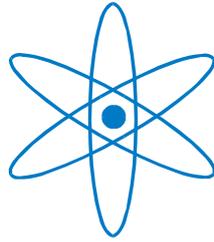


PHYSIK-DEPARTMENT

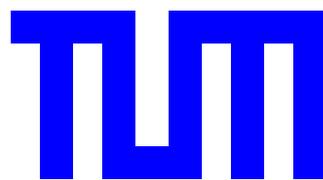


Strukturuntersuchungen zum
Wachstum von Pt/Ru(0001)
Bimetalloberflächen mittels STM

Dissertation

von

Ulrich Käsberger



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Technische Universität München
Fakultät für Physik, Lehrstuhl E20

**Strukturuntersuchungen zum Wachstum von
Pt/Ru(0001) Bimetalloberflächen
mittels STM**

Ulrich Käsberger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. A. Groß
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. P. Jakob,
Philipps-Universität Marburg
2. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

Die Dissertation wurde am 24. 09. 2003 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 17. 12. 2003
angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Experimente	11
2.1	Vakuumanlagen	11
2.2	Rastertunnelmikroskopie	13
2.3	Infrarot Absorptionsspektroskopie	18
2.4	Pt-/Ni-Verdampfer	20
3	Wachstum von Pt/Ru(0001): Submonolagen	23
3.1	Eigenschaften von Ru und Pt	23
3.2	Wachstumsmodelle	25
3.2.1	Thermodynamisches und kinetisches Modell	25
3.2.2	Anisotropie-Modell auf hcp Oberflächen	28
3.3	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	30
3.3.1	Von der Nukleation zum Inselwachstum	31
3.3.2	Besetzungsstatistik: hcp versus fcc	34
3.3.3	Variation der Wachstumstemperatur	43
3.3.4	Thermisch induzierte Morphologieänderung	50
3.4	Zusammenfassung	56
4	Wachstum von Pt/Ru(0001): Multilagen	57
4.1	Überblick zum Multilagenwachstum	58
4.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	61
4.2.1	Multilagenwachstum bei Raumtemperatur	61
4.2.2	Multilagenwachstum bei 600 K	67
4.2.3	Vergleich von Pt/nPt/Ru(0001) mit Pt/Pt(111)	72
4.3	Zusammenfassung	75
5	Wachstum von Pt auf sauerstoffbedecktem Ru(0001)	77
5.1	Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001) und Pt(111)	79
5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	81

5.2.1	Inselwachstum und -orientierung	82
5.2.2	Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): STM	89
5.2.3	Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): IRAS	93
5.2.4	Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML . . .	102
5.3	Zusammenfassung	104
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
6.1	Zielsetzung und Ergebnisse	107
6.2	Ideen und Ausblick	110
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung wichtiger STM-Komponenten . . .	14
2.2	Schema zur Tunneltheorie nach Bardeen	15
2.3	Atomares Aussehen der Tunnelspitze	17
2.4	Schema der Reflexionsgeometrie für die IR-Spektrometrie . .	19
2.5	Prinzipieller Pt-/Ni-Verdampferaufbau	21
3.1	Verschiedene Möglichkeiten der Stapelfolge.	25
3.2	Anisotropie auf hcp Oberflächen bei Kantendiffusion	29
3.3	Entstehung der dendritischen Inselform auf Ru(0001)	30
3.4	Morphologie von Pt/Ru(0001) im Submonolagenbereich . . .	32
3.5	Wachstum von Fingern an A- und B-Stufen	35
3.6	Besetzungsstatistik von hcp und fcc Nukleationsplätzen . . .	37
3.7	hcp Nukleation bei erhöhter Sauerstoffkontamination	38
3.8	Unterscheidung von hcp und fcc Inseln	41
3.9	Änderungen der Morphologie mit T_G	44
3.10	\bar{N} und n in Abhängigkeit von T_G	46
3.11	Skalenexponent χ und kritische Inselgröße i	48
3.12	Thermische Evolution durch Tempern: STM	50
3.13	Entwicklung von n und \bar{N} durch Tempern auf 220-800 K . .	52
3.14	Thermische Evolution durch Tempern: IRAS	53
3.15	Tempern von Submonolagen Pt-Schichten	54
4.1	Schematische Darstellung der Stufenbarrieren	59
4.2	Wachstum von $\Theta_{Pt} > 1$ ML bei Raumtemperatur	62
4.3	Morphologie getemperter Pt-Multilagen mit $T_G \approx 300$ K . .	64
4.4	Höhenprofil zu getemperten Pt-Multilagen	66
4.5	Wachstum von $\Theta_{Pt} > 1$ ML bei 600 K	68
4.6	Versetzungslinien bei 8 ML und $T_G = 600$ K	70
4.7	“Pseudomorphie” dicker Pt-Schichten	71
4.8	Inselorientierung auf einer 4 ML dicken Pt-Schicht	73

5.1	STM-Bilder und Strukturmodell zu Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001)	80
5.2	Pt-Wachstum auf Ru(0001) und O/Ru(0001)	82
5.3	hcp und fcc Plätze im Pt/O-Koadsorbatsystem	85
5.4	Kugelmodell zur Orientierung der Pt-Inseln	86
5.5	Sauerstoff-Postadsorption auf Pt/Ru(0001)	88
5.6	Topographie von Pt auf (2×2)-O und (2×1)-O bei $T_G = 300$ K	90
5.7	Topographie von Pt auf (2×2)-O und (2×1)-O bei $T_G = 600$ K	92
5.8	IRAS auf 30 und 0.5 ML Pt/Ru(0001) bei $T_G = 600$ K . . .	96
5.9	IRAS-Daten von NO in Pt/O-Koadsorbatsystemen	98
5.10	Pt/O-Koadsorbatsystem für $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML	103
6.1	Sauerstoff-Adsorptionsmessung und Pt-Schicht auf Ar-Blasen	110
6.2	Ni-Inseln und Pt/Ni-Inseln auf Ru(0001)	111

Kapitel 1

Einleitung

Elektronische Bauteile bestehen hauptsächlich aus halbleitenden Materialien und einem zunehmenden Anteil aus metallischen Schichten. Durch die große technologische Verbesserung der Epitaxieverfahren und der Entdeckung des Giant Magneto Resistance Effekts (GMR)¹ vor etwa 15 Jahren [1–3] sind bisher ungeahnte Möglichkeiten für Speichermedien und Sensortechnik entstanden [4]. Durch die Verknüpfung von Halbleitern und magnetischen Metallen werden in Zukunft neuartige Bauelemente auf der Basis des bisher ungenutzten Elektronenspins entstehen (Spintronik).

Ermöglicht werden diese physikalischen Phänomene durch Reduktion der physikalischen Dimension von Strukturen. Zweidimensionale Schichtsysteme aus magnetischen (und nichtmagnetischen, siehe oben) Materialien zeigen gegenüber Volumenmaterial völlig andere magnetische Eigenschaften. Ein- oder nulldimensionale Objekte wie Quantendrähte oder -punkte bieten neue Optionen sowohl für Speichermedien als auch für optische Anwendungen [5]. Inzwischen besteht sogar die Möglichkeit, einzelne Atome auf einer Kristalloberfläche gezielt zu manipulieren und sie dabei an definierten Plätzen zu einem Ensemble anzuordnen, um an solchen niedrigdimensionalen Strukturen elektronische Zustände spektroskopisch zu untersuchen [6, 7].

Für alle oben genannten Beispiele von grundlegender Bedeutung ist das Verständnis der genauen Abläufe auf der Oberfläche, die zur Bildung der gewünschten Nanostrukturen führen. Daher sind weitergehende Erkenntnisse über Wachstumsprozesse aus technologischer Sicht dringend erforderlich. Zusätzlich ergeben sich aber noch eine Reihe prinzipieller Fragestellungen der Grundlagenforschung.

¹Änderung des elektrischen Widerstandes über mehrere Größenordnungen bei Stromfluß durch ein Schichtsystem aus magnetischen und nichtmagnetischen Metallen. Die Änderung des Widerstandes wird durch Variation der Magnetisierung in einer der magnetischen Schichten verursacht.

In dieser Arbeit fiel die Wahl des Materialsystems auf Platin (Pt), das auf einem Ruthenium (Ru) Substrat, speziell der (0001)-Oberfläche, deponiert wurde. Beide Metalle werden unabhängig voneinander als Katalysatoren mit Vor- und Nachteilen eingesetzt. Naheliegend ist daher die Idee, durch die Kombination beider Metalle zu einem bimetallischen System neuartige und verbesserte Eigenschaften zu finden. Die Anodenoberfläche der Direktmethanol-Brennstoffzelle ist eine erste experimentelle Anwendung der Pt-Ru Kombination. Bei der Aufspaltung des Methanols auf der Katalysatoroberfläche in die gewünschten Protonen und Elektronen entsteht als Nebenprodukt Kohlenmonoxid (CO), das auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und zur starken Einschränkung der Effizienz der Aufspaltungsreaktion führt. Die Verwendung einer CO-toleranten PtRu-Legierung als Anodenmaterial reduziert die Auswirkungen dieses Vergiftungseffektes erheblich [8, 9]. Um für verschiedene Anwendungen die katalytischen Eigenschaften gezielt ausnutzen zu können, ist wiederum ein detailliertes Verständnis der Prozesse auf der Oberfläche notwendig. Auf katalytischen Oberflächen unter realen Bedingungen (z.B. Wasser-Methanol-Gemisch in der Brennstoffzelle, siehe zum Beispiel Übersichtsartikel in [10]) sind die Abläufe sehr komplex, so daß es sinnvoll ist, die Untersuchungen zuerst an einem Modellsystem unter definierten und kontrollierbaren Umgebungsbedingungen durchzuführen. Hier wird die Oberfläche von Ru(0001) unter UHV-Bedingungen mit kontrolliert aufgedampftem Pt als Modell herangezogen.

Als eine weitere besondere Eigenschaft des bimetallischen Systems Pt/Ru(0001) erweist sich die mäßige Gitterfehlانpassung von 2.5%, die zu Verspannungen der epitaktischen Pt-Schichten und somit zu modifiziertem chemischen Verhalten führt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. Auf das einleitende Kapitel zu den Experimenten (Kapitel 2) folgen zunächst STM²- und IRAS-Messungen³ zum Wachstum von Pt/Ru(0001) im Submonolagenbereich (Kapitel 3). Es wird gezeigt, welche Morphologie adsorbiertes Pt unter den verwendeten Wachstumsparametern annimmt. Erstmals erfolgt für Pt/Ru(0001) eine Unterscheidung der entstehenden Pt-Inseln auf hcp oder fcc Nukleationsplätze sowie die Bestimmung des Pt-Trimers als kleinste stabile Einheit bei Raumtemperatur-Epitaxie.

Kapitel 4 befaßt sich mit dem für technologische Anwendung besonders relevanten Multilagenwachstum von Pt/Ru(0001). Dabei stehen Betrachtungen zu zwei- und dreidimensionalem Wachstum sowie zur Pseudomorphie der Schichten im Vordergrund. Durch die hier gewonnenen Ergebnisse

²Scanning Tunneling Microscopy, STM

³Infrared Absorption Spectroscopy, IRAS

über kontrolliertes Lagenwachstum bei hohen Temperaturen kann zusammen mit bereits existierenden IRAS-Messungen [11] und theoretischen Rechnungen [12] ein umfassendes Bild des Adsorptionsverhaltens von CO auf den epitaktisch erzeugten Pt-Schichten erhalten werden.

In Kapitel 5 ist die mit Sauerstoff (O) bedeckte Ru(0001)-Oberfläche Ausgangspunkt für die weitere Pt-Epitaxie. Das Interesse gründet sich auf die häufige Präsenz von Sauerstoff auf der Oberfläche in katalytischen Reaktionen. Erstmals konnte das Überwachsen von Sauerstoff-Schichten mit Pt beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnten bei höheren Wachstumstemperaturen komprimierte Sauerstoff-Phasen auf der Substratoberfläche erzeugt werden. Dieser Effekt stellt eine Alternative zur Erzeugung von dichten Sauerstoff-Schichten durch hohe Sauerstoffdosierungen dar. Gerade die dichten Sauerstoff-Phasen spielen im Hinblick auf die in letzter Zeit viel diskutierten Resultate zur Herstellung von katalytisch hochreaktivem Rutheniumoxid RuO₂(110) [13] eine wichtige Rolle.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick über weiterführende Experimente zum bimetallic System Pt/Ru(0001) finden sich in Kapitel 6 und beschließen die Arbeit.

Kapitel 2

Experimente

2.1 Vakuumapparaturen

Die STM-Messungen wurden in einer zylinderförmigen UHV-Kammer (Volumen etwa 20 ℓ) mit einem Basisdruck besser als 1×10^{-10} mbar durchgeführt. Um das UHV aufrecht zu erhalten, sind eine Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, 65 ℓ/s) und eine Ionengetterpumpe (Fa. Varian) ununterbrochen in Betrieb; die Vibrationen der Pumpen haben keinen störenden Einfluß während den STM-Messungen. Der Kammerdruck wurde mit einem Glühkathoden-Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert) gemessen. Zwei mit flüssigem Stickstoff kühlbare Titansublimationspumpen reduzieren zusätzlich im Wesentlichen den Partialdruck von Wasserstoff (H_2).

Das Dosiersystem wird von einer Turbomolekularpumpe (Fa. Varian, V70D Macro) gepumpt, der Druck im Bereich zwischen 10^{-3} mbar und 10^2 mbar im Dosiersystem wurde mittels eines Pirani (Fa. Leybold) gemessen.

Die 5×5 mm² große und ca. 2 mm dicke Probe besteht aus einem hochreinen Ru-Einkristall. Sämtliche Untersuchungen fanden auf der hexagonal dichtgepackten (hcp) Ru(0001)-Oberfläche statt. Zur Herstellung dieser Oberfläche wurde der Ru-Einkristall mittels Laue-Kamera in die (0001)-Richtung orientiert ($\pm 0.5^\circ$), geschnitten und anschließend mit Diamantpaste poliert. Die Ru-Probe ist in der Mitte einer Tantal-Platte positioniert, welche vom Manipulator gegriffen und so zu verschiedenen Meß- und Präparationsplätzen in der UHV-Kammer transferiert werden kann. Zusätzlich steht eine Platin (Pt) Probe mit einer hcp (111)-Oberfläche für Untersuchungen zur Verfügung.

In die UHV-Kammer kann wahlweise ein Raumtemperatur-STM (Fa. DME, RasterscopeTM) oder ein mit flüssigen Stickstoff kühlabares Tieftemperatur-STM (Fa. DME) eingebaut werden.

Zur Reinigung der Probenoberflächen dient eine Argon-Ionen-Sputterkanone (Fa. Omicron), wobei Ar der Reinheit > 99.999 Vol.-% (Fa. Messer-Griesheim) verwendet wurde. Die Ru-Oberfläche wurde nach dem Sputtern für ca. 10 min bei ~ 1400 K ausgeheilt (annealing) und durch Sauerstoffzyklen weiter gereinigt [14]. Für diese Reinigungsprozeduren, aber auch zur Probenpräparation wurde eigens eine Heizstation entwickelt. Damit ist es möglich, die Probe auf 135 K abzukühlen, mittels Elektronenstoß auf über 1600 K zu heizen und über eine Kapillare (\varnothing 2 mm) Gas zu dosieren (O_2 : Reinheit > 99.998 Vol.-%, CO: Reinheit > 99.997 Vol.-% und NO: Reinheit > 99.998 Vol.-%, jeweils Fa. Messer-Griesheim). Bei der Konstruktion wurde besonderes Augenmerk auf eine gute Kühlung der elektrischen Zuleitungen zu Filamenten gelegt, um die Desorption adsorbierter Moleküle von den Zuleitungen gering zu halten, sowie auf einen guten Wärmekontakt sämtlicher Probenhalter der Heizstation zur darin befindlichen Tantal-Platte mit Probe. Die Probentemperatur wurde kontaktlos über ein Infrarot-Strahlungsthermometer gemessen, das mittels Thermoelement an einer Ni-Probe zwischen 350 K und 1200 K geeicht wurde. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\Delta T \leq 1$ K, systematische Fehler führen zu einer Abweichung von $\delta T < 20$ K. Das IR-Detektorelement (Fa. OEC) kann aufgrund seiner Empfindlichkeit nur bis zu einer Probentemperatur von etwa 350 K sinnvoll betrieben werden. Für tiefere Temperaturen dient ein Thermoelement an der Heizstation zur Temperaturmessung.

Ein Massenspektrometer (Fa. Leybold, TranspectorTM) gewährleistet die Analyse von Gasen und deren zeitliches Anstiegs- und Abklingverhalten im Kammerdruck sowie die Datenaufnahme zur Thermo-Desorptionsspektroskopie (TDS). Anlagebedingt sind keine hochauflösenden TD-Spektren möglich, sie geben lediglich einen groben Einblick in das Desorptionsverhalten.

Die IRAS-Messungen wurden in einer zweiten Kammer durchgeführt, die mit LEED, XPS, TDS und einem IR-Spektrometer ausgestattet ist. Das Fourier Transform-Spektrometer (Bruker IFS 66v), das wahlweise mit einem MCT-Detektor (HgCdTe, cutoff 600 cm^{-1}) oder einem mit Bor dotierten Si-Detektorelement (cutoff bei 350 cm^{-1}) betrieben wird, ist ebenfalls evakuiert und mechanisch sehr stabil konzipiert (siehe Abb. 2.4). Für Messungen ist die Probe so positioniert, daß auch während der Datenaufnahme Gas über eine Mikrokapillare dosiert werden kann. Die einkristalline Probe aus Ru in Form einer Kreisscheibe hat einen Durchmesser von 8 mm, eine Dicke von 2 mm und ist ebenfalls in (0001)-Richtung orientiert ($\pm 0.2^\circ$). Die Probenoberfläche wird gemäß den oben genannten Reinigungsprozessen präpariert und kann mittels rechnergesteuerter Widerstandsheizung von 30 K

bis 1550 K geheizt werden. Für genauere Details zum Aufbau der IRAS-Kammer siehe Referenz [15].

2.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Lange Zeit waren hochauflösende, geometrische Untersuchungen an Oberflächen nur mit Hilfe von Streuexperimenten im reziproken Raum möglich (He-Streuung, Röntgenstreuung, LEED¹, EELS²), die im Wesentlichen auf periodische Strukturen, zumindest in einer gewissen Nahordnung, angewiesen sind. Realraumuntersuchungen waren damals beschränkt auf FIM-Messungen³ mit einer festen Spitze oder auf nicht atomar aufgelöste TEM-Messungen⁴ an dünnen Schnitten. Daher stellt die Möglichkeit, auch nicht periodische Oberflächenstrukturen und Adsorbate direkt und in situ im dreidimensionalen Ortsraum mittels STM abzubilden, eine entscheidende Weiterentwicklung in der Physik dar (gewürdigt durch die Nobelpreisverleihung in Physik 1986 an Gerd Binnig und Heinrich Rohrer).

Der Funktionsweise des STM liegt der quantenmechanische Effekt des Tunnelns zugrunde. Beispielhaft sei das eindimensionale Modell für die Reflexion bzw. Transmission eines Elektrons der Energie ϵ an einem Potential V_0 der Dicke d mit $\epsilon < V_0$ erwähnt. Die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung ergeben, daß für das Elektron im klassisch verbotenen Bereich der Potentialbarriere eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit existiert. Diese fällt exponentiell mit der Distanz in der Potentialbarriere ab. Damit wird klar, daß für hinreichend kleines d das Elektron durch die Potentialbarriere tunneln kann. Bei Anlegen einer Bias-Spannung U_{Bias} fließt dann ein Teilchenstrom. Man erhält für die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes I_T mit dem Abstand d [16]:

$$I_T \propto e^{-2\kappa d}, \quad (2.1)$$

wobei für $eU_{Bias} \ll \Phi$ (mit typischerweise $\Phi \approx 5$ eV als Austrittsarbeit) $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ gilt. An der Abklingkonstante κ läßt sich ablesen, daß sich I_T pro \AA etwa um eine Größenordnung ändert.

Experimentell wird dieser Effekt in der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) ausgenutzt, in dem man eine feine metallische Spitze (tip) nahe genug an eine leitende oder auch halbleitende Probenoberfläche (sample) heranführt, so daß der Vakuum-Tunnelwiderstand

¹Low Energy Electron Diffraction, LEED

²(High Resolution) Electron Energy Loss Spectroscopy, (HR)EELS

³Field-emission Microscopy, FIM

⁴Transmission Electron Microscopy, TEM

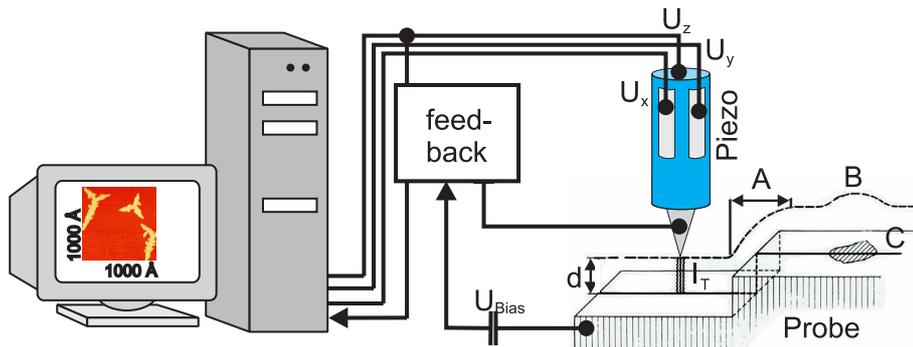


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung wichtiger Komponenten des STM. Durch Anlegen der Spannungen $U_{x,y}$ an das Piezoelement wird die Tunnelspitze über die Probe bewegt. Eine Feedback-Elektronik regelt über U_z den Abstand d bei anliegender Bias-Spannung U_{Bias} auf einen konstanten Tunnelstrom I_T , wenn die Spitze unterschiedliche Oberflächenstrukturen (A und B) der Probenoberfläche (C) überstreicht.

zwischen Oberfläche und Spitze einen endlichen und meßbaren Wert annimmt (Größenordnung typischerweise $G\Omega$). Legt man zusätzlich zwischen Spitze und Probe eine Spannung (U_{Bias}), so fließt ein Tunnelstrom I_T über den Spitze-Vakuum-Probe Kontakt. Wird desweiteren die Spitze in den zwei verbleibenden Raumrichtungen über die Probe bewegt, während gleichzeitig U_z aufgezeichnet wird, so entsteht eine Abbildung der Oberfläche. Aus U_z erhält man demnach in Abhängigkeit der Position der STM-Spitze auf der Probe eine Karte bezüglich der Höhenabstände Spitze-Probe.

Die wesentlichen Komponenten der Tunnelmikroskopie sind in Abb. 2.1 zu sehen. An einem Piezoelement ist die Tunnelspitze befestigt. Durch Anlegen einer Spannung U_i ($i = x,y,z$) kann die Spitze aus einer PtIr-Legierung in drei Raumrichtungen unabhängig voneinander bewegt werden. U_x und U_y variieren die Position der Spitze parallel zur Oberfläche (maximal jeweils etwa $125 \mu\text{m}$), während U_z den Abstand d der Spitze zur Probenoberfläche beeinflusst. Befindet sich die Spitze nahe genug über der Probenoberfläche (für metallische Proben typischerweise $\sim 3 - 5 \text{ \AA}$), so fließt für $U_{Bias} \neq 0 \text{ V}$ ein Tunnelstrom I_T . Dieser wird mit einem Referenzwert I_0 in der Feedback-Elektronik verglichen. Weichen beide Werte voneinander ab, wird die Spitze über U_z entweder näher zur Probe hin oder weiter weg positioniert, bis $I_T = I_0$ vorliegt (constant-current Modus⁵). Die Meßwerte werden im Rech-

⁵im Gegensatz zum constant-height Modus, in dem der Abstand der STM-Spitze über der Probe konstant gehalten wird und die Änderungen von I_T in Abhängigkeit der Spitzen-Position auf der Probenoberfläche aufgezeichnet wird.

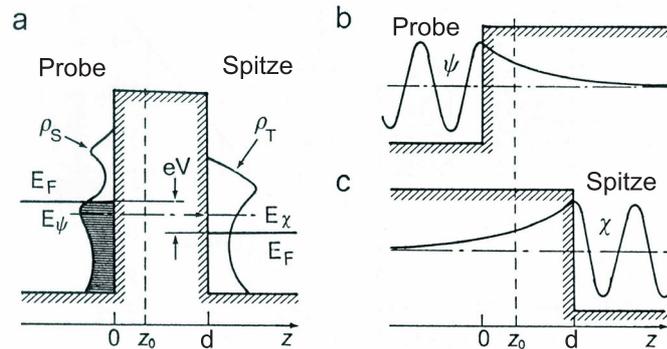


Abbildung 2.2: Anstatt die Schrödinger-Gleichung für das gekoppelte System zu lösen, a, wird in der Näherung nach Bardeen ein störungstheoretischer Ansatz verwendet. Ausgehend von den beiden freien Subsystemen der Probe und der Tunnelspitze, b und c, wird der Tunnelstrom aus dem Überlapp der Wellenfunktionen der freien Subsysteme nach Fermis Goldener Regel berechnet. (Aus [16], nach Bardeen [18]. V entspricht U_{Bias} .)

ner verarbeitet und mit bildgebenden Verfahren dargestellt. Änderungen im Tunnelstrom und damit im Abstand d z.B. durch Stufen (A), Bereiche wie Defektatome oder Adsorbate mit unterschiedlicher Austrittsarbeit (B) ergeben somit ein Höhenprofil der Probenoberfläche (C). Die Änderungen im Abstand d sind nicht notwendigerweise topographischer Natur, sondern können ebenso durch elektronische Effekte hervorgerufen werden (siehe unten, LDOS).

Hier nicht gezeigt ist die für STM-Messungen unerlässliche Schwingungsentkopplung gegenüber äußeren mechanischen Kräften, da I_T äußerst sensitiv auf Abstandsänderungen Spitze-Probe reagiert. Bei Verwendung des Tieftemperatur-STM befindet sich die Probe auf einer Temperatur zwischen 180 K und Raumtemperatur, während der Scannerkopf stets Raumtemperatur besitzt.

Die theoretische Modellierung der Tunnelmikroskopie versucht neben Aussagen zur lateralen bzw. vertikalen Auflösung auch Vorhersagen zur Verteilung der Elektronendichte und darüber zum Tunnelstrom und zum erwarteten Aussehen der STM-Bilder zu machen [17]. Ein möglicher und sehr lehrreicher Ansatz nach Bardeen [18] besteht darin, zunächst die Lösungen zu den stationären Schrödinger-Gleichungen der einzelnen freien Subsysteme zu ermitteln (Abb. 2.2, a). Die Transferrate von einer Elektrode zur anderen (Spitze-Probe) erfolgt danach in zeitabhängiger Störungstheorie, wobei sich das Tunnel-Matrixelement durch den Überlapp der beiden Wellenfunk-

tionen ψ (Probe) und χ (Spitze) bei Integration über eine Trennfläche bei $z = z_0$ ergibt:

$$M = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{z=z_0} \left(\chi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS. \quad (2.2)$$

Die Transferrate errechnet sich danach mit *Fermis Goldener Regel* $w = \frac{\hbar}{2\pi} |M|^2 \delta(E_\psi - E_\chi)$. Letztlich erhält man aus der Integration über alle Zustände für den Tunnelstrom I_T den Ausdruck:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eU_{Bias} + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \times \rho_S(E_F - eU_{Bias} + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon, \quad (2.3)$$

mit der Fermifunktion $f(E)$ und $\rho_T(E)$ bzw. $\rho_S(E)$ als Zustandsdichte von Spitze und Probe. Die beiden Zustandsdichten $\rho_T(E)$ und $\rho_S(E)$ gehen symmetrisch in die Gleichung ein und sind in genaueren Rechnungen zu berücksichtigen.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß nur s-Wellen am Tunneln beteiligt sind und für die Situation kleiner U_{Bias} ist I_T proportional zu U_{Bias} [16]. Von großer Bedeutung sind zudem die Zustandsdichten der Probe und der Spitze am Ferminiveau ϵ_F . Wie sich zeigen läßt [16], tunneln für $eU_{Bias} \ll \Phi$ die Elektronen in unbesetzte Zustände nahe dem Ferminiveau ϵ_F , so daß I_T proportional zur lokalen Oberflächenzustandsdichte (LDOS) wird. Der oben erwähnte Kontur-Plot im constant-current Modus bedeutet demnach für eine konstant angenommene Zustandsdichte ρ_T der Tunnelspitze, daß diese den Konturlinien konstanter lokaler Oberflächenzustandsdichte folgt. Für chemisch ähnliche Materialien wie Ru und Pt mit ähnlicher Zustandsdichte bei ϵ_F ergibt sich somit automatisch das Problem, daß durch den somit fehlenden Kontrast in STM-Bildern beide schwer unterscheidbar sind (siehe Kapitel 3). Abhilfe schafft hier die selektive Adsorption von Adsorbaten, die die Zustandsdichte eines Materials gegenüber dem anderen signifikant verändern kann.

Weitere detailliertere Diskussionen zur theoretischen Modellierung finden sich in den Referenzen [16, 19], die für das Verständnis der hier vorgestellten Resultate jedoch nicht unmittelbar relevant sind.

STM-Bilder sind allerdings in zweierlei Hinsicht stets kritisch zu beurteilen: einerseits wegen der Lokalität der Meßmethode, d.h. es ist zu prüfen, ob die gefundenen Ergebnisse auch global an verschiedenen Stellen auf der Probe Gültigkeit behalten. So könnten lokale Kontaminationen oder Substratdefekte an manchen Stellen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Andererseits, ob die gefundenen Werte durch die Wechselwirkung mit der

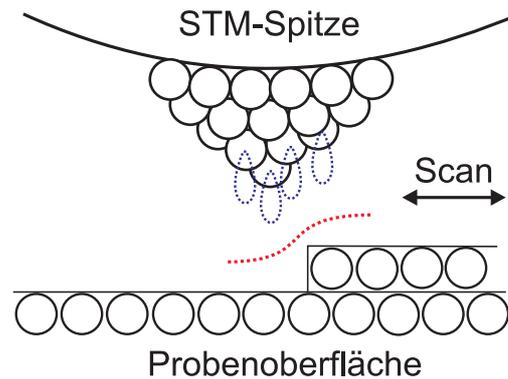


Abbildung 2.3: Der Tunnelbereich besteht aus einer Unebenheit der Spitze, wobei das Atom mit dem geringsten Abstand zur Probenoberfläche bzw. zu Stufenkanten zum Tunnelstrom beiträgt. Tunneln mit guter atomarer Auflösung erfolgt über d-Orbitale (gestrichelt angedeutet).

Tunnelspitze (Abbildungsfehler durch Doppelspitze, Kontrastumkehr) modifiziert sein könnten. In den entsprechenden Kapiteln wird auf derartige Effekte hingewiesen. Daher können first principle ab-initio Rechnungen die Interpretation von STM-Daten maßgeblich unterstützen und wertvolle Anhaltspunkte liefern.

Die Tunnelspitze selbst ist atomar rau, so daß wegen $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ in Gleichung 2.1 nur das Atom mit dem geringsten Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche zum Tunneln beiträgt (Abb. 2.3). Zum Tunneln tragen bei einer PtIr-Spitze sowohl s- und p-Orbitale als auch d-Orbitale bei (gestrichelte Keulen in Abb. 2.3). Allgemein zeigen Simulationen, daß s-Wellenfunktionen alleine die gemessenen Korrugationen nicht erklären können; erst die Mitnahme von p- und d-Orbitalen liefern bei atomarer Auflösung eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten [20, 21]. Dies liegt daran, daß d-Orbitale im Vergleich zu s-Orbitalen stärker lokalisiert und gerichtet sind und daher zu atomarer Auflösung führen können.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Interpretation von STM-Bildern kann aus der Umkehr der Korrugation entstehen, wenn die Positionen von Oberflächenatomen, die sonst als Maxima (hell) erscheinen, nun als Minima (dunkel) gemessen werden. Die Ursache liegt in der Drehimpulsquantenzahl $l = 2$: die Wellenfunktion des Tunnelatoms enthält zusätzliche Anteile gemäß $-l \leq m \leq l$. Nimmt man für die Tunnelspitze Axialsymmetrie an, so liefert $m = 0$ entlang der z-Achse durch den Kernort des Tunnelatoms ein Maximum der lokalen Zustandsdichte, während für $m \neq 0$ aufgrund der Legendre-Polynome $P_l^m(\cos \theta)$ [22] hier Minima auftreten [23]. Sind die Wellenfunktionen mit $m \neq 0$ hauptsächlich am Tunnelprozeß beteiligt, er-

scheinen die Positionen der Oberflächenatome dann als dunkle Vertiefungen (siehe Kapitel 5). Die Änderung der am Tunneln beteiligten Orbitale erfolgt vermutlich durch eine Instabilität der Bindungskonfiguration des Tunnelatoms.

2.3 Infrarot Absorptionsspektroskopie

Die IR-Messungen erfolgen in einer anderen UHV-Kammer als die STM-Messungen, die detailliert in den Referenzen [11, 15] beschrieben ist. Die Infrarot Absorptionsspektroskopie (IRAS) unterscheidet sich methodisch von den STM-Messungen, bietet aber die Möglichkeit, diese auf einer größeren Längenskala (Probenoberfläche) zu ergänzen. Dabei wird die chemische Bindung von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen oder Atomen anhand deren charakteristischer Schwingungsmoden untersucht. Moleküle in der Gasphase zeigen bei Schwingungsanregungen typischerweise Anregungsenergien im Bereich von wenigen bis einigen hundert meV, sind daher für Anregung mit Photonen, Elektronen oder Atome zugänglich. Zu den internen Schwingungsmoden kommt bei Adsorption an die Oberfläche zusätzlich die (externe) Schwingung des Moleküls gegen die Substratoberfläche hinzu. Die internen und externen Schwingungsfrequenzen sind in hohem Maße abhängig von den Substratatomten, der Bindungsgeometrie auf der Oberfläche sowie von der Oberflächenmorphologie und eignen sich daher auch zur Charakterisierung von epitaktisch modifizierten Oberflächen [11]. IRAS bietet im Vergleich zu EELS (10-1000 meV) über einen ebenfalls weiten Energiebereich (40-600 meV) eine deutlich bessere Auflösung (hier bis 2 cm^{-1}) und ist im hier vorliegenden Fall gegenüber äußeren magnetischen und elektrischen Feldern unempfindlich. Einschränkungen gegenüber EELS ergeben sich aufgrund von oberflächenspezifischen Dipolauswahlregeln sowie der geringen Dispersion von Photonen $k \approx 0$ zur Untersuchung von Oberflächenphononen der Adsorbatschicht. Bei kohärenter Zwei-Phononenanregung wird weiterhin die Dipolauswahlregel $k_{\parallel} \approx 0$ durch die Impulskompensation $k_{\parallel} = k_1 + k_2 \approx 0$ erfüllt. Über $k_1 \approx -k_2$ sind nun aber weite Bereiche der Briouillin-Zone zugänglich, wobei die Intensität dieser detektierten Obertonmoden im Vergleich zur Fundamentalmode eine deutlich geringere Intensität aufweist.

Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau des IR-Spektrometers sowie die Lage zur UHV-Kammer. Das Spektrometer (Fa. Bruker) wird nahe an der IR-Zelle der UHV-Kammer angebracht, so daß das Licht der IR-Quelle (Global, SiC-Wendel bei 1400 K) nach Durchlaufen des Interferometers durch das KBr-Fenster eintritt, von der Ru-Probe reflektiert (Refle-

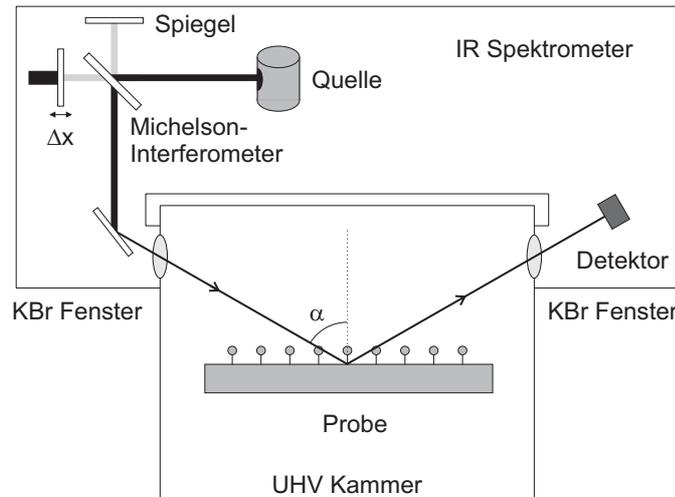


Abbildung 2.4: Der Strahlengang des evakuierten IR-Spektrometers wird über KBr-Fenster in die UHV-Kammer ein- und ausgekoppelt. Das von der metallischen Probe reflektierte Licht wird im Detektor gemessen und mittels Fouriertransformation in Abhängigkeit des Gangunterschiedes im Michelson-Interferometers spektral dargestellt. (nach [11])

xionsgeometrie) und durch das zweite KBr-Fenster in den Detektor gelangt. Der Strahl wird unter einem Winkel α derart auf die Probe justiert, daß diese über nahezu den gesamten Durchmesser ausgeleuchtet wird, um ein Maximum an Intensität zu erzielen. Das Spektrometer ist evakuiert, um H_2O - und CO_2 -Banden im Strahlengang zu vermeiden.

Die spektrale Auflösung der Anordnung wird mittels der Fourier-Transform Technik gewonnen. Durch Verschieben Δx eines Spiegels im Michelson-Interferometer kommt es aufgrund unterschiedlicher Weglänge zu Interferenz und damit für eine feste Wellenzahl ν_f zu einer periodischen Intensität $I(\Delta x) = I(\nu_f) \cos(2\pi\nu_f\Delta x)$. Auf der Probenoberfläche ergibt sich bei Summation über alle Wellenzahlen ν für die Intensität

$$I(\Delta x) = \int I(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta x) d\nu. \quad (2.4)$$

Die Position des beweglichen Spiegels und damit Δx wird mit einem He-Ne-Laser bestimmt, so daß für $I(\Delta x)$ ein Interferogramm entsteht, aus dem über Fourier-Transformation und anschließender Phasenkorrektur das IR-Spektrum I_ν gewonnen wird. Um im IR-Spektrum die Intensitätsänderungen durch adsorbierte Atome oder Moleküle von z.T. weniger als 0.01% zu erkennen, werden nur die relativen Änderungen der Intensität betrachtet:

$$R = \frac{I_a(\nu)}{I_r(\nu)}. \quad (2.5)$$

$I_r(\nu)$ bezeichnet hierbei das Referenzspektrum, das die Intensität vor Adsorption von Teilchen wiedergibt, $I_a(\nu)$ das eigentliche Spektrum nach Veränderung des Zustandes der Oberfläche (Adsorption oder Heizen).

Für diese Arbeit wird eine Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet, die sich aus der Anzahl der im Interferogramm durchlaufenen Modulationsperioden ergibt. Für die Aufnahme eines Spektrums werden 1000 Scans aufaddiert, um ein hinreichend gutes Signal-Rausch Verhältnis zu erreichen.

Die Anregung von auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen durch IR-Strahlung kann in minimaler Kopplung (Dipolkopplung) störungstheoretisch durch $\langle f | -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} | i \rangle$ beschrieben werden. Dabei koppelt das elektrische Strahlungsfeld \mathbf{E} an das dynamische Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ der Adsorbate. Eine von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit von $|i\rangle$ (hier der Grundzustand) in einen Endzustand $|f\rangle$ ergibt sich nur, solange eine Komponente des \mathbf{E} -Feldes parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ existiert. Dipolmomente von Adsorbaten auf metallischen Oberflächen erzeugen im Substrat die zugehörigen Bildladungen. Als Konsequenz daraus ergibt sich eine Kompensation für $\boldsymbol{\mu}$ parallel zur Oberfläche, hingegen eine Verstärkung von $\boldsymbol{\mu}$ senkrecht dazu. Da zur Oberfläche parallele Komponenten von \mathbf{E} in Metallen effektiv abgeschirmt werden, können insgesamt also nur Schwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden (Oberflächenauswahlregel). Für einen tieferen Einblick in die IR-Spektroskopie im Hinblick auf das System Pt/Ru(0001) sowie Linienbreite und Intensitätstransfer durch Wechselwirkung der Adsorbate untereinander sei auf die Referenzen [11, 24, 25] verwiesen.

2.4 Pt-/Ni-Verdampfer

Herzstück der Probenpräparation katalytisch reaktiver Pt/Ru(0001) bzw. Ni/Ru(0001) Bimetallschichten ist der selbstentwickelte und dadurch der Kammergeometrie und den Bedürfnissen des (Tieftemperatur-) STM optimal angepaßte Metall-Verdampfer, dessen Bestandteile schematisch in Abb. 2.5 zu sehen sind. Auf den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Silberkörper ist mit gutem Wärmekontakt ein Kupferarm befestigt, der die beiden Pt und Ni Verdampfer-Türmchen trägt. Der obere Teil der Türmchen ist mittels Saphirscheibe gegenüber dem unteren Masseteil elektrisch isoliert aufgebaut. Eine zu einem Halbkreis gebogene Pt-Folie (Fa. Goodfellow, Reinheit $> 99.99\%$, $2 \text{ cm} \times 5 \text{ mm} \times 100 \text{ }\mu\text{m}$) bzw. Ni-Folie (Fa. Goodfellow, Reinheit $> 99.999\%$, $2 \text{ cm} \times 5 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$) ist zwischen dem oberen und unteren Teil des Türmchens fixiert, wird durch Widerstandsheizung erhitzt und emittiert einzelne Atome. Die effektive Kühlung

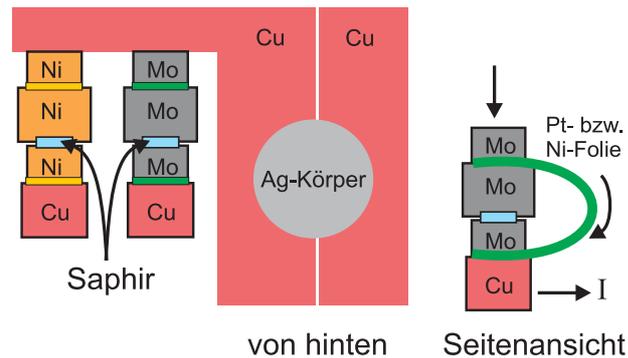


Abbildung 2.5: Prinzipieller Pt-/Ni-Verdampferaufbau. Zwischen die elektrisch isolierten Mo- bzw. Ni-Zylinder ist die Pt- bzw. Ni-Folie zu einem Halbkreis gebogen eingeklemmt. Die Türmchen sind auf einem Kupferarm montiert, der am kühlbaren Silberkörper fixiert ist.

hält außer der stromdurchflossenen Folie alle umgebenden Teile kalt und reduziert somit die Desorption von wachstumsbeeinflussenden Kontaminationen, im Besonderen CO und Sauerstoff. Die emittierten Metall-Atome treffen auf die ca. 2 cm entfernte Probe im Halter. Die Proben temperatur kann bei der Epitaxie durch ein Bornitrid-Heizelement im Bereich zwischen 135 K und 700 K variiert werden, ohne daß der Kammerdruck bei 700 K auf $p > 2 \times 10^{-10}$ mbar ansteigt (im Wesentlichen steigt dabei der H_2 -Partialdruck). Das Temperaturanstiegs- und Abklingverhalten des Probenhalters liegt im Minutenbereich. Zusätzlich kann über eine Kapillare (\varnothing 2 mm) Gas dosiert werden. Eine spezielle Flag-Geometrie ermöglicht eine Vielzahl von Epitaxiekombinationen: einzelnes Verdampfen von Pt oder Ni, gleichzeitige Epitaxie, jeweils kombiniert mit oder ohne Gasdosierung. Durch eine elektronische Regelung (entwickelt von Dr. P. Feulner und R. Schneider) kann die gut reproduzierbare Depositionsrate R von Pt zwischen 1×10^{-4} ML/s und mindestens 5×10^{-3} ML/s eingestellt werden, für Ni dürfte aufgrund des größeren Temperaturunterschiedes zwischen UHV Siede- und Schmelztemperatur problemlos ein weiterer Ratenbereich zugänglich sein als für Pt.

Für die Probenpräparation in der IR-Kammer steht ein kommerzieller Elektronenstoß-Metallverdampfer (Fa. Omicron) zur Verfügung, in den ein Pt-Stab (Fa. Goodfellow, Reinheit $> 99.99\%$) eingebaut ist. Die Rate wird kontinuierlich durch einen Flußmonitor überwacht und auf einen konstanten Wert geregelt.

