

**Photoelektronenspektroskopische
Untersuchungen ultradünner Metall-Schichten -
Zn/Pd(111) und Zn/Cu(111) als
Modellkatalysatoren der Methanolsynthese
und Methanol-Dampfreformierung**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Andreas Bayer
aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2006

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. D.-P. Häder

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. Froitzheim

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Theoretische Grundlagen der Messmethoden.....	5
2.1.	Oberflächenempfindlichkeit.....	5
2.2.	Photoelektronenspektroskopie (PES).....	6
2.2.1.	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	10
2.2.2.	UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS).....	13
2.3.	Temperaturprogrammierte Desorption (TPD).....	15
2.4.	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).....	18
3.	Wachstum metallischer Schichten.....	21
3.1.	Klassifizierung der Wachstumsmodi.....	21
3.2.	Bestimmung des Wachstumsmodus mittels XPS.....	22
4.	Experimentelle Grundlagen.....	25
4.1.	Aufbau der Apparatur.....	25
4.2.	Präparation der Kristalle.....	26
4.2.1.	Pd(111).....	26
4.2.2.	Cu(111).....	26
4.3.	Durchführung und Auswertung der Messungen.....	26
4.3.1.	XPS.....	27
4.3.2.	UPS.....	28
4.3.3.	TPD.....	29
4.3.4.	LEED.....	29
5.	Pd(111).....	31
5.1.	Einführung in die untersuchten Systeme.....	31
5.1.1.	Eigenschaften von Pd.....	31
5.1.2.	Eigenschaften von Wasser, Trioxan und Ameisensäure.....	31
5.1.3.	Eigenschaften von Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Methanol.....	32
5.2.	Präparation der Adsorbatschichten.....	33
5.3.	Charakterisierung der Systeme mit XPS, UPS, LEED und TPD.....	34
5.3.1.	Pd(111).....	34
5.3.2.	Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf Pd(111).....	35

5.3.3.	Wasser, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) und O/Pd(111).....	46
5.3.4.	Methanol auf Pd(111) und O/Pd(111)	60
5.4.	Zusammenfassung.....	74
6.	Zn/Pd(111).....	81
6.1.	Eigenschaften von Zn.....	81
6.2.	Präparation der Zn-Schichten auf Pd(111).....	82
6.3.	Charakterisierung der Zn-Schichten mittels XPS, UPS und LEED.....	82
6.3.1.	Bestimmung der Zn-Bedeckung und des Wachstumsverhaltens.....	82
6.3.2.	Legierungsbildung beim Tempern bei erhöhten Temperaturen.....	86
6.3.3.	Legierungsbildung beim Aufdampfen bei 550 K	102
6.4.	Zusammenfassung.....	108
7.	Cu(111).....	113
7.1.	Eigenschaften von Kupfer.....	113
7.2.	Präparation der Adsorbatschichten auf Cu(111).....	113
7.3.	Charakterisierung der Systeme mit XPS, UPS, LEED und TPD.....	114
7.3.1.	Cu(111)	114
7.3.2.	Wasser und Sauerstoff auf Cu(111).....	115
7.3.3.	Trioxan auf Cu(111)	122
7.3.4.	Ameisensäure auf Cu(111) und O/Cu(111)	127
7.3.5.	Methanol/Cu(111) und Methanol/Sauerstoff/Cu(111)	134
7.4.	Zusammenfassung.....	152
8.	Zn/Cu(111).....	157
8.1.	Einführung in das System Zn/Cu(111).....	157
8.2.	Präparation der Adsorbatschichten auf Cu(111).....	157
8.3.	Charakterisierung der Systeme mit XPS und TPD	158
8.3.1.	Zn/Cu(111).....	158
8.3.2.	Trioxan/Zn/Cu(111).....	160
8.3.3.	Ameisensäure/Zn/Cu(111).....	164
8.3.4.	Methanol/Zn/Cu(111)	168
8.4.	Zusammenfassung.....	171
9.	Vergleich der Adsorbate auf Pd(111) und Cu(111)	173

10. Zn-Ni-Schichten auf Cu(111)	175
10.1. Eigenschaften von Nickel.....	175
10.2. Präparation der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111).....	175
10.3. Charakterisierung des Systems mit XPS, UPS und TPD	176
10.3.1. Wachstum der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111).....	176
10.3.2. Tempern der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111).....	181
10.4. Zusammenfassung	194
11. Zusammenfassung und Ausblick	197
Summary and Outlook	203
Abbildungsverzeichnis.....	209
Tabellenverzeichnis	217
Literaturverzeichnis	219

1. Einleitung

Oberflächen spielen eine herausragende Rolle bei nahezu allen auf der Erde ablaufenden chemischen und physikalischen Prozessen, denn die Wechselwirkung mit der Umgebung erfolgt weitgehend über die Atome bzw. Moleküle der Oberfläche. Ein typisches Beispiel aus dem Alltag ist die Oxidation von Metallen an Luft (Rosten), die nur an der Oberfläche stattfindet. Viele chemische Reaktionen werden auch durch Adsorption der Reaktanten an Oberflächen beschleunigt. Dieses Verhalten wird vor allem in der heterogenen Katalyse gezielt genutzt. Für den kommerziellen Einsatz entscheidend ist eine möglichst hohe Ausbeute des gewünschten Produkts bei möglichst geringen Kosten, also am Besten geringe Materialkosten (Edukte, Katalysator) sowie milde Reaktionsbedingungen. Diesem Zweck dient die Optimierung des Katalysators, dessen Eigenschaften der gewünschten Reaktion perfekt angepasst sein sollten.

Die Kenntnis der elementaren Schritte einer Reaktion auf der Oberfläche auf atomarer bzw. molekularer Ebene ist dabei eine notwendige Voraussetzung, um einen Katalysator zielgerichtet optimieren zu können. Mit diesem Forschungsgebiet beschäftigen sich Oberflächenphysik und -chemie. Beim heutigen Stand der Forschung sind allerdings viele reale Systeme (in der heterogenen Katalyse) zu komplex, um detailliert Reaktionsmechanismen aufklären und verstehen zu können. Man untersucht daher stattdessen einfache Modellsysteme, häufig wohldefinierte Einkristalle, unter idealisierten Bedingungen wie Ultrahochvakuum, um die Adsorption und evtl. Reaktion verschiedener Teilchen (Adsorbate) auf der Oberfläche gezielt steuern zu können.

Einer der wichtigsten industriellen Prozesse in der chemischen Industrie ist die heterogen katalysierte Produktion von Methanol aus Synthesegas, einer Mischung aus CO, CO₂ und H₂, da es sich bei Methanol um einen der meistgenutzten Grundstoffe für weitere Synthesen handelt. Kommerziell verwendet werden dafür Katalysatoren auf der Basis von ZnO/Cr₂O₃ und Cu/ZnO [1-3]. Dabei zeigten Untersuchungen mittels Isotopenmarkierung von Chinnen et al. [4], dass der Kohlenstoff im Methanol hauptsächlich aus dem CO₂ stammt, also im Wesentlichen folgende Reaktion mit Wasser (H₂O) als Nebenprodukt abläuft:



Aber auch einfache Systeme wie Cu-Einkristalle erwiesen sich zur Bildung von Methanol aus Synthesegas fähig, wie in vielfältigen Experimenten gezeigt werden konnte [5-14]. Der Zusatz geringer Mengen Zn führte im Fall der Cu(111)-Oberfläche zu einer deutlichen Erhöhung der katalytischen Aktivität bzgl. der Methanolbildung [5] aufgrund der Bildung einer Cu-Zn-Oberflächenlegierung [9, 10, 15]. Die sehr ähnliche Aktivierungsenergie und Bildungsrate im Vergleich mit kommerziell genutzten Cu/ZnO-Katalysatoren lässt das System Zn/Cu(111) dabei

als geeignetes Modellsystem für die Methanolbildung aus CO_2 und H_2 erscheinen [5]. Die Reaktion verläuft dabei höchstwahrscheinlich nach folgendem Mechanismus:

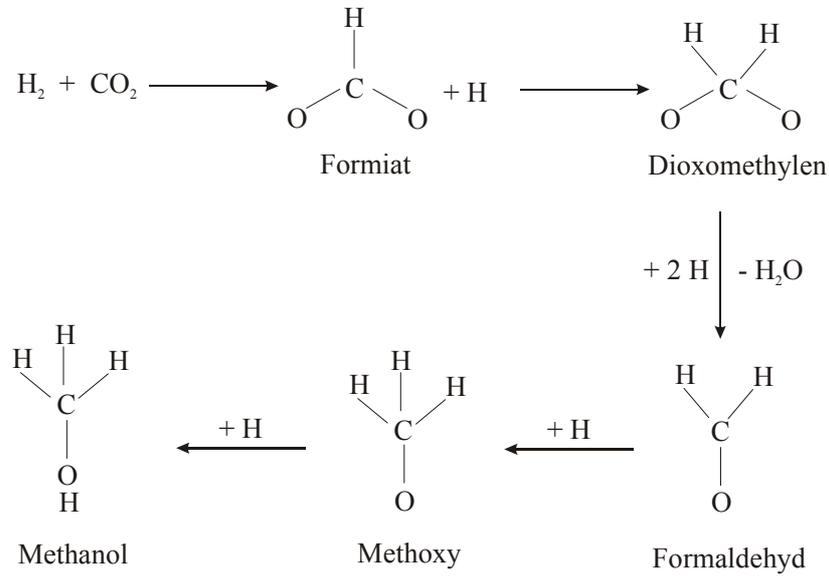


Abbildung 1.1: Reaktionsschema der Methanolsynthese auf Cu nach [16].

Im Gegensatz dazu bildet sich Methanol auf geträgerten Pd-Katalysatoren, einer möglichen Alternative zu den bisher verwendeten Katalysatoren auf Cu-Basis, vorwiegend aus CO und H_2 durch sukzessive Hydrierung des Kohlenstoffmonoxids [17] entsprechend



vermutlich nach folgendem Mechanismus:

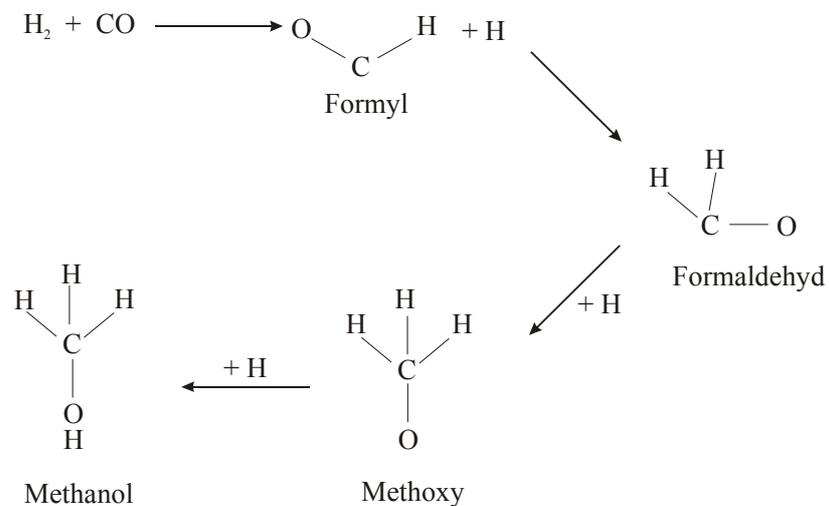
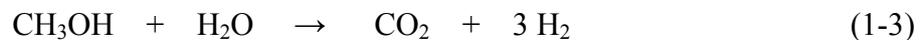


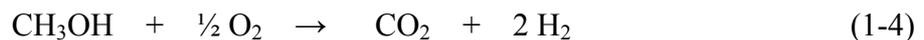
Abbildung 1.2: Reaktionsschema der Methanolsynthese auf Pd nach [18].

Der Zusatz basischer Oxide erhöht bei diesen Katalysatoren die Effektivität deutlich [17, 19-22]. So vermögen auch Pd/ZnO-Katalysatoren Methanol aus CO und H₂ zu synthetisieren, verlieren diese Fähigkeit allerdings bei hohen Temperaturen aufgrund der Bildung einer Pd-Zn-Legierung [23].

Die Synthese von Methanol gewinnt in letzter Zeit noch mehr Bedeutung, da es sich vor allem als Treibstoff in Kraftfahrzeugen als Quelle zur Produktion von Wasserstoff und somit über Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie ohne Umweltbelastung eignet [24, 25]. Eine der vielversprechendsten Techniken zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol ist dabei die oxidative Methanol-Dampfreformierung [26, 27]. Dabei wird die endotherme Methanol-Dampfreformierung (Umkehrung von *Reaktion (1-1)*)



mit der exothermen partiellen Oxidation von Methanol



kombiniert, damit die Gesamtreaktion eine nahezu ausgeglichene Wärmebilanz aufweist [26].

Hochaktive und sehr selektive Katalysatoren dieser oxidativen Methanol-Dampfreformierung basieren wiederum auf Cu [28] bzw. Cu/ZnO [29-32] auf der einen Seite sowie auf Pd/ZnO [33-41] auf der anderen Seite. Dabei erwiesen sich die Katalysatoren auf Basis von Pd/ZnO unter den Bedingungen der realen Katalyse (433-623 K [37, 39]) als stabiler als die kommerziell genutzten Cu/ZnO-Katalysatoren [26, 27]. Die sehr starke Zunahme der katalytischen Aktivität bzgl. der Methanol-Dampfreformierung wird auf die Bildung einer Pd-Zn-Legierung durch Reduktion bei hohen Temperaturen zurückgeführt [34, 37-40, 42], denn auf reinem Pd zersetzt sich Methanol in Umkehrung von *Reaktion (1-2)* nahezu ausschließlich in CO und H₂ [33, 39]. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung zeigten, dass sich bei der Legierungsbildung Pd-Zn-Kristallite mit vorwiegend (111)- und (200)-Oberflächen bildeten [26, 40]. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass sich die chemischen (und elektronischen) Eigenschaften einer Metalloberfläche durch Zufügen eines (oder mehrerer) anderer Elemente grundlegend ändern können [43, 44].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Untersuchungen an geeigneten Modellsystemen für die Methanolsynthese bzw. Methanol-Dampfreformierung im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Ziel war die Charakterisierung sowohl einzelner Zwischen- und Endprodukte beider Reaktionen (Methanol, Methoxy, Formaldehyd, Formiat, vgl. *Abbildungen 1.1* und *1.2*) sowie die Darstellung und Charakterisierung der Modellkatalysatoren. Unter UHV-Bedingungen ist die Synthese von Methanol allerdings nicht möglich, vielmehr muss die Umkehrung der Reaktion, also der Zerfall des Methanols beobachtet werden. Aufgrund der mikroskopischen

Reversibilität chemischer Reaktionen [45, 46] wird dabei aber die Reaktion nach demselben Mechanismus ablaufen.

Als Modellsystem für Katalysatoren auf Basis von Pd/ZnO wurde ein Pd(111)-Kristall und für Cu/ZnO-Katalysatoren ein Cu(111)-Kristall verwendet. Die einzelnen Zwischen- und Endprodukte, die bei der Methanolsynthese bzw. Methanol-Dampfreformierung auftreten, wurden dann zunächst auf den reinen Oberflächen der Einkristalle charakterisiert. Anschließend erfolgte die Präparation und Charakterisierung unterschiedlicher Pd-Zn- bzw. Cu-Zn-Schichten auf den jeweiligen Einkristallen, wobei im Falle des Systems Zn/Cu(111) bzgl. einer ausführlichen Diskussion der Eigenschaften auf [3, 47-50] verwiesen wird. Schließlich wurden dieselben Zwischen- und Endprodukte der beiden obigen Reaktionen dann auch auf Zn/Cu(111) charakterisiert. Im Falle der Pd-Zn-Legierung auf Pd(111) wird auf die Ergebnisse von A. Reindl [51] verwiesen.

Die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften einer Metalloberfläche durch Zufügen mehrerer anderer Elemente, ebenfalls schon sichtbar im Falle der Systeme Zn/Pd(111) und Zn/Cu(111), wurde explizit noch einmal anhand dünner Zn-Ni-Schichten auf Cu(111) untersucht. Interessant an letzterem System ist die direkte Nachbarschaft von Nickel und Zink bzgl. Kupfer im Periodensystem der Elemente. So besitzt das reaktive Ni ein Valenzelektron weniger, Zn eines mehr als Cu (wenig reaktiv).

2. Theoretische Grundlagen der Messmethoden

Zum besseren Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden im folgenden Kapitel in kurzer Form die theoretischen Grundlagen und Voraussetzungen der verwendeten Messmethoden vorgestellt. Dabei ist allen Methoden gemein, dass sie nur unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden können.

2.1. Oberflächenempfindlichkeit

Die Untersuchung von Oberflächen und darauf ablaufender Prozesse erfordert die Verwendung oberflächenempfindlicher Messsonden. Andernfalls überdecken die Messsignale der Volumen- die der Oberflächenatome völlig, denn der Anteil der Oberflächenatome an der Gesamtzahl der Atome eines Festkörpers beträgt beispielsweise bei einem Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm nur $2 \cdot 10^{-6}$. Bei größerem Volumen des Festkörpers nimmt dieses Verhältnis noch weiter ab [52]. Um eine hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen, dürfen daher die Ein- oder Ausdringtiefe der Messsonde, für die ihre mittlere freie Weglänge eine charakteristische Größe darstellt, nur wenige Atomlagen betragen.

Elektronen mit Energien von 20-500 eV erfüllen diese Bedingung und werden daher häufig als Messsonden für die Oberflächenanalytik eingesetzt. *Abbildung 2.1* zeigt die mittlere freie Weglänge λ von Elektronen in einigen metallischen Festkörpern in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie.

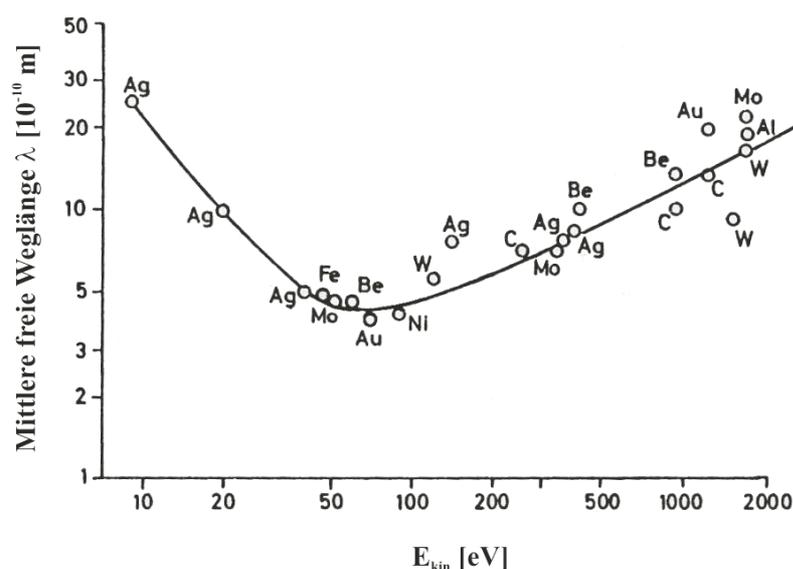


Abbildung 2.1: Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie [53].

Bei großen Detektionswinkeln ϑ zeigen auch Elektronen mit größerer Energie eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, da sich dann die effektive Ausdringtiefe d' nach

$$d' = \frac{d}{\cos \vartheta} \quad 2-1$$

vergrößert (s. *Abbildung 2.2*). Die längere Wegstrecke der Elektronen im Festkörper führt zu einer stärkeren Dämpfung, so dass die relative Signalintensität der Atome aus tiefen Schichten (d.h. der Volumenatome) im Vergleich zu der der Oberflächenatome abnimmt.

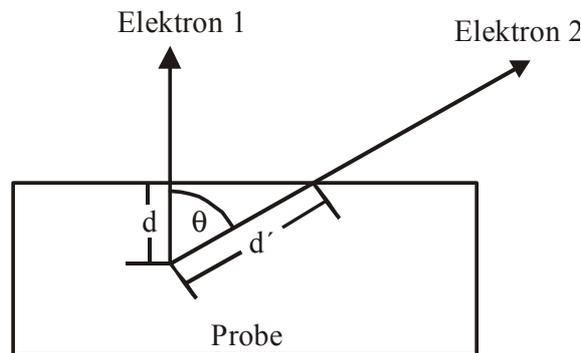


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit vom Ausfallswinkel nach [54].

2.2. Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Methoden bei der Untersuchung von Festkörpern und ihren Oberflächen [52, 55-64]. Grundlage der PES ist der Photoeffekt: Ein Elektron wird durch elektromagnetische Strahlung der Energie $h\nu$ aus seinem gebundenen Zustand mit der Bindungsenergie E_B^V in einen ungebundenen Zustand angeregt. Aus der Energieerhaltung ergibt sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons als Differenz aus Anregungs- und Bindungsenergie

$$E_{\text{kin}}^P = h\nu - E_B^V \quad 2-2$$

Als Referenzniveau verwendet man bei Festkörpern im Allgemeinen das Fermienergie E_F , das sich durch die Austrittsarbeit Φ vom Vakuumniveau E_{vak} unterscheidet. Mit der Austrittsarbeit Φ^A des Energieanalysators und der vom Analysator gemessenen kinetischen Energie E_{kin}^A ergibt sich die Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf das Fermienergie zu

$$E_B^F = h\nu - \Phi^A - E_{\text{kin}}^A \quad 2-3$$

beziehungsweise

$$E_B^F = h\nu - \Phi^P - E_{\text{kin}}^P \quad 2-4$$

wobei Φ^P die Austrittsarbeit der Probe und E_{kin}^P die kinetische Energie in Bezug auf das Vakuumniveau der Probe ist. Tatsächlich gemessen wird die kinetische Energie der Elektronen E_{kin}^A in Bezug auf das Vakuumniveau des Analysators. *Abbildung 2.3* zeigt das Energieschema der PES in einer Übersicht.

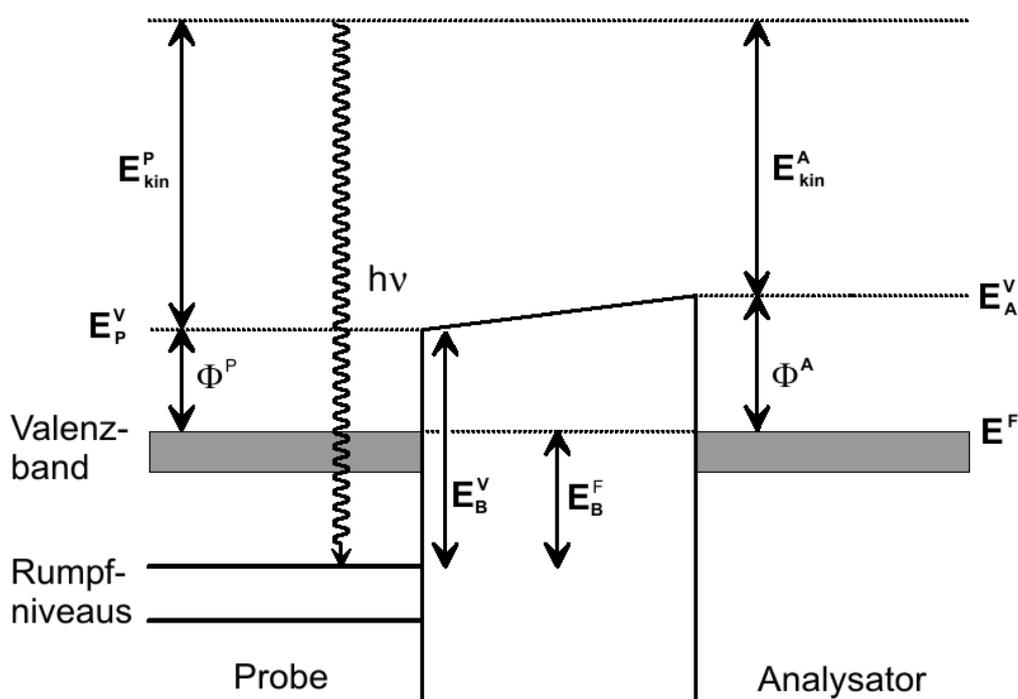


Abbildung 2.3: Energieschema der PES nach [56].

Für ein Atom entspricht die anhand *Gleichung 2-3* bestimmbare Bindungsenergie E_B^F eines Elektrons der Summe aus negativer Orbitalenergie ϵ , Relaxationsenergie E_R und Korrelationsenergie E_{Kor} :

$$E_B^{\text{Atom}} = -\epsilon + E_R + E_{\text{Kor}} \quad 2-5$$

Im Molekül oder Festkörper wird die Bindungsenergie durch zusätzlich vorhandene Anfangs- und Endzustandseffekte beeinflusst [52, 55, 58, 65]. So ändert etwa die effektive Ladung am Ort des zu emittierenden Elektrons dessen Bindungsenergie. Man spricht in diesem Fall von einem Anfangszustandseffekt: Elektronegativere Nachbaratome in einem Molekül (z.B. Fluor und Sau-

erstoff in Ethyltrifluoracetat in *Abbildung 2.4*) ziehen Elektronendichte vom emittierenden Atom (hier Kohlenstoff) ab, so dass die verbleibenden Elektronen stärker gebunden werden. Man bezeichnet dies hier als echte chemische Verschiebung ΔE_{echem} . Endzustandseffekte werden durch das bei der Elektronenemission entstandene Loch verursacht. Dieses Loch wirkt auf das Elektron wie eine positive Ladung, wird aber durch Elektronen desselben (intraatomar) sowie benachbarter Atome (interatomar) abgeschirmt und geht von einem angeregten Zustand in den Grundzustand des einfach positiv geladenen Ions über (intra- und extraatomare Relaxation $\Delta E_{\text{R,int}}$ und $\Delta E_{\text{R,ext}}$). Die Effektivität der Abschirmung bestimmt nun die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Loch und dem emittierten Elektron und beeinflusst somit ebenfalls dessen Bindungsenergie.

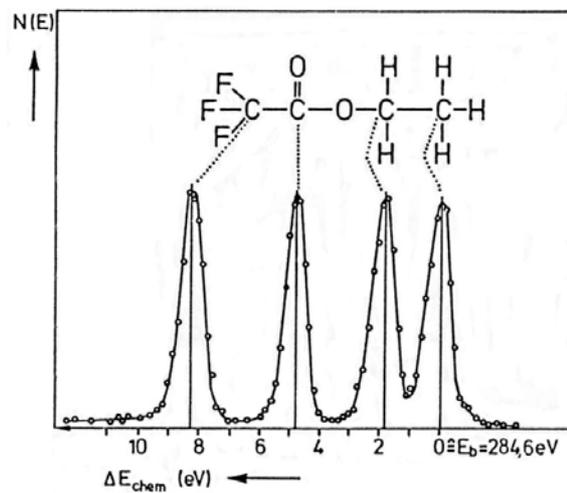


Abbildung 2.4: *C 1s-PE-Spektrum von Ethyltrifluoracetat mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffatome nach [52, 62].*

All diese Effekte führen zu einer Änderung der effektiven gemessenen Bindungsenergie E_B^{F} des emittierten Elektrons: Man spricht allgemein von einer chemischen Verschiebung ΔE_{chem} . Somit gilt

$$E_B^{\text{Molekül}} = E_B^{\text{Atom}} + \Delta E_{\text{chem}} = E_B^{\text{Atom}} + \Delta E_{\text{echem}} + \Delta E_{\text{R,int}} + \Delta E_{\text{R,ext}} \quad 2-6$$

So werden die Emissionspeaks von Ethyltrifluoracetat im Bereich des C 1s-Niveaus in *Abbildung 2.4* zu höheren Bindungsenergien (also in der Abbildung nach links) verschoben, wobei hier die C 1s-Bindungsenergie der Methylgruppe (CH_3) als Referenzniveau dient.

An der Grenzfläche Festkörper - Vakuum weichen durch die Brechung der Translations-symmetrie die Bindungsenergien der Elektronen von Oberflächenatomen häufig signifikant von denen der Volumenatome ab. Man bezeichnet diese (im Vergleich zu den Volumenatomen) zusätzliche chemische Verschiebung der Oberflächenatome als „surface core level shift“ ΔE_{SCLS} .

Neben Relaxationseffekten können auch Zweielektronenprozesse auftreten. Dabei überträgt das emittierte Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie auf ein zweites Elektron und regt dieses damit an: Es treten also Satellitenpeaks geringerer Intensität bei niedrigeren Bindungsenergien (im Vergleich zum Hauptpeak) auf. Besetzt das zweite angeregte Elektron dabei einen gebundenen Zustand (in der Nähe des Fermi-niveaus), spricht man von einem „shake up“-Satelliten. Bei Anregungen in ungebundene Zustände handelt es sich um einen sogenannten „shake off“-Satelliten. In (metallischen) Festkörpern ist in beiden Fällen ein kontinuierlicher Energieübertrag möglich, so dass bei nur kleinen Energieverlusten („shake up“, Anregung von Elektronen in der Nähe des Fermi-niveaus) der Hauptpeak asymmetrisch zu höherer Bindungsenergie hin verbreitert erscheint. Dieser Fall tritt besonders häufig bei Metallen mit hoher Zustandsdichte an der Fermikante wie zum Beispiel Nickel auf.

Bei Nickel tritt allerdings noch ein weiterer Satellit (aufgrund seiner energetischen Differenz zum Hauptpeak als „6-eV-Satellit“ bezeichnet) auf. Dieser wird nach dem Kotani-Toyozawa-Modell [66-68] (*Abbildung 2.5*) als Konsequenz eines Endzustandseffektes erklärt.

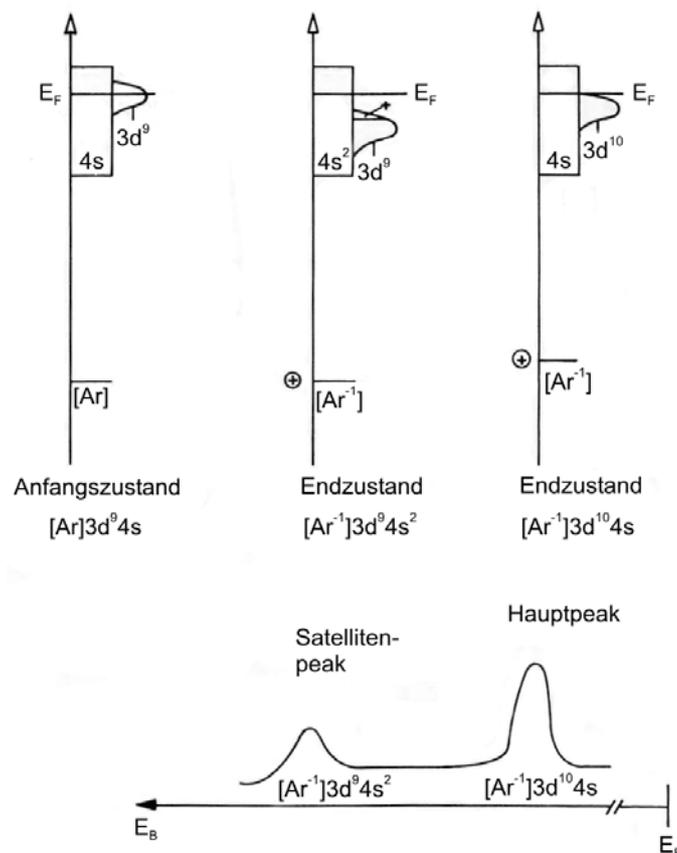


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von Ni nach [55] zur Erklärung des 6-eV-Satelliten anhand des Kotani-Toyozawa-Modells [66-68]. Die Endzustände sind nach erfolgter Abschirmung des Rumpfloches (zum Ladungsausgleich) aus dem Ni-Leitungsband gezeigt, wobei zur Vereinfachung ganze Zahlen als Besetzungszahlen der Energieniveaus verwendet werden.

Im Anfangszustand besitzt metallisches Nickel die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^94s$, wobei die 3d-Zustände innerhalb des 4s-Bandes liegen. Im Endzustand kann das entstandene Rumpfloch auf zwei unterschiedliche Weisen abgeschirmt werden. Einerseits ist es möglich, dass das Leitungsband durch die attraktive Coulomb-Wechselwirkung des Loches so weit unter die Fermienergie E_F abgesenkt wird, dass die 3d-Niveaus durch ein zusätzliches Elektron vollständig aufgefüllt werden ($[\text{Ar}^{-1}]3d^{10}4s$). Dies entspricht weitgehend der Grundkonfiguration mit einem lokalisierten Loch im Bereich der Rumpforbitale und ist für die Hauptlinien der Rumpfniveaus in den Photoelektronenspektren des Nickels verantwortlich. Andererseits kann das zusätzliche Elektron aber auch das stark delokalisierte 4s-Orbital auffüllen. Dann ergibt sich effektiv ein Zwei-Loch-Zustand, da ja das nicht vollständig gefüllte 3d-Band unterhalb der Fermikante liegt. Diese Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}^{-1}]3d^94s^2$ entspricht einem angeregten Zustand mit einer Anregungsenergie von etwa 6 eV. Im Falle der Spektroskopie der Valenzelektronen entsprechen die Hauptpeaks einem Endzustand mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^94s$. Die Satellitenlinien folgen aus der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^84s^2$ des Endzustandes [55].

Schließlich können bei der PES noch weitere, extrinsische Energieverluste des emittierten Elektrons auftreten, häufig z.B. durch Anregung kollektiver Elektronenschwingungen (Plasmonen) oder durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen) [52]. Dies führt zu einem treppenförmigen Ansteigen des Untergrundes bei jedem Peak, in Richtung steigender Bindungsenergie der Elektronen und trägt zur Asymmetrie der Peaks bei (s. *Abbildung 2.6*).

Anhand der anregenden elektromagnetischen Strahlung unterteilt man die Photoelektronenspektroskopie in Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, $h\nu \geq 100$ eV) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS, $h\nu \leq 100$ eV) [52].

2.2.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie werden die Photoelektronen mittels Röntgenstrahlung aus dem Festkörper herausgelöst. Die sehr häufig in Laborquellen genutzten Al-K_α - ($h\nu = 1486.6$ eV) oder Mg-K_α -Strahlen ($h\nu = 1253.6$ eV) [52] besitzen eine so hohe Energie, dass selbst energetisch tief liegende Rumpfelektronen freigesetzt und detektiert werden können. Die Bindungsenergien dieser Rumpfelektronen sind elementcharakteristisch, so dass die chemische Zusammensetzung eines Festkörpers bestimmt werden kann. Als Beispiel ist in *Abbildung 2.6* das XP-Spektrum einer dünnen Ni-Schicht (einige Monolagen) auf Cu(111) im Bereich von 800-1000 eV gezeigt. Die Cu 2p- und Ni 2p-Peaks sind energetisch deutlich voneinander separiert und somit unterscheidbar. Zusätzlich erlaubt die schon erwähnte chemische Verschiebung darüber hinaus noch feinere Rückschlüsse auf die chemische Natur des durch die Strahlung ionisierten Atoms und seiner Umgebung (vgl. *Abbildung 2.4*).

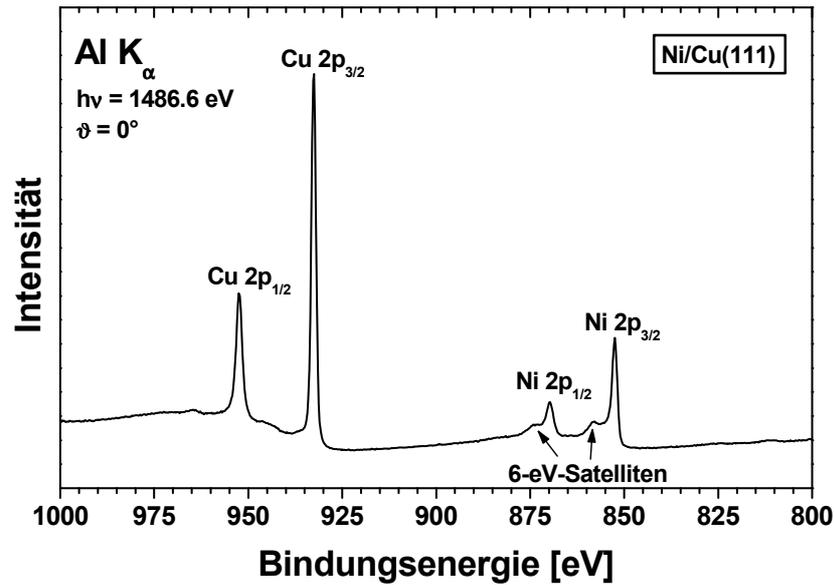


Abbildung 2.6: XP-Spektrum einer Schicht Nickel auf einem Cu(111)-Kristall.

Die Anzahl der in Richtung eines bestimmten Kugelflächenausschnittes (Raumwinkelements) $d\Omega$ emittierten Photoelektronen hängt von der Wahrscheinlichkeit P_{if} ab, dass nach dem Übergang vom neutralen Anfangszustand ψ_i mit der Energie E_i in einen geladenen (ionischen) Endzustand ψ_f mit der Energie E_f aufgrund der Absorption eines Photons ein Elektron in dieser Richtung emittiert wird. Unter der Annahme, dass die Relaxation der Lochzustände vernachlässigt werden kann („sudden approximation“), erhält man bei kleiner Störung \hat{H}' durch die einfallenden Photonen der Energie $h\nu$ nach Fermi's Goldener Regel für P_{if} folgenden Ausdruck [52, 55, 58, 69]

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad \text{mit } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad 2-7$$

Für den Störoperator \hat{H}' gilt dabei

$$\hat{H}' = \frac{e}{2 \cdot m \cdot c} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) - e \cdot \Phi + \frac{e^2}{2 \cdot m \cdot c^2} \vec{A} \cdot \vec{A} \quad 2-8$$

Dabei ist e die Elementarladung, m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Bei \vec{A} und Φ handelt es sich um das Vektor- und Skalarpotenzial der einfallenden Photonen und bei \vec{p} um den Impulsoperator des emittierten Elektrons. Setzt man $\Phi = 0$ und vernachlässigt den Term $\vec{A} \cdot \vec{A}$, der Zweiphotonenprozesse berücksichtigt, vereinfacht sich Gleichung 2-8 zu

$$\hat{H}' \approx \frac{e}{m \cdot c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad 2-9$$

Dabei wird angenommen, dass

$$\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} = 2 \cdot \vec{A} \cdot \vec{p} + i\hbar(\nabla \cdot \vec{A}) \approx 2 \cdot \vec{A} \cdot \vec{p} \quad 2-10$$

näherungsweise gilt, da sich das Vektorpotenzial \vec{A} der Photonen zumindest im Festkörpervolumen nicht ändert (Dipol-Näherung [70]). ∇ ist der Nabla-Operator. Somit erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} aus Gleichung 2-7, die dem differentiellen Wirkungsquerschnitt σ_{diff} entspricht, folgenden Zusammenhang

$$P_{if} = \sigma_{\text{diff}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \psi_i \left| \frac{e}{m \cdot c} \vec{A} \cdot \vec{p} \right| \psi_f \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad 2-11$$

Der Wirkungsquerschnitt σ ergibt sich durch Integration über die gesamte Kugeloberfläche

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad 2-12$$

σ selbst ist elementspezifisch und unterscheidet sich für die einzelnen Orbitale. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Rumpfelektronen mit Photonen hoher Energie wird durch Veränderungen im Bereich der Valenzorbitale, die Bindungen bilden, und somit durch die chemische Umgebung nicht beeinflusst. Die hohe Anregungsenergie führt auch dazu, dass die ausgelösten Photoelektronen im Allgemeinen hohe kinetische Energien aufweisen, so dass Beugungseffekte (vgl. Kapitel 2.4) beherrschbar bleiben. Daher ist XPS eine quantitative Messmethode.

Die Zahl der letztendlich detektierten Photoelektronen hängt aber noch von vielen weiteren, vor allem apparativen Faktoren wie etwa der Empfindlichkeit, Winkelakzeptanz und Transmissionsfunktion des Analysators, vom Detektionswinkel ϑ und der Intensität des Photonenflusses ab. Diese apparativen Einflüsse können jedoch durch Referenzmessungen relativ leicht berücksichtigt werden.

Aber auch die kinetische Energie der emittierten Elektronen und ihre damit verbundene mittlere freie Weglänge (s. Abbildung 2.1) beeinflussen die Gesamtintensität I_n eines XP-Spektrums. So muss man berücksichtigen, dass Elektronen aus tieferen Schichten durch die darüber liegende Materie inelastisch gestreut werden, das entsprechende Signal also gedämpft wird [71, 72]. Besitzt ein Festkörper eine ideale, homogene Schichtstruktur, erhält man für die Intensität I_n der n-ten Schicht folgenden Ausdruck:

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\frac{n \cdot d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad 2-13$$

Dabei sind I_0 die Intensität der nicht gedämpften obersten Schicht, d der Abstand zweier Schichten, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen und ϑ der Detektionswinkel. Mit Ausnahme von ϑ sind alle Größen elementspezifisch und somit konstant (für ein bestimmtes Element). Die Gesamtintensität I_{Ges} ergibt sich nun als Summe über alle m Schichten des Festkörpers:

$$I_{\text{Ges}} = \sum_{n=0}^{m-1} I_n = I_0 \cdot \sum_{n=0}^{m-1} e^{-\frac{n \cdot d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad 2-14$$

Da mittels XPS also sowohl die qualitative als auch quantitative chemische Zusammensetzung eines Festkörpers bestimmt werden können, wurde vor allem in früherer Zeit auch der Begriff „electron spectroscopy for chemical analysis“ (ESCA) für diese Untersuchungsmethode verwendet.

Ein Nachteil der hohen Anregungsenergie ist allerdings die damit verbundene verminderte Oberflächenempfindlichkeit, da die ausgelösten Photoelektronen hohe kinetische Energien und somit große mittlere freie Weglängen (s. *Abbildung 2.1*) aufweisen können. Dies kann zumindest teilweise durch die bereits angesprochene nicht senkrechte Detektion kompensiert werden.

2.2.2. UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Bei der UV-Photoelektronenspektroskopie werden die Photoelektronen mittels Photonen im Bereich des UV-Lichts aus dem Festkörper herausgelöst. Photonen entsprechender Energie liefern vor allem Gasentladungslampen. Beispielsweise zeigt das Spektrum von Helium charakteristische Strahlung bei 21.22 eV (He I) und 41.81 eV (He II) [52]. Diese im Vergleich zu Röntgenstrahlen niederenergetischen Photonen können nur Elektronen aus Valenzniveaus und energetisch sehr hoch liegenden, d.h. schwach gebundenen, Rumpfniveaus lösen.

Allerdings werden gerade chemische Bindungen durch Überlappen der Valenzorbitale gebildet, so dass sich UPS-Messungen hervorragend zur Untersuchung von adsorbierten Atomen und Molekülen an Oberflächen eignen. Die energetische Lage der Orbitale ermöglicht die Identifizierung der adsorbierten Verbindungen („fingerprint“). Anhand der Verschiebung der Energieniveaus im adsorbierten Atom oder Molekül gegenüber der Lage der Niveaus in der Gasphase erhält man Informationen sowohl über die Stärke der Adsorption (Physi- oder Chemisorption) als auch über die an der Bindung beteiligten Orbitale. So sieht man in *Abbildung 2.7*, dass bei der Adsorption von Oxiran ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) und Methanol (CH_3OH) an $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ jeweils der Peak bei höchster Bindungsenergie im Gasphasenspektrum in charakteristischer Weise abgesenkt wird. Quantenmechanische Analysen zeigen, dass dies das doppelt besetzte, in der Gasphase

nicht-bindende Sauerstofforbital ist, das bei der Adsorption die Wechselwirkung mit dem Substrat eingeht [52, 73, 74].

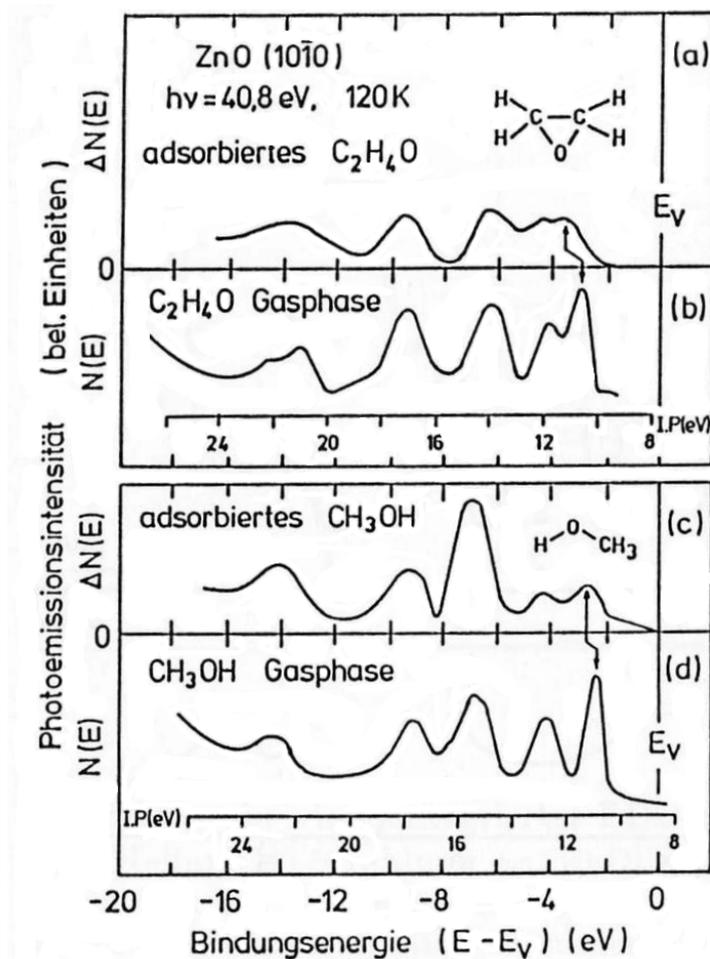


Abbildung 2.7: Photoemissionsdifferenz- ($\Delta N(E)$) bzw. -gasphasenspektren ($N(E)$) von Oxiran und Methanol auf $ZnO(10\bar{1}0)$ [74].

Aber auch die Bildung von Mischphasen wie etwa einer Legierung zweier Metalle lässt sich anhand von UP-Spektren verfolgen.

Im Gegensatz zu XPS ist UPS allerdings nicht quantitativ, da sich die Wirkungsquerschnitte bei niedrigen Photonenenergien für unterschiedliche Energieniveaus sehr stark unterscheiden können [69]. Zusätzlich führen die niedrigen kinetischen Energien der austretenden Elektronen zum Auftreten von Beugungseffekten (vgl. Kapitel 2.4).

Die Anregung der Valenzelektronen mit He I- und He II-Strahlung bietet gegenüber der Anregung mit Röntgenstrahlen, die prinzipiell ebenfalls möglich ist, zwei entscheidende Vorteile. Erstens ist die Auflösung der Spektren wesentlich besser, da die anregende UV-Strahlung eine deutlich schärfere Energieverteilung aufweist als Röntgenstrahlen. Begrenzender Faktor hier-

bei ist im Allgemeinen das Auflösungsvermögen des Analysators oder der verfügbare Photonenfluss. Zweitens ist die Intensität der emittierten Elektronen aus den Valenzorbitalen bei Anregung mit Photonen niedriger Energie aufgrund des höheren Wirkungsquerschnittes wesentlich größer als bei Anregung mit Röntgenquanten.

Die Photoelektronenspektroskopien erlauben die Untersuchung von Festkörpern und ihren Oberflächen sowie darauf adsorbierter Atome und Moleküle. Sie geben jedoch keine Auskunft über die chemische Natur von der Oberfläche desorbierender Teilchen. Diese Information liefert zum Beispiel die temperaturprogrammierte Desorption.

2.3. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Bei der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) wird die Festkörperoberfläche bei entsprechend niedriger Temperatur mit einem Adsorbat belegt und anschließend mit einer konstanten Rate β geheizt. Dabei werden die Partialdrücke der desorbierenden Teilchen mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert [58, 59, 64, 75-77].

Die Desorptionsrate ergibt sich zu

$$\dot{N}_{\text{des}} = -\frac{dN_{\text{ad}}}{dt} = A \cdot R_{\text{des}} \quad 2-15$$

Dabei ist N_{ad} die Anzahl der adsorbierten Teilchen, A die Festkörperoberfläche und R_{des} die Desorptionsrate pro Flächeneinheit. Für die Änderung der Zahl der Teilchen (Adsorptiv) N_{g} in der Gasphase gilt nun:

$$\frac{dN_{\text{g}}}{dt} = -\dot{N}_{\text{des}} + L - N_{\text{g}} \cdot \frac{S}{V} \quad 2-16$$

L ist die Desorptionsrate der Teilchen von den Wänden bzw. die Leckrate, V das Kammervolumen und S die Pumprate (Saugleistung) der Pumpen. Bei idealem Verhalten der Teilchen (bei niedrigen Drücken näherungsweise anzunehmen) gilt zusätzlich folgender Zusammenhang (ideale Gasgleichung):

$$p \cdot V = N_{\text{g}} \cdot R \cdot T \quad 2-17$$

Somit ergibt sich für dN_{g}/dt

$$\frac{dN_g}{dt} = \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{dp}{dt} \quad 2-18$$

Unter der Annahme, dass L gleich Null (keine Desorption von den Wänden bzw. kein Leck) und S konstant (unabhängig vom Druck p) sind, folgt mit den *Gleichungen 2-17* und *2-18* aus *Gleichung 2-16* folgender Zusammenhang:

$$\frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{dp}{dt} = \dot{N}_{\text{des}} - \frac{S}{R \cdot T} \cdot p \quad 2-19$$

Daraus ergibt sich folgender Ausdruck:

$$V \cdot \frac{dp}{dt} + S \cdot p = R \cdot T \cdot \dot{N}_{\text{des}} \quad 2-20$$

Bei genügend großer Pumprate S lässt sich der erste Term auf der linken Seite von *Gleichung 2-20* vernachlässigen und man erhält eine direkte Proportionalität zwischen dem Druck $p(t)$ und der Desorptionsrate \dot{N}_{des} :

$$p(t) = \frac{R \cdot T}{S} \cdot \dot{N}_{\text{des}} \quad 2-21$$

Die Desorptionsrate selbst wird durch die *Polanyi-Wigner-Gleichung* beschrieben:

$$\dot{N}_{\text{des}} = - \frac{dN_{\text{ad}}}{dt} = \nu \cdot N_{\text{ad}}^m \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad 2-22$$

Hierbei ist m die Desorptionsordnung, ν ein Frequenzfaktor, der für Desorption erster Ordnung näherungsweise vergleichbar der Anzahl der Versuche ist, die ein Teilchen pro Sekunde unternimmt, um zu desorbieren, und E_A die Aktivierungsenergie der Desorption. Bei Desorption nullter Ordnung ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung (z.B. bei kondensierten Adsorbatschichten), während für höhere Ordnungen \dot{N}_{des} von der Bedeckung abhängt (etwa bei rekombinativer Desorption).

