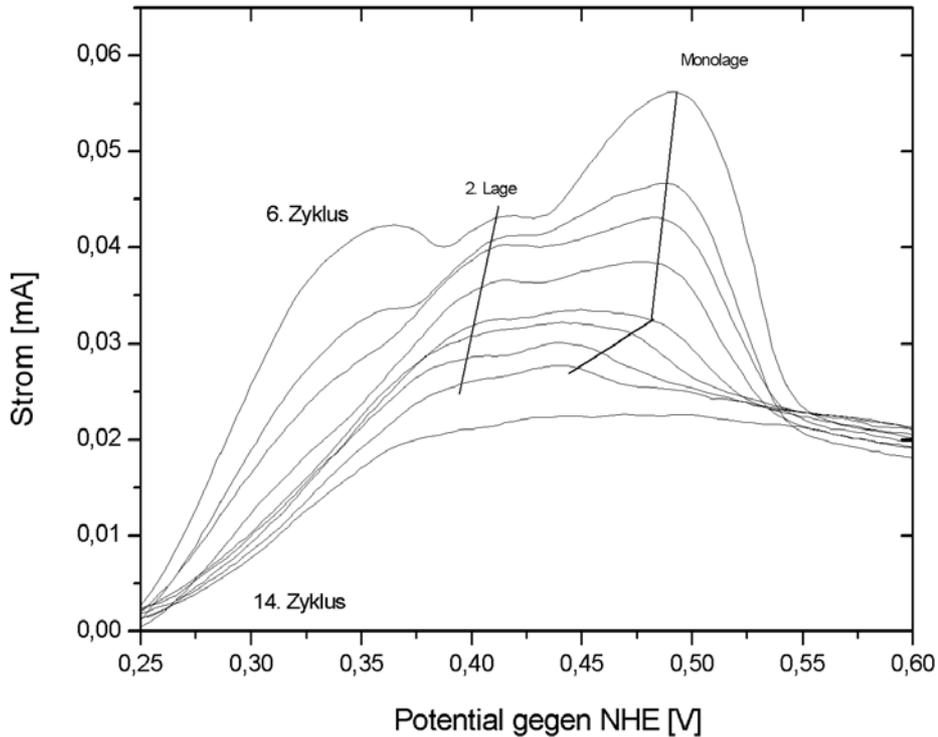


Abbildung 5.5: Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit aufgedampftem Cu in $10^{-2}M HClO_4$ / Zyklus 6 bis 14

von der Rutheniumoberfläche nicht mehr erkennen kann.

Zyklus 6 zeigt für die Kupferdesorption eine Aufspaltung in drei Signale. Zwischen 0,25 und 0,385V erkennt man die Auflösung der Kupfermultilage. Dieser Peak wird in den weiteren Zyklen immer schwächer und ist im 10. Potentialdurchlauf schon völlig verschwunden. An das Signal für die Multilagensdesorption schließt sich zwischen 0,385 und 0,43V der Peak für die Desorption der zweiten Kupferlage an. Dieser Peak, der in den Zyklen 4 und 5 (siehe Abbildung 5.4) nur als Schulter an der rechten Flanke des Multilagenpeaks zu sehen war, ist hier deutlich als eigenständiges Signal zu erkennen. Das Maximum dieses Signals verschiebt mit niedriger werdender Bedeckung zu niedrigeren Potentialen. Der Peak bleibt auch bis zum 12. Zyklus erhalten, wird jedoch eindeutig schwächer. Dies lässt im Zusammenhang mit dem Ausbleiben eines Signals für die Multilagensdesorption darauf schließen, dass die Bedeckung in diesen Zyklen schon unterhalb von zwei Kupfermonolagen liegt. Im 6. Zyklus setzt bei 0,43V die Desorption der Monolage ein, die dann bei 0,55V vollständig beendet ist. Dieses Signal verschiebt ebenfalls mit sinkender Bedeckung zu niedrigeren Potentialen. Zwischen dem 6. und 13. Zyklus verschiebt sich der Monolagenpeak um 48mV. In Zyklus 14 ist dann kein Signal mehr im Zyklovoltammogramm zu erkennen, obwohl der gemessene Strom ab einem Potential von 0,25V noch etwas ansteigt. Allerdings könnte an dieser Stelle auch schon das Auflösungsvermögen der eingesetzten Messanordnung erreicht sein.

5.1.4 Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Kupferfilme

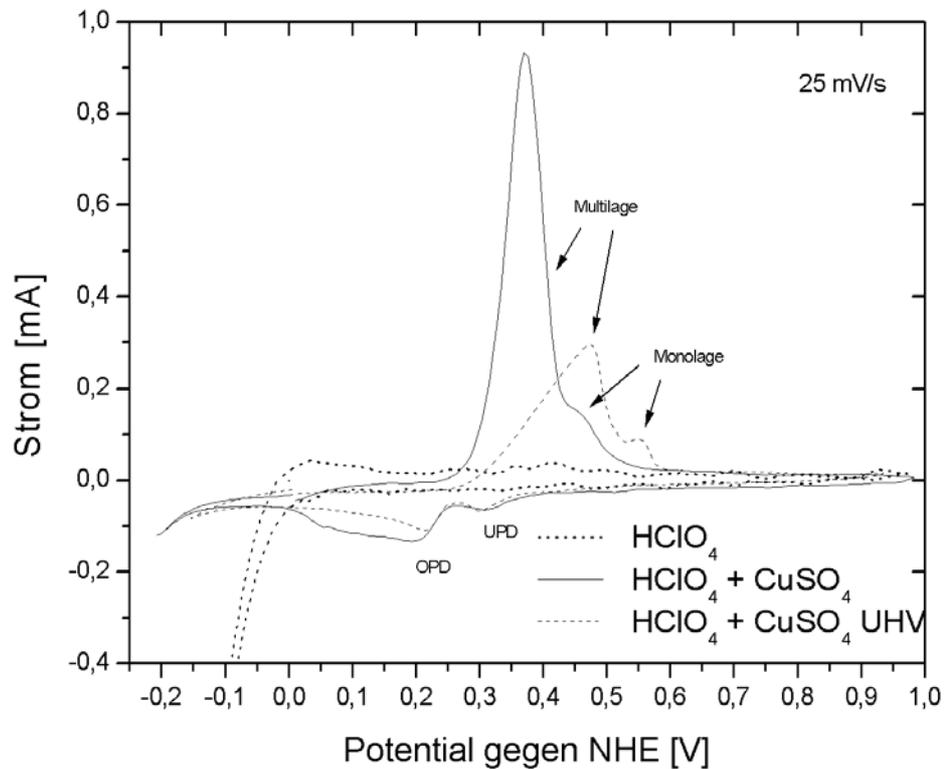


Abbildung 5.6: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-3}M$ $CuSO_4$ und aufgedampftem Cu in $10^{-2}M$ $HClO_4$

In Abbildung (5.6) sind die Zyklovoltammogramme mit $10^{-3}M$ $CuSO_4$ -Lösung aus Abbildung (5.1) und aufgedampftem Kupfer (Zyklus 2 aus Abbildung 5.4) gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Desorption der Multilage zwar bei demselben Potential einsetzt, jedoch die Peakform sehr unterschiedlich ist. Bei dem elektrochemisch abgeschiedenen Kupferfilm steigt das Signal sehr stark an und nimmt genauso schnell wieder ab. Die Peakform ist in etwa symmetrisch. Dies entspricht einer Desorptionskinetik erster Ordnung. Das Signal des aufgedampften Kupfers steigt hingegen langsamer an und das Maximum liegt etwa bei 0,1V positiverem Potential. Dadurch verschiebt sich auch der Peak für die Monolagenauflösung um etwa 0,1V zu positiveren Potentialen. Das Multilagendesorptionssignal spricht somit für eine Desorptionskinetik nullter Ordnung.

5.2 Ultrahochvakuum-Experimente

5.2.1 LEIS an aufgedampften Kupferfilmen

Alle LEIS-Experimente in dieser Arbeit wurden mit Heliumionen mit einer Energie von 1keV durchgeführt. Dabei liegt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion, welches an tieferen Lagen gestreut wird und dadurch ein Signal für Mehrfachstreuung auslöst, bei weniger als zehn Prozent [28]. Üblicherweise herrscht für die Ionenstreuung in der Hauptkammer ein Druck zwischen $8 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Ein Problem der Ionenkanone dieser Apparatur war die Tatsache, dass sich der Ionenstrom nicht sehr gut fokussieren ließ. Da der Rutheniumkristall nur einen Durchmesser von 6mm besitzt, wird in den Spektren teilweise noch ein Signal für Kupfer detektiert. Dieses Signal stammt vom Probenblock, der aus Kupfer gefertigt wurde. Da jedoch der Streuwinkel für adsorbiertes Kupfer auf der Rutheniumoberfläche und dem Kupferprobenblock unterschiedlich ist, besitzen beide unterschiedliche kinetische Energien. Man erkennt in Abbildung (5.7) den Beitrag des Kupferprobenblocks als Schulter an der linken Flanke des weitaus größeren Signals des auf der Rutheniumoberfläche adsorbierten Kupfers. Für die Messungen eines LEIS-Spektrums im Energiebereich von 0-1000eV benötigt man pro Scan etwa 50 Sekunden. Um ein besseres Signal-Rauschverhältnis zu erreichen, werden meist mehrere Scans hintereinander durchgeführt und die Spektren anschließend aufaddiert (Scharmittelung).

Zunächst wird eine größere Menge Kupfer (Multilage) auf den Ruthenium-Kristall aufgedampft. Dann wird die Probe für etwa 10 Minuten auf 600K erhitzt und anschließend ein LEIS-Experiment an dieser Oberfläche durchgeführt (siehe Abbildung 5.7). Wie zu erwarten war, ist im Ionenstreuspektrum nur ein einzelnes Signal für die kinetische Energie bei 838eV zu sehen. Dieses lässt sich dem Element Kupfer zuordnen. Wichtig ist hier die Feststellung, dass bei einem Kupferfilm, der elektrochemisch auf die Rutheniumoberfläche aufgebracht, ins UHV transferiert und dort 10 min. bei 600K getempert wurde, das LEIS-Spektrum keinen Unterschied zu dem vorliegenden Ionenstreuspektrum zeigt. Wählt man für ein weiteres Experiment eine Kupferbedeckung (aufgedampftes Kupfer), die unterhalb einer kompletten Monolage liegt, so ergeben sich die Spektren in Abbildung (5.8), die zur besseren Anschauung vertikal verschoben sind. Dort erkennt man wiederum das Kupfersignal bei 838eV, jedoch ist nun auch das Signal für Ruthenium bei 890eV vorhanden. Zunächst hat das Kupfersignal noch die doppelte Größe des Rutheniumpeaks. Durch den Beschuss mit Heliumionen wird jedoch das Kupfer immer weiter abgetragen. Dies erkennt man in den weiteren Ionenstreuspektren. Während das Kupfersignal immer weiter abnimmt, steigt, wie zu erwarten, das Ruthenium-Signal im gleichen Maße an. Dies lässt sich anhand der Peakflächen berechnen, wobei der Anteil des Kupferprobenblocks zum Kupfersignal vorher abgezogen wird.

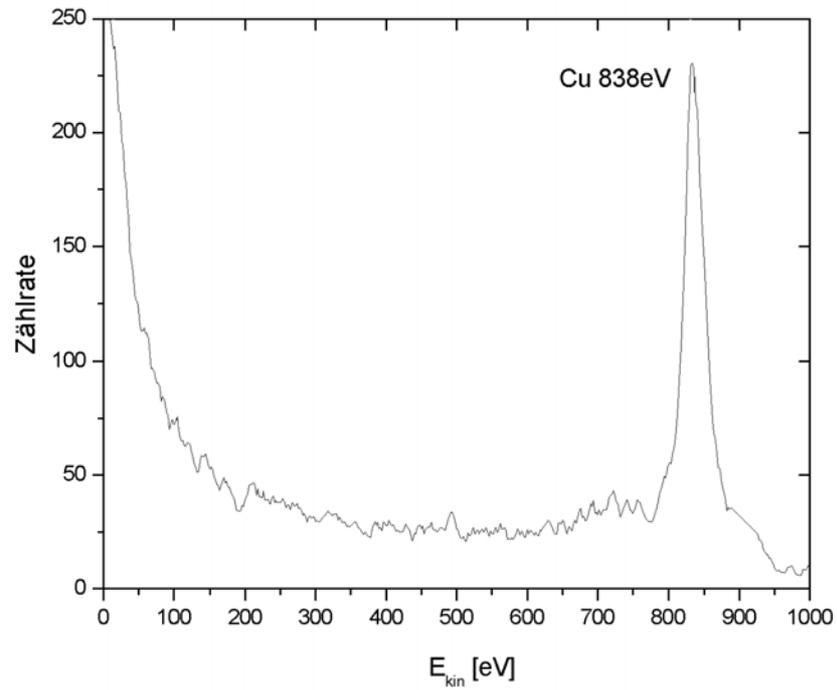


Abbildung 5.7: Ionenstreupektrum einer auf Ruthenium(0001) aufgedampften Kupfermultilage

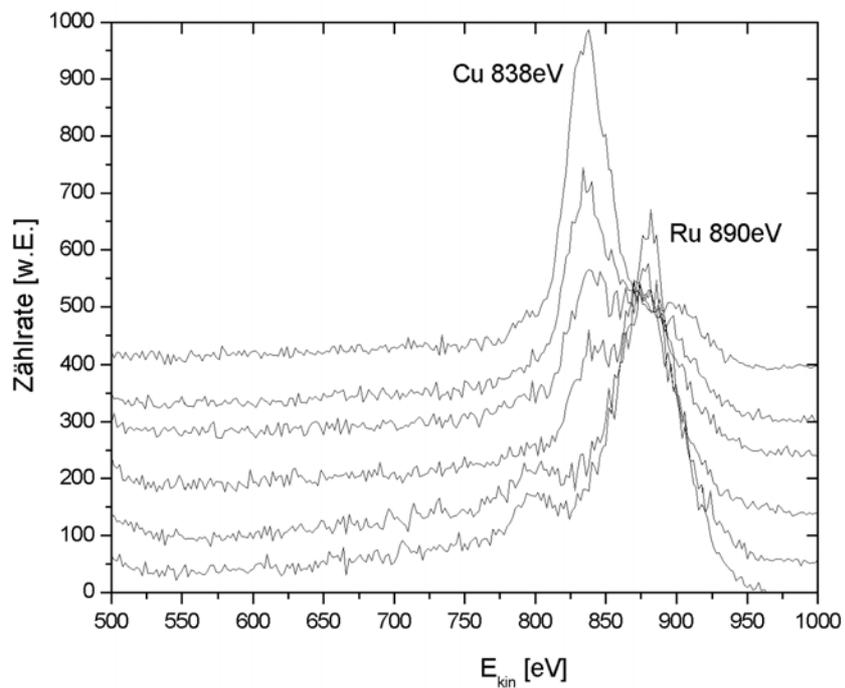


Abbildung 5.8: Ionenstreupektrien einer auf Ruthenium(0001) aufgedampften Kupfersubmonolage als Funktion der Zeit

5.2.2 Thermische Desorption von Kupferfilmen

In Abbildung (5.9) ist eine Schar von thermischen Desorptionsspektren von Kupfer auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche mit unterschiedlichen Anfangsbedeckungen gezeigt. Die Heizrate ($\beta = \frac{dT}{dt}$) betrug bei allen aufgenommenen Spektren 5 Kelvin pro Sekunde. Bei etwa 1050K beginnt ein Peak, der der Multilagendesorption des Kupfers zugeordnet werden kann. Bei höher werdenden Anfangsbedeckungen verschiebt das Maximum der Desorption zu höheren Temperaturen. Zum Teil erkennt man in den Spektren sogar die Desorption der zweiten Kupferlage, durch eine unsymmetrische Form des Peaks bzw. eine Schulter an der Abstiegsflanke des Multilagensignals. Dieses zusätzliche Signal ist auch schon aus der Arbeit von Kalki [59] bekannt und dort besser aufgelöst. Eine bessere Auflösung war hier jedoch aufgrund des eingesetzten Massenspektrometers nicht möglich. Liegen die Anfangsbedeckungen unterhalb einer Monolage erkennt man ein Signal, das zwar auch etwa bei 1100K beginnt, dessen Desorptionsmaximum jedoch erst bei über 1175K liegt und bei steigender Bedeckung ebenfalls zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieses Signal entspricht der Desorption der Kupfermonolage. Bei Bedeckungen, die größer als eine Monolagen sind, bleibt dieses Signal im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und auch das Desorptionsmaximum liegt nahezu konstant bei etwa 1225K. Diese Sättigung der ersten Lage erlaubt auch eine relative Kalibrierung der Kupferbedeckung. Außerdem zeigt sich durch das Auftreten des Monolagensignals und des Peaks der zweiten Lage, dass während der Desorption die Lagenstruktur zumindest dieser beiden Lagen erhalten bleibt.

Bei höheren Bedeckungen ist ein weiteres Signal bei etwa 900K zu beobachten. Dieses Signal stammt höchstwahrscheinlich von Kupfer, das vom Tantaldraht desorbiert. Die Einkristallprobe ist mit dem Tantaldraht am Probenblock befestigt und wird auch über diesen Draht geheizt. Beim Aufdampfen des Kupfers adsorbiert natürlich auch ein kleiner Teil auf diesem Draht. Bei niedrigen Kupferbedeckungen ist dieser Anteil jedoch so gering, dass kein Signal detektiert werden kann. Erst bei höheren Aufdampfzeiten erscheint es dann in den TD-Spektren. Die Desorptionstemperatur stimmt nicht unbedingt mit der Desorptionstemperatur von 900K im TD-Spektrum überein, da die Temperatur direkt am Einkristall und nicht an den Tantaldrähten gemessen wird.

In Abbildung (5.10) ist wiederum eine Schar von TD-Spektren von aufgedampftem Kupfer auf Ruthenium(0001) gezeigt. Dabei handelt es sich um einen Teil der TD-Spektren aus Abbildung (5.9). Zusätzlich ist ein Spektrum von elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer auf Ruthenium zu sehen (gestrichelte Linie). Dafür wurde der Rutheniumeinkristall 60 Sekunden bei einem Potential von -0,05V in eine $10^{-3} M CuSO_4$ -Lösung (mit $10^{-2} M$ Perchlorsäure) getaucht, emersiert und anschließend ins Ultrahochvakuum transferiert. Danach wurde die Probe 10 Minuten bei 600K getempert, um die gleichen Voraussetzungen zu schaffen wie für die aufgedampften Kupferfilme. Anschließend konnte man das TD-Spektrum aufnehmen.

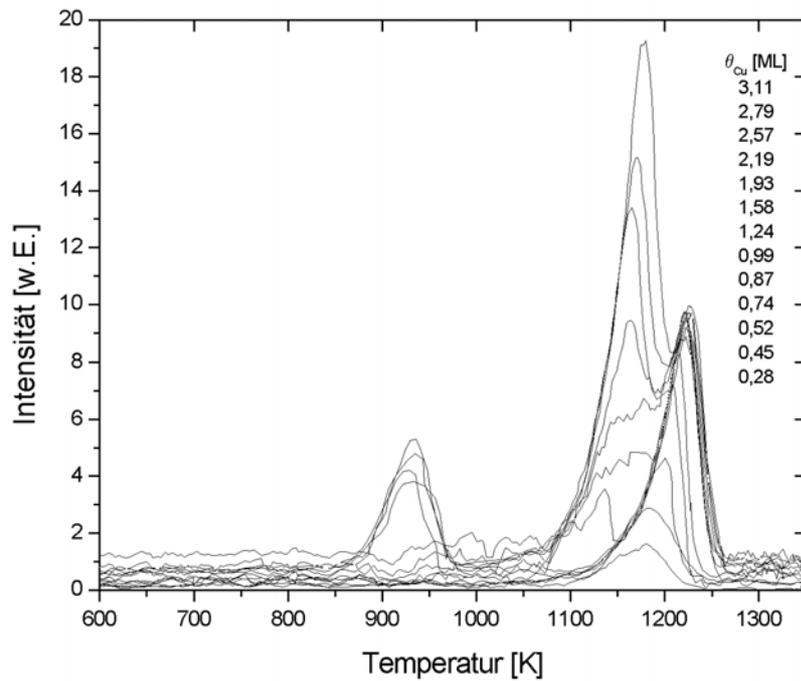


Abbildung 5.9: TD-Spektren von Ru(0001) mit aufgedampftem Kupfer unterschiedlicher Bedeckungen;
Heizrate $\beta = 5 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

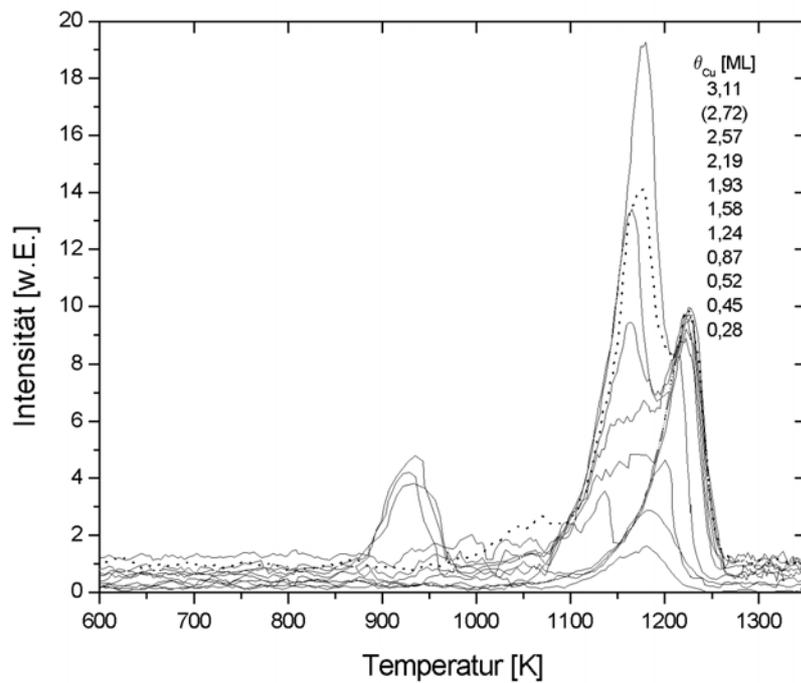


Abbildung 5.10: TD-Spektren von Ru(0001): Vergleich von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem
(gestrichelte Linien) Kupfer; Heizrate $\beta = 5 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den TD-Spektren des aufgedampften Kupfers. Bei etwa 1150K liegt das Maximum des Multilagendesorptionspeaks, während das Monolagendesorptionssignals bei etwa 1225K liegt. Die Höhe des Monolagensignals stimmt sehr gut mit den Messungen für aufgedampftes Kupfer überein. Es handelt sich somit hierbei ebenfalls um eine komplette erste Kupferlage.

5.3 Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Kupfer

An dieser Stelle sollen nun die Ergebnisse der elektrochemischen und der im Ultrahochvakuum durchgeführten Untersuchungen von Kupferfilmen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche zusammengefaßt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden.

5.3.1 Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen

Sowohl bei elektrochemisch aufgebrachtem als auch bei aufgedampftem Kupfer auf der Rutheniumoberfläche sieht man für die Monolagen- und Multilagendesorption jeweils ein Signal in den zyklischen Voltammogrammen. In den CV's des im Ultrahochvakuum aufgetragenen Kupferfilms (Abbildung 5.5) erkennt man sogar zusätzlich sehr gut die Trennung zwischen dem Signal für die zweite Lage und die restliche Multilage. Bei ansteigender Bedeckung verschiebt das Desorptionspotential, sowohl der ersten als auch der zweiten Lage, zu höheren Werten, was höchstwahrscheinlich kinetisch bedingt ist. Zunächst müssen die höheren Lagen aufgelöst werden, bevor die zweite und dann die erste Kupferlage desorbieren kann. Da jedoch immer mehr Lagen an Kupferatomen auf dieser zweiten Lage abgeschieden wurden und die Vorschubgeschwindigkeit sich nicht ändert, erhöht sich das Desorptionspotential der zweiten Lage mit steigender Bedeckung, da zuerst nach und nach die Atome der höheren Lagen abgelöst werden müssen. Das Gleiche gilt für die Monolage. Eine Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit bei steigender Bedeckung würde dieser Verschiebung entgegenwirken, weil dann die Zeitspanne für die Desorption der Multilage größer wäre. Dadurch würde aber auch die Intensität der Signale sinken.

Außerdem ist in beiden Fällen der UPD-Peak für die Monolagenabscheidung und das OPD-Signal für die Bulkabscheidung erkennbar. Diese Ergebnisse werden durch den Vergleich mit Literaturdaten bestätigt [55,56].