Kapitel 3

Wachstum von Pt/Ru(0001): Submonolagen

Um Eigenschaften eines bimetallichen Systems für eine mögliche Anwendung gezielt ausnutzen zu können, ist ein detailliertes Verständnis der Abläufe bei der Epitaxie und der resultierenden Inselmorphologie notwendig. Oftmals ist ein exaktes Schichtwachstum mehrerer atomar glatter Lagen aus unterschiedlichen Materialien gefordert. Dies kann idealerweise erreicht werden, wenn das Wachstum für die einzelnen Materialkombinationen schon von seinem Anfangsstadium weg kontrolliert wird. Daher befaßt sich dieses Kapitel mit den grundlegenden Prozessen bei der Heteroepitaxie von Pt auf Ru(0001) im Submonolagenbereich. Ausgehend vom frühen Stadium der Nukleation wird die Entwicklung der Morphologie der Pt-Schicht hinsichtlich externer Parameter wie Wachstumstemperatur T_G oder auch Depositionsrates R betrachtet. Einleitend werden grundlegende Eigenschaften von Pt und Ru skizziert, gefolgt von Wachstumsmodellen, die das Aussehen der Pt-Inseln erklären. Beim Wachstum von Pt/Ru(0001) bei Raumtemperatur kann der Nukleationsplatz von Pt-Inseln auf Ru-Terrassen bestimmt werden, der sich bei kleinsten Mengen an Sauerstoffkontaminationen auf der Oberfläche von fcc auf hcp ändert. Die Oberflächeninseldichte von Pt-Inseln, die Inselnform und deren Veränderung bei nachträglichem Erwärmen werden diskutiert und mit anderen Metallen auf Ru(0001) verglichen.

3.1 Eigenschaften von Ru und Pt

Ru ist ein Edelmetall der Gruppe VIIIb mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^75s^1$. Die Ordnungszahl von Ru beträgt 44, Isotop $^{102}_{44}\text{Ru}$ kommt in Verbindung mit Platinmetallen in der Erdkruste mit 31.6 % am häufigsten

vor (Lagerstätten in Südafrika); insgesamt handelt es sich bei Ru jedoch um ein selten vorkommendes Element. Als achtwertiges Metall ist Ru selbst gegenüber starken Säuren resistent, nur in Gegenwart von Sauerstoff können Ru-Komplexe zur weiteren chemischen Verwendung gebildet werden. Fein verteiltes Ru eignet sich aufgrund seiner Fähigkeit, H_2 oder O_2 aufzunehmen und abzugeben, als Hydrier- und Oxidationskatalysator.

Ein Ru-Einkristall weist eine hcp Struktur (hexagonal close packed) auf mit planarem Nächster-Nachbar-Abstand von $a_{Ru-Ru} = 2.706 \text{ \AA}$ [26]. Die Ru(0001)-Oberfläche enthält 1.587×10^{15} Atome/cm², wobei die oberste Atomlage bzgl. des Volumenabstandes mit einem Lagenabstand von $d_{12} = 2.09 \text{ \AA}$ gegenüber 2.14 \AA für Volumenmaterial relaxiert ist [27].

Bei Pt handelt es sich ebenfalls um ein Gruppe VIIIb Edelmetall der Ordnungszahl 78 und der Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$, wobei Isotop 195 mit 30.8 % am häufigsten in der Erdkruste auftritt. Pt Volumenmaterial besitzt eine fcc Kristallstruktur (face centered cubic) mit einem Nächster-Nachbar-Abstand von $a_{Pt-Pt} = 2.775 \text{ \AA}$ [26]. Pt-Oberflächen oder Pt-Komplexe erweisen sich für die Herstellung einer Vielzahl von chemischen Produkten als geeignete Katalysatoren. Von besonderem Interesse ist die Oxidation von CO zu CO_2 , die ihre Anwendung im Autokatalysator findet.

Für hcp Kristallstrukturen wie Ru liegt in $\langle 001 \rangle$ Richtung eine ...ABAB... Stapelfolge vor. Dies bedeutet, die dritte Atomlage entspricht in ihrer planaren Position erneut der ersten. Für die Ru(0001)-Oberfläche ist die Anordnung der obersten drei Atomlagen als Kugelmodell in Abb. 3.1 zu sehen. Bild (1) zeigt die Stapelfolge für hcp, wobei die transparent dargestellte Kugel die Position zur zweiten und ersten Atomlage sichtbar macht. Aufgrund dieser Stapelfolge ergeben sich für Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche zwei verschiedene Stufentypen, sog. A- und B-Stufen. Sie sind charakterisiert durch die Position des Stufenatoms zu den darunterliegenden Terrassenatomen. Dabei bilden beide Stufentypen eigene Microfacetten.

Äquivalent zur (0001)-Oberfläche eines hcp Kristalls ist die (111)-Oberfläche eines fcc Kristalls wie zum Beispiel Pt.¹ Die Abfolge der Atomlagen von fcc Kristallen erfolgt in $\langle 111 \rangle$ Richtung gemäß ...ABCABC... Dabei ist erst die vierte Atomlage identisch zur ersten, wie anhand des

¹In den folgenden Kapiteln wird für die (111)-Oberfläche von fcc Kristallen der Ausdruck "hcp" synonym zur (0001)-Oberfläche von hcp Kristallen verwendet, und soll lediglich die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome angeben. Zusätzlich wird für die hcp-Oberfläche beider Kristallstrukturen der Begriff des hcp- bzw. fcc-Adsorptionsplatzes verwendet, wobei sich der hcp-Platz durch ein Atom direkt in der darunterliegenden Lage vom fcc-Platz ohne Atom in der unteren Lage unterscheidet (siehe Abb. 3.1 (1) und (2)).

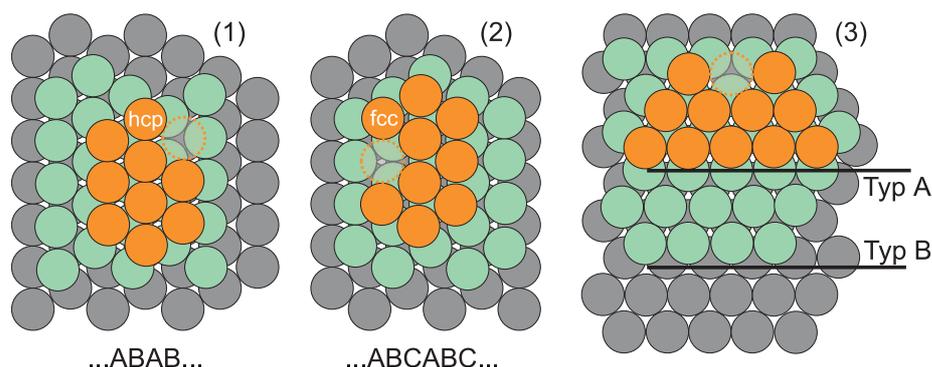


Abbildung 3.1: Verschiedene Möglichkeiten der Stapelfolge. Für die Ru hcp Kristallstruktur liegt eine Stapelfolge gemäß ...ABAB... vor (1), für Pt mit fcc Kristallstruktur eine Folge gemäß ...ABCABC... (2). Als Konsequenz einer hcp Struktur erhält man auf deren (0001)-Oberfläche zwei unterschiedliche Stufentypen, A- und B-Stufen (3).

transparent gehaltenen Atoms zu sehen ist ((2) in Abb. 3.1).

Sowohl auf der (111)-Oberfläche von fcc Kristallen als auch auf der (0001)-Oberfläche von hcp Kristallen besteht die Möglichkeit, daß Pt-Inseln je nach Anordnung beide Stufentypen aufweisen (siehe Abb. 3.1 (1) und (2)).

Auf beiden Oberflächen existieren also für die Adsorption von Adatomen oder Molekülen neben den ontop und Brückenplätzen (bridge) zwei unterschiedliche Muldenplätze (hollow), die in Anlehnung an die Stapelfolge als hcp (mit darunterbefindlichem Substratom, vierfach koordiniert) und fcc Plätze (ohne darunterliegendes Substratom, dreifach koordiniert) bezeichnet werden. Diese Plätze spielen in der Nukleation von Pt auf Ru(0001) eine wesentliche Rolle (siehe Abschnitt 3.3.2).

3.2 Wachstumsmodelle

3.2.1 Thermodynamisches und kinetisches Modell

Die Epitaxie dünner Metallschichten ist grundsätzlich ein kinetisches Nichtgleichgewichts-Phänomen. Dennoch besteht ein erster Ansatz zur makroskopischen Beschreibung der Metall-auf-Metall Epitaxie in der Annahme, daß die Substratoberfläche mit der als ideal betrachteten Gasphase der Adteilchen im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Das bedeutet jedoch, daß alle atomaren Prozesse auch in entgegengesetzter Richtung ablaufen, wie es das “detailed balance” impliziert [28]. Adsorption aus der

Gasphase muß daher mit derselben Rate wie die Desorption erfolgen, Inseln bilden sich mit der Rate wie sie wieder zerfallen. Somit gibt es im thermodynamischen Gleichgewicht kein Nettowachstum, die makroskopischen mittleren Größen wie z.B. Bedeckung oder Inseldichten bleiben konstant, wobei Fluktuationen um diese Mittelwerte dann im Rahmen der statistischen Mechanik beschrieben werden können.

Analog zum Vorgehen in der Thermodynamik können dem Substrat, der Admetallschicht und der Grenzschicht zwischen beiden eine freie Oberflächen- (γ_S bzw. γ_{Ad}) bzw. Grenzflächenenergie (γ_{if}) zugeordnet werden mit der Gesamtenergie $\Delta = \gamma_{Ad} + \gamma_{if} - \gamma_S$ [29]. Die Größe und das Vorzeichen von Δ geben Aufschluß über das zu erwartende Lagenwachstum, die drei bekannten Wachstumsmoden *Vollmer-Weber* ($\Delta > 0$, dreidimensionales Wachstum), *Franck- van der Merwe* ($\Delta \leq 0$, zweidimensionales Lagenwachstum) und unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Energieterms U_{mis} durch die Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Admetallschicht [30] das *Stranski-Krastanov-Wachstum* in der Heteroepitaxie (dreidimensionales Wachstum auf zweidimensionalen wetting layer), das derzeit besonders in der Halbleiterphysik von großem Interesse ist [5].

Problematisch wird die Beschreibung des Wachstums mit makroskopischen, thermodynamischen Größen für den Monolagen- oder gar den Submonolagenbereich [29, 31]. Hierbei treten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf. Dennoch sind für das Wachstum im Submonolagenbereich thermodynamische Argumente zu berücksichtigen, um zu entscheiden, inwieweit die Morphologie beim Wachstum oder durch nachträgliches Heizen durch thermodynamische Größen oder durch Wachstumskinetik bestimmt wird.

Je weiter entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht das Wachstum stattfindet, desto größer ist der Einfluß kinetischer Effekte, das sind z.B. Prozesse, die von der Zeit abhängen wie die Diffusionsrate oder die Rate zur Bildung stabiler Keime. Metallatome treffen aus der Gasphase bei Deposition mit einer Rate R (ML/s) statistisch auf die Oberfläche, über die sie sich bei hinreichend hohem T_G mit einer Diffusionsrate D bewegen. Die Thermodynamik sorgt nun dafür, daß das System in den Zustand der minimalen freien Energie gelangt. Bei den typischen Wachstumstemperaturen T_G und den verwendeten Depositionsraten treffen jedoch weitere Admetallteilchen auf die Oberfläche, bevor das System (Substrat und Adteilchen) in den Zustand der minimalen freien Energie gelangt. Somit wird die Substratoberfläche mit Admetallteilchen übersättigt, das Gesamtsystem befindet sich im Nichtgleichgewicht, und das Wachstum wird von kinetischen Effekten dominiert. Bei der Diffusion der Monomere über die Oberfläche kann es zwischen

ihnen zur Bildung und gegebenenfalls zu darauffolgendem Zerfall von Dimeren kommen. Die Diffusionsrate von Dimeren ist typischerweise deutlich geringer als für Monomere. Nimmt man bei entsprechender Wachstumstemperatur T_G an, daß Dimere einen stabilen Keim bilden, also eine sehr viel niedrigere Zerfallsrate besitzen als für deren Bildung, und auf der Oberfläche unbeweglich sind, so nimmt in dieser frühen Wachstumsphase bei fortschreitender Epitaxie die Anzahl der Dimere in etwa linear gegenüber der Anzahl an Monomeren zu. Ab einem gewissen Zeitpunkt ist die Konzentration an Dimeren vergleichbar mit der Monomerkonzentration. Von hier an ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung neuer Dimere vergleichbar mit der Anlagerung an bestehende Dimere, so daß nun Inselwachstum mit der Bildung stabiler Keime (Dimere) konkurriert. Ist die Dichte stabiler Keime hinreichend groß, so führt weitere Deposition von Adteilchen ausschließlich zu Inselwachstum. Diese *Sättigungsinseldichte* n_{sat} ist von besonderem Interesse, da hierfür der mittlere Abstand zwischen den Keimen in etwa der mittleren freien Diffusionslänge der Monomere entspricht. Im Allgemeinen ist der kritische Keim abhängig vom untersuchten Materialsystem und von T_G , so daß auch Trimere oder Tetramere als kritische Keimgröße vorkommen können. Schon hier wird klar, daß das Bild des stabilen Keims eine Idealisierung darstellt. Für verschiedene T_G muß für die Inselbildung unter realen Bedingungen ein Ablösen von Inselrändern berücksichtigt werden [32].

Auf realen Oberflächen existieren wegen der Fehlorientierung bei der Herstellung der Oberfläche Stufenkanten, im Gegensatz zu perfekten Oberflächen mit unendlich breiten Terrassen. Für Ru(0001) erhält man monoatomare, 2.1 Å hohe Stufenkanten, an denen Monomere kondensieren und ebenfalls Wachstum stattfinden kann. Bei Sättigungsbedeckung bildet sich entlang der Stufenkanten eine Verarmungszone, deren Breite wiederum der mittleren freien Diffusionslänge von Monomeren entspricht.

Im weiteren Verlauf des Wachstums lagern sich mehr und mehr Teilchen an den stabilen Keimen an, die zu Inseln anwachsen. Die Bildung neuer Keime bleibt aber weiterhin möglich. Mit größer werdenden Inseln steigt zusätzlich die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Monomeren auf Inseln der ersten Lage, die dort entweder durch erneute Nukleation verbleiben, desorbieren oder über den Inselrand auf die darunterliegende Lage gelangen.

Dieses Szenario wird in der allgemeinen Nukleationstheorie mittels Rattengleichungen beschrieben [33], die die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächeninseldichten n_x auch für verschiedene Inselnformen solange sehr gut wiedergeben, wie die einzelnen Inseln räumlich voneinander getrennt bleiben. Wachsen Inseln mit steigender Bedeckung zusammen (Koaleszenz) oder inkorporieren große Inseln kleinere, so ergeben sich dra-

stische Abweichungen. Ratengleichungen ergeben daher nur für $\theta \leq \Theta_{sat}$ zuverlässige Ergebnisse. KMC-Simulationen (kinetic Monte-Carlo), die derartige Effekte mitberücksichtigen, liefern auch für größere Bedeckungen und für verschiedene Inselnformen hervorragende Übereinstimmung mit Experimenten [34].

3.2.2 Anisotropie-Modell auf hcp Oberflächen

Die Inselmorphologie ist stark abhängig von der Oberflächenorientierung (patterned substrate, z.B. für Si/Si(100) [35] und Cu/Pd(110) [36]) sowie von T_G , da es sich bei der Diffusion um thermisch aktivierte Prozesse handelt. Bei tiefen Temperaturen bilden sich fraktale, stark verzweigte Inseln aus (z.B. Ag/Pt(111) bei $T_G = 110$ K [37]). T_G ist dabei noch so hoch, daß Monomere nach Adsorption über die Oberfläche diffundieren können, sobald sie sich jedoch an eine bestehende Insel anlagern, bleiben sie instantan an diesem höher koordinierten Platz mit einem lokalen Potentialminimum fixiert (hit-and-stick Mechanismus). Die Energiebarriere für die Diffusion entlang der Inselränder ist zu groß und kann für die Kantendiffusion wegen des niedrigen T_G nicht überwunden werden (DLA, diffusion limited aggregation) [38, 39].

Bei etwas höheren Temperaturen setzt Diffusion auch entlang der Inselränder ein. Auf hexagonal dicht gepackten Oberflächen beobachtet man nun bei der entsprechenden Depositionsrate R die Bildung dendritischer Inseln mit trigonaler Symmetrie [34, 40, 41]. Bei der Diffusion entlang von Inseln unterscheidet man zwischen Kanten- und Eckendiffusion [42]. Im ersten Fall ist die Endposition des diffundierenden Atoms relativ zu Inselplätzen zweifach koordiniert. Bei Diffusion an einen Eckplatz einer Insel handelt es sich um eine einfache Koordination. Hierfür kommt es bei hinreichend hohem T_G zum sog. corner crossing, bei dem das Atom die Möglichkeit besitzt, über den Eckplatz hinaus zu wiederum zweifach koordinierten Randplätzen zu diffundieren. In diesem Fall wird das Adatom die Inselränder scannen und den energetisch günstigsten Platz einnehmen, was zu kompakten Inselnformen führt (siehe Kapitel 3.3.4).

Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft die Anisotropie auf hexagonal dicht gepackten Oberflächen bei Diffusion eines Ag-Atoms entlang eines Ag-Heptamers auf Pt(111). Das Atom in der einfach koordinierten Position C kann über zwei Muldenplätze zum A-Stufenplatz diffundieren, ohne die laterale Koordination an das Heptamer zu verlieren. Die zugehörige Differenz der Gesamtenergie für diesen Prozeß von $C \rightarrow A$ zeigt die EMT-Rechnung (effective medium theory) für Ag/Pt(111) [34]. Während dabei eine kleine

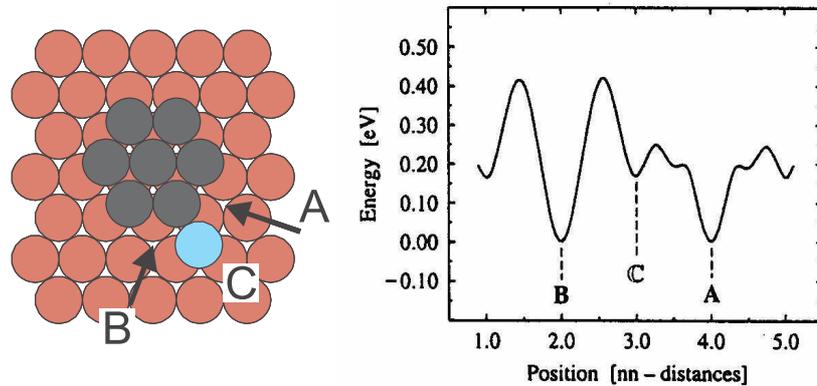


Abbildung 3.2: Differenz der Gesamtenergie mittels EMT-Rechnung für die Diffusion eines Ag-Atoms entlang eines Ag-Heptamers auf Pt(111). Die Barriere zu einem A-Stufenplatz ist deutlich geringer als zu einem B-Stufenplatz über einen ontop Übergangszustand (aus Ref. [34]).

Barriere überwunden werden muß, ist diese für die Diffusion von $C \rightarrow B$ deutlich größer. Der Grund liegt in der geometrischen hexagonalen Struktur der (111)-Oberfläche, für die der B-Stufenplatz nur über einen ontop Zwischenzustand bei höherem Energieaufwand erreicht werden kann; der Muldenplatz liegt hierfür zu nahe am Inselrand.

Diese Anisotropie führt dazu, daß in dem entsprechenden T_G Intervall die mit geringerem Energieaufwand erreichbaren A-Stufenkanten schneller besetzt werden als B-Stufen und somit verschwinden (fundamentales Phänomen des Kristallwachstums).

Mit der Annahme, daß Diffusion hauptsächlich über Muldenplätze stattfindet und über ontop Plätze unterdrückt ist, läßt sich die Bildung von Y-förmigen Pt-Dendriten auf Ru(0001) in diesem Anisotropiemodell erklären. Ausgangspunkt ist der kritische Keim, der in Abb. 3.3 als Tetramer angenommen ist (helle Kugeln) mit je zwei A- und B-Stufen. Ankommende Monomere können gemäß obiger Annahmen nur spezielle Plätze durch Kantendiffusion einnehmen, gekennzeichnet durch gestrichelte Ränder bzw. Pfeile; corner crossing erfolge zunächst mit zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit. Während der Kantendiffusion kommen neue Monomere hinzu, die ebenfalls entlang der Kanten diffundieren und ggf. zusammen mit einem weiteren Monomer an der Stufe fixiert verbleiben (siehe mit \times markierte Kugel, Mitte). Ein Atom an der rechten unteren Ecke wird nur zwischen den beiden Eckplätzen hin und her diffundieren, da Diffusion zur B-Stufe über einen ontop Platz führt und unterdrückt ist. Bei Kondensation

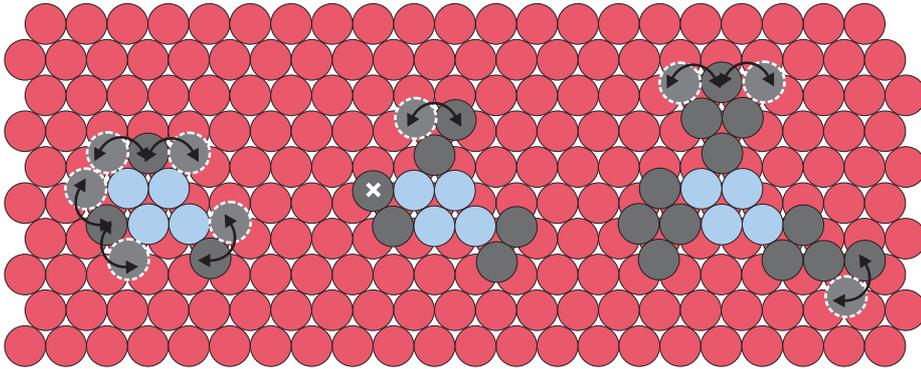


Abbildung 3.3: Entstehung von dendritischen Pt-Inseln auf Ru(0001). Als kritischer Keim ist ein Tetramer angenommen. Sich anlagernde Pt-Monomere können analog zur EMT-Rechnung in Abb. 3.2 nur Stufenplätze einnehmen, die über die geringere Energiebarriere erreicht werden (Pfeile). Diffusion über ontop Plätze ist unterdrückt. (nach [34])

eines weiteren Atoms wird das erste Atom an einem Platz fixiert. Entscheidend für die Bildung ausgeprägter Dendrite ist somit auch das Verhältnis der Diffusionsrate entlang der Kanten zur Rate, mit der neue Monomere die Insel erreichen. Kondensieren neue Atome, ehe die Diffusion zu Stufenplätzen abgeschlossen ist, so tritt eine Vielzahl von Verzweigungen auf. Die drei resultierenden Ecken, rechts in Abb. 3.3, sind zudem einem größeren Winkelbereich des Diffusionsfelds ankommender Pt-Monomere ausgesetzt, was zu einer erhöhten Einfangrate gegenüber geraden Stufen (tip effect [39, 43]) und wiederum zur begünstigten Ausbildung von Y-förmigen Dendriten führt.

Zusätzlich existiert auf hcp Oberflächen eine weitere, intrinsische Asymmetrie, bei der A-Stufen bevorzugt besetzt werden. Die Ursache hierfür ist eine Anisotropie des Diffusionspfades. Monomere, die in Richtung einer bestehenden Insel diffundieren, enden dabei mit höherer Wahrscheinlichkeit an A-Stufen als an Eckplätzen oder B-Stufen [44]. Falls die Eckendiffusion zu B-Stufen jedoch hinreichend schnell ist, wird die bevorzugte Besetzung von A-Stufen kompensiert, was schließlich zu fraktalem Inselwachstum führen würde.

3.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben die Entwicklung von bimetalischen Pt/Ru(0001)-Schichten im Submonolagenbereich hinsichtlich ihrer

Morphologie und der Veränderung bei nachträglichem Heizen. Das Hauptaugenmerk der STM-Untersuchungen liegt dabei auf den direkt im Wachstumsprozeß zugänglichen Parametern wie Pt-Bedeckung Θ_{Pt} , der Wachstumstemperatur T_G sowie der Temperatur beim Tempern T_A , die unmittelbar Einfluß auf die Inselform und -größe nehmen. Es wird zusätzlich anhand eines Modells der Nukleationsplatz von Pt-Dendriten auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche bestimmt, sowie die Auswirkungen kleinster Mengen Sauerstoff auf die Besetzung dieser Nukleationsplätze.

3.3.1 Von der Nukleation zum Inselwachstum

Um einen ersten Überblick über das Wachstum von Pt/Ru(0001) zu gewinnen, wird zunächst die bedeckungsabhängige Entwicklung der Morphologie von Pt-Inseln auf der Ru(0001)-Oberfläche betrachtet. Die STM-Bilder in Abb. 3.4 geben einen Überblick über die bedeckungsabhängige Evolution pseudomorpher Pt-Inseln auf Ru(0001). Die Bedeckung erstreckt sich dabei von $\Theta_{Pt} = 0.1$ ML bis 0.9 ML, auf die Pseudomorphie wird ein Kapitel 4 eingegangen. Die Wachstumstemperatur wird in etwa bei Raumtemperatur (siehe genaue Werte in der Bildunterschrift) gehalten, die Depositionsrate R beträgt $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s. Für geringe Bedeckungen ($\Theta_{Pt} = 0.1$ ML) sind in Bild (a) einzelne, trigonale Pt-Dendrite zu erkennen, die in Übereinstimmung mit der hexagonalen Symmetrie des Substrats drei Arme mit einem Winkel von 120° besitzen. Betrachtet man die Armdicke der Dendriten in Bild (a), so erhält man aus den Messungen einen mittleren Durchmesser von $d_{av} \approx 35$ Å. Von diesem Wert sind etwa $w \approx 10$ Å abzuziehen, die sich aus der Aufweitung durch die Faltung mit der STM-Spitze ergeben [40]. Als korrigierten Armdurchmesser erhält man daher $d_{corr} = d_{av} - 2w \approx 15$ Å, was ca. 5 Pt Atomabständen entspricht. Die mittlere Armlänge erreicht korrigierte Längen zwischen 90 Å und 150 Å. In Abbildung 3.4 (b) ist die Pt-Bedeckung auf $\Theta_{Pt} = 0.15$ ML erhöht, was die Abmessungen der Dendritarme nahezu unverändert läßt. Die Oberflächendichte der Pt-Inseln hat jedoch von zuerst 1.1×10^{11} cm $^{-2}$ in (a) auf 1.5×10^{11} cm $^{-2}$ in (b) leicht zugenommen. Die Bildung neuer Keime ist daher bei $\Theta_{Pt} = 0.1$ ML noch nicht vollständig abgeschlossen und findet zusätzlich zum Inselwachstum weiterhin statt. Keimbildung wird auch noch in (c) beobachtet, wobei die Inseldichte $(1.5 - 2) \times 10^{11}$ cm $^{-2}$ erreicht, was nahe am Wert aus (b) liegt, so daß es sich dabei um die Sättigungsbedeckung handeln sollte.

In Bild (c) erkennt man bei genauer Betrachtung im unteren linken Bereich eine sehr schmale Terrasse. Die Breite der Terrasse ist kleiner als die mittlere freie Diffusionslänge von Pt-Adatomen auf Ru(0001), so daß die

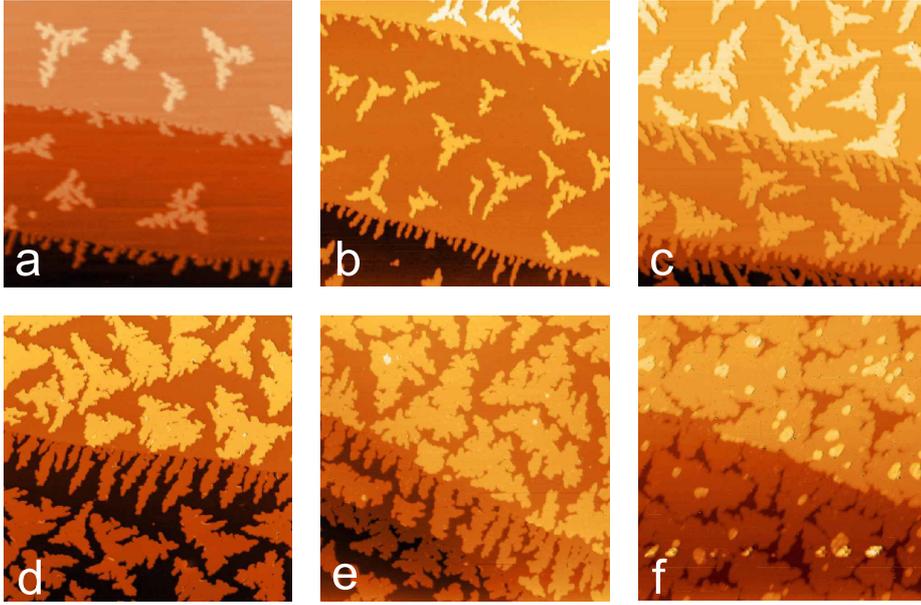


Abbildung 3.4: STM-Bilder zur bedeckungsabhängigen Entwicklung von Pt/Ru(0001) im Submonolagenbereich ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U_{Bias} \approx 0.5 \text{ V}$, $I_T \approx 1 \text{ nA}$). Die Pt Depositionsrates beträgt etwa $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$. (a) $\Theta_{Pt} = 0.10 \text{ ML}$ ($T_G = 295 \text{ K}$), (b) $\Theta_{Pt} = 0.15 \text{ ML}$ ($T_G = 297 \text{ K}$), (c) $\Theta_{Pt} = 0.35 \text{ ML}$ ($T_G = 293 \text{ K}$), (d) $\Theta_{Pt} = 0.50 \text{ ML}$ ($T_G = 292 \text{ K}$), (e) $\Theta_{Pt} = 0.60 \text{ ML}$ ($T_G = 291 \text{ K}$), (f) $\Theta_{Pt} = 0.90 \text{ ML}$ ($T_G = 275 \text{ K}$). Jede Schicht wurde ausgehend von einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche neu präpariert.

Bildung von Keimen wenig wahrscheinlich ist und Pt-Atome an den Stufenkanten kondensieren. Für die Berechnung der Inseldichten sind diese Flächen und der Einfangbereich an Stufenkanten auszuschließen [45].

Ab $\Theta_{Pt} \geq 0.5 \text{ ML}$ (c) tragen zusätzliche Pt-Adatome ausschließlich zum Inselwachstum bei, wobei die Inseldichte nahezu konstant bleibt. Das Aussehen der Inseln in (c) reproduziert die Morphologie einer vergleichbaren Messung in Ref. [46] sehr gut. Zusätzliche Pt-Atome sowie Kantendiffusion führen nun dazu, daß die Armlänge und -dicke bis $\Theta_{Pt} \approx 0.6 \text{ ML}$ (e) zunimmt. Für höhere Bedeckungen setzt Koaleszenz (Zusammenwachsen) benachbarter Inseln ein, wobei die Pt-Inselränder auch bei einer Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.9 \text{ ML}$ auf Ru(0001) atomar rauh bleiben.

Neben einer kompakteren Morphologie mit atomar rauhen Inselrändern setzt für $\Theta_{Pt} > 0.6 \text{ ML}$ Nukleation in der zweiten Lage ein (e). Für diese Schicht beträgt die mittlere Fläche pro Insel etwa $(200 \text{ \AA})^2$. Mobile Adatome in der zweiten Lage diffundieren über die Inseloberfläche und erreichen dabei auch die Inselränder, die sie bei Existenz einer hinreichend geringen Ener-

giebarriere in einem step-down Prozeß überwinden können. Für kleine Inseln mit geringem Durchmesser ist die Stoßrate n_c mit Inselrändern, also der Versuch, die Energiebarriere zu überwinden, hoch. Dadurch bleibt die mittlere Adatomdichte n_{ad} in der zweiten Lage gering und damit auch die Bildung von Zweite-Lage Inseln. Für große Inseln ist die Situation umgekehrt. n_c ist hierfür klein, was bei konstanter Rate R eine Zunahme von n_{ad} bedeutet. Als Konsequenz wird die Bildung neuer Keime in der zweiten Lage immer wahrscheinlicher, wodurch es zur Inselbildung kommt. Damit läßt sich das Fehlen von Zweite-Lage Inseln in Abb. 3.4 (a)-(d) erklären. Ein zusätzlicher Effekt, der die Keimbildung in der zweiten Lage reduziert, liegt in der lateralen Kompression um 2.5% der pseudomorphen Pt-Inseln auf Ru(0001). STM-Messungen und EMT-Untersuchungen für Ag-Diffusion auf verspannter und nicht verspannter Ag(111) Oberfläche [47] sowie DFT-Rechnungen für Ag/Ag(111) zeigen eine deutlich erhöhte Mobilität von Adatomen auf komprimierten Lagen [48]. Mit einer höheren Mobilität finden Stöße mit Inselrändern häufiger statt, wodurch Zweite-Lage Nukleation auf kleinen Inseln in (a)-(d) immer weniger wahrscheinlich wird.

Für Pt/Pt(111) zeigen sowohl experimentelle [49, 50] als auch theoretische [51] Ergebnisse unterschiedliche Energiebarrieren von 0.2 eV und 0.08 eV für Sprünge über A- bzw. B-Stufen. Diese Tendenz gilt vermutlich auch für Pt/Ru(0001). Neben den Sprüngen über Stufen besteht für Adatome der zweiten Lage auch die Möglichkeit mittels eines Austauschprozesses die darunterliegende Lage zu erreichen. Ein solcher Prozeß wird für Co/Pt(111) beobachtet [52] und ist für Pt/Ru(0001) nicht auszuschließen.

Bild (f) zeigt die mit 0.87 ML Pt in der ersten und 0.03 ML Pt in der zweiten Lage bedeckte Ru(0001)-Oberfläche, bei der zwischen den Inseln noch immer das Ru-Substrat zu erkennen ist. Die Inseln in der zweiten Lage, die sich überwiegend in der Mitte der darunterliegenden Insel befinden, weisen keine dendritische Struktur mehr auf, was auf die erhöhte Mobilität und damit auch die Kanten- und Eckendiffusion der Adatome in der zweiten Lage zurückzuführen ist. Daher erscheinen die Zweite-Lage Inseln kompakt, was sowohl ein deutlicher Unterschied zur dendritischen Form der Erste-Lage Inseln von Pt/Ru(0001) ist, als auch zu Pt/Pt(111) bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen [53].

Für höhere Bedeckungen fällt auf, daß die Pt-Inseln teilweise nicht zusammenwachsen und eine Lücke zwischen benachbarten Inseln besteht. Zwei mögliche Gründe sind hierfür anzuführen. Erstens, Pt-Inseln nukleieren auf den beiden unterschiedlichen hcp und fcc Plätzen (siehe Kapitel 3.3.2) und erscheinen um 180° gegeneinander rotiert (siehe Abb. 3.4 (a) und (b), sowie Abb. 3.6 (b)). Dadurch sind Pt-Inseln auf den unterschiedlichen Plätzen

lateral gegeneinander verschoben, so daß die Breite des offen bleibenden Spalts nicht mit Pt-Atomen gefüllt werden kann. Zweitens, die Zahl der Pt-Adatome, die zum Auffüllen der Lücke durch Kondensation an Inselrändern beitragen, sinkt mit enger werdendem Spalt. Somit verlangsamt sich die Wachstumsgeschwindigkeit sich gegenüberliegender Protrusionen und Inselränder. Dieser Effekt wird allerdings durch zwei Prozesse abgeschwächt: (i) Adatome der zweiten Lage können über die rauhen Stufenkanten herabspringen und (ii) Atome können entlang der Inselränder diffundieren. Der Interlayer Transport, Prozeß (i), wird für gerade, glatte Stufenkanten bei höherem T_G immer weniger wahrscheinlich, was sich aus den getemperten Schichten ($\Theta_{Pt} = 0.90$ ML und $T_A = 600$ K) in Abb. 3.15, Spalte (C) ergibt, für die Zweite-Lage Inseln mit enger Größenverteilung aufgrund der Bildung gerader Stufenkanten übrigbleiben (siehe dortige Diskussion).

Die ABAB Stapelfolge des hcp Ru-Kristalls ergibt für die (0001)-Oberfläche einen periodischen Wechsel zwischen A- und B-Stufen. Pt-Atome, die keinen stabilen Keim bilden, kondensieren an Stufenkanten, die eine intrinsisch höhere Koordinationszahl besitzen. Sobald sich Adatome an der Stufenkante angelagert haben, besteht die Möglichkeit, daß sich Finger bilden, die von den Stufenkanten wegzeigen. Diese sind in Abb.3.4 (a)-(d) deutlich zu sehen. Auf ihre Entstehung wird zu Beginn des nachfolgenden Kapitels eingegangen.

3.3.2 Besetzungsstatistik: hcp versus fcc

Für die Untersuchung der Nukleationsplätze von Pt-Dimeren oder kleinsten Pt-Inseln auf Ru(0001) in einem frühen Wachstumsstadium muß zwischen dreifach koordinierten hcp und fcc Plätzen unterschieden werden. Die Analyse mittels STM gestaltet sich hierbei meist sehr schwierig oder gar unmöglich, da sich beide Plätze in ihrer Charakteristik sehr ähnlich (Unterschied nur durch Koordinationszahl der darunterliegenden Lage) und auf der Ru(0001)-Oberfläche räumlich nur 1.56 \AA voneinander getrennt sind. Die Unterscheidung kann mittels eines Gitters erfolgen, das nachträglich über die atomar aufgelöste Oberfläche gelegt wird. Bei Adteilchen mit vernachlässigbarem differentiellen Kontrast in STM-Bildern (z.B. Pt- und Ru-Atome) ist dazu ein Adsorbat mit einer eindeutigen Präferenz für entweder hcp oder fcc Plätze notwendig, um den Rahmen des Gitters räumlich eindeutig fixieren zu können. Dieses Verfahren ist für die Dissoziation von molekularem O_2 auf Pt(111) erfolgreich durchgeführt worden [54], bereitet jedoch für den Fall von Pt/Ru(0001) weiterhin Schwierigkeiten. Da auf monoatomaren Pt-Inseln auf Ru(0001) kein atomar chemisorbierter Sauerstoff vorliegt [11],

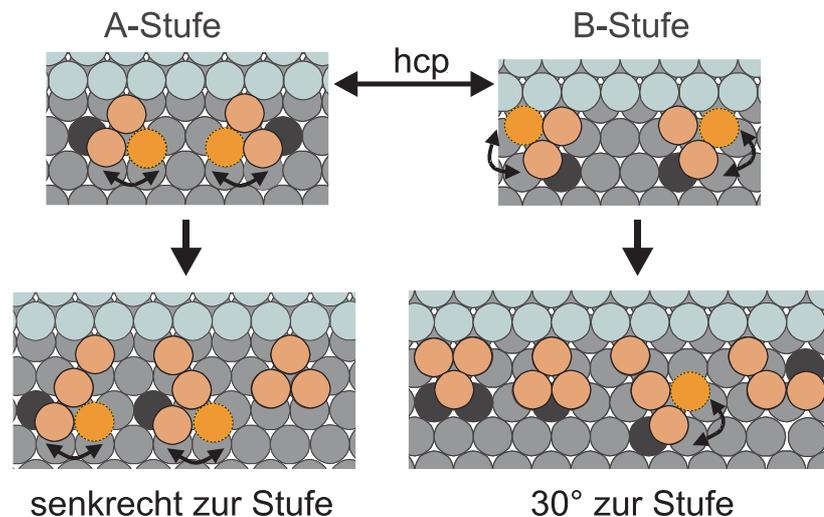


Abbildung 3.5: Wachstum von Fingern an A- und B-Stufen. Die hellen Kugeln symbolisieren Atome der oberen Terrasse, schwarze Kugeln indizieren Atome, über die Kantendiffusion gemäß dem Anisotropiemodell unterdrückt ist. Gestrichelte Kugelränder und Pfeile bezeichnen Plätze, die das benachbarte Atom (durchgezogene Linie) ebenfalls einnehmen könnte. Finger an A-Stufen sind senkrecht zur Stufenkante orientiert, hingegen diagonal zu B-Stufen.

läßt sich kein Referenzgitter festlegen und ein indirektes Verfahren wird notwendig.

Wie beschrieben, führt die Stapelfolge von Ru zu A- und B-Stufen der (0001)-Oberfläche. Bei der Pt-Deposition erreichen Pt-Adteilchen, die keinen stabilen Keim bilden oder sich an bereits bestehende Inseln anlagern, die Stufenkanten, an denen sie kondensieren. Nimmt man für diese Pt-Atome an, daß sie sich an den Stufenkanten genauso anlagern wie Ru-Atome, nämlich das hexagonale Kristallgitter der oberen Terrasse fortsetzen, so bilden sich für die beiden Stufentypen Finger senkrecht und diagonal zu den Stufenkanten aus. Die Bildung der Finger unterliegt dabei der gleichen Anisotropie wie für das Inselwachstum (siehe Kapitel 3.2.2).

Die Vorgänge bei der Fingerbildung und die Zuordnung der Fingerorientierung zu den Stufentypen zeigt schematisch Abb.3.5, links für die A-Stufe und rechts die B-Stufe. Die hellen Atome am oberen Bildrand stellen jeweils die Atome der oberen Terrasse dar, die sich für beide Stufentypen gemäß der Ru-Stapelfolge auf hcp Plätzen befinden. Atome, die sich an der Stufenkante anlagern, diffundieren an ihr entlang und besetzen dann ebenfalls hcp Plätze. Für die A-Stufe sind im oberen Bild die beiden Möglichkeiten für den Fall gezeigt, daß ein zweites Atom zum ersten, das eine Protrusion dar-

stellt, hinzukommt. Das zweite Atom kann zwischen zwei Plätzen hin- und herspringen, angedeutet durch die gestrichelte Umrandung und durch den Pfeil. Die schwarz eingefärbte Kugel kennzeichnet ein Atom des Substrats, über das gemäß dem Anisotropiemodells die Diffusion wegen einer hohen Energiebarriere unterdrückt ist. Aus diesem modellhaften Bild wird klar, daß eine Bewegung hin zur Stufenkante nicht erfolgen kann. Bei weiterer Anlagerung von Pt-Atomen ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die Diffusion in Richtung der Stufe weiterhin eingefroren ist. Daraus ergibt sich im Mittel eine Orientierung der Finger senkrecht zur A-Stufe. Berücksichtigt man zusätzlich die höhere Einfangrate von Protrusionen (tip effect [39, 43]), so ergeben sich lange und voneinander gut getrennte Finger. Pt-Adatome, die seitlich auf einen Finger treffen, können an ihnen entlang in Richtung der Stufe diffundieren. Dadurch verändert sich nicht die Orientierung, lediglich die Breite der Finger wird damit beeinflusst.

Für die B-Stufe ergibt sich ein anderes Bild. Bei Anlagerung an die beiden Pt-Adatome, die wiederum auf hcp Plätzen kondensiert sind, liegt die geringere Diffusionsbarriere in Richtung Stufenkante. Dadurch werden B-Stufen stärker von Pt-Atomen benetzt, als das für A-Stufen der Fall ist. Die schwarzen Kugeln zeigen klar, daß eine Bewegung an der Spitze einer Protrusion parallel zur Stufenkante unterdrückt ist. Daher ordnen sich Finger an B-Stufen unter einem Winkel von 30° zur Stufenkante an, orientiert entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtung des Ru-Substrats.

Fingerwachstum ist charakteristisch für hcp Oberflächen und wurden daher bereits in anderen Materialsystemen beobachtet [34, 40]. Die Zuordnung der Finger basiert also auf dem von Brune et al. [34] erarbeiteten Modell, das unterschiedliche Mobilität von Adatomen entlang der beiden Stufentypen sowie über Knicke (Kinken) innerhalb von Stufenkanten annimmt. Für Pt/Pt(111) wurde dieses Modell durch KMC-Simulationen (siehe Abschnitt 3.2) erfolgreich bestätigt [34, 40]. Die Tatsache, daß pseudomorphes Fingerwachstum an A- und B-Stufen von Ru(0001) ausschließlich auf dreifach koordinierten hcp Muldenplätzen beginnt, eröffnet die Möglichkeit, die Nukleationsplätze von Pt-Dendriten zu identifizieren: dendritische Inseln auf Terrassen mit einer Orientierung der Arme identisch zur Orientierung der Finger an den Stufen werden den hcp Nukleationsplätzen zugeordnet (und damit hcp Inseln); um 60° (bzw. 180°) rotierte Arme repräsentieren Pt fcc Inseln.