Experimentell misst man bei der TPD-Spektroskopie allerdings meistens den Partialdruck p in Abhängigkeit der Temperatur T und nicht der Zeit t . Unter Verwendung einer konstanten Heizrate β , d.h.

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{dt} = \beta \cdot \frac{1}{dT} \quad 2-23$$

ergibt sich somit für die Proportionalität zwischen dem Partialdruck $p(T)$ und der Desorptionsrate dN_{des}/dT in Modifikation von *Gleichung 2-21* folgender Zusammenhang:

$$p(T) = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{R \cdot T}{S} \cdot \frac{dN_{\text{des}}}{dT} \quad 2-24$$

Für die Desorptionsrate selbst folgt dann aus *Gleichung 2-22*

$$\frac{dN_{\text{des}}}{dT} = -\frac{dN_{\text{ad}}}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot v \cdot N_{\text{ad}}^m \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad 2-25$$

Die Temperatur des maximalen Druckanstiegs, kurz Desorptionstemperatur T_m genannt, ist wiederum ein charakteristisches Maß für die Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. In *Abbildung 2.8* ist dies am Beispiel von TPD-Spektren von Cyclopenten auf Ag(221) bei unterschiedlichen Bedeckungen gezeigt, wobei hier die Änderung des Partialdruckes Δp gegenüber dem Partialdruck vor Beginn der Messung aufgetragen ist. Deutlich sind die chemisorbierten Moleküle aufgrund ihrer höheren Desorptionstemperaturen ($T_{\text{des}} > 150 \text{ K}$) von den physisorbierten Molekülen ($T_{\text{des}} < 150 \text{ K}$) zu unterscheiden [78].

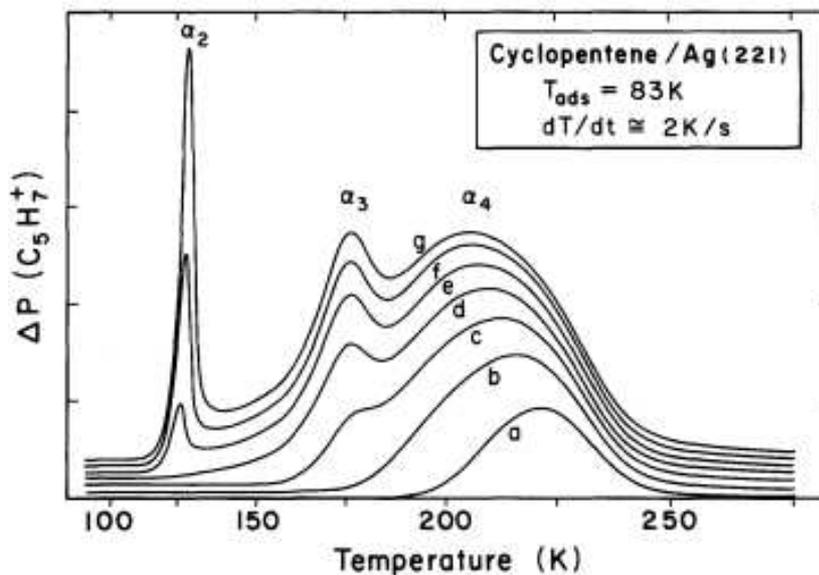


Abbildung 2.8: TPD-Spektren zunehmender Bedeckungen (a-g) von Cyclopenten auf Ag(221) nach [78].

Die Flächen unter den einzelnen Peaks geben die relativen Mengenverhältnisse und damit die relativen Bedeckungen θ_{rel} wieder. Bildet ein Adsorbat eine geordnete Überstruktur auf dem Substrat aus (erkennbar mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)), ist auch die Bestimmung der absoluten Bedeckung θ_{abs} möglich.

2.4. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche eines kristallinen Festkörpers mittels LEED (low energy electron diffraction) beruht, wie erwähnt, auf der Beugung langsamer Elektronen an den Atomen des Kristalls. Im Fall des zweidimensionalen periodischen Oberflächengitters resultiert bei Benutzung monoenergetischer Elektronen ein Muster an Reflexen (Orte konstruktiver Interferenz), das reziproke Gitter, als Beugungsbild. Da senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität vorliegt, besteht dieses reziproke Gitter aus Stangen, deren Schnittpunkte mit der Ewaldkugel dann das beobachtete Punktmuster ergeben [52, 56, 59, 64].

Verwendung finden Elektronen mit einer Energie zwischen 20 und 500 eV. Dies entspricht laut der Gleichung von de Broglie [79]

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad 2-26$$

einer Wellenlänge λ von 3 bis 0.5 Å und damit derselben Größenordnung wie der Abstand zweier Atome im Gitter. Dabei sind h das Planck'sche Wirkungsquantum sowie m und v Masse und Geschwindigkeit des Elektrons.

Die Gesamtintensität I aller Reflexe erhält man als Produkt von Strukturfaktor $|F|^2$ und Gitterfaktor $|G|^2$ zu

$$I = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad 2-27$$

Die Strukturamplitude F beinhaltet dabei unter anderem Informationen über das Streuverhalten der einzelnen Atome, Mehrfachstreuprozesse und inelastische Prozesse, bestimmt also vor allem die Intensität der Reflexe. Die Gitteramplitude G enthält nur die Information über die Anordnung identischer Einheiten und legt somit Ort und Schärfe der Reflexe fest.

Die Bedingung für Intensitätsmaxima ergibt sich aus den Laue-Bedingungen im zweidimensionalen Fall von Oberflächen zu

$$\underline{G} = n_1 \cdot \underline{a}_1^* + n_2 \cdot \underline{a}_2^* \quad 2-28$$

mit \underline{G} als Streuvektor, \underline{a}_1^* und \underline{a}_2^* als Basisvektoren des reziproken Gitters und n_1 und n_2 als beliebige ganze Zahlen [56]. Als Lösungen für die reziproken Basisvektoren ergeben sich

$$\underline{a}_1^* = \frac{2\pi}{a_1 \cdot \sin^2 \gamma} \left(\frac{\underline{a}_1}{a_1} - \frac{\underline{a}_2}{a_2} \cdot \cos \gamma \right) \quad 2-29$$

$$\underline{a}_2^* = \frac{2\pi}{a_2 \cdot \sin^2 \gamma} \left(\frac{\underline{a}_2}{a_2} - \frac{\underline{a}_1}{a_1} \cdot \cos \gamma \right) \quad 2-30$$

Dabei sind \underline{a}_1 und \underline{a}_2 die Basisvektoren der Einheitsmasche des realen Oberflächengitters, und γ ist der Winkel zwischen diesen Basisvektoren (s. *Abbildung 2.9*). Konventionsgemäß gelten folgende Bedingungen

$$|\underline{a}_1| \leq |\underline{a}_2| \quad \text{und} \quad 180^\circ < \gamma \leq 90^\circ \quad 2-31$$

$$\underline{a}_1 \perp \underline{a}_2^* \quad , \quad \underline{a}_2 \perp \underline{a}_1^* \quad \text{und} \quad \gamma^* = 180^\circ - \gamma \quad 2-32$$

Regelmäßige periodische Abweichungen der Oberflächenstruktur (beispielsweise bei der Belegung der Oberfläche mit Adsorbaten) von der idealen, durch die Substratunterlage vorgegebenen Gitterstruktur bezeichnet man als Überstruktur. In diesem Fall stimmen die experimentell ermittelten Basisvektoren \underline{b}_1 und \underline{b}_2 nicht mit denen der idealen Oberfläche, also \underline{a}_1 und \underline{a}_2 , überein. Beschrieben werden Überstrukturen durch Angabe der Verhältnisse der Länge der Basisvektoren, also b_1/a_1 und b_2/a_2 , sowie des Winkels zwischen \underline{a}_1 und \underline{b}_1 bzw. \underline{a}_2 und \underline{b}_2 .

Bei der Adsorption von 0.25 ML Sauerstoff auf Ni(111) bildet sich etwa eine O-Überstruktur aus, deren Kurzbezeichnung Ni(111)p(2x2)O lautet [80] (s. *Abbildung 2.9*). Die beiden Einheitsmaschen sind also nicht gegeneinander verdreht. Der Zusatz p zeigt an, dass die Einheitsmasche der Überstruktur primitiv ist. Dies bedeutet, dass pro Einheitsmasche der Überstruktur nur ein Sauerstoffatom zu finden ist.

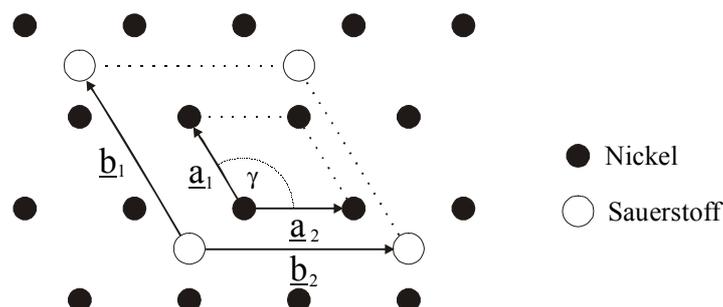


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der (2x2)-Überstruktur von Sauerstoff auf Ni(111) nach [80].

Allerdings ist diese Art der Bezeichnung nicht bei allen Überstrukturen anwendbar. Bilden die Vektoren \underline{b}_1 und \underline{b}_2 zum Beispiel einen anderen Winkel als \underline{a}_1 und \underline{a}_2 , so muss man zur allgemeineren Matrixschreibweise

$$\underline{\underline{b}} = \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{a}}$$

2-33

übergehen. Mit der Matrix $\underline{\underline{S}}$ ist jede Überstruktur beschreibbar [52].

3. Wachstum metallischer Schichten

Die Bildung dünner Metallfilme auf metallischen Substraten kann u.a. mittels Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) [81], chemischer bzw. physikalischer Abscheidung aus der Gasphase (chemical bzw. physical vapour deposition, CVD bzw. PVD) [82] oder durch elektrochemische Abscheidung aus Lösung [83] bewirkt werden. Das Wachstum dünner Schichten beginnt mit der Adsorption der Atome aus der Gasphase (oder der flüssigen Phase), dann erfolgt durch Diffusion die Bildung von Clustern und schließlich das Wachstum dieser Cluster [84]. Dabei werden verschiedene phänomenologische Wachstumsmodi beobachtet [85]. Die Ermittlung des Wachstumsmodus kann unter anderem durch direktes Beobachten der Prozesse an der Substratoberfläche mittels STM [86, 87] oder indirekt durch XPS [57, 88-92] erfolgen.

3.1. Klassifizierung der Wachstumsmodi

Eine häufig verwendete Einteilung von Wachstumsprozessen beruht auf den thermodynamischen Untersuchungen des Kristallwachstums von Bauer [85]. Danach wird der Wachstumsmodus durch das Verhältnis der Oberflächenenergien des Adsorbats γ_A , des Substrats γ_S und der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat γ_{AS} bestimmt. Dabei können zwei Fälle eintreten [93]:

$$\gamma_A + \gamma_{AS} - \gamma_S \leq 0 \quad 3-1$$

bzw.

$$\gamma_A + \gamma_{AS} - \gamma_S > 0 \quad 3-2$$

Wird *Beziehung 3-1* immer erfüllt, wachsen die Metallschichten lagenweise zweidimensional auf. Das bedeutet, dass eine Lage zunächst vollständig ausgebildet wird. Dann erst beginnt das Wachstum der nächsten Lage. Man spricht in diesem Fall von Frank-van-der-Merwe-Wachstum (FM) [94].

Der Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (SK) [95] zeichnet sich dadurch aus, dass *Beziehung 3-1* nur beim Wachstum der ersten Lage erfüllt wird. γ_{AS} nimmt mit steigender Bedeckung zu, so dass ab der zweiten oder einer höheren Lage *Beziehung 3-2* gilt. Dies bedeutet also, dass zunächst eine oder mehrere Lagen vollständig aufwachsen, danach aber dreidimensionale Kristalle auf dem Substrat gebildet werden.

Beim Volmer-Weber-Wachstumsmodus [96] wachsen von Beginn an Inseln dreidimensional auf der Substratoberfläche auf, da stets *Beziehung 3-2* erfüllt wird.

Abbildung 3.1 veranschaulicht die verschiedenen Wachstumsmodi, die streng nur für Wachstumsprozesse im thermodynamischen Gleichgewicht gelten. Dennoch wird häufig auch beim Wachstum fernab des Gleichgewichts eine Klassifizierung anhand der Einteilung nach Bauer [85] vorgenommen.

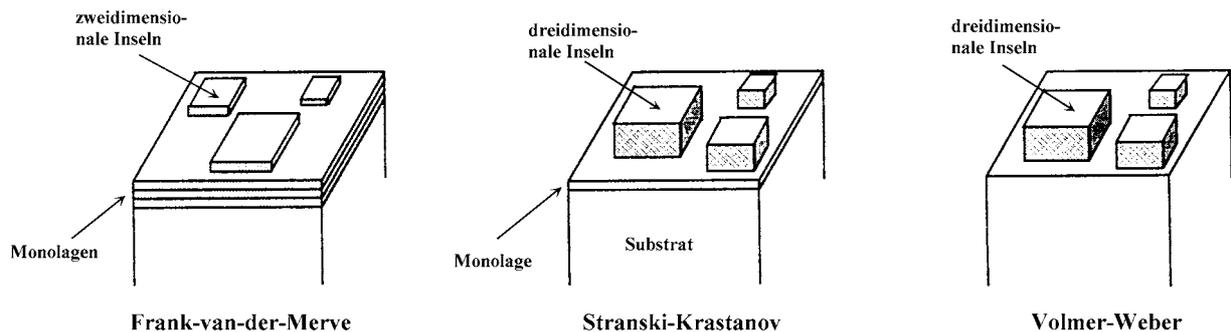


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi [97].

Die Wachstumsmodi sind in der Realität allerdings nicht strikt voneinander zu trennen, es gibt vielmehr fließende Übergänge. Da Wachstum stets im thermodynamischen Nichtgleichgewicht stattfindet, wird es neben thermodynamischen auch von kinetischen Effekten [86], wie der Substrattemperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit, sowie im Falle der Heteroepitaxie durch unterschiedliche Gitterkonstanten [87] beeinflusst. So ist es beispielsweise möglich, dass im gleichen Adsorbat-Substrat-System je nach Temperatur unterschiedliche Wachstumsmodi bevorzugt werden [98]. Auch das Phänomen der Legierungsbildung, also der Einbau der aufgedampften Metallatome in die Oberfläche (Oberflächenlegierung) und/oder ins Volumen (Volumenlegierung) des Substrats kann beobachtet werden, so auch in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten System Zn/Pd.

3.2. Bestimmung des Wachstumsmodus mittels XPS

Zur Ermittlung des Wachstumsmodus eines dünnen Metalls auf einem Substrat nimmt man XP-Spektren in Abhängigkeit der Aufdampfzeit auf. Voraussetzung ist eine konstante Aufdampfgeschwindigkeit. Die Zunahme der Intensität I_A des Adsorbats bzw. die Abnahme der Intensität I_S des Substrats zeigt dabei abhängig vom Wachstumsmodus einen charakteristischen Verlauf, wie aus *Abbildung 3.2* ersichtlich wird.

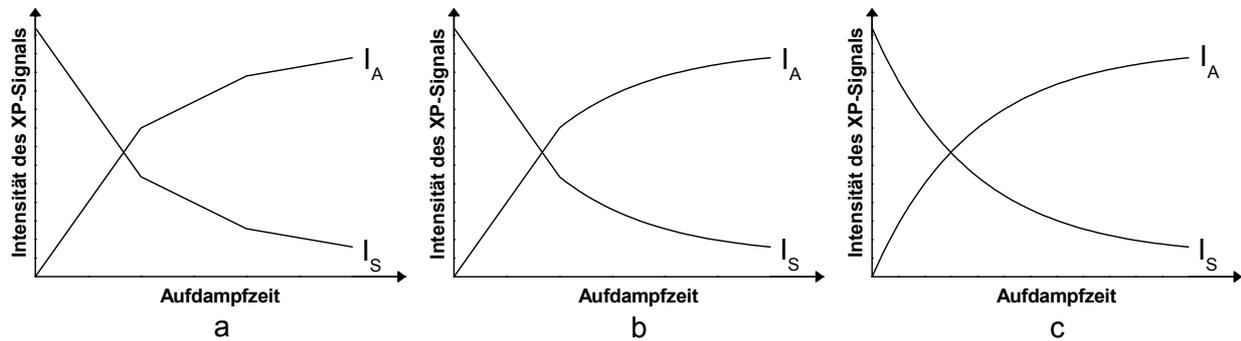


Abbildung 3.2: XPS-Intensität-Zeit-Kurven für verschiedene Wachstumsmodi nach [90, 92]: (a) FM-Modus, (b) SK-Modus, (c) VW-Modus.

So nimmt beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum die Intensität des Adsorbatsignals I_A während des Wachstums einer Lage, analog den theoretischen Überlegungen für die Augerelektronenspektroskopie von Jackson et al. [99], gemäß

$$I_A = I_{n-1} + (I_n - I_{n-1}) \cdot \theta \quad 3-3$$

linear mit dem Bedeckungsgrad θ zu. Dabei bezeichnet I_n die Intensität von n vollständigen Lagen. I_n selbst berechnet sich analog Gleichung 2-14 zu

$$I_n = \sum_{i=0}^{n-1} I_i = I_0 \cdot \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{i \cdot d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad 3-4$$

I_0 ist dabei wieder die Intensität einer vollständigen, ungedämpften Lage. Dies bedeutet, dass beim FM-Wachstumsmodus die Intensität-Zeit-Kurven aus verschiedenen Geradenstücken bestehen, die durch Knicke getrennt sind. An jeder dieser Stellen, die den Abschluss einer Lage markieren, ändert sich die Steigung der Kurven sprunghaft, denn jedes nun hinzukommende Adsorbatom verstärkt zwar einerseits die Intensität I_A des XP-Signals, schwächt aber gleichzeitig die Intensität der Signale der darunter liegenden Adsorbatoome. Für die Intensität I_S des XP-Signals des Substrats gelten analoge Überlegungen (s. *Abbildung 3.2a*).

Beim Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus wächst meist nur die erste Monolage zweidimensional. Daher ändern sich die Intensitäten der XP-Signale des Adsorbats und des Substrats nur bei der ersten Lage linear mit der Aufdampfzeit. Danach erfolgt eine exponentielle Änderung der XP-Signale mit der Aufdampfzeit. In den I-t-Kurven ist deshalb nur ein Knick nach der ersten Monolage zu sehen (s. *Abbildung 3.2b*).

Die Auftragung der Intensität des XP-Signals gegen die Aufdampfzeit bei Vorliegen des Volmer-Weber-Wachstumsmodus zeigt überhaupt keinen Knick bzw. lineare Teilbereiche (s. *Abbildung 3.2c*), denn das Wachstum erfolgt von Anfang an dreidimensional.

Erschwert wird die Analyse des Wachstumsmodus durch einige Effekte, die bei dem bisher verwendeten einfachen Modell nicht berücksichtigt werden. So verweisen Rhead et al. [100] auf Quellen für Fehlinterpretationen, etwa die mögliche Abhängigkeit des Haftfaktors vom Bedeckungsgrad, Wachstumsmodi, bei denen mehrere Lagen simultan wachsen oder die Möglichkeit der Mischung von Substrat- und Adsorbatatomen.

4. Experimentelle Grundlagen

4.1. Aufbau der Apparatur

Alle Experimente wurden an einer modifizierten ESCA-200 UHV-Edelstahlapparatur der Firma Gammatdata Scienta AB [101] bei einem Basisdruck von ca. $1\text{-}2 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Der detaillierte Aufbau der aus Analysator- und Präparationskammer bestehenden Anlage ist in [47, 49, 54, 102] zu finden.

Die mit μ -Metall ausgekleidete *Analysatorkammer* enthält eine Al K_{α} -Röntgenquelle sowie zur Verbesserung der Energieauflösung einen aus Quarzkristallen bestehenden Monochromator. Dieser projiziert ein etwa $5 \times 1 \text{ mm}^2$ großes Abbild des Brennflecks der Röntgenanode auf die untersuchten Proben. Der hemisphärische Energieanalysator (Scienta SES-200) ermöglicht mit seinem Radius von 200 mm eine theoretische Auflösung bzgl. der Halbwertsbreite (FWHM) von bis zu 2000 [101], die allerdings unter anderem von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Durch das Anlegen einer Retardierungsspannung, die alle Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator auf die gleiche Energie, die sogenannte Passenergie E_{pass} , abbremsst bzw. beschleunigt, erreicht man (bei identischer Passenergie) dennoch dieselbe Auflösung (bzgl. des Analysators) für Elektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie. Außerdem befinden sich eine He-Gasentladungslampe (Fisons UVL-HI) zur Aufnahme von UP-Spektren und eine Ionenkanone (SPECS IQE 12/38) für Messungen zur Streuung langsamer Ionen (low energy ion scattering, LEIS) in der Analysatorkammer. Dabei können durch Umpolung des Analysators auch positiv geladene Ionen detektiert werden.

Die Präparationskammer enthält einen Mikrokapillardoser zur Präparation homogener Adsorbatschichten aus der Gasphase bei niedrigem Hintergrunddruck. Zur Aufnahme von TPD-Spektren und für die Analyse der Hintergrundgase dient ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMA 120) mit Feulnerkappe [103]. Metalladsorbate können mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers (FOCUS EFM 3) oder eines rein widerstandsgeheizten Verdampfers (beide nach dem Prinzip der Knudsenzelle) auf das Substrat aufgebracht werden. Die Bestimmung der Aufdampfgeschwindigkeit erfolgt mittels einer Schwingquarzwage (Sycon Instruments STM-100/MF). Zur Bestimmung der geometrischen Struktur der Probenoberfläche enthält die Kammer eine Zwei-Gitter-LEED-Optik (VSI ErLEED 1000-A). Mittels einer Sputtergun (VSI ISS 2000-A) werden die Substrate gereinigt. Die Positionierung der Proben vor den einzelnen Analyse- und Präparationsstationen erfolgt mit Hilfe eines Manipulators (FISONS Omniax DPRF55) mit 600 mm z-Hub. In Kombination mit dem Probenhalter erlaubt der Manipulator die Einstellung beliebiger Polar- und Azimutwinkel ϑ und φ der Proben. Sein genauer Aufbau ist in [54] beschrieben. Neben der zu untersuchenden Probe sind zusätzlich noch ein Silberplättchen sowie eine Goldfolie auf der Hälfte des Plättchens als Referenzproben am Probenhalter befestigt.

tigt, um die Energieskala des Analysators in regelmäßigen Abständen neu kalibrieren zu können.

4.2. Präparation der Kristalle

4.2.1. Pd(111)

Der Pd(111)-Kristall (Durchmesser 12 mm) wurde vor dem Einbau in die UHV-Anlage mit Diamantpaste poliert und mittels Punktschweißen an den beiden Tantaldrähten des Probenhalters (genauer Aufbau des Probenhalters vgl. [54]) befestigt. Im Vakuum erfolgte die Präparation der Probe durch wiederholtes Sputtern mit Ar^+ -Ionen (1 kV, 1-4 μA Probenstrom) mit folgendem Tempern bei 1150 K für 20 Sekunden. Dies wurde solange durchgeführt, bis in den XP-Spektren keine Verunreinigungen mehr zu detektieren und nur scharfe (1x1) Grundstrukturreflexe im LEED zu sehen waren. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff konnte eine Temperatur von ungefähr 100 K und beim Heizen durch direkten Stromdurchgang mit Wechselspannung eine Temperatur von 1300 K erreicht werden.

4.2.2. Cu(111)

Die Reinigung des Cu(111)-Kristalls vor dem Einbau in die UHV-Anlage ist in [49] ausführlich beschrieben. Im Vakuum erfolgte die Reinigung analog zu der des Palladiumkristalls, wobei in diesem Fall beim abschließenden Tempern 920 K für zwei Minuten gehalten wurden.

Zur Befestigung am Probenhalter wurde der quadratische Kupferkristall mit einer Kantenlänge von 15 mm in ein Kupfergehäuse eingefasst. Ein u-förmiger Tantaldraht wurde in dieses Gehäuse eingeklemmt und an die Wolframstangen des Probenhaltes geschweißt. Mit flüssigem Stickstoff konnte der Kristall bis ≈ 90 K gekühlt und mittels Widerstandsheizung auf 950 K geheizt werden.

Die Temperatur wurde bei beiden Einkristallen mit Thermoelementen vom Typ K gemessen. Außerdem waren beide Proben gegenüber dem Probenhalter elektrisch isoliert.

4.3. Durchführung und Auswertung der Messungen

Im Folgenden werden die generelle Durchführung und Auswertung der einzelnen Analysemethoden beschrieben. Einzelheiten zu den Präparationen der untersuchten Systeme finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

4.3.1. XPS

Zur Aufnahme der XP-Spektren wurden die Proben im Fokus des Monochromators und der Eintrittsblende des Analysators positioniert. Als Polarwinkel ϑ für die Emission wurden 0° (senkrechte Emission) sowie zur Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit (vgl. *Kapitel 2.1*) 60° und 80° relativ zur Oberflächennormalen gewählt. Am Analysator wurden stets die größte Eintrittsblende und ein gekrümmter Eintrittsspalt (Breite 0.8 mm) verwendet. Als Passenergien wurden 75 und 150 eV festgelegt. Diese Kombinationen ergaben eine Auflösung von 0.26 eV ($E_{\text{pass}} = 75$ eV) bzw. 0.34 eV ($E_{\text{pass}} = 150$ eV), jeweils bestimmt an der Fermikante des Pd(111). Die Azimutwinkel ϕ der beiden Proben wurden mittels LEED so gewählt, dass die Photoelektronen, die in den Analysator gelangen, nicht entlang der [112] oder $[\bar{1}10]$ Richtungen emittiert werden, so dass keine Quantifizierungsfehler aufgrund von Vorwärtsstreuung („forward focusing“) auftreten [104, 105]. Durch tägliche Kalibrierungsmessungen der sauberen Proben wurde die stetige Abnahme des Photonenflusses der Röntgenanode bei der Auswertung der Spektren korrigiert. Die Ansteuerung des Energieanalysators erfolgte dabei über einen PC mit der von der Firma Scienta erstellten Software *WinESCA* [106] unter MS-Windows[®]. Die bei den Messungen der verschiedenen Energieniveaus (Regionen) verwendeten Parameter sind in *Tabelle 4.1* zusammengefasst.

Tabelle 4.1: *Verwendete Parameter der verschiedenen XPS- und UPS-Regionen.*

Region	Energiebereich E_B	Schrittweite ΔE	Zeit pro Schritt	Passenergie
C 1s	280-300 eV	0.05 eV	0.2 s	150 eV
O 1s	527-547 eV	0.05 eV	0.2 s	150 eV
Cu 2p _{3/2}	925-940 eV	0.05 eV	0.2 s	75 eV
Zn 2p _{3/2}	1018-1028 eV	0.05 eV	0.2 s	75 eV
Ni 2p _{3/2}	848-868 eV	0.05 eV	0.2 s	75 eV
Pd 3d _{5/2}	329-349 eV	0.05 eV	0.2 s	75 eV
Pd 3p _{3/2}	522-546 eV	0.05 eV	0.2 s	150 eV
Pd 3p _{1/2}	552-572 eV	0.05 eV	0.2 s	150 eV
Valenzband	-2-43 eV	0.03 eV	0.2 s	40 / 20 eV

Zur Auswertung der XP-Spektren diente das *Analysis-Modul* der *WinESCA* Software. Dabei wird zunächst zur Korrektur des Untergrundes (vgl. *Kapitel 2.2*) ein Shirley-Untergrund

[107] von den Rohdaten subtrahiert. Die Beschreibung der einzelnen Peaks eines Spektrums erfolgt nun durch eine Funktion $Y(E)$, die sich aus der Summe $I(E)$ einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion zusammensetzt, wobei Asymmetrie zusätzlich durch eine Asymmetriefunktion $T(E)$ eingeführt wird [108, 109]:

$$Y(E) = I(E) + [H - I(E)] \cdot T(E) \quad 4-1$$

Dabei ist $I(E)$ die Intensität der Funktion bei der Energie E und H die Höhe des Peaks. Für die Funktion $I(E)$ ergibt sich folgender Zusammenhang

$$I(E) = H \cdot \left(m \cdot e^{-4 \ln(x^2)} + \frac{1-m}{1+4x^2} \right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{E - E_0}{\Delta E_{1/2}} \quad 4-2$$

Hierbei gibt m die Gewichtung des Gauß- und des Lorentzanteiles an ($m = 0$: reine Gauß-Funktion; $m = 1$: reine Lorentz-Funktion). E_0 ist die Peakposition und $\Delta E_{1/2}$ die Halbwertsbreite („full width at half maximum“, FWHM) des Peaks. Die Asymmetriefunktion $T(E)$ erhält man mit dem Asymmetrieparameter A ($A = 0$: symmetrisch; $A = 1$: asymmetrisch) und der Konstanten k , die durch A und die Halbwertsbreite festgelegt wird, nach

$$T(E) = e^{\frac{-k}{A}|E-E_0|} \quad 4-3$$

Somit stehen fünf Parameter (H , E_0 , $\Delta E_{1/2}$, m und A) für jeden Peak in einem XP-Spektrum zum Fitten zur Verfügung. Diese werden iterativ so geändert, dass für $Y(E)$ die Abweichung vom gemessenen Spektrum, ausgedrückt durch χ^2 , minimal wird [110].

Diese Methode führt einerseits meist zu mathematisch guten Fits der gemessenen Spektren, andererseits ergeben die dadurch erhaltenen Peaks nicht immer einen physikalischen oder chemischen Sinn. Daher erlaubt das Fitprogramm auch die Vorgabe fester, sinnvoller Werte für einzelne Parameter, die zum Beispiel als Durchschnitt aus mehreren Fits gleichartiger Komponenten (Spezies) in verschiedenen XP-Spektren gewonnen werden können. Die Angabe der in dieser Arbeit verwendeten Parameter für unterschiedliche Spezies erfolgt in den entsprechenden Kapiteln.

4.3.2. UPS

Die UP-Spektren wurden mit He-II-Strahlung (Anregungsenergie $h\nu = 40.81$ eV) unter senkrechter Emission aufgenommen. Es wurde stets die größte Eintrittsblende und ein gekrümmter Eintrittsspalt (Breite: 1.5 bzw. 2.5 mm) des Analysators verwendet. Als Passenergien

wurden 20 und 40 eV gewählt. Diese Kombinationen ergaben eine Auflösung von 0.14 eV ($E_{\text{pass}} = 20$ eV) bzw. 0.32 eV ($E_{\text{pass}} = 40$ eV), jeweils bestimmt an der Fermikante des Pd(111). Die bei den UPS-Messungen verwendeten Parameter sind ebenfalls in *Tabelle 4.1* angeführt. Während der Spektrenaufnahme herrschte in der Analysatorkammer ein (He-)Druck von $1\text{-}3 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Alle XPS- und UPS-Messungen wurden mit ausgeschalteter Probenheizung durchgeführt. Damit werden störende Magnetfelder vermieden, die durch den beim Heizen durch die Probe fließenden Strom verursacht würden.

4.3.3. TPD

Zur Aufnahme der TPD-Spektren wurden die Proben etwa 1 mm unterhalb der Feulnerkappe des Quadrupolmassenspektrometers positioniert. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines PC, der sowohl das Massenspektrometer als auch den Temperaturregler (Eurotherm 900 EPC) ansteuert und ausliest. Dabei werden die Partialdrücke der zu detektierenden Massen und die aktuelle Temperatur mittels des Programms *Spektrum* [111] aufgezeichnet. Geheizt wurde bei allen TPD-Spektren mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2 K/s.

4.3.4. LEED

Die Aufnahme der LEED-Bilder erfolgte bei kalter Probe ($T_{\text{Probe}} < 150$ K) mittels einer Zwei-Gitter-LEED-Optik und einer analogen Videokamera. Typische Parameter waren ein Kathodenstrom von 1.50 A, eine Schirmspannung von 4 kV und ein Anodenstrom von 0.1 mA. Elektronisch gespeichert wurden die Bilder mit Hilfe der Software *Screen Machine II* [112].

5. Pd(111)

Im folgenden Kapitel werden nach einer kurzen Einführung die Adsorption von Methanol (CH_3OH) auf der sauberen und sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche sowie das chemische Verhalten bei erhöhten Temperaturen untersucht. Für die Identifizierung möglicher Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte werden Referenzmessungen mit Wasser (H_2O), Trioxan ($(\text{H}_2\text{CO})_3$), Ameisensäure (HCOOH) und Kohlenmonoxid (CO) als Adsorbate vorgestellt.

5.1. Einführung in die untersuchten Systeme

5.1.1. Eigenschaften von Pd

Palladium ist ein Element der VIII. Nebengruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 46. Als Atom weist Palladium die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$ auf, während es als Festkörper die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{9.5}5s^{0.5}$ besitzt [113, 114]. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1825 K und der Siedepunkt bei 3203 K. In reinem Zustand ist Palladium ein silberweißes und dehnbares Metall, dessen Oberfläche an Luft erst bei hohen Temperaturen zu schwarzem Palladium(II)-oxid oxidiert wird. Palladium zählt zu den Edelmetallen, ist aber wegen des im Festkörper nicht vollständig gefüllten 4d-Bandes chemisch relativ aktiv und findet deshalb als Katalysator Verwendung. Charakteristisch ist seine Fähigkeit, sehr große Mengen an Wasserstoff zu absorbieren [115, 116].

Palladium kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten (face-centred cubic, fcc) Gitter mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Pd}} = 3.89 \text{ \AA}$ [117]. Die (111)-Oberfläche entspricht der Ebene senkrecht zur Raumdiagonalen und der kürzeste Abstand zweier Atome innerhalb dieser Ebene beträgt daher $d_{\text{Pd-Pd}} = 2.75 \text{ \AA}$.

5.1.2. Eigenschaften von Wasser, Trioxan und Ameisensäure

Wasser (H_2O , s. *Abbildung 5.1*) ist die Grundlage allen Lebens auf der Erde. In reiner Form ist es unter Normalbedingungen eine geruch-, geschmack- und farblose Flüssigkeit, die bei 273 K zu Eis erstarrt und bei 373 K unter Bildung von Wasserdampf siedet. Die im Vergleich zur geringen Molekülmasse hohen Schmelz- und Siedepunkte sind Folge starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Wassermolekülen, die sich aufgrund der polaren Bindungen im Wasser ausbilden. Dies macht das chemisch relativ inerte Wasser zu einem hervorragenden Lösungsmittel für polare Verbindungen [115, 116]. Viele technisch relevante Prozesse wie die Korrosion von Metallen laufen im wässrigen Milieu ab, so dass die Adsorption von Wasser auf verschiedensten Oberflächen intensivst untersucht wurde und wird. Bei moleku-

larer Adsorption erfolgt die Bindung zum Substrat über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs. Detaillierte Informationen sind in den Übersichtsartikeln von Thiel und Madey [118] sowie von Henderson [119] zu finden.

Trioxan ((H₂CO)₃, s. *Abbildung 5.1*) ist das zyklische Trimer des Formaldehyds (H₂CO, s. *Abbildung 5.1*). Formaldehyd ist der einfachste aller Aldehyde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 181 K und sein Siedepunkt bei 252 K. Unter Normalbedingungen ist Formaldehyd ein farbloses, brennbares, äußerst stechend riechendes und erstickendes Gas, das sich sehr gut in Wasser (bis zu 55 %) löst. Diese wässrigen Lösungen werden als Formalin bezeichnet. Formaldehyd neigt stark zur Polymerisation, wodurch sich Paraformaldehyd und das schon erwähnte Trioxan bilden. Dieses kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 333-335 K zu schmelzen beginnen und sich ebenfalls sehr gut in Wasser lösen. Im planaren Formaldehyd-Molekül ist das Kohlenstoffatom annähernd sp²-hybridisiert [120]. Die Adsorption auf Oberflächen kann entweder durch Bindung über das freie Elektronenpaar am Sauerstoff ($\eta^1(\text{O})$, „end on“) oder über die π -Elektronen der Carbonylgruppe ($\eta^2(\text{O}, \text{C})$, „side on“) erfolgen [121].

Ameisensäure (HCOOH, s. *Abbildung 5.1*) ist die einfachste gesättigte Carbonsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 281 K und ihr Siedepunkt bei 374 K. Ameisensäure ist unter Normalbedingungen eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Aufgrund der stark polaren Carboxylgruppe ist sie mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Wie im Falle des Formaldehyds ist das Kohlenstoffatom näherungsweise sp²-hybridisiert und die Ameisensäure somit planar [120]. Die Bindung an die Oberfläche erfolgt bei der Adsorption über ein (einzähnig) oder zwei (zweizähnig) freie Elektronenpaare der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe [122-124].

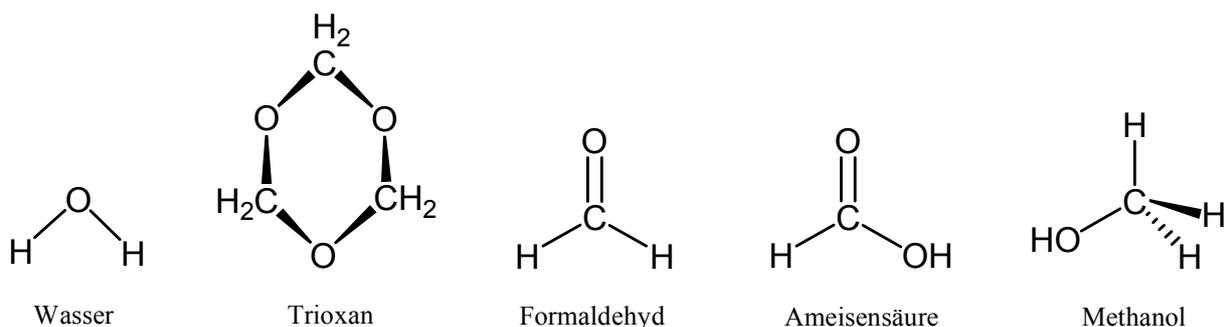


Abbildung 5.1: Strukturformeln von Wasser, Trioxan, Formaldehyd, Ameisensäure und Methanol.

5.1.3. Eigenschaften von Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Methanol

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das bei der unvollständigen Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen entsteht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68 K und sein Siedepunkt bei 82 K. Die Toxizität des Kohlenstoffmonoxids beruht auf der Bil-

dung sehr stabiler Metallkomplexe. So wird die Fähigkeit des roten Blutfarbstoffs Hämoglobin, Sauerstoff zu transportieren, durch die Bindung von CO an das zentrale Eisenion blockiert. Eine Besonderheit des Kohlenstoffmonoxids ist, dass es sowohl in diesen Komplexen als auch bei der Adsorption an Oberflächen über das Kohlenstoffatom gebunden wird [115, 116].

Molekularer Sauerstoff (O_2) ist ebenfalls ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas mit einem Schmelzpunkt von 54 K und einem Siedepunkt von 90 K. Im Grundzustand besitzt es zwei ungepaarte Elektronen und ist somit paramagnetisch (Triplett-Sauerstoff). Sauerstoff bildet mit fast allen Elementen stabile Verbindungen, wobei häufig erhebliche Energiemengen freigesetzt werden. Allerdings laufen viele Reaktionen ohne anfängliche Aktivierung langsam ab, da Triplett-Sauerstoff reaktionsträge ist [115, 116]. **Atomarer Sauerstoff** (O) kommt frei in der Natur nicht vor. An Metalloberflächen kann Sauerstoff allerdings sowohl in atomarer als auch molekularer Form adsorbiert werden, wobei Singulett- und Triplett-Zustände möglich sind. Durch zunehmenden Elektronentransfer vom Metall zum molekularen Sauerstoff wird die Bindung im Sauerstoffmolekül immer mehr geschwächt (Besetzung antibindender Orbitale), so dass Hyperoxo (O_2^-)- und Peroxo (O_2^{2-})-Spezies als Zwischenprodukte auf dem Weg zu atomar adsorbiertem Sauerstoff gelten [125-127].

Methanol (CH_3OH , s. *Abbildung 5.1*) ist der einfachste Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 175 K und sein Siedepunkt bei 338 K. Methanol ist unter Normalbedingungen eine farblose, leichtentzündliche und giftige Flüssigkeit, die sich aufgrund der polaren Hydroxylgruppe mit Wasser in jedem Verhältnis mischen lässt. Seine Toxizität beruht auf der Oxidation zu Formaldehyd (schädigt das Zentralnervensystem) und Ameisensäure (abgesenkter pH-Wert des Blutes verhindert Sauerstofftransport mittels Hämoglobin) in der Leber. In der Industrie besitzt Methanol als Lösungsmittel und Grundstoff für viele Produkte (z.B. Kunststoffe) große Bedeutung. In letzter Zeit ruft es auch als Quelle für die Produktion von Wasserstoff zur Energieerzeugung in Brennstoffzellen zunehmend Interesse hervor. Im Gegensatz zu Formaldehyd und Ameisensäure ist das Kohlenstoffatom im Methanol näherungsweise sp^3 -hybridisiert und das Molekül somit tetraederförmig [120]. Die Bindung bei der molekularen Adsorption an Oberflächen erfolgt über ein freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom [128].

5.2. Präparation der Adsorbatschichten

Die Präparation der Adsorbatschichten erfolgte durch Dosieren der verschiedenen Adsorptive bei konstantem Hintergrunddruck mittels eines Mikrokapillardosers. Die geometrische Anordnung der Probe vor dem Doser führt zu einem höheren lokalen Druck auf dem Substrat verglichen mit dem Hintergrunddruck. Das Verhältnis der beiden Drucke variiert für verschiedene Gase und wurde im Mittel zu 40:1 abgeschätzt und für alle Gase verwendet. Die exakten Parameter wie die dosierte Adsorbatsmenge in Langmuir ($1 L \triangleq 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) sowie die Substrat-

temperatur wurden für unterschiedliche Messreihen variiert und werden jeweils im entsprechenden Abschnitt explizit angegeben. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte anhand der CO-XP-Spektren (s. *Kapitel 5.3.2*). Das Tempern der Adsorbatschichten erfolgte mit einer Heizrate von 2 K/s, wobei die maximale Temperatur 30 s gehalten wurde.

5.3. Charakterisierung der Systeme mit XPS, UPS, LEED und TPD

5.3.1. Pd(111)

Der saubere Pd(111)-Kristall wurde mittels XPS, UPS und LEED untersucht. Pd 3d-XP-Spektren bei Emissionswinkeln von 0° und 80° sind in *Abbildung 5.2* gezeigt.

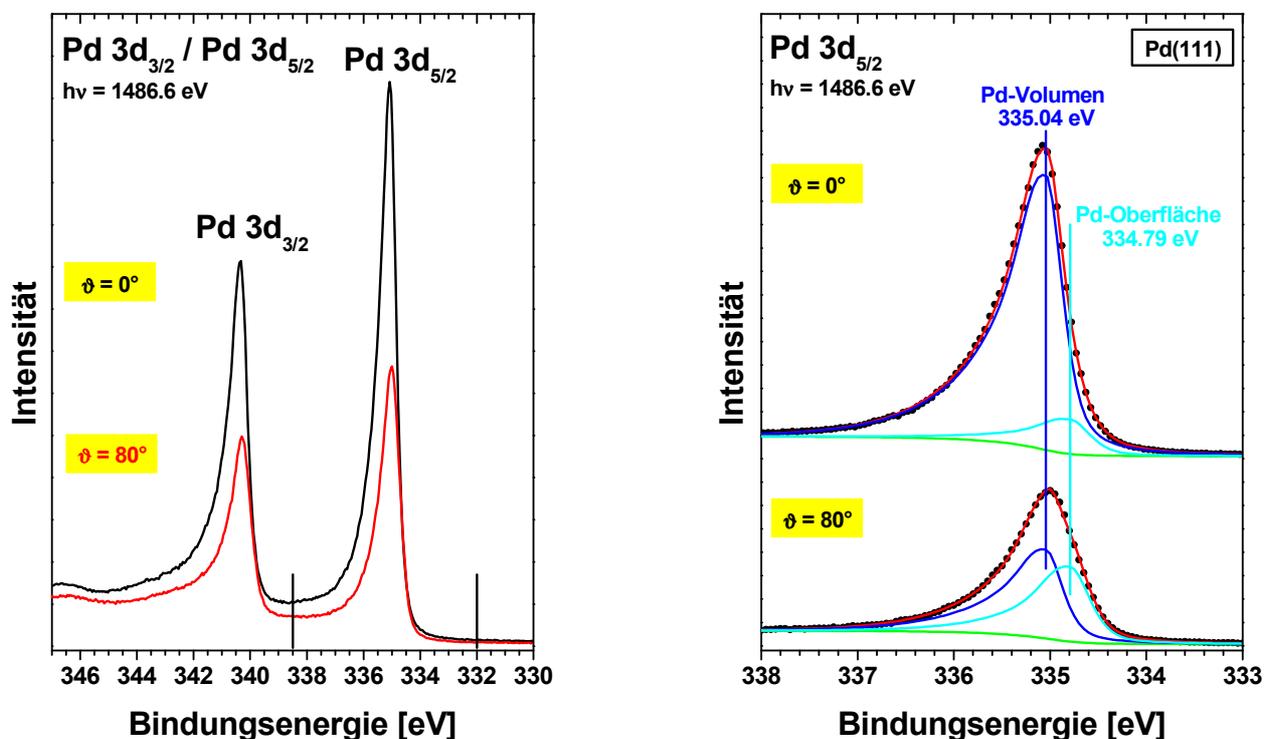


Abbildung 5.2: Pd 3d-XP-Spektren von Pd(111) bei Emissionswinkeln von 0° und 80° (links) sowie die gefittete Pd $3d_{5/2}$ -Region (rechts). Die senkrechten Linien links markieren den Fit-Bereich.

Man sieht, dass sowohl die Pd $3d_{5/2}$ - als auch die Pd $3d_{3/2}$ -Region bei der erreichten Auflösung von 0.26 eV (bei einer Passenergie von 75 eV) zunächst keine unmittelbare Unterscheidung verschiedener Komponenten wie etwa das häufig zu beobachtende Auftreten von Volumen- und Oberflächenpeaks ermöglichen. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peakflanken im Bereich hoher Bindungsenergien sowie sehr ähnliche Intensitäten bei niedrigen Energien bei unterschiedlichen Emissionswinkeln zeigen jedoch, dass ein „surface core level shift“ tatsächlich

auftritt. Andernfalls müssten beide Spektren bis auf die niedrigere Gesamtintensität bei 80° aufgrund der geringeren Informationstiefe der emittierten Photoelektronen eine identische Form aufweisen. Demzufolge ist der Oberflächenpeak im Vergleich zum Volumenpeak zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben.

Die detaillierte Analyse der Pd 3d-XP-Spektren ergibt Werte von 335.04 und 334.79 eV für die Bindungsenergien der Pd $3d_{5/2}$ -Volumen- und -Oberflächenkomponente. Der ermittelte Unterschied von 0.25 eV stimmt sehr gut mit dem Wert von 0.28 eV überein, den Surnev et al. [129] anhand von Synchrotron-Messungen ermittelten. Auf die nähere Untersuchung der Pd $3d_{3/2}$ -Region wurde und wird im Folgenden verzichtet, da dadurch keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden. Für die Analyse der Spektren wurden zunächst die Parameter der Volumenkomponente (Auflistung der Parameter aller im Kapitel 5 auftretenden Peaks in *Tabelle 5.4* am Ende des Kapitels) aus den Pd $3d_{5/2}$ -Spektren bei einem Emissionswinkel von 80° nach erfolgter CO-Adsorption bestimmt. In diesem Fall ist die Unterscheidung zwischen Volumen- und „Oberflächenpeak“ im Gegensatz zur sauberen Oberfläche leichter möglich (siehe *Abbildung 5.4* in *Kapitel 5.3.2*). Mit diesen Werten wurden anschließend die Parameter der Oberflächenkomponente ebenfalls bei 80° bestimmt und damit die Pd $3d_{5/2}$ -Spektren gefittet. Das Intensitätsverhältnis des Oberflächenpeaks bei 80° und 0° weicht allerdings deutlich vom Wert 1.1:1, der für das Intensitätsverhältnis des Zn $2p_{3/2}$ -Signals einer Monolage Zn auf Pd(111) bei 80° und 0° erhalten wurde (vgl. *Kapitel 6.3.2*, *Abbildung 6.9* auf Seite 90), ab. Dies zeigt, dass entweder die festgelegten Fitparameter Fehler aufweisen oder das Spektrum des sauberen Pd(111)-Kristalls bei 0° aufgrund des relativ kleinen Oberflächenanteils nicht ohne zusätzliche Annahmen (bzgl. der Intensitäten) korrekt gefittet werden kann.

Auf die Abbildung und Diskussion eines UP-Spektrums des sauberen Pd(111)-Kristalls wird an dieser Stelle verzichtet und auf *Kapitel 5.3.2* (*Abbildung 5.8*, Seite 42) verwiesen. Die LEED-Bilder zeigen einzig die Grundstruktureflektive der hexagonalen (111)-Oberfläche (siehe *Abbildung 6.8*, Seite 89).

5.3.2. Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf Pd(111)

Die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Sauerstoff (O_2) auf Pd(111) wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und für verschiedene Bedeckungen mittels XPS, UPS, LEED und TPD untersucht.

CO/Pd(111):

Die Notwendigkeit für diese Untersuchungen ist die Verwendung zur Bestimmung der Bedeckung. Im Falle des Systems CO/Pd(111) wurde die CO-Bedeckung durch die Wahl geeigneter Adsorptionsbedingungen festgelegt und damit die C 1s Intensität des CO-Signals im XP-Spektrum kalibriert. So beträgt die Sättigungsbedeckung von CO bei 300 K 0.5 ML [129]. *Ab-*

Abbildung 5.3 zeigt das gefittete C 1s-XP-Spektrum dieser sowie weiterer CO-Schichten. Nach Adsorption von 0.50 ML CO bei 300 K weist das Spektrum nur einen einzigen Peak bei 285.88 eV auf, dessen Intensität zur Bedeckungskalibrierung aller Adsorbate in diesem Kapitel verwendet wird. Im Gegensatz dazu finden Surnev et al. [129] mittels Synchrotron-Messungen unter sonst gleichen Bedingungen zwei Peaks annähernd gleicher Intensität bei 285.75 eV (auf fcc-3-fach-Lochplätzen) und 285.92 eV (auf Brückenplätzen, mit dem Pd 3d_{5/2}-Volumensignal als Referenz bei 335.04 eV). Ursache für diese Diskrepanz ist vermutlich die unterschiedliche Auflösung der Spektren (0.34 eV gegenüber 0.09 eV bei Surnev et al. [129]).

