

**Die initiale Gasphasenoxidation von Ru(0001)  
unter Verwendung von  
molekularem und atomarem Sauerstoff**

Genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
am Fachbereich Chemie und Biologie der  
Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Benjamin Herd

aus Frankfurt am Main

Gießen 2013



1. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over
2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2009 bis November 2013 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Leitung von Prof. Dr. Herbert Over durchgeführt.

„Ich erkläre: Ich habe die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die durch wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündliche Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftliche Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Benjamin Herd

## Publikationsliste

- I. Atomic Scale Insights into the Oxidation of Ru(0001) Using Molecular Oxygen: A Scanning Tunneling Microscopy Study,**  
Benjamin Herd, Marcus Knapp, Herbert Over,  
*J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 24649-24660.
  
- II. Room Temperature Oxidation of Ruthenium,**  
Benjamin Herd, Jan. C. Goritzka, Herbert Over,  
*J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 15148-15154.
  
- III. Atomic Scale Insights into the Initial Oxidation of Ru(0001) Using Atomic Oxygen,**  
Benjamin Herd, Herbert Over,  
*Surf. Sci.* **2014**, 622, 24-34

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Motivation</b> .....	1
<b>2 Experimenteller Aufbau und Methoden</b> .....	5
2.1 Einleitung .....	5
2.2 Experimenteller Kammeraufbau an der Universität Gießen	
2.2.1 Die STM-Anlage .....	5
2.2.2 Das Transfersystem .....	7
2.2.3 Die Probenheizung .....	8
2.2.4 Das VT-STM .....	9
2.2.5 Der thermische Sauerstoffcracker .....	9
2.3 Verwendete Methoden	
2.3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) .....	11
2.3.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	15
2.3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) .....	19
2.3.4 Mikroskopie niederenergetischer Elektronen (LEEM) .....	20
2.3.5 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) .....	23
<b>3 Die Oxidation der Platinmetalle</b>	
3.1 Einleitung .....	25
3.2 Die Oxidation von Ru(0001) .....	27
<b>4 Das System RuO<sub>2</sub>(110)</b>	
4.1 Die RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche .....	36
4.2 Wechselwirkung der RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit Sauerstoff sowie deren thermische Zersetzung .....	37
4.3 Wechselwirkung von RuO <sub>2</sub> (110) mit Kohlenmonoxid .....	40
4.4 Wechselwirkungen von RuO <sub>2</sub> (110) mit Wasserstoff .....	44
<b>5 Die initiale Oxidation von Ru(0001) mit molekularem Sauerstoff</b>	
5.1 Einleitung .....	47
5.2 Probenreinigung und Probenpräparation .....	48

5.3	Verfolgung der initialen Oxidation mit integrierenden und abbildenden Methoden	
5.3.1	Verfolgung der Sauerstoffaufnahme während der initialen Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit XPS und STM	49
5.3.2	Verfolgung der Sauerstoffaufnahme während der initialen Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit LEEM und $\mu$ -LEED	54
5.4	Verfolgung der initialen Oxidation auf der Mikroskala	60
5.4.1	Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar	60
5.4.2	Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar	65
5.4.3	Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar	67
5.5	Entkopplung von Keimbildungsphase und Wachstumsphase	71
5.6	Komplette Reduktion der teiloxidierten Ru(0001)-Oberfläche	74
5.7	Zusammenfassung der Messergebnisse und Schlussfolgerungen	80

## **6 Initiale Oxidation von Ru(0001) mit atomarem Sauerstoff**

6.1	Einleitung	87
6.2	Probenpräparation	88
6.3	Dosierung von $10 \text{ L O}^\bullet$ bei unterschiedlichen Temperaturen	88
6.4	Die initiale Oxidation bei $T = 600 \text{ K}$	
6.4.1	Verfolgung der initiale Oxidation bei $T = 600 \text{ K}$	98
6.4.2	Thermische Stabilität der bei $T = 600 \text{ K}$ erzeugten Cluster	106
6.5	Verfolgung der initialen Oxidation bei $T = 700 \text{ K}$	107
6.6	Verfolgung der Initiale Oxidation bei $T = 800 \text{ K}$	111
6.7	Initiale Oxidation bei Ru(0001) bei Raumtemperatur	
6.7.1	Verfolgung der initialen Oxidation bei Raumtemperatur	113
6.7.2	Thermische Stabilität der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster	117
6.7.3	Reduktion der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster mit CO	121
6.8	Zusammenfassung der Messergebnisse und Schlussfolgerungen	123

## **7 Die Beschreibung des initialen Oxidationsprozesses**

7.1	Die Oxidation der Stufenkanten: Atomarer vs. molekularer Sauerstoff	128
7.2	Die initiale Oxidation von Ru(0001) – Vorschlag des Mechanismus	130
7.3	Gasphasen Oxidation von Ru(0001) vs. Elektrooxidation	134

<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
----------	-------------------------------------	------------

<b>9 Anhang</b> .....	144
9.1 Oxidation von Rh(111), Rh(100), Rh(110) .....	144
9.2 Oxidation von Ir(111) .....	145
9.3 Oxidation von Pd(111), Pd(100), Pd(110) .....	146
9.4 Oxidation von Pt(111) und Pt(110) .....	148
<b>10 Abbildungsverzeichnis</b> .....	151
<b>11 Literaturverzeichnis</b> .....	156
<b>12 Abkürzungsverzeichnis</b> .....	166
Danksagung .....	167



# 1 Einleitung und Motivation

---

Die Verwendung der späten Übergangsmetalle spielt in vielen Bereichen der heterogenen Katalyse eine zentrale Rolle. Insbesondere die Platinmetalle wie (Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin)<sup>1</sup> finden in einer großen Anzahl von technischen Prozessen Anwendungen, beispielsweise als Oxidationskatalysatoren in Abgasanlagen, Brennstoffzellen oder in der selektiven Oxidation von organischen Komponenten.<sup>[1-6]</sup> Die katalytische Aktivität der Platinmetallkatalysatoren hängt dabei stark von den vorliegenden chemischen Reaktionsbedingungen ab.

Für alle der Platinmetalle konnte gezeigt werden, dass diese in Sauerstoffatmosphäre und bei hohen Temperaturen die Ausbildung von dünnen Oberflächenoxidschichten zeigen, welche oft völlig unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften als die vorherigen Metalloberflächen besitzen.<sup>[2, 7, 8]</sup> Die durch die Bildung der Oxidschichten entstehenden Veränderungen in den katalytischen Eigenschaften wie Umsatz und Selektivität können dabei so gravierend sein, dass ein tiefes Verständnis der Entstehungsbedingungen und Bildungsprozesse der Oxidphasen sowie deren Wechselwirkungen mit der chemischen Umgebung von großem Interesse sind.

Die unter Realbedingungen ablaufenden Oberflächenprozesse sind teilweise so komplex, dass eine Untersuchung der Teilprozesse auf atomarer Ebene nur schwer möglich ist. Um jedoch ein möglichst umfassendes Verständnis der jeweiligen Oberflächenprozesse zu erhalten, wird in der Wissenschaft auf Modellsysteme zurückgegriffen. Hierbei wird ein bestimmter Teilprozess beziehungsweise eine explizite Reaktion auf einer bekannten, gut definierten Metalloberfläche (Einkristalloberfläche) und unter kontrollierten Prozessbedingungen (meist UHV<sup>2</sup>-Bedingungen) untersucht. Die Übertragung der aus dem Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse auf reale Prozessbedingungen ist allerdings nur schwer zu realisieren, da die meist großen Druckunterschiede zwischen den beobachteten Systemen (UHV bis Hochdruck) eine Übertragung nur schwer möglich machen. Die Überbrückung dieses sogenannten „pressure gaps“ stellt dabei eine der größten Probleme und Aufgaben in der Modellkatalyse dar.

Ein bekanntes Beispiel für die starke Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften eines späten Übergangsmetalls von dessen chemischer Umgebung sowie für eine gelungene

---

<sup>1</sup> Im Folgenden mit: Ru, Rh, Ir, Pd und Pt abgekürzt.

<sup>2</sup> UHV: Ultrahochvakuum

Übertragung eines Modellsystems auf reale Prozessbedingungen stellt die hohe Aktivität von Ru(0001) dar, unter realen Druckbedingungen sehr effizient CO in CO<sub>2</sub> umwandeln zu können. Während die reine Ru-Metalloberfläche unter UHV-Bedingungen im Vergleich zu Rh-, Ir-, Pd- und Pt-Oberflächen die geringste Aktivität für eine Oxidation von CO zeigt<sup>[9]</sup>, stellte sich heraus, dass Ru(0001) im unteren Millibarbereich eine signifikant hohe Aktivität für die Oxidation von CO aufweist.<sup>[10]</sup> In experimentellen Arbeiten von Over et al. konnte gezeigt werden, dass der Anstieg der katalytischen Aktivität der Bildung einer dünnen Schicht von Rutheniumdioxid (RuO<sub>2</sub>) zugeschrieben werden kann, welche in (110)-Orientierung auf der Ru(0001)-Oberfläche aufwächst.<sup>[11, 12]</sup>

In den vergangenen Jahren wurde die CO-Oxidation, auch aufgrund ihrer enormen Bedeutung für die Abgaskatalysatorentwicklung, auf einer Vielzahl von Übergangsmetalloberflächen sowie deren Oxidphasen untersucht, was die CO-Oxidation heute zu einer gut verstandenen Modellreaktion macht.

Neuere experimentelle Arbeiten auf Rh(111)-Oberflächen zeigten, analog zu Ru(0001), dass die hohe Aktivität von Rh(111)-Oberflächen in der Oxidation von CO mit der Ausbildung einer einlagigen RhO<sub>2</sub>-Schicht verknüpft werden kann, welche sich im unteren Millibarbereich (< 1 mbar) auf der Rh(111)-Oberflächen ausbildet.<sup>[13]</sup> Mit Änderung der Reaktionsbedingungen zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck erfolgt allerdings eine Umwandlung des aktiven Oberflächenoxids in eine Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenoxidstruktur, die keine katalytischen Eigenschaften für die Umwandlung von CO in CO<sub>2</sub> zeigt und eine komplette Deaktivierung der Katalysatoroberfläche bewirkt. Analog konnte auch für verschiedene Pt-Oberflächen gezeigt werden, dass das Aufwachsen eines Oberflächenoxids die katalytische Aktivität der Oberfläche für die CO-Oxidation deutlich steigert.<sup>[14-20]</sup>

Diese Beispiele verdeutlichen die enorme Bedeutung der Oberflächenoxide in der heterogenen Katalyse. Dies führte in den letzten 15 Jahren zu einer großen Anzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten und spiegelt sich in einem hohen Kenntnisstand über die Oberflächenoxide auf den Platinmetallen wider.<sup>[2, 6, 8]</sup>

Trotz der bisher zahlreichen experimentellen Arbeiten ist nur wenig über den initialen (anfänglichen) Oxidationsprozess der Metalloxide bekannt.<sup>[21, 22]</sup> Ein tiefes Verständnis der während der anfänglichen Oxidation auf der atomaren Ebene ablaufenden Prozesse ist kaum vorhanden. Die Kenntnis der auf den Metalloberflächen ablaufenden Oxidationsmechanismen und die dafür benötigten Reaktionsbedingungen ist aber essenziell, um die Oxidbildung und die daraus resultierenden Veränderungen der katalytischen Eigenschaften (Aktivität, Selektivität, etc.) verschiedener Metalloberflächen gezielt beeinflussen zu können.

Im Oxidationsprozess der Platinmetalle Ru, Rh, Ir, Pd und Pt ist die Entstehung von dünnen, meist einlagigen Oberflächenoxiden zu beobachten, die in den meisten Fällen der Bildung von Volumenoxiden vorausgehen.<sup>[7, 23-26]</sup> Die Oberflächenoxide werden daher in der Literatur oft als Vorläuferphasen für das spätere Volumenoxid-Wachstum bezeichnet. Der Entstehungsprozess der Oberflächenoxide sowie der Umwandlungsprozess in die Volumenoxidstrukturen ist allerdings bei den aufgeführten Platinmetallen noch überwiegend unverstanden.

Der Oxidationsprozess von Ru(0001) zu RuO<sub>2</sub>(110) wird in der Literatur bereits seit einigen Jahren thematisiert.<sup>[6]</sup> Dies ist durch die steigende Bedeutung von RuO<sub>2</sub>(110) als Oxidationskatalysator bei verschiedensten technischen Prozessen zu erklären.<sup>[2, 6]</sup>

Während für Ru(0001) von verschiedenen Forschungsgruppen der Einbau von Sauerstoff in die Metalloberfläche als initialer Oxidationsschritt postuliert wird<sup>[18, 20, 27, 28]</sup>, konnte der Einfluss des Sauerstoffs auf den initialen Oxidationsprozess nie experimentell beobachtet werden. Auch konnte auf der Ru(0001)-Oberfläche keine Ausbildung einer oxidischen Vorläuferphase gefunden werden, die der Bildung der RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht vorausgeht. Die Frage nach dem Mechanismus der Oberflächenoxidation von Ru(0001) und der Existenz von oxidischen Vorläuferstrukturen ist daher weitgehend ungeklärt und aktuell von großem Interesse.

Die Aufklärung des Oxidationsprozesses von Ru(0001) auf mikroskopischer Ebene stellt das zentrale Ziel dieser Arbeit dar. Um dies zu erreichen, wurde die Oxidation einer Ru(0001)-Einkristalloberfläche unter UHV-Bedingungen und unter der Verwendung von molekularem und atomarem Sauerstoff als Oxidationsmittel untersucht.

Im Verlauf der Arbeit wurden diverse Techniken der Oberflächenanalytik eingesetzt, wobei hauptsächlich die Rastertunnelmikroskopie (STM; Scanning Tunneling Microscopy) als bildgebendes Verfahren zum Einsatz kam. Zusätzlich wurden XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), LEEM (Low Energy Electron Microscopy),  $\mu$ -LEED (micro-Low Energy Electron Diffraction) und TDS (Thermo Desorption Spectroscopy) genutzt.

Zunächst wird in dem folgenden Kapitel die verwendeten UHV-Anlagen beschrieben und die genutzten Messtechniken näher erläutert (Kapitel 2). Anschließend wird eine Zusammenfassung des aktuellen Kenntnisstandes der Oxidation von Ru(0001) gegeben, bevor das System RuO<sub>2</sub>(110) näher beschrieben wird (Kapitel 3 und 4). In dem folgenden Experimentalteil werden die im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur initialen

Oxidation von Ru(0001) vorgestellt und diskutiert. Die Beschreibung der Experimente mit molekularem Sauerstoff und der Experimente mit atomarem Sauerstoff erfolgt in zwei getrennten Kapiteln (Kapitel 5 und 6). Abschließend werden die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse zusammengefasst und daraus resultierende neue Fragestellungen in einem Ausblick dargestellt.

## 2 Experimenteller Aufbau und Methoden

---

### 2.1 Einleitung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche mit molekularem und atomarem Sauerstoff wurden an drei unterschiedlichen UHV-Kammersystemen durchgeführt. Der größte Teil der Experimente (STM- sowie XPS-Messungen) wurden an der sogenannten STM-Anlage am Physikalisch-Chemischen Institut (PCI) der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Im Verlauf der experimentellen Arbeiten wurde die STM-Anlage aufgrund steigender experimenteller Anforderungen mehrfach umgebaut und optimiert. Die STM-Anlage wird in Abschnitt 2.2 beschrieben. Die in der Arbeit beschriebenen TDS-Experimente wurden an einer separaten UHV-Kammer am PCI der Justus-Liebig-Universität durchgeführt, welche bereits ausführlich in verschiedenen Dissertationen beschrieben wurde.<sup>[29-31]</sup> Die LEED- und LEEM-Experimente wurden an einer UHV-Anlage (LEEM III-Apparatur von Elmitec<sup>[32]</sup>) am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen in Kooperation mit Dr. J. I. Flege und Prof. Dr. J. Falta durchgeführt. Eine Beschreibung der verwendeten Techniken STM, XPS, LEED, LEEM und TDS ist in den Abschnitten 2.3 zu finden.

### 2.2 Experimenteller Kammeraufbau an der Universität Gießen

#### 2.2.1 Die STM-Anlage

Bei der STM-Anlage handelt es sich um ein Drei-Kammer-System, das als Hauptkomponente ein VT-STM<sup>3</sup> der Firma Omicron enthält. Der Aufbau der Kammer ist auf einen möglichst schwingungsfreien Messbetrieb des Rastertunnelmikroskops ausgelegt. Abbildung 2.2.1-1 zeigt den schematischen Aufbau des Kammersystems. Neben der STM-Kammer (1) sind an der Analysenkammer (2) ein XPS-Analysator (3) der Firma PSP, eine Röntgenanode (4) von Omnicvac und ein Quadrupol-Massenspektrometer (5) der Firma Pfeiffer angebracht. Für die Probenpräparation ist die Analysen-Präparationskammer mit einer Sputterkanone (6) von Varian, einem thermische Sauerstoffcracker von Oxford Applied Research sowie einem Metallverdampfer von Omicron ausgerüstet. Die dritte Kammer, das „Loadlock“, befindet

---

<sup>3</sup> VT-STM: (Various Temperature-Scanning Tunneling Microscopy)

sich auf der Kammerrückseite (nicht in Abbildung 2.2.1-1 zu sehen). Die Loadlock-Kammer dient einmal als Probenschleuse, kann aber aufgrund eines zusätzlich eingebauten Manipulators (mit Heizoption) auch als Präparationskammer für die Durchführung von Hochdruckexperimente bis in den Millibarbereich genutzt werden. Alle drei Kammersektionen (STM-Kammer, Analysenkammer, Loadlock-Kammer) sind durch Schieber voneinander trennbar und können separat abgepumpt werden.

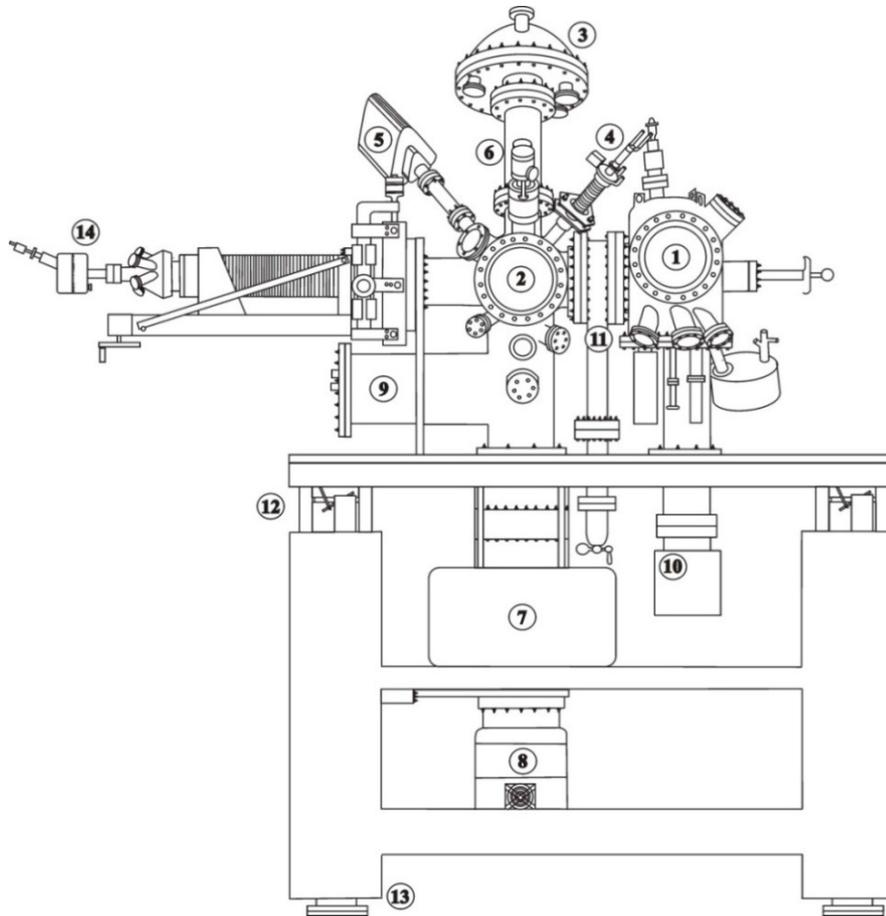
Das Pumpensystem der Anlage lässt sich analog in drei Teile einteilen. Das Loadlock selbst wird von einer Turbopumpe (Turbo V 70) von Varian gepumpt. Den Vordruck liefert eine DS 102-Drehschieberpumpe (Varian). An der Analysenkammer befindet sich eine Ionengetterpumpe 220/270 der Firma Perkin-Elmer (7), welche über einen axialen Durchgangsflansch mit einer magnetgelagerten Turbopumpe (8) von Edwards verbunden ist. Den Vordruck für die Turbopumpe liefert eine Drehschieberpumpe der Firma Pfeifer (DUO 5 MC). Zusätzlich ist die Analysenkammer mit einer Titansublimationspumpe (9) ausgestattet, welche es erlaubt, schwer abpumpbare Gase wie  $H_2$  aus der Kammer zu entfernen. Die STM-Kammer ist mit einer Ionengetterpumpe (10) (Valcon Plus 75 Starcell) der Firma Varian verbunden. Bei geschlossenem Schieber (11) zwischen Analysenkammer und STM-Kammer erreicht die STM-Kammersektion einen Basisdruck von  $p_{Basis} = 4 \cdot 10^{-10}$  mbar. Mit zur Analysenkammer hin geöffnetem Schieber ergibt sich ein Basisdruck von  $p_{Basis} = 2 \cdot 10^{-10}$  mbar. In der Loadlock-Kammer (Schleusenkammer) lässt sich ohne zusätzliches Ausheizen ein Kammerdruck von  $p_{Basis} = 1 \cdot 10^{-9}$  mbar erreichen.

Um einen schwingungsfreien STM-Betrieb zu ermöglichen, verfügt die Anlage über verschiedene Schwingungsdämpfungen, welche zum größten Teil in dem Anlagentisch (12) integriert wurden. Der Tisch steht auf Gummi-Füßen (13) und besitzt zudem eine asymmetrische Bauform, um Eigenschwingungen zu unterdrücken. Zusätzlich lässt sich die gesamte Tischplatte über Druckluft anheben, wodurch die UHV-Anlage auf einem Luftkissen schwebt (12). Die letzte und auch wichtigste Schwingungsdämpfung ist eine Wirbelstromdämpfung (Wirbelstrombremse<sup>4</sup>) im STM selbst. Die STM-Plattform wird hier im entkoppelten Zustand von 4 Federn gehalten. Um die frei hängende Plattform weiter zu stabilisieren, ist der Boden der Plattform mit einem Ring aus senkrecht abstehenden Kupferplatten umgeben, die zwischen Permanentmagneten herabgelassen werden. Für STM-Messungen ist es allerdings notwendig, die Turbopumpe an der Loadlock-Kammer

---

<sup>4</sup> **Wirbelstrombremse:** In der Wirbelstrombremse wird ein metallischer Leiter (hier Kupferplatten) in einem homogenen Magnetfeld bewegt, wodurch im Leiter eine Spannung und in Folge ein Wirbelstrom induziert wird, der gemäß dem Lenzschen Gesetz ein dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtetes Magnetfeld erzeugt. Die Kupferplatten werden hierbei in ihren Bewegungen abgebremst.

sowie deren Vorpumpe auszuschalten. Das Loadlock kann über einen Schieber von der Turbopumpe getrennt werden, wobei der resultierende Kammerdruck von  $p = 10^{-8}$  mbar über mehrere Stunden erhalten bleibt.

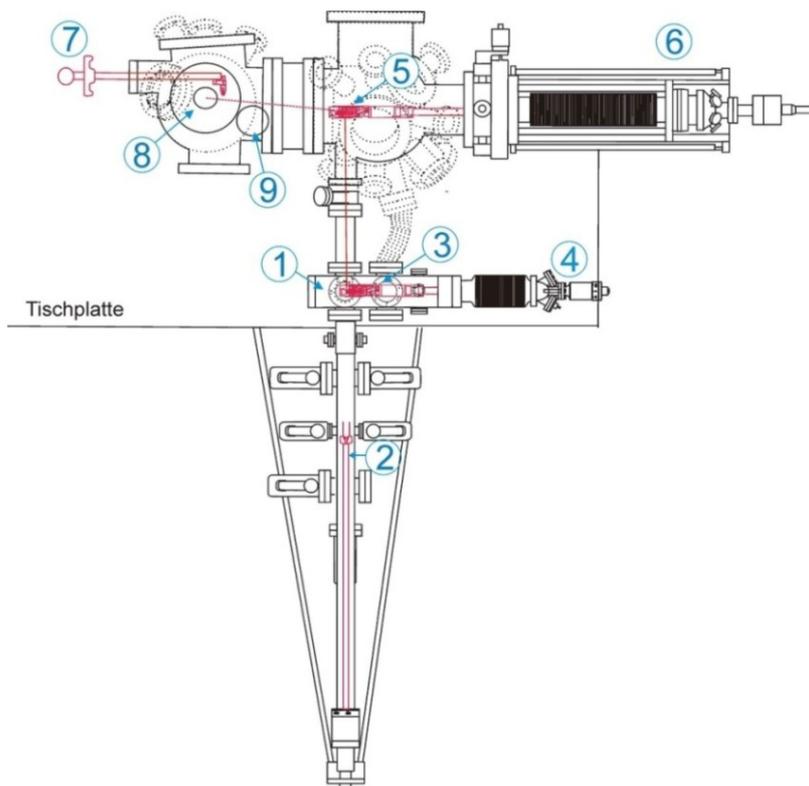


**Abbildung 2.2.1-1:** Schematischer Aufbau der STM-Anlage. (1) STM-Kammer, (2) Analysenkammer, (3) Halbkugelanalysator, (4) Röntgenquelle, (5) Quadrupol-Massenspektrometer, (6) Sputterkanone, (7) Ionengetterpumpe, (8) Turbomolekularpumpe, (9) Titansublimationspumpe, (10) Ionengetterpumpe, (11) Schieber zwischen Analysenkammer und STM-Kammer, (12) Luftkissen-Dämpfung, (13) Gummi-Füße, (14) Manipulator.

## 2.2.2 Das Transfersystem

Das gesamte Transfersystem ist auf die Verwendung von STM-Probenhaltern (Omicron), ausgelegt, auf welchen die Messkristalle montiert und vermessen werden. Der Weg des Probenhalters vom Loadlock als einzige Schleuse in der Anlage bis in die STM-Kammer ist in Abbildung 2.2.2-1 dargestellt. Der Weg der Probe durch die Anlage sowie alle möglichen Haltepositionen (Manipulatorköpfe) sind rot gekennzeichnet. Über einen offenen Flansch im

Loadlock (1) wird der Probenhalter in einem ersten Schritt auf den Transferstab (2) gesetzt, wodurch sich der Probenhalter auf zwei identische Manipulorköpfe im Loadlock (3) und in die Analysenkammer (5) transferieren lässt. Über den großen Manipulator (6) kann der Probenhalter in die STM-Kammer gefahren werden, wo er über einen integrierten Wobble-Stick (7) aufgenommen und in die STM-Plattform („Stage“) (8) oder ein Probenlager („Garage“) (9) gesetzt werden kann.



**Abbildung 2.2.2-1:** Schematische Abbildung des Transferweges des Probenhalters in die STM-Kammer. (1) Flansch für Probenein- und ausbau, (2) Transferstab, (3) Manipulorkopf (Loadlock), (4) Manipulator (Loadlock), (5) Manipulorkopf (Analysekammer), (6) Manipulator (Analysekammer), (7) Wobble-Stick, (8) STM-Plattform, (9) Garage (Probenlagerung).

### 2.2.3 Die Probenheizung

Für das Heizen der Proben stehen in der STM-Anlage vier Möglichkeiten zur Verfügung, welche in Abhängigkeit von dem verwendeten Probenhalter ihren Einsatz finden. So können Probenhalter genutzt werden, welche die Möglichkeit bieten, die Proben entweder über Direktheizung, über einen BN-Widerstandsheizter<sup>5</sup> (im Probenhalter integriert) oder einen

<sup>5</sup> BN-Widerstandsheizter: Bornitid-Widerstandsheizter

Elektronenstrahlheizer (im Probenhalter integriert) aufzuheizen. Eine vierte Heizungsoption liefert ein in die Manipulatorköpfe eingebauter BN-Widerstandsheizer.

Die Temperaturmessung erfolgt über ein IR-Pyrometer (IGA 300, Impac), das durch ein Anlagenfenster auf die Probe gerichtet wird. Eine Kontrolle der gemessenen Temperatur erfolgte über Abgleich der benötigten Heizleistung, welche gegen ein Thermocouple kalibriert wurde.

## 2.2.4 Das VT-STM

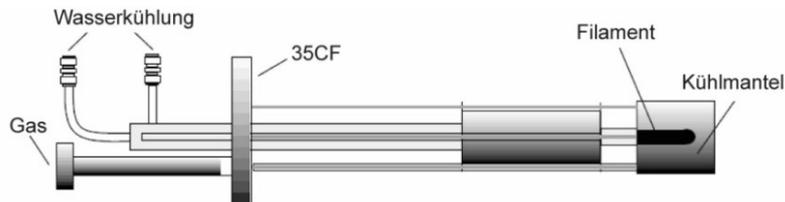
Das beschriebene VT-STM der Firma Omicron ist in der Lage, Messungen in einem Temperaturbereich von 100 K bis 1500 K zu ermöglichen. Die erreichbaren Probertemperaturen sind allerdings vom Typ des verwendeten Probenhalters abhängig. Bei Verwendung des Probenhalters mit integrierter BN-Widerstandsheizung können Temperaturen bis zu  $T = 750$  K erreicht werden. Unter Verwendung von Probenhaltern mit Direktheizung lassen sich je nach Kristallgröße weitaus höhere Temperaturen erreichen.

Die Kühlung der Proben erfolgt über einen an die STM-Kammer angebrachten  $L(N_2)$ -Badkryostaten. Der nötige Kontakt zum Probenhalter lässt sich über einen auf der STM-Plattform integrierten Messingblock herstellen, der über ein Bündel von Golddrähten (schwingungsentkoppelt) mit einem in den Kryostaten eintauchenden Kühlfinger verbunden ist. Der Piezomotor für die  $z$ -Bewegung besteht aus einem Einzel-Röhren-Scanner, der lateral einen Scanbereich von  $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$  abrastern kann. Der Scanner kann mit einer maximalen  $z$ -Bewegung von  $1,5 \mu\text{m}$  eine Höhenauflösung von  $0,1 \text{ \AA}$  erreichen. Der Großteil der hier verwendeten Messspitzen wurde nach einem in der AG Over selbst entwickelten Verfahren durch elektrochemisches Ätzen eines  $0,3 \text{ mm}$  dicken Wolframdrahtes in einer 1-molaren KOH-Lösung gewonnen.<sup>[33, 34]</sup> Ein weiteres speziell für die Herstellung von Pt-Spitzen eingesetzte Verfahren bestand aus dem elektrochemischen Ätzprozess eines Platindrahtes in einer 4-molaren NaCN-Lösung.<sup>[35]</sup>

## 2.2.5 Der thermische Sauerstoffcracker

Im folgenden Abschnitt soll kurz der für die Experimente mit atomarem Sauerstoff verwendete thermische Sauerstoffcracker (TC50, Oxford Applied Research) beschrieben werden.<sup>[36]</sup> Der Cracker ist in der Lage, eine Reihe von verschiedenen Gasen wie z. B.  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $C_xH_x$  oder  $NH_3$  thermisch zu zersetzen. Eine Ausnahme bildet allerdings  $N_2$ , dessen

Dissoziationsenergie für die von dem Cracker erreichten Temperaturen zu hoch ist. Die thermische Dissoziation der Gase erfolgt an einem gegen die hier beschriebenen Gase inerten Iridium-Röhrchen, das über eine dünne Kapillare mit einem Leakventil verbunden ist. Das zu dissoziierende Gas wird so direkt durch das Iridium-Röhrchen in die UHV-Kammer dosiert. Die Heizung des Iridium-Röhrchens erfolgt durch Elektronenstoßheizung über ein Wolfram-Filament. Die Zersetzungs-Effektivität (Z. E.) kann nur über die Heizleistung des Crackers geregelt werden, welche bei 1000 V Beschleunigungsspannung maximal 65 Watt beträgt. Um den hinteren Teil des Crackers vor zu hohen Temperaturen zu schützen ( $T \leq 1000 \text{ °C}$  bei maximaler Heizleistung) muss der Cracker permanente mit Wasser gekühlt werden.



**Abbildung 2.2.5-1:** Schematische Abbildung des thermischen Crackers. Veränderte Abbildung nach [36].

Die Bestimmung der Z. E. erfolgt über die Berechnung der prozentualen Änderung des MS-Signals des durch das Iridium-Röhrchen geleiteten Gasstromes vor und nach Inbetriebnahme des Crackers („Parent Loss-Methode“)<sup>[36]</sup> (Gleichung 2.2.5-1).

Hier wird im Falle von  $O_2/O$  davon ausgegangen, dass die dissoziierten Gasteilchen mit den Kammerwänden in Wechselwirkung treten, wodurch eine geringere Gasmenge im MS-detektiert wird. Die Abnahme des MS-Signal von  $O_2$  kann mit der Z. E. ins Verhältnis gesetzt werden. Über den eingestellten Gasdruck kann mit der prozentualen Angabe der Z. E. die Menge an dissoziierten Molekülen berechnet werden.

$$Z. E. = \frac{(I_{32}^{off} - I_{32}^{on}) \cdot 100}{I_{32}^{off}}$$

Gleichung 2.2.5-1: Berechnung der Zersetzungseffektivität in % über die gemessene Intensität (I) des Sauerstoffsignals mit  $m/z = 32$ .

## 2.3 Verwendete Methoden

### 2.3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie stellt ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung von leitenden oder halbleitenden Oberflächen dar. Hierbei wird jedoch nicht die reale Oberfläche der untersuchten Probe, sondern deren elektronische Struktur abgebildet. Dabei sind Auflösungen bis in den atomaren Bereich möglich. Dies macht die Rastertunnelmikroskopie zu einem einzigartigen Werkzeug, um kleinste Strukturen oder Oberflächenprozesse, wie z. B. Adsorbatphasen und darin enthaltene Defekte, Bewegungen von Atomen auf der Substratoberfläche oder einzelne Moleküle zerstörungsfrei darzustellen. Ein Nachteil besteht allerdings darin, dass neben Informationen über Oberflächenmorphologie und elektronische Struktur kaum Informationen über die chemische Natur der untersuchten Oberfläche erhalten werden können und für ein komplettes Verständnis der Probenoberfläche andere oberflächensensitive Techniken wie XPS, LEED, SXRD<sup>6</sup>, TDS oder DFT-Rechnung<sup>7</sup> ergänzend eingesetzt werden müssen.

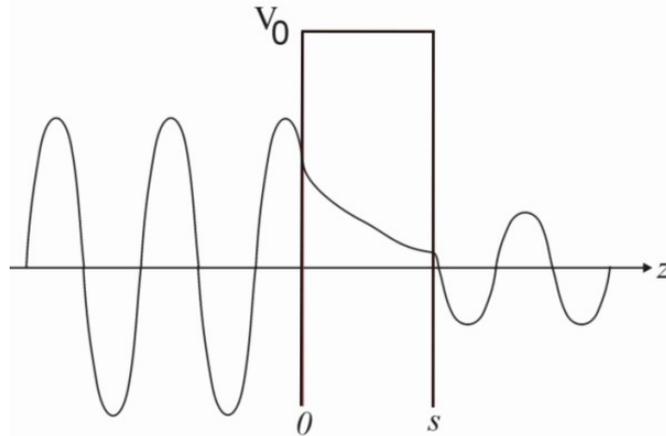
Die Technik der Rastertunnelmikroskopie wurde von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer in den Jahren 1978–1981 im IBM-Forschungslabor Rüschlikon entwickelt, wofür beide 1986 gemeinsam mit Ernst Ruska (für die Entwicklung des Elektronenmikroskops) den Nobelpreis in Physik erhielten.<sup>[37-41]</sup>

Die Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem Tunneleffekt. Dieser beschreibt das quantenmechanische „Tunneln“ eines Teilchens durch eine Potenzialbarriere, die es aufgrund seiner eigenen potenziellen Energie, im Sinne der klassischen Physik, nicht überwinden kann (Abbildung 2.3.1-1). Die auf die Potenzialbarriere (von links) auftreffende Wellenfunktion des Teilchens endet nicht an der Barriere, sondern klingt exponentiell in dieser ab. Ist die Barrierenbreite klein genug und die Amplitude der Wellenfunktion nicht auf null abgesunken, oszilliert diese nach Verlassen der Barriere mit reduzierter Amplitude weiter. Die Höhe der Potenzialbarriere  $V_0$  stellt die sogenannte Austrittsarbeit  $\Phi$  dar. Die Austrittsarbeit ist hierbei definiert als die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Fermi-niveau bis zum Vakuumniveau  $E_{vac}$  zu bringen. Der Tunnelstrom  $I_T$  (Gleichung 2.3.1-1) ist hierbei exponentiell vom Abstand  $s$  zwischen Spitze und Probe und der Höhe der Potenzialbarriere abhängig, wobei bereits Änderungen des Abstandes zwischen Spitze und Probe von 1 Å eine Änderung der Stärke des Tunnelstroms um den Faktor 10 ergeben.<sup>[42]</sup> Abbildung 2.3.1-2 zeigt

---

<sup>6</sup> SXRD: Surface X-ray Diffraction

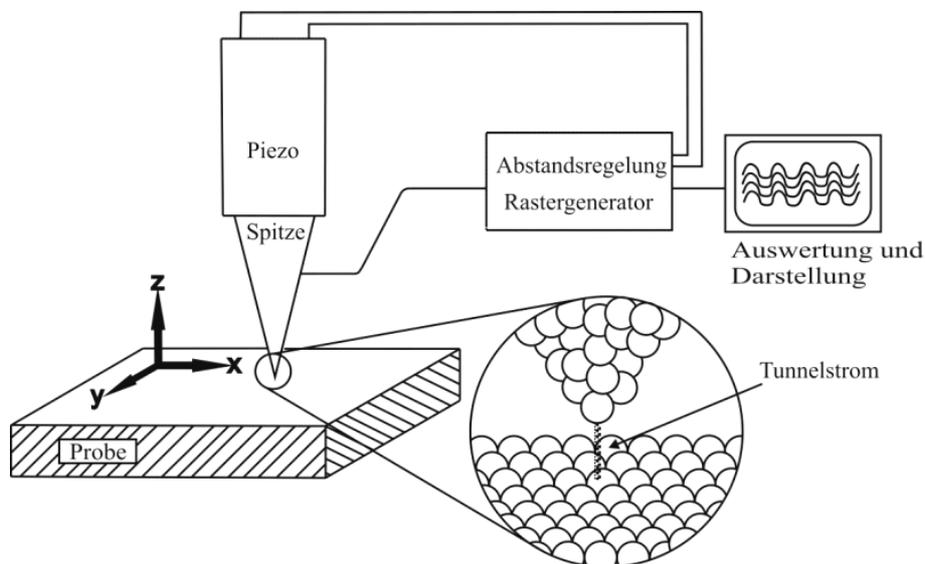
<sup>7</sup> DFT-Rechnung: Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen



**Abbildung 2.3.1-1:** Tunnelprozess eines Teilchens der Energie  $E$  durch eine Potenzialbarriere mit der Breite  $s$  und der Höhe  $V_0$ . Die Wellenfunktion des auf die Potenzialbarriere treffenden Teilchens dringt in diese ein und klingt exponentiell ab. Nach Verlassen der Barriere oszilliert die Wellenfunktion des Teilchens mit verringerter Amplitude weiter.

$$I_T \propto e^{-2ks} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

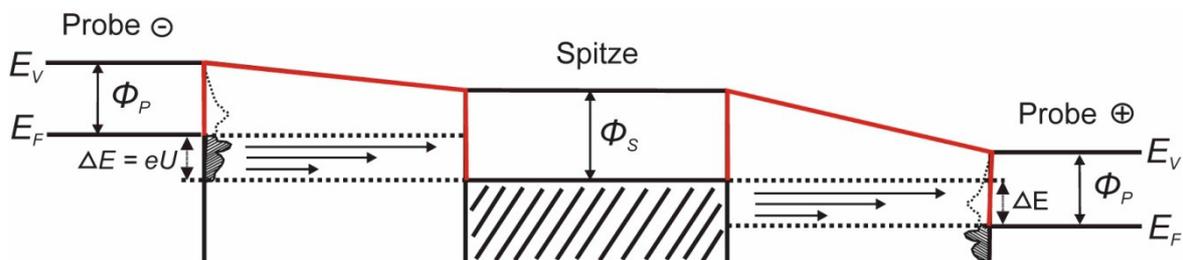
**Gleichung 2.3.1-1:** Exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand  $s$  zwischen Spitze und Probe sowie der Austrittsarbeit  $\phi = (V_0 - E)$ ,  $m =$  Masse des Teilchens und  $\hbar = h/2\pi$ .



**Abbildung 2.3.1-2:** Schematische Abbildung eines Rastertunnelmikroskops. Eine Metallspitze rastert (ohne Berührung) mit einem sehr kleinen Abstand über die Probenoberfläche, wobei es zu einem Tunnelstrom zwischen den besetzten und unbesetzten Niveaus von Spitze und Probe kommt. Über das Anlegen einer Spannung ergibt sich ein gerichteter Tunnelstrom. Je nach Messmodus wird die Spitzenbewegung bei konstantem Tunnelstrom oder die Änderung im Tunnelstrom bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe in eine topografische Abbildung der Probenoberfläche umgerechnet. Geänderte Abbildung nach [44].

schematisch den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Die Probe wird mit einer dünnen Metallspitze abgerastert. Metallspitze und Probe kommen sich dabei so nahe, dass Elektronen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen in Spitze und Probe hin und her tunneln können.<sup>[38, 39, 43]</sup> Durch Anlegen einer Spannung können Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe oder von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln.

Abbildung 2.3.1-3 zeigt die Richtung des Elektronenübergangs (Tunnelstroms) bei angelegter Spannung  $U$ . Bei einer negativen Probenspannung tunneln Elektronen von den besetzten Zuständen nahe dem Fermi-niveau der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. Bei einer positiven Spannung an der Probe tunneln Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Eine tief gehende Beschreibung des Tunnelprozesses in der Rastertunnelmikroskopie liefert das Modell von Tersoff und Hamann.<sup>[45-47]</sup> In diesem Modell ist der Tunnelstrom von der lokalen Zustandsdichte der Spitze  $\rho_S$  und der Probe  $\rho_P$  unmittelbar am Fermi-niveau abhängig (Gleichung 2.3.1-3). Nur die Zustände in dem Energiefenster  $\Delta E = e \cdot U$  tragen zum Tunnelstrom bei.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 2.3.1-3:** Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lokalen Zustandsdichte von Spitze und Probe. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe wird die Richtung des Tunnelstroms bestimmt. Bei Anlegen einer negativen Probenspannung tunneln Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. Bei einer positiven Spannung an der Probe tunneln Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Die Elektronen tunneln hierbei nur von besetzten Zuständen (schraffierte Bereiche) in unbesetzte Zustände (gepunktete Linie). Geänderte Abbildung nach [43].

$$I_T(x, y, s) = e^{-2s\sqrt{\frac{2m\phi_m}{\hbar^2}}} \cdot \int_0^{\Delta E=eU} \rho_S(x, y, E_F - eU + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad \text{mit: } \phi_m = \frac{\phi_S + \phi_P}{2}$$

**Gleichung 2.3.1-2:** Abhängigkeit des Tunnelstromes von der lokalen Zustandsdichte von Spitze  $\rho_S$ , Probe  $\rho_P$ , dem Abstand zwischen Spitze und Probe  $s$  und der mittleren Austrittsarbeit  $\phi_m$ .

Die Rastertunnelmikroskopie kommen zwei unterschiedliche Messmethoden zum Einsatz.<sup>[39]</sup> Im sogenannten „Constant current mode“ wird die Spitze so über die Probe geführt, dass der Tunnelstroms sich nicht ändert. Die Bewegung der Spitze folgt so der Topografie der Oberfläche, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Dabei wird die die Bewegung der Spitze in  $x$ -,  $y$ -, und  $z$ -Richtung direkt in eine dreidimensionale Abbildung der Oberfläche übertragen. Bei der zweiten Methode, dem „Constant height mode“, wird der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten und die Veränderung des Tunnelstroms mit Änderung der Spitzenposition in  $x$ - und  $y$ -Richtung gemessen. Die Veränderung des Tunnelstroms wird hierbei in das STM-Bild umgerechnet. Beide Messmethoden zeigen Vor- und Nachteile. Während im „Constant heigth mode“ die Probe mit einer schnellen Rastergeschwindigkeit vermessen werden kann, besteht die Gefahr, dass die Spitze mit hohen Stellen der Probe kollidiert und beschädigt wird.

Der langsame Messprozess im „Constant current mode“ mit einer in  $z$ -Richtung beweglichen Spitze läuft dabei wesentlich sicherer ab. In dem STM-Bild selbst erfolgt die Darstellung des Höhenprofils über eine Hell- und Dunkeldarstellung, wobei Bereiche mit hoher Elektronendichte hell und Bereiche mit geringer Elektronendichte dunkel abgebildet werden. Hierbei kann je nach Software auch eine andere Farbcodierung genutzt werden.

Trotz des einfachen Funktionsprinzips stellt das STM hohe technische Ansprüche an den Geräteaufbau. Ein kritischer Punkt besteht in der benötigten sehr präzisen Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche.

Die Steuerung der Messspitze erfolgt über einen Piezomotor, der als Bewegungsmechanismus den inversen Piezoeffekt ausnutzt. Hierbei wird eine Spannung an ein piezoelektrisches Material (Piezoelement, meist Quarz) angelegt, was zu einer reversiblen Verformung des Materials führt. So können gezielte Verformungen bis in den Bereich erreicht werden<sup>[39]</sup>, was dem Piezomotor eine sehr kleine Schrittweite ermöglicht. Neben der möglichst feinen und genauen Steuerung der Spitze trägt auch die verwendete Messspitze selbst einen großen Teil zur Qualität eines STM-Bildes bei. Die Messspitze sollte hierbei möglichst spitz sowie mechanisch und chemisch stabil gegenüber dem untersuchten System sein. Einen weiteren kritischen Punkt stellt die Vermeidung der Übertragung von Schwingungen auf die Probe und die Messspitze dar, wobei es bei Nicht-Vermeidung zu massiven Störungen des Messbetriebs kommen kann.

### 2.3.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) handelt es sich um eine Messmethode, die oberflächensensitiv zur chemischen Analyse von Oberflächenbedeckungen oder Oberflächenzusammensetzungen eingesetzt werden kann. Die PES basiert auf dem äußeren Photoeffekt.<sup>[41, 48]</sup>

Dieser von Einstein beschriebene Effekt wird dazu genutzt, um mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung (meist harte oder weiche Röntgen-Strahlung) Photoelektronen aus einer leitenden Probe zu emittieren. Mittels einer Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen lassen sich Aussagen über den chemischen Charakter der Probe wie elementare Zusammensetzung, Elementkonzentration und Oxidationszustände treffen.<sup>[49-52]</sup>

Die Photoelektronenspektroskopie wurde Mitte 1960 von Kai Siegbahn in Uppsala/Schweden entwickelt, worauf Siegbahn 1981 den Nobelpreis in Physik erhielt.<sup>[49]</sup> Anfänglich wurde die Photonenelektronenspektroskopie als ESCA (Electron Spectroscopy For Chemical Analysis) bezeichnet, bis sich in den Folgejahren der Begriff XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), mit der Verwendung von harter Röntgenstrahlung, durchsetzte.<sup>[48, 51]</sup>

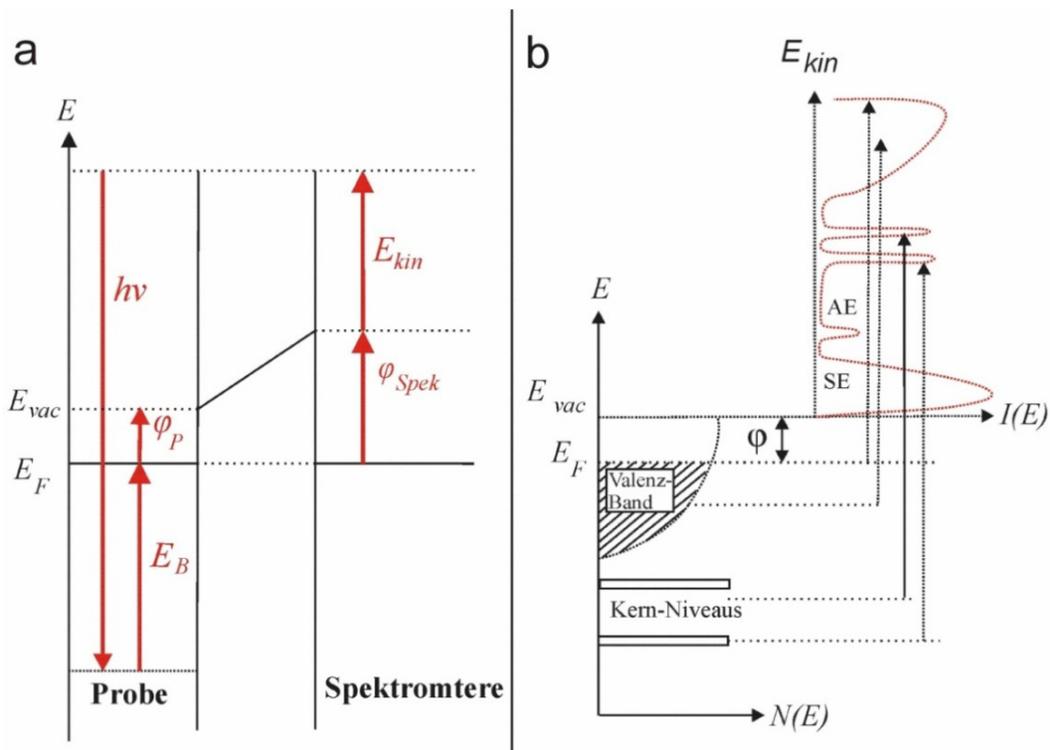
Für die Erzeugung der Photoelektronen werden in vielen XPS-Anlagen Röntgenquellen mit konstanten Anregungsenergien eingesetzt. Dabei hängt die Energie der Photonen vom verwendeten Anodenmaterial ab. Oft wird hierbei Al (Al- $K_{\alpha 1,2}$  mit 1486,6 eV) oder Mg (Mg  $K_{\alpha 1,2}$  mit 1253,6 eV) als Anodenmaterial oder eine Kombination aus beidem, in Form einer (sogenannten) Zwillingsanode, verbaut. Einen großen Vorteil gegenüber den üblichen Laborquellen liefert die Verwendung von Synchrotronstrahlung als anregende Energiequelle, wobei hier eine hohe Photonendichte erreicht werden kann. Durch den Einsatz von Monochromatoren ist es dabei möglich, die Photonenenergie in einem Energiebereich von  $\approx 10$  eV bis weit über 1000 eV zu variieren.<sup>[48]</sup> Die Energieauflösung des XPS-Spektrums ist von der Energieschärfe der anregenden Strahlung sowie der Auflösung des Detektors anhängig.

In Abbildung 2.3.2-1 a) werden die energetischen Verhältnisse des Elektronen-Emissionsprozesses dargestellt. Die verwendete Probe ist leitend mit dem Spektrometer verbunden, sodass es zu einem Angleichen des Fermi-niveaus zwischen Probe und Spektrometer kommt. Durch die eingestrahlte Photonenenergie ( $h\nu$ ) wird ein Photoelektron aus einem Kernniveau der Probe herausgelöst. Ist hierbei die Anregungsenergie  $h\nu$  größer als die Summe aus Bindungsenergie  $E_B$  und Austrittsarbeit  $\phi_P$  des Elektrons zum Vakuumniveau ( $E_{vac}$ ), kann das Elektron die Probe mit der Energie  $E_{kin}$  verlassen. Die im Detektor gemessene

kinetische Energie des Photoelektrons ist dabei nur von der Austrittsarbeit des Spektrometers ( $\phi_{Spek}$ ) abhängig. Unter Energieerhaltung ergibt sich für die kinetische Energie des emittierten Elektrons nach Gleichung 2.3.2-1:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{Spek}$$

**Gleichung 2.3.2-1:** Die gemessene kinetische Energie des emittierten Photoelektrons ergibt sich aus der eingestrahlten Photonenenergie  $h\nu$  abzüglich der Bindungsenergie der Elektronen in ihren Niveaus sowie der Austrittsarbeit des Spektrometers.



**Abbildung 2.3.2-1:** A) Energetische Verhältnisse bei der Photoelektronenemission. B) Entstehung eines XPS-Spektrums: SE = Sekundärelektronen, AE = Auger-Elektronen. Geränderte Abbildungen nach [50].

Das Fermi-niveau ( $E_F$ ) stellt im Photoelektronenspektrum bei metallischen Leitern den Referenzpunkt mit der Bindungsenergie  $E_B = 0$  (maximale kinetische Energie) dar, wobei sich dessen Lage aus dem Wendepunkt an der Fermikante (Übergang von besetzten zu nicht besetzten Niveaus) bestimmen lässt. Die Bindungsenergie des emittierten Elektrons entspricht der Energiedifferenz des energetischen Grundzustandes eines Atoms mit  $N$  Elektronen ( $E^i(N)$ ) und dem energetischen Zustand des Atoms nach der Emission eines Elektrons aus Niveau  $(n,l)$  ( $E^f(N-1, n,l)$ ). Die Indizes  $i$  und  $f$  stehen hierbei für „initial“ und „final“ und markieren den Anfangs- und Endzustand des Emissionsprozesses. In einer ersten Näherung, dem

sogenannten Koopmans-Theorem<sup>[53]</sup>, wird davon ausgegangen, dass es nach der Emission des Elektrons zu keinen Relaxationseffekten der verbleibenden ( $N-1$ ) Elektronen in dem nun ionisierten Atom kommt, wobei die ( $N-1$ ) Elektronen in ihren energetischen Grundzuständen wie vor der Ionisierung verbleiben. Die Bindungsenergie entspricht dabei der negativen Orbitalenergie  $-\varepsilon(n,l)$  des emittierten Elektrons mit:

$$E_B^V(n, l) = E^f(N - 1, n, l) - E^i(N) = -\varepsilon(n, l)$$

**Gleichung 2.3.2-2:** Die Bindungsenergie des Photoelektrons ergibt sich aus der Differenz zwischen dem energetischen Grundzustand des Atoms und dessen energetischem Zustand nach der Entfernung eines Elektrons.

Die Näherung über das Koopmans-Theorem stellt nur einer grobe Beschreibung der Bindungsenergie dar, da neben den bereits erwähnten Relaxationseffekten Korrelationseffekte und relativistische Effekte die Bindungsenergie beeinflussen.<sup>[48]</sup> Mit den erwähnten Korrekturtermen folgt für die Bindungsenergie:

$$E_B^V(n, l) = -\varepsilon(n, l) - \delta\varepsilon_{relax.} - \delta\varepsilon_{rel.} - \delta\varepsilon_{corr.}$$

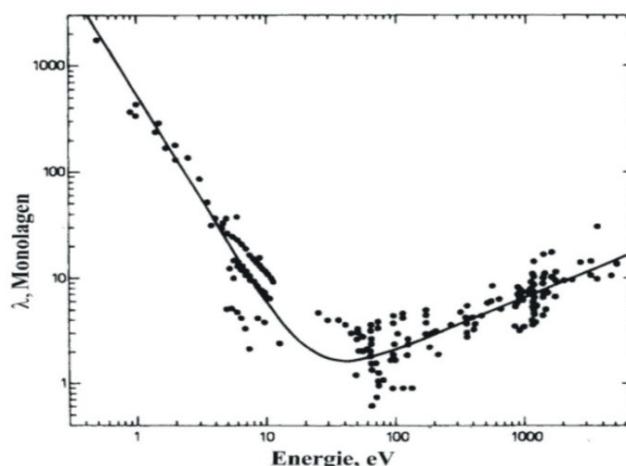
**Gleichung 2.3.2-3:** Bestimmung der Bindungsenergie aus der Orbitalenergie unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten, Korrelationseffekten und relativistischen Effekten.

Die Möglichkeit, die kinetische Energie eines emittierten Photoelektrons einem elementspezifischen Kern-Niveau zuzuordnen, macht die Photoelektronenspektroskopie zu einer kraftvollen Methode für die chemische Analyse. Abbildung 2.3.2-1 b) zeigt die Entstehung eines Photoelektronenspektrums. Bei Einstrahlung von Röntgenstrahlung ist es möglich, Photoelektronen aus dem Valenzband und dem kernnahen Rumpfniveau zu emittieren. Diese erzeugten Photoelektronen werden dabei je nach der energetischen Lage ihres Kern-Niveaus und bei bekannter Anregungsenergie mit einer spezifischen kinetischen Energie detektiert. Die Intensität des Messsignals richtet sich nach der Anzahl der detektierten Photoelektronen, wobei im erhaltenen Spektrum deren Anzahl (Intensität) gegen deren kinetische Energie oder Bindungsenergie aufgetragen wird, bei welcher sie detektiert werden. Neben den niveauspezifischen Photoelektronenpeaks lassen sich noch weitere Signale, meist bedingt durch Wechselwirkung der Photoelektronen mit anderen noch gebundenen Elektronen, sowie durch Folgeprozesse der Photoemission finden. Meist wird der Photoemissionsprozess von der Emission von Auger-Elektronen begleitet.<sup>[54]</sup>

Hierbei handelt es sich um Elektronen, die über den sogenannten Auger-Prozess zusätzlich emittiert werden können.<sup>[54]</sup> In einem ersten Schritt relaxiert ein Elektron aus einer äußeren Schale in die Lücke, die ein zuvor emittiertes Elektron hinterlassen hat. Das Elektron gibt dabei Energie ab, die ein drittes Elektron aufnehmen kann. Reicht die aufgenommene Energie aus, emittiert das dritte Elektron und kann als Auger-Elektron im Spektrum nachgewiesen werden. Die kinetischen Energien der Auger-Elektronen sind von der einfallenden Röntgenstrahlung unabhängig und können eigenständig zur Elementaranalyse berücksichtigt werden. Weiter kann es aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung der Photoelektronenpeaks kommen.

Eine Veränderung der energetischen Zustände (Orbitalenergien) des beobachteten Elements, wie Änderung der Oxidationszustände oder der chemischen Umgebung, ist direkt mit einer Änderung der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen verknüpft, was im Spektrum zu einer Verschiebung des Messsignals (der sogenannten chemischen Verschiebung) führt.

Während die Röntgenstrahlung (als Anregungsenergie) einige Mikrometer in die Probe eindringen kann, ist die Austrittstiefe der Photoelektronen über deren mittlere freie Weglänge in der Probe festgelegt, welche direkt mit deren kinetischer Energie verknüpft ist. Eine kinetische Energie von 100 – 1000 eV entspricht so nach der Universalkurve (Abbildung 2.3.2-2) der mittleren freien Weglänge eines emittierten Photoelektrons von  $\approx 3 - 8$  Atomlagen ( $\approx 0,6 - 1,6$  nm). Die Verwendung von geringen Anregungsenergien macht die Photoelektronenspektroskopie zu einer oberflächensensitiven Messmethode. Die geringe mittlere freie Weglänge resultiert hier aus inelastischen Streuprozessen wie Energieverluste durch Anregung von Plasmonenschwingungen.



**Abbildung 2.3.2-2:** Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie. Geänderte Abbildung nach [55].

Der Anstieg der mittleren freien Weglänge für Energien unter 20 eV kann über das Ausbleiben von Plasmonenanregungen aufgrund der zu geringen Energie der Elektronen erklärt werden.

### 2.3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Technik der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) basiert auf der elastischen Streuung eines Elektronenstrahles, der senkrecht auf eine Probenoberfläche auftrifft. Die zurückgestreuten Elektronen interferieren aufgrund ihres Wellencharakters miteinander, wobei es durch konstruktive und destruktive Interferenz zur Ausbildung eines Beugungsbildes kommt. Die de Broglie-Wellenlänge (Gleichung 2.4.1) der Elektronen in dem bei LEED typischerweise verwendeten Energiebereich von 20 – 400 eV liegt mit  $\lambda = 3 - 0,6 \text{ \AA}$  genau in der Größenordnung der Bindungsabstände im Festkörper.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

**Gleichung 2.3.3-1:** De Broglie-Gleichung: Abhängigkeit der Wellenlänge des Elektrons von dessen kinetischer Energie  $E$ , mit Elektronenmasse  $m$  und dem Plancksche Wirkungsquantum  $h$ .

Die Oberflächenempfindlichkeit von LEED beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge der einfallenden und an den Atomrümpfen gestreuten Elektronen im Festkörper. Das erzeugte Beugungsbild resultiert durch elastische Streuung der Elektronen an den oberen Atomlagen des Festkörpers. Abbildung 2.3.2-2 zeigt die Veränderung der mittleren freien Weglänge (Eindringtiefe [Monolagen]) mit der Energie der elastisch gestreuten Elektronen. Für niederenergetische Elektronen in einem Energiebereich von 40 – 150 eV beträgt so die Eindringtiefe etwa 5 – 10 Å, wobei nur Informationen aus den oberen Schichten der Festkörperoberfläche erhalten werden können. Über das erhaltenen Beugungsbild lassen sich die Einheitszellen von real vorliegenden Oberflächenstrukturen bestimmen. Eine weitere Anwendung der LEED-Technik stellt die LEED- $I(V)$ -Analyse dar. Hierbei werden die Intensitäten der Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Energie der gebeugten Elektronen aufgenommen und mit theoretisch berechneten Werten von verschiedenen Strukturmodellen verglichen. Über eine fortlaufende Optimierung der Strukturmodelle ist es so möglich Atompositionen in den Einheitszellen der Oberflächenstrukturen zu bestimmen. Zur Beurteilung der Übereinstimmung der experimentell bestimmten und errechneten  $I(V)$ -Kurven

wird die R-Faktor-Analyse (R steht hier für „Reliability“) verwendet. Hierbei wird die Differenz zwischen Messwert und berechnetem Wert gebildet, je nach Verfahren mit Steigung oder Intensität gewichtet und für jeden Reflex normiert. Durch Aufsuchen des Minimums des R-Faktors durch Variation einer oder mehrerer Parameter lassen sich Atomabstände auf weniger als 0,01 nm bestimmen.<sup>[30]</sup>

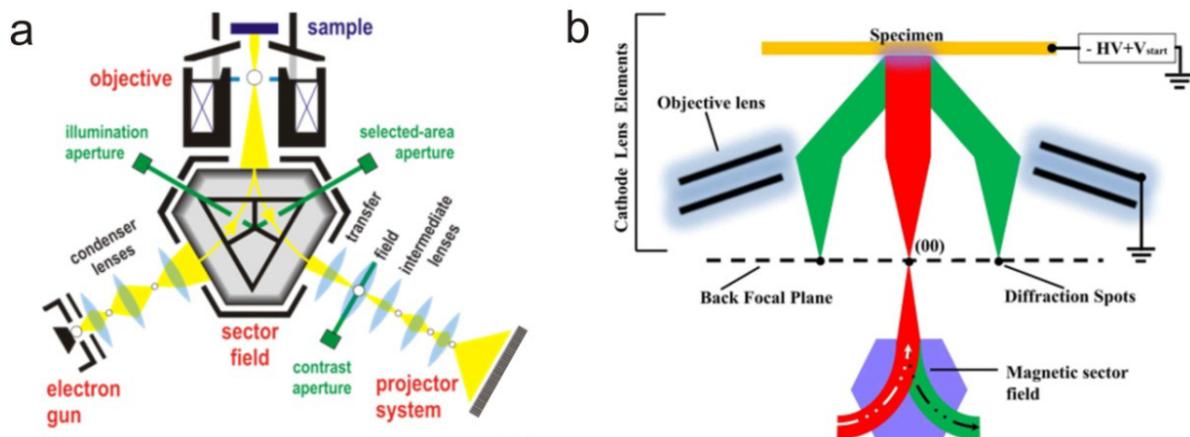
### **2.3.4 Mikroskopie niederenergetischer Elektronen (LEEM)**

Das Grundprinzip der Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen (LEEM, Low Energy Electron Microscopy) basiert auf der Abbildung von Elektronen, die an einer leitenden, kristallinen Probenoberfläche elastisch gestreut werden. Diese Technik ist dadurch mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwandt.

Die Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen wurde 1962 von E. Bauer entwickelt, wobei das erste funktionsfähige Gerät erst 1985 von E. Bauer und W. Telieps vorgestellt wurde.<sup>[56, 57]</sup> Der experimentelle Aufbau des Mikroskops liefert den Vorteil, dass neben einer Vielzahl von unterschiedlichen Abbildungsmöglichkeiten der Probenoberfläche auch eine Vielzahl von zusätzlichen Techniken wie PEEM (Photoelectron Emmission Microscopy), LEED, SPLEEM (Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy) und MEM (Mirror Electron Microscopy) möglich werden, deren unterstützende Verwendung LEEM zu einer sehr starken Analysetechnik im Oberflächenbereich macht.<sup>[58, 59]</sup> Vor allem über die Anwendung der LEED-Option ist es weiter möglich,  $\mu$ -LEED-Messungen durchzuführen, wobei sich durch den Einbau von Blenden in den Strahlengang die auf der Probe beleuchtete Fläche bis auf einen Durchmesser von 250 nm verkleinern lässt, was die gezielte Aufnahme von Beugungsbildern und  $I(V)$ -Kurven von unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche ermöglicht.<sup>[58]</sup> Es können dabei Oberflächenreaktion wie Phasenübergänge, epitaktische Wachstumsprozesse oder Adsorptions- und Desorptionsprozesse in Realzeit mit einer lateralen Auflösung von wenigen Nanometern abgebildet und in situ untersucht werden.

Abbildung 2.3.4-1 a) zeigt den schematischen Aufbau einer LEEM-Anlage. Die aus der Elektronenkanone emittierten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld auf 15 – 20 keV beschleunigt und über ein Linsensystem und einen elektromagnetischen Strahlenteiler auf die Probe fokussiert. Der Elektronenstrahl trifft dabei senkrecht auf die Probenoberfläche. Kurz vor der Probenoberfläche werden die einfallenden Elektronen durch ein elektrisches Gegenfeld zwischen der Objektivlinse und der Probenoberfläche auf eine definierte kinetische Energie von wenigen Elektronenvolt (20 – 400 eV) abgebremst. Die von der

Probenoberfläche zurückgestreuten Elektronen werden durch das herrschende elektrische Feld zwischen Probe und Objektivlinse wieder beschleunigt, wodurch es in der hinteren Brennebene der Objektivlinse zur Entstehung eines Beugungsbildes kommt (Abbildung 2.3.4-1 b). Das erzeugte Beugungsbild wird über den Strahlenteiler umgeleitet, mit verschiedenen Zwischenlinsen in ein Realbild der Probenoberfläche transformiert und auf einen Detektor („multi channel plate“, Fluoreszenzschirm) projiziert.

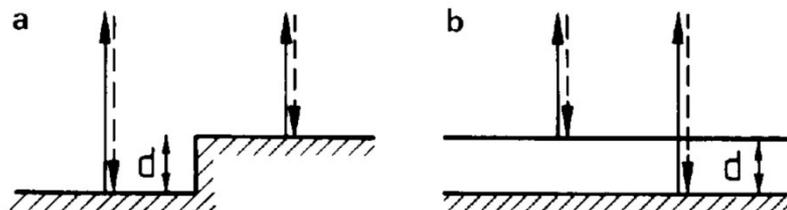


**Abbildung 2.3.4-1:** a) Schematischer Aufbau einer LEEM-III-Apparatur nach [60]. b) Entstehung eines Beugungsmusters der zurückgestreuten Elektronen in der hinteren Brennebene. Geänderte Abbildung nach [58].

Das über den Detektor erhaltene Bild der Probenoberfläche wird durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Kontrastmechanismen bestimmt, die sich von der Amplitude und der Phase der gebeugten Elektronenwellen ableiten lassen.<sup>[58]</sup>

Der Amplitudenkontrast resultiert aus einer räumlichen Variation der Intensität der reflektierten Elektronen  $I(E)$ , die stark von der Energie des einfallenden Elektronenstrahls abhängig ist. Bei kristallinen Proben kann dieses Phänomen durch Beugungseffekte erklärt werden, die stark mit der Struktur und Zusammensetzung der untersuchten Probe verbunden sind. So können im Falle von unterschiedlichen Oberflächenstrukturen Amplitudenkontraste aufgrund unterschiedlicher Struktur- und Gitterfaktoren entstehen. Phasenkontraste können beobachtet werden, wenn es aufgrund von Wechselwirkung der gebeugten Elektronen mit der Probenoberfläche zu Veränderungen der Phase der Elektronenwelle kommt, was zu Interferenzeffekten führt. Ein Phasenkontrast kann so über die Struktur der Oberfläche (Stufenkontrast) oder den sogenannten „Quantum size“-Effekt („Quantum size“-Kontrast) erzeugt werden. Bei dem Stufenkontrast kommt es zu einer Phasenverschiebung der Elektronenwellen aufgrund einer unterschiedlichen Terrassenhöhe ( $d$ ) und damit zu

unterschiedlichen Weglängen der zurückgestreuten Elektronen (Abbildung 2.3.4-2 a). Die Phasenverschiebung ergibt sich hier aus der Wellenlänge und der Wegdifferenz, die zweimal der Stufenhöhe entspricht. Der „Quantum size“-Kontrast (Abbildung 2.3.4-2 b) kann als Interferenzeffekt zwischen zwei Elektronenwellen verstanden werden, bei dem eine Elektronenwelle an der Oberfläche eines dünnen Oberflächenfilms reflektiert wird, während die zweite Elektronenwelle in den Film eindringt und erst an der Grenzfläche zum Substrat gestreut wird.<sup>[61, 62]</sup> Der erzeugte Interferenzeffekt ist hierbei von der Dicke des Oberflächenfilms ( $d$ ) sowie von der Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls abhängig.



**Abbildung 2.3.4-2:** Entstehung von Phasenkontrasten durch **a)** Stufen der Probenoberfläche (Stufenkontrast) und **b)** „Quantum size“-Effekte („Quantum size“-Kontrast). **a)** Der Interferenzeffekt ergibt sich durch die Reflexion des Elektronenstrahls an unterschiedlich hohen Terrassen der Probenoberfläche. Die Phasenverschiebung ergibt sich aus der Wegdifferenz der Elektronenwellen, die zweimal der Stufenhöhe entspricht. **b)** Der Interferenzeffekt wird durch zwei Elektronenwellen erzeugt, wobei eine direkt an der Oberfläche eines dünnen Filmes und die zweite Welle an der Substratunterlage reflektiert wird. Geänderte Abbildung nach <sup>[63]</sup>.