In Abbildung (5.6) ist zu erkennen, dass der Anstieg des Multilagendesorptionssignals für

aufgedampftes Kupfer, im Vergleich zum elektrochemisch abgeschiedenen, langsamer erfolgt und sich dadurch auch das Monolagensignal zu einem positiveren Potential verschiebt. Ein Grund dafür könnte sein, dass der aufgedampfte Kupferfilm kompakter bzw. defektfreier ist, wodurch es zu einer langsameren Auflösung des Kupferadsorbats kommen kann. Da die Desorption der Monolage erst nach Auflösung der darüberliegenden Multilage einsetzen kann, verschiebt das Monolagensignal ebenfalls.

Man kann davon ausgehen, dass das Kupfer in der Elektrochemie in dreidimensionalen Inseln auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche aufwächst. Die Voltammogramme (Abbildung 5.4 und 5.5) zeigen eindeutig, dass das Signal der Desorption für die Monolagenbedeckung schon frühzeitig abnimmt (ab dem 3. Zyklus), während noch weitere Lagen (2. und Multilage) von der Oberfläche desorbieren. Würde die Monolage bei jedem Zyklus wieder vollständig adsorbiert, wäre das Desorptionssignal für die Monolage so lange konstant, bis nur noch die erste Kupferlage auf der Oberfläche vorhanden ist. Erst dann würde das Monolagensorptionssignal in den darauffolgenden Zyklen schwächer.

5.3.2 Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen

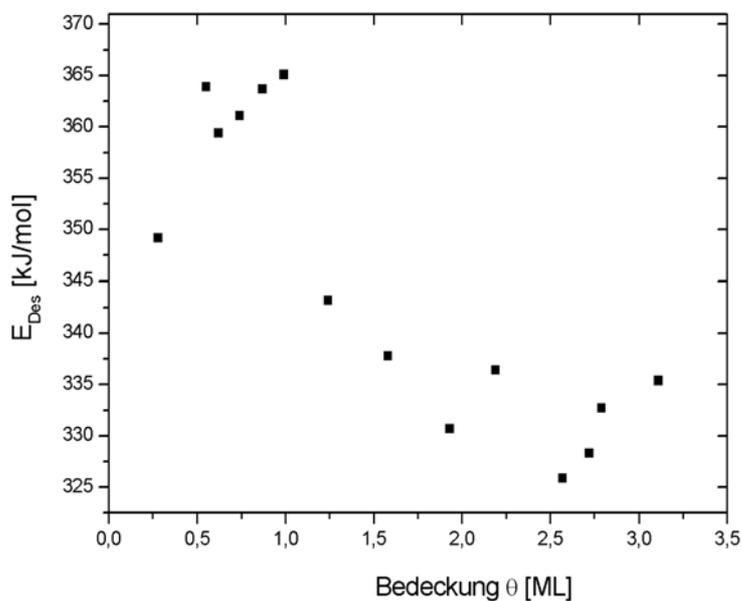


Abbildung 5.11: Desorptionsenergien des Kupfers auf Ru(0001) in Abhängigkeit von der Bedeckung

In den TD-Spektren (Abbildung 5.9) ist deutlich sichtbar, dass die Kupferatome der ersten Lage erheblich fester an das Substrat gebunden sind, als die der zweiten und der nachfolgenden Lagen. Daraus resultieren zwei Signale in den TD-Spektrenscharen. Das Signal zwischen 1075 und 1200K entspricht der Desorption der Multilage, wobei dieses Signal höchstwahrscheinlich noch einen weiteren Peak für die Desorption der 2. Lage beinhaltet. Dieser

kann hier jedoch nicht richtig aufgelöst werden. Bei Kalki [59] sind die Signale für die zweite und die Multilage des Kupfers auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche recht gut getrennt. Dieser Unterschied wird wohl mit dem Auflösungsvermögen und der Messgeometrie des Massenspektrometers zusammenhängen. Zwischen 1125 und 1260K folgt dann die Monolagendesorption. Die Signale für die Multi- und Monolagendesorption folgen beide einer Desorptionskinetik nullter Ordnung. Dies lässt sich dadurch erkennen, dass alle entsprechenden TD-Spektren in etwa die gleiche Anstiegsflanke aufweisen und das Temperaturmaximum der Desorption mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen verschiebt (vergleiche Abbildung 3.11 für verschiedene Desorptionsordnungen).

Die Desorptionsenergie in Abhängigkeit von der Bedeckung lässt sich auf unterschiedliche Arten berechnen (siehe Kapitel 3.2.4.1). Dabei hat sich die Festlegung des Frequenzfaktor mit $10^{13}s^{-1}$ als gut geeignet erwiesen. Sehr einfach lassen sich die Desorptionsenergien bei einer Desorption 0. Ordnung bestimmen. Zur Berechnung verwendet man dabei den Arrhenius-Ansatz aus Gleichung (3.12). Für eine Desorption nullter Ordnung ergibt sich daraus:

$$\ln \left(-\frac{d\Theta}{dt} \right) = \ln \nu - \frac{\Delta E_{Des}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

Dabei berechnet sich die Desorptionsenergie aus der Anstiegsflanke $\left(-\frac{\Delta E_{Des}}{R}\right)$ des jeweiligen Desorptionssignals.

In Abbildung (5.11) zeigt sich deutlich, dass die Desorptionsenergie für Bedeckungen kleiner als eine Monolage weitaus höher ist, als für höhere Bedeckungen (Differenz ca. 30kJ/mol). Wie schon aus den TD-Spektren ersichtlich ist, zeigt sich auch hier, dass die Bindung der Kupferatome der ersten Lage an das Rutheniumsubstrat stärker ist, als die Bindungen der Kupferatome untereinander. Die Desorptionsenergie oberhalb einer Monolage entspricht gut der Sublimationsenthalpie von Volumenkupfer ($\Delta H_{Cu} = 330kJ/mol$ [61]).

An dieser Stelle kann aufgrund der eigenen LEED-Untersuchungen nur davon ausgegangen werden, dass das Kupfer beim Aufdampfen bei Raumtemperatur keine geordneten Strukturen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche ausbildet. Vor dem Tempern der Probe auf 600K (für 10 min.) lässt sich im LEED keinerlei Struktur erkennen. Erst durch das Tempern bildet sich eine geordnete Struktur aus. Für Kupfer zeigten sich bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage nur die hexagonal angeordneten Spots des Rutheniumsubstrats bei einer Energie von 65eV (entsprechend [73, 75]). Diese wurden mit steigender Bedeckung immer unschärfer. Bei höherer Bedeckung trat ebenfalls eine hexagonale Struktur auf, jedoch war die Energie für diese auch recht unscharfen Spots höher (85eV). Was auf eine hexagonale Struktur einer Kupfer(111)-Oberfläche schließen lässt.

In dieser Arbeit wurden alle Aufdampfexperimente bei Raumtemperatur durchgeführt. Vorversuche, bei denen die Probe auf etwa 150K gekühlt wurde, brachten die selben Ergebnisse, wie die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen. Deshalb wurde im weiteren Verlauf auf das Kühlen der Probe verzichtet. In beiden Fällen wurde die Probe vor den spektroskopischen Untersuchungen 10min. auf 600K getempert, um Defekte auszuheilen und gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

Die zuvor erwähnte Vorgehensweise (10min. tempern bei 600K) wurde auch bei den elektrochemisch präparierten Kupferfilmen durchgeführt, die anschließend im UHV vermessen wurden, damit ein direkter Vergleich mit den aufgedampften Filmen möglich war. Außerdem konnten so Verunreinigungen (z.B. eingetrocknete Elektrolytmoleküle) bzw. Wasserreste von der Probenoberfläche entfernt werden. Erst nach dem Tempern der Probe waren wieder geordnete Strukturen im LEED sichtbar. Dies ist sowohl auf die vor dem Tempern auf der Oberfläche vorhandenen Wasser- und Elektrolytmoleküle, als auch auf das Inselwachstum des Kupfers in der Elektrochemie zurück zu führen.

5.3.3 Vergleich

Zavadil et al. [56] berichten, dass die pseudomorphe Struktur des aufgedampften Kupfers auf der Rutheniumoberfläche bis zum Eintauchen in Lösung und wahrscheinlich auch noch länger beibehalten wird. Aufgrund von gleichen Ergebnissen von aufgedampftem und elektrochemisch aufgetragenen Kupfermonolagen gehen sie ebenfalls von einem pseudomorphen Wachstum in Lösung aus. Es wird bei Zavadil et al. leider keine Aussage über das Wachstumsverhalten dickerer Kupferfilme gemacht.

In den Zyklovoltammogrammen von Lei et al. [60] sind, in einer Elektrolytlösung aus $5 \cdot 10^{-4} M Cu(ClO_4)_2$ in 0,1molarer Perchlorsäure bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s nur die Multilagensignale für die Kupferabscheidung und -auflösung zu beobachten. Es wird zwar von einer UPD-Abscheidung des Kupfers gesprochen, jedoch ist dies nicht aus den Zyklovoltammogrammen ersichtlich. Ein Potential für dieses UPD-Signal wird nicht angegeben. Für die Desorption fehlt ebenfalls das Signal der Monolagenauflösung. Außerdem sind sowohl das Potential für die OPD von Kupfer bei -0,11V gegen eine Ag/AgCl-Elektrode (entspricht etwa +0,11V gegen NHE), als auch das Potential der Kupferauflösung bei etwa 0V gegen Ag/AgCl, im Vergleich mit den hier vorliegenden Voltammogrammen recht niedrig. Der Ruthenium(0001)-Einkristall wurde von Lei et al. außerdem aus der Elektrolytlösung emersiert und ins Ultrahochvakuum transferiert. Dort wurden XPS-Messungen an der Oberfläche durchgeführt. Dabei kam man zu dem Ergebnis, dass das Perchlorat auf der Rutheniumoberfläche reduziert wird. Dadurch kommt es zu einer Bildung von $Cu(II)(Cl)(ClO_4)$ -Komplexen. Diese Reduktion der Perchlorsäure läuft nach Lin et al. [53], wie schon

in Kapitel (4.3) erläutert, normalerweise nur in hochkonzentrierter Perchlorsäurelösung (1 molar) ab.

Für eine Reduktion der Perchlorsäure gab es in den vorliegenden Messungen keinerlei Anzeichen, weshalb auf Untersuchungen in dieser Richtung verzichtet wurde. Auch war die Konzentration der Perchlorsäure (10^{-2} molar) so niedrig und die Vorschubsgeschwindigkeit so hoch (25 mV/s), dass eine Reduktion der Perchlorsäure eher auszuschließen ist.

Es besteht in der Literatur Einigkeit darüber, dass im Ultrahochvakuum die erste Kupferlage auf Ruthenium(0001) pseudomorph zum Substrat aufwächst. Das bedeutet, dass das Kupfer nicht in seiner eigenen typischen Gitterstruktur aufwächst, sondern die vom Ruthenium vorgegebenen Gitterplätze einnimmt, wobei der Atomradius des Kupfers jedoch kleiner ist, als der des Rutheniums.



Abbildung 5.12: Thermodynamisch mögliche Wachstumsmodi

Je nach Temperatur der Probe beim Aufdampfen können allerdings unterschiedliche Wachstumsarten auftreten [62]. Die thermodynamisch möglichen Wachstumsarten sind in Abbildung (5.12) schematisch dargestellt. Beim Frank-van der Merwe-Wachstum wird jede Adsorbatlage komplettiert bevor die nächste Lage aufwächst (zweidimensionales Wachstum). Wächst der Film rau und ungeordnet in dreidimensionalen Inseln auf, handelt es sich um ein Volmer-Weber-Wachstum. Schließlich gibt es noch die Möglichkeit, dass ein anfängliches zweidimensionales Wachstum von einem 3D-Wachstum abgelöst wird (Stranski-Krastanov-Wachstum). Dabei können eine oder mehrere Lagen zunächst zweidimensional aufwachsen bevor das dreidimensionale Inselwachstum einsetzt.

Beim Aufdampfen von Kupfer auf Ruthenium(0001) bei 300K bildet dieses nach Williams et al. [63] eine Stranski-Krastanov-Struktur mit zwei kompletten Kupferlagen aus. Dies wird mittels winkelaufgelöster Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (ARXPS) nachgewiesen. Nach Park [64] wachsen alle Münzmetalle (Cu, Ag, Au) bei Raumtemperatur bis zu zwei Monolagen in zweidimensionalen Inseln und Lage für Lage auf, was einem Frank-van der Merwe-Wachstum entspricht. Auch bei den Experimenten von Houston et al. [65] wächst Kupfer bis zu zwei Monolagen zweidimensional auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche auf. Wird die Bedeckung größer als zwei Lagen, bilden sich beim Tempern der Probe auf 900K dreidimensionale Cu(111)-Inseln aus.

Koschel et al. [66] dampften Kupfer bei einer sehr hohen Temperatur von 1067K auf und er-

hielten unter diesen Bedingungen eine gut definierte, pseudomorphe Kupfermonolage. Die starke Kupplung zum Rutheniumsubstrat mit einer Expansion relativ zur Cu(111)-Oberfläche wurde durch winkelaufgelöste Ultraviolettphotonenspektroskopie (ARUPS) nachgewiesen.

Auch nach Vickerman et al. [67], die Kupferfilme im Vakuum auf die Ruthenium(0001)-Oberfläche aufgedampft haben, wächst die Kupfermonolage pseudomorph zum Rutheniumsubstrat auf. Dabei untersuchte Vickerman die Oberfläche mit Hilfe von Augerelektronenspektroskopie, TDS und ARUPS bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen. Bei 540K wird dabei eine Stranski-Krastanov oder Volmer-Weber-Struktur und erst bei 1080K ein Frank-van der Merwe-Wachstum favorisiert.

Hahn et al. [68] stellten mit Hilfe von langsamen Positronen und Photoemissionsmessungen von adsorbiertem Xenon (PAX) fest, dass auf Ruthenium(0001) bei niedrigen Temperaturen (130K) große Hohlräume in den Kupferfilmen (und auch in Silberfilmen) auftraten. Dadurch diffundierte das Xenon in diese Hohlräume und es konnte kein PAX-Signal detektiert werden. Wurde die Probe anschließend getempert, schlossen sich die Zwischenräume, was durch das Auftreten des PAX-Signals bestätigt wurde. Falls diese Hohlräume auch beim Aufdampfen bei Raumtemperatur entstehen, sollten sie durch das 10 minütige Tempern in den vorliegenden Messungen allerdings geschlossen worden sein.

Bei Pötschke et al. [70] wird Kupfer bei Raumtemperatur auf einen Ruthenium(0001)-Einkristall aufgedampft und anschließend auf 1000K getempert. In den anschließenden STM-Messungen zeigt sich, dass die Kupfermonolage pseudomorph zum Rutheniumsubstrat aufwächst. Die zweite Kupferlage bildet nahezu eine Cu(111)-Schicht, ist jedoch in [100]-Richtung noch um 5% kontrahiert.

Bei Ammer et al. [71] wurde Kupfer auf Ruthenium(0001) bei einer Substrattemperatur von 520K aufgedampft und die Oberflächenfilme mit Hilfe von hochaufgelöstem LEED (HR-LEED) untersucht. Dabei gelangten sie zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Kupfermonolage wächst pseudomorph auf dem Rutheniumsubstrat auf, was sich mit den zuvor beschriebenen Untersuchungen deckt.
2. Die zweite Kupferlage besitzt eine uniaxial rekonstruierte Struktur mit drei Domänen, die um $\pm 120^\circ$ rotiert sind, ebenfalls im Einklang mit den STM-Ergebnissen von Pötschke [70].
3. Bei drei Kupferlagen wird eine Überstruktur beobachtet, die drei Domänen aufweist. Eine uniaxiale Rekonstruktion, eine Struktur bestehend aus sogenannten „Trigons“, wie sie auch bei Ling et al. [72] für Silber auf Ru(0001) beobachtet wurden und eine *Moiré*-Struktur.

Park et al. [69] haben mit Hilfe von LEED-Experimenten das Aufwachsen eines Cu(111)-Gitters, welches um $\pm 1,8\%$ gegenüber dem Rutheniumgrundgitter verdreht ist, beschrieben. Es bilden sich Domänen, deren Gitterkonstanten von $2,551 \text{ \AA}$ gut mit dem Cu(111)-Gitter übereinstimmen und gegenüber der Rutheniumoberfläche sowohl in [100]- als auch in [120]-Richtung um 6% kontrahiert sind.

Nach Shen et al. [73] zeigt Kupfer auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche im LEED bis zu einer Bedeckung von einer Monolage eine unveränderte hexagonale Struktur, was dafür spricht, dass die erste Lage Kupfer pseudomorph zum Rutheniumsubstrat aufwächst. Bei Bedeckungen zwischen einer und zwei Cu-Lagen zeigten sich Doppelspots in den Beugungsbildern. Die Intensität der zusätzlichen Spots wuchs mit zunehmender Bedeckung, was auf ein Lagenwachstum in diesem Bereich hindeutete. Bei höheren Bedeckungen (größer als 2ML) zeigte das LEED-Bild eine für Cu(111) bekannte Struktur. Bei Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop an der mit Kupfer bedampften Ruthenium(0001)-Oberfläche stellten de la Figuera et al. [74] ebenfalls fest, dass bei einer Dicke des Kupferfilms von mehr als vier Lagen sich diese oberste Schicht genau wie die einer reinen Cu(111)-Oberfläche verhält.

Auch bei Kalki et al. [75] wurde für Kupfer in der Submonolage in den Beugungsbildern keine Überstruktur gefunden. Kalki et al. fanden jedoch für alle Münzmetalle eine übereinstimmende Überstruktur in den LEED-Bildern. Dabei ist jeder Spot des hexagonalen Rutheniumgrundgitters von jeweils sechs weiteren Spots hexagonal umgeben (siehe Abbildung 6.10). Es besteht jedoch ein Unterschied in der Größe dieser weiteren Hexagons und in den Bedeckungen, bei denen diese Überstruktur auftritt. Bei Kupfer zeigt sich dieses Beugungsbild erst ab einer Bedeckung oberhalb einer Monolage, bei Gold schon bei einer Monolage und bei Silber ab 0,3ML. Diese Ergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit nur zum Teil reproduziert werden (siehe Kapitel 6.2.2).

Silber auf Ruthenium(0001)

Silber ist ein Element der ersten Nebengruppe und besitzt eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die (111)-Ebenen weisen die Stapelfolge ABCABC auf. Der Abstand zum nächsten Nachbaratom in einer Ebene beträgt 2,89 Å.

6.1 Elektrochemische Experimente

6.1.1 Zyklische Voltammetrie in Silbersulfatlösung

Zunächst werden zwei elektrochemische Experimente mit Ruthenium(0001) in verschiedenen Konzentrationen an Silbersulfat in perchlorsaurem Lösung ($10^{-2}M HClO_4$) durchgeführt. In Abbildung (6.1) sind die Voltammogramme für jeweils eine 10^{-3} und 10^{-4} molare Ag_2SO_4 -Lösung dargestellt. Wie beim Kupfer sieht man, dass die Konzentration für die 10^{-3} molare Silbersulfatlösung (gestrichelte Linie) zu sehr hohen Strömen führt und im anodischen Potentialdurchlauf nur ein sehr breites Signal erzeugt wird. Dieses Signal, das bei etwa 0,55V beginnt und bei 0,87V sein Maximum erreicht, kann der Silbermultilagensorption zugeschrieben werden. Gut zu erkennen ist, dass der Stromfluss beim CV der höherkonzentrierten Lösung weitaus größer ist, als der in der $10^{-4}M Ag_2SO_4$ -Lösung. Im CV der $10^{-4}M Ag_2SO_4$ -Lösung sieht man einen Peak, der ebenfalls bei 0,55V einsetzt. Dieser ist ebenfalls der Multilagenauflösung des Silbers zuzuordnen. Allerdings folgt bei etwa 0,75V ein weiterer Peak, welcher der Auflösung der Monolage entspricht. Dieses Signal ist in der

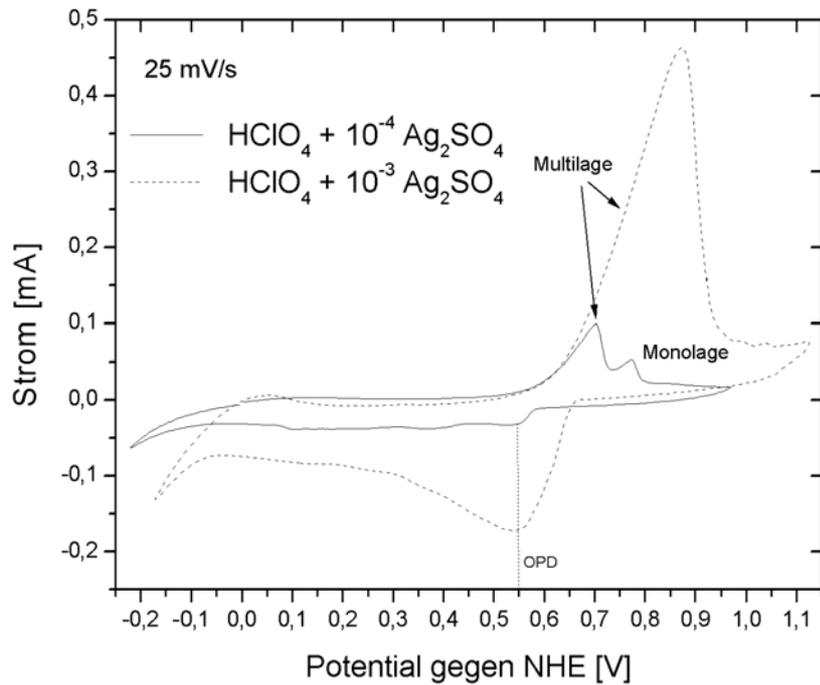


Abbildung 6.1: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit 10^{-3}M und 10^{-4}M Ag_2SO_4 in 10^{-2}M HClO_4

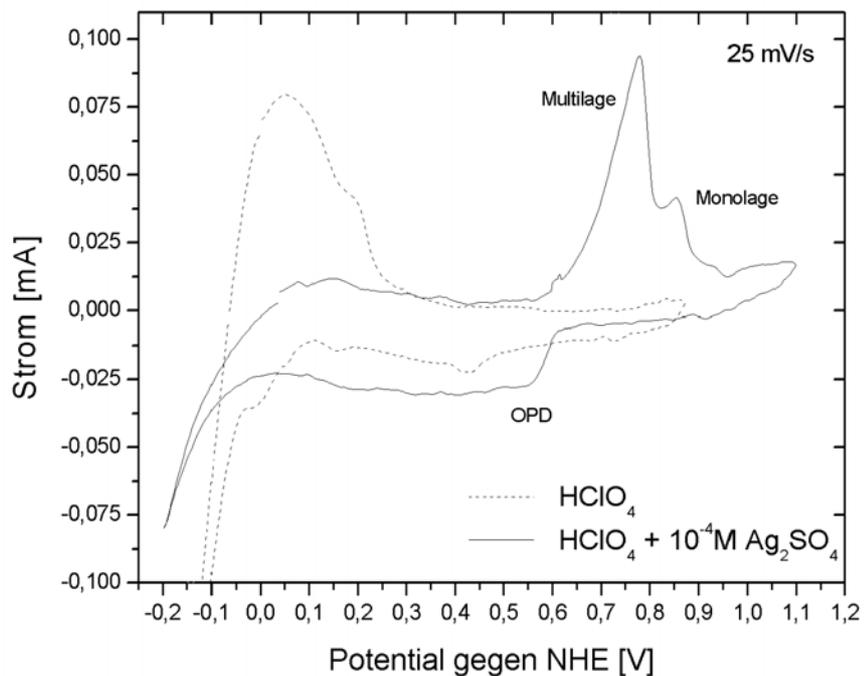


Abbildung 6.2: Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit 10^{-4}M Ag_2SO_4 in 10^{-2}M HClO_4

höher konzentrierten Lösung nicht zu erkennen, liegt aber unter dem hohen Multilagensignal verborgen. Das OPD-Signal liegt bei beiden Spektren bei 0,55V, im kathodischen Potentialverlauf. Der Stromfluss geht stetig zurück, was dafür spricht, dass die Elektrolytlösung im Doppelschichtbereich an Silberionen verarmt und nicht schnell genug weitere Silberionen aus dem Elektrolyten nachgeliefert werden können. Hierbei handelt es sich wie beim Kupfer um Diffusionseffekte. Ein Signal für die UPD-Abscheidung ist in beiden Fällen nicht zu sehen. Wahrscheinlich ist der Stromfluss zu gering um ein Signal erkennen zu können. Dass es sich bei dem Signal mit dem Maximum bei 0,55V um die OPD-Abscheidung handeln muss, erkennt man durch den Vergleich mit dem Normal- oder Nernstpotential des Silbers (+ 0,62V für eine Silberionenkonzentration von $10^{-3}M$).