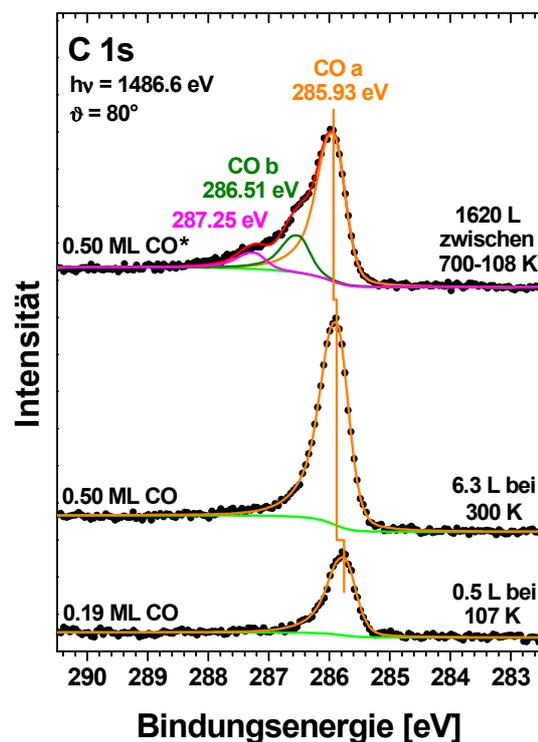


Abbildung 5.3: C 1s-XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111). Die CO-Adsorption erfolgte während des Abkühlens von 700 auf 108 K (oben), bei 300 K (Mitte, für Bedeckungskalibrierung) und bei 107 K (unten). * Tatsächliche Bedeckung größer (vermutlich etwa 0.72-0.75 ML, vgl. Text).

Bei niedrigerer CO-Bedeckung schiebt die Bindungsenergie zu geringeren Werten: Bei 0.19 ML CO ergibt sich ein Wert von 285.76 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den von Surnev et al. [129] bei einer Bedeckung von 0.24 ML gefundenen 285.71 eV (bei gleicher Referenz der Bindungsenergien) für die dominierende CO-Komponente auf fcc-3-fach-Lochplätzen überein. Die Adsorption von CO während des Abkühlens von 700 auf 108 K sollte zu einer Sättigungsbedeckung von 0.72-0.75 ML führen [129]. Erreicht wurde allerdings scheinbar nur ein Wert von 0.50 ML (s. Abbildung 5.3 (oben)). Ursache ist die Dämpfung des CO-Signals durch die Koadsorption von Wasser in der zweiten Lage, wie sich anhand der Pd 3d_{5/2}- und Pd 3p_{3/2}- bzw. O 1s-

Spektren zeigen wird (siehe unten). Kinne et al. [130] beobachteten ein ähnliches Verhalten im System $D_2O/CO/Pt(111)$. Die beiden Peaks im C 1s-Spektrum bei 285.93 und 286.51 eV mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 4:1 passen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Auflösung auch gut zu den Ergebnissen von Surnev et al. [129] für eine CO-Bedeckung von 0.72 ML nach Adsorption bei 120 K. Dort wurden drei Peaks bei 285.87 eV (CO auf 3-fach-Lochplätzen), 286.02 eV (CO auf Brückenplätzen) und 286.45 eV (CO auf on-top-Plätzen) gefunden. Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit können die beiden ersten Peaks allerdings nicht aufgelöst werden. Der Ursprung des zusätzlichen Peaks bei 287.25 eV ist nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen „shake up“-Satelliten des Peaks bei 286.51 eV, wie er auch von Sandell et al. bei 287.0 eV beobachtet wurde [131]. Eher unwahrscheinlich ist die Annahme, der Peak werde von Metallcarbonylen verursacht, wengleich Pd- als auch Fe- bzw. Ni-Carbonyle (aus verunreinigtem CO) C 1s-Peaks bei 287-288 eV aufweisen [132].

Die entsprechenden Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren sind in *Abbildung 5.4* gezeigt. Mit zunehmender Menge an CO verschwindet die Pd-Oberflächenkomponente bei niedriger Bindungsenergie. Gleichzeitig wächst bei höherer Bindungsenergie ein neuer Peak heraus, der mit steigender CO-Bedeckung zu deutlich höherer Bindungsenergie schiebt.

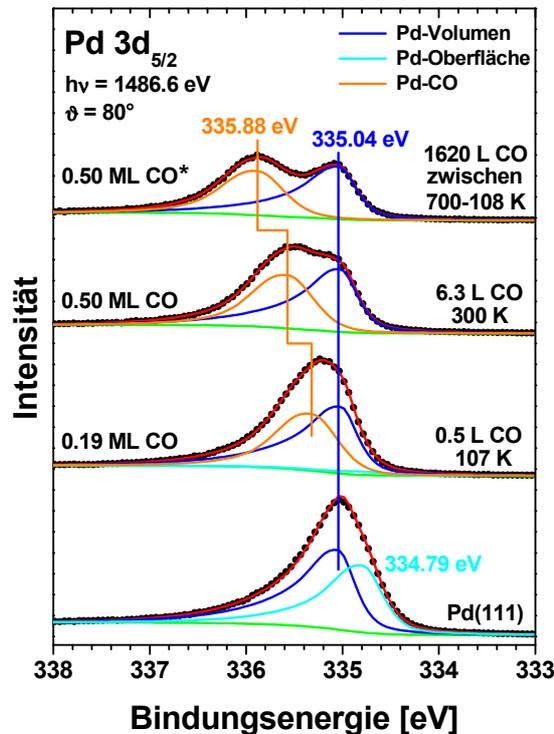


Abbildung 5.4: Gefittete Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111). Die Adsorption des CO's erfolgte während des Abkühlens von 700 auf 108 K (oben), bei 300 K (Mitte) und bei 107 K (unten). * Tatsächliche Bedeckung größer (vermutlich etwa 0.72-0.75 ML, vgl. Text).

Schon nach der Adsorption von 0.19 ML CO bei 107 K ist der Pd-Oberflächenpeak bei 334.79 eV nahezu vollständig verschwunden. Gleichzeitig bildet sich ein neuer Peak bei 335.32 eV, der aufgrund der Bindungsenergie Pd-Atomen zugeschrieben wird, an die CO gebunden ist. Surnev et al. [129] finden bei ähnlicher CO-Bedeckung in sehr guter Übereinstimmung einen Wert von 335.39 eV (bei gleichen Referenzniveaus der Bindungsenergien) für Pd-Atome, an die ein CO-Molekül auf einem 3-fach-Lochplatz gebunden ist. Ein zweiter, intensitätsarmer Peak bei 335.71 eV, von ihm bei einer CO-Bedeckung von 0.24 ML gefunden, kann entweder aufgrund schlechterer Auflösung oder der geringfügig anderen Bedeckung bei den hier vorgestellten Messungen nicht beobachtet werden. Die Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K führt dann zu einer Verschiebung des Pd-CO-Peaks zu deutlich höherer Bindungsenergie: 335.57 eV. Surnev et al. finden bei gleicher Bedeckung zwei Peaks gleicher Intensität bei 335.37 eV (Pd-Atome in Kontakt mit je einem CO-Molekül auf 3-fach-Lochplätzen) und 335.61 eV (Pd-Atome mit CO-Adsorption auf Brückenplätzen) [129], deren Schwerpunkt bei 335.49 eV sich nur um 0.08 eV von den hier gemessenen 335.57 eV unterscheidet. Nach Adsorption von CO während des Abkühlens von 700 auf 108 K erfolgt nochmals eine Verschiebung des Pd-CO-Peaks, zu 335.88 eV. Die Auswertung von Synchrotron-Messungen ergab für eine CO-Bedeckung von 0.72 ML, adsorbiert bei 120 K, Peaks bei 335.53 eV (Pd mit CO auf Brückenplätzen), 335.79 eV (Pd in Kontakt mit zwei CO-Molekülen auf 3-fach-Lochplätzen) und 336.09 eV (Pd mit CO auf on-top-Plätzen) im Verhältnis 10:39:25 [129]. Der Schwerpunkt dieser drei Peaks bei etwa 335.86 eV passt also sehr gut zu den gemessenen 335.88 eV und spricht für eine tatsächliche CO-Bedeckung im Bereich von 0.72-0.75 ML, wie sie anhand der experimentellen Bedingungen (CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen ($T < 120$ K) bis zur Sättigung) auch zu erwarten wäre. Die Abnahme der Intensität des Pd $3d_{5/2}$ -Signals um 21 bzw. 34 % nach CO-Adsorption bei 300 K bzw. während des Abkühlens der Probe von 700 auf 108 K zeigt, dass die Adsorbatschicht im letzteren Fall dicker sein muss und nicht nur CO enthalten kann. Dieses zusätzliche Adsorbat (vermutlich Wasser, vgl. folgenden Abschnitt über die O 1s-Region) dämpft neben dem Pd- $3d_{5/2}$ - auch das C 1s-Signal des CO und führt damit zu der zu niedrig bestimmten CO-Bedeckung von 0.50 ML nach Sättigung bei 108 K.

Die Untersuchung der O 1s-Region von CO als auch anderer sauerstoffhaltiger Adsorbate auf Pd(111) stellt generell ein großes Problem dar, da die O 1s-Niveaus der meisten Adsorbate mit dem breiten Pd $3p_{3/2}$ -Niveau überlappen (s. *Abbildung 5.5*). Somit können die O 1s-Peaks vor allem bei geringer Bedeckung aufgrund der hohen Intensität des Substratsignals nur mit größerem Aufwand aus den Spektren isoliert werden. Ein erster Schritt zur Lösung dieses Problems ist die Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit durch Messung unter streifendem Emissionswinkel, da dadurch das Substrat- gegenüber dem Adsorbatsignal an Intensität verliert. Dennoch sieht man gerade bei dem Spektrum mit kleiner Adsorbatsbedeckung (0.19 ML CO) in *Abbildung 5.5* immer noch die eindeutige Dominanz des Pd $3p_{3/2}$ -Niveaus.

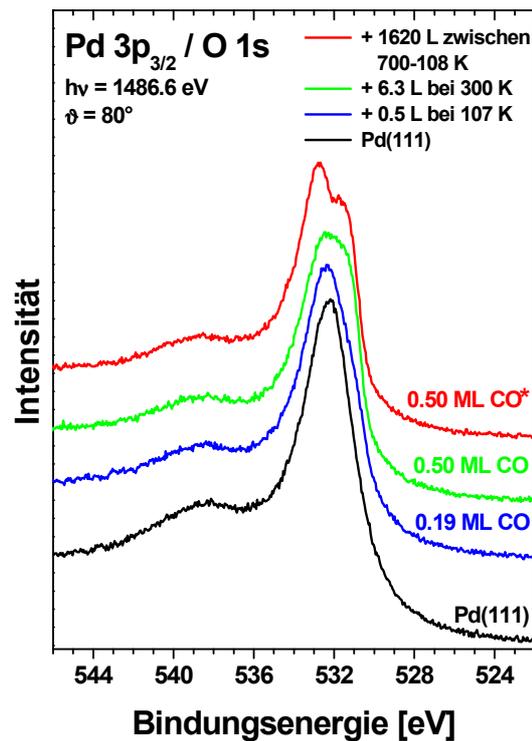


Abbildung 5.5: Pd $3p_{3/2}$ /O 1s-XPS-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111). Das Pd $3p_{3/2}$ -Substratsignal dominiert die Spektren vor allem bei niedriger Adsorbatbedeckung. * Tatsächliche Bedeckung größer (vermutlich etwa 0.72-0.75 ML, vgl. Text).

Daher werden ähnlich wie bei Pedocchi et al. [133] im zweiten Schritt Fitergebnisse des Pd $3p_{1/2}$ -Niveaus, das nicht mit dem O 1s-Niveau der Adsorbate überlappt, mit zum Fitten der Pd $3p_{3/2}$ /O 1s-Region herangezogen. Zunächst wird das Pd $3p_{3/2}$ -Spektrum der sauberen Probe gefittet (s. *Abbildung 5.6 (links), unterstes Spektrum*). Der Vergleich der Fitergebnisse des Pd $3p_{1/2}$ -Niveaus des sauberen und adsorbatbedeckten Pd-Kristalls (s. *Abbildung 5.6 (rechts)*) liefert dann Korrekturterme für die Intensitäten und Bindungsenergien der Pd $3p_{3/2}$ -Peaks nach erfolgter Adsorption (s. *Abbildung 5.6 (links), mittleres Spektrum*). Die Intensität der Pd 3p-Niveaus nimmt aufgrund der Dämpfung durch die Adsorbate ab, die Bindungsenergien der Oberflächenkomponenten der Pd 3p-Niveaus ändern sich möglicherweise aufgrund der Adsorption, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur die Verschiebungen der Schwerpunkte der Pd 3p-Spektren bestimmt und berücksichtigt wurden, also keine Differenzierung in Volumen- und Oberflächenpeaks erfolgte. Das O 1s-Spektrum der Adsorbate ergibt sich dann als Differenz des gemessenen Spektrums und des entsprechend korrigierten Pd $3p_{3/2}$ -Spektrums der sauberen Oberfläche (s. *Abbildung 5.6 (links), oberstes Spektrum*).

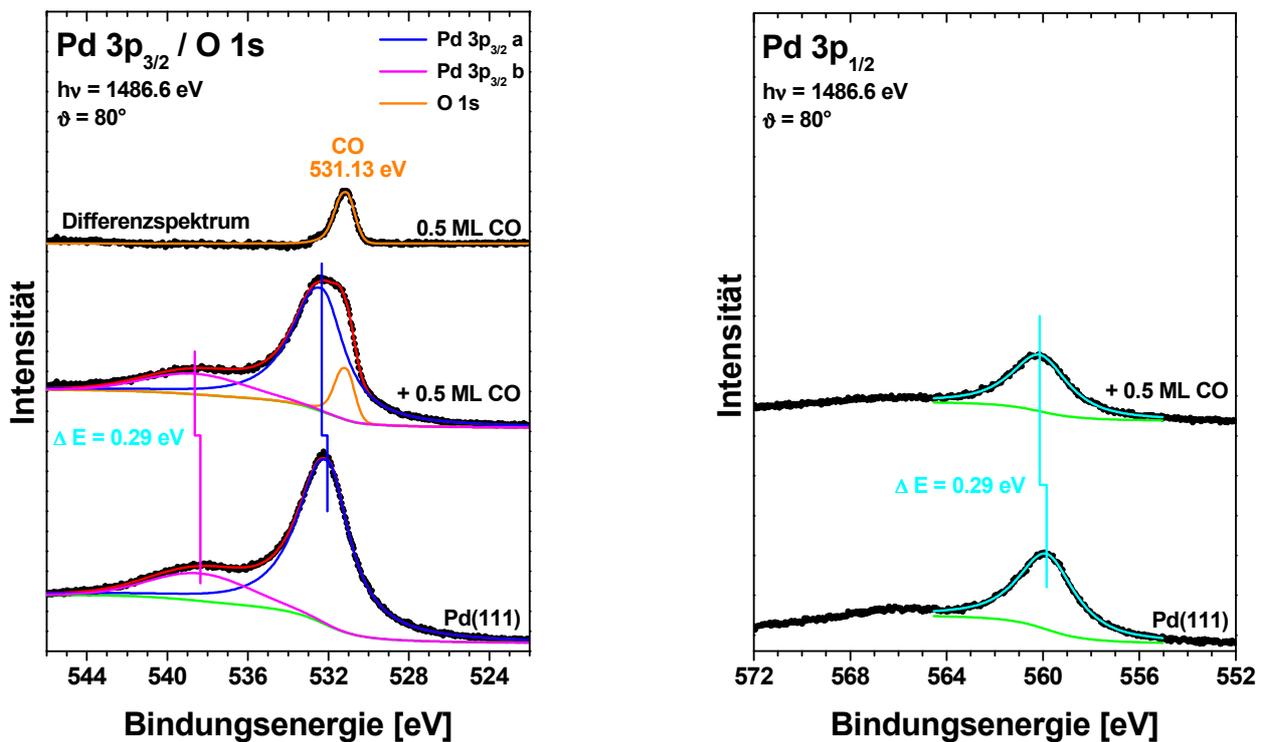


Abbildung 5.6: Gefittete Pd 3p_{3/2}/O 1s- (links) und Pd 3p_{1/2}-XP-Spektren (rechts) vor und nach der Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K.

Den Pd 3p_{3/2}-Peaks a (blau) und b (magenta) wird dabei für diese Analyse keine physikalische Bedeutung zugeordnet. Dennoch sieht man, dass diese Methode geeignet ist, um Informationen über die Adsorption von (zumindest) CO auf Pd(111) anhand der O 1s-Region gewinnen zu können. Die Ergebnisse bei der Adsorption anderer Adsorbate werden im Folgenden noch gezeigt. Es ist allerdings unvermeidlich, dass die Genauigkeit bei der Bestimmung der Bindungsenergien und vor allem der Intensitäten der Adsorbate aufgrund der voneinander abhängigen Schritte dieser Fitprozedur deutlich abnimmt, da sich mögliche Fehler in jedem Schritt summieren können.

Ein Vergleich der O 1s-Spektren der bisher diskutierten CO-Schichten ist in *Abbildung 5.7* dargestellt, wobei die CO-Bedeckungen hier aus den O 1s-Spektren abgeleitet wurden (Annahme: CO-Bedeckung nach Adsorption von 6.3 L bei 300 K entspricht 0.50 ML) und nur wenig (max. 11 %) von den aus den C 1s-Spektren ermittelten Werten abweichen. Im Folgenden werden aufgrund der größeren Zuverlässigkeit stets die anhand der C 1s-Intensitäten ermittelten Bedeckungen angegeben, lediglich in den Abbildungen der O 1s-Spektren selbst sind zum Vergleich die aus den O 1s-Intensitäten bestimmten Bedeckungen angegeben. Bei niedriger Bedeckung (0.21 ML) weist CO eine O 1s-Bindungsenergie von 530.90 eV auf. Mit zunehmender CO-Menge nimmt dann die Bindungsenergie auf 531.13 eV bei 0.50 ML CO (Adsorption bei 300 K) und auf 531.20 eV bei vermutlich 0.72-0.75 ML CO (Adsorption während des Abküh-

lens der Probe von 700 auf 108 K) zu. Pedocchi et al. [133] fanden für 0.5 ML CO auf Pd(100) und Pd(110) O 1s-Bindungsenergien von etwa 531.2 und 531.6 eV (dort: Pd 3d_{5/2} bei 335.1 eV) in sehr guter Übereinstimmung mit den hier bestimmten 531.1-531.2 eV bei gleicher Bedeckung. Zusätzlich tritt bei der höchsten CO-Bedeckung ein weiterer Peak bei 532.79 eV auf, der aufgrund seiner Bindungsenergie, der Dämpfung des CO-Signals (gemessene Intensität geringer als für 0.72-0.75 ML erwartet) und des Fehlens seines Pendantes im entsprechenden C 1s-Spektrum (vgl. jeweilige Bedeckungen in *Abbildung 5.3*) molekular in der zweiten Lage adsorbiertem Wasser (H₂O, s. *Kapitel 5.3.3*) zugeordnet wird.

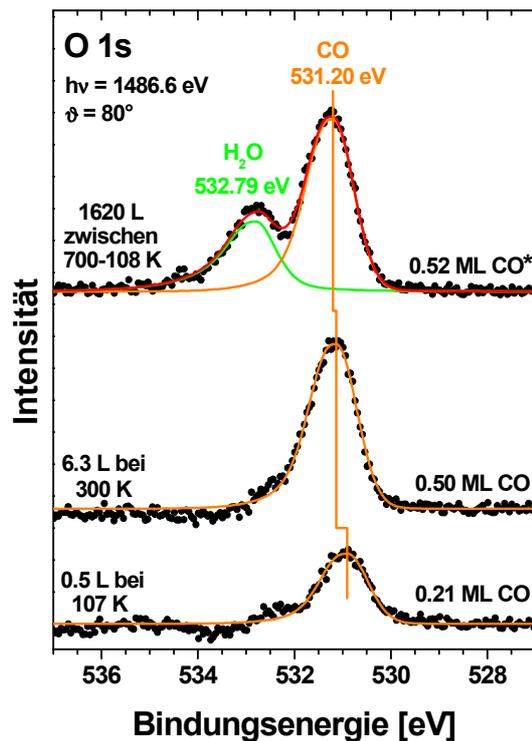


Abbildung 5.7: Gefittete O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten (Bestimmung der Bedeckung anhand der O 1s-Spektren) auf Pd(111) nach Abzug des Pd 3p_{3/2}-Untergrunds. Die CO-Adsorption erfolgte während des Abkühlens von 700 auf 108 K (oben), bei 300 K (Mitte) und bei 107 K (unten). * Tatsächliche Bedeckung größer (vermutlich etwa 0.72-0.75 ML, vgl. Text).

Der Valenzbandbereich von Pd(111) vor und nach der Adsorption von 0.50 ML CO bei 300 K ist anhand der He II-UP-Spektren in *Abbildung 5.8* gezeigt. Der saubere Pd(111)-Kristall weist ein Pd 4d-Band bei ca. 0-5.0 eV mit einer Breite bei halbem Maximum von 4.3 eV auf, wobei dieser Wert sehr gut zu der von Chen et al. [134] mittels DF (Dichtefunktional)-Rechnung bestimmten Breite von 4.5 eV passt. Die Adsorption von 0.5 ML CO führt zur Dämpfung der Intensität des Pd 4d-Bandes. Zusätzlich tauchen zwei neue Peaks bei 8.2 eV (1 π +5 σ) und 11.0 eV (4 σ) auf, die dem adsorbierten CO zugeordnet werden. Ihre Bindungsenergien stimmen

bei ähnlicher Messgeometrie (Photoneneinfallswinkel- und Elektronenemissionswinkel) sehr gut mit den Ergebnissen von Lloyd et al. [135] überein.

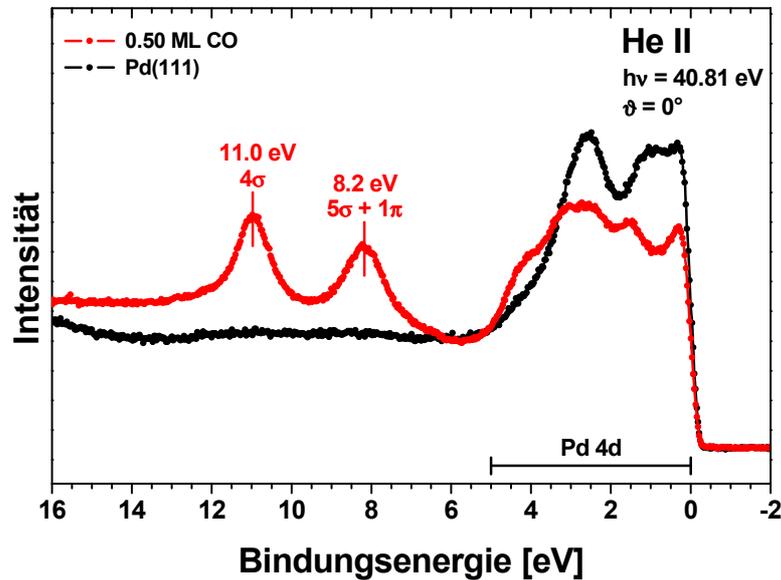


Abbildung 5.8: He II-UP-Spektren von Pd(111) vor und nach der Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K.

CO bildet auf Pd(111) in Abhängigkeit der Bedeckung und Temperatur mindestens 17 geordnete Überstrukturen [136]. Eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Struktur wird bis zu einer Bedeckung von 0.33 ML CO geformt, wobei bei 120 K fcc-3-fach-Lochplätze besetzt werden [129, 137, 138]. Bei 0.5 bzw. 0.75 ML CO treten $c(4 \times 2)$ - und (2×2) -3 CO-Überstrukturen auf [136, 139]. Dabei wird im ersten Fall bei der Adsorption bei 300 K CO auf 3-fach-Loch- und Brückenplätzen adsorbiert. Im Falle der 0.75 ML (Bedeckung nur bei Adsorption bei Temperaturen unter 120 K erreichbar) werden zusätzlich auch on-top-Plätze besetzt [129]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten zeigte nur die während des Abkühlens von 700 auf 108 K präparierte eine geordnete Überstruktur, nämlich die bei einer Bedeckung von 0.72-0.75 ML erwartete (2×2) -3 CO-Überstruktur [129]. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die für diese Schicht mittels XPS ermittelte Bedeckung von 0.50 ML zu gering ist (Ursache: Dämpfung durch Wasser, siehe Diskussion vorher) und die tatsächliche Bedeckung im Bereich von 0.72-0.75 ML liegt. Die Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K führt hingegen zum Auftreten sehr diffuser LEED-Reflexe, die eine Bestimmung der Überstruktur unmöglich machen. Dies stimmt aber gut mit früheren Untersuchungen überein, wonach die CO-Adsorption auf Pd(111) bei höheren Temperaturen (z.B. bei 300 K) zur Ausbildung schlechter geordneter Strukturen als bei tiefen Temperaturen führt [129, 140]. Nach Adsorption von 0.2 ML CO bei 107 K wurden nur die Grundstruktureflexe der Pd(111)-Oberfläche beobachtet. Die Besetzung unterschiedlicher Adsorptionsplätze in

Abhängigkeit der Bedingungen wie Bedeckung und Temperatur konnte anhand der XP-Spektren im Rahmen des Auflösungsvermögens der Apparatur bestätigt werden.

Die Desorption des CO's von der Pd(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Bedeckung und Präparation ist in *Abbildung 5.9* gezeigt. Bei geringer CO-Bedeckung (0.17 ML, anhand der Fläche im TPD-Spektrum bestimmt) beginnt CO oberhalb 400 K mit dem Maximum bei ca. 465 K zu desorbieren. Mit zunehmender CO-Menge setzt die CO-Desorption bei niedrigerer Temperatur ein, bei 0.50 ML CO schon ab 260-270 K mit einer Schulter bei etwa 330 K und dem Maximum bei ca. 455 K.

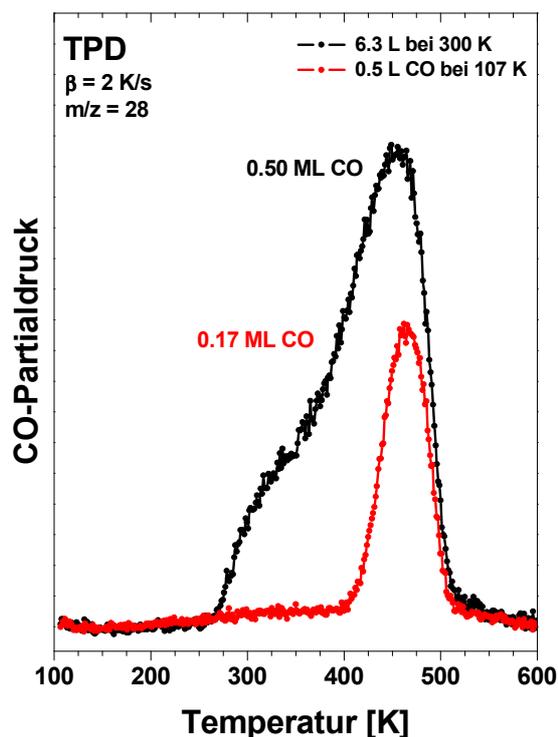


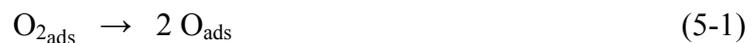
Abbildung 5.9: TPD-Spektren der Masse 28 (CO) von unterschiedlichen CO-Schichten (Bestimmung der Bedeckung anhand der TPD-Spektren) auf Pd(111). Die CO-Adsorption erfolgte bei 300 (●) bzw. 107 K (●). Die Heizrate betrug 2 K/s.

Frühere Untersuchungen belegen ebenfalls eine Verschiebung des Beginns der Desorption hin zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender CO-Bedeckung, wobei das Desorptionsmaximum allerdings bei etwa 480-500 K liegt [141, 142]. Eine Ursache dieser um 25-35 K höheren Temperatur dürfte in der größeren Heizrate (40 K/s gegenüber 2 K/s) liegen. Hierbei ist, von der *Polanyi-Wigner-Gleichung 2-22* ausgehend, mit einer Aktivierungsenergie der Desorption von 129.4 kJ/mol und einem Vorfaktor ν von etwa $1 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ (Desorption erster Ordnung) [143] ein Unterschied der Desorptionsmaxima von ca. 45 K zu erwarten.

Die für die weitere Arbeit wichtigsten Erkenntnisse über die Adsorption von CO auf Pd(111) lassen sich wie folgt zusammenfassen. Im Bereich bis zu 0.5 ML weist CO Bindungsenergien von ungefähr 285.7-286.0 eV (C 1s) bzw. 530.9-531.2 eV (O 1s) auf (CO auf 3-fach-Loch- und Brückenplätzen). Bei sehr hoher CO-Bedeckung (> 0.5 ML) tritt in den C 1s-Spektren ein zusätzlicher Peak bei 286.5 eV in Erscheinung (CO auf on-top-Plätzen). Im Valenzbandbereich sind CO-Banden bei 8.2 eV ($1\pi+5\sigma$) und 11.0 eV (4σ) sichtbar. Die Desorption von der Pd(111)-Oberfläche erfolgt je nach CO-Bedeckung zwischen 250 und 500 K, wobei das Maximum der Desorption etwa bei 455-465 K liegt. Im Bereich des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus verursacht die Adsorption von CO eine Verschiebung der Oberflächenkomponente von 334.8 eV (ohne CO) bis zu 335.9 eV bei sehr hoher CO-Bedeckung.

Sauerstoff/Pd(111):

Sauerstoff (O_2) adsorbiert bei 100 K auf Pd(111) in molekularer Form. Dabei treten drei unterschiedliche chemisorbierte Spezies auf: superoxo- (O_2^-), peroxy-I- (O_2^{2-}) und peroxy-II-Sauerstoff (O_2^{2-}) [144-146]. Bis 180 K ist die Dissoziation in atomaren Sauerstoff entsprechend *Reaktion (5-1)*



vernachlässigbar, während oberhalb dieser Temperatur der molekular angebotene Sauerstoff bei der Adsorption dissoziiert. Bei 300 K bildet sich schließlich eine $p(2 \times 2)O$ -Überstruktur aus, woraus sich eine Bedeckung von 0.25 ML errechnet [144].

Abbildung 5.10 (a) zeigt die Pd $3p_{3/2}/O$ 1s-XP-Spektren nach dem Dosieren von ca. 130-160 L O_2 bei 105, 200 und 300 K und einem Hintergrunddruck in der Präparationskammer von etwa $p = 1.7 \cdot 10^{-8}$ mbar. Schon anhand der Rohdaten ist der Peak des atomar adsorbierten Sauerstoffs gut zu erkennen, da dieser wegen seiner niedrigen Bindungsenergie von ≈ 529 eV nur wenig mit dem Pd $3p_{3/2}$ -Niveau überlappt. Die deutliche Intensitätszunahme bei der Adsorption bei 200 bzw. 300 K schließt eine Zuordnung zu molekular adsorbiertem Sauerstoff aus. Die aus den Rohdaten extrahierten und gefitteten O 1s-Spektren sind in *Abbildung 5.10 (b)* dargestellt. Nach Adsorption bei 105 K sind vier Peaks sichtbar, wobei der Peak bei 529.02 eV atomarem Sauerstoff zugeordnet wird. Seine Bedeckung, wie auch im Falle des molekular adsorbierten Sauerstoffs durch Intensitätsvergleich mit dem O 1s-Spektrum von 0.50 ML CO auf Pd(111) bestimmt, ist mit 0.03 ML allerdings erwartungsgemäß sehr niedrig. Die drei anderen Peaks bei 530.71, 532.19 und 534.70 eV werden molekularem Sauerstoff mit einer Bedeckung von 0.295 ML O_2 (entspricht 0.59 ML O) zugeschrieben. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Wolf et al. [144] bzgl. der maximalen Bedeckungen (0.06/0.17/0.39 ML) und des Ladungstransfers zum Sauerstoff (1.0/1.3/1.7 Elektronen) lässt die Zuordnung der drei Peaks (in Richtung größerer Bindungsenergien) zu peroxy-II (O_2^{2-}), peroxy-I- (O_2^{2-}) und superoxo-Sauer-

stoff (O_2^-) am wahrscheinlichsten erscheinen. Die Adsorption bei 200 und 300 K führt zu einer geringfügigen Verschiebung des Peaks des atomaren Sauerstoffs um 0.09 zu 529.11 eV. Dieser Wert passt gut zu den von Leisenberger et al. gefundenen 529.3 eV (für gleiche Referenzniveaus) [147]. Gleichzeitig nimmt seine Menge deutlich zu (0.20 ML bei 200 K), um bei 300 K mit 0.23 ML fast den erwarteten Sättigungswert von 0.25 ML [144, 146, 148] zu erreichen. Die Anwesenheit molekularen Sauerstoffs (oder evtl. auch von H_2O) nach der Adsorption bei 200 K (0.11 ML O_2) bzw. 300 K (0.12 ML O_2) ist vermutlich auf Nachadsorption von O_2 (oder H_2O) aus dem Restgas beim Abkühlen des Pd(111)-Kristalls zurückzuführen.

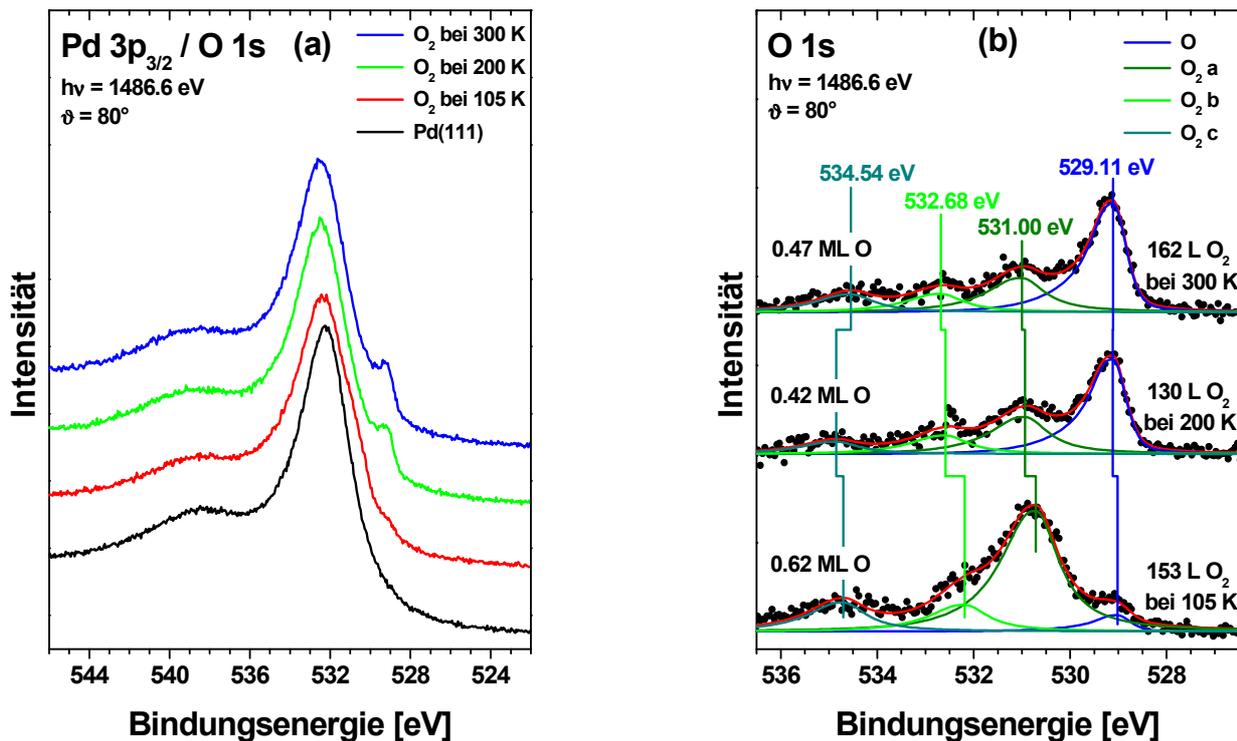


Abbildung 5.10: Pd 3p_{3/2}/O 1s-XP-Spektren nach dem Dosieren von ca. 130-160 L O_2 bei 105, 200 und 300 K. (a) Rohdaten. (b) Aus den Rohdaten extrahierte und gefittete O 1s-Spektren mit einem Peak (bei $\approx 529 \text{ eV}$) aufgrund atomar und drei Peaks aufgrund molekular adsorbierten Sauerstoffs (Zuordnung der Peaks siehe Text).

Die Adsorption von Sauerstoff beeinflusst auch das Pd 3d_{5/2}-Niveau. So tritt zusätzlich zur Oberflächen- und zur Volumenkomponente des sauberen Pd(111)-Kristalls ein weiterer Peak bei höherer Bindungsenergie in Erscheinung, der von Pd-Atomen verursacht wird, an denen Sauerstoff adsorbiert ist (s. *Abbildung 5.11*). Die Adsorption von Sauerstoff in überwiegend molekularer Form bei 105 K führt zu einer Bindungsenergie dieser Pd-O₂-Komponente von 335.36 eV, also einer Verschiebung um 0.57 eV zu höherer Bindungsenergie verglichen mit dem Pd-Oberflächenpeak. Die Bindungsenergie erhöht sich um weitere 0.13 eV bei Adsorption bei 200 K, wo

Sauerstoff in atomarer Form gebunden wird. Diese Verschiebungen stimmen gut mit den von Leisenberger et al. [147] für atomaren Sauerstoff gefundenen überein. Die Oberflächenkomponente verschwindet nur bei der Adsorption bei 105 K (höchste Sauerstoffbedeckung) vollständig, bei 200 und 300 K bleiben etwa 18 % der Oberflächenkomponente übrig.

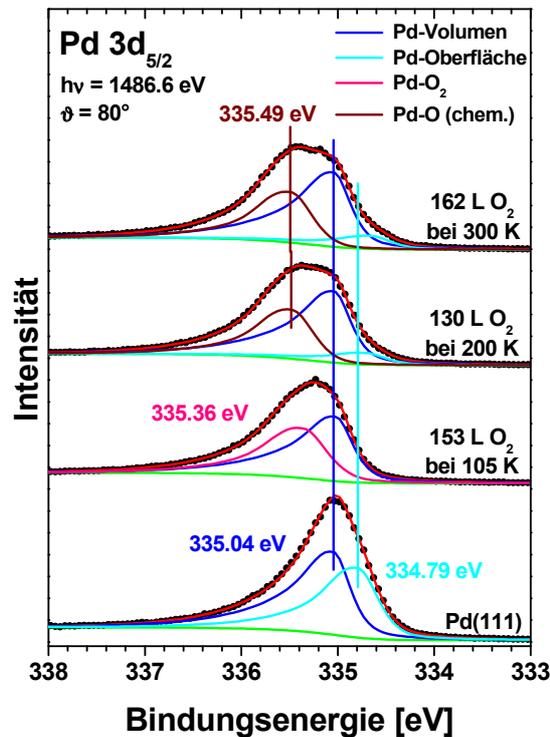


Abbildung 5.11: Gefittete Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren nach dem Dosieren von ca. 130-160 L O_2 bei 105, 200 und 300 K.

Zusammenfassend lässt sich über die Adsorption von O_2 auf Pd(111) folgendes sagen. Oberhalb 200 K adsorbiert Sauerstoff atomar auf Pd(111) mit einer O 1s-Bindungsenergie von 529.1 eV. Im Bereich des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus verursacht die Adsorption von atomarem Sauerstoff eine Verschiebung der Oberflächenkomponente von 334.8 eV (ohne Sauerstoff) nach 335.5 eV. Bei tieferen Temperaturen tritt auch molekular adsorbierter Sauerstoff bei höheren Bindungsenergien (530.7-534.9 eV) in Erscheinung.

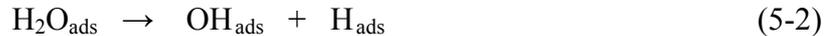
5.3.3. Wasser, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) und O/Pd(111)

Wasser (D_2O), Formaldehyd (H_2CO) und Ameisensäure ($HCOOH$) sind wichtige Edukte bzw. Produkte sowie stabile Pendants möglicher Zwischenprodukte sowohl bei der Methanolsynthese als auch der Methanol-Dampfreformierung. Ihre Adsorption auf der sauberen und der mit Sauerstoff (Adsorption bei 300 K) bedeckten Pd(111)-Oberfläche wurde deshalb bei unter-

schiedlichen Temperaturen und für verschiedene Bedeckungen mittels XPS, UPS und TPD untersucht, um Referenzwerte für die verschiedenen Adsorbate zu erhalten.

D₂O/Pd(111) und D₂O/O/Pd(111):

Wasser adsorbiert molekular auf sauberem Pd(111), es findet keine Dissoziation nach



statt [118, 119, 149]. Dabei bildet die erste Lage eine Bilagenstruktur mit einer Sättigungsbedeckung von 0.66 ML aus [150]. Bei Sauerstoffvorbedeckung dissoziiert D₂O oberhalb 150 K in OD und D [150].

Die Änderungen im O 1s- und Pd 3d_{5/2}-Signal bei der Adsorption unterschiedlicher Mengen an Wasser auf Pd(111) bzw. 0.23 ML O/Pd(111), wobei die Adsorbatbedeckungen durch Intensitätsvergleich mit dem O 1s-Spektrum von 0.50 ML CO auf Pd(111) bestimmt wurden, zeigt *Abbildung 5.12*. Zusätzlich vorhandener molekularer Sauerstoff (vgl. oberstes Spektrum in *Abbildung 5.10 (b)*) wird anscheinend größtenteils durch Wasser verdrängt.

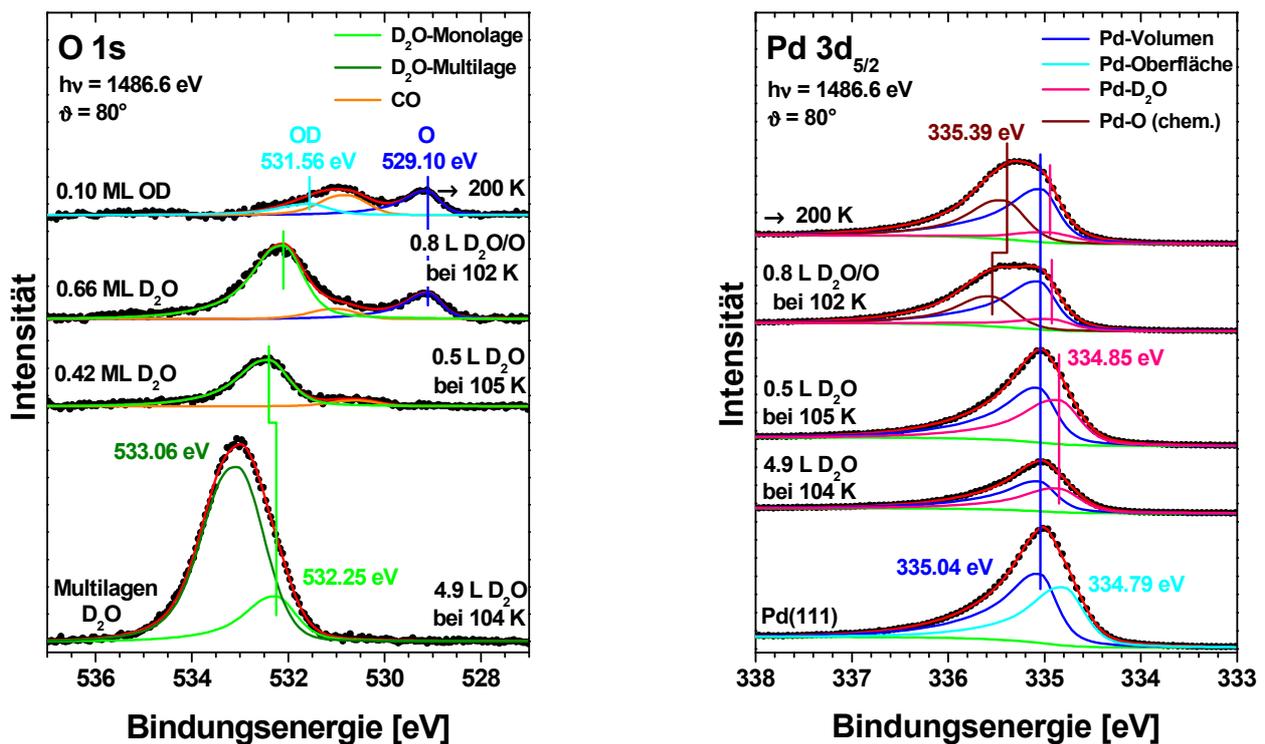


Abbildung 5.12: O 1s- (links) und Pd 3d_{5/2}-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen an D₂O auf der sauberen bzw. mit 0.23 ML O vorbelegten Pd(111)-Oberfläche.

Die Dosierung von 4.9 L D₂O bei 104 K führt zur Ausbildung eines Multilagenpeaks im O 1s-Spektrum bei einer Bindungsenergie von 553.06 eV. Gleichzeitig ist der Monolagenpeak bei

532.25 eV zu erkennen. Dieser Peak liegt bei Abwesenheit der Multilage bei 532.40 eV, also bei 0.15 eV höherer Bindungsenergie.

Nach Anbieten von 0.8 L D₂O bei 102 K auf die mit 0.23 ML O vorbedeckte Pd(111)-Oberfläche liegt der Monolagenpeak von D₂O bei 532.10 eV, also bei 0.30 eV niedrigerer Bindungsenergie im Vergleich zur sauerstofffreien Oberfläche. Tempern bei 200 K führt zum Auftauchen eines neuen Peaks bei 531.56 eV, der OD zugeordnet werden könnte, das sich nach *Reaktion (5-3)*



bilden würde. Eine alternative Erklärung wäre die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Sauerstoff beim Tempern, die ebenfalls zu einer Verschiebung der O 1s-Bindungsenergie führen könnte. Die Intensität dieses Peaks ist sehr gering (0.10 ML), da OD schon bei 180-185 K in Umkehrung von *Reaktion (5-2)* rekombinativ mit Wasserstoff desorbieren sollte [149-151]. Unter Umständen hat es sich beim Wiederabkühlen der Probe vor der XPS-Messung durch Adsorption von D₂O aus dem Restgas mit dem vorhandenen Sauerstoff auf der Pd(111)-Oberfläche gebildet. Die Bedeckung an atomarem Sauerstoff ist durch das Tempren bei 200 K um 0.07 ML auf etwa 0.16 ML zurückgegangen, also etwas stärker als der theoretisch erwartete Rückgang um 0.05 ML: Aus einem Molekül Wasser und einem Sauerstoffatom werden ja zwei OD-Spezies gebildet. Diese überproportionale Abnahme der Sauerstoffmenge ist nicht geklärt, die Oxidation von CO zu CO₂ (Kohlenstoffdioxid) entsprechend *Reaktion (5-4)*



als Erklärung erscheint dabei eher unwahrscheinlich, da diese erst bei 300 K auf sauerstoffbedecktem Pd(111) beobachtet wurde [152].

Die Adsorption von Wasser (ohne Sauerstoffvorbedeckung) führt im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus zu keinen signifikanten Änderungen, der Pd-Oberflächenpeak wird nur um etwa 0.06 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Bei Sauerstoffvorbelegung erfolgt eine zusätzliche Verschiebung um 0.07 eV zu höherer Energie. Nach Tempren bei 200 K tritt dann nur noch eine minimale Änderung um 0.02 eV auf. Dieser Wert von 334.94 eV ist allerdings mit einer großen Unsicherheit verbunden, da einerseits die Menge an OD (falls tatsächlich gebildet) im entsprechenden Spektrum (*Abbildung 5.12 rechts, oberste Kurve*) gering ist, und andererseits noch Ko-adsorbate (O, CO) in größerer Menge vorhanden sind. Dabei wurde beim Fitten dieses Spektrums auf die Pd-CO-Oberflächenkomponente verzichtet (Auflösung von Pd-CO- und Pd-O-Komponente nebeneinander sehr schwierig), wodurch die Verschiebung des Pd 3d_{5/2}-Niveaus des Pd-O-Oberflächenpeaks um 0.15 eV zu niedrigerer Bindungsenergie im Vergleich zu den Messungen vorher zu erklären ist.

Im Bereich des Valenzbandes treten bei der Adsorption von Wasser auf Metalloberflächen drei Banden zwischen 15 und 5 eV auf, die durch Emission von Elektronen aus den $1 b_2$ -, $3 a_1$ - und $1 b_1$ -Niveaus entstehen [118, 119]. In den He II-UP-Spektren (s. *Abbildung 5.13 (a)*) finden sich diese Banden für Multilagenbedeckung bei ca. 12.2 eV ($1 b_2$), 8.0 eV ($3 a_1$) und 6.3 eV ($1 b_1$).

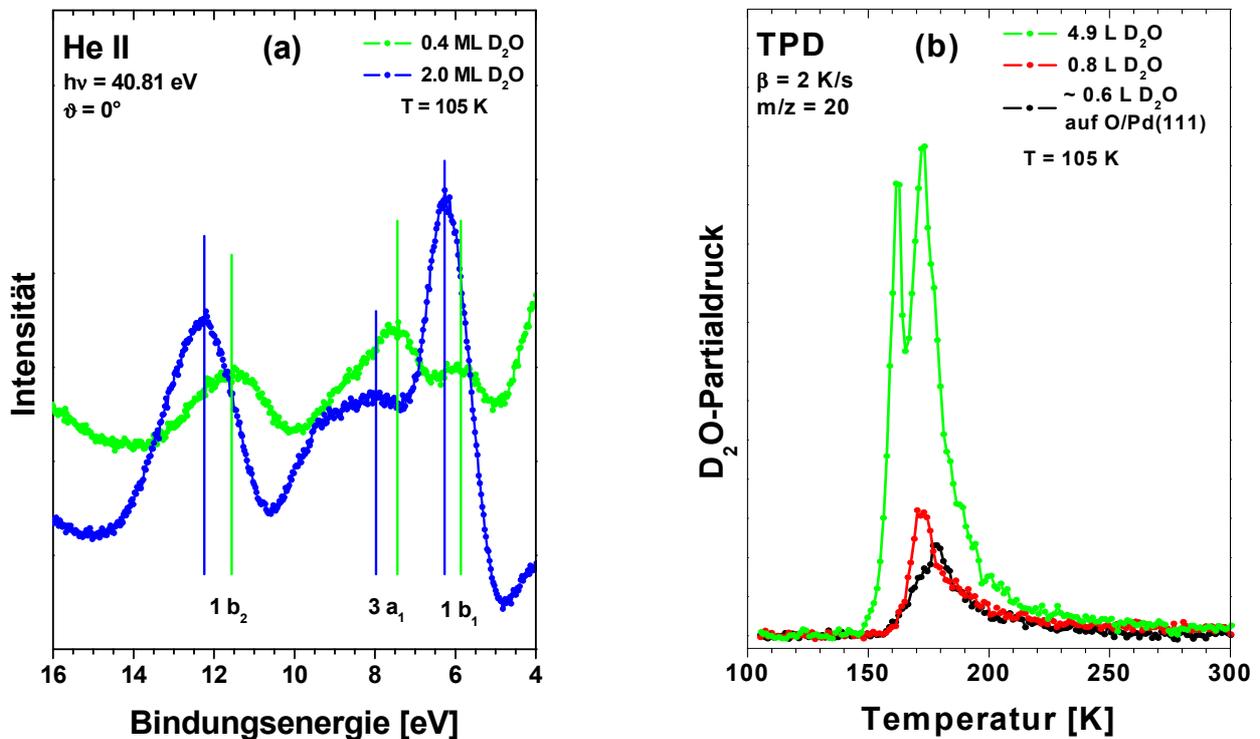


Abbildung 5.13: He II-UP-Spektren (a) und TPD-Spektren der Masse 20 (D_2O) (b) von unterschiedlichen D_2O -Schichten auf Pd(111) bzw. O/Pd(111). Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Im Bereich unterhalb einer Monolage sind die Banden zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben: Sie liegen bei 11.6, 7.4 und 5.9 eV. Die scheinbar unterschiedlich große Verschiebung der einzelnen Niveaus lässt in diesem Fall allerdings nicht unbedingt Rückschlüsse auf die Adsorbat-Substrat-Bindung zu, da die energetischen Positionen der Peaks aufgrund ihrer Breite (vor allem beim $3 a_1$ -Niveau) nur mit begrenzter Genauigkeit zu ermitteln sind.