Eine Methode, um die Oberfläche darzustellen, liefert der so genannte „Hellfeld-Modus“ („bright field mode“). Hierbei wird mittels einer Blende nur der (00)-Beugungsreflex zum Detektor durchgelassen, wobei zur Erzeugung des Bildes die oben beschriebenen Amplituden- und Phasenkontraste eine große Rolle spielen. Eine zweite Möglichkeit liegt in der Auswahl eines anderen Beugungsreflexes („Dunkelfeld-Modus“ („dark field mode“)) wobei hier nur Bereiche der Oberfläche hell erscheinen, die aufgrund ihrer Beugungseigenschaften zur Intensität dieses Reflexes beitragen. Oberflächenbereiche, die unter den gewählten Beugungsbedingungen kaum oder gar nicht konstruktiv streuen, erscheinen dunkel. Durch die Auswahl eines Beugungsreflexes kann so im Dunkelfeld-Modus zwischen unterschiedlichen Strukturen, wie z. B. chemisch äquivalenten Rotationsdomänen, einer Struktur unterschieden werden, was im Hellfeld-Modus nicht möglich ist.

### 2.3.5 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) stellt ein Verfahren zur Bestimmung und Charakterisierung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Adsorbatphasen auf einer Festkörperoberfläche dar. Hauptziel ist dabei die Bestimmung von Bedeckungsgraden, Bindungszuständen, Aktivierungsenergien für die Desorption von Adsorbaten von der Oberfläche sowie die Reaktionsordnungen der Desorption und Frequenzfaktoren.<sup>[41]</sup> Eine Probenoberfläche (Einkristall) wird hierbei in einem ersten Schritt mit einer Adsorbatphase belegt. In einem zweiten Schritt wird die Probenoberfläche mit einer vordefinierten (konstanten) Heizrate  $\beta$  aufgeheizt und das von der Oberfläche desorbierende Adsorbat mit einem Massenspektrometer detektiert.

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t$$

**Gleichung 2.3.5-1:** *Schrittweises Aufheizen der Probentemperatur mit konstanter Heizrate  $\beta$  in K/s.*

Eine Auftragung der gemessenen Signalintensität des Adsorbats gegen die Heizzeit oder die Temperatur ergibt das Thermodesorptionsspektrum. Voraussetzung für eine quantitative Aussagekraft ist, dass das detektierte Signal im Massenspektrometer proportional zur Desorptionsrate des Adsorbats von der Substratoberfläche ist. Hierbei muss die von der Probe desorbierende Spezies von der Probenoberfläche entfernt werden, ohne dass es zu einer erneuten Adsorption auf der Probenoberfläche kommt. Dies kann über eine hohe Pumpgeschwindigkeit der Kammerpumpen, einer nicht zu hohen Heizrate  $\beta$  und mit einem differenziell gepumpten Massenspektrometer erreicht werden.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Anzahl der desorbierten Gasteilchen  $n$  durch Integration des Desorptionssignals erhalten, was die Möglichkeit bietet, eine relative Bedeckungsbestimmung vorzunehmen. Der Desorptionsprozess kann unter der Annahme, dass die Adsorbateilchen nicht untereinander Wechselwirken mit der Wigner-Polanyi-Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} = \nu_{(x)} \cdot \sigma_i^x \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT}}$$

**Gleichung 2.3.5-2:** Wigner-Polanyi-Gleichung. Hierbei entspricht  $\sigma_i$  der Oberflächenbedeckung der Adsorbatspezies  $i$ ,  $\nu$  dem Frequenzfaktor,  $\Delta E_{des}^*$  der Aktivierungsenergie der Desorption,  $x$  der Desorptionsordnung,  $R$  der idealen Gaskonstante und  $T$  der Temperatur.

Neben der direkten Bestimmung der Desorptionstemperatur der Adsorbatspezies lassen sich auch über die Form des Desorptionsspeaks (direkt aus dem Spektrum) Informationen über die Desorptionsordnung erhalten. In der Praxis treten bezüglich der Desorptionsordnung vier Typen häufiger auf. [29, 30]

$x = 0$ : Eine Desorption nullter Ordnung tritt auf, wenn die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Teilchen nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Desorptionsreaktion ist. Der Desorptionsspeak weist eine starke asymmetrische Form auf. Einem exponentiellen Anstieg der Desorption mit Erhöhung der Temperatur folgt nach Überschreitung des Desorptionsmaximums (fast vollständige Desorption) ein nahezu senkrechter Abfall.

$x = 1$ : Bei der Desorption erster Ordnung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung. Dieser Typ ist charakteristisch für die Desorption von molekular adsorbierten Spezies oder Atomen. Die Gestalt des Desorptionsspeaks ist asymmetrisch und das Temperaturmaximum  $T_{\text{rax}}$  hängt von der Heizrate ab.

$x = 2$ : Die Desorption zweiter Ordnung tritt auf, wenn die Rekombination von zwei Oberflächenfragmenten geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Gestalt des Desorptionsspeaks ist symmetrisch und das Temperaturmaximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu kleineren Temperaturen.

Desorptionen mit gebrochenen Ordnungen treten auf, wenn das Adsorbat zweidimensionale Inseln auf der Substratoberfläche ausbildet und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Entfernung eines Teilchens vom Rand dieser Insel ist. Charakteristisch für die Desorption gebrochener Ordnung ist, dass sich das Desorptionsmaximum mit steigender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen verschiebt.

## 3 Die Oxidation der Platinmetalle

---

### 3.1 Einleitung

Trotz eines enormen Forschungsaufwands und Kenntnisstands bezüglich der Oxidation der Platinmetalle ist relativ wenig über deren initialen Oxidationsprozess auf atomarer Ebene bekannt.<sup>[21]</sup> Eine allgemeine Beschreibung des Oxidationsprozesses ist nur bedingt möglich, da sich die Metalle in ihrem Oxidationsverhalten teilweise deutlich unterscheiden.

Eine Zusammenfassung der auf den niedrig indizierten Oberflächen ((111), (110), (100)) von Rh, Ir, Pd und Pt gebildeten chemisorbierten Sauerstoffphasen und Oxidphasen ist im Anhang (Kapitel 9) zu finden.

In der Literatur wird die Oxidation der niedrig indizierten Oberflächen von Rh, Ir, Pd und Pt mit der Ausbildung von dünnen (meist einlagigen) Oberflächenoxidschichten verbunden, welche in vielen Fällen der Ausbildung von Oxidstrukturen (mit Volumencharakter) vorausgehen und deswegen in der Literatur als Vorläuferphasen beschrieben werden.<sup>[7, 13, 23, 26, 64, 65]</sup> Die Bildung der Oberflächenoxide ist nur in einem bestimmten Druck- und Temperaturfenster möglich, in welchem es nicht zum Wachstum der Volumenoxide kommt.<sup>[2]</sup> Die Oberflächenoxide unterscheiden sich deutlich in ihren Strukturen und chemischen Eigenschaften von den zugehörigen reinen Metalloberflächen und den später aufwachsenden Volumenoxiden der jeweiligen Metalle.<sup>[2]</sup>

Unter den Strukturen der Oberflächenoxide dominiert bei den Platinmetallen die Ausbildung einer einlagigen Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Trilayerphase (O-Me-O-Trilayerphase), die auf vielen der niedrig indizierten Metalloberflächen (Rh(111), Rh(110), Rh(100), Ir(111) und Pt(111)) nachgewiesen werden konnte.<sup>[6, 7, 15, 23, 26, 66-69]</sup>

Die Ausbildung der Oberflächenoxide von Rh, Ir, und Pd wird in der Literatur auf die Diffusion und den Einbau von Sauerstoff in den sogenannten Subsurface-Bereiche<sup>8</sup> der Metalloberflächen zurückgeführt, wobei, je nach Metall, eine Reihe von metastabilen Oxidoberflächen ausgebildet werden.<sup>[22-26, 70-76]</sup> Neben dem Einbau von Sauerstoff in die Metallgitter der jeweiligen Metalle bleibt der initiale Bildungsmechanismus der Oberflächenoxide auf atomarer Ebene allerdings weitgehend unklar.

---

<sup>8</sup> Der Subsurface-Bereich erstreckt sich über einige Lagen unterhalb der Substratoberfläche. Folglich wird der in diesem Bereich, eingebaute Sauerstoff in der Literatur als „Subsurface“-Sauerstoff bezeichnet.

Für Pd(111) und Pd(100) konnte beispielsweise von Zheng und Altmann mittels STM-Messungen gezeigt werden, dass mit der Anreicherung von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich der Pd-Oberfläche der Ausbau von Pd-Atomen aus dem Metallgitter initialisiert wird.<sup>[24, 73]</sup> Die Autoren schlussfolgern, dass die Sauerstoffanreicherung zu der Ausbildung der Oberflächenoxide führt.

Von Westerström et al. konnte über STM-Messungen auf einer Pd(553)-Oberfläche allerdings verdeutlicht werden, dass das Wachstum der Oberflächenoxide an den Stufenkanten der Pd-Oberfläche beginnt.<sup>[77]</sup>

Für den Fall von Rh(111) konnte von Gustafson et al. und Klikovits et al. durch STM-Messungen veranschaulicht werden, dass das Wachstum des Oberflächenoxids (eines O-Rh-O-Trilayers) analog zu Pd(553) an den Stufenkanten der Rh-Oberfläche startet.<sup>[22, 23]</sup> Gustafson et al. schlussfolgern, dass die Stufenkanten der Rh-Oberfläche für Sauerstoff eine Möglichkeit bieten, in die Kristallstruktur der Rh-Oberfläche einzudringen und das Wachstum des Oberflächenoxids zu initialisieren.

Der Einbau von Sauerstoff ist bei allen Metalloberflächen mit einer starken Aufweitung des Substratgitters und dem Bruch von Metall-Metall-Bindungen verbunden. Todorova et al. postulierten, basierend auf DFT-Rechnungen, dass die Diffusion von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich erst nach der Ausbildung einer kritischen Sauerstoff-Oberflächenbedeckung einsetzt.<sup>[78]</sup> Die mit steigender Sauerstoffbedeckung zunehmenden Repulsionskräfte zwischen den adsorbierten, elektronegativen Sauerstoffatomen begünstigen dabei den Einbau von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich. Weiter konnte von Todorova et al. für den Fall der späten 4d-Übergangsmetalle (Ru, Rh, Pd und Ag) gezeigt werden, dass der Einbau von Sauerstoff infolge der Zunahme der Gitterabstände von Ru bis Ag (und Abnahme der Gitterverspannungen) zu einer Verringerung der nötigen kritischen Sauerstoff-Oberflächenbedeckung führt. Während bei Ru der Einbau von Sauerstoff erst nach der Ausbildung einer vollen Monolage erfolgt, ist dies bei Ag schon bei wesentlich kleineren Oberflächenbedeckungen ( $\approx 0,4$  ML) möglich. Ru zeigt in der 4d-Elementreihe Ru, Rh, Pd, Ag, infolge der Aufnahme von Sauerstoff, die prozentual größte Aufweitung des Metallgitters, was wiederum mit großen Energiekosten verbunden ist. Ru wird deshalb in der Literatur, im Vergleich mit den anderen 4d-Platinmetallen, oft als „hartes“ Metall bezeichnet.<sup>[78, 79]</sup>

Auch der Umwandlungsprozess der Oberflächenoxide in die Volumenoxide ist auf vielen Oberflächen der Platinmetalle, vor allem auf atomarer Skala, weitgehend unbekannt.<sup>[21]</sup> Neuere Arbeiten zur initialen Oxidation auf Pd- und Pt-Einkristalloberflächen beschreiben die

Bildung von 3-dimensionalen Oxidpartikeln, welche als Keimzellen für die Ausbildung eines späteren Volumenoxids in den 2-dimensionalen Oberflächenoxiden gebildet werden.<sup>[64, 65, 74, 80-82]</sup> Zemlyanov et al. zeigten über Hochdruck-XPS-Messungen, dass das Wachstum der auf den Pd(111)- und Pd(110)-Oberflächen bekannten Volumenoxide eine Induktionsphase durchläuft, bevor es zu einer starken Beschleunigung des Oxidwachstums kommt.<sup>[64]</sup>

### 3.2 Die Oxidation von Ru(0001)

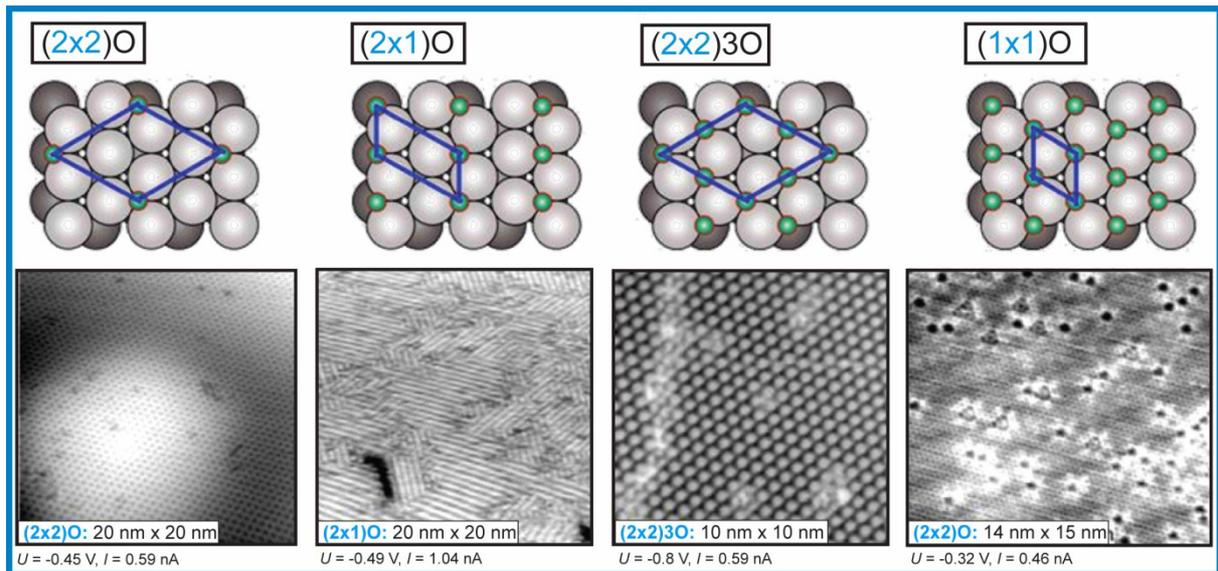
Die Umwandlung der Ru(0001)-Oberfläche in eine mit RuO<sub>2</sub>(110) bedeckte Oberfläche ist sehr komplex. Neben einer großen Anzahl von Sauerstoffphasen auf dem Ru-Substrat spielt vor allem die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Oxidwachstums eine entscheidende Rolle.

Unter UHV-Bedingungen und Raumtemperatur ist die Ru(0001)-Oberfläche fähig, zwei geordnete chemisorbierte Sauerstoffphasen auf der Oberfläche zu stabilisieren. Der aus der Gasphase auf die Ru(0001)-Oberfläche auftreffende molekulare Sauerstoff dissoziiert hierbei ohne Aktivierung unter der Ausbildung einer (2x2)O- sowie einer (2x1)O-Phase mit den Oberflächenbedeckungen von 0,25 ML und 0,5 ML.<sup>[83-85]</sup> Die (2x1)O-Phase bildet aufgrund einer Symmetrierniedrigung im Bezug zur 3-fachen Symmetrie des Ru(0001)-Substrates drei chemisch äquivalente Rotationsdomänen auf der hexagonalen Ru-Oberfläche aus.<sup>[84, 86]</sup> Unter typischen UHV-Bedingungen stellt die (2x1)O-Phase in einem Temperaturbereich von  $T = 300 \text{ K} - 600 \text{ K}$  die maximal mögliche Oberflächenbedeckung dar, was mit einem starken Abfall des dissoziativen Haftkoeffizienten von molekularem Sauerstoff verbunden ist.<sup>[87]</sup> Der dissoziative Haftkoeffizient<sup>9</sup> fällt dabei von maximal 1 für Sauerstoffbedeckungen unterhalb 0,25 ML auf bis zu  $10^{-3}$  für 0,5 ML ab, sodass etwa nur noch jedes tausendste auf die Oberfläche treffende Sauerstoffmolekül dissoziativ zerfällt.<sup>[88]</sup> Für die Ausbildung der beiden Sauerstoffphasen werden in der Literatur Dosen von 0,7 bis 1,5 L<sup>10</sup> O<sub>2</sub> für die (2x2)O-Phase und etwa 5 – 10 L O<sub>2</sub> für die (2x1)O-Phase angegeben.<sup>[83, 89]</sup> Allerdings wird hier von den Autoren darauf hingewiesen, dass für die Ausbildung von vollständig geordneten Sauerstoffphasen eine leicht erhöhte Präparationstemperatur um  $T \approx 375 - 400 \text{ K}$ , gefolgt

---

<sup>9</sup> Der **Haftkoeffizient** bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül eine Oberfläche trifft und an dieser haften bleibt (adsorbiert wird). Der Haftkoeffizient nimmt von 1 mit steigendem Oberflächenbedeckungsgrad ab. Bei vollständiger Oberflächenbedeckung läuft er gegen null.

<sup>10</sup> Die Einheit **Langmuir [L]** beschreibt in der Oberflächenchemie eine Dosis aus den Dimensionen „Druck mal Zeit“ wobei  $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$  entspricht. Unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von 1 wird so ein Druck von  $p = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  benötigt, um innerhalb einer Sekunde eine Monolage Adsorbat auf einer Oberfläche abzuschneiden.



**Abbildung 3.2-1:** Schematische Darstellung der Sauerstoffadsorptionsphasen (grüne Kugeln) auf Ru(0001) (graue Kugeln), sowie STM-Abbildungen der chemisorbierten Phasen. Geänderte Abbildung nach [6].

von einem Heizschritt auf  $T = 600 \text{ K}$ , nötig ist.<sup>[87, 90]</sup> Mit der Dosierung von größeren Mengen an molekularem Sauerstoff und unter höheren Temperaturen ist die Ru(0001)-Oberfläche fähig, zwei weitere chemisorbierte Sauerstoffphasen mit einer Oberflächenbedeckung von 0,75 ML ((2x2)3O-Phase) und 1 ML ((1x1)O-Phase) auf der Ru(0001)-Oberfläche zu stabilisieren.<sup>[87, 90-92]</sup> Mit Ausbildung der vollen Monolage ((1x1)O-Phase) fällt der dissoziative Haftkoeffizient von molekularem Sauerstoff auf bis unter  $10^{-6}$  ab.<sup>[93]</sup>

Für die Ausbildung der (2x2)3O-Phase wird in der Literatur ein weiterer Dosisbereich von mindestens 150 L bis weit über 600 L bei  $T = 600 \text{ K}$  angegeben.<sup>[87, 90]</sup> Entsprechend werden für die Ausbildung der kompletten Adsorbat-Monolage ((1x1)O-Phase) eine Dosis von über 1000 L  $\text{O}_2$  und höhere Temperaturen ( $T = 600 \text{ K}$ ) benötigt.<sup>[6]</sup> In Abbildung 3.2-1 lassen sich STM-Aufnahmen der vier verschiedenen Sauerstoffadsorptionsphasen sowie eine schematische Abbildung der Einheitszellen der Sauerstoff-Überstrukturen auf dem Ru(0001)-Substrat erkennen.

Durch theoretische Arbeiten von Stampfl et al.<sup>[91, 94]</sup> konnte gezeigt werden, dass die chemisorbierten Sauerstoffatome nur hcp-Lochplätze auf der Ru(0001)-Oberfläche besetzen und die Ru-O-Bindungsenergie der Sauerstoffatome zur Ru-Unterlage aufgrund repulsiver Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen mit steigender Bedeckungsrate von 5,55 eV (0,25 ML) über 5,28 eV (0,75 ML) auf 4,84 eV (1 ML) abnimmt.<sup>[95, 96]</sup> Aufgrund der hohen Bindungsenergien der chemisorbierten Sauerstoffphasen erfolgt deren thermische Desorption erst in einem hohen Temperaturfenster von  $T = 1100 - 1700 \text{ K}$ .<sup>[96-98]</sup> Für die Präparation der unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungsgrade lassen sich in der Literatur neben der

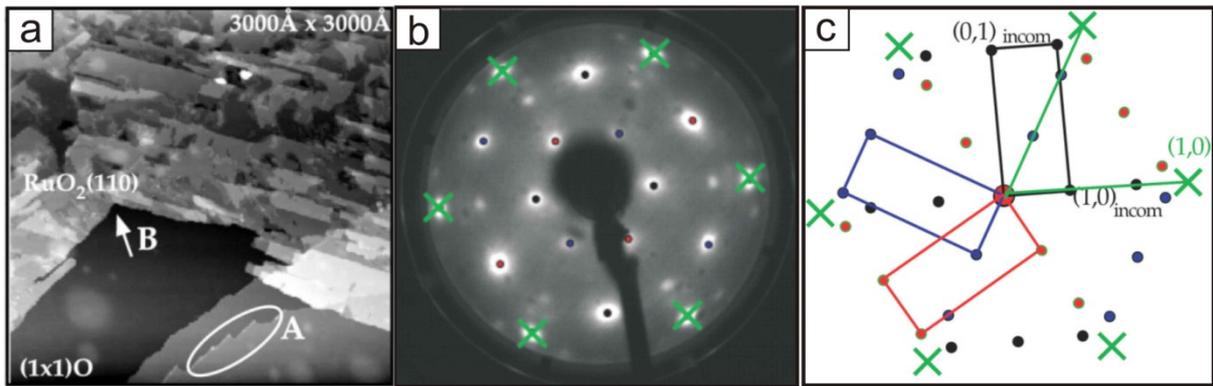
Verwendung von molekularem Sauerstoff zahlreiche Arbeiten mit  $\text{NO}_2$  oder vereinzelt auch  $\text{O}_3$  als Sauerstoffquelle finden.<sup>[91, 92, 99-103]</sup> Die Verwendung von  $\text{NO}_2$  hat hierbei den Vorteil, dass  $\text{NO}_2$  mit einem Haftkoeffizienten von 1 auf der Ru-Oberfläche adsorbiert und direkt zu  $\text{O}_{\text{ad}}$  und  $\text{NO}$  zerfällt, wodurch hohe Dosen von molekularem Sauerstoff und damit verbundene hohe Sauerstoffdrücke während der Präparation vermieden werden können. Der Nachteil dieser Methode liegt in der für die Desorption des  $\text{NO}$ -Moleküls benötigten Desorptionstemperatur von  $T = 500 \text{ K}$ .<sup>[99, 100]</sup> Unter Verwendung von  $\text{NO}_2$  als Sauerstoffquelle reichen 16 L  $\text{NO}_2$  aus, um bei  $T = 500 \text{ K}$  und einem Hintergrunddruck von  $p(\text{NO}_2) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  eine vollständig geordnete  $(2 \times 2)3\text{O}$ -Phase (0,75 ML) auf der Ru-Oberfläche auszubilden.<sup>[92]</sup> Für die Ausbildung der  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phasen lassen sich in der Literatur höhere Dosen von  $\text{NO}_2$  in einem Bereich von 130 – 450 L bei  $T = 600 \text{ K}$  finden.<sup>[90, 91, 104]</sup> Die Dosierung von großen Mengen an molekularem Sauerstoff ( $10^6 \text{ L}$ ) oder  $\text{NO}_2$  ( $> 500 \text{ L}$ ) (weit über der benötigten Dosis zur Ausbildung einer  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase hinaus) führt bei Temperaturen von  $T = 540 - 650 \text{ K}$  zur Entstehung eines dünnen Oberflächenoxids, das erstmals durch XPS-Messungen, anhand der Verschiebung der Ru 3d-Rumpf-Niveaus, als  $\text{RuO}_2$  identifiziert werden konnte.<sup>[105]</sup>

$\text{RuO}_2$  stellt bei den oben genannten Temperaturen die einzige stabile Oxidphase auf der Ru(0001)-Oberfläche dar. In der Literatur wird allerdings das Auftreten von  $\text{RuO}_4$  und  $\text{RuO}_3$  diskutiert, wobei nur  $\text{RuO}_4$  als stöchiometrisches Oxid nachgewiesen werden konnte.<sup>[106]</sup> Weiter konnte gezeigt werden, dass  $\text{RuO}_4$  bereits bei einer Temperatur ab  $T = 313 \text{ K}$  volatil ist und bei Temperaturen um  $T = 373 \text{ K}$  zu  $\text{RuO}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfällt.<sup>[19, 105-107]</sup> Im Falle einer Temperaturerhöhung auf  $T \geq 800 \text{ K}$  ist es möglich, unter der Verwendung von  $\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_2$  eine große Menge Sauerstoff im Ru-Kristall anzureichern, ohne dass nachweislich ein Oxid bildet.<sup>[98, 101, 108]</sup> TDS- und LEED-Arbeiten von Kim et al.<sup>[108]</sup> zeigten für diesen Fall, dass es möglich ist, mit einer Sauerstoffdosis von  $6 \cdot 10^5$  Langmuir bei  $T = 1050 \text{ K}$  30 Lagen  $\text{O}_2$  im untersuchten System zu lösen, wobei der Sauerstoff, als Subsurface-Sauerstoff für LEED nicht sichtbar, in tieferen Lagen unter der Ru-Oberfläche eingelagert wird.<sup>[20, 95, 106]</sup>

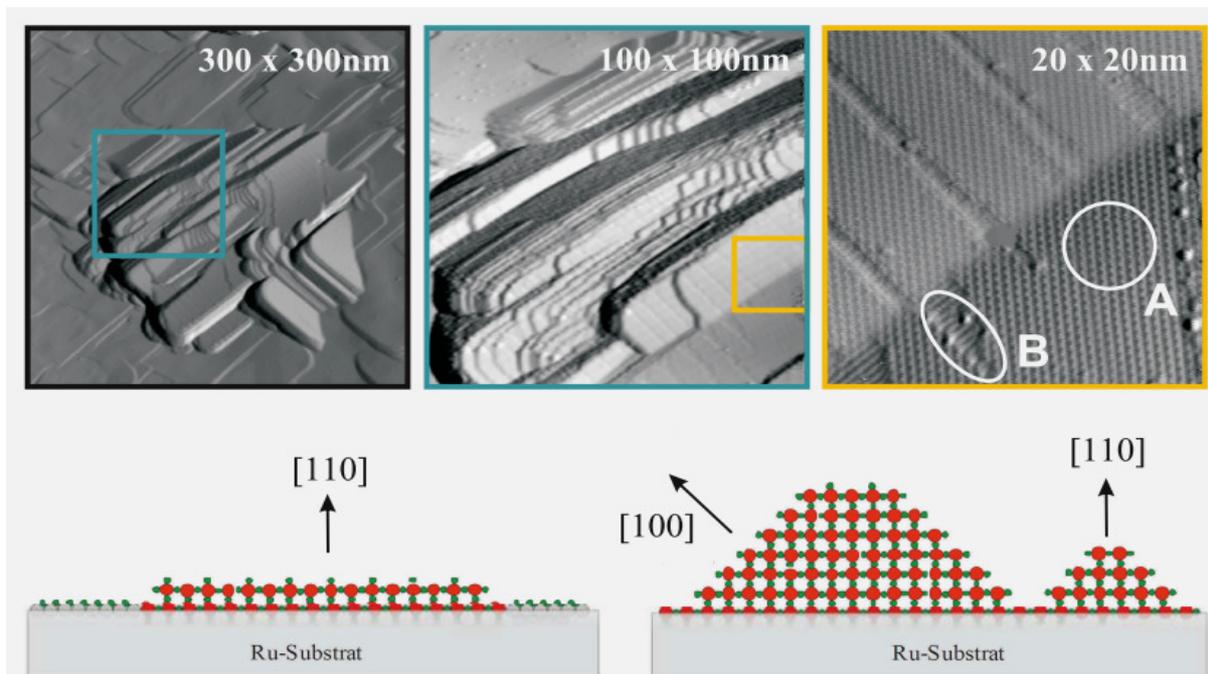
Das Aufwachsen des  $\text{RuO}_2(110)$ -Filmes erfolgt epitaktisch auf der Substratunterlage.<sup>[11, 109]</sup> Die rechteckige Einheitszelle von  $\text{RuO}_2(110)$  kann nicht genau mit der hexagonalen Symmetrie des Ru(0001)-Substrates zur Deckung gebracht werden.  $\text{RuO}_2(110)$  wächst auf diese Weise inkommensurat und unter der Bildung von drei chemisch äquivalenten Rotationsdomänen (um  $120^\circ$  zueinander verdreht) auf der Ru(0001)-Oberfläche auf.<sup>[109]</sup> Abbildung 3.2-2 a) zeigt die STM-Aufnahme einer teilweise mit  $\text{RuO}_2(110)$  bedeckten Ru-Oberfläche. Während im oberen und linken Teil des Bildes zwei Rotationsdomänen zu

erkennen sind, ist der untere Teil des STM-Bildes oxidfrei. An den Stufenkanten der freien Ru(0001)-Oberfläche lassen sich einzelne kleine Cluster erkennen (mit A markiert), von denen die Autoren (Kim et al.) vermuten, dass diese eine Startphase der Oxidbildung darstellen.<sup>[109]</sup> Die Abbildungen 3.2-2 b) und c) zeigen eine LEED-Aufnahme der teiloxidierten Ru(0001)-Oberfläche. Die mit einem grünen X markierten hexagonalen Reflexe stammen von der (1x1)O-Überstruktur, welche die metallische Ru-Oberfläche bedeckt und mit dem Oxid in Koexistenz steht. Die mit roten, schwarzen und blauen Punkten markierten Beugungsreflexe können den drei Rotationsdomänen zugeordnet werden. Über LEED-Messungen und DFT-Rechnungen konnte die Einheitszelle des gebildeten Oxides auf  $6,4 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ \AA} \times 3,1 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  bestimmt werden, was der volumenterminierten Einheitszelle von RuO<sub>2</sub>(110) mit  $6,38 \text{ \AA} \times 3,11 \text{ \AA}$  entspricht.<sup>[109, 110]</sup>

Über in situ SXRD-Messungen und PEEM-Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Oxid unter Verwendung von molekularem Sauerstoff nur in einem bestimmten Temperatur- und Druckfenster zwischen  $T = 580 \text{ K}$  und  $T = 850 \text{ K}$  auf der Ru(0001)-Oberfläche aufwächst.<sup>[27, 106, 111]</sup> Neben der unteren Grenztemperatur von  $T = 580 \text{ K}$  existiert außerdem ein Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , unter welchem kein Oxidwachstum beobachtet werden konnte. Auch zeigte die angelegte Probertemperatur unabhängig vom angelegten Druck einen starken Einfluss auf die Dicke des aufgewachsenen Oxidfilmes. Bei Temperaturen von  $T = 550 - 650 \text{ K}$  wächst das Oxid in einem Druckbereichen von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  bis  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^1 \text{ mbar}$  mit einer konstanten Schichtdicke von fünf Lagen (1,6 nm) auf der Ru(0001)-Oberfläche auf.<sup>[111]</sup> Mit Erhöhung der Präparationstemperatur  $T > 650 \text{ K}$  erfolgt eine Zunahme der Lagenanzahl, was zu einer Aufrauung der Oxidoberfläche führt, wobei die Aufrauung mit der Ausbildung von pyramidalen Facettierungen erklärt werden kann.<sup>[112]</sup> Abbildung 3.2-3 zeigt STM-Aufnahmen einer bei  $T = 750 \text{ K}$  präparierten Oxidoberfläche. Das pyramidale Wachstum der RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht führt zur Ausbildung neuer Oxidfacetten, welche mittels STM als RuO<sub>2</sub> mit (100)-Orientierung identifiziert werden konnten. Neben der RuO<sub>2</sub>(100)-(1x1)-Struktur ist auch eine c(2x2)-Oberflächenrekonstruktion des (100)-Oxides zu erkennen, deren Struktur bis heute nicht gelöst werden konnte. Die mit DFT berechnete Oberflächenenergie für RuO<sub>2</sub>(100) liegt mit  $87 \text{ meV/\AA}^2$  über der Oberflächenenergie von RuO<sub>2</sub>(110) mit  $71 \text{ meV/\AA}^2$ . Dies spricht für eine Bevorzugung der Ausbildung der RuO<sub>2</sub>(110)-Orientierung gegenüber der RuO<sub>2</sub>(100)-Orientierung.<sup>[113]</sup> Durch die Ausbildung der c(2x2)-Rekonstruktion kann die RuO<sub>2</sub>(100)-Facette allerdings energetisch wesentlich günstiger liegen.



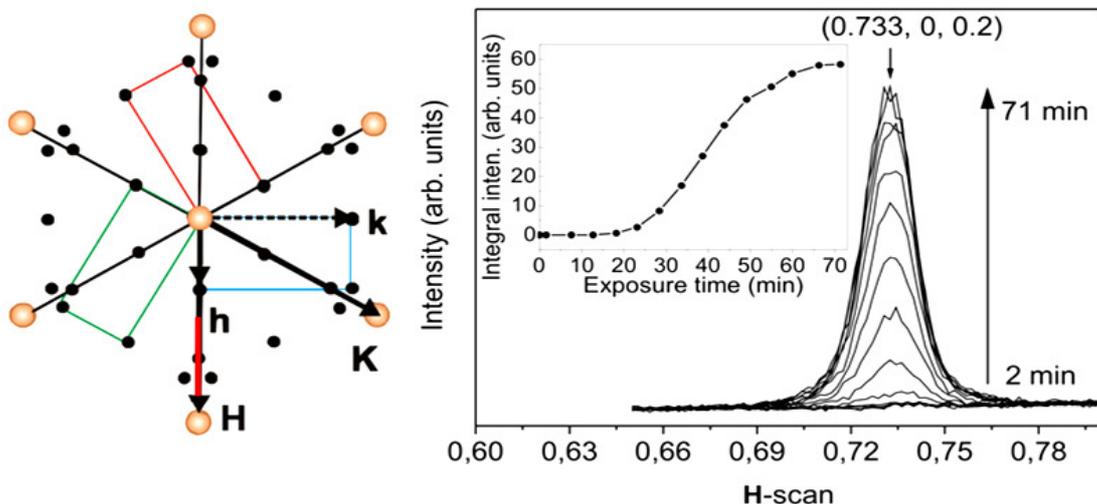
**Abbildung 3.2-2:** Die teiloxydierte Ru(0001)-Oberfläche. **a)** STM Aufnahme eines flachen, nicht vollständig geschlossenen Oxidfilmes ( $U = -0,95 \text{ V}$ ,  $I = 0,09 \text{ nA}$ ,  $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ ). Abbildung aus [6] entnommen. Auf der linken Seite und im oberen Teil des Bildes lassen sich zwei Rotationsdomänen erkennen. Punkt B markiert die Schnittkante von zwei Rotationsdomänen. Die nicht oxidierte Ru(0001)-Oberfläche ist mit einer (1x1)O-Phase bedeckt. Bereich A zeigt einen nicht oxidierten Bereich mit Clusterbildung an der Stufenkante Ru-Oberfläche. **b)** LEED-Aufnahme einer teiloxydierten RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche. Die mit einem grünen Kreuz markierten, hexagonalen Reflexe lassen sich einer (1x1)O-Phase zuordnen. Die rot, blau und schwarz markierten Reflexe entstehen durch drei auf der Oberfläche vorliegende Rotationsdomänen von RuO<sub>2</sub>(110). **c)** Schematische Abbildung der Beugungsreflexe sowie der dazugehörigen Einheitszellen; jeweils um 60° zueinander verdreht. **b)** und **c)** zeigen geänderte Abbildungen nach [109].



**Abbildung 3.2-3:** Facettierung der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche bei hohen Präparationstemperaturen. **(oben):** STM-Aufnahmen eines bei  $T = 750 \text{ K}$  präparierten Oxidfilms ( $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  und  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ). Die vergrößerten STM-Bilder zeigen die Ausbildung von (100)-Facetten (Bereich B) sowie eine  $c(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion (Bereich A). **(unten):** Schematische Abbildung des pyramidalen Wachstums von RuO<sub>2</sub>(110) unter Ausbildung der (100)-Facette. Geänderte Abbildung nach [30, 31].

Durch in situ SXR-D-Messungen von He et al. konnte gezeigt werden, dass das Oxidwachstum durch ein Avrami-ähnliches Wachstumsverhalten beschrieben werden kann (Abbildung 3.2-4).<sup>[111]</sup> Hierzu wurde das Wachstum der Oxidschicht über die steigende Intensität eines Beugungsreflexes von RuO<sub>2</sub>(110) mit fortlaufender Expositionszeit von molekularem Sauerstoff verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass das Oxidwachstum zuerst eine Induktionsphase durchläuft, danach stark beschleunigt und schließlich in eine Sättigung übergeht.

Die beobachtete Induktionsphase wird von den Autoren als eine kritische Keimbildungsphase beschrieben, die benötigt wird, um stabile Oxidkeime zu bilden.<sup>[111]</sup> Die schnelle Zunahme des Oxidwachstums wird über ein autokatalytisches Wachstum des Oxides erklärt. Es wird angenommen, dass das Oxid dabei sein eigenes Wachstum katalysiert. Während der Haftkoeffizient von molekularem Sauerstoff auf der (1x1)O-Phase unter 10<sup>-6</sup> liegt, konnte er für die RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche mit 0,7 bestimmt werden, was zu einer großen Sauerstoffaufnahme bei immer größer werdender Oberflächenbedeckung führt.<sup>[93]</sup> Zusätzlich konnte über SXR-D-Messungen gezeigt werden, dass das Wachstum des Oxides bevorzugt in [001]-Orientierung mit einer mittleren Domänengröße von ca. 150 Å und einer Domänenbreite von 80 Å in [-110]-Richtung erfolgt, was auch durch STM Experimente bestätigt wurde.<sup>[111, 114]</sup>



**Abbildung 3.2-4:** In situ Verfolgung des Wachstums von RuO<sub>2</sub>(110) auf Ru(0001) mittels SXR-D bei  $T = 630 \text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ . **(links):** Schematische Abbildung des LEED-Beugungsbildes von RuO<sub>2</sub>(110). Die großen gelben Kugeln symbolisieren die Substratreflexe, die schwarzen Punkte Oxidreflexe. Die Verfolgung des Oxidwachstums erfolgt über die Messung der Intensitätszunahme eines RuO<sub>2</sub>(110)-typischen Reflexes (rote Linie;  $H, K, L = 0.733, 0, 0.2$ ) gegen die Expositionszeit von Sauerstoff. **(rechts):** Zunahme der Intensität des RuO<sub>2</sub>(110)-typischen Beugungsreflexes sowie Verlauf der integralen Intensität mit fortschreitender Expositionszeit. Geänderte Abbildung nach [111].

Die Ru(0001)/RuO<sub>2</sub>(110)-Grenzfläche, die strukturelle Schnittstelle zwischen dem Ru-Substrat und der Oxidlage, wird als atomar flach angesehen, ist experimentell aber kaum zugänglich.<sup>[115]</sup> Mittels SPEM<sup>11</sup>-, LEEM- und STM-Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das initiale Oxidwachstum bevorzugt in Stufenbereichen (Oberflächenbereiche mit einer hohen Anzahl von Stufenkanten) abläuft.<sup>[116-119]</sup> Dabei wird deutlich, dass die Stufenkanten eine entscheidende Rolle im Oxidbildungsprozess spielen. Auch wird von verschiedenen Forschungsgruppen vermutet, dass es vor dem Oxidwachstum zu der Ausbildung einer chemisorbierten (1x1)O-Phase, als Vorläuferstruktur, kommen muss.<sup>[18, 28, 106]</sup>

Für die Ausbildung der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Struktur werden in der Literatur verschiedene Ansätze diskutiert. Einen Diskussionspunkt stellt dabei die Anreicherung von Sauerstoff in den obersten Lagen der Ru(0001)-Oberfläche dar, die dem Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110) vorausgeht.<sup>[18, 78, 106, 120, 121]</sup>

Von Böttcher et al. wurde postuliert, dass die Anreicherung von Sauerstoff in den oberen Substratlagen zu einer Destabilisierung der Ru-Oberfläche führt und dadurch die Aktivierungsbarriere für den weiteren Einbau von Sauerstoff herabgesetzt wird.<sup>[18, 20, 120]</sup> Die weitere Anreicherung von Sauerstoff in der Substratoberfläche bewirkt das Wachstum eines Oxidkeimes. Blume et al. führen das Ausbleiben der Bildung der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Phase unterhalb von  $T = 550$  K auf eine zu hohe Aktivierungsbarriere der Diffusion von chemisorbiertem Sauerstoff in den Subsurface-Bereich zurück, wobei die in die Ru-Oberfläche inkorporierende Sauerstoffmenge nicht ausreicht, um eine stöchiometrische RuO<sub>2</sub>-Struktur zu bilden.<sup>[18]</sup> Blume et al. postulierten für diesen Temperaturbereich, gestützt auf TDS- und XPS-Messungen, die Ausbildung eines amorphen (metastabilen) Oberflächenoxids.<sup>[18]</sup> Unter der Annahme der Anreicherung von Sauerstoff in den oberen zwei Substratlagen ordnen die Autoren diese Oxidphase einer zuvor von Reuter et al. postulierten O-Ru-O-Trilayerstruktur zu.<sup>[18, 28, 121, 122]</sup>

Grundlage des auf DFT-Rechnungen basierenden Trilayer-Modells für Ruthenium bildet die Annahme, dass zwischen der ersten und zweiten Substratlage Sauerstoff-Inseln mit einer lokalen (1x1)-Geometrie entstehen. Durch die weitere Aufnahme von Sauerstoff wird die Bedeckung von 1 ML<sup>12</sup> zwischen der ersten und zweiten Lage überschritten, so kommt es zu einer Entkopplung der ersten Ru-Substrat-Lage von dem darunter liegenden Metall, wodurch sich

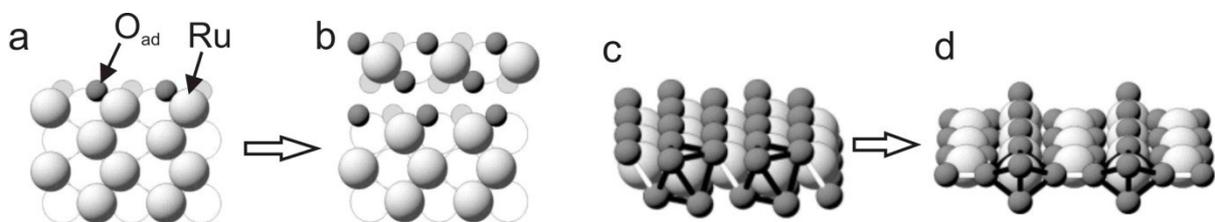
---

<sup>11</sup> SPEM: Scanning Photoemission Microscopy

<sup>12</sup> Die Einheit **Monolage [ML]** bezieht sich auf eine Oberflächenbedeckung, in welcher die Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Atome/Moleküle genau der Anzahl aller Metallatome in der obersten Substratlage entspricht.

eine O-Ru-O-Trilayerlage ausbildet und die neu entstandene Substratoberfläche (vorher zweite Substratlage) mit 1 ML Sauerstoff abgesättigt wird (Abbildung 3.2-5 b). Die weitere Anreicherung von zusätzlichem Sauerstoff in den nächsten Substratlagen führt zur Ausbildung und Stapelung zusätzlicher Trilayer-Schichten, welche im letzten Schritt in die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht umklappen, sobald eine kritische Anzahl von 2-3 Trilayern erreicht ist (Abbildung 3.2-5 c, d).<sup>[121, 123]</sup> Die Anreicherung von Sauerstoff in den oberen Lagen der  $\text{Ru}(0001)$ -Fläche wurde allerdings von Kim et al. durch quantitative LEED- und TDS-Experimente infrage gestellt, in welchen der Sauerstoffgehalt in den oberen Substratlagen auf etwa 0,1 ML bestimmt wurde.<sup>[108]</sup> Entsprechend dazu konnte über DFT-Rechnungen von Stampfl et al. gezeigt werden, dass die Diffusion von Sauerstoff von der ersten in die zweite Substratlage eine kleinere Diffusionsbarriere zeigt als von der Substratoberfläche in die erste Lage.<sup>[91]</sup> Ein Übergang eines Sauerstoffatoms von der Oberfläche in den Subsurface-Bereich geht mit einer weiteren Diffusion in das Volumen des Substrats einher, was eine Anreicherung von Sauerstoff in den obersten Substratlagen ausschließt.

Eine erste experimentelle Identifikation des O-Ru-O-Trilayers erfolgte unter Verwendung von  $\text{NO}_2$  als Oxidationsmittel über in situ LEEM- und  $\mu$ -LEED-Messungen von Flege et al.<sup>[117]</sup> Im nachhinein wurde jedoch die hierbei beobachtete (2x2)-Oberflächenstruktur mittels SXRD-Messungen von Delheusy et al. als  $\text{RuO}_2(100)$ -Phase auf  $\text{Ru}(0001)$  identifiziert.<sup>[6, 124]</sup> Ein experimenteller Nachweis der geforderten O-Ru-O-Trilayer-Phase sowie die Identifikation der von Blume et al. postulierten amorphen Oxidphase blieb bis heute aus. Einen weiteren Ansatz für die Beschreibung der initialen Oxidation stellt das Wachstum von  $\text{RuO}_2(110)$  aus einem heterogenen Oxidationskeim dar, der bevorzugt an den Stufenkanten der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ausgebildet wird.<sup>[6, 111, 115]</sup>



**Abbildung 3.2-5:** Schematische Abbildung der Entstehung einer entkoppelten Trilayer-Phase sowie Umwandlung einer Trilayer-Schicht in die Rutil-Struktur von  $\text{RuO}_2(110)$ . **a**) und **b**): Der Einbau von 2 ML Sauerstoff zwischen die erste und zweite Substratschicht resultiert in der Verschiebung und Entkopplung einer O-Ru-O-Trilayer-Schicht von der Substratoberfläche. **c**) und **d**): Die Umwandlung der O-Ru-O-Trilayer-Schicht erfolgt durch eine „Akkordeon“-ähnliche Expansion in die Rutil-Struktur von  $\text{RuO}_2(110)$ . Geänderte Abbildung nach <sup>[123]</sup>.

Ist der kritische Oxid- beziehungsweise Nukleationskeim gebildet, kommt es zu einem schnellen Wachstum der RuO<sub>2</sub>-Schicht. Die Bildung und weitere Stabilität des Keims ist dabei stark von den anliegenden Präparationsbedingungen (Temperatur und Druck) abhängig. Dieser Keimbildungsprozess, sowie das Wachstum der stöchiometrischen Oxidinseln aus den kritischen Keimen konnte allerdings bis heute nicht nachgewiesen werden. Auch ist die chemische Natur der postulierten Keime und deren Form unbekannt.

## 4 Das System RuO<sub>2</sub>(110)

---

### 4.1 Die RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche

Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben, ist es möglich, über die Dosierung einer größeren Menge von molekularem Sauerstoff (10<sup>6</sup> L) in einem Temperaturfenster von  $T = 540 - 850$  K oder mit Dosierung von Stickstoffdioxid bei Temperaturen über  $T = 500$  K eine dünne Schicht RuO<sub>2</sub>(110) auf der Ru(0001)-Oberfläche aufwachsen zu lassen.

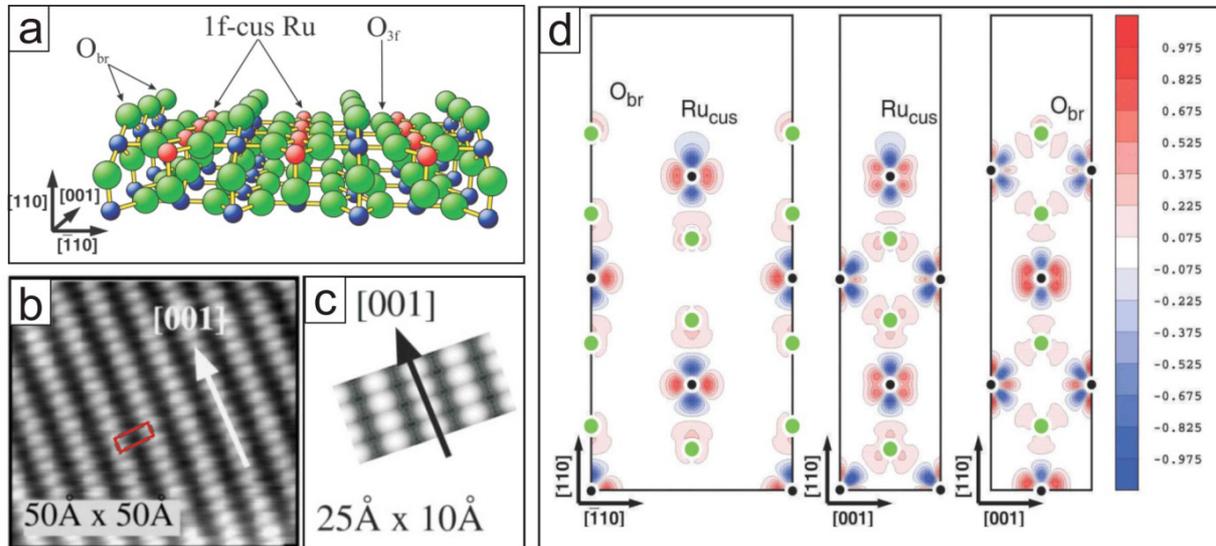
Die Kristallstruktur der dabei entstandenen RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht entspricht der Rutil-Struktur (TiO<sub>2</sub>). In der Volumenstruktur ist jedes Ruthenium-Atom koordinativ von je sechs Sauerstoffatomen umgeben und der Sauerstoff jeweils trigonal planar von drei Ruthenium-Atomen. Die Oberfläche des Oxids ist nicht rekonstruiert, sondern volumenterminiert. Die dadurch erhaltene Oberflächenstruktur ist in Abbildung 4.1-1 a) dargestellt. Es lassen sich zwei Arten von reaktiven Spezies finden:

- 1) einfach unterkoordinierte Ruthenium-Atome, fortan auch als 1f-cus-Ru bezeichnet, wobei 1f-cus für „onefold coordinatively unsaturated“ steht,
- 2) zwischen Ru-Atomen verbrückte Sauerstoffatome (O<sub>br</sub>), welche im Vergleich zu den Sauerstoffatomen im Volumen einfach unterkoordiniert sind.

Diese Brückenreihenstruktur ist in STM-Aufnahmen gut erkennbar (Abbildung 4.1-1 b). Die hellen Bereiche entsprechen den Sauerstoffbrückenreihen (O<sub>br</sub>) und die dunkleren Zwischenreihen den 1f-cus-Ru-Atomreihen. Die Zuordnung der Atomreihen erfolgte durch auf DFT-Rechnungen basierende STM-Simulationen (Abb.4.1-1 c).<sup>[11, 109, 114]</sup> Zusätzlich lassen sich auf der Oberfläche vollständig koordinierte Ru-Atome und dreifach-koordinierte Sauerstoffatome (O<sub>3f</sub>) finden.

Abbildung 4.1-1 d) zeigt Valenz-Ladungsdichte-Differenzplots der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche. Bei den Auftragungen handelt es sich um Schnittebenen durch die stöchiometrische Oberfläche, die Einblicke in die elektronische Struktur der Oxidschicht liefern. Bereiche mit hoher Elektronendichte sind hier rot dargestellt, während Bereiche mit geringer Elektronendichte blau dargestellt sind. Es fällt auf, dass elektronische Zustände auch an der Oberfläche erhalten sind. So kann durch die hohe Reaktivität der ungesättigten Oberflächenspezies (1f-cus-Ru- und O<sub>br</sub>-Atome) auf die Existenz von „Dangling Bonds“ geschlossen werden, welche durch die Aufrechterhaltung der Hybridisierung an der Oberfläche erhalten bleiben.<sup>[98]</sup> Die Bindung von Adsorbatmolekülen/-atomen erfolgt hier

hauptsächlich auf den ungesättigten Metallatomen, wobei die entstehenden Bindungen sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungscharakter haben können.<sup>[6, 115]</sup> Die auf den 1f-cus-Ru-Plätzen adsorbierten Spezies können auch von den 1f-cus-Plätzen auf die unterkoordinierten Sauerstoff-Brückenatome ( $O_{br}$ ) übertragen werden oder mit diesen reagieren.<sup>[2, 6]</sup>



**Abbildung 4.1-1:** Die  $RuO_2(110)$ -Oberfläche **a)** Kugel-Stab-Modell der stöchiometrischen  $RuO_2(110)$ -Oberfläche. Die Sauerstoffatome werden hier als große grüne Kugeln dargestellt. Die roten und blauen Kugeln symbolisieren Ru-Atome. An der Oberfläche lassen sich neben dreifach koordinierten Sauerstoffatomen ( $O_{3f}$ ) auch einfach unterkoordinierte Sauerstoffatome finden ( $O_{br}$ ), die je zwei Ru-Atome (blau) verbrücken. Die roten Ru-Atome stellen einfach unterkoordinierte Ru-Atome dar (1f-cus Ru). **b)** STM-Aufnahmen der  $RuO_2(110)$ -Oberfläche mit atomarer Auflösung ( $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,01 \text{ V}$ ,  $I = 0,46 \text{ nA}$ ). Die hellen Bereiche entsprechen den Sauerstoffbrückenreihen ( $O_{br}$ ), die dunklen Bereiche stellen die 1f-cus-Ru-Atomreihen dar. Die Oxideinheit zelle mit  $6,38 \text{ \AA} \times 3,12 \text{ \AA}$  ist rot eingezeichnet. **c)** Simuliertes STM-Bild der stöchiometrischen  $RuO_2(110)$ -Oberfläche. Die hellen Bereiche entsprechen den ( $O_{br}$ )-Atomen. **d)** Valenz-Ladungsdichte-Differenzplots der stöchiometrischen  $RuO_2(110)$ -Oberfläche. **(links):** Schnitt durch 1f-cus-Ru- und  $O_{br}$ -Atome entlang  $[-110]$  Richtung. **(mitte):** Schnitt durch 1f-cus-Atom entlang  $[001]$ -Richtung. **(rechts):** Schnitt durch  $O_{br}$ -Atom entlang  $[001]$ -Richtung. Zusammenge-setzte Abbildung aus <sup>[31, 114, 125]</sup>.

## 4.2 Wechselwirkung der $RuO_2(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff sowie deren thermische Zersetzung

Die  $RuO_2(110)$ -Oxidschicht kann über einen großen Temperaturbereich hinweg als thermisch stabil betrachtet werden. Abbildung 4.2-1 zeigt ein zusammengesetztes Thermodesorptions-Spektrum der desorbierenden Sauerstoffspezies nach der Oxidation der  $Ru(0001)$ -Oberfläche. Die thermische Zersetzung des Oxids und damit die Desorption des oxidisch gebundenen Sauerstoffs beginnt hier bei Temperaturen über  $T = 850 \text{ K}$ , wobei das Desorptionsmaximum

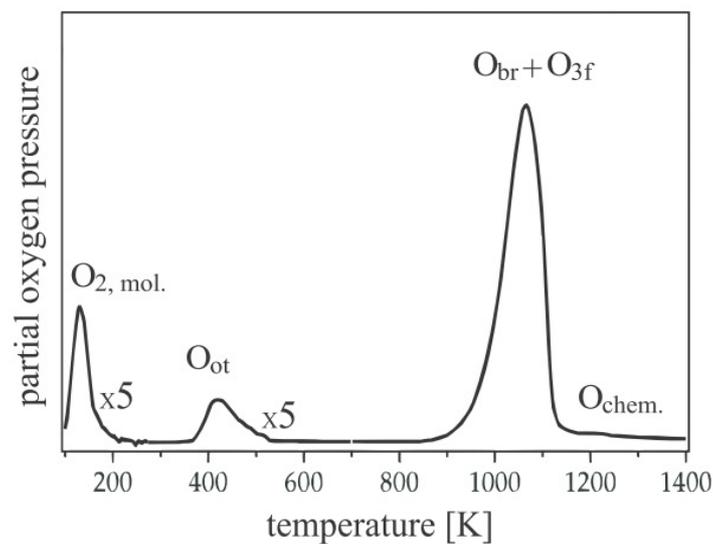
erst ab  $T = 1040$  K erreicht wird. Im Thermodesorptionsspektrum kann nicht zwischen der Desorption von  $O_{3f}$  und  $O_{br}$  unterschieden werden. Grund hierfür ist das Bestreben der sich zersetzenden  $RuO_2$ -Oberfläche, die Oberflächenenergie zu minimieren, indem Volumen-Sauerstoff ( $O_{3f}$ ) in vakante  $O_{br}$ -Positionen wandert und die stöchiometrische Fläche wieder ausbildet.

Zusätzlich lassen sich bei niedrigen Temperaturen ( $T = 170$  K und  $T = 420$  K) zwei weitere Desorptionsspeaks finden, wobei es sich um Sauerstoff handelt, der auf der stöchiometrischen  $RuO_2(110)$ -Fläche adsorbiert. Unterhalb von Raumtemperatur ist die Oxidoberfläche fähig, molekularen Sauerstoff dissoziativ auf zwei 1f-cus-Ru-Atomen zu adsorbieren. Der molekulare Sauerstoff adsorbiert hierbei im ersten Schritt auf zwei benachbarten 1f-cus-Plätzen, indem er molekular zwei 1f-cus-Plätze überbrückt.<sup>[126]</sup> Neuere DFT-Rechnungen von Wang et al.<sup>[192]</sup> favorisieren allerdings die anfängliche molekulare Adsorption von Sauerstoff auf einem einzelnen 1f-cus-Platz wobei nur eines der Sauerstoffatom an den 1f-cus-Platz bindet. In beiden Modellen folgt in einem zweiten Schritt die dissoziative Spaltung des Sauerstoffmoleküls, worauf beide resultierenden Sauerstoffatom einzeln und senkrecht zu einem darunter liegenden Ru-1f-cus-Atom binden. Im Falle des Modells des auf einen 1f-cus-Platz molekular adsorbierenden Sauerstoff wird für die Dissoziation des molekularen Sauerstoffs ein benachbarter freier 1f-cus-Platz benötigt.<sup>[192]</sup>

In der Literatur wird dieser atomare Sauerstoff als on-top-Sauerstoff ( $O_{ot}$ ) bezeichnet.<sup>[11]</sup> Die Bindungsenergie des on-top-Sauerstoffs ( $O_{ot}$ , 3,2 eV) liegt mit 1,4 eV unter der Bindungsenergie des Brückensauerstoffs ( $O_{br}$ , 4,6 eV), weshalb in diesem Sinne auch oft von „schwach gebundenem“ Sauerstoff gesprochen wird.<sup>[98]</sup> Der on-top-Sauerstoff ist in der Lage, Vakanzen in den Brückenreihen zu füllen, indem er von dem on-top-Platz auf den energetisch günstigeren Brückenplatz wandert. Die Aktivierungsenergie für die Wanderung auf die Brückenposition konnte hierfür mit 0,6 eV bestimmt werden.<sup>[113]</sup>

Die Desorption von nicht dissoziiertem Sauerstoff erfolgt ab einer Temperatur von  $T \geq 140$  K, während der dissoziierte, on-top gebundene Sauerstoff erst ab  $T = 420$  K die Oberfläche verlässt. Da für eine Dissoziation von molekularem Sauerstoff immer zwei nebeneinander liegende cus-Plätze benötigt werden und der on-top-Sauerstoff mit einer Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang der 1f-cus-Reihen mit 1,2 eV bei Raumtemperatur so gut wie nicht mobil ist, kann es bei Raumtemperatur zu keiner vollständigen Bedeckung aller 1f-cus-Plätze kommen.<sup>[113]</sup> Die bei Raumtemperatur maximale Bedeckung von 80 % aller Ru-1f-cus-Plätze kann nur überschritten werden, wenn die Temperatur ausreicht, um die Aktivierungsenergie für die Diffusionsbarriere zu überwinden. Die Desorption des on-top-Sauerstoffs, des

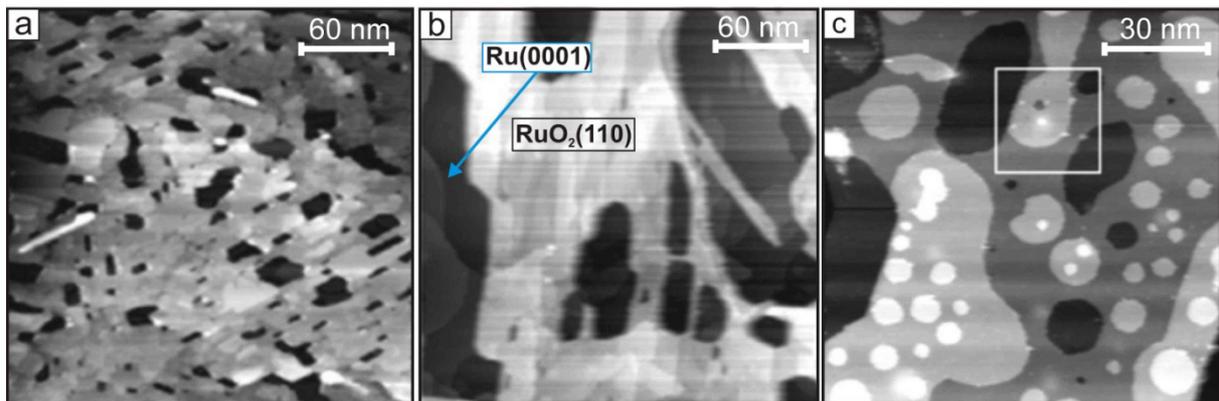
oxidischen Sauerstoffs und des chemisorbierten Sauerstoffs erfolgt molekular. Die Zersetzung des Oxides ist hier nicht nur, wie in Abbildung 4.2-1 gezeigt, auf die Desorption von molekularem Sauerstoff beschränkt, da zusätzlich die Desorption der leicht flüchtigen  $\text{RuO}_3$ -Spezies massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.<sup>[19, 106]</sup> Mittels STM-Arbeiten von Kim et al.<sup>[127]</sup> konnte beobachtet werden, dass die Zersetzung der Oxidschicht mit der Ausbildung von hexagonalen Löchern in der Oxidschicht einhergeht, die bis auf die unter dem Oxid liegende  $\text{Ru}(0001)$ -Schicht reichen, was eine lagenweise Desorption des Oxides ausschließt. Die Lochtiefe spiegelt dabei die Höhe der Oxidschicht wider.



**Abbildung 4.2-1:** Zusammengesetztes Thermodesorptionsspektrum einer mit  $\text{RuO}_2(110)$  belegten  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Im Spektrum lässt sich zwischen dem desorbierenden on-top-Sauerstoff ( $O_{ot}$ ), dem oxidischen Sauerstoff ( $O_{br}$ ;  $O_{3f}$ ) und der chemisorbierten Sauerstoffphase unterscheiden ( $O_{chem}$ ). Bei Temperaturen ( $T \leq 170$  K) existiert eine nicht dissoziierte, molekular adsorbierte Sauerstoffphase ( $O_{2,mol}$ ). Alle Sauerstoffphasen verlassen die Oberfläche molekular. Geänderte Abbildung nach [98].

Eine analoge Aussage über die thermische Zersetzung der  $\text{RuO}_2(110)$  Oberfläche konnte auch über SXRDMessungen von He et al. getroffen werden. Es konnte in diesen Messungen verdeutlicht werden, dass die Schichtdicke und Domänengröße während der chemischen Reduktion mit  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  konstant bleibt.<sup>[111]</sup> Abbildung 4.2-2 a) zeigt den Beginn der Zersetzung der Oxidschicht nach einem kurzen Heizschritt auf  $T = 750$  K, ohne die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase. Auf der stöchiometrischen Oxidoberfläche lassen sich Löcher mit einer Breite von einigen nm erkennen. Mit Erhöhung der Heiztemperatur auf  $T = 850$  K (b) nimmt die Größe der auf der Oberfläche entstandenen Löcher zu. In vielen Löchern lassen sich einzelne Stufen der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche erkennen. Abbildung 4.2-2 c) zeigt die  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach der vollständigen Zersetzung der

Oxidschicht bei  $T = 850$  K. Die einzelnen Stufen der freigelegten Ru(0001)-Oberflächen sind mit einer Vielzahl von flachen Ru-Inseln bedeckt. Einige der Inseln zeigen eine hexagonale Form (siehe weißer Rahmen). Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den Inseln um metallisches Ruthenium handelt. Kim et al. schlussfolgern daraus, dass das Ruthenium der Ruthenium-Inseln aus dem früheren Oxid stammt, wobei ein Teil des zuvor oxidisch gebundenen Rutheniums durch Desorption in die Gasphase nicht mehr zur Verfügung steht. [127]

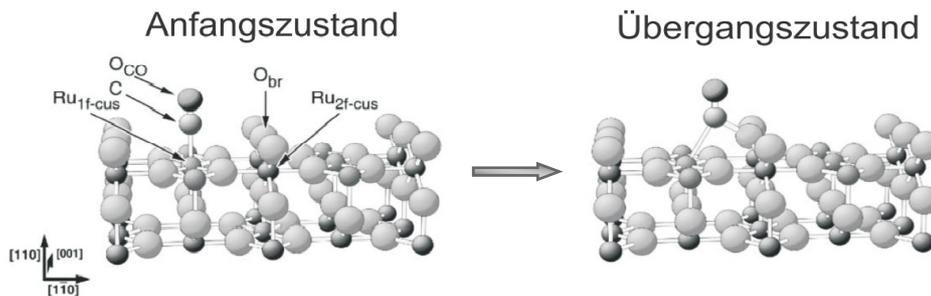


**Abbildung 4.2-2:** STM-Aufnahmen der thermischen Zersetzung von  $\text{RuO}_2(110)$ . Kurzer Heizschritt auf **a)**  $T = 750$  K sowie **b)**  $T = 850$  K. Beide Bilder ( $U = -0,6$  V,  $I = 2,2$  nA,  $270$  nm x  $270$  nm). **c)** Probenoberfläche nach der kompletten Desorption der Oxidschicht bei  $T = 850$  K ( $U = 0,6$  V,  $I = 2,2$  nA,  $116$  x  $116$  nm). Zusammengesetzte Abbildung aus [127].

### 4.3 Wechselwirkung von $\text{RuO}_2(110)$ mit Kohlenmonoxid

Im dem folgenden Absatz wird die Wechselwirkung von CO mit der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche in Bezug auf die chemische Reduktion der Oberfläche vorgestellt. Die  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche stellt hierbei eine aktive Phase dar, auf welcher CO bereits bei Raumtemperatur oxidativ mit unterkoordinierten Sauerstoffatomen zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus).<sup>[2, 6]</sup> Durch die zusätzliche Dosierung von Sauerstoff bei Temperaturen um  $T \approx 650$  K kann die reduktive Zersetzung der  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht vermieden werden. So ist die  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht eine stabile Katalysatoroberfläche für die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$ . In den letzten Jahren wurde die Oberflächenreaktion mit verschiedenen Techniken wie STM, LEED, TDS, HREELS und DFT erforscht, was diese Reaktion zu einer der am besten verstandenen Reaktionen auf der  $\text{RuO}_2(110)$  Oberfläche macht.<sup>[2, 6]</sup> Die Dosierung von CO unterhalb  $T \leq 220$  K führt zur Adsorption auf der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, wobei das CO-Molekül mit dem C-Atom on-top an

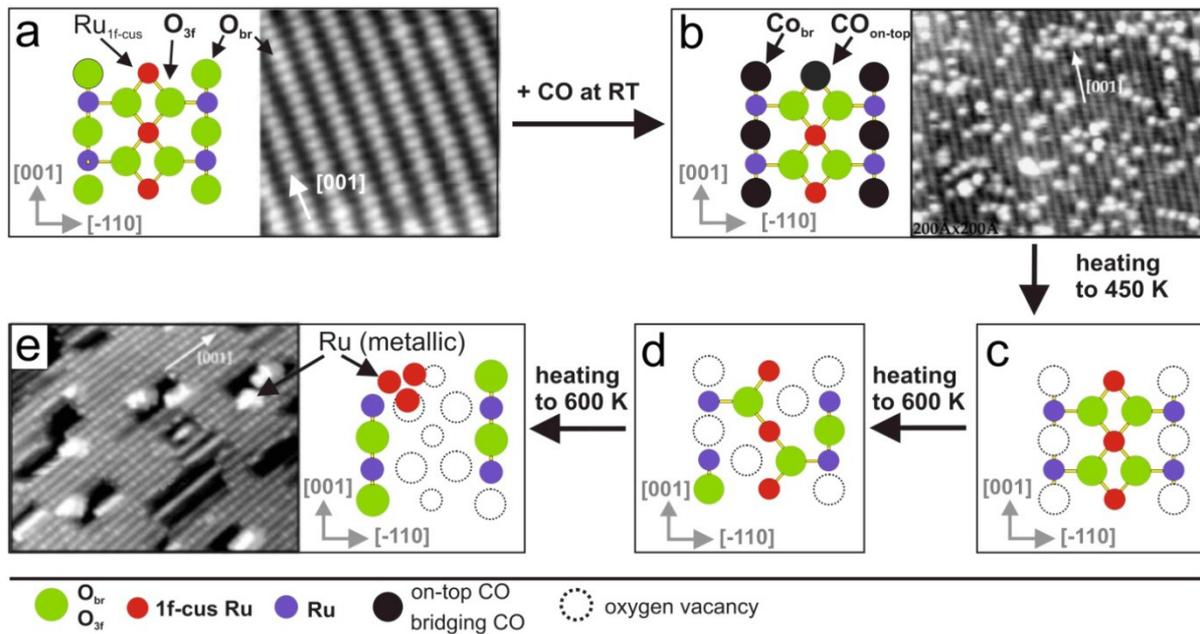
ein 1f-cus-Atom bindet. Bei Raumtemperatur kommt es zu einer Reaktion des on-top-gebundenen CO-Moleküls mit einem Sauerstoffatom aus den Brückenreihen der Oxidfläche. Hierbei bildet sich ein Übergangszustand aus, in welchem das CO-Molekül zu einem 1f-cus-Platz und einem Sauerstoffbrückenatom bindet (Abbildung 4.3-1). Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zur Desorption von  $\text{CO}_2$ , wonach eine Vakanz in der  $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihe zurückbleibt. Die neu entstandene Vakanz wird danach mit einem zusätzlichen CO-Molekül besetzt.