Die Auswirkungen des periodischen Wechsels zwischen A- und B-Stufen mit oben diskutierter, lokal unterschiedlicher Diffusionsanisotropie ist in Abb. 3.6 (a) eindeutig zu sehen. Eine niedrige Depositionsrate von $R = 3 \times 10^{-4}$ ML/s wurde gewählt, um eine bevorzugte Kondensation an Stu-

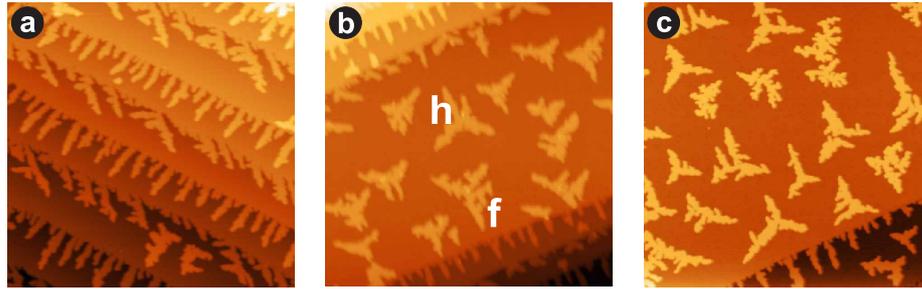


Abbildung 3.6: Wechselnde Orientierung von Pt-Dendriten an A- und B-Stufen der Ru(0001)-Oberfläche (a), sowie Pt-Dendrite auf der reinen (b) und auf der sauerstoffkontaminierten Ru(0001) (c). Pt-Dendrite (Finger) an Stufen sind senkrecht zu A-Stufen orientiert, zu B-Stufen diagonal. Die bevorzugte Nukleation von Pt-Dendriten auf fcc Plätzen auf der sauberen Oberfläche (b) ändert sich bei Anwesenheit von kleinen Mengen Sauerstoff auf hcp Nukleation (c). Parameter der Probenpräparation und Datenaufnahme: (a) $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$, $\Theta_{Pt} = 0.25 \text{ ML}$, $T_G = 292 \text{ K}$, $R = 3 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$, (b) $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $\Theta_{Pt} = 0.18 \text{ ML}$, $T_G = 305 \text{ K}$, $R = 1.8 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$, (c) $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $\Theta_{Pt} = 0.18 \text{ ML}$, $T_G = 300 \text{ K}$, $R = 1.3 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$. Die unterschiedliche Orientierung der Stufenkanten in (a) verglichen mit (b) und (c) stammt von einer erneuten, um etwa 90° rotierten Befestigung der Ru-Probe.

fenkanten mit ausgeprägtem Fingerwachstum zu gewähren und die Nukleation auf Terrassen zu vermeiden. Auf diese Weise sind die Pt-Finger an den beiden Stufentypen klar zu unterscheiden, wobei Finger an B-Stufen einen Winkel von $\pm 30^\circ$ einschließen. Abbildung 3.6 (b) bezieht sich auf “saubere” Wachstumsbedingungen bei einer Rate von $R = 1.3 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$ und etwa $T_G = 300 \text{ K}$. Die Finger an den schräg durch die STM-Bilder verlaufenden A- und B-Stufenkanten geben nun eindeutig die hcp Nukleationsplätze der Pt-Dendriten vor. Auf der breiten Terrasse in (b) können die beiden unterschiedlichen Orientierungen gut unterschieden werden. Ihre Nukleationsplätze werden mit “h” (hcp) und “f” (fcc) bezeichnet. Hingegen zeigt Abbildung 3.6 (c) die Orientierungen der Pt-Dendrite für die Situation einer sauerstoffkontaminierten Ru(0001)-Oberfläche. Wertet man eine Vielzahl von STM-Messungen mit und ohne Sauerstoffkontamination aus, so erhält man eine signifikante Präferenz für fcc Plätze von $\text{fcc:hcp} \approx 3:1$ im Fall einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche. Hingegen dominiert die hcp Besetzung mit $\text{fcc:hcp} \approx 1:2$ für den Fall einer geringen Kontamination mit Sauerstoff von $\sim 1\%$ der Oberfläche.

Um die Tendenz der Besetzungsumkehr von Nukleationsplätzen bei Sau-

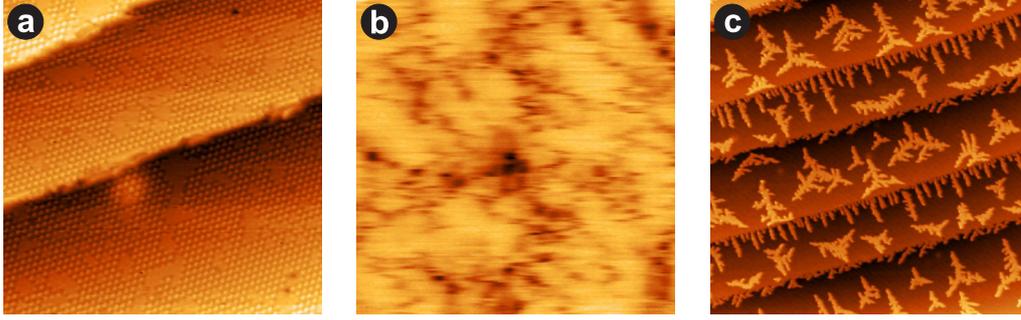


Abbildung 3.7: Nahezu vollständige hcp Nukleation von Pt-Dendriten bei einer erhöhten Sauerstoffkontamination von etwa $\Theta_O = 0.08$ ML. (a) O(2 × 2) mit einigen Sauerstoff-Fehlstellen ($250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$), (b) zeigt Schicht (a) nach Heizen auf etwa 1250 K, als Striche sichtbar sind mobile Sauerstoffatome ($100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$), (c) Pt-Deposition auf die Schicht in (b), $\Theta_{Pt} = 0.18$ ML, $T_G = 293$ K, $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s ($2400 \text{ \AA} \times 2400 \text{ \AA}$).

erstoffkontamination der Ru(0001)-Oberfläche zu bestätigen und genauer zu untersuchen, wurde die Oberfläche mit $\Theta_O \approx 8\%$ einer Monolage vorbedeckt. Die Präparation dieser Schicht und die Konsequenzen auf die hcp bzw. fcc Besetzung ist in Abb. 3.7 zu verfolgen. Ausgangspunkt ist eine (2×2)-O-Schicht auf Ru(0001), bei der Sauerstoff über den Hintergrunddruck in der Kammer dosiert wurde. Weite Bereiche der Terrassen sind mit der charakteristischen Sauerstoff-Struktur bedeckt (a), wobei einzelne Sauerstoff-Fehlstellen zu erkennen sind (mit Pfeilen markiert). Bei dem hellen Bereich nahe der Bildmitte handelt es sich um eine ebenfalls mit (2×2)-O-bedeckte Ar-Blase [55], die durch Implantation von Ar-Ionen unter der Ru(0001)-Oberfläche beim Sputterprozeß entstehen. Zu beachten ist auch, daß die in STM-Bildern ursprünglich dunkel abgebildeten Sauerstoffatome hell erscheinen, was auf die Umkehr der Korrugation hindeutet (siehe Abschnitt 2.2). Diese Schicht wurde mit einer nicht konstanten Heizrate von ca. 100 K/s auf über 1250 K geheizt. Dabei desorbiert ein Teil der Sauerstoffatome. Zurück bleiben einzelne, mobile Sauerstoffatome ($\sim 8\%$ einer Monolage), die auf hcp Plätzen eine Verweildauer besitzen, die etwas größer ist als die Dauer der Aufnahme von einigen Scan-Zeilen während des Tunnelprozesses und daher als dunkle Striche erscheinen [56]. Auf diese sauerstoffkontaminierte Schicht wurde anschließend $\Theta_{Pt} = 0.18$ ML Pt bei $T_G = 293$ K und $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s deponiert. Bild (c) umfaßt dabei einen Ausschnitt von $2400 \text{ \AA} \times 2400 \text{ \AA}$, in dem auf allen Terrassen die Orientierung der Pt-Dendrite und der Stufenfinger klar zu erkennen ist. Die Zuordnung zu den Nukleationsplätzen ergibt in diesem Bild eine

100% hcp Besetzung, in weiteren Bildern treten vereinzelt wenige fcc Inseln auf. Sowohl für die geringe Sauerstoffkontamination als auch für die höhere Sauerstoffbedeckung von $\Theta_O = 0.08$ ML zeigen die Pt-Dendrite keine wesentlichen morphologischen Veränderungen (im Gegensatz zu Wachstum auf Sauerstoff-vorbedeckten Schichten mit $\Theta_O > 0.25$ ML, siehe Kapitel 5) gegenüber Inseln bei saubereren Wachstumsbedingungen. Daher kann angenommen werden, daß auch im Beisein von Sauerstoffatomen Pt-Adatome an Stufenkanten auf hcp Plätzen kondensieren und das Anisotropiemodell seine Gültigkeit behält.

Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie erwartet man für hcp und fcc Plätze einen energetischen Unterschied. Theoretische Rechnungen für eine komplette Monolage Pt auf Ru(0001) im thermodynamischen Gleichgewicht ergeben eine leichte Präferenz von 18 meV für die Besetzung von hcp Plätzen gegenüber fcc [12]. Da das Wachstum bei den verwendeten Parametern T_G und R im Regime hoher Übersättigung stattfindet, stellt sich die Frage, ob sich das System überhaupt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet oder nicht. Aus den vielen STM-Messungen kann man jedoch folgern, daß diffundierende Pt-Adatome zumindest zwischen zwei Stößen tatsächlich als Gittergas betrachtet werden kann, mit den beiden hcp und fcc Muldenplätzen als zwei unterschiedlichen Plätzen pro Einheitszelle, die für die Besetzungsstatistik zur Verfügung stehen. Somit sollten die hcp und fcc Plätze die energetische Differenz der beiden Bindungsgeometrien widerspiegeln. Die theoretischen Rechnungen widersprechen jedoch den experimentellen Befunden einer fcc Präferenz für die saubere Ru(0001)-Oberfläche. Für geringe Θ_{Pt} , für die Nukleation von Pt-Inseln beginnt, scheinen energetische Einflüsse sowie Entropiefaktoren bis zu einem gewissen Grad die Wachstumskinetik der Keimbildung und deren Besetzungsstatistik zu beeinflussen [57]. In der Tat findet man experimentell für Ir/Ir(111), daß einzelne Ir-Atome präferentiell auf hcp adsorbieren, mit zunehmender lateraler Koordination durch Anlagerung weiterer Ir-Atome jedoch auf fcc Plätze wechseln [58].

Neuere tight-binding Rechnungen weisen daraufhin, daß in der Epitaxie von Übergangsmetallen die Füllung des bindenden Bandes (hier das d-Band) einen entscheidenden Einfluß auf die Präferenz des Nukleationsplatzes hat, also ob entsprechend der Stapelfolge des Substrats der “richtige” oder “falsche” Platz besetzt wird [57, 59]. Für einzelne Pt-Adatome wird die Besetzung von fcc Plätzen auf Ru(0001) tatsächlich vorausgesagt, was in Übereinstimmung mit der gemessenen 3:1 Präferenz für fcc Inseln steht. Mögliche Effekte durch laterale Koordination während des Wachstums von kleinen Pt-Inseln (wie sie für Ir/Ir(111) beobachtet werden [58]) könnten natürlich die Platzpräferenz von Pt/Ru(0001) beeinflussen haben. Dennoch

stimmen die Ergebnisse recht gut mit den Vorhersagen überein. Obige Messungen zeigen jedoch auch, daß die Situation im bimetallic System Pt/Ru(0001) und zusätzlichem Sauerstoff komplizierter ist. Die Besetzungsumkehr erfolgt bei geringsten Sauerstoff-Mengen von $\Theta_O \approx 0.01$ ML. Somit liegt es nahe anzunehmen, daß sich der Sauerstoff vorwiegend an den Pt-Inselrändern mit ihrer intrinsisch höheren Koordinationszahl aufhält und nicht statistisch über der Oberfläche verteilt ist. Diese Vermutung wird gestützt durch Experimente und theoretische Rechnungen zu Sauerstoff an Stufenkanten auf Pt(111) [60–62]. Für Ru(0001) hingegen werden bei geringem Θ_O nur A-Stufen mit Sauerstoff dekoriert [56]. Für das bimetallic System Pt/Ru(0001) kann die Frage, welcher Muldenplatz von Sauerstoff an der Stufenkante besetzt wird, bisher aufgrund der Komplexität nicht geklärt, so daß theoretische Rechnungen hierzu wünschenswert wären.

Eine Besetzungsumkehr tritt auch für Pt/Pt(111) auf, die bei Anwesenheit von CO im Hintergrunddruck von 10^{-9} mbar bei $T_G = 400$ K beobachtet wird [49]. Als Grund wird eine durch die CO-Moleküle induzierte Veränderung der freien Stufenenergie von A- und B-Stufen genannt, die die Mobilität von Pt-Adatomen entlang der Pt-Inseln unterschiedlich stark modifiziert. Im Gegensatz zu Pt/Ru(0001) weisen dort alle Pt-Inseln identische Nukleationsplätze und gleiche Orientierungen auf Pt(111) auf. Da für Pt/Ru(0001) die Stufenfinger, die als Referenz zur Unterscheidung der Pt-Nukleationsplätze dienen, selbst durch Sauerstoffkontaminationen von $\sim 8\%$ einer Monolage keine morphologischen Unterschiede gegenüber Fingern bei reinen Wachstumsbedingungen aufweisen, erscheint ein anderer Diffusionsprozeß, wie im Falle von CO auf Pt/Pt(111) vorgeschlagen, als unwahrscheinlich. Daher wird die von Sauerstoffatomen induzierte Umorientierung der Pt-Dendriten allein der bevorzugten Besetzung von fcc auf hcp Plätze zugeordnet. Die Sauerstoffatome befinden sich möglicherweise an den Rändern von stabilen Keimen und stabilisieren diese auf den hcp Plätzen. Bei fortschreitender Pt-Deposition findet weiteres Wachstum und Dendritbildung an diesen Keimen statt, die nun ihre hcp Besetzung beibehalten.

Die bisher diskutierte Nukleation von Pt-Inseln auf hcp und fcc Plätzen äußert sich in den beiden um 180° rotierten Orientierungen der Pt-Dendrite. Zusätzlich wird bei stabilen Tunnelbedingungen mittels gleichbleibender elektronischer Konfiguration der STM-Spitze ein Unterschied in der elektronischen Struktur von hcp und fcc Inseln detektiert. Dazu sind jedoch großflächige und kompakte Pt-Inseln notwendig ($\sim (100 \text{ \AA})^2$), die durch Pt-Deposition bei Raumtemperatur mit anschließender Epitaxie bei $T_G = 600$ K oder durch Tempern auf $T_A \rightarrow 600$ K entstehen. Die zugrunde-

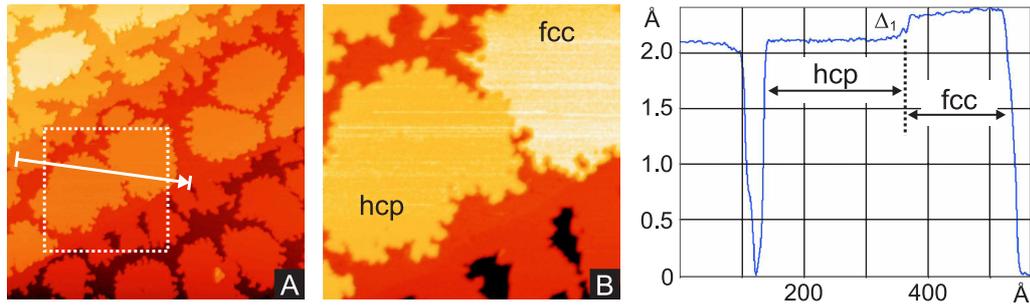


Abbildung 3.8: Die STM-Bilder zeigen eine unterschiedliche Stufenhöhe der Pt-Inseln auf hcp und fcc Plätzen der reinen Ru(0001)-Oberfläche. (A) Großflächige und kompakte Pt-Inseln auf Ru-Terrassen mit Stufenfinger durch Pt Postadsorption ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$). (B) Bildausschnitt ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$) aus (A), gestricheltes weißes Quadrat, in dem der Kontrast aufgrund der unterschiedlichen Inselhöhen zwischen hcp und fcc Inseln zu erkennen ist. Rechts das Höhenprofil entlang der Pfeillinie in (A). Der Höhenunterschied zwischen hcp und fcc Inseln beträgt $\Delta_1 \approx 0.17 \text{ \AA}$. Die Zuordnung der Nukleationsplätze erfolgt anhand des Höhenvergleichs mit kondensiertem Pt an Stufenkanten.

liegenden Prozesse werden erst später in Abschnitt 3.3.3 und 3.3.4 detailliert erläutert. Die Deposition von Pt bei Raumtemperatur garantiert, daß auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche sowohl hcp als auch fcc Plätze besetzt und dann untersucht werden können. Nachträgliches Tempern führt dabei nicht zur Umbesetzung der Nukleationsplätze, wie aus Abb. 3.8 deutlich wird.

Die Schicht in Abb. 3.8 (A) mit einem Ausschnitt von $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ entsteht durch Deposition von $\Theta_{Pt}^{(1)} = 0.2 \text{ ML}$ bei $T_G^{(1)} = 310 \text{ K}$ und $R_1 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$. Durch erneute Epitaxie von $\Theta_{Pt}^{(2)} = 0.4 \text{ ML}$ bei $T_G^{(2)} = 600 \text{ K}$ und $R_2 = R_1$ nehmen die ursprünglich dendritischen Pt-Inseln eine kompakte, annähernd hexagonale Form ein. Die Stufenfinger verlieren dabei ihre ausgeprägte, charakteristische Orientierung und erschweren eine Unterscheidung zwischen hcp und fcc Plätzen gemäß der oben diskutierten Methode. Eine dritte Epitaxie $\Theta_{Pt}^{(3)} = 0.16 \text{ ML}$ bei $T_G^{(3)} = 293 \text{ K}$ und $R_1 = R_3$ ergibt an den in der zweiten Epitaxie entstandenen glatten Insel- und Fingerrändern neues Fingerwachstum, anhand dem der Stufentyp von Inselrändern gegebenenfalls bestimmt werden kann. In Bild (A) sind nach der Ebenenkorrektur vier Terrassen deutlich zu erkennen, die diagonal von links unten nach rechts oben durch das Bild verlaufen und auf denen sich (bei ausreichender Terrassenbreite) großflächige ($\sim (200 \text{ \AA})^2$) Pt-Inseln befinden. An den Stufenkanten treten wiederum Pt-Bereiche auf, die Fingerwachstum durch die dritte Epitaxie zeigen. Das gestrichelte weiße Quadrat markiert

den $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ großen Bildausschnitt von Abb. 3.8 (B). Die Detailaufnahme mit nachträglich erhöhtem Kontrast dokumentiert klar den Übergangsbereich der beiden Pt-Inseln sowie deren unterschiedlichen Kontrast. Die nachträglich gewachsenen Finger sind am gemeinsamen Übergangsbereich gegenseitig verschränkt. Eine noch genauere Analyse (nicht gezeigt) dieses Bereichs ergibt jedoch, daß es keinen gemeinsamen Berührungspunkt zwischen ihnen gibt. Das Höhenprofil rechts in Abb. 3.8 ist entlang der weißen Pfeillinie in Bild (A) genommen. Startpunkt des Höhenprofils ist ein Pt-Bereich an der Stufenkante, gefolgt von einem kurzen Stück der Ru-Terrasse und den Pt-Inseln mit ihrem Übergangsbereich. Die Höhendifferenz zwischen Pt-Ru-Pt mit etwa $(2.1 \pm 0.1) \text{ \AA}$ entspricht dem Abstand der ersten beiden Ru-Lagen $d_{12} = (2.09 \pm 0.03) \text{ \AA}$ [27]. Interessanterweise zeigen beide Pt-Inseln eine Höhendifferenz von $\Delta_1 \approx 0.17 \text{ \AA}$. Aufgrund der Parallelität der Höhenplateaus entsteht Δ_1 nicht durch eine schiefe Bildebene, sondern durch die Nukleation der Pt-Atome auf den unterschiedlichen Nukleationsplätzen. Da der Pt-Stufenbereich und die linke Pt-Inseln in (B) den gleichen Höhenunterschied zur Ru-Terrasse aufweisen, wird diese Insel den hcp Nukleationsplätzen zugeordnet. Dies erscheint zudem gerechtfertigt, da für Pt an Stufenkanten wiederum angenommen werden kann, daß es bei der Kondensation an ihnen die Ru-Stapelfolge fortsetzt und daher hcp Plätze einnimmt. Folglich handelt es sich bei den Pt-Atomen der rechten Insel in (B) mit hellerem Farbkontrast um fcc Nukleationsplätze. Die leichte Überhöhung von etwa 0.17 \AA läßt sich bei sorgfältiger Analyse in den meisten STM-Bildern bestätigen, wodurch in Ergänzung zur Orientierung von Pt-Dendriten eine weitere Methode zur Bestimmung des Nukleationsplatzes gefunden wurde.

Für die Überhöhung von fcc Inseln gegenüber hcp Inseln gibt es zwei mögliche Ursachen. Um in STM-Bildern im constant-current Modus heller zu erscheinen, müßten Pt-Atome auf fcc Plätzen eine größere Distanz zur Ru(0001)-Oberfläche aufweisen als auf hcp Plätzen. Damit würde es sich um einen geometrischen Effekt handeln. Da Pt-Atome auf fcc Plätzen dreifach koordiniert sind, so erwartet man in erster (naiver) Näherung wegen der geringeren Anzahl an Bindungspartnern eine geringere Bindungsstärke im Vergleich zu vierfach koordinierten Pt-Atomen auf hcp Plätzen. Eine geringere Bindungsenergie sollte mit einer größeren Bindungslänge zwischen Pt-Adatomen und den Ru-Oberflächenatomen korreliert sein. Andererseits befindet sich das darunterliegende Ru-Substratatom relativ weit entfernt ($>2\text{\AA}$), so daß es keinen signifikanten Einfluß auf das Pt-Adatom haben sollte. Theoretische Rechnungen bestätigen diesen Trend, wobei der Unterschied im Lagenabstand für eine Monolage Pt auf hcp gegenüber fcc Plät-

zen mit $\Delta_{theo} \approx 0.01 \text{ \AA}$ um etwa eine Größenordnung geringer ist als der gemessene Wert [63]. Im Allgemeinen gilt für Pt-Volumenmaterial das Argument der Koordinationszahl für CO auf verschiedenen Pt-Plätzen [64], ob es auf ein Pt-Atom mit seiner komplizierteren Orbitalstruktur übertragbar ist, bleibt offen. Zumindest erscheint der geometrische Effekt allein nicht ausreichend, um die Größe von $\Delta_1 \approx 0.17 \text{ \AA}$ ($\sim 9\%$ des Pt-Lagenabstands) zu erklären.

Somit trägt zusätzlich ein elektronischer Effekt zu Δ_1 bei, der auf die lokale Zustandsdichte (local density of states, LDOS) zurückzuführen sein dürfte. Bereiche höherer Zustandsdichte erscheinen in STM-Bildern (bei entsprechenden d-Tunnelorbitalen mit $m = 0$, also ohne Kontrastumkehr) ebenfalls heller als Bereiche mit geringerer LDOS. Möglicherweise verändert Pt auf fcc Plätzen die LDOS dahingehend, daß sie gegenüber Pt auf hcp Plätzen leicht erhöht wird. Die genauere Ursache hierzu ist bislang unklar, so daß Rechnungen hierzu von Vorteil wären.

Insgesamt deckt sich der beobachtete Trend für Pt/Ru(0001) mit tight-binding Rechnungen für einzelne Adatome auf analogen fcc(111) Oberflächen, hingegen treten Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment für größere Inseln auf, was auf den Unterschied zwischen Homo- und Heteroepitaxie zurückzuführen sein dürfte [57].

3.3.3 Variation der Wachstumstemperatur

Neben Kontaminationen beeinflußt die Wachstumstemperatur T_G entscheidend die Morphologie der Pt-Inseln. Die wachstumsrelevanten Abläufe wie Diffusion, aber auch Migration oder Legierungsbildung sind thermisch aktivierte Prozesse, die über T_G kontrolliert werden können.

Abbildung 3.9 verdeutlicht die Abhängigkeit der Pt-Inseln von T_G für eine feste Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.10 \text{ ML}$, deponiert bei einer Rate von etwa $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$. Für $T_G = 191 \text{ K}$ (a) zeigen die Pt-Inseln keine präferentielle Wachstumsrichtung, stattdessen fraktale Formen mit verzweigten Ästen gemäß dem hit-and stick Modell, das dem DLA-Mechanismus (Diffusion Limited Aggregation) zugrundeliegt [38, 39]. Die geringe Adatom Mobilität hat eine hohe Oberflächen-Inseldichte von $n = 6.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ zur Folge, aus der sich eine mittlere Teilchenzahl \bar{N} von etwa 230 Atomen pro Insel errechnet. Der mittlere Armdurchmesser beträgt etwa 5 \AA , was ungefähr 2-3 Atomabständen entspricht und damit die geringe Kanten- und Eckendiffusion unterstreicht. Die für Pt/Ru(0001) als auch für Pt/Pt(111) (bis $T_G = 300 \text{ K}$, [53]) beobachtete Inselmorphologie mit statistischen Verzweigungen trotz einer bestehenden Kantenmobilität kann im Rahmen ei-

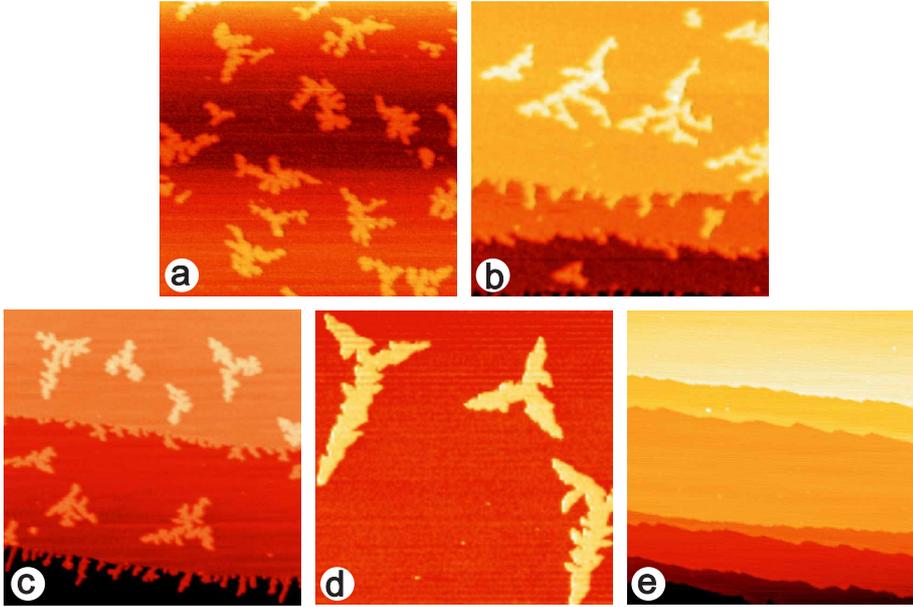


Abbildung 3.9: Änderungen der Morphologie von Pt-Inseln auf Ru(0001) bei unterschiedlichem T_G . Die Bedeckung beträgt jeweils $\Theta_{Pt} = 0.10$ ML, die konstante Rate $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s. (a) $T_G = 191$ K, (b) 242 K ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $U_{Bias} \approx 2$ V, $I_{Tunnel} \approx 2$ nA); (c) 295 K, (d) 408 K und (e) 517 K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $U_{Bias} \approx 0.5$ V, $I_{Tunnel} \approx 1$ nA). Man beachte die unterschiedliche Bildgröße in (a)-(b) und (c)-(e).

nes Modells von Zhang et al. [65] erklärt werden: Pt-Atome, die sich an eine bestehende Insel anlagern, bleiben mobil, solange ihre laterale Koordination kleiner als zweifach ist; erst dann bleiben sie an der Insel fixiert. In ihrer Simulation findet sich dabei über einen weiten Temperaturbereich fraktales Wachstum mit Armdicken von etwa vier Atomen, im Gegensatz zum typischen DLA-Wachstum mit Armdicken aus einem einzelnen Atom. In Bild (b) bei $T_G = 242$ K sind bereits drei dominante Wachstumsrichtungen entsprechend der hexagonalen Symmetrie des Substrats zu erkennen; ein gewisser Anteil von DLA-artigem Wachstum bleibt jedoch vorhanden. Die Armdicke steigt etwas an auf 10 \AA . Während die Inseldichte auf einen Wert von $n = 2.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ abfällt, erhöht sich \bar{N} auf $\bar{N} \approx 580$. Bei Raumtemperatur (c) beträgt $n = 1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und $\bar{N} \approx 1400$, die Armdicke wächst weiter an auf etwa 15 \AA . Bis $T_G \approx 300$ K bleiben die Pt-Inselränder atomar rau. Für höhere Temperaturen vollzieht sich nach und nach ein Übergang hin zu glatten Inselrändern, was bei einem Vergleich von Abb. 3.9 Bild (c) mit (d) deutlich wird. Aus IRAS-Messungen mit CO als Sondenmolekül ist bekannt, daß CO an verschiedenen Plätzen der Oberfläche wie Ru-Terrassen,

Pt-Inseln und Pt-Stufenkanten adsorbiert. Es zeigt sich, daß CO an rauen Pt-Stufenkanten stärker als auf der Ru-Terrasse gebunden ist, an glatten Pt-Stufenkanten jedoch schwächer als auf der Ru-Terrasse. Somit lassen sich auch aus den IRAS-Daten Rückschlüsse auf Morphologieänderungen der bimetalischen Schicht durch Heizen ziehen. Die Übergangstemperatur von rauen zu glatten Stufenkanten wird bei 340 K beobachtet [66]. Obige STM-Messungen decken sich daher sehr gut mit der Interpretation in Ref. [66]. Für $T_G = 408$ K (d) sind Prozesse der Kanten- und Eckendiffusion von Pt-Atomen ausreichend schnell, um perfekt orientierte Pt-Dendrite mit einer Armdicke von etwa 70 \AA zu bilden. Die Oberflächendichte erreicht $n \approx 0.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und damit $\bar{N} \approx 8000$ Atome.

Bei den angegebenen Oberflächendichten der Pt-Inseln handelt es sich um korrigierte Werte, um eine möglichst präzise Analyse der Nukleation und der Dendritbildung auf Terrassen zu gewährleisten. Die ausgewerteten Flächen werden dazu um die Flächen der Stufenfinger und deren Einfangflächen reduziert.

Bei $T_G = 517$ K und der gewählten Depositionsrate $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ zeigen sich auf den Terrassen keine Pt-Inseln. Adsorbierte Pt-Atome sind vollständig an den Stufenkanten kondensiert, da nun die mittlere freie Diffusionslänge der Adatome deutlich größer als die mittlere Terrassenbreite von etwa 400 \AA ist ². Da sich Pt- und Ru-Atome in ihrer Größe sehr ähnlich sind, ist die Unterscheidung zwischen ihnen am Übergangsbereich des Pt-Saumes zur Ru-Terrasse äußerst schwierig. Erst durch nachträgliches Dosieren von Sauerstoff gelingt die Unterscheidung, da Sauerstoff ausschließlich auf den Ru-Bereichen adsorbiert (siehe Kapitel 5). Zudem ist eine Unterscheidung zwischen A- und B-Stufen nicht mehr möglich, da bei hohen T_G die Mobilität sämtlicher Pt-Adatome bei Kanten- und Eckendiffusion stark erhöht ist und so keine Ausbildung von Fingern mehr stattfindet.

Abbildung 3.10 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächeninseldichte n (a) und der mittleren Anzahl an Pt-Atomen pro Inseln \bar{N} (b) von T_G . Die Werte stammen aus den Schichten in Abb. 3.9 sowie zusätzlichen STM-Bildern. Auf der hier verwendeten linearen Skala folgt n im Bereich von $T_G = 191 - 517$ K in etwa einem exponentiellen Verlauf (a). Für niedrige Wachstumstemperaturen verhält sich das Zusammenspiel zwischen Adatom Mobilität und Depositionsrate gerade so, daß kaum eine Anlagerung der Pt-Adatome an Oberflächendefekten wie Stufenkanten stattfindet, wodurch eine hohe Adatomdichte n_{ad} bestehen bleibt. Als Folge daraus werden eine Vielzahl von Keimen gebildet. Mit höherem T_G liegen die Wachstumspro-

²Pt-Inseln bilden sich jedoch weiterhin unter Verwendung einer höheren Depositionsrate R .

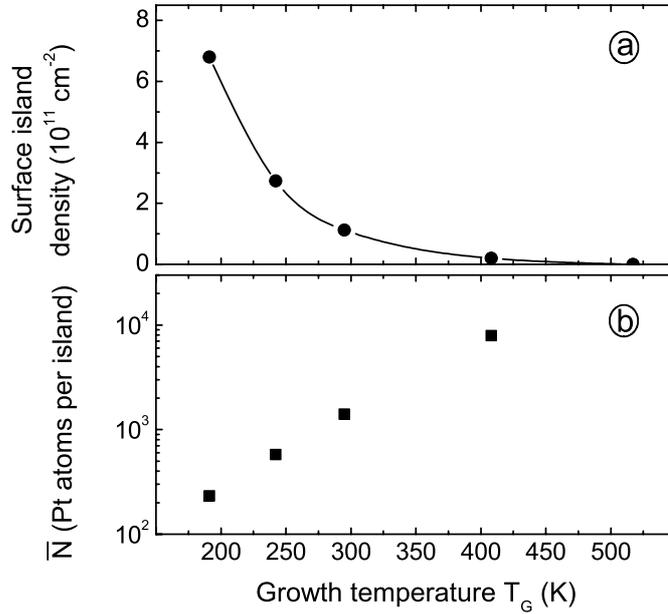


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Oberflächeninseldichte n (a) und der mittleren Anzahl an Pt-Atomen pro Inseln (b) von T_G . Für die Schichten wurde eine konstante Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.10$ ML und eine konstante Rate $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s verwendet.

zesse näher am thermodynamischen Gleichgewicht. Die Mobilität ist höher, so daß die Wahrscheinlichkeit der Kondensation an Stufenkanten steigt und n_{ad} sinkt. Zusätzlich erhöht sich aufgrund der größeren Diffusionslänge der Einzugsbereich von Pt-Inseln und Stufenfingern. Daher reduziert sich unter den gewählten Wachstumsparametern n von $6.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bei $T_G = 191$ K auf $0.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bei $T_G = 408$ K. Die Inselbildung für $T_G > 500$ K ist bei der hier verwendeten Ru-Probe durch die mittlere Terrassenbreite von ca. 400 \AA limitiert. Um den Wert bei $T_G = 517$ K darstellen zu können, wurde eine lineare Skala verwendet, im Gegensatz zum Graphen für die mittlere Anzahl \bar{N} der Pt-Atome pro Insel in (b). Der Verlauf für \bar{N} errechnet sich aus n gemäß $\bar{N} = N_0 \cdot \Theta_{Pt}/n$, wobei $N_0 = 1.587 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ die Anzahl der Atomplätze pro Einheitsfläche auf Ru(0001) angibt. Auf einer perfekten Ru(0001)-Oberfläche ohne Stufenkanten ergäbe sich bei Extrapolation von $T_G < 408$ K auf $T_G = 517$ K in Abb. 3.10 (b) ein Wert von $\bar{N} \approx 3.2 \times 10^4$ und damit für n etwa $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Aus der Nukleationstheorie und den vorangegangenen Daten wird deut-

lich, daß T_G Einfluß auf die Inseldichte³ und damit auch auf die Größe des stabilen Keims nimmt. Ein kritischer Keim entwickelt sich in diesem mikroskopischen Modell dann zu einem stabilen Keim, wenn ein einzelnes, neu hinzukommendes Atom die Stabilität dieses Clusters soweit erhöht, daß während der Beobachtungszeit dieser Schicht keine Zerfälle detektiert werden können. Dann gilt in der Nukleationstheorie für zweidimensionale Inseln und für den Fall vollständiger Kondensation für die Dichte der stabilen Keime n_x [33]

$$n_x = \eta(\theta, i) \cdot \left(\frac{D}{R}\right)^{-\chi} \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)kT_G}\right). \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung bezeichnen D die Monomer-Diffusionsrate der Diffusion, E_i die Bindungsenergie (mit $E_1 = 0$) und χ den Skalenexponenten. Dieser steht in Relation zur kritischen Keimgröße i entsprechend der Gleichung $\chi = i/(i+2)$. Der Skalenexponent spielt in der Nukleationstheorie noch immer eine wesentliche Rolle [67–69], da die Größenverteilung aller Inseln bei genauer Skalierung auf eine gemeinsame Verteilungskurve fallen sollte, die nur noch von der kritischen Keimgröße i abhängt (siehe Ref. 67-74 in Ref. [44]). Werden die Messungen bei konstantem T_G und Θ_{Pt} durchgeführt, so reduziert sich Gleichung 3.1 auf ein einfaches Potenzgesetz mit $n \propto (D/R)^{-\chi}$.

Abbildung 3.11 beschreibt die Abhängigkeit der Oberflächeninseldichte n von der Depositionsrate R in einem doppelt logarithmischen Auftrag. Entsprechend Gleichung 3.1 werden $T_G = 296$ K und $\Theta_{Pt} = 0.2$ ML konstant gehalten, wodurch sich für den Skalenexponenten $\chi = 0.57 \pm 0.08$ ergibt und somit $i \approx 3$. Derartige Untersuchungen werden für gewöhnlich bei Sättigungsbedeckung der Adatomdichte durchgeführt. $\Theta_{Pt} = 0.2$ ML liegt vermutlich etwas höher ($\Theta_{sat} \approx 0.1$ ML), die Anwendung der Methode bleibt jedoch gerechtfertigt, da die Pt-Dendrite hinreichend weit getrennt voneinander liegen. In diesem Temperaturbereich repräsentieren Trimere, möglicherweise auch Tetramere die stabilen Keime. Der Begriff der stabilen Keime ist dabei eher eine Idealisierung, da unter realen Wachstumsbedingungen ein Ablösen einzelner Atome von Inseln für verschiedene T_G berücksichtigt werden muß (siehe Ref. [32] und Referenzen darin). Das Verhalten der Cluster Dissoziation und Cluster Diffusion ist bisher nicht eingehend

³Zusätzlich zu T_G und dem Teilchenfluß bei der Epitaxie hat auch die Bedeckung Einfluß auf n . In Abb. 3.4 nimmt n kontinuierlich mit der Bedeckung bis $\Theta_{Pt} \approx 0.5$ ML zu. Bei größerem Θ_{Pt} beginnen die Inseln zu verschmelzen und die Bestimmung von n ist nicht mehr sinnvoll auszuführen. Bei sehr kleinem Θ_{Pt} werden eventuell keine Inseln gebildet, falls n_{ad} den Wert n_c der kritischen Keimdichte zur Bildung stabiler Keime nicht erreicht.

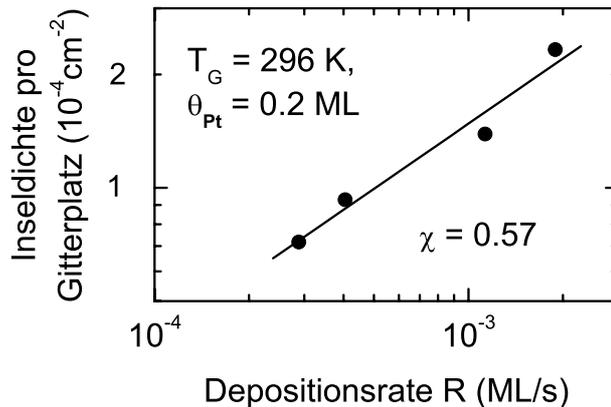


Abbildung 3.11: Doppelt logarithmische Auftragung von Depositionsrate R gegen Oberflächeninseldichte n . Bei konstanter Bedeckung von $\Theta_{\text{Pt}} = 0.2 \text{ ML}$ und konstantem $T_G = 296 \text{ K}$ ergibt sich aus der Steigung der Skalenexponent χ und daraus die kritische Inselgröße i gemäß $\chi = i/(i + 2)$.

verstanden und wird im Falle von Pt/Pt(111) intensiv diskutiert [70–74]. Das daraus möglicherweise entstehende tiefere Verständnis für Prozesse, die die Inseldichte beeinflussen, könnte dann für das kompliziertere bimetallische System Pt/Ru(0001) von großer Relevanz sein.

Dendritische Inseln werden sehr häufig auf hcp Oberflächen vorgefunden, sowohl für homo- als auch heteroepitaktische Materialsysteme. Die Bildung der Dendrite tritt in einem jeweils spezifischen Temperaturbereich auf, so z.B. für Ag/Ag(111) (110 K) [34], Pt/Pt(111) (245 K) [40] und Ag/Pt(111) ($\sim 130 \text{ K}$) [34] oder für Au/Pd(111) (300 K) [41]. Für die Morphologie der Inseln ist im Allgemeinen ein kompliziertes Wechselspiel zwischen Kanten- und Eckendiffusion via Sprünge und/oder Austauschmechanismen, corner crossing und energetisch bevorzugte Bildung von Stufentypen verantwortlich, die in ihrem jeweiligen Temperaturbereich wirksam sind [44]. So bilden sich Fraktale, Dendriten, Dreiecke oder hexagonale kompakte Formen, die auch für verschiedene Admetalle (Ni, Co, Au, Al) auf Ru(0001) beobachtet werden [75–78]. Untersuchungen zu Cu/Ru(0001) zeigen ebenfalls die genannten Inseln. Aufgrund von Widersprüchen in der Literatur wird dieses System daher nicht weiter angeführt. Insgesamt fügt sich die dendritische Pt-Inselnform auf Ru(0001) bei Raumtemperatur und im Bereich von $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ bis $R = 2 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$ sehr gut in die bereits bestehenden Inselnformen ein.

Vergleicht man jedoch die Inseldichte von Pt/Ru(0001) bei Raumtemperatur mit denen der Systeme Ni/Ru(0001) [75], Co/Ru(0001) und vor allem Au/Ru(0001) [76], so findet sich eine um bis zu drei Größenordnungen er-

Θ_{Ad} (ML)	lat. mis. f	Inselform	R (ML/s)	n (cm ⁻²)	Ref.
$\Theta_{Ni} = 0.05$	-7.9%	hexagonal	$\sim 5 \times 10^{-3}$	5×10^{10}	[75]
$\Theta_{Co} = 0.2$	-7.4%	dreieckig	2.5×10^{-3}	3×10^{10}	[76]
$\Theta_{Pt} = 0.25$	+2.5%	dendritisch	1.3×10^{-3}	43×10^{10}	[79]
$\Theta_{Al} = 0.12$	+5.8%	kompakt	5×10^{-4}	46×10^{10}	[78]
$\Theta_{Au} = 0.3$	+6.6%	fraktal	3.3×10^{-3}	0.03×10^{10}	[77]

Tabelle 3.1: Inselmorphologie und Inseldichte n für die publizierten Systeme Co, Ni, Pt, Al und Au auf Ru(0001) bei Raumtemperatur und gemäßiger Depositionsrate R.

höhte Oberflächen Inseldichte. Einen Überblick über die Ergebnisse für Co, Ni, Pt, Al und Au auf Ru(0001) gibt Tabelle 3.1. Um die Inseldichten besser vergleichen zu können, wurde für die Pt-Deposition $R = 1.3 \times 10^{-3}$ ML/s gewählt, was zu einer höheren Oberflächeninseldichte von $n = 4.3 \times 10^{11}$ cm⁻² gegenüber $n \approx 1 \times 10^{11}$ cm⁻² in Abb. 3.4 führt. Bei den Admetallen Co, Ni und im Besonderen bei Au erhält man in der Heteroepitaxie bei Raumtemperatur eine niedrige Inseldichte, was auf eine hohe Mobilität der Adatome auf Ru(0001) hinweist. Ausgehend von der Morphologie von Ni und Co Inseln kann man schließen, daß die Adatome eine hinreichend hohe Mobilität auch entlang der Inselränder besitzen. Das Wachstumsverhalten von Au Inseln auf Ru(0001) hingegen stellt weiterhin eine Ausnahme dar. Au-Atome besitzen zwar eine hohe Mobilität entlang der Inselränder, was zu etwa 200 Å breiten Armen führt, jedoch bilden sich im Bereich $3.3 \times 10^{-3} - 3.3 \times 10^{-2}$ ML/s stark verzweigte, fraktale Inselformen [76]. Für dieses System scheint die Anisotropie der Ru(0001)-Oberfläche für die Geometrie der Inseln eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu Pt/Ru(0001) zu spielen. Eine mögliche Ursache könnte darin bestehen, daß Au-Atome im Vergleich zu Pt-Atomen größer sind. Mit der größeren Ausdehnung (in erster Näherung der Bohr'sche Radius) der Au-Atome bestünde die Möglichkeit, daß der Abstand zwischen hcp und fcc Plätzen relativ zu den Inselrändern bei der Diffusion entlang der Inselränder keine entscheidende Rolle mehr spielt. Dabei käme auch der lateralen Koordination der Au-Atome möglicherweise nur noch eine untergeordnete Bedeutung zu, die Mobilität entlang der Inselränder wäre hoch, was die Armdicken von mehreren hundert Atomen erklären könnte. Corner crossing tritt aufgrund der fraktalen Inselformen offensichtlich auch weiterhin nicht dominant in Erscheinung, andere oben genannten Argumente für Pt-Atome könnten jedoch für Au-Atome ihre Gültigkeit verlieren.