Für die Reaktion an der Oberfläche gilt folgender Redoxprozess:



Als Nächstes werden die zyklischen Voltammogramme von Ruthenium(0001) in der $10^{-4}M$ Silbersulfatlösung und in der reinen $10^{-2}M$ Perchlorsäure miteinander verglichen (Abbildung 6.2). Man erkennt, wie schon bei den Experimenten mit Kupfer, dass die Signale der Silberdesorption in einem Potentialbereich liegen, in dem in reiner Perchlorsäure keine Aktivitäten an der Probenoberfläche zu sehen sind. Wie schon in der vorherigen Abbildung (6.1) erläutert, erkennt man die Signale für die Multi- und Monolagendesorption sowie die OPD-Abscheidung des Silbers, die einen weiten Potentialbereich einnimmt. Da die Ströme in der $10^{-4}M$ Ag_2SO_4 -Lösung recht gering sind, erkennt man auf dieser Skala auch die in reiner Perchlorsäure auftretenden Signale recht deutlich, die schon in Kapitel (4.3) erläutert wurden. Allerdings erkennt man auch, dass diese Signale, die die Perchlorsäure auf der reinen Rutheniumoberfläche hervorruft, nach der Silberadsorption nicht mehr vorhanden sind.

6.1.2 Linearvoltammetrie in Silbersulfatlösung

Bei der Linearvoltammetrie des elektrochemisch abgeschiedenen Silbers auf der Rutheniumoberfläche (Abbildung 6.3) sieht man ab etwa 0,6V den Beginn der Desorption der Multilage. Bei kürzeren Eintauchzeiten erkennt man, dass dieses Signal unsymmetrisch wird. Nach der Eintauchzeit von 30 Sekunden lassen sich zwei Maxima dieses Signals erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass, wie schon beim Kupfer, unter dem Signal für die Multilagenauflösung ein weiterer Peak für die Desorption der zweiten Silberlage versteckt liegt. Allerdings ist dieses Signal nicht so stark ausgeprägt, wie bei den Linearvoltammogram-

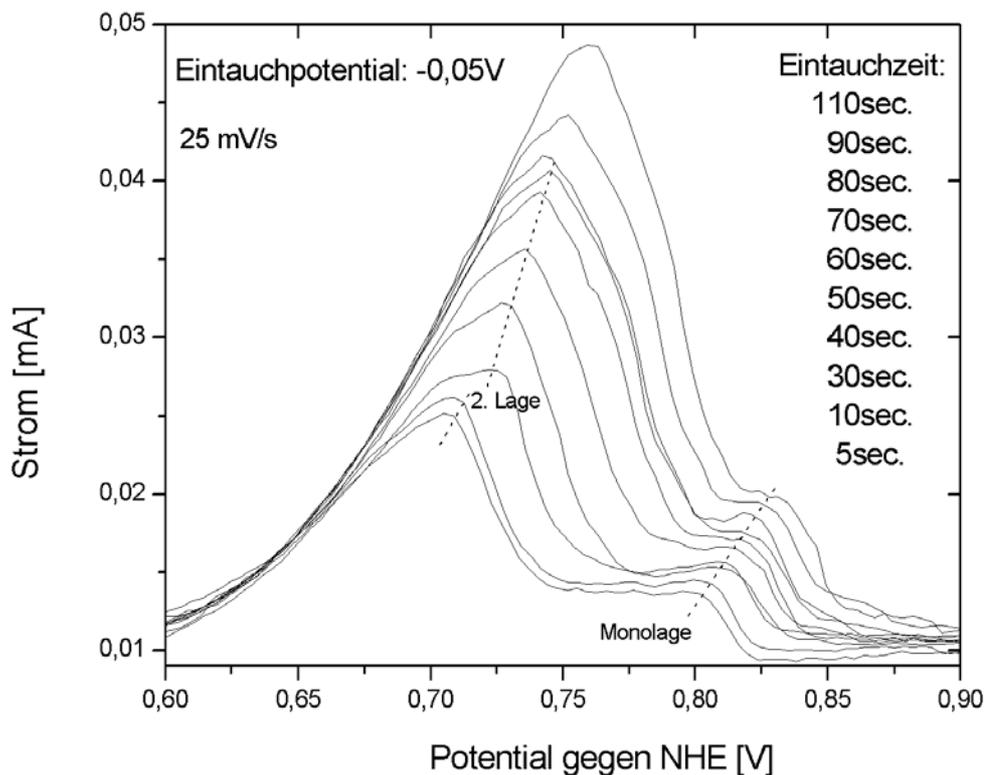


Abbildung 6.3: Linearvoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4}M Ag_2SO_4$ in $10^{-2}M HClO_4$ nach verschiedenen Eintauchzeiten

men des Kupfers. An den Peak für die Multilagenauflösung schließt sich bei etwa 0,8V der Desorptionspeak der Silbermonolage an. Es fällt jedoch eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Potentialen bei kürzer werdenden Eintauchzeiten auf. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Bedeckung mit abnehmender Eintauchzeit immer niedriger wird und so die Monolage ebenfalls früher ungehindert desorbieren kann. Die Verschiebung des Silbermonolagensignals beträgt etwa 0,05V. Auch die Signale für die zweite Lage und die darauf folgenden Multilagen verschieben mit abnehmender Bedeckung zu niedrigeren Potentialen. Dies stimmt mit den Messungen für Kupfer auf Ruthenium überein, wobei auch hier die Verschiebung höher ist als im Fall des Kupfers. Das Eintauchpotential lag bei allen hier durchgeführten Messungen bei -0,05V. In den Linearvoltammogrammen fällt außerdem auf, dass die Monolagendesorption erst bei sehr hohen Potentialen (0,8 bis 0,85V) stattfindet. Allerdings geht der Stromfluss nach der Desorption der Multilage nicht wieder sichtlich zurück, wie es beim Kupfer auf Ruthenium der Fall ist, obwohl hier die Differenz zwischen Bulk und Monolage größer ist. Der Strom bleibt für einen relativ großen Potentialbereich konstant. Bei einigen Linearvoltammogrammen folgt dann ein Peakmaximum für die Monolagendesorption, während bei anderen Voltammogrammen der Stromfluss ohne vorherigen Anstieg absinkt.

6.1.3 Zyklische Voltammetrie an aufgedampften Silberfilmen

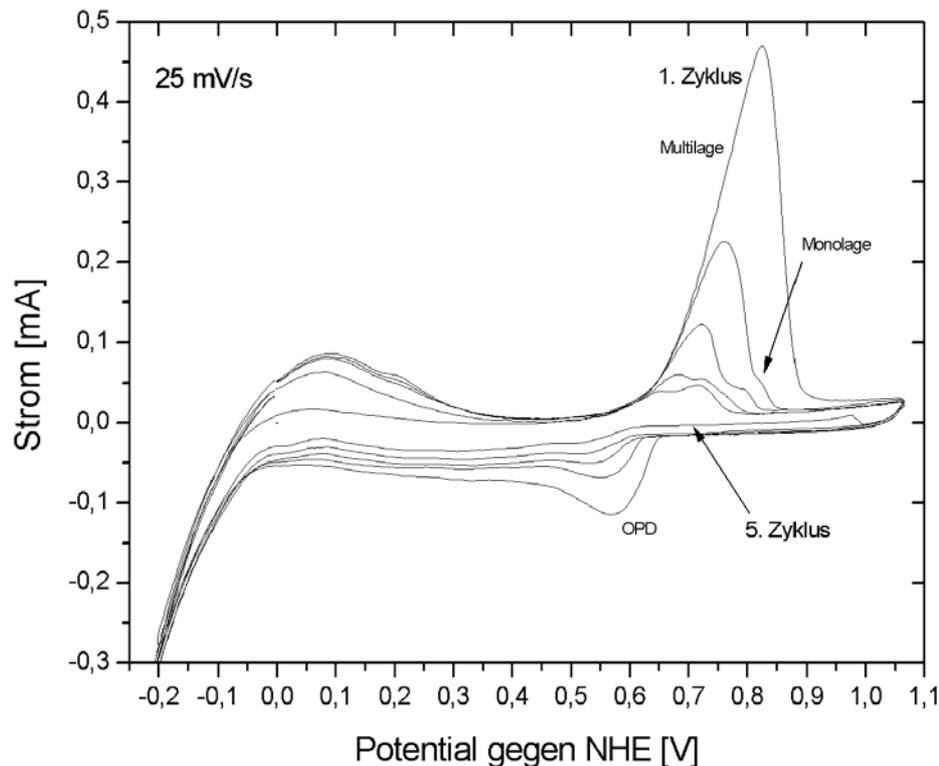


Abbildung 6.4: Zyklovoltammogramme von auf Ruthenium(0001) aufgedampftem Silber in $10^{-2}M$ $HClO_4$ -Lösung / Zyklus 1 bis 5

Wird Silber im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur aufgedampft, 10 Minuten bei 600K getempert und anschließend in der elektrochemischen Zelle zyklische Voltammetrie an dieser Oberfläche betrieben, ergeben sich die in Abbildung (6.4) gezeigten Spektren. Im 1. Zyklus erkennt man ab etwa 0,6V das Einsetzen des Desorptionspeaks der Silbermultilage. Die Bedeckung im ersten Zyklus ist noch so hoch, dass das Signal für die Monolagensorption nicht zu erkennen ist. Im Rücklauf sieht man bei ca. 0,55V den Silber-OPD-Peak. Das Maximum des UPD-Signals ist hier, wie schon in den Messungen mit elektrochemisch abgeschiedenem Silber, nicht sehr gut zu erkennen. Da der Stromfluß nach dem OPD-Peak nicht auf Null zurück geht, scheidet sich bis zur Wasserstoffentwicklung weiteres Silber auf der Rutheniumoberfläche ab.

Ab dem 2. Zyklus spaltet der Desorptionspeak in zwei Signale auf und man sieht nun bei etwa 0,8V den Desorptionspeak der Silbermonolage als Schulter an der Abstiegsflanke des Multilagensignals. Diese Schulter entwickelt sich in den folgenden Zyklen zu einem eigenständigen Signal und verschiebt zu niedrigeren Potentialen, wie es auch schon bei den Linearvoltammetrie-Experimenten mit elektrochemisch aufgebracht Silber zu beobachten war. Im 5. Zyklus ist das Monolagensignal schon höher, als das der Multilage. Ein wei-

teres Signal für die zweite Silberlage ist in diesen Spektren nicht zu erkennen. In den LSV-Messungen wurde die zweite Lage noch ansatzweise aufgelöst (Abbildung 6.3).

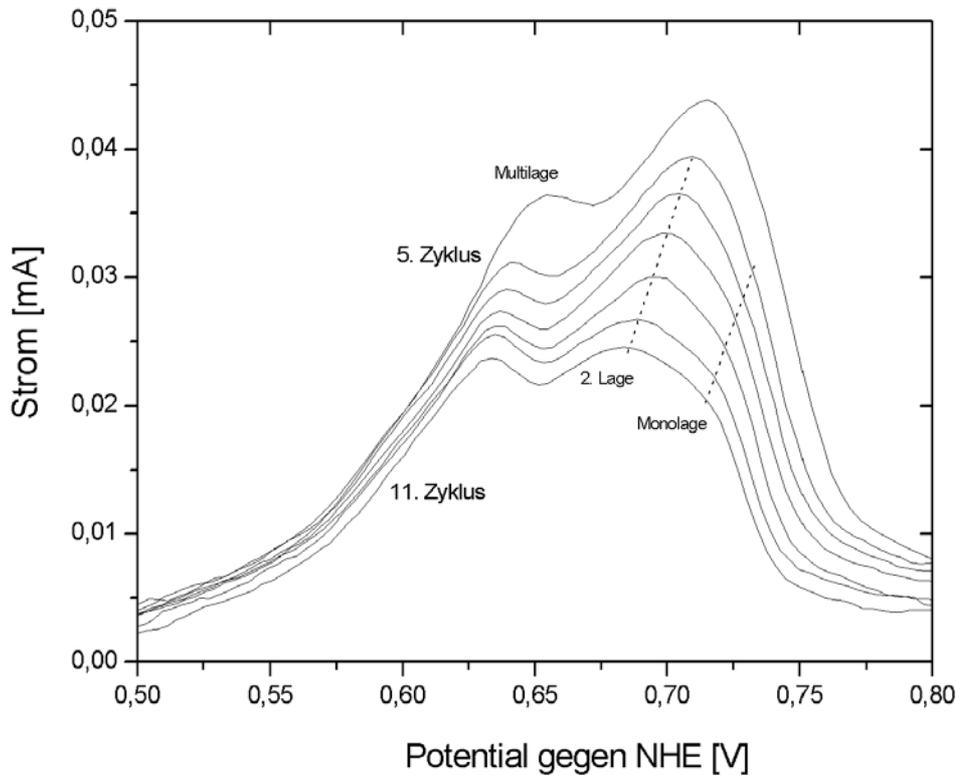


Abbildung 6.5: Zyklovoltammogramme von auf Ruthenium(0001) aufgedampftem Silber in $10^{-2}M$ $HClO_4$ -Lösung / Zyklus 5 bis 11

Abbildung (6.5) zeigt weitere Voltammogramme, die im Anschluss an die Messungen aus Abbildung (6.4) aufgenommen wurden. Hier ist jedoch wegen der geringen auftretenden Ströme nur die Desorption des Silbers von der Ruthenium(0001)-Oberfläche gezeigt. Der hier abgebildete Zyklus 5 entspricht dem 5. Zyklus aus Abbildung (6.4). Bei etwa 0,55V setzt die Auflösung der Multilage ein. Das Signal für die Multilagendesorption wird zwischen dem 5. und dem 11. Zyklus immer schwächer. Jedoch ist dieses Signal in Zyklus 11 immer noch gut zu sehen. Dies war in den entsprechenden Voltammogrammen des Kupfers auf dem Rutheniumsubstrat schon nicht mehr der Fall. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass die Kupferionen schneller von der Grenzfläche in den Elektrolyten diffundieren. Das Maximum der Desorption der Silbermultilage, das im 5. Zyklus noch bei 0,655V liegt, verschiebt mit abnehmender Bedeckung zu niedrigeren Potentialen. An die Auflösung der Multilage schließt sich im 5. Zyklus bei 0,67V ein weiteres Signal an. Dieses erreicht sein Maximum bei 0,715V. Das Signal ist in den weiteren Zyklen relativ stark verbreitert und lässt eine Schulter an der rechten Flanke erkennen. Daraus kann man schließen, dass hier die Desorptionspotentiale der zweiten und der ersten Silberlage sehr nahe beieinander liegen und sich nicht deutlich aufspalten lassen. Jetzt erst erkennt man deutlich, dass die Ver-

mutung bei der Beschreibung von Abbildung (6.4) nicht korrekt war. Das Signal für die zweite Silberlage ist wahrscheinlich auch schon in den Zyklen 1 bis 5 vorhanden. Es fällt jedoch fast mit der Monolage zusammen und kann deshalb nicht genau erkannt werden. Vergleicht man den Potentialbereich für die Desorption der zweiten Lage mit dem in den Linearvoltammogrammen (Abbildung 6.3), so ist dieser in etwa der Gleiche. Das Potential für die Desorption der Monolage liegt jedoch hier etwas niedriger. Beide Signale verschieben ebenfalls mit steigender Bedeckung zu höheren Potentialen, da bei gleichbleibender Vorschubgeschwindigkeit die Multilagendesorption einen größeren Potentialbereich einnimmt.

6.1.4 Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Silberfilme

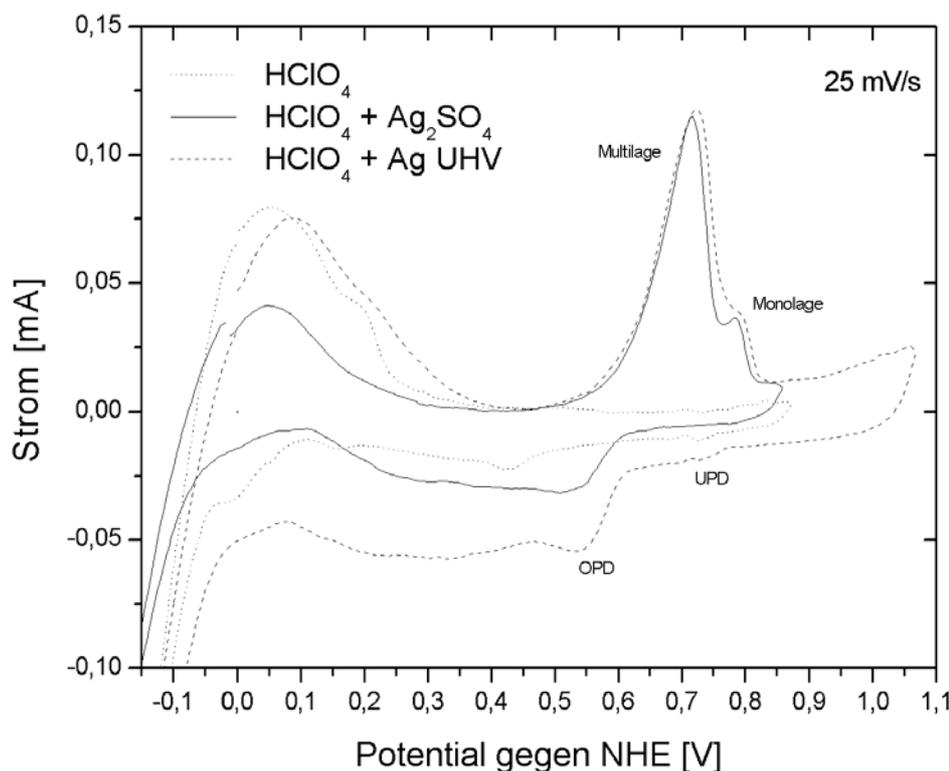


Abbildung 6.6: Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4} M Ag_2SO_4$ -Lösung und aufgedampftem Silber in $10^{-2} M HClO_4$ -Lösung

Abbildung (6.6) zeigt den Vergleich der elektrochemisch abgeschiedenen und der aufgedampften Silberfilme auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche. Das Zyklovoltammogramm für das aufgedampfte Silber (gestrichelte Linie) entspricht dem 2. Zyklus aus Abbildung (6.4). Das CV für elektrochemisch abgeschiedenes Silber entspricht dem Voltammogramm für

$10^{-4}M$ Ag_2SO_4 -Lösung aus Abbildung (6.1) und (6.2). Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der Desorptionspeaks der Multilagen, der bei etwa 0,55V einsetzt. Das Signal für die Monolagendesorption beim aufgedampften Silber liegt, gut sichtbar, als Schulter an der Abstiegsflanke des Multilagensignals. Allerdings ist der Peak weniger gut aufgelöst, als der des elektrochemisch abgeschiedenen Silbers. Dafür ist jedoch das UPD-Signal des CV's mit aufgedampftem Silber etwas besser zu erkennen, als das des elektrochemisch aufgetragenen Silbers. Der OPD-Peak ist in beiden Fällen bei etwa 0,55V deutlich sichtbar.

6.2 Ultrahochvakuum-Experimente

Aufgrund der ähnlichen relativen Atommassen von Ruthenium (101,07 u) und Silber (107,87 u) würden bei LEIS-Messungen die Signale für beide Elemente so nah beieinander liegen, dass eine Trennung und eindeutige Zuordnung nicht möglich wäre (siehe Abbildung 3.6). Aus diesem Grund wurden LEIS-Experimente für die Messungen von Silber auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche nicht durchgeführt.

6.2.1 Thermische Desorption von Silberfilmen

Dampft man Silber auf den Ruthenium(0001)-Einkristall auf, tempert diesen 10 Minuten bei 600 Kelvin und desorbiert das Silber anschließend wieder, erhält man bei unterschiedlichen Anfangsbedeckungen die in Abbildung (6.7) dargestellten TD-Spektren. Man sieht bei etwa 825K das Einsetzen des ersten Signals, das der Multilagendesorption entspricht. Mit steigender Bedeckung verschiebt das Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen, während die Anstiegsflanke gleich bleibt. Dies lässt auf eine Desorptionskinetik nullter Ordnung schließen. Das Desorptionssignal für die Monolage setzt etwa bei 925K ein. Bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage liegt das Desorptionsmaximum für die erste Lage konstant (im Rahmen der Messgenauigkeit) bei ca. 1025K. Bei ganz kleinen Bedeckungen ist das Temperaturmaximum des Monolagenpeaks in den TD-Spektren in etwa konstant, was einer Desorption erster Ordnung entspricht. Bei höheren Bedeckungen wird der Monolagenpeak unsymmetrischer und das Temperaturmaximum verschiebt mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen und die TD-Spektren besitzen in etwa die gleiche Anstiegsflanke. Damit geht die Kinetik augenscheinlich in eine Desorption nullter Ordnung über. Dieses Verhalten stimmt auch mit den Ergebnissen von Nohlen et al. [76] überein.

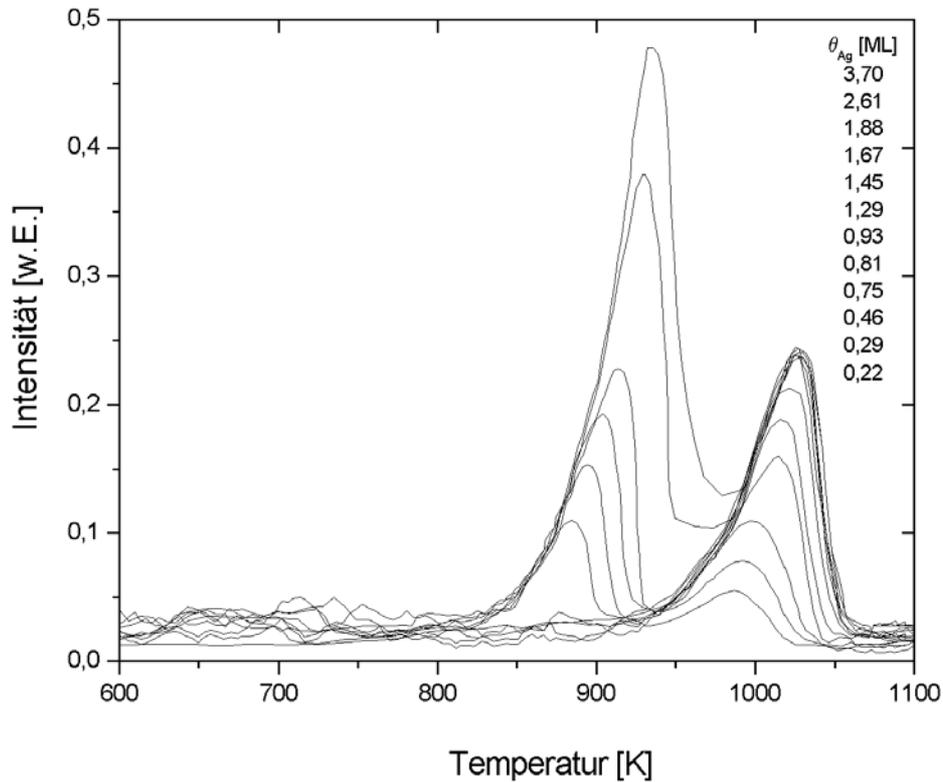


Abbildung 6.7: TD-Spektren von Ru(0001) mit aufgedampftem Silber; Heizrate $\beta = 5 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Das Silber lässt sich auch elektrochemisch aus einer $10^{-4}M$ Silbersulfatlösung in $10^{-2}M$ Perchlorsäure auf der Rutheniumoberfläche abscheiden und ins Ultrahochvakuum transferieren. Dort wird die Probe für 10min. auf 600K erhitzt und anschließend das Silber thermisch wieder desorbiert. Eine Gegenüberstellung einiger TD-Spektren des aufgedampften Silbers aus Abbildung (6.7) und der Spektren mit elektrochemisch abgeschiedenem Silber (gestrichelte Linien) ist in Abbildung (6.8) zu sehen. Die Eintauchzeit des Einkristalls in die Silbersulfatlösung betrug 5 Minuten (Multilage) bzw. 60 Sekunden (etwa eine Monolage) bei einem Potential von -0,05V. Die TD-Spektren mit elektrochemisch aufgebrachtem Silber stimmen recht gut mit denen des aufgedampften Silbers überein. Alle aufgenommenen TD-Spektren lassen sich durch Vergleich mit der Literatur [77] bestätigen. Bei dem TD-Spektrum mit mehreren Lagen elektrochemisch abgeschiedenem Silber erkennt man die Monolagen-desorption als Schulter an der Abstiegsflanke des Multilagendesorptionssignals. Zusätzlich ist noch ein schwaches Signal bei etwa 750K zu erkennen. Dieser Peak stammt von Silber, das sich am Tantaldraht, mit dem der Einkristall eingespannt ist und über den die Probe geheizt wird, abgeschieden hatte.

Das zweite TD-Spektrum mit elektrochemisch aufgebrachtem Silber zeigt fast genau die Desorption einer Monolage. Dies wurde dadurch erreicht, dass zunächst der Rutheniumkristall für 60 Sekunden bei einem Potential von -0,05V in die Silbersulfatlösung eintauchte.