**Abbildung 4.3-1:** Kugel-Stab-Modell des Anfangs- und Übergangszustandes der Reaktion von  $\text{CO}_{\text{on}}$  mit einem Sauerstoff-Brückenatom der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche. CO adsorbiert mit dem Kohlenstoffatom auf einem 1f-cus-Atom (**links**), wobei es unter Ausbildung eines Übergangszustandes (**rechts**) an ein Brückensauerstoffatom bindet. Im folgenden Reaktionsschritt desorbiert  $\text{CO}_2$  von der Fläche, wobei ein leerer Brückenplatz zurückbleibt. Zusammengesetzte Abbildung aus [128].

Bei fortschreitender Dosierung von CO bei Raumtemperatur werden so mit der Zeit alle  $\text{O}_{\text{br}}$ -Plätze mit einem CO-Molekül ersetzt, was bei geringen Temperaturen zu einer Deaktivierung der Probenoberfläche führt. Die dabei entstehende Oberfläche wird in der Literatur als „mild reduzierte Fläche“ bezeichnet.<sup>[126]</sup> Abbildung 4.3-2 b) zeigt eine schematische Aufsicht sowie ein STM-Bild mild reduzierter Oberfläche nach der Dosierung von 10 L CO bei RT. Die Brückenplätze sind komplett mit CO besetzt. Die auf den 1f-cus-Ru-Atomen verbleibenden CO-Moleküle lassen sich im STM-Bild als helle Stellen zwischen den mit CO-Molekülen besetzten Brückenreihen erkennen.

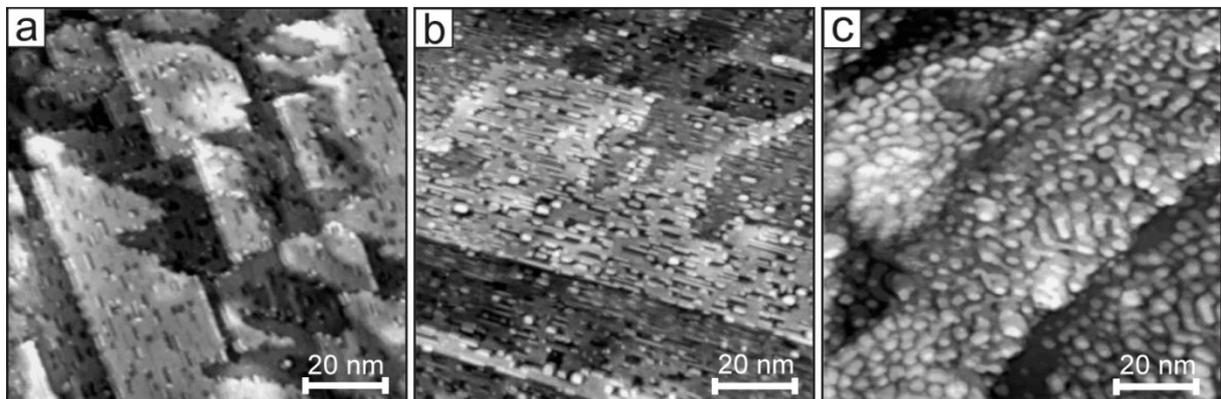
Die Deaktivierung der Oberfläche durch den kompletten Austausch des Brückensauerstoffs durch CO kann über die Dosierung von molekularem Sauerstoff bei höheren Temperaturen rückgängig gemacht werden. Der molekulare Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert dabei dissoziativ auf den 1f-cus-Plätzen und rekombiniert mit den benachbarten CO-Molekülen in Brückenposition zu  $\text{CO}_2$ . Auch ist „on-top“ gebundener Sauerstoff in der Lage, bereits bei RT vakante Brückenpositionen wieder aufzufüllen. Die Aktivierungsenergie für den Übergang des Sauerstoffatoms von der „on top“-Position in die Brückenposition beträgt 0,7 eV und liegt somit weit unterhalb der Diffusionsenergien entlang der Ru-1f-cus-Reihen mit 1,2 eV.<sup>[6, 129]</sup>



**Abbildung 4.3-2:** Schematische Abbildung des Abbaus der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit CO unter Abwesenheit von Sauerstoff. **a) (links):** Aufsicht auf die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Die grünen Kugeln symbolisieren Volumen  $\text{O}_{3f}$  und Brückensauerstoff  $\text{O}_{br}$ . Rote und blaue Kugeln symbolisieren Ru-Atome (rot: 1f-cus-Ru). **(rechts):** Atomar aufgelöste STM-Aufnahme der Oxidoberfläche ( $U = -0,01 \text{ V}$ ,  $I = 0,46 \text{ nA}$ ,  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ). **(b)** Mild reduzierte Oberfläche nach der Dosierung von CO bei RT. Die Brückenpositionen der Oberfläche sind vollständig mit  $\text{CO}_{br}$  besetzt. Auch auf den 1f-cus-Ru-Atomen lässt sich  $\text{CO}_{ot}$  finden, die im STM-Bild **(rechts)** als helle Bereiche zwischen den  $\text{CO}_{br}$ -Reihen sichtbar werden ( $U = -1,08 \text{ V}$ ,  $I = 0,46 \text{ nA}$ ,  $20 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ ). **(c)** Heizschritt auf  $T \geq 450 \text{ K}$  führt zur vollständigen Desorption der CO-Moleküle aus Brücken- und on-top-Positionen. **(d)** Heizschritt auf  $T = 600 \text{ K}$ . Migration von  $\text{O}_{3f}$ -Atomen in die Brückenpositionen. **(e)** Agglomeration von Ru-Atomen an den Rändern der durch den Sauerstoffausbau entstandenen Löcher ( $U = -0,82 \text{ V}$ ,  $I = 3,34 \text{ nA}$ ,  $20 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ ). Zusammengesetzte Abbildung aus [114, 126].

Bei Erhöhung der Proben temperatur ( $T \approx 450 \text{ K}$ ) kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Probenoberfläche. Die auf der Probenoberfläche sitzenden CO-Moleküle desorbieren komplett in die Gasphase, wobei wieder neue Vakanzen in den Brückenpositionen entstehen (Abbildung 4.3-2 c)). Durch Migration des Volumensauerstoffs ( $\text{O}_{3f}$ ) in die Brückenplätze, werden diese wieder aufgefüllt (d). Die Wanderung des Volumensauerstoffs ( $\text{O}_{3f}$ ) in die Brückenposition, und der damit verbundene Sauerstoffausbau, führt zu einer starken Unterkoordinierung der Ru-Oberflächenatome. Diese werden auf ihren Positionen instabil und agglomerieren zu metallischen Ru-Clustern an den Rändern der durch den Sauerstoffausbau entstehenden Löcher c) – e). Die Dosierung von größeren Mengen CO bei  $T = 600 \text{ K}$  führt zu einem Abbau der  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht. Abbildung 4.3-3 zeigt die Zersetzung der Oberfläche bis zu einer CO-Dosis von 100 L bei  $T = 600 \text{ K}$ . Bereits bei einer Dosis von 30 L CO (b) ist die Oberflächenstruktur des stöchiometrischen Oxids mit STM

nur noch schwer zu erkennen. Nach einer Dosierung von 100 L CO ist die Oberfläche derart zersetzt, dass sie nur noch unter Bedingungen der Oxidpräparation in die stöchiometrische Fläche zurück überführt werden kann. Höhenprofile über die Terrassenstruktur aus Abbildung c) zeigen für die hier neu entstandene Inselstruktur eine Höhe von 2 Å, was mit der Lagenhöhe von metallischem Ruthenium übereinstimmt. Hochaufgelöste XPS-Messungen von Over et al. von der bei diesen Bedingungen stark reduzierten Fläche zeigen immer noch die Existenz von RuO<sub>2</sub>(110) sowie die Zunahme von metallischem Ruthenium auf der Oberfläche.<sup>[114]</sup> Die Autoren schlussfolgern, dass die noch bestehende Oxidschicht mit einem Film aus metallischem Ruthenium überzogen ist (buried RuO<sub>2</sub>(110)). Eine analoge Aussage konnte auch durch LEED-Messungen von Atanasoska et al. gemacht werden. Hierbei wurde gezeigt, dass das Aufheizen einer RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche auf  $T = 700$  K zur Entstehung eines hexagonalen Beugungsbildes führt, was die Ausbildung einer dünnen Rutheniumschicht auf der Oxidoberfläche bestätigt.<sup>[107]</sup> Mittels SXR-<sup>[111]</sup>, RAIRS<sup>13</sup> <sup>[130]</sup> und HP-XPS-Messungen<sup>[131]</sup> konnte gezeigt werden, dass bereits ab Temperaturen von  $T = 420$  K eine vollständige Reduktion der RuO<sub>2</sub>(110)-Fläche in einem starken Überschuss von CO einsetzt.



**Abbildung 4.3-3:** Reduktion der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche nach der Dosierung von **a)** 10 L CO, **b)** 30 L CO und **c)** 100 L CO bei  $T = 600$  K. Alle Bilder: ( $U = -1.08$  V,  $I = 0,46$  nA,  $100$  nm x  $100$  nm). Die Dosierung von 100 L CO bei  $T = 600$  K zeigt die Zersetzung der Oberfläche zu einer metallischen Ru-Schicht. Geänderte Abbildung nach [114].

<sup>13</sup> RAIRS: Reflection Adsorption Infrared Spectroscopy

## 4.4 Wechselwirkungen von RuO<sub>2</sub>(110) mit Wasserstoff

Im folgenden Abschnitt wird die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Fläche vorgestellt. Die Kenntnis der Oberflächenchemie von Wasserstoff mit der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Fläche ist hierbei grundlegend für das weitere Verständnis von unterschiedlichen Prozessen auf der Oxidoberfläche. Als Beispiel ist hier die HCl-Oxidation auf RuO<sub>2</sub>(110) zu nennen, wobei der Übergang des Wasserstoffs von HCl auf ein Sauerstoffatom den Schlüsselprozess für die Oxidation von HCl zu Chlor darstellt.<sup>[31]</sup> Die Dosierung von größeren Mengen Wasserstoff bei Raumtemperatur führt zu einer Vergiftung und Deaktivierung der Katalysatoroberfläche, da es zu einer Blockierung der Ru-1f-cus-Plätze durch auf der Oberfläche gebildetes Wasser kommt.<sup>[132]</sup> Eine Erhöhung der Temperatur auf über  $T = 420$  K führt unter der Abwesenheit von Sauerstoff zu der kompletten Reduktion der Oxidoberfläche. Auch nimmt Wasserstoff bei der Adsorption auf der stöchiometrischen Fläche, im Vergleich mit anderen Molekülen wie CO<sup>[129, 133]</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>[134, 135]</sup>, O<sub>2</sub><sup>[129]</sup>, Methanol<sup>[30, 136]</sup>, HCl<sup>[31, 137]</sup>, NH<sub>3</sub><sup>[138]</sup>, NO<sup>[139]</sup> oder Kohlenwasserstoffe<sup>[140, 141]</sup>, eine Sonderrolle ein, da molekularer Wasserstoff bei höheren Temperaturen dissoziativ auf den O<sub>br</sub>-Atomen, anstatt auf den Ru-1f-cus-Plätzen adsorbiert.

Wird Wasserstoff (Deuterium) bei tiefen Temperaturen ( $T \approx 110$  K) der stöchiometrischen Fläche angeboten, adsorbiert dieser molekular auf den Ru-1f-cus-Plätzen.<sup>[142]</sup> Ein Teil des molekularen Wasserstoffs dissoziiert dabei und bildet mit dem Brückensauerstoff koordinativ gesättigte HO-Brücken (HO<sub>br</sub>) aus.<sup>[134]</sup> Oberhalb  $T \geq 150$  K desorbiert der molekular gebundene Wasserstoff wieder, wodurch ab diesen Temperaturen kein molekularer Wasserstoff mehr auf den 1f-cus-Plätzen gefunden werden kann.<sup>[143]</sup>

Werden bei den tiefen Temperaturen die Ru-1f-cus-Plätze vor der Wasserstoffdosierung mit Sauerstoff (O<sub>ot</sub>) besetzt, bleibt die Adsorption von Wasserstoff aus und damit ebenfalls die Ausbildung der HO-Brücken (DO-Brücken). Die 1f-cus-Plätze sind bei geringen Temperaturen daher für die Desorption von H<sub>2</sub> unumgänglich.<sup>[30]</sup>

Wird Wasserstoff bei Raumtemperatur angeboten, kommt es zur Ausbildung von HO-Brücken, wobei durch HRCLS-, STM- und TD-Experimente von Knapp et al. gezeigt werden konnte, dass es bereits bei RT zu der Ausbildung von Wasser (H<sub>2</sub>O<sub>ot</sub>) auf den Ru-1f-cus-Plätzen der stöchiometrischen Fläche kommt.<sup>[30, 132]</sup> Der Bildungsprozess von Wasser auf den on-top-Plätzen ist hierbei stark vom Wasserstoffangebot aus der Gasphase abhängig. Für den Fall von kleinen Bedeckungen können im Thermodesorptionsspektrum für Wasser zwei Signale beobachtet werden. einen Peak bei  $T = 420$  K, wobei es sich um on-top gebundenen

Wassermoleküle ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ot}}$ ) handelt, und einen breiten Peak von  $T = 500 - 750 \text{ K}$ , der sich mit steigender Menge an dosiertem Wasserstoff zu kleineren Temperaturen verschiebt. Die Autoren schließen hierbei auf eine Kinetik zweiter Ordnung, wobei sie die Wasserentstehung ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ot}}$ ) auf die Rekombination von zwei HO-Brücken zurückführen. Mit Dosierung von größeren Mengen Wasserstoff ( $\approx 100 \text{ L}$ ) kommt es unter Ausschluss von Sauerstoff aus der Gasphase bereits bei Raumtemperatur zu einer deutlichen Zunahme der Wasserbildung auf den on-top-Plätzen. Dies kann durch die Wanderung einer Hydroxyl-Gruppe ( $\text{HO}_{\text{br}}$ ) bei gleichzeitiger Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms auf einen 1f-cus-Platz erklärt werden. <sup>[30, 132]</sup>

Die Stabilisierung der on-top gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ot}}$ ) auf den Ru-1f-cus-Plätzen erfolgt hierbei über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Abbildung 4.4-1 a) zeigt die stöchiometrische Oberfläche nach der Dosierung von  $100 \text{ L H}_2$  bei Raumtemperatur. Zwischen den Brückenreihen lassen sich einzelne  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ot}}$ -Moleküle als helle Punkte sowie vereinzelt Vakanzen erkennen, welche als Vertiefungen sichtbar sind.

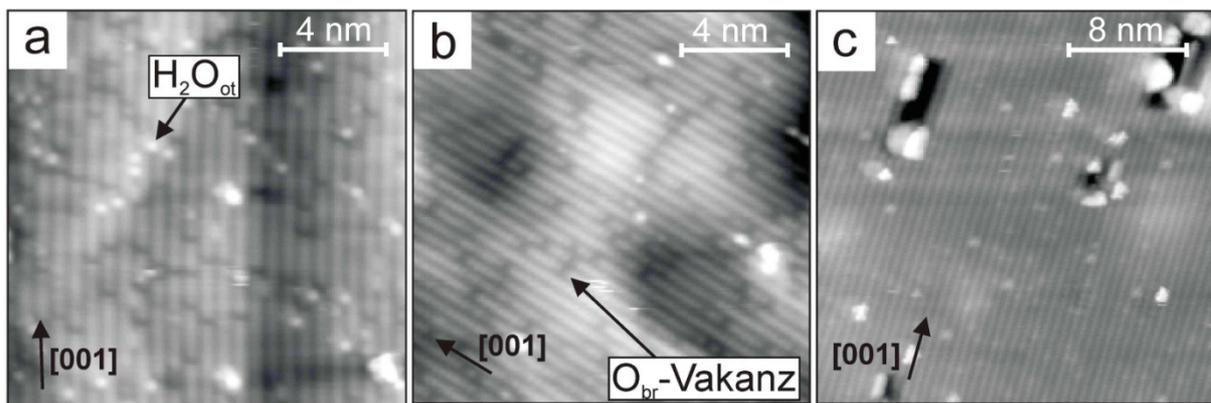
Nach einem Heizschritt auf  $T = 420 \text{ K}$  (b) desorbiert das Wasser von den Ru-1f-cus-Plätzen, wobei nur die zuvor erzeugten Vakanzen in den Brückenreihen zurückbleiben. Bei Raumtemperatur kann das Wasser nicht von den Ru-1f-cus-Plätzen desorbieren, was zu einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ot}}$  führt.

Bei einem Heizschritt auf  $T = 600 \text{ K}$  kommt es zu einem Ausheilprozess der Brückenreihen, indem Volumensauerstoff unter dem Abbau der Volumenstruktur in die leeren Brückenplätze wandert, um die stöchiometrische Fläche wieder auszubilden.

Wie in Abschnitt 4.3 für die Zersetzung mit CO beschrieben, führt der Sauerstoffausbau aus dem Volumen analog zu ausgedehnten Defektbereichen auf der Oxidoberfläche. Durch den Sauerstoffausbau aus dem Volumen werden hierbei die sich in der direkten Umgebung befindenden Ru-Atome stark unterkoordiniert, sodass diese auf ihren Positionen instabil werden und zu metallischen Ru-Clustern an den Rändern der Defektstrukturen agglomerieren. Weiter konnte von Knapp et al. gezeigt werden, dass die dissoziative Adsorption von Wasserstoff bei RT über die Sauerstoff-Brückenatome der stöchiometrischen Fläche verläuft.

In einem zweiten Experiment wurden nun bei Raumtemperatur  $10 \text{ L D}_2$  dosiert, worauf im TD-Spektrum ein deutliches  $\text{D}_2\text{O}$ -Signal bei  $T = 420 \text{ K}$  erhalten werden konnte. Um zu überprüfen, ob die Wasserstoffdissoziation nicht über on-top gebundene Sauerstoffatome verläuft, wurden die Sauerstoff-Brückenatome der stöchiometrischen Fläche durch CO ersetzt und die erhaltene Fläche bei  $T = 200 \text{ K}$  mit  $5 \text{ L O}_2$  begast, um die verbleibenden, freien Ru-1f-cus-Plätze zu blockieren. Nach der Dosierung von  $500 \text{ L D}_2$  bei RT konnte allerdings

keine Desorption von schwerem Wasser ( $D_2O$ ) detektiert werden. So konnten die Autoren eine dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf den Ru-1f-cus-Plätzen sowie dem on-top gebundenen Sauerstoff ausschließen.<sup>[30, 143]</sup> Die Bildung von Wasser durch die Vorbelegung der on-top-Plätze mit Sauerstoff erfolgt im weiteren Reaktionsverlauf über eine Wasserstofftransferreaktion, bei welcher Wasserstoff von den HO-Brücken auf den on-top-Sauerstoff übertragen wird. Im ersten Reaktionsschritt wird hierbei zwischen einer HO-Brücke und einem on-top-Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet und der Wasserstoff von der HO-Brücke nahezu barrierefrei auf das on-top-Sauerstoffatom übertragen. Beim zweiten Reaktionsschritt wird von einer zweiten HO-Brücke ein zweites Wasserstoffatom im analogen Weg unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung auf das on-top sitzende HO-Molekül übertragen, wodurch es zu der Ausbildung von Wasser ( $H_2O_{ot}$ ) auf den Ru-1f-cus-Plätzen kommt.<sup>[134]</sup>



**Abbildung 4.4-1:** Reduktion der  $RuO_2(110)$ -Oberfläche mit Wasserstoff bei RT. **a)** Oxidoberfläche nach der Dosierung von 100 L. Die auf den Ru-1f-cus-Plätzen on top-sitzenden Wassermoleküle ( $H_2O_{ot}$ ) erscheinen als helle Bereiche zwischen den Brückenreihen (15 nm x 15 nm,  $U = -0,66$  V). **b)** Oxidoberfläche nach dem Heizschritt auf  $T = 423$  K. Die zuvor auf den 1f-cus-Plätzen sitzenden  $H_2O_{ot}$ -Moleküle sind fast vollständig dissoziiert (15 nm x 15 nm,  $U = -0,66$ ). **c)** Nach dem Heizschritt auf  $T = 610$  K sind kaum noch Vakanz in der Brückenreihen zu erkennen (27 nm x 27 nm). Zusammengesetzte Abbildung aus<sup>[30]</sup>.

## 5 Die initiale Oxidation von Ru(0001) mit molekularem Sauerstoff

---

### 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und gewonnenen Erkenntnisse über die initiale Gasphasenoxidation von Ru(0001), unter Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel, vorgestellt und diskutiert. Die zentrale Fragestellung hierbei war, ob es möglich ist, die Entstehung der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht auf atomarer Ebene abzubilden und daraus Erkenntnisse über den initialen Oxidationsprozess von Ru(0001) zu gewinnen. Dabei sollte im Speziellen geklärt werden, ob eine der in der Literatur beschriebenen möglichen Oxid-Vorstufen an der Oxidbildung beteiligt ist oder als Vorläuferphase in Folge der durchgeführten Arbeiten ausgeschlossen werden kann. Hierbei könnte es sich um Subsurface-Sauerstoff, eine O-Ru-O-Trilayerphase oder einen heterogenen Oxidationskeim handeln.<sup>[18, 111, 123]</sup>

Um einen ersten Überblick über den Ablauf der Oxidbildung und somit einen Ansatzpunkt für die Untersuchung auf der atomaren Ebene zu erhalten, wurde die Oxidation, in Anlehnung an in situ-SXRD-Messungen von He et al.<sup>[111]</sup> und PEEM-Messungen von Böttcher et al.<sup>[27]</sup>, mit weiteren Techniken (STM, XPS, LEEM, LEED) untersucht.

Hierzu wurde in einer ersten Messreihe eine Ru(0001)-Oberfläche bei  $T = 680$  K mit molekularem Sauerstoff bei einem festen Sauerstoffdruck ( $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar) begast und die Sauerstoffaufnahme der Ru(0001)-Oberfläche mittels XPS und STM (Abschnitt 5.3.1) sowie in situ-LEEM und  $\mu$ -LEED (Abschnitt 5.3.2) verfolgt. Durch den Vergleich der Messergebnisse der einzelnen Methoden konnte ein umfassendes Bild des Oxidwachstums erhalten werden.

Um den Beginn der Oxidbildung auf atomarer Skala zu verfolgen, wurde die Oxidation bei verschiedenen Drücken um den aus der Literatur bekannten unteren kritischen Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar<sup>[111, 144]</sup> mittels STM und SEM<sup>14</sup> untersucht (Abschnitt 5.4).

Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung des Oxids bei gleicher Präparationstemperatur und gleicher angebotener Dosis eine deutliche Abhängigkeit vom angewendeten Sauerstoffdruck zeigt. Die Verringerung des Präparationsdruckes auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar führte zu einer deutliche Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit der aufwachsenden Oxidomänen, was die Möglichkeit bot, die Wachstumsgeschwindigkeit des Oxides über den

---

<sup>14</sup> SEM: Scanning Electron Microscopy. Für die SEM-Aufnahmen wurde ein Gerät Merlin der Firma Zeiss verwendet.

angelegten Sauerstoffdruck zu steuern. Hierdurch konnte die Größe der erhaltenen Oxidinseln auf  $\approx (10 - 100)$  nm reduziert werden. Mit der Untersuchung der kleinen Oxidinseln wurde deutlich, dass die initiale Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche über die Ausbildung von oxidischen Clustern erfolgt, welche sich ausschließlich an Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche bilden. Die oxidischen Cluster stellen dabei den Ausgangspunkt für das folgende Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln dar, womit der Oxidbildungsprozess als ein Keimbildungs- (Nukleations-) und Wachstumsprozess identifiziert wird.

Über die gezielte präparative Entkopplung der Keimbildungs- (Nukleations-) und Wachstumsphase der Oxidinseln konnte weiter gezeigt werden, dass allein die Keimbildung von dem beschriebenen Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  mbar abhängig ist (Abschnitt 5.5). Die folgende Reduktion der zuvor gezielt präparierten Cluster und dünnen RuO<sub>2</sub>(110)-Domäne mit Kohlenmonoxid bei  $T = 600$  K ließ „post mortem“ Rückschlüsse auf die chemische Natur der Cluster und auf den Wachstumsmechanismus der Oxidinseln zu (Abschnitt 5.6). Es wurde hierbei deutlich, dass infolge der Oxidbildung die erste Ru-Substratlage in die erste Oxidschicht umgewandelt wird. Das Oxid wächst so ausgehend von den Clustern in die erste Ru-Lage hinein. Die Reduktion der Cluster führte zu der Entstehung von metallischen Ru-Inseln, was erste „chemische“ Hinweise auf einen oxidischen Charakter der Cluster gab.

## 5.2 Probenreinigung und Probenpräparation

Der größte Teil der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurde in der sogenannten STM-Kammer<sup>15</sup> des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Die in diesem Kapitel beschriebenen LEEM- und LEED-Experimente wurden an einer LEEM *III*-Apparatur<sup>[32]</sup> am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen durchgeführt. Die Präparation der mit SEM abgebildeten Oberflächen erfolgte in der STM-Kammer, wonach die Proben mit einer möglichst geringen Transferzeit von wenigen Minuten in das SEM eingeschleust wurden.

Die Präparation der dünnen Oxidfilme erfolgte auf einem in (0001)-Orientierung geschnittenen und polierten Ru-Einkristall unter UHV-Bedingungen. Vor jedem neuen Experiment wurde der Ru(0001)-Kristall mit Argon-Ionen ( $p(\text{Ar}) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar) gesputtert, um Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Dabei wurde aufgrund der unterschiedlichen Heizmöglichkeiten beider UHV-Kammern (STM- und LEEM-Kammer) der

---

<sup>15</sup>Eine genaue Beschreibung der STM-Kammer und Ihrer Komponenten ist in Abschnitt 2.2 zu finden.,

Reinigungsprozess leicht variiert. Für die Präparation in der STM-Kammer musste der Messkristall nach dem Sputterprozess aufgrund der zu geringen Heizleistung der Probenheizung eine längere Zeit ( $t \approx 30$  Minuten) auf der maximal möglichen Temperatur von  $T = 1050$  K und einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-7}$  mbar gehalten werden. So konnte die nach dem Sputtern aufgeraute Kristalloberfläche wieder geglättet werden. Die parallele Dosierung von Sauerstoff bei den hohen Probertemperaturen diente dazu, an die Oberfläche segregierenden Kohlenstoff oxidativ von der Oberfläche zu entfernen und damit die Bildung von Graphen zu vermeiden.

Die Reinigung des für die LEEM- und  $\mu$ -LEED-Messungen verwendeten Ru(0001)-Messkristalls erfolgte auf ähnlichem Wege, wobei der Kristall über einen Elektronenstoßheizer auf  $T = 1700$  K erhitzt wurde und somit die gewünschte glatte Oberfläche innerhalb von wenigen Sekunden erreicht werden konnte.

Der eigentliche Präparationsprozess erfolgte in beiden Kammern über die Dosierung von molekularem Sauerstoff und voreingestellter Präparationstemperatur, wobei die gewünschte Sauerstoffdosis über den Sauerstoffdruck und die Expositionszeit gesteuert werden konnte. Im Falle der STM-Messungen wurde die Rauigkeit und Reinheit der Probe vor jedem neuen Experiment mittels einer STM- und XPS-Messung überprüft.

## **5.3 Verfolgung der initialen Oxidation mit integrierenden und abbildenden Methoden**

### **5.3.1 Verfolgung der Sauerstoffaufnahme während der initialen Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit XPS und STM**

In den folgenden Experimenten wurde die Sauerstoffaufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mittels XPS und STM untersucht. Hierzu wurde die Kristalloberfläche schrittweise mit einem konstanten Sauerstoffdruck ( $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar) und einer festen Präparationstemperatur ( $T = 680$  K) begast und parallel die Entwicklung des O 1s-Signals kontinuierlich über XPS verfolgt. In festen Zeitabständen wurde die dabei erhaltene Oberfläche mit STM untersucht. Ziel dieses Experiments war es, den Verlauf der Sauerstoffaufnahme mit XPS abzubilden und Änderungen im O 1s-Signal mit einer strukturellen Änderung der Probenoberfläche über STM zu verknüpfen. Des Weiteren sollte der Verlauf der Sauerstoffaufnahme mit der aus der Literatur bekannten Avrami-ähnlichen Wachstumskurve aus den SXRD-Experimenten von He et al. verglichen werden.<sup>[111]</sup> Hierzu wurde die Präparationstemperatur von  $T = 680$  K

gewählt, da diese genau in der Mitte des aus der Literatur bekannten Temperaturfensters für das Wachstum der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht auf Ru(0001) liegt.<sup>[27]</sup> Als Präparationsdruck wurde ein Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar oberhalb der, aus der Literatur bekannten, unteren Druckgrenze von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar verwendet.<sup>[27, 111]</sup> Parallel durchgeführte SXR-Experimente von Goritzka et al. zeigten, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht nahe der unteren Druckgrenze von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar stark vom angelegten Sauerstoffhintergrunddruck abhängt, wobei es bei Drücken unterhalb von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar zu einer enormen Verlangsamung des Oxidwachstums kommt und das Wachstum der Oxidschicht bis zu einer Signalsättigung mehrere Stunden betragen kann.<sup>[145]</sup> Sauerstoffdrücke über einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar führen dagegen zu einer starken Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit, wobei bereits nach wenigen Minuten die Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt ist. Die Dosierung von Sauerstoff bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar lieferte so einen guten zeitlichen Rahmen um die Oxidation schrittweise verfolgen zu können.

In Abbildung 5.3.1-1 ist der Verlauf der Sauerstoffaufnahme (Integral über die Fläche des O 1s-Peaks) gegen die Präparationszeit dargestellt. Die Kurve startet bei Punkt a) von der oxidfreien Ru(0001)-Oberfläche. Die Sauerstoffbedeckung ist zu diesem Zeitpunkt nicht null, was mit der Ausbildung einer (2x1)O-Phase nach dem Reinigungsprozess erklärt werden kann.<sup>16</sup> Die Probenoberfläche ist und mit Argonblasen<sup>17</sup> bedeckt (STM-Abbildung a)).

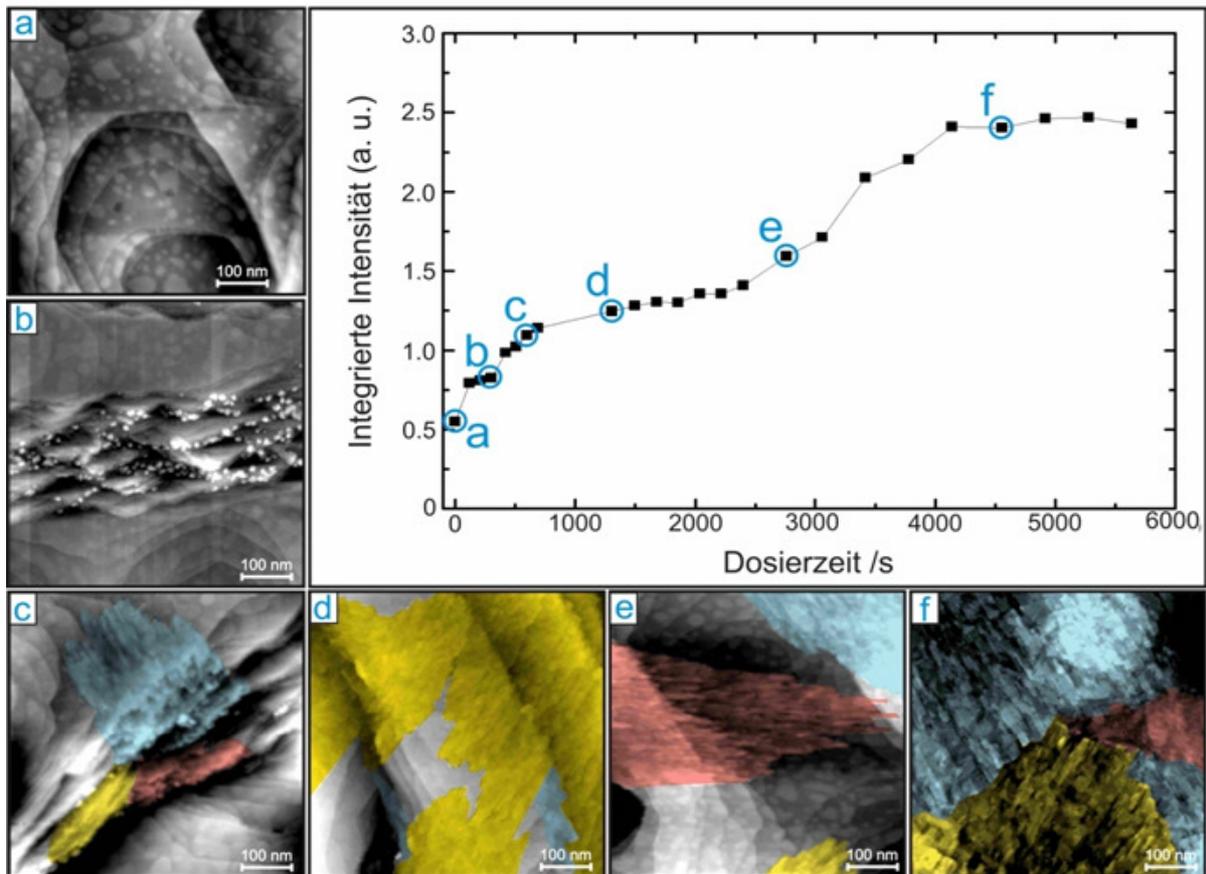
Mit Beginn der Dosierung von Sauerstoff ist zuerst ein starker Anstieg des O 1s-Messsignals ersichtlich, welches nach  $t = 500$  Sekunden in eine erste Sättigung übergeht. In Abbildung b) ist ein Stufenbündel der Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierzeit von  $t = 420$  s abgebildet. An den Stufenkanten lassen sich deutlich einzelne helle Cluster mit einer mittleren Größe von 10 – 15 nm erkennen, die nur an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche aufzufinden sind. Das Auftreten von den Clustern auf Terrassen kann nicht beobachtet werden. In Abbildung c) ist die Oberfläche nach  $t = 690$  s zu erkennen. Hier ist eine RuO<sub>2</sub>(110)-Insel<sup>18</sup> sichtbar, die, ausgehend vom Stufenbereich, in die obere Terrasse hineinwächst.

---

<sup>16</sup> Die (2x1)O-Phase konnte durch STM-Messungen identifiziert werden.

<sup>17</sup> Argonblasen: Beim Reinigungsprozess der Kristalloberfläche (Sputterprozess) werden Argon-Ionen in Richtung der Kristalloberfläche beschleunigt, wobei diese in den Kristall eindringen und unter der Oberfläche zu „Blasen“ zusammenlagern. Die Argonblasen können durch hohe Temperaturen wieder aus dem Kristall entfernt werden.

<sup>18</sup> Über die STM-Aufnahmen lässt sich folgen, dass es sich hier um RuO<sub>2</sub> mit (110)-Orientierung handeln muss. Eine atomare Auflösung der Oberfläche der Oxidinsel ließ die für RuO<sub>2</sub>(110) charakteristische O<sub>br</sub>-Reihenstruktur erkennen. Auch die zu beobachtende rechteckige Form der einzelnen Domänen spricht für RuO<sub>2</sub>(110).



**Abbildung 5.3.1-1:** Sauerstoffaufnahme eines Ru(0001)-Kristalls als Funktion der Präparationszeit bei einem Druck von  $p(O_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K. Die Sauerstoffaufnahme wurde hier mittels XPS über die integrale Intensität des O 1s-Signals bestimmt. Die Kalibrierung des Messsignals erfolgte über die Präparation einer (2x1)O-Phase. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde die Oberfläche mit STM untersucht. Alle STM Bilder zeigen einen Bildausschnitt von 600 nm x 600 nm ( $U = 1,1$  V,  $I = 1,0$  nA). Die erhaltene Sauerstoffaufnahmekurve kann in vier unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden: i) 0 – 700 s: Sauerstoffaufnahme auf der Terrasse sowie Cluster- und Oxidbildung an Stufenkanten (a – c). ii) 700 – 2500 s: langsames Wachstum der RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen (d). iii) 2500 – 4500 s: Schnelles Oxidwachstum (e), iv) Ab 4200 s: Sättigung des Sauerstoffsignals durch Ausbildung einer geschlossenen Oxidschicht. Die drei unterschiedlichen Rotationsdomänen der Oxidschicht sind blau, rot und gelb markiert.

Die drei unterschiedlichen Rotationsdomänen der Oxidinsel sind blau, rot und gelb überzeichnet. Entlang des Stufenbereiches lassen sich erneut vereinzelt Cluster finden, die nur an den Stufenkanten gebildet werden. Abbildung d) zeigt die Oberfläche nach  $t = 1300$  s Präparationszeit. Der größte Teil der Terrassen ist mit einer dünnen Oxidschicht überwachsen. In einem Zeitfenster von  $t = 2500 - 4200$  s ist ein erneuter Anstieg zu erkennen, wonach das Sauerstoffsignal ab  $t = 4200$  s in eine zweite Sättigung übergeht. Abbildung e) zeigt die Ru(0001)-Oberfläche nach  $t = 2700$  s zu Beginn des zweiten Anstiegs. Auf der Oberfläche lassen sich nun schon wesentlich größere RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen finden, welche die

Ruthenium-Oberfläche überwachen. Die auf der Oberfläche gefundenen Oxiddomänen zeigen hier schon eine Größe von über einigen  $\mu\text{m}$ . Durch die dünnen Oxiddomänen bleiben dabei Oberflächenstrukturen, wie Stufenkanten und größere Terrassen, sichtbar. Abbildung f) zeigt die Oberfläche nach der Sauerstoffdosierung von  $t = 4400$  s. Die gesamte Oberfläche des STM-Bildes ist mit einer geschlossenen Oxidschicht bedeckt. Die in Abbildung d) – f) ersichtlichen Rotationsdomänen sind blau, rot und gelb überzeichnet.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die durch die Verfolgung des O 1s-Signals erhaltene Sauerstoffaufnahmekurve ist gut mit der bereits in der Literatur von He et al. beschriebenen Avrami-ähnlichen Wachstumskurve aus SXRD-Messungen vergleichbar<sup>[111]</sup> (Abbildung 3.2-4), wobei die hier mit XPS erhaltene Kurve zu Beginn der Sauerstoffdosierung ( $t = 0 - 700$  s) eine zusätzliche Steigung des Sauerstoffsignals zeigt. Der Grund liegt in der Methode: Da SXRD nur auf die Entwicklung eines  $\text{RuO}_2(110)$ -Reflexes bezogen und damit „blind“ für die vorliegenden Sauerstoffadsorptionsphasen oder amorphe Oberflächenstrukturen ist, kann über XPS hingegen der gesamte Sauerstoff auf der Probenoberfläche bis einige nm tief in der Kristalloberfläche erfasst werden (je nach Anregungsenergie). Eine Differenzierung zwischen chemisorbiertem und oxidischem Sauerstoff, zur genauen Festlegung des Einsetzens des Oxidwachstums, ist zwar durch die chemische Verschiebung im O 1s- bzw. Ru 3d<sub>5/2</sub>-Signal möglich<sup>[6, 90, 105, 146]</sup>, aber aufgrund der geringen Energieauflösung des hier verwendeten XPS-Systems nicht exakt einem Zeitpunkt auf der Kurve zuzuordnen.

Der erste direkte Anstieg des Sauerstoffsignals kann mit der Ausbildung einer (1x1)O-Phase erklärt werden. Die Höhe des gesättigten Signals (ab  $t \approx 700$  s) entspricht in etwa dem doppelten Signal der Anfangssauerstoffbedeckung ((2x1)O-Phase), was auf eine Monolage Adsorbat ((1x1)O) hindeutet. Die direkte Ausbildung der (1x1)O-Phase bei dem angewendeten Druck konnte im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit auch über in situ-LEEM-Messungen (Abschnitt 5.3.2) und HP-XPS-Messungen von Goritzka et al. bestätigt werden.<sup>[147]</sup>

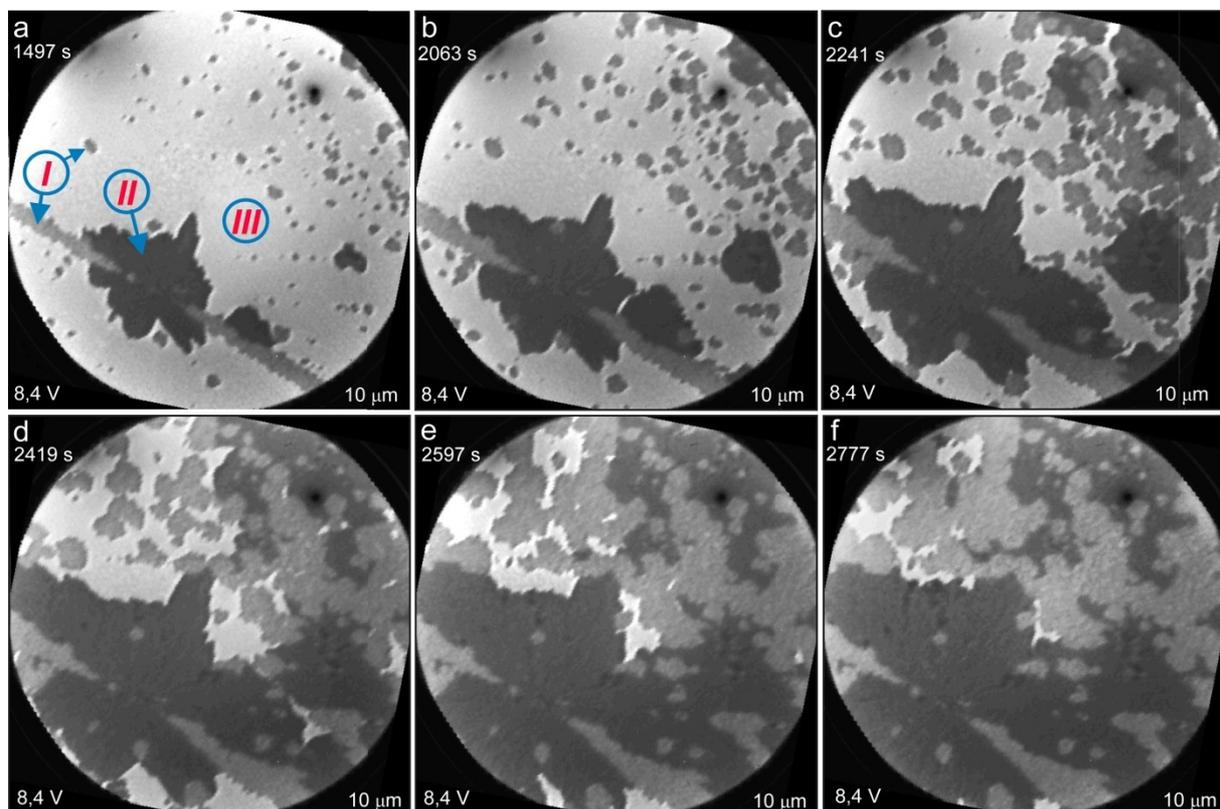
Die Sauerstoffaufnahmekurve lässt sich in vier Bereiche einteilen. Bereich *i*) ( $t = 0 - 700$  s): zeigt die Ausbildung einer (1x1)O-Phase sowie die Ausbildung von Clustern und Oxidinseln an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche. Es ist zu vermuten, dass die Ausbildung der Cluster und Oxidinseln parallel mit der Ausbildung einer (1x1)O-Phase erfolgt. Die (1x1)O-Phase könnte so Vorläuferphase für die Bildung der Cluster darstellen. Der weitere Verlauf der Sauerstoffaufnahmekurve von  $t = 700 - 2500$  s (Bereich *ii*) ist nur durch einen schwachen Anstieg des Sauerstoffsignals geprägt, der allerdings in den STM-Aufnahmen ein deutliches

Wachstum der Oxiddomänen erkennen lässt. Dieser Abschnitt wird in der Literatur von He et al. <sup>[111]</sup> als Induktionsphase beschreiben, in welcher es zur Ausbildung von kritischen Oxidkeimen kommt. Der dritte Bereich (*iii*) zwischen  $t = 2500 - 4500$  s zeigt einen zweiten starken (nahezu linearen) Anstieg des O 1s-Signals, wobei der Anstieg für eine weitere deutliche Aufnahme von Sauerstoff in die Probenoberfläche steht. Das Oxidwachstum wird in diesem Zeitraum über eine einsetzende chemische Verschiebung der Position des O 1s-Signals von adsorbiertem Sauerstoff zu oxidisch gebundenem Sauerstoff deutlich (nicht gezeigt). Auch die erhaltenen STM-Bilder in diesem Bereich (Abbildung e)) zeigen ein starkes Wachstum der RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln, die als dünne Schichten über die Oberfläche wachsen. Obwohl die Oxiddomänen schon große Bereiche der Oberfläche bedecken, befindet sich der Messpunkte) mit  $t = 2700$  s erst in der unteren Flanke des Signalanstiegs, was verdeutlicht, dass der Beginn des zweiten Signalanstiegs nicht den Anfang des Oxidwachstums widerspiegelt. Das Oxidwachstum beginnt, sichtbar in Abbildung c), bereits am Anfang der Induktionsphase, während es aber erst mit XPS über dem zweiten Signalanstieg im O 1s-Signal (Steigung des Messsignals über das Messsignal einer (1x1)O-Phase hinaus) sowie in den SXRD-Messungen von He et al. signifikant sichtbar wird.

Bei  $t = 4200$  s (Bereich *iv*) geht das O 1s-Signal in eine Sättigung über. Die aus den O 1s-Peaks ermittelten Flächen liefern mit dem Erreichen der Signalsättigung eine Sauerstoffmenge von 2,5 Monolagen (kalibriert gegen eine (2x1)O-Phase)). Ob die 2,5 ML hier die tatsächliche Oberflächenkonzentration von chemisorbiertem oder im Oxid gebundenem Sauerstoff widerspiegeln, ist fragwürdig. Über einen möglichen Beitrag von Sauerstoff im Subsurface-Bereich der Ru-Oberfläche können, aufgrund der nicht exakt bekannten Ausdringtiefe der O 1s-Photoelektronen aus dem Kristall, keine Angaben gemacht werden. Über STM konnte die Dicke der in Abbildung 5.3.1-1 ersichtlichen Oxidschicht auf  $\approx 0,8 - 1$  nm bestimmt werden, was mit einer Oxidlagenhöhe von  $3,1 \text{ \AA}$  <sup>[109]</sup> auf etwa 2 – 4 Lagen schließen lässt. Die Dicke des hier erhaltenen Oxidfilmes liegt deutlich unter der aus der Literatur bekannten selbstlimitierende Lagendicke von 5 Oxidlagen (1,6 nm) <sup>[111]</sup>. Ob die (1x1)O-Phase hier für das Wachstum der Oxidinseln oder der Cluster als Startphase notwendig ist, kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Auch ist noch kein Hinweis zu Entstehung oder chemischer Natur der in Abbildung b) und c) gefundenen Cluster zu erhalten.

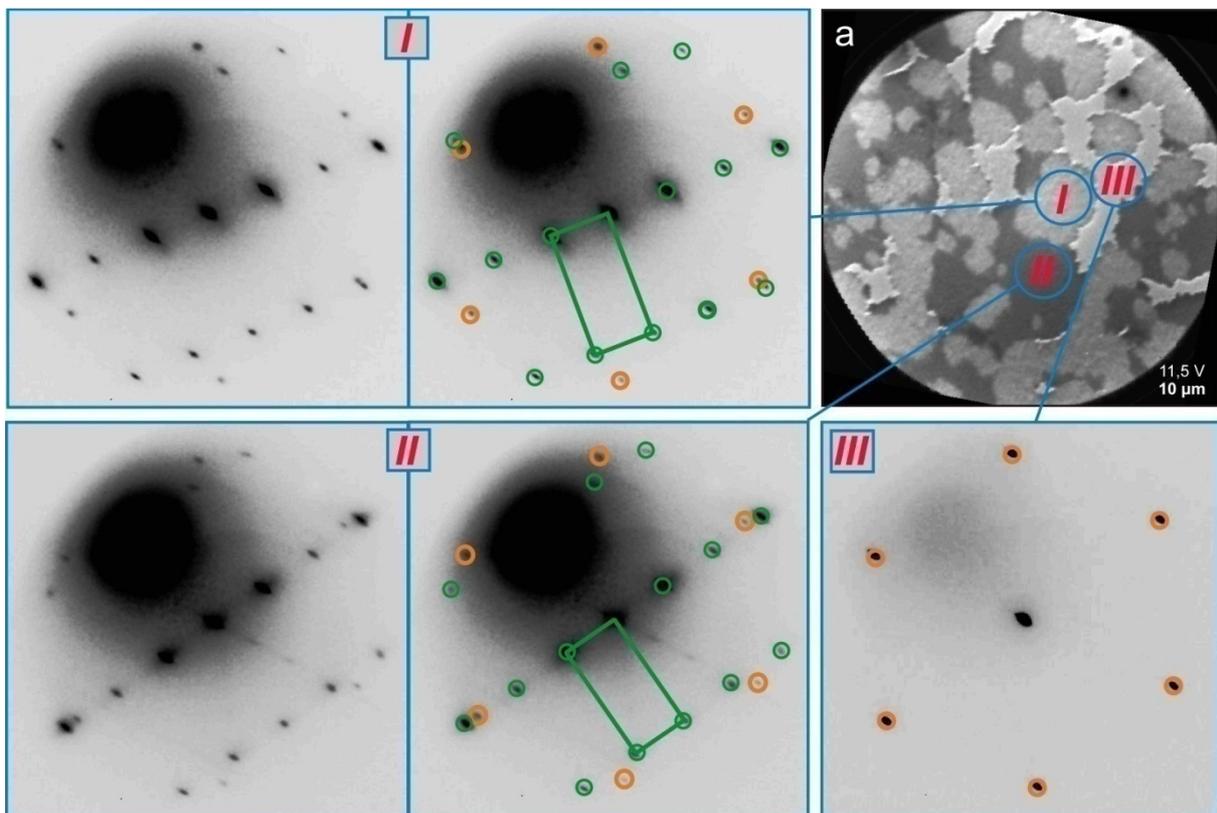
### 5.3.2 Verfolgung der Sauerstoffaufnahme während der initialen Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit LEEM und $\mu$ -LEED

In folgenden Experiment wurde die Ru(0001)-Oberfläche mit einem festen Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar ( $T = 680$  K) begast und zeitgleich die Oberflächenoxidation in situ mittels LEEM verfolgt. Nach einer Präparationszeit von 2777 s (46 min) wurde die Oxidation abgebrochen und die erhaltene Oberfläche mit  $\mu$ -LEED untersucht. Über die LEEM-Experimente sollte hierbei der Oxidationsprozess auf der Mesoskala abgebildet werden, um die bereits vorgestellten und diskutieren qualitativen Ergebnisse aus den XPS-Messungen mit einer weiteren bildgebenden Technik beschreiben zu können. Über  $\mu$ -LEED sollte dabei eine Zuordnung der auf der Oberfläche aufwachsenden Oxidspezies ermöglicht werden. Abbildung 5.3.2-1 zeigt eine Serie von LEEM-Aufnahmen, in einem Zeitraum von



**Abbildung 5.3.2-1:** In situ-LEEM-Aufnahmen der Oxidation von Ru(0001) bei  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K nach  $t =$  **a)** 1497 s, **b)** 2063 s, **c)** 2241 s, **d)** 2419 s, **e)** 2587 s, **f)** 2777s. Die Bildabfolge zeigt einen Größenbereich von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  bei 8,4 eV. Im Laufe der Dosierung von Sauerstoff kommt es zur Entstehung von zwei unterschiedlichen (Phase I und Phase II), welche, durch unterschiedliche Farbkontraste unterscheidbar, auf der mit Phase III bedeckten Ru(0001)-Oberfläche aufwachsen. Mit zunehmender Reaktionszeit wird Phase III von den anderen beiden Phasen (I, II) verdrängt. Mit Abbruch der Präparation nach  $t = 2777$  s (**f**) ist fast die gesamte abgebildete Probenoberfläche von Phase I und Phase II bedeckt, wobei sich allerdings noch vereinzelt kleine helle Bereiche von Phase III finden lassen.

$t = 1497$  s (a) –  $t = 2777$  s (f) nach dem Start der Sauerstoffdosierung. Der in allen Bildern ersichtliche Ausschnitt zeigt einen Oberflächenbereich von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Bereits zu Beginn der Bildreihe lassen sich in Abbildung a) drei Phasen mit unterschiedlichen Kontrasten (I, II, III) auf der Ru(0001)-Oberfläche finden. Phase I wächst zuerst als kleine isolierte Insel auf der Ru(0001)-Oberfläche auf. Im linken unteren Teil von Abbildung a) ist Phase I als grauer langgezogener Bereich auf der Oberfläche zu erkennen. Ob es sich bei diesem Bereich um eine Korngrenze des Ru-Kristalls oder einen Bereich mit einer großen Anzahl von Stufenkanten handelt, ist unklar. Phase II wächst mit dunkelgrauem Kontrast und einer wesentlich geringeren Nukleationsdichte auf der Ru(0001)-Oberfläche auf. Das Wachstum dieser Phase erfolgt dabei ausschließlich an der Grenzfläche zu Phase I. Trotz der geringeren Nukleationsdichte und dem späteren Wachstum überwächst Phase II wesentlich schneller



**Abbildung 5.3.2-2:** LEEM-Aufnahme einer für  $t = 2777$ s bei  $T = 680$  K mit molekularem Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar) begasten Ru(0001)-Oberfläche (a) sowie  $\mu$ -LEED-Aufnahmen der dabei auf der Oberfläche entstandenen Phasen (I, II, III). Über die Beugungsbilder von Phase I und II lassen sich beide Phasen  $\text{RuO}_2(110)$  zuordnen. Die Einheitszellen beider  $\text{RuO}_2(110)$ -Phasen (grüne Rechtecke) konnten über die  $\mu$ -LEED-Aufnahmen mit  $6,41 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$  für Phase I und mit  $6,42 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,11 \pm 0,01 \text{ \AA}$  für Phase II bestimmt werden. Phase I wächst hierbei um  $\approx 15^\circ$  gedreht zur Phase II auf. Die Beugungsreflexe der vermessenen Oxiddomäne sind grün umrandet. Die Beugungsreflexe der Ru(0001)-Substratstruktur sind orange umrandet. Die Beugungsreflexe von Phase III zeigen eine  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase.

als Phase I die Oberfläche, wobei hier deutlich drei bevorzugte Wachstumsrichtungen zu erkennen sind. Eine Umwandlung der beiden Phasen ineinander kann nicht beobachtet werden. Phase III bedeckt in Abbildung 5.3.2-1 a) einen Großteil der Oberfläche.

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Phasen wurde nun die nach  $t = 2777$  s Präparationszeit erhaltene Oberfläche mit  $\mu$ -LEED untersucht. Abbildung 5.3.2-2 a) zeigt einen Oberflächenbereich von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Auf dieser Oberfläche lassen sich wieder drei unterschiedliche Phasen (I, II, III) erkennen. Die LEED-Aufnahme von Phase III zeigt ein hexagonales Beugungsbild, das, gestützt auf eine  $IV$ -LEEM Messung (hier nicht gezeigt), einer chemisorbierten  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase zugeordnet werden kann.<sup>[148]</sup> Die Beugungsbilder von Phase I und II lassen, neben den sechs hexagonalen Reflexen (wie bei Phase III orange markiert), weitere Beugungsreflexe erkennen (grün markiert), welche über eine Berechnung der Einheitszellen und LEED- $(IV)$ -Analysen (nicht gezeigt)<sup>[148]</sup>  $\text{RuO}_2(110)$  zugeordnet werden konnten. Ein Vergleich der erhaltenen LEED-Bilder von Phase I und Phase II zeigte, dass Phase I um  $15^\circ$  zu der aus der Literatur bekannten  $\text{RuO}_2(110)$ -Phase verdreht aufwächst.<sup>[109]</sup> Die Bestimmung beider Einheitszellen ergab dabei für Phase I eine Größe von  $6,41 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$  sowie  $6,42 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,11 \pm 0,01 \text{ \AA}$  für Phase II.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die aus der Kombination von LEEM und  $\mu$ -LEED erhaltenen Informationen zeigen, dass die Dosierung von Sauerstoff bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K zur Ausbildung einer dünnen  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht führt. Phase III ( $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase) stellt hierbei eine Vorläuferphase auf der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche dar, welche von den mit der Zeit aufwachsenden  $\text{RuO}_2(110)$ -Phasen I und II verdrängt wird. Die nach  $t = 2777$  s Präparationszeit erhaltene Fläche (Abbildung 5.3.2-1 f) und 5.3.2-2 a)) zeigt trotz der deutlichen Oxidbildung noch viele freie Bereiche auf der  $\text{Ru}$ -Oberfläche, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die hier beschriebene Oberfläche noch keine Sättigungsbedeckung erreicht hat. Bei einem direkten zeitlichen Vergleich der Präparationszeit von  $t = 2777$  s mit der Entwicklung der aus den XPS-Experimenten erhaltenen Sauerstoffaufnahmekurve (Abbildung 5.3.1-1) sollte die hier erhaltene Fläche erst zu Beginn des zweiten Anstiegs der Sauerstoffaufnahmekurve liegen. Auch die STM-Aufnahmen zu diesem Zeitpunkt ((5.3.2-1. e) mit  $t = 2700$  s) zeigen eine mit den LEEM-Messungen vergleichbare Oberflächendeckung.

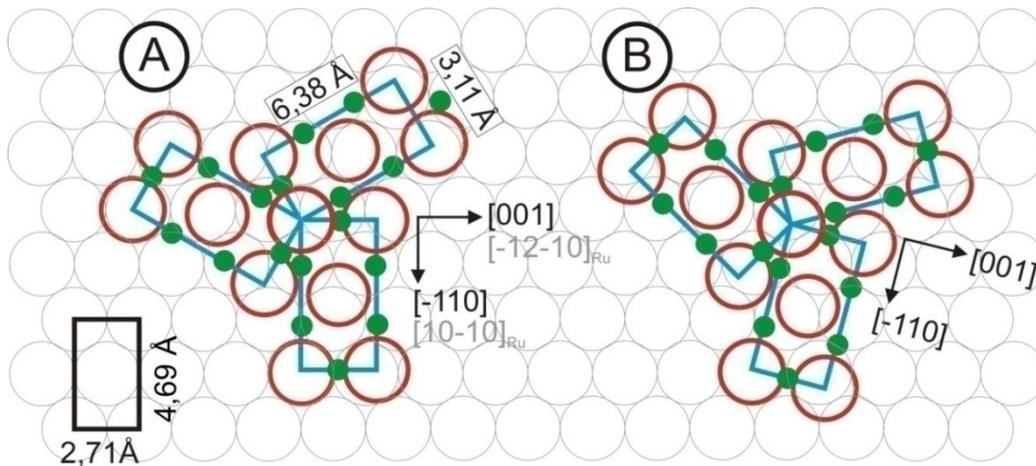
Während die Oberfläche zu Beginn der Bildserie (5.3.2-1 a) nach  $t = 1497$  s noch größtenteils frei von Oxidinseln ist, setzt in den folgenden Minuten ein deutliches, schnelles Wachstum

der Oxidinseln ein, wobei es immer noch zur Ausbildung neuer Oxidinseln kommt. Das Oxidwachstum erfolgt so nicht direkt mit dem Beginn der Sauerstoffdosierung, sondern erst zeitlich versetzt. Die Präparationszeit vom Start der Sauerstoffdosierung bis zur Aufnahme der ersten LEEM-Aufnahme wird so benötigt, um einen stabilen Oxidkeim zu erzeugen. Die Bildung der Oxidinseln erfolgt parallel an vielen Stellen der Oberfläche, wobei die hohe Anzahl der plötzlich auf der Oberfläche entstehenden Oxidinseln zu einem schnellen Anstieg der Oxidbedeckung führt. Die Geschwindigkeit der Oberflächenbedeckung wird dabei noch durch die Bildung weiterer Oxidinseln beschleunigt, was für das aus der Literatur bekannte autokatalytische Wachstum der RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln spricht.<sup>[111]</sup>

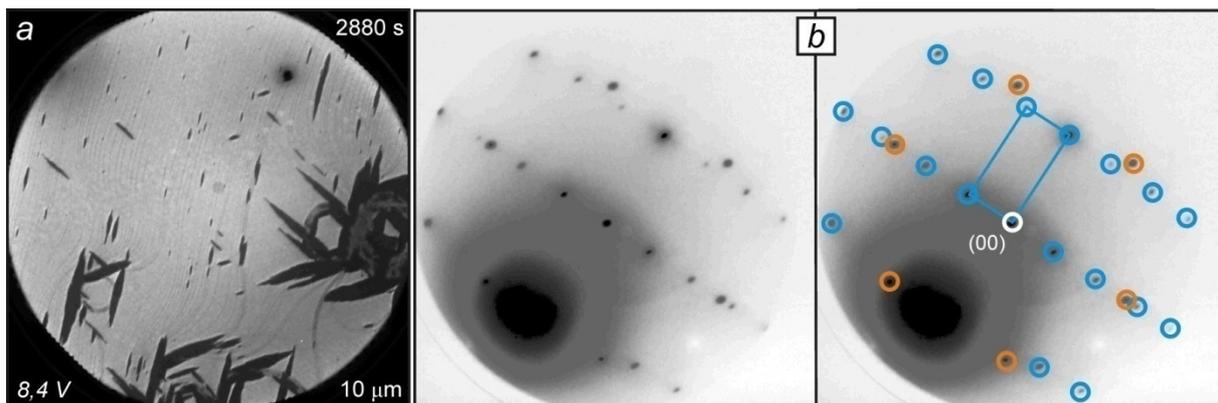
Auf allen  $\mu$ -LEED Aufnahmen der beiden erhaltenen RuO<sub>2</sub>(110)-Phasen (Phase I und II) lassen sich die Ru-Substratreflexe gut erkennen. Eine Abschätzung der Lagendicke ist nur schwer möglich. Über einen Vergleich mit der universellen Kurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper (Abbildung 2.3.2-2), lässt sich die Dicke der beobachteten Oxidlagen grob auf zwei bis drei Lagen abschätzen, was mit der abgeschätzten Oxidhöhe aus den in Abbildung 5.3.2-1 gezeigten STM-Bildern in Einklang gebracht werden kann. Die Oxide wachsen so bei den angegebenen Druck- und Temperaturbedingungen sehr dünn auf der Oberfläche auf, was der aus der Literatur bekannten Selbstlimitierung auf fünf Oxidlagen (1,6 nm) widerspricht.<sup>[149]</sup> Die über die  $\mu$ -LEED-Aufnahmen bestimmten Einheitszellen beider Oxidphasen entsprechen den bekannten Einheitszellen aus der Literatur und zeigen trotz der geringen Oxiddicke kaum Abweichungen, was zu der Aussage führt, dass die Oxidstruktur auch bei nur wenigen Lagen Dicke ihre Gitterabstände beibehält. Eine Veränderung der Größe der Einheitszelle auf 6,47 Å x 3,0 Å, wie es in der Literatur für sehr dünne Oxidstrukturen beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Abbildung 5.3.2-3 zeigt eine schematische Darstellung der aus der Literatur bekannten A)<sup>[111]</sup> und gedrehten RuO<sub>2</sub>(110)-Phase B). Die gedrehte Oxidphase (Phase I) wächst auch hier inkommensurat zu der Ru(0001)-Oberfläche auf.

Ein anisotropes Streifenwachstum ist in den LEEM-Aufnahmen so gut wie nicht sichtbar, welches aber bei Phase II deutlich zu erkennen ist. Die gedrehte Phase (Phase I) wächst zuerst in Form von fast runden Inseln auf der Oberfläche auf, wobei deren Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu Phase II deutlich verlangsamt ist.

Mittels STM konnten für  $T = 680$  K und  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar keine zueinander verdrehten RuO<sub>2</sub>(110)-Phasen gefunden werden. Bei einer Präparationstemperatur  $T = 760$  K und  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar konnten allerdings RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln abgebildet werden, deren Rotationsdomänen um 30° zueinander verdreht auf der Probenoberfläche aufwachsen



**Abbildung 5.3.2-3:** Schematische Abbildung der Orientierung der bei  $T = 680 \text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  aufwachsenden  $\text{RuO}_2(110)$ -Phasen (A und B) zur  $\text{Ru}(0001)$ -Unterlage. A) zeigt die bekannte Orientierung von  $\text{RuO}_2(110)$  zu dem hexagonalen  $\text{Ru}(0001)$ -Substrat. Oxidphase B (Phase I) wächst  $15^\circ$  gedreht zu Oxidphase A auf. Trotz Drehung wächst von Phase B erfolgt das Wachstum immer noch inkommensurat zur  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Rote Kreise symbolisieren Ru-Atome und grüne Kugeln Sauerstoffatome in den blau umrandeten Einheitszellen. Abbildung in Anlehnung an [111].



**Abbildung 5.3.2-4:** a) LEEM-Aufnahme einer bei  $T = 600 \text{ K}$  mit molekularem Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) begasten  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach  $t = 2880 \text{ s}$ . b)  $\mu$ -LEED-Aufnahme einer der aufgewachsenen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domäne (dunkelgrauer Kontrast). Die Beugungsreflexe der vermessenen Oxiddomäne sind blau umrandet. Die Beugungsreflexe der  $\text{Ru}(0001)$ -Substratstruktur sind orange umrandet. Das Beugungsbild lässt eine  $\text{RuO}_2(110)$ -Einheitszelle von  $6,38 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$  erkennen.

(STM-Bilder nicht gezeigt). Die Identifikation der Orientierung der Oxidinseln erfolgte über die atomare Auflösung der  $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihen von  $\text{RuO}_2(110)$ . Die Entstehung von Phase I ist stark von der angelegten Proben temperatur ( $T = 680 \text{ K}$ ) abhängig. Vergleichsmessungen bei  $T = 600 \text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  (Abbildung 5.3.2-4 a) lassen auf den flachen Oberflächenbereichen hauptsächlich das Wachstum der nicht gedrehten Oxidstruktur (Phase II) erkennen, wobei die Oxidphase hier deutlich an den Stufenkanten der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nukleiert und das aus der Literatur bekannte anisotrope Streifenwachstum zeigt.

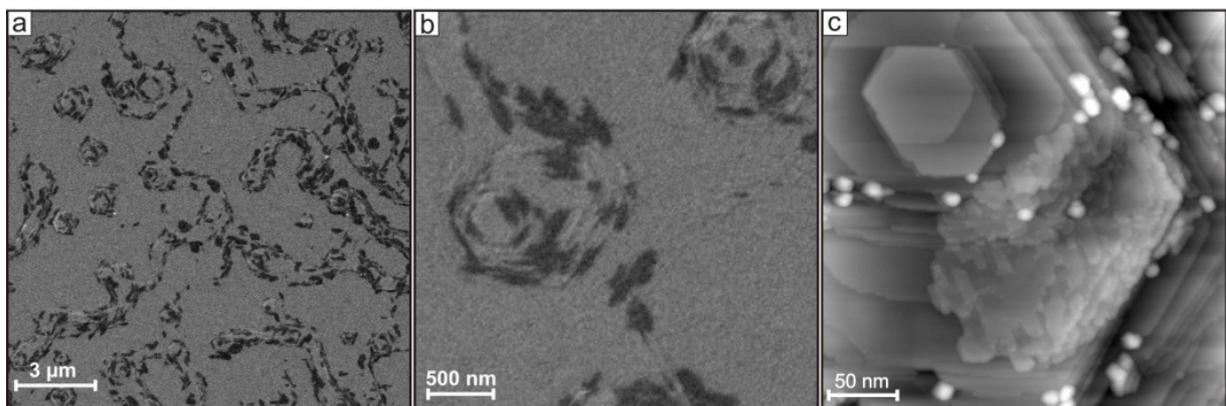
Nur in stark gestuften Bereichen der Oberfläche lässt sich bei  $T = 600$  K die Ausbildung von Phase I finden. Eine  $\mu$ -LEED-Aufnahme (Abbildung 5.3.2-4 b)) der bei  $T = 600$  K aufgewachsenen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen zeigt, dass das Oxid hier analog zu  $T = 680$  K mit geschätzten zwei bis drei Lagen Dicke und mit der aus der Literatur bekannten Einheitszelle von  $6,38 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$  auf der Oberfläche aufwächst.<sup>[102, 109, 110]</sup> Der Grund für die Entstehung der gedrehten Oxidphase auf dem  $\text{Ru}(0001)$ -Substrat konnte bisher nicht geklärt werden. Auch ist der Einfluss der Temperatur auf die Bildung beider Oxidphasen unklar, da Phase II bei  $T = 680$  K nur an den Rändern von Phase I entsteht, während bei  $T = 600$  K das Wachstum von Phase II deutlich an den Stufenkanten der Oxidoberfläche beginnt. Dies lässt bei höheren Temperaturen auf einen Verlust der epitaktischen Beziehung zur Substratunterlage schließen. Auch die langsamere Wachstumsgeschwindigkeit von Phase I sowie deren augenscheinlich isotropes Wachstum könnten auf eine veränderte epitaktische Beziehung zum Substrat zurückgeführt werden.

## 5.4 Verfolgung der initialen Oxidation auf der Mikroskala

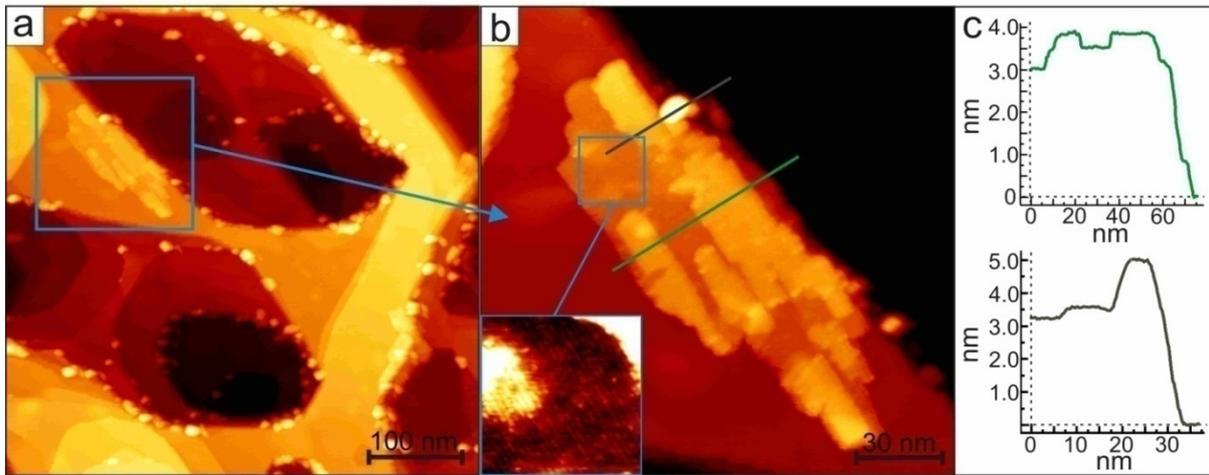
### 5.4.1 Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar

In den folgenden Experimenten wurde die initiale Oxidation am Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar untersucht. Während in den STM-Messungen in Abschnitt 5.3 bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K bereits nach wenigen Minuten (Abbildung 5.3.1-1) Oxidinseln von mehreren 100 nm Größe beobachtet werden konnten, sollte mit diesem Experiment überprüft werden, ob es möglich ist, das Größenwachstum der Oxidinseln über den angewendeten Sauerstoffdruck zu steuern. Hierdurch sollten möglichst kleine Oxidinseln erzeugt werden.