Die Desorption aus Multilagen von Wasser (grünes Spektrum) auf Pd(111) erfolgt bei etwa 162 K, die der Monolage (rotes Spektrum) bei 172 K (s. *Abbildung 5.13 (b)*). Die geringe Abweichung von den in früheren Untersuchungen gefundenen, etwas niedrigeren Werten von 150-155 K (Multilage) bzw. 165-170 K (Monolage) [149-151] ist vermutlich teilweise durch unterschiedliche Heizraten (2 K/s gegenüber 1.5-3 K/s) oder Bedeckungen (im Falle der Multilagen) erklärbar. Beim Multilagenspektrum ist allerdings der Monolagen- im Vergleich zum Multilagenpeak deutlich zu groß, denn nach Dosieren von 4.9 L D_2O bei 105 K ist anhand des ent-

sprechenden O 1s-XP-Spektrums (vgl. *Abbildung 5.12*) von der Ausbildung einer dicken Multilage (mindestens drei Lagen zusätzlich zur Monolage) auszugehen. Möglicherweise desorbiert Wasser vom Probenhalter beim Heizen bei einer Proben temperatur ab etwa 170 K und verstärkt dadurch die Intensität des Monolagenpeaks. Bei mit Sauerstoff vorbelegter Pd(111)-Oberfläche schiebt der Peak zu etwa 179 K, also höherer Temperatur, während bei 173 K nur noch eine schwach ausgeprägte Schulter an Stelle des ursprünglichen Monolagenpeaks zu erkennen ist. Der Wert von 179 K ist identisch mit dem von Zhu et al. [149] gefundenen und wird von ihnen durch rekombinative Desorption zwischenzeitlich gebildeter OD-Spezies mit Wasserstoffatomen erklärt. Die Menge an gebildetem OD sollte allerdings bei einer Sauerstoffvorbedeckung mit 0.25 ML (niedrige Reaktivität) nur sehr gering sein [149]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das entsprechende TPD-Spektrum ebenfalls eine Sauerstoffvorbedeckung mit etwa 0.25 ML (aus Präparationsbedingungen ableitbar) gewählt, so dass die Verschiebung des Peaks um 6 K zu höherer Temperatur auch auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Sauerstoff anstatt auf die Dissoziation in OD und D zurückgeführt werden könnte. Eine Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Temperaturen aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei Vorbedeckung mit Sauerstoff wurde von Pache et al. [153] auch auf Ni(111) beobachtet, ohne dass OH-Gruppen durch Dissoziation der Wassermoleküle entstanden.

Zusammenfassend bleibt bei der Adsorption von D₂O auf Pd(111) folgendes festzuhalten. Die erste Lage D₂O adsorbiert auf Pd(111) molekular mit einer O 1s-Bindungsenergie von 532.4 eV, der Multilagenpeak wächst bei 533.0-533.1 eV. Im Valenzbandbereich sind D₂O-Banden für die Monolage bei 11.6 eV (1b₂), 7.4 eV (3a₁) und 5.9 eV (1b₁) sichtbar. Im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus bewirkt die Adsorption von molekularem Wasser lediglich eine marginale Verschiebung der Oberflächenkomponente von 334.79 eV (ohne Wasser) nach 334.85 eV (ohne Sauerstoff) bzw. 334.92 eV (mit Sauerstoff). Die Desorption des Wassers von der Pd(111)-Oberfläche erfolgt bei etwa 162 K (Multilage) und 172 K (Monolage). Mit adsorbiertem Sauerstoff bildet sich unter Umständen intermediär OD mit einer O 1s-Bindungsenergie von etwa 531.5-531.6 eV, wobei OD und D bei 180 K wieder rekombinativ von der Oberfläche desorbieren. Nicht ausgeschlossen werden kann allerdings, dass es sich dabei statt um OD um Wassermoleküle handelt, die starke Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Sauerstoffatomen eingehen.

Trioxan/Pd(111):

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, als Quelle für Formaldehyd sein zyklisches Trimer Trioxan zu verwenden, wobei aufgrund des höheren Dampfdrucks nahezu ausschließlich Formaldehyd (aus der Gasphase über Trioxan) dosiert werden sollte. Die UPS- und TPD-Messungen (s. unten) zeigten allerdings, dass dies nicht gelang: Es wurde vielmehr weitestgehend Trioxan adsorbiert.

Formaldehyd (H_2CO) ist auf Pd nur schwach gebunden. Multilagen desorbieren von der (110)-Oberfläche schon bei 125 K, die Monolage bei 155 K [154]. Auf Pd(111) adsorbiert es bei 170 K in einer Mischung aus molekularem Formaldehyd und polymerisiertem Paraformaldehyd ($(\text{H}_2\text{CO})_n$). Zusätzlich zersetzt sich bei dieser Temperatur ein Teil des H_2CO 's zu CO und Wasserstoff [121].

Das Valenzband weist nach der Adsorption von Trioxan-Multilagen bei 104 K auf Pd(111) sechs Banden bei ca. 14,6, 12,2, 10,8, 9,8, 6,5 und 5,3 eV auf (s. *Abbildung 5.14*, rotes Spektrum). Dass es sich um adsorbiertes Trioxan und nicht um Formaldehyd handelt, zeigt der Vergleich mit den Gasphasenspektren von Trioxan und Formaldehyd, die ebenfalls in *Abbildung 5.14* enthalten sind.

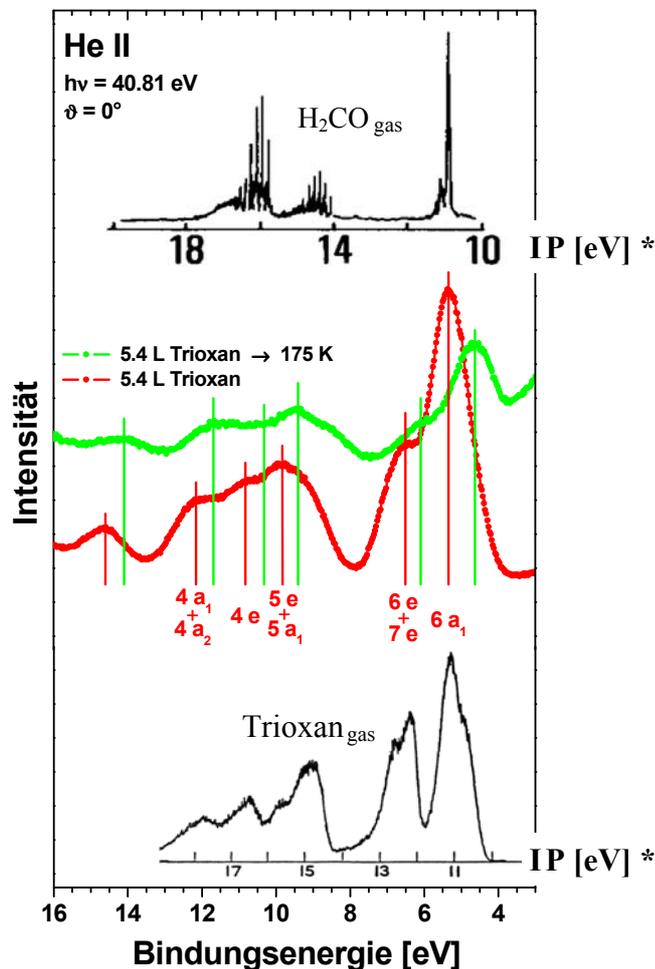


Abbildung 5.14: He II-UP-Spektren von unterschiedlichen Trioxanschichten auf Pd(111) (Mitte) sowie zum Vergleich die He I-UP-Gasphasenspektren von Formaldehyd (oben, aus [155]) und Trioxan (unten, aus [156]). * Ionisationspotential relativ zum Vakuumniveau.

Somit können die Banden der Multilagen den UPS-Untersuchungen von Hofmann et al. [157] für Trioxan auf Cu(111) folgend am besten der Emission von Elektronen aus den Niveaus $4a_1+4a_2$, $4e$, $5e+5a_1$, $6e+7e$ und $6a_1$ des Trioxans zugeordnet werden. Tempern bei 175 K führt zu einer zur Abnahme der Intensitäten aller Peaks, zum anderen erscheinen die Peaks um 0.4-0.7 eV bei niedrigeren Bindungsenergien, wie es nach der Desorption der Multilage für die Monolage (grünes Spektrum) zu erwarten ist. Die Banden des adsorbierten Trioxans liegen nun bei 14.1, 11.7, 9.4, 6.1 und 4.6 eV. Die Anwesenheit kleiner Mengen an Formaldehyd kann dabei weder für die Multi- noch für die Monolage ausgeschlossen werden. Anhand der UPS-Spektren zeigt sich aber, dass sowohl bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K) als auch nach Tempern bei 175 K zumindest überwiegend Trioxan und nicht molekulares Formaldehyd auf der Pd(111)-Oberfläche adsorbiert ist.

Die C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) nach Adsorption unterschiedlicher Mengen an Trioxan sind in *Abbildung 5.15* gezeigt. Die Adsorbatbedeckungen wurden dabei wiederum durch Intensitätsvergleich mit den C 1s- bzw. O 1s-Spektrum von 0.50 ML CO auf Pd(111) bestimmt.

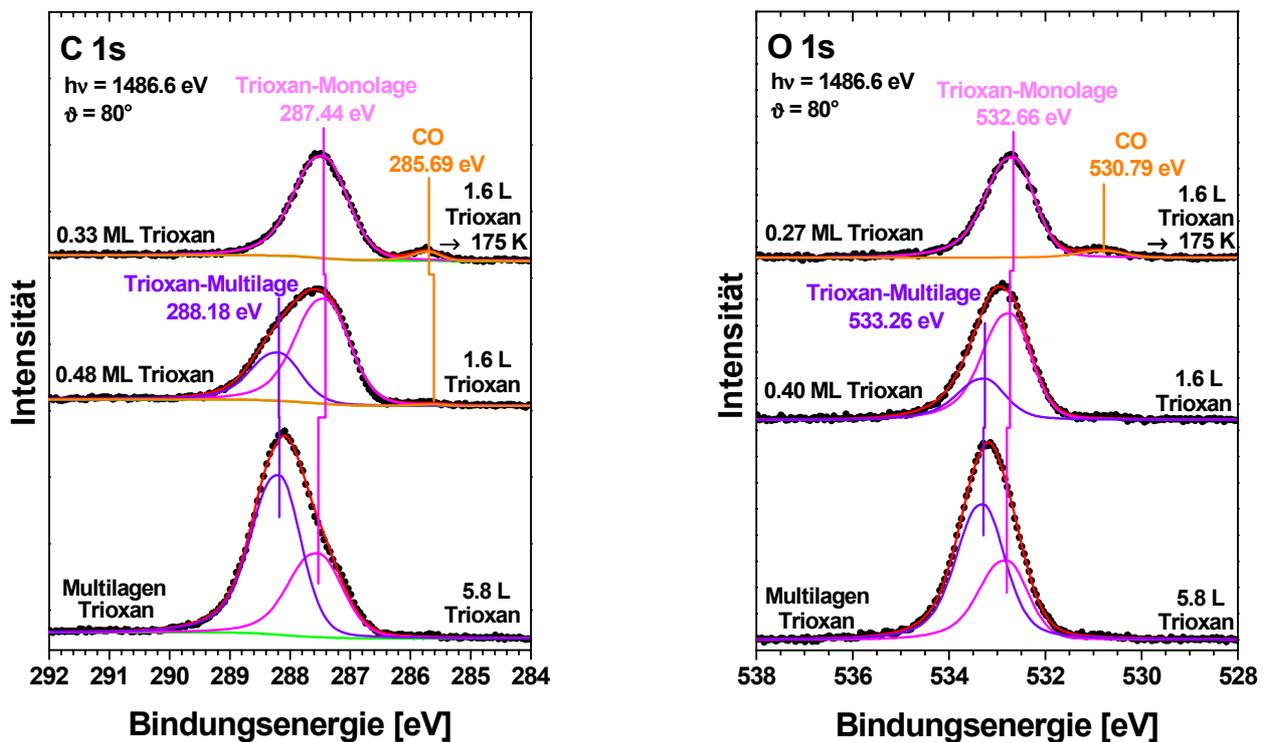


Abbildung 5.15: C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) unterschiedlicher Mengen an Trioxan auf Pd(111) nach der Adsorption bei ca. 103 K (untere Spektren) und nach dem Tempern bei 175 K für 30 s (jeweils oberstes Spektrum). Bedeckungen anhand C 1s- (*links*) bzw. O 1s-Intensität (*rechts*) bestimmt.

Man erkennt in beiden Regionen jeweils deutlich eine Verschiebung der Schwerpunkte der Peaks hin zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Adsorbatbedeckung. Dies wird anhand der Intensitätsänderungen bei unterschiedlichen Bedeckungen auf die sukzessive Ausbildung von Mono- und Multilagen von Trioxan zurückgeführt. Deren Bindungsenergien betragen in der C 1s-Region 287.41-287.53 eV und 288.18 eV, wobei der erstere Wert auch sehr gut mit den von Egawa et al. [158] gefundenen 287.3 eV für D₂CO auf Pd(100) übereinstimmt. Im Bereich des O 1s-Niveaus finden sich die entsprechenden Peaks bei 532.66-532.80 eV und 533.26-533.29 eV.

Nach Tempern auf 175 K für 30 s findet sich zusätzlich CO in geringer Menge (0.05 ML) auf der Pd(111)-Oberfläche, das sich nach Davies und Barteau [121] durch die Zersetzung von Formaldehyd nach *Reaktion (5-5)*



bilden kann. Formaldehyd (Monomer) selbst könnte dabei aus Trioxan (Trimer) entstehen (Umkehrreaktion zur Bildung von Trioxan), wahrscheinlicher ist aber die direkte Adsorption kleiner Mengen während der Dosierung des Trioxans bei tiefen Temperaturen.

Die angesichts der Molekülgröße von Trioxan sehr große Adsorbatbedeckung für eine Monolage (0.33 ML nach dem Tempern bei 175 K) spricht aus geometrischen Gründen gegen die Annahme, dass das Trioxan mit seiner Molekülebene parallel zur Oberfläche adsorbiert ist. Möglicherweise adsorbiert es mit der Molekülebene senkrecht zur Pd(111)-Oberfläche. Die Ausbildung einer Doppellage Trioxan erscheint hingegen eher unwahrscheinlich.

Im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus führt die Adsorption von Trioxan wie im Falle der Wasseradsorption zu keinen signifikanten Änderungen, der Pd-Oberflächenpeak der sauberen Probe wird nur um etwa 0.02 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben (s. *Abbildung 5.16*).

Die Adsorption von Multilagen von Trioxan statt Formaldehyd wird auch durch die fehlende Desorption von Formaldehyd-Multilagen auf Pd(111) belegt. So desorbiert in Multilagen physisorbiertes Formaldehyd auf Cu(110) bei etwa 110 K [159] und auf Pd(110) bei ca. 125 K [154], während bei den hier vorgestellten Messungen auf Pd(111) in diesem Temperaturbereich keine Desorption von H₂CO zu beobachten ist (s. *Abbildung 5.17*). Der Desorptionspeak der Masse 30 bei 173 K passt hingegen sehr gut zu den von Hofmann et al. [157] nach der Adsorption von Trioxan auf Cu(111) gefundenen Werten von 155-180 K (Temperatur der Peakmaxima von Bedeckung abhängig) als Desorptionstemperaturen der Multi- und Monolage, so dass es sich bei dem Peak bei 173 K vermutlich um ein Fragment (Formaldehyd) des Trioxans handelt.

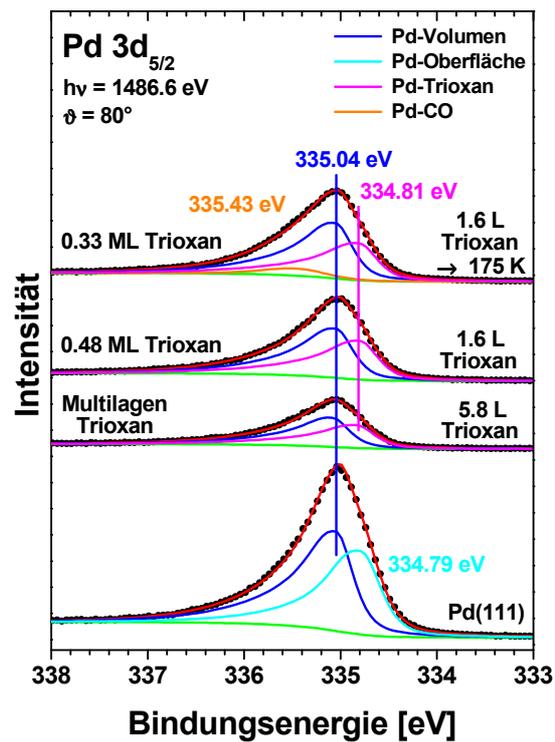


Abbildung 5.16: *Pd 3d_{5/2}-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen an Trioxan auf Pd(111) nach der Adsorption bei ca. 103 K (untere Spektren) und nach dem Tempern bei 175 K für 30 s (oberstes Spektrum). Bedeckungen als Mittelwerte aus den jeweiligen C 1s- und O 1s-Werten.*

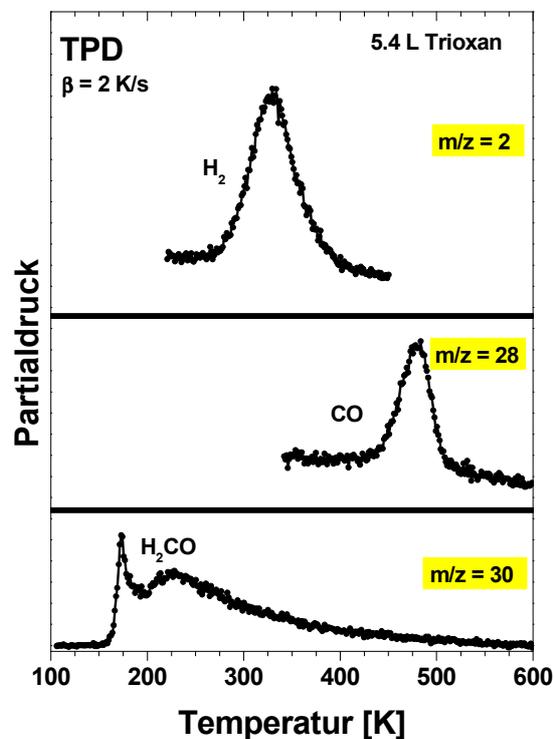


Abbildung 5.17: *TPD-Spektren der Massen 30 (H₂CO), 28 (CO) und 2 (H₂) von Multilagen von Trioxan auf Pd(111). Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.*

In den UP-Spektren ist nach Tempern bei 175 K noch die Monolage Trioxan auf der Pd(111)-Oberfläche vorhanden, so dass der Peak der Masse 30 bei 173 K im TPD-Spektrum (s. *Abbildung 5.17*) der Desorption der Trioxan-Multilagen zugeordnet wird. Die große Breite sowie relativ hohe Temperatur des Desorptionspeaks der Masse 30 zwischen 185 und 400 K (Desorptionstemperatur der Monolage Trioxan auf Cu(111) nach Hofmann et al. [157] im Bereich von 169-180 K) spricht gegen die Annahme, dass in diesem Temperaturbereich Trioxan molekular von der Pd(111)-Oberfläche desorbiert. Möglicherweise handelt es sich hier um Trioxanmoleküle, die in diesem Temperaturbereich vom Probenhalter desorbieren. Eine alternative Erklärung wäre die Annahme, dass bei 173 K die Multilagen Trioxan molekular, ab etwa 185 K aber tatsächlich Formaldehyd-Moleküle monomer desorbieren. Dies würde die hohe Intensität des Desorptionspeaks zwischen 185 und 400 K (entspräche laut UP- und XP-Spektren (s. *Abbildungen 5.14* und *5.15*) der Desorption der Monolage Trioxan) im Vergleich zur Intensität des Desorptionspeaks der Multilage (bei 173 K) im TPD-Spektrum (s. *Abbildung 5.17*) erklären. Die bei diesen unterschiedlichen Temperaturen detektierten Teilchen der Masse 30 (entspricht der Masse von Formaldehyd) würden damit nämlich nicht die gleichen Muttermoleküle besitzen. Formaldehyd könnte dabei durch den Zerfall des Trioxans zwischen 185 und 400 K freigesetzt werden und teilweise desorbieren, sich teilweise aber auch in CO und Wasserstoff zersetzen, wie es die Desorption von Wasserstoff (H_2) bei 330 K und CO bei 480 K belegen. Im Fall des Paraformaldehyds (lineares Polymer des Formaldehyds) auf Pd(111) wurde die Dissoziation in H_2CO bei etwa 260 K beobachtet [121], wobei sich dort Paraformaldehyd durch Polymerisation von Formaldehyd beim Heizen bis 170 K bildete. Die intermediäre Bildung von Paraformaldehyd als alternative Quelle für die Freisetzung von H_2CO zwischen 185 und 400 K mittels Ringöffnung des Trioxans und anschließender Polymerisation der Trioxanfragmente ist zwar auch hier vorstellbar, aber nicht zu belegen.

Zusammenfassend lässt sich über das System Trioxan/Pd(111) folgendes sagen. Trioxan adsorbiert bei tieferen Temperaturen (ca. 100 K) in Multilagen. In den XP-Spektren liegen die Multi- und Monolagenpeaks gut auflösbar bei ca. 288.18 und 287.45 eV (C 1s) bzw. bei 533.28 und 532.66-532.80 eV (O 1s). Im Bereich des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus bewirkt die Adsorption von Trioxan lediglich eine marginale Verschiebung der Oberflächenkomponente von 334.79 eV (saubere Oberfläche) um etwa 0.02 eV zu höherer Bindungsenergie. Beim Heizen desorbieren die Multilagen bei 173 K molekular, während die Monolage teilweise zwischen 185 und 400 K dissoziativ in Form von Formaldehyd desorbiert. Zusätzlich werden durch Dissoziation auch CO und Wasserstoff (H_2) gebildet. Im Valenzbandbereich sind Trioxan-Banden für die Multilage bei 14.6, 12.2, 10.8, 9.8, 6.5 und 5.3 eV sichtbar. Die Monolage weist Banden bei 14.1, 11.7, 9.4, 6.1 und 4.6 eV auf. Als Quelle zur Adsorption von molekularem Formaldehyd erwies sich Trioxan als nicht geeignet, da das Monomere nicht in signifikanter Menge freigesetzt werden konnte.

HCOOH/Pd(111):

Ameisensäure adsorbiert bei Temperaturen unter 170 K molekular auf Pd(111), beim Tempern zersetzt sie sich teilweise nach *Reaktion (5-6)*



zu Wasserstoff (H) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) sowie in geringer Menge entsprechend *Reaktion (5-7)*



zu CO, H und O [160]. Auf Pd(110) desorbiert physisorbierte Ameisensäure bis 170 K vollständig [161].

In *Abbildung 5.18* sind die C 1s- und O 1s-XP-Spektren bei unterschiedlicher Bedeckung mit Ameisensäure nach Adsorption bei 104 K und Tempern bei 170 K gezeigt. Man sieht in den C 1s-Spektren eine zunehmende Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie (von etwa 290 nach 289 eV) mit abnehmender Bedeckung. Gleichzeitig wachsen bei ca. 287.6 und 285.7 eV zusätzliche Peaks heraus. Die detaillierte Analyse der Spektren vor dem Tempern liefert zwei Peaks bei 289.61-289.84 und 288.86±0.06 eV, die HCOOH-Multi- und -Monolage zugeordnet werden. Diese Werte stimmen sehr gut mit den in früheren Untersuchungen auf Pd(100) bzw. Pd(110) gefundenen Bindungsenergien von 290.0 eV für physisorbierte und 289.0 eV für chemisorbierte Ameisensäure überein [158, 161]. Das Tempern bei 170 K führt zur Desorption der Multilage, zurück bleibt die Monolage bei 289.11 eV, wobei deren hohe Bedeckung von 0.50 ML eher für eine Bilage (Ameisensäure kann Dimere bilden) spricht. Auf Cu(111) beispielsweise beträgt die Sättigungsbedeckung an Formiat (HCOO) nur 0.24-0.25 ML [7, 8, 13]. Die Bildung geringer Mengen an CO (0.02 ML) durch Dissoziation der Ameisensäure entsprechend *Reaktion (5-6)* belegt der Peak bei 285.65 eV. Der Peak bei 287.59±0.02 eV gewinnt beim Tempern an Intensität und deutet aufgrund der Bindungsenergie auf Formaldehyd hin, denn Egawa et al. [158] bestimmten diese für D₂CO auf Pd(100) zu 287.3 eV. Die Bildung von Formaldehyd als Zwischenprodukt beim Zerfall der Ameisensäure zu CO, O und H auf Pd(111) erscheint plausibel [161], lässt sich aber anhand der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei beweisen. Prinzipiell könnte der Peak bei 287.59 eV auch Formiat (HCOO) zugeordnet werden. Der Vergleich der Intensitäten in den C 1s- und entsprechenden O 1s-Spektren schließt diese Möglichkeit allerdings aus. So weisen die Peaks der Trioxan-Monolage (gleich viele O- und C-Atome) ein Intensitätsverhältnis von etwa 1.43:1 (O 1s:C 1s), die der Ameisensäure-Monolage (doppelt so viele O- wie C-Atome) eines von ca. 3.03:1 auf (Intensität der O 1s-Spektren in *Abbildung 5.18* um Faktor 2 reduziert). Im Fall der Spezies mit einer C 1s-Bindungsenergie von 287.59 eV zeigt

das Intensitätsverhältnis von etwa 1.51:1, dass gleich viele O- und C-Atome vorhanden sein müssen, es sich also nicht um HCOO handeln kann.

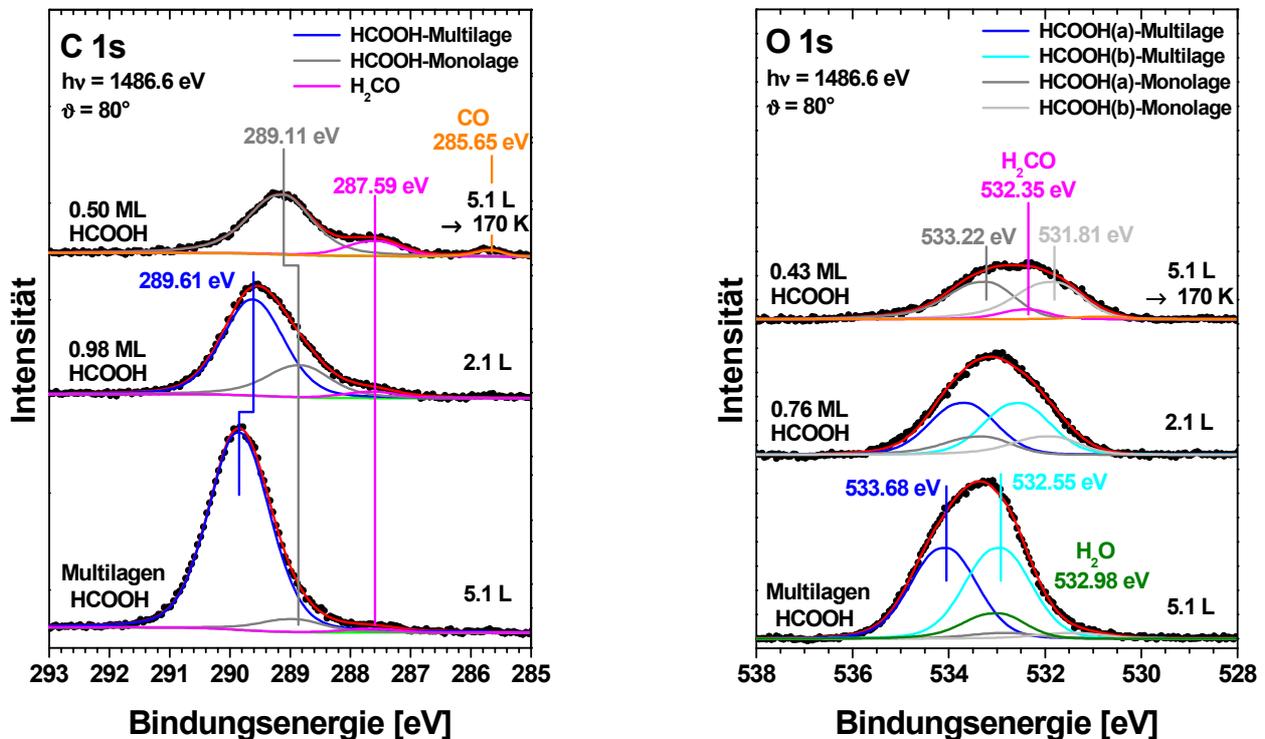


Abbildung 5.18: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts, Intensität der Spektren hier um Faktor 2 reduziert) unterschiedlicher Mengen an Ameisensäure auf Pd(111) nach der Adsorption bei 104 K (untere Spektren) und nach dem Tempern bei 170 K für 30 s (jeweils oberstes Spektrum). Bedeckungen anhand C 1s- (links) bzw. O 1s-Intensität (rechts) bestimmt.

Insgesamt bestätigen die O 1s-Spektren (s. *Abbildung 5.18*) die anhand der C 1s-Spektren getroffenen Aussagen, wobei hier das Fitten der Spektren sehr schwierig ist, da Ameisensäure zwei Sauerstoffatome besitzt, die bei molekularer Adsorption chemisch nicht äquivalent sind. Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von HCOOH-Multi- und -Monolage vier unterschiedliche Sauerstoffpeaks auftreten und aufgelöst werden müssen. Die Abweichungen der mittels Vergleich der O 1s- und C 1s-Intensitäten mit den XP-Spektren von 0.50 ML CO auf Pd(111) (s. *Kapitel 5.3.2*) ermittelten Bedeckungen an Ameisensäure (s. *Abbildung 5.18*) sind vermutlich auf Ungenauigkeiten aufgrund der komplizierten Bestimmung der O 1s-Intensitäten vor allem bei dicken Schichten zurückzuführen, so dass die anhand der C 1s-Spektren gewonnenen Werte, wie schon erwähnt, zuverlässiger erscheinen.

Generell beobachtet man bei der Adsorption von Ameisensäure auch im Bereich des O 1s-Niveaus wie im Falle der C 1s-Region eine Verschiebung hin zu niedrigerer Bindungsenergie mit abnehmender Bedeckung. Die Sauerstoffatome der HCOOH-Multilage weisen bei höherer Be-

deckung Bindungsenergien von 534.05 und 532.92 eV auf, während die Monolagenpeaks nach Desorption der physisorbierten Ameisensäure bei 533.22 und 531.81 eV liegen. Dass nach Tempern bei 170 K tatsächlich immer noch überwiegend molekular adsorbierte Ameisensäure auf der Oberfläche adsorbiert ist, zeigt sich (zusätzlich zu dem schon erwähnten Vergleich der O 1s- und C 1s-Intensitäten) auch anhand der Anwesenheit zweier chemisch nicht äquivalenter Sauerstoffatome. Formiat (HCOO) sollte aber im Regelfall (bei symmetrisch-verbrückender Adsorption) nur ein O 1s-Signal liefern. Die größere Differenz der O 1s-Bindungsenergien im Fall der Monolage (1.41 eV gegenüber 1.13 eV im Falle der Multilage) spricht ebenfalls gegen die Bildung von Formiat. Der Peak bei 532.35 eV nach Tempern bei 170 K wird analog zu den C 1s-Spektren Formaldehyd zugeordnet, wobei dieser Peak bei höheren Ameisensäurebedeckungen hier im Gegensatz zu den C 1s-Spektren aufgrund der Überlappung mit den Peaks der Ameisensäure und seiner geringen Intensität nicht aufgelöst werden kann.

Im Bereich der Pd 3d_{5/2}-Region führt die Adsorption von HCOOH zu keinen signifikanten Änderungen, so dass auf die Abbildung entsprechender Spektren verzichtet wird. Der Pd-Oberflächenpeak wird lediglich je nach Bedeckung um etwa 0.01-0.11 eV zu höherer Bindungsenergie im Vergleich zum sauberen Pd(111)-Kristall verschoben.

Das Valenzband (s. *Abbildung 5.19*) weist nach Adsorption von Ameisensäure-Multilagen auf Pd(111) sieben Peaks bei ca. 15.7 eV (6a'), 12.3 eV (7a'), 11.7 eV (8a'), 10.2 eV (1a''), 8.6 eV (9a'), 6.4 eV (2a'') und 5.4 eV (10a') auf, wobei die Bestimmung der energetischen Lage der Peaks oft nur sehr schwierig und ungenau möglich ist.

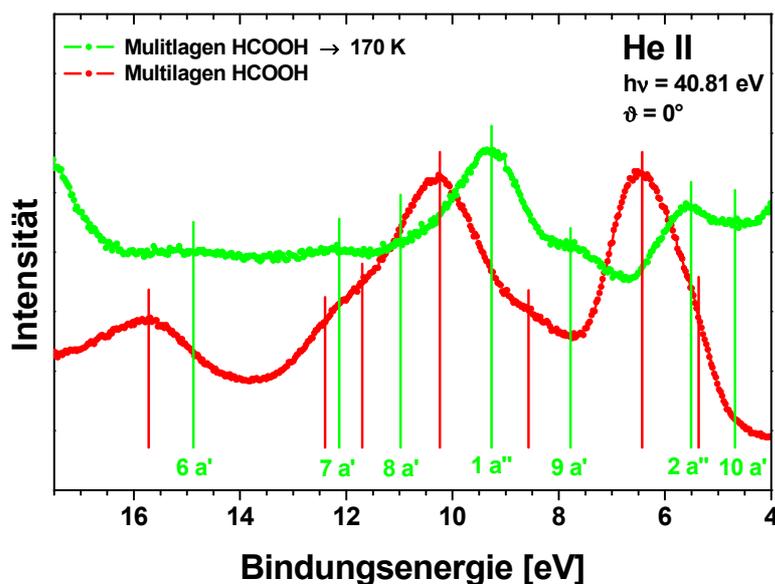


Abbildung 5.19: He II-UP-Spektren der Ameisensäure-Multi- (rot) und -Monolage (grün) auf Pd(111) nach Adsorption bei 103 K und nach Tempern bei 170 K für 30 s.

Die Zuordnung der Peaks zu den Molekülorbitalen erfolgt nach Jorgensen und Salem [162] sowie analog zu den Gasphasenspektren von Kimura et al. [163], wobei sich Verschiebungen zu letzteren von 5.2-6.2 eV ergeben. Ursache dieser relativ großen Unterschiede (bis zu 1 eV) könnte die Ausbildung von Moleküldimeren der Ameisensäure auch in der Multilage sein, während in der Gasphase die Moleküle vermutlich nicht untereinander wechselwirken. Die Peaks der Ameisensäure-Monolage sind im Vergleich zu den Peaks der HCOOH-Multilage erwartungsgemäß um ca. 0.2-0.9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die geringe Intensität vieler Peaks macht allerdings auch hier die exakte Festlegung der Peakpositionen sehr schwierig. Wie die XP- zeigen aber auch die He II-UP-Spektren, dass sich nach Tempern bei 170 K und somit nach der Desorption der Multilage kein Formiat gebildet hat.

Die TPD-Spektren der Massen 2 (H_2), 28 (CO) und 44 (CO_2) für HCOOH-Multi- (rot) und -Monolagenbedeckungen (schwarz) sind in *Abbildung 5.20* gezeigt. Die Detektion aller drei Massen bei denselben Temperaturen unterhalb 200 K spricht für eine gemeinsame Quelle, nämlich molekular desorbierende Ameisensäure. Man sieht, dass sich die Desorptionstemperaturen des Mono- bzw. Bi- und des Multilagenpeaks kaum unterscheiden. Das Desorptionsmaximum liegt jeweils bei 193 bzw. 191 K. Im Fall der Multilage tritt zusätzlich noch eine sehr schwach ausgeprägte Schulter bei 177 K in Erscheinung.

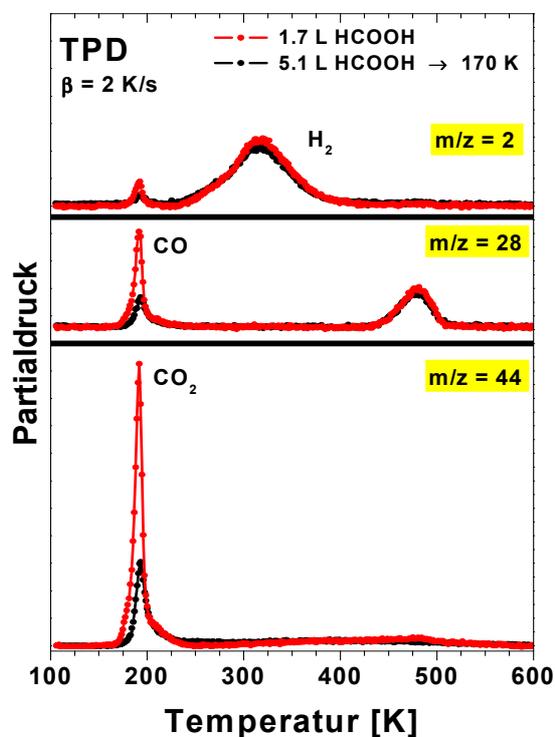


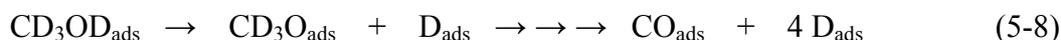
Abbildung 5.20: TPD-Spektren der Massen 44 (CO_2), 28 (CO) und 2 (H_2) der Ameisensäure-Multi- (rot) und -Monolage (schwarz) auf Pd(111) nach Adsorption bei 104 K und nach Tempren bei 170 K für 30 s. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der von Aas et al. [161] gefundenen Desorptionstemperatur von 180 K für physisorbierte Ameisensäure auf Pd(110) überein. Die kleinen Schultern der Desorptionspeaks im Bereich von 200-225 K deuten aufgrund ihrer geringen Intensität und der relativ hohen Temperatur auf intermediär in geringer Menge gebildetes Formiat als Quelle dieser Peaks hin. Dieses dissoziiert dabei in CO₂ und Wasserstoff. Zusätzlich tritt auch Zerfall in Wasserstoff und CO in ebenfalls sehr geringer Menge (0.02 ML) auf, was sich in dessen Desorptionspeak bei 480 K in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Aas et al. [161] zeigt. Der bei der Dissoziation jeweils entstehende atomare Wasserstoff desorbiert rekombinativ zwischen 230 und 400 K mit dem Maximum bei etwa 316 K.

Die Adsorption von HCOOH auf Pd(111) lässt sich folgendermaßen zusammenfassen. Ameisensäure adsorbiert bei 100 K molekular auf Pd(111) mit C 1s-Bindungsenergien von 289.61-289.84 eV (Multilage) und 288.86±0.06 eV (Mono- bzw. Bilage). Die O 1s-Spektren sind aufgrund der beiden chemisch nicht äquivalenten Sauerstoffatome schwierig zu fiten: Für die Multilage erhält man Werte von 534.05 und 532.92 eV. Die Mono- bzw. Bilagenpeaks treten bei 533.22 und 531.81 eV auf. Bei längerem Heizen (30 s) bei 170 K desorbiert der größte Teil der Multilage, wobei die zurückbleibende Adsorbatschicht vermutlich aus zwei Lagen Ameisensäure besteht, und es bildet sich CO, das bei 480 K desorbiert. Die Mono- bzw. Bilage desorbiert größtenteils bei etwa 193 K, während ein kleiner Teil zu Formiat dissoziiert. Dessen Zersetzung zu CO₂ ist bei 200-225 K zu beobachten. Der beim Zerfall zu CO bzw. CO₂ gebildete Wasserstoff desorbiert zwischen 230 und 400 K. Im Valenzbandbereich sind HCOOH-Banden für die Multilage bei ca. 15.7 eV (6a'), 12.3 eV (7a'), 11.7 eV (8a'), 10.2 eV (1a''), 8.6 eV (9a'), 6.4 eV (2a'') und 5.4 eV (10a') sichtbar. Die Peaks der Ameisensäure-Mono- bzw. -Bilage sind im Vergleich dazu erwartungsgemäß um etwa 0.2-0.9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, wobei viele Peaks nur eine geringe Intensität aufweisen. Auf das Substrat wirkt sich die Adsorption molekularer Ameisensäure im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus kaum aus. Die Oberflächenkomponente wird von 334.79 eV ausgehend nur um 0.01-0.11 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben.

5.3.4. Methanol auf Pd(111) und O/Pd(111)

Methanol (CD₃OD) adsorbiert bei tiefen Temperaturen (unter 140 K) ohne Ausbildung langreichweitig geordneter Strukturen in Multilagen auf Pd(111), wobei auch die Moleküle in der ersten, schwach chemisorbierten Lage nicht dissoziieren [164]. Beim Tempern desorbiert Methanol größtenteils molekular, nur ein sehr geringer Teil zersetzt sich nach *Reaktion (5-8)*



zunächst zu Methoxy (CD_3O) und schließlich zu CO und Wasserstoff [164]. Chemisorbierter Sauerstoff stabilisiert Methoxy und führt dadurch zur Anreicherung größerer Mengen an CD_3O [165, 166].

$\text{CD}_3\text{OD}/\text{Pd}(111)$:

Die C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen an CD_3OD nach der Adsorption bei ca. 105 K auf Pd(111) sind in *Abbildung 5.21* gezeigt.

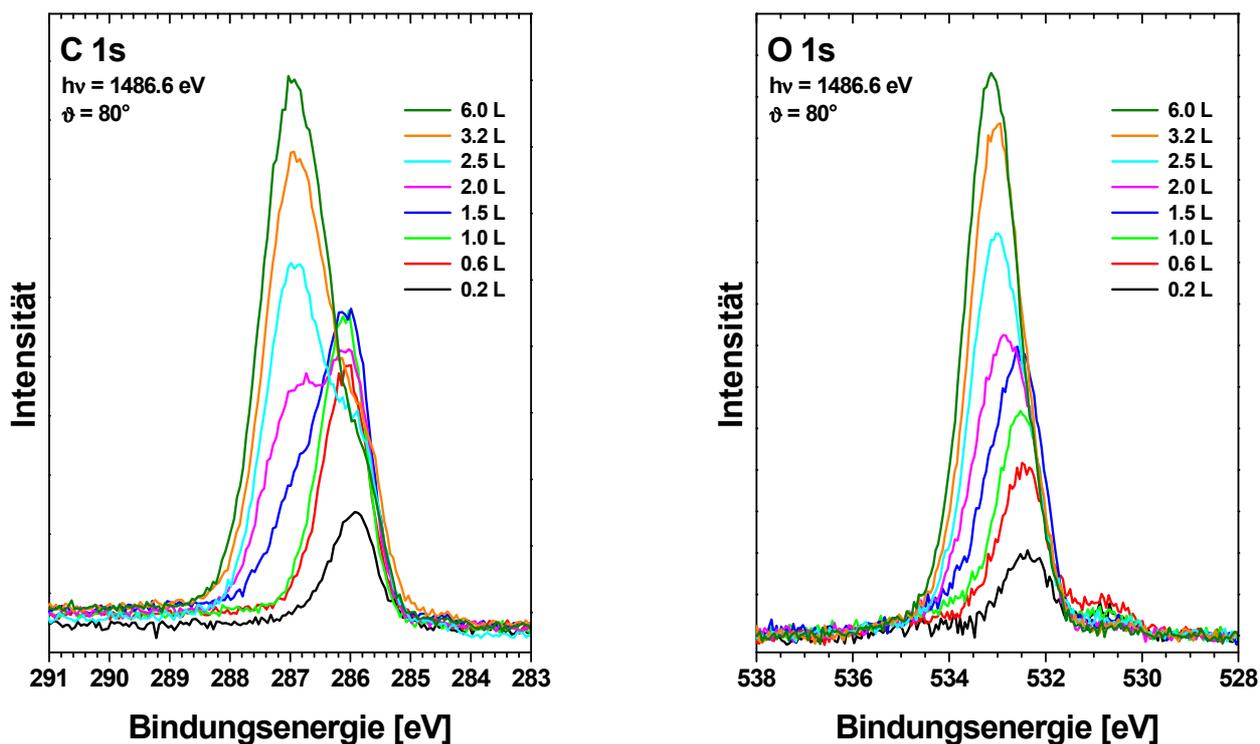


Abbildung 5.21: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen an Methanol (CD_3OD) nach der Adsorption bei ca. 105 K auf Pd(111).

Man sieht in den C 1s-Spektren bei niedriger Methanolbedeckung nur einen Peak bei ca. 285.9-286.1 eV. Mit zunehmender Menge an CD_3OD wächst ein zweiter Peak bei 286.8-286.9 eV, also höherer Bindungsenergie, heraus. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Peaks bei niedrigerer Energie wieder ab. Die O 1s-Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf. Zunächst wächst bei niedrigen Methanoldosen (Dosen bis 1.5 L) ein Peak bei 532.3-532.5 eV. Allerdings tritt dann bei höheren Bedeckungen kein deutlich sichtbarer zweiter Peak in Erscheinung. Vielmehr erfolgt eine Verschiebung des Peakmaximums zu höherer Bindungsenergie (532.9-533.1 eV). Zusätzlich ist vor allem bei niedriger Methanolbedeckung ein Peak bei 530.5-530.7 eV zu sehen, dessen Intensität sehr gering bleibt.

Die beiden Peaks in den C 1s-Spektren können der Monolage (Komponente bei niedriger Bindungsenergie) und der Multilage (Komponente bei hoher Energie) zugeordnet werden. Die detaillierte Analyse der C 1s-Spektren (s. *Abbildung 5.22 (a)*) ergibt dabei für die vollständige Monolage (nach Dosieren von 1.0 L CD₃OD) eine Bindungsenergie von 286.09 eV, während die Multilage eine Energie von 286.89 eV aufweist. Der Wert für die Monolage passt sehr gut zu den von Rebholz und Kruse [165] und Chen et al. [2] gefundenen 286.0 eV (auf gleiche Referenzniveaus bezogen), während Levis et al. [167, 168] für die Monolage 286.2 eV und für die Multilage 286.7 eV bestimmten. Allerdings wies bei ihnen der Pd 3d_{5/2}-Peak eine Bindungsenergie von 335.5 eV auf.

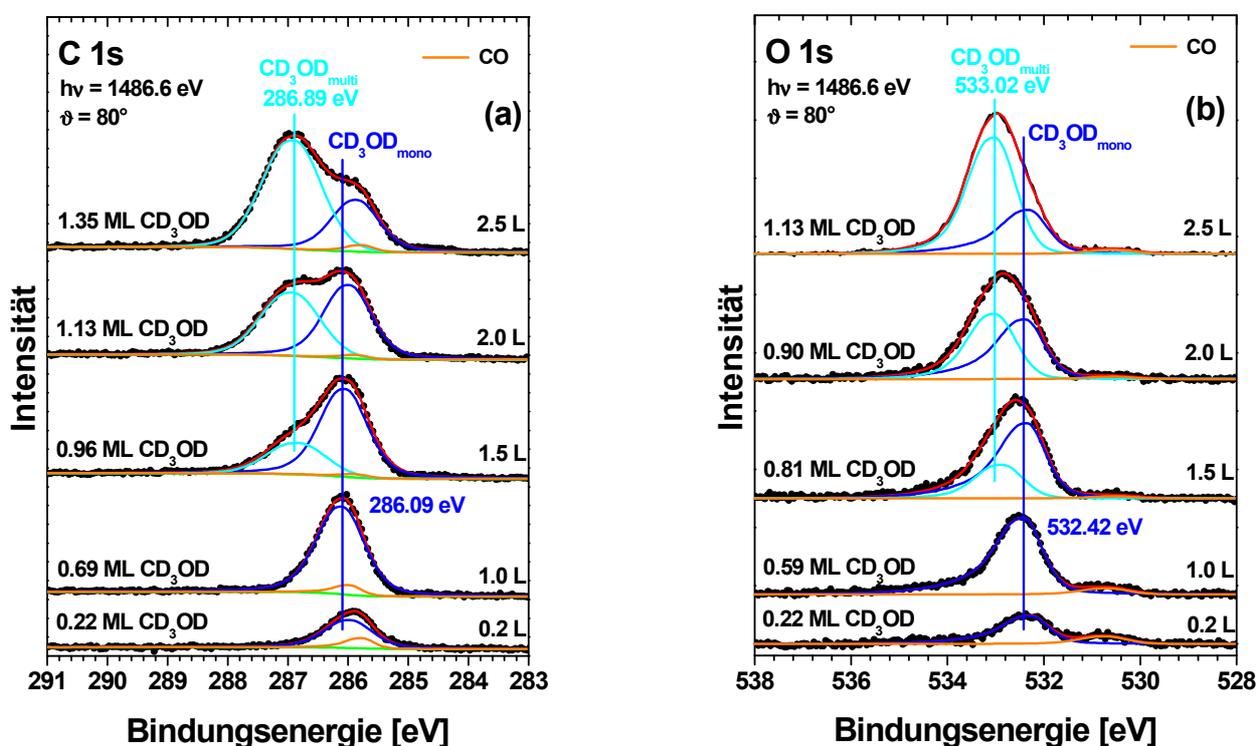


Abbildung 5.22: Gefittete C 1s- (a) und O 1s-XP-Spektren (b) unterschiedlicher Mengen an Methanol nach der Adsorption bei ca. 105 K auf Pd(111).