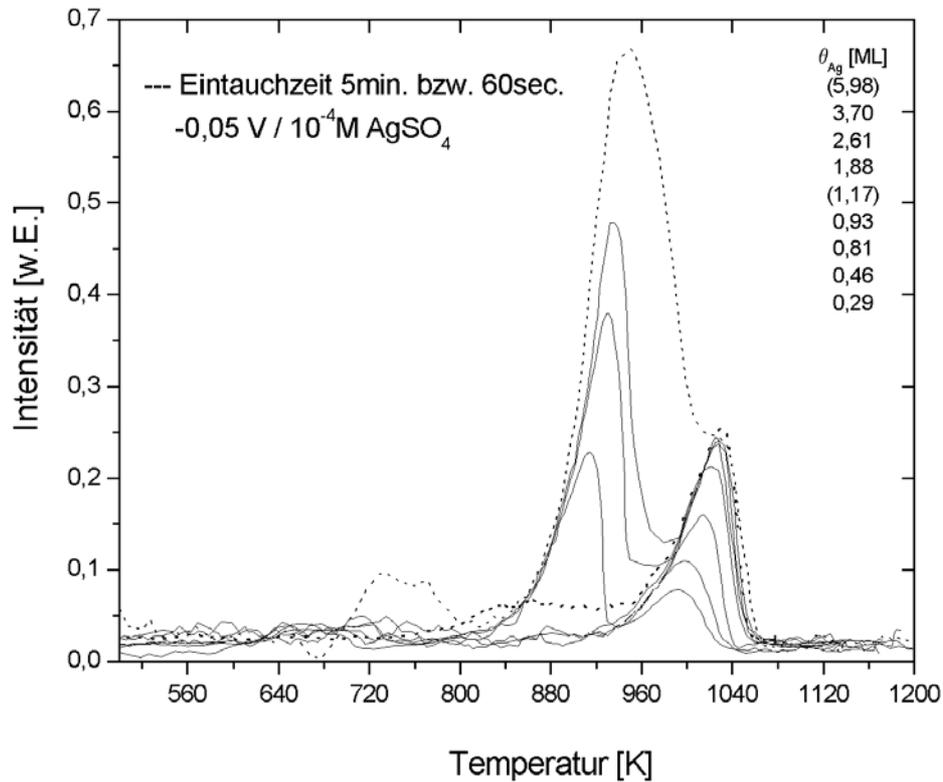


Abbildung 6.8: TD-Spektren von Ru(0001): Vergleich von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem (gestrichelte Linien) Silber; Heizrate $\beta = 5 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Anschließend wurde das Potential, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV/s , in anodischer Richtung bis zu einem Potential von $0,74 \text{ V}$ verändert. Dies entspricht etwa dem Potential, bei dem die Multilagendesorption in den Zyklovoltammogrammen endet und die Monlagendesorption einsetzt. Bei diesem Potential wurde dann die Probe emersiert und anschließend ins Ultrahochvakuum transferiert.

Im Gegensatz zu den TD-Spektren der Kupferfilme auf Ruthenium(0001) ist die Desorption der zweiten Lage nicht zu erkennen. Die Auflösung eines Signals für die 2. Lage war aber auch schon beim Vergleich der zyklischen Voltammogramme von Kupfer und Silber auf der Rutheniumoberfläche unterschiedlich gut. Es lässt sich jedoch auch hier die Aussage treffen, dass während der Desorption des Silbers die Lagenstruktur der Monolage während der Desorption erhalten bleibt.

6.2.2 LEED-Experimente mit Silber auf Ruthenium(0001)

Im Folgenden sind die LEED-Experimente gezeigt, die mit auf der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche aufgedampftem Silber durchgeführt wurden. Zur besseren Orientierung zeigt Abbildung (6.9) schematisch das Beugungsbild der reinen Ruthenium(0001)-Fläche. Die Ortsraumrichtungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

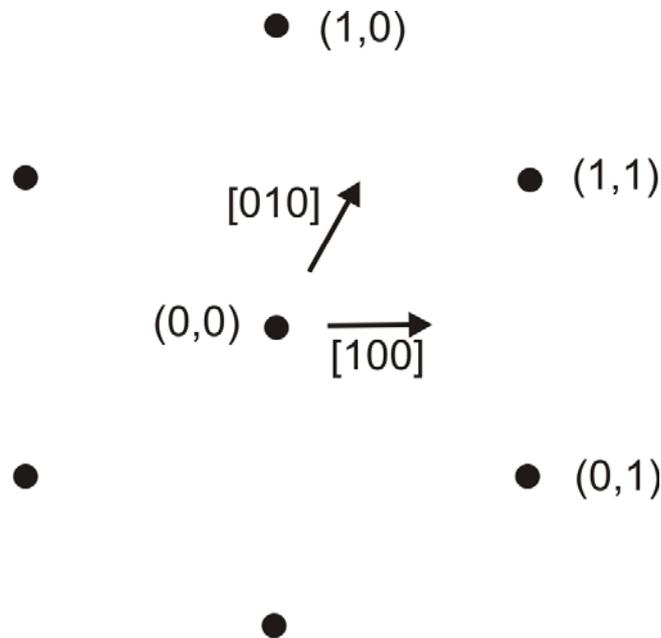


Abbildung 6.9: Schematisches LEED-Bild der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

In Abbildung (6.10 a) ist das Beugungsbild bei einer Bedeckung von 0,8ML und einer Energie von 77eV gezeigt. Man erkennt sechs Spots in den Ecken eines um den (0,0)-Reflex gruppierten regulären Sechsecks. Jeder dieser Punkte ist wiederum Zentrum eines kleineren unverzerrten Hexagons. Am deutlichsten ist diese Struktur an dem Rutheniumreflex oben in der Mitte zu erkennen, der unten rechts nochmals vergrößert dargestellt ist. Bei dem großen Hexagon, das auch die intensiveren Reflexe aufweist, handelt es sich um das Rutheniumgrundgitter. Das kleinere Sechseck wird durch das Silberadsorbat verursacht. In Abbildung (6.10 b) ist diese Überstruktur zur besseren Veranschaulichung nochmals schematisch dargestellt. Bei Konrad [78] und Kalki et al. [75] ist dieses Beugungsbild ebenfalls zu sehen, jedoch sind dort die kleineren Hexagons bezüglich des Rutheniumgitters um 30° gedreht. Ling et al. [72] finden ebenfalls eine um 30° gedrehte Überstruktur.

Park [64] spricht davon, dass die Silberlage um $\pm 2^\circ$ gegen das Rutheniumgitter rotiert ist. Eine Rotation um $\pm 2^\circ$ würde eher mit den eigenen Beobachtungen übereinstimmen. Bis auf die Rotation von 30° gegen das Rutheniumgitter gleichen die in dieser Arbeit vorgestellten Beugungsbilder den bei Konrad und Kalki et al. zu sehenden LEED-Bildern bis ins Detail.

Manchmal beobachtet man im Beugungsbild auch weniger gut geordnete Strukturen, wobei um die hexagonalen Gitterpunkte des Ruthenium kleine leuchtende Teilringe erscheinen.

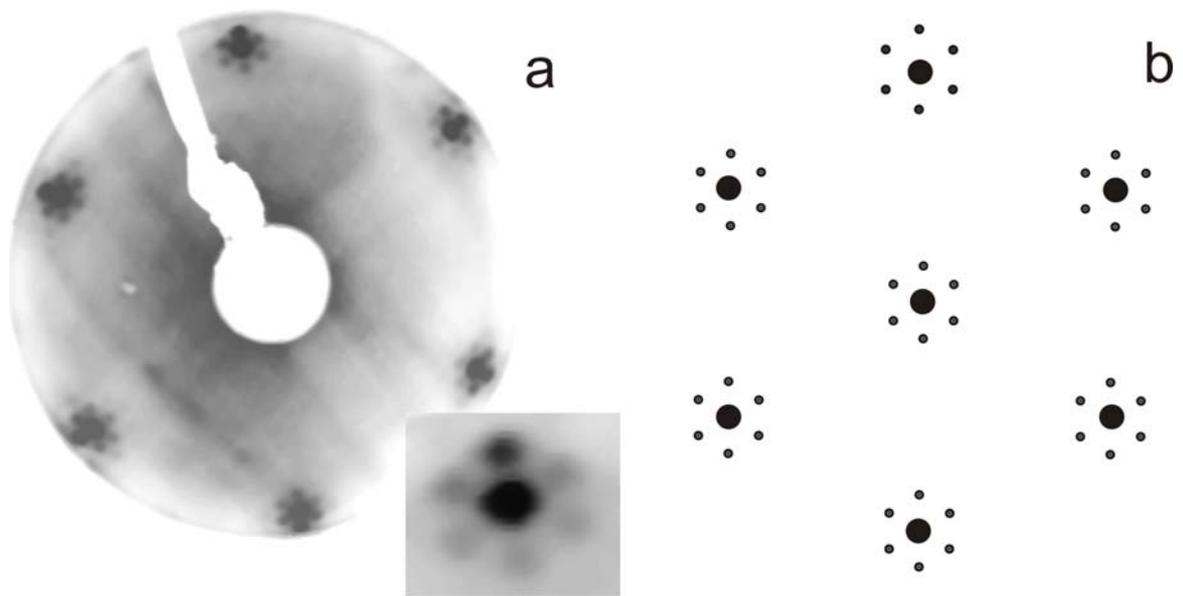


Abbildung 6.10: LEED-Aufnahme einer mit Silber (0,8ML) bedeckten Ru(0001)-Oberfläche bei 77eV

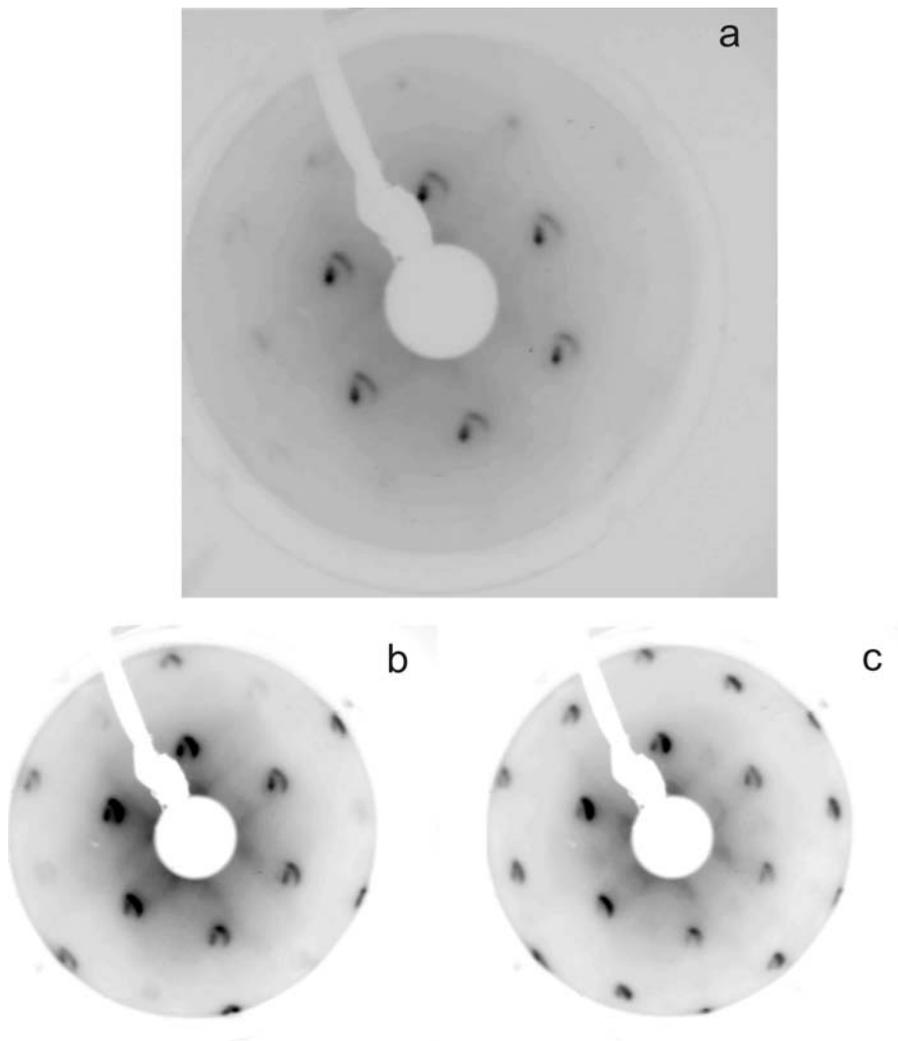


Abbildung 6.11: LEED-Aufnahme einer „Sichelstruktur“; a bei 226eV; b bei 244eV; c bei 297eV

Die Rutheniumreflexe sind etwas verwischt und unscharf und bei den leuchtenden Ringen ist meist weniger als die Hälfte des Rings zu erkennen. Mehrere Beispiele für diese Überstruktur sind in Abbildung (6.11 a bis c) bei unterschiedlichen Energien dargestellt. Nach Konrad [78] ähneln diese Ringe einer „Mondsichel“ und werden daher als „Sichelstruktur“ bezeichnet. Diese Struktur geht bei Konrad innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in eine Struktur mit Sternmuster (siehe unten) über. Ling et al. beobachten eine entsprechende Struktur beim Tempern der Probe auf ca. 900K und bezeichnen diese als Bogen um den Rutheniumreflex. Auch bei Park [64] werden diese Bögen beobachtet.

Eine „Sternstruktur“, die bei Konrad [78] gesehen wird und die in Abbildung (6.12) schematisch dargestellt ist, lässt sich in den vorliegenden Beugungsbildern nur schwer erkennen. Man sieht jedoch an verschiedenen Stellen, in den mit dieser LEED-Optik gemachten Beugungsbildern, sehr schwache zusätzliche Reflexe, die auf eine noch größere Überstruktur hindeuten. Dabei könnte es sich durchaus um diese Sternstruktur handeln. Nach Konrad setzen sich diese Sternmuster aus drei jeweils um 60° gedrehte Silberdomänen zusammen. Es treten dort alle möglichen Mustervariationen auf, bei denen jeweils unterschiedliche Spots abgeschwächt oder ausgelöscht sind. Die drei Domänen sind in der Abbildung durch Dreiecke, Kreise und Quadrate für die unterschiedlichen Domänen gekennzeichnet. Der mittlere Spot ist allen Beugungsbildern gemein und stammt von den Ruthenium(0001)-Reflexen.

Zwischen 0,9 und 1ML beobachten Ling et al. [72] eine Überstruktur im Beugungsbild bei der außer dem jeweiligen Rutheniumspot nur drei Reflexe des Silberadsorbats zu sehen sind. Diese Struktur ist auch in Abbildung (6.13) bei einer Bedeckung von 0,9ML und einer Energie von 80eV gezeigt. Hierbei könnte es sich allerdings auch um die Überstruktur mit Hexagons um den jeweiligen Rutheniumreflex aus Abbildung (6.10) handeln, bei dem lediglich einige der Reflexe ausgelöscht bzw. sehr schwer zu erkennen sind. In der linken unteren Ecke deuten sich diese zusätzlichen Spots an.

Eine Überstruktur mit vier Silberspots um den jeweiligen Rutheniumreflex, wie sie Park [64] bei einer Bedeckung zwischen 0,2 und 1ML beschreibt, konnte hier nicht gefunden werden. Es ist dabei allerdings auch wiederum möglich, dass es sich um die hexagonale Struktur aus Abbildung (6.10) handelt und nur ein paar der Reflexe ausgelöscht sind.

Konrad [78] kommt aufgrund der Untersuchungen einer Vielzahl von LEED-Bildern von Silber auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche zu dem in Abbildung (6.14) dargestellten Strukturmodell. Dabei kommen in [100]-Richtung (x-Richtung) 12 Silberatome (gestrichelte Kreise) auf 13 Rutheniumatomen zu liegen. Der Mittelpunkt der Silberatome ist zur besseren Veranschaulichung als schwarzer Punkt hervorgehoben. Eine Periode von 12 Ag- auf 13 Ru-Atomen beginnt direkt nach einem Silberatom in einer Muldenposition (∇) des Ruthe-

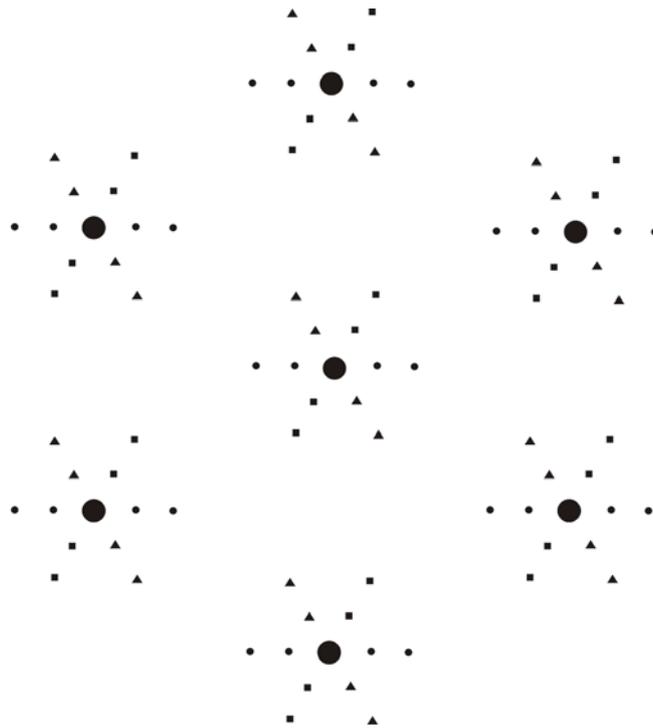


Abbildung 6.12: Schematisches LEED-Bild einer „Sternstruktur“ [78]

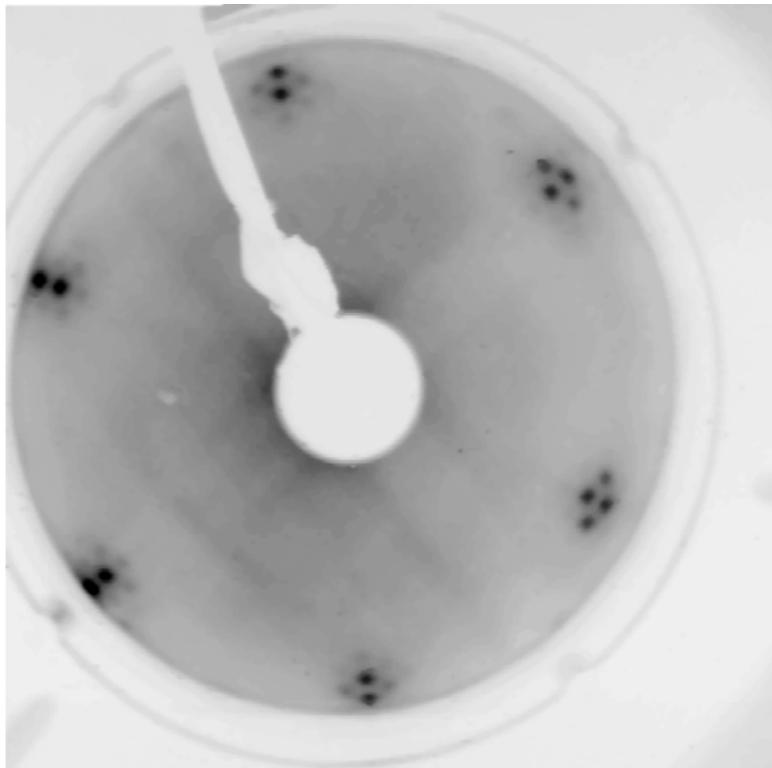


Abbildung 6.13: Beugungsbild von 0,9ML Silber auf Ru(0001) bei 80eV

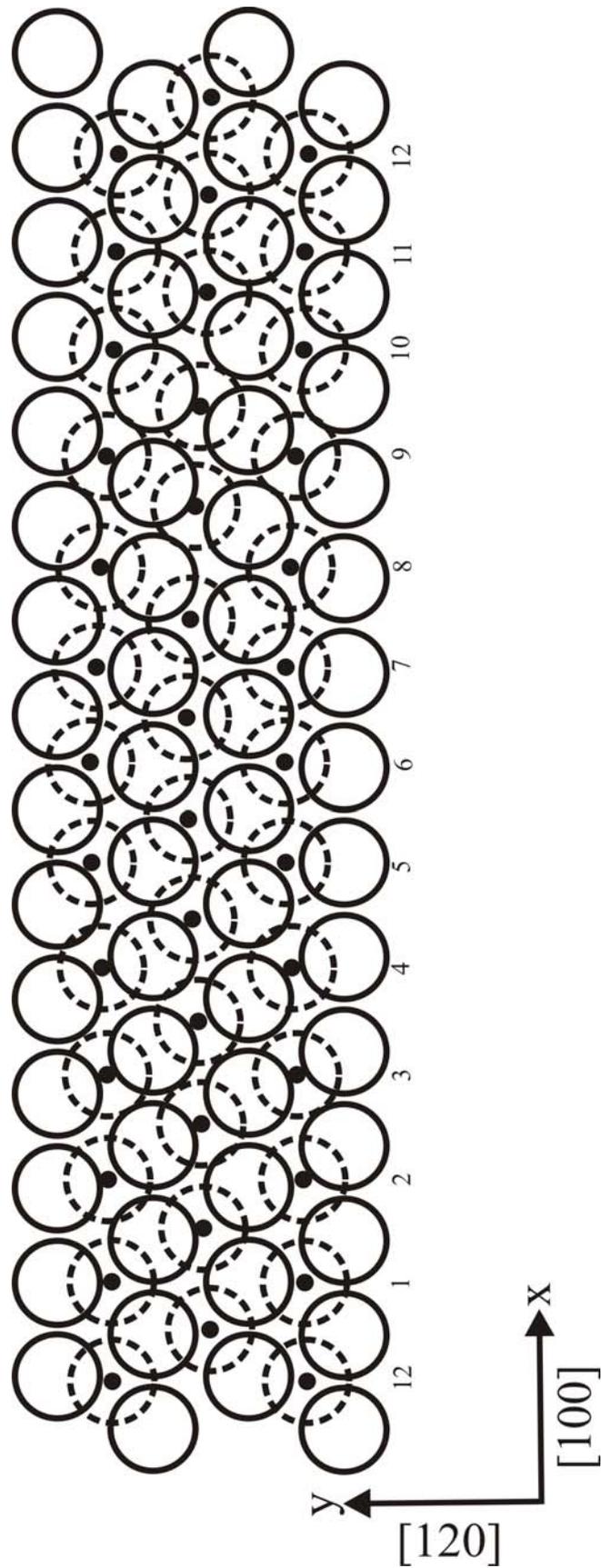


Abbildung 6.14: Ortsraummodell; 12 Silberatome (gestrichelte Kreise; schwarze Punkte Silberatommitte) auf 13 Rutheniumatomen [78]

niumgrundgitters (Silberatom 12 aus der vorherigen Periode). Ist der Bindungsabstand in x -Richtung ($[100]$ -Richtung) fest, können aufgrund des größeren Radius des Silbers nicht alle Silberatome in Muldenplätzen auf der Rutheniumoberfläche sitzen. Nach der halben Länge bei Silberatom 6 wäre dann der ungünstigste Platz (OnTop) erreicht. Die von den OnTop-Plätzen ausgehende Abstoßung verschiebt alle Silberatome (Ag-Atom 1 bis 6) um einen kleinen Betrag in positive y -Richtung ($[120]$ -Richtung). Somit kommt das sechste Silberatom wiederum in einer idealen Muldenposition (Δ) zu liegen. Die davor liegenden Silberatome nehmen Plätze nahe den jeweiligen Potentialmulden oder Brückenplätze ein. Die nun folgenden Silberatome 7 bis 12 weichen dann in negativer y -Richtung den OnTop-Plätzen aus, wodurch es zur Modulation der Silberpositionen mit der Periodizität in y -Richtung kommt. Dieser y -Versetzung unterliegen sämtliche Silberreihen. Dadurch bekommt die erste Lage der Silberatome auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche eine gewellte bzw. zickzackförmige Struktur. Diese Struktur besitzt den Vorteil, dass trotz der unterschiedlichen Bindungslängen vom Rutheniumsubstrat und Silberadsorbat die Silberatome OnTop-Plätze vermeiden können und möglichst viele Muldenplätze eingenommen werden.