Abbildung 5.4.1-1 a) und b) zeigen SEM-Aufnahmen der erhaltenen Oberfläche nach einer Präparationszeit von  $t = 30$  Minuten bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K. Die Topografie der Ru(0001)-Oberfläche ist hierbei gut sichtbar, wobei in Abbildung b) auch einzelne Stufen zu erkennen sind. Die Oberfläche ist mit einer Vielzahl von Oxiddomänen bedeckt, die als dunkle Bereiche, ausschließlich in den Stufenbereichen der Oberfläche erkennbar sind. Die Bildung der Oxidinseln erfolgt simultan an vielen Stellen, was zu einer überraschend hohen Keimdichte führt. Der flache Bereich zwischen den Stufenbündeln ist komplett oxidfrei. Abbildung c) zeigt eine STM-Aufnahme der Probenoberfläche. In der Mitte des Bildes lässt sich eine Oxidinsel von mehreren 100 nm Größe finden. Aufgrund der charakteristischen rechteckigen Form der Oxiddomäne lässt sich vermuten, dass es sich hier um  $\text{RuO}_2(110)$  handelt.



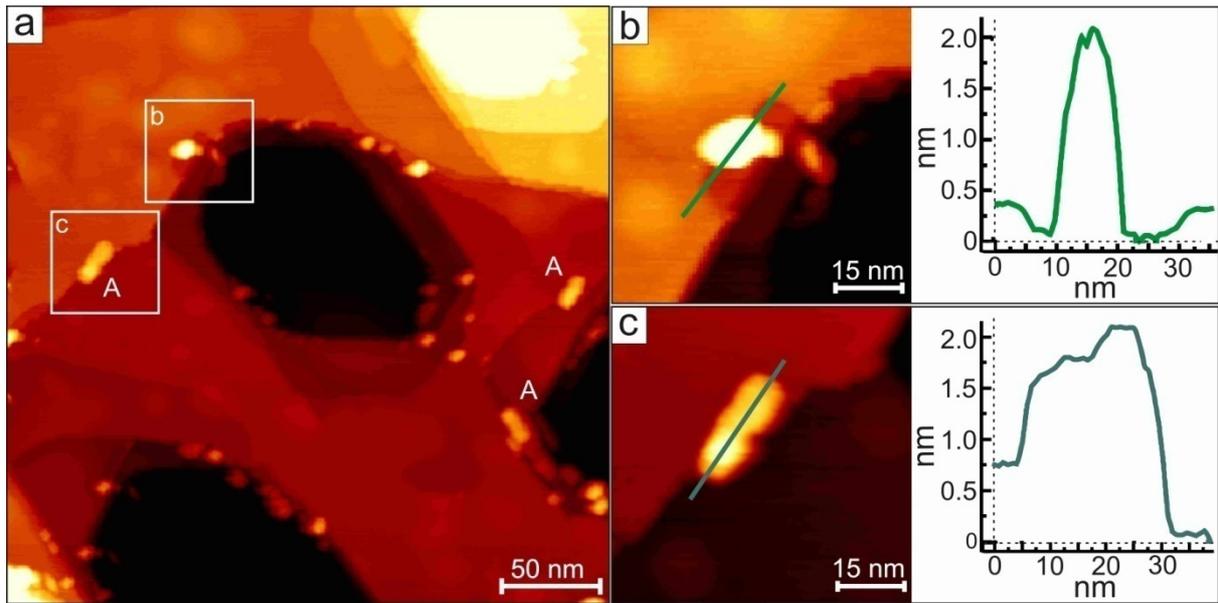
**Abbildung 5.4.1-1:** SEM-Aufnahmen einer bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K präparierten Ru(0001)-Oberfläche nach 30 Minuten Präparationszeit. **a)**  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ , **b)**  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . Die Oxiddomänen überwachsen als dunkle Bereiche die Stufenbündel der Ru-Oberfläche. **c)** STM-Aufnahme eines Stufenbereiches. ( $U = 1$  V,  $I = 1,1$  nA,  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ). An den Stufenkanten lassen sich neben einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Domäne Cluster an den Stufenkanten erkennen.



**Abbildung 5.4.1-2:** Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 900$  s (15 Minuten). **a)** Die Oberfläche ist nach der Präparation mit Clustern bedeckt. Die Cluster sitzen ausschließlich an Doppel- und Mehrfachstufenkanten. An den Stufenkanten lassen sich vereinzelt  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln finden ( $U = 1,1$  V,  $I = 1$  nA,  $500$  nm x  $500$  nm). **b)** Isolierte  $\text{RuO}_2(110)$ -Insel: Die Oxidinsel wächst sehr flach entlang einer Mehrfachstufenkante auf. Die unterschiedlichen Oxidschichten sind gut zu erkennen. Die erste Oxidlage offenbart, ausgehend von einer  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase auf dem Ru-Substrat, eine Höhe von  $5,3$  Å (grünes Höhenprofil in c). Die weiteren Oxidlagen zeigen eine Höhe von  $3,1$  Å. Eine Vergrößerung der Oberfläche lässt eine Reihenstruktur erkennen, die Sauerstoff-Brückenreihen ( $\text{O}_b$ ) zugeordnet werden können. Das Höhenprofil über den Cluster (dunkelgrüne Linie in c) zeigt eine Höhe von  $1,5$  nm ( $U = 0,9$  V,  $I = 1$  nA;  $160$  nm x  $160$  nm).

Zusätzlich lassen sich an den Stufenkanten der Oberfläche eine Vielzahl der bereits in Abschnitt 5.3.1-1 beobachteten Cluster mit einer mittleren Breite von  $10 - 15$  nm und einer mittleren Höhe von  $1,5 - 2,5$  nm finden, die ausschließlich an Doppel- oder Multistufenkanten aufzufinden sind. Abbildung 5.4.1-2 a) zeigt die STM-Aufnahme einer  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach  $t = 15$  min ( $t = 900$  s). Die Terrassen der erhaltenen Oberfläche sind überwiegend oxidfrei. An den Stufenkanten der Oberfläche lassen sich Cluster finden. Eine Untersuchung der Cluster mittels verschiedener Höhenprofilen ergab, dass die Cluster ausschließlich an Doppel- oder Mehrfachstufen gebildet werden.

Die Bildung von Clustern an Einfachstufen oder auf der Terrasse kann in den STM-Aufnahmen nicht beobachtet werden. In der oberen linken Ecke von Abbildung a) ist eine kleine  $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidinsel zu erkennen. Diese Insel wächst entlang einer Mehrfachstufenkante auf der obersten Substratterrasse auf. In der Vergrößerung der Oxidinseln (Abbildung b) lassen sich einzelne Schichten der Oxidoberfläche gut erkennen. Der Schichtenabstand konnte über ein Höhenprofil (grünes Profil in c)) auf  $3,1$  Å bestimmt werden, was mit dem aus der Literatur bekannten Lagenabstand von  $\text{RuO}_2(110)$  übereinstimmt.<sup>[109]</sup> Das Höhenprofil (grüne Linie) über die Oxidinsel zeigt weiter, dass das Oxid mit einer Höhe von  $\approx 5,3$  Å „ultradünn“ auf der Oberfläche aufwächst.



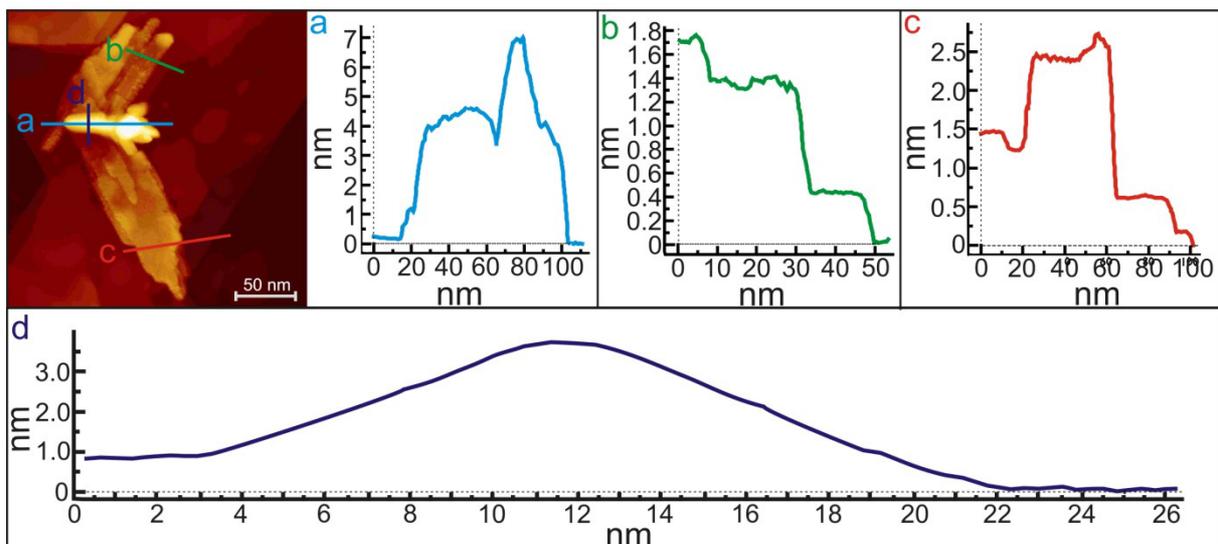
**Abbildung 5.4.1-3:** Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für 15 Minuten. **a)** ( $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ;  $U = 0,9 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Die Oberfläche zeigt nach der Präparation die Ausbildung von Clustern, die ausschließlich an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche gebildet werden. **b)** Vergrößerung auf einen Cluster. Die Stufenkante um den Cluster ist korrodiert. Das Höhenprofil (grüne Linie in c)) zeigt, dass der Stufenabbau mit einer Tiefe von  $0,21 \text{ nm}$  nur die erste Ru-Lage erfasst ( $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ). **c)** Vergrößerung auf einen länglichen Ru-Cluster ( $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ). Der Cluster wächst an einer Dreifachstufenkante auf. Der tiefere längliche Teil des Clusters wächst mit einer Höhe von  $\approx 1,1 \text{ nm}$  auf der Ru-Oberfläche auf. Der höhere Teil des länglichen Clusters, gelegen an den Stufenkanten, zeigt eine Höhe von  $1,4 \text{ nm}$ .

Die  $5,3 \text{ \AA}$  stellen hier die Distanz zwischen der mit einer  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase bedeckten Substratoberfläche und der Oberkante der Oxidomäne dar. Der Cluster im oberen Teil der Oxidinsel zeigt eine Breite von  $10 \text{ nm}$  und eine Höhe von  $1,5 \text{ nm}$ . Über eine Vergrößerung der Oxidoberfläche (Abbildung 5.4.1-2 b)) wird die für  $\text{RuO}_2(110)$  charakteristische Reihenstruktur von Brückensauerstoffatomen ( $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihen) ersichtlich. Der Abstand der Sauerstoff-Brückenreihen konnte aus dem STM-Bild mit  $7,2 \text{ \AA}$  bestimmt werden konnte, was im Vergleich zur Literatur ( $6,38 \text{ \AA}$ )<sup>[109]</sup> einer Aufweitung von  $12,8 \%$  entspricht. Abbildung 5.4.1-3 a) zeigt eine STM-Aufnahme eines anderen Oberflächenbereiches der bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680 \text{ K}$  für  $t = 900 \text{ s}$  präparierten Oberfläche. Die Stufenkanten sind hierbei wieder mit einer Vielzahl von Clustern bedeckt, die ausschließlich an den Doppel- oder Multi-Stufenkanten wachsen. Auf den Terrassen sind keine Cluster zu finden. Die Cluster zeigen eine Breite von  $10 - 20 \text{ nm}$  bei einer Höhe von  $1 - 2 \text{ nm}$ .

Abbildung 5.4.1-3 b) zeigt eine vergrößerte Aufnahme eines runden Clusters, der in einer Vertiefung an der Stufenkante sitzt. Ein Höhenprofil (grüne Linie) lässt erkennen, dass die beobachtete Vertiefung mit  $2,1 \text{ \AA}$  dem bekannten Lagenabstand von metallischem Ruthenium entspricht. Weiter lassen sich auch in Abbildung 5.4.1-3 a) längliche Cluster finden, die an

den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche sitzen (mit A markiert). Die länglichen Cluster zeigen die gleiche Orientierung zur Substratoberfläche oder sind in ihrer Wachstumsrichtung um  $120^\circ$  zueinander verdreht, wie dies für die drei Rotationsdomänen von RuO<sub>2</sub>(110) bekannt ist. Abbildung 5.4.1-3 c) zeigt ein vergrößertes STM-Bild von einem dieser länglichen Cluster. Ein Höhenprofil über den Cluster lässt erkennen, dass die an der Stufenkante gelegene Seite mit  $\approx 3 \text{ \AA}$  deutlich erhöht ist.

Abbildung 5.4.1-4 zeigt eine weitere STM-Aufnahme der bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $T = 680 \text{ K}$  oxidierten Oberfläche. In der STM-Aufnahme lassen sich zwei RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen erkennen, die mit einem Winkel von  $120^\circ$  aus einem einzelnen Cluster herauswachsen. Der rechte Teil des langen Clusters ist kreisrund und lässt eine Höhe von 7 nm (a) erkennen. Der linke längliche Teil des Clusters zeigt eine Höhe von 4 nm. Die eingezeichneten Höhenprofile ergeben für die obere Oxiddomäne (b) eine Höhe von  $\approx 1 \text{ nm}$ , während für die untere Domäne eine Höhe von  $\approx 1,2 \text{ nm}$  zu erkennen ist. Ein Höhenprofil über den linken länglichen Teil des Clusters (d) offenbart, dass die Seiten des Clusters einen Winkel von  $140^\circ$  bilden.



**Abbildung 5.4.1-4:** Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $T = 680 \text{ K}$ . nach 15 Minuten ( $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ ;  $U = 1,1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Die Abbildung zeigt zwei RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen, welche in einem Winkel von  $140^\circ$  aus einem Cluster herauswachsen, sowie verschiedene Höhenprofile über die Oxidinseln.

**Diskussion der Messergebnisse:** Über das deutliche Wachstum der Oxiddomänen in den Stufenbereichen der Ru(0001)-Oberfläche (SEM-Aufnahmen in Abbildungen 5.4.1-1) wird die große Bedeutung der Stufenkanten im Oxidationsprozess deutlich, wie dies in der Literatur bereits für die Gasphasenoxidation mit LEEM<sup>[117, 118]</sup>, SPEM<sup>[119]</sup>, STM<sup>[119]</sup> und EC-

STM<sup>[116]</sup> beschrieben wurde. Für die hier gezeigte Fläche ist allerdings zu vermuten, dass sich die Oxidation aufgrund der noch großen freien Substratfläche zwischen den Stufenbündeln am Anfang der Induktionsphase befindet. Analog zu den STM-Aufnahmen nach der Präparation bei  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K (Abbildung 5.3.1-1) lassen sich auch bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar Cluster finden, welche in den REM-Bildern aufgrund der maximalen Auflösung von etwa 10 nm nicht beobachtet werden können. Die Cluster werden hierbei ausschließlich nur an Doppel- oder Multistufenkanten gebildet, wobei das Auffinden der Cluster speziell an Einfachstufen nur auf die Schnittstellen zwischen Einfachstufen und Doppel- oder Mehrfachstufen beschränkt ist.

Im Falle der Größe, der nach  $t = 30$  min Präparationszeit entstandenen Oxidinseln, führt die Halbierung der Präparationszeit von  $t = 30$  min auf  $t = 15$  min zu einer deutlichen Reduktion der Größe und Anzahl der neu gebildeten Oxidinseln. Das in den SEM-Aufnahmen beobachtete Wachstum in den Stufenbereichen konnte auch zuvor in den STM und LEEM-Aufnahmen bei höheren Drücken (Abschnitt 5.3) beobachtet werden.

Die entstandenen kleinen Oxidinseln wachsen sehr dünn auf der Ru(0001)-Oberfläche auf. Die unterste Oxidlage der aus Abbildung 5.4.1-2. b) ersichtlichen RuO<sub>2</sub>(110)-Insel zeigt, ausgehend von einer (1x1)O-Struktur auf dem Substrat, eine Höhe von 5,3 Å. Unter Ausschluss eines Tiefenwachstums der Oxidinsel lässt sich damit eine Oxiddicke von zwei bis drei Lagen ( $\approx 6$ –9 Å) vermuten. Die gefundene Höhe von 5,3 Å zeigt, dass sich die erste Oxidlage so in ihrer Lagenhöhe deutlich von den folgenden Oxidlagen mit 3,1 Å Lagenhöhe unterscheidet. Trotz der gefundenen geringen Dicke der Oxidinsel ist auf deren Oberfläche eine Reihenstruktur erkennbar, welche O<sub>br</sub>-Reihen von RuO<sub>2</sub>(110) zugeordnet werden kann. Die beobachtete Aufweitung des Abstandes der Brückenreihen auf 7,2 Å kann aus den bisher gewonnenen Daten nicht erklärt werden. Eine ähnliche Aufweitung wurde allerdings auch von Zhang et al. mit 7,6 Å und Rössler et al. mit 7,2 Å in STM-Abbildungen von dünnen RuO<sub>2</sub>(110)-Schichten beobachtet.<sup>[150, 151]</sup>

Die für die länglichen Cluster in Abbildung 5.4.1-3 gefundene strukturelle Ausrichtung entlang der Hochsymmetrierichtung der Ru(0001)-Oberfläche zeigt eine strukturelle Beziehung zwischen den Clustern und der hexagonalen Substratoberfläche. So lässt sich vermuten, dass der höhere Teil des länglichen Cluster (direkt an der Stufenkante gelegen) den eigentlichen Cluster darstellt und es sich bei dem niedrigeren, länglichen Teil mit einer Höhe von 1,1 nm um eine erste Oxidstruktur handelt. Diese Annahme deutet darauf hin, dass die Cluster eine Vorläuferstruktur für die folgende Oxidbildung darstellen. Abbildung 5.4.1-4 zeigt deutlich das Wachstum von zwei RuO<sub>2</sub>(110)-Rotationsdomänen, die in einem Winkel

von  $120^\circ$  aus einem großen Cluster herauswachsen. Unter der weiteren Annahme, dass es sich bei dem Cluster um  $\text{RuO}_2(110)$  handelt, könnte der im Höhenprofil d) beobachtete Winkel von  $140^\circ$  über eine direkte Facettierung des Clusters erklärt werden, womit die entstandenen Facetten einer (100)- und (101)-Orientierung von  $\text{RuO}_2(110)$  zugeordnet werden könnten. Die Cluster ließen sich so einer oxidischen Struktur zuordnen.

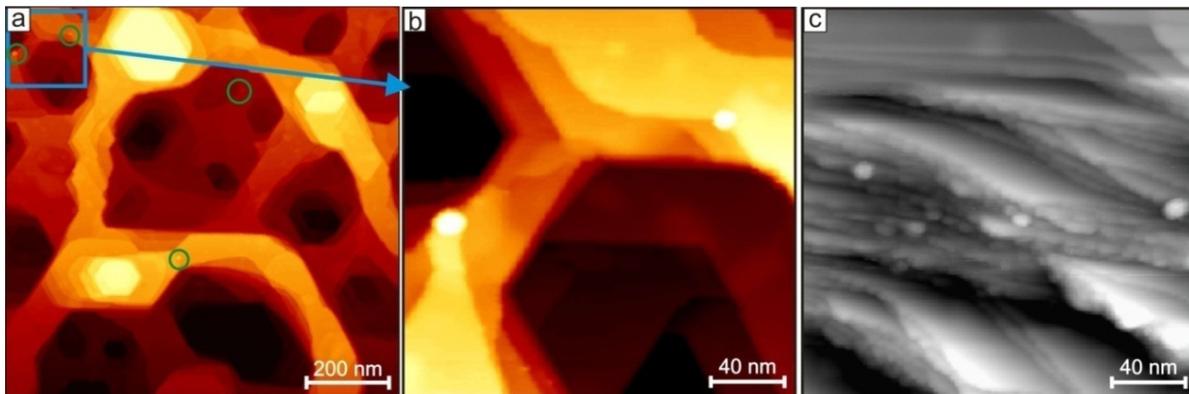
Die in Abbildung 5.4.1-3 b) beobachtete Vertiefung in der Terrasse, um den kreisrunden Cluster, kann Hinweise zu dessen Entstehung geben. Während des Oxidationsprozesses könnten Ru-Atome in Form einer molekularen Ru-O-Spezies von den Stufenkanten abgetragen werden, die in einem Folgeschritt über die Oberfläche diffundiert und in den beobachteten Clustern an den Stufenkanten zusammenlagern. Die in Abbildung 5.4.1-3 b) ersichtliche Vertiefung zeigt so einen, durch molekularen Sauerstoff induzierten Abbau der Stufenkante, der nur die erste Substratlage betrifft. Aufgrund des Abtrags der Stufenkanten unter der Ausbildung von Cluster, wäre hier von einer durch den Sauerstoff induzierten Korrosion der Stufenkanten zu sprechen.

Die Stufenkanten sind so maßgeblich an der Clusterbildung beteiligt, wobei nun auch erklärt werden kann, warum Cluster und Oxidinseln besonders häufig an Stufenbündeln der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche anzutreffen sind. Die hohe Anzahl der Stufenkanten führt zu einer erhöhten lokalen Produktion der molekularen Ru-O-Spezies, was in Folge zu einer hohen Anzahl von Cluster und Oxidinseln führt. Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse über das Cluster- sowie Oxidwachstum geben Grund zu der Annahme, dass es sich bei dem initialen Oxidationsschritt um einen heterogenen Keimbildungsprozess handeln muss, in welchem die auf der Oberfläche gefundenen Cluster eine Vorstufe für das Wachstum der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln darstellen.

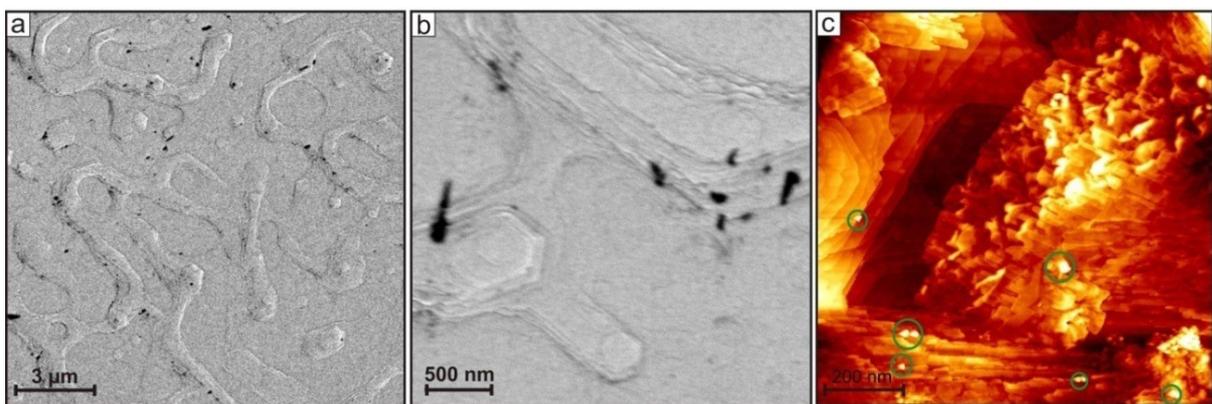
#### **5.4.2 Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar**

Im folgenden Experiment wurde ein  $\text{Ru}(0001)$ -Kristall bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $T = 680$  K für mehrere Stunden oxidiert und zu verschiedenen Zeitpunkten mittels STM untersucht. Ziel dieses Experiment war es, die Gültigkeit des unteren Grenzdruckes von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar zu überprüfen, unter welchem kein Oxidwachstum beobachtet werden konnte. Abbildung 5.4.2-1. a) zeigt die Ru-Oberfläche nach der Sauerstoffdosierung von einer Stunde. Die erhaltene Oberfläche ist hier komplett oxidfrei. An einigen Stellen der Oberfläche lassen sich aber vereinzelt Cluster mit einer Größe von etwa 10 nm Breite und etwa 1 nm Höhe finden, welche nur an Doppel- oder

Multistufenkanten der Probenoberfläche anzutreffen sind (Abbildung b) und c)). Abbildung 5.4.2-2 a) zeigt eine SEM-Aufnahme nach der Sauerstoffdosierung von fünf Stunden. Auf der Probenoberfläche lassen sich vereinzelt Oxidinseln als schwarze Bereiche erkennen, die nur in stark gestuften Bereichen der Oberfläche gebildet wurden. Abbildung 5.4.2-2 b) zeigt eine Nahaufnahme der Probenoberfläche. Die Topografie der Oberfläche ist gut sichtbar, wobei sich sogar einzelne Stufenkanten erkennen lassen. In Abbildung 5.4.2-2 c) ist eine STM-Abbildung eines gestuften Oberflächenbereiches dargestellt. Der größte Teil der abgebildeten Oberfläche ist mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt. An den Stufenkanten und auf der oxidierten Fläche lassen sich einzelne Cluster mit einer Breite von 15 – 20 nm und einer Höhe von 2 – 3 nm finden (mit grünen Kreisen markiert).



**Abbildung 5.4.2-1:** Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche unterhalb des kritischen Druckes bei  $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  mbar und  $T = 680$  K. **a)** Ru-Oberfläche nach der Dosierung von Sauerstoff von  $t = 1$  h ( $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ ,  $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1,0 \text{ nA}$ ). **b)** und **c)** Vergrößerte STM-Aufnahmen von stark gestuften Oberflächenbereichen ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ). Einzelne Clusterbildung ist sichtbar.



**Abbildung 5.4.2-2:** Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche unterhalb des kritischen Druckes bei  $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 5$  h **a)**, **b)** REM-Aufnahmen der Probenoberfläche nach der Dosierung von molekularem Sauerstoff **a)** ( $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ) **b)** ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ). Die Oxidomänen sind als schwarze Bereiche ausschließlich an den Stufenbündeln der Ru-Oberfläche zu erkennen. **c)** STM-Aufnahme der erhaltenen Probenoberfläche ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ,  $U = 0,8 \text{ V}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ). Auf der Oberfläche ist die Ausbildung von großflächigen  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln sowie Clustern an den Stufenkanten der Oberfläche ersichtlich.

**Diskussion der Messergebnisse:** Nach der Präparationszeit von einer Stunde lassen sich vereinzelt Cluster auf der Probenoberfläche finden, welche nur an Mehrfachstufen und besonders häufig an Stufenbündeln anzutreffen sind (Abbildung 5.4.2-1 b) und c)). Das zusätzliche Auffinden von Oxidinseln nach fünf Stunden zeigt, dass es möglich ist, die Ru-Oberfläche auch bei Sauerstoffdrücken unterhalb des Grenzdruckes von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar zu oxidieren.

Die Oxidinseln wachsen hierbei nur vereinzelt mit einer geringen Nukleationsdichte in den Stufenbereichen der Ru-Oberfläche auf, was besonders in den SEM-Aufnahmen (Abbildung 5.4.2-2) deutlich wird. In den flacheren Bereichen der Ru-Oberfläche lassen sich keine Oxidkeime finden. Das gefundene stark verringerte Oxidwachstum erklärt gut das in der Literatur beobachtete Ausbleiben der Oxidation unterhalb  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar.<sup>[111]</sup> Das Wachstum der Oxiddomänen erfolgt bei diesen Druckbedingungen so langsam, dass es lange dauert, bis ein sichtbares Messsignal mit PEEM oder SXRD oder XPS erzeugt werden kann.<sup>[27, 111]</sup>

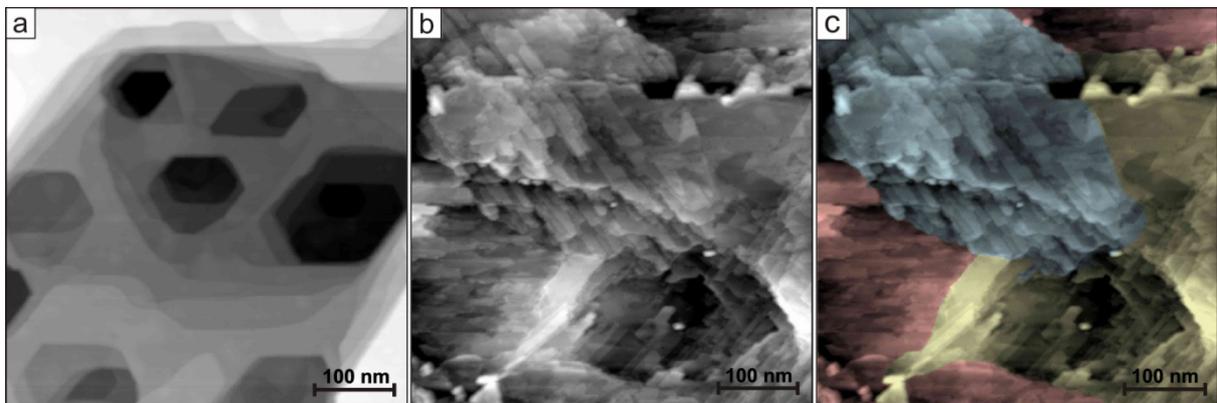
Die nach fünf Stunden Präparationszeit dosierte Menge an molekularem Sauerstoff entspricht dabei der dosierten Sauerstoffmenge bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar für  $t = 30$  Minuten (Abschnitt 5.4.1-1). Da beide Präparationen hier nur den Präparationsdruck als veränderte Größe besitzen, kann bei gleicher Dosis und Temperatur die geringere Keimbildung nur auf den Präparationsdruck zurückgeführt werden. Die enorme Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit für Präparationen unterhalb von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar rechtfertigt so die Verwendung des Ausdruckes „kritischer Druck“ für diesen Druckbereich.

Ein möglicher Grund für die Druckabhängigkeit könnte die Stabilität der Cluster sein, sodass bei kleinen Drücken kaum stabile Cluster gebildet werden. Die nach fünf Stunden Präparationszeit erzeugten Oxidinseln wachsen sehr dünn auf der Oberfläche auf. Über Höhenprofile in den STM-Bildern konnte die Dicke der Oxidinseln auf zwei bis drei Lagen geschätzt werden. Auch sind die Cluster in den Oxiddomänen noch sehr gut sichtbar. Die Zunahme der Clustergrößen von einer zu fünf Stunden Präparationszeit spricht für ein kontinuierliches Wachstum der Cluster infolge der Sauerstoffdosierung bei  $T = 680$  K.

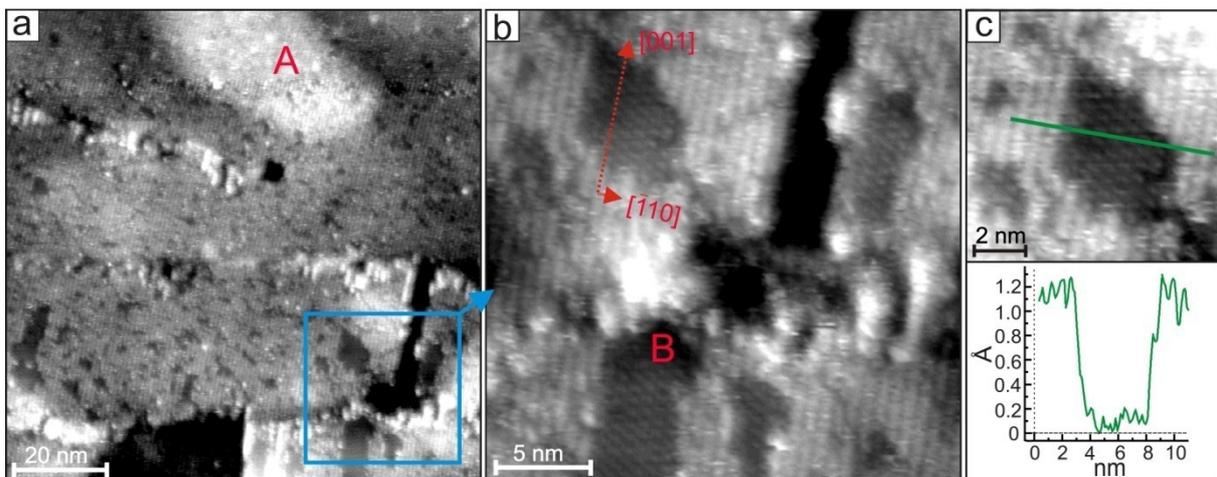
### **5.4.3 Die initiale Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar**

Um den Einfluss eines Präparationsdruckes, deutlich über dem kritischen Druck zu untersuchen, wurde in einer Experimentenreihe die initiale Oxidation bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar durchgeführt. Abbildung 5.4.3-1 b) zeigt eine STM-Aufnahme der Ru(0001)-Oberfläche nach

der Dosierung von molekularem Sauerstoffdruck bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 900$  s (15 min). Die gesamte Oberfläche ist mit  $\text{RuO}_2(110)$  bedeckt, wobei auf der Oberfläche die drei Rotationsdomänen von  $\text{RuO}_2(110)$  sichtbar sind (in Abbildung 5.4.3-1 c) rot, blau und gelb markiert). Auf der mit Oxid bedeckten Oberfläche lassen sich vereinzelt Cluster finden. Die Oxiddomänen wachsen hier sehr dünn auf der Oberfläche auf. Vereinzelt lassen sich durch die Oxidschicht hindurch auch Argonblasen erkennen (in Abbildung 5.4.3-2 a) mit A markiert). Eine vergrößerte Aufnahme der entstandenen Oxidoberfläche (Abbildung 5.4.3-2 b) lässt in den Oxiddomänen eine Vielzahl von Löchern erkennen, in welchen erstmals eine unbekannte Struktur (mit B markiert) zu finden ist.



**Abbildung 5.4.3-1:** Oxidation einer  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K. Die Präparationszeit betrug  $t = 960$  s (16 min). Alle Abbildungen zeigen einen Scanbereich von  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . **a)** Saubere  $\text{Ru}(0001)$  Oberfläche vor der Präparation ( $U = 1,1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). **b)** und **c)** Oberfläche nach der Präparation bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar ( $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Die gesamte Oberfläche ist mit einem dünnen Oxidfilm überzogen. In Abbildung c) sind die verschiedenen Rotationsdomänen, entsprechend Ihrer Orientierung farblich markiert.



**Abbildung 5.4.3-2:**  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit unbekannter Lochstruktur (B) nach der Dosierung von Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K ( $t = 15$  min). **a)**  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ , **b)**  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ , **c)**  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ . Alle Bilder: ( $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ).

Die hellen Stellen in der Lochstruktur zeigen in [001]-Richtung (orientiert an der umgebenen RuO<sub>2</sub>(110)-Struktur) einen Abstand von 6,2 Å, was dem doppelten Literaturabstand der oxidischen O<sub>br</sub>-Reihen in [001]-Richtung entspricht. Der Abstand der Reihen in [1̄10]-Richtung entspricht genau dem mit STM bestimmten Abstand der O<sub>br</sub>-Reihen mit 7,2 Å. Ein Höhenprofil über die Lochstruktur (5.4.3-3 c) zeigt eine Vertiefung von 1,1 Å.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die Oxidation bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 900$  s (15 min), führt zu einer mit RuO<sub>2</sub>(110) komplett bedeckten Oberfläche und verdeutlicht noch einmal den bereits beschriebenen starken Einfluss des Präparationsdruckes auf die Wachstumsgeschwindigkeit nahe dem Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar. Eine Rotation verschiedener Domänen zueinander, wie sie in den LEEM-Experimenten (Abschnitt 5.3.2) beschrieben wurde, konnte auf der mit Oxid bedeckten Oberfläche nicht beobachtet werden. Ein Grund für die Entstehung der in diesem Experiment gefundenen Lochstruktur konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden, da diese auch nur in einem Experiment beobachtet werden konnte und somit keine regelmäßige Erscheinung darstellt. Die Lochstruktur ähnelt in ihrem STM-Bild stark einer (2x2)3O-Überstruktur auf Ru(0001) (Abschnitt 3.2), wobei diese allerdings stark verzehrt auf dem Ru(0001)-Substrat vorliegen würde. (2x2)3O-Inseln in einer RuO<sub>2</sub>(110)-Domäne konnten schon von Martynova et al. beobachtet werden.<sup>[152]</sup> Die nicht oxidierten und mit Sauerstoff bedeckten Substratinseln werden nach diesen Autoren von einer einlagigen Oxidschicht umgeben, wobei der O<sub>br</sub>-Abstand in [1̄10]-Richtung mit 9 Å bestimmt werden konnte. Die Existenz von einlagigen Oxiden kann nach den in Abschnitt 5.3.2 und 5.4.1 getroffenen Aussagen nicht ausgeschlossen werden. Einen anderen Ansatz für die Erklärung der beobachteten Struktur liefern die Ausrichtung und der Abstand der hellen Stellen in Richtung der Orientierung der O<sub>br</sub>-Reihen. Aus Abbildung 5.4.3-2 b) wird ersichtlich, dass die hellen Stellen in der Lochstruktur den Verlauf der Brückenreihen in [001]-Richtung fortsetzen, wobei der Abstand der hellen Stellen mit 6,2 Å (2 x 3.1 Å) dem doppelten Literaturabstand der O<sub>br</sub>-Reihen entspricht.

Auch der Abstand der hellen Stellen in [1̄10]-Richtung entspricht genau dem Abstand der in dieser Abbildung beobachteten O<sub>br</sub>-Reihen, was zu der Vermutung führt, dass es sich bei der beobachteten Lochstruktur um RuO<sub>2</sub>(110) handelt. Einen Erklärungsversuch könnte das Fehlen von O<sub>br</sub>-Atomen über einen größeren Oberflächenbereich darstellen, was auch durch die ermittelte Lochtiefe in dem Oxid (Höhenprofil in 5.4.3-2 c)) bestärkt werden könnte. Die ausgemessene Höhendifferenz beträgt 1,1 Å, was in etwa dem bekannten Bindungsabstand

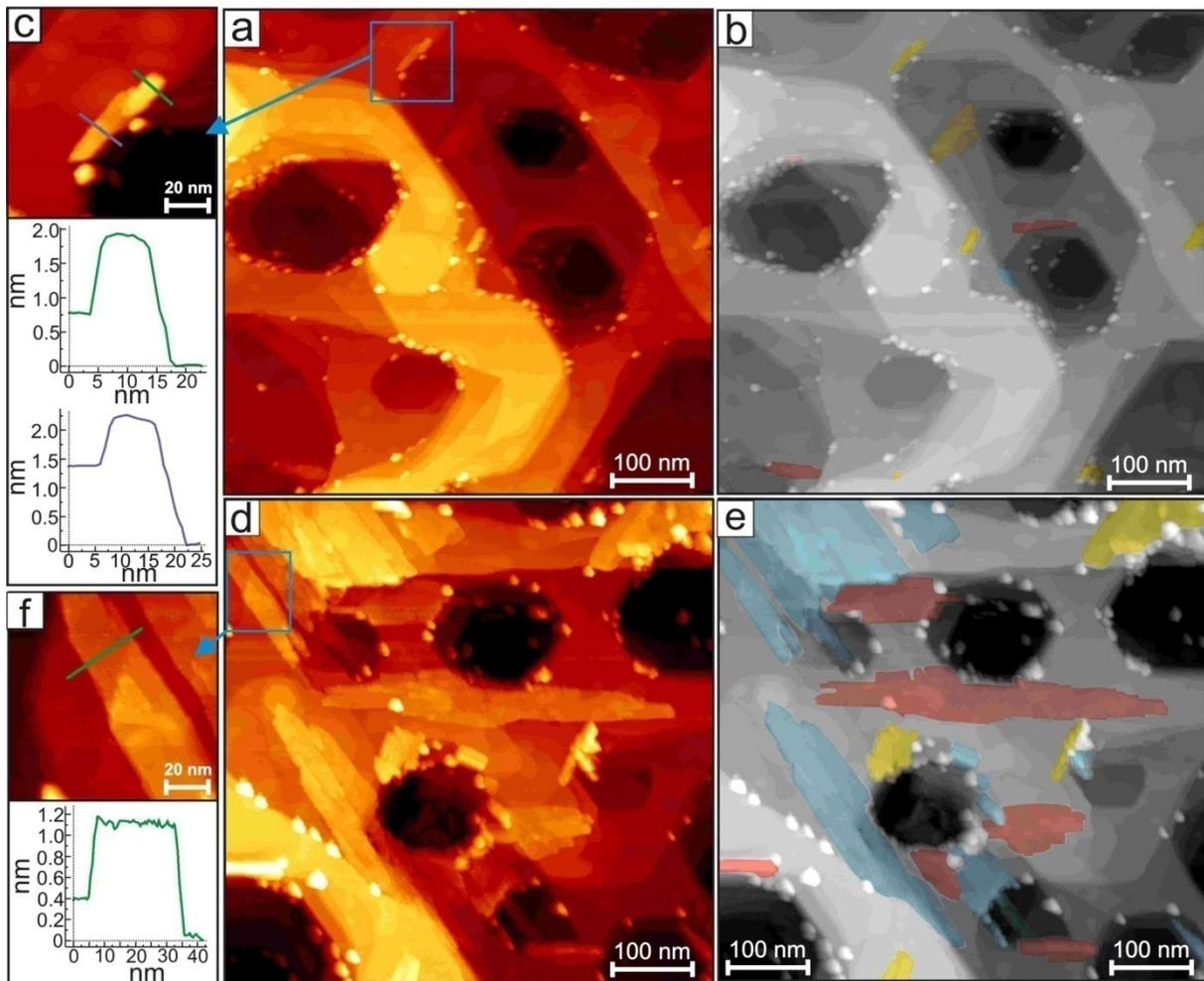
der  $O_{br}$ -Atome senkrecht zur Oxidoberfläche mit  $1,17 \text{ \AA}$  entspricht.<sup>[109]</sup> Auch kann eine Rekonstruktion der Oberfläche oder ein Einfluss des Ru(0001)/RuO<sub>2</sub>(110)-Interfaces auf die dünne Oxidschicht nicht ausgeschlossen werden.

## 5.5 Entkopplung der Keimbildungsphase von der Wachstumsphase

Um den Einfluss des Präparationsdrucks auf das initiale Oxidwachstum besser zu verstehen, wurde in den folgenden Experimenten versucht, den in Abschnitt 5.3 und 5.4 gefundenen Keimbildungsprozess vom Wachstumsprozess der Oxidomänen experimentell zu entkoppeln. Hierzu wurde in einem ersten Experiment eine Ru(0001)-Oberfläche mit Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 960$  s begast. In einem zweiten Experiment wurde die erhaltene Oberfläche erneut auf  $T = 680$  K erwärmt und für  $t = 60$  min bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar gehalten.

Die Druckerniedrigung sollte dabei klären, ob neben dem Keimbildungsprozess auch das Wachstum der RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln von dem kritischen Grenzdruck ( $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar) abhängig ist, wobei durch STM-Experimente im Vorfeld gezeigt wurde, dass ein Präparationsdruck von  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar bei  $T = 680$  K für mehrere *Stunden* zu keiner Oxidbildung führt.

Abbildung 5.5-1 a) zeigt eine STM-Aufnahme der Ru(0001)-Oberfläche nach der Präparation bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K. Die Oberfläche ist mit einer Vielzahl von Clustern und vereinzelt kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln bedeckt, welche nur an Doppel- oder Multistufenkanten gebildet wurden. In Abbildung b) sind die einzelnen Oxidinseln, entsprechend ihren Orientierungen, farblich markiert. Die erhaltenen kleinen Oxidinseln weisen eine Größe von 20 - 50 nm auf. Viele der erzeugten Oxidinseln lassen deutlich eine Verbindung zu einem oder mehreren Clustern erkennen, die in den Inseln oder an deren Rand sitzen. Abbildung c) zeigt einen Zoom auf eine der bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar entstandenen kleinen Oxidinseln. Zwei Höhenprofile über die Terrassen der abgebildeten Oxidinsel offenbaren, ausgehend von der mit einer (1x1)O-Phase bedeckten Probenoberfläche, eine Oxidhöhe von  $\approx 8$  Å und  $\approx 11$  Å (Höhenprofile in c). Abbildung d) zeigt die Probenoberfläche nach der zusätzlichen Dosierung von Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 60$  min. Die Oxidbedeckung hat sich nach der einstündigen Präparation deutlich vergrößert, wobei neben der Größe der Oxidinseln (300 nm x 100 nm) auch deren Anzahl stark zugenommen hat. Ein Höhenprofil über eine der beobachteten Oxidomänen (Abbildung f) lässt eine Oxidhöhe von  $\approx 11$  Å erkennen. Eine Vergrößerung der Clusteranzahl kann nicht beobachtet werden. Allerdings zeigt sich, dass die mittlere Größe der gefundenen Cluster von  $12 \pm 4$  nm nach der Keimbildungsphase auf  $18 \pm 6$  nm nach dem Wachstumsschritt angewachsen ist. Auch die mittlere Höhe der Cluster hat von  $1,7 \pm 0,6$  nm auf  $2,4 \pm 0,6$  nm zugenommen.



**Abbildung 5.5-1:** Keimbildungs- und Wachstumsexperiment. **a)** und **b)** Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von molekularem Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K für 15 Minuten (Keimbildungsphase). Die Dosierung von Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar führt zur Ausbildung von kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Insel und Clustern an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche. Abbildung **c)** zeigt einen Zoom auf eine Oxidinsel mit zwei Höhenprofilen. **d)** und **e)** Voroxidierte Oberfläche nach der zusätzlichen Dosierung von molekularem Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 680$  K für  $t = 60$  min (Wachstumsphase). Die Dosierung von Sauerstoff stark unterhalb des kritischen Drucks führt zu einem deutlichen Wachstum der Oxidinseln sowie der zuvor erzeugten Cluster. **f)** Vergrößerung auf eine der gewachsenen Oxidomänen sowie ein Höhenprofil über die Domäne. **Parameter:** a) ,b), d), e) (600 nm x 600 nm) c), f) (100 nm x 100 nm). Alle Bilder ( $U = 1,1$  V,  $I = 1$  nA)

### Diskussion der Messergebnisse:

Das nach dem Keimbildungsschritt bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar beobachtete Wachstum der Oxidinseln zeigt, dass das Oxidwachstum auch bei Drücken stark unter dem kritischen Grenzdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar möglich ist. Aufgrund des Wachstums der Oxidinseln, trotz der Druckerniedrigung, lässt sich hier von einer Entkopplung des Wachstumsprozesses von dem Keimbildungsprozess sprechen. Da ohne die

Keimbildungsphase kein Oxidwachstum bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar beobachtet werden konnte, wird deutlich, dass der kritische Druck nur für die Keimbildungsphase eine entscheidende Rolle spielt und so nur benötigt wird, um stabile (kritische) Cluster zu erzeugen. Ein stabiler Cluster stellt hierbei einen Cluster dar, der auch nach der Druckreduzierung bei  $T = 680$  K stabil gegen Zersetzung auf der Oberfläche verbleibt.

Das zusätzlich Wachstum der Cluster weist trotz Druckerniedrigung auf einen zweiten aktiven Prozess auf der Oberfläche hin, in welchem neben dem deutlichen Wachstum der  $\text{RuO}_2$ -Domänen es auch zu dem fortschreitenden Wachstum der Cluster kommt, was mit einem Abtrag von Ru-Atomen von den Stufenkanten verbunden sein muss.

Die bereits in Abschnitt 5.4 postulierte Existenz einer mobilen Ru-O-Spezies wird auch in diesem Experiment offensichtlich, in welchem schon bei Sauerstoffdrücken von  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar Ru-Atome von den Stufenkanten abgetragen werden und sich in den bereits stabilen Clustern weiter ansammeln. Die starke Zunahme der Anzahl der Oxidinseln zeigt, dass die kritischen Cluster auch bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar aktiv bleiben und in der Lage sind, das Wachstum von  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln zu initialisieren. Ein Vergleich der Oxidhöhen vor und nach der Druckerniedrigung lässt erkennen, dass die Oxidinseln hier sehr dünn aufwachsen, wobei sich ihre Lagenanzahl nicht verändert. Das Oxidwachstum erfolgt zweidimensional, ausgehend von den kleinen Clustern, auf der Oberfläche.

Die Cluster zeigen im Vergleich allerdings ein zusätzliches Höhenwachstum von  $1,7 \pm 0,6$  nm auf  $2,4 \pm 0,6$  nm, so dass in diesem Fall von einem dreidimensionalen Wachstum gesprochen werden muss. Trotz des beobachteten Wachstums kommt es bei vielen Clustern nicht zu der Bildung von  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln. Diese Cluster verbleiben als Keimzellen für das stöchiometrische Oxid „inaktiv“ auf der Substratoberfläche. Analog zu den in Abschnitt 5.4.1-2 diskutierten flachen Oxidinseln wurden auch in diesem Experiment über Höhenprofile Oxidhöhen von  $\approx 5$  Å und  $\approx 8$  Å gefunden, wobei nun auch noch Oxidhöhen von  $\approx 11$  Å erhalten werden konnten ((Abbildung 5.5-1 f)). Die Höhendifferenzen von 5 Å zu 8 Å und 8 Å zu 11 Å entsprechen mit jeweils 3 Å dem aus der Literatur bekannten Lagenabstand von  $\text{RuO}_2(110)$  mit 3,1 Å.<sup>[109]</sup> Ohne weitere Kenntnis des Tiefenwachstums der Oxiddomänen kann mit einer gemessenen Oxidhöhe von 1,1 nm die Oxiddicke auf 3– 4 Lagen geschätzt werden.

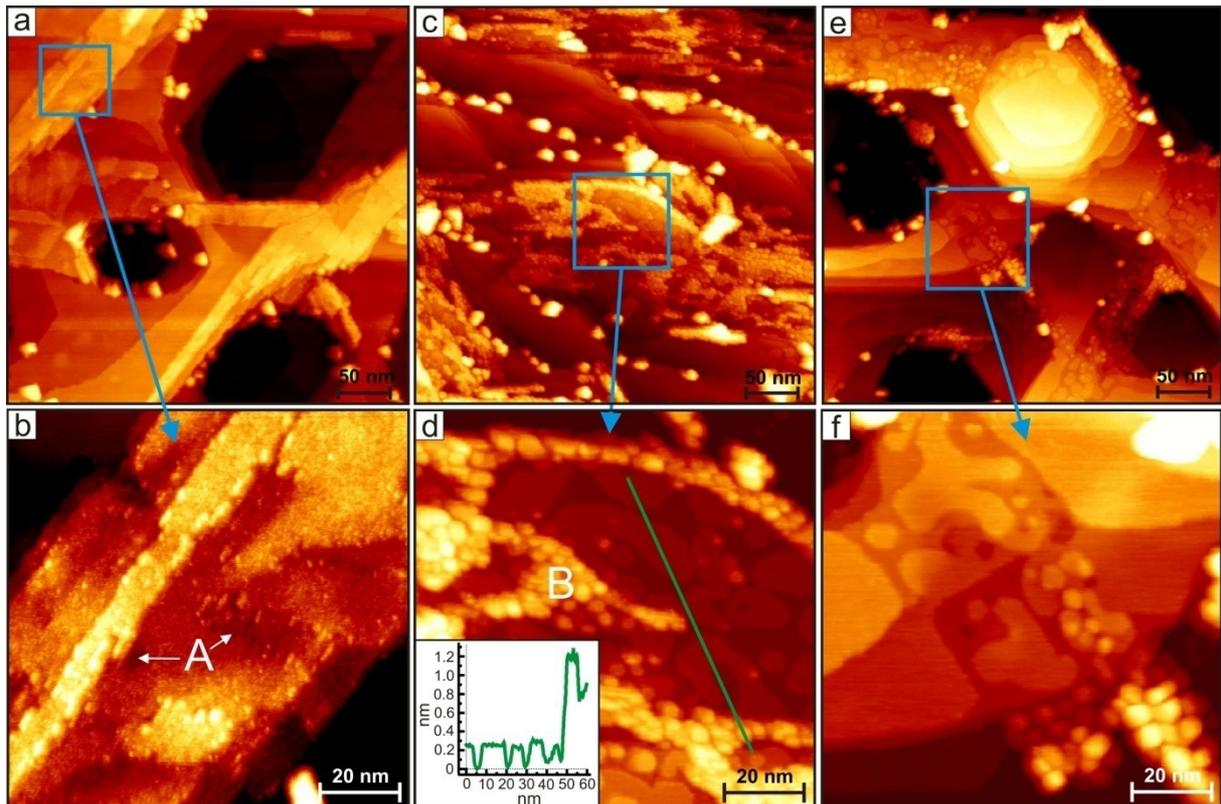
## 5.6 Komplette Reduktion der teiloxidierten Ru(0001)-Oberfläche

Um weitere Informationen über das Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110) auf Ru(0001) zu erhalten, wurden in der folgenden Experimentenreihe die nach dem Keimbildungs- und Wachstumsexperiment (Abschnitt 5.5) erhaltenen Oxidinseln bei  $T = 600$  K mit Kohlenmonoxid reduziert. Die Reduktion der RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht durch Kohlenmonoxid bei hohen Temperaturen wurde bereits in der Literatur ausführlich untersucht (Abschnitt 4.3).<sup>[114]</sup> Die in der Literatur beschriebenen Reduktionsexperimente wurden allerdings an dickeren Oxidschichten durchgeführt, was im Laufe der Reduktion zu einer dünnen metallischen Ru-Schicht auf der Oxidschicht führte.

Über einen gezielten Abbau der in dieser Arbeit erzeugten „ultradünnen“ Oxidschichten sollten Informationen zum Tiefwachstum der Oxidinseln erhalten werden. Eine weitere Fragestellung stellte die Stabilität der beobachteten Cluster gegenüber CO dar. Eine Reduktion der Cluster würde in diesem Fall Hinweise auf einen oxidischen Charakter der Cluster geben. Die verwendete Reduktionstemperatur wurde mit  $T = 600$  K gewählt, damit ein schneller und vollständiger Reduktionsprozess ermöglicht, aber einen Ausheilprozess der Ru-Oberfläche verhindert wird.

Abbildung 5.6-1 a) zeigt eine STM-Aufnahme der teiloxidierten Ru-Oberfläche nach der Dosierung von 10 L CO bei  $T = 600$  K ( $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar). Während die dünnen Oxidomänen noch deutlich auf der Ru-Oberfläche zu erkennen sind, lassen sich auf deren Oberflächen schon Anzeichen für den einsetzenden Reduktionsprozess finden. Die beginnende Reduktion führt, wie in der Literatur beschreiben (Abschnitt 4.4), zur Ausbildung von Löchern in der Oxidoberfläche (in Abbildung 5.6-1 b) mit A markiert), welche durch den Ausbau von Sauerstoff aus der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Volumenstruktur entstehen. An den Rändern der Löcher und an den „ausgefranst“ Stufenkanten der Oxidschichten lassen sich helle Bereiche erkennen, bei denen es sich laut Literatur um agglomeriertes metallisches Ruthenium aus der Oxidstruktur handelt kann.<sup>[114, 126]</sup>

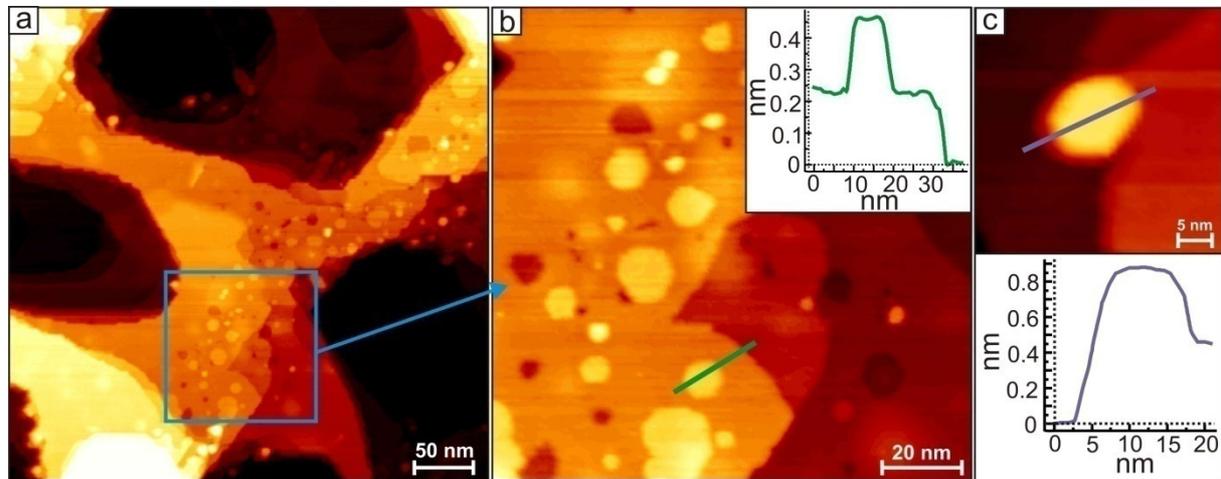
Abbildung 5.6-1 c) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 50 L CO bei  $T = 600$  K. Die zuvor charakteristischen RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen sind nach diesem Reduktionsschritt komplett verschwunden, wobei nun nur noch große Clusterformationen auf der Oberfläche zu finden sind (in Abbildung 5.6-1 d) mit B markiert). Viele Bereiche der Oberfläche zeigen zusätzlich die Ausbildung einer flachen Inselstruktur auf der Substratoberfläche. Ein Höhenprofil über die neu entstandenen Inseln (grüne Linie in d)) zeigt eine Inselhöhe von 0,22 nm, was genau dem Lagenabstand von metallischem Ruthenium entspricht.



**Abbildung 5.6-1:** Erhaltene Probenoberfläche nach der Dosierung von **a)** und **b)** 10 L CO, **c)** und **d)** 50 L CO sowie **e)** und **f)** 100 L CO bei  $T = 600$  K. Die Reduktion mit CO führt beginnend mit einer Lochbildung in den stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidomänen zu der kompletten Zersetzung der dünnen Oxidschicht unter Ausbildung von metallischen Ru-Inseln. Messparameter **a)** und **b)**  $U = 1,2$  V,  $I = 1$  nA, **c)** und **d)** ( $U = 1,1$  V,  $I = 1,0$  nA), **e)** und **f)** ( $U = 1,2$  V,  $I = 1$  nA); **a)**, **c)**, **e)** ( $400$  nm x  $400$  nm) und **b)**, **d)**, **f)** ( $100$  nm x  $100$  nm).

Abbildung 5.6-1 e) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 100 L CO bei  $T = 600$  K. Ein Großteil der nach der Dosierung von 50 L CO neu entstandenen Clusterbereiche ist verschwunden. Abbildung 5.6-1 f) lässt die Vergrößerung eines zurückgebliebenen Inselbereiches erkennen. Verschiedene Höhenprofile über die erzeugten Inseln verdeutlichen, dass ein Großteil der Inseln eine Stufenhöhe von  $2,2 \text{ \AA}$  aufweist, sich aber auch vereinzelt Inseln mit  $4,3 \text{ \AA}$  finden lassen. Ein Höhenabgleich der Inselhöhen mit den umliegenden Terrassen offenbart, dass die Inseln mit den umgebenden Terrassen auf einer Höhe liegen. An vielen Stufenkanten der Oberfläche lassen sich noch Cluster finden, welche ausschließlich an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche sitzen. Abbildung 5.6-3 a) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 200 L CO. Die Ru-Oberfläche ist hier mit einer Vielzahl von Inseln bedeckt, welche nun größtenteils eine hexagonale Struktur aufweisen. Ein Höhenprofil über eine der hexagonalen Inseln lässt eine Höhe von  $4,3 \text{ \AA}$  erkennen, was der Höhe einer Doppelschicht von metallischem Ru entspricht. Auch die in der Oberfläche ersichtlichen Löcher (Abbildung 5.6-3 b) zeigen eine Tiefe von  $2,2 \text{ \AA}$  sowie  $4,4 \text{ \AA}$ . Ein Zoom auf einen der an den

Stufenkanten sitzenden Cluster lässt eine hexagonale Form erkennen. Das Höhenprofil über den Clustern offenbart dabei eine Clusterhöhe von 4,2 Å. Die Bestimmung der Größe der verbliebenen Cluster ergab Breiten von 9 – 13 nm mit einer Clusterhöhe von 0,8 – 2,4 nm.



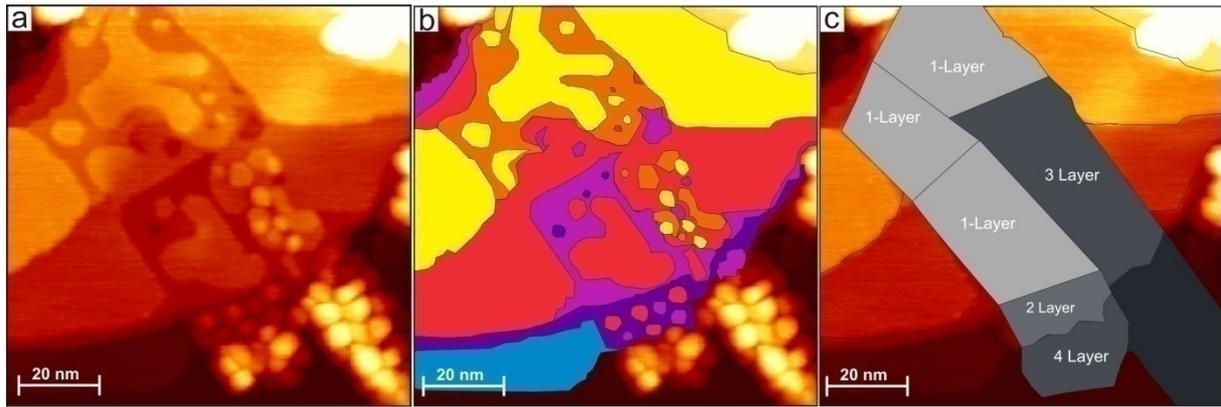
**Abbildung 5.6-2:** Erhaltene Oberfläche nach der Dosierung von 200 L CO bei  $T = 600$  K. Die Dosierung von 200 L CO führt zu der kompletten Reduktion der  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen sowie der oxidischen Cluster, welche unter der Ausbildung von hexagonalen Ru-Inseln auf der Oberfläche verbleiben. a) 400 nm x 400 nm, b) 120 nm x 120 nm (a) und b) ( $U = 1,1$  V,  $I = 1,0$  nA) c) 35 nm x 35 nm ( $U = 1$  V,  $I = 1,0$  nA).

**Diskussion der Messergebnisse:** Das vollständige Verschwinden der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen, infolge der Dosierung von Kohlenmonoxid bei  $T = 600$  K, belegt, dass es möglich ist, die ultradünnen Oxidschichten sowie die durch den Oxidationsprozess entstandenen Cluster komplett zu metallischem Ruthenium zu reduzieren. Die Reduktion der „ultradünnen“ Oxidinseln mit CO führt so, beginnend mit einer Lochbildung in der stöchiometrischen Oxidoberfläche über eine komplette strukturelle Zersetzung zu der Ausbildung von atomar flachen Metallinseln auf der Substratoberfläche, welche mit einer zunehmenden Häufigkeit im Verlauf der fortschreitenden Reduktionsreihe beobachtet werden können. Die nach der Dosierung von 50 L CO beobachteten Clusteransammlungen stellen vermutlich unvollständig reduzierte Oxidüberreste mit unbekannter Zusammensetzung dar, welche bis zu ihrem kompletten Verschwinden bei 200 L CO noch reaktiv bezüglich der reduzierenden Wirkung von CO bleiben. Nach der Dosierung von 100 L CO (5.6-1 e)) lassen sich die Clusteransammlungen nur noch an Stufenkanten der Substratschicht finden, wobei nur Ru-Inseln auf den Terrassen verbleiben. Abbildung 5.6-2 d) zeigt einen Oberflächenbereich mit einer Vielzahl an einstufigen Ru-Inseln, wobei hier für die

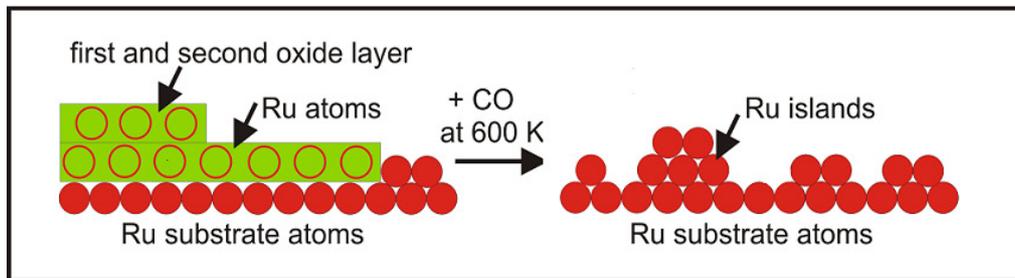
Ausbildung einer vollständigen Metalllage zusätzliches Ruthenium fehlt. Für den Fall der hypothetischen Reduktion einer einlagigen  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht würde das in der Oxidlage enthaltene Ruthenium nicht ausreichen, um die darunter liegende Substratschicht komplett zu bedecken, wobei es hier nur zu einer erneuten Oberflächenbedeckung von 70 % kommen würde. Auch in den STM-Bildern der stärker reduzierten Oberfläche (100 L CO) ist das Fehlen von Ru im reduzierten Terrassenbereichen sichtbar. Abbildung 5.6-1 f) zeigt einen Stufenbereich mit deutlicher Inselbindung. Der zuvor mit einer Oxidomäne überwachsene Bereich wird durch die deutliche Abgrenzung des mit Ru-Inseln bedeckten Bereichs von der glatten Terrassen sichtbar. Abbildung 5.6-3 zeigt eine erneute Abbildung der mit 100 L CO reduzierten Probenoberfläche, wobei hier die Höhen der entstandenen Ru-Inseln farblich markiert wurden (Abbildung 5.6-3 b)). Ein Abgleich der Inselhöhen mit den nicht zuvor mit Oxid bedeckten Ru-Terrassen lässt erkennen, dass viele Inseln die Höhe einer Monolage metallischen Rutheniums besitzen und die Inseln nur  $\approx 70\%$  der zuvor mit Oxid bedeckten Substratoberfläche bedecken, was folgende Schlüsse für das Oxidwachstum zulässt:

- 1) Die Entstehung der einlagigen metallischen Ru-Inseln sowie das Fehlen von etwa 30% des Rutheniums, zur vollständigen Wiederausbildung einer vollen Monolage, deuten auf die vorherige Ausbildung einer einlagigen Oxidschicht hin. Die Reduktion einer zwei- oder mehrlagigen Oxidschicht würde in diesem Fall zu einem Überschuss an metallischem Ruthenium auf der Terrasse sowie zur Ausbildung von zwei- oder mehrlagigen Ru-Inseln führen.
- 2) Das Fehlen von 30 % Ruthenium, wieder in Verbindung mit der Ausbildung von einlagigen Ru-Inseln, zeigt, dass das Oxid die Terrassen nicht überwächst, sondern in das Substrat hineinwächst. Die erste Substratlage wird so in die erste Oxidlage umgewandelt, wobei nur 70 % des umgewandelten Ru-Atome für die Ausbildung der Oxidlagen benötigt werden. Über den Verbleib der restlichen 30 % der zuvor in der ersten Substratlage enthaltenen Ru-Atome kann keine Angabe gemacht werden, obwohl deutlich wird, dass das überschüssige Ruthenium nicht zur Ausbildung einer zweiten Oxidschicht benutzt, sondern abtransportiert wird.

Die Grenzfläche, die Schnittfläche zwischen dem Substrat und der ersten Oxidschicht scheint atomar flach zu sein. Weiter lässt sich vermuten, dass die Interface-Schicht kein Ruthenium enthält, was auch durch eine erhöhte Ru-Menge, nach dem Reduktionsschritt, über die Lagenhöhe der Ru-Inseln deutlich würde, da neben dem Ruthenium aus der ersten Oxidschicht auch das Ruthenium aus der Interface-Schicht in die Größe und die Höhe der resultierenden Ru-Inseln eingehen müsste.



**Abbildung 5.6-3:** a) Ru(0001)-Oberfläche nach der Reduktion mit 100 L CO bei  $T = 600$  K. ( $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ ;  $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Die reduzierten Oxidinseln hinterlassen charakteristische Ru-Inseln auf der Substratoberfläche. b) Teilschematische Abbildung der verschiedenen Terrassen- und Inselhöhen mit Farbkodierung. c) Abgeschätzte Lagenanzahl der früheren Oxidschicht aus den erhaltenen Inselhöhen.



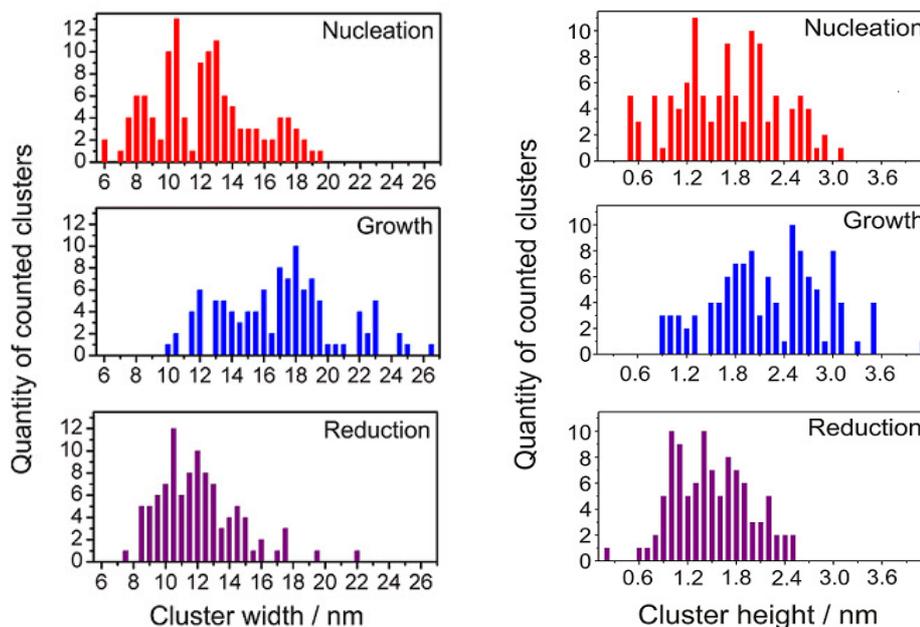
**Abbildung 5.6-4:** Schematische Abbildung der Reduktion einer dünnen  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht mit CO bei  $T = 600$  K. Das Oxid (grüner Balken mit roten Ringen) wächst in die erste Lage der Ruthenium-Substratschicht (rote Kugeln). Die Anzahl der Oxidlagen spiegelt sich nach der Reduktion in der Lagenanzahl der metallischen Ru-Inseln wider.