Die gleichzeitige Adsorption geringer Mengen an CO (0.09 ML) aus dem Restgas (Methanol dissoziiert auf Pd(111) nicht bei 105 K [164]) führt zur Bildung des Peaks bei 285.8-286.0 eV, wobei dessen Anwesenheit in der C 1s-Region nur aus den gefitteten C 1s-Spektren (s. *Abbildung 5.22 (a)*) sowie durch Vergleich mit der O 1s-Region (s. *Abbildung 5.22 (b)*) abgeleitet wird. Dort wird der Peak bei 530.5-530.7 eV koadsorbiertem CO zugeordnet. Die geschlossene Monolage Methanol (Dosis 1.0 L) weist eine Bindungsenergie von 532.42 eV auf, während die Multilage bei hoher Bedeckung eine Energie von 533.02 eV besitzt. Für die Analyse der Methanolpeaks im Bereich der O 1s-Spektren wurden dabei die Intensitätsverhältnisse von Mono- zu Multilage aus den C 1s-Spektren übernommen und konstant gehalten. Die Bestimmung der ab-

soluten Methanolbedeckung erfolgte in Ermangelung der Ausbildung einer geordneten Struktur durch Vergleich der Intensitäten mit der des C 1s-Spektrums von 0.5 ML CO auf Pd(111) (s. Kapitel 5.3.2). Der gefundene Wert von 0.69 ± 0.05 ML als Bedeckung der ersten schwach chemisorbierten Lage CD₃OD auf Pd(111) liegt zwar etwas höher als die von Chen et al. [2] aufgrund der Molekülgröße berechneten 0.58 ML, aber auch für Methanol auf Ni(100) wurde mit einer Monolagenbedeckung von 0.83 ML ein relativ hoher Wert ermittelt [169].

Im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus führt die Adsorption von CD₃OD wiederum zu keinen signifikanten Änderungen, der Pd-Oberflächenpeak wird nur um etwa 0.03 eV zu höherer Bindungsenergie im Vergleich zur sauberen Probe verschoben. Daher wird auf die Abbildung entsprechender Spektren verzichtet.

Die Bestimmung der Dosis für die Methanol-Monolage ist außer anhand der C 1s-XP-Spektren auch mittels TPD möglich, wie die Spektren nach Adsorption unterschiedlicher Mengen an CD₃OD bei etwa 105 K in *Abbildung 5.23* zeigen. Bei niedriger Methanolbedeckung ist nur ein breiter, niedriger Peak der Masse 36 zwischen ca. 170 und 220 K zu sehen, der der molekularen Desorption aus der ersten, schwach chemisorbierten Lage zuzuordnen ist. Nach Dosieren von mehr als 1.3 L CD₃OD erscheint dann ein zweiter Peak bei 140-145 K, der durch die Desorption von Methanolmolekülen aus der Multilage hervorgerufen wird.

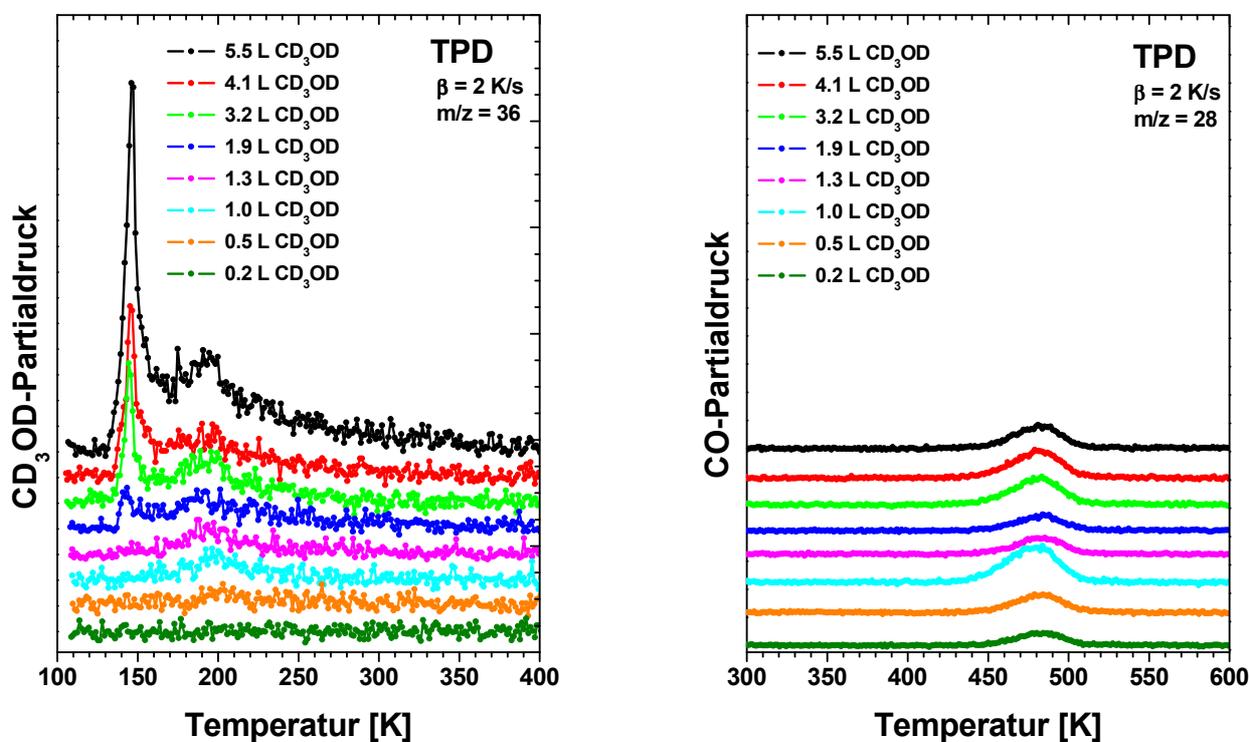


Abbildung 5.23: TPD-Spektren der Massen 36 (CD₃OD, links) und 28 (CO, rechts) nach Adsorption unterschiedlicher Mengen an Methanol auf Pd(111) bei ca. 105 K. Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Frühere Untersuchungen für physisorbierte Multilagen ergaben in sehr guter Übereinstimmung Desorptionstemperaturen von 140-150 K [2, 165, 170]. Für die Monolage wurden Desorptionstemperaturen von 175-250 K beobachtet, wobei der Peak bei hohen Temperaturen durch rekombinative Desorption von intermediär gebildetem Methoxy (CD_3O) und Wasserstoff (H) in Umkehrung von *Reaktion (5-8)* verursacht wird [2, 167, 170, 171]. Neben diesem molekularen Methanol wird nur noch die Desorption geringer Mengen an CO (durchschnittlich etwa 0.03 ML, maximal 0.08 ML) bei 480-485 K und D_2 bei etwa 330 K (Spektren nicht gezeigt) bei den erwarteten Temperaturen beobachtet [2, 170, 171], wobei CO zum Teil durch Zersetzung von Methanol entsprechend *Reaktion (5-8)* erst auf der Oberfläche gebildet wird, teilweise aber auch aus dem Restgas bei tiefen Temperaturen adsorbiert wurde (vgl. XP-Spektren in den *Abbildungen 5.21* und *5.22*).

Das erste Auftreten der Multilage in den TPD-Spektren nach Dosieren von mehr als 1.3 L Methanol (in den XP-Spektren schon nach Dosieren von wenig mehr als 1.0 L zu erwarten) ist vermutlich auf die geringere Empfindlichkeit der TPD-Spektren (schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis) oder evtl. auf Fehler bei der Methanoldosierung zurückzuführen. Die Ursache für die im Vergleich zu den Multilagen sehr große Intensität der Monolage vor allem bei hohen Bedeckungen könnte in einer relativ schlechten Pumpleistung der Apparatur für Methanol liegen, aber auch eine zunehmende Desorption von Methanol vom Probenhalter gerade bei hohen Methanoldosen ist nicht auszuschließen.

Im Gegensatz zu TPD-Spektren zeigen XP-Spektren die chemischen Veränderungen der adsorbierten Methanolmoleküle beim Heizen vor der Desorption der Teilchen. *Abbildung 5.24* zeigt die entsprechenden C 1s- (*links*) und O 1s-Regionen (*rechts*) vor und nach dem Tempern einer Monolage CD_3OD auf Pd(111) bei 200, 300 und 400 K. Schon nach Adsorption des Methanols bei 106 K ist neben CD_3OD selbst auch CO (0.06 ML, Bedeckung aus dem C 1s-Spektrum übernommen) auf der Pd(111)-Oberfläche vorhanden, wie sich anhand des Peaks bei 530.74 eV im O 1s-Spektrum eindeutig zeigt. Ursache ist wahrscheinlich dessen Adsorption aus dem Restgas während der Präparation und nicht der Zerfall von Methanol, da dieses bei etwa 100 K, wie schon erwähnt, molekular auf Pd(111) adsorbieren sollte [164]. Sollte ein geringer Teil des CD_3OD 's dennoch dissoziieren, würde sich bei der tiefen Temperatur sicherlich Methoxy bilden, das erst oberhalb 185 K weiter zu CO zerfiel [165]. Methanol selbst weist in sehr guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Messungen Bindungsenergien von 286.11 eV (C 1s) bzw. 532.41 eV (O 1s) auf. Tempern bei 200 K führt zur vollständigen Desorption des molekularen Methanols, wobei sich etwas weniger als 8 % zu Methoxy und Wasserstoff, möglicherweise an Defekten, umsetzen. Dabei tritt CD_3O mit Peaks bei Bindungsenergien von 285.30 eV (C 1s) und 532.31 eV (O 1s) in Erscheinung.

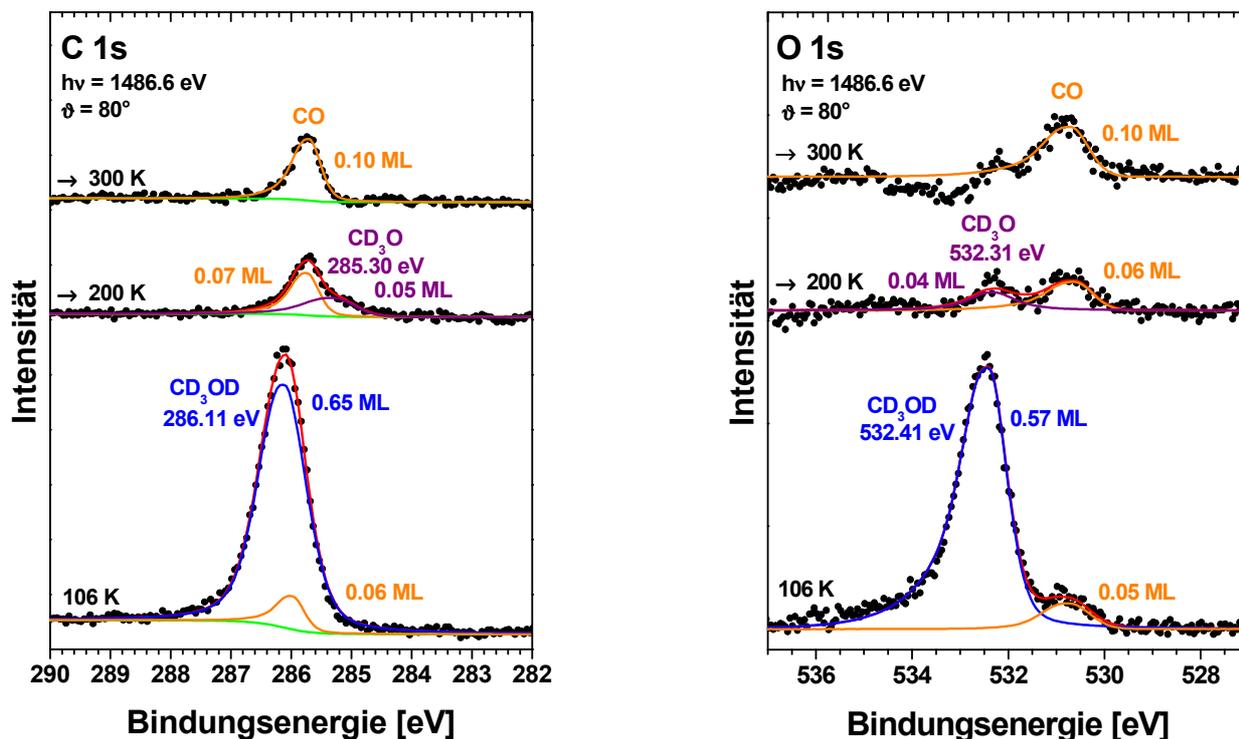


Abbildung 5.24: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) während des Temperns von einer Monolage CD₃OD auf Pd(111) nach der Adsorption bei 106 K. Die angegebenen Temperaturen wurden für 30 s gehalten.

Levis et al. [167] hingegen fanden den C 1s-Peak des Methoxys auf Pd(111) bei 285.9 eV, allerdings weist ihr Pd 3d_{5/2}-Referenzpeak, wie schon erwähnt, eine Bindungsenergie von 335.5 eV auf. Die Menge an CO nimmt beim Tempern bei 200 K nur unwesentlich zu, während seine Bindungsenergie um 0.23 eV auf 285.74 eV (C 1s) sinkt. Nach Tempern auf 300 K ist schließlich erwartungsgemäß nur noch CO mit Bindungsenergien von 285.70 eV (C 1s) bzw. 530.72 eV (O 1s) auf der Oberfläche zurückgeblieben, da sich Methoxy zwischen 185 und 250 K teilweise (25 %) zu CO und Wasserstoff zersetzt, während die restlichen 75 % in Umkehrung von *Reaktion (5-8)* mit Wasserstoff rekombinativ als Methanol desorbieren [165]. Die Zunahme der CO-Menge bei 300 K um 0.03 auf 0.10 ML kann einerseits auf jene Zersetzung des CD₃O's zurückgeführt werden, andererseits ist auch eine teilweise Adsorption von CO aus dem Restgas während der Messung nicht vollständig auszuschließen. *Tabelle 5.1* fasst die wichtigsten Ergebnisse beim Tempren einer Monolage Methanol auf Pd(111) noch einmal zusammen.

Tabelle 5.1: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD_3OD , CD_3O und CO beim Tempern einer Monolage Methanol auf Pd(111).

Temperatur	Region	CD_3OD	CD_3O	CO
		Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung
106 K	C 1s	286.11 eV / 0.65 ML	-	285.97 eV / 0.06 ML
	O 1s	532.41 eV / 0.65 ML	-	530.74 eV / 0.06 ML
200 K	C 1s	-	285.30 eV / 0.05 ML	285.74 eV / 0.07 ML
	O 1s	-	532.31 eV / 0.05 ML	530.63 eV / 0.07 ML
300 K	C 1s	-	-	285.70 eV / 0.10 ML
	O 1s	-	-	530.72 eV / 0.10 ML

Im Bereich der Valenzniveaus zeigt molekular chemisorbiertes Methanol auf polykristallinem Pd fünf ausgeprägte Banden bei 15.9, 11.0, 8.8, 6.2 und 4.9 eV [172]. Durch die Adsorption von Multilagen erfolgt generell eine Verschiebung um etwa 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien, einzig das Niveau mit der niedrigsten Energie bei 4.9 eV schiebt um 0.3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie [172].

Abbildung 5.25 zeigt He II-UP-Spektren verschiedener Methanolschichten (Mono- und Multilage) auf Pd(111) vor und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Die Multilage CD_3OD weist dabei fünf deutlich sichtbare Banden bei 17.2 eV ($4a'$), 12.1 eV ($5a'$), 9.8 eV ($6a'$), 7.3 eV ($7a'$) und 5.5 eV ($2a''$) auf. Die Zuordnung der Peaks zu den Niveaus erfolgt analog zu den Molekülorbitalen nach Jorgensen und Salem [162] sowie zum Gasphasenspektrum von Kimura et al. [163], dessen Peaks gegenüber denen der Multilage um 5.4 eV verschoben sind. Von dieser Verschiebung ausgehend müsste das im Spektrum nicht lokalisierbare $1a''$ -Niveau einen Peak bei einer Bindungsenergie von 10.3 eV aufweisen. Im Fall der Monolage CD_3OD schieben die Banden, wie für chemisorbierte Moleküle zu erwarten, um 0.5-0.9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien, wobei nun das $4a'$ -Niveau im Gegensatz zur Multilage nicht mehr eindeutig zu lokalisieren ist. Die restlichen Peaks liegen bei 11.5 eV ($5a'$), 9.6 eV ($1a''$), 9.0 eV ($6a'$), 6.4 eV ($7a'$) und 5.0 eV ($2a''$), also teilweise sehr ähnlichen Werten wie sie von Lüth et al. [172] für Methanol auf polykristallinem Pd gefunden wurden, wobei auch der Peak bei 9.0 eV ($6a'$) kaum sicht- und somit nur ungenau lokalisierbar ist. Tempern der Monolage bei 200 K führt zu einer deutlichen Änderung des Spektrums. Die Banden des Methanols verschwinden, während neue Peaks auftauchen, die sich allerdings bzgl. ihrer energetischen Lage teilweise kaum von den Banden des Methanols unterscheiden bzw. aufgrund geringer Intensität nur sehr ungenau zu lokalisieren sind. Dennoch erscheint es plausibel, Peaks bei etwa 15.7 eV ($4a_1$), 9.4 eV ($5a_1+1e$) und 5.4 eV ($2e$) der Emission von Elektronen aus Niveaus des Methoxys (Orbitalbezeichnung analog Witko et al. [173]) zuzuschreiben, da Egawa et al. [158] CD_3O -

Banden im System Methanol auf Na/Pd(100) bei 16.2, 9.3 und 5 eV, also sehr ähnlichen Werten, fanden. Zusätzlich sind Banden bei 11.0 und 8.2 eV zu beobachten, die auf CO als Quelle zurückgeführt werden können.

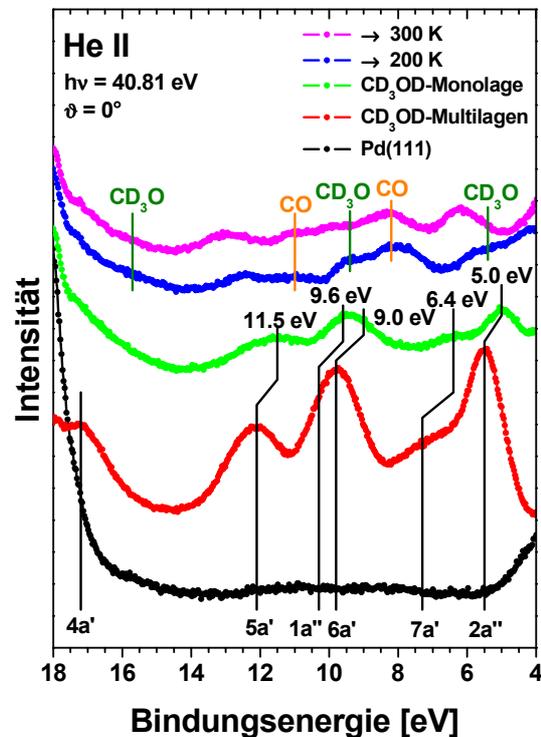


Abbildung 5.25: He II-UP-Spektren von sauberem Pd(111) sowie Multi- und Monolagen Methanol nach Adsorption bei 107 K auf Pd(111) und nach Tempern der Monolage bei 200 bzw. 300 K für 30 s.

Nach Tempern bei 300 K verschwinden die Banden des Methoxys erwartungsgemäß, da dieses oberhalb 250 K nicht stabil ist [165]. Übrig bleiben die CO-Banden. Im Bereich von 12.4-13.1 eV sowie von 5.8-6.2 eV treten sowohl bei 200 als auch 300 K weitere Peaks auf, die aufgrund des Vergleichs mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Referenzmessungen am ehesten Wasser zugeordnet werden könnten. Dieses weist drei Peaks bei 11.6-12.2 eV, 7.4-8.0 eV und 5.9-6.3 eV auf (vgl. *Abbildung 5.13 (a)*). Allerdings desorbiert H₂O auf Pd(111) schon unterhalb 180 K, so dass der Ursprung der beiden beobachteten Banden nicht auf bei Reaktionen auf der Oberfläche gebildetes, sondern höchstens auf aus dem Restgas adsorbiertes Wasser während der Messung zurückgeführt werden müsste.

Die Bildung nur sehr geringer Mengen an Methoxy aus Methanol auf Pd(111) beim Tempern bei 200 K führt, wie erwähnt, zur Ausbildung nur sehr intensitätsarmer CD₃O-Peaks. Bei Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff wird die Bildung von Methoxy begünstigt, so dass die Bildung größerer Mengen desselben zu erwarten ist [164, 167, 174]. Daher wird im Folgen-

den die Adsorption und speziell das Verhalten beim Tempern von Methanol auf der sauerstoffvorbereiteten Pd(111)-Oberfläche untersucht.

CD₃OD/O/Pd(111):

Die Adsorption des Sauerstoffs (Dosierung von O₂) erfolgte bei 300 K. Bei dieser Temperatur bildet sich eine p(2x2)O-Überstruktur mit einer Bedeckung von 0.25 ML aus, wobei der Sauerstoff bei der Adsorption dissoziiert [144]. Die Nachadsorption von O₂ aus dem Restgas beim Abkühlen des Pd(111)-Kristalls führte allerdings auch zur Anwesenheit molekularen Sauerstoffs (Bedeckung ebenfalls ungefähr 0.25 ML) auf der Probe (vgl. Kapitel 5.3.2). Die C 1s- und O 1s-XP-Spektren einer nominellen Monolage Methanol, bei 104 K auf der sauerstoffvorbereiteten Pd(111)-Oberfläche adsorbiert, sind in *Abbildung 5.26* vor und nach dem Tempern auf 200 und 300 K gezeigt.

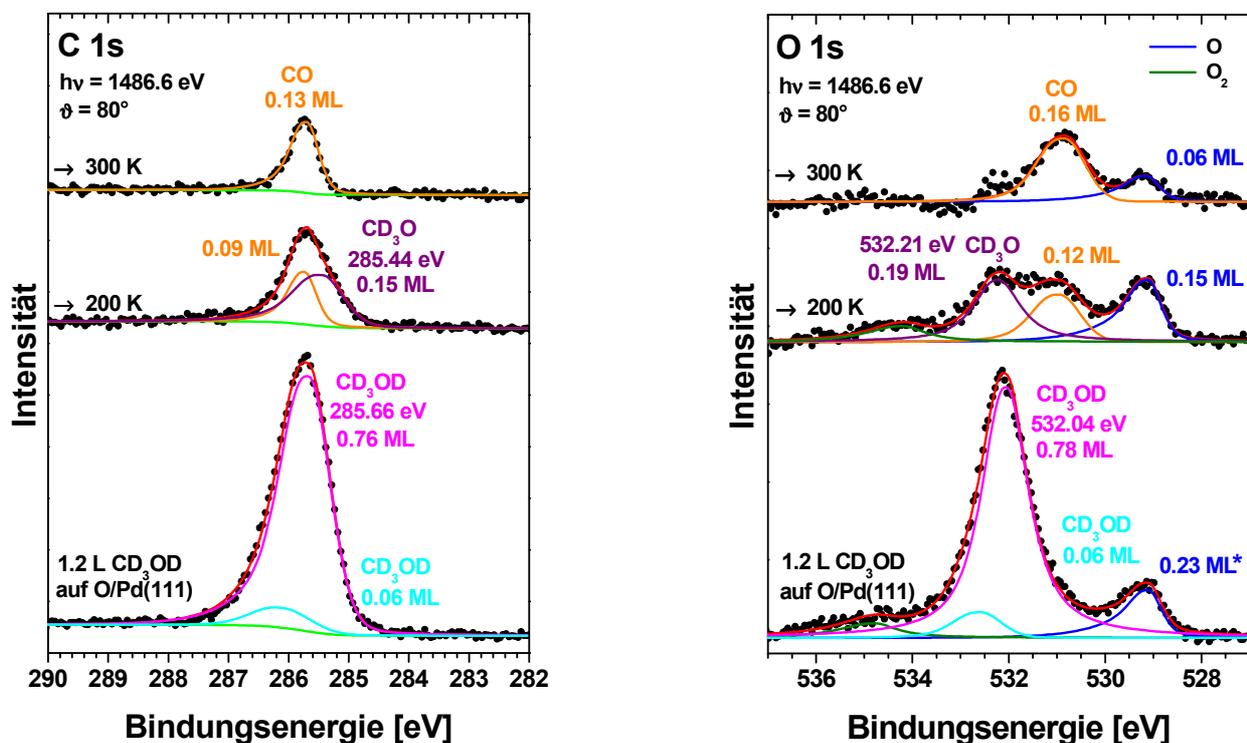
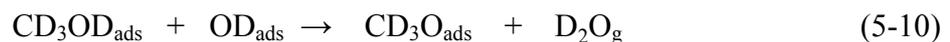
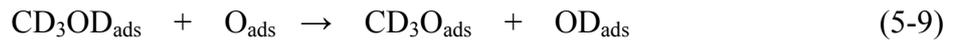


Abbildung 5.26: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) während des Temprens von etwa einer Monolage CD₃OD auf O/Pd(111) nach der Adsorption bei 104 K. Die angegebenen Temperaturen wurden für 30 s gehalten. * Bedeckung mit atomarem Sauerstoff vor der Methanoldosierung.

Nach der Adsorption bei 104 K treten sowohl in den C 1s- als auch in den O 1s-Spektren jeweils zwei Peaks (neben denen des atomaren und molekularen Sauerstoffs) bei 286.10 und 285.66 eV (C 1s) bzw. bei 532.59 und 532.04 eV (O 1s) auf. Die Komponente bei 285.66 und 532.04 eV ist mit großer Wahrscheinlichkeit schwach chemisorbiertem Methanol zuzuordnen, wengleich

ihre Bindungsenergien verglichen mit der auf der sauberen Pd(111)-Oberfläche um etwa 0.4 eV niedriger liegen. Ursache dieser Verschiebung ist möglicherweise die Koadsorption mit atomarem Sauerstoff, verbunden mit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen [164]. Die Bildung größerer Mengen an Methoxy hingegen ist nicht völlig auszuschließen, erscheint aber eher unwahrscheinlich, da sich dieses erst bei 170-200 K entsprechend den *Reaktionen (5-9) und (5-10)*



auf O/Pd(111) bilden sollte [164]. Die Peaks bei höheren Bindungsenergien weisen nur eine geringe Intensität auf und werden physisorbiertem Methanol in der 2. Lage oder Methanol ohne Bindung zu adsorbiertem Sauerstoff zugeschrieben. Tempern bei 200 K führt überwiegend zur molekularen Desorption des Methanols, ein Teil (ca. 20 %) dissoziiert aber auch zu CD_3O . Die Menge des gebildeten Methoxys von 0.15 ML ist dabei etwa doppelt so groß wie die Abnahme um 0.08 ML des atomar adsorbierten Sauerstoffs, verglichen mit der ursprünglichen Bedeckung vor der Zugabe des Methanols (oberstes Spektrum in *Abbildung 5.10 (b)*). Wie erwartet werden also pro Sauerstoffatom etwa zwei Methoxy-Moleküle gebildet. Dies zeigt, dass die ebenfalls auf der Oberfläche vorhandenen 0.09 ML CO aus dem Restgas adsorbiert und nicht durch weiteren Zerfall des Methoxys in CO und Wasserstoff entsprechend *Reaktion (5-8)* gebildet wurden. Auf der reinen Pd(111)-Oberfläche dissoziieren hingegen, wie schon erwähnt, nicht ganz 8 % der chemisorbierten CD_3OD -Moleküle (entspricht einer Bedeckung mit Methoxy von 0.05 ML) beim Tempern bei 200 K, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen [164]. Die Bindungsenergien der Peaks liegen in Anwesenheit von Sauerstoff bei 285.44 und 532.21 eV (CD_3O) bzw. 285.73 und 530.95 eV (CO). Nach dem Tempern bei 300 K ist nur noch CO auf der Oberfläche vorhanden. Die Zunahme der CO-Menge um 0.04 ML ist dabei deutlich geringer als man aufgrund der Abnahme der Methoxybedeckung um 0.15 ML erwarten würde, da ja CD_3O zu CO und Wasserstoff zerfällt (vgl. *Reaktion (5-8)*). Ursache dieser unerwartet kleinen Zunahme dürfte einerseits die Oxidation des gebildeten CO's mit dem vorhandenen Sauerstoff zu CO_2 schon unterhalb 300 K [148, 164] entsprechend *Reaktion (5-11)*



sein, das nach seiner Bildung sofort desorbiert. Die Menge an atomarem Sauerstoff nimmt zwar scheinbar nur um 0.09 ML ab, doch könnten die fehlenden 0.02 ML durch Dissoziation zumindest eines Teils des molekular vorhandenen Sauerstoffs (0.03 ML O_2 bei 200 K) nach *Reaktion (5-1)* wieder nachgeliefert worden sein, denn bei 300 K ist kein molekularer Sauerstoff mehr auf der Oberfläche vorhanden. Zusätzlich könnte aber auch ein Teil des CD_3O 's mit auf der Oberfläche vorhandenem Wasserstoff in Umkehrung des ersten Schritts von *Reaktion (5-8)* rekombi-

nativ als Methanol zwischen 200 und 300 K desorbieren [174] und auf diese Weise die CO-Bilanz ausgleichen.

Bei der Reaktion von Methanol mit Sauerstoff müsste sich neben Methoxy auch Wasser bilden (vgl. *Reaktion (5-10)*). Letzteres ist in den hier vorgestellten O 1s-Spektren allerdings nicht zu finden, da es schon bei Temperaturen unter 200 K desorbiert (vgl. *Abbildung 5.13 (b)*). Die wichtigsten Ergebnisse beim Tempern einer Monolage Methanol auf O/Pd(111) sind in *Tabelle 5.2* noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD_3OD , CD_3O , CO und O beim Tempern einer Monolage Methanol auf O/Pd(111). O_2 wurde bei 300 K, Methanol bei 104 K adsorbiert. * Dämpfung des Signals durch Methanol.

Temperatur	Region	CD ₃ OD (chem.)	CD ₃ O	CO	O (atomar)
		Bindungsenergie Bedeckung	Bindungsenergie Bedeckung	Bindungsenergie Bedeckung	Bindungsenergie Bedeckung
300 K	O 1s	-	-	-	529.11 eV 0.23 ML
104 K	C 1s	285.66 eV 0.76 ML	-	-	-
	O 1s	532.04 eV 0.76 ML	-	-	529.10 eV 0.11 ML*
200 K	C 1s	-	285.44 eV 0.15 ML	285.73 eV 0.09 ML	-
	O 1s	-	532.21 eV 0.15 ML	530.95 eV 0.09 ML	529.11 eV 0.15 ML
300 K	C 1s	-	-	285.69 eV 0.13 ML	-
	O 1s	-	-	530.85 eV 0.13 ML	529.15 eV 0.06 ML

Weitere Experimente mit unterschiedlichen Mengen an Methanol (von 0.36 ML bis 1.28 ML) auf O/Pd(111) ergaben beim Tempern bei 200 und 300 K sehr ähnliche Ergebnisse, so dass auf ihre ausführliche Darstellung und Beschreibung hier verzichtet wird. Die maximal erreichte CD₃O-Menge überschritt niemals 0.15 ML.

Alternativ zur Methanoladsorption bei ca. 100 K und anschließendem Tempern bei 200 K wurde auch die Adsorption bei 200 K auf der sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche untersucht. *Abbildung 5.27* zeigt die entsprechenden C 1s- und O 1s-XP-Spektren einschließlich der nach Tempern bei 300 K aufgenommenen.

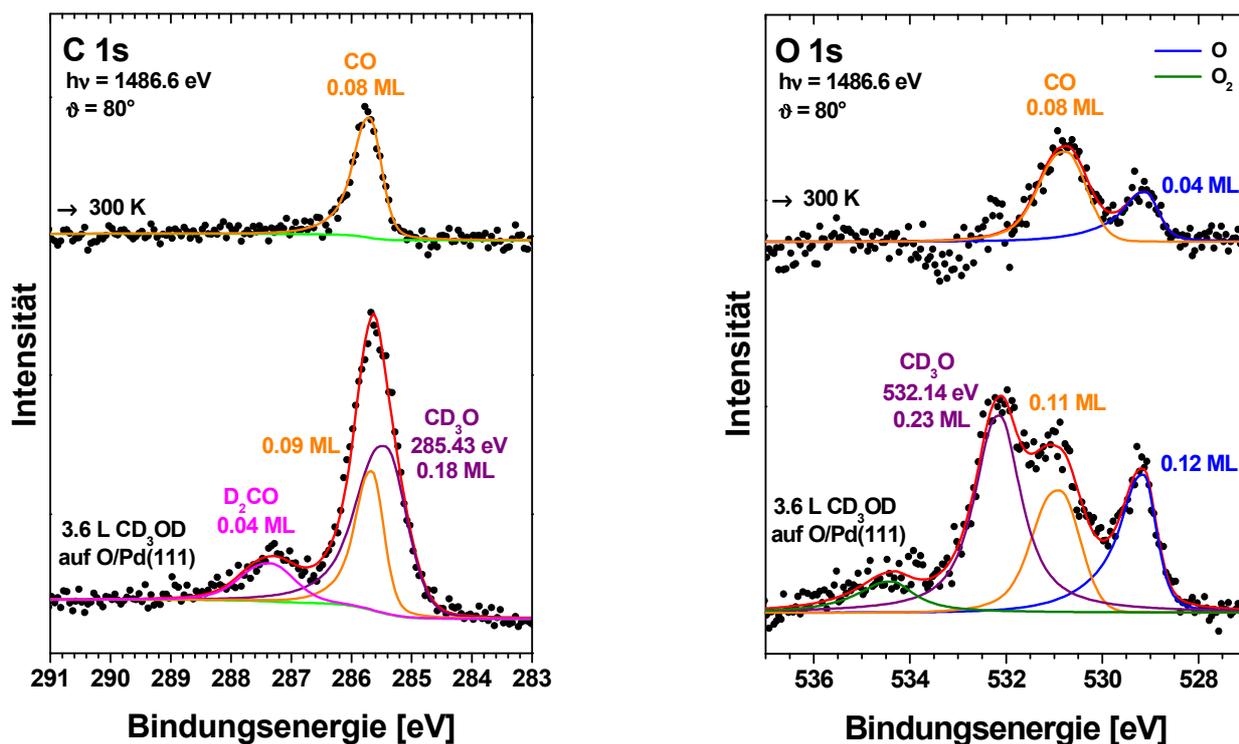


Abbildung 5.27: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) nach der Adsorption von CD_3OD auf O/Pd(111) bei 200 K sowie nach Tempern bei 300 K für 30 s.

Nach der Adsorption des Methanols bei 200 K sind im C 1s-Spektrum drei Peaks bei 285.43, 285.65 und 287.34 eV zu finden. Dabei sind die beiden Komponenten bei niedrigen Bindungsenergien entsprechend den bisherigen Ergebnissen Methoxy und CO zuzuordnen. Im O 1s-Spektrum liegen die entsprechenden Peaks bei 532.14 und 530.89 eV. Die Bedeckung mit CD_3O erreicht in diesem Fall einen Wert von 0.18 ML, ist also etwas höher als bei der vorherigen Präparation, dennoch handelt es sich aber höchstwahrscheinlich noch nicht um die Sättigungsbedeckung. Bei der Komponente bei 287.34 eV (im O 1s-Spektrum aufgrund der geringen Intensität und dem Überlapp mit den Peaks der anderen Komponenten ohne zusätzliche Annahmen nicht zu isolieren) könnte es sich entsprechend ihrer Bindungsenergie sowohl um Formaldehyd (Bindungsenergie von D_2CO auf Pd(100) beträgt 287.3 eV [158]) als auch um einen „shake up“-Satelliten des CO (Peak bei 287.25 eV, vgl. Kapitel 5.3.2) handeln. Die Bildung von Formaldehyd als Zwischenprodukt beim Zerfall des Methanols nach *Reaktion (5-12)*



wurde schon von Davis und Barteau [174] bei Temperaturen unter 240 K beobachtet. Der „shake up“-Satellit des CO hingegen trat bei einer um 0.74 eV höheren Bindungsenergie als der Hauptpeak auf. Im Falle des Systems $\text{CD}_3\text{OD}/\text{O}/\text{Pd}(111)$ beträgt der Bindungsenergieunterschied zum CO-Peak allerdings 1.69 eV, so dass der Peak bei 287.34 eV wahrscheinlich auf die Bildung

von Formaldehyd zurückzuführen ist. Nach Tempern bei 300 K ist dann wiederum nur noch CO auf der Oberfläche vorhanden: Formaldehyd und Methoxy sind entweder desorbiert oder haben sich zu CO und Wasserstoff zersetzt, wobei im Falle des CD_3O 's auch wieder rekombinative Desorption (mit Wasserstoff) als Methanol aufgetreten sein muss. Andernfalls müsste die CO-Bedeckung deutlich größer sein, nämlich 0.15 ML (Summe aus CO- und CD_3O -Bedeckung bei 200 K (0.27 ML) abzüglich der Menge möglicherweise mit Sauerstoff oxidierten CO's (0.08 ML O + 0.02 ML O_2)).

Die Änderungen im Bereich der Valenzniveaus beim Tempern von CD_3OD auf O/Pd(111) sind in *Abbildung 5.28* dargestellt.

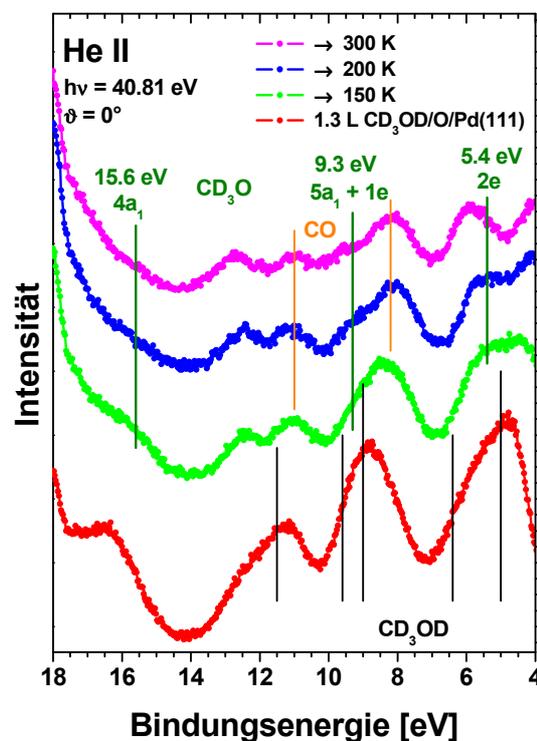


Abbildung 5.28: He II-UP-Spektren von etwa einer Monolage CD_3OD auf O/Pd(111), adsorbiert bei 103 K, vor und nach Tempern bei 150, 200 und 300 K für 30 s. Die schwarzen Linien markieren die Position der Molekülorbitale der Monolage CD_3OD auf der reinen Pd(111)-Oberfläche.

Nach Adsorption bei 103 K treten dieselben Banden molekular adsorbierten Methanols auf wie auf der sauberen Pd(111)-Oberfläche, sie sind lediglich aufgrund der Koadsorption mit Sauerstoff und daraus resultierender Wasserstoffbrückenbindungen um 0.2-0.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Tempern auf 200 K führt zum Auftreten neuer Peaks bei ca. 15.6 eV ($4a_1$), 9.3 eV ($5a_1 + 1e$) und 5.4 eV ($2e$), die wiederum der Emission von Elektronen aus Orbitalen des Methoxys (Orbitalbezeichnung analog Witko et al. [173]) zuzuschreiben sind. Die CO-Banden sind bei 11.0 und 8.2 eV zu beobachten. Das UP-Spektrum nach Tempern bei 150 K

zeigt sowohl Peaks, die charakteristisch für Methanol sind, als auch solche, die typisch für Methoxy sind, so dass in diesem Temperaturbereich beide Spezies gleichzeitig auf der Oberfläche vorhanden sein müssen. Nach Tempern bei 300 K verschwinden die Banden des Methoxys erwartungsgemäß, da dieses, wie schon erwähnt, oberhalb 250 K nicht stabil ist [165], so dass die CO-Banden übrig bleiben. Zwischen 150 und 300 K sind zusätzliche Peaks im Bereich von 12.4-12.8 eV sowie zwischen 5.7 und 6.0 eV sichtbar, die aufgrund des Vergleichs mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Referenzmessungen wiederum am ehesten Wasser zugeordnet werden könnten. Allerdings desorbiert dieses auf O/Pd(111) schon unterhalb 200 K, so dass der Ursprung der beiden Banden nur bis 150 K auf Wasser zurückgeführt werden kann, das bei der Methanoloxidation auf der Oberfläche gebildet wurde. Nach Tempern bei 200 und 300 K kann es sich nur um Wasser handeln, das während der Messung aus dem Restgas adsorbiert wurde.

Zusammenfassend bleibt für das System Methanol auf Pd(111) bzw. O/Pd(111) folgendes festzuhalten. Bei Temperaturen um etwa 100 K adsorbiert CD_3OD auf der sauberen Pd(111)-Oberfläche molekular mit Bindungsenergien von etwa 285.83-286.11 eV (C 1s) und 532.25-532.42 eV (O 1s) für die erste Lage und 286.81-286.94 eV (C 1s) und 532.86-533.11 eV (O 1s) für Multilagen, wobei sich die Energien mit der Bedeckung ändern. Beim Tempern desorbieren die Multilagen bei 140-145 K, während der größte Teil des chemisorbierten Methanols der ersten Lage zwischen 170 und 220 K molekular desorbiert. Im Bereich der Valenzniveaus weist die Monolage CD_3OD fünf Banden bei 11.5 eV ($5a'$), 9.6 eV ($1a''$), 9.0 eV ($7a'$), 6.4 eV ($7a'$) und 5.0 eV ($2a''$) auf, wobei der Peak bei 9.0 eV nur sehr geringe Intensität aufweist. Im Falle der Multilage schieben die Banden, wie für physisorbierte Moleküle zu erwarten, um 0.5-0.9 eV zu höheren Bindungsenergien, wobei nun zusätzlich das $4a'$ -Niveau bei 17.2 eV eindeutig zu lokalisieren ist.

Auf der mit Sauerstoff vorbedeckten Oberfläche adsorbiert Methanol bei 100 K ebenfalls überwiegend molekular. Allerdings verschieben sich die C 1s- und O 1s-Bindungsenergien vermutlich aufgrund gebildeter Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanolmolekülen und Sauerstoffatomen um etwa 0.2-0.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien: 285.66-285.72 eV (C 1s) und 532.04-532.16 eV (O 1s). Die Peaks im Bereich der Valenzniveaus schieben bei Koadsorption mit Sauerstoff ebenfalls zu niedrigeren Bindungsenergien, um 0.2-0.8 eV.

Die Dissoziation zu Methoxy bzw. CO und Wasserstoff erfolgt auf der sauberen Pd(111)-Oberfläche bei nicht ganz 8 % der Methanolmoleküle (möglicherweise nur an Defekten). Bei Vorbelegung der Oberfläche mit atomarem Sauerstoff nimmt die Menge an dissoziiertem Methanol nach Adsorption bei etwa 100 K und anschließendem Heizen bis 200 K deutlich zu (bis zu 20 %). Dabei tritt CD_3O mit Peaks bei Bindungsenergien von 285.30-285.46 eV (C 1s) und 532.14-532.31 eV (O 1s) in Erscheinung. Die Valenzniveaus des Methoxys finden sich bei 15.6 eV ($4a_1$), 9.3 eV ($5a_1 + 1e$) und 5.4 eV ($2e$). Nach Tempern bei 300 K ist die Zersetzung zu CO und

Wasserstoff bzw. Wasser (bei Anwesenheit von Sauerstoff) abgeschlossen, wobei ein Teil des Methoxys mit Wasserstoff auch rekombinativ als Methanol desorbiert.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO), Wasser (D₂O), Trioxan ((H₂CO)₃), Ameisensäure (HCOOH) und Methanol (CD₃OD) auf der sauberen und sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche sowie das chemische Verhalten dieser Adsorbate bei erhöhten Temperaturen untersucht.

CO adsorbiert bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K) bis zu einer Bedeckung von 0.75 ML auf Pd(111), während die Sättigungsbdeckung bei 300 K 0.50 ML beträgt. Die molekulare Desorption erfolgt je nach Bedeckung im Bereich von 250 bis 500 K mit dem Maximum bei etwa 455-465 K. Sauerstoff (O₂) hingegen adsorbiert bei Temperaturen oberhalb 200 K dissoziativ. Bei tieferen Temperaturen tritt auch molekularer Sauerstoff in Erscheinung. Sowohl die Adsorption von CO als auch die von Sauerstoff sind durch deutliche Verschiebungen der Pd-Oberflächenkomponenten des Pd 3d_{5/2}-Niveaus um 0.5-1.1 eV zu höheren Bindungsenergien gekennzeichnet.

Wasser (D₂O) wird bei 100 K molekular auf Pd(111) adsorbiert und desorbiert bei 162 K (Multilage) bzw. 172 K (Monolage). Mit Sauerstoff bildet sich möglicherweise beim Heizen intermediär OD, das bei 180 K wieder rekombinativ desorbiert. Nicht ausgeschlossen werden kann allerdings, dass nur starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Sauerstoff ausgebildet werden, also kein vollständiger Bruch der OD-Bindung erfolgt.

Trioxan adsorbiert bei etwa 100 K ebenfalls molekular auf der Pd(111)-Oberfläche. Beim Heizen desorbieren die Multilagen bei 173 K in molekularer Form, während bei höherer Temperatur (185-400 K) die verbliebenen Moleküle der Monolage zum Teil zu Formaldehyd und Wasserstoff dissoziieren. Zusätzlich erfolgt teilweise eine weitergehende Dissoziation zu CO und Wasserstoff.

Ameisensäure wird bei ca. 100 K molekular auf Pd(111) adsorbiert. Die Multilagen desorbieren ab etwa 170 K (Maximum bei 191 K), die Monolage und die erste physisorbierte Lage bei 193 K. Ein kleiner Teil der Monolage setzt sich dabei zu Formiat um, das zwischen 200 und 225 K dissoziativ als CO₂ desorbiert, während die Desorption des frei gewordenen Wasserstoffs im Bereich von 230-400 K zu beobachten ist.

Methanol adsorbiert bei Temperaturen um 100 K molekular auf Pd(111) und vermutlich zum großen Teil auch auf O/Pd(111). Beim Tempern bis 200 K desorbiert ein Großteil des Methanols molekular, während knapp 8 % zu Methoxy (CD₃O) und Wasserstoff (D) bzw. in Anwesenheit von Sauerstoff 20 % zu CD₃O und Wasser (D₂O) dissoziieren. Als Reaktionsprodukt

war Wasser allerdings in den XP-Spektren nur indirekt über die Abnahme der Sauerstoffmenge nachzuweisen. Größere Mengen an Methoxy können durch Adsorption von Methanol bei 200 K auf der mit Sauerstoff bedeckten Pd(111)-Oberfläche erzeugt werden. Dabei ist in Anwesenheit von Sauerstoff auch die Bildung von Formaldehyd als weiteres Zwischenprodukt bei der Methanoloxidation zu beobachten. Nach Tempern auf 300 K sind schließlich nur noch CO und Wasserstoff auf der Oberfläche vorhanden. CH_x ($x = 1-3$) als Folge des Bruchs der CO-Bindung im Methanol ist hingegen nicht zu finden.

Die Unterscheidung der einzelnen Spezies bei der Dissoziation des Methanols ist dabei relativ schwierig, da die Bindungsenergien einzelner Niveaus zum Beispiel von CD_3OD , CD_3O und CO oft nahezu identisch sind. Kombinierte Untersuchungen der C 1s- und O 1s-Rumpf- und der Valenzniveaus ermöglichen aber die Identifizierung der auf der Pd(111)-Oberfläche vorhandenen Spezies, wie anhand der *Abbildungen 5.29* und *5.30* (Ursache der teilweise unterschiedlichen Bedeckungen ist die Bestimmung über die C 1s- bzw. O 1s-Intensitäten) noch einmal zu sehen ist. Dabei erhält man die O 1s-Niveaus mit ihren Bindungsenergien nur anhand von Differenzspektren mit der sauberen Pd(111)-Oberfläche, um den dominierenden Einfluss des Pd $3p_{3/2}$ -Niveaus zu eliminieren. Korrekturterme für die Intensitäten und Bindungsenergien der Pd $3p_{3/2}$ -Peaks nach erfolgter Adsorption der zu untersuchenden Spezies liefert das Pd $3p_{1/2}$ -Niveau, das nicht mit den O 1s-Niveaus überlappt. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu ermöglichen, wurden vorhandene Koadsorbate, wenn nötig, aus den Spektren in *Abbildung 5.29* entfernt (durch Subtraktion ihrer Peaks) und diese anschließend auf gleiche Peakhöhen skaliert.

Eine Übersicht über die Bindungsenergien im Bereich der C 1s- und O 1s-Region der in diesem Kapitel untersuchten verschiedenen Spezies auf der sauberen und der sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche ist in *Tabelle 5.3* zusammengestellt, wobei sich die Schwankungen der Energie als Folge unterschiedlicher Bedeckungen und Koadsorbate ergeben.

Die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter der XP-Spektren sind in *Tabelle 5.4* zusammengestellt.