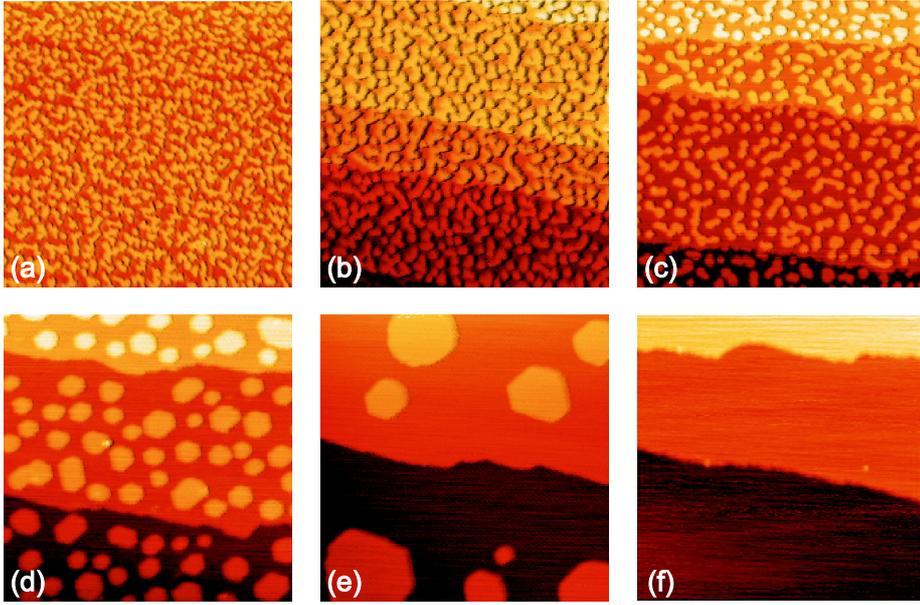


Abbildung 3.12: Thermische Evolution von Pt/Ru(0001) durch Tempern. Pt-Deposition von $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML bei $T_G = 135$ K und $R = 4 \times 10^{-4}$ ML/s mit anschließendem Tempern auf 220 K (a), 295 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) und 800 K (f). Die Bildgröße beträgt $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $U_{Bias} = 0.2$ V und $I_{Tunnel} = 1$ nA.

3.3.4 Thermisch induzierte Morphologieänderung

Die vorangegangenen Kapitel haben deutlich gemacht, daß T_G sehr stark die Adatom-Mobilität und die Adatom-Dichte n_{ad} beeinflusst. Ursache hierfür ist das konkurrierende Wechselspiel zwischen dem Depositionsfluß Φ und der Anlagerung an bestehende Strukturen wie Stufen, Keime oder Inseln. Bei Prozessen, die auf nachträglichem Heizen von Pt-Schichten mit geringem T_G (typischerweise $\sim 200 - 300$ K) beruhen, spielt das Ablösen und wieder Anlagern an bestehende Strukturen die entscheidende Rolle für die Entwicklung der Pt-Inseln. Damit wird die Veränderung von kinetisch limitierten Inselstrukturen, entstanden bei hoher Übersättigung (niedriges T_G), durch Tempern auf T_A hin zum thermodynamischen Gleichgewicht verfolgt.

Dies läßt sich anhand von Abb. 3.12 sehr gut nachvollziehen. Hier wurden $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML bei $T_G = 135$ K mit einer vergleichsweise geringen Rate $R = 4 \times 10^{-4}$ ML/s auf die reine Ru(0001)-Oberfläche deponiert und anschließend auf die angegebene Temperatur T_A geheizt. Bild (a) zeigt eine über 500 \AA breite Terrasse, die übersät ist mit kleinen, dispersen Pt-Inseln. Bei $T_G = 135$ K ist die Mobilität der Pt-Adatome stark reduziert, jedoch nicht Null, was erst bei $T_G < 100$ K eintritt [11]. Dennoch sind Kanten-

und Eckendiffusion weitgehend eingefroren, da die Pt-Inseln keine dendritischen Formen zeigen. Die Datenaufnahme mit dem Tieftemperatur-STM erfolgte bei 220 K über einen Zeitraum von mehreren Stunden, wobei sich die Inseldichte innerhalb des Zeitraums nicht veränderte. Daher gibt (a) die Situation wieder, in der sich die Pt-Inseln nach der Epitaxie sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht bei 220 K befinden sollten. Die Messungen (b)-(f) erfolgten nach dem Tempern auf T_A bei Raumtemperatur. Aufgrund weiterer Mobilität werden die Inseln größer und weniger dispersiv. An den Stufen sind aufgrund der geringen Mobilität bei $T_G = 135$ K keine Finger ausgebildet, die Inseln selbst reichen nahe an die Stufenkanten heran. Bilder (c)-(f) hingegen wurden in etwa 200 s auf T_A geheizt, für weitere 2 Minuten bei T_A gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Für $T_A = 400$ K und 500 K beobachtet man immer mehr kompakte, deutlich voneinander getrennte Inseln. Erhöht man T_A weiter auf 600 K (e), so existieren auf der Ru(0001)-Oberfläche nur noch wenige große Inseln, wohingegen bei $T_A \rightarrow 800$ K (f) sämtliche Pt-Inseln an den Ru-Stufenkanten kondensiert sind. Eine Unterscheidung zwischen Pt und Ru ist abgesehen von einigen Ecken an den Stufen nicht mehr gegeben. Die fehlende Unterscheidung zwischen Pt und Ru ist nicht auf eine PtRu-Legierungsbildung zurückzuführen, bei der Pt-Atome sowohl in den Ru-Kristall segregieren als auch in der Ru(0001)-Oberfläche verbleiben. Legierungsbildung für Pt/Ru(0001) beginnt etwa ab $T_A = 900$ K [11, 46].

Die Abhängigkeit von T_A für die Oberflächeninseldichte n sowie für die mittlere Anzahl an Pt-Atomen pro Insel \bar{N} ist in Abb. 3.13 gegeben. Die Inseldichte in (a) nimmt dabei kontinuierlich von anfänglich 2.5×10^{13} cm⁻² auf 2×10^{11} cm⁻² bei $T_A \rightarrow 600$ K ab. Bei $T_A = 800$ K existieren auf der realen Ru(0001)-Oberfläche mit Stufen keine Inseln mehr, Extrapolation (Fit durch Polynom dritten Grades) auf 800 K ergibt etwa einen Wert von 1×10^8 cm⁻². Im gleichen Maße, wie die Inseldichte mit T_A abnimmt, bestehen die verbleibenden Pt-Inseln aus einer immer größeren Anzahl an Pt-Atomen (b). Die Zahl der Atome pro Insel beginnt bei $\bar{N} \approx 19$, steigt bis $T_A = 400$ K langsam auf $\bar{N} \approx 42$, danach jedoch rapide auf $\bar{N} \approx 2400$ für $T_A = 600$ K. Durch das nachträgliche Heizen kommt es somit zum Ablösen einzelner Pt-Atome von Inseln, die sich dann erneut an Stufen oder an verbleibenden Inseln anlagern. Dieser Reifungsprozess (Ostwald-ripening) ist in Abb. 3.12 beim Vergleich zwischen (b) und (d) ebenfalls deutlich zu erkennen, größere Inseln bleiben auf Kosten der kleineren Inseln bestehen.

Die Abnahme der Inseldichte in (a) und die Zunahme von \bar{N} in (b) beschreiben in diesem Temperaturbereich aufgrund ihres nicht linearen Verlaufs keine reine exponentielle Abhängigkeit von T_A , wie es in anderen Sy-

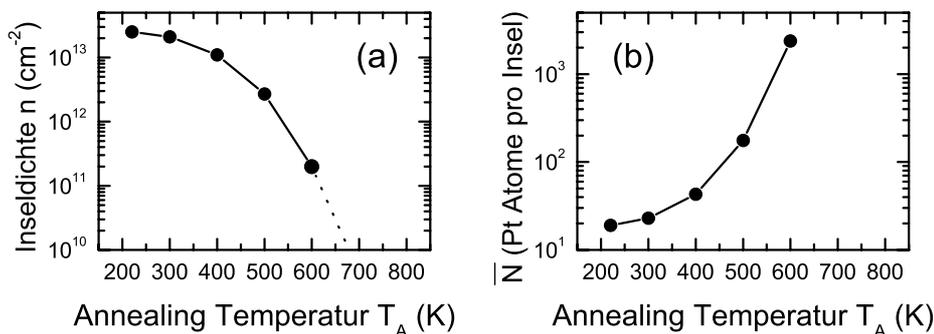


Abbildung 3.13: Inseldichte und mittlere Anzahl an Pt-Atomen pro Insel beim Tempern zwischen 220 K und 800 K. (a) zeigt im logarithmischen Auftrag die Abnahme der Oberflächeninseldichte mit T_A , (b) die Zunahme der mittleren Anzahl an Pt-Atomen pro Insel auf Ru(0001). In beiden Fällen wird eine Abweichung von einem exponentiellen Zusammenhang beobachtet.

stemem bei der Analyse der kritischen Cluster Größe χ durch Tempern beobachtet wird (z.B. für Ag/Pt(111) [80, 81]). Die Ursache liegt in den Wachstumsparametern von $T_G = 135$ K und $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML begründet, für die es bei der Pt-Deposition zu gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den Pt-Adatomen kommen kann.

Die Schichten in Abb. 3.12 geben in Kombination mit IRAS-Messungen Aufschluß über die verschiedenen Adsorptionsplätze von CO. Die CO-Moleküle können sowohl auf Ru(0001) Terrassen als auch auf den Pt-Inseln adsorbieren. Zusätzlich treten Absorptionsbanden auf, die den Stufenkanten bzw. den Inselrändern zugeschrieben werden können (detaillierte Analyse hierzu siehe Ref. [11, 66]). Die IR-Spektren zu einer Pt/Ru(0001)-Schicht mit $\Theta_{Pt} = 0.4$ ML bei $T_G = 135$ K und vergleichbarem R wie für die Schicht in Abb. 3.12 sind in Abb. 3.14 zusammengestellt. T_A bezeichnet wiederum die Temperatur, auf die die Schicht geheizt wurde. Nach dem Heizen wurden $\Theta_{CO} = 0.03$ ML CO jeweils bei $T_{CO} = 80$ K adsorbiert, wodurch frequenzbeeinflussende laterale Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen vernachlässigbar sind und die Adsorption auf verfügbaren Plätzen statistisch verteilt erfolgt [11]. Die Bande bei 1991 cm^{-1} ist den freien Ru(0001) Terrassen zuzuschreiben, Banden bei 2084 cm^{-1} stammen von CO auf Pt-Inseln. Zwischen diesen beiden Moden treten bis $T_A \rightarrow 600$ K bei 2042 cm^{-1} und 2047 cm^{-1} zwei weitere, deutliche Banden auf. Sie werden CO-Molekülen an den beiden unterschiedlichen Stufentypen (A- und B-Stufe) zugeschrieben. Betrachtet man Abb. 3.12, so existieren bei niedrigem T_A eine Viel-

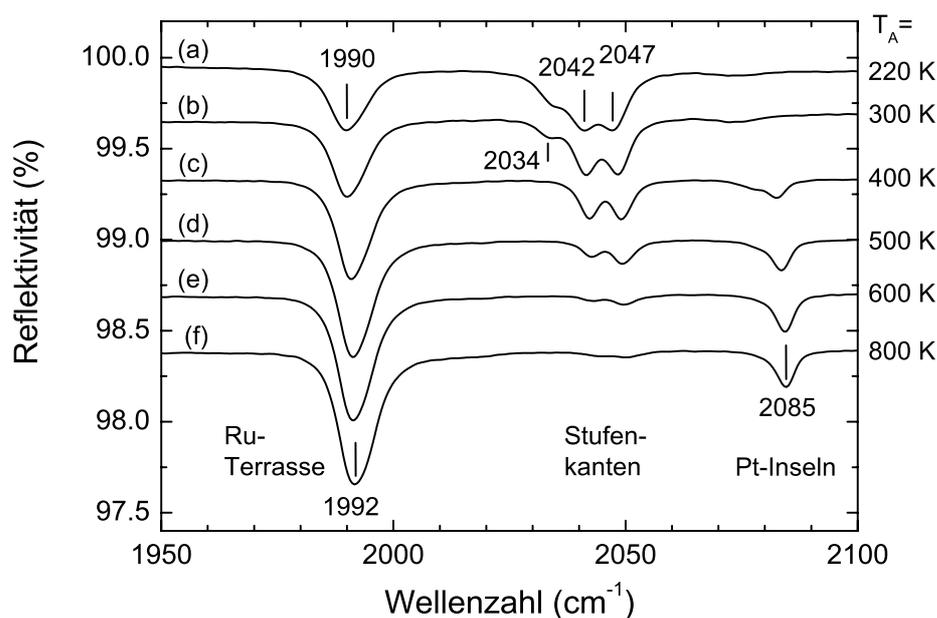


Abbildung 3.14: IR-Spektren nach Adsorption von $\Theta_{CO} = 0.03$ ML bei 80 K auf $\Theta_{Pt} = 0.4$ ML Pt/Ru(0001) bei $T_G = 135$ K, getempert auf 220 K (a), 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) und 800 K (f).

zahl von kleinen Pt-Inseln mit rauhen Stufen (2034 cm^{-1} : CO an rauhen Pt-Inselrändern), die beim Tempern zunehmend in größere Pt-Inseln mit glatten Inselrändern (ab 340 K) umgewandelt werden. Das Verhältnis von Inselfläche zu Inselrand nimmt mit höherem T_A zu, so daß die Intensität dieser Stufenmoden geringer wird. Für eine detaillierte Analyse sei auf die Referenzen [11] und [66] verwiesen.

Die obigen Untersuchungen beziehen sich auf eine feste Pt-Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML. Die Auswirkungen nachträglichen Heizens soll im Folgenden sowohl für niedrige als auch für hohe Bedeckungen untersucht werden. Dazu sind die STM-Bilder in Abb. 3.15 in einer Matrix angeordnet und zeigen die thermische Evolution der drei Schichten aus Abb. 3.4. Auch wurde eine maximale Temperatur $T_A = 800$ K gewählt, um eine PtRu-Legierungsbildung zu vermeiden. In Spalte (A) kollabieren die dendritischen Pt-Inseln ($\Theta_{Pt} = 0.15$ ML) beim Tempern auf $T_A \rightarrow 600$ K in große, kompakte hexagonale Inseln. Da auch hier die Inseldichte abnimmt (zu beachten ist die unterschiedliche Bildgröße für die Schichten “as grown” und den getemperten Schichten), lösen sich Pt-Atome in großem Ausmaß von bestehenden Inseln ab und kondensieren an Ru-Stufenkanten oder verbleibenden Pt-Inseln. Diffusion entlang der Inselränder ist nun schnell genug, um die energetisch günstigsten Stufenplätze zu erreichen und zu besetzen, wodurch

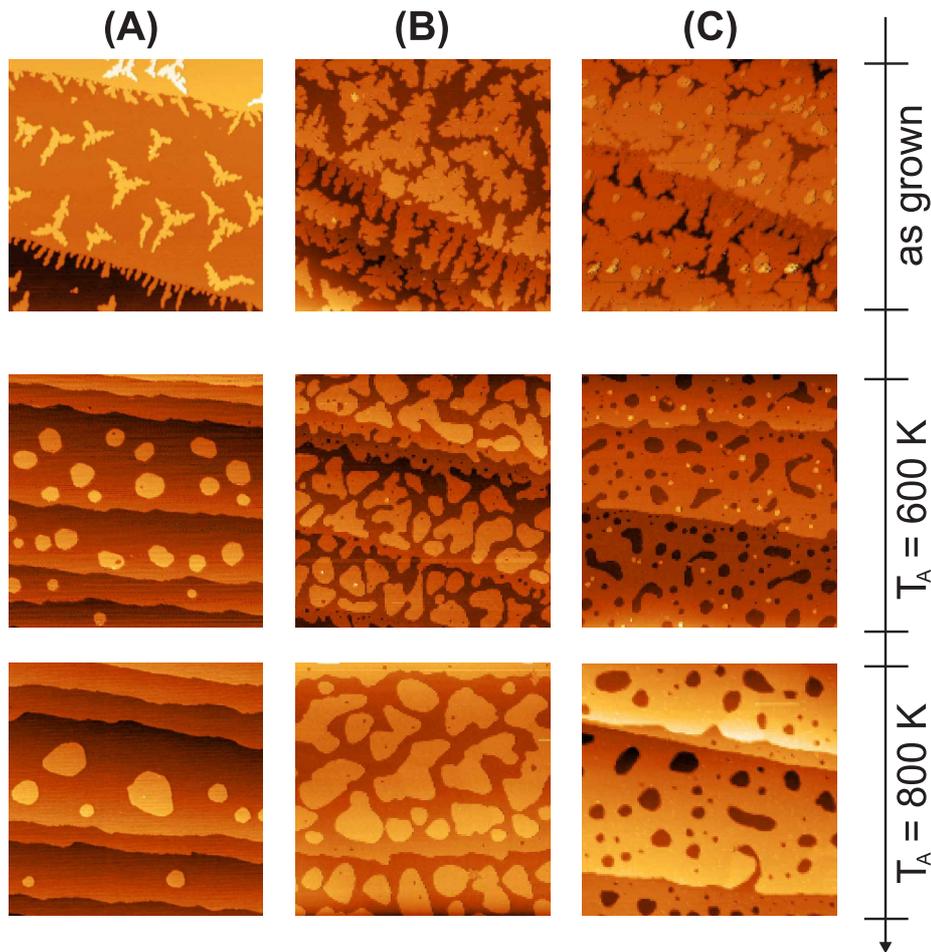


Abbildung 3.15: Matrix von STM-Bildern, die die thermische Entwicklung von Submonolagen Pt/Ru(0001)-Schichten durch Tempern auf T_A wiedergibt. Die verschiedenen Bedeckungen (Deposition etwa bei Raumtemperatur) lauten: (A) $\Theta_{Pt} = 0.15$ ML, (B) 0.60 ML und (C) 0.90 ML. Man beachte die unterschiedliche Bildgröße der getemperten Schichten von $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ gegenüber $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ der ursprünglichen Schichten beim Wachstum. Typische Tunnelparameter sind $U_{Bias} \approx 0.5 \text{ V}$ und $I_T \approx 1 \text{ nA}$.

es zur Bildung der hexagonalen Inselform kommt. Weiteres Heizen auf 800 K reduziert erneut die Inseldichte, gleichzeitig tritt das Ostwald-Reifen deutlicher als bei 600 K hervor: große Inseln überleben auf Kosten kleinerer. Möglicherweise stand dem System während des Heizens von insgesamt etwa 240 s nicht ausreichend Zeit zur Verfügung, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen, da noch immer vereinzelte kleine Inseln zu sehen sind.

Die Situation in Spalte (C) unterscheidet sich signifikant von (A). Die ho-

he Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.90$ ML läßt nur noch wenige Teile der Ru(0001)-Oberfläche unbedeckt. Als Folge erhält man durch Tempern auf $T_A \rightarrow 600$ K und 800 K sogenannte vacancy islands, also monoatomar tiefe Löcher in der Pt-Schicht, deren Boden aus dem Ru(0001)-Substrat besteht. Während die Pt-Inseln in (A) beim Tempern auf $T_A \rightarrow 600$ K versuchen, ihren Umfang zu minimieren, bleiben teilweise vacancies in ihrer Form unregelmäßig (nicht hexagonal) und besitzen somit einen relativ größeren Umfang. Für $T_A \rightarrow 800$ K erkennt man ebenfalls eine abnehmende Dichte der vacancies, einen Ostwald-Reifeprozeß sowie überwiegend hexagonale Formen der vacancies. Aus dem Vergleich der Inseln in Spalte (A) und (C) für $T_A \rightarrow 800$ K kann jedoch gefolgert werden, daß die Zeit des Temperns von zwei Minuten zur Bildung vollständig hexagonaler Inseln bei $\Theta_{Pt} = 0.90$ ML nicht ausreicht und die Minimierung der vacancy Inselränder mehr Energie kostet als für Pt-Inseln bei $\Theta_{Pt} = 0.15$ ML. Für 800 K sind im Gegensatz zu $T_A \rightarrow 600$ K Zweite-Lage Inseln verschwunden.

Eine ähnliche Morphologie kann für Pt(111) durch Ar^+ -Ionen Beschuß mit anschließendem Tempern auf 760 K erzielt werden [82]. Dieses Verfahren zur Untersuchung der Eigenschaften von vacancies auf Pt/Ru(0001) und anderen bimetalischen Schichten scheint ungeeignet, da beim Sputterprozeß Atome aus der epitaktischen Pt-Monolage in der Ru(0001)-Oberfläche implantiert werden und möglicherweise beim anschließenden Tempern in den Ru-Kristall einsegregieren. Damit wären die Messungen durch zusätzliche Kristalldefekte beeinflusst.

Die mittlere Spalte (C) kann als Übergangsbereich ($\Theta_{Pt} = 0.63$ ML) betrachtet werden, der sowohl Eigenschaften der geringen als auch der hohen Bedeckung besitzt. Größere Pt-Inseln und ehemals Stufenfinger enthalten für $T_A \rightarrow 600$ K im Inneren kleine vacancy islands, deren Dichte nach dem Tempern an den Stufenkanten am höchsten ist. Offensichtlich ist beim Heizen die Bildung kleiner vacancies in Stufenfingern, entstanden bei der Raumtemperatur Epitaxie, energetisch günstig. Auch in dem Übergangsregime findet ein Ablösen und neuerliches Kondensieren von Pt-Atomen statt, das zu größeren Inseln führt. Allerdings beobachtet man für $T_A \rightarrow 800$ K, daß eine Abstoßung zwischen den Inseln existiert. Diese mag von einem Spannungsfeld um die Pt-Inseln auf Ru(0001) stammen oder von der Tatsache, daß Inseln auf hcp und fcc Plätzen aufgrund ihrer lateralen Verschiebung nicht einfach verschmelzen können.

3.4 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Submonolagen Wachstum von Pt auf der Ru(0001)-Oberfläche mittels STM eingehend untersucht. Dabei zeigt sich, daß Pt bei Raumtemperatur Epitaxie trigonale, dendritische Inseln bildet. Die Besetzung von hcp und fcc Plätzen im frühen Stadium der Nukleation ist verantwortlich für das Auftreten zweier unterschiedlicher Orientierungen, die sich in 180° gegeneinander rotierten Pt-Dendriten äußert. Die Besetzung der Plätze wird in hohem Maße durch Sauerstoffkontaminationen bestimmt. Höhere Wachstumstemperaturen führen zu einer Zunahme der Inselgröße, wohingegen die Oberflächen Inseldichte abnimmt. Gleichzeitig wird der step-flow Modus, bei dem die Mobilität der Pt-Adatome ausreichend hoch ist, um im Wesentlichen an Stufenkanten zu kondensieren, wahrscheinlicher, was zu ausgeprägtem Fingerwachstum an Stufenkanten führt. Pt-Dendrite nehmen durch nachträgliches Heizen auf 600 K kompakte, hexagonale Formen an, durch Heizen auf 800 K erreicht man einen deutlichen Ostwald-Reifeprozess.

Unter den gewählten Wachstumsparametern zeigen die Pt-Inseln auf Ru(0001) für $T_G < 240$ K eine Kombination aus fraktalen und dendritischen Formen. Gut ausgebildete und entsprechend den Hauptsymmetrieachsen des Ru(0001)-Substrats orientierte Dendrite bilden sich erst zwischen $T_G = 240$ K und 300 K. Für die Epitaxie glatter Pt-Schichten muß T_G hoch genug sein (ca. 600 K), um durch den step-flow Modus zu gewährleisten, daß sich das deponierte Pt ausschließlich auf dem energetisch günstigeren Adsorptionsplatz (hcp) befindet. Die Oberfläche der Pt-Schichten ist pseudomorph und zeigt keinerlei Unebenheiten [83]. Aus den Untersuchungen zu Zweite-Lage Inseln kann geschlossen werden, daß atomar rauhe Inselränder eine geringere Energiebarriere für den Inter-Lagen Transport besitzen als atomar glatte Inselränder, in Übereinstimmung mit Experimenten und theoretischen Rechnungen zu Pt/Pt(111).

Kapitel 4

Wachstum von Pt/Ru(0001): Multilagen

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Wachstum von Pt/Ru(0001) im Submonolagenbereich untersucht. Im Gegensatz dazu werden im Folgenden Pt-Multilagen auf Ru(0001) analysiert. Bedeckungen von mehreren Atomlagen (~ 30 Atomlagen, 10-100 nm) spielen für Anwendungen von Schichtsystemen als elektronische Bauteile eine wichtige Rolle. Meist ist eine Abfolge von unterschiedlichen Materialien mit atomar glatten Grenzflächen erforderlich, wie z.B. bei Halbleiter-Lasern, um eine hohe Quantenausbeute zu erlangen. Da es sich in der Regel um Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien (Heteroepitaxie) handelt, kommt der Gitterfehlanpassung $f = \frac{a_{Ad} - a_{Sub}}{a_{Sub}}$ mit a_{Ad} und a_{Sub} als Gitterkonstante der Adschicht bzw. des Substrats und der damit einhergehenden Material-Verspannung eine wichtige Rolle zu. Wie in Abschnitt 3.2.1 skizziert, ergeben sich dadurch verschiedene Wachstumsmodi mit unterschiedlicher Rauigkeit der Oberfläche. Beeinflusst wird jene jedoch auch über die Wachstumstemperatur T_G , wie bereits aus der Inselmorphologie bei verschiedenem T_G (Abschnitt 3.3.3) deutlich wurde.

Von grundlegendem Interesse ist neben den Effekten der Verspannung auch die elektronische Kopplung zwischen Substrat und Admetallschicht, die zum Beispiel mittels adsorbiertem CO als Sondenmolekül untersucht werden kann. Bei pseudomorphem Lagenwachstum erwartet man qualitativ, daß die Bindung des Sondenmoleküls mit zunehmender Anzahl an Lagen durch die Verspannung dominiert wird und sich gleichzeitig der Einfluß des Substrats abschwächt. Durch Zusammenwirken von Experiment (IRAS und STM) und theoretischen Rechnungen (DFT) konnten anhand einer quantitativen Analyse erstmals beide Effekte eindeutig getrennt werden [83]. Obwohl der direkte Nachweis der Pseudomorphie mittels STM schwierig ist,

können aus den STM-Bildern mit $\Theta_{Pt} > 1$ ML Rückschlüsse auf das pseudomorphe Wachstum von Pt auf Ru(0001) gezogen werden.

4.1 Überblick zum Multilagenwachstum

Die STM-Bilder im Abschnitt 3.3.1 haben gezeigt, daß bei fortschreitender Epitaxie ab einer Bedeckung von $\Theta_{Pt} \approx 0.6$ ML bei Raumtemperatur und entsprechender Rate R Nukleation in der zweiten Lage auftritt. Die Inselbildung in der zweiten Lage hängt von mehreren Faktoren ab, die im Folgenden als Überblick skizziert werden sollen.

Aufgrund des statistischen Auftreffens von Adatomen bei der Epitaxie spielt die Größe der Inseln der ersten Lage eine Rolle. Bei Raumtemperatur ist die Diffusionsrate auf (0001)- und (111)-Oberflächen im Vergleich zur Depositionsrate R groß, so daß sich Inseln aus mehreren 1000 Atomen bilden. Je größer die Inseln der ersten Lage, desto wahrscheinlicher treffen auf die Fläche der Inseln neue Atome auf. Diese diffundieren über die Inseloberfläche, analog zu Prozessen auf der reinen Substratoberfläche. In einer solchen Beschreibung bedient man sich dem Konzept einer kritischen Inseldichte für die Nukleation, wie sie auf einer unbegrenzten Terrasse stattfinden würde [84, 85]. An diesen stabilen Keimen erfolgt dann analog zu den Prozessen im Submonolagenbereich (siehe Kap. 3) weiteres Inselwachstum. Bilden sich ab einer gewissen Temperatur Dendrite, so kommt es zusätzlich für die Diffusion in der zweiten Lage zu einer Richtungsanisotropie bezüglich der Diffusion senkrecht und parallel zu den Dendritarmen. Für bimetallische und pseudomorphe Systeme muß allgemein eine aufgrund der Verspannung veränderte Diffusionskonstante auf monoatomaren Inseln berücksichtigt werden [47, 48]. Diese nimmt Einfluß auf die Stoßrate und erhöht bzw. reduziert so die Wahrscheinlichkeit für die Nukleation in der zweiten Lage.

Von weit größerer Bedeutung unter realen Wachstumsbedingungen sind jedoch die Inselränder mit ihren auftretenden Energiebarrieren, der sog. Ehrlich-Schwoebel Barriere (E_S). Diese resultiert aus der Tatsache, daß an den Rändern durch die gebrochene Translationssymmetrie ein energetischer Unterschied zur Diffusionsenergie E_d besteht. In einem klassischen Bild ist die Schwoebel-Barriere $\Delta E_S = E_S - E_d > 0$, wobei E_S die Energiebarriere der Stufenkante bezeichnet. Ist ΔE_S hinreichend groß, so erhöht sich die mittlere Verweildauer von Adatomen in der zweiten Lage, was dreidimensionales Wachstum begünstigt. In Abb. 4.1 sind schematisch verschiedene Stufenbarrieren für die Diffusion auf einer monoatomaren Insel gezeigt. Aufgrund der geometrischen Eigenschaften von hcp Oberflächen kön-

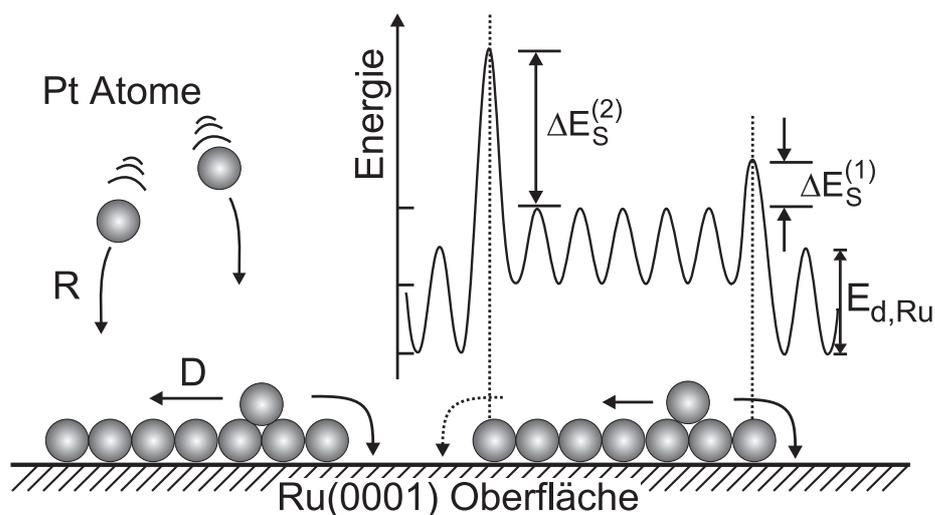


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Stufenbarrieren bei Diffusion D von Pt-Adatomen auf der ersten Lage Pt/Ru(0001). Aufgrund von A- und B-Stufen sowie glatten oder rauhen Stufenkanten können unterschiedlich hohe Energiebarrieren $\Delta E_S^{(1,2)}$ existieren, die für Lagen- oder dreidimensionales Wachstum entscheidend sind. $E_{d,Ru}$ bezeichnet die Diffusionsenergie für die Ru(0001)-Oberfläche.

nen bei entsprechenden Wachstumsbedingungen beide Stufentypen (A- und B-Stufe) als Inselränder auftreten. Diese können sich in ihren Energiebarrieren deutlich unterscheiden, angedeutet als $\Delta E_S^{(1)}$ und $\Delta E_S^{(2)}$. Für Pt/Pt(111) findet man unter sauberen Epitaxiebedingungen experimentell wie theoretisch Werte von $\Delta E_S(A) \approx 0.08$ eV und $\Delta E_S(B) \approx 0.2$ eV [49–51], also ein Faktor 2.5 Unterschied. Zusätzlich zu den verschiedenen Barrieren für A- und B-Stufen existiert für Pt/Ru(0001) auch eine unterschiedliche Barrierenenergie für glatte und rauhe Stufenkanten, wie sich bereits an den getemperten Schichten in Abb. 3.15 (Abschnitt 3.3.4) angedeutet hat.

Adatome der zweiten Lage können zum einen durch Sprünge über die Inselränder auf die Terrasse gelangen, zum anderen aber auch durch einen Austauschprozeß. Im diesem Fall befindet sich das Adatom der zweiten Lage im letzten Potentialminimum in unmittelbarer Nähe zum Inselrand. Hierbei übt dieses eine repulsive Kraft auf das Randatom der ersten Lage aus, das dabei nach außen gedrückt wird. Im nächsten Schritt nimmt das Atom der zweiten Lage den Platz des Randatoms der ersten Lage ein, das ursprüngliche Randatom rückt weiter nach außen und verbleibt erneut als Randatom. Experimentelle Nachweise für diesen Prozeß finden sich bei W/Ir(111) [86] sowie Co/Pt(111) [52], theoretische Rechnungen stützen diese Beobachtungen [51]. Die Auswärtsrelaxation von Randatomen dürfte für kompakte In-

seln mit glatten Rändern (7-fache Koordination) und einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung zwischen Rand- und Inselatomen energetisch ungünstiger sein als für rauhe Stufen (5-fache Koordination) mit vielen Ecken und Knicken.

Der step-down Prozeß kann außerdem durch geeignete Adsorbate beeinflusst werden. Experimente zu Pt/Pt(111) zeigen deutlich, daß geringe Mengen an CO im Hintergrunddruck der Kammer die E_S -Barriere erhöhen [49]. Dabei dekorieren die CO-Moleküle die Stufenkanten. Unter sauberen Wachstumsbedingungen ergibt sich eine deutlich unterschiedliche Schichtenmorphologie.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß bei fcc (111)-Oberflächen die Besetzung von zweidimensionalen Oberflächenzuständen Einfluß auf die E_S -Barriere hat. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Besetzungszahl dieser Zustände von der Inselgröße sowie von adsorbierten Teilchen, wobei eine geringe Besetzungszahl mit einer niedrigen E_S -Barriere korreliert ist und so den Interlayer Massentransport begünstigt [87].

Das Multilagenwachstum ist im Besonderen in Anwendungen als elektronisches Bauteil von bedeutender Relevanz. So bestehen z.B. herkömmliche Halbleiter-Laser im sichtbaren roten Frequenzbereich aus AlAs/GaAs Übergittern, wobei die einzelnen Potentialtöpfe typischerweise einige hundert Ångström dick sind (je nach geforderter Wellenlänge). Bilden sich durch die Epitaxie Versetzungen, so tragen diese wesentlich zur nichtstrahlenden Rekombination der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) bei, was eine mindere Qualität des Bauteils zur Folge hat. Für halbleitende Materialien läßt sich die maximale Dicke der einzelnen Potentialtöpfe ohne Bildung von Versetzungen abschätzen [88, 89]. Die Übertragung dieser Gleichungen auf bimetallische Lagen gelingt jedoch nicht, da in die Gleichungen Eigenschaften der Volumenmaterialien eingehen, hier jedoch Eigenschaften der Oberflächen (Substrat und Admetallschicht) dominieren. So zeigen Oberflächen von Übergangsmetallen die Tendenz sich zu kontrahieren, was in obigen Gleichungen nicht berücksichtigt wird.

Für Anwendungen ist auch von Interesse, ob die ersten Lagen pseudomorph aufwachsen oder inkommensurate Überstrukturen (Moiré-Muster) bilden und ab wann es zur Relaxation auf die Gitterkonstante der Adschicht ggf. mit der Bildung von Versetzungen kommt. Die Pseudomorphie wird in der Literatur oft proklamiert, jedoch selten eindeutig gezeigt. Im hier untersuchten System weisen Pt und Ru nur einen geringen Unterschied in der Gitterkonstante auf, der mit STM-Messungen nur schwer nachgewiesen werden kann. Die Gitterfehlانpassung für Pt/Ru(0001) beträgt etwa 2.5%. Bei einem lateralen Auflösungsvermögen von ~ 1 Å wären im selben STM-

Bild Bereiche von Pt und Ru mit etwa 50 atomar aufgelösten Gitterplätzen notwendig (z.B. Pt-Saum an Ru-Stufenkante).

4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit dem Wachstum von Pt auf Ru(0001) im Bereich von $1 \text{ ML} < \Theta_{Pt} \lesssim 10 \text{ ML}$. Wachstumstemperaturen von $T_G = 300 \text{ K}$ und 600 K wurden gewählt, um einerseits Nukleation auf den ersten, lateral komprimierten Pt-Lagen zu untersuchen und andererseits, um die Morphologie der Multilagen zu studieren. Bedeckungen mit $\Theta_{Pt} > 10 \text{ ML}$ wurden nicht untersucht, um Probleme mit Verunreinigungen des Ru-Kristalls mit Pt durch den Sputterprozeß zu vermeiden.

4.2.1 Multilagenwachstum bei Raumtemperatur

Ab einer Bedeckung von $\Theta_{Pt} \approx 0.6 \text{ ML}$ beginnt bei Raumtemperatur-Epitaxie und $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ Nukleation in der zweiten Lage einzusetzen. Von Interesse ist daher die Morphologie der Pt-Schichten bei zunehmender Bedeckung.

Abbildung 4.2 zeigt STM-Bilder für $\Theta_{Pt} = 1.2 \text{ ML}$ (A) und $\Theta_{Pt} = 2.4 \text{ ML}$ (B) bei Raumtemperatur und $R = 3 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$). Die von links unten nach rechts oben verlaufenden Terrassen in (A) sind mit Pt bedeckt. Die ursprünglich dendritischen Pt-Inseln zeigen in diesem Ausschnitt scheinbar Koaleszenz der ersten Lage. Detailaufnahmen belegen jedoch, daß weiterhin Grenzlinien zwischen hcp und fcc Inseln existieren (siehe Abschnitt 3.3.2). Die Inselränder sind atomar rau. Einzelne, dunkle Bereiche auf den Terrassen sind der Ru(0001)-Oberfläche zuzuordnen. Die Inseln in der zweiten Lage weisen wie in Abb. 3.4 (e) eine kompakte Morphologie auf und befinden sich überwiegend in der Mitte der darunterliegenden Insel. Stufenkanten auf der Ru(0001)-Oberfläche und vermutlich ebenso die Pt-Inseln besitzen in der Nähe ihrer Ränder eine komprimierte Gitterkonstante [90]. Damit ist in diesem Bereich zum einen die Diffusionskonstante hoch und zum anderen die Bindung an die darunterliegenden (Insel-) Atome schwächer. Beide Effekte führen dort auf eine geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Adatome, so daß die Nukleation auf den Bereich der Inselmitte beschränkt bleibt. Teilweise findet jedoch auch Nukleation und Inselwachstum an den Grenzen zwischen den beiden Inseltypen statt.

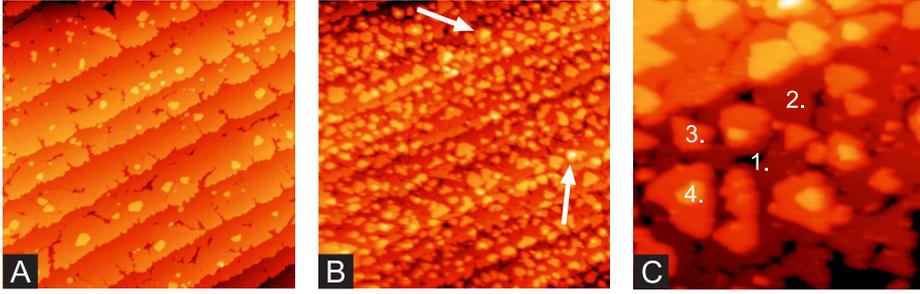


Abbildung 4.2: Wachstum von $\Theta_{Pt} > 1$ ML bei Raumtemperatur mit $R = 3 \times 10^{-4}$ ML/s. (A) $\Theta_{Pt} = 1.2$ ML bei $T_G = 298$ K ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$), (B) $\Theta_{Pt} = 2.4$ ML bei $T_G = 293$ K ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$). (C) $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ großer Ausschnitt aus (B). Die unterschiedlichen Lagen sind mit den jeweiligen Nummern indiziert.

Aufgrund des Fehlens von dreidimensionalem Wachstum und der nahezu mit Pt gefüllten Ru(0001)-Oberfläche kann auf einen effektiven Inter-Lagen Massentransport geschlossen werden. Die Überwindung der E_S -Barriere durch Pt-Atome dürfte auf die atomar rauhen Inselränder und die wegen der komprimierten Schicht erhöhte Versuchsfrequenz ν (attempt frequency) zurückzuführen sein. Auch für 1.1 ML Au/Ru(0001) findet man eine nahezu komplette erste Monolage [76].

Für $\Theta_{Pt} = 2.4$ ML ist die Inseldichte gegenüber $\Theta_{Pt} = 1.2$ ML stark erhöht (B), die Größenverteilung der Inseln ist inhomogen. Eine gleichmäßige Verteilung der Inseln auf den Terrassen mit einem festen mittleren Abstand wird nicht beobachtet. Einzelne Inseln weisen bereits erneute Nukleation in der darüberliegenden Lage auf (Pfeile). Um eine solche Verteilung zu beschreiben, wurde in Ref. [91] für Pt/Pt(111) bei $T_G = 440$ K eine charakteristische Längenskala λ eingeführt. Dabei zeigt die erste Lage aufgrund einer geringeren E_S -Barriere Koaleszenz. Für höhere Bedeckungen ist der Inter-Lagen Transport aufgrund der bedeckungsabhängigen E_S -Barriere reduziert und führt somit zu dreidimensionalem Wachstum. Die Detailaufnahme in (C) mit der inhomogenen Verteilung der Inseln verdeutlicht das Fehlen einer charakteristischen Länge λ zwischen den Inseln der dritten und vierten Lage. Da für $\Theta_{Pt} = 2.4$ ML die deutlich ausgebildeten Inseln der mittleren Terrasse für eine Bedeckung von 1 ML nicht ausreichen, erfolgt die Zuordnung gemäß der angegebenen Lagenummerierung: die dunklen Bereiche sind der ersten Lage Pt zuzuordnen und weitere Inseln werden bis zur vierten Lage beobachtet. Im Gegensatz zu Pt/Pt(111) unter den in Ref. [91] gegebenen Wachstumsparametern zeigt hier auch die zweite Lage Pt/Ru(0001) Koaleszenz. Wenn es für Pt/Ru(0001) unter den hier verwendeten Wach-

stumsparametern überhaupt zu einer Ausbildung einer charakteristischen Längenskala λ für die Inselabstände kommt, so findet diese erst ab einer noch höheren Bedeckung $\Theta_{Pt} > 3$ ML statt. Berücksichtigt man die höhere Diffusionslänge auf den lateral komprimierten, aber pseudomorphen Lagen sowie eine mit steigender Bedeckung schwächer werdende Wechselwirkung mit dem Ru-Substrat [83], so erscheint die Koaleszenz der zweiten Lage und das bisherige Fehlen von λ plausibel. Man kann jedoch für höhere Bedeckungen das Auftreten von λ erwarten, wenn sich das Wachstum dem des homoepitaktischen Systems Pt/Pt(111) annähert.