Die Höhe der Ru-Inseln dient hier als „Fingerabdruck“ der zuvor auf der Oberfläche gewachsenen Oxidschicht. So lässt sich in Abbildung 5.6-3 b) erkennen, dass neben den Bereichen mit einlagigen Metallinseln auch Bereiche mit zwei-, drei- und mehrlagigen Metallinseln existieren, wodurch hier auf eine frühere Oxidhöhe von 2 – 3 und oder noch mehr Lagen rückgeschlossen werden kann. Abbildung 5.6-4 erläutert schematisch die Entstehung der Metallinseln, ausgehend von einer ein- und zweilagigen Oxidstruktur. Die unterste Oxidschicht entsteht zuerst durch die Umwandlung der ersten Substratschicht. Über die Dosierung von Kohlenmonoxid kommt es zur Reduktion der Oxidschichten, und Ruthenium wird aus den Oxidschichten auf dem Substrat als Metallinsel abgeschieden. Die Rutheniumdichte der einlagigen Oxidschicht ist dabei nicht hoch genug, um nach der Reduktion wieder eine geschlossene Substratschicht, auszubilden, wodurch etwa 30 % der Substratoberfläche unbedeckt bleiben. Für den Fall von zweilagigen Oxiden kommt es zur Ausbildung von zweilagigen Metallinseln.

Ein Vergleich der Clustergrößen vor und nach dem Reduktionsprozess (Abbildung 5.6-5) lässt einen Rückgang der mittleren Clusterbreite von  $18 \pm 3$  nm auf  $11 \pm 3$  nm erkennen, was einem Rückgang der mittleren Clusterbreite von  $\approx 36\%$  entspricht. Begleitend kommt es auch zu einer Höhenabnahme von  $2 \pm 0,4$  nm auf  $1,2 \pm 0,4$  nm. Abbildung 5.6-5 verdeutlicht die Größenveränderung der aufgefundenen Cluster nach der Keimbildungsphase (Abschnitt 5.5) (rot), dem Wachstumsschritt (Abschnitt 5.5) (blau) sowie der Reduktion mit 200 L CO bei  $T = 600$  K (violett). Es zeigt sich deutlich, dass die Cluster in ihrer Breite und Höhe zuerst während des Wachstumsschrittes an Größe zunehmen und danach wieder infolge des Reduktionsschrittes zusammenschrumpfen.

Nach der Reduktion liegen Clustergrößen knapp unterhalb der Größen wie nach der Keimbildung bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar bei  $T = 680$  K.

Während nach den Dosierungsschritten von 10 L, 50 L und 100 L CO keine deutliche Veränderung der Clusterform auffällt, wird diese nach der Dosierung von 200 L CO bei  $T = 600$  K besonders deutlich, da viele der sichtbaren Cluster nun eine hexagonale Form zeigen. Die strukturelle Änderung der untersuchten Cluster in hexagonale Ru-Inseln sowie die starke Volumenreduzierung um 30 % sprechen für einen oxidischen Charakter der gefundenen Cluster. Die Dosierung von CO bei  $T = 600$  K führt so zu der kompletten Reduktion der Cluster und Oxidinseln zu metallischem Ruthenium.



**Abbildung 5.6-5.:** Statistische Verteilung der Clusterbreiten und Clusterhöhe nach der Keimbildungsphase bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K (rot), nach dem Wachstumsschritt bei  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 680$  K (blau) und nach der Reduktion mit 200 L CO bei  $T = 600$  K (violett).

## 5.7 Zusammenfassung der Messergebnisse und Schlussfolgerungen

Um die Oxidation von Ru(0001) auf einem großen Maßstab abzubilden, wurde die Sauerstoffaufnahme, infolge der Dosierung von Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar) bei  $T = 680$  K, mit XPS untersucht. Die erhaltene Sauerstoffaufnahmekurve gibt dabei die Entwicklung des O 1s-Signals gegen die Präparationszeit wieder.

Die Kurve zeigt direkt zu Beginn einen schnellen Anstieg des O 1s-Signals, welches nach einer Dosierzeit von  $t \approx 700$  s in eine erste Sättigung übergeht. Der direkte Anstieg sowie die erste Sättigung konnten im Laufe dieser Arbeit über LEEM-, LEED-, HP-XPS-<sup>[147]</sup> und STM-Messungen mit der Ausbildung einer chemisorbierten ML Sauerstoff ((1x1)O-Phase) erklärt werden. Der ersten Sättigung folgt ein langsamer, aber stetiger Anstieg der Sauerstoffkonzentration, worauf nach  $t = 2500$  s ein erneuter drastischer Anstieg des O 1s-Signales erkennbar ist und das O 1s-Signal bei  $t = 4200$  s in eine zweite Sättigung übergeht. Einen ähnlichen Verlauf der Messkurve konnte auch von He et al. und Goritzka et al. über in situ-SXRD-Messungen beobachtet werden.<sup>[111, 145]</sup> Parallel zur Sauerstoffaufnahmekurve aufgenommene STM-Bilder zeigen direkt, noch vor der vollen Ausbildung der (1x1)O-Phase (Ende des ersten Anstiegs), die Ausbildung von Clustern und RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln, welche ausschließlich an Stufenbündeln der Ru(0001)-Oberfläche gebildet werden. Im weiteren Verlauf der Sauerstoffdosierung lassen die STM-Aufnahmen ein deutliches Wachstum der gebildeten Oxidomänen erkennen, ohne dass es zu einem signifikanten Anstieg des O 1s-Signals kommt. Der zweite Signalanstieg gibt dementsprechend also nicht den Beginn der eigentlichen Oxidation wieder. Vielmehr kann hier die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der gerade Verlauf vor dem zweiten Anstieg, eine Induktionszeit darstellt, bis mit dem zweiten Anstieg im O 1s-Signal die Oberflächenoxidation erst sichtbar wird. Nach dem zweiten Signalanstieg läuft das Signal in eine Sättigung und mit STM ist nur noch eine geschlossene Oxidschicht zu sehen.

Einen zweiten Blickwinkel auf den Ablauf der initialen Oxidbildung lieferte deren Abbildung mittels LEEM. Hierbei konnte bei  $T = 680$  K und  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar, in situ die Entstehung von RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln beobachtet werden, wobei die Bildung der Inseln analog zu den STM-Messungen eindeutig nur an Stufenkanten erfolgte. Die Bildung einer großen Anzahl von Oxidinseln erfolgte an vielen Stellen des beobachteten Oberflächenbereiches fast simultan, wonach die Oxidinseln nach wenigen Minuten fast den gesamten beobachteten Bereich bedeckten. Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass der zweite Anstieg des Sauerstoffsignals (bzw. des RuO<sub>2</sub>(110)-Signals in den SXRD-Messungen von He et al. und

Goritzka et al. aus dem parallelen und schnellen Wachstum von Oxidinseln entsteht, wodurch die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht aufgrund der in alle Richtungen wachsenden Oxidfront selbst stark beschleunigt wird. Diese Beschleunigung der Oberflächenbedeckung ist mit dem in der Literatur beschriebenen Begriff des autokatalytischen Wachstums der Oxidschicht gleichzusetzen.<sup>[102]</sup>

Die bei  $T = 680$  K durchgeführten LEEM-Experimente zeigten, dass bei dieser Proben temperatur  $\text{RuO}_2(110)$  in zwei unterschiedlichen Phasen auf der Oberfläche aufwächst. Eine  $\text{RuO}_2(110)$ -Phase wächst hierbei um  $15^\circ$  gedreht zu der aus der Literatur bekannten epitaktischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Phase, als zweite Phase auf der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche auf. Die Ausbildung der gedrehten Oxidphase ist allerdings stark von der angelegten Proben temperatur abhängig, wobei bei einer kleineren Temperatur von  $T = 600$  K hauptsächlich die epitaktische, nicht gedrehte Oxidphase an den Stufenkanten der Oxidoberfläche gebildet wird. Bei  $T = 680$  K erfolgt die Ausbildung der epitaktischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Phase nur an den Phasengrenzen zur gedrehten Oxidphase, die zuerst auf der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche aufwächst. Über  $\mu$ -LEED-Aufnahmen der einzelnen bei  $T = 600$  K und  $T = 680$  K entstandenen Oxidinseln konnte weiter gezeigt werden, dass die Oxidinseln sehr dünn (2-3 ML) auf der Oberfläche aufwachsen, was bereits anhand der STM-Bilder aus Abschnitt 5.3.1 vermutet werden konnte. Die Bestimmung der Einheitszellen beider Oxidphasen durch die erhaltenen  $\mu$ -LEED-Aufnahmen verdeutlicht, dass die Oxidphasen mit einer Einheitszelle von  $6,4 \text{ \AA} \times 3,1 \text{ \AA}$  auf der Substratoberfläche aufwachsen, was mit dem über STM in Abschnitt 5.4.1 und 5.4.3 gefundenen  $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihenabstand von  $7,2 \text{ \AA}$  im Widerspruch steht.

Ein Abgleich mit der Literatur lässt allerdings auch in verschiedenen anderen STM-Arbeiten Reihenabstände von  $7,2 \text{ \AA}$  und  $7,6 \text{ \AA}$  finden.<sup>[150, 151]</sup>

Vergleichsmessungen, die im Rahmen dieser Arbeit bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar durchgeführt wurden, offenbarten einen  $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihenabstand von  $6,5 \text{ \AA}$ , welcher sich wieder stark dem bekannten Literaturwert von  $6,4 \text{ \AA} \times 3,1 \text{ \AA}$  annähert und zu der Vermutung führt, dass der hier mit STM für dünne Oxidschichten beobachtete Reihenabstand die Realität nicht exakt wiedergibt. Es bleibt allerdings die Frage offen, welche Effekte zu der beobachteten Reihenaufweitung führen, wobei auch eine Veränderung der elektronischen Struktur, bedingt durch die geringe Dicke der Oxiddicke, nicht ausgeschlossen werden kann.

Um von den Experimenten auf der Mesoskala auch den initialen Oxidationsprozess auf atomarer Ebene beschreiben zu können, wurde die beginnende Oxidation bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar (Abschnitt 5.4.1),  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar (Abschnitt 5.4.2) und  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar (Abschnitt 5.4.3) mittels STM und SEM bei  $T = 680$  K untersucht. Ein

erster Vergleich der erhaltenen Oxidbedeckungen zeigte, dass eine Abnahme des Präparationsdruckes von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar zu einer starken Verringerung der Anzahl an Oxidinseln führt, was mit einer geringen Keimbildungsrate in Verbindung gebracht werden kann. Die bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar vereinzelt gefundenen Oxidinseln verdeutlichen, dass auch bei Drücken unterhalb des kritischen Drucks von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar die Ausbildung von  $\text{RuO}_2(110)$  und folglich die Oxidation der Ru-Oberfläche möglich ist. Im Falle der weiteren Reduktion des Sauerstoffdruckes auf  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar konnten allerdings auch nach einigen Stunden Präparationszeit keine Oxide mit STM gefunden werden, wobei hier zu erwähnen ist, dass STM eine lokale Messmethode darstellt und weit verstreute Oxidbereiche schnell „übersehen“ werden können. Für den beobachteten starken Rückgang der Oxidbildung bei der Druckerniedrigung von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar bedeutet dies allerdings, dass der angelegte Präparationsdruck einen starken Einfluss auf die Keimbildungsrate der Oxidomänen sowie deren Wachstumsgeschwindigkeit nach der Keimbildungsphase hat.

Eine analoge Aussage über die Abhängigkeit der Oxidbildungsgeschwindigkeit vom angelegten Präparationsdruck konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit über in situ-SXRD-Messungen von Goritzka et al. bestätigt werden.<sup>[145]</sup> Speziell konnte dabei gezeigt werden, dass sich die Länge der Keimbildungsphase (Induktionsphase) bei einer Druckererniedrigung von  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar von wenigen Minuten auf mehrere Stunden verlängert, was in der Literatur fälschlicherweise zu der Aussage führte, dass eine Oberflächenoxidation unterhalb des kritischen Druckes nicht möglich sei. Im Umkehrschluss zeigt die Erhöhung des Präparationsdruckes eine starke Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit, was auch über STM-Messungen (Abschnitt 5.4.3) bestätigt werden konnte.

Für alle Druckbereiche von  $p(\text{O}_2) = (1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5})$  mbar konnten mit STM auf der Substratoberfläche Cluster gefunden werden, die ausschließlich nur an Doppel- oder Multistufenkanten der Ru-Oberfläche gebildet wurden. Ein Blick auf die genaue Position der Cluster zeigte dabei, dass die Cluster besonders häufig an Doppel- oder Mehrfachstufen und an Schnittstelle zwischen Stufenkanten aufwachsen. In keinem Experiment konnten Cluster auf den Terrassen der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche oder an isolierten Einfachstufen gefunden werden. Die STM-Aufnahmen lassen auf der mit  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K präparierten Oberfläche (Abschnitt 5.4.1), zwei besondere Arten von Clustern erkennen:

- 1) Abbildung 5.4.1-3 b) zeigt einen runden Cluster, der leicht versetzt von der Stufenkante auf der Ru-Terrasse sitzt. Die Terrasse um den Cluster weist eine

Vertiefung auf, die mit  $2,1 \text{ \AA}$  genau der Höhe einer Lage von metallischem Ruthenium entspricht (Höhenprofil in Abbildung 5.4.1-3 c).

- 2) Abbildung 5.4.1-3.c) lässt einen länglichen Cluster erkennen, der an einer Dreifachstufe sitzt. Ein Vergleich mit Abbildung 5.4.1-3 a) zeigt, dass sich auf der Probenoberfläche weitere dieser länglichen Cluster finden lassen, welche eine Ausrichtung entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Ru(0001)-Oberfläche zeigen und dabei um  $120^\circ$  zueinander verdreht aufwachsen, wie es auch für die drei Rotationsdomänen von RuO<sub>2</sub>(110) bekannt ist.

Der in Punkt 1) beschriebene Abbau der Stufenkante, mit der vermeintlichen Verschiebung des runden Cluster auf die Terrasse, lässt folgende Schlussfolgerung zu. Durch die Dosierung von Sauerstoff kommt es zu einem Abbau der Stufenkanten unter der Ausbildung einer mobilen Ru-O-Spezies, welche bei  $T = 680 \text{ K}$  die Stufenkanten entlang diffundiert. Ru-Atome sind bei diesen Temperaturen nicht mobil, was auch durch Heizexperimente (diskutiert in Kapitel 5) gezeigt werden kann. Der Ausbau und die Mobilisierung des Stufenmaterials kann deswegen nur über die Einwirkung des Sauerstoffs erklärt werden.

Die Ru-O-Spezies agglomerieren in einem nächsten Schritt zu den auf der Oberfläche gefundenen Clustern. Der in Abbildung 5.4.1-3 b) abgebildete Cluster wächst in die Terrasse hinein, da aufgrund der Wanderung der Stufenkante in die Terrasse die Anlagerung der Ru-O-Spezies nur von der Rückseite des Clusters erfolgen kann. Ein sichtbarer Abtrag der Stufenkanten konnte im Falle der Dosierung von molekularem Sauerstoff allerdings nur selten beobachtet werden. Der hier nur schwach beobachtete Abbau des Stufenmaterials und der Wiederanlagerung des Materials in den Clustern offenbart, dass in diesem Fall von einer Korrosion der Ru-Oberfläche gesprochen werden kann. Die in Abschnitt 5.6 durchgeführte vollständige Reduktion von isolierten Clustern, durch die Dosierung von CO bei  $T = 600 \text{ K}$ , zu hexagonalen Ru-Inseln zeigt, dass die Cluster oxidischer Natur sind und so eine Agglomeration der Ru-O-Spezies mit unbekannter Zusammensetzung darstellen.

Ein weiteres Indiz für die oxidische Natur der Cluster liefern die in Punkt 2) beschriebenen länglichen Cluster, die eine deutliche strukturelle Beziehung zu der Ru(0001)-Oberfläche aufweisen, wie es auch für die drei Rotationsdomänen von RuO<sub>2</sub>(110) bekannt ist. Andere STM-Bilder (Abbildung 5.4.1-4) lassen direkt das Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen aus einem Cluster erkennen. Die in Abbildung 5.4.1-3 c) gezeigten länglichen Cluster stellen so den Beginn der Oxidation dar, wobei als Startpunkt für die Oberflächenoxidation das Wachstum der stöchiometrischen Oxiddomänen aus einem Cluster anzusehen ist und der initiale Oxidationsprozess somit einen heterogenen Keimbildungs- und Wachstumsprozess

darstellt. Die Keimbildung erfolgt hierbei über die Bildung von oxidischen Clustern, woraus in einem zweiten Schritt die stöchiometrischen Oxidinseln wachsen.

Die in Abschnitt 5.5 beschriebene experimentelle Trennung des Keimbildungs- und Wachstumsschritts bestätigt diese Aussage, wobei hier weiter gezeigt werden kann, dass das Wachstum der nach dem Keimbildungsschritt vorhandenen Oxidomänen auch bei Drücken stark unterhalb des kritischen Druckes ( $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar) ablaufen kann. Der höhere Druck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar wird dabei nur benötigt, um einen kritischen Keim zu erzeugen. Neben dem Wachstum der Oxidomänen bei  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar konnte auch das fortlaufende Wachstum der bereits bestehenden Cluster beobachtet werden.

Das weitere Wachstum der Cluster zeigt, dass der Keimbildungsprozess auch bei kleinen Drücken aktiv bleibt, also die Ru-O-Spezies von den Stufenkanten abgetragen werden, wobei es bei  $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar als Startdruck allerdings zu keinem merklichen Oxidwachstum kommt. Inwieweit der Präparationsdruck eine Rolle bei der Stabilisierung der Cluster spielt, bleibt allerdings vorerst unklar. Es kann hier davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei der Clusterbildung um einen dynamischen Prozess zwischen Clusterbildung und Clusterzerfall handelt. Bei einem Blick auf die Clustergrößen fällt auf, dass ein Clusterdurchmesser von 6 nm die kleinste Clustergröße darstellt, die bei den Oxidationsexperimenten bei  $T = 680$  K erhalten werden konnte. Die kritische Clustergröße liegt dabei unter 6 nm, da nach dem Erreichen der kritischen Größe von einem schnellem Wachstum der Cluster erfolgen ausgegangen werden muss.

Im Bezug auf die Bildung der Oxidinseln konnte in diesem Kapitel durch STM-, LEEM- und SEM-Experimente gezeigt werden, dass das Oxidwachstum an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche startet. In Bereichen mit einer hohen Anzahl an Stufenkanten (Stufenbündel) kommt es zu einer hohen Anzahl von Cluster- und Oxidinseln. Eine analoge Aussage konnte auch von Flege et al.<sup>[117, 118]</sup> für die Oxidation von Ru(0001) mit  $\text{NO}_2$  als Sauerstoffquelle getroffen werden, wobei allerdings keine Aussagen über eine parallel ablaufende Korrosion der Stufenkanten sowie der Clusterbildung gemacht werden konnten. Unter Berücksichtigung der Hypothese, dass zu Beginn der initialen Oxidation eine mobile Ru-O-Spezies an den Stufenkanten gebildet wird, kommt es folglich in Bereichen mit vielen Stufenkanten zu einer erhöhten Bildung der Ru-O-Spezies und oxidischen Clustern, was auch die Möglichkeit zur Ausbildung von  $\text{RuO}_2$ -Inseln in den Stufenbündeln deutlich erhöht.

Über die Dosierung von CO bei  $T = 600$  K konnte dargelegt werden, dass es möglich ist, die in dieser Arbeit erzeugten „ultradünnen“ Oxidinseln komplett zu reduzieren. Die in der Oxidschicht sich befindlichen Ru-Atome scheiden sich dabei als metallische Ru-Inseln auf

der Substratoberfläche ab. Über einen Abgleich der Höhen der entstandenen Ru-Inseln, mit den umliegenden, zuvor nicht oxidierten Terrassen, konnte gezeigt werden, dass, im Laufe des Oxidwachstums, die erste Substratlage in die erste Oxidschicht umgewandelt wird. Mithilfe dieser Information wird nun erstmals eine vorsichtige Abschätzung des Tiefenwachstums von RuO<sub>2</sub>(110) auf Ru(0001) möglich. Das Ausmessen der Höhen verschiedener Oxidinseln mit einer Vielzahl von Höhenprofilen (Abbildung 4.4.1.2) offenbarte hierbei eine erste Lagenhöhe von 5,3 Å, worauf weitere Lagenhöhen von  $\approx 8$  Å und  $\approx 11$  Å erhalten werden konnten. Der strukturelle Aufbau der ersten Oxidlage bleibt unklar.

Der in dieser Arbeit beschriebene heterogene Keimbildungs- und Wachstumsprozess eröffnet für das Verständnis der initialen Oxidation auf molekularer Ebene eine Reihe von Fragen, die im folgenden Abschnitt zusammen gestellt werden:

- 1) Eine offene Fragestellung bezieht sich auf die chemische Identität der mobilen Ru-O-Spezies sowie der oxidischen Cluster. Ein Ansatzpunkt könnte in diesem Fall die direkte Zuordnung der mobilen Spezies sowie der Cluster zu RuO<sub>2</sub> sein, wobei RuO<sub>2</sub>, wie aus der Literatur bekannt, bei den hier beschriebenen Temperaturen die einzige stabile Oxidform auf der Oberfläche bildet.<sup>[6]</sup>

Ein weiteres Indiz für eine RuO<sub>2</sub>-Struktur der Cluster liefert ein Vergleich mit der Elektrooxidation von Ru(0001). Über RHEED-Experimente konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Oxidation von Ru(0001) zur Ausbildung von dreidimensionalen Domänen führt, welche in (100)-Orientierung auf der Oberfläche aufwachsen<sup>[153]</sup> Weiter konnte über EC-STM-Experimente verdeutlicht werden, dass die Elektrooxidation mit der Ausbildung von Clustern an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche beginnt.<sup>[116]</sup>

- 2) Ein weiterer offener Punkt befasst sich mit der strukturellen Verknüpfung der Cluster zur Substratoberfläche sowie mit dem Wachstum der stöchiometrischen Oxiddomänen aus dem oxidischen Cluster, wobei hier wieder verschiedene Ansätze unterschieden werden können:
  - a) Der oxidische Cluster besteht aus RuO<sub>2</sub> in (110)-Orientierung, wobei die Orientierung im Laufe des folgenden Oxidwachstums beibehalten wird. Der Cluster wächst so im Laufe der Oxidation in die Oberfläche hinein.
  - b) Der oxidische Cluster besteht aus einer unbekanntem amorphen oder kristallinen Oxidstruktur mit unbekannter Orientierung. Das Wachstum der stöchiometrischen

RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen beginnt an der Phasengrenze zwischen Cluster und Substratphase, wobei der Cluster die Stufenkante für die weitere Oxidation „öffnet“. Trotz der hohen Clusterbildung, die nach der Präparation bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K ( $t = 15$  Minuten) auf der Oberfläche anzutreffen ist, weisen viele Cluster nicht die Ausbildung von RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln auf. Ein möglicher Grund hierfür könnte die fehlende Verbindung der Cluster zu der Substratoberfläche darstellen, sodass kein Einbau von Sauerstoff in das Substratgitter möglich wird.

- 3) Eine andere wichtige Fragestellung befasst sich mit der Kinetik der Entstehung der mobilen Ru-O-Spezies. Die Ablösung von Ruthenium von den Stufenkanten stellt hierbei, als erster Schritt der initialen Oxidation, einen Schlüsselprozess dar, welcher entweder über den Ausbau von Ruthenium aus dem Metallverband oder die Anreicherung von Sauerstoff an den Stufenkanten aktiviert wird. Für die Anreicherung von Sauerstoff an den Stufenkanten muss dieser allerdings erst dissoziativ auf der Ru-Oberfläche adsorbieren.

Oberflächeneffekte, die auf eine Anreicherung von Sauerstoff in den obersten Lagen der Ru-Oberfläche hindeuten, wie eine deutliche Aufweitung von Stufenkanten, konnten nicht beobachtet werden, was den Einfluss von Subsurface-Sauerstoff als eine Vorläuferphase für die Oxidbildung ausschließt.

## 6 Initiale Oxidation von Ru(0001) mit atomarem Sauerstoff

---

### 6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die initiale Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche mit atomarem Sauerstoff als Oxidationsmittel beschrieben. Im Gegensatz zu molekularem Sauerstoff bringt atomarer Sauerstoff den Vorteil mit sich, dass dieser ohne die kinetische Hürde der Dissoziation direkt atomar auf der Ru(0001)-Oberfläche adsorbieren kann. Durch das Ausschalten dieses kinetischen „Flaschenhalses“ wird die initiale Oxidation einzig von der Kinetik des Ru-Angebots bestimmt, was neue Einblicke und Erkenntnisse zur Rolle des Ru-Substrats während der initialen Oxidation eröffnet.

In dieser Arbeit wurde die initiale Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche mit atomarem Sauerstoff über einen weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) bis  $T = 800$  K mit STM untersucht, wobei im folgenden Kapitel gezeigt wird, dass die oxidierende Wirkung des atomaren Sauerstoffs auf die Probenoberfläche stark von der gewählten Probertemperatur abhängt.

Der atomare Sauerstoff lässt schon bei Raumtemperatur eine stark korrosive Wirkung auf die Probenoberfläche erkennen, die zu der Ausbildung von oxidischen Clustern an den Stufenkanten und auf den Terrassen der Ru-Oberfläche führt. Mit höheren Präparationstemperaturen erfolgt ein starker Abbau der Stufenkanten. Der beobachtete Abbau der Stufenkanten gibt deutliche Hinweise auf die Existenz einer bereits bei Raumtemperatur mobilen Ru-O-Spezies, die nach ihrer Entstehung über die Oberfläche diffundiert und zu den beobachteten oxidischen Clustern agglomeriert.

Die Ausbildung der oxidischen Cluster bei Raumtemperatur verdeutlicht dabei, dass der Abbau von Ru-Atomen aus den Stufenkanten nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der initialen Oxidation von Ru(0001) darstellt.

Durch Kombination von TDS-, XPS- und STM-Experimenten konnte weiter gezeigt werden, dass es ab  $T \approx 700$  K zu einer thermischen Zersetzung der Cluster kommt, wodurch der oxidische Charakter der beobachteten Cluster bestätigt wird.

Während bei Temperaturen unterhalb  $T = 600$  K die Korrosion und die damit einhergehende Clusterbildung die Oberflächenoxidation dominiert, lässt sich bei  $T = 700$  K ein deutliches Wachstum von RuO<sub>2</sub>-Domänen auf der Ru-Oberfläche finden. Das Aufwuchsverhalten der beobachteten RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen unterscheidet sich deutlich von dem bereits in Kapitel 5

diskutierten Wachstums mit molekularem Sauerstoff bei  $T = 680$  K, da die Oxidinseln hier schon zu Beginn der Oxidation mit einer direkten Facettierung auf der Oberfläche aufwachsen. In den folgenden Abschnitten wird der atomare Sauerstoff mit dem Symbol  $O'$  gekennzeichnet.

## 6.2 Probenpräparation

Der verwendete Ru(0001)-Kristall wurde vor jedem Experiment durch einen Sputterprozess mit Argon-Ionen gereinigt ( $t = 20$  Minuten bei  $T \approx 300$  K,  $p(\text{Ar}^+) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar), sodass jede Präparation von einer sauberen<sup>19</sup> Ru-Oberfläche erfolgte. Danach wurde die Probenoberfläche  $t = 40$  min bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar auf  $T = 980$  K gehalten. Der lange Heizschritt bei  $T = 980$  K musste erfolgen, um die aufgeraute Probenoberfläche nach dem Sputterprozess wieder zu glätten. STM-Experimente zeigten dabei im Vorfeld, dass ein einfaches Hochheizen des Ru(0001)-Kristalls bei einer maximalen Probertemperatur von  $T = 980$  K nicht ausreicht, um eine glatte<sup>20</sup> Probenoberfläche zu erzeugen. Die parallele Dosierung von Sauerstoff „Röstprozesses“ diente dazu, den aus dem Ru-Bulkmaterial segregierten Kohlenstoff oxidativ zu entfernen. Nach dem Reinigungsprozess wurde der kalte Ru-Kristall vor den thermischen Cracker gefahren und die gewünschte Probertemperatur eingestellt. Als Sauerstoffhintergrunddruck wurde für jedes Experiment ein Druck von  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar verwendet.

## 6.3 Dosierung von 10 L $O'$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Um einen Überblick über die oxidative Wirkung des atomaren Sauerstoffs auf die Ru(0001)-Oberfläche zu erhalten, wurde in einer ersten Experimentalreihe 10 L atomarer Sauerstoffs ( $O'$ ) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) bis  $T = 800$  K angeboten und die resultierende Oberfläche mit STM untersucht.

In den STM-Abbildungen 6.3-1 und 6.3-2 sind die so erhaltenen Oberflächen für Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) bis  $T = 550$  K und  $T = 650$  K bis  $T = 800$  K dargestellt. Abbildung 6.3-1 a) zeigt eine „saubere“ Ru(0001)-Oberfläche nach dem Reinigungsprozess.

---

<sup>19</sup> Bei der „sauberen“ Oberflächen handelt es sich um eine Oberfläche, von der durch den Sputterprozess mit Ar-Ionen Fremdatome wie Kohlenstoffatome entfernt wurde. Eine Neudeckung der Ru-Oberfläche durch Sauerstoffatome ließ sich aber aufgrund des dem Sputterprozess folgenden Röstprozesses nicht verhindern, womit die „saubere“ Oberfläche eine mit einer chemisorbierten Sauerstoffphase bedeckte Oberfläche darstellt.

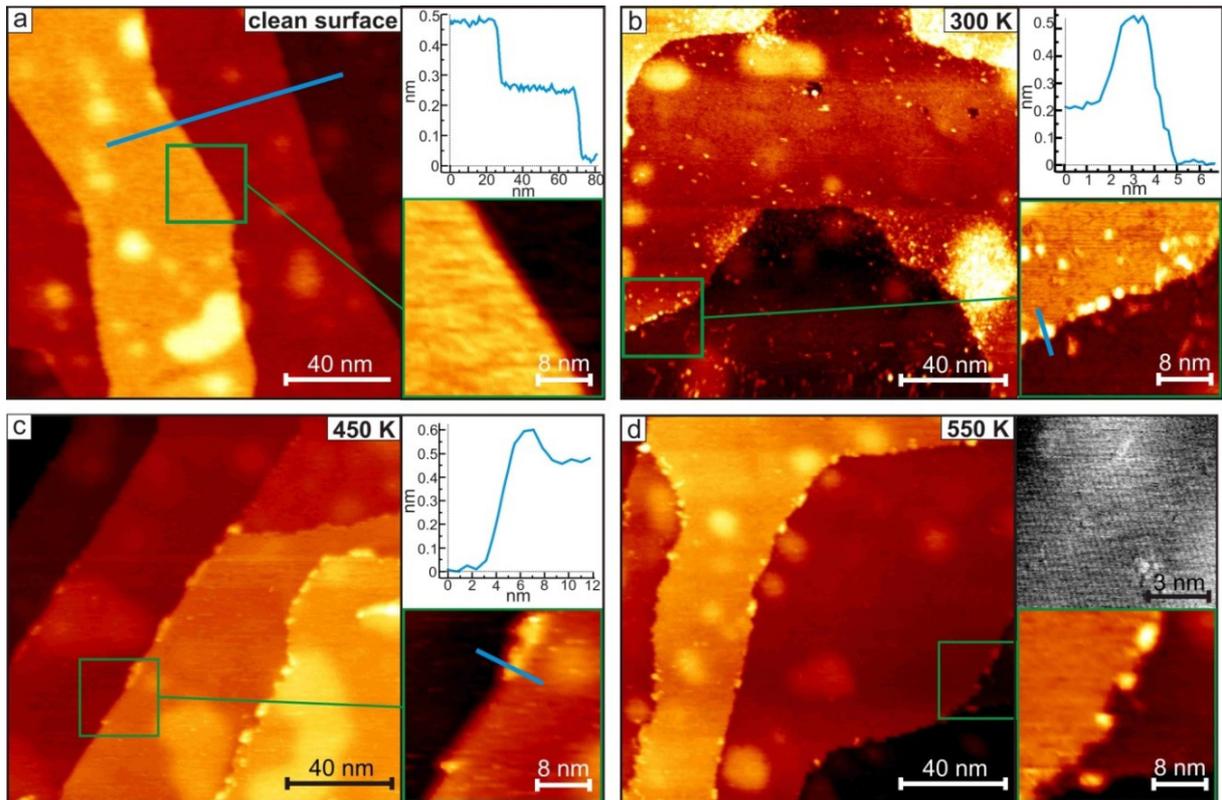
<sup>20</sup> Eine „glatte“ Oberfläche stellt eine Ru-Oberfläche mit geringen Höhendifferenzen zwischen verschiedenen Oberflächenbereichen dar.

Die Oberfläche ist hier mit einem Gemisch aus einer (2x2)O- und (2x1)O-Phase bedeckt (nicht gezeigt), und es lassen sich einige Argonblasen erkennen. Abbildung 6.3-1 b) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 10 L O' bei Raumtemperatur. Die Stufenkanten wirken leicht aufgeraut. Vereinzelt können kleine Cluster an den Stufenkanten und auf den Terrassen gefunden werden. Ein Höhenprofil über einen an einer Einfachstufenkante gelegenen Cluster zeigt eine Höhe von 3 Å mit einer Breite von 3 nm. Die Ru-Oberfläche ist nun mit einer Mischung aus einer (2x1)O- und (2x2)3O-Phase bedeckt.

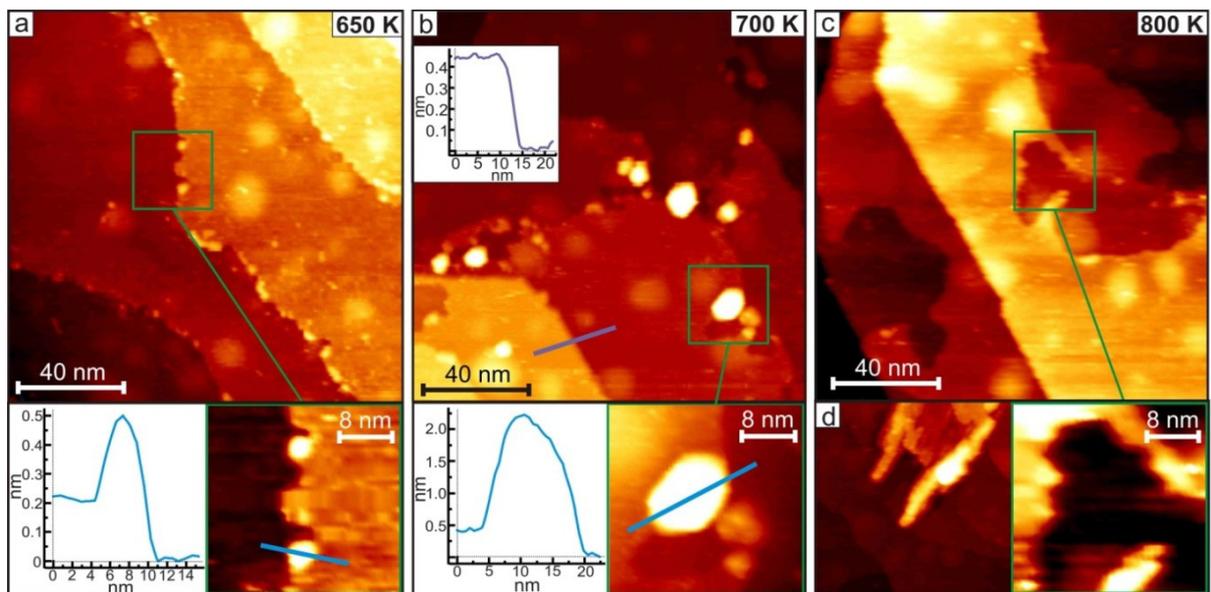
Mit der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 450$  K (Abbildung 6.3-1 c)) kommt es auf der Probenoberfläche zu einer Zunahme der Clusterpopulation, wobei sich nun auf den Terrassen keine Cluster mehr finden lassen. Viele der Stufenkanten sind deutlich aufgeraut und mit Clustern dekoriert, während anderen Stufenkanten noch glatt verlaufen und eine wesentlich geringere Clusterbesetzung zeigen. Durch Bestimmung der Höhen der unterschiedlichen Stufenkanten konnte gezeigt werden, dass die Aufrauung und die bevorzugte Clusterbildung hier hauptsächlich an Einfachstufen ablaufen. Bei den glatten und größtenteils clusterfreien Stufenkanten handelt es sich um Doppelstufen.

Die vergrößerte STM-Aufnahme in Abbildung 6.3-1 c) lässt einzelne Cluster erkennen, die mit einer Höhe von 1,1 Å und einer Breite von 4 nm (über die Stufenkante gemessen) an einer Doppelstufe sitzen. Obwohl die Clusterbildung an den Stufenkanten deutlich zu erkennen ist, verbleiben diese sichtbar glatt.

Abbildung 6.3-1 d) zeigt die resultierende Oberfläche nach der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 550$  K. Die Terrassen der Oberfläche sind nun mit einer (1x1)O-Phase bedeckt (obere Vergrößerung in d, grau). Analog zum Vorgängerexperiment bei  $T = 450$  K kann wieder die Entstehung von Clustern an den stark aufgerauten Stufenkanten gefunden werden. Die vergrößerte STM-Aufnahme in Abbildung 6.3-1 d) lässt sogar einen beginnenden Abbau der Stufenkanten erahnen. Während die Cluster hier auf ihrer Position an den Stufenkanten verbleiben, wird das Stufenmaterial zwischen ihnen abgetragen. In Abbildung 6.3.2 a) ist die resultierende Oberfläche nach der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 650$  K dargestellt. Neben einer zunehmenden Clusteranzahl und einem wesentlich ausgeprägteren Stufenabbau (vergrößerte STM-Aufnahme in a)) können wieder Cluster mit einer Höhe von 3 Å und einer Breite von 5 nm gefunden werden. Eine sichtbare Zunahme der Clusterbreite zu den Präparationen bei  $T = 450$  K und  $T = 550$  K ist nicht zu beobachten. Mit der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 700$  K (Abbildung 6.3-2 b)) können wesentlich größere Cluster auf der Ru-Oberfläche gefunden werden. Entsprechend dem gestiegenen Größenwachstum der Cluster ist auch eine deutliche Steigerung des Abbaus der Stufenkanten zu erkennen, wobei nun große



**Abbildung 6.3-1:** STM-Abbildungen der **a)** sauberen Ru(0001)-Oberfläche ( $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ) sowie der erhaltenen Ru-Oberflächen nach der Dosierung von  $10 \text{ L O}'$  bei **b)** Raumtemperatur ( $T \approx 300 \text{ K}$ ;  $U = 0,8 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), **c)**  $T = 450 \text{ K}$  ( $U = 1,1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ) und **d)**  $T = 550 \text{ K}$  ( $U = 1,0 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Alle großen Abbildungen zeigen einen Oberflächenbereich von  $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ . Die Vergrößerungen in **a)** und **c)** zeigen einen Oberflächenbereich von  $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ . Die Vergrößerung in **d)** lässt eine  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase erkennen ( $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $U = 0,5 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ).



**Abbildung 6.3-2:** STM-Abbildungen der Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von  $10 \text{ L O}'$  bei **a)**  $T = 650 \text{ K}$ , **b)**  $T = 700 \text{ K}$  und **c)**  $T = 800 \text{ K}$ . Die großen Abbildungen zeigen einen Oberflächenbereich von  $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$  ( $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Die Vergrößerungen zeigen einen Oberflächenbereich von  $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ . **d)** Wachstum einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln bei  $T = 800 \text{ K}$  ( $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ ).

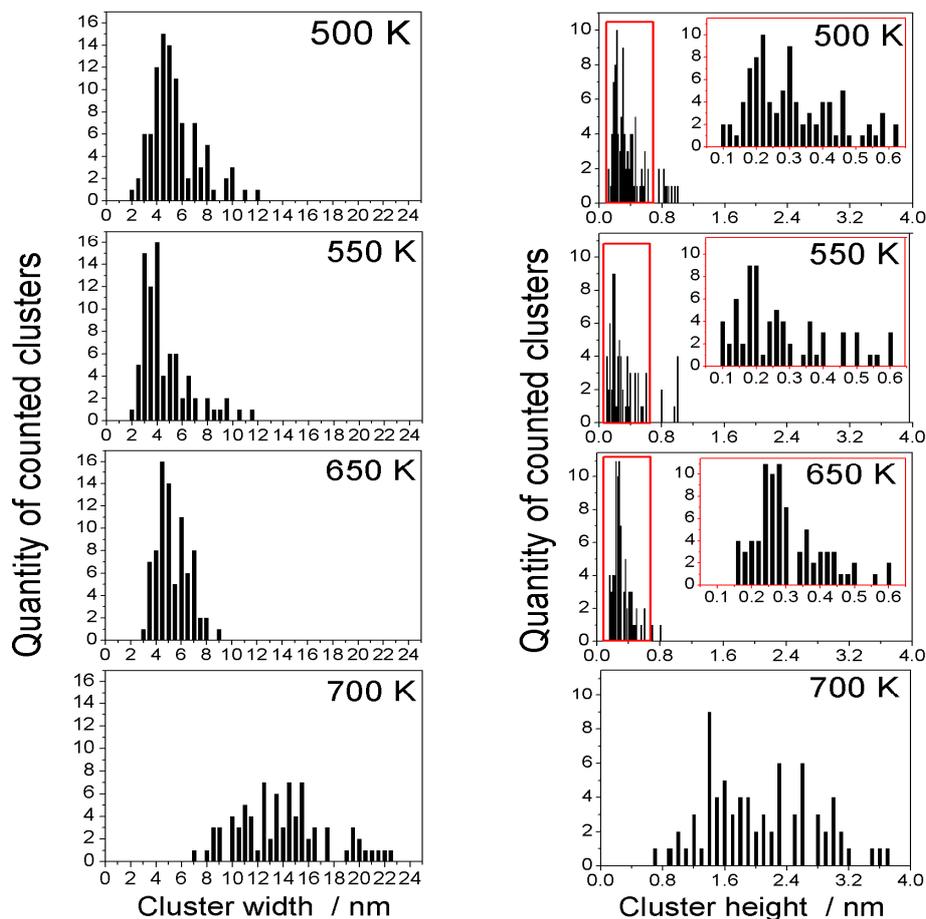
Bereiche der Stufenkanten bis tief in die Terrassen hinein abgetragen werden. Der Abbau der Stufenkanten ist dabei nur auf die oberste Substratlage begrenzt. Viele der großen Cluster lassen keine Verbindung zu den Stufenkanten mehr erahnen, was mit einer Wanderung der Stufenkanten in die Terrassen hinein erklärt werden kann. Die großen Cluster bleiben dabei unbeweglich auf der Terrasse liegen, während die Stufenkanten um sie herum abgetragen werden. Kleine Cluster, wie sie in den Experimenten bis einschließlich  $T = 650$  K beobachtet werden konnten, sind kaum noch an den Stufenkanten anzutreffen.

Viele der erzeugten großen Cluster offenbaren eine hexagonale Form. Der in Abbildung 6.3-2 b) abgebildete hexagonale Cluster zeigt eine Höhe von 1,7 nm bei einer Breite von 15 nm. Auch bei diesen hohen Temperaturen zeigen Doppelstufen eine hohe Stabilität gegenüber dem ablaufenden Korrosionsprozess. Die in Abbildung 6.3-2 b) markierte Doppelstufe (lila Höhenprofil) lässt einen Stufenabtrag nur an den Ecken der sonst glatten Stufenkanten erkennen.

In Abbildung 6.3-2 c) ist die erhaltene Oberfläche nach der Präparation bei  $T = 800$  K dargestellt. Die Stufenkanten der Oberflächen zeigen einen deutlichen Abtrag, wobei allerdings über weite Bereiche der Oberfläche keine Cluster gefunden werden können. Trotz der starken Korrosion der Oberfläche wirken die Stufenkanten glatt, was bei der hohen Proben temperatur durch einen Ausheilprozess der Stufenkanten erklärt werden kann. Hierbei werden bei dieser hohen Temperatur ( $T \approx 800$  K) Ru-Atome an den Stufenkanten der Oberfläche mobil und lagern sich an anderen energetisch günstigeren Positionen der Oberfläche wieder an, wodurch Lücken in Stufenkanten wieder gefüllt werden und es zur erneuten Ausbildung von glatten Stufenkanten kommt. Trotz des Fehlens der Cluster können auf der Probenoberfläche vereinzelt kleine stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln gefunden werden (Abbildung 6.3-2 d). Die beobachteten  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen wachsen dabei in ihrer charakteristischen rechteckigen Form, ausgehend von Stufenkanten, über die Substratoberfläche.

Abbildung 6.3-3 zeigt einen Vergleich der statistischen Größenverteilung der erhaltenen Cluster nach der Dosierung von 10 L  $\text{O}'$  bei  $T = 500$  K,  $T = 550$  K,  $T = 650$  K und  $T = 700$  K. Beim Abgleich der erhaltenen Clusterbreiten aus den Messungen von  $T = 500$  K bis  $T = 650$  K fällt schnell auf, dass sich die Breite der erhaltenen Cluster mit steigender Präparationstemperatur kaum verändert, wobei die Clusterbreite in einem Größenbereich (2 – 8) nm verbleibt. Erst die Erhöhung der Proben temperatur von  $T = 650$  K auf  $T = 700$  K bewirkt eine drastische Änderung der Größenverteilung, in welcher sich die mittleren Clusterbreiten von  $5 \pm 3$  nm bei  $T = 650$  K auf  $15 \pm 7$  nm bei  $T = 700$  K verschieben, was

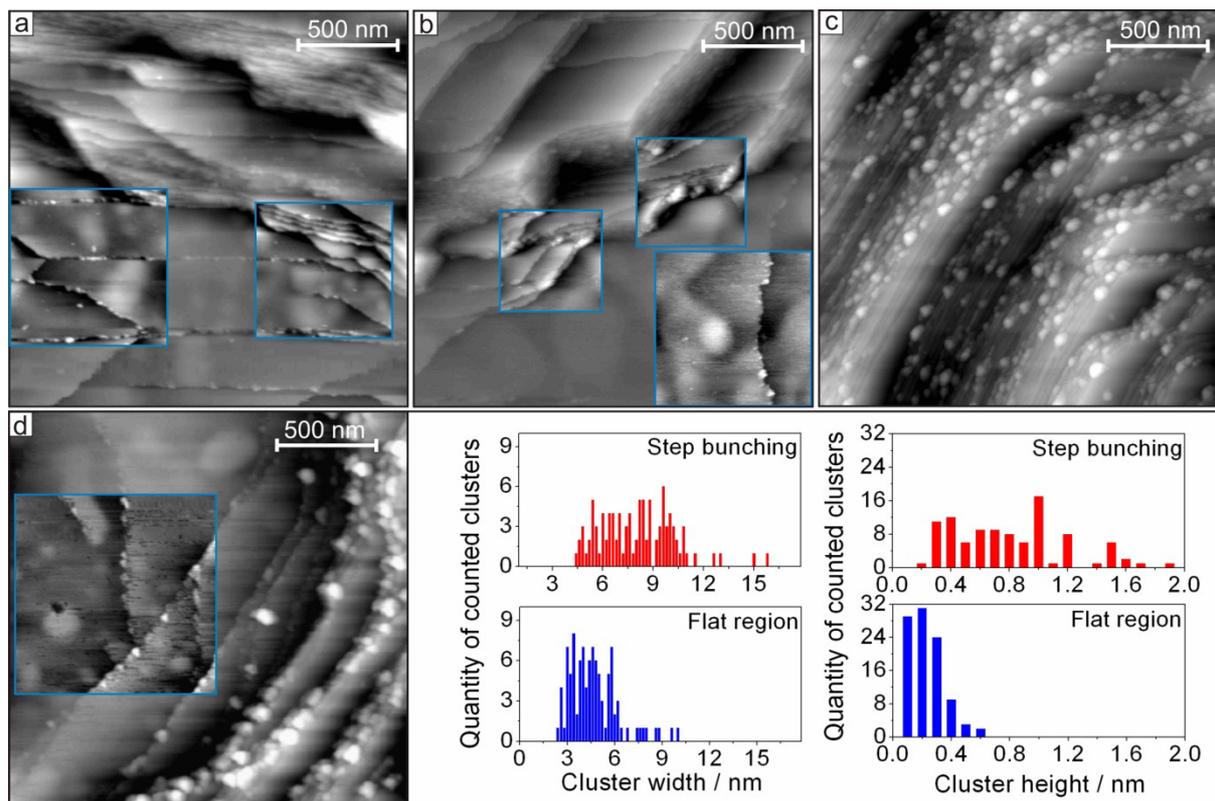
auch deutlich in den zugehörigen STM-Aufnahmen (6.3-2 a) und 6.3-2 b)) zu erkennen ist. Analog zeigt auch die Höhenverteilung der Cluster von  $T = 500$  K bis  $T = 650$  K zuerst keine große Änderung, wobei alle drei Präparationstemperaturen ein sehr scharfes Höhenmaximum zwischen  $(2 - 3)$  Å erkennen lassen. Mit der Präparation bei  $T = 700$  K kommt es allerdings zu einer sehr breiten Höhenverteilung von  $(0,7 - 3,8)$  nm.



**Abbildung 6.3-3:** Statistische Höhen- und Breitenverteilung der erhaltenen Cluster nach der Dosierung von  $10 \text{ L O}'$  bei  $T = 500 \text{ K}$ ,  $T = 550 \text{ K}$ ,  $T = 650 \text{ K}$  und  $T = 700 \text{ K}$ .

Abbildung 6.3-4 zeigt eine Serie von STM-Bildern, die den Einfluss des atomaren Sauerstoffs auf Oberflächenbereiche mit einer hohen Anzahl von Stufenkanten (Stufenbündeln) verdeutlicht. Die STM-Aufnahmen a) bis c) zeigen die resultierenden Oberflächen nach der Dosierung von  $10 \text{ L O}'$  bei a)  $T = 450 \text{ K}$ , b)  $T = 500 \text{ K}$  und c)  $T = 550 \text{ K}$ . Abbildung d) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von  $13 \text{ L O}'$  bei  $T = 650 \text{ K}$ . Um verschiedene Bereiche der Oberfläche besser sichtbar zu machen, wurden diese mit einer verbesserten grafischen Darstellung in a), b) und d) eingearbeitet. Erst mit Erhöhung der Proben temperatur auf  $T = 550 \text{ K}$  (Abbildung c)) ist ein starker Anstieg der Clusteranzahl und Clustergröße in den Stufenbündeln erkennbar, welcher bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $T = 650 \text{ K}$

(Abbildung d) besonders deutlich wird. Die in Abbildung d) eingefügte statistische Verteilung der Clustergrößen unterstreicht das unterschiedliche Größenwachstum in den Stufenbündeln und auf den flachen Bereichen. Die Cluster in den Stufenbündeln zeigen eine mittlere Breite von  $8,5 \pm 3,5$  nm, während die Clusterbreite in den flachen Bereichen nur  $4 \pm 2$  nm beträgt. Auch kommt es zu einem signifikanten Unterschied in der Höhenverteilung der Cluster mit einer mittleren Clusterhöhe von  $3 \pm 2$  Å in den flachen Bereichen zu einer breiten Verteilung der Clusterhöhen in den Stufenbündeln von  $10 \pm 8$  Å.



**Abbildung 6.3-4:** STM-Abbildungen von Stufenbereichen der Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von  $10 L O'$  bei **a)**  $T = 450$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1,1$  nA), **b)**  $T = 500$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA) und **c)**  $T = 550$  K ( $U = 0,4$  V,  $I = 1$  nA). Abbildung **d)** zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von  $13 L O'$  bei  $T = 650$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA). Die statistischen Verteilungen in **d)** zeigen die gefundenen Clusterbreiten und Clusterhöhen für  $T = 650$  K, in den Stufenbündeln (rot) und an Stufenkanten in den flachen Bereichen der Oberfläche. Alle STM-Abbildungen zeigen einen Scanbereich von  $200$  nm x  $200$  nm.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente mit atomarem Sauerstoff geben einen ersten Überblick über den Einfluss der Temperatur auf die Wirkung des atomaren Sauerstoffs. Es zeigt sich, dass die Präparationstemperatur den Verlauf der Oberflächenoxidation stark beeinflusst. Der atomare Sauerstoff ist hier bereits bei Raumtemperatur korrosiv, wobei es zu einer leichten Aufrauung der Stufenkanten und

vereinzelt zu der Bildung von kleinen Clustern an den Stufenkanten und auf den Terrassen der Probenoberfläche kommt. Mit steigender Präparationstemperatur rauhen die Stufenkanten weiter auf, bis ab  $T = 550$  K (Abbildung 6.3-1 d) ein Abtrag der Stufenkanten sichtbar wird. Die Aufrauung der Stufenkanten kann auch hier schon als ein anfänglicher Stufenabtrag angesehen werden, der allerdings erst mit höheren Temperaturen wirklich sichtbar wird.

Die zuvor glatten Stufenkanten der Ru-Oberfläche zeigen dabei vermehrt die Entstehung von Löchern an den Stufenkanten, welche teilweise mehrere Nanometer in die Terrassen hineinragen.

Mit steigender Präparationstemperatur lässt sich mit Zunahme des Stufenabbaus eine Zunahme der Clusteranzahl bis  $T = 700$  K finden. Das in den Clustern enthaltene Ru-Material muss folglich von den Stufenkanten der Ru-Oberfläche stammen. Der Ausbau Ru-Atome aus den Stufenkanten kann hier nur durch den auf die Oberfläche aufgebrachten Sauerstoff erklärt werden, da Probertemperaturen unterhalb ( $T = 800$  K) nicht ausreichen, um einzelne metallische Ru-Atome auf der Oberfläche zu mobilisieren. Der Abtrag sowie die Clusterbildung impliziert die Bildung einer mobilen Ru-O-Spezies, die nach ihrer Entstehung über die Substratoberfläche diffundiert und sich in den beobachteten Clustern zusammenlagert. Eine analoge Aussage wurde bereits in Kapitel 5 für den initialen Oxidationsprozess mit molekularem Sauerstoff getroffen. In den Experimenten mit molekularem Sauerstoff konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche über die Bildung eines Ru-O-Clusters verläuft, der sich in einem vorherigen Schritt an einer Stufenkante der Ru-Oberfläche bildet. Im Falle des molekularen Sauerstoffs war allerdings ein Abbau der Stufenkanten nur sehr selten sichtbar, womit der in diesem Abschnitt beobachtete starke Abbau der Stufenkanten hauptsächlich dem atomaren Sauerstoff zuzuschreiben ist und hierdurch die große Bedeutung der fehlenden Dissoziationsbarriere für den initialen Oxidationsprozess verdeutlicht.

Die schon bei Raumtemperatur beobachtete Aufrauung der Stufenkanten mit vereinzelter Clusterbildung führt weiter zu der Schlussfolgerung, dass der Ausbau von Ru-Atomen aus den Stufenkanten und die Bildung der mobilen Ru-O-Spezies nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, was die Verfügbarkeit von Sauerstoff zu dem eigentlichen kinetischen „Flaschenhals“ im Prozess der initialen Oxidation mit molekularem Sauerstoff macht. Mit steigender Temperatur nimmt der Abbau der Stufenkanten immer weiter zu, bis zwischen  $T = 650$  K und  $T = 700$  K eine sprunghafte Zunahme des Materialabtrags und des Clusterwachstums einsetzt, was besonders in der Größenstatistik in Abbildung 6.3-3 sowie den STM-Bildern bei  $T = 700$  K (Abbildung 6.3-2 a) und 6.3-2 b)) deutlich wird. Die

Zunahme des Stufenabbaus und der Clustergröße lässt sich mit einer Zunahme der Mobilität der Ru-O-Spezies verknüpfen, da eine schnellere Diffusion einen stärkeren Abbau der Stufenkanten ermöglicht und somit für einen stärkeren Materialfluss zu den beobachteten Clustern sorgt.

Die beobachtete zurückgehende Clusterbildung bei  $T = 700$  K könnte auf eine zu geringe Stabilität der kleineren Cluster bei  $T = 700$  K oder eine zu hohe Mobilität der Ru-O-Spezies zurückzuführen sein. Die Ru-O-Spezies würde hierbei sehr schnell über die Oberfläche diffundieren, wobei es zu einer Abnahme der Trefferchance der Spezies und einer damit verbundenen geringeren Chance auf Ausbildung eines kritischen Clusters kommt. Die mobilen Spezies könnten so hauptsächlich von den größeren, bereits stabilen Clustern eingefangen werden, was sich auch wieder direkt in dem starken Wachstum der Cluster widerspiegelt. Bei der beobachteten Clusterbildung handelt es sich um einen dynamischen Prozess zwischen Clusterbildung und Clusterzerfall. Erst ab einer bestimmten Größe wird der Cluster stabil und beginnt zu wachsen.

Die statistische Clusterverteilung (Abbildung 6.3-3) lässt erkennen, dass für  $T = 500$  K und  $T = 550$  K keine Cluster unter einer Clusterbreite von 2 nm gefunden werden können. Die gefundene kleinste Größe von 2 nm ist somit vermutlich als die kritische Clustergröße bei diesen Temperaturen anzusehen. Mit der Dosierung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 700$  K wächst die kleinste Clustergröße auf 6 nm an, was für eine Zunahme der kritischen Clustergröße spricht. Dies lässt sich auf eine abnehmende Stabilität von kleinen Clustern bei steigender Temperatur zurückführen.

Die bei  $T = 700$  K erhaltene Größenverteilung zeigt Ähnlichkeiten zu der bei  $T = 680$  K mit molekularem Sauerstoff erhaltenen Größenverteilung (Abbildung 5.6-4). Für beide Präparationstemperaturen ( $T = 700$  K und  $T = 680$  K) lässt sich trotz unterschiedlicher Oxidationsmittel eine gemeinsame kritische Clustergröße von  $\approx 6$  nm finden. Auch die Höhenverteilungen zeigen annähernd gleiche Clusterhöhen, was zu der Vermutung führt, dass die kritische Clustergröße in beiden Fällen nur von der Präparationstemperatur abhängt und die Oxidationsmittel keinen Einfluss auf deren Größe haben.

Bei einer Präparationstemperatur von  $T = 800$  K ist ein starker Abbau der Stufenkanten erkennbar, was auf eine kontinuierliche Bildung der mobilen Ru-O-Spezies schließen lässt. Allerdings lassen sich so gut wie keine Cluster finden, was die Frage nach dem Verbleib des Stufenmaterials eröffnet. Eine Erklärungsmöglichkeit für das Ausbleiben der Clusterbildung könnte hier eine zu geringe Stabilität der Cluster bei dieser Temperatur liefern. Während bei  $T = 700$  K die Clusterbildung leicht abnimmt, könnte diese bei  $T = 800$  K komplett

unterbunden sein. Eine statistische Auswertung der bei  $T = 800$  K erzeugten Cluster konnte aufgrund der zu geringen Clusteranzahl nicht durchgeführt werden, weswegen keine Aussage über eine Clustergröße erhalten werden konnte.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die ausbleibende Clusterbildung wäre eine Desorption der gebildeten Ru-O-Spezies von der Probenoberfläche. TDS-Arbeiten von Böttcher et al. zeigten bereits, dass es mit hohen Proben Temperaturen  $T > 1000$  K zu der Desorption von verschiedenen Oxidspezies ( $\text{RuO}_x$  ( $x < 4$ )) kommt.<sup>[106]</sup> Die Desorption von  $\text{RuO}_x$ -Spezies um  $T \approx 800$  K konnte von Böttcher et al. nicht beobachtet werden.

Die mit der Korrosion bei  $T = 800$  K beobachteten glatten Stufenkanten (Abbildung 6.3-2 c) sprechen für einen parallel zum Korrosionsprozess ablaufenden Ausheilprozess der Ru-Oberfläche, welcher zu einer zusätzlichen Mobilisierung von Ru-Atomen auf der Oberfläche führt. Der erst bei dieser hohen Temperatur beobachtete Ausheilprozess untermauert die Aussage, dass die schon bei Raumtemperatur beobachtete Clusterbildung nur durch die Ausbildung einer mobilen Ru-O-Spezies erklärt werden kann.

Das Auftreten der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln bei  $T = 800$  K zeigt, dass es möglich ist, mit atomarem Sauerstoff eine  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht zu erzeugen. Die Existenz der  $\text{RuO}_2$ -Insel spricht für eine Ausbildung von Ru-O-Clustern, die nach den in Kapitel 5 getroffenen Aussagen eine Vorläuferstruktur für das Wachstum von  $\text{RuO}_2(110)$  darstellen. Da die thermische Zersetzung der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Strukturen erst bei  $T \approx 1050$  K einsetzt, verbleiben die  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln nach Ihrer Bildung auf der Oberfläche.<sup>[98]</sup>

Einfach- und Doppelstufen unterscheiden sich bei allen aufgeführten Temperaturen deutlich hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens. Während die Korrosion hauptsächlich nur an Einfachstufen auftritt, wirken die Doppelstufen auch bei hohen Temperaturen fast inert gegen den korrosiven Einfluss von atomarem Sauerstoff. Allerdings ist die Bildung von Clustern an den Doppelstufen durchaus möglich. Der Grund für die stark verringert auftretende Korrosion an Doppelstufen kann derzeit noch nicht erklärt werden. Ein möglicher Grund könnte eine zu geringe Sauerstoffkonzentration an den Doppelstufenkanten sein, sodass es zu einer gehemmten Ausbildung der mobilen Ru-O-Spezies kommt. Einen anderer Grund könnte eine zu geringe Mobilität der Ru-O-Spezies entlang der Stufenkanten darstellen. Die beobachtete Ausbildung von Clustern an Doppelstufen, trotz fehlender Korrosion, spricht allerdings gegen diese Hypothese. Eine genaue Bestimmung der chemischen Natur der erzeugten Cluster ist mit den bisher vorgestellten Experimenten nicht möglich. Auch die bereits beschriebenen Clusterhöhen liefern kein eindeutiges Ergebnis, sodass die Clusterhöhen keiner bekannten Struktur zugeordnet werden können. Die statistische Zusammenfassung der Clustergrößen in

Abbildung 6.3-3 zeigt, dass sich die Clusterbreiten und Clusterhöhen bei  $T = 650$  K kaum verändern. Speziell die Höhenverteilungen zeigen immer eine mittlere Clusterhöhe von (2 – 3) Å, wobei diese Clusterhöhen mit der Stufenhöhe von metallischem Ruthenium (2,1 Å) und Lagenhöhe von RuO<sub>2</sub>(110) (3,2 Å) in Verbindung gebracht werden können.

Neben den bereits diskutierten Clusterhöhen (2 Å und 3 Å) lassen sich auf der Probenoberfläche auch Cluster mit 1 Å und 5 Å finden. Abbildung 6.3-1 c) zeigt ein Höhenprofil über einen Cluster mit einer Höhe von 1,1 Å, der an einer Doppelstufe gebildet wurde. Diese Höhe könnte zu einem Cluster passen, der auf der unteren Stufenkante der Doppelstufe aufwächst. Hierbei würde sich mit Einrechnung der Stufenhöhe der zweiten Ru-Stufe von 2,1 Å eine Clusterhöhe von 3,1 Å ergeben, was zudem gut mit der gefundenen Clusterhöhe von 3 Å übereinstimmt. Die Clusterhöhe von 5 Å kann vorerst nicht erklärt werden.

Viele der bei  $T = 700$  K erzeugten Cluster lassen eine hexagonale Struktur erkennen (Abbildung 6.1-2 b), was vermuten lässt, dass diese Cluster einen kristallinen Charakter besitzen. Der in Abbildung 6.3-2 b) dargestellte hexagonale Cluster zeigt eine Höhe von 1,7 nm bei einer Breite von 15 nm. Es kann allerdings keine Aussage gemacht werden, ob es sich bei diesem Cluster um eine Ru-O-Struktur oder um metallisches Ru handelt.

Analog zum Oxidationsverhalten der Ru(0001)-Oberfläche mit molekularem Sauerstoff lässt sich auch mit atomarem Sauerstoff in den Stufenbereichen der Ru(0001)-Oberfläche eine deutlich erhöhte Clusterbildung erkennen. Abbildung 6.3-4 zeigt das Oxidationsverhalten der Stufenbereiche bei unterschiedlichen Präparationstemperaturen. Während bei  $T = 450$  K und  $T = 500$  K kein großer Unterschied der Clustergrößen in den Stufenbündeln und in den flachen Bereichen der Oberfläche zu erkennen ist, wird der Einfluss der vielen Stufenkanten in den Stufenbündeln bei höheren Temperaturen von  $T = 550$  K und  $T = 650$  K deutlich. Ein Vergleich der Clustergrößen, nach der Präparation bei  $T = 650$  K (Abbildung 6.3-4 d), in den Stufenbündeln und in den flachen Bereichen zeigt, dass das Clusterwachstum in den Stufenbündeln wesentlich stärker auftritt. Die Breiten der Cluster liegen hier bei  $8,5 \pm 3,5$  nm, während die Clusterbreiten in den flachen Bereichen nur  $4 \pm 2$  nm betragen. Die stärkere Ausbildung der Cluster in Bereichen mit Stufenbündeln spiegelt den hohen Einfluss der Stufenbereiche auf die initiale Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche wieder. Auch unter Verwendung von molekularem Sauerstoff und Stickstoffdioxid als Oxidationsmittel konnte bereits gezeigt werden, dass die Ausbildung von stöchiometrischem RuO<sub>2</sub>(110) in den Stufenbereichen der Ru(0001)-Oberfläche startet.<sup>[117-119]</sup>

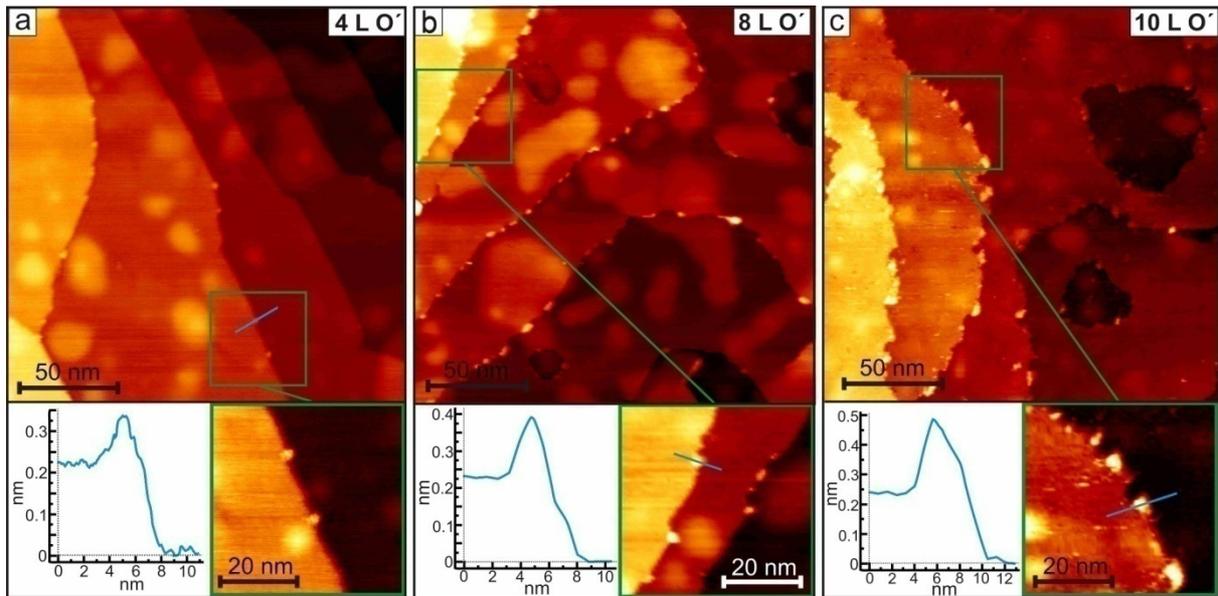
## 6.4 Die initiale Oxidation bei $T = 600 \text{ K}$

### 6.4.1 Verfolgung der initiale Oxidation bei $T = 600 \text{ K}$

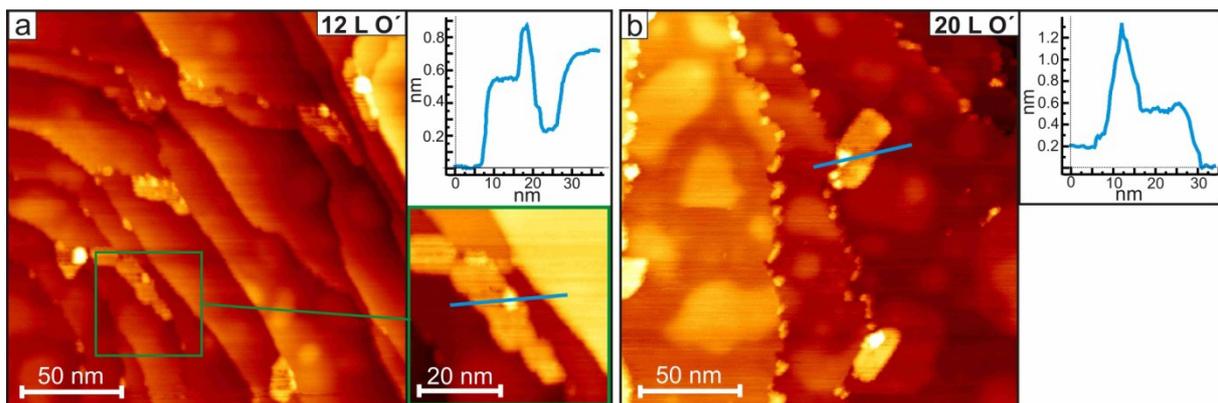
Um den Verlauf der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Korrosion in Abhängigkeit der dosierten Menge von atomarem Sauerstoff beschreiben zu können, wurde in den folgenden Experimenten die Ru(0001)-Oberfläche mit einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff ( $2 \text{ L O}'$  bis  $120 \text{ L O}'$ ) bei konstanter Temperatur  $T = 600 \text{ K}$  begast. Die Präparationstemperatur mit  $T = 600 \text{ K}$  wurde gewählt, um eine möglichst hohe Mobilität der durch den Korrosionsprozess entstandene Ru-O-Spezies zu erzeugen, aber die in Abschnitt 6.3 beobachtete starke Zunahme des Korrosionseffektes, zwischen  $T = 650 \text{ K}$  und  $T = 700 \text{ K}$ , zu vermeiden. Jede Präparation erfolgte hierbei auf einer sauberen, frisch gesputterten Ru(0001)-Oberfläche.