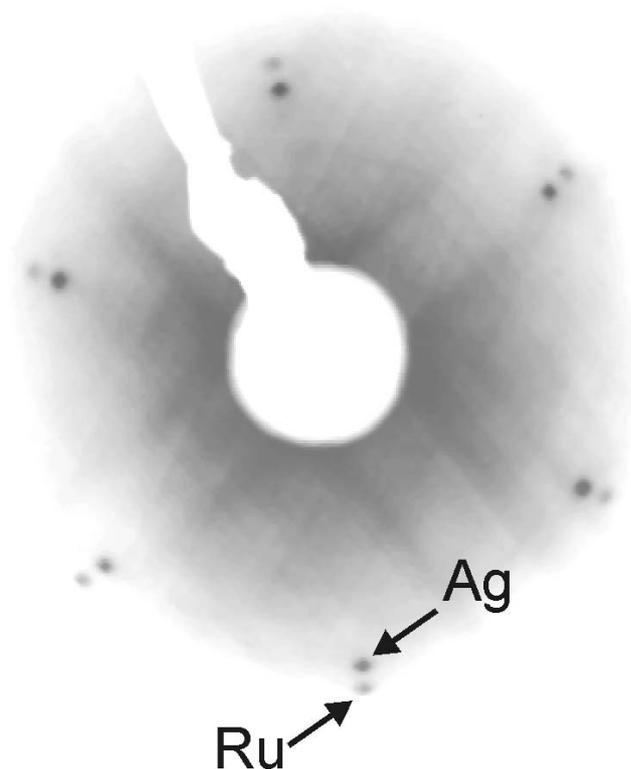


Abbildung 6.15: Beugungsbild von Silber auf Ru(0001) bei 117eV bei einer Bedeckung oberhalb 1ML

Wird die Silberschicht dicker als eine Monolage zeigt sich nur noch das in Abbildung (6.15) dargestellte Beugungsbild. Darin erkennt man zwei konzentrische, gleich orientierte Sechsecke leicht verschiedener Größe. Das kleinere mit den intensiveren, schärferen Reflexen

stammt aus der Ag(111)-Schicht. Das äußere, weniger intensive Sechseck ist der Ru(0001)-Oberfläche zuzuordnen. Silber besitzt den größeren Metallatomradius (1,44 Å) im Vergleich zu Ruthenium (Metallatomradius 1,33 Å). Dadurch ist das Hexagon der Silber(111)-Oberfläche im reziproken Raum kleiner als das Hexagon des Rutheniums. Da die Silberatomlagen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche liegen, ist die Intensität der Silberspots entsprechend höher. Mit zunehmender Silberschichtdicke verblassen die Rutheniumreflexe immer weiter, bis nur noch das Hexagon der Silber(111)-Oberfläche zu erkennen ist.

6.3 Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Silber

6.3.1 Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen

Zusammenfassend lässt sich für die elektrochemischen Experimente von Silber auf Ruthenium(0001) sagen, dass sie viel Ähnlichkeit mit den zuvor gemachten Messungen des Systems Cu/Ru(0001) aufweisen. Es sind sowohl beim elektrochemisch aufgebracht, als auch beim aufgedampften Silber zwei Peaks für die Multilagen- und Monolagendesorption vorhanden. Man erkennt in beiden Fällen ein deutliches Signal für die OPD-Abscheidung, während der Peak für die UPD-Abscheidung nicht so gut zu erkennen ist. Außerdem ist auch der Rückgang des Stromflusses aufgrund von Diffusionseffekten nicht so gravierend wie beim Kupfer. Der Grund dafür könnte sein, dass die Silberionen langsamer von der Elektrode weg diffundieren als die Kupferionen und somit ein stetiger Stromfluss zu erkennen ist.

In den Zyklovoltammogrammen in Abbildung (6.5) liegt, im Gegensatz zu den Ergebnissen des Kupfers auf der Rutheniumoberfläche, das Signal für die Desorption der zweiten Silberlage viel näher an dem der Monolagendesorption als an dem der Multilagenauflösung. Was eigentlich für eine stärkere Bindung der zweiten Silberlage an das Rutheniumsubstrat sprechen sollte. Dafür sind jedoch keine weiteren Beweise vorhanden. Ein Signal für die Auflösung der zweiten Lage ist in den Linearvoltammogrammen in Abbildung (6.3) nur relativ schwach, im Vergleich zum System Cu/Ru(0001), zu erkennen. Außerdem scheint die Diffusion der Silberionen, wie schon zuvor erwähnt, langsamer abzulaufen. Dies kann mit den unterschiedlichen Größen und Ladungen der Silber- und Kupferionen bzw. ihrer Solvathüllen zusammen hängen.

Auch bei den Silberfilmen auf der Rutheniumoberfläche zeigt sich, dass aufgrund kinetischer Effekte das Desorptionspotential der Monolage bei höher werdender Bedeckung zu höheren Potentialwerten verschiebt. Das stimmt mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der Kupferfilme auf dem Ruthenium überein. Grund ist auch hier, dass vor der Desorp-

tion der Monolage die darüberliegenden Silberschichten abgetragen werden müssen. Da die Vorschubgeschwindigkeit nicht variiert wird, beginnt die Desorption der Monolage somit erst bei einem höheren Potential.

In den Linearvoltammogrammen (Abbildung 6.3) ist die Desorption der Monolage erst bei etwa 0,8V sichtbar. Dabei spielt bei den langen Eintauchzeiten sicherlich die relativ hohe Anfangsbedeckung eine entscheidende Rolle. Der Strom geht nach der Desorption der Multilage nicht wieder auf ein Minimum zurück, sondern bleibt in Höhe des Monolagenpeaks relativ konstant bis zur vollständigen Monolagendesorption. Eine Erklärung könnte sein, dass die Konzentration der Silberionen in der Doppelschicht noch sehr hoch ist und einige dieser Ionen trotz des positiven Potentials wieder auf der Oberfläche adsorbieren und anschließend erneut bei höherem Potential desorbieren. Die Silberionen entfernen sich also scheinbar nicht so weit von der Oberfläche. Dies würde wiederum für eine langsamere Diffusion der Silberionen im Vergleich zu Kupferionen sprechen.

6.3.2 Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen

Die Multilagendesorption in den TD-Spektren in Abbildung (6.7) liegt im Bereich zwischen 840 und 960K, die der Monolage zwischen 925 und 1055K. Sie bestätigen somit recht gut die Messungen von Niemantsverdriet et al.. Die TD-Peaks der Multilagendesorption weisen in Übereinstimmung mit Niemantsverdriet et al. eine Desorptionskinetik 0. Ordnung auf. Dieses Ergebnis entspricht auch den Untersuchungen an den Kupferfilmen auf Ruthenium in dieser Arbeit. Berechnet man die Desorptionsenergien aus den TD-Spektren, wie dies schon beim Kupfer geschehen ist (Gleichung 5.2) und trägt diese gegen die Bedeckung auf (Abbildung 6.16) so zeigt sich, ähnlich wie beim Kupfer, dass die Werte für die Energie der Desorption für Bedeckungen unterhalb einer Monolage bedeutend höher liegen als für höhere Bedeckungen (Differenz etwa 45kJ/mol). Damit lässt sich wiederum bestätigen, dass die Bindung der ersten Silberlage zum Rutheniumsubstrat stärker ist als die Bindungsenergien der Silberatome untereinander. Es fällt jedoch auf, dass die Desorptionsenergien für alle Bedeckungen deutlich geringer sind, als bei den Kupferfilmen. Dies ist im Einklang mit den Sublimationsenthalpien von Silber und Kupfer (siehe Tabelle 10.3 im Anhang).

Im Gegensatz zu dem System Cu/Ru(0001) wurde hier beim Silber auf der Ruthenium(0001)-Fläche eine Vielzahl unterschiedlicher, hochgeordneter Beugungsbilder gefunden. Diese bestätigen die von Konrad [78] gewonnenen Erkenntnisse mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell (siehe Abbildung 6.14).

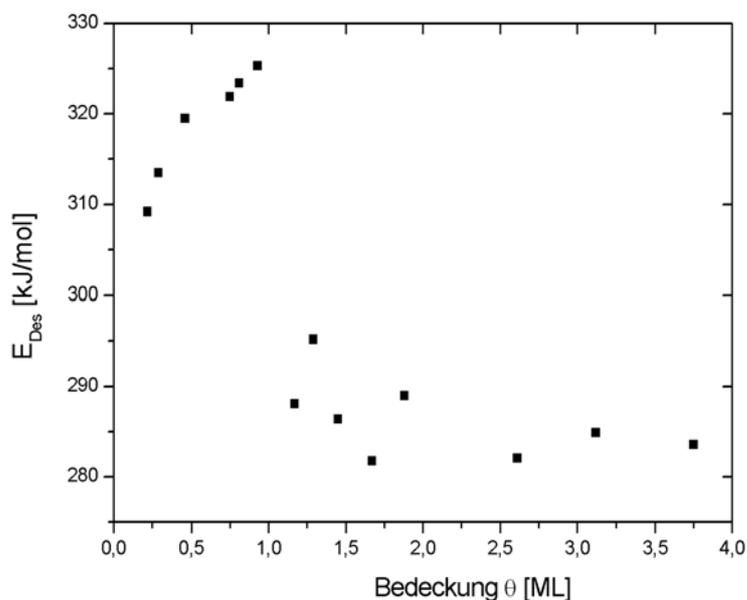


Abbildung 6.16: Desorptionsenergien des Silbers auf Ru(0001) in Abhängigkeit von der Bedeckung

6.3.3 Vergleich

Genau wie in den zuvor präsentierten TD-Spektren gehen die TD-Spektren der Silbermonolage bei Niemantsverdriet et al. [77] von einer Kinetik 1. Ordnung (0 bis 0,15ML) in eine Desorptionskinetik 0. Ordnung über. Bei ganz kleinen Bedeckungen ist das Maximum der Desorptionstemperatur der Monolage in den TD-Spektren in Abb. (6.7) konstant, was einer Desorption 1. Ordnung entspricht. Bei höheren Bedeckungen verschiebt das Desorptionsmaximum, bei ungefähr gleicher Anstiegsflanke der TD-Spektren, zu höheren Temperaturen und geht in eine Desorption nullter Ordnung über. Dies stimmt ebenfalls gut mit den Messungen von Nohlen et al. überein [76]. Nohlen beschreibt diesen Übergang als ein Phasengleichgewicht zweier koexistierender Phasen, der zweidimensionalen Gasphase und der zweidimensionalen kondensierten Phase.

Die thermische Desorption von Silber von der Ruthenium(0001)-Oberfläche wurde auch mittels Monte Carlo Simulationen theoretisch berechnet. Dabei bestätigten Mrozek et al. [79] die schon experimentell gewonnenen Ergebnisse. Bei niedrigen Bedeckungen weist das simulierte TD-Spektrum eine Desorptionskinetik erster Ordnung auf. Danach ändert sich die Desorptionsordnung bis zur kompletten Auffüllung der Monolage. Das Silber desorbiert dann nach einer Kinetik nullter Ordnung und das Temperaturmaximum der Desorption verschiebt mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Dies wird durch attraktive, laterale Wechselwirkungen der Silberadsorbatatome interpretiert.

Ling et al. [80,81] untersuchten das System Ag/Ru(0001) mittels STM, LEED und LEEM¹ und fanden für eine Bedeckung bis zu einer Monolage eine gewellte Struktur, eine sogenannte „Herringbone“-Struktur, im Einklang mit dem von Konrad vorgeschlagenen Strukturmodell. Wobei Ling et al. allerdings 13 Silberatome über 14 Rutheniumatomen als Periodizität angeben. Nach dem Aufwachsen der zweiten Silberlage rekonstruiert die darunterliegende erste Lage, was einen großen Unterschied zum Kupfer auf Ruthenium darstellt. Dies könnte ein Grund für die unterschiedliche Trennung von erster und zweiter Lage in den Zyklovoltammogrammen und den TD-Spektren bei Kupfer und Silber sein. Bei höheren Bedeckungen (ab 2ML) tritt dann eine Struktur mit dreifacher Symmetrie auf, bei Ling et al. als „Trigons“ bezeichnet.

Die Rotation der ersten Silberlage um 30°, wie sie Konrad [78] und Ling et al. [72] beobachtet haben, konnte in den LEED-Bildern dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Eine Rotation um $\pm 2^\circ$ gegenüber dem Rutheniumgitter, wie sie Park [64] gefunden hat, ist eher möglich. Allerdings wurden die Experimente bei Park mit einem auf einem Mo(110)-Einkristall aufgedampften Ruthenium(0001)-Film durchgeführt.

Eine mögliche Erklärung für die hier fehlende 30°-Rotation wäre, dass bei dem verwendeten Ruthenium(0001)-Einkristall durch eine raue Oberfläche die einzelnen Terrassen relativ klein waren und sich nur kleine Silberinseln auf diesen Terrassen bilden konnten. Solche kleine Inseln weisen nicht unbedingt eine Rotation des Adsorbats auf. Ling et al. beobachten eine langreichweitige „Herringbone“-Struktur auch nur auf Rutheniumterrassen deren Größe ein vielfaches der „Herringbone“-Periodizität aufweist.

¹engl. low-energy electron microscopy

Gold auf Ruthenium(0001)

Das Element Gold ist ein Metall der ersten Nebengruppe. Es besitzt, genau wie Kupfer und Silber, eine kubisch dichteste Kugelpackung und damit auch eine Stapelfolge ABCABC. Der Abstand der nächsten Nachbaratome innerhalb einer Ebene beträgt 2,88 Å.

7.1 Elektrochemische Experimente

7.1.1 Zyklische Voltammetrie in Goldchloridlösung

Für die zyklische Voltammetrie von Gold auf Ruthenium(0001) wird eine $10^{-4}M$ $AuCl_3$ -Lösung verwendet. Das CV in 10^{-2} molare Perchlorsäure ist in Abbildung (7.1) gezeigt. Man erkennt im kathodischen Potentialdurchlauf bei 1,18V ein Signal, das der Goldabscheidung zugeschrieben werden kann. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um das OPD-Signal, da das Normalpotential für Gold bei + 1,26V (bei einer Goldionenkonzentration von $10^{-4}M$) liegt. Ein UPD-Signal ist in dem Zykelvoltammogramm nicht zu erkennen. Im weiteren kathodischen Potentialverlauf fließt bis zur Wasserstoffentwicklung ein annähernd konstanter Strom. Beim anodischen Potentialdurchlauf erkennt man ab einem Potential von 1,3V die einsetzende Goldauflösung. Bei etwa 1,5V setzt die Sauerstoffentwicklung auf dem Gold ein und verhindert so eine vollständige Desorption des Goldes. Dadurch lässt sich nicht zeigen, ob es ein weiteres Signal für die Monolagenauflösung gibt. Daher ist auch eine Serie von Linearvoltammogrammen mit verschiedenen Eintauchzei-

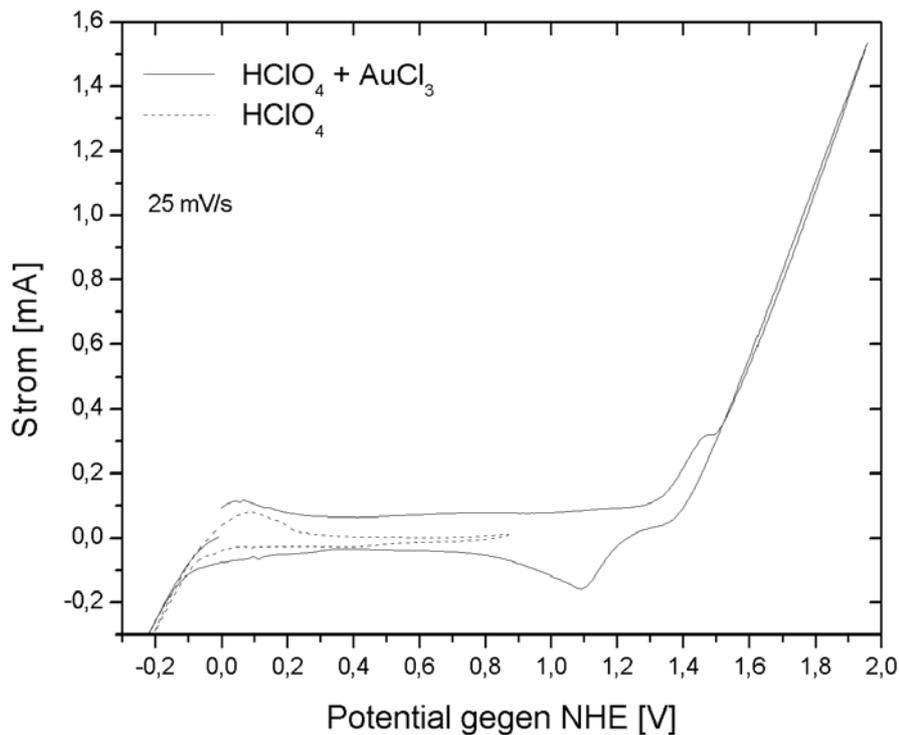


Abbildung 7.1: Zyklovoltammogramm von Ru(0001) mit $10^{-4}M$ $AuCl_3$ in $10^{-2}M$ $HClO_4$

ten im Falle der Goldfilme sinnlos. Beim Vergleich des CV's der Goldchloridlösung in Perchlorsäure und des CV's der reinen Perchlorsäure fällt auf, dass die Sauerstoffentwicklung im Falle der goldbedeckten Oberfläche erst viel später (bei etwa 1,5V) einsetzt, während sie auf dem reinen Rutheniumeinkristall schon bei etwa 1,15V beginnt. Da die Sauerstoffentwicklung auf dem reinen Ruthenium jedoch dazu führen kann, dass sich ein Rutheniumoxidfilm auf der Oberfläche bildet, wurde diese Messung schon vorher beendet. Der Oxidfilm lässt sich nur schwer wieder entfernen und hätte die Experimente mit der goldhaltigen Lösung, die anschließend durchgeführt wurden, verfälschen können. In früheren Experimenten wurde jedoch schon bis zu einem Potential oberhalb von 1,15V gezykelt und die einsetzende Sauerstoffentwicklung beobachtet.

7.1.2 Vergleich der aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Goldfilme

Trotz der Schwierigkeiten durch die einsetzende Sauerstoffentwicklung auf dem Goldfilm wurde auch ein elektrochemisches Experiment mit aufgedampftem Gold auf der Ruthenium-(0001)-Oberfläche durchgeführt. Ein Vergleich der Zyklovoltammogramme von aufgedampf-

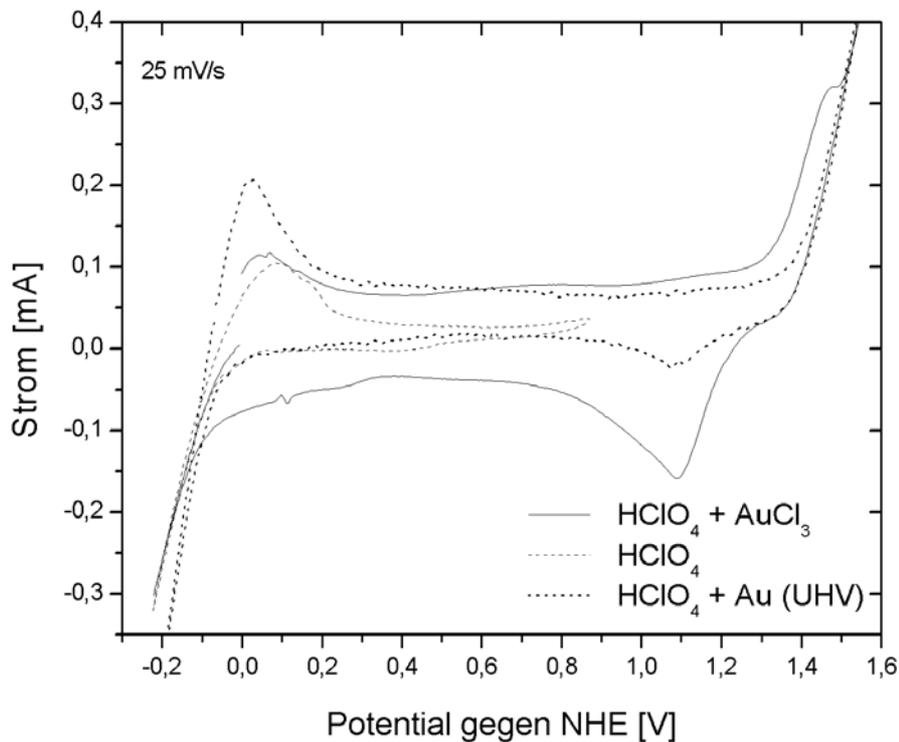


Abbildung 7.2: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Ru(0001) mit $10^{-4}M$ $AuCl_3$ und aufgedampftem Au in $10^{-2}M$ $HClO_4$ -Lösung

tem und elektrochemisch abgeschiedenem Gold ist in Abbildung (7.2) dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass bei beiden Zyklovoltammogrammen die Sauerstoffentwicklung beim selben Potential (etwa 1,5V) einsetzt. Beim aufgedampften Gold ist jedoch zuvor kein Gold-desorptionspeak zu erkennen. Im Falle des aufgedampften Goldes auf dem Ruthenium-Einkristall konnte man während der elektrochemischen Experimente mit bloßem Auge die goldene Schicht auf dem Rutheniumeinkristall sehen. Diese blieb auch nach vielen Zyklen in Perchlorsäure und der Erweiterung des Potentialbereichs zu höheren Potentialen scheinbar unverändert. Es fällt jedoch der Peak bei ca. 1,1V auf, der auf eine Goldadsorption schließen lässt. Da im Falle des aufgedampften Goldes jedoch in reiner Perchlorsäure gearbeitet wurde, müssen sich zuvor Goldionen gebildet haben. Der Peak ist eindeutig schwächer als beim elektrochemisch abgeschiedenen Gold. Dies würde bedeuten, dass bei den aufgedampften Goldfilmen weniger Gold in Lösung geht, als dies bei elektrochemisch abgeschiedenem Gold der Fall ist. Da aber nur ein geringer Teil des Goldes wieder in Lösung geht und das Signal bei einem niedrigeren Potential als dem Normalpotential von Gold liegt, handelt es sich bei diesem Peak, wie schon bei dem Zyklovoltammogramm des elektrochemisch abgeschiedenen Goldes auf der Rutheniumoberfläche, um das OPD-Signal des Goldes. Da durch das Zykeln der aufgedampfte Goldfilm nicht wieder komplett desorbiert werden konnte, musste die Rutheniumprobe zurück ins Ultrahochvakuum transferiert und dort das Gold thermisch desorbiert werden.

7.2 Ultrahochvakuum-Experimente

7.2.1 LEIS an aufgedampften Goldfilmen

An den aufgedampften Goldfilmen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche werden zunächst LEIS-Messungen durchgeführt. Zuerst wurde eine relativ dicke Schicht Gold auf die Probe aufgedampft und dann 10 Minuten bei 600K getempert. Abbildung (7.3) zeigt das anschließend aufgenommene Ionenstreupektrum. Man erkennt bei 944eV ein einzelnes, intensives Signal, das dem Element Gold zugeordnet werden kann. Weitere Signale sind nicht zu beobachten, so dass Verunreinigungen ausgeschlossen werden können.

Dampft man weniger als eine Lage Gold auf den Ruthenium-Einkristall auf, tempert diesen wiederum 10min. bei 600K und führt anschließend eine LEIS-Messung durch, erhält man die in Abbildung (7.4) dargestellten Ionenstreupektren, die zur besseren Anschauung vertikal verschoben sind. Man sieht bei 944eV das Signal für das Element Gold, das auch schon im vorherigen Spektrum zu beobachten war. Außerdem ist jetzt ein weiteres Signal bei 890eV für das Element Ruthenium zu erkennen. Ein weiteres, schwaches Signal bei 834eV kann dem Kupfer zugeordnet werden. Dieser Peak stammt wieder vom Kupferprobenblock und ist in allen Ionenstreupektren dieser Spektrenschar zu beobachten. Anfänglich ist das Signal für Gold noch höher, als der Rutheniumpeak. Mit fortschreitendem Beschuss der Probenoberfläche mit Heliumionen nimmt das Goldsignal jedoch immer weiter ab. Die Intensität des Rutheniumsignals nimmt unterdessen, im Vergleich zum Goldpeak, erwartungsgemäß immer weiter zu. Mit zunehmender Dauer eines LEIS-Experiments wird das Signal-Rauschverhältnis wegen der Aufrauung der Oberfläche immer schlechter. Deshalb sind die Intensitäten der Gold- und Ruthenium-Signale am Anfang der Messung nicht unbedingt mit den nachfolgenden Spektren vergleichbar. Dies wird vor allem deutlich, wenn man das erste und das letzte Ionenstreupektrum dieser Serie miteinander vergleicht. Jedoch könnten anhand der Intensitätsverhältnisse der beiden Elemente zueinander Aussagen über den jeweiligen Bedeckungsgrad getroffen werden.