Weiter untersucht wurden die Veränderungen in der Morphologie dieser Schichten beim Tempern auf $T_A \rightarrow 600$ K und 800 K. Im Submonolagenbereich konnten abhängig von der Bedeckung drei Bereiche identifiziert werden (Abschnitt 3.3.4). Tempern der Schicht mit $\Theta_{Pt} = 1.2$ ML sollte sich demnach ähnlich verhalten wie die Schicht mit $\Theta_{Pt} = 0.9$ ML in Spalte (C) in Abb. 3.15. Tatsächlich findet sich die Übereinstimmung, wie sie die oberste Zeile in Abb. 4.3 belegt. Die STM-Bilder (A), (B) und (C) geben den Verlauf der Schicht beim Tempern wieder. (A) zeigt nochmal die Schicht mit $\Theta_{Pt} = 1.2$ ML, wie sie in der Epitaxie bei Raumtemperatur entstanden ist. Für $T_A \rightarrow 600$ K (Heizen von Raumtemperatur auf 600 K in etwa 3 min und weitere ~ 2 min bei 600 K) nehmen die Inseln der zweiten Lage (B) wiederum hexagonale Formen mit etwa gleich langen A- und B-Inselkanten an, wobei die Vacancies der ersten Lage Pt inhomogen und überwiegend längliche Formen aufweisen. Die Dauer des Temper-Prozesses reicht offensichtlich für diese nicht aus, um hexagonale Gleichgewichtsformen auszubilden. Das Inset in (B) stammt aus einem Bereich der ersten Pt-Lage ohne Vacancies und zeigt atomar aufgelöst ($30 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$) die hexagonal dicht gepackte Anordnung der Pt-Atome in der ersten Lage auf Ru(0001) über mehr als zehn Gitterkonstanten. Weiteres Heizen $T_A \rightarrow 800$ K (C) führt zum Verschwinden der Inseln der zweiten Lage sowie zu einer glatten, fast komplett geschlossenen ersten Lage. Die restlichen 0.2 ML Pt sind an den Stufenkanten kondensiert. Einzelne nicht hexagonale Vacancies verbleiben in der ersten Pt-Lage.

Abbildung 4.3 (D) zeigt den $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt der Morphologie von $\Theta_{Pt} = 2.4$ ML bei $T_G = 293$ K. Die ersten beiden Lagen sind nahezu geschlossen, 0.4 ML befinden sich in der dritten, teilweise vierten Lage, wobei diese Inseln kompakte, meist dreieckige Formen aufweisen. Bild (E) zeigt die 2.4 ML dicke Pt-Schicht ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$) nach Heizen auf $T_A \rightarrow 600$ K. Vacancies und Inseln nehmen hexagonale Formen an, deutlich zu sehen sind auch Doppellagen-Inseln, deren Flächen teilweise komplett mit einer oberen Lage aufgefüllt sind. Die Ziffern geben wieder-

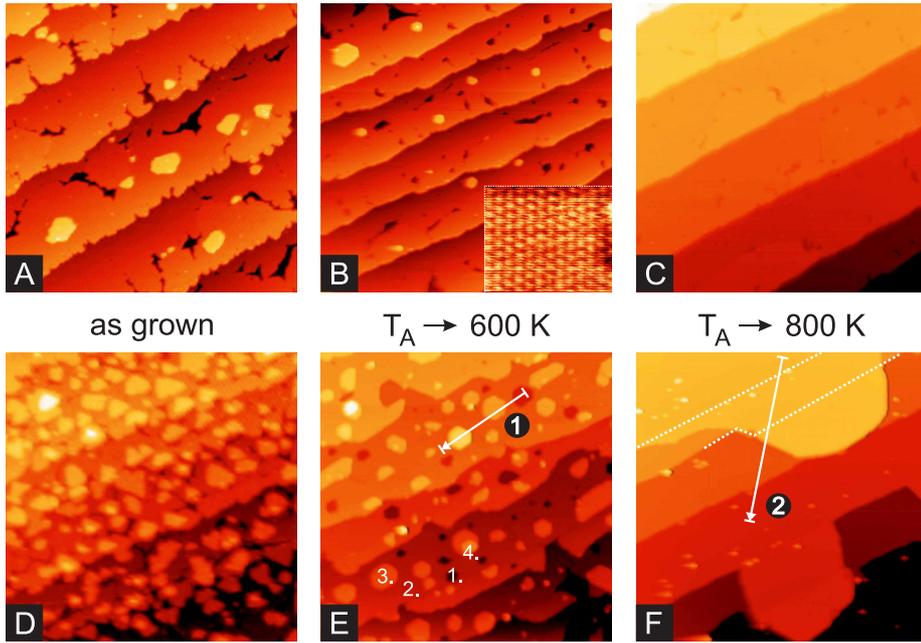


Abbildung 4.3: Morphologieänderung von Pt-Schichten mit $\Theta_{Pt} > 1$ ML und $T_G \approx 300$ ML durch nachträgliches Heizen ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$). $\Theta_{Pt} = 1.2$ ML (A) und $\Theta_{Pt} = 2.4$ ML (D) nach Epitaxie bei Raumtemperatur und $R = 3 \times 10^{-4}$ ML/s. (B) und (E): Tempern der Schicht (A) bzw. (D) auf $T_A \rightarrow 600$ K. (C) und (F): Tempern der Schicht (B) bzw. (E) auf $T_A \rightarrow 800$ K. Inset in (B): $30 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ mit hexagonaler Anordnung der Pt-Atome in der ersten Monolage. Ziffern und Linien siehe Text.

um die Zuordnung zu den einzelnen Lagen an. Die Pfeillinie (1) gibt die Lage und Richtung des Höhenprofils in Abb. 4.4 (1) an, Startpunkt ist eine monoatomare Vertiefung in der zweiten Lage. Die Gemeinsamkeiten mit Schichten für $\Theta_{Pt} < 2$ ML enden jedoch mit dem Tempern auf $T_A \rightarrow 800$ K (F). An den Stufenkanten bilden sich weite Bereiche dreidimensionaler Pt-Cluster, die zwei Lagen dick sind und sich vermutlich auf einer Pt Bilage auftürmen. Der obere Pt-Cluster reicht dabei über eine schmale Terrasse hinaus. Der ursprüngliche Verlauf der beiden Stufenkanten ist durch die gestrichelte weiße Linie angedeutet. Die Linie (2) kennzeichnet den Verlauf des Höhenprofils.

Die hier gezeigte Veränderung der Schichtmorphologie hat eine Analogie im bimetallic System von Au/Ru(0001). Au-Schichten bis ~ 2 ML Dicke sind zunächst rau und bilden durch Tempern auf $T_A \rightarrow 500$ K und 800 K schließlich glatte Lagen. Für $\Theta_{Au} > 2$ ML findet man aufgrund von Koaleszenz bei $T_G \approx 300$ K zuerst glatte Schichten, nach dem Tempern auf $T_A \rightarrow 500$ K jedoch dreidimensionale Inselbildung [76]. Gold-Atome vollfüh-

ren hierbei eine ‐Aufwärtsbewegung‐ von unteren Lagen in obere, d.h. sieverstarken die dreidimensionale Morphologie der Schicht durch Besetzung der obersten Inselflächen. Thermodynamisch folgt Au/Ru(0001) dabei dem Stranski-Krastanov Modus, da die Inselturme auf zwei glatten Lagen Au auf Ru(0001) entstehen und die Bilage daher den wetting layer darstellt.

Auch für Pt/Ru(0001)-Schichten wird dieses Verhalten beobachtet. Während für $\Theta_{Pt} < 2$ ML die Schicht nach dem Tempern glatt und nahezu geschlossen vorliegt, ist die Morphologie der Pt-Schichten für $\Theta_{Pt} > 2$ ML nach dem Heizen geprägt durch mehrlagige Pt-Inseln. Für die Entstehung der Doppellagen-Inseln sind zwei Prozesse möglich. Einmal eine Aufwärtsbewegung von Pt-Atomen aus der unteren in die obere Insel-Lage, die sie dann komplettieren. Wahrscheinlicher ist jedoch der Prozeß, daß diejenigen Pt-Atome einer Insel, die nicht von Pt-Atomen in der zweiten Lage bedeckt sind, sich beim Tempern leichter ablösen und wegdiffundieren, so daß die vollständig bedeckte Doppellagen-Insel übrig bleibt. Aus DFT-Rechnungen ist bekannt, daß die oberste Lage Pt lateral komprimiert ist [12]. Die nachfolgende zweite Lage Pt wird vermutlich die laterale Kompression der ersten leicht reduzieren, um sich der Gitterkonstante von Pt(111) etwas anzunähern. Dadurch könnte auch eine Stabilisierung der ersten Lage erfolgen. Existieren nun auf der Pt-Insel Bereiche mit Pt in der zweiten Lage, so finden sich in der Insel der ersten Lage Bereiche mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten: zum einen die unbedeckten, lateral stärker komprimierten Randbereiche und zum anderen die höher koordinierten Bereiche mit Pt in der zweiten Lage. Beim Tempern auf 600 K besteht nun die Möglichkeit, daß sich die Randatome leichter ablösen. Vergleicht man die Oberflächendichte und die Größe von Zweite-Lage Inseln vor und nach dem etwa drei Minuten andauernden Tempern auf 600 K, so stellt man kaum Unterschiede fest, was als Indiz für den oben diskutierten Prozeß gelten könnte. Andernfalls würde eine Zunahme der Inselgröße oder der Doppellagen-Inselndichte auf die Neubildung von Inseln und damit auf eine Aufwärtsbewegung von Pt-Atomen hindeuten; die Möglichkeit einer Abnahme der Inselndichte und -größe besteht jedoch weiterhin durch länger andauerndes Tempern oder durch höhere Temperaturen T_A , wie es für $T_A \rightarrow 800$ K der Fall ist.

Mit steigender Anzahl an Pt-Lagen läßt sich mittels STM desweiteren eine Zunahme des Lagenabstandes messen. Die oberste Ru-Lage weist einen Lagenabstand von (2.09 ± 0.02) A auf [27]. Dieser Wert resultiert aus einer LEED-Analyse und läßt sich als Eichwert für monoatomare Ru-Stufen in STM-Bildern übertragen, was notwendig ist, da Höhenprofile stets eine Überlagerung zwischen realer geometrischer Struktur und elektronischem Einfluß durch die LDOS darstellen.

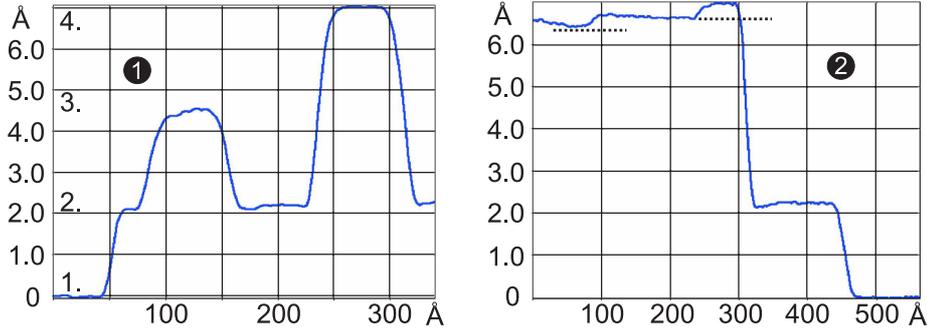


Abbildung 4.4: (1) Höhenprofil ($l_1 = 330 \text{ \AA}$) aus Abb. 4.3 (E) innerhalb einer Terrasse. (2) Höhenprofil ($l_2 = 560 \text{ \AA}$) aus Abb. 4.3 (F) über mehrere Stufenkanten und dreidimensionale Pt-Inseln. Insert: aus (1) errechnete Lagenabstände.

Die Höhenprofile (1) und (2) aus Abb. 4.3 zeigt Abb. 4.4 mit Maßstabsgitter. Der line scan (1) hat eine Länge von $l_1 = 330 \text{ \AA}$. Der Ursprung liegt in einer monoatomar tiefen Vacancy, deren Basis die erste Lage Pt auf Ru(0001) darstellt. Der weitere Verlauf führt über eine monoatomare Insel (entspricht der dritten Lage) sowie über eine Insel aus zwei Atomlagen (entspricht der vierten Lage) und endet auf der Terrasse der zweiten Lage. Bereits hier fällt auf, daß zwischen zweiter und dritter (Bereich 100-200Å) sowie zwischen dritter und vierter (Bereich 200-330Å) Lage ein vergrößerter Lagenabstand von $\sim 2.3 \text{ \AA}$ bzw. für eine Doppellage von $\sim 4.8 \text{ \AA}$ auftritt, der den Wert von 2.1 \AA für monoatomare Pt-Stufen auf Ru(0001) überschreitet. Die Werte lassen sich aufgrund der erforderlichen Ebenenkorrektur auf $\pm 0.1 \text{ \AA}$ genau angeben, so daß die Abweichungen als signifikant gelten können. Aus dem Profil (1) kann der jeweilige Lagenabstand extrahiert werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.1 zu sehen. Die Tendenz, die sich daran ablesen läßt, ist eine Zunahme des Lagenabstandes von etwa 0.1 \AA pro Pt-Lage, für die vierte Lage evtl. sogar 0.2 \AA . Dieser Wert läßt sich zusätzlich an den Plateaus zwischen 0-300 Å im line scan (2) der Länge $l_2 = 560 \text{ \AA}$ über mehrere Stufenkanten ablesen: zwischen 0-90 Å handelt es sich um 2 ML Pt auf Ru(0001), zwischen 100-240 Å um 3 ML und für 250-300 Å um 4 ML Pt. D.h. der gemessene Höhenunterschied $\Delta z \approx 0.2 \text{ \AA}$ zwischen den Plateaus

Pt-Inselhöhe	1. → 2. Lage	2. → 3. Lage	3. → 4. Lage
2.1 Å (hcp)/ 2.3 Å (fcc)	2.2 Å	2.3 Å	2.5 Å

Tabelle 4.1: Aus dem Höhenprofil (1) in Abb. 4.4 errechnete Lagenabstände von nPt/Ru(0001).

bei 200 Å und dem bei 280 Å spiegelt gerade den Unterschied im Lagenabstand zwischen dritter und vierter Lage wieder und deckt sich mit dem in (1) errechneten Wert sehr gut. Die Ergebnisse der Lagenabstände liegen weiterhin etwas über dem Wert von Pt(111) von 2.26 Å [92].

Aus den DFT-Rechnung ist weiter bekannt, daß sich der Lagenabstand der ersten Pt-Lage auf Ru(0001) bei Adsorption einer weiteren Pt-Lage von 2.31 Å auf 2.25 Å reduziert und danach für weitere Pt-Lagen bei 2.28 Å einen konstanten Wert annimmt [12]. Die Abstände der Lagen für $n > 2$ nehmen einen konstanten Wert von 2.40 Å an. Die in den STM-Messungen gefundenen Werte zeigen somit zumindest für den Lagenabstand der höheren Pt-Lagen innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung, Abweichungen bestehen für die erste und zweite Lage Pt auf Ru(0001). Unterschiede zu den DFT-Rechnungen bestehen auch zwischen Pt-Inseln auf hcp und fcc Plätzen, für die sich mit ~ 0.02 Å ein deutlich kleinerer Wert errechnet als aus den STM-Bildern ermittelt [63].

In Abschnitt 3.3.2 wurde gezeigt, daß zwischen Inseln auf hcp und fcc Plätzen ein Unterschied von ~ 0.17 Å in STM-Bildern gemessen wird. Die Epitaxie zu den Schichten in Abb. 4.3 erfolgte bei Raumtemperatur, so daß sowohl hcp als auch fcc Plätze besetzt sind. Durch Umordnungsprozesse beim Tempern auf 800 K dürften in Abb. 4.3 (F) die Pt-Atome jedoch vollständig an Stufenkanten kondensiert sein und damit hcp Plätze besetzen. Somit sollte der Unterschied von ~ 0.2 Å auch nicht mehr auf unterschiedliche Nukleationsplätze zurückzuführen sein. Zusätzlich könnte der Wert von ~ 0.2 Å aber durch die schwächer werdende elektronische Wechselwirkung mit dem Ru-Substrat mit steigender Lagenzahl derart beeinflusst werden, daß die LDOS am Fermi-niveau ϵ_F zunimmt [83].

4.2.2 Multilagenwachstum bei 600 K

Im folgenden Abschnitt werden Pt Multilagen mit hohen Wachstumstemperaturen ($T_G \approx 600$ K) untersucht. Im Vergleich zu $T_G \approx 300$ K wird versucht, glatte Schichten durch den step-flow Modus zu erzielen, wodurch Stapelfehler der ersten Lage vermieden werden sollen.

In Abb. 4.5 (A) ist im STM-Bild mehr als eine Monolage Pt ($\Theta_{Pt} = 1.4$ ML) zu sehen, die bei $T_G = 599$ K und einer Rate von $R = 3.5 \times 10^{-4}$ ML/s aufgewachsen wurde. Aufgrund des step-flow Modus' sind selbst auf großen Terrassen keine Inseln zu finden, einzig die mit der Stufenkante verbundene dreiecksförmige Insel könnte im frühen Stadium des Wachstums als separate Insel auf der Terrasse existiert haben. Die Stufenkanten sind atomar glatt. Im gesamten Bildausschnitt von $2000 \text{ Å} \times 2000 \text{ Å}$ sind keine

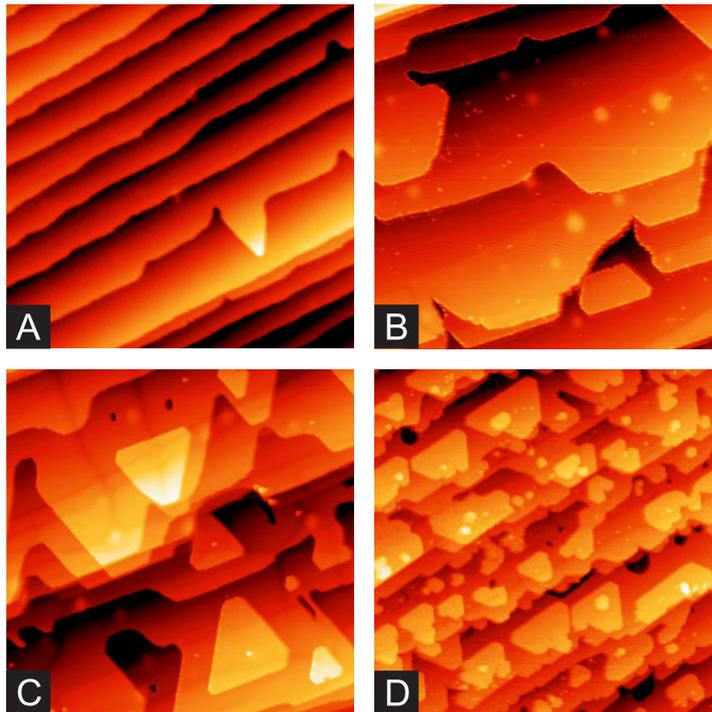


Abbildung 4.5: Morphologie zunehmend dickerer Pt-Schichten auf Ru(0001) für $\Theta_{Pt} > 1$ ML bei $T_G \approx 600$ K. Bildgröße jeweils $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$. (A) $\Theta_{Pt} = 1.4$ ML bei $R = 3.5 \times 10^{-4}$ ML/s und $T_G = 599$ K. (B) $\Theta_{Pt} = 4$ ML bei $R = 5.3 \times 10^{-4}$ ML/s und $T_G = 556$ K. (C) Insgesamt 8 ML Pt/Ru(0001), da zusätzlich 4 ML bei $R = 1 \times 10^{-3}$ ML/s und $T_G = 585$ K auf Schicht in (B) deponiert wurden. (D) $\Theta_{Pt} \approx 10$ ML bei $R = 1.8 \times 10^{-3}$ ML/s und $T_G = 587$ K.

langreichweitigen Überstrukturen zu messen, die auf inkommensurables und somit nicht pseudomorphes Lagenwachstum hinweisen. Derartige Moiré-Muster finden sich z.B. für Ni/Ru(0001) ab 3 ML [75] oder Cu/Ru(0001) [93] mit einer Periodizität von typischerweise 30-50 \AA . Desweiteren sind keine charakteristischen Strukturen in der Pt/Ru(0001) Monolage zu erkennen, die sonstigen Relaxationprozessen wie z.B. die Herringbone-Struktur bei Au(111) [94] oder Versetzungslinien (U-Versetzungen) [95] zuzuordnen wären. Für Bild (B) wurde eine neue Schicht aus $\Theta_{Pt} = 4$ ML präpariert, mit $T_G = 586$ K und $R = 5.3 \times 10^{-4}$ ML/s. Wegen der höheren Bedeckung sind die ursprünglichen Ru-Terrassen und Stufenkanten nurmehr schwer zu erkennen und teilweise von weiten Pt-Flächen überdeckt. Auch hier treten Pt-Bereiche auf, die zwei Lagen hohe und atomar glatte Stufenkanten besitzen (unten Mitte). Auch für 4 ML Pt/Ru(0001) können in weiteren STM-Bildern (hier nicht gezeigt) keine Überstrukturen oder Versetzungsli-

nien gefunden werden.¹

Auf die Schicht in Bild (B) werden weitere 4 ML epitaktisch bei $T_G = 585$ K und $R = 1 \times 10^{-3}$ ML/s abgeschieden, so daß 8 ML Pt/Ru(0001) entstehen. Das Resultat ist in Bild (C) zu sehen: ursprüngliche Terrassen werden durch weite Pt-Bereiche überdeckt und sind durch leichte Kontraständerung zu identifizieren. Die mit Pt bedeckten Terrassen sind jedoch weiterhin ähnlich den ursprünglichen Ru-Terrassen. Auf den Pt-Bereichen mit atomar glatten Stufen wachsen wiederum Pt-Inseln, deren Formen aus gekappten Dreiecken bestehen. Dies deutet darauf hin, daß ein spezieller Stufentyp energetisch bevorzugt sein muß. Für Pt/Pt(111) kann in einer sorgfältigen Analyse gezeigt werden, daß es sich bei den kürzeren Kanten um A-Stufen und für die längeren um B-Stufen handelt [82]. Wie aus Ref. [83] hervorgeht, nähert sich das Verhalten von 8 ML Pt/Ru(0001) dem vom Pt(111) an, so daß man die Zuordnung des Stufentyps übertragen kann. Bei genauer Betrachtung von (C) fällt gegenüber Bild (B) mit 4 ML auf, daß dunkel erscheinende Linien über Terrassen und auch über Stufenkanten hinweg verlaufen. Diese quasi-periodischen Vertiefungen werden als Versetzungsnetzwerk interpretiert, auf das nachfolgend noch näher eingegangen wird. Eine neue Schichtpräparation von ~ 10 ML Pt/Ru(0001) erfolgte für Bild (D), wobei $T_G = 587$ K und $R = 1.8 \times 10^{-3}$ ML/s betragen. Aufgrund der gegenüber Bild (B) und (C) deutlich höheren Rate R (Faktor 2-3) ist die Inseldichte erhöht. Es zeigen sich jedoch erneut dreieckige Inselformen mit kurzen und langen atomar glatten Stufenkanten. Auch in (D) treten Versetzungslinien auf (jedoch nur ansatzweise zu erkennen).

Bei Schichten mit $T_G \approx 600$ K treten bei Bedeckung zwischen 4 ML und 8 ML Versetzungen auf. Abbildung 4.6 (A) zeigt eine aus 8 ML bestehende Pt-Schicht mit $T_G = 585$ K. Aufgrund des Kontrastes sind im oberen Drittel des Bildes die dunklen, quasi-periodischen Versetzungslinien zu erkennen. Diese ziehen sich wiederum über den gesamten Bildbereich und verlaufen sowohl innerhalb von Terrassen als auch über Stufenkanten hinweg auf benachbarte Terrassen. Das STM-Bild (B) zeigt den $1400 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt aus (A), oben, wobei zur Verdeutlichung der Versetzungslinien der Kontrast angepaßt wurde. Die Versetzungslinien umschließen offensichtlich Pt-Bereiche, deren Oberfläche selbst weiterhin atomar glatt bleibt. Das Höhenprofil der Länge $l = 1100 \text{ \AA}$ entlang der weißen Linie in (B) verdeutlicht die Vertiefungen von etwa 0.4 \AA , die die Versetzungslinien in

¹Bei den hellen Flecken handelt es sich wiederum um Ar-Blasen [55] (siehe auch Abschnitt 3.3.2, Bildbeschreibung zu Abb. 3.7 (a)). Ar-Ionen wurden beim Sputtern in die Ru-Oberfläche implantiert, bilden dort eine Kavität und wurden bei der Pt-Epitaxie durch Pt-Schichten überwachsen.

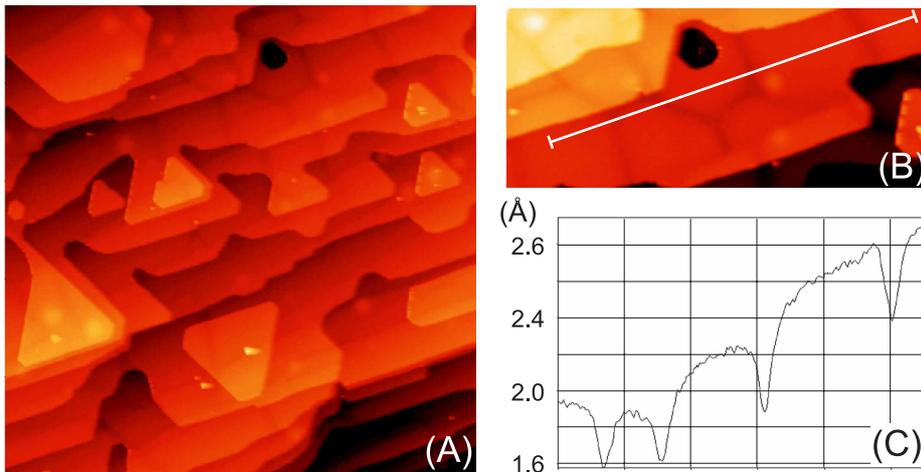


Abbildung 4.6: Relaxation einer etwa 8 ML dicken Pt-Schicht auf Ru(0001). (A) zeigt einen $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt, in dem über den gesamten Bereich dunkle Linien über mehrere Stufenkanten und Terrassen laufen. (B) Ausschnitt ($1400 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA}$) aus (A) oben, mit erhöhtem Kontrast. Die weiße Linie gibt die Lage und Länge ($l = 1100 \text{ \AA}$) des Höhenprofils in (C) an.

STM-Bildern hinterlassen. Der Anstieg des line scans von 0.4 \AA auf 1.2 \AA resultiert aus einer Ebenenkorrektur des STM-Bildes, hat aber sonst keine weiteren Auswirkungen auf die Versetzungslinien. Die Breiten der Linien belaufen sich auf etwa $20\text{-}30 \text{ \AA}$. Zwischen den größeren, von Versetzungslinien umgebenen Pt-Bereichen, finden sich zwar immer wieder kleinere Bereiche, dennoch ermittelt man eine Periodizität von etwa $\Delta l = 250 \text{ \AA}$.

Zum Vergleich der Pt-Schichten zwischen 4 ML und 8 ML sind in Abb. 4.7 die entsprechenden STM-Bilder zusammen mit ihren Höhenprofilen gegenübergestellt. Bei 8 ML (B) erkennt man eindeutig das Versetzungsnetzwerk mit seinen dunkler erscheinenden quasiperiodischen Vertiefungen. Man beachte, daß die STM-Bilder mit Versetzungslinien jeweils von unterschiedlichen Positionen auf der Probenoberfläche stammen und somit keinen lokalen Effekt reflektieren. Die Pt-Schicht ist bei dieser Dicke bisher nicht vollständig relaxiert; gemäß den Abständen der Versetzungslinien von $\Delta l \approx 250 \text{ \AA}$ kann geschlossen werden, daß die Gitterverspannung bei 8 ML aufgrund der Gitterfehlانpassung von 2.5% nur zu etwa 40% abgebaut wird, d.h. das Pt-Gitter ist weiterhin um 1.5% komprimiert und die Verspannung baut sich nur allmählich ab. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit Messungen zur Adsorptionsenergie des Sondenmoleküls CO für Pt-Schichten auf Ru(0001) mit $n \geq 4 \text{ ML}$ [83]. Die 4 ML dicke Schicht hingegen (A) ist komplett frei von Versetzungen oder sonstigen Strukturen, die

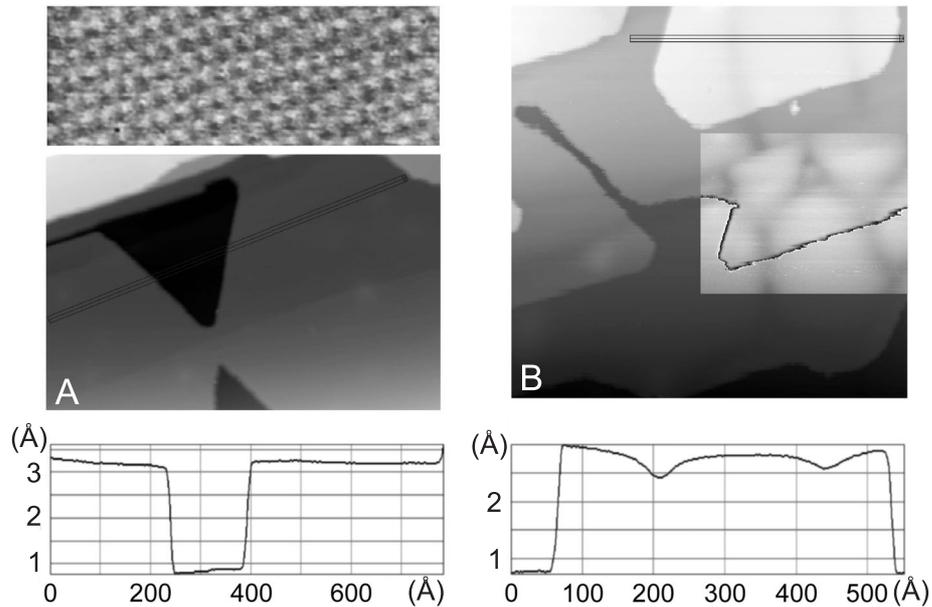


Abbildung 4.7: STM-Bilder bimetallischer Pt/Ru(0001)-Schichten bei $T_G = 600$ K und $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s. (A) Topographie ($800 \text{ \AA} \times 530 \text{ \AA}$) und Höhenprofil ($l = 780 \text{ \AA}$) einer 4 ML dicken Pt-Schicht; zusätzlich ist ein vergrößerter Bereich ($50 \text{ \AA} \times 17 \text{ \AA}$) mit dem hexagonalen Gitter der pseudomorphen Pt-Lage zu sehen. (B) Topographie ($800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$) und Höhenprofil ($l = 550 \text{ \AA}$) einer 8 ML dicken Pt-Schicht. Deutlich zu erkennen sind Versetzungslinien, die sich gebildet haben, bei 4 ML jedoch noch nicht vorhanden waren. Der Kontrast innerhalb des rechteckigen Bereichs ($420 \text{ \AA} \times 330 \text{ \AA}$) wurde erhöht, um die Versetzungslinien besser sichtbar zu machen.

bei Oberflächenmodifikationen im Zusammenhang mit Spannungsrelaxationen auftreten sollten (z.B. Inselbildung im Stranski-Krastanov Modus). Die beiden line scans ergeben ebenfalls klar, daß die Pt-Oberfläche sehr glatt aufwächst und nur bei den Versetzungen Vertiefungen entstehen. Atomar aufgelöste STM-Bilder (hier $50 \text{ \AA} \times 17 \text{ \AA}$) der Pt-Bereiche mit der gut erkennbaren hexagonalen Struktur der Pt-Schicht unterstreichen das Fehlen von Versetzungen, so daß man schließen kann, daß Pt zumindest bis zur vierten Lage pseudomorph auf Ru(0001) aufwächst. Für $n > 4$ ML baut sich die Gitterverspannung zunehmend durch Bildung von weitreichenden Versetzungen ab.

Aus den DFT-Rechnungen zu n Pt/Ru(0001) ($n \leq 5$) geht weiter hervor, daß die oberste Pt-Lage lateral komprimiert im Vergleich zur unkomprimierten Gitterkonstante von Pt(111) stets energetisch günstiger ist. Die laterale Kompression wird hingegen bis zu einer Filmdicke von fünf Lagen

durch eine Zunahme des vertikalen Inter-Lagenabstandes von 2.30 Å auf 2.41 Å kompensiert [12]. Möglicherweise führt die laterale Kompression für Pt/Ru(0001) zu einer Stabilisierung der Pt-Schicht und somit zur beobachteten Pseudomorphie bis mindestens zur vierten Lage. Hingegen bilden Materialsysteme auf Ru(0001) mit negativer Fehlanpassung (Al, Ni, Cu) im Vergleich zu Pt/Ru(0001) bereits bei wesentlich geringerer Bedeckung Überstrukturen bzw. Versetzungen aus. Ursache hierfür könnte sein, daß durch die zusätzliche laterale Kompression der obersten Adsicht die ohnehin kleinere Gitterkonstante dieser Systeme soweit komprimiert wird, daß die Relaxationsprozesse bereits viel früher energetisch günstiger werden.

Man beachte, daß die Beobachtung von Versetzungslinien sowohl auf einem geometrischen als auch auf einem zusätzlich überlagerten elektronischen Effekt beruhen kann. Der geometrische Effekt entsteht durch die Fehlanordnung von Atomen auf ihren entsprechenden Gitterplätzen. Bei der Betrachtung der Versetzungslinien als elektronischen Effekt führt man diese auf Interferenzen elektronischer Zustände innerhalb der Pt-Schicht zurück. Die Position der Atome in den Schichten bestimmt hierbei die Phasenlage und somit das Auftreten konstruktiver oder destruktiver Interferenz, die den geometrischen Einfluß verstärken oder ihm entgegenwirken kann. Welcher Effekt die dominante Rolle spielt, hängt vermutlich stark vom untersuchten System ab. Aufgrund eines solchen Kompensationseffektes kann der Nachweis der Pseudomorphie mittels STM erschwert oder gar unmöglich sein. Allerdings erscheint es fraglich, ob bei Raumtemperatur die Phasenkohärenz über mehrere Lagen überhaupt gewährleistet ist.

Das Versetzungsnetzwerk bei 8 ML Pt/Ru(0001) weist jedoch eine sehr massive Korrugation von etwa 0.4 Å auf, was also eher auf eine Verstärkung des geometrischen Effekts durch elektronische Interferenz hindeutet. Daß bei 4 ML Pt der elektronische Effekt den geometrischen gerade vollständig kompensiert, erscheint unwahrscheinlich.

4.2.3 Vergleich von Pt/nPt/Ru(0001) mit Pt/Pt(111)

Aus dem vorangegangenen Abschnitt sowie den experimentellen und theoretischen Befunden in Ref. [83] geht hervor, daß der Einfluß des Ru-Substrats ab 4 ML gegenüber der verbleibenden Gitterverspannung nur noch eine verschwindende, untergeordnete Rolle für die Adsorptionsenergie des CO-Sondenmoleküls spielt. Das Verhalten von E_{ad} für CO auf nPt/Ru(0001) nähert sich dem von Pt(111) an. Somit stellt sich die Frage, inwieweit sich auch die Morphologie und das Wachstum von Pt dem von Pt(111) angeglichen hat.

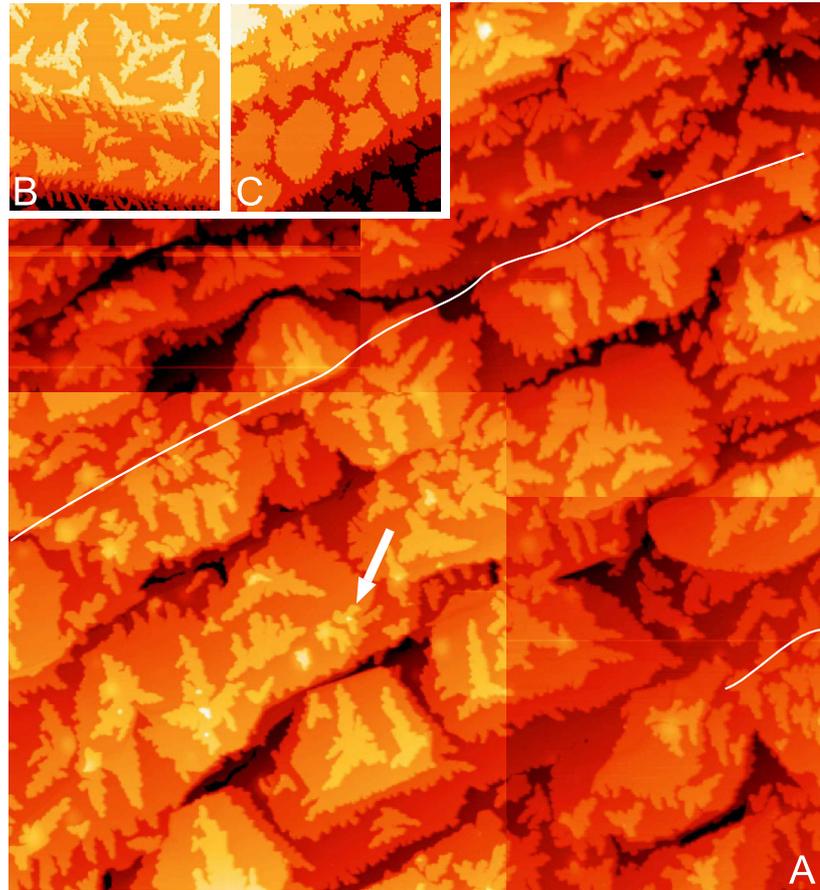


Abbildung 4.8: (A) Zusammengesetzte STM-Bilder zum Wachstum von $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML bei $T_G = 282$ K ($R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s) auf 4 ML Pt/Ru(0001) ($3900 \text{ \AA} \times 4300 \text{ \AA}$). Bis auf wenige Ausnahmen (markiert durch Pfeil und Linien) ist die Orientierung innerhalb der Terrassen auf großen Pt-Inseln identisch. (B) $\Theta_{Pt} = 0.35$ ML auf Ru(0001) und (C) $\Theta_{Pt} = 0.16$ ML auf 1 ML dicke Pt-Inseln auf Ru(0001) bei Raumtemperatur (jeweils $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$). Der Vergleich der STM-Bilder zeigt die Unterschiede im Wachstum durch die Materialverspannung und den Einfluß des Substrates.

Abbildung 4.8 (A) setzt sich aus vier einzelnen STM-Bildern zusammen und vermittelt so einen Überblick über das nachträgliche Wachstum bei $T_G = 282$ K von $\Theta_{Pt} = 0.3$ ML auf nominell 4 ML Pt/Ru(0001), wobei die 4 ML dicke Multilage bei $T_G = 585$ K epitaktisch abgeschieden wurde. Die Rate beträgt für beide Epitaxieschritte $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s. Sowohl auf den großflächigen Pt-Bereichen als auch auf tieferliegenden Terrassen befinden sich gut ausgebildete Pt-Dendrite. Es finden sich keine kompakten Inseln wie in Abb. 3.4 (e). Die Finger an Insel- und teilweise Stufenkanten stammen vom zweiten Epitaxieschritt bei 282 K. Auf den Pt-Bereichen zwi-

schen benachbarten Terrassen wechseln die Pt-Dendrite ihre Orientierung. Innerhalb von Pt-Bereichen existieren nur wenige Ausnahmen für einen Orientierungswechsel, wobei eine davon im Bild durch einen Pfeil markiert ist. Weitere Orientierungswechsel findet man auf Pt-Bereichen, die darunterliegende schmalere Terrassen überdecken. Der Verlauf zweier solcher Stufenkanten von schmalen Terrassen ist durch weiße Linien angedeutet. Die Ursache für diesen Orientierungswechsel ist bislang ungeklärt.

Zum Vergleich mit dem Wachstum auf einer reinen Ru(0001)-Oberfläche dient Bild (B) aus Abb. 3.4 mit $\Theta_{Pt} = 0.35$ ML bei ebenfalls Raumtemperatur und gleicher Rate R . Beide STM-Bilder (sowie (C)) sind in ihrer Längenskala direkt miteinander vergleichbar. In starkem Kontrast steht nun hierzu Bild (C), in dem $\Theta_{Pt} = 0.16$ ML bei Raumtemperatur auf kompakte Pt-Inseln ($\Theta_{Pt}^{(1)} = 0.8$ ML, $T_A \rightarrow 800$ K) deponiert wurde. Die Rate in (C) ist um einen Faktor von 3.6 auf $R = 1.8 \times 10^{-3}$ ML/s gegenüber (A) und (B) erhöht. Dennoch finden sich kaum Inseln in der zweiten Lage.

Die Morphologie von Pt/Ru(0001) wird durch beide Effekte beeinflusst: Wechselwirkung mit dem Ru-Substrat und Gitterverspannung beim pseudomorphen Wachstum. Beide Effekte bewirken, daß trotz der hohen Rate und einer ausreichend ausgedehnten Inselgröße für Zweite-Lage Wachstum mit glatten Inselrändern nur sehr wenig Nukleation in der zweiten Lage beobachtet wird. Die um $\sim 50\%$ geringere Depositionsmenge spielt dabei keine entscheidende Rolle. Die Hälfte der Menge in (A) würde ebenfalls eine Vielzahl von Pt-Inseln produzieren, analog zu 0.15 ML in Abb. 3.4 (A). Für Pt/4Pt/Ru(0001) hingegen gleichen die Dendrite sehr stark denen bei der Epitaxie auf Ru(0001). Ihre mittlere Größe (Armlänge und Durchmesser) ist gegenüber (B) allerdings noch erhöht, was daran liegt, daß für Pt-Adatome auf den Inseln mit atomar glatten Rändern quasi ein Confinement vorliegt, das zwangsläufig zur Kondensation an den Pt-Dendriten führt und zum Anwachsen der Dendrite. Aufgrund des Confinements ist auch die Inseldichte etwas größer. Zusätzlich findet auf den Pt-Dendriten in (A) oftmals weitere Nukleation statt, was bei identischer Inselgröße auf der reinen Ru-Oberfläche nicht beobachtet wird. Für Pt/Pt(111) nimmt die E_S -Barriere mit steigender Anzahl an Insellagen zu [91]. Die Nukleation auf Pt-Dendriten in (A) ist daher ein weiteres Indiz, daß sich bei 4 ML das Wachstum dem von Pt/Pt(111) angenähert hat. Unterschiede, die auf die Gitterverspannung zurückzuführen sein könnten, bestehen in der stark ausgeprägten dendritischen Form gegenüber einer mehr fraktalen Morphologie für Pt/Pt(111) bei Raumtemperatur [53]. Man beachte jedoch, daß in Ref. [53] eine zehnmals höhere Rate von $R = 5 \times 10^{-3}$ ML/s gewählt wurde.

Da sich zwischen den größeren Pt-Bereichen auf tieferliegenden Lagen

bereits Pt-Dendrite gebildet haben, deutet dies daraufhin, daß sich diese nicht auf der zweiten sondern eher auf der dritten Monolage befinden. Bereits hier bewirkt der Spannungsabbau die Formation von Dendriten. Im Umkehrschluß bedeutet dies aber auch, daß die Pt-Bereiche vermutlich die fünfte Lage darstellen. Bei den Dendriten finden sich jedoch noch keine Hinweise auf Versetzungslinien.

Die verbleibende Gitterverspannung in der vierten und fünften Lage hat damit weiterhin Auswirkung auf das Wachstum von Pt. Die charakteristischen Größen wie Wachstumskinetik oder thermodynamische Prozesse gewinnen an Einfluß gegenüber der Gitterverspannung und das Wachstum gleicht sich dem von Pt/Pt(111) hinsichtlich dreidimensionalem Wachstum und Morphologie weiter an.