In einem ersten Experiment wurden  $2 \text{ L O}'$  bei  $T = 600 \text{ K}$  angeboten. Die erhaltene Oberfläche ließ allerdings keine Anzeichen eines Stufenabbaus oder einer Clusterbildung erkennen. In Abbildung 6.4.1-1 a) ist die resultierende Oberfläche nach der Dosierung von  $4 \text{ L O}'$  dargestellt. Entlang der glatten Stufenkanten können kleine Cluster gefunden werden, welche nur an Kinken der Stufenkanten sitzen. Die Ausbildung der Kinken an den Stufenkanten konnte in den STM-Messungen der sauberen Ru(0001)-Oberfläche, vor der Dosierung des atomaren Sauerstoffs, nicht beobachtet werden, wodurch sich die Ausbildung der Kinken auf den Einfluss des atomaren Sauerstoffs zurückführen lässt. In der vergrößerten STM-Aufnahme in Abbildung 6.4.1-1 a) lassen sich zwei Cluster an den Kinken-Positionen der Stufenkante finden. Ein Höhenprofil über einen der Cluster zeigt eine Clusterhöhe von  $1,1 \text{ \AA}$  bei einer Clusterbreite von  $3 \text{ nm}$ .

Die Erhöhung der Dosis auf  $8 \text{ L O}'$  (Abbildung 6.4.1-1 b)) bewirkt eine deutliche Zunahme der Clusteranzahl an den Stufenkanten. In einzelnen Bereichen der Oberfläche ist schon ein Abbau der Stufenkanten zu erkennen (Vergrößerung in b)), wobei der Abbau der Stufenkanten direkt mit der Bildung von Clustern in unmittelbarer Nähe zum Abtragungsort einhergeht. Analog zu den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.3 erfolgt der Stufenabbau sowie die Bildung der Cluster bevorzugt an den Einfachstufen. Das Höhenprofil über einen der Cluster zeigt eine leichte Zunahme der Clusterhöhe auf  $1,5 \text{ \AA}$  bei einer Clusterbreite von  $3 \text{ nm}$ . Mit der Dosierung von  $10 \text{ L O}'$  bei  $T = 600 \text{ K}$  wird die Korrosion der Probenoberfläche immer deutlicher (Abbildung 6.4.1-1 c)). Der atomare Sauerstoff beginnt, zwischen den Clustern die Terrasse abzubauen, was zu einer starken Aufrauung der Stufenkanten führt.



**Abbildung 6.4.1-1:** STM-Abbildungen einer Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von **a)** 4 L O' ( $U = 1,2$  V,  $I = 1$  nA), **b)** 8 L O' ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA) und **c)** 10 L O' ( $U = 1,1$  V,  $I = 1$  nA) bei  $T = 600$  K. Alle großen STM-Abbildungen zeigen einen Scanbereich von 200 nm x 200 nm. Die Vergrößerungen zeigen einen Bildausschnitt von 50 nm x 50 nm.



**Abbildung 6.4.1-2:** STM-Abbildungen einer Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von **a)** 12 L O' bei  $T = 600$  K (200 nm x 200 nm,  $U = 1,1$  V,  $I = 1$  nA) und **b)** 20 L O' bei  $T = 600$  K (200 nm x 200 nm,  $U = 0,9$  V,  $I = 1$  nA). Die Abbildungen **a)** und **b)** zeigen flache oxidähnliche Oberflächenstrukturen. Die Vergrößerungen in **a)** zeigt einen Bildausschnitt einen von 50 nm x 50 nm.

Mit weiterer Erhöhung der Dosis auf 12 L O' (Abbildung 6.4.1.2 a)) lassen sich auf der Ru(0001)-Oberfläche flache oxidähnliche Oberflächenstrukturen finden. Die STM-Aufnahme zeigt einen Stufenbereich, in dem mehrere dieser Oberflächenstrukturen erkennbar sind. Die Strukturen wachsen atomar flach an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche auf. Jede Oberflächenstruktur zeigt einen oder mehrere Cluster, die an deren Schnittstellen zu den Stufenkanten sitzen. Eine vergrößerte STM-Aufnahme (Abbildung 6.4.1-2 a)) lässt keine Oberflächenstruktur erkennen, wie sie für stöchiometrisches RuO<sub>2</sub>(110) typisch ist. Ein

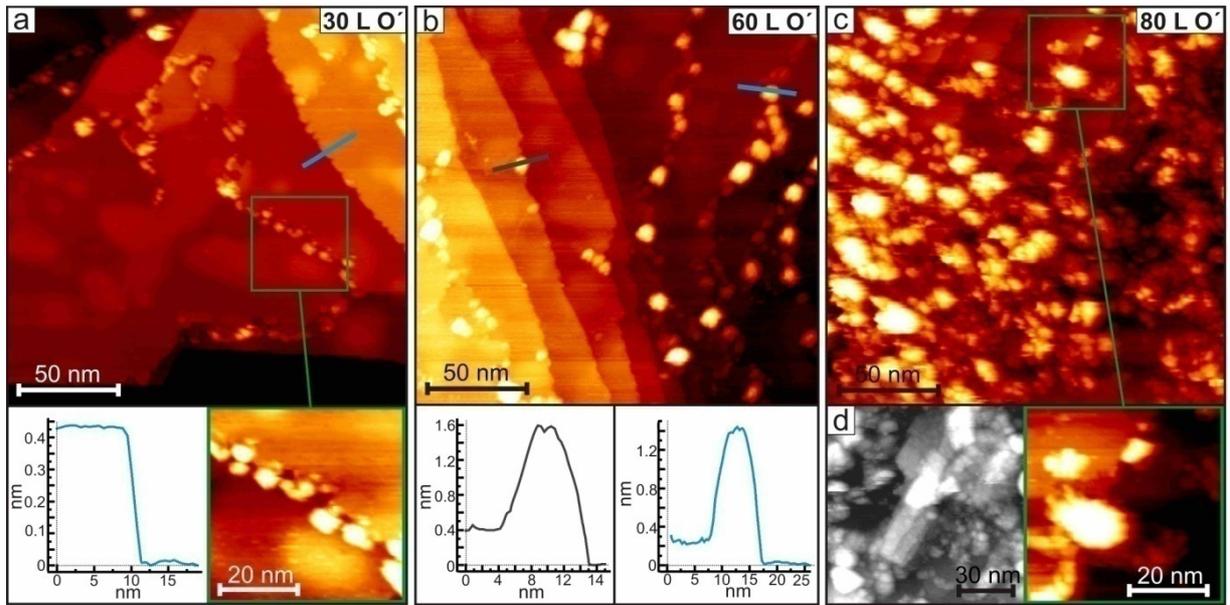
Höhenprofil über eine der Strukturen sowie den darin integrierten Cluster zeigt eine Inselhöhe von 5,3 Å und eine Clusterhöhe von 7 Å.

Viele der in diesem Bildausschnitt gezeigten Stufenkanten lassen keinen Stufenabtrag erkennen. Mittels Bestimmung der Stufenhöhen konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich bei allen clusterfreien und glatten Stufenkanten um Doppel- oder Mehrfachstufen handelt.

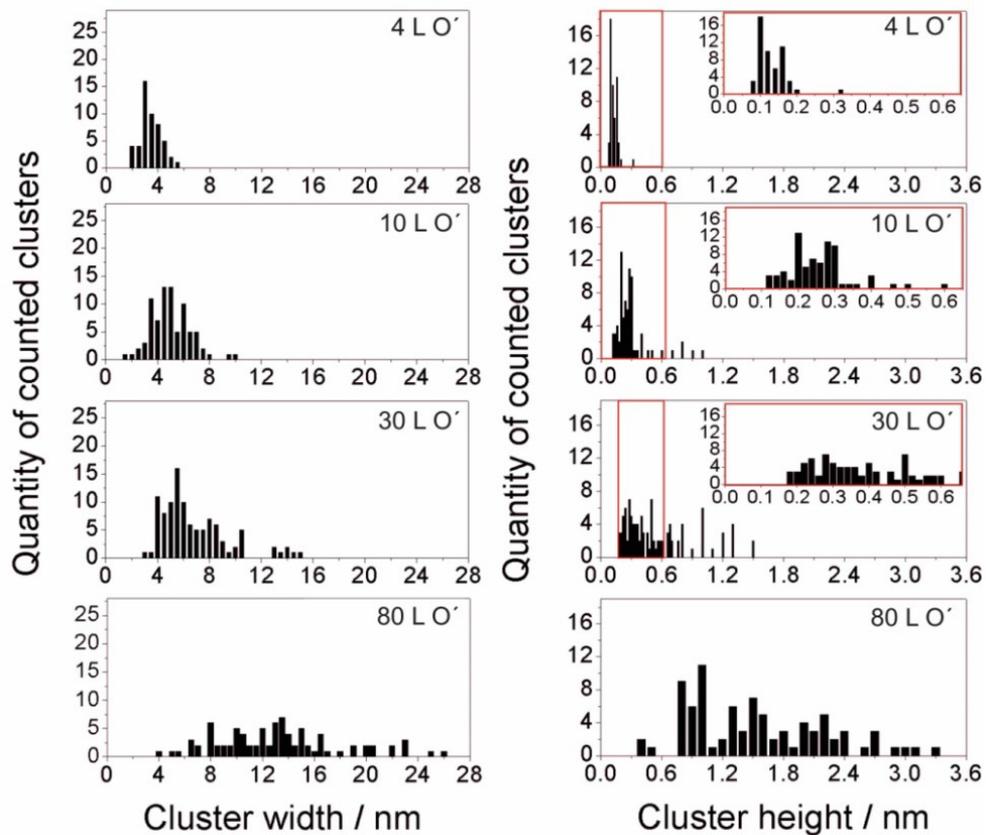
Abbildung 6.4.1-2 b) zeigt die Oberfläche nach der Dossierung von 20 L O'. Auch hier lassen sich die atomar flache oxidähnliche Oberflächenstrukturen an den korrodierten Stufenkanten finden. Die Oberflächenstrukturen scheinen ausgehend von Clustern an der Einfachstufenkante in die untere Terrasse hineinzuwachsen. Ein Höhenprofil über die unbekannte Struktur und einen der integrierten Cluster zeigt erneut für die unbekannte Struktur eine Stufenhöhe von 5,3 Å (ausgehend von der unteren Stufe) mit einer Clusterhöhe von 1,1 nm. Abbildung 6.4.1-3 a) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung 30 L O'. Während die Cluster auf ihren Positionen verbleiben, schreitet der Stufenabbau in die Terrassen weiter fort. Die mit dem Stufenabbau verbundene starke Clusterbildung ist immer noch auf Einfachstufen begrenzt, während Doppelstufen nur eine leichte Aufrauung zeigen (Höhenprofil, blaue Linie in Abbildung 6.4.1-2 a)).

Abbildung 6.4.1-3 b) lässt die Oberfläche nach der Dosierung von 60 L O' erkennen. Die Einfachstufenkanten sind mit einer Vielzahl von großen Clustern bedeckt. Ein Höhenprofil (blaue Linie, rechts) über einen der Cluster an einer Einfachstufe zeigt eine Clusterhöhe von 11 Å bei einer Clusterbreite von 10 nm, was eine starke Zunahme der Clustergrößen belegt. Ein weiteres Höhenprofil über einen Cluster an einer nicht korrodierten Doppelstufe (grau) zeigt eine fast analoge Clusterhöhe von 12 Å bei einer Breite von 10 nm. Die Dosierung von 80 L O' (Abbildung 6.4.1-3 c) führt zu einer fast komplett mit Clustern bedeckten Oberfläche. Im rechten oberen Bildrand lassen sich einzelne freie Stufenkanten des Ru-Substrats finden. Vereinzelt können zwischen den Clusterformationen kleine stöchiometrische Oxiddomänen (Abbildung 6.4.1-3 d)) gefunden werden, die sich aufgrund der gut auflösbaren Sauerstoff-Brückenstruktur RuO<sub>2</sub>(110) zuordnen lassen. Über STM konnte der Abstand der O<sub>br</sub>-Reihen auf 7,5 Å bestimmt werden.

Abbildung 6.4.1-4 zeigt eine Zusammenfassung der statistischen Breiten- und Höhenverteilung der gewachsenen Cluster, nach verschiedenen Präparationsschritten. Die Dosierung von 4 L O' führt zur mittleren Clusterbreiten von  $4 \pm 2$  nm und mittleren Clusterhöhen von  $1,5 \pm 0,5$  Å. Mit der Dosierung von 10 L O' kommt es zu einem leichten Anstieg der Clusterbreiten auf 2 – 8 nm und der Clusterhöhen von 2 – 3 Å. Eine Verdreifachung der Dosis an atomarem

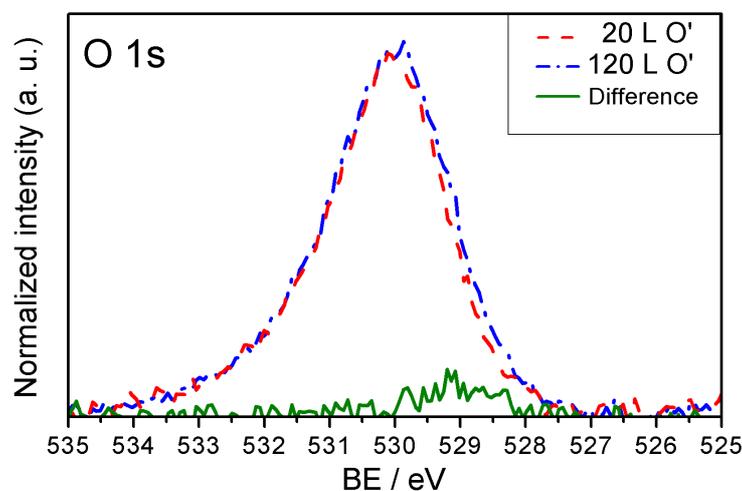


**Abbildung 6.4.1-3:** STM-Abbildungen einer Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von **a)** 30 L O' ( $U = 0,9 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), **b)** 60 L O' ( $U = 1,0 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ , **c)** und **d)** 80 L O' ( $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ) bei  $T = 600 \text{ K}$ . Alle großen Abbildungen zeigen einen Scanbereich von  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ . Alle Vergrößerungen zeigen einen Bildbereich von  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ . Abbildung **d)** gibt einen Bildbereich von  $110 \text{ nm} \times 110 \text{ nm}$  wider.



**Abbildung: 6.4.1-4:** Statistische Breiten- und Höhenverteilung nach der Dosierung von 4 L O', 10 L O', 30 L O' und 80 L O' bei einer festen Präparations-temperatur von  $T = 600 \text{ K}$ .

Sauerstoff auf 30 L O' führt zu einem weiteren Anwachsen der Clusterbreiten auf 4 - 10 nm. Eine deutliche Zunahme der Clustergrößen liefert die Dosierung von 80 L O'. Die Clusterbreiten wandern hierbei auf 4 – 24 nm mit einer Zunahme der Clusterhöhen auf 0,8 – 3 nm. In Abbildung 6.4.1-5 sind die O 1s-XP-Spektren für eine bei  $T = 600$  K mit 20 L O' und 120 L O' begaste Ru(0001)-Oberfläche dargestellt. Der O 1s-Peak von 120 L O' lässt dabei kein Wachstums im Vergleich zu 20 L O' erkennen. Ein Differenzplot (grüne Line) lässt einen kleinen weiteren Peak bei einer Bindungsenergie von  $\approx 529,5$  eV vermuten, der aufgrund seiner Lage oxidischem Sauerstoff zugeordnet werden könnte.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 6.4.1-5:** XP-Spektrum von Sauerstoff (O 1s) nach der Dosierung von 20 L O' und 120 L O' bei  $T = 600$  K sowie Auftragung der erhaltenen Differenzfläche (grün).

**Diskussion der Messergebnisse:** Die Dosierung einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei  $T = 600$  K gibt einen ersten Einblick in den Verlauf der Oberflächenkorrosion. Besonders aus den STM-Abbildungen der Ru-Oberfläche, nach der Dosierung von kleinen Mengen an atomarem Sauerstoff, lassen sich Informationen über den Beginn der Oberflächenkorrosion erhalten. Die Korrosion und die Clusterbildung sind nur auf die Stufenkanten beschränkt. Der Beginn des Stufenabtrags, beginnend in den Terrassen, konnte nicht beobachtet werden.

Eine Dosierung von 2 L O' lässt keine Veränderung der Stufenkanten erkennen, während die Verdopplung der Dosis auf 4 L O' eine erste Clusterbildung zeigt. Die Cluster werden mit einer Breite von  $4 \pm 2$  nm und einer Höhe von  $1,5 \pm 0,5$  Å speziell an Kinken-Positionen der Stufenkanten gebildet. Da es erst nach der Dosierung von 4 L O' zur Entstehung der Kinken an den Stufenkanten kommt, wird deutlich, dass deren Ausbildung einen direkten Effekt der oxidativen Eigenschaft des atomaren Sauerstoffs darstellt und den Beginn der Korrosion

einleitet. Die Kinken stellen einmal aktive Plätze mit einer höheren Koordinationsmöglichkeit für die bereits in Kapitel 5 postulierte mobile Ru-O-Spezies dar, an welchen diese „hängen bleiben“ und einen Cluster ausbilden können. Auf der anderen Seite zeigen Kinkenatome auch eine höhere Unterkoordinierung als Ru-Atome in den Stufenkanten.

Ein Ru-Atom in einer Stufenkante ist an sieben Nachbaratome koordiniert, während Kinkenatome nur sechs Nachbaratome besitzen. Unter Annahme, dass die Bindungsstärke der Ru-Atome proportional zu der Anzahl der Bindungspartner ist, kann den Kinkenatomen eine geringere Bindungsstärke und eine stärkere Beteiligung am Korrosionsprozess zugeschrieben werden. Der Ausbau eines einzelnen Ru-Atoms aus der Stufenkante führt so zu der Erzeugung höher unterkoordinierter Ru-Atome und damit zur Öffnung der Stufenkante.

Im fortschreitenden Korrosionsverlauf bleiben die Cluster auf ihrer Position liegen, während die Stufenkanten um den Cluster herum reihenweise abgetragen werden (s. vergrößerte STM-Aufnahme in Abbildung 6.4.1-1).

Da nach der Dosierung von 2 L O' noch keine Clusterbildung zu erkennen ist, kann hier vermutet werden, dass diese Menge nicht ausreicht, um die für die Clusterbildung benötigte Sauerstoffkonzentration auf die Ru-Oberfläche zu bringen. Die benötigte Sauerstoffmenge muss hier allerdings nicht einer vollen ML ((1x1)O-Phase) entsprechen. Mit der Dosierung von 10 L O' bei Raumtemperatur (Abbildung 6.3-1 b)) konnte gezeigt werden, dass es auch zur Clusterbildung kommt, wenn die Probenoberfläche nur eine Oberflächenbedeckung von (0,5 – 0,75) ML an chemisorbiertem Sauerstoff aufzeigt. Dies lässt vermuten, dass es nur zu einer lokalen hohen Sauerstoffbedeckung an den Stufenkanten der Oberfläche kommen muss, um die mobile Ru-O-Spezies und damit die Cluster zu erzeugen. Die für die Dosierung von 4 L O' (Abbildung 6.4.1-4) beobachtete Clusterbreite von 3 nm stellte die kleinste Clustergröße dar, die bei dieser Temperatur beobachtet werden konnte und könnte somit der kritischen Clustergröße entsprechen. Unterhalb dieser Größe ist der Cluster nicht stabil und kann wieder zerfallen. Erst nach dem Überschreiten dieser Größe bleibt er stabil.

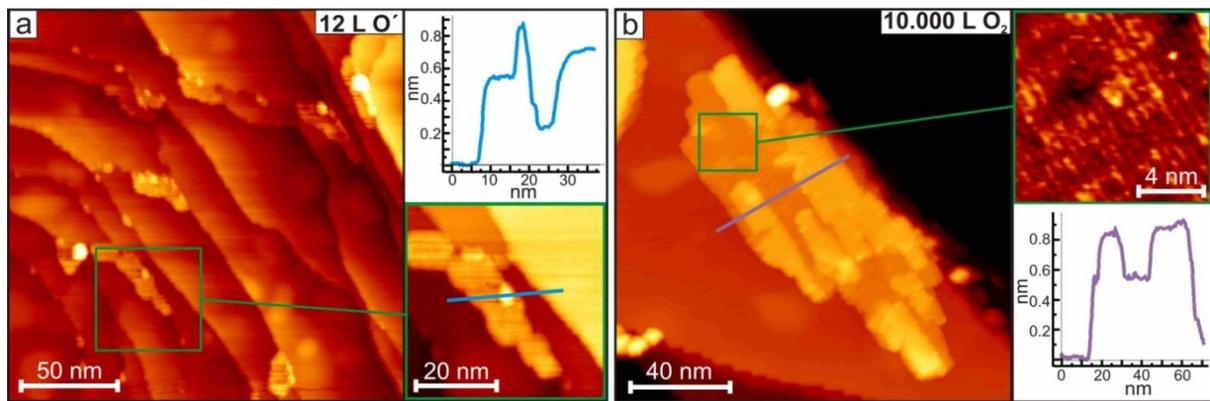
Die beobachtete Clusterhöhe von 1 – 1,5 Å kann einem Cluster zugeordnet werden, der auf der unteren Terrasse an der Stufenkante aufwächst. Der Cluster würde damit unter Berücksichtigung der Höhe der Ru-Stufenkante mit 2,1 Å eine Höhe von 3,1 – 3,6 Å zeigen, was gut mit den gefundenen Clusterhöhen bei größeren Dosen an atomarem Sauerstoff übereinstimmt. Eine Dosis von 8 L O' zeigt eine deutliche Zunahme der Anzahl der Cluster. Erst mit einer Dosis von 10 L O' wird jedoch ein Abtrag der Stufenkanten deutlich. Mit fortschreitender Dosierung von atomarem Sauerstoff wandern die Stufenkanten in die Terrassen hinein. Die auf ihrer Position verbleibenden Cluster wachsen mit dem

fortschreitenden Stufenabtrag, was auch in der statistischen Verteilung der Clusterbreiten von 4 L O' bis 80 L O' (Abbildung 6.4.1-4) sichtbar wird. Bei hohen Dosen von 60 L O' lassen sich auch einzelne große Cluster auf den Terrassen finden. Dies kann über die wandernden Stufenkanten erklärt werden. Die Stufenkanten werden hierbei um die Cluster herum abgetragen, während die Cluster auf der Terrasse verbleiben.

Bei einer Dosis von 80 L O' ist die gesamte Oberfläche mit Clustern bedeckt. Nur an wenigen Stellen sind noch Stufenkanten erkennbar. Die Cluster zeigen hier eine weite Größenverteilung mit Clusterbreiten von 4 – 24 nm und Clusterhöhen von 0,5 – 3,5 nm.

Trotz der hohen Bedeckung der Probenoberfläche mit Ru-O-Clustern zeigt ein Vergleich der O 1s-XP-Spektren von 20 L O' und 120 L O' keine signifikante Zunahme der Sauerstoffbedeckung. Ein Differenzplot beider Peaks lässt einen kleineren Peak bei  $\approx 529,5$  eV vermuten, der für oxidischen Sauerstoff sprechen könnte. Der sehr geringe Anstieg des O 1s-Peaks von 20 L O' auf 120 L O' spricht dafür, dass die beobachteten Cluster nur sehr wenig Sauerstoff enthalten und der oxidische Sauerstoff den kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln zugeordnet werden könnte, die sich bereits bei einer Dosierung von 80 L O' auf der Oberfläche finden lassen. Die mit XPS gefundenen geringen Sauerstoffkonzentrationen könnten mit einem thermischen Zerfall der Cluster bei  $T = 600$  K erklärt werden, sodass sich auf der Oberfläche hauptsächlich Ru-Cluster finden lassen. Auch nach der Dosierung von größeren Mengen atomarem Sauerstoffs (30 L O' und 60 L O') lässt sich an den Doppelstufen nur ein geringer Abbau der Stufenkanten und eine begleitende Clusterbildung finden. Die Tatsache, dass einige Doppelstufen zwar leichten Stufenabtrag erkennen lassen, aber clusterfrei sind, oder nicht korrodierte Doppelstufen vereinzelt Clusterbildung zeigen, deutet auf eine Mobilität der erzeugten mobilen Ru-O-Spezies entlang den Doppelstufe hin, wobei die Spezies einmal von ihrem Entstehungsort weg oder im zweiten Fall zu den Clustern diffundieren.

Neben der RuO<sub>2</sub>(110)-Inselbildung kommt es während der Dosierung von atomarem Sauerstoff zur Ausbildung von oxidähnlichen Oberflächenstrukturen, deren chemische Natur nicht eindeutig geklärt werden kann. Die Oberflächenstrukturen wachsen hierbei von den Stufenkanten mit einer bestimmten Orientierung zur Ru-Unterlage über die Terrassen und sind an den Stufenkanten mit einem oder gleich mehreren Clustern verbunden. Höhenprofile über die unbekannt Strukturen zeigen immer eine Höhe von 5,3 Å. Diese Höhe konnte auch in Kapitel 5, unter Verwendung von molekularem Sauerstoff, für die erste sichtbare Lage von RuO<sub>2</sub>(110) gefunden werden.



**Abbildung 6.4.1-6:** STM-Abbildungen einer Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von **a)** 12 L O' bei  $T = 600$  K ( $200$  nm x  $200$  nm,  $U = 1,1$  V,  $I = 1$  nA) und **b)** 10.000 L O<sub>2</sub> ( $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar für  $t = 960$  s) bei  $T = 680$  K ( $160$  nm x  $160$  nm,  $U = 1,0$  V,  $I = 1$  nA).

Abbildung 6.4.1-6 b) zeigt eine stöchiometrische RuO<sub>2</sub>(110)-Insel, die infolge der Dosierung von 10<sup>5</sup> L O<sub>2</sub> bei  $T = 680$  K auf der Ru(0001)-Oberfläche erzeugt wurde. Die Oxidinsel zeigt dabei eine typisch rechteckige und für RuO<sub>2</sub>(110) charakteristische Domänenform, die sich auch für die unbekannte Struktur finden lässt. Auch lassen sich deutlich einzelne Oxidlagen auf der Oberfläche erkennen. Die unterste Oxidlage offenbart eine Höhe von 5,3 Å, wie sie auch für die unbekannte Oxidstruktur (Abbildung 6.4.1-6 a) gefunden werden konnte. Ein Zoom in die Oberflächen der mit molekularem Sauerstoff erzeugten RuO<sub>2</sub>(110)-Insel (Abbildung 6.4.1-6 b) zeigt eine Reihenstruktur, die O<sub>br</sub>-Reihen zugeordnet werden kann und der atomaren Struktur der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche entspricht. Die vergrößerte STM-Aufnahme der unbekanntes Oberflächenstruktur in Abbildung 6.4.1-6 a) lässt keinen Brückenreihen erkennen. Die Oberfläche ist atomar flach, wobei sich auch keine weiteren Lagen wie auf der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Fläche finden lassen. Aufgrund der gleichen Wachstumsticken von 5,3 Å und der rechteckigen Struktur kann davon ausgegangen werden, dass die unbekanntes Struktur RuO<sub>2</sub> entspricht. Allerdings lässt sich auch nicht ausschließen, dass es sich um eine oxidähnliche Struktur wie den in der Literatur postulierten O-Ru-O-Trilayer handeln könnte.<sup>[123]</sup>

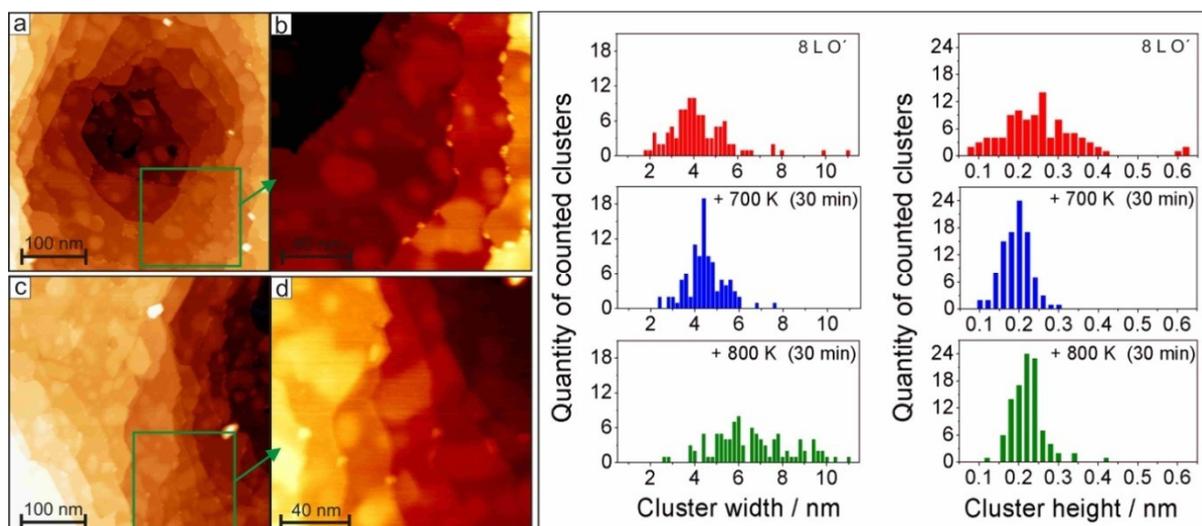
Die unbekanntes Oxidstrukturen sowie die kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln (präpariert bei 80 L O') bedecken nur einen sehr kleinen Teil der Probenoberfläche. Der Rest der Probe ist mit einer Vielzahl von Clustern bedeckt, die nicht eindeutig RuO<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Der atomare Sauerstoff ist bei  $T = 600$  K und Dosen bis 120 L O' nicht in der Lage, die Oberfläche mit einem stöchiometrischen Oberflächenoxid zu bedecken. Die Entstehung von stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln ist zwar möglich, doch bedarf es hier offenbar höherer Dosen und höherer Proben temperaturen.

## 6.4.2 Thermische Stabilität der bei $T = 600$ K erzeugten Cluster

In dieser Experimentalreihe wurde die thermische Stabilität der bei  $T = 600$  K erzeugten Cluster gegenüber hohen Temperaturen untersucht. In einem ersten Präparationsschritt wurde hierzu eine Ru(0001)-Oberfläche bei  $T = 600$  K mit  $8 \text{ L O}'$  begast und in Folgeexperimenten für  $t = 30$  min auf  $T = 700$  K sowie  $t = 30$  min auf  $T = 800$  K erhitzt.

Abbildung 6.4.2-1 a) zeigt die oxidierte Oberfläche nach dem 30-minütigen Heizschritt auf  $T = 700$  K. Die Oberfläche lässt einen geringen Stufenabtrag und die begleitende Clusterbildung an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche erkennen. In der Größenstatistik in Abbildung 6.4.2-1 sind die Clusterbreiten und Clusterhöhen nach dem Präparationsschritt (rot) und nach dem ersten Heizschritt auf  $T = 700$  K (blau) dargestellt. Während die Clusterbreiten keine Veränderung zeigen, lassen die Clusterhöhen eine deutliche Veränderung erkennen. Der 30-minütige Heizschritt auf  $T = 700$  K führt dabei zu einem Maximum der gefundenen Clusterhöhe bei  $2 \text{ \AA}$ .

Der weitere 30-minütige Heizschritt bei  $T = 800$  K lässt in den STM-Aufnahmen (Abbildung 6.4.2-1 c)) einen deutlichen Rückgang der Clusteranzahl erkennen. Die Breitenverteilung der verbleibenden Cluster zeigt eine deutliche Zunahme auf  $7 \pm 3$  nm, wobei die Höhe der Cluster konstant auf  $2 \text{ \AA}$  verbleibt (grüne Verteilungen). Vereinzelt lassen sich nun auch Cluster mit einer Größe von bis zu  $70$  nm auf der Oberfläche finden.



**Abbildung 6.4.2-1:** (links) STM-Abbildungen einer Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von  $8 \text{ L O}'$  bei  $T = 600$  K und anschließenden Heizschritten auf  $T = 700$  K (a, b) und  $T = 800$  K (c, d) für jeweils  $t = 30$  Minuten. Alle großen Abbildungen a) und c) zeigen einen Messbereich von  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$  ( $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), die Vergrößerungen b) und d)  $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$  ( $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). (rechts) Statistische Höhen- und Breitenverteilung der erhaltenen Cluster, nach der Präparation mit  $8 \text{ L O}'$  bei  $T = 600$  K (rot) und nach den zusätzlichen Heizschritten auf  $T = 700$  K (blau) und  $T = 800$  K (grün).

Die Stufenkanten sind nun nicht mehr aufgeraut, sondern glatt. Durch die hohe Temperatur werden Ru-Atome an den Stufenkanten mobil, wodurch es zu der Ausbildung von neuen glatten Stufenkanten kommt, was sich deutlich in Abbildung 6.4.2-1 d) erkennen lässt.

**Diskussion der Ergebnisse:** Die Heizexperimente auf  $T = 700$  K und  $T = 800$  K zeigen den Zerfall der mit  $8 \text{ L O}'$  und  $T = 600$  K erzeugten Cluster. Während sich in Abbildung 6.4.2-1 b) im Vergleich mit der erhaltenen Oberfläche vor dem Heizschritt auf  $T = 700$  K (Abbildung 6.4.1-1 b) kaum Veränderungen im STM-Bild erkennen lassen, zeigt die Höhenverteilung einen deutlichen Rückgang der mittleren Clusterhöhe auf  $2 \text{ \AA}$ . Die Höhe von  $2 \text{ \AA}$  entspricht dabei der Höhe einer einfachen metallischen Ru-Schicht mit  $2,1 \text{ \AA}$

Da auch die Höhenverteilung nach dem Heizschritt auf  $T = 800$  K keine weiteren Höhenänderungen mehr zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass der Zerfall der Ru-O-Cluster bereits bei einer Temperatur unter  $T = 700$  K beginnt.

Das Auffinden der in Abbildung 6.4.2-1 c) beobachteten größeren Cluster spricht für eine Agglomeration/Sinterung der kleineren Cluster während des Zerfallsprozesses. Das Zusammenlaufen lässt sich auch in der Veränderung der Breitenverteilung nach dem zweiten Heizschritt auf  $T = 800$  K erkennen. Die mittleren Clustergrößen nimmt hierbei von  $4 \pm 2$  nm (nach der Präparation) über  $4,5 \pm 1,5$  nm (Heizschritt  $T = 700$  K) auf  $7 \pm 3$  nm (Heizschritt  $T = 800$  K) zu. In Abbildung d) wird durch die beobachteten glatten Stufenkanten deutlich, dass es bei  $T = 800$  K zu einem zusätzlichen Ausheilprozess durch eine thermische Mobilisierung von einzelnen Ru-Atomen an den Stufenkanten kommt.

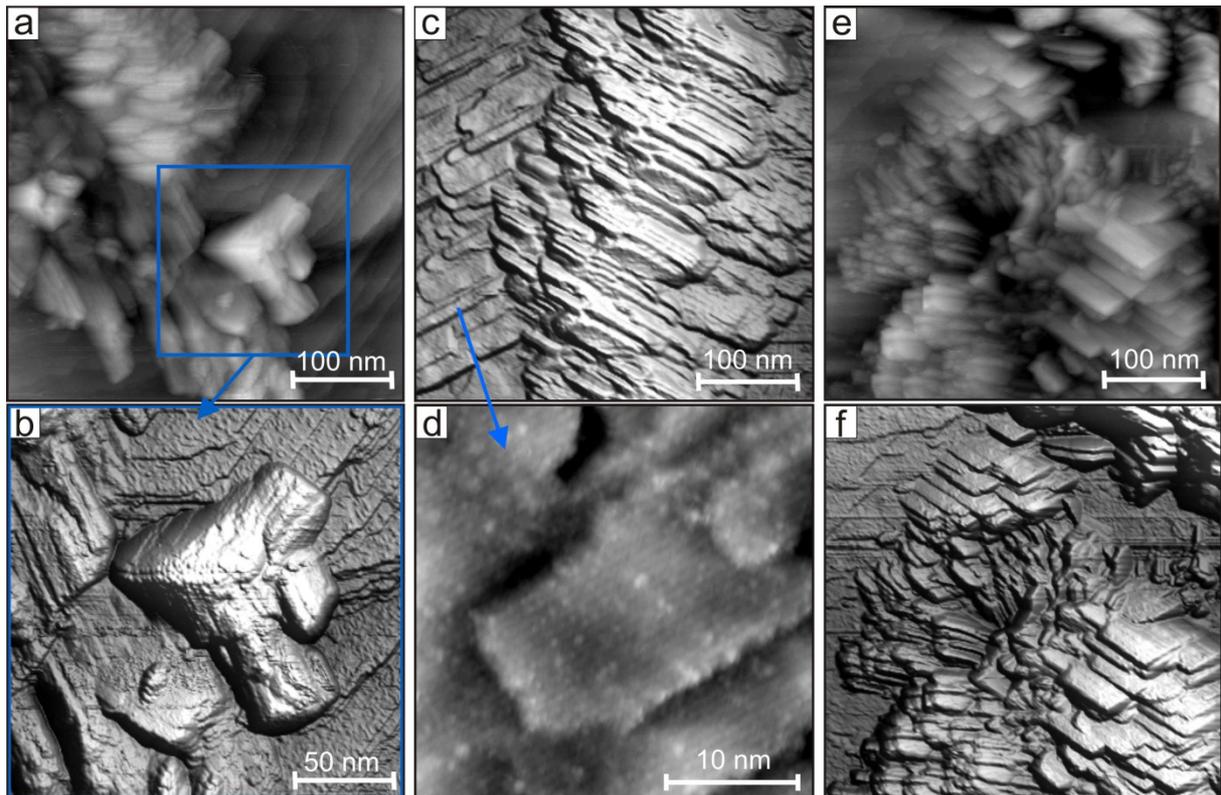
## **6.5 Verfolgung der initialen Oxidation bei $T = 700$ K**

In diesem Abschnitt wird die initiale Oxidation mit atomarem Sauerstoff bei  $T = 700$  K beschrieben. Hierzu wurde die Oberfläche bei  $T = 700$  K schrittweise mit einer steigenden Dosis an atomarem Sauerstoff, bis zu  $240 \text{ L O}'$ , begast und die erhaltenen Oberflächen mittels STM und XPS untersucht. Eine Darstellung des Anfangs des ablaufenden Korrosionsprozesse, wie er für  $T = 600$  K bereits in Abschnitt 6.4 vorgestellt wurde, konnte aufgrund des starken und schnell ablaufenden Stufenabbaus für Dosen kleiner  $10 \text{ L O}'$  nicht durchgeführt werden. Der Korrosionsprozess bei  $T = 700$  K verläuft, wie schon in Abschnitt 6.3 beschrieben, wesentlich schneller ab, wobei es bereits bei kleinen Dosen  $< 10 \text{ L O}'$  zu einem erhöhten Materialabtrag an den Stufenkanten und zu der Ausbildung von großen Clustern mit mehreren Nanometern Durchmesser kommt. Abbildung 6.3-2 b) stellt die

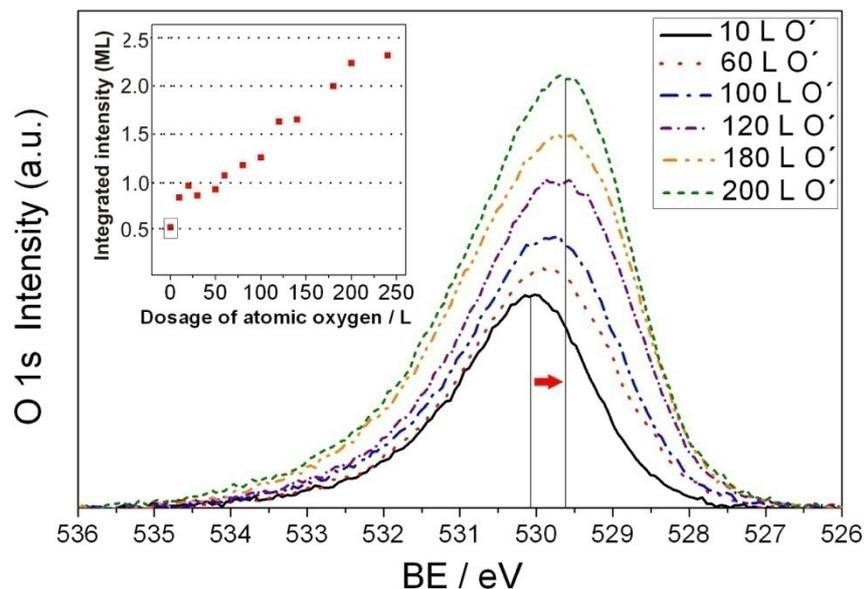
Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 700$  K dar. Die Korrosion der Stufenkanten ist hier nicht mehr auf den Stufenkantenbereich beschränkt, sondern reicht tief in die Terrassen hinein, wobei es zum Abtrag ganzer Terrassen und zur Ausbildung von großen Clustern mit bis zu einer Breite von 20 nm und einer Höhe von 3 nm kommt (Abbildung 6.3-3). Viele der entstandenen Cluster zeigen eine hexagonale Form. Der Stufenabbau ist nur auf die oberste Substratlage beschränkt.

Abbildung 6.5-1 a) zeigt die Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von 30 L O' bei  $T = 700$  K. In der oberen linken Ecke des STM-Bildes lässt sich eine Oxidstruktur erkennen. Die Zuordnung der Oxidstrukturen ist allerdings nicht möglich, da es zu Facettierungen kommt. Auf der rechten Seite des STM Bildes sind noch freie Ru-Terrassen zu finden. Die vergrößerte STM-Aufnahme (Abbildung 6.5-1 b) zeigt die deutlich facettierte Oxidinsel. Für eine bessere Darstellung der Abbildung 6.5-1 b) wurde hier eine 3D-Ansicht der Oxidstruktur gewählt. Die rechte Seite der dargestellten Oxidstruktur zeigt zwei Oxidomänen, die mit einem Winkel von  $120^\circ$  auf der Probenoberfläche aufwachsen und somit zwei Rotationsdomänen von RuO<sub>2</sub>(110) zugeordnet werden könnten. Die linke Seite der Oxidstruktur ist komplett facettiert, wodurch die Oxidinsel ein „pyramidales“ Aussehen erhält. In der 3D-Darstellung lassen sich die einzelnen Schichten der Facetten erkennen. In Abbildung 6.5-1 c) ist ein Oberflächenbereich nach der Dosierung von 80 L O' bei  $T = 700$  K zu erkennen. Für eine bessere grafische Darstellung der abgebildeten, stark facettierten Oberfläche wurde wieder eine 3D-Darstellung gewählt. In der STM-Abbildung lassen sich zwei unterschiedliche Oxidfacetten erkennen. Ein vergrößerte STM-Aufnahme (Abbildung 6.5-1 d)) der flachen Oxidfacette in Abbildung 6.5-1 c) lässt eine Reihenstruktur mit einem Reihenabstand von  $7,3 \text{ \AA}$  erkennen, sodass die flache Oxidfacette, auch aufgrund der rechteckigen Form, hier RuO<sub>2</sub>(110) zugeordnet werden kann. Über die Orientierung der zweiten Facette in der rechten Bildseite von Abbildung 6.5-1 c) können keine Angaben gemacht werden.

Abbildung 6.5-1 e) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 140 L O' bei  $T = 700$  K. Auf großen Bereichen der Oberfläche lassen sich hier nur facettierte Oxidbereiche finden, was besonders in der 3D-Darstellung in Abbildung 6.5-1 f) deutlich wird. Die Oxidinseln wachsen hier bereits facettiert auf der Substratoberfläche auf. Die STM-Aufnahme zeigt allerdings auch noch viele flache oxidfreie Bereiche, in denen sich einzelne Ru-Stufen erkennen lassen. Eine weitere Dosierung von atomarem Sauerstoff über 200 L O' führt zu einer Oberfläche, die vollständig mit einer stark aufgerauten Oxidschicht bedeckt ist. STM-Messungen waren hier aufgrund der großen Rauigkeit der Oberfläche kaum durchzuführen, weshalb hier auf eine



**Abbildung 6.5-1:** Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von **a), b)** 30 L O' bei  $T = 700$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA) **c), d)** 80 L O' bei  $T = 700$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA) und **e), f)** 140 L O' bei  $T = 700$  K ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA). Die großen Abbildung **a), c), e)** zeigen einen Oberflächenbereich von  $400$  nm x  $400$  nm, **b)**  $200$  nm x  $200$  nm, **d)**  $30$  nm x  $30$  nm.



**Abbildung 6.5.3:** XP-Spektren von Sauerstoff (O 1s) mit steigender Dosierung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 700$  K. Die O 1s-Spektren zeigen mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff eine Verschiebung des Peak-Maximums um  $\approx 0,5$  eV auf  $529,6$  eV. Die Auftragung des integrierten O 1s-Signals gegen die entsprechende Dosis an atomarem Sauerstoff (kleine Abbildung oben links) zeigt einen linearen Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf der Ru(0001)-Oberfläche in Monolagen.

bildliche Darstellung dieses Oberflächenbereiches verzichtet wurde. Die parallele Verfolgung der Sauerstoffaufnahme mittel XPS (Abbildung 6.5-2) lässt eine deutliche Zunahme des O 1s-Peaks sowie eine Verschiebung um  $\approx 0,5$  eV zu kleineren Bindungsenergien erkennen, wie es auch aus der Literatur für die Ausbildung eines stöchiometrischen Oberflächenoxides bekannt ist.<sup>[146]</sup> Die Sauerstoffaufnahmekurve in der linken oberen Ecke von Abbildung 6.5-2 offenbart einen fast linearen Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Durch eine Kalibrierung des O 1s-Signals, über das integrale Messsignal einer (2x1)O-Phase konnte die, nach der Dosierung von 240 L O', auf der Ru-Oberfläche vorliegende Sauerstoffmenge auf  $\approx 2,3$  ML bestimmt werden.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die im Laufe dieser Experimentalreihe beobachtete Oberflächenoxidation bei  $T = 700$  K sowie die parallel ablaufende Korrosion der Probenoberfläche unterscheiden sich sehr stark von den Oxidationsexperimenten bei  $T = 600$  K (Abschnitt 6.4). Während die Dosierung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 600$  K nur vereinzelt zur Ausbildung von kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln führt und Clusterbildung die Oberfläche dominiert, zeigt die Dosierung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 700$  K schon bei geringen Dosen von atomarem Sauerstoff ( $\approx 20$  L O') die Ausbildung von Oberflächenoxiden, die in vielen Oberflächenbereichen mittels STM als RuO<sub>2</sub>(110) identifiziert werden konnten.

Der Oxidbildung geht in einem ersten Schritt eine starke Korrosion der Stufenkanten mit der Bildung von großen Clustern voraus, die mitunter schon eine hexagonale kristalline Struktur zeigen. Im Rückblick auf die in Abschnitt 6.4.2 beschriebene thermische Zersetzung der Cluster bei  $T = 700$  K kann bei den kristallinen Clusterstrukturen nicht festgelegt werden, ob es sich hier um Ru-Cluster oder Ru-O-Cluster handelt. Ein Wachstum der Oxidinseln aus den Clustern, wie er für molekularen Sauerstoff (Abschnitt 5.5) gezeigt werden konnte, wurde nicht beobachtet.

Das beobachtete Oxidwachstum unterscheidet sich auch stark vom Wachstumsverhalten, wie es mit molekularem Sauerstoff bei  $T = 680$  K beobachtet wurde. Auffällig ist dabei die direkte Facettierung von kleinen Oxidinseln, sodass in vielen Bereichen der Oberfläche nur noch schwer zwischen Clusteransammlungen und ersten Oxiden unterschieden werden kann. In vielen Bereichen wachsen die Oxidomänen direkt facettiert auf der Oberfläche auf. Eine direkte Zuordnung der beobachteten Facetten über STM wie z. B. über die Abbildung einer

für die RuO<sub>2</sub>(100)-Facette charakteristischen c(2x2)-Oberflächenrekonstruktion konnte nicht erhalten werden.

Im Falle der Präparation mit molekularem Sauerstoff ist eine Facettierung nur für sehr hohe Präparationstemperaturen ( $T = 780$  K) bekannt, wobei der Facettierung das Wachstum einer Schicht von RuO<sub>2</sub>(110) vorausgeht.<sup>[112]</sup> Es ist im Rückblick auf die beobachtete Facettierung mit molekularem Sauerstoff zu vermuten, dass es sich auch hier um (100)- oder (101)-Facetten handeln könnte. Ein Grund für die bevorzugte Facettierung unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff kann nach dem aktuellen Kenntnisstand nicht gegeben werden. Ein direkter Einfluss des atomaren Sauerstoffs auf die bevorzugte Facettierung ist schwierig zu diskutieren, da der Mechanismus für den Umwandlungsprozess des Ru-Substrats in eine Oxidschicht unbekannt ist.

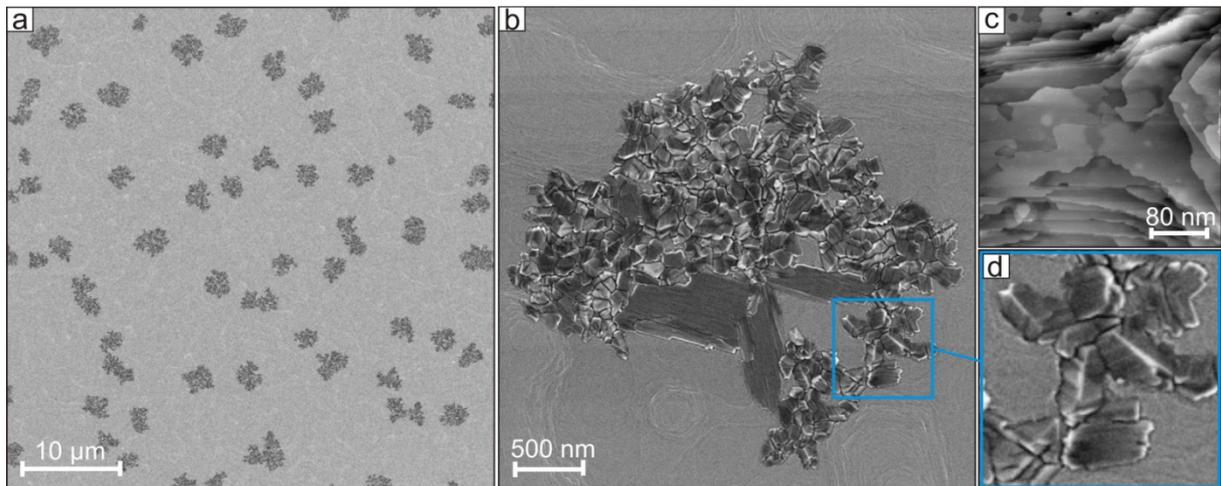
Ein Unterschied zur Wachstumskinetik mit molekularem Sauerstoff könnte hier allerdings das Entfallen der Hürde der Dissoziation spielen. Die Integration des O 1s-Messsignals liefert bis zu einer Dosis von 240 L O' einen linearen Kurvenverlauf, was für eine lineare Sauerstoffaufnahme mit einer linear steigenden Sauerstoffdosis spricht. Unveröffentlichte TDS-Daten von Goritzka et al. zeigen allerdings, dass die Sauerstoffaufnahme bei hohen Dosen ( $> 150$  L O') nicht mehr linear verläuft und mit höheren Dosen an atomarem Sauerstoff stark ansteigt.<sup>[154]</sup> Im Vergleich zur Sauerstoffaufnahmekurve mit molekularem Sauerstoff (Abschnitt 5.3.1) konnte jedoch keine Sättigung gefunden werden.

## 6.6 Verfolgung der Initiale Oxidation bei $T = 800$ K

Um einen Einblick in die Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche mit atomarem Sauerstoff bei  $T = 800$  K zu erhalten, wurde in den folgenden Experimenten die Ru(0001)-Oberfläche mit einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei  $T = 800$  K begast.

Wie bereits in Abschnitt 6.3 beschrieben, lässt Abbildung 6.3-2 c) eine Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von 10 L O' bei  $T = 800$  K erkennen. Die Oberfläche offenbart einen starken Stufenabtrag. Trotz des Ru-Abtrags sind auf der Oberfläche kaum Cluster zu erkennen. Vereinzelt lassen sich jedoch kleine RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln finden (Abbildung 6.3-2 d). Abbildung 6.6-1 a) zeigt eine SEM-Aufnahme der Oberfläche nach der Dosierung von 80 L O' bei  $T = 800$  K. Die Oberfläche ist homogen mit einer Vielzahl von RuO<sub>2</sub>-Inseln überzogen, die sich als dunkelgraue Bereiche vor dem hellen Substrathintergrund abzeichnen. Die Inseln besitzen hier eine mittlere Größe von 2  $\mu\text{m}$ , wobei einzelne Bereiche der Inseln eine Höhe von bis zu 10 nm besitzen. Abbildung 6.6-1 c) zeigt die STM-Aufnahme einer

flächen, nicht oxidierten Stelle der Ru(0001)-Oberfläche. Analog zur Dosierung von 10 L O' ist ein starker Abtrag der Stufenkanten erkennbar, wobei allerdings auch hier keine Cluster an den glatten Stufenkanten gefunden werden können. Abbildung 6.6-1 b) zeigt eine SEM-Aufnahme einer der homogen verteilten Oxidinseln. Die Oxidinsel lässt eine starke Facettierung der einzelnen Oxidomänen erkennen. Im unteren Teil von Abbildung 6.6-1 b) sind zwei Rotationsdomänen einer flachen Oxidfacette ersichtlich. Auf anderen Oxidinseln konnten diese flachen Oxidfacetten mittels STM als RuO<sub>2</sub>(110) identifiziert werden. In Abbildung 6.6-1 d) ist eine weitere vergrößerte SEM-Aufnahme dargestellt. Die facettierten Oxide lassen eine Vielzahl von unterschiedlichen Orientierungen vermuten, die allerdings nicht identifiziert werden konnten.



**Abbildung 6.6-1:** Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung von 80 L O' bei  $T = 800$  K. **a)** SEM-Aufnahme der erhaltenen Ru(0001)-Oberfläche ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ). Oxidinseln erscheinen dunkelgrau, während die nicht oxidierte Ru(0001)-Oberfläche hellgrau bleibt. **b)** SEM-Aufnahme einer der RuO<sub>2</sub>-Inseln ( $3,5 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$ ). **c)** STM-Aufnahme der flachen, nicht oxidierten Ru(0001)-Oberfläche ( $350 \text{nm} \times 350 \text{nm}$ ,  $U = 1 \text{V}$ ,  $I = 1 \text{nA}$ ). **d)** SEM-Aufnahme einer stark facettierten Oxidoberfläche.

**Diskussion der Messergebnisse:** Die Dosierung von kleinen Mengen atomarem Sauerstoffs bei  $T = 800$  K (10 L O' (Abbildung 6.3.2 c)) lässt einen deutlichen Materialabtrag von den Stufenkanten der Ru-Oberfläche erkennen. Das Auffinden von Clustern stellt allerdings ein nur seltenes Ereignis dar. Auch nach der Dosierung von 80 L O' bleibt die Oberfläche fast clusterfrei. Trotz der geringen Clusterbildung lassen sich vereinzelt Oxidinseln auf der Oberfläche finden.

Das nur begrenzte Auffinden von Clustern auf der Probenoberfläche kann durch eine fehlende Stabilität der Cluster bei den hier angelegten Präparationstemperaturen erklärt werden. Bereits in den Experimenten bezüglich der thermischen Stabilität der bei  $T = 600$  K erzeugten

Cluster (Abschnitt 6.4-2) konnte durch einen längeren Heizschritt auf  $T = 700$  K gezeigt werden, dass es zu einer Zersetzung der erzeugten Clustern kommt. Bei  $T = 800$  K kommt es vermutlich zu der Entstehung der mobilen Ru-O-Spezies, was durch den starken Abbau der Stufenkanten belegt wird, doch ist die Temperatur zu hoch, um eine hohe Anzahl von stabilen Cluster zu erzeugen.

Im Falle der Ausbildung eines stabilen Clusters und des weiteren Wachstums einer stöchiometrischen Oxidinsel verbleibt diese aufgrund ihrer höheren Desorptionstemperatur ( $T = 1050$  K) stabil auf der Oberfläche.

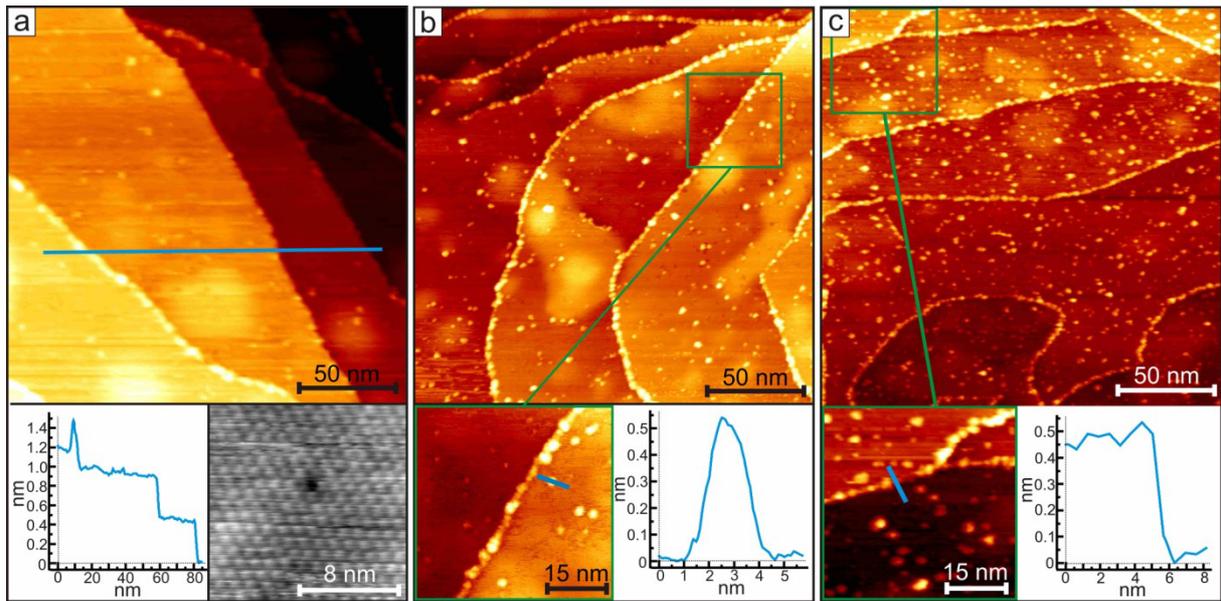
Die mit 80 L O' erzeugten Oxidinseln setzten den bereits für  $T = 700$  K gefundenen Trend einer direkten Facettierung der Oxidinseln fort. Eine Indizierung der Oxidfacetten mittels STM konnte analog zu den Experimenten bei  $T = 700$  K nur für die flachen Domänen erfolgen, die über eine sichtbare O<sub>br</sub>-Reihenstruktur als RuO<sub>2</sub>(110) identifiziert wurden.

## **6.7 Initiale Oxidation bei Ru(0001) bei Raumtemperatur**

### **6.7.1 Verfolgung der initialen Oxidation bei Raumtemperatur**

In Abschnitt 6.3 konnte bereits gezeigt werden, dass die Dosierung von 10 L atomaren Sauerstoffs (O') bei Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) zu einer vereinzelt Ausbildung von Clustern an den Stufenkanten sowie auf den Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche führt (Abbildung 6.3-1 b)). Um den Einfluss des atomaren Sauerstoffs bei Raumtemperatur genauer zu untersuchen, wurde in einer Experimentenreihe eine Ru(0001)-Oberfläche mit einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei Raumtemperatur begast. Jeder Präparationsschritt erfolgte dabei von einer sauberen, frisch gesputterten Ru(0001)-Oberfläche.

Abbildung 6.7.1-1 a) stellt einen Oberflächenbereich nach der Dosierung von 20 L O' bei Raumtemperatur dar. Viele der in der STM-Aufnahme ersichtlichen Stufenkanten sind mit Clustern bedeckt, während andere Stufenkanten nur eine sehr geringe Bedeckung mit Clustern erkennen lassen. Ein Höhenprofil über die Oberfläche (blaue Linie) offenbart, dass die Clusterbildung bevorzugt nur an den Einfachstufen der Oberfläche erfolgt, während Doppelstufen fast clusterfrei bleiben. Das Höhenprofil der mit Clustern besetzte Einfachstufe lässt eine Clusterhöhe von 5,2 Å bei einer Clusterbreite von 4 nm erkennen. Neben der zunehmenden Clusterbildung an den Stufenkanten lassen sich auch vereinzelt Cluster auf den Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche finden.

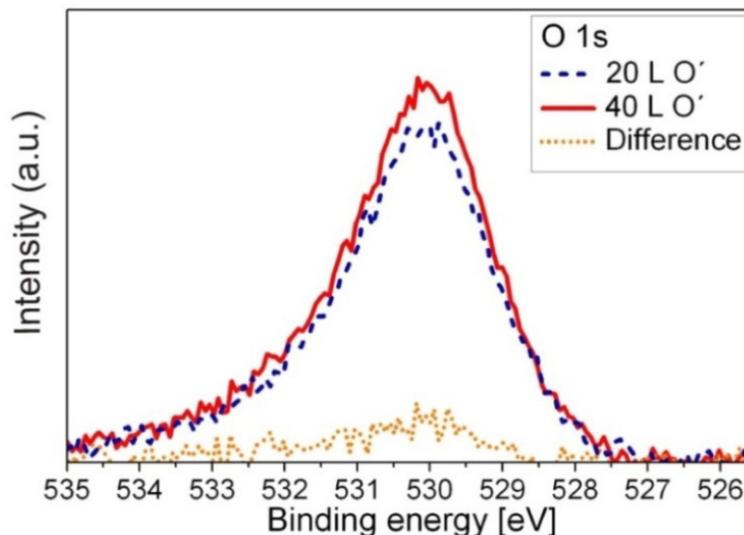


**Abbildung 6.7.1-1:** Dosierung von unterschiedlichen Mengen von atomarem Sauerstoff bei Raumtemperatur. **a)** 20 L O' ( $U = 1,3 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), Die vergrößerte Aufnahme in a) zeigt eine chemisorbierte (1x1)O-Phase ( $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ ,  $U = 0,6 \text{ V}$ ,  $I = 1,2 \text{ nA}$ ), **b)** 40 L O' ( $U = 1,0 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), **c)** 80 L O' ( $U = 0,9 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). Alle großen STM-Bilder zeigen einen Bildausschnitt von ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ). Die Bildausschnitte in b) und c) zeigen eine Fläche von  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ .

Eine hoch aufgelöste STM-Aufnahme der Terrasse lässt eine (1x1)O-Phase erkennen. In Abbildung 6.7.1-1 b) ist die Ru-Oberfläche nach der Dosierung von 40 L O' bei Raumtemperatur dargestellt. Die Stufenkanten der Oberfläche sind nun durchgehend mit Clustern besetzt, wobei auch die Clusterdichte auf den Terrassen leicht zugenommen hat. Ein Höhenprofil über die Cluster auf der Terrasse (blaue Linie) zeigt eine Clusterhöhe von  $5,3 \text{ \AA}$  bei einer Breite von  $3,2 \text{ nm}$ . Mit einer weiteren Verdopplung der Sauerstoffdosis auf 80 L O' (Abbildung 6.5.1.1 c) kommt es zu einer erneuten Zunahme der Anzahl der Cluster auf den Terrassen der Ru-Oberfläche. Alle Stufenkanten der Oberfläche sind nun mit Clustern besetzt. Auch die zuvor nach der Dosierung von 20 L O' clusterfreien Doppelstufen zeigen eine fast vollständige Bedeckung (Höhenprofil in Abbildung 6.5.1.1 c).

Eine statistische Breiten- und Höhenverteilung der nach Dosierung von 40 L O' und 80 L O' erhaltenen Clustergrößen ist in Abbildung 6.7-3 und 6.7.2-2 zu finden, wobei beide Verteilungen Clusterbreiten von  $2 - 6 \text{ nm}$  sowie Clusterhöhen von  $3 - 7 \text{ \AA}$  zeigen. Ein zusätzlicher Größenvergleich zwischen den Clustern, welche auf den Terrassen und an den Stufenkanten gebildet wurden, lässt keine Unterschiede in Höhe und Breite erkennen (Verteilung nicht gezeigt). Bei einem Vergleich der O 1s-XP-Spektren der nach der Dosierung von 20 L O' und 40 L O' erhaltenen Oberflächen (Abbildung 6.7.1-2) lässt sich eine nur geringe Zunahme des O 1s-Signals bei 40 L O' beobachten. Auch ist keine

Verschiebung des O 1s-Peaks zu kleineren Bindungsenergien erkennbar, was auf einen oxidischen Charakter der Cluster hindeuten würde. Analog zu den Oxidationsexperimenten bei  $T = 600$  K (Abschnitt 6.4) führt die steigende Dosierung von atomarem Sauerstoff bei Raumtemperatur zur Zunahme der Clusteranzahl, wobei sich allerdings kein Clusterwachstum und kein Wachstum von stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen oder der Abbau von Stufenkanten finden lässt.



**Abbildung 6.7.1-2:** XP-Spektrum des Sauerstoffpeaks (O 1s) nach der Dosierung von 20 L O', und 40 L O' bei Raumtemperatur, sowie Auftragung der Differenz der Peakflächen von 40 L O' und 20 L O'

**Diskussion der Messergebnisse:** Die parallel mit der Dosis an atomarem Sauerstoff zunehmende Bildung der Cluster an den Stufenkanten und auf den Terrassen zeigt, dass atomarer Sauerstoff in der Lage ist, die Ru(0001)-Oberfläche auch bei Raumtemperatur zu korrodieren.

Im Vergleich zu den höheren Temperaturen (Abschnitte 6.3 – 6.6) unterscheiden sich die resultierenden Oberflächen stark, da nur bei Raumtemperatur Cluster auf den Terrassen gefunden werden können und es zu keinem merklichen Abbau der Stufenkanten kommt.

Als Erklärung für die hohe Clusterbildung an den Stufenkanten, für das Ausbleiben des Stufenabbaus und für das Auftreten der Cluster auf den Terrassen kann eine geringe Mobilität der Ru-O-Spezies bei der hier angewendeten Temperatur (Raumtemperatur) vermutet werden. Im ersten Schritt der Oxidation erfolgt die Bildung der mobilen Ru-O-Spezies an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche. Die mobile Spezies diffundiert nach ihrer Entstehung entlang den Stufenkanten und über die Terrassen. Für den Fall, dass sich die molekularen

Spezies treffen, agglomerieren diese in einem dynamischen Bildungs- und Zerfallsprozess, bis der entstehende Cluster eine kritische Größe erreicht hat und stabil bleibt. Im Rückblick auf eine steigende kritische Clustergröße für höhere Temperaturen sollte eine geringere Temperatur (Raumtemperatur) auch zu einer geringeren kritischen Clustergröße führen, was auch in den Breitenstatistiken für 40 L O' und 80 L O' (Abbildungen 6.7.3-1 und 6.7.2-2) mit einer minimalen Clustergröße von 2 nm beobachtet werden kann. Der Bildungsprozess der Ru-O-Spezies erfolgt bei Raumtemperatur schneller als die Abwanderung der Spezies über die Stufenkanten oder über die Terrassen, sodass es zu einer Anreicherung der Ru-O-Spezies an den Stufenkanten kommt. Die Stufenkanten könnten so von den Ru-O-Clustern für eine weitere Korrosion blockiert werden.

Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Ru-O-Spezies ist auch direkt über die Ausbildung der Cluster auf den Terrassen sichtbar. Aufgrund der langsameren Diffusion der Ru-O-Spezies über die Terrasse kommt es vermutlich zu einer höheren Trefferwahrscheinlichkeit der molekularen Spezies. Für höhere Temperaturen ist anzunehmen, dass die Diffusion der Ru-O-Spezies wesentlich schneller über die Oberfläche erfolgt. Auch sollte die Stabilität der erzeugten Cluster bei höheren Temperaturen geringer sein. Die Clusterbildung bei Raumtemperatur zeigt analog zu den Experimenten bei höheren Temperaturen eine starke Bevorzugung der Korrosion von Einfachstufen. Die Clusterbildung an Doppelstufen erfolgt erst mit höheren Dosen von atomarem Sauerstoff. Der Grund für die Bevorzugung der Einfachstufen bleibt unklar. Eine mögliche Erklärung könnte eine zu geringe Sauerstoffkonzentration an den Doppelstufen sein, wobei die mobilen Ru-O-Spezies zwar an den Doppelstufen entlanglaufen und agglomerieren, aber nur begrenzt neu gebildet werden können.

Die Zunahme des O 1s-XP-Peaks deutet auf eine geringe Zunahme der Sauerstoffkonzentration in der Probenoberfläche hin. Dieser Sachverhalt korreliert positiv mit der in den STM-Aufnahmen (Abbildung 6.7) beobachteten Zunahme der Clusterpopulation. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich bei den beobachteten Clustern um eine Ru-O-Verbindung handelt.

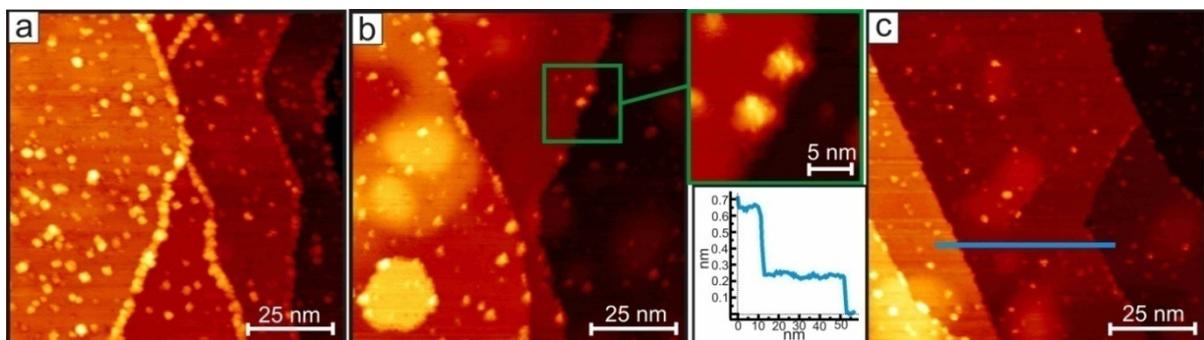
Die aus der Literatur bekannte Verschiebung des O 1s-Peaks zu kleineren Bindungsenergien aufgrund der Ausbildung von stöchiometrischen RuO<sub>2</sub> konnte auch nach höheren Dosen von atomarem Sauerstoff (80 L O') nicht beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine zu geringe Signalintensität des oxidischen Sauerstoffpeaks sein.