7.2.2 Thermische Desorption von Goldfilmen

Abbildung (7.5) zeigt eine Schar von TD-Spektren mit aufgedampftem Gold auf Ruthenium(0001) und unterschiedlichen Anfangsbedeckungen. Die Goldfilme wurden nach dem Aufdampfen 10min. bei 600K getempert. Die Heizrate beträgt bei allen Messungen 5K/s. Man erkennt deutlich zwei Desorptionszustände. Das Desorptionssignal bei höherer Tempera-

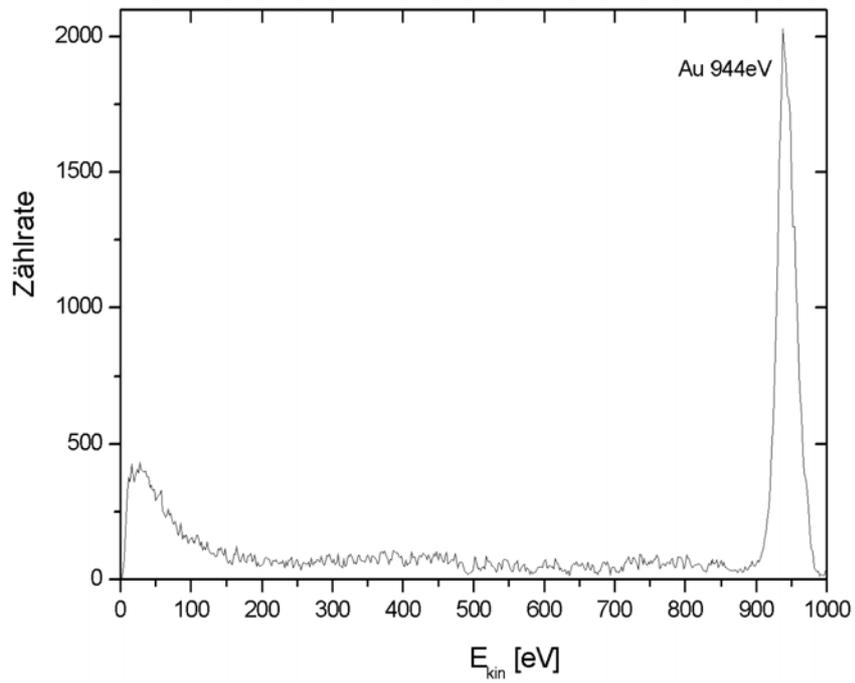


Abbildung 7.3: Ionenstreuungsspektrum einer aufgedampften Goldmultilage auf Ruthenium(0001)

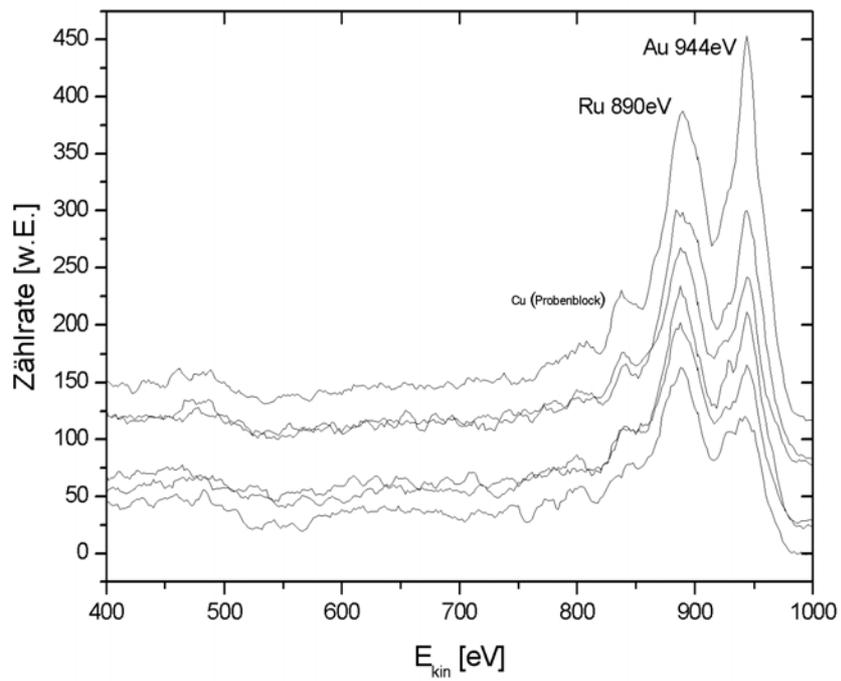


Abbildung 7.4: Ionenstreuungsspektren einer aufgedampften Goldsubmonolage auf Ruthenium(0001) als Funktion der Zeit

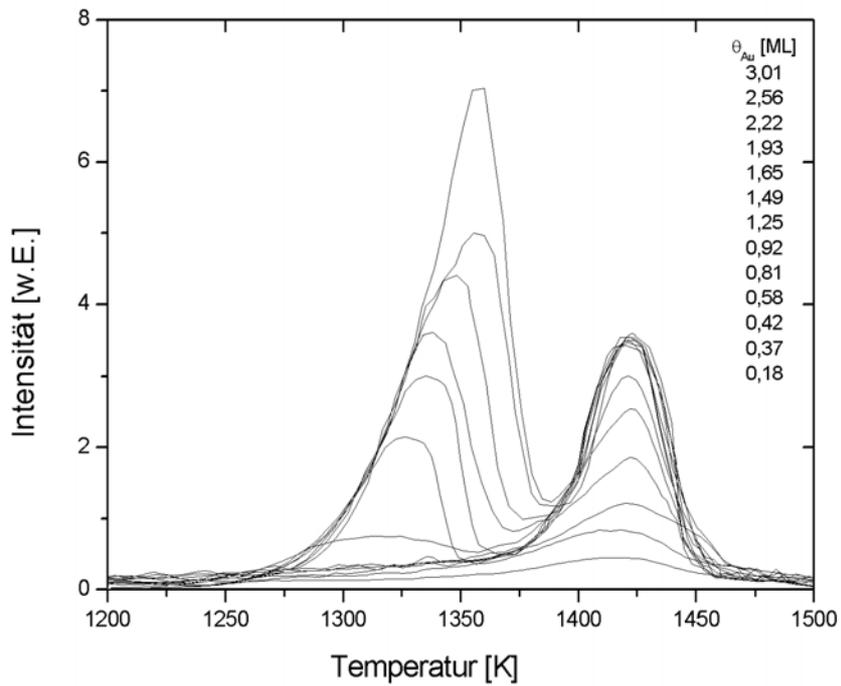


Abbildung 7.5: TD-Spektren von aufgedampftem Gold auf Ruthenium(0001) mit unterschiedlichen Bedeckungen; Heizrate $\beta = 5 \frac{K}{s}$

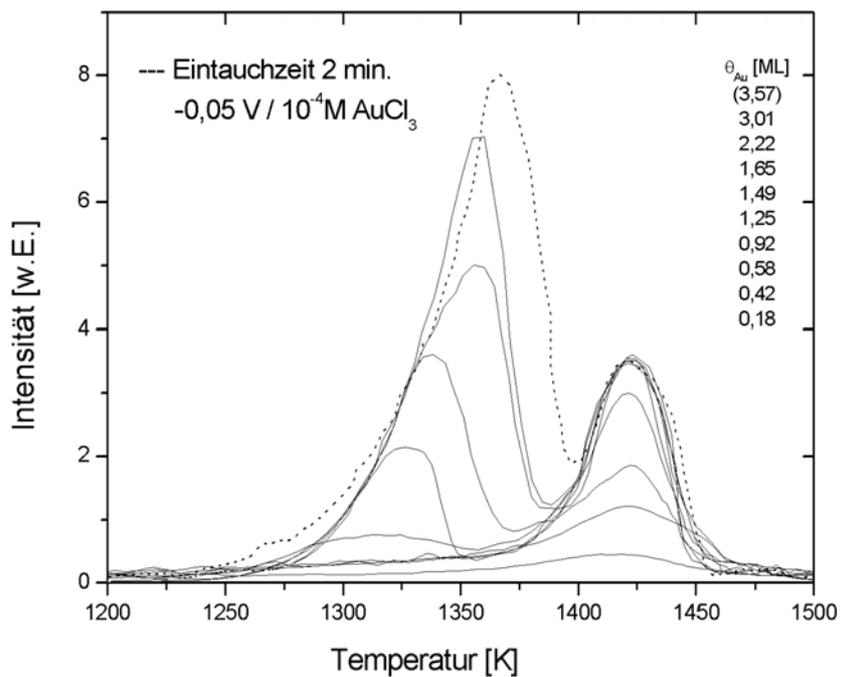


Abbildung 7.6: TD-Spektren von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenem (gestrichelte Linie) Gold auf Ruthenium(0001); Heizrate $\beta = 5 \frac{K}{s}$

tur kann der Desorption des Goldes aus der ersten Adsorbatlage und der Desorptionspeak bei niedrigerer Temperatur der Desorption aus der Multilage zugeschrieben werden. Bei etwa 1260K setzt die Desorption der Multilage ein. Das Desorptionsmaximum verschiebt mit größer werdender Bedeckung zu höheren Temperaturen, während die Anstiegsflanke der TD-Spektren gleich bleibt. Dies entspricht einer Desorptionskinetik nullter Ordnung. Bei einer Temperatur von ca. 1350K beginnt die Monolagendesorption, deren Maximum bei etwa 1425K liegt. Im Gegensatz zu den aufgenommenen TD-Spektren von Kupfer und Silber auf der Rutheniumoberfläche verschiebt das Maximum der Desorption der ersten Lage im Falle des Goldes nicht und man kann von einer Desorption 1. Ordnung ausgehen. Diese Ergebnisse lassen sich durch Vergleich mit der Literatur [77] sehr gut bestätigen.

Taucht man den Rutheniumeinkristall zwei Minuten bei einem Potential von $-0,05\text{V}$ in 10^{-4}M AuCl_3 in 10^{-2}M Perchlorsäure ein, transferiert zurück ins Ultrahochvakuum und tempert anschließend 10min. bei 600K, ergibt sich das gestrichelte TD-Spektrum in Abbildung (7.6). Zum Vergleich sind zusätzlich noch einige der TD-Spektren aus Abbildung (7.5) aufgetragen. Die Multilagendesorption des elektrochemisch aufgebrauchten Goldes beginnt bei einer etwas niedrigeren Temperatur (ca. 1250K), als die der aufgedampften Goldfilme (ca. 1260K). Das Signal für die Desorption der Monolage mit seinem Maximum bei etwa 1425K stimmt jedoch sehr gut mit den Ergebnissen aus den TD-Spektren des aufgedampften Goldes überein.

7.3 Zusammenfassung und Vergleich der Messergebnisse für Gold

7.3.1 Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen

Aufgrund des edlen Charakters des Goldes ließen sich in den elektrochemischen Experimenten nur wenige Ergebnisse erzielen. Gold kann elektrochemisch auf der Ruthenium-(0001)-Oberfläche abgeschieden werden. Allerdings ist die Auflösung der Goldfilme durch die etwa gleichzeitig einsetzende Sauerstoffentwicklung auf dem Goldfilm unterdrückt. Daher war die Aufnahme von Linearvoltammogrammen im Falle des Systems Au/Ru(0001) nicht sinnvoll. Ein aufgedampfter Goldfilm auf der Rutheniumoberfläche zeigte nach dem Transfer in die elektrochemische Zelle ebenfalls keine Anzeichen einer vollständigen Desorption.

7.3.2 Zusammenfassung der Ultrahochvakuum-Messungen

Die TD-Spektren des aufgedampften und elektrochemisch abgeschiedenen Goldes auf Ruthenium(0001) stimmen gut mit den Ergebnissen von TDS-Experimenten in der Literatur [77] überein. Die Desorptionsspektren der Monolage mit dem Desorptionstemperaturmaximum bei 1425K zeigen eine Kinetik erster Ordnung. Dies ist der herausstechendste Unterschied im Vergleich zu den anderen Münzmetallen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche.

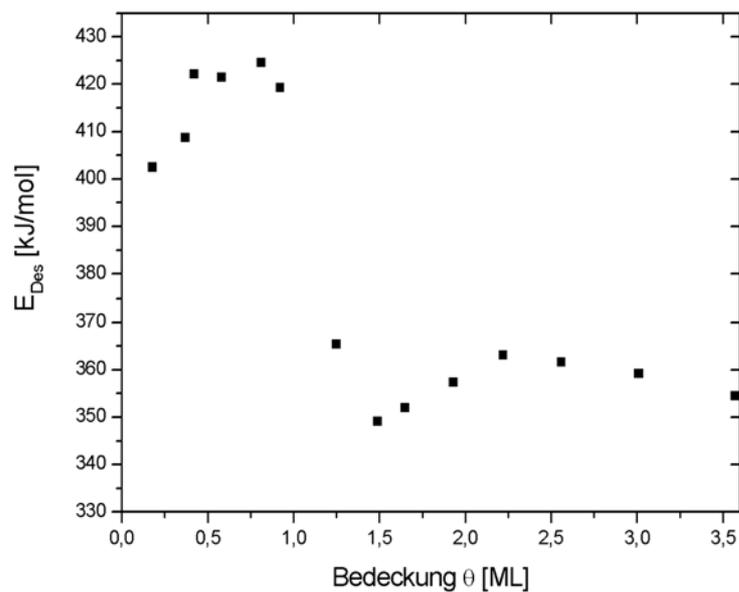


Abbildung 7.7: Desorptionsenergien von Gold auf Ru(0001) in Abhängigkeit von der Bedeckung

Abbildung (7.7) zeigt die Auftragung der berechneten Desorptionsenergien des Goldes in Abhängigkeit von der Bedeckung. Zur Berechnung der Desorptionsenergie für eine Kinetik 1. Ordnung (Monolagensignal) lässt sich Gleichung (3.16) nach Redhead heranziehen. Dabei wird ein Frequenzfaktor von 10^{-13}s^{-1} gewählt. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 5K/s. Auch bei Gold liegt die Desorptionsenergie für Bedeckungen unterhalb einer Monolage höher als für größere Bedeckungen. Wie zu erwarten war, liegen die Werte für die Desorptionsenergie ebenfalls weitaus höher, als die entsprechenden Desorptionsenergien für Kupfer bzw. Silber auf Ruthenium.

In der vorliegenden Arbeit wurden Strukturen im Beugungsbild erst nach Tempern der Probe (10 min. bei 600K) erkannt, wie es auch schon bei den Systemen Cu/Ru(0001) und Ag/Ru(0001) der Fall war. Dies deutet ebenfalls auf ein dreidimensionales Inselwachstum bei Raumtemperatur hin.

7.3.3 Vergleich

Mit dem von Sun et al. [83] gezeigten Zyklovoltammogramm von Au(111) in Perchlorsäure hat das Voltammogramm in Abbildung (7.2) nicht viel Ähnlichkeit. Allerdings wurde bei Sun et al. ein dünner Goldfilm auf einem Siliciumsubstrat aufgedampft. Des Weiteren wurden die Voltammogramme in einer 10^{-1} molaren Perchlorsäurelösung mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 50mV/s aufgenommen. Dies erschwert einen direkten Vergleich. Die Zyklovoltammogramme bei Rodriguez Nieto et al. [84] sehen den von Sun et al. aufgenommenen CV's sehr ähnlich. Diese Messungen wurden mit einem Gold(111)-Einkristall durchgeführt. Die Konzentration der Perchlorsäure war mit einem Mol pro Liter allerdings noch zehnmal höher als bei Sun et al.. Die Vorschubsgeschwindigkeit betrug ebenfalls 50mV/s, weshalb auch hier ein direkter Vergleich zu den oben abgebildeten CV's recht schwer ist. In der Literatur wurden keine Voltammogramme gefunden, die mit Au(111) in Perchlorsäure unter denselben Bedingungen wie in dieser Arbeit ($10^{-2}M HClO_4$; Vorschubsgeschwindigkeit 25mV/s) durchgeführt wurden. Deshalb war es nicht möglich anhand eines Vergleichs der CV's auf die Struktur des Goldes auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche zu schließen. Deshalb musste die Au(111)-Struktur auf der Rutheniumoberfläche anhand von LEED-Experimenten bestätigt werden (siehe unten).

Die zyklischen Voltammogramme von aufgedampftem Gold auf Ruthenium(0001) weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Voltammogrammen auf der Au(100)-Oberfläche in $3 \cdot 10^{-2}$ molarer Perchlorsäure bei D'Agostino et al. auf [82]. Dies könnte durchaus möglich sein, da die Gold(100)-Oberfläche hexagonal rekonstruiert ist. Die Perchlorsäurekonzentration entspricht in etwa der den Zyklovoltammogrammen dieser Arbeit zugrundeliegenden Konzentrationen. Die Vorschubsgeschwindigkeit ist mit 50mV/s allerdings doppelt so hoch.

Als mögliche Ursache für eine Kinetik erster Ordnung bei der Monolagendesorption nennt Michels [85] eine Legierungsbildung zwischen der Goldmonolage und der obersten Rutheniumsubstratschicht bei den Temperaturen der Monolagendesorption. Bei Simulationen von Thermodesorptionsspektren stellte er fest, dass sobald man eine Legierungsbildung zwischen Monolage und oberster Substratlage zulässt, die Spektren eine Kinetik erster Ordnung für die Monolage zeigten. Die Desorption nullter Ordnung für die Multilage blieb dabei bestehen und bestätigt die oben gezeigten TD-Spektren. Ohne Legierungsbildung zeigten die Simulationen sowohl für Multi- als auch Monolage die gleiche Kinetik nullter Ordnung, wie sie experimentell und simuliert auch für die Systeme Cu/Ru(0001) und Ag/Ru(0001) gefunden wurden. Das unterschiedliche Verhalten der Monolagendesorption von Silber und Gold überrascht eigentlich, da beide annähernd gleiche Werte für Atomradius und Gitterkonstante der (111)-Oberfläche besitzen und auch sonst das chemische Verhalten beider Elemente sehr ähnlich ist. Eigentlich sollten Gold und Ruthenium als Festkörper nicht miteinander mischbar sein. Jedoch gibt es in der Literatur schon andere Systeme, die Ober-

flächenlegierungen bilden, obwohl keine Volumenlegierungen existieren. Als Beispiele seien das System Ag/Pt(111) oberhalb von 650K [86] und Rh/Au(111) bei Raumtemperatur [87] erwähnt. Denkbar wäre laut Michels [85], dass beim Gold durch die hohe Desorptionstemperatur von über 1350K die kritische Temperatur für eine Legierungsbildung an der Grenzfläche überschritten wird und deshalb eine Oberflächenlegierung entsteht. Da die Desorptionstemperatur der Silbermonolage mit etwa 940K viel niedriger liegt, kann eine Legierungsbildung mit der obersten Rutheniumschicht nicht erfolgen. Daher kann man im Fall des Goldes auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche eine Legierungsbildung favorisieren.

Harendt et al. [88] haben Gold bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen aufgedampft (540 und 1100K) und diese mittels TDS und LEED vermessen. Bei 540K findet dabei ein Inselwachstum und bei 1100K ein Lagenwachstum statt. Allerdings kann, laut eigenen Angaben, aufgrund von großen Streuungen in den Messwerten sowohl ein Frank-van der Merwe als auch ein Stranski-Krastanov-Mechanismus für das Wachstum verantwortlich sein.

Die Goldadatome auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche besitzen nach Hwang et al. [89–92] schon bei Raumtemperatur eine hohe Mobilität. Mittels Rastertunnelmikroskopie fanden Hwang et al. heraus, dass Gold auf Ruthenium im Submonolagenbereich zweidimensionale Inseln bildet, die stark verzweigt (dendrisch) und nur eine Lage hoch sind. Beim Tempern der Probe auf 650K nehmen die Inseln eine kompaktere Form an. Ab einer Bedeckung von etwa 0,8ML setzt bei Raumtemperatur das Wachstum der zweiten Lage ein. Es bilden sich wiederum Inseln. Diese wachsen jedoch nur in der Mitte von Inseln der ersten Goldlage. An den Inselrändern der ersten Lage adsorbierende Goldatome diffundieren in die erste Lage und füllen diese weiter auf. Tempern auf 650K bewirkt ebenfalls eine Diffusion und Auffüllung der ersten Lage. Die dritte Goldlage wächst ebenfalls schon auf, während die erste Lage noch nicht vollständig geschlossen ist. Damit ergibt sich nach Hwang et al. eine Volmer-Weber-Wachstumsstruktur für das Aufdampfen bei Raumtemperatur. Mit Hilfe eines Modells (DLA)¹ simulierten Canessa et al. [93] das Wachstum von Gold auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche. Danach wächst das Gold in zweidimensionalen dendrischen Inseln auf der Rutheniumoberfläche auf. Dies bestätigt die Experimente von Hwang et al..

Ling et al. [72] fanden mit Hilfe von STM-Untersuchungen für die Goldmonolage auf Ruthenium(0001), wie schon zuvor bei der Silbermonolage beschrieben (siehe Kapitel 6.3.3), eine sogenannte „Herringbone“-Struktur. Dies ist aufgrund der ähnlichen Atomradien von Gold und Silber nicht weiter verwunderlich. Jedoch sind die beiden „Herringbone“-Strukturen in ihrer Periodizität unterschiedlich. Nach Ling hat eine Goldperiode 24 Goldatome die über 25 Rutheniumatomen liegen, während eine Periode bei Silber nur aus 13 Silberatomen besteht.

¹engl. irreversible diffusion-limited aggregation

Wie schon bei der Zusammenfassung für das Kupfer auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche beschrieben, sehen Kalki et al. [75] bei den durchgeführten LEED-Messungen ab einer Monolage Gold auf Ruthenium eine Überstruktur bei der jeder der sechs hexagonalen Substratspots von sechs weiteren Spots hexagonal umgeben ist. Diese Überstruktur wurde in der vorliegenden Arbeit für Gold auf Ru(0001) nicht gefunden. Bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage zeigt sich lediglich ein hexagonales Beugungsbild für die Goldschicht ab einer Energie von 138eV.

Auswertung

In der Literatur (z.B. [64]) wird berichtet, dass die erste Lage Kupfer auf Ruthenium pseudomorph zum Substrat aufwächst, während die zweite Lage eine rotierte (111)-Fläche ausbildet. Dies lässt sich auch anhand der in dieser Arbeit gemachten Messungen belegen. Die Zyklovoltammogramme von Ruthenium mit aufgedampftem Kupfer (Abbildung 5.5) zeigen die Signale für die erste, zweite und die Kupfermultilage in sehr guter Auflösung von einander getrennt. Das Potential für die Auflösung der Monolage ist weitaus höher als das für die zweite Lage (ca. 0,1V). Vergegenwärtigt man sich nun wieder, dass die erste Lage Kupfer pseudomorph zum Rutheniumsubstrat aufwächst, während die zweite Lage schon nahezu eine Kupfer(111)-Oberfläche ausbildet, sind die Ergebnisse aus den Zyklovoltammogrammen nicht verwunderlich. In den TD-Spektren ist die zweite Lage beim Kupfer zwar relativ schlecht aufgelöst, jedoch wurde in der Literatur [59] ein gut ausgeprägtes Signal für die zweite Lage beobachtet, was wiederum den strukturellen Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Kupferlage auf der Rutheniumoberfläche bestätigt.

Beim Silber reorganisiert diese zweite Lage die darunterliegende erste Lage, was beim Kupfer nicht der Fall ist [64]. Dies wird durch die unterschiedliche Gittergröße von Silber bzw. Kupfer im Vergleich zum Ruthenium begründet. Der Gitterabstand von Silber ist größer und von Kupfer kleiner als der des Rutheniums (siehe Tabelle 10.1). Beim Silber wird durch die hohe Fehlanpassungsenergie eine Reorganisation der ersten Lage verursacht. Beim Kupfer wird die pseudomorphe Struktur der ersten Lage hingegen durch die großen Kupfer-Ruthenium-Wechselwirkungen stabilisiert. Sieht man sich die Zyklovoltammogramme von aufgedampftem Silber auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche an (siehe Abbildung 6.5), so

fällte auf, dass die Desorptionspeaks für die erste und die zweite Silberlage näher beieinander liegen als beim Kupfer und nicht getrennt aufgelöst werden können. In den TD-Spektren des Silbers fehlt ein Signal für die zweite Lage völlig und es ist auch in der Literatur kein Hinweis darauf zu finden.

Aus den Zyklovoltammogrammen für Kupfer und Silber lässt sich sehr gut erkennen, dass in der Elektrochemie bei beiden Systemen ein Inselwachstum stattfindet. Dies wird zum Beispiel aus den Voltammogrammen für aufgedampftes Kupfer auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche (Abbildung 5.4 und 5.5) ersichtlich, wo der Desorptionspeak für die Monolage mit jedem Zyklus abnimmt, obwohl noch die Desorptionssignale für die Auflösung höherer Lagen vorhanden sind.