4.3 Zusammenfassung

Bei der Epitaxie von Pt/Ru(0001) Multilagen bei Raumtemperatur findet man bis etwa 3 ML layer-by-layer Wachstum. Die damit verbundene kleine E_S -Barriere ist auf atomar rauhe Inselränder und eventuell auf einen dadurch begünstigten Austauschprozeß zurückzuführen. Tempern auf 800 K ergibt in Abhängigkeit von der Bedeckung eine unterschiedliche Schichtenmorphologie: Schichten bis etwa 2 ML weisen nach Tempern eine atomar glatte, geschlossene Oberfläche auf, während sich ab ~ 3 ML großflächige doppelagige Inseln auf einer verbleibenden, atomar glatten (Bi-)Lage bilden. Der Lagenabstand nimmt von der zweiten zur vierten Lage auf einen Wert von ~ 2.5 Å kontinuierlich zu, der mit dem theoretischen Ergebnis von 2.4 Å innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt. Für glatte Schichten bei $T_G = 600$ K und $n > 4$ bildet sich ein quasiperiodisches Versetzungsnetzwerk mit einer Periodizität von ~ 250 Å, wobei die Gitterverspannung kontinuierlich und nicht schlagartig relaxiert. Die Oberfläche bleibt bis $n = 4$ ML in ihrer hexagonal dichtgepackten Konfiguration pseudomorph. Da ab 4 ML der elektronische Einfluß des Ru-Substrats verschwunden ist, beeinflußt die Gitterverspannung das Wachstum von Pt auf 4Pt/Ru(0001). Jedoch verhält sich Pt bereits ähnlich dem homoepitaktischen Wachstum von Pt/Pt(111).

Kapitel 5

Wachstum von Pt auf sauerstoffbedecktem Ru(0001)

Das abschließende Ergebniskapitel beschäftigt sich mit dem Wachstum und der Inselmorphologie von Pt auf der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Dabei geht es entgegen Kapitel 3 nicht um geringste Mengen an Sauerstoff, sondern um die bekannten Sauerstoff-Phasen mit ihren charakteristischen Überstrukturen (2×2) -O, (2×1) -O, (2×2) -3O und (1×1) -O.

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen zu verschiedenen Materialsystemen ist bekannt, daß Adsorbate massive Veränderungen des Wachstums bei der Metall-auf-Metall Epitaxie gegenüber den reinen Substratoberflächen bewirken. So werden Adsorbate in geringen Mengen gezielt eingesetzt, um z.B. layer-by-layer Wachstum oder auch dreidimensionales Wachstum zu erzielen, indem sie die Stufenbarrieren für step-down Prozesse entscheidend modifizieren. Wird die Bedeckung der Adsorbate hinreichend erhöht, so handelt es sich bei nachfolgender Epitaxie um Koadsorbatsysteme. Die Adatome der Metall-auf-Metall Epitaxie treten nun bei der Deposition auf die Oberfläche in Konkurrenz zu den bereits adsorbierten Teilchen, was zwangsläufig das Wachstum beeinflusst. Energetische Aspekte und Wachstumsparameter entscheiden, ob die Admetall-Teilchen in die Adsorbatschicht eingebettet werden und die Adsorbate gegebenenfalls von ihren Positionen verdrängen (Kompression der Adsorbatschicht) oder ob die Adsorbatschicht als modifizierte "Substratoberfläche" dient (Überwachsen der Sauerstoff-Schichten).

Koadsorbatsysteme vor allem in Verbindung mit Sauerstoff sind von grundlegender Bedeutung, da katalytische Reaktionen mit beteiligtem Sauerstoff auf der Bimetallschicht im Vergleich zu den einzelnen Metallsubstraten unterschiedlich ablaufen können.

Die Koadsorbatsysteme werden mit STM sowie IRAS untersucht. Während STM die Ergebnisse auf lokaler Größenskala liefert, ergänzt die IR-

Spektroskopie die STM-Ergebnisse auf makroskopischen Flächen. Jedoch ergeben sich bei IRAS-Messungen zusätzliche Schwierigkeiten. Zum einen benötigt man bei den IR-Messungen eine Referenzmessung. Diese kann erst nach der Pt-Deposition auf die mit Sauerstoff bedeckte Ru(0001)-Oberfläche vorgenommen werden, da zur Epitaxie die Probe aus der IR-Zelle transferiert werden muß und anschließend erneut positioniert werden muß. Um nun in der zuvor präparierten Adsorbatschicht (hier geordnete, definierte Sauerstoff-Phasen) die Änderungen durch die Pt-Deposition zu detektieren, muß ein Sondenmolekül (in diesem Fall NO) auf die Pt/O-Koadsorbatschicht adsorbiert werden. Daraus ergibt sich nun aber zum anderen, daß die Analyse der auftretenden Moden aufgrund der entstandenen Komplexität des Systems NO/Pt/O/Ru(0001) deutlich erschwert ist. Nur mittels detaillierter Kenntnis der charakteristischen Moden der einzelnen Subsysteme NO/Ru(0001), NO/O/Ru(0001) und NO/Pt/Ru(0001) kann eine Zuordnung gelingen. Für die ersten beiden Systeme liegen bereits teilweise publizierte Ergebnisse vor, während NO/Pt/Ru(0001) vorweg zu untersuchen ist. Die intensiv studierten Systeme CO/Pt/Ru(0001) und CO/O/Pt/Ru(0001) [11] stellen sich dabei als nicht geeignet dar, da die Linienpositionen des Sondenmoleküls CO auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen von Pt und Ru sowie auf den Sauerstoff-Schichten teilweise überlappen; daher fällt für die Koadsorbatschichten Pt/O/Ru(0001) die Wahl auf NO als Sondenmolekül. Die auftretenden, charakteristischen Moden befinden sich im mittleren IR-Bereich, so daß für diese Untersuchungen der MCT-Detektor (Detektorelement aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid) Verwendung findet, dessen Empfindlichkeit in diesem Frequenzbereich maximal ist.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt. Der erste Abschnitt gibt einen Überblick über die verschiedenen Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001), deren charakteristische Strukturen in STM-Bildern wichtig für die Identifizierung der Pt/O-Koadsorbatschichten sind. Im Abschnitt der experimentellen Ergebnisse wird zuerst mittels STM das Submonolagenwachstum von Pt auf Sauerstoff-vorbedeckten Ru(0001)-Schichten und die Zuordnung der Inseln zu hcp bzw. fcc Plätzen untersucht. Im Anschluß finden sich STM-Messungen zum Pt/O-Koadsorbatsystem mit $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML. IRAS-Daten mit NO als Sondenmolekül liefern für Pt/Ru(0001) die Vorarbeiten, um die IR-Messungen des Koadsorbatsystems Pt/O/Ru(0001) interpretieren zu können. Auf STM-Bilder für $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML im Pt/O-Koadsorbatsystem folgt die abschließende Zusammenfassung.

5.1 Sauerstoff-Phasen auf der Ru(0001)- und Pt(111)-Oberfläche

Der folgende Abschnitt beschreibt für jeweils vier Sauerstoffbedeckungen Θ_O das charakteristische Aussehen in STM-Bildern der Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001), wie sie später besonders im Abschnitt 5.2.2 von Bedeutung sein werden. Zusätzlich wird in knapper Form die Präparation solcher Schichten skizziert.

Variiert man Θ_O auf Ru(0001) zwischen 0 und 100%, so bilden sich bei $\Theta_O = 0.25, 0.5, 0.75$ und 1 ML (bzw. auch bei geringer Abweichung davon) vier spezielle Sauerstoff-Überstrukturen aus, die während der Dauer der Datenaufnahme eines STM-Bildes als stabil erscheinen. Für die jeweiligen intermediären Bedeckungen findet man eine Vielzahl mobiler Sauerstoffatome auf Ru(0001), die zur Analyse von Oberflächendiffusion und Wechselwirkungsmechanismen dienen können [96, 97]. Teilweise erschweren mobile Sauerstoffatome aber auch das Erkennen von Strukturen in STM-Bildern oder machen es vollkommen unmöglich.

In Abb. 5.1 sind die STM-Bilder (obere Reihe) und die entsprechenden Strukturmodelle (untere Reihe) von vier Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001) dargestellt: $\Theta_O = 0.25$ ML mit (2×2) -O in (A), $\Theta_O = 0.5$ ML mit (2×1) -O in (B), $\Theta_O = 0.75$ ML für (2×2) -3O in (C) und $\Theta_O = 1$ ML mit (1×1) -O in (D). Die Sauerstoffatome in den hcp Adsorptionsplätzen erhöhen aufgrund ihrer Elektronegativität die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$, wodurch diese gegenüber dem Ru-Substrat als dunklere Vertiefungen erscheinen (vgl. aber Kontrastumkehr in Abb. 5.6 (B)).

Bild (A) zeigt die charakteristische hexagonale Anordnung der Sauerstoffatome in einer (2×2) -O Überstruktur bei $\Theta_O^{STM} \approx 0.2$ ML [98, 99]. Da die Bedeckung kleiner als die Idealbedeckung von 0.25 ML im Strukturmodell ist, existieren helle Sauerstoff-Fehlstellen (rechte obere Ecke). Eine genauere Betrachtung der verbundenen länglichen Fehlstellen ergibt, daß hier Domänengrenzen zu finden sind (weißer Kreis). Im Strukturmodell entspricht dies einer Verschiebung eines Teiles der Überstruktur um eine in-plane Gitterkonstante. Die Fehlstellen führen zusätzlich zur Mobilität einzelner Sauerstoffatome und damit zu fortlaufender Umgruppierung, die für eine vollständige (2×2) -O bei Raumtemperatur nicht zu beobachten wäre. Bei einem line scan mißt man als Abstand zwischen den Sauerstoffatomen $\Delta x = 5.4 \text{ \AA}$, was der Seitenlänge der Einheitszelle im Modell entspricht. Die Präparation einer (2×2) -O auf Ru(0001) erfolgt durch Heizen einer (2×1) -O auf 1250 K und anschließender Titration des überzähligen Sauerstoffs mit Wasserstoff bei 400 K auf $\Theta_O = 0.25$ ML. Für eine (2×2) -

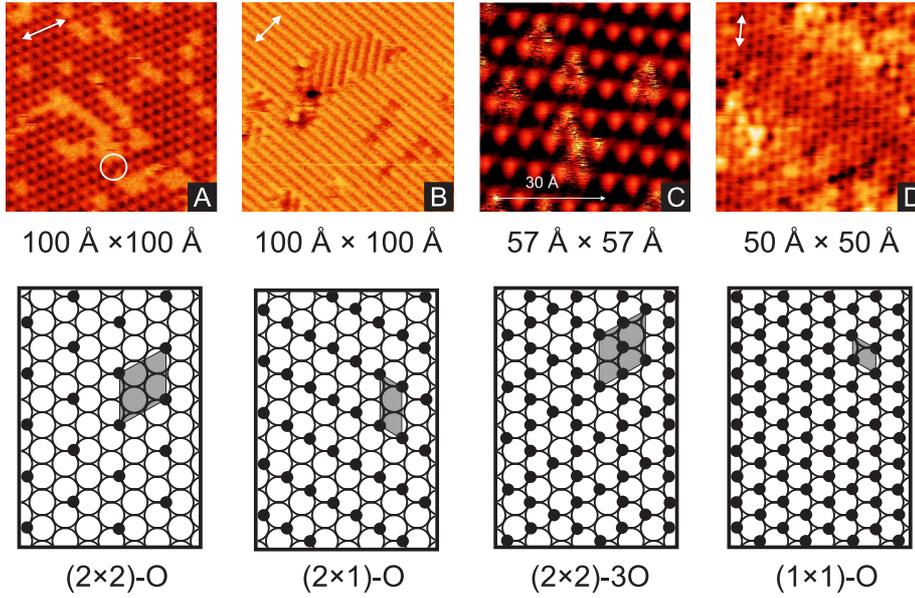


Abbildung 5.1: STM-Bilder und Strukturmodelle für vier verschiedene Sauerstoff-Bedeckungen Θ_{O} . (A) $\Theta_{\text{O}} = 0.25 \text{ ML}$, $(2 \times 2)\text{-O}$, $\Theta_{\text{O}}^{\text{STM}} \approx 0.2 \text{ ML}$. (B) $\Theta_{\text{O}} = 0.5 \text{ ML}$, $(2 \times 1)\text{-O}$, $\Theta_{\text{O}}^{\text{STM}} \approx 0.52 \text{ ML}$. (C) $\Theta_{\text{O}} = 0.75 \text{ ML}$, $(2 \times 2)\text{-3O}$, $\Theta_{\text{O}}^{\text{STM}} \approx 0.72 \text{ ML}$ [27]. (D) $\Theta_{\text{O}} = 1 \text{ ML}$, $(1 \times 1)\text{-O}$, $\Theta_{\text{O}}^{\text{STM}} \approx 1 \text{ ML}$. Offene Kreise symbolisieren die Ru-Substratome, die kleinen schwarzen Kreise die Sauerstoffatome (nicht maßstabsgetreu).

O-Schicht findet man eine kritische Temperatur T_c von 754 K, ab der es zum Ordnung-Unordnung Phasenübergang kommt [100].

In (B) ist die typische Reihenstruktur der $(2 \times 1)\text{-O}$ mit einem Abstand der Streifen von 4.7 \AA zu erkennen [101]. Bei $\Theta_{\text{O}} = 0.5 \text{ ML}$ finden sich drei äquivalente, um 120° rotierte $(2 \times 1)\text{-O}$ -Domänen, wovon zwei in Bild (B) klar zu erkennen sind. Wiederum erscheint Sauerstoff dunkel, so daß die hellen Linien vom Ru-Substrat stammen, die dunklen von Sauerstoffatomen. Einzelne überschüssige Sauerstoffatome ($\Theta_{\text{O}}^{\text{STM}} \approx 0.52 \text{ ML}$) besetzen hcp Plätze zwischen den Sauerstoff-Reihen und erscheinen in den hellen Linien als Unterbrechungen. Die Präparation erfolgte durch Adsorption von O_2 bei Raumtemperatur (Sättigung) und anschließendem Heizen über die kritische Temperatur von $T_c = 555 \text{ K}$ [102], gefolgt von langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur, wodurch sich großflächige, geordnete $(2 \times 1)\text{-O}$ -Domänen bilden.

Bild (C) ist charakteristisch für $\Theta_{\text{O}} \lesssim 0.75 \text{ ML}$ mit der $(2 \times 2)\text{-3O}$ -Struktur [27, 103, 104]. Die hellen Bereiche mit $\Delta x = 5.4 \text{ \AA}$ entsprechen den einzelnen unbesetzten Ru hcp Plätzen, die so eine $(2 \times 2)\text{-O}$ -Überstruktur bilden. Die Bereiche mit leicht verschmiertem Aussehen zeigen hohe Mobili-

tät von Sauerstoffatomen an, wobei sich zwei Sauerstoffatome drei mögliche Adsorptionsplätze teilen ($\Theta_O^{STM} \approx 0.72$ ML) [105]. Die Diffusion erfolgt auf sehr kurzer Zeitskala, so daß die Sauerstoffatome als Striche erscheinen; sie sind wesentlich für die (2×2)-3O bei $\Theta_O \lesssim 0.75$ ML und wurde in Ref. [27] eingehend untersucht. Die Präparation kann durch hohe Sauerstoff-Dosis erfolgen [106], durch zusätzliche Sauerstoffatome bei der Dissoziation von NO₂ in einer bestehenden (2×1)-O-Schicht [107] oder durch Metall/O-Koadsorption [104], wie sie später in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 noch diskutiert werden wird.

Bei einer (1×1)-O-Überstruktur ($\Theta_O = 1$ ML) besetzen die Sauerstoffatome idealerweise sämtliche hcp Plätze auf der Ru(0001)-Oberfläche (D). Ihr Abstand ist daher identisch mit dem Nächster-Nachbar Gitterabstand von Ru mit 2.71 Å. Die Schichtpräparation einer (1×1)-O auf Ru(0001) gestaltet sich schwierig. Hohe Sauerstoff-Dosen bei $T \geq 600$ K führen zur Bildung von Rutheniumoxid RuO₂(110) [108], das aufgrund seiner hohen katalytischen Reaktivität bei der Oxidation von CO zu CO₂ seit kurzem großes Interesse erweckt hat [13]. Neben Bereichen von RuO₂(110) bilden sich Bereiche mit (1×1)-O; diese liegt also nicht als einzige Phase auf der Oberfläche vor. Die Herstellung der Schicht in (D) wird ebenfalls in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

Abschließend sei ergänzend erwähnt, daß auf Pt(111) mit Sauerstoff eine (2×2)-O-Struktur gebildet werden kann [109–111]. Höhere Bedeckungen können durch Elektronenbeschuß von molekular adsorbiertem O₂ [112] oder Dissoziation von NO₂ [113] erreicht werden.

5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Nach den einführenden Betrachtungen zu den verschiedenen Sauerstoff-Phasen auf Ru(0001) wird nun untersucht, wie diese geordneten Sauerstoff-Schichten das Wachstum von Pt hinsichtlich Morphologie und Oberflächeninseldichte n beeinflussen. Dabei tritt die Frage in den Vordergrund, ob die Sauerstoff-Schichten bei der Epitaxie durch Pt-Adatome begraben oder komprimiert werden. Zur Klärung dieser Frage werden sowohl STM- als auch IRAS-Messungen gezeigt, um einen umfassenderen Überblick zu erhalten.

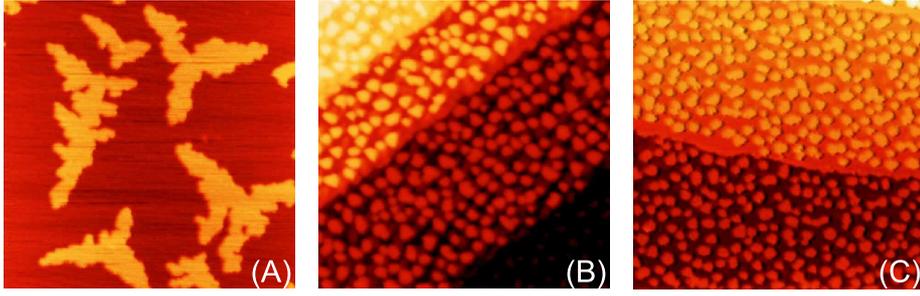


Abbildung 5.2: Unterschiedliche Morphologie bei Pt-Epitaxie auf die reine Ru(0001)-Oberfläche (A) und Sauerstoff-vorbedeckte Ru(0001)-Oberfläche mit (2×2) -O in (B) und (2×1) -O in (C). Es findet ein Übergang von Pt-Dendriten hin zu kompakten hexagonalen Inseln statt. Die Inseldichte n ist um mehr als eine Größenordnung erhöht (exakte Werte siehe Tab. 5.1). Bildausschnitt jeweils $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$. (A) $\Theta_{Pt} = 0.25 \text{ ML}$, $T_G = 297 \text{ K}$, $R = 3.2 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$. (B) $\Theta_{Pt} = 0.25 \text{ ML}$, $T_G = 291 \text{ K}$, $R = 1.6 \times 10^{-3} \text{ ML/s}$. (C) $\Theta_{Pt} = 0.34 \text{ ML}$, $T_G = 299 \text{ K}$, $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$.

5.2.1 Inselwachstum und -orientierung

In Abschnitt 3.3.2 wurde gezeigt, daß eine geringe Kontamination an Sauerstoff ($\sim 1\%$) auf der Ru(0001)-Oberfläche zwar einen Wechsel der Nukleationsplätze von fcc nach hcp bewirkt, jedoch keinen maßgeblichen Einfluß auf die Morphologie der Pt-Dendrite hat. In den nun folgenden Abschnitten zeigt sich jedoch, daß voradsorbierter Sauerstoff mit Bedeckungen von $\Theta_O \geq 0.2 \text{ ML}$ bei der Submonolagen-Epitaxie von Pt die Wachstumseigenschaften drastisch modifiziert. Für das verwandte Koadsorbat-system Au/O/Ru(0001) wird bei Raumtemperatur eine Zunahme der Inseldichte n um mehrere Größenordnungen sowie eine Veränderung der Au-Inselmorphologie von stark verzweigt (fraktal) zu kompakten Inseln beobachtet [76]. Eine Zunahme von n durch voradsorbierten Sauerstoff wird auch für das System Pt/Pt(111) gefunden [114].

Diesbezüglich fügt sich auch das bimetallische System Pt/O/Ru(0001) in deren Reihe ein. In Abb. 5.2 (A) sind noch einmal Pt-Dendrite auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche ($\Theta_{Pt} = 0.25 \text{ ML}$) mit ihrer trigonalen Symmetrie zu sehen ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $T_G = 297 \text{ K}$ und $R = 3.2 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$). Im Vergleich dazu ist in (B) die Morphologie der Pt-Inseln ($\Theta_{Pt} = 0.25 \text{ ML}$) sowie die Oberflächeninseldichte n bei der Pt-Epitaxie auf eine (2×2) -O-Schicht bei Raumtemperatur drastisch modifiziert. Die Inseln sind klein und kompakt, und erscheinen mit einer homogenen Größenverteilung. Im Vergleich zum Pt-Wachstum auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche befindet

R (10^{-3} ML/s)	Pt/Ru(0001)	Pt/O(2×2)	Pt/O(2×1)	Pt/3O(2×2)
$R_{high} = 2.7$	-	-	(1.6 ± 0.1)	(1.9 ± 0.2)
$R_{med} = 1.6$	0.043	(1.2 ± 0.1)	-	-
$R_{low} \approx 0.5$	0.017	-	(1.3 ± 0.1)	-

Tabelle 5.1: Oberflächeninseldichte n (10^{13} cm $^{-2}$) bei Raumtemperatur und $\Theta_{Pt} \approx 0.25 - 0.35$ ML für die reine und Sauerstoff-vorbedeckte Ru(0001)-Oberfläche. Auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche ist n klar korreliert mit R, während auf Sauerstoff-vorbedeckten Schichten n nur schwach von R und Θ_O abhängig ist.

sich (für beide Sauerstoffbedeckungen) an den Stufenkanten nur noch ein sehr kleiner Pt-Saum, an dem sich keine Finger mehr bilden. Die um mehr als eine Größenordnung höhere Inseldichte ist nicht allein auf die gegenüber (A) um einen Faktor drei höhere Rate R zurückzuführen, wie sich in Tabelle 5.1 ablesen läßt. Beim Vergleich mit (C) fallen gegenüber (B) kaum mehr Unterschiede auf, obwohl in (C) $\Theta_{Pt} = 0.34$ ML Pt bei $T_G = 299$ K mit $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s auf eine wohlgeordnete (2×1)-O epitaktisch abgeschieden wurde. Inselform und -dichte sind identisch; es finden sich keine länglichen Inselformen, wie sie z.B. bei Cu-Nukleation auf dem anisotropen Pd(110)-Substrat beobachtet werden können [36]. D.h. die Reihenstruktur der (2×1)-O-Schicht übt keine Anisotropie bei der Oberflächendiffusion von Pt-Atomen aus.

Die Tabelle 5.1 gibt einen vergleichenden Überblick über die Oberflächeninseldichten n auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche sowie auf den Sauerstoff-vorbedeckten Schichten mit $\Theta_O = 0.25$ ML, (2×2)-O, $\Theta_O = 0.5$ ML, (2×1)-O, und $\Theta_O = 0.75$ ML mit (2×2)-3O. In der Spalte "Pt/Ru(0001)" tritt die bereits diskutierte Abhängigkeit von n mit R auf. Hier ergibt eine um einen Faktor drei höhere Rate bei $\Theta_{Pt} = 0.34$ ML eine um einen Faktor ~ 2.5 höhere Inseldichte. Pt-Epitaxie auf (2×2)-O liefert $n = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{13}$ cm $^{-2}$, wobei $R = 1.6 \times 10^{-3}$ ML/s beträgt. Bei der Epitaxie auf (2×1)-O findet man für hohe und niedrige Raten annähernd den gleichen Wert von $n = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{13}$ cm $^{-2}$ bzw. $n = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{13}$ cm $^{-2}$. In etwa denselben Wert erhält man bei Deposition von Pt auf eine (2×2)-3O-Schicht, $n = (1.9 \pm 0.2) \times 10^{13}$ cm $^{-2}$. Bei der Unsicherheit von ± 0.2 handelt es sich dabei um eine geschätzte Angabe. Es zeigt sich, daß n für die Deposition auf Sauerstoff-vorbedecktes Ru(0001)-Substrat unter den verwendeten Wachstumsparametern nur gering von R und Θ_O abhängt, in offensichtlichem Kontrast zur Epitaxie auf der reinen

Ru(0001)-Oberfläche.

Für Pt/O/Pt(111) und Au/O/Ru(0001) wird die beobachtete hohe Oberflächeninseldichte n durch eine reduzierte Diffusionslänge der Admetallteilchen in der Sauerstoff-Schicht erklärt [76, 115]. Dadurch befinden sich bei konstanter Rate mehr Admetallteilchen auf der Oberfläche, wodurch die Stoßrate und damit die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines stabilen Keims erhöht wird. Mit dieser Argumentation ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, den gemessenen, geringen Einfluß der Depositionsrate auf n zu erklären (siehe Spalte "Pt/O(2×1)" in Tab. 5.1). Hierzu müßte die Diffusionsrate entweder sehr hoch sein, was aber dann im Widerspruch zur gemessenen hohen Inseldichte steht. Oder die Rate ist bereits so gering, daß selbst eine um einen Faktor fünf höhere Rate R_{high} die Anzahl der Stöße nicht weiter erhöht. Dies wiederum würde aber dazu führen, daß sich die Pt-Inseln auch noch nach Epitaxie langsam verändern müßten, was nicht beobachtet wird.

Vermutlich trägt aber hauptsächlich der Effekt bei, daß sich durch den voradsorbierten Sauerstoff die kritische Keimgröße i reduziert (siehe Gleichung 3.1 auf Seite 47). Durch die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit den Pt-Adatomen besteht die Möglichkeit, daß bereits Pt-Dimere als stabiler Keim ausreichen, wodurch auch bei geringer Rate R_{low} eine hohe Inseldichte erzielt wird. Für eine höhere Rate R_{high} besteht aufgrund der höheren Adatomdichte zusätzlich die erhöhte Wahrscheinlichkeit, daß sich einzelne Adatome schon an den stabilen Keim anlagern und nicht erst einen neuen bilden. Somit bliebe n in etwa schwach abhängig von R . Gleichzeitig könnte die kritische Keimgröße für alle drei gemessenen Sauerstoff-Phasen die gleiche sein, was für n die beobachtete geringe Abhängigkeit von Θ_O ebenfalls erklären würde.

Die Pt-Inseln auf den sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberflächen sind gegenüber Dendriten auf der reinen Oberfläche klein, da wegen der hohen Inseldichte der Einzugsbereich an Adatomen jeder Insel gering ist. Dennoch sind der Durchmesser der kleinen Pt-Inseln und die Armdicke der Pt-Dendrite in etwa vergleichbar. Die kompakte Form der Inseln entsteht vermutlich dadurch, daß die Sauerstoffatome eine geringere Mobilität der Pt-Adatome entlang von Inselrändern hervorrufen.

Auch bei $T_G = 600$ K führt voradsorbierter Sauerstoff zu einer Erhöhung der Pt-Inseldichte. Während in Abb. 3.9 (e) sämtliches Pt bei $T_G = 517$ K an den Stufenkanten kondensiert ist, finden sich bei Pt/O(2×1)/Ru(0001) in Abb. 5.3 noch einige Pt-Inseln auf der Oberfläche. Dabei zeigt sich später, daß bei $T_G = 600$ K Pt die Sauerstoffatome von ihren Plätzen verdrängt und selbst wiederum auf dem Ru(0001)-Substrat nukleiert. Die Pt-Inseln weisen dreieckige Formen auf, wobei die Spitzen der Dreiecke gekappt sind und sich

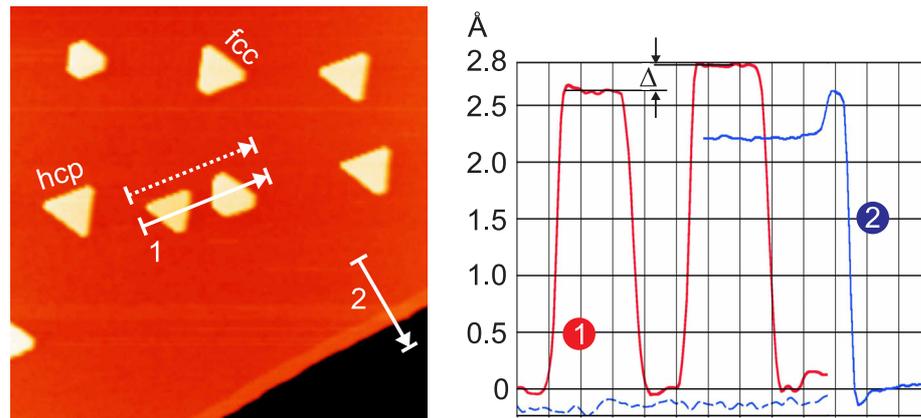


Abbildung 5.3: Das STM-Bild ($1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$) zeigt unterschiedlich orientierte Pt-Inseln ($\Theta_{Pt} = 0.1 \text{ ML}$), die bei $T_G = 600 \text{ K}$ mit $R = 5 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ auf $(2 \times 1)\text{-O/Ru(0001)}$ entstanden sind. Der Höhenunterschied $\Delta \approx 0.25 \text{ \AA}$ (siehe Höhenprofil (1) rechts) resultiert aus der Besetzung von hcp und fcc Plätzen, wobei das Höhenprofil (2) über den hcp Stufensaum die Zuordnung zu den Plätzen ermöglicht. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die ebenenkorrigierte und glatte O/Ru(0001)-Oberfläche.

damit ein Seitenverhältnis von $\sim 1:4$ (hcp) bzw. $\sim 2:5$ (fcc) ergibt. Die Seitenlängen betragen etwa $170 \text{ \AA}/40 \text{ \AA}$ bzw. $150 \text{ \AA}/60 \text{ \AA}$, die Inseln bestehen somit aus etwa 2300 Atomen bzw. 2000 Atomen. Weiter läßt sich an der im STM-Bild verlaufenden Ru-Stufenkante deutlich ein Pt-Saum erkennen. Auffallend ist desweiteren die Existenz zweier unterschiedlicher, um 60° gegeneinander rotierter Orientierungen der Pt-Inseln. Dies deutet erneut auf eine Nukleation auf hcp bzw. fcc Plätzen auf Ru(0001) hin. Aus einer Reihe von STM-Bildern erhält man ein Verhältnis von etwa 2:1 zugunsten der fcc Inseln.

Während die Zuordnung der Inseln zu den Nukleationsplätzen auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche bei hohem T_G ($\sim 600 \text{ K}$) wegen des Fehlens von Stufenfingern und Kondensation an Stufenkanten nicht oder nur schwer möglich ist, gelingt dies wie in Abschnitt 3.3.2, Abb. 3.8, durch Höhenvergleich mit dem Pt-Saum, für den wiederum angenommen werden kann, daß dieser die hcp Stapelfolge von Ru fortsetzt. Das Höhenprofil (1) ergibt klar einen Höhenunterschied von $\Delta \approx 0.2 \text{ \AA}$ für die beiden unterschiedlichen Inselorientierungen. Um Fehler durch eine Ebenenkorrektur ausschließen zu können, zeigt die parallel zu (1) verlaufende gestrichelte Linie im Höhenprofil den Verlauf sowie das Signal-zu-Rauschverhältnis der line scans an. Vergleicht man nun (1) mit dem Höhenprofil (2) über den Pt-Saum an der Stufenkante, so läßt sich den Inseln aus dem Höhenunterschied zwischen

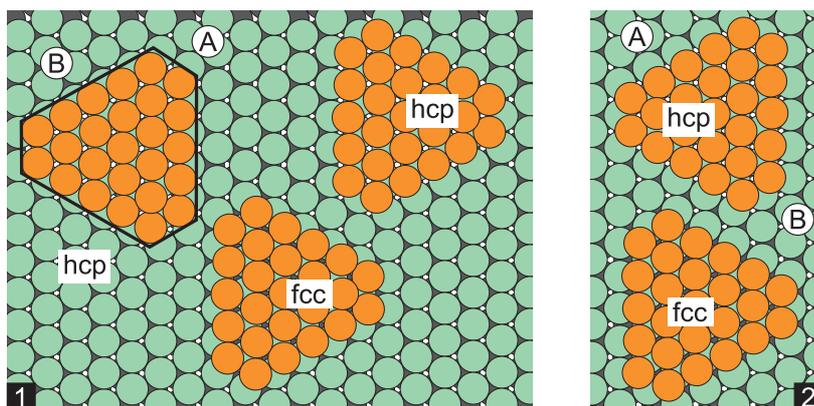


Abbildung 5.4: Das Kugelmodell zeigt die verschiedenen Anordnungen der dreieckigen Pt-Inseln auf der (2×1) -O/Ru(0001) Oberfläche (die Sauerstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt). Bild (1): die unterschiedliche Orientierung auf der Terrasse kann bei gleichem Stufentyp durch Nukleation auf hcp und fcc realisiert werden oder durch Nukleation auf demselben Platz (hcp oder fcc) aber mit unterschiedlichem Stufentyp. Bild (2) zeigt die äquivalente Situation zu (1) auf der Terrasse oberhalb bzw. unterhalb von (1).

O/Ru(0001)-Oberfläche und Inseloberfläche der Nukleationsplatz, wie im STM-Bild angegeben, zuordnen. Man beachte, daß $\Delta z \approx 2.6 \text{ \AA}$ (hcp) bzw. $\Delta z \approx 2.8 \text{ \AA}$ (fcc) um 0.5 \AA höher erscheint als auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche; dieser Effekt kommt durch den auf dem Ru-Substrat adsorbierten Sauerstoff zustande (siehe unten).

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, daß sich alle Pt-Inseln auf demselben hcp (oder fcc) Nukleationsplatz befinden, so wie in Abschnitt 3.3.2 einige Prozent an Sauerstoff zu einer vollständigen Besetzung von hcp Plätzen auf Ru(0001) führen. Die unterschiedliche Inselorientierung käme dann dadurch zustande, daß die langen Seiten der Pt-Inseln einmal vom Typ A und zum anderen vom Typ B sind, wie aus dem Kugelmodell in Abb. 5.4 (1) für den hcp Platz hervorgeht. Ursache könnte sein, daß die Sauerstoffreihen relativ zu den Inselrändern für den einen Stufentyp parallel und für den anderen Typ unter einem Winkel zum Inselrand verlaufen. Weitere Analysen ergeben jedoch, daß die Sauerstoffreihen in den meisten Fällen unter einem Winkel von 60° an die Inselränder heranreichen. Nur wenige Ausnahmen mit einer parallelen Orientierung zu den Inselrändern existieren. Somit erscheint es eher unwahrscheinlich, daß sich alle Inseln auf den identischen Nukleationsplätzen befinden. Zum Vergleich ist die fcc Insel zu sehen, mit den identischen Stufentypen für die langen und kurzen Inselseiten

wie die hcp Insel links. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Sauerstoffatome nicht gezeigt; die Inseln bestehen zudem aus einer viel geringen Anzahl an Pt-Atomen als in der Realität.

Da sich auf der Ru(0001)-Oberfläche die Stufentypen von Terrasse zu Terrasse ändern, wechselt auch der Stufentyp des Pt-Saumes periodisch. Mehrere Höhenprofile über Stufenkanten mit kondensierten Pt-Atomen ergeben innerhalb der Meßgenauigkeit (Ebenenkorrektur, Veränderungen der STM-Spitze während der Datenaufnahme) kaum Unterschiede in den Höhen Δz für die Stufentypen A oder B. Daher kann erneut davon ausgegangen werden, daß die unterschiedliche Orientierung der Pt-Inseln durch die beiden Nukleationsplätze bestimmt wird.

Eine eindeutige Klärung des Stufentyps der langen Inselfseiten ist aus den gezeigten STM-Bildern jedoch nicht möglich. In Abb. 5.4 (2) ist die Situation auf einer Terrasse gezeigt, die sich oberhalb bzw. unterhalb der in (1) gezeigten Terrasse unmittelbar anschließt. Damit wird klar, daß ohne weitere Korrelation keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Auch die Untersuchung der Anordnung der umgebenden Sauerstoff-Reihen relativ zu den Inselrändern ergibt keinen Aufschluß.

Für Pt/Pt(111) konnte durch eine genaue Analyse der Richtungen auf der Kristalloberfläche gezeigt werden, daß für Vacancies mit identischer Morphologie zu den Pt-Inseln in Abb. 5.3 die kürzeren Seiten vom Typ A sind, die längeren vom Typ B [82]. Eine Übertragung auf Pt/O(2×1)/Ru(0001) ist aufgrund der adsorbierten Sauerstoffatome vermutlich ohne Weiteres nicht zulässig.

In Abb. 5.3 unterscheidet sich der Pt-Saum mit deutlichem Kontrast von der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche, während eine solche Unterscheidung in Abwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff nicht möglich war (siehe Abb. 3.9 (e)). Wie bereits angedeutet, liegt die Ursache in der präferentiellen Adsorption von Sauerstoff auf Ru(0001), während atomar chemisorbierter Sauerstoff auf 1 ML Pt/Ru(0001) nicht vorkommt [11, 116].

Ergänzend zu den Untersuchungen zur Adsorption atomaren Sauerstoffs auf Pt/Ru(0001) mittels IR-Messungen in Ref. [11] wurde bei geeigneten Wachstumsparametern ($T_G \approx 300$ K) Pt auf die reine Ru(0001)-Oberfläche deponiert und danach für mehr als zwei Minuten bei 800 K getempert. Anschließend wurde über die Kapillare Sauerstoff bei etwa 300 K adsorbiert, auf 500 K geheizt und mit STM untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.5 zu sehen. In (A) erkennt man wiederum den deutlichen Kontrast zwischen Platin an Stufenkanten und der Sauerstoff-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Nur auf der Ru(0001)-Oberfläche befindet sich atomar chemisorbierter Sauerstoff mit einer Bedeckung von $\Theta_O = 0.5$ ML ((2×1)-O-Reihen), die Pt-

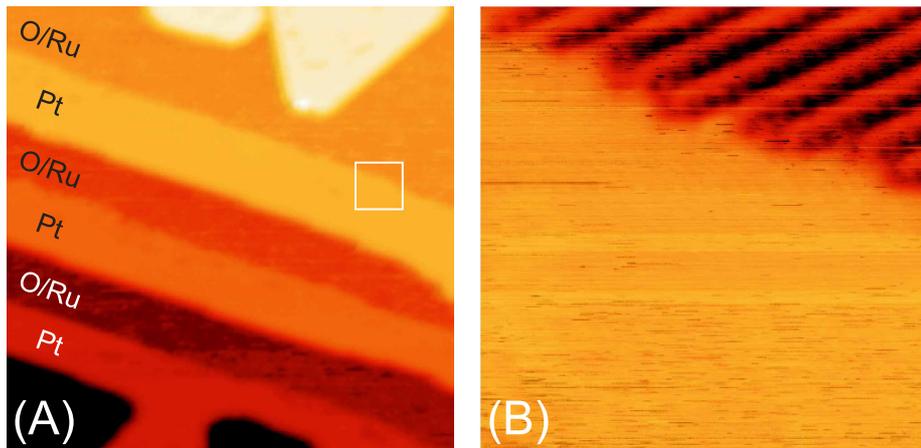


Abbildung 5.5: Durch Sauerstoff-Postadsorption auf Pt/Ru(0001) Submonolagen kann zwischen Pt- und Ru-Bereichen unterschieden werden. (A) Durch geeignete Wachstumsparameter kondensiert Pt auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche an Stufenkanten und wird durch selektive Sauerstoff-Adsorption auf Ru(0001) unterscheidbar ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$). (B) zeigt den in (A) weiß umrandeten Scan Bereich ($100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$) mit dem Übergangsbereich zwischen Pt und sauerstoffbedeckter Ru-Oberfläche. Dort ist die Reihenstruktur von (2×1) -O klar zu sehen, auf dem Pt-Saum finden sich keine Sauerstoffatome.

Bereiche enthalten keine Sauerstoffatome. Da der elektronegative Sauerstoff die LDOS am Fermi-niveau reduziert [96], nimmt die STM-Spitze gegenüber der reinen Ru(0001)-Oberfläche einen geringeren Abstand ein und erhöht so gegenüber den Pt-Bereichen den Kontrast in STM-Bildern. Dieser Mechanismus ist daher geeignet, um in STM-Bildern mit Pt/Ru(0001) im Nachhinein durch Sauerstoff-Adsorption die Pt- und Ru-Bereiche voneinander zu unterscheiden. Adsorbierter Sauerstoff führt auch zu dem in Abb. 5.3 gemessenen Höhenunterschied von $\Delta z \approx 2.6$ bzw. 2.8 \AA für monoatomare Stufenkanten von Pt/O/Ru(0001).

Das kleine, weiß umrandete Quadrat kennzeichnet den Scan-Bereich ($100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$) und Bildausschnitt in (B). Unten befindet sich der Pt-Bereich an der Stufenkante, oben die mit einer (2×1) -O-Struktur bedeckte Ru(0001)-Oberfläche. Die (2×1) -O-Reihen reichen exakt an die Stufenkanten heran und enden dort abrupt. Auf dem Pt-Bereich finden sich hingegen keine Anzeichen von Sauerstoffatomen. Hierzu erfolgten eine Vielzahl von STM-Messungen, in denen ebenfalls kein Sauerstoff detektiert werden konnte, in Übereinstimmung mit den IR-Messungen [11]. Desweiteren kann in manchen STM-Bildern der Pt-Bereich atomar aufgelöst werden, wobei

adsorbierter Sauerstoff nicht gefunden werden konnte.

Es stellt sich hier die Frage, ob eine atomare Chemisorption von Sauerstoff auf 1 ML Pt/Ru(0001) durch Erhöhen über die thermische Energie von O_2 -Molekülen beim Dosieren erreicht werden kann und ob Sauerstoffatome aus einer dichteren Sauerstoff-Schicht (z.B. (2×2) -3O für $\Theta_O = 0.75$ ML oder (1×1) -O für $\Theta_O = 1$ ML) auf 1 ML Pt/Ru(0001) ausweichen würden. Erstere Frage ließe sich möglicherweise durch Adsorptionsmessungen nach der Methode von King und Wells klären [117] (siehe Ausblick in Abschnitt 6.2), letztere Frage wird in den nächsten beiden Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 untersucht.

5.2.2 Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): STM

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Morphologie von Pt-Schichten, die durch Pt-Deposition mit $\Theta_{Pt} \approx 0.5$ ML bei verschiedenem T_G auf definierte Sauerstoff-Phasen (hier (2×2) -O und (2×1) -O) auf Ru(0001) entsteht. Diese Schichten werden im folgenden als Pt/O-Koadsorbatsysteme bezeichnet und mit STM untersucht.

Abbildung 5.6 zeigt die STM-Ergebnisse der Pt-Epitaxie bei Raumtemperatur auf Ru(0001)- (2×2) -O und Ru(0001)- (2×1) -O und nachträglichem Heizen auf 600 K. In Bild (A) wurden 0.25 ML Pt bei einer Rate von $R = 1.6 \times 10^{-3}$ ML/s auf eine geordnete (2×2) -O-Schicht bei Raumtemperatur deponiert. Die (2×2) -O-Schicht, die anhand der charakteristischen hexagonalen Struktur mit Abständen von 5.4 \AA zwischen den einzelnen Sauerstoffatomen zu identifizieren ist, kann immer noch deutlich auf der oberen wie der unteren Terrasse zwischen den kompakten Pt-Inseln beobachtet werden. In den STM-Bildern erscheinen die Sauerstoffatome als dunkle Punkte, was an der reduzierten Zustandsdichte am Fermi-niveau ϵ_F an den Orten der lokalisierten Sauerstoffatome liegt [96]. Aufgrund der Wechselwirkung der Pt-Adatome mit den Sauerstoffatomen ist die Oberflächeninseldichte $n = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ um mehr als eine Größenordnung (Faktor 30) größer als beim Wachstum auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche bei gleicher Rate [79]. Bei sauerstoffbedecktem Ru(0001)-Substrat ist die laterale Mobilität von Pt-Adatomen stark reduziert, wodurch eine effektiv höhere Adatomdichte während des Wachstumsprozesses entsteht und somit auch eine größere Anzahl an kritischen Keimen bei fester Rate R.

Die äquivalente Situation für $\Theta_{Pt} = 0.33$ ML bei Raumtemperatur auf die (2×1) -O-vorbedeckte Ru(0001)-Oberfläche ist in Bild (C) gegeben, wobei $n = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ beträgt. Die Pt-Inseln zeigen wiederum eine kompakte hexagonale Form ohne Anzeichen von länglichen Formen.