## 6.7.2 Thermische Stabilität der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster

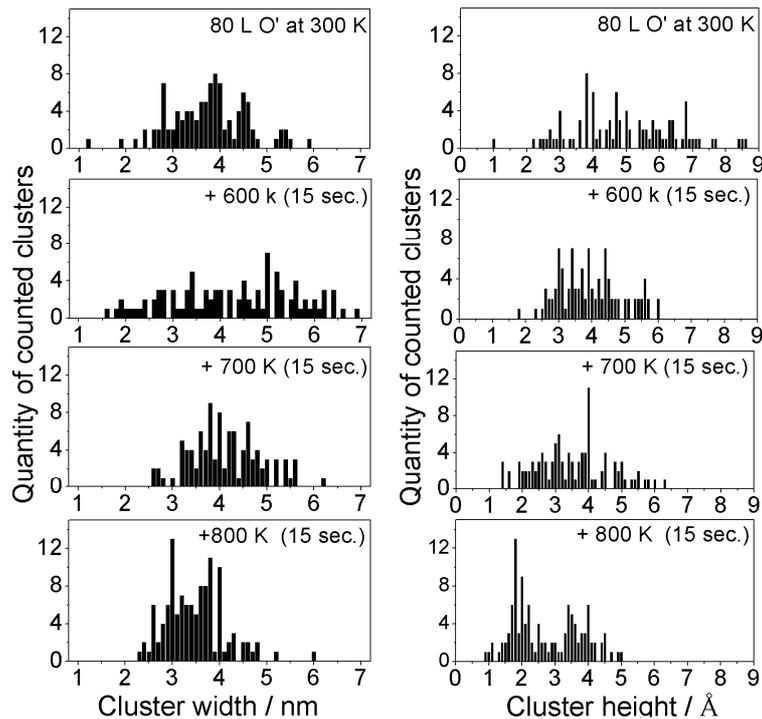
In dem hier folgenden Abschnitt sollte die thermische Stabilität der bei Raumtemperatur erzeugten Ru-O-Cluster gegenüber hohen Proben Temperaturen überprüft werden. Hierzu wurde in einem ersten Experiment eine Ru(0001)-Oberfläche mit 80 L O' bei Raumtemperatur vorpräpariert und danach die Oberfläche in einem Heizschritt für jeweils 15 Sekunden auf  $T = 600$  K,  $T = 700$  K und  $T = 800$  K erhitzt.

Abbildung 6.7.2-1 a) stellt die Oberfläche nach dem Heizschritt auf  $T = 600$  K dar. An den Stufenkanten und auf den Terrassen lässt sich eine große Zahl an Clustern finden. Ein Vergleich der hier dargestellten Oberfläche mit der Oberfläche direkt nach der Dosierung von 80 L O' (Abbildung 6.7.1-1 c)) zeigt keine Unterschiede in den STM-Bildern.

Ein zusätzlicher Abgleich der mittleren Clustergrößen (Abbildung 6.7.2-2) lässt für die mittlere Clusterhöhen eine Verschiebung von  $5 \pm 3$  Å auf  $4 \pm 1,5$  Å erkennen. Die Breitenverteilung lässt eine deutliche Zunahme der mittleren Clusterbreiten von  $4 \pm 1,5$  nm auf  $4 \pm 2,5$  nm finden. Abbildung 6.7.2-1 b) zeigt die Oberfläche nach dem Heizschritt auf  $T = 700$  K. In der STM-Aufnahme wird ist ein deutlicher Rückgang der Clusterpopulation auf den Terrassen und den Stufenkanten sichtbar. Die Stufenkanten sind nicht mehr durchgehend mit Clustern besetzt und wirken stark aufgeraut. An den freien Stufenkanten ist kein Materialabtrag erkennbar. Die vergrößerte STM-Aufnahme in Abbildung 6.7.2-1 b) von zwei an einer Stufenkanten verbliebenen Clustern lässt keine Struktur der Cluster erkennen, wobei die ersichtliche Form stark auf eine Agglomeration von kleineren Clustern hindeutet. Die Cluster scheinen hier auf der oberen Stufenkante zu liegen. Eine reine Anlagerung der Cluster an die Stufenkanten ist nicht ersichtlich.

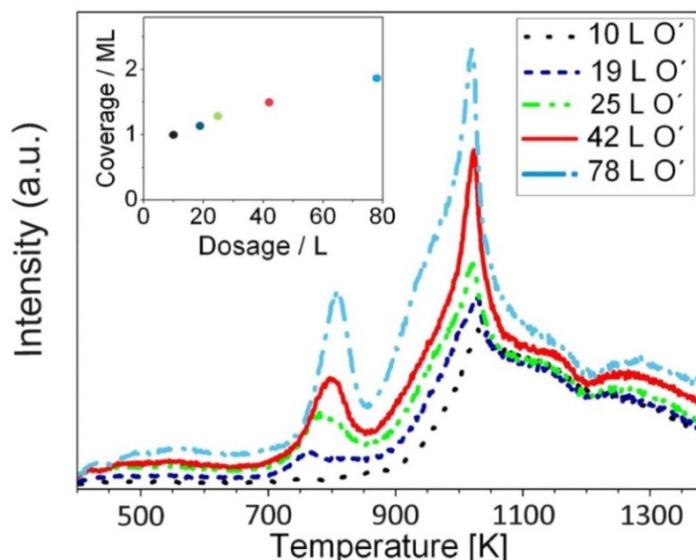


**Abbildung 6.7.2-1:** Thermische Zersetzung der bei Raumtemperatur erzeugten Ru-O-Cluster. Die mit 80 L O' bei Raumtemperatur begaste Ru(0001)-Oberfläche wurde nach der Präparation  $t = 15$  s lang auf **a)**  $T = 600$  K, **b)**  $T = 700$  K und **c)**  $T = 800$  K erhitzt. Alle drei Abbildungen zeigen einen Scanbereich von  $100$  nm x  $100$  nm. Die Vergrößerung in Abbildung b) zeigt einen Bildausschnitt von  $20$  nm x  $20$  nm. Messparameter: a) ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA) b) ( $U = 1$  V,  $I = 1$  nA), Zoom in b) ( $U = 0,8$  V,  $I = 1$  nA, c) ( $U = 0,8$  V,  $I = 1$  nA).



**Abbildung 6.7.2-2:** Statistische Verteilung der erhaltenen Clusterbreiten (linke Spalte) und Clusterhöhen (rechte Spalte) für die Clusterpräparation mit 80 L O' bei Raumtemperatur und anschließendem Heizschritt der präparierten Ru-Oberfläche auf  $T = 600\text{ K}$ ,  $T = 700\text{ K}$  und  $T = 800\text{ K}$  für jeweils 15 Sekunden.

In der vergrößerten STM-Aufnahme (Abbildung 6.7.2-1 b)) lässt sich zwischen den Clustern eine freie Stufenkante finden. Eine sichtbare Aufweitung der Stufenkante zwischen den Clustern ist nicht erkennbar. Eine Aufweitung der Stufenhöhe zwischen den Terrassen würde hierbei für den Einbau von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich der Oberfläche sprechen. Auch die Untersuchung der nach diesem Präparationsschritt entstandenen, nun teilweise clusterfreien Stufenkanten mit verschiedenen Höhenprofilen lässt keine Aufweitung erkennen. Die Größenverteilung der gefundenen Cluster (Abbildung 6.7.2-2) zeigt für diesen Heizschritt keine Verschiebung der mittleren Clusterbreiten, obwohl es zu einer Abnahme der mittleren Clusterhöhen auf  $3,5 \pm 2\text{ \AA}$  gekommen ist und sich nun erstmals mehrere Cluster mit einer Höhe von  $\approx 2\text{ \AA}$  finden lassen. Abbildung 6.7.2-1 c) zeigt die Oberfläche nach dem dritten kurzen Heizschritt auf diesmal  $T = 800\text{ K}$ . Die STM-Abbildung lässt einen deutlichen Rückgang der Anzahl und der Größe der Cluster auf den Terrassen und auf den Stufenkanten erkennen. Während die Doppelstufen nun fast clusterfrei sind (Höhenprofil in Abbildung 6.7.2-1 c)), lassen sich an den Einfachstufen noch vereinzelt Cluster finden. Die Größenverteilung in Abbildung 6.7.2-2 zeigt nun eine mittlere Clusterbreite von  $3,5 \pm 1\text{ nm}$ . Ein Blick auf die Höhenverteilung verdeutlicht, dass es hier zu der Ausbildung einer bimodalen Verteilung gekommen ist, mit Maxima der Clusterhöhen bei  $2,2\text{ \AA}$  und  $4\text{ \AA}$ .



**Abbildung 6.7.2-3:** Sauerstoff-Thermodesorptionsspektren der Ru(0001)-Oberfläche nach der Dosierung verschiedener Mengen von atomarem Sauerstoff bei Raumtemperatur. Ab einer Dosierung von 19 L O' lässt sich ein Sauerstoff-Desorptionsspeak erkennen, dessen Maximum sich mit steigender Sauerstoffdosis (O') zu  $T = 810$  K verschiebt.

Diese beiden Höhen entsprechen den Lagenhöhen einer Einfach- und Doppelstufe von metallischem Ruthenium. Um einen tieferen Einblick in die thermische Stabilität der mit STM beobachteten Cluster zu erhalten, wurde die bei Raumtemperatur mit Clustern bedeckte Oberfläche mit TDS untersucht. Abbildung 6.7.2-3 zeigt eine Zusammenfassung der Desorptionsspektren für eine steigende Menge an atomarem Sauerstoff. Die TD-Spektren lassen dabei ab einer zuvor dosierten Menge von 19 L O' einen Sauerstoff-Desorptionsspeak bei  $T = 750$  K erkennen, der sich mit höheren Sauerstoffdosen zu  $T = 810$  K verschiebt. Über die Kalibrierung des O<sub>2</sub>-TD-Signals, gegen das TD-Signal einer (1x1)O-Phase auf Ru(0001) konnten die, nach der Dosierung von 42 L O' und 78 L O', auf die Oberfläche aufgebrauchten Sauerstoffmengen auf 1,5 ML und 1,9 ML bestimmt werden. Mit der Ausbildung des neuen TD-Peaks bei  $T = 810$  K lässt sich auch ein weiterer Signalanstieg bei  $T = 1050$  K finden, der der Desorption von oxidischem Sauerstoff bzw. chemisorbierten Sauerstoff zuzuschreiben ist.<sup>[98, 106]</sup>

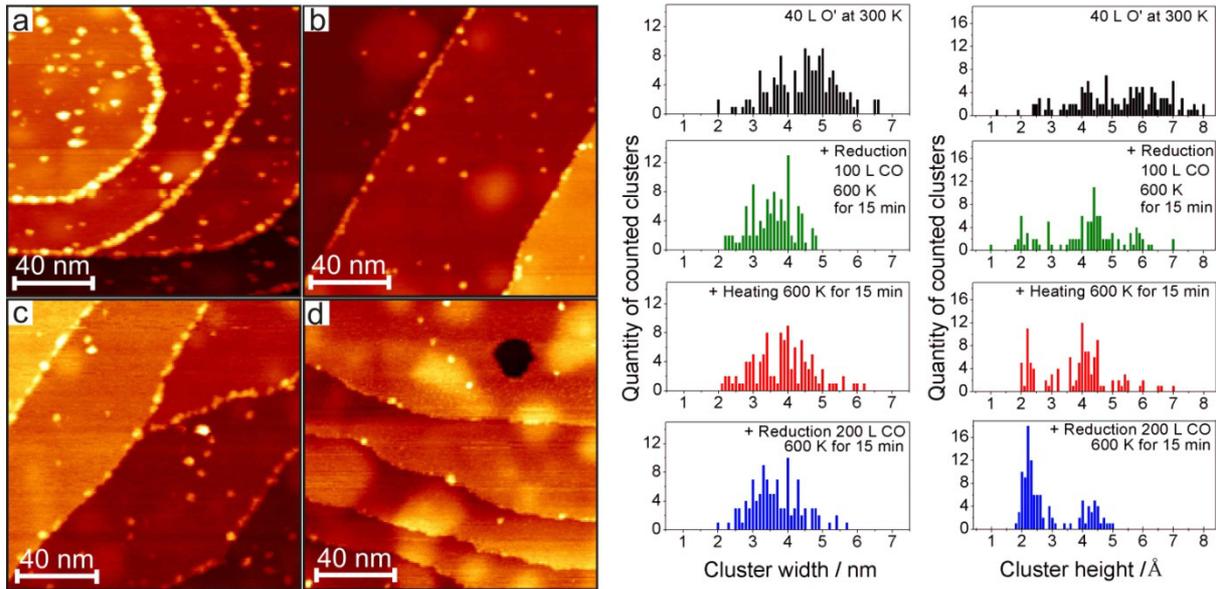
**Diskussion der Messergebnisse:** Mit den in Abbildung 6.7.2-1 vorgestellten Heizexperimenten auf lässt sich zeigen, dass es mit dem Heizschritt auf  $T = 700$  K zu einer Abnahme der Clusterdichte auf der Probenoberfläche kommt. Mit dem deutlichen Rückgang der Cluster infolge des Heizschrittes auf  $T = 800$  K lassen sich in der Höhenverteilung für die verbleibenden Cluster neue Höhenmaxima von 2,2 Å und 4 Å finden, wobei diese Höhen dem Lagenabstand einer Einfach- und einer Doppelstufe von metallischem Ruthenium

entsprechen. Der Rückgang der Clusteranzahl sowie der Rückgang der Clusterhöhen unter Ausbildung der beschriebenen bimodalen Verteilung sprechen für einen Zerfall der Cluster bei Temperaturen um  $T = 700$  K. Das zurückbleibende Ruthenium bildet dabei metallische Ru-Inseln mit einer Stufenhöhe von  $2 \text{ \AA}$  und  $4 \text{ \AA}$  auf den Terrassen der Ru-Oberfläche aus. Im Falle des fast kompletten Verschwindens der Cluster von den Stufenkanten ist zu vermuten, dass es zu einem erneuten Einbau des metallischen Rutheniums in die Stufenkanten kommt. Der erste Heizschritt auf  $T = 600$  K zeigt keine Veränderung der Oberfläche, sodass die Cluster für diesen Temperaturbereich als stabil angesehen werden können. Analog konnte auch in den Experimenten zur thermischen Stabilität der bei  $T = 600$  K erzeugten Cluster gezeigt werden (Abschnitt 6.4.2), dass es zu einem Zerfall der Cluster bei  $T = 700$  K kommt. Die bei  $T = 700$  K gefundenen hexagonalen Cluster (Abbildung 6.3-2 b)) können so metallischen Ru-Inseln zugeschrieben werden. Die durchgeführten TD-Experimente offenbaren für den hier diskutierten Temperaturbereich einen Sauerstoff-Desorptionsspeak, der mit steigender Cluster-Vorbedeckung zu einem Desorptionssmaximum bei  $T = 810$  K führt. Der aus den STM-Bildern ersichtliche Zerfall der Cluster sowie der bei der gleichen Temperatur erscheinende  $\text{O}_2$ -Desorptionsspeak bestätigen die in Kapitel 5 getroffene Aussage, dass es sich bei den beobachteten Clustern um eine Ru-O-Verbindung handeln muss. Die Verschiebung des Desorptionssignals von  $T = 750$  K auf  $T = 810$  K mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff, kann auf eine Zunahme der Stabilität der Cluster hindeuten. Hierbei könnte es bei höheren Dosen zu der Entstehung einer strukturellen Ordnung in den Clustern gekommen sein, die zu der größeren thermischen Stabilität führt. Die bei  $T = 750$  K beginnende Sauerstoffdesorption erklärt nun auch das Ausbleiben der Clusterbildung bei einer Präparationstemperatur von  $T = 800$  K (Abschnitt 6.3). Bei dieser Temperatur kommt es zwar zu Bildung der mobilen Ru-O-Spezies, doch ist die Temperatur zu hoch um einen stabilen (kritischen) Cluster zu erzeugen. Die nicht stabilen Cluster zerfallen so vermutlich direkt wieder zu metallischem Ru und Sauerstoff. Während nach dem Heizschritt auf  $T = 800$  K (Abbildung 6.7.2-1 c)) noch vereinzelt Cluster an Einfachstufen zu erkennen sind, sind die Doppelstufen weitgehend frei von Clustern, was auf eine geringere Stabilität der Cluster an Doppelstufen schließen lässt. Die vergrößerte STM-Aufnahme in Abbildung 6.7.2-1 b) zeigt die Cluster vor deren vollständiger Zersetzung. Die Cluster wirken nicht kristallin und sind eher als Agglomerat verschiedener kleinerer Cluster anzusehen. Aus dem STM-Bild lässt sich weiter vermuten, dass die Cluster hier auf der Oberfläche liegen und nicht in die Terrasse integriert sind. Verschiedene Höhenprofile zeigen keine Aufweitung der Stufenkanten, wodurch ein Einbau von Sauerstoff in die Stufenkanten ausgeschlossen werden kann.

### 6.7.3 Reduktion der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster mit CO

Um einen weiteren Nachweis für den oxidischen Charakter der Ru-O-Cluster zu erhalten und diese besser mit den Clustern aus den Experimenten mit molekularem Sauerstoff vergleichen zu können, wurde in dem folgenden Experiment die Reaktivität der mit atomarem Sauerstoff erzeugten Cluster gegenüber Kohlenmonoxid untersucht.

Hierzu wurde in einem ersten Präparationsschritt eine Ru(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit 40 L O<sub>2</sub> vorpräpariert und in einem zweiten Präparationsschritt mit 100 L CO ( $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $t = 15$  min) bei  $T = 600$  K begast. Die Reduktionsstemperatur wurde mit  $T = 600$  K so gewählt, dass eine mögliche chemische Reduktion der Cluster leicht abläuft, eine Zersetzung der Cluster aber unterbunden bleibt. Abbildung 6.7.3-1 a) zeigt die resultierende Probenoberfläche nach der Dosierung von 40 L O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Auf den Stufenkanten sowie auf den Terrassen lässt sich eine deutliche Clusterbildung beobachten. Abbildung 6.7.3-1 b) zeigt die Oberfläche nach der Dosierung von 100 L CO bei  $T = 600$  K. Die STM-Aufnahme offenbart eine deutliche Abnahme der Clusterpopulation an den Stufenkanten und auf den Terrassen. Ein Vergleich der statistischen Größenverteilungen der Cluster vor und nach dem Reduktionsschritt mit 100 L CO lässt eine Abnahme der mittleren Clusterbreiten und Clusterhöhen erkennen, wobei es für die Clusterhöhenverteilung zur Ausbildung von drei neuen Höhenmaxima bei 2,2 Å, 4,5 Å und 6 Å gekommen ist. Um sicherzustellen, dass es sich bei dem Clusterrückgang um keinen Temperatureffekt handelt, wurde die Oberfläche in einem zweiten Experiment für 15 Minuten ohne die Dosierung von CO auf  $T = 600$  K gehalten. Die resultierende Oberfläche ist in Abbildung 6.7.3-1 c) dargestellt. Ein Abgleich der erhaltenen Oberfläche mit der Oberfläche nach dem Reduktionsschritt (b) zeigt keine Änderung der Clusteranzahl. Es ist auch kein weiterer Rückgang der Cluster von den Stufenkanten ersichtlich. Auch die statistischen Größenverteilungen der Cluster lassen kaum Veränderungen der mittleren Clustergrößen erkennen. Da sich auch nach dem Heizschritt auf  $T = 600$  K Cluster auf der Oberfläche beobachten ließen, wurde in einem vierten Experiment der Reduktionsschritt mit CO bei  $T = 600$  K wiederholt, wobei diesmal 200 L CO in  $t = 15$  Minuten dosiert wurden. Abbildung 6.7.3-1 d) zeigt die Oberfläche nach dem zweiten Reduktionsschritt. Die Stufen sind nun nahezu clusterfrei, während auf den Terrassen noch wenige Cluster verbleiben. Die resultierende Höhenverteilung der verbleibenden Cluster zeigt nun analog den Heizexperimenten (Abschnitt 6.7.3) eine bimodale Höhenverteilung mit Höhenmaxima bei 2,2 Å und 4,4 Å. Die Breitenverteilung zeigt keine signifikanten Änderungen.



**Abbildung 6.7.3-1:** (links) **a)** Erhaltene Oberfläche nach der Dosierung von 40 L O' bei Raumtemperatur, **b)** Reduzierte Oberfläche nach der Dosierung von 100 L CO bei  $T = 600$  K für  $t = 15$  Minuten, **c)** Oberfläche nach Heizschritt auf 600 K für  $t = 15$  Minuten. **d)** Oberfläche nach der Dosierung von 200 L CO bei 600 K für  $t = 15$  Minuten. Alle STM-Abbildungen zeigen einen Oberflächenausschnitt von  $(150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}; U = 1 \text{ V}, I = 1 \text{ nA})$ . (rechts) Höhen- und Breitenverteilung der nach den Experimenten a - d erhaltenen Clustergrößen.

**Diskussion der Ergebnisse:** Durch die beschriebenen Reduktionsexperimente kann gezeigt werden, dass sich die bei Raumtemperatur erzeugten Cluster mit Kohlenmonoxid bei  $T = 600$  K zu metallischen Ru-Inseln reduzieren lassen, was einen erneuten Beweis für den oxidischen Charakter der mit atomarem Sauerstoff erzeugten Cluster liefert. Die nach dem zweiten Reduktionsschritt erhaltenen Höhenmaxima von  $2,2 \text{ \AA}$  und  $4,4 \text{ \AA}$  können wieder der Ausbildung von ein- und zweilagigen metallischen Ru-Inseln zugeschrieben werden.

Der in die Experimentalreihe eingebaute längere Heizschritt auf  $T = 600$  K ( $t = 15$  min) zeigt, dass es bei dieser Temperatur zu keiner merklichen Veränderung auf der korrodierten Oberfläche kommt, wodurch der Abbau der Cluster bei  $T = 600$  K in CO Atmosphäre der reduzierenden Wirkung von CO zuzuschreiben ist.

Im Falle des Verschwindens der Ru-Inseln von den Stufenkanten kann dies über einen erneuten Einbau des Ru-Materials in die Stufenkante der Substratoberfläche erklärt werden, was allerdings den beobachteten Rückgang der Clusterpopulation auf dem Terrassen nicht erklärt. Eine mögliche Beantwortung dieser Frage könnte eine zusätzliche Ausbildung einer mobilen Ru-Carbonyl-Spezies liefern, welche die Ru-Inseln abtragen und an den Stufenkanten wieder zu Ruthenium und CO zerfallen oder direkt von der Fläche desorbieren.

## 6.8 Zusammenfassung der Messergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Untersuchung der initialen Oxidation von Ru(0001) unter Verwendung von atomarem Sauerstoff als Oxidationsmittel offenbart eine starke Abhängigkeit des Verlaufes der Oberflächenflächenoxidation von der angelegten Proben­temperatur.

Der atomare Sauerstoff lässt bereits bei Raumtemperatur eine stark korrosive Wirkung auf die Probenoberfläche erkennen, die schon nach der Dosierung einer geringen Menge von atomarem Sauerstoff (10 L O') zu einer sichtbaren Aufrauung der Stufenkanten sowie zur vereinzelt­ten Ausbildung von Clustern an den Stufenkanten und auf den Terrassen der Ru-Oberfläche führt. Mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff folgt die komplette Bedeckung der Stufenkanten mit Clustern, wobei auch die Anzahl der Cluster auf den Terrassen deutlich zunimmt. Während Einfachstufen schnell von Clustern bedeckt werden, setzt die Bedeckung der Doppelstufen erst mit höheren Dosen ( $\approx 20$  L O') ein. Die an den Stufenkanten und auf den Terrassen gebildeten Cluster zeigen keine Unterschiede in Höhe und Breite. Auch mit einer steigenden Dosis an atomarem Sauerstoff kommt es zu keinem Größenwachstum der Cluster. Die Cluster verbleiben bei einer mittleren Breite von  $4,5 \pm 2,5$  nm sowie einer mittleren Höhe von  $5 \pm 3$  Å.

Ab einer Proben­temperatur von  $T = 450$  K lässt sich nach der Dosierung von 10 L O' ein Abtrag der Stufenkanten erkennen, der nur an Einfachstufen sichtbar ist. Zusätzlich lassen sich keine Cluster mehr auf den Terrassen der Ru-Oberfläche finden.

Mit Erhöhung der Proben­temperatur auf bis zu  $T = 650$  K und gleichbleibender Dosis an atomarem Sauerstoff (10 L O') wird der Stufenabbau immer deutlicher. Bereits bei  $T = 600$  K lassen sich Einschnitte in den Stufenkanten von mehreren Nanometern ( $\approx 5$  nm) Länge finden. Ein Vergleich der Clustergrößen lässt trotz steigender Temperatur keinen Anstieg der Clustergrößen erkennen, wobei für  $T = 650$  K noch mittlere Clusterbreiten von  $5 \pm 3$  nm sowie Clusterhöhen von  $3 \pm 1$  Å gefunden werden können.

Die Dosierung einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei  $T = 600$  K, beginnend bei 4 L O', lässt deutlich den Beginn der Oberflächenkorrosion an den Stufenkanten der Oberfläche erkennen. Der Stufenabbau startet an unterkoordinierten Stufenatomen, wie Adatome, Kinkenatome oder Eckatome. Der beobachtete Stufenabtrag lässt sich direkt mit der Ausbildung der Cluster in unmittelbarer Nähe des Abtragungsortes verknüpfen. Mit steigender Dosis kann ein Anwachsen der Clustergrößen gefunden werden, wobei die mittleren Clusterbreiten nach der Dosierung von 4 L O' mit  $3,5 \pm 1$  nm über 30 L O' mit  $6 \pm 2$  nm auf  $13 \pm 9$  nm nach 80 L O' ansteigen. Analog lässt sich ein Anstieg der mittleren

Clusterhöhen von  $1 \pm 0,5 \text{ \AA}$ , über  $4 \pm 2 \text{ \AA}$  bis auf  $18 \pm 12 \text{ \AA}$  finden. Mit einer Temperaturerhöhung von  $T = 650 \text{ K}$  auf  $T = 700 \text{ K}$  kommt es zu einer sprunghaften Zunahme der Stärke der Korrosion an den Stufenkante, mit welchem ein Abtrag ganzer Terrassen auf der Ru-Oberfläche erfolgt. Parallel zu dem starken Materialabtrag kann auch ein starkes Anwachsen der Clustergrößen beobachtet werden, wodurch die mittleren Clusterbreiten nach der Dosierung von  $10 \text{ L O'}$  bei  $T = 650 \text{ K}$  von  $5 \pm 2 \text{ nm}$  auf  $15 \pm 7 \text{ nm}$  bei  $T = 700 \text{ K}$  anwachsen. Die mittleren Clusterhöhen zeigen eine Größenzunahme von  $3,5 \pm 2,5 \text{ \AA}$  auf  $20 \pm 12 \text{ \AA}$ . Mit weiterer Erhöhung der Probertemperatur auf  $T = 800 \text{ K}$  lässt sich auf der Ru-Oberfläche ein starker Materialabtrag beobachten. Die Ausbildung von Clustern bleibt allerdings aus. Der beobachtete Ausbau von Ru-Atomen von den Stufenkanten der Ru-Oberfläche sowie die parallel ablaufende Clusterbildung lassen auf die Ausbildung einer mobilen Ru-O-Spezies schließen, welche nach ihrer Bildung über die Ru-Oberfläche diffundiert und sich in den beobachteten Clustern zusammenlagert. Speziell die bei Raumtemperatur auf den Terrassen und an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche beobachtete Clusterbildung verdeutlicht, dass der Bildungsprozess der mobilen Ru-O-Spezies bereits bei Raumtemperatur aktiv ist.

Dies führt weiter zu der Schlussfolgerung, dass der Ausbau von Ru-Atomen aus den Stufenkanten unter der Bildung der mobilen Ru-O-Spezies nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieses Prozesses darstellt und so die Verfügbarkeit von Sauerstoff an den Stufenkanten zu dem eigentlichen kinetischen „Flaschenhals“ macht.

Der hier beobachtete Korrosionsprozess beginnt deutlich an den Einfachstufen der Ru(0001)-Oberfläche. Besonders Ru-Atome an den Stufenkanten, die eine geringe Anzahl an Koordinationspartnern zeigen, wie z.B. Ru-Adatome und Kinkenatome, werden bevorzugt abgetragen, was auch deutlich aus den gezeigten STM-Aufnahmen in Abschnitt 6.4 ersichtlich wird. Die Kinkenatome der Stufenkanten spielen eine besondere Rolle. Auf der einen Seite zeigen die Kinkenatome gegenüber den Ru-Atomen in den Stufenkanten eine höhere Unterkoordinierung und somit eine geringere Bindungsstärke zur Stufenkante, was für einen begünstigten Ausbau einzelner Ru-Atome spricht. Auf der anderen Seite verfügen die Kinkenatome aufgrund ihrer hohen Unterkoordinierung über eine hohe Anzahl an freien Koordinationsstellen (aktive Plätze), an welchen sich Ru-O-Spezies sammeln und zu Clustern agglomerieren können.

Die Diffusion der mobilen Ru-O-Spezies kann entlang der Stufenkanten und über die Terrassen der Oberfläche erfolgen. Im Falle der Diffusion über die Terrassen ist allerdings aufgrund der geringen Koordinierung der Spezies zur Terrasse zu erwarten, dass die Diffusion

hier wesentlich schneller als entlang der Stufenkanten verläuft. Während für die Ru-O-Spezies entlang der Stufenkanten nur eine eindimensionale Bewegung möglich ist, kann die Diffusion über die Terrasse in verschiedene Richtungen erfolgen, was mit einem Rückgang der Trefferchance der Ru-O-Spezies verbunden ist. Der mit steigender Temperatur zunehmende Stufenabbau spricht für eine Zunahme der Mobilität der Ru-O-Spezies. Des Weiteren kann so der bei Raumtemperatur nicht beobachtete Stufenabbau und die hohe Clusteranzahl über eine geringe Mobilität der Ru-O-Spezies erklärt werden. Hierbei lässt sich vermuten, dass es aufgrund der geringen Mobilität der Ru-O-Spezies zu deren Anreicherung an den Stufenkanten kommt.

Die Ausbildung der Ru-O-Spezies mit deren Ablösung aus den Stufenkanten ist mit einem Abbau der Stufenkanten verbunden. Dabei kommt es nur zu dem Abbau der ersten Substratlage. Eine Erklärung für die nur geringfügig ablaufende Korrosion an Doppelstufen steht noch aus. Mögliche Gründe könnten allerdings eine zu geringe Sauerstoffkonzentration an den Stufenkanten oder eine zu geringe Mobilität der Ru-O-Spezies an den Doppelstufen sein. Über eine genaue Entstehung der mobilen Ru-O-Spezies kann keine klare Aussage getroffen werden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass es vor der Bildung der Ru-O-Spezies zu der Ausbildung einer kritischen Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche kommen muss, welche bei  $T = 600$  K über die Dosierung von etwas weniger als  $4 \text{ L O}'$  erreicht werden kann.

Über STM-Abbildungen kann gezeigt werden, dass es auch mit einer Sauerstoff-Oberflächenbedeckung von  $0,5 - 0,75 \text{ ML}$  auf den Terrassen ( $(2 \times 1)\text{O}$ - und  $(2 \times 2)\text{3O}$ -Phase) zu der Ausbildung von Clustern kommt, was zu der Vermutung führt, dass die kritische Sauerstoffbedeckung nur an den Stufenkanten der Substratoberfläche erreicht werden muss.

Die Bildung der Cluster stellt einen dynamischen Prozess zwischen Clusterbildung und Clusterzerfall dar, in welchem die Cluster erst eine kritische Größe erreichen müssen, bevor sie, stabil gegen erneute Zersetzung, auf der Oberfläche verbleiben. Die gefundene kleinste Clustergröße zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der angelegten Proben temperatur. Während bei Raumtemperatur die kleinste Clustergröße mit  $\approx 2 \text{ nm}$  bestimmt werden konnte, kommt es mit Erhöhung der Präparationstemperatur auf  $T = 700 \text{ K}$  zu einer minimalen Clustergröße von  $\approx 6 \text{ nm}$ . Da bei den entsprechenden Experimenten keine kleineren Clustergrößen gefunden werden konnten, ist davon auszugehen, dass die kritischen Clustergrößen bei diesen Temperaturen unterhalb diesen minimalen Clustergrößen liegen.

Über die chemische Zusammensetzung der beobachteten Cluster können nur wenige Aussagen gemacht werden. Über Heizexperimente (einfaches Aufheizen der zuvor

präparierten Oberfläche) wurde deutlich, dass es ab einer Probentemperatur um  $T = 750$  K zu einem Zerfall der bei Raumtemperatur und  $T = 600$  K erzeugten Cluster kommt. Die nach dem Heizexperiment resultierenden statistischen Höhenverteilungen ließen einen Rückgang der Clusterhöhen auf  $2,2 \text{ \AA}$  und  $4 \text{ \AA}$  erkennen, womit diese Höhen den Stufenhöhen von ein- und zweilagigen metallischen Ru-Inseln zugeordnet werden können.

Über Reduktionsexperimente konnte eine genauere Bestimmung des chemischen Charakters der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster erhalten werden. Die Dosierung von Kohlenmonoxid bei  $T = 600$  K führte zu einer Zersetzung der Cluster zu metallischen Ru-Inseln, was auf einen oxidischen Charakter der Cluster schließen lässt. Ein weiterer Nachweis der oxidischen Natur der Cluster erfolgte über TD-Experimente. Hierbei konnte durch schrittweises Aufheizen einer mit  $19 \text{ L O}'$  bei Raumtemperatur vorpräparierten Ru(0001)-Oberfläche ein Sauerstoff-Desorptionssignal bei  $T = 750$  K beobachtet werden, das sich mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff zu  $T = 810$  K verschiebt. Der mit TDS beobachtete Sauerstoff-Desorptionspeak lässt sich dabei gut mit dem in den STM-Aufnahmen beobachteten thermischen Zerfall der Cluster bei  $T = 700$  K in Einklang bringen. Durch den beobachteten Sauerstoff-Desorptionspeak kann somit auch das Ausbleiben der Clusterbildung bei Präparationstemperaturen um  $T = 800$  K erklärt werden. Es kommt so zwar bei  $T = 800$  K zur Ausbildung der mobilen Ru-O-Spezies, doch ist die Temperatur zu hoch, um stabile (kritische) Cluster zu erzeugen. Eine exakte Erklärung für den stark ansteigenden Stufenabbau von  $T = 650$  K auf  $T = 700$  K bleibt allerdings noch aus. Eine Möglichkeit Erklärung könnte eine deutliche Zunahme der Mobilität der Ru-O-Spezies sein, so dass diese schnell von den Stufenkanten abwandern und somit eine erhöhte Produktion der mobilen Spezies und ein erhöhter Stufenabtrag möglich wird.

Neben dem Korrosionsprozess kommt es mit der Dosierung von größeren Mengen an atomarem Sauerstoff ( $80 \text{ L O}'$ ) bei  $T = 600$  K zur Ausbildung von kleinen stöchiometrischen  $\text{RuO}_2$ -domänen, welche sich über eine charakteristisch rechteckige Form sowie einer Abbildung der  $\text{O}_{\text{br}}$ -Reihenstruktur mittels STM eindeutig  $\text{RuO}_2(110)$  zuordnen lassen (Abbildung 6.4.1-3 d)).

Bereits bei kleineren Dosen von atomarem Sauerstoff können auf der Ru(0001)-Oberfläche oxidähnliche Oberflächenstrukturen gefunden werden. Diese unbekannt Strukturen wachsen atomar flach und einstufig mit einer Höhe von  $5,3 \text{ \AA}$  an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche auf, wobei sie auch die von  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen bekannte epitaktische Ausrichtung zur Substratunterlage zeigen. Besonders fällt auf, dass deren Bildungsort Schnittstellen von Stufenkanten darstellen, wie es bereits für die mit molekularem Sauerstoff

erzeugten Cluster gefunden wurde. Alle Domänen der unbekanntes Oberflächenstruktur sind mit Clustern verbunden. Trotz der deutlichen Übereinstimmung mit den  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen lässt sich allerdings mit dem STM keine atomar aufgelöste Oberflächenstruktur finden.

Eine Zuordnung der unbekanntes Oxidstruktur wäre rein spekulativ, wobei die deutlichen Ähnlichkeiten in Aufwuchsverhalten und Form einer  $\text{RuO}_2(110)$  zuzuschreiben sind.

Während die Oberflächenoxidation bei  $T = 600$  K hauptsächlich über die Korrosion der Oberfläche dominiert wird, lassen sich bei  $T = 700$  K bereits mit 20 L O'  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen auf der Oberfläche finden. Die weitere Dosierung von atomarem Sauerstoff führt zu einer deutlichen Ausbildung einer rauen  $\text{RuO}_2(110)$ -Schicht. Das Aufwuchsverhalten der gefundenen Oxide unterscheidet sich aber deutlich von dem bekannten Oxidwachstum unter der Verwendung von molekularem Sauerstoff, da mit dem atomarem Sauerstoff auch bereits bei kleinen Oxiddomänen eine direkte Facettierung erkennbar ist. Eine Zuordnung der auf der Ru-Oberfläche aufwachsenden Oxidfacetten konnte mittels STM, aber nur für die parallel zur Oberfläche aufwachsenden  $\text{RuO}_2(110)$ -Facetten, erhalten werden. Die deutliche Facettierung der Oberfläche wird bei einer weiteren Erhöhung der Präparationstemperatur besonders deutlich, wobei allerdings auch ein Rückgang der Anzahl der Oxidinseln zu erkennen ist.

## 7 Die Beschreibung des initialen Oxidationsprozesses

---

### 7.1 Die Oxidation der Stufenkanten: Atomarer vs. molekularer Sauerstoff

Einen wesentlichen Unterschied im initialen Oxidationsprozess zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff stellt der Abtrag der Stufenkanten sowie die unterschiedlich stark ausgeprägte Clusterbildung an Einfach- und Mehrfachstufen dar.

Während der Stufenabbau und die Clusterbildung mit atomarem Sauerstoff hauptsächlich an Einfachstufen abläuft, lässt sich mit molekularem Sauerstoff keine Clusterbildung an Einfachstufen oder ein deutlicher Stufenabbau finden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte eine zu geringe Fähigkeit des molekularen Sauerstoffs sein, kritische Adsorptionsstellen an den Kanten der Einfachstufen zu besetzen, was für die Ausbildung der mobilen Ru-O-Spezies sowie den Stufenabbau erforderlich ist.

Da in allen STM-Abbildungen unter der Verwendung von molekularem und atomarem Sauerstoff keine strukturelle Aufweitung der Stufenkanten beobachtet wurde, kann das Eindringen von Sauerstoff in die Stufenkanten erst einmal ausgeschlossen werden, was deutlich gegen das auf DFT-Rechnungen basierende Konzept des O-Ru-O-Trilayers spricht.<sup>[18, 28, 121,122]</sup> Auf Grund des Ausschlusses der Anreicherung von Sauerstoff in den Stufenkanten kann die, für die Erzeugung der Ru-O-Spezies benötigte, kritische Sauerstoffkonzentration nur von den Adsorptionsplätzen auf der Probenoberfläche und an den Stufenkanten bestimmt werden.

Der molekulare Sauerstoff adsorbiert auf den Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche unter Ausbildung einer chemisorbierten Sauerstoffphase, wobei für dessen Dissoziation zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt werden. Die reine Diffusion der chemisorbierten Sauerstoffatome zu den Stufenkanten bewirkt keinen Stufenabbau der Einfachstufenkanten. Da unter Verwendung von molekularem Sauerstoff so gut wie keine Korrosion beobachtet werden kann, muss die mit atomarem Sauerstoff beobachtete Korrosion dessen atomarem Charakter zugeschrieben werden. Der atomare Sauerstoff kann direkt aus der Gasphase auf den kritischen Stellen der Stufenkante adsorbieren, die für den molekularen Sauerstoff aufgrund der zwei benötigten Adsorptionsplätze offensichtlich nicht zugänglich sind.

Die Besetzung der Doppelstufen mit Clustern erfolgt mit atomarem Sauerstoff nur langsam, wobei die Clusterbildung an Einfachstufen deutlich bevorzugt ist. Warum atomarer Sauerstoff

schwerer Doppelstufen korrodieren kann, bleibt vorerst unklar. Es kann hierzu vermutet werden, dass an den Doppelstufen (auch mit atomarem Sauerstoff) nur erschwert eine kritische Sauerstoffbedeckung erreicht werden kann, um den Abbau der obersten Stufenkanten zu initialisieren.

Da Einfach- und Doppelstufen auf ihrer oberen Terrasse die gleichen Adsorptionsplätze zeigen, müssen so nur die, für den Abbau entscheidenden, Adsorptionsplätze auf der unteren Terrasse der Einfach- und Doppelstufen ausschlaggebend sein. Über mögliche Adsorptionsplätze zwischen der ersten und der zweiten Ru-Lage der Doppelstufenkanten kann keine Aussage getroffen werden, doch ist zu vermuten, dass die mögliche Sauerstoffkonzentration dort nicht ausreicht, um den Abbau der obersten Lage zu initialisieren. Der ausbleibende Abbau der Doppelstufen wäre nach diesem Ansatz über eine zu geringe Sauerstoffkonzentration an der unteren Stufenkante der Doppelstufe zu erklären, wobei hier, im Vergleich mit der Einfachstufe, für eine kritische Sauerstoffkonzentration, der zusätzliche Sauerstoff von der unteren Terrasse fehlt.

Im nur gering auftretenden Fall der Korrosion von Doppelstufen kommt es zu einem Abbau der oberen Substratlage. Der zusätzliche Abbau der zweiten Stufenkanten konnte nicht beobachtet werden. Die Bevorzugung der oberen Stufenkanten kann durch die geringere Koordination der Ru-Atome in der ersten Ru-Lage erklärt werden.

Einen deutlichen Unterschied zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff stellt das fast vollständige Ausbleiben des Stufenabbaus mit molekularem Sauerstoff dar. Da allerdings eine deutliche Clusterbildung erkennbar ist, muss dies trotzdem auf einen kontinuierlichen Stufenabbau zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass während der Oxidation eine mobile Ru-O-Spezies gebildet wird, könnte es hier nur zu einem gleichmäßigen, eindimensionalen Abtrag der Stufenkanten kommen, in welchem die Stufenkanten reihenweise abgetragen werden. Der Abtrag einer einzelnen Atomreihe beginnt dabei an unterkoordinierten Ad-, Eck- oder Kinkenatomen, wobei es vereinzelt zur Ablösung von Ru-Atomen aus den geschlossenen Stufenkanten kommt.

Die Korrosionsexperimenten in Abschnitt 6.4.1 zeigen, dass eine Dosierung von  $4 \text{ L O}'$  bei  $T = 600 \text{ K}$  bereits zur Clusterbildung führt, während an den Stufenkanten noch kein sichtbarer Abtrag zu erkennen ist. Hierbei werden besonders unterkoordinierte Ru-Adatome und Kinkenatome abgetragen, wobei keine sichtbare Korrosion beobachtet werden kann. Analog wäre der Abtrag mit molekularem Sauerstoff als schwach ausgeprägte Korrosion anzusehen. Die durch molekularen Sauerstoff erzeugte Ru-O-Spezies sammelt sich danach an Plätzen mit einer hohen Anzahl von Koordinationsstellen. Dies wären hauptsächlich Kinkenplätze an

Doppel- beziehungsweise Mehrfachstufen oder Schnittstellen zwischen Stufenkanten unterschiedlicher Höhen (meist Einfach- zu Doppelstufen). Erstaunlicherweise konnte über STM-Experimente von Langsdorf et al. gezeigt werden, dass nach einer fast vollständigen Bedeckung der Stufenkanten der Ru-Oberfläche mit einer dünnen Goldschicht die Dosierung von molekularem Sauerstoff bei  $T = 680$  K zu einem deutlichen Abbau von nicht bedeckten Einfachstufenkanten führt, wie es mit atomarem Sauerstoff beobachtet wurde.<sup>[155]</sup> Die Goldinseln bedecken dabei hauptsächlich die Schnittstellen von Stufenkanten, welche die bevorzugten Nukleationsstellen der mit molekularem Sauerstoff erzeugten Cluster darstellen. Diese Beobachtung gibt deutliche Hinweise darauf, dass für die Oxidation mit atomarem und molekularem Sauerstoff ein analoger Abbauprozess der Stufenkanten angenommen werden kann. Jedoch wird durch die Dosierung von atomarem Sauerstoff die Kinetik der Oxidation so stark verändert, dass es zu dem deutlichen Unterschied der beiden Oxidationsprozesse kommt, der sich in der beobachteten Korrosion der Stufenkanten auswirkt.

## 7.2 Die initiale Oxidation von Ru(0001) – Vorschlag eines Mechanismus

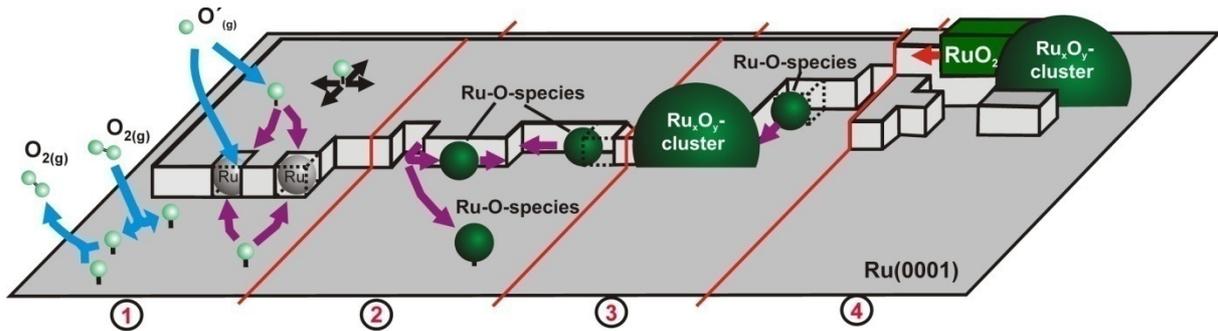
Zusammenfassend wird für die initiale Oberflächenoxidation von Ru(0001) folgender Mechanismus vorgeschlagen.

Die Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche verläuft über einen modifizierten Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Das Wachstum der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen erfolgt aus oxidischen Clustern, welche sich an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche bilden. Die oxidischen Cluster stellen eine Vorläuferphase für die später aufwachsenden RuO<sub>2</sub>(110)-Phase dar.

Der Bildung der oxidischen Cluster geht die Entstehung einer molekularen Ru-O-Spezies voraus, die sich in einem initialen Oxidationsschritt, infolge der Dosierung von Sauerstoff, an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche bildet, über die Substratoberfläche diffundiert und zu den oxidischen Clustern agglomeriert.

Abbildung 6.8-1 zeigt eine schematische Zusammenfassung der dabei ablaufenden Oberflächenprozesse. Der initiale Mechanismus ist hierbei in vier Abschnitte aufgeteilt:

- 1) Der erste Schritt besteht in der Adsorption von Sauerstoff auf der Substratoberfläche. Im Falle des molekularen Sauerstoff adsorbiert und dissoziiert dieser barrierefrei auf der Ru-Oberfläche, wobei allerdings zwei benachbarte freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen müssen. Die adsorbierten Sauerstoffatome können daraufhin über



**Abbildung 6.8-1:** Schematische Zusammenfassung des initialen Oxidationsprozesses von Ru(0001) mittels molekularem und atomarem Sauerstoff. **1)** Adsorption sowie Wanderung von Sauerstoffatomen zu den Stufenkanten der Probenoberfläche, **2)** Ausbildung der mobilen Ru-O-Spezies ( $RuO_x$ ) sowie deren Ablösung von der Stufenkante. Agglomeration der mobilen Spezies zu oxidischen Clustern mit unbekannter Stöchiometrie ( $Ru_xO_y$ -Cluster). **3)** Wachstum der oxidischen Cluster infolge weiterer Anlagerung der mobilen Ru-O-Spezies. **4)** Wachstum einer  $RuO_2(110)$ -Domäne aus dem Cluster in die erste Substratschicht der Ru-Oberfläche.

die Oberfläche diffundieren und vier chemisorbierte Sauerstoffadsorptionsphasen mit 0,25 ML ((2x2)O-Phase) bis 1 ML ((1x1)O-Phase) Bedeckung ausbilden (s. Abschnitt 3.2). Im Falle des atomaren Sauerstoffs entfällt die Dissoziation, wobei der atomare Sauerstoff direkt auf einzelnen Adsorptionsplätzen adsorbieren kann.

Die Voraussetzung für die Entstehung der mobilen Ru-O-Spezies ist das Überschreiten einer kritischen Sauerstoffkonzentration an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche. Unter Verwendung von molekularem Sauerstoff wird eine Probenoberfläche von  $T \approx 500$  K und einer Dosis von  $5000 \text{ L}^{21} \text{ O}_2$  benötigt, um mit der Ausbildung einer (1x1)O-Phase die höchst mögliche Sauerstoffbedeckung auf der Ru-Oberfläche zu ermöglichen. Der atomare Sauerstoff ist fähig, bei Raumtemperatur mit der Dosierung von  $10 - 20 \text{ L O}'$  eine chemisorbierte (1x1)O-Phase auf der Probenoberfläche auszubilden. Die Ausbildung der (1x1)-Phase ist unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff allerdings nicht nötig, um die Clusterbildung den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche zu initialisieren.

Über die genauen Adsorbatpositionen, die von Sauerstoffatomen an den Stufenkanten besetzt werden müssen, um die mobile Ru-O-Spezies zu erzeugen, sowie über den genauen Entstehungs- und Ablöseprozess der mobilen Spezies von den Stufenkanten kann keine Angabe gemacht werden. Die Ablösung der mobilen Ru-O-Spezies erfolgt nur an den Stufenkanten. Dabei kommt es nur zu einem Abtrag der obersten Substratlage. Stark unterkoordinierte Ru-Atome wie Adatome, Eckatome und

<sup>21</sup>Die Dosis konnte über STM-Messungen im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden (Messungen nicht gezeigt).

Kinkenatome werden hierbei zuerst in die Ru-O-Spezies umgewandelt. Der direkte Ausbau von Ru-Atomen aus den Terrassen konnte nicht beobachtet werden. Die genaue chemische Natur der mobilen Ru-O-Spezies bleibt unklar.

- 2) Die mobile Ru-O-Spezies diffundiert über die Terrassen und entlang den Stufenkanten der Ru-Oberfläche, wodurch es infolge des Zusammenstoßes der Spezies zu deren Agglomeration in Ru-O-Clustern mit unbekannter Zusammensetzung kommt ( $\text{Ru}_x\text{O}_y$ ). Die Cluster lassen dabei keine kristalline Struktur erkennen.

Der Clusterbildungsprozess stellt einen dynamischen Prozess zwischen Clusterbildung und -zerfall dar. Die mit STM gefundene Größe der oxidischen Cluster nimmt dabei mit steigender Temperatur deutlich zu, was auf eine Abhängigkeit des kritischen Clusterradius von der anliegenden Proben temperatur schließen lässt.

Die Bildung stabiler Cluster erfolgt bevorzugt an Oberflächenpositionen, die eine hohe Anzahl von freien Koordinationsstellen aufweisen. Besonders sind hier Kinkenpositionen und Schnittstellen zwischen Stufenkanten zu nennen, da an diesen Stellen eine bestmögliche Koordination der Ru-O-Spezies gegeben ist. Besonders in Oberflächenbereichen mit einer großen Anzahl von Stufenkanten ist eine hohe Anzahl von Clustern zu finden. Nur unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff bei Raumtemperatur können Cluster auch auf den Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche beobachtet werden.

- 3) Sind kritische (stabile) Keime gebildet erfolgt ein schnelles Wachstum der oxidischen Cluster infolge weiterer Anlagerung der mobilen Spezies.
- 4) Im folgenden Schritt sind die oxidischen Cluster in der Lage, das Wachstum von stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen zu initiieren, wobei höhere Temperaturen benötigt werden. In der Literatur konnte unter Verwendung von molekularem Sauerstoff das Wachstum der stöchiometrischen Oxidschichten ab  $T = 540 \text{ K}$  beobachtet werden.<sup>[20, 111]</sup> Unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff war dies in dieser Arbeit erst ab  $T = 600 \text{ K}$  ersichtlich.

Im Falle der Dosierung von molekularem Sauerstoff zeigt die Clusterbildung eine deutliche Abhängigkeit vom angelegten Präparationsdruck. Hierbei erfolgt mit Reduzierung des Präparationsdruckes unter  $p(\text{O}_2) \approx 1 \cdot 10^5 \text{ mbar}$  ein starker Rückgang der Clusterbildung und damit der Bildung von  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln.

Der beschriebene Druck von  $p(\text{O}_2) \approx 1 \cdot 10^5 \text{ mbar}$  wird nur für die Ausbildung der oxidischen Cluster benötigt. Nach der Bildung eines stabilen Oxidkeims kann das Wachstum der  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen auch bei wesentlich kleineren Sauerstoffdrücken

( $p(\text{O}_2) \leq 10^{-7}$  mbar) erfolgen. Nach dem Wachstum der Oxidomänen aus den oxidischen Clustern bleiben diese auf der Oberfläche erhalten. Ein Zerfall der Cluster infolge des Wachstums der Oxidinseln konnte nicht beobachtet werden.

Die Keimbildung erfolgt an vielen Stellen der Ru-Oberfläche gleichzeitig, wobei hier Bereiche mit einer hohen Anzahl an Stufenkanten eine besonders hohe Keimbildung offenbaren.

Das Wachstum der  $\text{RuO}_2$ -Schicht zeigt eine Induktionsphase, in welcher es erst zum Wachstum stabiler Oxidkeime kommen muss, ehe die Umwandlung der Ru(0001)-Oberfläche einsetzt.

Die  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen wachsen ausgehend von den Clustern (immer an Stufenkanten gelegen) in die Ru(0001)-Oberfläche hinein. Eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Oxidomänen konnte in den STM-Experimenten bei  $T = 680$  K nicht beobachtet werden. Im Laufe der zu dieser Arbeit durchgeführten LEEM-Experimente bei  $T = 600$  K konnte jedoch deutlich gezeigt werden, dass die  $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidomänen bei dieser Temperatur bevorzugt entlang der Stufenkanten der Ru-Oberfläche aufwachsen.

Das Wachstum der  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen erfolgt über eine Umwandlung der obersten Substratschicht in die erste Oxidschicht. Der genaue Umwandlungsprozess von der mit einer (1x1)O-Phase bedeckten Substratoberfläche in die erste Oxidschicht bleibt unklar. Die Umwandlung der obersten Substratschicht erfolgt direkt an der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxidphase. Es konnte nicht geklärt werden, wie es zum Einbau von Sauerstoff in das Substratgitter kommt. Eine Möglichkeit könnte die bereits aufgewachsene Oxidlage selbst liefern. Das Oxid könnte das Metallgitter des Substrats aufweiten, womit Sauerstoff in eine günstige Position eingebaut werden kann, was eine direkte Umwandlung in die Oxidstruktur nach sich ziehen würde.

Oberhalb einer Proben temperatur von  $T = 750$  K kommt es zur Zersetzung der oxidischen Cluster. Bei  $T = 800$  K ist der Zersetzungsprozess so gravierend, dass es zu einem starken Rückgang des Oxidwachstums kommt. Stabile (kritische) Cluster können bei dieser Temperatur nur in Oberflächenbereichen mit einer hohen Anzahl von Stufenkanten gefunden werden.

### 7.3 Gasphasen Oxidation von Ru(0001) vs. Elektrooxidation

Neben der bereits in den Kapiteln 3 - 6 beschriebenen Gasphasenoxidation ist auch die Bildung von RuO<sub>2</sub> über Elektrooxidation möglich.<sup>[153, 156-158]</sup> Anhand von RHEED<sup>22</sup>-Messungen von Lin et al. wurde gezeigt, dass RuO<sub>2</sub> in (100)-Orientierung als dreidimensionale Clusterstruktur auf der Ru(0001)-Oberfläche aufwächst. Die charakteristischen Beugungsreflexe der (100)-Orientierung wurden dabei erst nach einem anschließenden Heizschritt auf  $T = 700$  K durch RHEED sichtbar.

Über ex situ-LEED- und AES-Messungen<sup>23</sup> konnte von Lin et al. gezeigt werden, dass vor der einsetzenden Oberflächenoxidation die Ru(0001)-Oberfläche bei 0,4 V, 0,5 V und 1,32 V (vs. SHE<sup>24</sup>) in 0,1 M HClO<sub>4</sub>-Lösung mit einer (2x2)-, (3x1)- und (1x1)-Überstruktur aus O oder OH belegt wird.<sup>[153]</sup> Die gefundene (3x1)-Überstruktur wurde bisher nur in der Elektrooxidation beobachtet und ist aus der Gasphasenoxidation nicht bekannt.<sup>[6]</sup> Die Ausbildung des RuO<sub>2</sub>(100)-Oberflächenoxids setzt infolge des längeren Haltens der Ru(0001)-Probe bei 1,32 V (gegen SHE) ein ( $t \approx 2$  min), wobei das Oxid epitaktisch als dreidimensionale Cluster auf der Oberfläche aufwächst. Die Autoren schlussfolgern, dass die beobachtete (1x1)-Überstruktur (O oder OH), analog zu der aus der Gasphase bekannten (1x1)O-Überstruktur, eine Vorläuferstruktur für die Cluster und somit für eine Oxidbildung darstellt.<sup>[153]</sup>

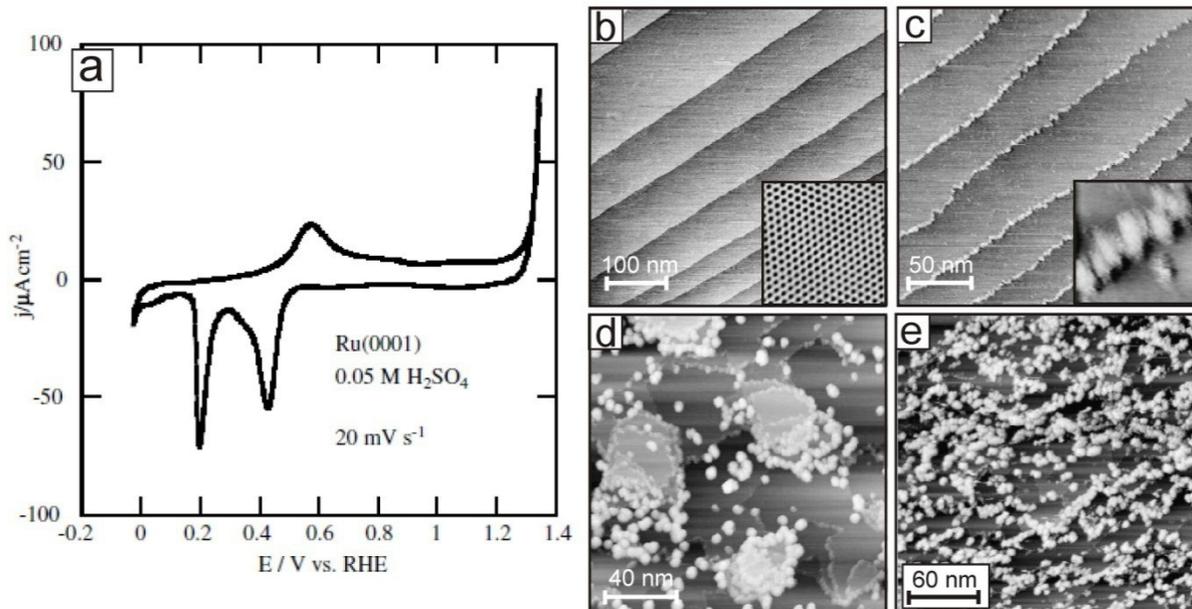
Ein ähnlicher Ablauf der Elektrooxidation von Ru(0001) konnte auch mittels in situ-EC-STM-Experimenten von Vukmirovic et al. beobachtet werden.<sup>[116]</sup> Abbildung 7.3-1 a) zeigt ein Zyklovoltammogramm der Oxidation einer Ru(0001)-Fläche gegen die SHE in 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Der anodische Peak bei 0,57 V (vs. SHE) markiert hierbei den reversiblen Beginn der Oxidation.<sup>[157]</sup> Abbildung 7.3.1 b) zeigt die Oberfläche mit einem angelegten Potenzial von 1,0 V (vs. SHE). Die Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche sind mit einer (1x1)-Überstruktur bedeckt, welche Vukmirovic et al. als eine HO-Überstruktur identifizieren. Mit Erhöhung der Spannung auf 1,17 V kommt es zu einer sichtbaren Aufrauung der Stufenkanten und der Ausbildung von Clustern, die mit einer Länge von 3 - 5 nm und einer Höhe von 0,4 - 0,5 nm ausschließlich an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche gebildet werden. Nach einer weiteren Erhöhung der Spannung auf 1,27 V ist ein starker Abbau der Stufenkanten mit einer Zunahme der Clusteranzahl zu erkennen, wobei auch Cluster auf den Terrassen der Oberfläche zu finden sind. Die Autoren schlussfolgern, dass das zur Bildung

---

<sup>22</sup> RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction

<sup>23</sup> AES: Auger Electron Spectroscopy

<sup>24</sup> SHE: Standard Hydrogen Electrode



**Abbildung 7.3-1:** **a)** Zyclovoltogramm der Ru(0001)-Oberfläche **b)-e)** EC-STM Aufnahmen der Elektrooxidation in 0,05 M  $H_2SO_4$  bei **b)** 1,0 V, **c)** 1,17 V, **e)** 1,27 V und **d)** 1,35 V gegen SHE. Abbildung b) zeigt einen Bildausschnitt von 500 nm x 500 nm, (Vergrößerung: 4 nm x 4 nm). (c) 230 nm x 230 nm, (Vergrößerung: 20 nm x 20 nm). d) 165 nm x 165 nm, e) 250 nm x 250 nm. Die Bildabfolge zeigt die Veränderung der Ru(0001)-Oberfläche bei steigendem Elektrodenpotenzial. Geänderte Abbildung nach [116].

der Cluster benötigte Ru von den Stufenkanten stammt, was auf einen großen Materialtransport während der Oxidation hindeutet. Ein Vergleich der Elektrooxidation mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen zur Gasphasenoxidation lässt viele Parallelen im Ablauf beider Oxidationsprozesse erkennen. Beide Prozesse zeigen die Bildung von Clustern sowie den Abbau von Stufenkanten. Dies führt zu der Vermutung, dass beide Oxidationsprozesse über annähernd gleiche Mechanismen ablaufen könnten. Das hohe elektrochemische Potenzial bewirkt eine Zersetzung von Wasser auf der Elektrodenoberfläche, was zu einer Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit einer geordneten Sauerstoffüberstruktur führt.<sup>[159]</sup> Der beobachtete Stufenabbau in der Elektrooxidation mit gleichzeitiger Clusterbildung deutet analog zu den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen auf die Entstehung einer mobilen Ru-O-Spezies (mit unbekannter Zusammensetzung) auf der Elektrodenoberfläche hin.

Während in der Gasphasenoxidation (UHV-Bedingungen) nur eine geringe Anzahl von Ru-O-Verbindungen möglich ist, bietet die Elektrooxidation eine weitaus größere Vielfalt an möglichen Verbindungen, wie Ru-O-, Ru-H<sub>2</sub>O bis Ru-OH und Ru-OH-Komplexe. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse über die initiale Gasphasenoxidation können somit genutzt werden, um eine Modellvorstellung für den Ablauf der Oxidation von Ru(0001)-

Elektrodenoberflächen unter elektrochemischen Prozessbedingungen zu entwickeln. Für eine zuverlässige Identifikation der mobilen Vorläuferspezies sind weiterführende theoretische Arbeiten zwingend notwendig.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

---

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf die Erforschung der initialen Gasphasenoxidation von Ru(0001)-Einkristalloberflächen unter Verwendung von molekularem und atomarem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die angewandten Techniken sind: STM (Scanning Tunneling Microscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), LEEM (Low Energy Electron Microscopy),  $\mu$ -LEED (micro-Low Energy Electron Diffraction), TDS (Thermo Desorption Spectroscopy) und SEM (Scanning Electron Microscopy).

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die initiale Oxidation von Ru(0001)-Einkristalloberflächen über einen modifizierten heterogenen Keimbildungs- (Nukleations-) und Wachstumsmechanismus verläuft. Das Wachstum der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Schicht erfolgt dabei aus oxidischen Ru-O-Clustern, welche sich an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche bilden. Mit dem Wachstum der stöchiometrischen Oxidschicht verbleiben die Cluster stabil auf der Oberfläche.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen dabei Rückschlüsse auf die Existenz einer bereits bei Raumtemperatur mobilen Ru-O-Spezies zu, welche durch den Einfluss des dosierten Sauerstoffs an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche gebildet wird. Die mobile Spezies diffundiert danach über die Ru-Oberfläche, um an hochkoordinierten Plätzen auf der Oberfläche in oxidischen Ru-O-Clustern zu agglomerieren. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Oxidationsprozess von Ru(0001) stellt ein neues Konzept für die Beschreibung der initialen Oxidation eines Platinmetalls dar, mit welchem die seit langem in der Literatur diskutierte Frage nach dem Ablauf der initialen Oxidation von Ru(0001) beantwortet werden kann.<sup>[6]</sup>

Im ersten Experimentalkapitel wurde die initiale Oxidation mit molekularem Sauerstoff untersucht. Um einen umfassenden Einblick in das Oxidationsverhalten der Ru(0001)-Oberfläche zu erhalten, wurde über zwei unterschiedliche Serien von UHV-Experimenten das Oxidwachstum auf der Mesoskala untersucht, wobei jeweils eine Kombination von XPS- und STM- sowie in situ mit LEEM- und  $\mu$ -LEED-Experimenten zum Einsatz kamen. Alle Messungen wurden bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K durchgeführt. Die über XPS aufgenommene Sauerstoffaufnahmekurve zeigte dabei einen charakteristischen Avrami-Verlauf. Ein ähnlicher Kurvenverlauf wurde bereits über SXRD-

Messungen von He et al. für das Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110) auf Ru(0001) beschrieben.<sup>[160]</sup> Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Kurvenverläufen ist in den ersten Minuten des Oxidationsprozesses zu erkennen. Während in den ersten Minuten der Oxidation (beobachtet mit SXRD) kein Wachstum von RuO<sub>2</sub>(110) zu erkennen ist (Abbildung 3.2-4), ist in der durch XPS erhaltenen Kurve ein signifikanter Anstieg des O 1s-Signals sichtbar (Abbildung 5.3.1-1). Nach etwa  $t = 700$  s kommt es zu einer ersten schnellen Sättigung, wonach das O 1s Signal zunächst nur noch langsam weiter ansteigt. Nach  $t = 2400$  s erfolgt ein zweiter schneller Anstieg des O 1s-Signals, der nach  $t = 4000$  s in eine zweite Sättigung übergeht.

Die erste Steigung der Sauerstoffaufnahmekurve konnte, mittels einer Kalibrierung des O 1s-Signals gegen das Sauerstoffsignal, einer (2x1)O-Phase sowie über spätere im Laufe dieser Arbeit durchgeführten LEEM- und  $\mu$ -LEED-Messungen, der Bildung einer chemisorbierten (1x1)O-Phase zugeordnet werden. Die Abbildung der Probenoberfläche bei verschiedenen Punkten der Sauerstoffaufnahmekurve mit STM zeigte, dass die Ausbildung der (1x1)O-Phase mit der Bildung von Clustern und kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln<sup>25</sup> einhergeht, welche ausschließlich nur in Oberflächenbereichen mit einer großen Anzahl an Stufen beobachtet werden konnten.

Eine Erklärung für den zweiten Anstieg in der Sauerstoffaufnahmekurve konnte über die LEEM-Messungen (Abschnitt 5.3.2) gewonnen werden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass es nach der zuvor beobachteten Induktionszeit zu einer fast simultanen Bildung von vielen kleinen Oxidinseln auf der Probenoberfläche kommt, die in relativ kurzer Zeit die Probenoberfläche überwachsen. Der mit XPS beobachtete zweite Anstieg des Sauerstoffsignals zeigt so das schnell zunehmende Wachstum der in der Induktionsphase gebildeten kleinen RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen.

Eine analoge Aussage wurde auch in den SXRD-Arbeiten von He et al. getroffen, worin die Zeit vor dem Anstieg des RuO<sub>2</sub>(110)-Reflexes erstmals als Induktionsphase beschrieben wurde, in der es zu der Ausbildung von stabilen Oxidkeimen kommen muss.<sup>[111]</sup>

Die mit LEEM aufwachsenden Oxidphasen konnten über  $\mu$ -LEED-Messungen dabei ausschließlich RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen zugeordnet werden. Erstaunlicherweise konnte für  $T = 680$  K eine neue RuO<sub>2</sub>(110)-Phase identifiziert werden, welche um 15° gedreht zu der aus der Literatur bekannten stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Phase aufwächst.<sup>[109]</sup> Beide RuO<sub>2</sub>(110)-Phasen wachsen hierbei sehr dünn (2 – 3 Lagen) und mit fast analogen Einheitszellen ( $6,41 \pm 0,03$  Å x  $3,10 \pm 0,01$  Å für die gedrehte und  $6,42 \pm 0,03$  Å x  $3,11 \pm 0,01$  Å für die bereits bekannte Oxidphase) inkommensurat auf der Ru(0001)-Oberfläche auf. Die Entstehung der

---

<sup>25</sup> Die Identifikation der RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln erfolgte über die Abbildung der O<sub>br</sub>-Reihen mittels STM.

gedrehten Oxidphase ist deutlich von der Proben­temperatur abhängig. Vergleichsmessungen zeigten, dass es bei  $T = 600$  K hauptsächlich nur zum Wachstum der aus der Literatur bekannten  $\text{RuO}_2(110)$ -Phase kommt, in den LEEM-Messungen ersichtlich, ausschließlich an den Stufenkanten der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche gebildet wird. Eine Erklärung für die Entstehung der gedrehten Oxidphase konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Aus den  $\mu$ -LEED-Aufnahmen, der bei  $T = 600$  K aufgewachsenen  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen konnte eine Einheitszelle von  $6,38 \pm 0,03 \text{ \AA} \times 3,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$  ermittelt werden, womit alle Einheitszellen fast genau die bekannte volumenterminierte Einheitszellengröße aus der Literatur wiedergeben.<sup>[110]</sup> Dies zeigt, dass die Oxidstruktur trotz der geringen Lagendicke von 2 - 3 ML und ohne eine Änderung der Größe ihrer Einheitszelle, auf der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche aufwächst.