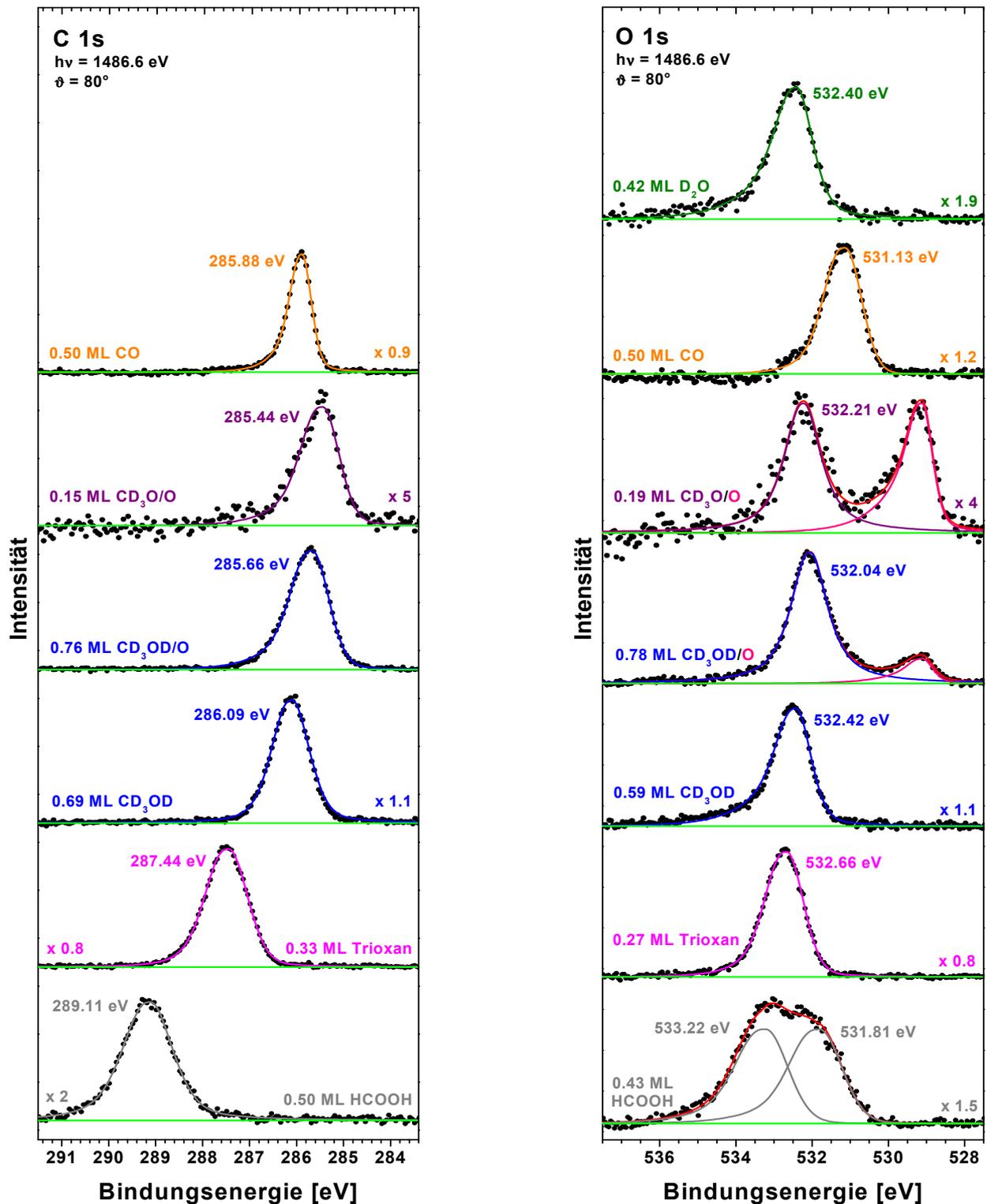


Abbildung 5.29: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) von D₂O, CO, Methoxy, Methanol, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) bzw. O/Pd(111). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden evtl. vorhandene Koadsorbate aus den Spektren entfernt (durch Subtraktion ihrer Peaks) und diese anschließend auf etwa gleiche Peakhöhen skaliert. Unterschiedliche Bedeckungen aufgrund der Bestimmung über die C 1s- bzw. O 1s-Intensitäten.

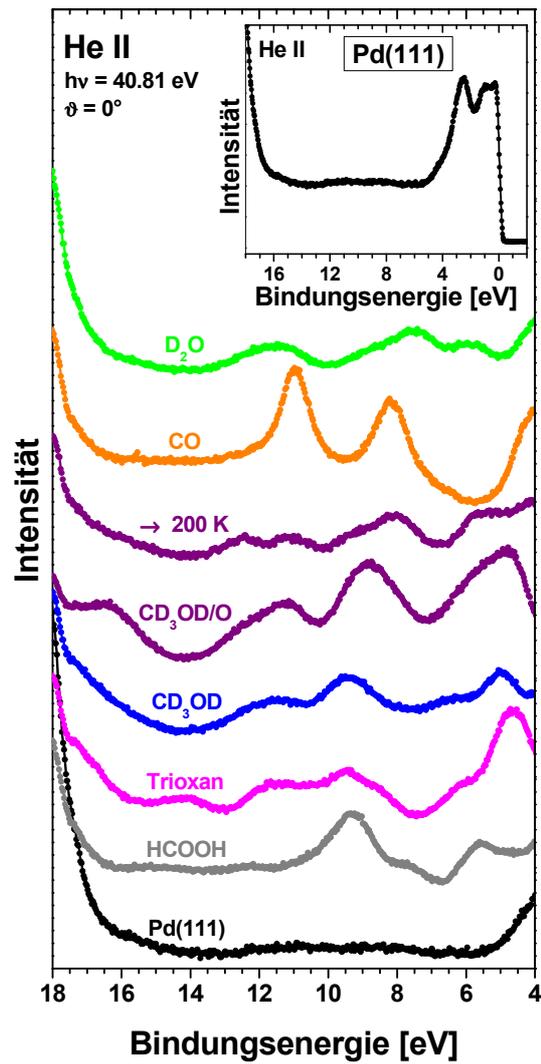


Abbildung 5.30: He II-UP-Spektren der sauberen Pd(111)-Oberfläche sowie von Wasser, CO, Methoxy (nach Heizen der Methanol-Sauerstoffschicht auf 200 K), Methanol, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) bzw. O/Pd(111).

Tabelle 5.3: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien von atomarem Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan, Formaldehyd, Ameisensäure und CO auf Pd(111) bzw. O/Pd(111). * Bedeckung bis maximal eine Monolage. ** CO auf Brücken- und/oder 3-fach-Loch- und/oder on-top-Plätzen.

Spezies	Bindungsenergie	
	C 1s	O 1s
O (atomar)	-	529.02-529.21 eV
D ₂ O	-	532.00-532.40 eV
OD	-	531.56 eV
CD ₃ OD / Pd(111) *	285.83-286.11 eV	532.25-532.42 eV
CD ₃ OD / O / Pd(111)	285.58-285.72 eV	532.04-532.16 eV
CD ₃ O	285.30-285.46 eV	532.14-531.22 eV
Trioxan *	287.41-287.53 eV	532.66-532.80 eV
D ₂ CO / Pd(111)	287.57-287.63 eV	532.34-532.37 eV
D ₂ CO / O / Pd(111)	287.31-287.38 eV	nicht bestimmt
HCOOH *	288.80-289.21 eV	531.35-531.87 / 532.76-533.29 eV
CO **	285.57-286.51 eV	530.37-531.23 eV

Tabelle 5.4: Übersicht über die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter der XP-Spektren.
* C 1s-Bereich: 280-295 eV.

Niveau	Komponente	FWHM [eV]	Asymmetrie	Anteil Lorentz	Bereich
Pd 3d _{5/2}	Volumen	0.683	0.40	0.43	338.5-332 eV
	Oberfläche	0.694	0.30	0.56	
	Interface O	0.698	0.27	0.75	
	Interface O ₂	0.780	0.26	0.64	
	Interface D ₂ O	0.726	0.31	0.61	
	Interface OD	0.751	0.17	0.64	
	Interface CD ₃ OD	0.701	0.34	0.52	
	Interface CD ₃ O	0.985	0.40	0.73	
	Interface Trioxan	0.725	0.39	0.47	
	Interface HCOOH	0.784	0.37	0.54	
	Interface CO	0.762	0.18	0.75	
O 1s	O	0.937	0.32	0.59	522-546 eV
	O ₂	1.432	0.20	0.01	
	D ₂ O _{mono}	1.283	0.24	0.55	
	D ₂ O _{multi}	1.507	0.13	0.91	
	OD	1.283	0.24	0.55	
	CD ₃ OD _{mono}	1.194	0.24	0.67	
	CD ₃ OD _{multi}	1.172	0.14	0.91	
	CD ₃ O	1.146	0.06	0.13	
	D ₂ CO/Trioxan _{mono}	1.201	0.15	0.83	
	Trioxan _{multi}	1.198	0.16	0.62	
	HCOOH _{mono}	1.261	0.11	0.54	
	HCOOH _{multi}	1.194	0.00	0.79	
CO	1.172	0.15	0.98		
C 1s	CO	0.567	0.20	0.71	280-292 eV
	CD ₃ OD _{mono}	0.943	0.08	0.64	
	CD ₃ OD _{multi}	1.150	0.08	0.94	
	CD ₃ O	0.994	0.18	0.84	
	D ₂ CO/Trioxan _{mono}	1.060	0.12	0.82	
	Trioxan _{multi}	0.979	0.14	0.82	
	HCOOH _{mono} *	1.261	0.11	0.54	
	HCOOH _{multi} *	1.194	0.00	0.79	
	CO	0.567	0.20	0.71	

6. Zn/Pd(111)

Im Folgenden werden Untersuchungen zum Wachstum von Zink auf Pd(111) und zu Änderungen der geometrischen und elektronischen Eigenschaften dieses Modellsystems beim Tempern bei erhöhten Temperaturen im Hinblick auf seine mögliche Verwendung als Katalysator bei der Methanol-Dampfreformierung (s. Einleitung, *Kapitel 1*) vorgestellt, wobei ein Großteil der dabei in diesem Kapitel diskutierten Messungen und Ergebnisse bereits publiziert wurde [175].

6.1. Eigenschaften von Zn

Zink ist ein Element der II. Nebengruppe mit der Ordnungszahl 30 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Zink kristallisiert in einer gestreckten hexagonal dichtesten Kugelpackung (hexagonal close-packed, hcp) mit den Gitterkonstanten $a_{\text{Zn}} = 2.66 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Zn}} = 4.95 \text{ \AA}$ [117]. Mit Palladium ist es sehr gut mischbar und bildet über einen weiten Bereich Legierungen unterschiedlicher Stöchiometrien (s. *Abbildung 6.1*) [176].

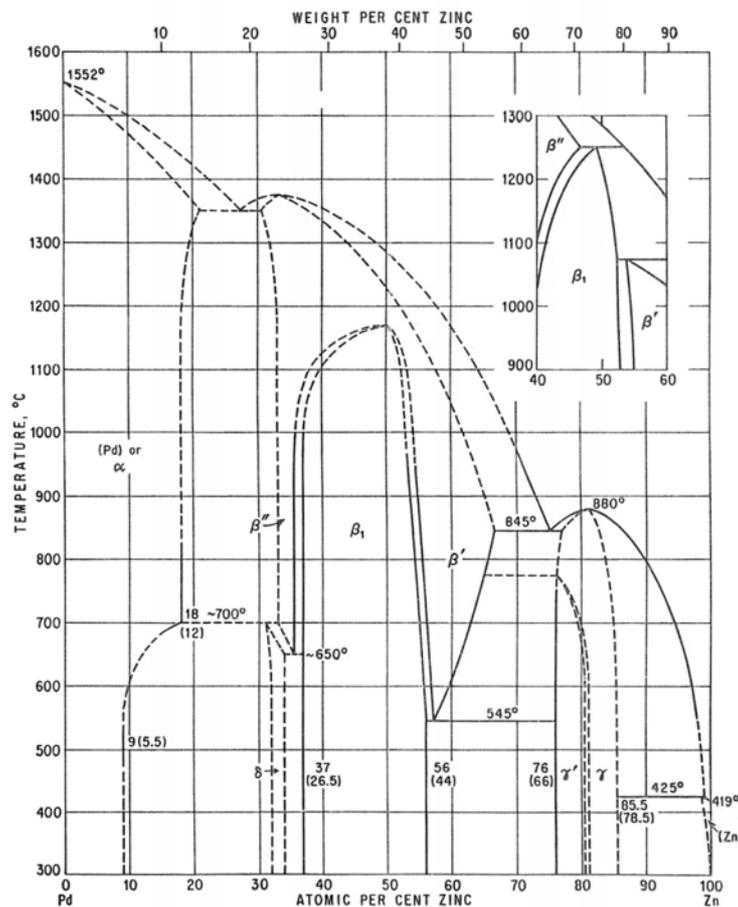


Abbildung 6.1: Phasendiagramm des Systems Zn/Pd nach Hansen [176].

Aufgrund der geringeren freien Oberflächenenergie von Zink gegenüber Palladium ($\gamma_{\text{Zn}} = 0.99 \text{ J m}^{-2}$, $\gamma_{\text{Pd}} = 2.00 \text{ J m}^{-2}$ [177]) erwartet man aber, dass Zink zumindest bei tiefen Temperaturen eine oder mehrere thermodynamisch stabile Lagen auf der Pd(111)-Oberfläche bildet. Die geringen Unterschiede in den Zn-Zn- bzw. Pd-Pd-Abständen benachbarter Atome in den jeweiligen Kristallen ($d_{\text{Zn-Zn}} = 2.66 \text{ \AA}$, $d_{\text{Pd-Pd}} = 2.75 \text{ \AA}$ [117], d.h. Gitterfehlpassung nur 3.3 %) lassen außerdem pseudomorphes Aufwachsen der Zn-Schichten erwarten.

Der Schmelzpunkt von metallischem Zink liegt bei 693 K, der Siedepunkt bei 1182 K. An frischen Oberflächen glänzt das Metall bläulich-weiß, an Luft überzieht es sich schnell mit einer farblosen, dünnen, fest haftenden Oxid- bzw. basischen Carbonatschicht. Daher überzieht man Eisenbleche und -drähte häufig mit Zink als Schutzschicht („Verzinken“). Zwischen 373 und 423 K ist Zink weich, dehn- und somit gut bearbeitbar, über 573 K wird es wieder spröde [115, 116].

6.2. Präparation der Zn-Schichten auf Pd(111)

Die Präparation der Zn-Schichten auf der Pd(111)-Oberfläche erfolgte in der Regel durch Aufdampfen entsprechender Mengen an Zn bei einer Substrattemperatur von etwa 105 K. Der verwendete Verdampfer funktioniert nach dem Prinzip der Knudsenzelle, sein genauer Aufbau ist in [47] beschrieben. Das Tempern der Zn-Schichten erfolgte mit einer Heizrate von 2 K/s, wobei die maximale Temperatur 30 s gehalten wurde. Auf Abweichungen von dieser Standardprozedur wird in den betroffenen Kapiteln eingegangen. Der Basisdruck im UHV-System betrug $1\text{-}2 \cdot 10^{-10}$ mbar und stieg während der Präparation nur minimal an.

6.3. Charakterisierung der Zn-Schichten mittels XPS, UPS und LEED

6.3.1. Bestimmung der Zn-Bedeckung und des Wachstumsverhaltens

Ausgangspunkt und Basis für die Charakterisierung des Systems Zn/Pd(111) ist die Bestimmung der Zn-Bedeckung. Zu diesem Zweck wurde zunächst bei ca. 105 K sukzessive Zn aufgedampft. Das Wachstum der Zn-Schicht wurde mittels XPS verfolgt. Die entsprechenden Zn $2p_{3/2}$ - und Pd $3d_{5/2}$ -Spektren sind in *Abbildung 6.2* gezeigt. Mit steigender Zn-Bedeckung nimmt die Intensität des Adsorbatsignals zu, während gleichzeitig das Substratsignal an Intensität verliert. Die Form der Zn $2p_{3/2}$ -Spektren ändert sich nur geringfügig. Der Schwerpunkt der Spektren verschiebt sich anfänglich zu höheren Bindungsenergien, bleibt dann für Zn-Aufdampfzeiten zwischen 10 und 35 s nahezu konstant, um bei größeren Zn-Bedeckungen wieder kontinuierlich zu höheren Bindungsenergien zu schieben. Im Gegensatz dazu ändert sich die Form der Pd $3d_{5/2}$ -Spektren deutlich mit zunehmender Zn-Bedeckung. Im Bereich niedriger Bin-

dungsenergie unterhalb 335.0 eV nimmt die Intensität überproportional ab, während bei hoher Bindungsenergie (335.4-335.5 eV) ein zusätzlicher Peak herauswächst.

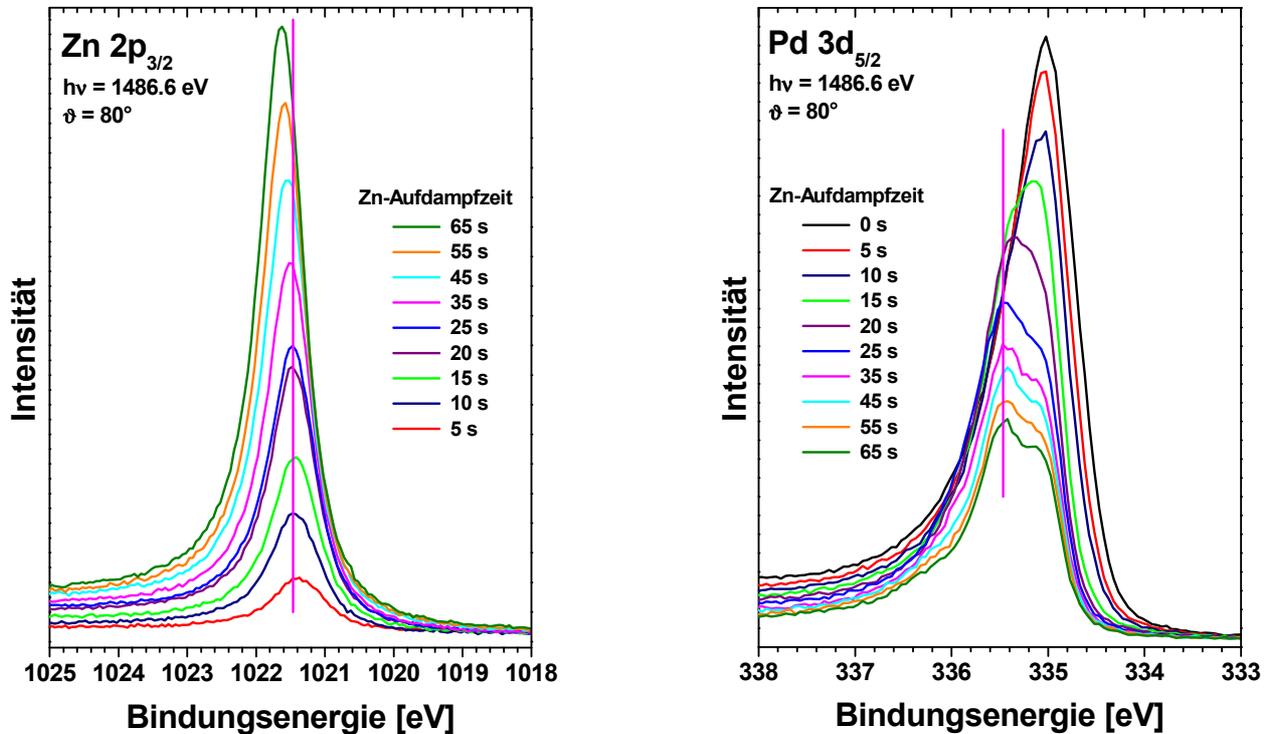


Abbildung 6.2: *Zn 2p_{3/2}- (links) und Pd 3d_{5/2}-XP-Spektren (rechts) während des sukzessiven Aufdampfens von Zn auf Pd(111) bei etwa 105 K.*

In *Abbildung 6.3* sind die ermittelten Intensitäten (Flächen) der Zn 2p_{3/2}- und Pd 3d_{5/2}-Spektren als Funktion der Zn-Aufdampfzeit dargestellt. Man erkennt, dass sich sowohl die Zn- als auch die Pd-Intensität abschnittsweise linear mit der Aufdampfzeit ändern. Bei einer Aufdampfzeit von etwa 30 s erfolgt eine sprunghafte Änderung der Steigungen der Geraden. Dieses Verhalten ist charakteristisch für lagenweises, zweidimensionales Wachstum (vgl. *Kapitel 3.2*). Knicke in den Kurven zeigen dabei den Abschluss einer Lage an, so dass sich als Aufdampfzeit für eine Monolage (ML) von Zn auf Pd(111) ein Wert von ca. 30 s ergibt. Dies entspricht einer Intensität von ungefähr 65.6 w.E. im Zn 2p_{3/2}-XP-Spektrum. Der Fehler beträgt etwa $\pm 10\%$. Darüber hinaus weist das LEED-Bild nach dem Aufdampfen einer Monolage Zn auf Pd(111) bei 106 K nur scharfe (1x1) Grundstruktureflecke auf (vgl. *Kapitel 6.3.2*). Man kann deshalb davon ausgehen, dass dünne Zn-Schichten (mindestens bis zu 2 ML) auf Pd(111) bei Temperaturen von etwa 100 K pseudomorph und lagenweise (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) aufwachsen. Dichtefunktional (DF)-Rechnungen zeigen denn auch, dass Zn-Zn-Bindungen deutlich schwächer als Pd-Pd- und Pd-Zn-Bindungen sind [134, 178, 179]. Zumindest in der ersten Lage ist also zweidimensionales Wachstum verbunden mit der Bildung vieler Pd-Zn-Bindungen thermodynamisch begünstigt.

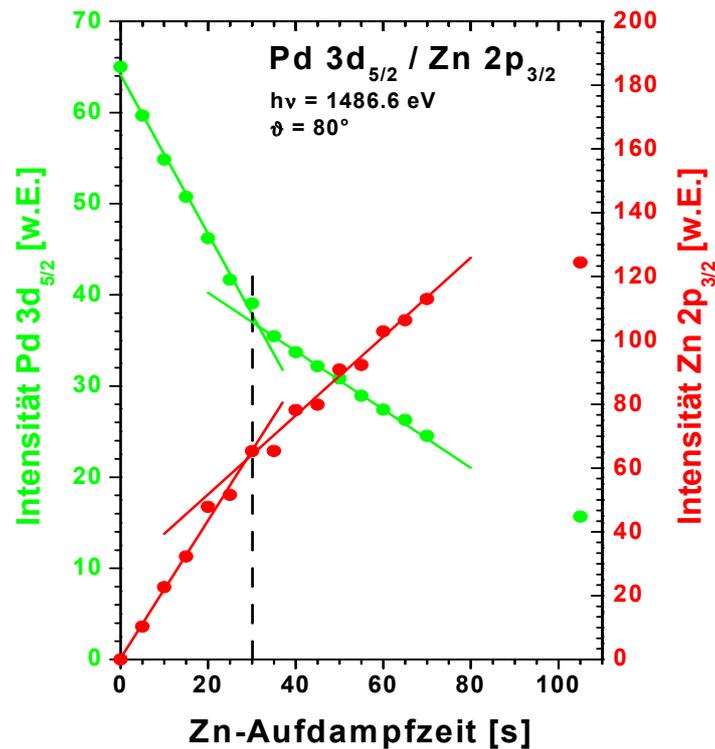


Abbildung 6.3: XPS-Intensitäten im Bereich von Zn 2p_{3/2} und Pd 3d_{5/2} als Funktion der Zn-Aufdampfzeit bei einer Substrattemperatur von ca. 105 K.

Als zweite, unabhängige Methode zur Bestimmung der Zn-Bedeckung diene die sogenannte CO-Titration mittels XPS [180]. Dabei wurde zunächst Zn im Submonolagenbereich bei etwa 103 K auf Pd(111) aufgedampft. Anschließend wurde CO bei derselben Temperatur bis zur Sättigung bei einem Druck von etwa $p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar adsorbiert. Auf metallischem Zn adsorbiert CO bei dieser Temperatur nicht, wohl aber zu einem kleinen Teil auf Pd-Zn-Legierungen [44]. Da aber die Bildung von Pd-Zn-Legierungen bei 103 K nicht beobachtet wurde (vgl. Kapitel 6.3.2), stellt die Intensität des adsorbierten CO's in den gemessenen C 1s XP-Spektren ein direktes Maß für die unbedeckte Pd(111)-Oberfläche dar. In *Abbildung 6.4* sind die bei verschiedenen Zn-Bedeckungen ermittelten C 1s-Flächen gegen die Fläche des Zn 2p_{3/2}-Peaks aufgetragen. Danach wäre die erste Zn-Lage bei einer Intensität von etwa 83.0 w.E. geschlossen, wobei der Fehler ebenfalls $\pm 10\%$ betragen dürfte. Dies entspräche einer Aufdampfzeit von ca. 38 s Zn, also mehr als die vorher ermittelten 30 s. Die Ursache für diesen Unterschied ist vermutlich nicht perfektes zweidimensionales Wachstum von Zn auf Pd(111), das heißt die zweite Lage fängt an zu wachsen, bevor die erste Lage vollständig geschlossen ist. Aber auch die Adsorption von CO an Defektstellen des Systems 1 ML Zn/Pd(111) kann nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde der Mittelwert beider Methoden, also eine Aufdampfzeit von 34 ± 4 s bzw. eine Zn-Intensität von 74.3 w.E., als Maß für 1 ML Zn auf Pd(111) für die Messungen in den folgenden *Kapiteln 6.3.2 und 6.3.3* gewählt.

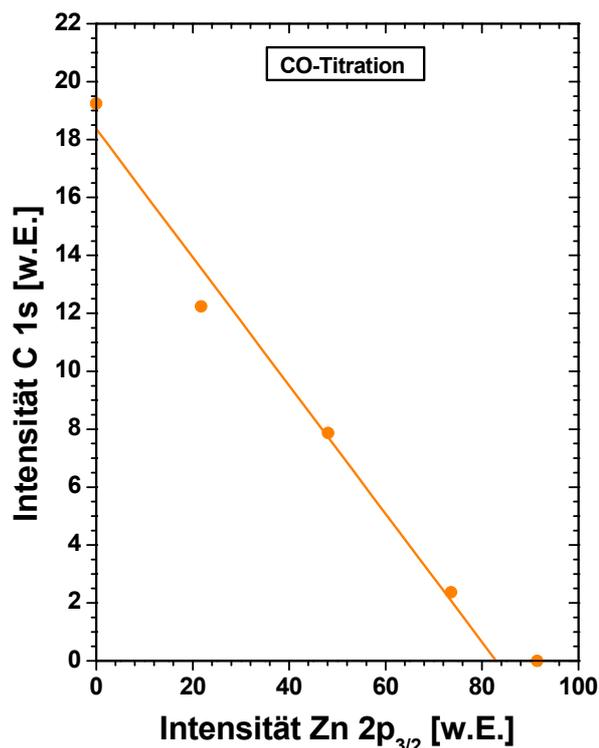


Abbildung 6.4: Intensität des C 1s-Peaks des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids als Funktion der Zn-Bedeckung auf Pd(111). CO wurde bei ca. 103 K bis zur Sättigung bei einem Hintergrunddruck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar adsorbiert.

Eine Auswahl gefitteter Pd- und Zn-XP-Spektren während des sukzessiven Aufdampfens von Zn ist in *Abbildung 6.5* gezeigt. Die Parameter aller im Kapitel 6 auftretenden Peaks sind in *Tabelle 6.2* am Ende des Kapitels aufgelistet. Der saubere Pd(111)-Kristall weist, wie schon erwähnt, im Bereich des Pd 3d_{5/2}-Niveaus bei 335.04 eV eine Volumen- und bei 334.79 eV eine Oberflächenkomponente auf. Die relativ hohe Intensität des Oberflächenpeaks ist Folge der großen Oberflächenempfindlichkeit aufgrund des Emissionswinkels von 80°. Die zunehmende Adsorption von Zn führt zu einem überproportionalen Intensitätsverlust dieses Oberflächenpeaks, der schon bei einer Zn-Bedeckung von 0.5 ML (Spektrum nach Zn-Aufdampfzeit von 15 s in *Abbildung 6.2*) vollständig verschwunden ist. Gleichzeitig entstehen zwei neue Peaks bei höheren Bindungsenergien (335.43 eV (a) und 334.93 eV (b)), die der Ausbildung einer Pd-Zn-Interface-Schicht zugeschrieben werden. Möglicherweise unterscheiden sich die Zn-Atome der beiden Komponenten hinsichtlich der Anzahl ihnen benachbarter Zn-Atome, wobei die höhere Bindungsenergie des Interface-Peaks a für eine größere Zahl an Zn-Nachbarn (2-3) spricht. Das Verschwinden des Interface-Peaks b bei höherer Zn-Bedeckung (oberhalb 15 s bzw. 0.5 ML) stützt diese Hypothese. Bei hoher Zn-Bedeckung von etwa 0.8 ML (25 s) erfolgt dann eine geringfügige Verschiebung des Pd-Zn-Interface-Peaks a zu höherer Bindungsenergie, um anschließend nahezu konstant zu bleiben. Ursache könnte die nun fast geschlossene Zn-Schicht sein, so dass die meisten Pd-Atome der Interface-Schicht drei Zn-Nachbarn besitzen.

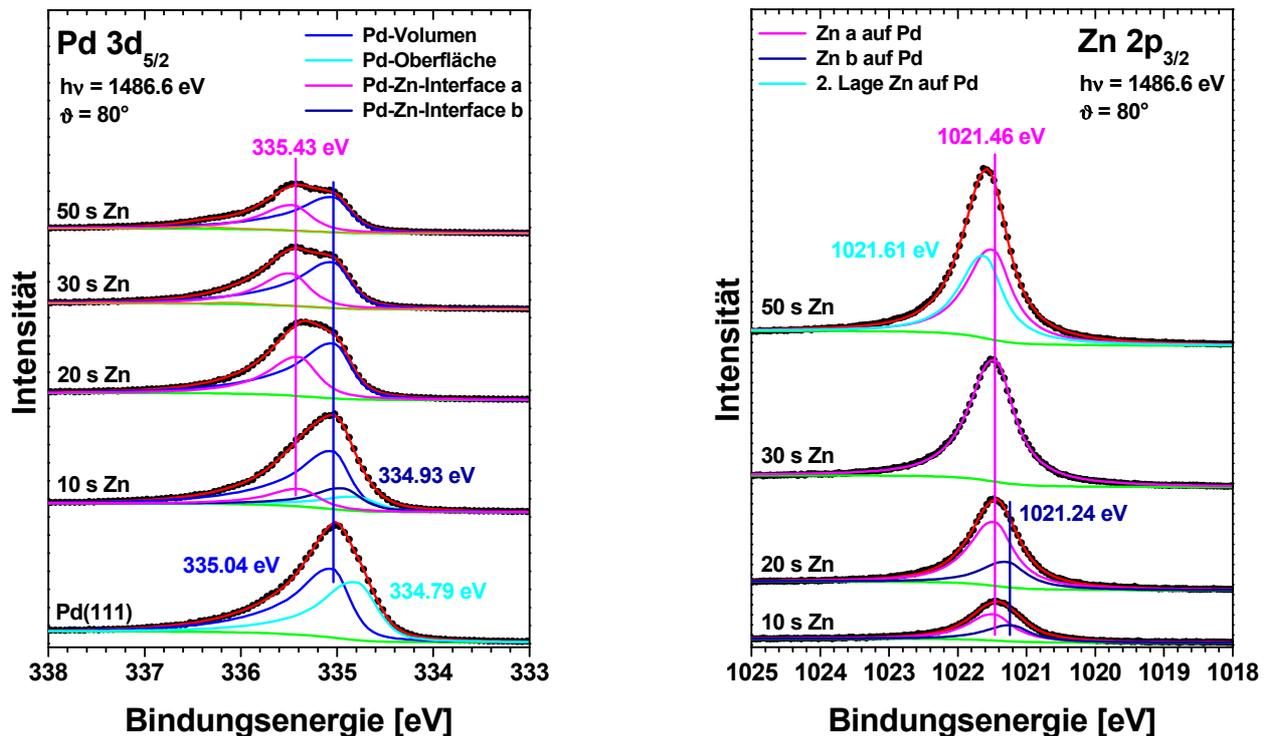


Abbildung 6.5: Gefittete Pd 3d_{5/2}- (links) und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (rechts) während des sukzessiven Aufdampfens von Zn auf Pd(111) bei etwa 105 K.

Die entsprechenden Zn 2p_{3/2}-Spektren (s. *Abbildung 6.5*) weisen bei einer Zn-Bedeckung unterhalb 1 ML (30 s) ebenfalls zwei Peaks (wie bei Pd im Falle des Interfaces) auf, hier bei 1021.14-1021.28 eV (Zn b) und 1021.46 eV (Zn a). Der Peak Zn b erreicht seine maximale Intensität bei einer Zn-Aufdampfzeit von 25 s (0.8 ML). Bei 1 ML Zn tritt dann einzig der Peak Zn a auf, während oberhalb von 1 ML Zn zusätzlich zum Peak Zn a ein neuer Peak bei 1021.58-1021.62 eV herauswächst, der der Ausbildung einer zweiten Lage Zn zuzuschreiben ist. Die Zuordnung von Peak Zn b ist hingegen nicht eindeutig geklärt. Es ist möglich, dass es sich um Atome am Rand von Zn-Inseln handelt. Demzufolge entspränge dann der Peak Zn a Zn-Atomen innerhalb der Inseln. Für diese Interpretation spricht, dass der Peak Zn b bis zu einer Bedeckung von 0.2 ML bei einer Gesamtbedeckung von 0.8 ML Zn anwächst, um anschließend bei 1 ML auf Null abzunehmen, wobei sein relativer Anteil an der Zn-Gesamtmenge mit wachsender Zn-Menge stetig abnimmt.

6.3.2. Legierungsbildung beim Tempern bei erhöhten Temperaturen

Das Verhalten des Systems Zn/Pd(111) beim Tempern bei höheren Temperaturen (bis 1000 K) wurde für unterschiedliche Zn-Bedeckungen (0.7-3 ML Zn) mittels XPS, UPS und LEED untersucht.

1 ML Zn/Pd(111):

Dabei wurde zunächst 1 ML Zn bei 107 K auf Pd(111) aufgedampft und anschließend bei verschiedenen Temperaturen getempert. Eine Auswahl der jeweils aufgenommenen Pd $3d_{5/2}$ - und Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren ist in *Abbildung 6.6* gezeigt. Man sieht wiederum, dass die Adsorption der Zn-Monolage zum Verschwinden der Oberflächenkomponente bei niedriger Bindungsenergie (≈ 334.8 eV) führt. Der im Gegenzug als Schulter herausgewachsene Pd-Zn-Interface-Peak bei etwa 335.4 eV ändert seine energetische Lage bis 320 K nicht, ab dieser Temperatur erfolgt eine Verschiebung um etwa 0.1 eV zu höherer Bindungsenergie. Ab 600 K verschwindet diese Schulter im Spektrum, der Schwerpunkt schiebt wieder zu niedrigerer Bindungsenergie in Richtung des sauberen Pd(111)-Kristalls. Parallel zur Verschiebung des Peaks bei 320 K erfolgt eine Zunahme der Pd-Intensität bis etwa 400 K. Danach bleibt die Pd-Fläche bis 550 K konstant, um anschließend nochmals deutlich zuzunehmen.

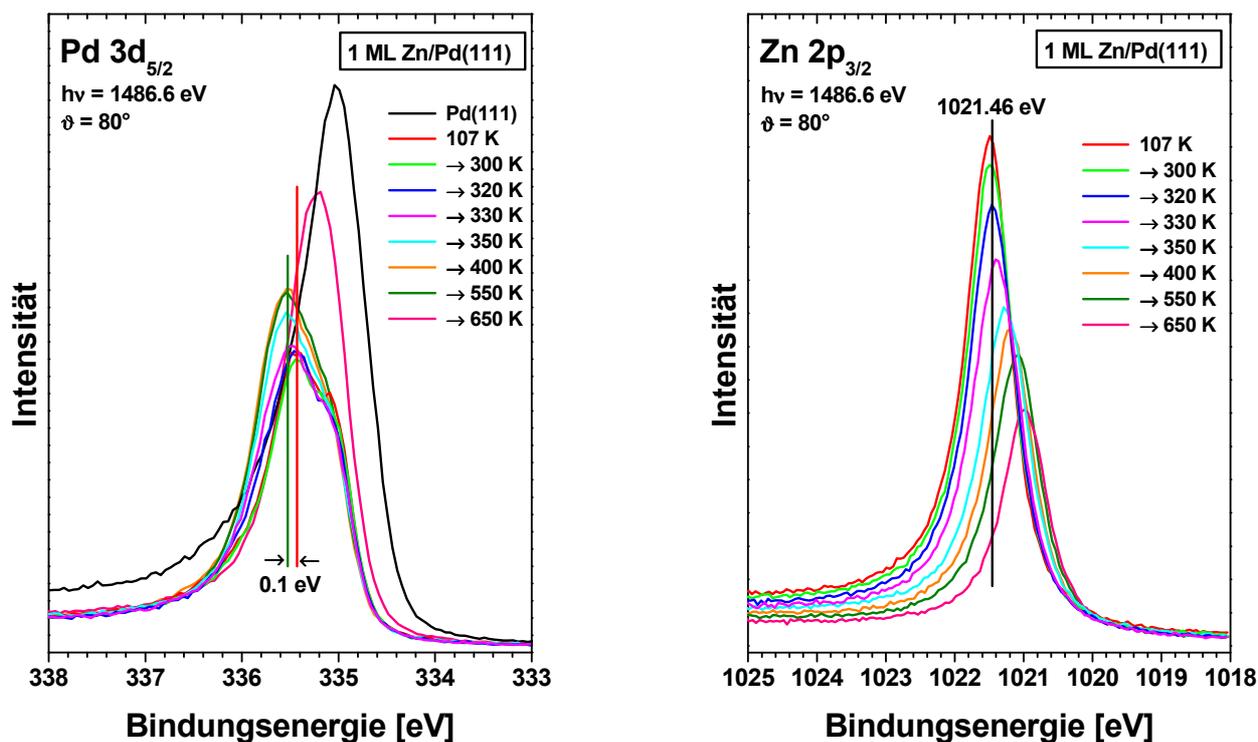


Abbildung 6.6: Pd $3d_{5/2}$ - (links) und Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (rechts) während des Temperns von 1 ML Zn auf Pd(111). Die Zn-Schicht wurde bei 107 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen wurden für 20 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Die generelle Form der entsprechenden Zn-Spektren ändert sich während des Temperns nicht merklich. Allerdings schiebt der Schwerpunkt der Spektren, der bis 320 K bei ungefähr 1021.46 eV liegt, oberhalb 320 K mit steigender Temperatur kontinuierlich zu niedrigeren Bindungsenergien (etwa 1020.9 eV bei 650 K). Dieser Wert ist mindestens 0.2-0.3 eV kleiner als

für jegliche Zn-Bedeckung auf Pd(111) bei tiefen Temperaturen beobachtet (s. *Abbildung 6.2*). Gleichzeitig nimmt die Zn-Intensität während des Temperns oberhalb 320 K stetig ab.

Die detaillierte Analyse der Pd- und Zn-Spektren ist exemplarisch für einige Temperaturen in *Abbildung 6.7* dargestellt. Das Aufdampfen der Monolage Zn bei einer Substrattemperatur von 107 K führt zum Verschwinden der Pd-Oberflächenkomponente bei 334.79 eV, gleichzeitig entsteht der Pd-Zn-Interface-Peak bei 335.43 ± 0.02 eV, so dass eine Verschiebung um etwa 0.64 eV zu beobachten ist. Oberhalb 320 K verschwindet der Interface-Peak und ein neuer Peak bei höherer Bindungsenergie (335.53 ± 0.02 eV) erscheint, der aus mehreren Gründen der Ausbildung einer Pd-Zn-Legierung zugeschrieben wird.

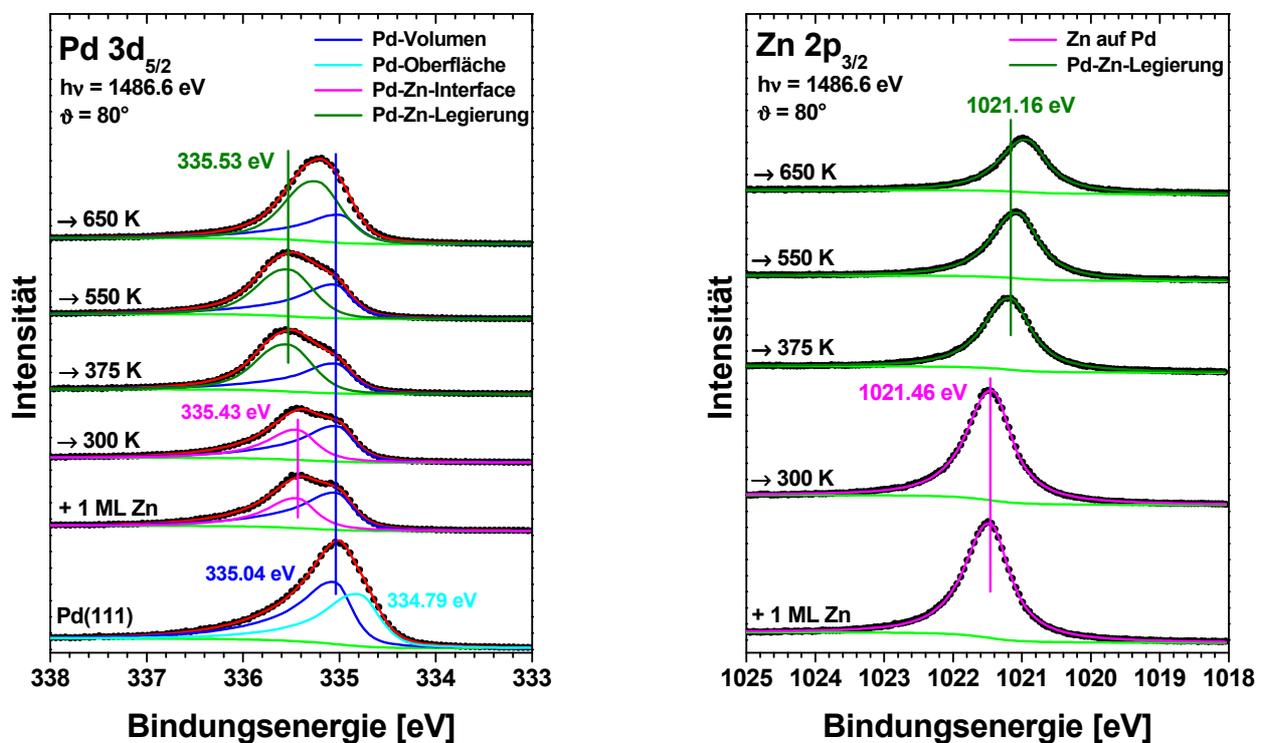


Abbildung 6.7: Gefittete Pd 3d_{5/2}- (links) und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (rechts) während des Temperns von 1 ML Zn auf Pd(111). Die angegebenen Temperaturen wurden 20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

So wurde in einer Vielzahl von Untersuchungen festgestellt, dass die Bindungsenergie des Pd 3d_{5/2}-Niveaus wie die aller Pd-Rumpfniveaus bei der Bildung von Pd-Zn-Legierungen zu höheren Werten verschoben wird [34, 40, 181-183]. Rodriguez beobachtete zum Beispiel bei der Bildung von Pd-Zn-Legierungen auf Ru(001) Verschiebungen von 0.4-1.3 eV verglichen mit Pd(100)-Oberflächenatomen bei 334.9 eV, wobei die größten Verschiebungen bei dicken und Zn-reichen Legierungen auftraten [44]. Bei Pd-Zn-Legierungen mit einer Stöchiometrie von annähernd 1:1 fand er Bindungsenergien von ca. 335.6 und 335.9 eV für zwei- und dreidimensio-

nale Schichten. Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Wert von 335.53 eV als Bindungsenergie für eine dünne Pd-Zn-Legierung (Tempern von 1 ML Zn auf Pd(111)) stimmt somit sehr gut mit den Ergebnissen von Rodriguez überein. Untersuchungen mittels LEED zeigen außerdem die Bildung einer geordneten (2x1)-Überstruktur zwischen 450 und 600 K an (s. *Abbildung 6.8*), so dass von einer Legierung der Zusammensetzung Pd:Zn \approx 1:1 für die obersten 1-2 Lagen auszugehen ist. Nach dem Aufdampfen des Zn bei 106 K sind hingegen nur die Grundstruktureflexe wie im Falle der sauberen Pd(111)-Oberfläche sichtbar (vgl. *Abbildung 6.8 (links)* und in der (*Mitte*)).

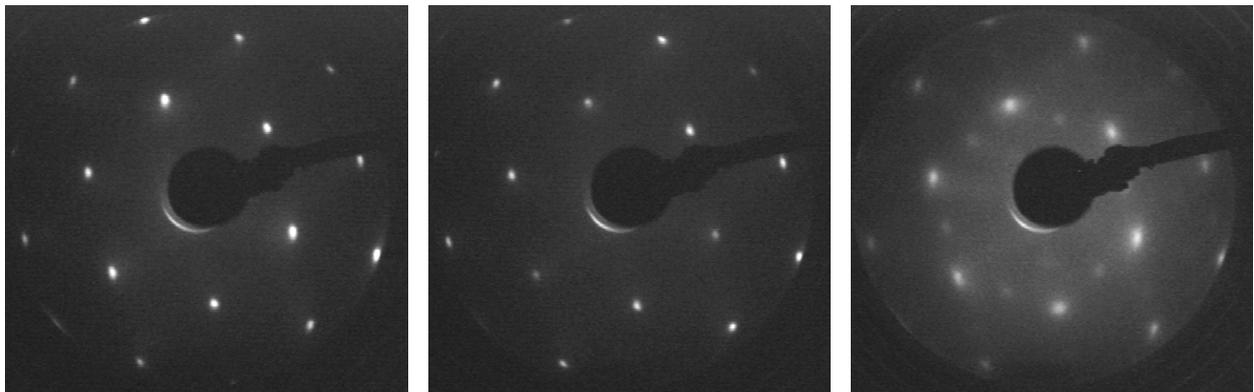


Abbildung 6.8: LEED-Bilder (bei 289 eV) der sauberen Pd(111)-Oberfläche (links, Grundstruktureflexe), nach der Adsorption von 1 ML Zn bei 106 K (Mitte, nur Grundstruktureflexe) und nach der Bildung der Pd-Zn-Legierung durch Tempern der 1 ML Zn bei 550 K für 20 s (rechts, (2x1) Überstruktur).

Im Gegensatz zu den Pd-Niveaus nimmt im Falle der Zn-Niveaus die Bindungsenergie bei Bildung einer Pd-Zn-Legierung ab [43]. Rodriguez fand Verschiebungen in Abhängigkeit der Schichtdicke und stöchiometrischen Zusammensetzung von 0.2-0.7 eV hin zu niedrigeren Werten im Vergleich zu reinem Zn. Dabei wiesen dünne und Zn-arme Legierungen die größten Verschiebungen auf [44]. Die Analyse der Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (teilweise in *Abbildung 6.7* gezeigt) zeigt, dass im Bereich von 300-375 K der Peak der Zn-Monolage bei 1021.46 eV an Intensität verliert und gleichzeitig ein neuer Peak wächst, der um 0.30 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist. Während dieser energetischen Verschiebung nimmt die FWHM des Gesamtpeaks von 0.78 eV bei 300 K auf 0.86 eV bei 330 K zu, um danach wieder auf 0.82 eV bei 375 K zu sinken. Dies zeigt die Koexistenz zweier Peaks, des Peaks der Zn-Monolage und des Peaks der Pd-Zn-Legierung, in diesem Temperaturbereich an. Tempern zu höheren Temperaturen führt zu einer weiteren Verschiebung des Pd-Zn-Legierungspeaks zu noch niedrigeren Bindungsenergien, 1021.05 bzw. 1020.93 eV bei 550 und 650 K. Im Vergleich zur verwendeten Referenz (>15 ML Zn auf Cu(111) mit einer Bindungsenergie von 1021.82 eV, siehe *Kapitel 8.3.1*) ergeben sich somit Verschiebungen des Peaks der Pd-Zn-Legierung von -0.66

(320 K) bis -0.89 eV (650 K) in guter Übereinstimmung mit den von Rodriguez gefundenen Änderungen [43]. Im Falle des Pd $3d_{5/2}$ nimmt die Bindungsenergie dann ab 600 K wieder deutlich ab, da bei diesen hohen Temperaturen Zn-Atome zunehmend weiter ins Volumen des Pd(111)-Kristalls diffundieren (vgl. *Abbildung 6.9*). Somit wird die Legierung Zn-ärmer, so dass sowohl die abnehmende Verschiebung des Pd $3d_{5/2}$ - als auch die weiter zunehmende Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus in diesem Temperaturbereich verständlich wird.

Die Diffusion der Zn-Atome bei der Legierungsbildung ins Volumen des Kristalls belegt *Abbildung 6.9*. Hier ist die Intensität der einzelnen Komponenten des Systems 1 ML Zn/Pd(111) in Abhängigkeit der Temperatur und, im Falle des Zn, des unterschiedlichen Emissionswinkels gezeigt.

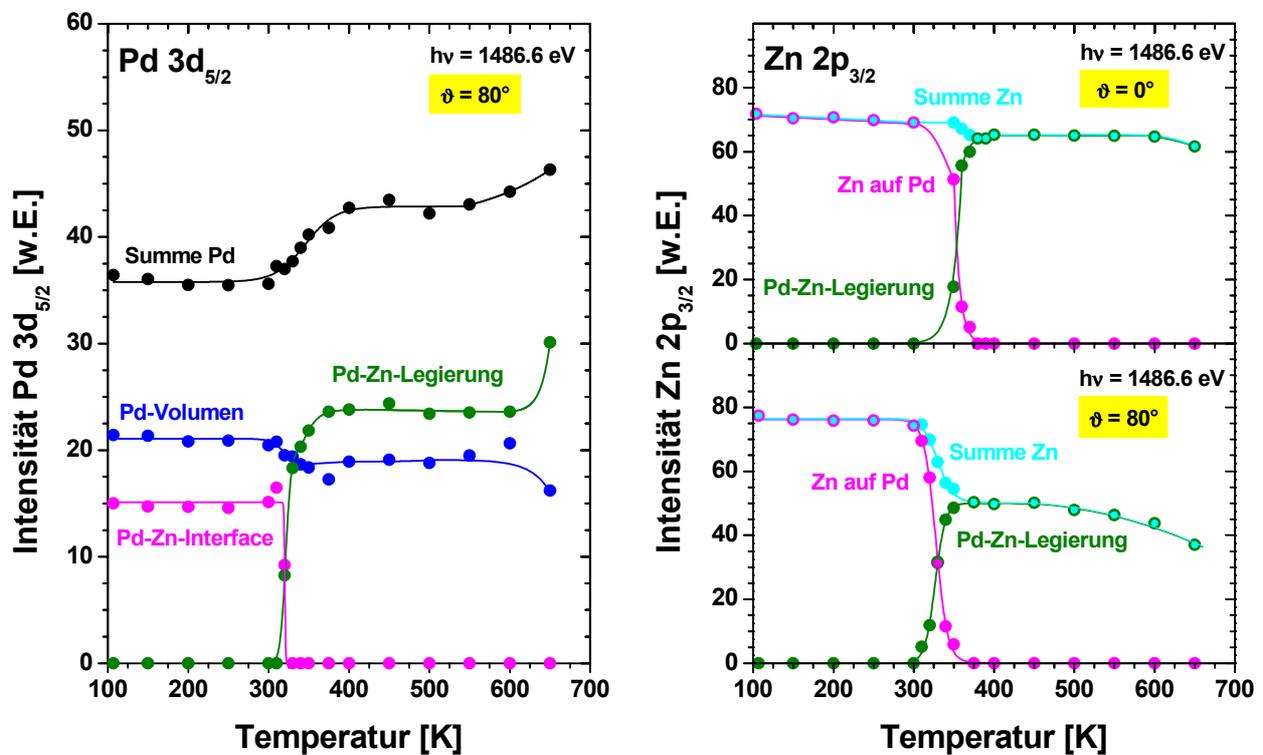


Abbildung 6.9: Intensitäten der verschiedenen Pd $3d_{5/2}$ - (links) und Zn $2p_{3/2}$ -Komponenten (rechts) in den XP-Spektren von 1 ML Zn auf Pd(111) während des Temperns bei den angegebenen Temperaturen. Die maximale Temperatur wurde jeweils 20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Man erkennt, dass bei einem Winkel von 0° relativ zur Oberflächennormalen die Abnahme der Zn-Intensität beim Tempern deutlich geringer ist als bei den oberflächenempfindlicheren Messungen unter 80° . Jeweils von der Intensität der Monolage bei tiefen Temperaturen ausgehend, erfolgt nach der Bildung der Pd-Zn-Legierung bis 375 K eine Abnahme der Zn-Intensität von ca. 9 % bei 0° gegenüber etwa 34 % bei 80° . Auch bei höheren Temperaturen setzt sich dieser

Trend fort. Würden die Zn-Atome beim Tempern statt ins Volumen zu diffundieren von der Oberfläche desorbieren, nähme die Zn-Intensität zwar ebenfalls ab, allerdings müssten dann die relativen Änderungen bei unterschiedlichen Emissionswinkeln nahezu gleich sein, da die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen bei Atomen an der Oberfläche keine Rolle spielt. Es ist daher davon auszugehen, dass beim Tempern über 300 K Zn-Atome von der Oberfläche ins Volumen des Pd(111)-Kristalls diffundieren und es dabei zur Bildung der Pd-Zn-Legierung kommt.