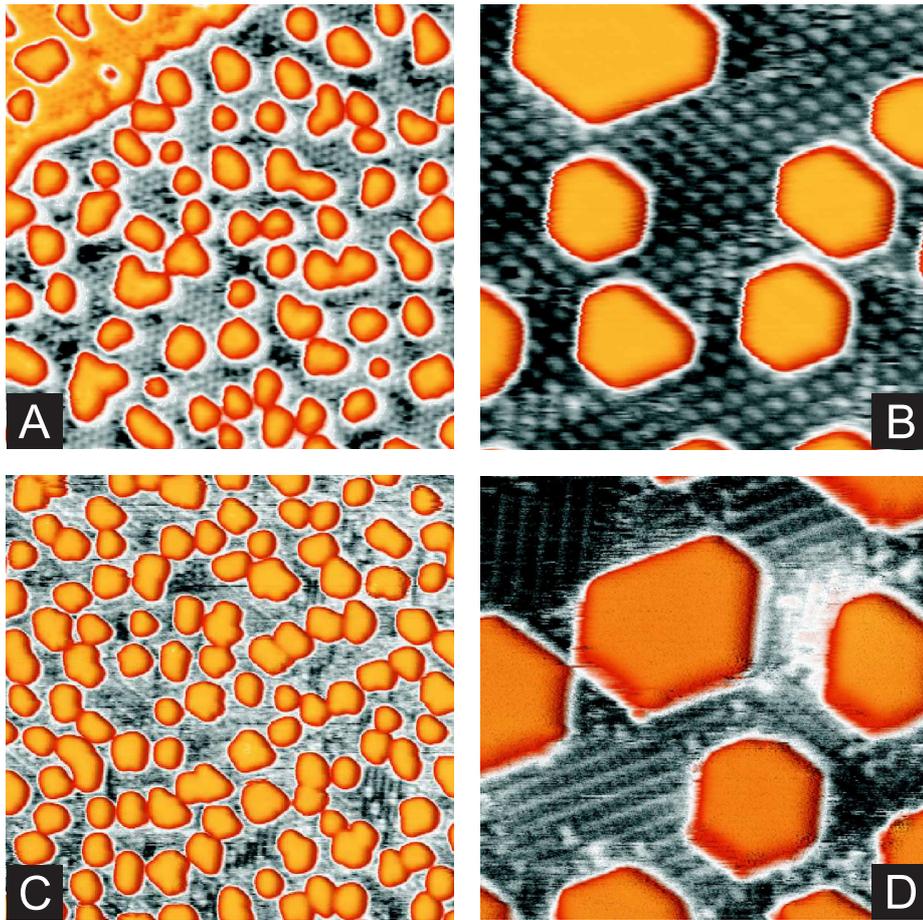


Abbildung 5.6: Topographie bei Pt-Deposition auf Ru(0001)-(2×2)-O und Ru(0001)-(2×1)-O bei Raumtemperatur. (A) $\Theta_{Pt} = 0.25$ ML auf (2×2)-O bei $T_G = 291$ K, $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$, $R = 1.7 \times 10^{-3}$ ML/s. (B) Dieselbe Schicht wie in (A) nach Heizen: $T \rightarrow 600$ K, $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$. (C) $\Theta_{Pt} = 0.33$ ML auf (2×1)-O bei $T_G = 294$ K, $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$, $R = 2.7 \times 10^{-3}$ ML/s. (D) Dieselbe Schicht wie in (C) nach Heizen: $T \rightarrow 600$ K, $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$. Beide Sauerstoff-Schichten werden bei Pt-Deposition begraben.

Zwischen den einzelnen, monoatomar hohen Pt-Inseln befindet sich die Sauerstoff-Schicht. Die reihenartige Struktur von (2×1)-O läßt sich über die Abstände der einzelnen Reihen von 4.7 \AA identifizieren, ist jedoch in (C) nicht leicht zu erkennen. Im unteren Teil von (C) gibt es jedoch einen Bereich zwischen Pt-Inseln, der groß genug ist, um die dunklen Vertiefungen der Sauerstoffatome zu erkennen.

Die STM-Bilder (B) und (D) zeigen Ausschnittvergrößerungen von $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ mit mehr Details aus (A) bzw. (C) nach Tempern auf 600 K für 2 min. Wegen der Koaleszenz von Pt-Inseln bilden sich größere Bereiche

der Sauerstoff-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche aus. In beiden Fällen sind weiterhin die ursprüngliche Bedeckung der (2×2)-O (wobei die Sauerstoffatome diesmal wegen der Kontrastumkehr durch die STM-Spitze hell erscheinen) und die reihenartige Struktur der (2×1)-O-Schicht auf der Oberfläche vorhanden, so daß durch die Pt-Deposition keine Kompression der Sauerstoff-Phasen erzeugt wird. Somit kann geschlossen werden, daß die Sauerstoff-Schichten durch die Post-Adsorption von Pt bei Raumtemperatur ($T_G \approx 300$ K) begraben werden. Eine Kompression der (2×2)-O Adschicht durch 0.25 ML Pt in (B) würde auf der verbleibenden Ru(0001)-Oberfläche auf eine Sauerstoffbedeckung von $\Theta_O = 0.33$ ML führen. Im Gegensatz zu der in (B) beobachteten, gut geordneten Sauerstoff-Schicht würde eine derartige Sauerstoffbedeckung in STM-Bildern jedoch als verschmiert und instabil erscheinen, was an der hohen Mobilität der Sauerstoffatome im Übergangsbereich von $\Theta_O = 0.25 - 0.5$ ML liegt. Die Kompression der (2×1)-Phase durch $\Theta_{Pt} = 0.33$ ML (siehe Bild (D)) ergäbe auf der verbleibenden Ru(0001)-Oberfläche $\Theta_O = 0.75$ ML, bei der Sauerstoffatome hcp Plätze zwischen den (2×1)-O-Reihen besetzen, was aber in den STM-Bildern nicht beobachtet wird. Eine genauere Betrachtung der Pt-Inseln in (D) ergibt, daß die Inselränder exakt parallel zu den Sauerstoff-Reihen verlaufen. Der Übergangsbereich zwischen Pt-Inselrand und Sauerstoff-Reihen ist aber aufgrund der Verbreiterung durch die STM-Spitze von ~ 10 Å nicht besser aufzulösen. Der helle Bereich an der Kante der Pt-Insel rechts in (D) entsteht durch die Kavität von unter die Ru(0001)-Oberfläche implantierten Ar-Ionen (während des Ar-Ionen Sputterprozesses und anschließendem Tempern) [55].

Für das Koadsorbatsystem Au/O/Ru(0001) wurde die Kompression von Sauerstoff-Adschichten bei $T_G = 600$ K bereits dokumentiert [76, 118], ebenso für Cu/O/Ru(0001) bei 640 und 400 K [119]. Eine Bedeckung von $\Theta_{Pt} = 0.44$ ML auf Ru(0001)-(2×1)-O bei $T_G = 600$ K ist in Abb. 5.7 (A) zu sehen. Pt-Inseln besitzen nun die Form von gekappten Dreiecken. Die Sauerstoff-bedeckte Ru(0001)-Oberfläche zwischen den Pt-Inseln zeigt eine schwach zu erkennende reihenartige Struktur. Eine bessere Ansicht bietet Bild (B), worin deutlich die (2×1)-O-Phase zu erkennen ist. Daraus wird klar, daß die ursprüngliche (2×2)-O-Adschicht in eine dichtere (2×1)-O-Phase übergeführt wurde. Eine weitere Kompression über $\Theta_O = 0.5$ ML hinaus wird durch Deposition von $\Theta_{Pt} \gtrsim 0.5$ ML auf Ru(0001)-(2×1)-O bei $T_G = 597$ K erreicht (Abb. 5.7, C bis E). Das STM-Bild mit $250 \text{ Å} \times 250 \text{ Å}$ (C) zeigt drei verschiedene Bereiche. Der helle Teil in der unteren Hälfte besteht aus Pt, das im step-flow Modus an der monoatomaren Ru-Stufenkante kondensiert ist. Im Mittelteil erkennt man Pt-Inseln, die von

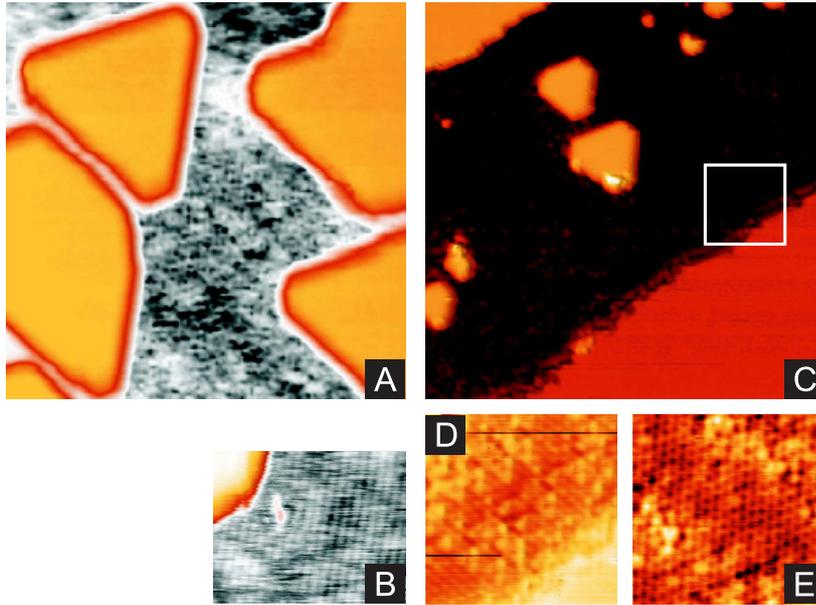


Abbildung 5.7: Topographie bei Deposition von Pt auf Ru(0001)-(2×2)-O und Ru(0001)-(2×1)-O bei $T_G = 600$ K. (A) $\Theta_{Pt} = 0.44$ ML auf (2×2)-O bei $T_G = 600$ K, $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$, $R = 2 \times 10^{-3}$ ML/s. (B) Ausschnittvergrößerung aus (A) mit deutlicher Struktur von (2×1)-O-Reihen, $100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$. (C) $\Theta_{Pt} \gtrsim 0.5$ ML² auf (2×1)-O bei $T_G = 597$ K, $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$, $R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s. (D) Unmittelbare Nähe von Pt und einer dichten Sauerstoff-Schicht. Der Bildbereich entspricht dem weiß umrandeten Quadrat in (C), $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$. (E) Die Detailaufnahme zeigt eine geordnete (1×1)-O-Struktur, $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$.

einer Sauerstoff-Schicht umgeben sind. Die Sauerstoff-Schicht schließt links oben im Bild ein Pt-Bereich ab, der an einer weit außerhalb des Bildbereiches verlaufenden Ru-Stufe endet. Das hell umrandete Quadrat kennzeichnet den $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ großen Scan-Bereich von Bild (D), nämlich den Übergangsbereich von Pt an der Ru-Stufenkante zur dichten Sauerstoff-Schicht auf der Ru(0001) Terrasse. Helle Punkte mit einem Abstand von 5.4 \AA bilden dreieckige Strukturen, die entlang der Atomreihen des Ru-Substrats orientiert sind. Die Ursache dieser dreieckigen Strukturen ist bislang unklar. Vermutlich handelt es sich um den Übergangsbereich zwischen einer (2×2)-3O-Schicht und einer (1×1)-O-Schicht, wie sie auch in (E) zu erkennen ist. Eine ähnliche Struktur findet sich lokal begrenzt bei sauerstoffbedeckten Ar-Blasen im Übergangsbereich zwischen einer (2×2)-3O und einer (1×1)-O-Schicht [90]. Möglicherweise handelt es sich aber auch um eine beginnende Oxidbildung, da T_G sowie die Sauerstoffbedeckung im Vergleich zur Präparation von RuO₂ ($T = 600$ K und hohe Sauerstoff-Dosen) ähnlich

sind [120].

Trotz der dichten Sauerstoff-Phase von $\Theta_O = 1$ ML finden sich auf den Pt-Bereichen, die an die Sauerstoff-Schicht angrenzenden, keine Sauerstoffatome. Offensichtlich ist die Bindung der Sauerstoffatome in der (1×1) -O-Schicht zum Ru-Substrat noch immer energetisch günstiger, so daß diese nicht auf 1 ML dicke Pt-Bereiche ausweichen und dort atomar chemisorbieren. Für die atomare Chemisorption von Sauerstoff auf Pt(111) bzw. Pt/Ru(0001) muß eine Energiebarriere überwunden werden, die mit der Dissoziation des O_2 -Moleküls zusammenhängt. Für 1 ML Pt/Ru(0001) ist die Barriere so hoch, daß es zuvor zur Desorption des molekular physisorbierten O_2 -Moleküls ($T_{des} = 50$ K) kommt [11, 116]. Im Falle der auf (1×1) -O komprimierten Schicht liegen die Sauerstoffatome unmittelbar neben den Pt-Bereichen bereits atomar vor. Dennoch erfolgt keine atomare Chemisorption, obwohl eine Dissoziation der O_2 -Moleküle nicht mehr notwendig ist.

Bisher nicht geklärt werden konnte die Beobachtung, warum beim Tempern der überwachsenen Sauerstoff-Schichten auf 600 K weiterhin keine Kompression stattfindet, beim Pt-Wachstum mit $T_G = 600$ K jedoch der Sauerstoff von seinem Platz verdrängt wird (man vergleiche Abb. 5.6 mit Abb. 5.7). Für die überwachsenen Schichten erwartet man, daß es durch das Ablösen von Pt-Atomen von den Inselrändern während des Heizvorgangs zu einem (Ostwald)-Reifeprozeß kommt; dies wird auch beobachtet. Damit befinden sich jedoch wieder diffundierende Pt-Adatome auf der Oberfläche, deren Mobilität in Relation zur Mobilität der verdrängten Sauerstoffatome zu sehen ist. Hierfür gibt es aber dann keinen einfach ersichtlichen Unterschied zur Situation während der Pt-Epitaxie, da die Zeitskala von Tempern und Pt-Epitaxie identisch ist (~ 2 min.). Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, daß beim Heizen bereits eine Vielzahl an kleinen Pt-Inseln besteht, während sich bei der Pt-Epitaxie bei $T_G = 600$ K von vornherein große Inseln bilden. Möglicherweise verhindern die vielen kleinen, sich auflösenden Pt-Inseln die Kompression der Sauerstoff-Schicht.

5.2.3 Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): IRAS

Um die auf der lokalen Skala erzielten STM-Ergebnisse zu ergänzen, wurde das Pt/O-Koadsorbatsystem zusätzlich mit IRAS untersucht. Obgleich CO auf verschiedenen Pt/Ru(0001)- und Sauerstoff-Schichten auf Ru(0001) weitaus besser untersucht ist, erweist es sich aufgrund zahlreicher spektraler Überschneidungen von Moden für diese Untersuchungen als ungeeignet. Daher wird NO als Sondenmolekül verwendet, um die verschiedenen che-

mischen Umgebungen unterscheiden zu können. Um in den IRAS-Spektren eine Zuordnung der auftretenden NO-Moden geben zu können, wird auch die Adsorption von NO auf $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML Pt/Ru(0001) bei $T_G = 600$ K untersucht. Die Zuordnung der Moden von NO auf Ru(0001)-(2×2)-O und Ru(0001)-(2×1)-O sowie NO/Pt(111) erfolgt anhand bestehender, publizierter Daten. Für diese Untersuchungen wurde der MCT-Detektor verwendet.

Die Schwingungsspektren von NO/Ru(0001) und (NO+O)-Koadsorbatschichten auf Ru(0001) [121–125] sowie NO/Pt(111) [126] sind bereits gemessen worden, so daß die Zuordnung und Interpretation hinsichtlich der geometrischen Konfigurationen gelingen kann. Die charakteristischen Schwingungsmoden von NO auf Ru(0001) und O/Ru(0001)-Adsichten sowie deren Bindungsgeometrien werden zunächst zusammengefaßt wiedergegeben. Bei Adsorption von NO auf Ru(0001)-(2×2)-O bei $T_{ad} = 35$ K bildet sich dreifach koordiniertes NO (1477 cm^{-1}) sowie linear gebundenes NO auf Ru-Atomen mit einer charakteristischen Mode von 1838 cm^{-1} , wobei letztere bei Sättigungsbedeckung die etwa 15-fach höhere Intensität gegenüber dem dreifach koordinierten NO aufweist. Das Adsorptionsverhalten von NO auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche ist komplizierter: bei geringem Θ_{NO} beobachtet man einen Peak bei etwa 1400 cm^{-1} (dreifach koordiniertes NO), der sich mit steigender NO-Bedeckung aufspaltet und bei Sättigungsbedeckung ($\Theta_{NO} = 0.75$ ML) in zwei Moden bei 1504 cm^{-1} (dreifach koordiniertes NO) und 1830 cm^{-1} (linear gebundenes ontop NO) übergeht. Ebenfalls dreifach koordiniertes NO (hcp oder fcc Plätze) ergibt eine weitere Bande bei 1409 cm^{-1} , die jedoch für den weiteren Verlauf aufgrund der sehr geringen Oszillatorstärke durch dynamische laterale Kopplung keine Relevanz für die Interpretation des Pt/O-Koadsorbatsystems hat. Dreifach koordiniertes NO (hcp Plätze) ist die einzige Spezies, die sich bei Post-Adsorption auf (2×1)-O-Domänen auf Ru(0001) bildet; sie wird charakterisiert durch eine Folge von Peaks, die sich im Bereich von $1523\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ mit steigender Bedeckung entwickeln [122]. Kleine Mengen von ontop koordiniertem NO an Domänengrenzen der (2×1)-O-Phase erscheinen bei 1835 cm^{-1} mit etwa 30 mal geringerer Intensität gegenüber den dreifach koordinierten NO-Molekülen.

Die zu NO/Pt(111) und der gestuften Oberfläche NO/Pt(110) publizierten Daten (IRAS und EELS) zeigen eine Vielfalt an Moden [126], deren Zuordnung zu den verschiedenen Adsorptionsplätzen und Schwingungsmoden bis heute nicht vollständig geklärt werden konnte. Um die Moden zu überprüfen und als Referenz für das kompliziertere bimetallische System Pt/Ru(0001), wird zunächst NO auf 30 ML Pt/Ru(0001) untersucht. Für

CO auf 30 ML Pt/Ru(0001) zeigt sich, daß die Meßergebnisse zu einer solchen Schicht sehr nahe an denen von Pt(111) liegen [83]. Kleine Abweichungen durch Relaxation und Verspannung bleiben bestehen. Dieser Trend sollte für NO ebenfalls seine Gültigkeit behalten.

In Abb. 5.8 (a) sind die NO IRAS-Daten auf 30 ML Pt/Ru(0001) für steigende Bedeckung Θ_{NO} zu sehen [127]. Um 1485 cm^{-1} bildet sich zunächst eine Mode aus. Mit zunehmender NO-Bedeckung entwickelt sich im Bereich $1439\text{--}1477\text{ cm}^{-1}$ eine Multiplettstruktur, analog zu NO/Ru(0001) ($1387\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$), die Mode von 1485 cm^{-1} verschiebt auf 1500 cm^{-1} . Moden in diesem Bereich wurden bislang NO auf zweifach koordiniertem Brückenplätzen zugeordnet [128–130]. Vor kurzem ergab sich jedoch aus den Ergebnissen einer LEED-I-V Messungen, daß NO auf dreifach koordinierten Plätzen (fcc oder hcp) adsorbiert sein muß (NO senkrecht zur Oberfläche, Bindung zwischen N-Atom und Oberflächenatom) [131], was auch durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde [132]. Dies erscheint wegen der Ähnlichkeit der IRAS-Daten im Vergleich zu Ru(0001) auch als eher wahrscheinlich. Im höheren Frequenzbereich tritt um 1703 cm^{-1} (niedriges Θ_{NO}) eine Mode auf, die für Sättigungsbedeckung auf 1714 cm^{-1} verschiebt. Es handelt sich um linear gebundenes ontop NO auf den Pt-Atomen. Die Werte decken sich sehr gut mit den publizierten Daten.

Unter den jeweils verwendeten Wachstumsparametern entstehen auf der Ru(0001)-Oberfläche Pt-Inseln mit Inselrändern oder auch weite Pt-Bereiche mit Stufenkanten. Um auftretende NO-Moden diesen Rändern bzw. Stufenkanten zuzuordnen, können zum Vergleich und als erste Abschätzung für deren Frequenzbereich NO-Banden auf der reihenartigen Pt(110)-Oberfläche herangezogen werden. In Untersuchungen wurde eine Mode bei 1616 cm^{-1} brückengebundenem NO (zweifach koordiniert) an Stufenkanten zugeordnet [130, 133]. Eine weitere Mode, die Stufenkanten zuzuordnen ist, liegt bei 1766 cm^{-1} , bei der es sich vermutlich um linear gebundenes ontop NO (einfach koordiniert) auf Stufenatomen handelt. Diese Bande findet sich jedoch nicht in Abb. 5.8 (a), was möglicherweise auf eine sehr glatte, 30 ML dicke Pt-Schicht hindeutet. Weitere publizierte Moden für NO auf Pt(110) finden sich im Bereich $\sim 1790\text{--}1830\text{ cm}^{-1}$, die jedoch abhängig von der Schichtpräparation mit Sauerstoff und der Oberflächenrekonstruktion sind [130, 134]. Eine Übertragung auf das hier untersuchte System ist aufgrund der Komplexität beider Systeme fraglich.

Zum Vergleich mit NO auf 30 ML Pt/Ru(0001) dient Abb. 5.8 (b), in der die IRAS-Daten den Verlauf von NO auf Pt/Ru(0001) ($\Theta_{Pt} = 0.5\text{ ML}$ bei $T_G = 600\text{ K}$, $R \approx 1 \times 10^{-3}\text{ ML/s}$) mit steigender Bedeckung Θ_{NO} wiedergeben. Wie bereits oben skizziert, entwickelt sich auf Ru(0001) ab

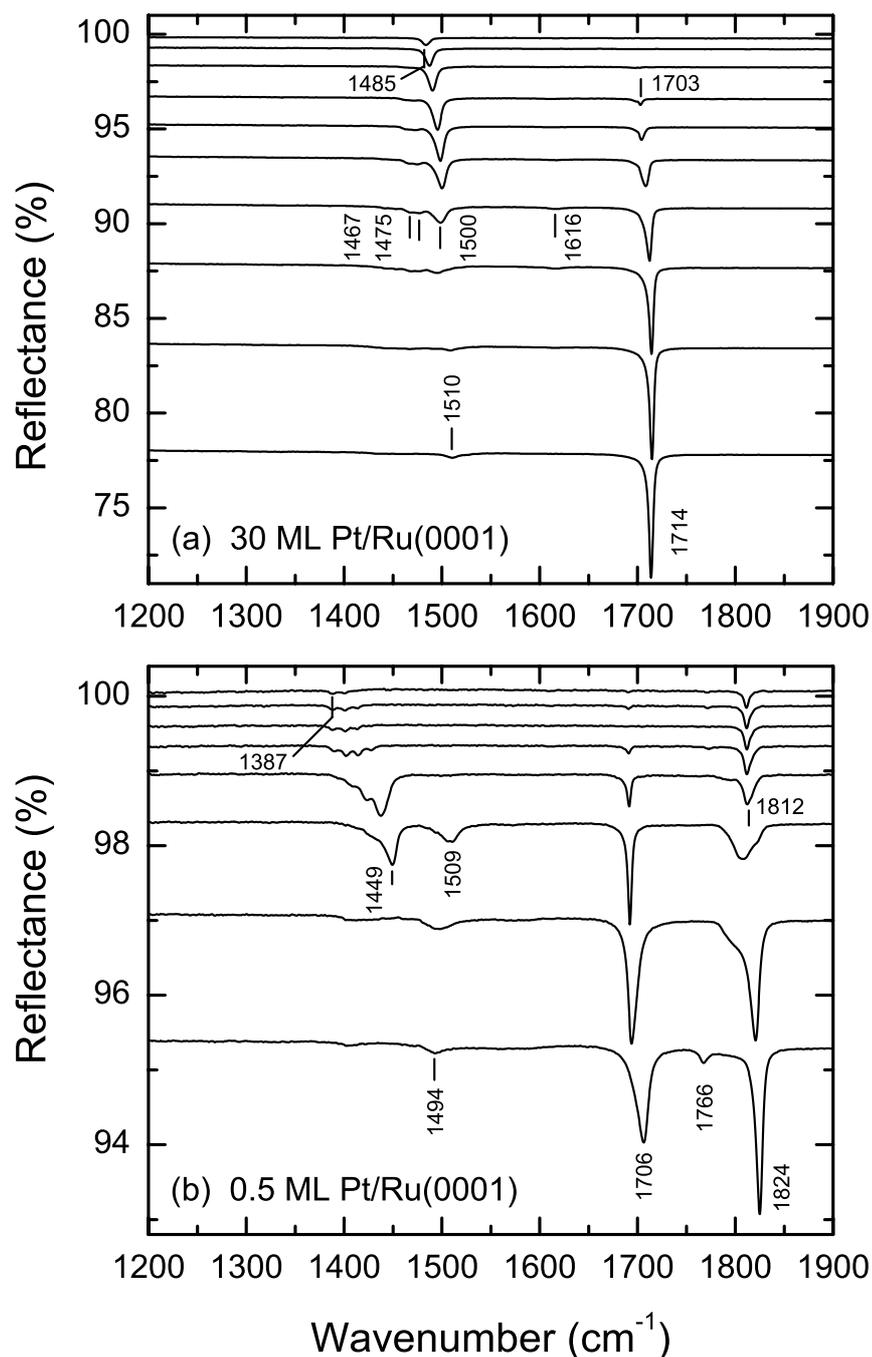


Abbildung 5.8: IRAS-Daten von NO auf 30 ML Pt/Ru(0001), (a), und der bimetallic Schicht Pt/Ru(0001), (b), mit steigender NO-Bedeckung. (a) 30 ML Pt auf Ru(0001) bei $T_G = 600$ K [127]. (b) $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML bei $T_G = 600$ K. NO wurde bei $\Theta_{ad} = 125$ K adsorbiert. Die Spektren wurden bei 80 K aufgenommen (spektrale Auflösung 2 cm^{-1}) und zur besseren Darstellung vertikal verschoben. Es wurde keine Glättung oder Korrektur der Basislinien vorgenommen.

1387 cm^{-1} eine Multiplettstruktur (NO auf hcp bzw. fcc Plätzen), die sich in zwei Peaks bei 1449 cm^{-1} und 1509 cm^{-1} aufspaltet, wobei hier letztere Bande bei Sättigung bestehen bleibt. Linear gebundenes ontop NO auf Ru-Atomen bildet sich bei 1812 cm^{-1} und verschiebt auf 1824 cm^{-1} , liegt damit mit 6 cm^{-1} etwas unter dem Wert der Sättigungsbedeckung auf Ru(0001). Vermutlich ist die NO-Schicht noch nicht wohlgeordnet oder noch nicht vollständig gesättigt. Zusätzlich entstehen die charakteristischen Moden von NO/Pt(111): lineares ontop NO auf Pt-Atomen im Bereich $1694\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$, sowie NO an Pt-Stufenkanten bei 1766 cm^{-1} .

Mit den vorher beschriebenen charakteristischen Moden ist es nun möglich, das weit kompliziertere Pt/O-Koadsorbatsystem zu analysieren. In Abb. 5.9 sind die NO IRAS-Daten zu den Pt/O-Koadsorbatschichten dargestellt. NO wurde bei $T_{ad} = 125\text{ K}$ dosiert, wodurch die Bildung von $(\text{NO})_2$ -Dimeren bei der Adsorption verhindert werden kann. Ansonsten würden weitere Moden bei 1860 und 1780 cm^{-1} auftreten [135]. In Panel (a) wurde als Ausgangsschicht jeweils eine (2×2) -O-Phase auf Ru(0001) präpariert, in (b) eine (2×1) -O-Phase, wobei auf eine gute und großflächige Ordnung der Schicht geachtet wurde. Diese Ordnung entsteht durch Heizen der Sauerstoff-Schicht auf 600 K , gefolgt von langsamem Abkühlen unter die kritische Temperatur von $T_c = 555\text{ K}$ mit einer Rate von etwa -2 K/s .

Werden $\Theta_{Pt} = 0.5\text{ ML}$ bei $T_G = 200\text{ K}$ auf (2×2) -O/Ru(0001) deponiert, so bilden sich zwei stark verbreiterte Banden um 1687 und 1798 cm^{-1} aus, wobei zusätzlich bei 1821 cm^{-1} eine Schulter zu detektieren ist. Wie aus der sich im Folgenden anschließenden Diskussion hervorgehen wird, handelt es sich bei der ersten Mode um linear gebundenes NO auf kleinen, dispersiven Pt-Inseln sowie um NO an Stufenkanten, während die Mode bei 1821 cm^{-1} auf ontop NO in der (2×2) -O-Schicht hindeutet. Für $T_G = 300\text{ K}$ erscheint nun zusätzlich eine Mode bei 1587 cm^{-1} . Für diese Schicht existiert eine Vielzahl kleiner Pt-Inseln, die möglicherweise die Wellenzahl gegenüber dem Wert von 1615 cm^{-1} für dreifach koordiniertes NO auf (2×1) -O deutlich absenken. Die Mode bei 1587 cm^{-1} kann jedoch als Vorläufer einer (2×1) -O-Phase interpretiert werden. Zusätzlich tritt eine komplexe Modenstruktur im Bereich $1691\text{-}1789\text{ cm}^{-1}$ auf, die wiederum linearem NO auf kleinen Pt-Inseln und Rändern zuzuordnen ist. Für $T_G = 400\text{ K}$ zeigt sich bei 1601 cm^{-1} bereits eine ausgeprägte Mode, die die Formation einer (2×1) -O-Schicht (kleine (2×1) -O-Bereiche) andeutet, ebenso ein Peak bei 1705 cm^{-1} (lineares ontop NO auf Pt-Inseln). Weitere Peaks entstehen bei 1760 und 1789 cm^{-1} sowie der bereits bestehende bei 1823 cm^{-1} . Mit zunehmendem T_G verlieren die Stufenmoden ($\sim 1764\text{ cm}^{-1}$, $1784\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$) an Intensität, während die Banden $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$ (ontop NO auf Pt) und $\sim 1829\text{ cm}^{-1}$

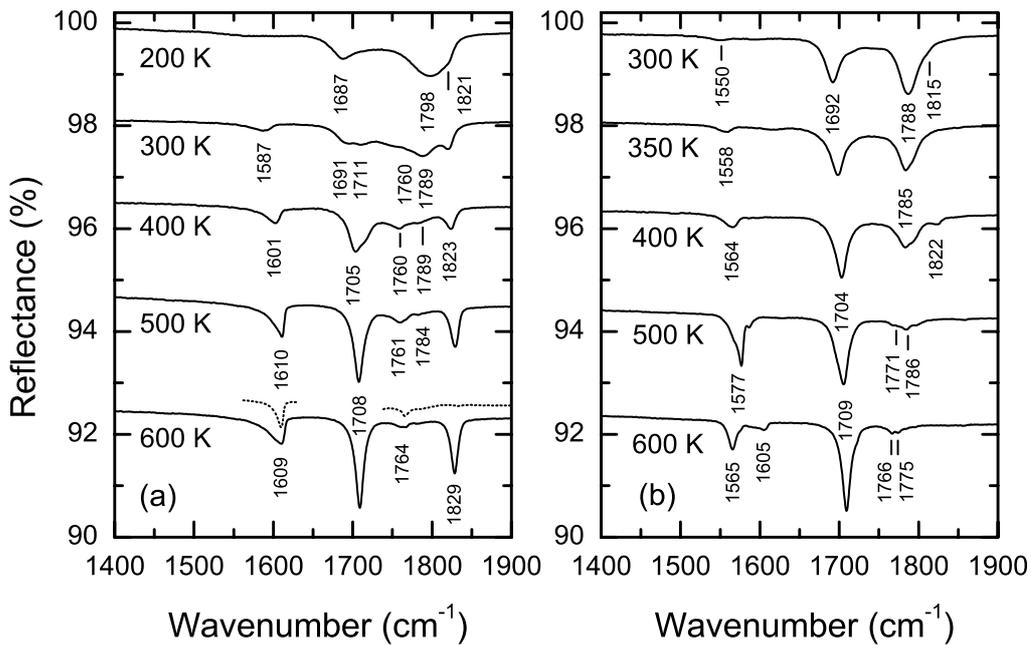


Abbildung 5.9: IRAS-Daten von NO in Pt/O-Koadsorbatsystemen. Die Deposition von $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML auf Ru(0001)-(2 \times 2)-O, (a), und Ru(0001)-(2 \times 1)-O, (b), erfolgte bei verschiedenem T_G . NO wurde bei $T_{ad} = 125$ K bis zur Sättigung dosiert. Die Daten wurden bei 80 K gemessen (spektrale Auflösung 2 cm^{-1}) und zur besseren Darstellung vertikal verschoben. Es wurde keine Glättung oder Korrektur der Basislinien vorgenommen. Gestricheltes Spektrum aus Ref. [136] (siehe Text).

(ontop NO an (2 \times 1)-O-Domänengrenzen) anwachsen.

Durch das gestrichelte Spektrum in Panel (a) kann die Kompression verifiziert werden. Hierzu wurde auf die saubere Ru(0001)-Oberfläche $\Theta_{Pt} = 0.8$ ML bei $T_G = 600$ K deponiert, anschließend Sauerstoff bei 600 K dosiert und langsam unter die kritische Phasenübergangstemperatur von $T_c = 555$ K abgekühlt. NO wurde ebenfalls bei $T_{ad} = 125$ K bis zur Sättigung dosiert. Vergleicht man nun die gezeigten Ausschnitte des gestrichelten Spektrums mit dem bei 600 K in (a), so findet man Übereinstimmung in den Positionen der charakteristischen Banden bei 1609 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} (nicht gezeigt) und dem Stufenpeak bei 1764 cm^{-1} . Der Unterschied besteht in der Mode von ontop NO an (2 \times 1)-O-Domänengrenzen bei 1829 cm^{-1} . Wird die komprimierte Pt/O-Koadsorbatschicht nachträglich auf 600 K (5 K/s) getempert und anschließend erneut NO bei $T_{ad} = 125$ K dosiert, so erhält man ein zum gestrichelten Spektrum deckungsgleiches Spektrum (nun ohne die Bande bei 1829 cm^{-1}). Ursache hierfür ist, daß beim Heizen NO dissoziiert, wobei die Sauerstoffatome teilweise in die (2 \times 1)-O-Schicht eingebaut

werden und so eine bessere Schicht ergeben.

Es ergeben sich daraus zwei Folgerungen. Einmal, daß die Pt-Menge bei der Pt-Deposition auf die (2×2)-O-Schicht etwas weniger als $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML betrug und bei der Kompression Fehlstellen in den (2×1)-O-Reihen übrig geblieben sind, die zur NO-Bande bei 1829 cm^{-1} führen. Zum anderen kann dies aber auch bedeuten, daß bei der Kompression trotz der hohen Temperatur von $T_G = 600\text{ K}$ eine gewisse Unordnung in der Sauerstoff-Schicht bestehen bleibt.

Es sei noch erwähnt, daß es sich damit bei der Bande von 1829 cm^{-1} nicht um eine Mode handelt, die NO auf Pt zuzuordnen wäre, wie sie unter verschiedenen Präparationsbedingungen gefunden wird [126, 128, 130, 134].

In Abb. 5.9 (b) wurden $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML bei verschiedenen T_G auf die zuvor präparierte (2×1)-O-Schicht deponiert. Die eindeutige Zuordnung der Moden bei 1550 bzw. 1558 cm^{-1} für 300 K und 350 K ist schwierig. Aus den STM-Messungen ist bekannt, daß für $T_G = 300\text{ K}$ die Sauerstoff-Schicht überwachsen wird. Möglicherweise führen die vielen kleinen Pt-Inseln dazu, daß die Mode gegenüber der einer ideal geordneten und gesättigten Schicht (1615 cm^{-1}) stark verschoben ist (auf 1550 bzw. 1556 cm^{-1}). Ein Hinweis auf die noch bestehende (2×1)-O-Schicht könnte die Schulter bei 1815 cm^{-1} für ontop koordiniertes NO an (2×1)-O-Domänen sein. Die beiden Banden um 1692 und 1788 cm^{-1} stammen von linear gebundenem NO auf Pt-Inseln sowie von NO an Inselrändern (siehe nachfolgende Diskussion). Einfacher wird die Interpretation ab $T_G = 400\text{ K}$. Hier existieren drei dominante Bereiche: Banden zwischen 1560 und 1580 cm^{-1} , 1700 - 1710 cm^{-1} und um 1780 cm^{-1} . Eine Untersuchung von (2×1)-(NO+O)-Koadsorbatschichten auf Ru(0001) mittels HREELS beschreibt die Verschiebung der NO-Bande von 1615 cm^{-1} ($\Theta_O = 0.5$ ML) auf 1565 cm^{-1} ($\Theta_O = 0.97$ ML) mit zunehmender Sauerstoffbedeckung [125]. Somit kann der Mode bei 1577 cm^{-1} für $T_G = 500\text{ K}$ eine Sauerstoffbedeckung von $\Theta_O \approx 0.8$ ML zugeordnet werden, so daß offensichtlich eine Kompression der ursprünglichen Sauerstoff-Schicht bei $T_G = 400$ und 500 K stattgefunden hat. Diesen Trend bestätigt auch das IR-Spektrum für $T_G = 600\text{ K}$ mit 1565 cm^{-1} ($\Theta_O = 0.97$ ML) und den bereits bekannten Moden. Zusätzlich entsteht ein Peak bei 1605 cm^{-1} , dessen Ursprung weiterhin ungeklärt ist.

Auf Pt(111) liegt die Mode von linear adsorbiertem ontop NO für Sättigungsbedeckung bei 1720 cm^{-1} [130] bzw. bei 1714 cm^{-1} in Abb. 5.8 (a). Die Moden 1704 - 1709 cm^{-1} auf der lateral komprimierten Pt-Lage decken sich trotz Gitterverspannung bereits sehr gut mit diesen Werten. Für niedrige T_G tritt die Mode im Bereich 1687 - 1692 cm^{-1} auf. Aus den STM-Bildern ist bekannt, daß sich für niedrige T_G ein Vielzahl von kleinen kompakten Pt-Inseln

sowohl auf der Ru(0001)-(2×2)-O als auch der Ru(0001)-(2×1)-O bildet. Neben dem Einfluß der Sauerstoffatome reduziert ein geringes T_G zusätzlich die Diffusionslänge der Pt-Adatome, so daß es zu kleinen Inseln kommt, wobei bei sehr niedrigem T_G von 200 K möglicherweise bereits einzelne Pt-Atome statistisch verteilt auf der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche vorliegen könnten. Linear gebundenes ontop NO auf diesen kleinsten Pt-Inseln ist somit gegenüber dem Wert von 1709 cm^{-1} mit vollständig ausgeprägter lateraler Wechselwirkung zwischen den NO-Molekülen um bis zu 22 cm^{-1} auf 1687 cm^{-1} verschoben. Ein weiterer Effekt, der zur Absenkung der Wellenzahl führt, ist, daß bei den niedrigen T_G die Sauerstoff-Schichten von Pt überwachsen werden und so die Bindungsstärke zwischen Pt und NO modifiziert ist.

Anhand der oben diskutierten charakteristischen Moden läßt sich nun der Übergangsbereich bei $T_t \gtrsim 350\text{ K}$ ausmachen, in dem deponierte Pt-Adatome beginnen, Sauerstoffatome von ihren Adsorptionsplätzen zu verdrängen und so dichtere Sauerstoff-Phasen bilden. Die Übergangstemperatur T_t von Überwachsen zur Kompression für die (2×2)-O-Phase liegt im Bereich zwischen 300 und 400 K. Die Bande bei 1601 cm^{-1} für $T_G = 400\text{ K}$ ist ein Indiz für NO auf (2×1)-O nahe der Sättigungsbedeckung, wohingegen für $T_G = 300\text{ K}$ die Mode bei 1587 cm^{-1} durch die vielen kleinen Pt-Inseln als Vorstadium einer (2×1)-O-Phase zu interpretieren ist. Die etwas geringere Wellenzahl von 1601 cm^{-1} gegenüber dem Referenzwert von 1615 cm^{-1} deutet daraufhin, daß die Schicht noch nicht vollständig geordnet oder gesättigt ist, oder, daß die laterale Wechselwirkung der NO-Moleküle aufgrund von Unordnung der Schicht durch Pt-Inseln leicht reduziert ist. Selbst für große Pt-Inseln bei $T_G = 600\text{ K}$ existiert eine kleine Zahl von (2×1)-(O+NO)-Domänen zwischen den Inseln, die zu einer Rotverschiebung führen (1609 cm^{-1}).

Für Pt, deponiert auf Ru(0001)-(2×1)-O, läßt sich T_t anhand der bekannten Moden von NO auf (1×1)-O bei 1565 cm^{-1} [125] und auf (2×1)-O bei 1615 cm^{-1} [122] bestimmen. Für $T_G = 400\text{ K}$ weist die Mode bei 1565 cm^{-1} eindeutig auf eine dichte Sauerstoff-Schicht hin. Bei $T_G = 350\text{ K}$ beobachtet man eine Bande bei 1558 cm^{-1} , deren Ursprung unklar ist. Für höhere T_G weisen die Absorptionsbanden bei 1577 cm^{-1} ($\Theta_O \approx 0.8\text{ ML}$) und 1565 cm^{-1} ($\Theta_O = 0.97\text{ ML}$) auf eine Kompression der Schichten von (2×1)-O in eine (2×2)-3O und (1×1)-O bei $T_G = 500\text{ K}$ bzw. 600 K hin. In beiden Fällen, Ru(0001)-(2×1)-O und Ru(0001)-(2×2)-O, liegt T_t im selben Temperaturbereich, jedoch deutlich entfernt von der Temperatur für den Ordnung-Unordnung-Phasenübergang von 555 K [102] und 754 K [100] für (2×1)-O bzw. (2×2)-O. Offensichtlich setzt die Phasenkompression bei Tem-

peraturen ein, bei der die Mobilität der Sauerstoffatome innerhalb der geordneten Schicht gering ist. Für Pd/O/V(100) konnte dagegen die Phasenkompression mit beginnender Sauerstoff-Mobilität korreliert werden [137]. Somit scheint für Pt/O/Ru(0001) ein anderer Mechanismus verantwortlich zu sein. In der Modellvorstellung verdrängen einfallende Pt-Atome die voradsorbier-ten Sauerstoffatome, so daß eine effektiv höhere Bedeckung $\Theta_O + \Delta\Theta_O$ entsteht. Im Vergleich zur geordneten Phase besitzen die nun überzähligen Sauerstoffatome aufgrund von Repulsion eine hohe Mobilität, wie sie in STM-Bildern für $\Theta_O > 0.25$ ML oder $\Theta_O > 0.5$ ML zu beobachten ist. Somit könnte die Mobilität der zusätzlichen Sauerstoffatome innerhalb der geordneten (2×2) -O oder (2×1) -O-Phasen in Relation zur Depositionsrate R entscheiden, ob die Schicht begraben oder komprimiert wird.

Aus den Spektren in Abb. 5.9 lassen sich schließlich noch anhand der Entwicklung der Intensitäten und Frequenzen Rückschlüsse auf Änderungen der Morphologie mit T_G ziehen. Aus den STM-Bildern in Abb. 5.6 und 5.7 ist bekannt, daß für $T_G = 600$ K und $\Theta_{Pt} = 0.5$ ML die meisten Pt-Atome an den Stufenkanten kondensiert sind und etwa die Hälfte der Ru-Terrasse bedecken. Eine solche Schicht bietet großflächige Pt-Bereiche und einzelne Pt-Inseln auf der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Das Verhältnis von Pt-Terrasse zu Inselrand ist dabei deutlich höher als für $T_G \approx 300$ K. Für beide Sauerstoff-Schichten werden die Banden um 1766 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} NO an Stufenkanten zugeordnet. Für 1766 cm^{-1} ist dies durch Vergleich mit der Literatur offensichtlich [126], die genaue Ursache der Mode um 1790 cm^{-1} im Pt/O-Koadsorbatsystem ist jedoch unklar. Es handelt sich dabei nicht um NO auf Pt der zweiten Lage, da hierfür eine Bande bei 1725 cm^{-1} beobachtet wird [136]. Man findet zunächst auch, daß die Moden von NO an den Stufenkanten umso dominanter werden, je niedriger T_G . Beide Moden sind zudem stets gemeinsam zu detektieren. Es liegt also nahe, 1790 cm^{-1} ebenfalls den Stufenkanten zuzuordnen.