Um den Entstehungsprozess der aufwachsenden Oxidinseln detaillierter zu untersuchen, wurde der Präparationsdruck von  $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar verringert. STM-Experimente zeigten, dass eine Druckverring­erung auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar bei gleichbleibender Präparationszeit und Präparationstemperatur eine deutlichen Reduzierung der Größe der aufgewachsenen Oxidinseln bewirkt.<sup>26</sup>

Die Verringerung des Sauerstoffdruckes führte hierbei zu einer Oberfläche, welche die Bildung von kleinen Oxidinseln, von nur wenigen Nanometern Größe erkennen ließ (Abschnitt 5.4). Neben den Oxidinseln zeigte die Oberfläche eine hohe Anzahl von Clustern, welche nur an Doppel- und Mehrfachstufen und an Schnittstellen zwischen Stufenkanten gebildet wurden.

Vor allem konnte über STM-Messungen gezeigt werden, dass das Wachstum der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln aus den Clustern erfolgt und die Cluster somit als Vorläuferphasen (Keimzellen) für das folgende Oxidwachstum angesehen werden können.

Die Untersuchung der Oberfläche nach einer weiteren Druckerniedrigung auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar ließ nur noch vereinzelte Cluster- und Oxidbildung an den Stufenkanten der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche erkennen.

Ein erster Hinweis auf die chemische Natur der Cluster erfolgte durch die Dosierung von CO bei  $T = 600$  K, was eine Reduktion der Cluster zu metallischen Ru-Inseln bewirkte und so einen oxidischen Charakter der Cluster offenbarte (Abschnitt 5.6). Um den Einfluss des Drucks auf die Clusterbildung (auf den Keimbildungsprozess) und das Wachstum von bereits

---

<sup>26</sup> Eine analoge Aussage konnte auch von Goritzka et al. über in situ-SXRD-Messungen erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass kleine Druckänderungen um den Präparationsdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar zu einer deutlichen Veränderung der Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{RuO}_2(110)$  führen. Die Dauer zum Erreichen einer Sättigungsbedeckung nimmt hierbei mit der Druckreduzierung von  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar ( $T = 680$  K) von wenigen Minuten auf mehrere Stunden ab.

geformten Oxidinseln zu untersuchen, wurde in einem Experiment die Keimbildung vom Wachstumsprozess der Oxidinseln experimentell entkoppelt. Hierzu wurde eine Oberfläche mit einer hohen Sauerstoffdosis ( $\approx 10^5$  L O<sub>2</sub>) bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $T = 680$  K vorpräpariert ( $t = 15$  min) und danach der Präparationsdruck auf  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar für  $t = 60$  min abgesenkt. Die Ergebnisse des Experiments zeigten deutlich, dass bei dem geringen Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar ein Wachstum der zuvor durch die Vorpräparation erhaltenen Oxidinseln möglich ist. Vergleichsexperimente ohne einen Vorpräparationsschritt ließen bei  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 680$  K kein Wachstum von Oxidinseln finden, was zu der Schlussfolgerung führt, dass der verwendete Präparationsdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar nur eine wichtige Rolle für den Bildungsprozess der oxidischen Cluster (Keime) spielt.

Die Dosierung von CO bei  $T = 600$  K führte zu einer kompletten Reduktion der nach dem Wachstumsexperiment erhaltenen 2 – 3 Lagen dicken Oxidomänen zu metallischen Oxidinseln. Über eine Höhenauswertung der erhaltenen metallischen Inseln konnte dabei gezeigt werden, dass die entstandenen Oxidinseln in die Ru-Oberfläche hineinwachsen, was mit einer Umwandlung der ersten Substratlage in die erste Oxidlage erklärt werden kann.

Eine genaue Beschreibung der chemischen Natur der oxidischen Cluster sowie Informationen über den Umwandlungsprozess der ersten Substratlage in die erste Oxidschicht konnten nicht erhalten werden.

Im zweiten Experimentalkapitel wurde die Oxidation von Ru(0001) mit atomarem Sauerstoff untersucht. Die Nutzung des atomaren Sauerstoffs lieferte hierbei den großen Vorteil, dass der Sauerstoff, ohne dissoziieren zu müssen, direkt atomar auf der Ru(0001)-Oberfläche adsorbieren kann.

Die Verwendung des atomaren Sauerstoffs ließ eine Korrosion der Ru(0001)-Oberfläche erkennen. Der Ablauf der Oberflächenkorrosion zeigte dabei eine starke Abhängigkeit von der angelegten Präparationstemperatur, wobei es bereits nach einer Dosierung von 10 L O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu einer deutlichen Aufrauung der Stufenkanten sowie Clusterbildung an Einfachstufen und auf den Terrassen der Ru-Oberfläche kommt. Mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff folgte auch die Bedeckung von Doppelstufen durch Ru-O-Cluster.

Mit Erhöhung der Proben temperatur auf  $T = 450 - 650$  K konnte ein Abtrag der Stufenkanten beobachtet werden. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass ab  $T > 450$  K die Cluster nur noch an Stufenkanten lokalisiert sind. Im Verlauf der Dosierung einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei  $T = 600$  K wurde deutlich, dass der mit der Sauerstoffdosis zunehmende

Stufenabbau mit der Ausbildung der Cluster korreliert. Mit dieser Beobachtung kann das in den Clustern enthaltene Ru eindeutig dem abgetragenen Stufenmaterial zugeschrieben werden. Der Stufenabbau beginnt an unterkoordinierten Ru-Atomen wie Adatomen, Eckatomen oder Kinkenatomen, welche zuerst abgetragen werden. Die Dosierung hoher Dosen an atomarem Sauerstoff (bis 80 L O') führte zu einer Vollbedeckung der Oberfläche mit Clustern, wobei auch vereinzelt kleine stöchiometrische RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln gefunden werden konnten.

Mit der Dosierung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 700$  K setzte eine starke Zunahme der Clusterbildung und des Stufenabbaus ein. Geringe Dosen an atomarem Sauerstoff (10 L O') führten bei dieser Temperatur schon zum Wachstum von kleinen stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>-Inseln, welche mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff die Oberfläche bedeckten. Die gebildeten Oberflächenoxide ließen allerdings eine deutliche Facettierung erkennen. Eine Zuordnung der zahlreichen Oxidfacetten konnte im Laufe der Arbeit über STM nur für flache RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen vorgenommen werden. Die weitere Erhöhung der Präparations-temperatur auf  $T = 800$  K offenbarte einen massiven Abtrag der Stufenkanten, der allerdings mit einem deutlichen Rückgang der Clusteranzahl verbunden war. Trotz des deutlichen Rückgangs der Clusterpopulation ließen sich in den STM-Aufnahmen kleine RuO<sub>2</sub>(110)-Inseln finden, die nur in Bereichen mit einer hohen Anzahl von Stufenkanten gebildet wurden.

Die Reduktion der bei Raumtemperatur und  $T = 600$  K erzeugten Cluster mit CO (bei  $T = 600$  K) zeigte analog zu den mit molekularem Sauerstoff bei  $T = 680$  K erzeugten Clustern (Abschnitt 5.6) die Zersetzung der Cluster zu metallischen Ru-Inseln, was den oxidischen Charakter bestätigt.

Die thermische Stabilität der Cluster wurde mit TDS untersucht, wobei ein neuer Sauerstoff-Desorptionspeak bei  $T = 750$  K beobachtet werden konnte, welcher sich mit steigender Dosis an atomarem Sauerstoff zu höheren Temperaturen ( $T = 820$  K) verschob. Parallel durchgeführte STM-Messungen zeigten analog einen Rückgang der Clusterpopulation, beginnend um  $T = 700$  K. Mit der beginnenden thermischen Zersetzung der Cluster ab  $T \approx 700$  K kann der zuvor in den STM-Aufnahmen bei  $T = 800$  K beobachtete starke Rückgang der Clusteranzahl erklärt werden. Die Clusterbildung ist bei dieser hohen Temperatur kaum möglich, da es vermutlich aufgrund einer geringen Stabilität zu einem direkten Zerfall kommt.

Der mit atomarem Sauerstoff beobachtete Abtrag der Stufenkanten und die parallel ablaufende Bildung der oxidischen Cluster geben deutliche Hinweise auf die Existenz einer

mobilen Ru-O-Spezies, die bereits bei Raumtemperatur mit atomarem Sauerstoff an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche erzeugt wird. Die mobile Spezies diffundiert über die Probenoberfläche und entlang der eindimensionalen Stufenkanten und agglomerieren zu oxidischen Clustern.

Während bei Raumtemperatur die Ausbildung der Cluster auf den Terrassen möglich ist, erfolgt die Clusterbildung bei höheren Temperaturen ( $T > 450$  K) nur an den Stufenkanten. Hierbei ist zu vermuten, dass die Stufenkanten über eine höhere Anzahl von möglichen Koordinationsstellen verfügen, über welche kleine nicht kritische Cluster stabilisiert werden können. Eine Stabilisierung auf den Terrassen ist aufgrund der alleinigen Bindungsmöglichkeit zur Unterlage nur bedingt möglich.

Ein analoger Clusterbildungsprozess ist auch mittels der Dosierung von molekularem Sauerstoff zu vermuten, wobei jedoch ein sichtbarer Abtrag der Stufenkante nur selten beobachtet werden konnte. Die mit molekularem Sauerstoff erzeugte mobile Ru-O-Spezies lagert sich an Positionen mit einer hohen Anzahl von Koordinationsstellen, wie Schnittstellen zwischen Stufenkanten, zusammen. Eine Ausbildung von Clustern, speziell an Einfachstufen, konnte nicht beobachtet werden.

Die Verfügbarkeit von Sauerstoff an den Stufenkanten der Ru(0001)-Oberfläche stellt den eigentlichen „Flaschenhals“ für die initiale Oxidation von Ru(0001) dar.

Die für die Oxidbildung mit molekularem Sauerstoff benötigte hohe Temperatur ( $T \approx 540$  K) kann so erstmals der Hürde der Dissoziation von Sauerstoff zugeschrieben werden. Die hohen Temperaturen sind dabei nötig, um eine kritische Sauerstoffkonzentration auf der Ru(0001)-Oberfläche und zu erzeugen und die Ausbildung von Clustern zu ermöglichen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse verdeutlichen, dass bei der Gasphasenoxidation von Ru(0001) zu RuO<sub>2</sub>(110) dem Oxidwachstum ein heterogener Keimbildungsprozess vorangeht. Der Einbau von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich der Oberfläche konnte für den Bildungsprozess der oxidischen Cluster sowie für das spätere Wachstum der Oxidomänen aus den oxidischen Clustern nicht bestätigt werden. Auch konnte die Ausbildung einer der RuO<sub>2</sub>(110)-Phase vorausgehenden Oberflächenoxidstruktur (wie z. B. eine O-Ru-O-Trilayer-phase) nicht beobachtet werden.

Die vorgestellten Ergebnisse über die initiale Gasphasenoxidation von Ru(0001) geben erste Einblicke in den Oxidationsmechanismus von Ru(0001) auf atomarer Ebene, wobei sich im Laufe dieser Arbeit neue Fragestellungen ergaben. Eine der wichtigsten unbeantworteten Fragestellungen befasst sich mit der chemischen Identität der mobilen Ru-O-Spezies und der oxidischen Ru-O-Cluster. Da beide Spezies über Oberflächen-Analysenmethoden kaum

erfassbar sind, ist es notwendig (besonders für die mobilen Ru-O-Spezies) deren chemische Zusammensetzung über theoretische ab initio-Rechnungen zu bestimmen. Die in dieser Arbeit mit molekularem Sauerstoff erhaltenen Messergebnisse zeigen eine große Ähnlichkeit zur Oberflächenoxidation aus der Elektrochemie, wobei noch eruiert werden muss, ob die elektrochemisch induzierten Oxidationsprozesse über Oxidationsexperimente in der Gasphase beschrieben werden können.

Da in der Gasphasenoxidation bei Verwendung von molekularem und atomarem Sauerstoff deutliche Unterschiede beobachtet wurden, stellt sich die Frage, welchen Einfluss andere Oxidationsmittel wie  $\text{NO}_2$  oder  $\text{O}_3$  auf die Ru(0001)-Oberfläche haben könnten. Unter Verwendung von  $\text{NO}_2$  konnte in verschiedenen Arbeiten bereits gezeigt werden, dass es auch hier zu der Ausbildung von  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen kommt, die ausgehend von den Stufenkanten über die Ru(0001)-Oberfläche wachsen.<sup>[117, 118]</sup> Der weitere Ablauf der Oberflächenoxidation bleibt allerdings immer noch unklar.

Durch die in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen LEEM-Experimente konnte gezeigt werden, dass es bei hohen Proben Temperaturen ( $T = 680 \text{ K}$ ) zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Phasen von  $\text{RuO}_2(110)$  kommt, die deutlich zueinander verdreht auf der Ru-Oberfläche aufwachsen. Der Grund für das Auftreten der gedrehten zweiten Phasen konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Auch sind weitere Arbeiten auf der atomaren Skala notwendig, um ein tieferes Verständnis für den Umwandlungsprozess der Ru-Oberfläche in die  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen, nach deren initialen Bildung aus den oxidischen Clustern zu erhalten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse geben erste tiefere Einblicke in die initiale Oxidation von Ru(0001). Ob die in diese Arbeit erhaltenen Erkenntnisse und neuen Modelle zur initialen Oxidation auch auf anderen Metalloberflächen übertragen werden können, muss die Zukunft zeigen.

## 9 Anhang

---

### 9.1 Oxidation von Rh(111), Rh(100), Rh(110)

**Rh(111):** Die Dosierung von molekularem Sauerstoff führt unter UHV-Bedingungen und Raumtemperatur zur Ausbildung einer (2x2)O- sowie (2x1)O-Überstruktur auf der Rh(111)-Oberfläche.<sup>[161, 162]</sup> Mit Erhöhung des Präparationsdrucks auf  $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$  mbar kann die Rh(111)-Oberfläche ab  $T = 400$  K zwei weitere chemisorbierte Sauerstoff-Überstrukturen mit einer Bedeckung von 0,66 ML ( $((2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}8\text{O})$ ) und 0,75 ML ( $((2 \times 2)3\text{O})$ ) stabilisieren.<sup>[163]</sup> Unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff ist die Ausbildung einer weiteren metastabilen (1x1)O-Phase mit 1 ML-Bedeckung möglich.<sup>[164]</sup>

Mit der Dosierung von molekularem Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar und  $T = 800$  K folgt die Ausbildung eines Oberflächenoxids, das durch LEED-, STM-, SXRD- und HRCLS<sup>27</sup>-Messungen von Gustafson et al. einer O-Rh-O-Trilayerphase zugeordnet werden konnte<sup>[23]</sup>. Die Trilayerphase wächst einlagig mit einer (8x8)-Überstruktur auf einer hexagonalen (9x9)-Einheitszelle der Rh(111)-Oberfläche auf.

Gustafson et al. zeigten weiter, dass eine Druckerhöhung auf  $p(\text{O}_2) = 10$  mbar bei  $T = 800$  K zu der Ausbildung einer weiteren, diesmal mehrlagigen Oxidschicht führt, welche mittels SXRD-Messungen einer Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korundstruktur zugeordnet werden konnte.<sup>[23]</sup>

Die Bedeutung von Stufenkanten im initialen Oxidationsprozess von Rh(111) konnte durch Oxidationsexperimente von Gustafson et al. an einer Rh(553)-Oberfläche (einer stark gestuften Rh(111)-Oberfläche) verdeutlicht werden.<sup>[165]</sup> Die Autoren konnten mittels STM-, SXRD-, und XPS-Messungen zeigen, dass bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  mbar und  $T = 380$  K eine Umordnung der Rh(553)-Oberfläche eintritt, wodurch es zu der Entstehung von Rh(332)- und Rh(111)-Facetten auf der Rh-Oberfläche kommt.<sup>[165]</sup> Die Stufenkanten der neu entstandenen facettierten Oberfläche werden dabei mit eindimensionalen Oxidketten besetzt. Mit der weiteren Dosierung von Sauerstoff bei hohen Drücken ( $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$  mbar) und  $T = 550$  K erfolgt eine weitere Umlagerung, in welcher hauptsächlich nur (111)-Facetten ausgebildet werden. Die Rh(111)-Facetten werden dabei direkt mit einer O-Rh-O-Trilayer-Schicht bedeckt. Das Wachstum der Trilayerphase erfolgt von den Stufenkanten der Rh(111)-Oberfläche.<sup>[23]</sup> Über XPD<sup>28</sup>-Experimente von Wider et al.

---

<sup>27</sup> HRCLS :High Resolution Core Level Shift

<sup>28</sup> XPD: X-ray Photoelectron Diffraction

konnten kleine Mengen von Subsurface-Sauerstoff nach der Dosierung von  $10^5$  L  $O_2$  bei  $T = 470$  K nachgewiesen werden.<sup>[166]</sup> Dies wurde auch durch DFT-Rechnungen von Ganduglia-Pirovano et al. bestätigt.<sup>[167]</sup>

**Rh(100):** Die Rh(100)-Oberfläche kann verschiedene chemisorbierte Sauerstoffphasen mit 0,25 ML (p(2x2)O-Phase), 0,25-0,5 ML (c(2x2)O-Phase) und 0,5 ML ((2x2)pg-2O-Phase) Oberflächenbedeckung stabilisieren.<sup>[168, 169]</sup> Die Dosierung von Sauerstoff bei  $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar bei  $T = 700$  K führt zur Ausbildung eines einlagigen ungeordneten hexagonalen Oberflächenoxids mit einer (8x2)-Struktur, welches von Gustafson et al. über LEED- und SXRD-Messungen einer O-Rh-O-Trilayerphase zugeordnet wurde.<sup>[66]</sup>

**Rh(110):** Die Rh(110)-Oberfläche kann bei  $T \approx 400$  K ( $p(O_2) = 10^{-6}$  mbar) mit steigender Menge an dosierten Sauerstoff und Rekonstruktionen der Oberfläche eine große Anzahl von chemisorbierten Oberflächenstrukturen mit verschiedenen Bedeckungsgraden stabilisieren ((2x2)p2mg-2O-Phase (0,5 ML), c(2x6)-8O-Phase (0,66 ML), c(2x8)-12O-Phase (0,75 ML), (2x1)p2mg-2O-Phase (1 ML)).<sup>[67, 89, 170]</sup> Ausgehend von einer mit der (2x1)p2mg-2O-Phase vorbedeckten Oberfläche erfolgt über eine weitere Dosierung von Sauerstoff bei  $T = 200$  K und einem Heizschritt auf  $T = 500$  K die Ausbildung einer (10x2)-Überstruktur.<sup>[171]</sup> Diese Überstruktur konnte durch HRCLS-Experimente von Vesselli et al. einer Oxidstruktur in Form von eindimensionalen Oxidketten auf der rekonstruierten Rh(110)-Oberfläche zugeordnet werden.<sup>[171, 172]</sup> Mit Erhöhung der Präparationstemperatur auf  $T = 750$  K führt die Dosierung von Sauerstoff bei  $p(O_2) = 10^{-6}$  mbar zur Ausbildung einer c(2x4)-Oberflächenoxidstruktur, welche von Dri et al. als eine hexagonale O-Rh-O-Trilayer-Phase identifiziert wurde.<sup>[67]</sup> Analog kann die c(2x4)-Struktur auch mit atomarem Sauerstoff bei  $T = 500 - 550$  K präpariert werden.<sup>[173]</sup>

## 9.2 Oxidation von Ir(111)

Die Dosierung von molekularem Sauerstoff führt bei Raumtemperatur zur Ausbildung einer chemisorbierten (2x2)O-Überstruktur auf der Ir(111)-Oberfläche.<sup>[174]</sup> Die aufwachsenden Oxidphasen konnten über in situ-SXRD-Arbeiten von He et al. in einem weiten Druck- und Temperaturbereich beschrieben werden.<sup>[26]</sup> Die Dosierung von molekularem Sauerstoff führt in einem Druckbereich von  $p(O_2) = 10^{-3} - 1$  mbar und bei  $T = 575$  K zur Ausbildung einer einlagigen hexagonalen O-Ir-O-Trilayer-Schicht auf der Ir(111)-Oberfläche. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Trilayer-Phase mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf einer p(2x2)-Einheitszelle der Ir(111)-Oberfläche aufwächst.<sup>[26, 175]</sup> Unterhalb des

Präparationsdrucks von  $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$  konnte von He et al. kein Oxidwachstum beobachtet werden. Mit weiterer Erhöhung des Präparationsdruckes auf  $p(\text{O}_2) = 100$  mbar folgt die Ausbildung eines hexagonalen, mehrlagigen Oberflächenoxids, das über SXRD-Messungen von den genannten Autoren einer  $\text{Ir}_2\text{O}_3(0001)$ -Korundstruktur zugeordnet wurde.<sup>[26]</sup> Interessanterweise konnte in diesen Messungen gezeigt werden, dass die Oxidation bei  $T = 775$  K und  $p(\text{O}_2) = 1$  mbar zuerst zur Ausbildung einer hexagonalen O-Ir-O-Trilayer-Phase führt. Mit Erhöhung des Präparationsdruckes auf  $p(\text{O}_2) = 100$  mbar erfolgt allerdings eine Umwandlung der Trilayerphase in eine stöchiometrische  $\text{IrO}_2$ -Rutilstruktur, die in (110)- und vereinzelt (100)-Orientierung auf der Ir(111)-Oberfläche aufwächst. Die  $\text{IrO}_2$ -Schicht bildet, aufgrund der Symmetrierniedrigung der Oxidstruktur gegenüber der Substratstruktur, drei Rotationsdomänen auf der Probenoberfläche aus.

He et al. schlussfolgerten, gestützt auf DFT-Rechnungen, dass es sich bei der mehrlagigen  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ -Korundstruktur um eine metastabile Übergangsphase zwischen der O-Ir-O-Trilayer-Phase und der stöchiometrischen  $\text{IrO}_2$ -Oxidphase handelt. In einer weiteren Messreihe konnte von den Autoren gezeigt werden, dass die Dosierung von 36.000 L  $\text{NO}_2$  bei  $T = 600$  K zu der Ausbildung von  $\text{IrO}_2(110)$ - und  $\text{IrO}_2(100)$ -Domänen auf der Oberfläche führt.<sup>[26]</sup>

### 9.3 Oxidation von Pd(111), Pd(100), Pd(110)

**Pd(111):** Die Dosierung von molekularem Sauerstoff führt unter UHV-Bedingungen und Raumtemperatur zur Ausbildung einer (2x2)O-Phase auf der Pd(111)-Oberfläche.<sup>[176]</sup> Die chemisorbierte (2x2)O-Phase stellt dabei die maximale Sauerstoffbedeckung dar, die mit  $\text{O}_2$  präpariert werden kann. Mit Erhöhung der Proben temperatur auf  $T = 600$  K führt die Dosierung von molekularem Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar zur Ausbildung eines Oberflächenoxids, das über STM- LEED-, HRCLS- und SXRD-Messungen von Lundgren et al. als eine einlagige  $\text{Pd}_5\text{O}_4$ -Phase mit einer rechteckigen ( $\sqrt{6}x\sqrt{6}$ )-Einheitszelle identifiziert wurde.<sup>[177]</sup> Die gleiche Oberflächenoxidphase konnte auch mit der Dosierung von  $\text{NO}_2$  bei  $T = 500$  K von Zheng und Altman et al. präpariert werden.<sup>[24]</sup>

Der Bildungsprozess des  $\text{Pd}_5\text{O}_4$ -Oberflächenoxids erfolgt über die Anreicherung von Sauerstoff in den obersten Lagen der Pd(111)-Oberfläche. Während des Bildungsprozesses werden verschiedene Übergangsoxidphasen ausgebildet.<sup>[72]</sup> Speziell konnte dabei eine bis  $T = 700$  K stabile ( $\sqrt{67}x\sqrt{67}$ ) $R12,2^\circ$ -Übergangsstruktur mit unbekannter Zusammensetzung beobachtet werden.<sup>[70, 71]</sup> Durch Hochdruck XPS-Experimente von Gabasch et al. konnte gezeigt werden, dass nach der Ausbildung der einlagigen  $\text{Pd}_5\text{O}_4$ -Phase eine

Druckerhöhung auf  $p(\text{O}_2) = 0,4$  mbar bei  $T = 650$  K zur Ausbildung einer stöchiometrischen PdO-Struktur führt. Ein analoges Ergebnis konnte auch von Kan et al. unter der Verwendung von atomarem Sauerstoff bei  $T = 500$  K erhalten werden, wobei diese Autoren über XPS- und LEED-Messungen die entstandene PdO-Phase einer drei bis vier 3 – 4 ML dicken PdO(101)-Schicht zuordneten.<sup>[65, 178]</sup>

Gabasch et al. und Kan et al. postulierten unabhängig voneinander, gestützt auf TDS-, XPS-, und LEISS<sup>29</sup>-Experimente, die Entstehung von dreidimensionalen PdO-Partikeln, die sich bei hohen Sauerstoffdrücken in der zweidimensionalen Oberflächenoxidschicht bilden und als Keimzellen für das Wachstum einer mehrlagigen PdO-Struktur dienen.<sup>[65, 81, 82, 178]</sup>

Ein erstes tiefgehendes Modell des Oxidationsmechanismus der Pd(111)-Oberfläche wurde von Kan und Weaver vorgeschlagen.<sup>[21, 65, 81]</sup> Die Autoren führen darin die Bildung der PdO-Partikel auf die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberflächenoxidschicht zurück. Der Sauerstoff diffundiert in einem zweiten Schritt durch das Oberflächenoxid, womit es zu einer erhöhten Sauerstoffkonzentration in dem Oberflächenoxid kommt. Die hohe Sauerstoffkonzentration führt in einem letzten Schritt zur Ausbildung von PdO-Partikel.

Unterhalb der von Kan et al. über TDS-Experimente bestimmten Zersetzungstemperatur der PdO-Keime ( $T \approx 600$  K)<sup>[65]</sup> stehen die PdO-Partikel in einem reversiblen Gleichgewicht mit der, auf dem Oberflächenoxid, adsorbierten Sauerstoffphase. Nach der Keimbildung erfolgt eine strukturelle Umwandlung der PdO-Partikel in stabile PdO-Cluster.

Von Westerström et al. konnte auf einer Pd(553)-Oberfläche (einer gestuften Pd(111)-Oberfläche) gezeigt werden, dass die Dosierung von Sauerstoff in einem weiten Druckbereich von  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} - 1$  mbar und  $T = 600 - 700$  K zur Rekonstruktion der Oberfläche unter Ausbildung von (332)-Facetten und (111)-Facetten führt.<sup>[77]</sup> Die (332)-Facetten werden im weiteren Verlauf der Oxidation mit einer einlagigen PdO(101)-Schicht bedeckt, während auf den (111)-Facetten eine Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub>-Phase mit einer  $\sqrt{6}x\sqrt{6}$  –Einheitszelle beobachtet wurde. Mit steigendem Präparationsdruck um  $p(\text{O}_2) = 1$  mbar setzte auf den (332)-Facetten das Wachstum einer mehrlagigen PdO-Schicht ein.

**Pd(100):** Mit der Dosierung von molekularem Sauerstoff bei Raumtemperatur kommt es auf der Pd(100)-Oberfläche zur Ausbildung einer  $p(2x2)\text{O}$ - sowie  $c(2x2)\text{O}$ -Phase.<sup>[179]</sup> Mit steigender Proben temperatur auf  $T \approx 600$  K und  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar setzt die Bildung einer einlagigen PdO(101)-Schicht in Form einer  $(\sqrt{5}x\sqrt{5})R27^\circ$ -Überstruktur ein.<sup>[73, 180, 181]</sup> Über SXR-D-Studien von Lundgren et al. konnte dabei gezeigt werden, dass die Dosierung von

---

<sup>29</sup> LEISS: Low Energy Ion Scattering Spectroscopy

Sauerstoff bei hohen Drücken ( $p(\text{O}_2) = 50$  mbar) und  $T = 675$  K zur Ausbildung einer  $\approx 4$  nm dicken, aber nur schwach geordneten PdO-Schicht mit (001)-Orientierung führt.<sup>[182]</sup>

**Pd(110):** Die Pd(110)-Oberfläche durchläuft mit der Dosierung von molekularem Sauerstoff in einem Druckbereich von  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} - 1$  mbar und  $T = 400 - 600$  K verschiedene unbekannte Oberflächenrekonstruktion, bis durch eine Sauerstoffbedeckung von 0,5 ML eine stabile  $c(2 \times 4)$ -Oberflächenstruktur gebildet wird. Die weitere Aufnahme von Sauerstoff erfolgt über die Diffusion von Sauerstoffatomen in die Pd(110)-Oberfläche, während die  $c(2 \times 4)$ -Oberflächenrekonstruktion beibehalten wird.<sup>[74, 75]</sup> Der Einbau von Sauerstoff resultiert in der Ausbildung eines Oberflächenoxids mit unbekannter Struktur, das mit fortschreitender Sauerstoffdosierung in eine mehrlagige PdO-Struktur übergeht.<sup>[64, 74]</sup>

## 9.4 Oxidation von Pt(111) und Pt(110)

**Pt(111):** Im Falle der Pt(111)-Oberfläche führt die Dosierung von molekularem Sauerstoff unter UHV-Bedingungen ( $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  mbar) und moderaten Temperaturen zur Ausbildung einer chemisorbierten  $(2 \times 2)\text{O}$ -Überstruktur.<sup>[183]</sup> Die  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase stellt die limitierende Sauerstoffbedeckung für molekularem Sauerstoff dar.<sup>[184]</sup> Höhere Sauerstoffbedeckungen von bis zu 0,75 ML können allerdings mit aggressiveren Oxidationsmitteln wie  $\text{NO}_2$ <sup>[185]</sup>,  $\text{O}_3$ <sup>[186]</sup> oder der direkten Verwendung von atomarem Sauerstoff<sup>[184, 187, 188]</sup> erreicht werden.

Ellinger et al. konnten über Hochdruck-SXRD-Messungen zeigen, dass es in einem Temperaturfenster von  $T = 520 - 910$  K und einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 500$  mbar zur Ausbildung einer Schicht von  $\alpha\text{-PtO}_2$  mit (0001)-Orientierung kommt, wobei die  $\alpha\text{-PtO}_2$ -Phase in einer  $(8 \times 8)$ -Überstruktur als eine Stapelung von O-Pt-O-Trilayern auf der Pt(111)-Oberfläche aufwächst.<sup>[15]</sup>

Über STM-Arbeiten von Krasnikov et al. konnte gezeigt werden, dass das Abkühlen einer Pt(111)-Oberfläche von  $T = 1350$  K auf Raumtemperatur in Sauerstoffatmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar) zur Ausbildung einer Oberflächenoxidstruktur führt, welche deutlich an den Stufenkanten der Pt(111)-Oberfläche als dreieckige Oxidinseln aufwächst.<sup>[68]</sup> Die erhaltene Oxidstruktur wurde von den Autoren über mit LEED, einer einlagigen O-Pt-O-Trilayerphase von  $\alpha\text{-PtO}_2(0001)$  zugeordnet. Das analoge Abkühlen der Pt(111)-Oberfläche von einer Probertemperatur von  $T = 1100$  K führt (im Gegensatz zu einer Abkühlphase ausgehend von  $T = 1350$  K) zu einer Oxidstruktur, die eine „honigwabene“-ähnliche Oberflächenstruktur erkennen lässt. Die Autoren ordnen diese Oxidstruktur, basierend auf LEED-Messungen einer Subsurface-Oxidphase mit O-Pt-O-Trilayer-Charakter zu. Eine

ähnliche Oxidstruktur konnte auch von Devarajan et al. unter der Verwendung von  $\text{NO}_2$  bei  $T = 450 \text{ K}$  beobachtet werden.<sup>[25]</sup> Die Autoren erklären die Ausbildung der „honigwabem“-artigen Struktur, gestützt auf DFT-Rechnungen<sup>[189]</sup>, durch die Ausbildung von oxidischen Pt-O-Ketten auf der Probenoberfläche. Devarajan et al. konnten über STM-Messungen zeigen, dass eine Sauerstoffaufnahme auf der Pt(111)-Oberfläche zuerst zur Ausbildung einer  $p(2 \times 1)\text{O}$ -Phase mit 0,5 ML Oberflächenbedeckung führt.<sup>[25]</sup> Mit weiterer Sauerstoffaufnahme erfolgt die Ausbildung von eindimensionalen Pt-O-Ketten, welche in Richtung der  $(2 \times 1)\text{O}$ -Phase über die Pt-Oberfläche laufen. Im weiteren Verlauf der Sauerstoffdosierung erfolgt eine Vernetzung der eindimensionalen Pt-O-Ketten, bis es bei der maximalen Sauerstoffbedeckung von 0,75 ML zu der Ausbildung eines zweidimensionalen Kettennetzwerks kommt. Das zweidimensionale Pt-O-Kettennetzwerk, konnten mittels DFT-Rechnungen einer  $\alpha\text{-PtO}_2$ -Struktur zugeordnet werden.<sup>[189]</sup>

Über in situ-Hochdruck-XPS-Messungen bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  und XAS<sup>30</sup>-Experimente wurde durch Miller et al., gestützt auf DFT-Rechnungen, gezeigt, dass die initiale Oxidation der Pt(111)-Oberfläche zu einem PtO-ähnlichen Oberflächenoxid führt. Miller et al ordnen das Oberflächenoxid der bereits mit  $\text{NO}_2$  beobachteten zweidimensionalen Kettenstruktur zu. Außerdem konnten Miller et al. zeigen, dass das Wachstum der  $\alpha\text{-PtO}_2$ -Trilayerphase an den Stufenkanten der Pt(111)-Oberfläche beginnt.

Wang et al. zeigten für die Oxidation einer Pt(322)-Oberfläche bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  und  $T = 310 \text{ K}$  über XPS-Messungen und DFT-Rechnungen, dass die Ausbildung der eindimensionalen Oxidketten entlang den Stufenkanten der Pt-Oberfläche erfolgt.<sup>[190]</sup> Da die beschriebenen eindimensionalen Oxidketten unterhalb der Wachstumsbedingungen der Oberflächenoxide von Pt(111) auftreten, schlussfolgern Wang et al., dass die eindimensionalen Oxidketten eine Vorläuferstruktur für das Oxidwachstum auf Pt(111) darstellen.

Ein Modell für die initiale Oxidation von Pt(111) und Pt(100) konnte von Shumbera et al. beschrieben werden.<sup>[188]</sup> Die Ausbildung des Volumenoxids erfolgt durch eine zusätzliche Anreicherung von Sauerstoff auf den zweidimensionalen Oberflächenoxidphasen, wodurch es zur Ausbildung von dreidimensionalen  $\text{PtO}_2$ -Partikeln kommt. Die Sauerstoffphase auf den zweidimensionalen Oberflächenoxiden stellt die Vorläuferphase für die Bildung der dreidimensionalen  $\text{PtO}_2$ -Partikel dar. Die Stabilität der  $\text{PtO}_2$ -Partikel hängt stark von der Diffusion der auf der zweidimensionalen Oberflächenoxidphase adsorbierenden Sauerstoffatome in den Subsurface-Bereich der Pt-Oberfläche ab.

---

<sup>30</sup> XAS: X-ray Adsorption Spectroscopy

**Pt(110):** Eine weitgehende Beschreibung des Oxidationsprozesses auf der Pt(110)-Oberfläche konnte über eine Kombination aus STM- und TDS- Experimenten von Li et al. erhalten werden, wobei hier der Oxidationsprozess mit molekularem Sauerstoff sowie atomarem Sauerstoff über einen großen Temperaturbereich untersucht wurde.<sup>[191]</sup> Die Oxidation bei Raumtemperatur führt mit atomarem sowie molekularem Sauerstoff zuerst zur Ausbildung einer ungeordneten Sauerstoffbedeckung. Mit Erhöhung der Proben­temperatur auf  $T = 500$  K kommt es allerdings auf der Pt-Oberfläche zu einer sehr stabilen chemisorbierten  $(12 \times 2)22\text{O}$ -Überstruktur, begleitet von der Ausbildung vereinzelter Oxidinseln. Die entstandenen Oxidinseln (Oberflächenoxide) wurden von den oben genannten Autoren, gestützt auf DFT-Rechnungen, einer metastabilen Oxidphase mit unbekannter Struktur zugeordnet.

## 10 Abbildungsverzeichnis

---

2.2.1-1	Schematischer Aufbau der STM-Anlage, Gießen/PCI	7
2.2.2-1	Schematische Abbildung des Transferwegs in der STM-Anlage	8
2.2.5-1	Schematische Abbildung des thermischen Crackers	10
2.3.1-1	Tunnelprozess eines Teilchens durch eine Potenzialbarriere	12
2.3.1-2	Schematische Abbildung des Funktionsprinzips der Rastertunnel-Mikroskopie	12
2.3.1-3	Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lokalen Zustandsdichte von Spitze und Probe am Fermi-niveau	13
2.3.2-1	Energetische Verhältnisse der Photoelektronenmission sowie Entstehung eines XPS-Spektrums	16
2.3.2-2	Universalkurve: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge eines Elektrons von seiner kinetischen Energie	18
2.3.4.1	Schematische Abbildung der Elektronenflugbahn in einer LEEM III-Apparatur sowie Entstehung eines Beugungsbildes in der hinteren Fokalebene	21
2.3.4-2	Entstehung von Phasenkontrasten in LEEM-Aufnahmen: Stufenkontrast und Quantum-Size-Kontrast	22
3.2-1	Schematische Abbildung der Sauerstoffadsorptionsphasen auf Ru(0001) sowie deren Abbildungen über STM	28
3.2-2	Die teiloxidierte Ru(0001)-Oberfläche sowie deren Abbildung über LEED	31
3.2-3	Facettierung der RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche bei hohen Präparations-temperaturen und hohen Drücken.	31
3.2-4	Verfolgung des Wachstums von RuO <sub>2</sub> (110) auf Ru(0001) mittels SXR	32
3.2-3	Schematische Abbildung der Entstehung einer entkoppelten Trilayer-Phase über die Diffusion von Sauerstoff in den Subsurface-Bereich der Ru(0001)-Oberfläche	34

<b>4.1-1</b>	Kugel- und Stab-Modell der stöchiometrischen RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche sowie deren atomar aufgelöste Oberfläche mittels STM und Valenz-Ladungsdichte-Differenzplots der stöchiometrischen RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche	37
<b>4.2-1</b>	Zusammengesetztes Thermodesorptionsspektrum von Sauerstoff auf Ru(0001)	39
<b>4.2-2</b>	STM-Aufnahmen der thermischen Zersetzung von RuO <sub>2</sub> (110)	40
<b>4.3-1</b>	Kugel-Stab-Modell der Oxidation von CO auf RuO <sub>2</sub> (110)	41
<b>4.3-2</b>	Schematische Abbildung des Abbaus der RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit CO unter Abwesenheit von Sauerstoff	42
<b>4.3-3</b>	STM-Aufnahmen der Reduktion der RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit CO bei $T = 600$ K	43
<b>4.4-1</b>	STM-Aufnahmen der Reduktion der RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit Wasserstoff	46
<b>5.3.1-1</b>	Sauerstoffaufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche als Funktion der Präparationszeit mit molekularem Sauerstoff (Beobachtung der initialen Oxidation mit XPS und STM bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K)	51
<b>5.3.2-1</b>	In situ LEEM-Aufnahmen der Oxidation von Ru(0001) bei $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K	54
<b>5.3.2-2</b>	$\mu$ -LEEM-Aufnahmen einer bei $T = 680$ K mit molekularem Sauerstoff begasten Ru(0001) Oberfläche	55
<b>5.3.2-3</b>	Schematische Abbildung der Orientierung der bei $T = 680$ K aufgewachsenen RuO <sub>2</sub> (110)-Phasen	58
<b>5.3.2-4</b>	LEEM-Aufnahme einer mit molekularem Sauerstoff begasten Ru(0001)-Oberfläche bei $T = 600$ K	59
<b>5.4.1-1</b>	SEM- und STM- Aufnahmen einer bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K präparierten Ru(0001)- Oberfläche (Präparationszeit $t = 30$ min)	60
<b>5.4.1-2</b>	Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K (Wachstum dünner RuO <sub>2</sub> (110)-Inseln)	61
<b>5.4.1-3</b>	Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K (Wachstum verschiedener Cluster auf der Ru-Oberfläche)	62

<b>5.4.1-4</b>	Oxidpräparation bei einem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K. (Wachstum von Oxidomänen aus einem Cluster)	63
<b>5.4.2-1</b>	Oxidation der Ru(0001)Oberfläche unterhalb des kritischen Drucks $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar bei $T = 680$ K ( $t = 1$ h)	66
<b>5.4.2-2</b>	Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche unterhalb des kritischen Drucks bei $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ mbar und $T = 680$ K ( $t = 5$ h)	66
<b>5.4.3-1</b>	Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche beim Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K	68
<b>5.4.3-2</b>	Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche beim Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T = 680$ K (RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit unbekannter Lochstruktur)	68
<b>5.5-1</b>	Keimbildungs- und Wachstumsexperiment. STM-Aufnahmen vor und nach der Präparation bei $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T = 680$ K	72
<b>5.6-1</b>	STM Aufnahmen der Reduktion dünner Oxidschichten mit 10 L CO, 50 L CO und 100 L CO bei $T = 600$ K	75
<b>5.6-2</b>	Erhaltene Oberfläche nach der Dosierung von 200 L CO bei $T = 600$ K	76
<b>5.6-3</b>	Ru(0001)-Oberfläche nach der Reduktion mit 100 L CO bei $T = 600$ K sowie Abschätzung der Höhe der früheren Oxidschichten	78
<b>5.6-4</b>	Schematische Abbildung der Reduktion einer dünnen RuO <sub>2</sub> (110)-Schicht mit CO	78
<b>5.6-5</b>	Statistische Verteilung der Clusterbreiten und -höhen nach der Keimbildungsphase, Wachstumsphase, sowie Reduktion mit CO	79
<b>6.3-1</b>	Dosierung von 10 L O' bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 300 - 550$ K)	90
<b>6.3-2</b>	Dosierung von 10 L O' bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 550 - 800$ K)	90
<b>6.3-3</b>	Statistische Höhen- und Breitenverteilung der erhaltenen Cluster nach der Dosierung von 10 L O' bei $T = 500$ K, $T = 550$ K, $T = 650$ K und $T = 700$ K	92
<b>6.3-4</b>	Einfluss der Stufenkanten auf die Clusterbildung nach der Dosierung von 10 L O' bei unterschiedlichen Temperaturen. ( $T = 450 - 650$ K)	93

<b>6.4.1-1</b>	Dosierung einer steigenden Menge atomaren Sauerstoffs bei $T = 600 \text{ K}$ (10 L O' – 4 L O')	99
<b>6.4.1-2</b>	Dosierung einer steigenden Menge atomaren Sauerstoffs bei $T = 600 \text{ K}$ (12 L O' – 20 L O')	99
<b>6.4.1-3</b>	Dosierung einer steigenden Menge atomaren Sauerstoffs bei $T = 600 \text{ K}$ (30 L O' – 80 L O')	101
<b>6.4.1-4</b>	Statistische Breiten- und Höhenverteilung nach der Dosierung von 4 L O', 10 L O', 30 L O' und 80 L O' bei einer festen Präparationstemperatur von $T = 600 \text{ K}$	101
<b>6.4.1-5</b>	XP-Spektrum von Sauerstoff (O 1s) nach der Dosierung von 20 L O' und 120 L O' bei $T = 600 \text{ K}$ sowie Auftragung der erhaltenen Differenzfläche	102
<b>6.4.1-6</b>	Vergleich einer unbekanntes Oberflächenstruktur, präpariert mit atomarem Sauerstoff mit einer flachen RuO <sub>2</sub> (110)-Insel, erzeugt mit molekularem Sauerstoff	105
<b>6.4.2-1</b>	Thermische Zersetzung der bei $T = 600 \text{ K}$ erzeugten Cluster	106
<b>6.5-1</b>	Dosierung einer steigenden Menge atomaren Sauerstoffs bei $T = 700 \text{ K}$ (30 L O', 80 L O' und 140 l O')	109
<b>6.5-2</b>	Entwicklung des O 1s-Signals mit einer steigenden Menge an atomarem Sauerstoff bei $T = 700 \text{ K}$	109
<b>6.6-1</b>	SEM und STM-Aufnahmen der erhaltenen Oberfläche nach der Dosierung 80 L O' bei $T = 800 \text{ K}$	112
<b>6.7.1-1</b>	Dosierung einer steigenden Menge atomaren Sauerstoffs bei Raumtemperatur (20 L O', 40 L O' und 80 l O')	113
<b>6.7.1-2</b>	XP-Spektrum von Sauerstoff (O 1s) nach der Dosierung von 20 L O' und 40 L O' bei Raumtemperatur sowie Auftragung der Differenzflächen	115
<b>6.7.2-1</b>	Thermische Zersetzung der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster	118
<b>6.7.2-2</b>	Statistische Breiten- und Höhenverteilung der im Laufe der Zersetzung erhaltenen Clustergrößen	118
<b>6.7.2-3</b>	Sauerstoff-TD-Spektrum nach der Dosierung von verschiedenen Mengen atomaren Sauerstoffs bei Raumtemperatur	119
<b>6.7.3-1</b>	Reduktion der bei Raumtemperatur erzeugten Cluster mit CO bei $T = 600 \text{ K}$	122

<b>6.8-1</b>	Schematische Zusammenfassung des initialen Oxidationsprozesses von Ru(0001).	131
<b>7.3-1</b>	Zyclovoltogramm der Elektrooxidation von einer Ru(0001)-Oberfläche sowie EC-STM-Bilder des Oxidationsprozesses	135

## 11 Literaturverzeichnis

---

- [1] G. H. Zhu, J. Y. Han, D. Y. Zernlyanov, F. H. Ribeiro, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2331-2337.
- [2] J. F. Weaver, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 4164-4215.
- [3] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 443-457.
- [4] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* **2002**, *418*, 164-167.
- [5] M. Ziauddin, G. Veser, L. D. Schmidt, *Catalysis Letters* **1997**, *46*, 159-167.
- [6] H. Over, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 3356-3426.
- [7] E. Lundgren, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, *18*, R481-R499.
- [8] H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3986-4034.
- [9] H.-I. Lee, J. M. White, *Journal of Catalysis* **1980**, *63*, 261-264.
- [10] D. W. Goodman, C. H. F. Peden, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 4839-4843.
- [11] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474-1476.
- [12] H. Over, M. Muhler, *Progress in Surface Science* **2003**, *72*, 3-17.
- [13] J. Gustafson, R. Westerstrom, A. Resta, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, O. Balmes, X. Torrelles, M. Schmid, P. Varga, B. Hammer, G. Kresse, C. J. Baddeley, E. Lundgren, *Catalysis Today* **2009**, *145*, 227-235.
- [14] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, J. W. M. Frenken, *Physical Review Letters* **2005**, *95*.
- [15] C. Ellinger, A. Stierle, I. K. Robinson, A. Nefedov, H. Dosch, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*.
- [16] B. L. M. Hendriksen, J. W. M. Frenken, *Physical Review Letters* **2002**, *89*.
- [17] J. G. Wang, W. X. Li, M. Borg, J. Gustafson, A. Mikkelsen, T. M. Pedersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, J. Klikovits, M. Schmid, B. Hammer, J. N. Andersen, *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 256102.
- [18] R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher, L. Aballe, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14052-14058.

- [19] A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus, *Surface Science* **2000**, *452*, 125-132.
- [20] A. Böttcher, H. Niehus, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 3186-3195.
- [21] E. I. Altman, *Surface Science* **2009**, *603*, 2669-2670.
- [22] J. Klikovits, M. Schmid, L. R. Merte, P. Varga, R. Westerstrom, A. Resta, J. N. Andersen, J. Gustafson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Physical Review Letters* **2008**, *101*.
- [23] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, E. Lundgren, L. Köhler, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, J. Yuhara, X. Torrelles, C. Quirós, J. N. Andersen, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 126102.
- [24] G. Zheng, E. I. Altman, *Surface Science* **2000**, *462*, 151-168.
- [25] S. P. Devarajan, J. A. Hinojosa, Jr., J. F. Weaver, *Surface Science* **2008**, *602*, 3116-3124.
- [26] Y. B. He, A. Stierle, W. X. Li, A. Farkas, N. Kasper, H. Over, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11946-11953.
- [27] A. Böttcher, B. Krenzer, H. Conrad, H. Niehus, *Surface Science* **2002**, *504*, 42-58.
- [28] K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, *Physical Review B* **2002**, *65*.
- [29] H. Bludau, Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen **1992**.
- [30] M. Knapp, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen **2006**.
- [31] S. F. Rohrlack, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen **2012**.
- [32] Elmitec, <http://www.elmitec.de/Leem.php?Bereiche=LEEM3.html>, zuletzt aufgerufen Nov. **2013**
- [33] B. Herd, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen **2009**.
- [34] J. O. Fiering, F. M. Ellis, *Review of Scientific Instruments* **1990**, *61*, 3911-3912.
- [35] C. Köntje, Anleitung Spitzenreparatur, Universität Ulm **2008**
- [36] Oxford Applied Research, Thermal Gas Cracker TC50-Manual, Tech. Rep., 2.1, **2005**
- [37] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1982**, *49*, 57-61.
- [38] G. Binning, H. Rohrer, *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*.
- [39] G. Binning, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*.
- [40] G. Binning, H. Rohrer, C. Greber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*.

- [41] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry* Steinkopf-Verlag Damstadt, Springer-Verlag New York, **1991**.
- [42] J. Fricke, *Chemie in unserer Zeit* **1990**, 21.
- [43] F. Besenbacher, *Reports on Progress in Physics* **1996**, 59, 1737-1802.
- [44] M. Schmid, Vorlesungsskript, TU München, **2003**
- [45] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review B* **1985**, 31, 805-813.
- [46] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **1983**, 50, 1998-2001.
- [47] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **1961**, 6, 57-&.
- [48] G. Ertl, J. Knoppers, *Low Energy Electron and Surface Chemistry*, Verlag-Chemie, **1985**.
- [49] K. Siegbahn, *Nobel lecture* **1981**.
- [50] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, *Bunsen-Magazin* **2007**, 9.
- [51] K. Levsen, *Chemie in unserer Zeit* **1976**, 10.
- [52] W. F. Moulder, P. E. Strickle, K. D. Sobol, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Physical Electronics Inc., **1995**.
- [53] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104-113.
- [54] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy-Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2003**.
- [55] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1979**, 1, 2-11.
- [56] E. Bauer, *Low Energy Electron Reflection Microscopy, Vol. 1*, Academic Press, New York **1962**.
- [57] E. Bauer, *Surface Review and Letters* **1998**, 5, 1275-1286.
- [58] E. Kaufman, *Characterization of Materials*, Wiley, **2013**
- [59] T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, E. Bauer, *Surface Review and Letters* **1998**, 5, 1287-1296.
- [60] J. I. Flege, <http://www.cost-redox.nano.cnr.it/esr/wg2-esr/jan-ingo-flege/>, zuletzt aufgerufen Nov 2013
- [61] M. S. Altman, W. F. Chung, C. H. Liu, *Surface Review and Letters* **1998**, 5, 1129-1141.
- [62] W. F. Chung, M. S. Altman, *Ultramicroscopy* **1998**, 74, 237-246.
- [63] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, Telieos, *Ultramicroscopy* **1989**, 31, 49-57.

- [64] D. Zemlyanov, B. Kloetzer, H. Gabasch, A. Smeltz, F. H. Ribeiro, S. Zafeiratos, D. Teschner, P. Schnoerch, E. Vass, M. Haevecker, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, *Topics in Catalysis* **2013**, *56*, 885-895.
- [65] H. H. Kan, J. F. Weaver, *Surface Science* **2009**, *603*, 2671-2682.
- [66] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, J. N. Andersen, E. Lundgren, C. Klein, W. Hofer, M. Schmid, P. Varga, L. Kohler, G. Kresse, N. Kasper, A. Stierle, H. Dosch, *Physical Review B* **2005**, *71*.
- [67] C. Dri, C. Africh, F. Esch, G. Comelli, O. Dubay, L. Koehler, F. Mittendorfer, G. Kresse, P. Dudin, M. Kiskinova, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- [68] S. A. Krasnikov, S. Murphy, N. Berdunov, A. P. McCoy, K. Radican, I. V. Shvets, *Nanotechnology* **2010**, *21*.
- [69] B. Lv, R. F. Linghu, X. S. Song, X. L. Wang, X. D. Yang, D. W. He, *Acta Physica Sinica* **2012**, *61*.
- [70] D. Zemlyanov, B. Aszalos-Kiss, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Haevecker, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Koltzer, *Surface Science* **2006**, *600*, 983-994.
- [71] H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klotzer, G. Kresse, C. Klein, M. Schmid, P. Varga, *Surface Science* **2006**, *600*, 205-218.
- [72] J. Klikovits, E. Napetschnig, M. Schmid, N. Seriani, O. Dubay, G. Kresse, P. Varga, *Physical Review B* **2007**, *76*.
- [73] G. Zheng, E. I. Altman, *Surface Science* **2002**, *504*, 253-270.
- [74] A. I. Titkov, A. N. Salanov, S. V. Koscheev, A. I. Boronin, *Surface Science* **2006**, *600*, 4119-4125.
- [75] A. I. Titkov, A. N. Salanov, S. V. Koscheev, A. I. Boronin, *Physics of Low-Dimensional Structures* **2006**, *2*, 107-118.
- [76] A. I. Titkov, A. N. Salanov, S. V. Koscheev, A. I. Boronin, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2005**, *86*, 371-379.
- [77] R. Westerstroem, J. Gustafson, A. Resta, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, E. Lundgren, N. Seriani, F. Mittendorfer, M. Schmid, J. Klikovits, P. Varga, M. D. Ackermann, J. W. M. Frenken, N. Kasper, A. Stierle, *Physical Review B* **2007**, *76*.
- [78] M. Todorova, W. X. Li, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review Letters* **2002**, *89*.
- [79] C. Stampfl, *Catalysis Today* **2005**, *105*, 17-35.
- [80] J. F. Weaver, J. J. Chen, A. L. Gerrard, *Surface Science* **2005**, *592*, 83-103.
- [81] H. H. Kan, R. B. Shumbera, J. F. Weaver, *Surface Science* **2008**, *602*, 1337-1346.

- [82] H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klotzer, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, J. Y. Han, F. H. Ribeiro, B. Aszalos-Kiss, T. Curtin, D. Zemlyanov, *Surface Science* **2006**, *600*, 2980-2989.
- [83] M. Lindroos, H. Pfnur, G. Held, D. Menzel, *Surface Science* **1989**, *222*, 451-463.
- [84] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Surface Science* **1975**, *48*, 304-328.
- [85] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surface Science* **1997**, *394*, 159-169.
- [86] H. Pfnur, G. Held, M. Lindroos, D. Menzel, *Surface Science* **1989**, *220*, 43-58.
- [87] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra, D. Menzel, *Surface Science* **1997**, *394*, L138-L144.
- [88] J. Assmann, V. Narkhede, N. A. Breuer, M. Muhler, A. P. Seitsonen, M. Knapp, D. Crihan, A. Farkas, G. Mellau, H. Over, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*.
- [89] G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, D. Cocco, G. Paolucci, R. Rosei, M. Kiskinova, *Chemical Physics Letters* **1996**, *261*, 253-260.
- [90] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampf, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel, *Physical Review B* **2001**, *63*.
- [91] C. Stampf, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler, G. Ertl, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3371-3374.
- [92] Y. D. Kim, S. Wendt, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl, *Surface Science* **1998**, *418*, 267-272.
- [93] A. Böttcher, H. Niehus, *Physical Review B* **1999**, *60*, 14396-14404.
- [94] C. Stampf, M. Scheffler, *Physical Review B* **1996**, *54*, 2868-2872.
- [95] P. Quinn, D. Brown, D. P. Woodruff, T. C. Q. Noakes, P. Bailey, *Surface Science* **2001**, *491*, 208-218.
- [96] A. Böttcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 11185-11191.
- [97] C. Stampf, H. J. Kreuzer, S. H. Payne, H. Pfnur, M. Scheffler, *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 2993-2996.
- [98] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 3752-3758.
- [99] W. Stenzel, H. Conrad, B. E. Hayden, K. Kretschmar, A. M. Bradshaw, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1983**, *29*, 261-261.
- [100] B. E. Hayden, K. Kretschmar, A. M. Bradshaw, *Surface Science* **1983**, *125*, 366-376.

- [101] I. J. Malik, J. Hrbek, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 10188-10190.
- [102] H. Over, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, *75*, 37-44.
- [103] L. Belau, J. Y. Park, T. Liang, H. Seo, G. A. Somorjai, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2009**, *27*, 1919-1925.
- [104] P. He, K. Jacobi, *Physical Review B* **1997**, *55*, 4751-4754.
- [105] J. Hrbek, D. G. Vancampen, I. J. Malik, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1995**, *13*, 1409-1412.
- [106] A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 4779-4787.
- [107] L. Atanasoska, W. E. Ogrady, R. T. Atanasoski, F. H. Pollak, *Surface Science* **1988**, *202*, 142-166.
- [108] Y. D. Kim, H. Over, G. Krabbes, G. Ertl, *Topics in Catalysis* **2001**, *14*, 95-100.
- [109] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, H. Over, *Surface Science* **2000**, *465*, 1-8.
- [110] H. Over, Y. D. Kim, A.P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474-1476.
- [111] Y. B. He, M. Knapp, E. Lundgren, H. Over, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 21825-21830.
- [112] J. Assmann, V. Narkhede, N. A. Breuer, M. Muhler, A. P. Seitsonen, M. Knapp, D. Crihan, A. Farkas, G. Mellau, H. Over, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 184017.
- [113] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11807-11808.
- [114] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, *Surface Science* **2002**, *515*, 143-156.
- [115] H. Over, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2002**, *75*, 37-44.
- [116] M. B. Vukmirovic, R. L. Sabatini, R. R. Adzic, *Surface Science* **2004**, *572*, 269-276.
- [117] J. I. Flege, J. Hrbek, P. Sutter, *Physical Review B* **2008**, *78*.
- [118] J. I. Flege, P. Sutter, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, *21*.
- [119] P. Dudin, A. Barinov, M. Dalmiglio, L. Gregoratti, M. Kiskinova, A. Goriachko, H. Over, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2008**, *166-167*, 89-93.
- [120] R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Bottcher, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14332-14339.

- [121] K. Reuter, C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, *Chemical Physics Letters* **2002**, 352, 311-317.
- [122] R. Blume, W. Christen, H. Niehus, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 13912-13919.
- [123] K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, *Physical Review B* **2002**, 65, 165403.
- [124] M. Delheusy, A. Stierle, S. F. Rohrlack, H. Over, unveröffentlichte SXRD-Daten, Karlsruhe **2008**
- [125] A. P. Seitsonen, H. Over, *Surface Science* **2009**, 603, 1717-1723.
- [126] H. Over, M. Knapp, E. Lundgren, A. P. Seitsonen, M. Schmid, P. Varga, *Chemphyschem* **2004**, 5, 167-174.
- [127] S. H. Kim, J. Wintterlin, *Journal of Chemical Physics* **2009**, 131.
- [128] S. Wendt, A. P. Seitsonen, H. Over, *Catalysis Today* **2003**, 85, 167-175.
- [129] S. Wendt, M. Knapp, H. Over, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 1537-1541.
- [130] A. Farkas, Dissertation, Giessen **2008**.
- [131] R. Blume, M. Havecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 354-361.
- [132] M. Knapp, D. Crihan, A. P. Seitsonen, A. Resta, E. Lundgren, J. N. Andersen, M. Schmid, P. Varga, H. Over, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 14007-14010.
- [133] S. H. Kim, U. A. Paulus, Y. Wang, J. Wintterlin, K. Jacobi, G. Ertl, *Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 9729-9736.
- [134] M. Knapp, D. Crihan, A. P. Seitsonen, H. Over, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 3236-3237.
- [135] Q. Sun, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review B* **2004**, 70.
- [136] R. Blume, M. Haevecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Vass, P. Schnoerch, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, S. Lizzit, P. Dudin, A. Barinov, M. Kiskinova, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 3648-3657.
- [137] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, H. Over, *Angewandte Chemie* **2008**, 47, 2131-2134.
- [138] Y. Wang, K. Jacobi, W. D. Schone, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7883-7893.
- [139] Y. Wang, K. Jacobi, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 13918-13924.

- [140] U. A. Paulus, Y. Wang, H. P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2139-2148.
- [141] U. Erlekam, U. A. Paulus, Y. Wang, H. P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2005**, *219*, 891-903.
- [142] J. H. Wang, C. Y. Fan, Q. Sun, K. Reuter, K. Jacobi, M. Scheffler, G. Ertl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 2151-2154.
- [143] M. Knapp, D. Crihan, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, A. Resta, J. N. Andersen, H. Over, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5363-5373.
- [144] A. Böttcher, U. Starke, H. Conrad, R. Blume, H. Niehus, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, M. Kiskinova, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 8104-8109.
- [145] J. C. Goritzka, D. W. Langsdorf, A. Farkas, B. Herd, H. Over, O. Balmes, unveröffentlichte SXRD-Messungen, Grenoble, **2011**
- [146] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J. N. Andersen, *Surface Science* **2002**, *504*, L196-L200.
- [147] J. C. Goritzka, S. F. Rohrlack, B. Herd, H. Over, unveröffentlichte HP-XPS-Messungen, Lund, **2012**
- [148] J. C. Goritzka, B. Herd, J. I. Flege, H. Over, unveröffentlichte LEED-IV-Daten, Bremen, **2012**
- [149] Y. He, A. P. Seitsonen, H. Over, *The Journal of chemical physics* **2006**, *124*, 034706.
- [150] H. J. Zhang, B. Lu, Y. H. Lu, H. Huang, H. Y. Li, S. N. Bao, P. M. He, *Chinese Physics* **2006**, *15*, 1892-1895.
- [151] M. Rossler, S. Gunther, J. Wintterlin, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2242-2250.
- [152] Y. Martynova, B. Yang, X. Yu, J. A. Boscoboinik, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 657-663.
- [153] W. F. Lin, M. S. Zei, Y. D. Kim, H. Over, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6040-6048.
- [154] J. Goritzka, H. Over, unveröffentlichte TDS-Daten, Gießen, **2012**
- [155] D. W. Langsdorf, H. Over, unveröffentlichte STM-Daten, Gießen, **2013**
- [156] M. Vukovic, T. Valla, M. Milun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *356*, 81-91.
- [157] J. X. Wang, N. S. Marinkovic, H. Zajonz, B. M. Ocko, R. R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 2809-2814.
- [158] K. Kinoshita, P. N. Ross, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1977**, *78*, 313-318.

- [159] W. F. Lin, P. A. Christensen, A. Hamnett, M. S. Zei, G. Ertl, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6642-6652.
- [160] A. Farkas, K. Zalewska-Wierzbicka, C. Bachmann, J. Goritzka, D. Langsdorf, O. Balmes, J. Janek, H. Over, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9932-9942.
- [161] S. Schwegmann, H. Over, V. De Renzi, G. Ertl, *Surface Science* **1997**, *375*, 91-106.
- [162] S. Marchini, C. Sachs, J. Wintterlin, *Surface Science* **2005**, *592*, 58-64.
- [163] L. Köhler, G. Kresse, M. Schmid, E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, J. Yuhara, J. N. Andersen, M. Marsman, P. Varga, *Physical Review Letters* **2004**, *93*.
- [164] K. D. Gibson, M. Viste, E. C. Sanchez, S. J. Sibener, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 2757-2760.
- [165] J. Gustafson, A. Resta, A. Mikkelsen, R. Westerström, J. N. Andersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, M. Schmid, P. Varga, N. Kasper, X. Torrelles, S. Ferrer, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Physical Review B* **2006**, *74*, 035401.
- [166] J. Wider, T. Greber, E. Wetli, T. J. Kreutz, P. Schwaller, J. Osterwalder, *Surface Science* **1998**, *417*, 301-310.
- [167] M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review B* **2002**, *65*.
- [168] A. G. Norris, F. Schedin, G. Thornton, V. R. Dhanak, T. S. Turner, R. McGrath, *Physical Review B* **2000**, *62*, 2113-2117.
- [169] J. R. Mercer, P. Finetti, M. J. Scantlebury, U. Beierlein, V. R. Dhanak, R. McGrath, *Physical Review B* **1997**, *55*, 10014-10021.
- [170] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, K. C. Prince, R. Rosei, *Surface Science Reports* **1998**, *32*, 165-231.
- [171] E. Vesselli, C. Africh, A. Baraldi, G. Comelli, F. Esch, R. Rosei, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 4221-4225.
- [172] C. Africh, L. Kohler, F. Esch, M. Corso, C. Dri, T. Bucko, G. Kresse, G. Comelli, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3253-3259.
- [173] P. Dudin, A. Barinov, L. Gregoratti, M. Kiskinova, F. Esch, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13649-13655.
- [174] C. M. Chan, W. H. Weinberg, *Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 2788-2792.
- [175] H. Zhang, A. Soon, B. Delley, C. Stampfl, *Physical Review B* **2008**, *78*.
- [176] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surface Science* **1977**, *65*, 245-260.
- [177] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. N. Andersen, M. De Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Physical Review Letters* **2002**, *88*.

- [178] H. H. Kan, J. F. Weaver, *Surface Science* **2008**, *602*, L53-L57.
- [179] T. W. Orent, S. D. Bader, *Surface Science* **1982**, *115*, 323-334.
- [180] P. Kostelník, N. Seriani, G. Kresse, A. Mikkelsen, E. Lundgren, V. Blum, T. Šikola, P. Varga, M. Schmid, *Surface Science* **2007**, *601*, 1574-1581.
- [181] M. Todorova, E. Lundgren, V. Blum, A. Mikkelsen, S. Gray, J. Gustafson, M. Borg, J. Rogal, K. Reuter, J. N. Andersen, M. Scheffler, *Surface Science* **2003**, *541*, 101-112.
- [182] E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, A. Stierle, H. Dosch, M. Todorova, J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review Letters* **2004**, *92*.
- [183] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surface Science* **1981**, *107*, 220-236.
- [184] J. F. Weaver, H. H. Kan, R. B. Shumbera, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*.
- [185] D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel, *Surface Science* **1989**, *217*, 489-510.
- [186] N. Saliba, Y. L. Tsai, C. Panja, B. E. Koel, *Surface Science* **1999**, *419*, 79-88.
- [187] C. R. Parkinson, M. Walker, C. F. McConville, *Surface Science* **2003**, *545*, 19-33.
- [188] R. B. Shumbera, H. H. Kan, J. F. Weaver, *Surface Science* **2007**, *601*, 4809-4816.
- [189] J. M. Hawkins, J. F. Weaver, A. Asthagiri, *Physical Review B* **2009**, *79*, 125434.
- [190] J. G. Wang, W. X. Li, M. Borg, J. Gustafson, A. Mikkelsen, T. M. Pedersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, J. Klikovits, M. Schmid, B. Hammer, J. N. Andersen, *Physical Review Letters* **2005**, *95*.
- [191] W. X. Li, L. Osterlund, E. K. Vestergaard, R. T. Vang, J. Matthiesen, T. M. Pedersen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **2004**, *93*.
- [192] H. Wang, W.F. Schneider, D. Schmidt, *Journal Physical Chemistry* **2009**, *113*, 15266-15273

## 12 Abkürzungsverzeichnis

---

<b><u>Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung</u></b>
UHV	<u>U</u> ltra <u>h</u> och <u>v</u> akuum
STM	Scanning Tunneling Microscopy
VT-STM	Various Temperature-Scanning Tunneling Microscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
$\mu$ -LEED	micro-Low Energy Electron Diffraction
TDS	Thermo Desorption Spectroscopy
SXRD	Surface X-ray Diffraction
DFT	Dichtefunktionaltheorie
SPEM	Scanning Photoemission Microscopy
RAIRS	Reflection Adsorption Infrared Spectroscopy
HP-XPS	High Pressure XPS
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
AES	Auger Electron Spectroscopy
SHE	Standard Hydrogen Electrode
HRCLS	High Resolution Core Level Shift
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
LEISS	Low Energy Ion Scattering Spectroscopy
XAS	X-ray Adsorption Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
O <sub>br</sub>	Sauerstoff-Brückenatome auf der stöchiometrischen RuO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche
<i>If-cus</i>	onefold coordinatively unsaturated
Ot-Platz	on-top-Platz
ML	Monolage

## Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, welche die Entstehung dieser Arbeit ermöglicht und mich auf meinem Weg dorthin begleitet und unterstützt haben. An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Herbert Over für die intensive Betreuung in den letzten Jahren bedanken. Außerdem möchte ich Ihm für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. An Prof Dr. Bernd Smarsly geht ein großer Dank für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Eine weiterer großer Dank geht an Dr. Marcus Knapp, der diese Arbeit mitbetreute und mir bei offenen Fragen oder Interpretation von Messergebnissen stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Besonders möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Over bedanken, die alle einen Teil zu der Vollendung dieser Arbeit beitrugen. Besonderer Dank geht hierbei an Dr. Attila Farkas und Daniel Langsdorf für viele fruchtbare fachliche Diskussionen.

Auch an Dr. Ingo Flege (Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen) geht ein großer Dank, für seine Unterstützung und Betreuung bei der Durchführung und Interpretation der LEEM- sowie  $\mu$ -LEED Experimente.

Ein weiterer Dank geht an Jan Goritzka für die Bereitstellung von TDS-Daten sowie Prof. Dr. Jürgen Janek, Dr. Klaus Pepler und Sven Urban für die Möglichkeit der Durchführung von SEM-Messungen.

Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der institutseigenen Werkstätten (Feinmechanikwerkstatt sowie Elektronikwerkstatt) bedanken, die mir immer bei technischen Problemstellungen bezüglich An-, Um-, und Abbauten an den in dieser Arbeit genutzten UHV-Kammern mit Rat und Tat zur Seite standen.