Dampft man die Metalle (Cu, Ag, Au) bei Raumtemperatur auf und nimmt direkt anschließend ein Beugungsbild auf, lassen sich keine Strukturen im LEED-Bild erkennen. Erst nach dem Tempern der Probe (10 min. bei 600K) zeigen sich im Beugungsbild geordnete, langreichweitige Strukturen der Oberfläche. Dies lässt darauf schließen, dass bei Raumtemperatur auch beim Aufdampfen Inselwachstum stattfindet. Die LEED-Bilder mit allen elektrochemisch abgeschiedenen Edelmetallen zeigen nach dem Transfer aus der elektrochemischen Zelle ebenfalls keine Strukturen im Beugungsbild. Hier kann noch zusätzlich zum Inselwachstum der Einfluß von auf der Oberfläche eingetrockneten Elektrolytresten hinzu kommen. Auch hier sind, wie bei den jeweiligen LEED-Experimenten mit den aufgedampften Metallen, erst nach zehnteilminütigem Tempern bei 600K Beugungsbilder zu beobachten. Diese entsprechen dann aber den LEED-Bildern der aufgedampften Edelmetalle auf der Rutheniumoberfläche mit gleicher Bedeckung. Für das System Ag/Ru(0001) konnten bei LEED-Experimenten Überstrukturen beobachtet werden, die die Arbeiten von Konrad [78] bestätigen, anhand derer ein Strukturmodell für die Silbermonolage auf Ruthenium(0001) aufgestellt werden konnte (siehe Abbildung 6.14). In [100]-Richtung kommen dabei 12 Silberatome auf 13 Rutheniumatomen zu liegen. Die Silberatome bilden dabei eine zickzackförmige Struktur aus. Überstrukturen bei den Systemen Cu/Ru(0001) und Au/Ru(0001), wie sie bei Kalki et al. [75] beschrieben werden, konnten in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Gold auf Ruthenium(0001) verhält sich wiederum anders als Kupfer und Silber (siehe Abbildung 7.2). In der Elektrochemie sind aufgrund des edlen Charakters des Goldes kaum Untersuchungsergebnisse erzielt worden. Es konnte lediglich gezeigt werden, dass sich Gold leicht adsorbieren, aber kaum wieder desorbieren lässt. In dem Zyklovoltammogramm von elektrochemisch adsorbiertem Gold ist kurz vor der Sauerstoffentwicklung noch ein Signal für die beginnende Auflösung der Goldmultilage zu beobachten. Dieser Peak bricht jedoch durch die einsetzende Sauerstoffentwicklung auf dem Goldadsorbat ab. Das im Ultrahochvakuum aufgedampfte Gold scheint noch fester auf der Rutheniumoberfläche gebunden zu sein. Hier erkennt man keine Desorption des Goldes mehr, obwohl ein geringer Teil

der Goldatome in Lösung gehen muss, da sonst anschließend im kathodischen Potentialdurchlauf kein Adsorptionssignal zu erkennen wäre. Die feste Bindung des Goldes an die Ruthenium(0001)-Oberfläche spiegelt sich auch in den hohen Desorptionstemperaturen in den TD-Experimenten wieder.

Der Vergleich der TD-Spektren aller Edelmetalle auf der Rutheniumoberfläche zeigt, dass die Desorption der Multilage jeweils einer Kinetik nullter Ordnung folgt. Bei der Desorption der Monolage tritt bei dem System Au/Ru(0001) eine Desorption erster Ordnung auf, während bei Kupfer und Silber auf Ruthenium auch bei der Monolagendesorption eine Kinetik nullter Ordnung gefunden wird. Dies lässt bei Gold auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche auf eine Legierungsbildung oberhalb von 1350K schließen, was durch Simulationen von Michels [85] untermauert wird. Michels entwickelte ein Gittermodell zur Simulation von Thermodesorptionsspektren, das er unter anderem für die Simulation von Goldfilmen auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche einsetzte. Wenn bei der Wahl der Parameter für die Simulation eine Legierungsbildung zwischen der Monolage und der obersten Rutheniumschicht zugelassen wird, zeigt das resultierende TD-Spektrum eine Kinetik erster Ordnung für die Monolagendesorption und nullter Ordnung für die Desorption der höheren Lagen. Dies entspricht den experimentell erhaltenen TD-Spektren. Wird die Simulation ohne die Möglichkeit einer Legierungsbildung durchgeführt, findet die Desorption der Monolage ebenfalls mit einer Kinetik nullter Ordnung statt. Dabei wurden nur die Parameter geändert, die einen Austausch zwischen Adsorbat und Substratomen zulassen. Weiterhin beobachtet Michels in den Simulationen, dass praktisch keine Rutheniumatome in die zweite Goldlage wanderten, obwohl diese Möglichkeit in den Simulationen nicht ausgeschlossen war. Eine Erklärung für die Legierungsbildung ist, laut Michels, dass bei Gold auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche durch die hohe Desorptionstemperatur (über 1350K) die kritische Temperatur für eine Legierungsbildung an der Grenzfläche überschritten wurde. Bei Kupfer und Silber tritt keine Legierungsbildung ein, was damit zusammenhängt, dass die Desorptionstemperaturen der Monolagen relativ niedrig sind.

8.1 Bestimmung von UPD-Verschiebungen

Aus den Zykelvoltammogrammen der jeweiligen Münzmetalle auf dem Rutheniumsubstrat lässt sich die Potentialdifferenz ΔE^0 zwischen dem UPD- und OPD-Signal berechnen. Dazu wird der Potentialwert bei halber Höhe der Anstiegsflanke des jeweiligen Signals zugrunde gelegt. ΔE^0 errechnet sich dann nach folgender Formel:

$$\Delta E^0 = E_{Monolage}^0 - E_{Multilage}^0 \text{ (bzw. } E_{UPD}^0 - E_{OPD}^0) \cong \text{UPD - Verschiebung} \quad (8.1)$$

Für Kupfer ergibt sich so ein Wert für ΔE^0 von 0,11V und für Silber von 0,18V.

Bei Gold ist eine solche Auswertung nicht möglich, da die Gold-UPD-Abscheidung in einem Bereich liegt, in dem auf der reinen Rutheniumoberfläche schon die Sauerstoffentwicklung einsetzt. Würde man bei diesem positiven Potential den Rutheniumeinkristall in die Goldchloridlösung eintauchen, würde als Konkurrenzreaktion zur Goldabscheidung die Sauerstoffentwicklung auf der Rutheniumoberfläche einsetzen. Da der Sauerstoff ebenfalls eine hohe Affinität zum Ruthenium besitzt und auch sehr schlecht wieder desorbiert, könnte die Rutheniumoberfläche oxidiert werden, wodurch die weitere Goldadsorption auf dem Oxid die Ergebnisse verfälscht.

8.2 Bestimmung von Desorptionsenergieänderungen

Aus den Desorptionsenergien der Münzmetalle auf der Rutheniumoberfläche, die in den Zusammenfassungen am Ende der jeweiligen Kapitel berechnet wurden, lässt sich die Energiedifferenz ΔE_{Des} zwischen der Desorptionsenergie der Monolage und der Sublimationsenergie des jeweiligen Edelmetalls berechnen:

$$\Delta E_{Des} = E_{Des,ML} - E_{Subl.} \quad (8.2)$$

Aus dieser Gleichung errechnet sich für Kupfer ein Wert von 31,3kJ/Mol, für Silber 38,9kJ/Mol und für Gold 61,5kJ/Mol. Dabei ist $E_{Des,ML}$ die Desorptionsenergie für etwa eine Monolage des jeweiligen Metalls auf der Rutheniumoberfläche. Anschaulich erklärt, handelt es sich bei $E_{Des,ML}$ also um die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Monolage des jeweiligen Edelmetalls vom Rutheniumsubstrat zu lösen. Sie ist höher als die Sublimationsenergie des Bulkmetalls (bzw. die Desorptionsenergie der Multilage). $E_{Subl.}$ wird aus dem Mittelwert der Desorptionsenergien bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage gebildet. Diese Werte besitzen nur eine geringe Abweichung (unter 2,5%) von den Sublimationsenergien aus der Literatur (siehe Tabelle 10.3 im Anhang). Der Wert für ΔE_{Des} ist für Gold am Höchsten. Daraus folgt, dass die Monolage Gold im Vergleich der Edelmetalle am stärksten an das Rutheniumsubstrat gebunden ist.

Vergleicht man die Energiedifferenz ΔE_{Des} mit den Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\chi$ aus Tabelle (8.3), so zeigt sich bei beiden Werten eine gleiche Tendenz. Während ΔE_{Des} und $\Delta\chi$ für Kupfer und Silber in etwa gleich sind, ergeben sich bei Gold weitaus höhere Werte.

Bei der Gegenüberstellung der Werte für die Potentialdifferenz ΔE^0 und ΔE_{Des} fällt auf, dass beide für Silber höher sind als für Kupfer. Leider lässt das Fehlen eines ΔE^0 -Wertes für Gold keine eindeutige Tendenz beim Vergleich beider Parameter zu.

Die obigen Ergebnisse für ΔE^0 und ΔE_{Des} legen nahe, dass Änderungen der elektronischen Struktur zwischen den Edelmetallatomen der Mono- und der Multilage sowohl in der Elektrochemie bei den Voltammetrie-Messungen, als auch im Ultrahochvakuum bei den TDS-Experimenten, auftreten. Nun soll geklärt werden, ob es weitere gemessene Parameter gibt, die sich mit den Änderungen der elektronischen Struktur zwischen erster und weiterer Lage korrelieren lassen. Hierzu können Adsorbat-induzierte Austrittsarbeitsänderungen sowie Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen in XP-Spektren gezählt werden.

8.3 Korrelation mit Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi$

| <i>System</i> | <i>Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$</i> | <i>Literatur</i> |
|---------------|---|------------------|
| Cu/Ru(0001) | -0,6eV | Lit. [94] |
| Ag/Ru(0001) | -0,64eV | Lit. [76] |
| Au/Ru(0001) | +0,2eV | Lit. [94] |

Tabelle 8.1: Austrittsarbeitsänderung für 1ML

| <i>System</i> | <i>Austrittsarbeit ϕ</i> | <i>Literatur</i> |
|---------------|--|------------------|
| Cu(111) | 4,85eV | Lit. [95] |
| | 4,94 \pm 0,05eV | Lit. [36] |
| Ag(111) | 4,72 \pm 0,02eV | Lit. [36,96] |
| Au(111) | 5,25eV | Lit. [97,98] |
| | 5,31eV | Lit. [36] |
| Ru(0001) | 5,38eV | Lit. [99] |

Tabelle 8.2: Austrittsarbeiten der (111)-Flächen der Edelmetalle und von Ru(0001)

| | <i>Ru</i> | <i>Cu</i> | <i>Ag</i> | <i>Au</i> |
|--|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|
| Elektronegativität (nach Pauling) | 2,2 | 1,9 [Cu(I)] 2,0 [Cu(II)] | 1,93 | 2,4 |
| Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi = (\chi_{Me} - \chi_{Ru})$ | | -0,3 | -0,27 | +0,2 |

Tabelle 8.3: Elektronegativitätswerte nach Pauling [110] und Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Edelmetall und Ruthenium

Tabelle (8.1) zeigt die Austrittsarbeitsänderungen für eine Lage Kupfer, Silber und Gold auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche. Außerdem sind in Tabelle (8.2) die Austrittsarbeiten der

(111)-Flächen der Münzmetalle und von Ruthenium(0001) angegeben. In der letzten Spalte folgt jeweils die Literaturstelle, der die Werte entnommen wurden.

Ein Vergleich der Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi$ einer Monolage der Edelmetalle auf Ruthenium(0001) zeigt, dass hier die Abfolge $Ag \approx Cu > Au$ zu beobachten ist. Dabei weist eine Lage Gold auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche sogar eine positive Austrittsarbeitsänderung auf.

Vergleicht man die Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi$ mit den Differenzen der Elektronegativitäten (nach Pauling) zwischen dem jeweiligen Edelmetall und Ruthenium (siehe Tabelle 8.3) so fällt auf, dass bei Kupfer und Silber sowohl die Werte für die Austrittsarbeitsänderung als auch für die Elektronegativitätsdifferenz ($\Delta\chi = \chi_{Me} - \chi_{Ru}$) negativ und in etwa gleich sind. Die Werte für $\Delta\phi$ und $\Delta\chi$ beim Gold sind sogar identisch (jeweils +0,2). Sie sind, im Gegensatz zu den jeweiligen Werten für Kupfer und Silber jedoch positiv. Die $\Delta\phi$ -Werte sind bei Kupfer und Silber negativ, was dafür spricht, dass die Valenzelektronen schwerer an das Vakuumniveau zu befördern sind. Das spricht für einen Elektronendichtetransfer vom Kupfer bzw. Silber zum Rutheniumsubstrat. Wenn man zugleich die Werte für $\Delta\chi$ betrachtet, dann sollte bei beiden Metallen ebenfalls ein Elektronentransfer vom Edelmetall zum Ruthenium stattfinden. Bei Gold hingegen ist der Wert für die Austrittsarbeitsänderung positiv. Folglich müsste in diesem Fall ein Elektronendichtetransfer vom Rutheniumsubstrat zur Goldmonolage erfolgen. Die Elektronegativitätsdifferenz bestätigt diese Annahme. $\Delta\chi$ ist ebenfalls positiv, was einen Ladungstransfer vom Ruthenium zum Gold ergibt.

8.4 Korrelation mit Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen

Die Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen reiner Metalle spiegeln in erster Näherung einen Ladungsunterschied zwischen Oberflächen- und Bulkatomen wider, der eine Folge ihrer unterschiedlichen Koordination ist. Betrachtet man eine Monolage eines Metalls (z.B. Cu, Ag, Au) auf einem anderen Metall (z.B. Ruthenium), dann sind die Atome der adsorbieren Monolage einerseits niedrig koordinierte Oberflächenatome. Andererseits wechselwirken sie zusätzlich mit anderen darunterliegenden Atomen (als auf ihrem arteigenen Bulk). Ein Vergleich der Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen der reinen Metalle Kupfer, Silber und Gold mit den Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen der Monolagen von Cu, Ag und Au auf Ru(0001) sollte daher einen ersten Hinweis auf die Wechselwirkung zwischen diesen Metallen und Ruthenium liefern.

(Es ist klar, dass bei dieser Betrachtungsweise strukturelle Unterschiede zwischen der Oberfläche der Bulkmetalle, z.B. Rekonstruktion, und der Monolagenfilme unberücksichtigt bleiben.)

| <i>System</i> | <i>Niveau</i> | <i>Bindungsenergie</i> | <i>SCLS</i> | <i>Literatur</i> |
|---------------|----------------------|------------------------|----------------|------------------|
| Ru/Ru | Ru 3d _{5/2} | 280,21eV | -0,45eV | Lit. [100] |
| Cu/Cu | Cu 2p _{3/2} | 932,7eV | -0,24 ± 0,02eV | Lit. [101,102] |
| Ag/Ag | Ag 3d _{5/2} | 368,2eV | -0,1eV | Lit. [103] |
| | | 368,192eV | -0,08 ± 0,03eV | Lit. [101,102] |
| Au/Au | Au 4f _{7/2} | 84eV | -0,4±0,02eV | Lit. [101,102] |
| | | 83,99±0,05eV | -0,4eV | Lit. [104] |
| Cu/Ru | Cu 2p _{3/2} | | -0,13eV | Lit. [105,106] |
| Ag/Ru | Ag 3d _{5/2} | | -0,1eV | Lit. [107] |
| Au/Ru | Au 4f _{7/2} | | -0,18eV | Lit. [94] |

Tabelle 8.4: Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen

In Tabelle (8.4) sind die Rumpfniveau-Verschiebungen (SCLS) ¹ für alle Münzmetalle auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche zusammengestellt. Außerdem sind die Niveaus aus denen das Elektron stammt angegeben. Die entsprechenden Literaturquellen sind jeweils in der letzten Tabellenspalte vermerkt. Zusätzlich wurden auch die Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen der jeweiligen Einkristalle von Kupfer, Silber, Gold und Ruthenium eingetragen. Dabei ist zusätzlich noch die Bindungsenergie des jeweiligen Rumpfniveaus der Bulkatome angegeben. Bei den Rumpfniveau-Verschiebungen für die Münzmetalle auf der Rutheniumoberfläche wurde für die Berechnung der Verschiebung die jeweilige Bindungsenergie der Bulkatome zugrunde gelegt. Alle diese Messungen konnten an der zur Verfügung stehenden Transferapparatur nicht durchgeführt werden. Wie in der Tabelle gut zu erkennen ist, liegen die Rumpfniveau-Verschiebungen alle unterhalb von 0,5eV. Die Güte dieser Auflösung ist mit der an der Transferkammer verwendeten kommerziellen Röntgenröhre und dem dazugehörigen Analysator nicht zu erreichen. Deshalb musste hier auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen werden. Sämtliche XPS-Messungen für die Daten der Rumpfniveau-Verschiebungen wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt. Vergleicht man die Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen der reinen Edelmetalle erkennt man eine Abfolge $Ag < Cu < Au$ sowohl auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche, als auch für die Bulkmetalle. Bei der Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung handelt es sich, wie schon im Kapitel (3.2.3.1) erwähnt, um die Energiedifferenz, die benötigt wird, ein Rumpfelektron von einem Oberflächen- oder einem Bulkatom abzulösen, wobei natürlich der Quantenzu-

¹Surface Core Level Shift

stand beider Rumpfelektronen derselbe sein muss.

Schaut man sich die Differenzen der Elektronegativitäten (Tabelle 8.3) an, so sieht man, dass Kupfer und Silber einen Transfer der negativen Ladung zum Rutheniumsubstrat auslösen sollten, während Gold negative Ladung vom Ruthenium abzieht.

Bestimmung von $\Delta SCLS$:

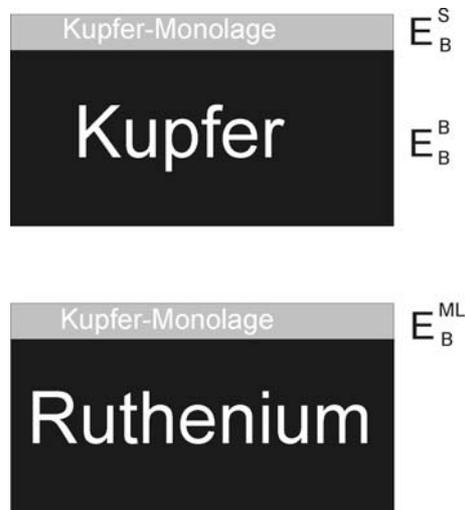


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung einer Monolage Kupfer auf Ruthenium bzw. auf Bulkkufer

In Abbildung (8.1) sind eine Atomlage Kupfer auf Ruthenium bzw. die oberste Kupferlage eines Kupfereinkristalls schematisch dargestellt. Aus den Bindungsenergien E_B^S und E_B^B des Kupfereinkristalls ergibt sich die Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung der obersten Kupferlage nach Formel (3.8). Subtrahiert man die Bindungsenergie E_B^{ML} der Kupfermonolage auf Ruthenium von der Bindungsenergie E_B^B des Bulkkufers so erhält man den in Tabelle (8.4) angegebenen Wert für die Rumpfniveau-Verschiebung für das System Cu/Ru(0001). Natürlich besitzt die Monolage Kupfer auf der Rutheniumoberfläche eine andere Bindungsenergie als auf Bulkkufer.

Aus den Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen der jeweiligen Edelmetalle-Einkristalle und der Edelmetalle auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche lässt sich nach folgender Gleichung die Differenz ($\Delta SCLS$) berechnen:

$$\Delta SCLS = \Delta E_{S,B}(Me/Ru) - \Delta E_{S,B}(Me/Me) \quad (8.3)$$

Für Kupfer ergibt sich ein Wert von +0,11eV. Die Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung ist also im Vergleich zur obersten Kupferlage eines Kupfer(111)-Einkristalls um 0,11eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das bedeutet, dass die Rumpfelektronen der Kupfermonolage auf der Rutheniumoberfläche fester an den Atomkern gebunden sind als die Rumpfelektronen der obersten Kupferlage auf Bulkkufer. Der Grund dafür kann ein Ladungsdichtetransfer vom Kupferatom zum Rutheniumsubstrat sein. Aus den Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\chi$ zwischen Kupfer und Ruthenium (siehe oben bzw. Tabelle 8.3) lässt

sich ein solcher Transfer ebenfalls schließen. Für Silber liegt der Wert bei Null, wobei zu beachten ist, dass bei einer Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen von 0,1eV auch das Auflösungsvermögen der Synchrotronstrahlung erreicht ist [101] und bei diesen geringen Verschiebungen die Auswertung der Messungen extrem schwierig wird, da sich eventuell auftretende Fehler viel stärker auswirken. Außerdem kommt hinzu, dass die Monolage Silber auf Ruthenium(0001) eine sogenannte „Herringbone“-Struktur (siehe Kapitel 6.3.3) ausbildet. Dadurch ist ein Vergleich der Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung auf der Rutheniumoberfläche und dem Ag(111)-Einkristall problematisch.

Für Gold ergibt sich ein Wert von +0,22eV und damit eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zwischen den Systemen Au/Ru und Au/Au(bulk). Danach sollte also wie schon beim Kupfer ein Ladungsdichtetransfer vom Gold zum Ruthenium stattfinden. Dies ist jedoch bei einem Vergleich der Elektronegativitäten von Gold und Ruthenium eher unwahrscheinlich. Hier lassen die Ergebnisse aus den Zyklovoltammogrammen von Gold auf Ruthenium(0001) in perchlorsaurer Lösung aus Kapitel (7.3.1), die nicht mit den CVs von Au(111)-Einkristallen in Perchlorsäure aus der Literatur vergleichbar waren, den Schluß zu, dass die Struktur der Goldmonolage auf Ruthenium(0001) nicht genau mit der oberste Lage eines Gold(111)-Einkristalls übereinstimmen könnte. Dies würde auch einen Vergleich der Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen erschweren.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es elektrochemisch abgeschiedene und im Ultrahochvakuum aufgedampfte Kupfer-, Silber- und Goldfilme auf Ruthenium(0001) vergleichend auf ihr elektrochemisches bzw. thermisches Desorptionsverhalten hin zu untersuchen. Auf diese Weise sollten Hinweise auf die Wechselwirkung dieser drei Metalle mit Ruthenium sowohl in elektrolytischer Lösung als auch im UHV erhalten werden. Auftretende Unterschiede zwischen den drei Metallen sollten zudem u.a. im Lichte von Literaturdaten für Elektronegativitäten, Austrittsarbeitsänderungen und Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebungen diskutiert werden.

Für das System Cu/Ru(0001) hat sich bei den elektrochemischen Messungen gezeigt, dass zwischen sehr gut aufgelösten Signalen für die Desorption der ersten, zweiten und Multilage unterschieden werden kann.

Wie sich anhand des Vergleichs der Zyklovoltammogramme von aufgedampftem und elektrochemisch abgeschiedenen Kupfer zeigt, ist das aufgedampfte Kupfer geordneter an das Rutheniumsubstrat gebunden.

Bei den TD-Spektren des Kupfers auf der Rutheniumoberfläche erkennt man ebenfalls Signale für die erste, zweite und Multilage. Die Signale für die Desorption der ersten und der Multilage folgen einer Kinetik nullter Ordnung. Das Desorptionssignal für die zweite Lage ist in der vorliegenden Arbeit nicht so gut aufgelöst wie in der Literatur [59].

Sowohl in der Elektrochemie als auch im Ultrahochvakuum lässt sich bei der Abscheidung des Kupfers auf der Ruthenium(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur ein Inselwachstum nachweisen.

Für das System Ag/Ru(0001) sind in den elektrochemischen Messungen die Signale für die Mono- und Multilagendesorption gut zu erkennen. Die Desorption der zweiten Lage ist nicht mehr so gut aufgelöst wie für Kupfer.

In den TD-Spektren lässt sich kein Signal für die Desorption der zweiten Lage erkennen. Es gibt auch in der Literatur keinen Hinweis auf ein solches Signal. Die Peaks der Mono- und Multilage zeigen eine Desorptionskinetik nullter Ordnung.

Auch beim Silber findet sowohl in der Elektrochemie als auch im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur ein Inselwachstum statt.

Die LEED-Untersuchungen bestätigen das von Konrad [78] aufgestellte Strukturmodell (Abbildung 6.14).

Bei auf Ruthenium elektrochemisch aufgebrachtem Gold findet nur eine geringe Desorption statt. Hier wirkt sich die einsetzende Sauerstoffentwicklung störend auf die Goldauflösung aus. Aus diesem Grund ist zwar eine elektrochemische Goldabscheidung auf der Rutheniumoberfläche gut möglich, die vollständige Desorption muss jedoch thermisch erfolgen.

Bei der thermischen Desorption des Goldes von Ruthenium(0001) fällt auf, dass die Monolagendesorption einer Kinetik erster Ordnung entspricht. Dies lässt auf eine Oberflächenlegierungsbildung zwischen dem Gold und dem Ruthenium aufgrund der hohen Desorptionstemperatur der Monolage schließen.

Auch bei dem System Au/Ru(0001) kann man sowohl bei der Abscheidung in der elektrochemischen Zelle, als auch im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur von einem Inselwachstum ausgehen.