Untersuchungen zur gestuften Pt(110)-Oberfläche zeigen für 1766 cm^{-1} bei 90 K, daß es sich in Abhängigkeit von Θ_{NO} um ontop NO (verkippt bzw. aufrecht) auf den Pt-Reihen handelt [134]. Für diese Oberfläche ist bekannt, daß NO-Adsorption bei $T_{ad} = 90$ K und nachfolgendes Heizen auf $T > 250$ K eine Änderung der Oberflächenrekonstruktion von (1×2) nach (1×1) induziert. Für diese dichte Reihenstruktur der Pt-Atome wird nun eine Bande im Bereich von 1796 cm^{-1} beobachtet, wobei die NO-Moleküle ontop und leicht verkippt auf den Pt-Atomen chemisorbiert sind. Eine derartige Rekonstruktion ist für monoatomare Pt-Inseln bzw. Bereiche auf Ru(0001) nicht offensichtlich. Dennoch dominiert für niedrige T_G im Pt/O-Koadsorbatsystem ein breiter Peak um 1790 cm^{-1} , der sich für beide Sauerstoff-Schichten mit

der Bildung großer Pt-Flächen in die zwei Banden um 1766 und 1786 cm^{-1} aufspaltet. Für die Analyse erschwerend kommt hinzu, daß es durch die Präsenz von Sauerstoffatomen an den Inselrändern zur Wechselwirkung und so zu Frequenzverschiebungen kommen kann. Von Sauerstoff ist bekannt, daß die Sauerstoffatome die beiden Stufentypen (A- und B-Stufe) auf Ru(0001) [56] und Pt(111) [60] unterschiedlich dekorieren, was möglicherweise auch für die Pt-Inseln gelten könnte. Eine Sauerstoff-induzierte Relaxation an den Rändern von kleinen Pt-Inseln wäre denkbar.

Bislang ebenfalls ungeklärt ist die Bande bei 1605 cm^{-1} für die komprimierte (1×1) -O bei $T_G = 600\text{ K}$. Eine derartige Mode wurde bislang für keines der in Frage kommenden Materialsysteme detektiert. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zu brückegebundenem NO auf Stufen (1615 cm^{-1} [130]), was sich jedoch aus den Daten nicht eindeutig belegen läßt. Naheliegender erscheint allerdings auch die Zuordnung zu den in den STM-Bildern (Abb. 5.7 (C) und (D)) auftretenden dreieckigen Formen in der (1×1) -O-Schicht.

Abschließend sei noch erwähnt, daß bei der Adsorption von NO bei $T_{ad} = 125\text{ K}$ besonders darauf geachtet wurde, daß nach Beendigung der Dosierung die Probe weiterhin ausreichend lang auf 125 K gehalten wurde, bevor die Messungen bei 80 K erfolgten. Somit wird die Bildung von NO-Dimeren verhindert, die eine Mode um 1780 cm^{-1} ergeben [135]. Zusätzlich treten bei NO-Dimeren weitere Banden auf, die in den Spektren jedoch nicht beobachtet wurden. Somit beziehen sich die getroffenen Zuordnungen der Moden allein auf das Pt/O-Koadsorbatsystem.

5.2.4 Pt/O-Koadsorption auf Ru(0001): $\Theta_{Pt} > 0.5\text{ ML}$

Im vorherigen Abschnitt wurde jeweils gezielt die Pt-Epitaxie mit $\Theta_{Pt} \leq 0.5\text{ ML}$ auf Sauerstoff-vorbedecktes Ru(0001)-Substrat durchgeführt, um bei entsprechendem T_G die Kompression bis zur Ru(0001)- (1×1) -O zu studieren. Es stellt sich weiter die Frage, ob bei einer höheren Pt-Bedeckung ($\Theta_{Pt} > 0.5\text{ ML}$) z.B. eine dichte Sauerstoff-Schicht durch Pt überwachsen werden kann.

Die Abb. 5.10 zeigt in STM-Bildern die Topographie des Pt/ (2×1) -O-Koadsorbatsystems für $\Theta_{Pt} > 0.5\text{ ML}$ bei verschiedenen T_G . In Bild (A) wurden $\sim 0.8\text{ ML}$ Pt bei Raumtemperatur auf eine Ru(0001)- (2×1) -O-Schicht deponiert. Der Bildausschnitt hat eine Größe von $500\text{ \AA} \times 500\text{ \AA}$, in dem zwei Terrassen zu sehen sind. Aus dem vorherigen Abschnitt ist bekannt, daß die (2×1) -O-Schicht bei Raumtemperatur und der gegebenen Rate überwachsen wird. Die schwarzen Bereiche der unteren Terrasse (und

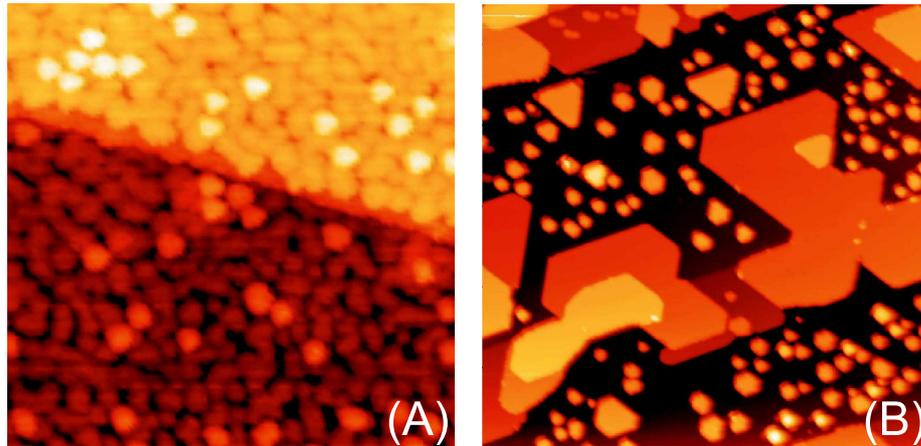


Abbildung 5.10: Topographie des Pt/(2×1)-O-Koadsorbatsystems für $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML bei verschiedenem T_G und ($R = 5 \times 10^{-4}$ ML/s). $\Theta_{Pt} \approx 0.8$ ML auf Ru(0001)-(2×1)-O bei $T_G = 300$ K ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$), (A), und bei $T_G = 600$ K ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$), (B).

äquivalent auf der oberen) enthalten zwischen den Pt-Inseln die (2×1)-O-Schicht, wobei die Inseln aufgrund des Einflusses der STM-Spitze verbreitert erscheinen. Bevor jedoch die erste Lage Pt die Sauerstoff-Schicht überdeckt, kommt es zur Bildung von einzelnen, dreidimensionalen Pt-Inseln (helle Bereiche). Eine genauere Betrachtung ergibt, daß Pt der zweiten Lage nahezu vollständig die Fläche der Pt-Insel der ersten Lage ausfüllt. Die Bildung derartiger dreidimensionaler Inseln wurde für Au/O/Ru(0001) ebenfalls beobachtet [76].

Um diese STM-Resultate erklären zu können, muß einmal eine Mobilität von Pt-Adatomen für einen step-down-Prozeß vorhanden sein. Denn die Oberfläche der Pt-Inseln ist ausreichend groß, daß Pt-Atome bei der Epitaxie auf diese statistisch auftreffen können (vergleiche Auftreten von Zweite-Lage-Inseln auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche für $\Theta_{Pt} \gtrsim 0.6$ ML in Abb. 3.4). Da nur vereinzelt Zweite-Lage-Inseln vorliegen, existiert eine geringe E_S -Barriere. Der step-down-Prozeß könnte wiederum durch Sprünge über die Inselränder erfolgen oder durch einen Austauschprozeß, wie er in Abschnitt 4.2 diskutiert wurde.

Die Bildung der Bilagen-Inseln kann aber nicht durch einen einfachen Nukleations- und Wachstumsprozeß in der zweiten Lage allein erklärt werden. Dies würde dazu führen, daß sich zunächst ein Keim in der zweiten Lage bildet, was für alle Inseln mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgen sollte. Mit fortschreitender Epitaxie lagern sich weitere Pt-Atome an, so daß statistisch die Flächenfüllung beliebig sein sollte, entgegen den Beobachtungen

in (A). Daher muß auch eine ‐Aufwärtsbewegung‐ von Pt-Adatomen existieren, die für die exakte Füllung der Inselfläche sorgt. Vom bimetallic System Co/Pt(111) ist bekannt, daß Co-Atome durch einen Austauschprozeß in die Ränder von monoatomaren vacancy islands der Pt(111)-Schicht eingebaut werden [52]. Der umgekehrte Prozeß könnte für die Türmchenbildung verantwortlich sein: lagert sich ein Pt-Adatom an eine bestehende Pt-Insel mit Pt-Atomen in der zweiten Lage an, so könnten Pt-Atome aus energetischen Gründen oder durch den Einfluß der umgebenden Sauerstoffatome nach oben gedrückt werden. Die Relaxation endet erst mit der kompletten Füllung der zweiten Lage.

In sehr deutlicher Weise erscheint die dreidimensionale Inselbildung in Abb. 5.10, Bild (B). Die Bedeckung von $\Theta_{Pt} \approx 0.8$ ML sorgt bei $T_G = 600$ K für die Kompression der Ru(0001)-(2×1)-O auf (1×1)-O. In diese Schicht eingebettet sind wiederum Pt-Inseln (unterschiedlicher Orientierung) in Form von gekappten Dreiecken, die nun in der zweiten Lage ebenfalls Pt enthalten. Auch hier sind die Oberflächen einiger Pt-Inseln annähernd vollständig gefüllt, nur Eckbereiche der dreieckigen Pt-Inseln bleiben teilweise unbesetzt. Neben den vielen kleineren Pt-Inseln finden sich große Pt-Bereiche der ersten Lage mit langen Stufenkanten, die entlang der Ru-Reihen des Substrats orientiert sind. Auf den Pt-Bereichen finden sich weitere Pt-Inseln in der zweiten Lage. Bei genauerer Betrachtung stellt man desweiteren fest, daß teilweise Pt in der dritten Lage zu beobachten ist (hellste Bereiche auf einigen Pt-Inseln Mitte links und am unteren Rand Mitte rechts).

Auch für $T_G = 600$ K ist eine Aufwärtsbewegung von Pt-Adatomen denkbar. Allerdings könnte die dichte (1×1)-O-Phase auch dazu führen, daß die Pt-Atome auf dieser Schicht eine geringe Adsorptionsenergie besitzen und damit solange darüber hindurchdiffundieren, bis sie die energetisch günstigeren Pt-Bereiche der ersten Lage (auf der Ru(0001)-Oberfläche, da der Sauerstoff verdrängt wurde) erreicht haben. Ein Stabilisieren der ersten Insel-Lage wie in Abschnitt 4.2.1, Abb. 4.3 (E), diskutiert, wäre zusätzlich möglich.

Abschließend kann demnach festgestellt werden, daß für beide Temperaturen die Anlagerung von Pt-Adatomen auf Pt-Inseln der ersten Lage günstiger als auf der Sauerstoff-Schicht ist, die durch Pt-Atome nicht komplett bedeckt wird.

5.3 Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurde der Einfluß von voradsorbiertem Sauerstoff ($\Theta_O \gtrsim 0.2$ ML) auf Ru(0001) auf das Wachstum von Pt untersucht. Es ergeben

sich drastische Veränderungen hinsichtlich der Inselnform und der Oberflächeninseldichte n . Die Inseln nehmen unabhängig von Θ_O für $\Theta_O \gtrsim 0.2$ ML und Raumtemperatur eine kompakte, annähernd hexagonale Form an. Die Inseldichte steigt gegenüber der reinen Ru(0001)-Oberfläche um mehr als eine Größenordnung auf einen Wert von etwa $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, der unter den verwendeten Wachstumsparametern kaum oder sehr schwach von Θ_O und R abhängig ist. Für hohe T_G bilden sich in der (2×1)-O-Schicht kompakte Pt-Inseln in Form von gekappten Dreiecken aus. Man findet für diese Inseln ein Verhältnis von hcp zu fcc von etwa 1:2, entgegen den Ergebnissen einer bevorzugten hcp-Besetzung von etwa 3:1 bzw. $\sim 100\%$ im Falle kleinster Mengen an Sauerstoff.

Die Unterschiede in der Inselnform für Raumtemperatur und hohem T_G spiegeln u.a. zwei verschiedene Effekte bei der Nukleation von Pt wieder: zum ersten Mal konnte für Pt/Ru(0001) beobachtet werden, daß die zuvor präparierten und geordneten Sauerstoff-Phasen ((2×2)-O und (2×1)-O) durch Pt-Adatome bei den verwendeten Wachstumsparametern überwachsen werden, während ab 400 K eine eindeutige Kompression der Sauerstoff-Schichten in Abhängigkeit von Θ_{Pt} bis zu (1×1)-O erfolgt. Die Mobilität durch Pt verdrängter Sauerstoffatome in der Sauerstoff-Schicht in Relation zur Depositionsrate R ist ausschlaggebend für ein Überwachsen oder eine Kompression der Sauerstoff-Schichten. Zusätzliche IRAS-Daten von NO auf Pt/Ru(0001) sowie auf Koadsorbatschichten Pt/O/Ru(0001) stützen die Ergebnisse der STM-Messungen. Eine eindeutige Zuordnung zwischen der Morphologieänderung von Pt-Inseln mit steigendem T_G und NO an Pt-Inselrändern ist möglich.

Bei der Epitaxie von Pt mit $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML auf die Sauerstoff-vorbedeckte Ru(0001)-Oberfläche findet man sowohl für Raumtemperatur als auch $T_G = 600$ K dreidimensionales Inselwachstum, wobei Bereiche der mit (2×1)-O bzw. (1×1)-O bedeckten Ru(0001)-Oberfläche von Pt nicht vollständig bedeckt werden. Wenn Pt in der zweiten Lage zu finden ist, dann füllen die Pt-Atome nahezu komplett die Fläche der Ersten-Lage-Insel aus, was auf einen Aufwärtstransport von Pt-Atomen bei der Anlagerung an die bestehende Pt-Insel hindeutet.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus dieser Arbeit und gibt einen Ausblick auf interessante Fragestellungen und Ideen, die sich aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben.

6.1 Zielsetzung und Ergebnisse

In Direktmethanol-Brennstoffzellen wird als Anodenmaterial eine PtRu-Legierung verwendet [8–10], wobei sich die poröse Anode in Kontakt mit einem Methanol-Wasser-Gemisch befindet. Um ein Verständnis der Abläufe auf der Anodenoberfläche zu bekommen, wurden zunächst die fundamentalen Prozesse auf der Anodenoberfläche im Modellsystem Pt/Ru(0001) unter UHV-Bedingungen untersucht. Wie sich in einer umfangreichen IR- und TPD-Untersuchung zeigte [11], treten dabei Widersprüche bzgl. der Adsorptionsplätze von CO und den chemischen Eigenschaften auf, die mit dem bis dahin diskutierten bifunktionalen Modell [8, 138] nicht in Einklang stehen. Ziel dieser Arbeit war nun, ergänzend zu den bestehenden IR- und TPD-Daten die lokale geometrische Struktur (Morphologie) der Pt-Schichten auf Ru(0001) mittels STM vom Submonolagenbereich bis hin zu Multilagen zu untersuchen, sowie deren Temperaturverhalten und Wechselwirkung mit Adsorbaten, im Speziellen Sauerstoff.

Deponiert man Pt im Submonolagenbereich bei $T_G \approx 200$ K, entstehen zweidimensionale Inseln, die eine Kombination aus fraktalem und dendritischem Charakter besitzen; ihre Armdicke (~ 5 Å) besteht aus wenigen Atomen. Ausschließlich dendritische Pt-Inseln entstehen im Temperaturbereich von 300 bis 500 K, wobei die Inselränder in Übereinstimmung mit IR-

Θ_O auf Ru(0001)	0 ML	~ 0.01 ML	~ 0.08 ML
Pt-Nukleation hcp:fcc	1:3	2:1	100%

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Besetzungsstatistik von Pt-Inseln für verschiedene Sauerstoffbedeckungen Θ_O auf der Ru(0001)-Oberfläche (Pt-Epitaxie erfolgte bei Raumtemperatur).

Messungen ab 350 K atomar glatt sind [66]. Für höhere T_G kondensiert deponiertes Pt aufgrund der endlichen Terrassenbreite des Ru(0001)-Kristalls an den Stufenkanten; es sind bei den verwendeten Wachstumsparametern keine Inseln mehr zu beobachten.

Dendritische Pt-Inseln besetzen auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur fcc Plätze mit einer Präferenz von 3:1 gegenüber hcp Plätzen und setzen daher die Stapelfolge von Ru nicht fort, sondern beginnen bevorzugt mit der Stapelfolge von Pt(111). Die Zuordnung der Nukleationsplätze gelingt in STM-Bildern durch Korrelation der Dendritorientierungen zu den Stufenfingern, die unabhängig vom Stufentyp (Typ A oder B) hcp Plätze einnehmen. Außerdem hat sich gezeigt, daß die Besetzungsstatistik sensibel auf geringste Kontaminationen der Ru(0001)-Oberfläche mit Sauerstoffatomen reagiert. Die Wechselwirkung von diffundierenden Pt-Atomen mit Sauerstoff auf der Oberfläche ($\sim 1\%$) führt zu einer Besetzungsumkehr von 1:2 zugunsten der hcp Plätze (siehe Überblick in Tabelle 6.1). Im hier diskutierten Modell fixieren die Sauerstoffatome die Pt-Adatome auf hcp Plätzen.

Pt-Inseln auf hcp und fcc Plätzen, die sich in ihrer Koordination bezüglich der darunterliegenden Lage unterscheiden, weisen in STM-Bildern einen Höhenunterschied von $\Delta_1 \approx 0.17$ Å auf, wobei fcc Inseln die größere Stufenhöhe zeigen. DFT-Rechnungen ergeben hierfür jedoch einen zehnfach kleineren Wert [63]. Die Ursache für diese Diskrepanz ist bislang nicht geklärt.

Die Morphologie einer Pt-Schicht nach kurzzeitigem Tempern hängt von der Submonolagenbedeckung ab. Für $\Theta_{Pt} \lesssim 0.4$ ML kollabieren die Pt-Dendrite zu hexagonalen Inseln mit atomar glatten Inselrändern. Bei $\Theta_{Pt} \gtrsim 0.75$ ML führt Tempern zu einer geschlossenen Pt-Schicht, die annähernd hexagonale “vacancy islands” enthält, also monoatomare Vertiefungen, deren Boden vom Ru(0001)-Substrat gebildet wird. Der Übergangsbereich liegt bei Bedeckungen von $0.4 \lesssim \Theta_{Pt} \lesssim 0.75$ ML.

Insgesamt reiht sich Pt in die anderen bisher untersuchten Materialsysteme (Ni, Co, Al, Au) auf Ru(0001) ein. Die Gruppe wird hinsichtlich der

dendritischen Inselform ergänzt, wobei Unterschiede bzgl. Kantendiffusion und Inseldichte bestehen bleiben.

Multilagen bei Raumtemperatur zeigen bis mindestens 3 ML pseudomorphes layer-by-layer Wachstum, was auf eine geringe Stufenbarriere (durch atomar rauhe Stufenkanten) zurückzuführen ist. Wird eine derartige Schicht auf $T_A > 600$ K geheizt, bilden sich mehrlagige dreidimensionale Pt-Bereiche aus, die auf einer (vermutlich) zwei Lagen dicken Pt-Schicht aufbauen. Dieses Verhalten entspricht dem Stranski-Krastanov-Wachstum mit der (zwei Monolagen dicken) Pt-Schicht als “wetting layer”, wie ebenfalls für Au/Ru(0001) beobachtet.

Multilagenwachstum im step-flow Modus bei $T_G = 600$ K ist bis zur vierten Lage pseudomorph mit atomar glatten Stufenkanten und ohne Anzeichen von Relaxation (Versetzungslinien). Für 8 ML Pt/Ru(0001) findet man auf der gesamten Oberfläche ein quasiperiodisches Netzwerk von Versetzungslinien mit einer Periodizität von ~ 250 Å, so daß für 8 ML die Verspannung nur zu ca. 40% relaxiert ist. Die Pt-Bereiche zwischen den Versetzungslinien bleiben atomar glatt.

Sauerstoff-vorbedecktes Ru(0001)-Substrat ($\Theta_O \gtrsim 0.2$ ML) beeinflusst das Wachstum von Pt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 600 K drastisch. Im Vergleich zu den Pt-Dendriten finden sich bei Raumtemperatur nun für $\Theta_O > 0.2$ ML kleine hexagonale Inseln, wobei die Oberflächeninseldichte um einen Faktor 30 gegenüber der reinen Ru(0001)-Oberfläche erhöht ist. Die Oberflächeninseldichte ist unter den gewählten Wachstumsparametern für $0.2 \lesssim \Theta_O \lesssim 0.75$ ML kaum abhängig von Θ_O . Für $T_G = 600$ K bilden sich in einer (2×1)-O-Schicht Pt-Inseln in Form gekappter Dreiecke, die mit einem Verhältnis von 2:1 auf fcc Plätzen nukleiert vorliegen.

Durch unabhängige STM- und IRAS-Messungen läßt sich zeigen, daß in Abhängigkeit von T_G die Sauerstoff-Schichten auf Ru(0001) bei Pt-Deposition überwachsen oder in dichtere Sauerstoff-Phasen bis hin zur (1×1)-O komprimiert werden. Die kritische Temperatur beim Übergang vom Überwachsen zur Kompression liegt bei den gewählten Wachstumsparametern bei $T_c \lesssim 350$ K und damit unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur des Ordnung-Unordnung Phasenübergangs von 754 K für (2×2)-O und 555 K für (2×1)-O. Dabei ist die Beweglichkeit der durch Pt-Atome verdrängten Sauerstoffatome in Relation zur Depositionsrate R entscheidend für die Kompression oder das Begraben der Sauerstoff-Schicht.

Für $\Theta_{Pt} > 0.5$ ML bilden sich in der Pt-Epitaxie sowohl bei Raumtemperatur als auch 600 K dreidimensionale Pt-Inseln. Pt der oberen Lage füllt nahezu komplett die Fläche der unteren Lage aus, was auf einen Transport von Pt-Atomen von unten nach oben hindeutet, der durch die umgeben-

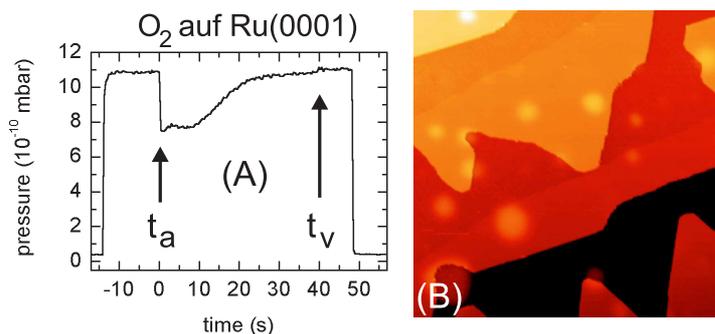


Abbildung 6.1: (A) Sauerstoff-Adsorptionsmessung auf Ru(0001) bei 298 K nach King-Wells. (B) Unter der pseudomorphen Pt Monolage sind Ar-Ionen in das Ru-Substrat implantiert, die das Gitter verzerren. Die Pt-Schicht nimmt auch auf den gedehnten Bereichen die zugrundeliegende Gitterkonstante an ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$).

de Sauerstoff-Schicht induziert wird. Die Sauerstoff-Schichten ((2×1) -O für $T_G = 300 \text{ K}$ und (1×1) -O für $T_G = 600 \text{ K}$) selbst werden nicht komplett überwachsen.

6.2 Ideen und Ausblick

Anhand der nun vorliegenden Erkenntnisse über das System Pt/Ru(0001) sowohl durch IRAS- als auch STM-Messungen ergeben sich interessante Ziele, die in einer weiteren, eigenständigen Arbeit zu untersuchen wert sind.

Die Beobachtung, daß auf 1 ML Pt/Ru(0001) kein atomar chemisorbierter Sauerstoff adsorbiert werden kann, wirft die Frage auf, ob O_2 -Moleküle mit höherer als thermischer Energie beim Dosieren zur Adsorption auf 1 ML Pt/Ru(0001) gebracht werden können. Zur Klärung dieser Frage entstand nun ein Aufbau zur Adsorptionsmessung nach der Methode von King und Wells [117]. Hierzu sind jedoch zunächst weitere Modifikationen in der UHV-Kammer vorzunehmen. Eine erste Meßkurve, die das prinzipielle Funktionieren des Molekularstrahlers dokumentiert, ist in Abb. 6.1 (A) zu sehen. Ein gerichteter Strahl aus O_2 -Molekülen trifft in der UHV-Kammer auf eine Blende unmittelbar vor der Ru(0001) Probe. Zum Zeitpunkt t_a wird die Blende geöffnet und die Probe dient als Teilchensenke. Mit zunehmender Dosierdauer sinkt aufgrund der steigenden Sauerstoffbedeckung auf der Ru-Probe der Haftkoeffizient, bis bei t_v keine weitere Adsorption aus dem Teilchenstrahl mehr erfolgt. Aus diesen Kurven kann der Anfangshaftfaktor S_0 sowie der Verlauf $S(t)$ bestimmt werden. Für n Pt/Ru(0001) könnten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ , der Energie der O_2 -Moleküle (oder

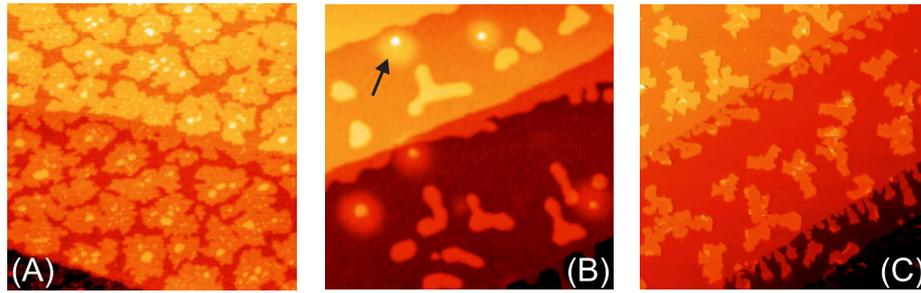


Abbildung 6.2: (A) Wachstum von Ni auf Ru(0001) im Submonolagenbereich bei Raumtemperatur ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$). (B) Selektive Adsorption von Pt-Adatomen auf Ar-Blasen stellt eine Möglichkeit zur Herstellung von Nanostrukturen mit möglicherweise speziellen Eigenschaften dar ($800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$). (C) Bei der Ni-Epitaxie umschließen die Ni-Adatome bestehende Pt-Dendrite, wobei Austauschprozesse untereinander denkbar sind ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$).

anderen Teilchen) und der Teilchenzahl im Strahl neue Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten entstehen.

In diesem Zusammenhang steht auch die Herausforderung, ob Sauerstoffatome auf lateral gedehnten Bereichen von 1 ML Pt/Ru(0001) mit STM zu detektieren wären. Wie in Abb. 6.1 (B) entstehen durch Implantation von Ar-Ionen beim Sputtern und anschließendem Tempern Ar-Kavitäten, die das Ru-Gitter um einige Prozent verzerren. Epitaxie von Pt-Schichten führt dazu, daß die Pt-Bereiche über diesen Ar-Blasen eine größere Gitterkonstante annehmen und modifizierte chemischen Eigenschaften besitzen könnten.

Weiter bietet sich die Möglichkeit einer gezielten Nanostrukturierung, die in Schreib- und Auslesevorgänge von magnetischen Speicherelementen Anwendung finden könnte. Zunächst ist wiederum die grundlegende Arbeit zum Verständnis des Ni-Wachstums auf Ru(0001) zu leisten, sowie die gezielte Herstellung einer hohen, nach Möglichkeit selbstorganisierten Dichte von Ar-Blasen auf der Ru(0001)-Oberfläche. Danach kann trotz einer geringeren Gitterkonstante von Ni der Versuch unternommen werden, Ni-Inseln auf den gedehnten Bereichen der Ar-Blasen herzustellen, was im Zusammenhang mit der seit kurzem entwickelten Methode der spin-polarisierten Rastertunnelmikroskopie [139] von besonders großem Interesse ist. Das analytische Abarbeiten dieser komplexen Aufgabenstellung hätte den Rahmen dieser Arbeit allerdings bei weitem überschritten. Dennoch soll anhand von Abb. 6.2 die prinzipielle Machbarkeit demonstriert werden. Bild (A) zeigt eine erste Messung einer Ni-Epitaxie im Submonolagenbereich. In Bild (B)

befinden sich kleine Pt-Cluster auf den gedehnten Bereichen (durch den Pfeil markiert), womit gezeigt ist, daß prinzipiell auch für Ni Chancen einer Nanostrukturierung bestehen.

Neben dem äußerst interessanten Schichtsystem Ni/Pt/Ru(0001) bietet die zweidimensionale Kombination von Ni- und Pt-Atomen auf der Ru(0001)-Oberfläche (Ni/Ru(0001) besitzt eine Gitterfehlpassung von -7.9%) eine Erweiterung auf trimetallische Systeme, die neue Optionen in ihren Materialeigenschaften (möglicherweise Legierungsbildung) als auch den chemischen Eigenschaften bietet. Ein erster Versuch ist in Abb. 6.2 (C) zu sehen. Im ersten Epitaxieschritt entstanden bei Raumtemperatur Pt-Dendrite. In der nachfolgenden Ni-Epitaxie sind die Pt-Dendrite von Ni-Atomen umschlossen. Es könnte dabei zu Austauschprozessen zwischen Pt- und Ni-Adatomen gekommen sein, also eine Art zweidimensionale Legierung mit vielleicht neuen Eigenschaften.

Die oben aufgeführten Ideen geben nur einen kleinen Teil der Möglichkeiten auf diesem "Spielplatz" wieder und machen erneut klar, daß Forschung auch in Zukunft ein nie abgeschlossenes Kapitel sein wird.

Literaturverzeichnis

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, und F. Petroff, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, und W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] S. S. P. Parkin, N. More, und K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. 64, 2304 (1990).
- [4] U. Hartmann (ed.), *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance: Fundamentals and Applications*, Springer Series, Vol. 37, ISBN 3-540-65568-9 (2000).
- [5] D. Bimberg, M. Grundmann, N. Ledentsov, *Quantum dot Heterostructures*, Wiley, 1999.
- [6] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, Nature 344, 524 (1990).
- [7] M. F. Crommie, C. P. Lutz, und D. M. Eigler, Science 262, 218-220 (1993).
- [8] M. Watanabe und S. Motoo, J. Electroanalytical Chem. 60, 267 (1975).
- [9] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, und R. J. Behm, Electrochem. Communication. 1, 1 (1999).
- [10] Max Planck Forschung, 1/2001, ISSN 1616-4172, Schwerpunkt Brennstoffzellen.
- [11] A. Schlapka, PhD. Thesis, TU München (2002).
- [12] M. Lischka, PhD. Thesis, TU München (2002).
- [13] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, und G. Ertl, Science 287, 1474 (2000).

-
- [14] H. Schlichting, PhD. Thesis, TU München (1990).
- [15] A. Schiffer, PhD. Thesis, TU München (1998).
- [16] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, INC., 1993.
- [17] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983); J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985); J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 57, 440 (1986); J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 39, 1052 (1989); J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 41, 1235 (1990) und Referenzen darin.
- [18] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1960).
- [19] J. A. Stroscio und W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy in Methods of Experimental Physics*, vol. 27, Academic Press, INC., 1993.
- [20] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 41, 1235 (1990).
- [21] G. Doyen, E. Kötter, J. P. Vigneron, und M. Scheffler, *Appl. Phys. A* 51, 281 (1990).
- [22] L. D. Landau, L. M. Lifschitz, *Quantum Mechanics*, third edition, Pergamon Press, Oxford (1977).
- [23] C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 69, 1656 (1992).
- [24] A. M. Bradshaw, E. Schweizer, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules*, in *Spectroscopy of Surfaces*, Vol. 16 of *Advances in Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [25] Y. Chabal, *Surf. Sci. Report* 8, 211 (1988).
- [26] E. Preuss, B. Krahl-Urban, R. Butz, *Laue Atlas*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974).
- [27] M. Gsell, PhD. Thesis, TU München (2002).
- [28] Diu / Guthmann / Lederer / Roulet, *Grundlagen der Statistischen Physik*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994.
- [29] E. Bauer, *Appl. Surf. Sci.* 11/12, 479 (1982)
- [30] E. Bauer und Jan H. van der Merwe, *Phys. Rev. B* 33, 3657 (1986).
- [31] F. Gautier und D. Stoeffler, *Surf. Sci.* 249, 265 (1991).

- [32] C. Ratsch, P. Šmilauer, A. Zangwill, und D. D. Vvedensky, *Surf. Sci.* 329, L599 (1995) und Referenzen darin.
- [33] J. A. Venables, *Phys. Rev. B* 36, 4153 (1987)
- [34] H. Brune, H. Röder, K. Bromann, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, und J. Nørskov, *Surf. Sci.* 349 (1996) L115.
- [35] Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, B. Kariotis, M. B. Webb, und M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 63, 2393 (1989).
- [36] J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez, C. Massobrio, und K. Kern, *Europhys. Lett.* 27, 473 (1994).
- [37] H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, und K. Kern, *Nature* 369, 469 (1994).
- [38] T. A. Witten und L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1400 (1981).
- [39] T. A. Witten und L. M. Sander, *Phys. Rev. B* 27, 5686 (1983).
- [40] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 76, 2366 (1996).
- [41] B. Gleich, M. Ruff, und R. J. Behm, *Surf. Sci.* 386, 48 (1997).
- [42] Z. Zhang, X. Chen, und M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1829 (1994).
- [43] W. W. Mullins und R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys. A* 34, 323 (1963).
- [44] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 121.
- [45] G. S. Bales, *Surf. Sci.* 356, L439 (1996).
- [46] F. Buatier de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, und R. J. Behm, *Surf. Sci.* 411, 249 (1998).
- [47] H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, und J. Nørskov, *Phys. Rev. B* 52, R14380 (1995).
- [48] C. Ratsch, A. P. Seitsonen, und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 55, 6750 (1997).
- [49] M. Kalff, G. Comsa, und T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1255 (1998).
- [50] K. Kyuno und G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 81, 5592 (1998).
- [51] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* 81, 168 (1998).

- [52] E. Lundgren, B. Stanka, G. Leonardelli, M. Schmid, und P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 82, 5068 (1999).
- [53] T. Michely, RWTH Themen, Berichte aus der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1/2001, 56-60, ISSN-NR. 0179-079X.
- [54] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, und B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4410 (1997).
- [55] M. Gsell, P. Jakob, und D. Menzel, *Science* 280, 717 (1998).
- [56] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, und G. Ertl, *Science* 273, 1688 (1996).
- [57] S. Papadia, B. Piveteau, D. Spanjaard, und M. C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* 54, 14720 (1996).
- [58] S. C. Wang und G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2297 (1989).
- [59] B. Piveteau, D. Spanjaard, und M. C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* 46, 7121 (1992).
- [60] P. J. Feibelman, S. Esch, und T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2257 (1996).
- [61] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* 56, 10532 (1997).
- [62] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* 59, 2327 (1999).
- [63] M. Lischka, A. Gross, private Mitteilungen.
- [64] B. Hammer, O. H. Nielsen, und J. K. Nørskov, *Catalysis Letters* 46, 31 (1997).
- [65] Z. Zhang, X. Chen, und M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1829 (1994).
- [66] A. Schlapka, U. Käsberger, D. Menzel, und P. Jakob, *Surf. Sci.* 502-503 (2002) 129.
- [67] M. C. Bartelt und J. W. Evans, *Phys. Rev. B* 46, 12675 (1992).
- [68] J. W. Evans und M. C. Bartelt, *Phys. Rev. B* 63, 235408 (2001).
- [69] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, und K. Kern, *Phys. Rev. B* 60, 5991 (1999).
- [70] K. Kyuno, A. Götzhäuser, und G. Ehrlich, *Surf. Sci.* 397 (1998) 191.

- [71] K. Kyuno und G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2658 (2000).
- [72] P. J. Feibelman und T. Michely, *Surf. Sci.* 492, L723 (2001).
- [73] K. Kyuno und G. Ehrlich, *Surf. Sci.* 511, 459 (2002).
- [74] P. J. Feibelman und T. Michely, *Surf. Sci.* 511, 461 (2002).
- [75] J. A. Meyer, P. Schmid, und R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3864.
- [76] R. Q. Hwang, C. Günther, J. Schröder, S. Günther, E. Kopatzki, und R. J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol.* A10(4), 1970 (1992).
- [77] J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang, und R. J. Behm, *Ultramicroscopy* 42-44, 475 (1992).
- [78] E. Kopatzki, H.-G. Keck, I. D. Baikie, J. A. Meyer, und R. J. Behm, *Surf. Sci.* 345, L11 (1996).
- [79] U. Käsberger und P. Jakob, *Surf. Sci.* 540, 76 (2003).
- [80] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, und K. Kern, *Nature* 366, 141 (1993).
- [81] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, und K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1955 (1994).
- [82] T. Michely, PhD. Thesis, Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2569, ISSN 0366-0885, (1991).
- [83] A. Schlapka, M. Lischka, A. Gross, U. Käsberger, und P. Jakob, *Phys. Rev. Lett.* 91, 16101 (2003).
- [84] J. A. Meyer, J. Vrijmoeth, H. A. van der Vegt, E. Vlieg, und R. J. Behm, *Phys. Rev. B* 51, 14790 (1995).
- [85] P. Šmilauer und S. Harris, *Phys. Rev. B* 51, 14798 (1995).
- [86] S. C. Wang und G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2509 (1991).
- [87] N. Memmel und E. Bertel, *Phys. Rev. Lett.* 75, 485 (1995).
- [88] J. Matthews und A. Blakeslee, *J. Crystal Growth* 27, 118 (1974).
- [89] R. People und J. Bean, *Appl. Phys. Lett.* 47, 322 (1985).
- [90] P. Jakob, M. Gsell, und D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 114, 10075 (2001).

- [91] M. Kalff, P. Šmilauer, G. Comsa, und T. Michely, Surf. Sci. 426, L447 (1999).
- [92] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, sixth edition, 1986.
- [93] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang, und R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. 74, 754 (1995).
- [94] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, und R. J. Behm, Phys. Rev. B 42, 9307 (1990).
- [95] M. Bott, M. Hohage, T. Michely, und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70, 1489 (1993).
- [96] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, und G. Ertl, Surf. Sci. 394, 159 (1997).
- [97] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, und G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 82, 3839 (1999).
- [98] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, und D. Menzel, Surf. Sci. 48, 304 (1975).
- [99] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held, und D. Menzel, Surf. Sci. 222, 451 (1989).
- [100] H. Pfnür und P. Piercy, Phys. Rev. B 40, 2515 (1989).
- [101] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos, und D. Menzel, Surf. Sci. 220, 43 (1989).
- [102] H. Pfnür und P. Piercy, Phys. Rev. B 41, 582 (1990).
- [103] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra, und D. Menzel, Surf. Sci. Lett. 394, L138 (1997).
- [104] R. Q. Hwang, C. Günther, J. Schröder, S. Günther, E. Kopatzki, und R. J. Behm, J. Vac. Sci. Technol. A10(4) (1992) 1970.
- [105] P. Jakob, M. Gsell, und D. Menzel, Phys. Rev. B 59, 13285 (1999).
- [106] F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, und C. H. F. Peden, Surf. Sci. 253, 59 (1991).
- [107] I. J. Malik und J. Hrbek, J. Vac. Sci. Technol. A10, 2565 (1992).

- [108] C. Y. Fan, J. Wang, K. Jakobi, und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 114, 10058 (2001).
- [109] J. L. Gland, B. Sexton, und G. Fisher, *Surf. Sci.* 95, 587 (1980).
- [110] P. Norton, J. Davies, und T. Jackman, *Surf. Sci.* 122, L593 (1982).
- [111] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. Van Hove, und G. Somorjai, *Surf. Sci.* 325, 207 (1995).
- [112] H. Steininger, S. Lehwald, und H. Ibach, *Surf. Sci.* 123, 1 (1982).
- [113] D. Dahlgren und J. Hemminger, *Surf. Sci.* 123, L739 (1982).
- [114] S. Esch, M. Hohage, T. Michely, und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 72, 518 (1994).
- [115] S. Esch, PhD. Thesis, Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3256, ISSN 0944-2952 (1996).
- [116] U. Käsberger, A. Schlapka, und P. Jakob, in Vorbereitung.
- [117] D. A. King und M. G. Wells, *Proc. Roy. Soc. A* 339, 245 (1974).
- [118] I. Malik und J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* 95, 2466, 2466 (1991).
- [119] M. Schmidt, H. Wolter, M. Schick, K. Kalki, und K. Wandelt, *Surf. Sci.* 287/288, 983 (1993).
- [120] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, und H. Over, *Surf. Sci.* 465, 1 (2000).
- [121] K. Neyman, N. Rösch, K. Kostov, P. Jakob, und D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 100, 2310 (1994).
- [122] P. Jakob, M. Stichler, und D. Menzel, *Surf. Sci.* 370, L185 (1997).
- [123] P. Jakob, *Surf. Sci.* 427-428, 309 (1999).
- [124] M. Stichler und D. Menzel, *Surf. Sci.* 419, 272 (1999).
- [125] K. L. Kostov, D. Menzel, und W. Widdra, *Phys. Rev. B* 61, 16911 (2000).
- [126] W. A. Brown und D. A. King, *J. Phys. Chem. B* 104, 2578 (2000) und darin enthaltene Referenzen.
- [127] P. Jakob, unveröffentlichte Daten.

- [128] J. L. Gland und B. A. Sexton, Surf. Sci. 94, 355 (1980).
- [129] B. E. Hayden, Surf. Sci. 131, 419 (1983).
- [130] V. K. Agrawal und M. Trenary, Surf. Sci. 259, 116 (1991).
- [131] N. Materer, A. Barbieri, D. Gardin, U. Starke, J. D. Batteas, M. A. van Hove, und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 303, 319 (1994).
- [132] Q. Ge und D. A. King, Chem. Phys. Lett. 285, 15 (1998).
- [133] Q. Ge, W. A. Brown, R. K. Sharma und D. A. King, J. Chem. Phys. 110, 12082 (1999).
- [134] W. A. Brown, R. K. Sharma und D. A. King, J. Phys. Chem. B 102, 5303 (1998).
- [135] J. Yoshinobu und M. Kawai, Chem. Lett., 605 (1995).
- [136] A. Schlapka, unveröffentlichte Daten.
- [137] C. Konvicka, A. Hammerschmid, M. Schmid, und P. Varga, Surf. Sci. 496, 209 (2002).
- [138] M. Watanabe und S. Motoo, J. Electroanalytical Chem. 60, 267 (1975).
- [139] R. Wiesendanger und M. Bode, Solid State Communications 119, 341 (2001).

Danksagung

Das Zustandekommen dieser Arbeit habe ich vielen Personen zu verdanken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Peter Jakob für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit. Stets konnte ich auf sein umfangreiches Wissen sowohl zu Fragen des STM und zur Oberflächenphysik als auch zur Konstruktion von UHV-Bauteilen und vieles mehr zurückgreifen. Aus den zahlreichen Diskussionen konnte ich zudem wertvolle Anregungen gewinnen.

Ich danke ebenso Prof. Dr. Dr. hc. Dietrich Menzel für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl.

Zusammen mit Dr. Andreas Schlapka kann ich auf eine gelungene Zusammenarbeit während der Promotion zurückblicken. Die vielen Diskussionen und Anregungen, die er mir aufgrund seiner IRAS-Messungen zu Pt/Ru(0001) geben konnte, waren oftmals motivierend für den nun vorliegenden Überblick über das System Pt/Ru(0001).

Dr. Peter Feulner und Reinhold Schneider haben in ausgezeichneter Weise meine Elektronikwünsche entwickelt und umgesetzt. Den Herrn Kölbl und Eggstein danke ich für die hervorragenden Ausführungen meiner Konstruktionspläne an UHV-Bauteilen, Frau Eichele für die gekonnte Politur der Ru-Probe. Ein Dankeschön auch an Max Glanz und Dr. Hartmut Schlichting, die mir bei Computerfragen halfen, sowie Karl Eberle, der immer tatkräftig bei Problemen mit Laborgeräten zur Verfügung stand. Auch sei allen Mitarbeitern von E20 für das angenehme Arbeitsklima und die vielen hilfreichen Tips und Tricks gedankt.

Ich entschuldige mich bei meinem Freundeskreis, der gerade in der Endphase dieser Arbeit so manche Absage hinnehmen mußte.

Zu guter Letzt gebührt ein herzlicher Dank meinen Eltern sowie meinem Bruder für ihre Unterstützung und Geduld, die sie ab und zu mit mir haben mußten.