Analog zur Abnahme der Zn-Intensität während der Legierungsbildung zwischen 310 und 375 K nimmt die Gesamtintensität des Pd $3d_{5/2}$ -Signals in diesem Temperaturintervall zu (um ca. 20 % bei 80°), da Zn-Atome aus der dämpfenden Monolage an der Oberfläche ins Pd-Volumen diffundieren. Gleichzeitig verschwindet der bis 310 K nahezu konstante Pd-Zn-Interface-Peak und der Peak der Pd-Zn-Legierung wächst, wobei letzterer zwischen 375 und 600 K den ursprünglichen Interface-Peak um ungefähr 57 % übertrifft. Die Abnahme des Volumenpeaks um etwa 10 % bei der Bildung der Pd-Zn-Legierung könnte darauf hindeuten, dass die gebildete Legierungsschicht geringfügig dicker als die nominell erwarteten 2 ML ist bzw. auch in der dritten Lage einige Zn-Atome vorhanden sind. Die deutliche Intensitätszunahme der Pd-Zn-Legierung bei 650 K dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei dieser Temperatur Zn-Atome tiefer in den Pd(111)-Kristall hinein diffundieren können und somit weniger elektronisch unbeeinflusste Pd-Volumenatome detektiert werden. Dabei muss sich zwangsläufig der Zn-Anteil in der Legierung verringern, was sich in den Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren in der schon angesprochenen Bindungsenergieabnahme der Legierung bei dieser Temperatur äußert (335.24 eV bei 650 K gegenüber 335.53 eV bei 375 K).

Ursache für die bei der Bildung von Pd-Zn-Legierungen beobachteten Verschiebungen der Pd $3d_{5/2}$ - und Zn $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien sind sowohl Anfangs- als auch Endzustandseffekte. DF-Rechnungen zeigen, dass bei der Legierungsbildung Elektronendichte von Zn- auf Pd-Atome übertragen wird [134, 179], so dass durch die erhöhte Elektronendichte am Pd eigentlich dessen Bindungsenergie abnehmen sollte. Die tatsächlich beobachtete Zunahme der Bindungsenergie des Pd ist somit auf Endzustandseffekte zurückzuführen, die die Anfangszustandseffekte überkompensieren. Der Elektronentransfer zum Pd liefert aber eine anschauliche Erklärung für die anfangs geschilderten großen Ähnlichkeiten zwischen Cu und Pd-Zn-Legierungen hinsichtlich ihrer chemischen und katalytischen Aktivitäten. Mischt man nämlich in einem vereinfachten Modell die Elektronenkonfiguration von Pd, einem d^{10} -Atom mit der von Zn, einem $d^{10}s^2$ -Atom, ergibt sich die Elektronenkonfiguration von Cu ($d^{10}s^1$), wobei Pd als metallischer Festkörper eine Elektronenkonfiguration von $d^{9.5}s^{0.5}$ [113, 114] aufweist. Die Bildung einer Pd-Zn-Legierung führt zu zunehmenden Pd-Pd-Abständen verglichen mit den Abständen in reinem Pd [134, 176]. Da die Breite des Valenz-d-Bandes umgekehrt proportional zur fünften Wurzel der dritten Potenz des Atomabstandes ist [184, 185], reduziert sich diese Bandbreite und durch das

Füllen des 4d-Bandes mit Elektronen des Zn auch die lokale Zustandsdichte an der Fermikante in Pd-Zn-Legierungen deutlich und sollte vergleichbar der des Cu werden [134]. *Abbildung 6.10* zeigt die gemessenen Änderungen in den He II-UP-Spektren, also des Valenzbandbereichs, von 1 ML Zn auf Pd(111) während des Temperns und der damit einhergehenden Bildung einer Pd-Zn-Legierung sowie von reinem Pd(111) und Cu(111) zum Vergleich.

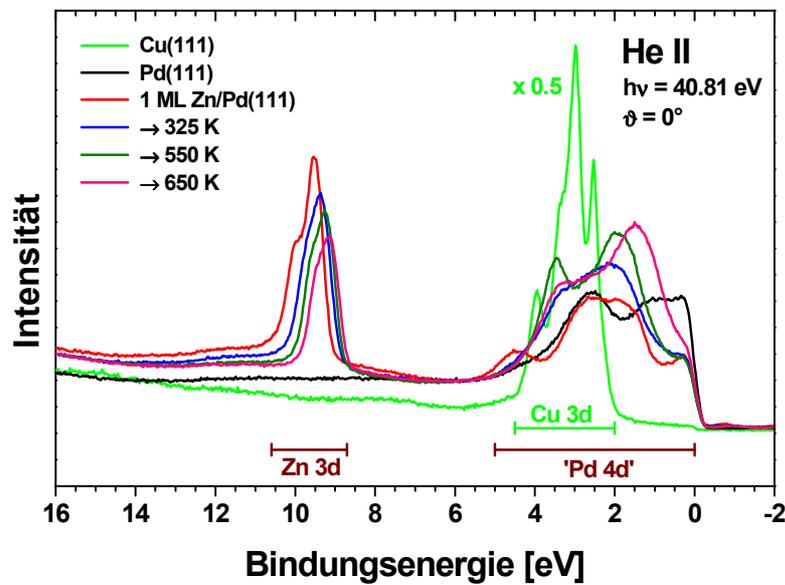


Abbildung 6.10: He II-UP-Spektren von 1 ML Zn auf Pd(111) während des Temperns sowie von Pd(111) und Cu(111). Die Passenergie betrug 40 eV (Ausnahme: 20 eV bei Cu(111)), die angegebenen Temperaturen wurden bei einer Heizrate von 2 K/s 20 s gehalten.

Schon beim Aufdampfen der Monolage Zn bei 107 K nimmt die Intensität an der Fermikante deutlich ab. Ursache dürfte im Wesentlichen die Dämpfung des reinen Pd-Signals aus tieferen Schichten durch die darüber liegende Zn-Schicht sein. Trotz beginnender Legierungsbildung ab 325 K und damit zunehmendem Pd-Pd-Abstand nimmt dann die Intensität an der Fermikante bei höheren Temperaturen (bis 550 K) nicht weiter ab. Ursache ist die Diffusion von Zn-Atomen ins Volumen bei der Bildung der Pd-Zn-Legierung, wodurch die dämpfende Zn-Schicht dünner wird. Die Anzahl der Pd-Atome, deren Abstand zu den nächsten Pd-Atomen bei der Ausbildung einer 1:1-Legierung aus 1 ML Zn zunimmt, ist anscheinend etwa so groß, dass ihre durch den vergrößerten Pd-Pd-Abstand reduzierte Zustandsdichte an der Fermikante durch die verringerte Dämpfung weitgehend kompensiert wird. Bei Temperaturen oberhalb 600 K sieht man schließlich wieder eine deutliche Intensitätszunahme an der Fermikante, da die Zn-Atome immer tiefer ins Volumen diffundieren, womit der detektierbare oberflächennahe Bereich dem sauberen Pd(111)-Kristall immer ähnlicher wird. Die Bildung der Pd-Zn-Legierung führt außerdem zu einer Verschmälerung des Pd 4d-artigen Bandes und einer Verschiebung des

Schwerpunkts hin zu größerer Bindungsenergie (in Richtung des Cu 3d-Bandes, das sich von 2.0-4.5 eV erstreckt), in guter Übereinstimmung mit den DF-Rechnungen von Chen et al. [134]. So liegen die beiden Hauptpeaks auf reinem Pd(111) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lloyd et al. [186] etwa bei 1.1 und 2.6 eV, nach Bildung der Pd-Zn-Legierung (bei 550 K) weist das Spektrum Maxima bei Energien von ca. 1.9 und 3.5 eV auf. Im Gegensatz zum Pd 4d-Band schiebt das Zn 3d-Band bei der Legierungsbildung, ähnlich wie das Zn 2p_{3/2}-Niveau (dort Verschiebung um ca. 0.4 eV), um etwa 0.3 eV (bei 550 K) zu niedrigerer Bindungsenergie (Zn 3d_{5/2} bei ca. 9.55 eV für 1 ML Zn auf Pd(111) bei 107 K). Gleichzeitig nimmt die energetische Differenz zwischen dem Zn 3d_{5/2}- und Zn 3d_{3/2}-Band von etwa 0.5 auf 0.4 eV ab. Eine mögliche Ursache könnten Strukturänderungen bei der Bildung der Pd-Zn-Legierung sein, so dass sich als Folge die Bandstrukturen der Zn 3d-Bänder und damit ihre energetische Lage unterschiedlich ändern [187]. So weisen dicke Pd-Zn-Legierungen mit einem Pd-Zn-Verhältnis von ungefähr 1:1 eine tetragonale Struktur auf [176]. Die mit der Legierungsbildung verbundene Vergrößerung der mittleren Zn-Zn-Abstände führt zusätzlich zu einer Abnahme der Zn 3d-Bandbreiten.

Trotz der abnehmenden Signalintensität im Bereich der Fermikante sowie der Verschiebung des Schwerpunkts des Pd 4d-artigen Bandes bei der Legierungsbildung zeigen sich allerdings noch große Unterschiede im Vergleich zum Valenzbandbereich des Cu. Dies könnte an der geringen Dicke der Pd-Zn-Legierungsschicht (ca. 2 ML) liegen, so dass das darunter liegende reine Pd mit seinen elektronischen Eigenschaften die gemessenen UP-Spektren überlagert. Um dessen Einfluss zu minimieren, wurden dickere Pd-Zn-Legierungen untersucht. Auf die detaillierte Untersuchung von Pd-Zn-Legierungen mit einer Dicke von weniger als 1 ML wurde deshalb verzichtet. Zusätzlich erwiesen sich diese Systeme als thermisch deutlich instabiler. So bildete sich eine Pd-Zn-Legierung mit einer Stöchiometrie von annähernd 1:1, wenn überhaupt, nur zwischen 300 und 400 K.

3 ML Zn/Pd(111):

Dickere Pd-Zn-Legierungen (ca. 4-6 ML) wurden durch das Aufdampfen von 2-3 ML Zn bei tiefen Temperaturen (< 130 K) und anschließendes Tempern gebildet. *Abbildung 6.11* zeigt eine Auswahl der dabei in senkrechter Emission aufgenommenen Pd 3d_{5/2}- und Zn 2p_{3/2}-Spektren nach Aufdampfen von 3 ML Zn. Die Adsorption der 3 ML Zn führt zu einer deutlichen Abnahme der Pd-Intensität sowie wiederum zum Verschwinden der Oberflächenkomponente bei niedriger Bindungsenergie (< 335.0 eV). Der im Gegenzug als Schulter herausgewachsene Pd-Zn-Interface-Peak bei ca. 335.4 eV ändert seine energetische Lage bis 400 K nicht. Bei 500 K erfolgt dann eine deutliche Verschiebung um etwa 0.6 eV hin zu höherer Bindungsenergie, verbunden mit einer Zunahme der Gesamtintensität an Pd um ca. 17 %. Oberhalb 500 K schiebt dieser Peak dann bei weiter zunehmender Pd-Intensität wieder zu niedrigeren Bindungsenergien

(ca. 335.75 eV bei 600 K), um schließlich bei 800 K zu verschwinden. Bei noch höheren Temperaturen (nicht gezeigt) ähneln die Spektren immer mehr denen des sauberen Pd(111)-Kristalls.

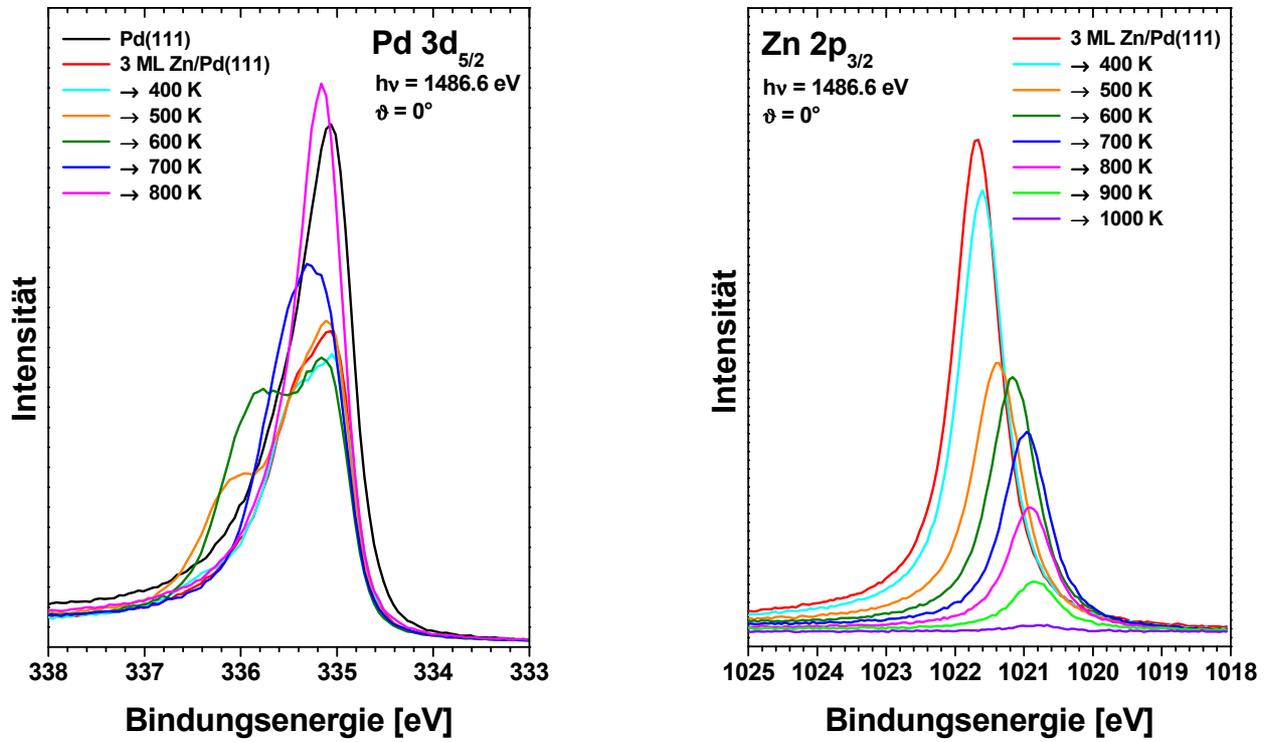


Abbildung 6.11: Pd 3d_{5/2}- (links) und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (rechts) bei senkrechter Emission während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111). Die Zn-Schicht wurde bei 124 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen wurden bei einer Heizrate von 2 K/s für 20 s gehalten.

Parallel zur Zunahme der Pd-Intensität erfolgt eine Abnahme der Zn-Intensität beim Tempern bei 500 K um ca. 36 %, während sich bei niedrigeren Temperaturen die Intensitätsabnahme auf maximal 10 % beschränkte. Zwischen 500 und 600 K ändert sich die Zn-Intensität nur wenig, um dann ab 700 K wieder deutlich stärker kontinuierlich abzunehmen (bei 1000 K ist nahezu kein Zn mehr sichtbar), verbunden mit der schon erwähnten gleichzeitigen Zunahme der Pd-Intensität. Im Gegensatz zu den Pd 3d_{5/2}-XP-Spektren sind in den Zn 2p_{3/2}-Spektren während des Temperns keine verschiedenen Komponenten nebeneinander sichtbar. Der Peak bei anfangs etwa 1021.6 eV schiebt lediglich ab 500 K zu niedrigeren Bindungsenergien (1021.35 eV bei 500 K und 1020.9 eV bei 800 K).

Um eine höhere Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen, wurde die gleiche Messreihe noch einmal durchgeführt und die XP-Spektren bei einem Emissionswinkel von 80° aufgenommen (s. *Abbildung 6.12*, Intensitätsskala gegenüber den Spektren bei senkrechter Emission um Faktor 2 verstärkt). Somit können einerseits die Veränderungen in der Pd-Zn-Legierung während des Temperns genauer verfolgt werden, andererseits ist durch den Vergleich der Spektren

bei 0° und 80° eine zumindest grobe Abschätzung des Tiefenprofils der Legierung möglich. Die Volumenkomponente bei 335.0 eV erscheint bei diesem Emissionswinkel durch das Aufdampfen der 3 ML Zn so stark gedämpft, dass die vormalige Schulter (Pd-Zn-Interface-Peak) bei ungefähr 335.4 eV deutlich als Peak zu erkennen ist. Bereits bei 400 K tritt ein neuer, intensitätsarmer Peak bei 336.4 eV auf. Tempern bei 500 bzw. 600 K führt dann zu einer deutlichen Intensitätszunahme dieses Peaks und einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien (336.1 eV bei 500 K und 335.8 eV bei 600 K). Oberhalb 700 K gleichen sich die Spektren schließlich mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Spektrum des sauberen Pd(111)-Kristalls an. Die Intensität des Pd-Signals nimmt unterdessen oberhalb 400 K kontinuierlich zu.

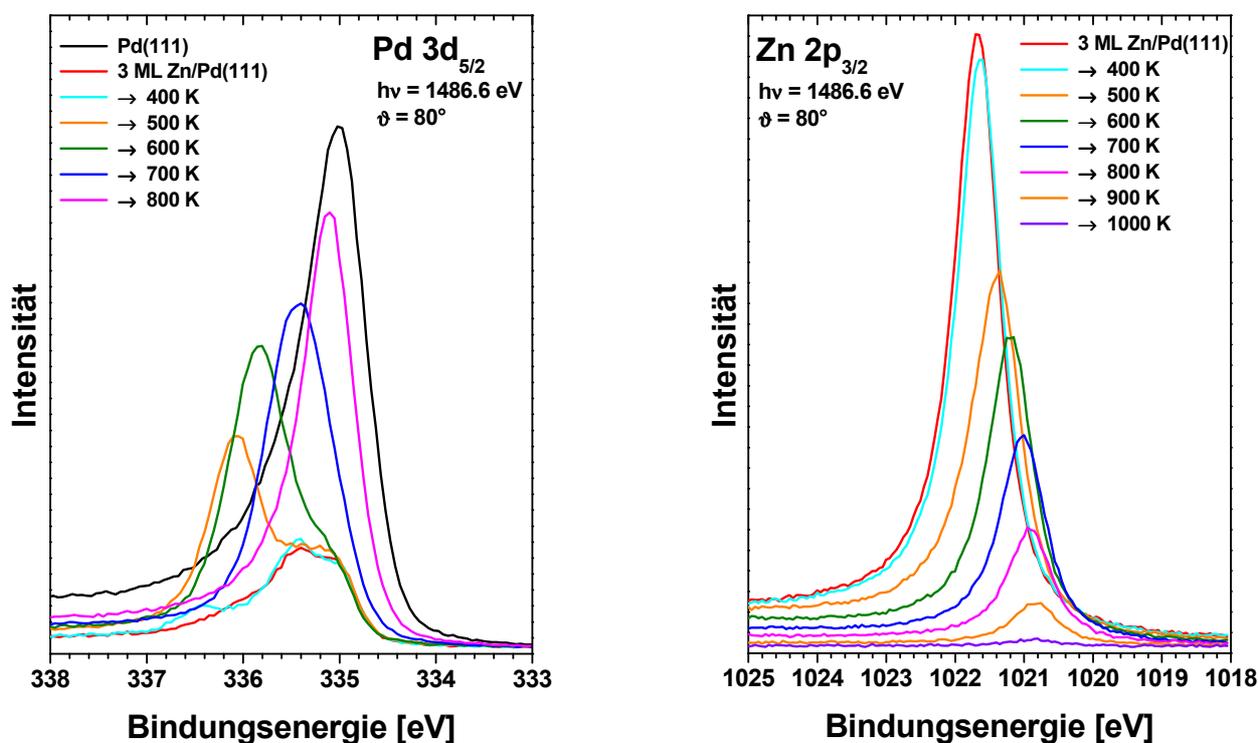


Abbildung 6.12: Pd 3d_{5/2}- (links) und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (rechts) bei einem Emissionswinkel von 80° während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111). Die Zn-Schicht wurde bei 128 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen wurden bei einer Heizrate von 2 K/s für 20 s gehalten. Die Intensitätsskala ist gegenüber den Spektren bei senkrechter Emission um den Faktor 2 verstärkt.

Im Gegensatz dazu verliert das Zn 2p_{3/2}-Signal ab 400 K beständig an Intensität, während die Bindungsenergie gleichzeitig stetig von 1021.6 eV (128 K) ausgehend abnimmt (1021.4 eV bei 500 K und 1020.9 eV bei 800 K). Allerdings sind in den Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren auch bei hoher Oberflächenempfindlichkeit während des Temperns keine verschiedenen Komponenten nebeneinander sichtbar.

Eine detaillierte Auswertung der Pd $3d_{5/2}$ -Spektren ist in *Abbildung 6.13* gezeigt. Hierbei ist eine Auswahl gefitteter Pd $3d_{5/2}$ -Spektren bei unterschiedlichen Emissionswinkeln einander gegenübergestellt, wobei sich die Intensitätsskalen um den Faktor 2.5 unterscheiden. Die Zuordnung der Peaks zu einzelnen Komponenten erfolgt, soweit möglich, analog der Diskussion im Falle der dünnen Pd-Zn-Legierung (nach Tempern von 1 ML Zn). So bildet sich durch die Adsorption der 3 ML Zn der Pd-Zn-Interface-Peak bei 335.43 eV, der oberhalb 400 K verschwindet. Zusätzlich ist schon bei Temperaturen zwischen 126 und 400 K ein Peak im Bereich von 336.08-336.49 eV sichtbar, wenngleich seine Intensität vor allem bei tiefen Temperaturen sehr gering bleibt. Die im Vergleich zu Pd-Volumenatomen hohe Bindungsenergie lässt auf einzelne, isolierte Pd-Atome innerhalb der Zn-Schicht schließen. DF-Rechnungen von Chen et al. [178] zeigen denn auch, dass die Segregation von Pd in Zn-Schichten an der Oberfläche von Pd(111) trotz der niedrigeren freien Oberflächenenergie von Zn energetisch begünstigt ist. Parallel zum Verschwinden des Pd-Zn-Interface-Peaks oberhalb 400 K treten dann nach Tempern bei 500 K zwei Pd-Zn-Legierungspeaks auf: bei 335.47 und 336.17 eV (0°) bzw. 335.60 und 336.12 eV (80°).

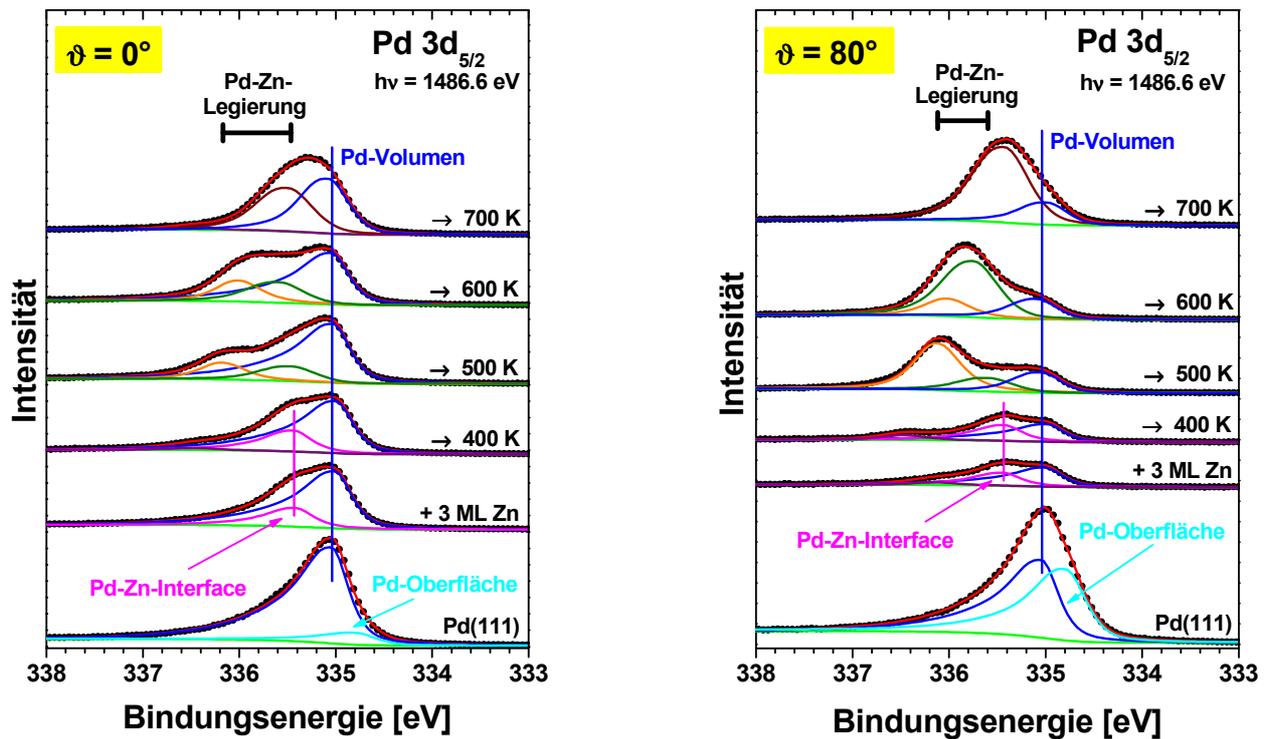


Abbildung 6.13: Gefittete Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren, aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° (links) und 80° (rechts, Intensität um Faktor 2.5 verstärkt), während des Temporns von 3 ML Zn auf Pd(111). Die Zn-Schichten wurden bei ca. 126 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen 20 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Beim Tempern bei 600 K nähern sich die beiden Pd-Zn-Legierungspeaks einander bzgl. ihrer energetischen Positionen an. Dies führt im Pd $3d_{5/2}$ -Spektrum bei streifender Emission (80°) zu einem breiten Peak bei etwa 335.9 eV mit zwei Komponenten bei 335.75 und 336.01 eV. Bei senkrechter Emission (0°) weisen diese Komponenten einen größeren Abstand voneinander auf, sie zeigen hier Bindungsenergien von 335.59 bzw. 336.00 eV. Tempern bei 700 K führt schließlich zu einem Verschmelzen der beiden Komponenten zu einem einzigen Pd-Zn-Legierungspeak bei 335.46 eV (0°) bzw. 335.43 eV (80°).

Auffällig sind die mitunter relativ großen Unterschiede von bis zu 0.16 eV der Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien einander entsprechender Komponenten der Pd-Zn-Legierung nach dem Tempern bei 500 und 600 K bei unterschiedlichen Emissionswinkeln. Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede ist die Bildung inhomogener Pd-Zn-Legierungen als Folge der Nichtgleichgewichtsbedingungen beim Wachstum der Schicht oder zu kurzer Temperzeiten. Somit würden sich die Bindungsenergien der einzelnen Legierungskomponenten bei verschiedenen Emissionswinkeln aufgrund unterschiedlicher Untersuchungs- bzw. Informationstiefen, wie beobachtet, unterscheiden, da sie dann Mittelwerte über Pd-Zn-Schichten mit variierenden Stöchiometrien darstellten. Das Ausbleiben geordneter LEED-Überstrukturen beim Tempern stützt diese These.

Eine grobe Abschätzung des Pd- bzw. Zn-Konzentrationsprofils innerhalb der Pd-Zn-Legierung lässt sich anhand des Intensitätsvergleichs der verschiedenen Peaks bei 0° - und 80° -Emissionswinkel gewinnen. Dazu sind die entsprechenden Pd $3d_{5/2}$ -Spektren nach dem Tempern bei 500 bzw. 600 K in *Abbildung 6.14* noch einmal, diesmal mit gleicher Intensitätsskala, gezeigt. Die Intensität des Pd-Zn-Legierungspeaks bei höherer Bindungsenergie (336.12 bzw. 336.17 eV) unterscheidet sich bei 500 K nur um 12 % für die Messungen bei 0° - und 80° -Emissionswinkel, so dass es sich hierbei um Pd-Atome an oder nahe an der Oberfläche handeln muss. Im Gegensatz dazu ist die Intensität der Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie (335.60 bzw. 335.47 eV) bei derselben Temperatur im Falle der 80° -Messung um 63 % kleiner als bei der Messung in senkrechter Emission, so dass sich die entsprechenden Pd-Atome unterhalb der Oberfläche befinden müssen, vermutlich nahe bei der ursprünglichen Pd-Zn-Interface-Schicht. Die niedrigere Bindungsenergie weist auf eine Pd-reichere (und somit Zn-ärmere) Phase [44] in diesem Bereich im Vergleich zur Oberflächenschicht hin. Tempern der Pd-Zn-Schicht bei 600 K führt zu einer Umkehrung der Situation. Nun zeigt die Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie (335.75 bzw. 335.59 eV) für die beiden unterschiedlichen Emissionswinkel nahezu die gleiche Intensität (Unterschied 13 %), während die Komponente bei 336.01 bzw. 336.00 eV im Pd $3d_{5/2}$ -Spektrum bei einem Emissionswinkel von 80° eine um 66 % niedrigere Intensität aufweist. Demzufolge kann man bei 600 K die Komponente bei 335.75 eV (80°) bzw. 335.59 eV (0°) einer Pd-Zn-Legierung an der Oberfläche und die Komponente bei 336.01 eV (80°) bzw. 336.00 eV (0°) einer Pd-Zn-Legierung unterhalb der Oberfläche zuordnen. Die abnehmende Bindungsenergie des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus der Oberflächenkomponente bei 600 K im Vergleich zu

den Ergebnissen bei 500 K zeigt eine sinkende Zn-Konzentration im Bereich der Oberfläche (vorher Zn-reich) an. Gleichzeitig nimmt zwischen 500 und 600 K die Zn-Konzentration unterhalb der Oberfläche (vorher Zn-arm) zu, erkennbar an der zunehmenden Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie. Dies führt zumindest zu einer Angleichung der Pd-Zn-Stöchiometrien in den verschiedenen Bereichen der Pd-Zn-Schicht beim Übergang von 500 nach 600 K. Die nach Tempern bei 600 K gefundenen Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien von 335.59-336.01 eV passen näherungsweise zu den Ergebnissen von Rodriguez [44], der für dreidimensionale Pd-Zn-Legierungen mit einem Verhältnis von Pd:Zn \approx 1:1 Werte von ca. 335.9 eV fand. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei der Pd-Zn-Legierung bei 600 K ebenfalls um eine annähernd 1:1-Legierung handeln muss, wobei das Auftreten zweier Komponenten mit unterschiedlichen Bindungsenergien auf Legierungen mit unterschiedlichen Pd-Zn-Stöchiometrien oder evtl. auf eine chemische Verschiebung der Oberflächenatome der Legierung („surface core level shift“) zurückzuführen sein dürfte.

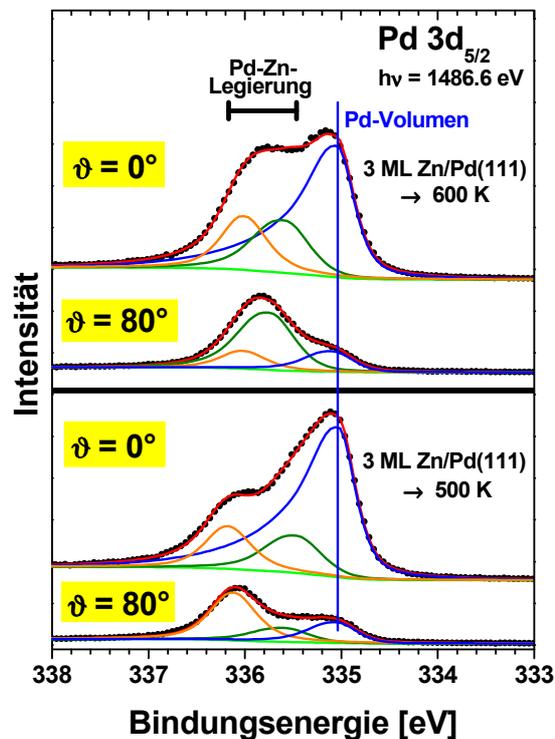


Abbildung 6.14: Gefittete Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren von 3 ML Zn auf Pd(111), aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° und 80° , nach dem Tempern bei 500 K (unten) bzw. 600 K (oben). Die Zn-Schichten wurden bei ca. 126 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen 20 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Das Tempern oberhalb 600 K führt dann zu einer zunehmenden Verarmung an Zn in der Pd-Zn-Legierung, die sich in abnehmender Zn-Intensität (vgl. *Abbildungen 6.11* und *6.12*) und sinkender Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie der betroffenen Pd-Atome (z.B. auf 335.45 ± 0.05 eV bei 700 K, s. *Abbildung 6.13*) äußert.

Die entsprechenden, gefitteten Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren sind in *Abbildung 6.15* gezeigt, allerdings nur für senkrechte Emission, da die Spektren bei einem Emissionswinkel von 80° keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Nach dem Aufdampfen der 3 ML Zn liegt der Schwerpunkt des Zn-Peaks bei 1021.61 eV und ändert sich bis 400 K nicht merklich. Der Versuch, die Zn-Atome in solche am Pd-Zn-Interface, zwischen Interface und Oberfläche und an der Oberfläche einzuteilen, wobei die Intensitätsverhältnisse aus den unterschiedlichen Gesamtintensitäten für eine, zwei und drei Monolagen Zn ermittelt und konstant gehalten wurden, ergibt beim Fitten der Spektren die entsprechenden Peaks bei 1021.55, 1021.67 und 1021.75 eV. Allerdings könnten die geringen energetischen Unterschiede relativ große Fehler zur Folge haben. Die Bildung einer Pd-Zn-Legierung setzt oberhalb 400 K ein, erkennbar am Verschwinden der drei ursprünglichen Zn Peaks (oberhalb 1021.5 eV) und dem Auftauchen eines einzigen neuen Peaks bei 1021.36 eV für 500 K. Gleichzeitig nimmt die Gesamtintensität des Zn-Signals um ca. 34 % ab. Tempern zu noch höheren Temperaturen führt zur Verschiebung dieses Zn-Legierungspeaks zu kleineren Bindungsenergien: 1021.12, 1020.96 und 1020.79 eV bei 600, 700 und 1000 K. Die Intensität des Peaks nimmt dabei näherungsweise linear ab.

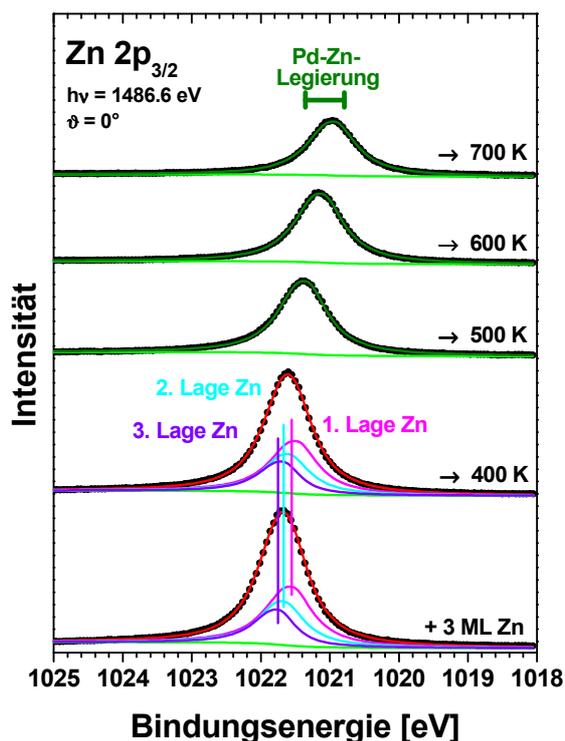


Abbildung 6.15: Gefittete Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111). Die Zn-Schicht wurde bei ca. 124 K aufgedampft und die angegebenen Temperaturen 20 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Die Abnahme der Bindungsenergie und der Intensität beim Tempern zeigt wie im Falle des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus eine zunehmende Verarmung der oberflächennahen Schichten an Zn bei erhöhten

Temperaturen an. Allerdings spiegeln die Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren die detaillierte Entwicklung in den Pd $3d_{5/2}$ -Spektren nicht wider, denn man beobachtet beim Tempern, wie schon erwähnt, immer nur einen Pd-Zn-Legierungspeak mit sich ändernder Bindungsenergie. Eine mögliche Ursache könnte die von Rodriguez [44] angeführte geringere Empfindlichkeit des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus in Bezug auf die Bildung von Pd-Zn-Legierungen sein.

Die Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Tempern dicker Zn-Schichten (hier 3 ML) auf Pd(111) lässt sich mit Hilfe des Modells in *Abbildung 6.16* anhand der Ergebnisse der Pd $3d_{5/2}$ - und Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren folgendermaßen zusammenfassen und veranschaulichen.

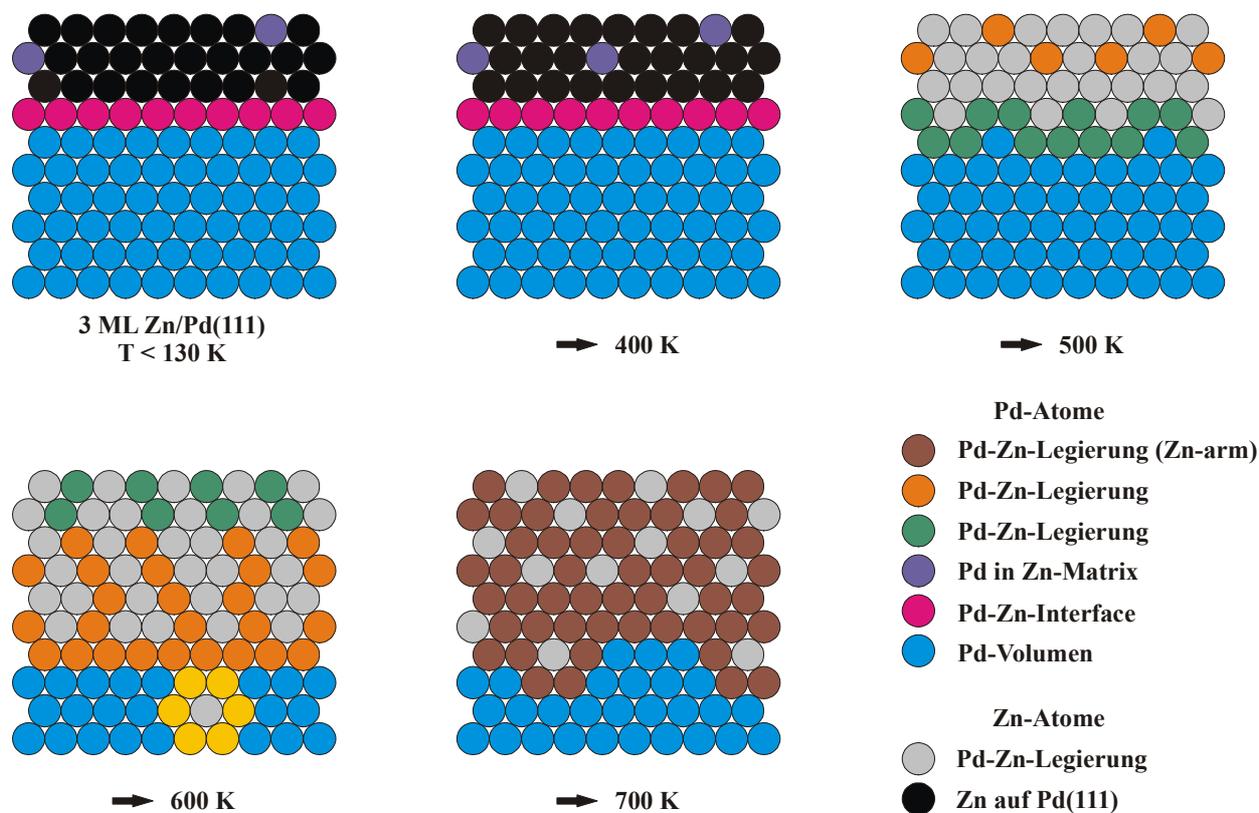


Abbildung 6.16: Einfaches Modell zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Tempern dicker Zn-Schichten (hier: 3 ML) auf Pd(111).

Beim Aufdampfen von Zn bei tiefen Temperaturen (< 130 K) bilden sich bis 400 K stabile homogene Zn-Schichten. Nur einzelne Pd-Atome segregieren in die Zn-Schicht. Oberhalb 400 K beginnt dann die Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch das Vermischen der Zn- und Pd-Atome. Dabei ändert sich die Stöchiometrie der Legierungen mit der Temperatur, wobei sich im Bereich von 500-600 K in der Legierung ein Pd-Zn-Verhältnis von näherungsweise 1:1 ergibt. Bei höheren Temperaturen verarmt die Pd-Zn-Legierung mehr und mehr an Zn. Allerdings bildeten sich als Folge des Wachstums weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht niemals homogene, geordnete Pd-Zn-Filme, erkennbar unter anderem am Fehlen einer Überstruktur, wie sie im

Fälle dünner Pd-Zn-Legierungen mittels LEED beobachtet wurde. Dennoch scheint die Bildung von Pd-Zn-Legierungen mit einer Stöchiometrie von etwa 1:1 auf Pd(111) durch Tempern von Zn-Schichten bei 500-600 K gut zu gelingen.

Zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur der Pd-Zn-Schicht im Bereich der Valenzbänder liefern Untersuchungen mittels UPS. Eine Auswahl der entsprechenden He II-Spektren von 3 ML Zn auf Pd(111) vor und nach dem Tempern bei den angegebenen Temperaturen sowie die entsprechenden Spektren von sauberem Pd(111) und Cu(111) sind in *Abbildung 6.17* gezeigt.

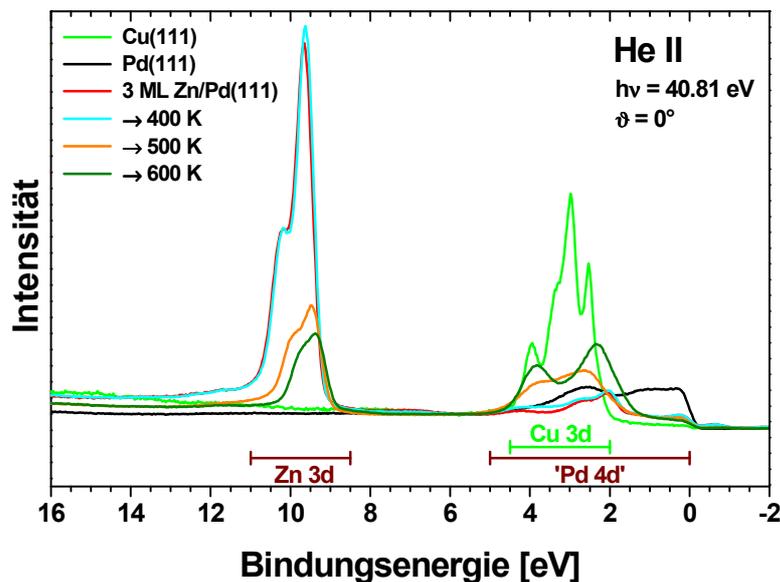


Abbildung 6.17: He II-UP-Spektren von Cu(111) und Pd(111) sowie von 3 ML Zn (bei 128 K aufgedampft) auf Pd(111) während des Temperns. Die Passenergie betrug jeweils 40 eV (Ausnahme: 20 eV bei Cu(111)), die angegebenen Temperaturen wurden bei einer Heizrate von 2 K/s 20 s gehalten.

Das Aufdampfen der 3 ML Zn bei 128 K führt zu einer insgesamt, und somit auch an der Fermikante, deutlich niedrigeren Signalintensität aufgrund der Dämpfung durch die Zn-Schicht. Außerdem ändert sich die Form des Spektrums etwas aufgrund möglicher Änderungen der Pd-Oberflächenzustände, der Bildung neuer Zustände aufgrund der Hybridisierung mit Zn und/oder elastischer Beugung der emittierten Photoelektronen. Beim Tempern zeigen sich anschließend bis 400 K keine signifikanten Änderungen. Die beginnende Pd-Zn-Legierungsbildung ab 500 K (vgl. XP-Spektren in *Abbildungen 6.13* und *6.15*) führt dann zu einer Verschiebung des niederenergetischen Beginns des „Pd 4d“-Bandes um etwa 1.3 eV zu höheren Werten sowie zu einer Verschmälerung dieses Bandes. Letzteres ist eine Folge des im Mittel größeren Pd-Pd-Abstandes innerhalb der Pd-Zn-Legierung und einer dadurch reduzierten Überlappung der Orbitale verglichen mit der Situation in reinem Pd. Nach Tempern bei 600 K zeigt das Spektrum schließlich

zwei ausgeprägte Maxima bei 2.3 und 3.8 eV. Der Vergleich mit dem Spektrum des Cu(111)-Kristalls zeigt große Ähnlichkeiten bezüglich der energetischen Position und Breite des „Pd 4d“-Bandes der Pd-Zn-Legierung und des Cu 3d-Bandes sowie der niedrigen Zustandsdichte an der Fermikante. Daher stimmen die experimentell gemessenen elektronischen Strukturen im Bereich des Valenzbandes von Cu(111) und einer dicken (ca. 6 ML) Pd-Zn-Legierung auf Pd(111) im Gegensatz zu den vorher diskutierten dünnen Legierungen sehr gut überein, wie dies auch DF-Rechnungen von Chen et al. [134] erwarten ließen.

Im Unterschied zum Pd 4d-Band nimmt beim Zn 3d-Band, wie schon im Fall der dünnen Pd-Zn-Legierung erwähnt, die Bindungsenergie bei der Bildung der Legierung ab. So erfolgt beispielsweise in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rodriguez [44] eine Verschiebung des Zn $3d_{5/2}$ -Niveaus von 9.65 eV für 3 ML Zn auf Pd(111) bei 128 K hin zu einem Wert von 9.38 eV nach Tempern bei 600 K. Gleichzeitig verringert sich wiederum die energetische Differenz zwischen dem Zn $3d_{5/2}$ - und Zn $3d_{3/2}$ -Band von anfangs ca. 0.5 eV (bei 128 K) auf 0.4-0.3 eV bei 600-700 K. Eine mögliche Ursache könnte die schon erwähnte Vergrößerung der mittleren Zn-Zn-Abstände bei der Legierungsbildung sein, die zu einer Abnahme der Zn 3d-Bandbreiten führen sollte. Zusätzlich dürften die Strukturänderungen bei der Bildung der Pd-Zn-Legierung (tetragonale Struktur für dicke Pd-Zn-Legierungen mit einem Pd-Zn-Verhältnis von ungefähr 1:1 [176]) auch dazu führen, dass sich die Bandstrukturen der Zn 3d-Bänder und damit ihre energetische Lage unterschiedlich ändern [187].

Auf die Diskussion der Ergebnisse des Systems 2 ML Zn auf Pd(111) wird verzichtet, da hierbei keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Es gleicht in seinem Verhalten weitgehend dem System 3 ML Zn auf Pd(111).

6.3.3. Legierungsbildung beim Aufdampfen bei 550 K

Ein Versuch, das Problem der Bildung relativ ungeordneter Pd-Zn-Legierungen durch Tempern dicker Zn-Schichten zu lösen, war, Zn direkt bei 550 K auf die Pd(111)-Oberfläche aufzudampfen. Damit sollte die Pd-Zn-Legierung näher am thermodynamischen Gleichgewicht und somit homogener wachsen. Die dabei aufgezeichneten Pd $3d_{5/2}$ - und Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren sind zusammen mit den Fitergebnissen in *Abbildung 6.18* für unterschiedliche Mengen an Zn bei senkrechter Emission dargestellt. Mit zunehmender Zn-Menge verliert das Pd-Volumensignal bei ca. 335.0 eV an Intensität, während ein neuer Peak bei höherer Bindungsenergie herauswächst. Dieser schiebt dabei von etwa 335.6 eV bei einer nominellen Zn-Bedeckung von 1 ML über 335.8 eV bei 1.5 ML Zn zu 336.0-336.2 eV bei 3-5 ML Zn. Die Zn-Spektren zeigen mit steigender Zn-Menge die erwartete Intensitätszunahme, wobei gleichzeitig die Bindungsenergie des Zn $2p_{3/2}$ -Peaks bei höherer Zn-Bedeckung zunimmt.