Der Vergleich der Zyklovoltammogramme von Kupfer und Silber lässt auf eine schnellere Diffusion der Kupferionen von der Rutheniumoberfläche in den Elektrolyten schließen.

Der Unterschied in den CV's bzw. TD-Spektren der ersten und zweiten Lage bei Kupfer und Silber kann durch die Rekonstruktion der ersten Silberlage nach Abscheidung einer zweiten Lage erklärt werden.

Während man bei den Desorptionsspektren des Golds von der Rutheniumoberfläche auf eine Oberflächenlegierungsbildung schließen kann, ist bei Kupfer und Silber keine Legierungsbildung zu erkennen.

Beim Vergleich der Energiedifferenz der Desorption ΔE_{Des} aus den TD-Spektren mit den Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\chi$ fällt eine gleiche Tendenz auf ($Ag \approx Cu > Au$). Gleiches gilt auch für den Vergleich mit den Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi$.

Vergleiche der Parameter $\Delta SCLS$ (Differenz der Oberflächenrumpfniveau-Verschiebungen) und ΔE^0 (Potentialdifferenz) lieferten keine eindeutigen Ergebnisse.

KAPITEL 10

Anhang

| | <i>Ru</i> | <i>Cu</i> | <i>Ag</i> | <i>Au</i> |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a(Å) | 2,71 | 2,55 | 2,88 | 2,88 |
| Abw. (%) | 0 | -6 | +6,6 | +6,6 |

Tabelle 10.1: Gitterkonstanten und deren Abweichung zu Ru(0001) [108]

| | <i>Ru</i> | <i>Cu</i> | <i>Ag</i> | <i>Au</i> |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Schmelzpunkt [°C] | 2450 | 1083 | 960,8 | 1063 |
| Siedepunkt [°C] | 4150 | 2595 | 2212 | 2660 |

Tabelle 10.2: Schmelz- und Siedepunkte [6]

| | <i>Ru</i> | <i>Cu</i> | <i>Ag</i> | <i>Au</i> |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sublimationsenthalpie [kJ/mol] | 643,1 | 338,5 | 284,7 | 366 |

Tabelle 10.3: Sublimationsenthalpien [6]

| | | |
|----------------------------------|--|--|
| | <i>Ru</i> | <i>Cu</i> |
| Redoxreaktion | $Ru \rightleftharpoons Ru^{2+} + 2e^{-}$ | $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$ |
| Normalpotential (E^0 in Volt) | + 0,455 | + 0,337 |
| | | |
| | <i>Ag</i> | <i>Au</i> |
| Redoxreaktion | $Ag \rightleftharpoons Ag^{+} + e^{-}$ | $Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^{-}$ |
| Normalpotential (E^0 in Volt) | + 0,7991 | + 1,498 |

Tabelle 10.4: Normalpotentiale [109]

Literaturverzeichnis

- [1] C.J.H. JACOBSEN, S. DAHL, P.L. HANSEN, E. TORNQVIST, L. JENSEN, H. TOPSOE, D.V. PRIP, P.B. MOENSHAUG, I. CHORKENDORFF, *Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis*, *Journal of Molecular Catalysis A*, 163, **2000**, 19-26.
- [2] S. DAHL, J. SEHESTED, C.J.H. JACOBSEN, E. TORNQVIST, I. CHORKENDORFF, *Surface Science Based Microkinetic Analysis of Ammonia Synthesis over Ruthenium Catalysts*, *Journal of Catalysis*, 192, **2000**, 391-399.
- [3] H. BIELAWA, O. HINRICHSSEN, A. BIRKNER, M. MUHLER, *Der Ammoniakkatalysator der nächsten Generation: Barium-promotiertes Ruthenium auf oxidischen Trägern*, *Angewandte Chemie*, 113, Issue 6, **2001**, 1093-1096.
- [4] ROBERT SCHLÖGL, *Katalytische Ammonikasyntese - eine „unendliche Geschichte“?*, *Angewandte Chemie*, 115, **2003**, 2050-2055.
- [5] D.W. GOODMAN, C.H.F. PEDEN, *Adsorption and Reaction on Strained-metal Overlayers*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83, **1987**, 1967-1973 (Faraday Symposium 21).
- [6] A.F. HOLLEMANN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, WdeG, Berlin, **1985**.
- [7] J. TORRES, *Advanced copper interconnections for silicon CMOS technologies*, *Applied Surface Science*, 91, **1995**, 112-123.
- [8] Y.J. LEE, B.S. SUH, M.S. KWON, C.O. PARK, *Barrier properties and failure mechanism of Ta-Si-N thin films for Cu interconnection*, *Journal of Applied Physics*, 85, **1999**, 1927.
- [9] S.-H. KWON, O.K. KWON, J.-S. MIN, S.-W. KANG, *Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ru-TiN thin films for Copper diffusion barrier metals*, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (6), **2006**, G578-G581.

- [10] O. CHYAN, T.N. ARUNAGIRI, T. PONNUSWAMY, *Electrodeposition of Copper Thin Film on Ruthenium*, Journal of the Electrochemical Society, 150, **2003**, C347-C350.
- [11] D. JOSELL, D. WHEELER, C. WITT, T.P. MOFFAT, *Seedless Superfill: Copper Electrodeposition in Trenches with Ruthenium Barriers*, Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 6, Issue 10, **2003**, C143-C145.
- [12] R. CHAN, T.N. ARUNAGIRI, Y. ZHANG, O. CHYAN, R.M. WALLACE, M.J. KIM, T.Q. HURD, *Diffusion Studies of Copper on Ruthenium Thin Film*, Electrochem. Solid-State Lett., 7, **2004**, G154.
- [13] V.M. DUBIN, R. AKOLKAR, C.C. CHENG, R. CHEBIAM, A. FAJARDO, F. GSTREIN, *Electrochemical materials and processes in Si integrated circuit technology*, Electrochimica Acta, 52, **2007**, 2891-2897.
- [14] PETER BROEKMANN, *Atomare Struktur und Dynamik von Kupfer/Elektrolyt-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn **2000**.
- [15] J.O'M. BOCKRIS, M.A. DEVANATH, K. MÜLLER, *On the Structure of Charged Interfaces*, Proceedings of the Royal Society, Vol. 274, **1963**, 55-79.
- [16] W. SCHMICKLER, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig, **1996**.
- [17] C.M.A. BRETT, A.M.O. BRETT, *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*, Oxford Science Publications, **1994**.
- [18] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, VCH, Weinheim, **1998**.
- [19] K. JÜTTNER, W.J. LORENZ, *Underpotential Metal Deposition on Single Crystal Surfaces*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 122, **1980**, 163-185.
- [20] D.M. KOLB, M. PRZASNYSKI, H. GERISCHER, *Underpotential Deposition of Metals and Work Funktion Differences*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 54, **1974**, 25-38.
- [21] MICHAEL PARTHENOPOULOS, *In situ und ex situ FTIR-Spektroskopie der elektrochemisch mit Thiocyanat bedeckten Pt(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2001**.
- [22] J. CLAVILIER, *The role of anion on the electrochemical behaviour of a 111 platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 107, Issue 1, **1980**, 211-216.
- [23] A.M. FUNTIKOV, U. STIMMING, R. VOGEL, *Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 428, Issues 1-2, **1997**, 147-153.
- [24] D. ABERDAM, R. DURAN, R. FAURE, F. EL-OMAR, *Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: A coupled voltammetry, LEED and AES study*, Surface Science, 171, Issue 2, **1986**, 303-330.

- [25] STEPHAN BREUER, *Ex-situ spektroskopische Charakterisierung einer Cu(111)-Oberfläche nach elektrochemischer Abscheidung von Cadmium und Sulfid*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2005**.
- [26] D.P. WOODRUFF, T.A. DELCHAR, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [27] H. NIEHUS, W. HEILAND, E. TAGLAUER, *Low Energy Ion Scattering at Surfaces*, Surface Science Reports, 17, **1993**, 213-303.
- [28] M. HENZLER, W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [29] A. EINSTEIN, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik, 17, **1905**, 132-148.
- [30] G. ERTL, J. KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [31] CH. STUHLMANN, H. HOFFSCHULZ, K. WANDEL, *Properties of Bimetallic Electrodes: Spectroscopic Characterization and Electrocatalysis* in: A. WIECKOWSKI, HRSG., *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [32] J.N. ANDERSEN, D. HENNIG, E. LUNDGREN, R. NYHOLM, M. SCHEFFLER, *Surface core-level shifts of some 4d-metal single-crystal surfaces: Experiments and ab initio calculations*, Physical Review B, Vol. 50, Nr. 23, **1994**, 17525-17533.
- [33] P.H. CITRIN, G.K. WERTHEIM, *Photoemission from surface-atom core levels, surface densities of states, and metal-atom clusters: A unified picture*, Physical Review B, Vol. 27, Nr. 6, **1983**, 3176-3200.
- [34] N. MARTENSSON, ANDERS NILSSON, *On the origin of core-level binding energy shifts*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 75, **1995**, 209-223.
- [35] D. SPANJAARD, C. GUILLOT, M.-C. DESJONQUÈRES, G. TREGLIA, J. LECANTE, *Surface core level spectroscopy of transition metals: A new tool for the determination of their surface structure*, Surface Science Reports, 5, **1985**, 1-85.
- [36] J. HÖLZL, F.K. SCHULTE, *Work Function of Metals*, Springer Tracts in Modern Physics, 85, Springer Verlag Berlin, **1979**.
- [37] K. WANDEL, *Thin Metal Films and Gas Chemisorption*, Studies in Surface Science and Catalysis, 32, **1987**, 280.
- [38] K. WANDEL, *Atomic scale surface characterization with photoemission of adsorbed xenon (PAX)*, Springer Series in Surface Science, 22,(Chem. Phys. Solid Surf. 8), **1990**, 289-334.
- [39] K. WANDEL, *The local work function: Concept and implications*, Applied Surface Science, 111, **1997**, 1-10.

- [40] JÖRG SCHNEIDER, *Untersuchungen zur Legierungsbildung von Mangan mit der Cu(111)-Einkristalloberfläche*, Dissertation, Universität Bonn **2000**.
- [41] MANFRED THEIS, *Präparation von binären Aluminium/Ruthenium-Schichten, sowie Charakterisierung durch Xe- und CO-Adsorption*, Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe I/II, Universität Bonn, **1993**.
- [42] P.A. REDHEAD, *Thermal desorption of gases*, *Vacuum* **12**, **1962**, 203-211.
- [43] D.A. KING, *Thermal desorption from metal surfaces: A review*, *Surface Science*, **47**, **1975**, 384-402.
- [44] E. HABENSCHADEN, J. KÜPPERS, *Evaluation of flash desorption spectra*, *Surface Science*, **138**, **1984**, L147-L150.
- [45] J.L. FALCONER, R.J. MADIX, *Desorption rate isotherms in flash desorption analysis*, *Journal of Catalysis*, **48**, **1977**, 262-268.
- [46] A.M. DE JONG, J.W. NIEMANTSVERDRIET, *Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures*, *Surface Science*, **223**, **1990**, 355-365.
- [47] J.L. FALCONER, J.A. SCHWARZ, *Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts*, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **25**(2), **1983**, 141-227.
- [48] C.M. CHAN, W.H. WEINBERG, *An analysis of thermal desorption mass spectra*, *Applied Surface Science*, **1**, **1978**, 377-387.
- [49] *Script Fortgeschrittenen-Praktikum in Physikalischer Chemie - Thermische Desorptionsspektroskopie*, Institut für Physikalische Chemie, Universität Bonn **2007**.
- [50] K. NAGAI, *A simple rate equation useful for adsorption systems: Analyses of thermal desorption spectra*, *Surface Science*, **176**, Issues 1-2, **1986**, 193-218.
- [51] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editor J. Chastain, Perkin Elmer Corporation, Minnesota, **1992**.
- [52] F. COLOM, M.J. GONZLEZ-TEJERA, *Reduction of perchlorate ion on Ruthenium electrodes in aqueous solutions*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **190**, **1985**, 243-255.
- [53] W.F. LIN, M.S. ZEI, Y.D. KIM, H. OVER, G. ERTL, *Electrochemical versus Gas-phase Oxidation of Ru Single-Crystal Surfaces*, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, **2000**, 6040-6048.
- [54] M.S. ZEI, G. ERTL, *Structural changes of a Ru(0001) surface under the influence of electrochemical reactions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, **2000**, 3855-3859.
- [55] E.M. STUVE, J.W. ROGERS JR., D. INGERSOLL, D.W. GOODMAN, M.L. THOMAS, *Ultrahigh Vacuum and Electrochemical CO-Characterization Studies of Cu on Ru(0001)*, *Chemical Physics Letters*, **149** Nr. 5,6, **1988**, 557-561.

- [56] K.R. ZAVADIL, D. INGERSOLL, J.W. ROGERS JR., *Electrochemical and surface spectroscopic investigation of copper(111) films on ruthenium(0001)*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 318, **1991**, 223-233.
- [57] M. A. QUIROZ, Y. MEAS, E. LAMY-PITARA, J. BARBIER, *Characterization of a Ruthenium Electrode by Underpotential Deposition of Copper*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 157, **1983**, 165-174.
- [58] E.R. KÖTZ, S. STUCKI, *Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode*, Journal of Applied Electrochemistry, 17, **1987**, 1190.
- [59] KATHRIN KALKI, *Eigenschaften dünner Cu-Filme auf reinen und sauerstoffmodifizierten Ruthenium(0001)-Oberflächen*, Dissertation, Universität Bonn **1992**.
- [60] J. LEI, S. RUDENJA, N. MAGTOTO, J.A. KELBER, *Cu electrodeposition on Ru(0001): Perchlorate dissociation and its effects on Cu deposition*, Thin Solid Films, 497, **2006**, 121-129.
- [61] R. HULTGREN, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, American Society of Metals, Metal Park, OH, **1963**.
- [62] D.A. KING AND D.P. WOODRUFF (EDS), *The Chemical Physics of Solid Surfaces; Growth and properties of ultrathin epitaxial-layers*, Elsevier, Vol. 8, **1997**, 46.
- [63] J.M. WILLIAMS, THOMAS P. BEEBE JR., *High-resolution algorithm for quantitative elemental depth profiling by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A, 15(4), **1997**, 2122-2133.
- [64] C. PARK, *Growth of Ag, Au and Pd on Ru(0001) and CO chemisorption*, Surface Science, 203, **1988**, 395-411.
- [65] J.E. HOUSTON, C.H.F. PEDEN, D.S. BLAIR, D.W. GOODMAN, *Monolayer and Multilayer Growth of Cu on the Ru(0001) Surface*, Surface Science, 167, **1986**, 427-436.
- [66] H. KOSCHEL, U. BIRKENHEUER, G. HELD, H.-P. STEINRÜCK, *Correlation between chemical properties and electronic structure of pseudomorphic Cu monolayers on Ni(111) and Ru(0001)*, Surface Science, 477, **2001**, 113-125.
- [67] J.C. VICKERMAN, K. CHRISTMANN, G. ERTL, P. HEIMANN, F.J. HIMPEL, D.E. EASTMAN, *Geometric structure and electronic states of copper films on a Ruthenium(0001) surface*, Surface Science, 134, **1983**, 367-388.
- [68] C. HAHN, R. KRAUSE-REHBERG, M. HEILER, H. WOLTER, H. NEDDERMEYER, K. WANDL, A. OTTO, *Defects in Cu and Ag overlayers epitaxially grown on a Ru(0001) substrate studied by slow positrons*, Applied Surface Science, 116, **1997**, 222-227.
- [69] C. PARK, E. BAUER, H. HOPPA, *A re-examination of the Cu/Ru(0001) System* Surface Science, 187, **1987**, 86-97.

- [70] G.O. PÖTSCHKE, R.J. BEHM, *Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001)* Physical Review B, Vol. 44, Number 3, **1991**, 1442-1445.
- [71] CH. AMMER, K. MEINEL, H. WOLTER, A. BECKMANN, H. NEDDERMEYER, *High-resolution LEED analysis of strained Cu layers on Ru(0001)*, Surface Science, 375, **1997**, 302-314.
- [72] W.L. LING, J.C. HAMILTON, K. THÜMER, G.E. THAYER, J. DE LA FIGUERA, R.Q. HWANG, C.B. CARTER, N.C. BARTELT, K.F. MCCARTY, *Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001)*, Surface Science, 600, **2006**, 1735-1757.
- [73] Y.G. SHEN, D.J. OCONNOR, R.J. MACDONALD, *Sputtering of Cu thin films on Ru(0001) by Ne⁺ ion bombardment*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 106, **1995**, 55-59.
- [74] J. DE LA FIGUERA, K. POHL, A.K. SCHMID, N.C. BARTELT, R.Q. HWANG, *Linking dislocation dynamics and chemical reactivity on strained metal films*, Surface Science, 415, **1998**, L993-L999.
- [75] K. KALKI, B. PENNEMANN, U. SCHRÖDER, W. HEICHLER, K. WANDEL, *Properties of noble metal and binary alloy monolayer films on Ru(001)*, Applied Surface Science, 48/49, **1991**, 59-68.
- [76] M. NOHLEN, M. SCHMIDT, H. WOLTER, K. WANDEL, *Two-dimensional metal gas-solid phase transition: dynamical work function measurements during Ag deposition on Ru(0001)*, Surface Science, 337, **1995**, 294-301.
- [77] J.W. NIEMANTSVERDRIET, P. DOLLE, K. MARKERT, K. WANDEL, *Thermal desorption of strained monoatomic silver and gold layers from ruthenium(001)*, Journal of Vacuum Science Technology, A: Vacuum, Surfaces and Films, 5(4, Pt. 1), **1987**, 875-878.
- [78] BURKHARD KONRAD, *Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur atomarer Silberschichten auf einer Ruthenium(0001)-Fläche*, Diplomarbeit, Universität München, **1984**.
- [79] P. MROZEK, D. KALETTA, A. E. REYNOLDS, K. WANDEL, *Monte Carlo simulation of temperature programmed desorption of Ag atoms from a Ru(001) surface*, Vacuum, 41, Nr. 1-3, **1990**, 199-201.
- [80] W.L. LING, J.C. HAMILTON, K. THÜRMER, G.E. THAYER, J. DE LA FIGUERA, R.Q. HWANG, C.B. CARTER, N.C. BARTELT, K.F. MCCARTY, *Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001)*, Surface Science, 600, **2006**, 1735-1757.
- [81] W.L. LING, J. DE LA FIGUERA, N.C. BARTELT, R.Q. HWANG, A.K. SCHMID, G.E. THAYER, J.C. HAMILTON, *Strain Relief through Heterophase Interface Reconstruction: Ag(111)/Ru(0001)*, Physical Review Letters, 92, Nr. 11, **2004**, 116102.
- [82] A.T. D'AGOSTINO, P.N. ROSS JR., *LEED / Elektrochemical analysis of Au single crystals: Stability of the UHV prepared surfaces of Au(111) and Au(100) in aqueous electrolyte*, Surface Science, 185, **1987**, 88-104.

- [83] S.-G. SUN, W.-B. CAI, L.-J. WAN, M. OSAWA, *Infrared Absorption Enhancement for CO Adsorbed on Au Films in Perchloric Acid Solutions and Effects of Surface Structure Studied by Cyclic Voltammetry, Scanning Tunneling Microscopy, and Surface-Enhanced IR Spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B, 103, **1999**, 2460-2466.
- [84] F.J. RODRIGUEZ NIETO, G. ANDREASEN, M.E. MARTINS, F. CASTEZ, R.C. SALVAREZZA A.J. ARVIA, *Scanning Tunneling Microscopy, Voltammetry, and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Early Stages of Electrochemical Faceting of Gold(111) in Aqueous Sulfuric and Perchloric Acid*, Journal of Physical Chemistry B, 107, **2003**, 11452-11466.
- [85] JOCHEN MICHELS, *Modellierung der Kinetik von Adsorptions- und Desorptionsprozessen dünner Edelmetallfilme*, Dissertation, Universität Bonn **1997**.
- [86] E.I. ALTMAN, R.J. COLTON, *Growth of Rh on Au(111): surface intermixing of immiscible metals*, Surface Science Letters, 304, **1994**, L400-L406.
- [87] D.D. CHAMBLISS, R.J. WILSON, S. CHIANG, *Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations*, Physical Review Letters, 66, **1991**, 1721.
- [88] C. HARENDT, K. CHRISTMANN, W. HIRSCHWALD, J.C. VICKERMAN, *Model bimetallic catalysts: The preparation and characterisation of Au/Ru(0001) surfaces and the adsorption of carbon monoxide*, Surface Science, 165, **1986**, 413-433.
- [89] R.Q. HWANG, R.J. BEHM, *Scanning tunneling microscopy studies on the growth and structure of thin metallic films on metal substrates*, Journal of Vacuum Science Technology B, 10, **1992**, 256-261.
- [90] R.Q. HWANG, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R.J. BEHM, *Fractal growth of two-dimensional Islands: Au on Ru(0001)*, Physical Review Letters, 67, Nr. 23, **1991**, 3279-3282.
- [91] J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R.Q. HWANG, R.J. BEHM, *A comparative STM study of the growth of thin Au films on clean and oxygen-precovered Ru(0001) surfaces*, Ultramicroscopy, 42-44, **1992**, 475-482.
- [92] G. PÖTSCHKE, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R.Q. HWANG, R.J. BEHM, *A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001)*, Surface Science, 251/252, **1991**, 592-596.
- [93] ENRIQUE CANESSA, ANTONELLA CALMETTA, *Growth model of Au films on Ru(001)*, Physics Letters A, 168, **1992**, 65-70.
- [94] K. WANDEL, *Persönliche Mitteilung*
- [95] P.O. GARTLAND, B.J. SLAGSVOLD, *Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper*, Physical Review B, 12, Nr. 10, **1975**, 4047-4058.
- [96] A. W. DWEYDARI, C. H. B. MEE, *Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver*, Physica Status Solidi (a), 27, 1, **1975**, 223-230.

- [97] P.C. RUSSU, G. BROCKS, *Surface dipoles and work functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111)*, SciFinder Scholar 2006, American Chemistry Society, **2006**.
- [98] G.V. HANSSON, S.A. FLODSTRÖM, *Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold*, Physical Review B, 18, **1978**, 1572.
- [99] K. WANDELT, J. HULSE, J.KÜPPERS, *Site-selective adsorption of Xenon on a stepped Ru(0001) surface*, Surface Science, 104, **1981**, 212-239.
- [100] S. LIZZIT, A. BARALDI, A. GROSO, K. REUTER, M.V. GANDUGLIA-PIROVANO, C. STAMPFL, M. SCHEFFLER, M. STICHLER, C. KELLER, W. WURTH, D. MENZEL, *Surface Core Level Shifts of Clean and Oxygen Covered Ru (0001)*, Physical Review B, 63, **2001**, 205419, 1-14.
- [101] P.H. CITRIN, G.K. WERTHEIM, Y. BAER, *Surface-atom x-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au*, Physical Review B, 27, Nr. 6, **1983**, 3160-3175.
- [102] P.H. CITRIN, G.K. WERTHEIM, Y. BAER, *Core-Level Binding Energy and Density of States from the Surface Atoms of Gold*, Physical Review Letters, 41, Nr. 20, **1978**, 1425-8.
- [103] J.N. ANDERSEN, D. HENNIG, E. LUNDGREN, M. METHFESSEL, R. NYHOLM, M. SCHEFFLER, *Surface core-level shifts of some 4d-metal single-crystal surfaces: Experiments and ab initio calculations*, Physical Review B, 50, Nr. 23, **1994**, 17525-17533.
- [104] P. HEIMANN, J.F. VAN DER VEEN, D.E. EASTMAN, *Structure-Dependent Surface Core Level Shifts for the Au(111), (100), and (110) Surface*, Solid State Communications, 38, **1988**, 595-598.
- [105] J.A. RODRIGUEZ, R.A. CAMPBELL, D.W. GOODMAN, *Electronic Interactions in Bimetallic Systems: An x-ray Photoelectron Spectroscopic Study*, Journal of Physical Chemistry, 94, **1990**, 6936-6939.
- [106] J.A. RODRIGUEZ, R.A. CAMPBELL, D.W. GOODMAN, *Interaction of Ultrathin Films of Cu with Rh(100) and Ru(0001): An XPS Study*, Journal of Physical Chemistry, 95, **1991**, 2477-2483.
- [107] J.A. RODRIGUEZ, *Metal-metal bonding on surfaces: electronic and chemical properties of Ag on Ru(001)*, Surface Science, 296, **1993**, 149-163.
- [108] K. KOPITZKI, *Einführung in die Festkörperphysik*, Stuttgart **1986**.
- [109] [HTTP://WWW.SEILNACHT.COM/LEXIKON/NORMALP.HTM](http://www.seilnacht.com/Lexikon/NORMALP.htm), **2008**.
- [110] J. HUHEEY, E. KEITER, R. KEITER, *Anorganische Chemie*, WdeG, Berlin, **1995**.