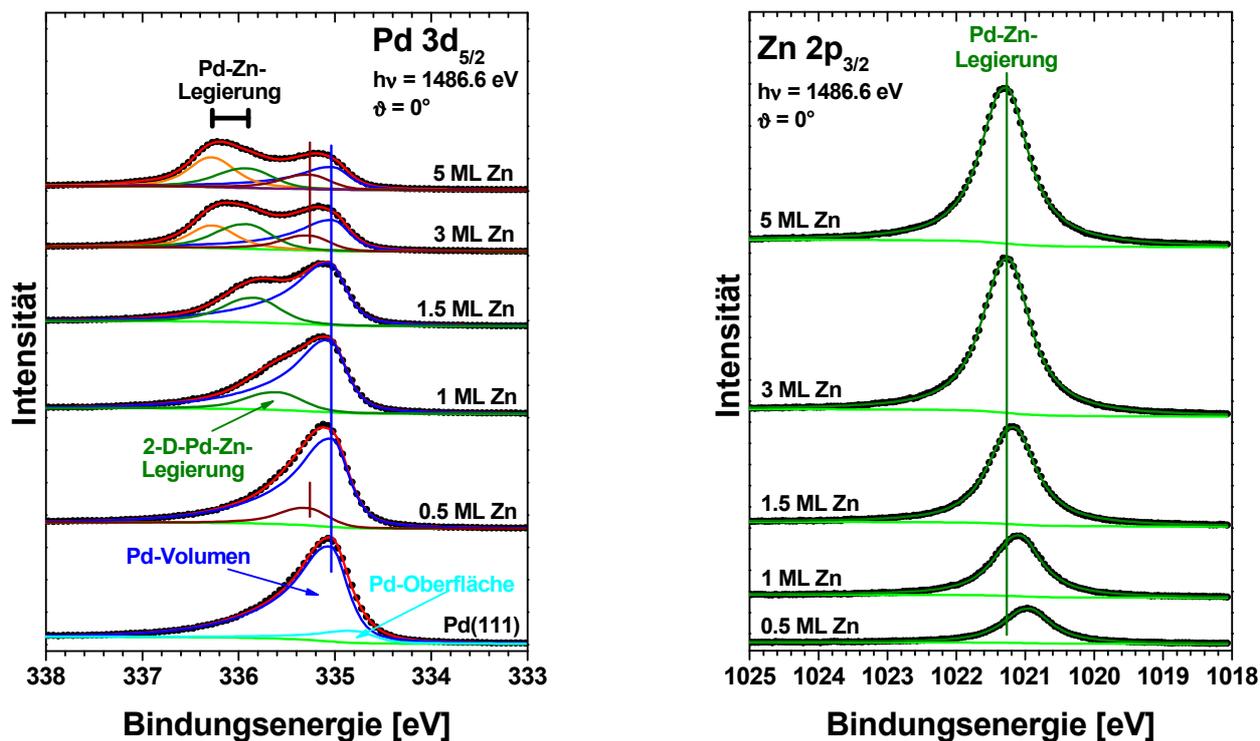


Abbildung 6.18: Gefittete Pd 3d_{5/2}- (links) und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren (rechts) bei senkrechter Emission während des sukzessiven Aufdampfens von 0.5-5 ML Zn auf Pd(111) bei 550 K.

Eine detaillierte Analyse der Zn-Spektren zeigt, dass wie im Fall des Temperns dicker, kalt aufgedampfter Zn-Schichten auch bei 550 K adsorbiertes Zn nur einen einzigen Pd-Zn-Legierungspeak aufweist. Dessen Bindungsenergie nimmt von 1020.94 eV bei 0.5 ML Zn auf 1021.27 eV bei 5 ML Zn wie auch seine Intensität zu. Die Unterschiede zwischen den beiden dicksten Pd-Zn-Schichten (3 und 5 ML Zn) sind dabei allerdings marginal und deuten darauf hin, dass sich sowohl die elektronische Struktur als auch die Stöchiometrie der Pd-Zn-Legierung ab einer nominellen Zn-Bedeckung von 3 ML mit zunehmender Dicke der Legierung nicht mehr signifikant ändern. Die Spektren bei einem Emissionswinkel von 80° sind bzgl. der Bindungsenergien nahezu identisch. Auf ihre Diskussion wird deshalb verzichtet.

Weitergehende Erkenntnisse ermöglicht die Analyse der Pd 3d_{5/2}-XP-Spektren. Demnach führt das Aufdampfen von 0.5 ML Zn bei 550 K zum Verschwinden der Oberflächenkomponente bei 334.79 eV. Gleichzeitig taucht ein Peak bei 335.27 eV auf, der in Kenntnis des entsprechenden Zn 2p_{3/2}-Spektrums und der bisherigen Ergebnisse einer Pd-Zn-Legierung mit geringem Zn-Anteil (aufgrund der niedrigen Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergie) zugeschrieben wird. Die Verdopplung der Zn-Menge auf 1 ML führt lediglich zu einer Intensitätszunahme des Legierungspeaks um ca. 15 %, wobei seine Bindungsenergie um 0.31 eV auf 335.59 eV zunimmt. Dies bedeutet, dass die Pd-Zn-Legierung nun Zn-reicher (daher höhere Bindungsenergie), aber nicht

wesentlich dicker geworden ist. Dieser Wert für die Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie passt gut zu den 335.53 eV, die nach dem Tempern von 1 ML Zn bei 550 K gefunden wurden (im Spektrum bei 80° -Emissionswinkel). Demzufolge handelt es sich auch hier um eine zweidimensionale Pd-Zn-Oberflächenlegierung auf Pd(111) mit einem Pd-Zn-Verhältnis von etwa 1:1.

Mit weiter zunehmender Zn-Menge schiebt der Pd-Zn-Legierungspeak dann über 335.83 eV (1.5 ML Zn) zu 335.90 eV bei 3-5 ML Zn. Gleichzeitig tauchen ab 3 ML Zn zwei weitere Peaks bei 335.26 und 336.27 eV auf. Der Zuordnung all dieser Peaks zu den entsprechenden Komponenten des Systems Pd-Zn dient der Vergleich der Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren in *Abbildung 6.19*, die nach dem Aufdampfen von 3 bzw. 5 ML Zn bei 550 K bei unterschiedlichen Emissionswinkeln aufgenommen wurden.

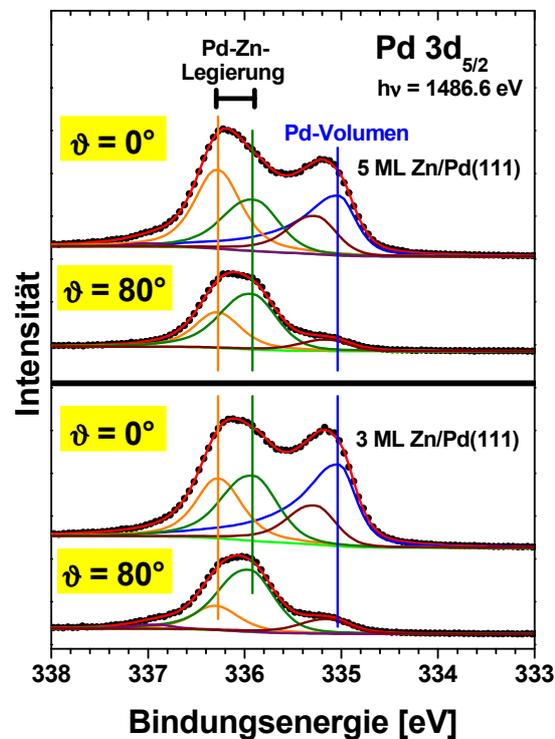


Abbildung 6.19: Gefittete Pd $3d_{5/2}$ -XP-Spektren von 3 ML (unten) und 5 ML Zn (oben) auf Pd(111), aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° und 80° , nach dem Aufdampfen bei 550 K.

Es zeigt sich, dass sowohl der Peak bei 335.26 eV wie auch der Volumenpeak bei streifendem Emissionswinkel (80°) kaum Intensität aufweisen, weshalb beide Peaks hier nicht zu unterscheiden sind und ihr gemeinsamer Schwerpunkt bei etwa 335.13 eV liegt. Diese geringe Intensität sowie die relativ niedrige Bindungsenergie weisen auf eine Pd-Zn-Legierung mit hohem Pd-Anteil weit unterhalb der Oberfläche hin. Ähnliches gilt bezüglich der Intensität für den Peak bei 336.27 eV (bei 0°) bzw. 336.28 eV (bei 80°). So zeigt dieser Peak bei senkrechter Emission eine

mehr als doppelt so hohe Intensität wie bei streifendem Emissionswinkel, sein Ursprung liegt also ebenfalls tief unterhalb der Oberfläche. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Intensitäten des Peaks bei 335.90 eV (bei 0°) bzw. 335.94 eV (bei 80°) bei den beiden unterschiedlichen Emissionswinkeln lediglich um maximal 8 %, so dass es sich um eine Komponente an der Oberfläche handeln muss.

Die energetische Differenz zwischen den Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergien der Oberflächenkomponente der Legierung und der Legierungskomponente unterhalb des Oberflächenbereichs könnte wie im Falle des Temperns der kalt aufgedampften Zn-Schichten auf unterschiedliche Pd- bzw. Zn-Konzentrationen oder auf das Auftreten eines „surface core level shifts“ zurückgeführt werden. Die Differenz zwischen den beiden Peaks beträgt 0.34-0.37 eV und ist somit durchaus mit der Verschiebung der Oberflächenkomponente von 0.25 eV auf reinem Pd(111) vergleichbar. Allerdings spricht die Dicke der Pd-Zn-Legierung an der Oberfläche von etwa 2 ML (Dicke durch Vergleich mit Pd-Zn-Legierung im System 1 ML Zn/Pd(111) bestimmt) gegen diese These, da „surface core level shifts“ nur für die oberste Lage zu erwarten sind. Die ermittelten Bindungsenergien für diese Legierung von etwa 335.92±0.02 eV passen sehr gut zu den von Rodriguez [44] gefundenem Wert von etwa 335.9 eV für dreidimensionale Pd-Zn-Legierungen mit einer Stöchiometrie von Pd:Zn ≈ 1:1. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei der Oberflächenkomponente der Pd-Zn-Legierung nach Aufdampfen von 3-5 ML Zn bei 550 K ebenfalls um eine annähernd 1:1-Legierung handeln muss. Ob die darunter befindliche Komponente bei 336.28 eV die gleiche Zusammensetzung aufweist (Bindungsenergieunterschied aufgrund eines „surface core level shifts“) oder aber ein höherer Zn-Anteil die größere Bindungsenergie bewirkt, kann mit den vorhandenen Daten nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die marginalen Bindungsenergieunterschiede der beiden Komponenten der Pd-Zn-Legierung in den Pd 3d_{5/2}-Spektren bei unterschiedlichen Emissionswinkeln (0° und 80°) belegen die Bildung weitgehend homogener Pd-Zn-Schichten beim Aufdampfen von Zn auf Pd(111) bei 550 K. Die nahezu vollständige Übereinstimmung der Energien nach Adsorption von 3 und 5 ML Zn zeigt außerdem analog zu den Zn-Spektren, dass sich sowohl die elektronische Struktur als auch die Stöchiometrie der Pd-Zn-Legierung ab einer nominellen Zn-Bedeckung von 3 ML mit zunehmender Dicke der Legierung nicht mehr signifikant ändern.

Die Annahme einer Pd-Zn-Legierung mit einem Pd-Zn-Verhältnis von ca. 1:1 zumindest innerhalb der Oberflächenkomponente wird auch durch das Auftreten einer p(2x1)-Überstruktur in den entsprechenden LEED-Bildern gestützt (s. *Abbildung 6.20*). Die relativ unscharfen Reflexe deuten allerdings auf eine schlechte langreichweitige Ordnung hin.

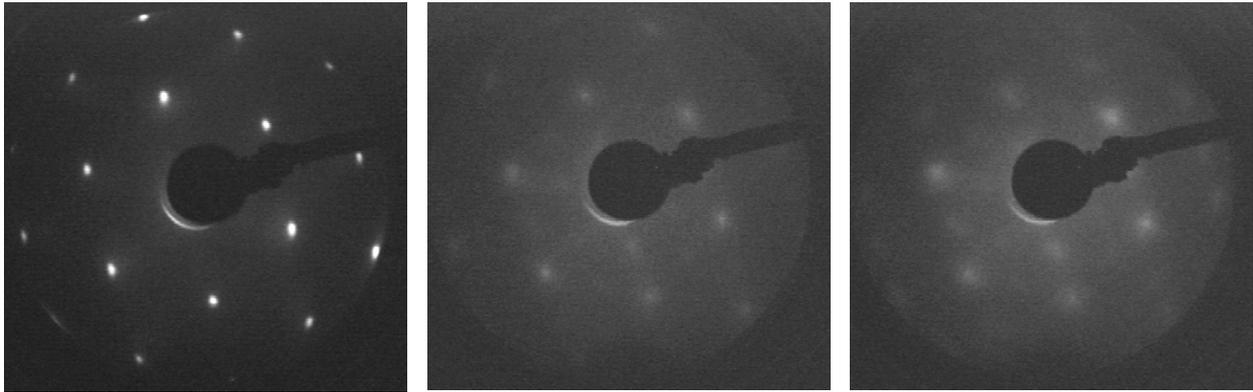


Abbildung 6.20: LEED-Bilder der sauberen Pd(111)-Oberfläche (links, Grundstrukturreflexe, 289 eV), nach der Adsorption von 1 ML Zn bei 550 K (Mitte, unscharfe (2x1)-Überstruktur, 312 eV) und nach der Adsorption von 3 ML Zn bei 550 K (rechts, unscharfe (2x1)-Überstruktur, 290 eV).

Die Änderungen im Valenzbandbereich der bei 550 K gebildeten Pd-Zn-Legierungen sind anhand der UP-Spektren in *Abbildung 6.21* ersichtlich. Zum Vergleich sind wiederum zusätzlich die Spektren des reinen Cu(111) und Pd(111) gezeigt. Mit zunehmender Zn-Bedeckung nimmt die Intensität an der Fermikante als Folge der dort verringerten lokalen Zustandsdichte ab. Der Beginn des „Pd 4d“-Bandes wird außerdem sukzessive zu höheren Bindungsenergien (zu etwa 1.4 eV bei 5 ML Zn) verschoben, so dass die Breite des Pd 4d-artigen Bandes bei halber Höhe deutlich sinkt. Diese beträgt bei reinem Pd(111) etwa 4.3 eV und sinkt nach Aufdampfen von 5 ML Zn bei 550 K auf ca. 2.3 eV, beide Werte in guter Übereinstimmung mit den von Chen et al. [134] berechneten Größen von 4.5 bzw. 2.0 eV. Außerdem schieben die beiden Peaks (Schwerpunkte) des Pd 4d-Bandes ausgehend von etwa 1.1 und 2.6 eV auf reinem Pd(111) (Bindungsenergien in guter Übereinstimmung mit den Werten von Lloyd et al. [186]) immer mehr zu höheren Bindungsenergien (um ca. 1.3-1.4 eV bei 5 ML Zn) und damit in den Bereich des Cu 3d-Bandes. Dabei sind die Unterschiede zwischen den beiden dicksten untersuchten Pd-Zn-Legierungen wie im Falle der Rumpfelektronen nur marginal, so dass davon auszugehen ist, dass sich die elektronische Struktur der Pd-Zn-Legierung auch im Bereich der Valenzbänder (wichtig für die chemische Reaktivität) ab einer nominellen Zn-Bedeckung von 3 ML mit zunehmender Dicke der Legierung nicht mehr signifikant ändert. Die bei 550 K gebildeten dicken Pd-Zn-Legierungen (3-5 ML Zn) gleichen also in ihrer elektronischen Struktur Cu(111) ebenfalls weitgehend, wie sich anhand der deutlich niedrigeren lokalen Zustandsdichte an der Fermikante im Vergleich zu Pd(111), der reduzierten Breite des „Pd 4d“-Bandes und dessen veränderter energetischer Lage zeigt. Die gemessenen UP-Spektren passen somit hervorragend zu der mittels DF-Rechnungen bestimmten lokalen Zustandsdichte für Pd-Zn-Legierungen der Stöchiometrie

Pd:Zn = 1:1 (s. *Kapitel 6.4*) [134, 175]. Dünnere Pd-Zn-Legierungen hingegen weisen zwar analoge Tendenzen in Richtung Cu(111) auf, gleichen aber noch stärker dem reinen Pd(111).

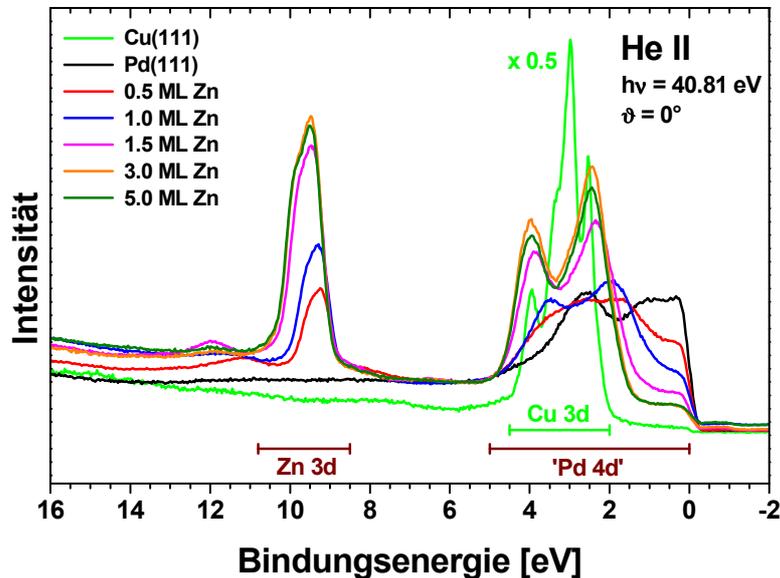


Abbildung 6.21: He II-UP-Spektren von Cu(111) und Pd(111) sowie von 0.5-5 ML Zn auf Pd(111) während des sukzessiven Aufdampfens bei 550 K. Die Passenergie betrug 40 eV (Ausnahme: 20 eV bei Cu(111)).

Das Zn 3d-Band wird mit dicker werdender Pd-Zn-Legierung breiter, wobei die Bindungsenergie für Zn 3d_{5/2} von 9.25 eV (0.5 ML Zn) auf 9.5 eV (5 ML Zn) zunimmt.

Die Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Aufdampfen von Zn auf Pd(111) bei 550 K lässt sich ebenfalls mit Hilfe eines Modells (*Abbildung 6.22*) anhand der bisherigen Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen und veranschaulichen: Das Aufdampfen von nominell einer Monolage Zn bei 550 K auf Pd(111) führt zur Ausbildung einer ca. zwei Monolagen dicken Pd-Zn-Oberflächenlegierung mit einem Pd-Zn-Verhältnis von etwa 1:1. Bei Zugabe weiterer Mengen Zn bildet sich zusätzlich unterhalb dieses Oberflächenbereichs eine immer dicker werdende Schicht einer Pd-Zn-Legierung mit sehr ähnlicher Stöchiometrie, wobei der Zn-Anteil möglicherweise etwas größer sein könnte. Noch tiefer (an der Grenze zum Pd-Volumen) entsteht dabei gleichzeitig durch Diffusion einzelner weniger Zn-Atome eine Legierung mit geringem Zn-Anteil.

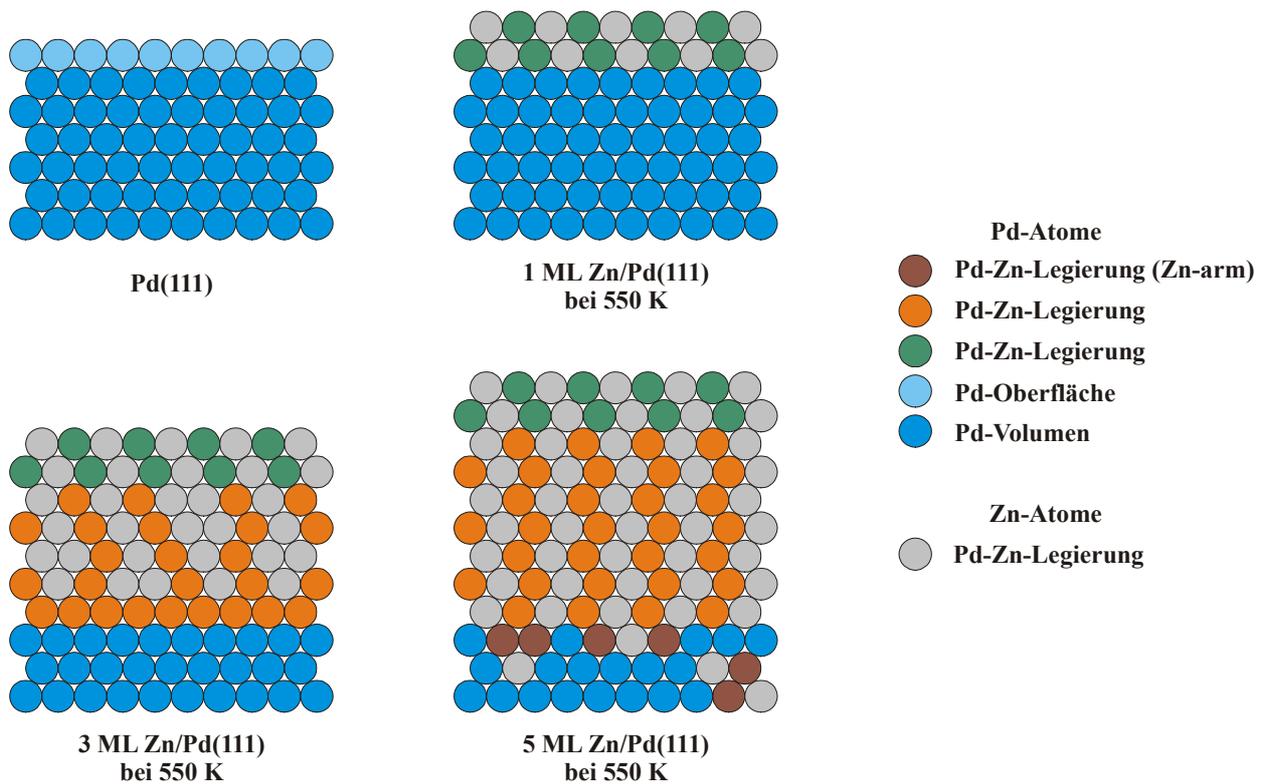


Abbildung 6.22: Einfaches Modell zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Aufdampfen von Zn auf Pd(111) bei 550 K.

6.4. Zusammenfassung

Untersuchungen mittels XPS zeigen, dass dünne Zn-Schichten (zumindest bis 2 ML) auf Pd(111) bei etwa 100 K weitgehend pseudomorph und lagenweise zweidimensional aufwachsen. Das Tempern dieser Schichten oberhalb 300-400 K, aber auch das Aufdampfen von Zn bei 550 K führt zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen mit teilweise unterschiedlichen Stöchiometrien. Die Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie nimmt dabei aufgrund der Legierungsbildung zu, gleichzeitig sinkt die Bindungsenergie des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus. Im Falle des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus ändert sich die Bindungsenergie als Funktion verschiedener Parameter wie der Zusammensetzung der Legierung, ihrer Dicke (zumindest bei dünnen Pd-Zn-Schichten) und evtl. der Position im Volumen oder an der Oberfläche. Die Unterschiede im Zn $2p_{3/2}$ -Niveau sind hingegen wesentlich weniger deutlich. In *Tabelle 6.1* sind die Bindungsenergien verschiedener und unterschiedlich präparierter Pd-Zn-Legierungen zusammengestellt, die entsprechenden Pd $3d_{5/2}$ - und Zn $2p_{3/2}$ -XPSpektren zeigt *Abbildung 6.23*.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Pd 3d_{5/2}- und Zn 2p_{3/2}-Bindungsenergien verschiedener Pd-Zn-Legierungen, die durch Aufdampfen von Zn bei 550 K oder bei Temperaturen unter 130 K und anschließendem Tempern bei 500, 550 oder 600 K dargestellt wurden.

Komponente	System	Niveau	Bindungsenergie	
Zweidimensionale Pd-Zn-Oberflächenlegierung	1 ML Zn/Pd(111) → 550 K	Pd 3d _{5/2}	335.53 eV	
	1 ML Zn/Pd(111) bei 550 K		335.59 eV	
Pd-Zn-Oberflächenlegierung	3 ML Zn/Pd(111) → 500 K		336.12-336.17 eV	
	3 ML Zn/Pd(111) bei 550 K		335.91-335.95 eV	
	3 ML Zn/Pd(111) → 600 K		335.59-335.75 eV	
Pd-Zn-Legierung unterhalb der Oberfläche	3 ML Zn/Pd(111) → 500 K		335.47-335.60 eV	
	3 ML Zn/Pd(111) bei 550 K		336.26-336.30 eV	
	3 ML Zn/Pd(111) → 600 K		336.00-336.01 eV	
Zweidimensionale Pd-Zn-Oberflächenlegierung	1 ML Zn/Pd(111) → 550 K		Zn 2p _{3/2}	1021.05 eV
	1 ML Zn/Pd(111) bei 550 K			1021.08-1021.13 eV
Pd-Zn-Legierung (dick)	3 ML Zn/Pd(111) → 500 K			1021.32-1021.36 eV
	3 ML Zn/Pd(111) bei 550 K			1021.24-1021.28 eV
	3 ML Zn/Pd(111) → 600 K	1021.12-1021.15 eV		

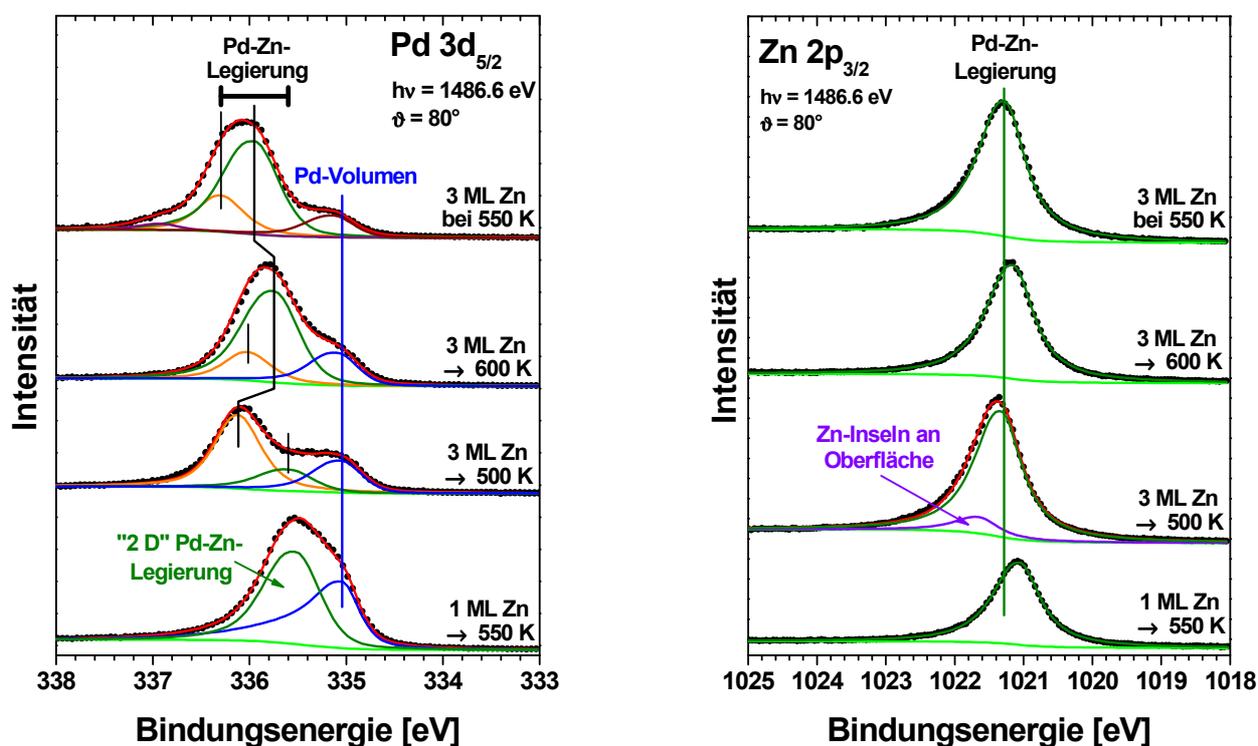


Abbildung 6.23: Übersicht über die Pd 3d_{5/2}- und Zn 2p_{3/2}-XP-Spektren verschiedener Pd-Zn-Legierungen, die durch Aufdampfen von Zn bei 550 K oder bei Temperaturen unter 130 K und anschließendem Tempern bei 500, 550 oder 600 K dargestellt wurden. Die Peaks der Legierungen im Bereich der Oberfläche nach Aufdampfen von 3 ML Zn sind durch vertikale Linien verbunden.

Beim Tempern dünner Zn-Filme (1 ML Zn) bei 550 K oder beim Aufdampfen von 1 ML Zn auf Pd(111) bei dieser Temperatur bildet sich eine geordnete zweidimensionale Pd-Zn-Oberflächenlegierung mit einer 1:1-Stöchiometrie aus, während das Tempern dickerer Zn-Schichten bei 600 K zu ungeordneten und inhomogenen Legierungen führt. Dort ist das Auftreten zweier Komponenten bei unterschiedlichen Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien vermutlich auf unterschiedliche Stöchiometrien (höherer Zn-Anteil in „Volumenkomponente“) zurückzuführen, allerdings kann auch ein „surface core level shift“ der Oberflächenkomponente nicht völlig ausgeschlossen werden. Homogenere, dicke Pd-Zn-Legierungen lassen sich besser durch Aufdampfen entsprechender Mengen Zn (3-5 ML) bei 550 K herstellen. Der Vergleich der bei 500 bzw. 600 K getemperten Zn-Schicht mit der bei 550 K aufgedampften zeigt, dass die Bindungsenergie der Oberflächenkomponente (bei 335.95 eV) des letzteren Systems zwischen den entsprechen Werten der Oberflächenkomponenten der bei 500 und 600 K getemperten Schicht liegt (s. *Abbildung 6.23*, entsprechende Peaks durch vertikale Linien verbunden). Möglicherweise ließen sich also durch die Wahl einer mittleren Temperatur, vermutlich näher bei 600 K, auch durch Tempern dicker Zn-Schichten homogene Pd-Zn-Legierungen erzeugen. Nach Tempern bei 500 K ist nämlich der Anteil der Zn-Atome an der Oberfläche noch deutlich zu groß, wie sich auch anhand des entsprechenden Zn $2p_{3/2}$ -Spektrums (s. *Abbildung 6.23*, Vorhandensein von Zn-Inseln mit Bindungsenergie ähnlich Zn vor dem Tempern) zeigt.

Die elektronische Struktur im Valenzbandbereich gleicht der von Cu(111) schon ab einer nominellen Zn-Bedeckung von 2 ML weitgehend, unabhängig davon, ob Zn bei 550 K aufgedampft oder die Legierung durch Tempern bei 550-600 K erzeugt wurde. Dies äußert sich in einer deutlich reduzierten lokalen Zustandsdichte an der Fermikante, einer wesentlich kleineren Breite des „Pd $4d$ “-Bandes sowie der energetischen Lage der beiden Maxima dieses Bandes (s. *Abbildung 6.24*). Diese liegen bei dicken Pd-Zn-Legierungen etwa bei 2.4 und 3.9 eV (und somit im Bereich des Cu $3d$ -Bandes) und stimmen auch hervorragend mit der mittels DF-Rechnungen bestimmten lokalen Zustandsdichte und deren Maxima für eine Pd-Zn-Legierung mit einem Verhältnis Pd:Zn = 1:1 überein (s. *Abbildung 6.24*) [134, 175]. Dünnere Pd-Zn-Legierungen zeigen, wie schon erwähnt, ähnliche Trends, weisen aber noch deutlich größere Ähnlichkeit mit dem Valenzband von reinem Pd(111) auf.

Die häufig beobachteten ähnlichen chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten von Pd-Zn-Legierungen und Cu, sichtbar zum Beispiel anhand der Eignung beider Materialien als Katalysator für die Methanol-Dampfreformierung [28-41, 188] (siehe Einleitung, *Kapitel 1*), lassen sich somit anhand der sehr ähnlichen UP-Spektren (Valenzbänder entscheidend für das chemische Verhalten) gut verstehen.

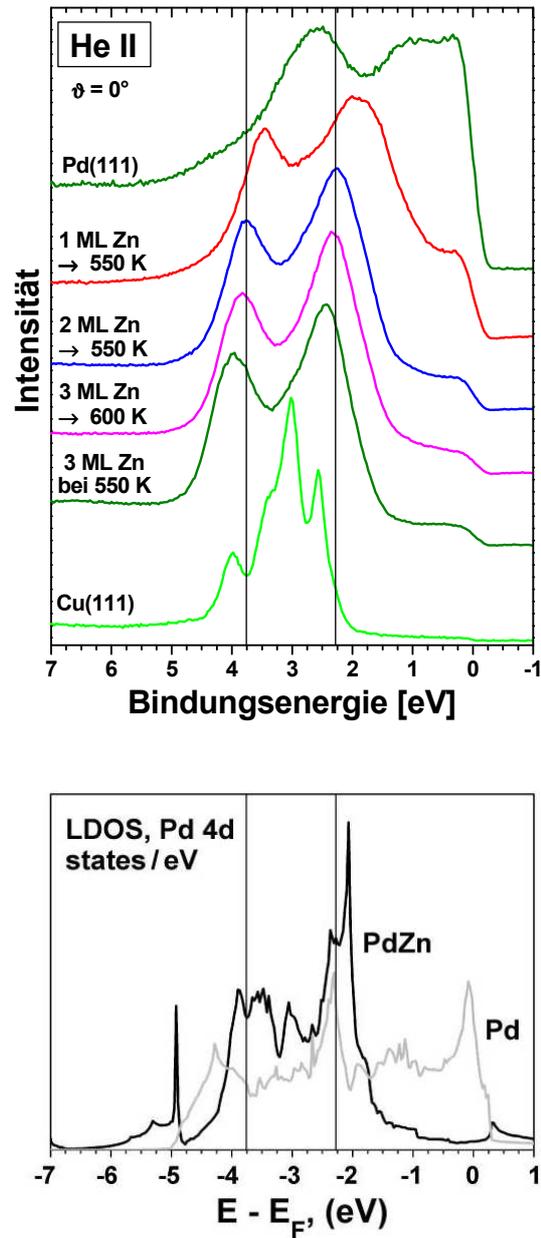


Abbildung 6.24: Übersicht über die UP-Spektren (obere Abbildung) im Bereich des „Pd 4d-Bandes“ verschiedener Pd-Zn-Legierungen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Spektren von Pd(111) und Cu(111) sowie die mittels DFT berechnete lokale Zustandsdichte (local density of states, LDOS, untere Abbildung) von Pd und einer Pd-Zn-Legierung der Stöchiometrie 1 : 1 nach [175] gezeigt.

Die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter der XP-Spektren sind in *Tabelle 6.2* zusammengestellt.

Tabelle 6.2: Übersicht über die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter der XP-Spektren.
 * Werte für Emissionswinkel $0^\circ / 80^\circ$; ** a: Zn:Pd > 1, b: Zn:Pd \approx 1, c: Zn:Pd < 1.

Niveau	Komponente	FWHM [eV]*	Asymmetrie*	Anteil Lorentz*	Bereich
Pd 3d _{5/2}	Volumen	0.683	0.40	0.43	332-338.5 eV
	Oberfläche	0.694	0.30	0.56	
	Interface	0.606	0.27	0.27	
	Legierung a**	0.564	0.02	0.42	
	Legierung b**	0.687	0.15	0.72	
	Legierung c**	0.601	0.19	0.75	
Zn 2p _{3/2}	1. Lage Zn	0.819 / 0.780	0.10 / 0.15	0.00 / 0.00	1018-1025 eV
	2. Lage Zn	0.773 / 0.749	0.07 / 0.15	0.03 / 0.00	
	3. Lage Zn	0.706 / 0.699	0.17 / 0.17	0.11 / 0.01	
	Legierung	0.829 / 0.822	0.09 / 0.14	0.01 / 0.04	

7. Cu(111)

Die industrielle Synthese von Methanol erfolgt häufig mittels Cu/ZnO-Katalysatoren [1-3]. Die einfachsten Modellsysteme zur Untersuchung dieser wichtigen Reaktion stellen Cu-Einkristalle dar [5-14]. Daher werden im folgenden Kapitel die Adsorption von Wasser, Trioxan, Ameisensäure und Methanol (mögliche Zwischen- bzw. Endprodukte der Methanolsynthese) auf der sauberen und, mit Ausnahme des Trioxans, der sauerstoffvorbelegten Cu(111)-Oberfläche sowie ihr chemisches Verhalten bei erhöhten Temperaturen untersucht. Ein Teil der dabei vorgestellten Studien wurde bereits veröffentlicht [189], wobei sich aufgrund einiger zusätzlicher Messungen bzw. neuer Erkenntnisse teilweise Änderungen bei der Auswertung der Spektren ergaben (z.B. bei Bedeckungen und XPS-Bindungsenergien). Detailliertere Bemerkungen dazu finden sich an entsprechender Stelle. Die Kernaussagen der Untersuchungen bleiben trotz dieser Änderungen unverändert bestehen.

7.1. Eigenschaften von Kupfer

Kupfer ist ein Element der I. Nebengruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 29 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1357 K und der Siedepunkt bei 2868 K. In reinem Zustand ist Kupfer ein hellrotes, zähes und dehnbares Metall, dessen Oberfläche an Luft langsam zu rotem Kupfer(I)-oxid oxidiert wird [115, 116]. Nach Silber besitzt es die höchste elektrische ($5.7 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 295 K) und thermische ($401 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 300 K) Leitfähigkeit [117]. Aufgrund des vollständig gefüllten 3d-Bandes ist Kupfer chemisch relativ inert und findet deshalb auch als Münzmetall Verwendung.

Kupfer kristallisiert wie Palladium in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Cu}} = 3.61 \text{ \AA}$ [117]. Innerhalb der (111)-Oberfläche beträgt der kürzeste Abstand zweier Atome somit 2.55 \AA .

7.2. Präparation der Adsorbatschichten auf Cu(111)

Die Präparation der Adsorbatschichten erfolgte in gleicher Weise wie im *Kapitel 5.2* beschrieben durch Dosieren der verschiedenen Adsorptive bei konstantem Hintergrunddruck mittels eines Mikrokapillardosers, wobei der lokale Druck auf der Probe etwa um den Faktor 40 höher als der Hintergrunddruck ist. Die exakten Parameter, wie die dosierte Adsorbatmenge in Langmuir ($1 \text{ L} \triangleq 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) sowie die Substrattemperatur, wurden für unterschiedliche Messreihen variiert und werden jeweils im entsprechenden Abschnitt explizit angegeben. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte anhand der Intensitäten der O 1s- und C 1s-XP-Spektren

von CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111). Dieses System ähnelt in seinen Eigenschaften weitgehend einer Ni(111)-Oberfläche [190], so dass sich bei CO-Adsorption und anschließendem Tempern bei 320 K wie im Falle des Ni(111) eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit der entsprechenden Bedeckung von 0.50 ML ausbildet [191]. Das Tempern der Adsorbatschichten erfolgte mit einer Heizrate von 2 K/s, wobei die maximale Temperatur 10-20 s gehalten wurde.

7.3. Charakterisierung der Systeme mit XPS, UPS, LEED und TPD

7.3.1. Cu(111)

Der saubere Cu(111)-Kristall wurde mittels XPS, UPS und LEED untersucht. Cu $3p_{3/2}$ -XP- und He II-UP-Spektren bei Emissionswinkeln von 60° (XPS) bzw. 0° (UPS) sind in *Abbildung 7.1* gezeigt.

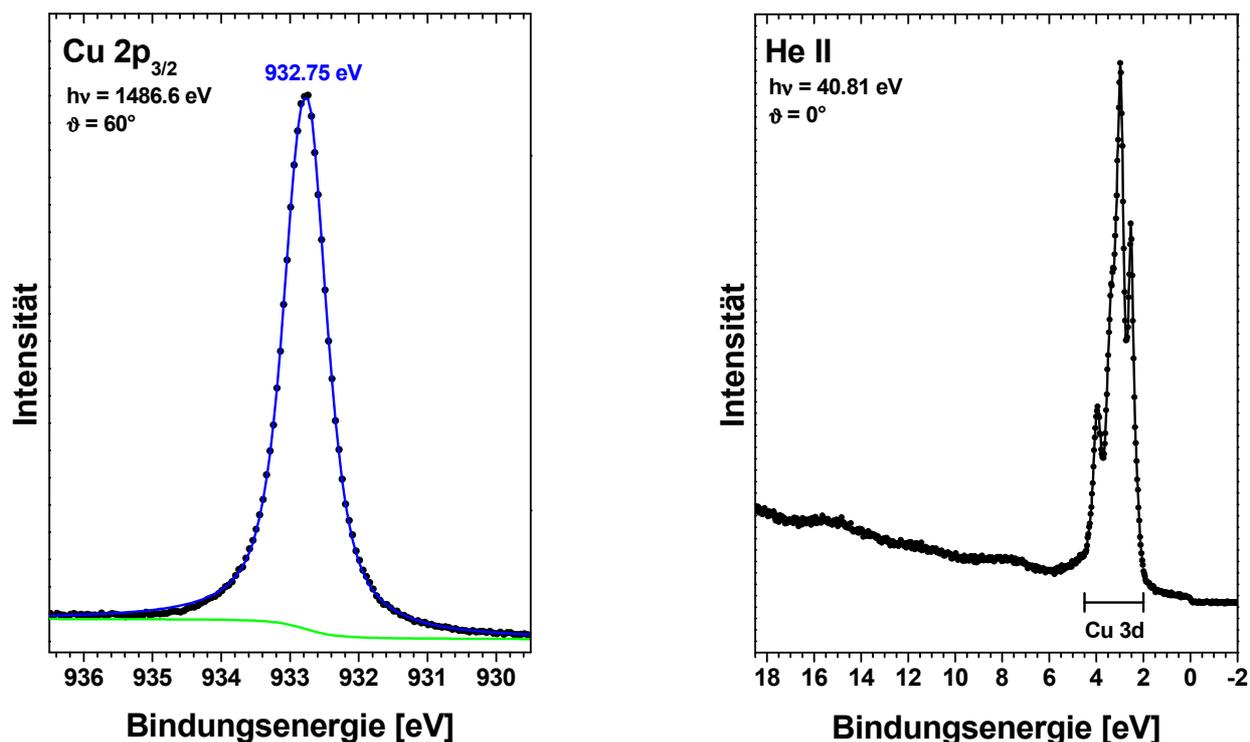


Abbildung 7.1: Cu $2p_{3/2}$ -XP- (links) und He II-UP-Spektren (rechts) des sauberen Cu(111)-Kristalls.

Die erreichte Auflösung der Apparatur von 0.26 eV für XPS-Untersuchungen bei einer Passenergie von 75 eV macht eine Auflösung des Cu $2p_{3/2}$ -Signals in einen Oberflächen- und einen Volumenpeak sehr schwierig. Domnick et al. beobachteten auf Cu(111) einen „surface core level shift“ von 0.11 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie, mit dem Cu $2p_{3/2}$ -Volumenpeak

bei 932.76 eV [192]. Wegen der sehr kleinen Bindungsenergieunterschiede zwischen Volumen- und Oberflächenpeak wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Cu 2p_{3/2}-XP-Spektren des sauberen Cu(111)-Kristalls mit nur einem Peak gefittet, wobei sich seine Bindungsenergie zu 932.75 eV ergab. Die Parameter dieses und aller weiteren im Kapitel 5 auftretenden Peaks sind in *Tabelle 7.6* am Ende des Kapitels aufgelistet.

Im Bereich der Valenzbänder ist das bei Cu vollständig gefüllte 3d-Band bei 2.0-4.5 eV sowie das 4s-Band, das sich von der Fermikante mit geringer Intensität hin zu größeren Bindungsenergien erstreckt, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Domnick et al. [193] zu sehen. Die LEED-Bilder zeigen ausschließlich die Grundstrukturreflexe der hexagonalen (111)-Oberfläche (analog zu Pd(111), vgl. *Abbildung 6.8*, Seite 89).

7.3.2. Wasser und Sauerstoff auf Cu(111)

Die Adsorption von Wasser (D₂O) und Sauerstoff (O₂) auf Cu(111) wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und für verschiedene Bedeckungen mittels XPS, UPS und TPD untersucht.

D₂O/Cu(111) und D₂O/O/Cu(111):

Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche adsorbiert Wasser molekular. Auch bei höheren Temperaturen findet keine Dissoziation statt, vielmehr desorbiert D₂O unzersetzt bis 160 K vollständig [194, 195]. Bei Sauerstoffvorbedeckung hingegen dissoziiert ein Teil des Wassers in OD und D, der Rest desorbiert molekular bis 190 K [194-197].

Die Änderungen im O 1s-Signal nach Dosieren von jeweils etwa 2.0 L D₂O bei 105 K auf die reine (*links*) und die sauerstoffvorbedeckte (*rechts*) Cu(111)-Oberfläche beim anschließenden Tempern bei höheren Temperaturen sind in *Abbildung 7.2* zu sehen. Nach der Adsorption von 0.95 ML D₂O bei 105 K auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche zeigt das O 1s-XP-Spektrum einen breiten Peak bei 533.4 eV, anschließendes Tempern bei 130 K führt zu keiner merklichen Änderung des Signals. Nach dem Heizen auf 160 K ist dann allerdings nahezu keine Intensität im Bereich des O 1s mehr zu detektieren. Nur ein äußerst intensitätsarmer Peak bei 531.0 eV bleibt bis 250 K erhalten. Im Gegensatz dazu sind nach der Dosierung von D₂O auf der mit 0.20 ML O (Dosierung von O₂ bei 300 K, vgl. folgenden Abschnitt über Sauerstoff/Cu(111)) vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche bei 105 K drei Peaks bei etwa 532.8, 530.9 und 530.1 eV zu sehen. Sukzessives Tempern zu höheren Temperaturen führt zu einer Verschiebung des Peaks mit der höchsten Bindungsenergie zu niedrigeren Werten, wobei seine Intensität gleichzeitig kontinuierlich abnimmt und bei 180 K nahezu den Wert Null erreicht. Bei 160 K ist im Unterschied zur sauberen Oberfläche allerdings noch deutlich Intensität vorhanden. Der Peak bei 530.9 eV hingegen wächst beim Tempern bis 160 K deutlich an, um schließlich zwischen 180 und 250 K einen Großteil seiner Intensität zu verlieren. Genau entgegengesetzt verläuft die Entwicklung des

Peaks bei 530.1 eV. Sowohl durch die Adsorption des Wassers als auch durch das anschließende Tempern bis 160 K nimmt seine Intensität ab. Oberhalb dieser Temperatur wächst der Peak dann wieder und erreicht bei 400 K seine ursprüngliche Gesamtintensität vor der Adsorption des Wassers, wobei als Ursprung der beiden atomaren Sauerstoffspezies O a und O b (in *Abbildung 7.2* magenta und orange) in Abwesenheit von D₂O und OD unterschiedliche Adsorptionsplätze denkbar, aber nicht zu beweisen sind.

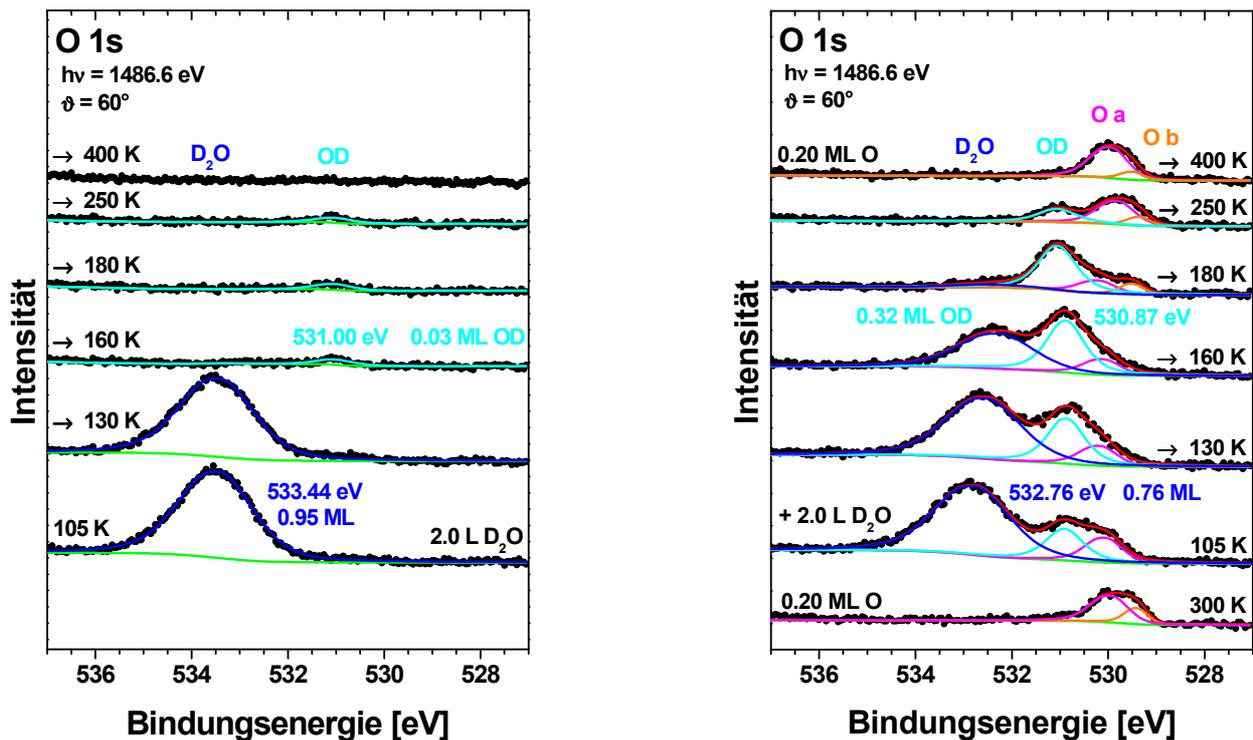


Abbildung 7.2: Gefittete O 1s-XPS-Spektren nach Dosieren von etwa 2.0 L D₂O auf die saubere (links) bzw. mit 0.20 ML O vorbelegte Cu(111)-Oberfläche (rechts) bei 105 K und nach anschließendem Tempern. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10-20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s. Der Sauerstoff wurde bei 300 K adsorbiert.

Für molekular adsorbiertes Wasser auf der Cu(111)-Oberfläche wurden in früheren XPS-Untersuchungen O 1s-Bindungsenergien im Bereich von 533.0-533.5 eV gefunden [194-197], so dass nach detaillierter Analyse die Peaks bei 533.44 eV (enthält nicht-aufgelösten Multilagenanteil) bzw. 532.76 eV nicht-dissoziiertem D₂O zugeordnet werden. Die niedrigere Bindungsenergie des Wassers in Anwesenheit von atomarem Sauerstoff ist vermutlich auf die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und dem Sauerstoff zurückzuführen, so dass sich Cluster aus Wasser und OD (OD(D₂O)_n) bilden könnten. Die Bildung derartiger Cluster wurde auf Cu(110) postuliert [198] und in jenem System für die Verschiebung der O 1s-Bindungsenergie des Wassers mit sich ändernder Zusammensetzung der Cluster verant-

wortlich gemacht [199]. Auch auf Cu(111) ändert sich diese Bindungsenergie: Sie nimmt beim Tempern bis 180 K mit abnehmender Wassermenge immer mehr ab (532.27 eV bei 160 K).

Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche desorbiert das Wasser bis 160 K nahezu vollständig molekular, lediglich ca. 4 % dissoziieren vermutlich an Defektstellen entsprechend *Reaktion (7-1)* zu D und OD (Bedeckung 0.03 ML bei 160 K), das dem Peak bei 531.00 eV zugeordnet wird.



Frühere Untersuchungen ergaben in sehr guter Übereinstimmung O 1s-Bindungsenergien von 531.0-531.5 eV für OH auf Cu(111) bzw. O/Cu(111) [194-197]. Ein Überblick über die Änderungen der Bedeckungen von D₂O, OD und Sauerstoff (O) beim Tempern ist in *Abbildung 7.3* gezeigt.

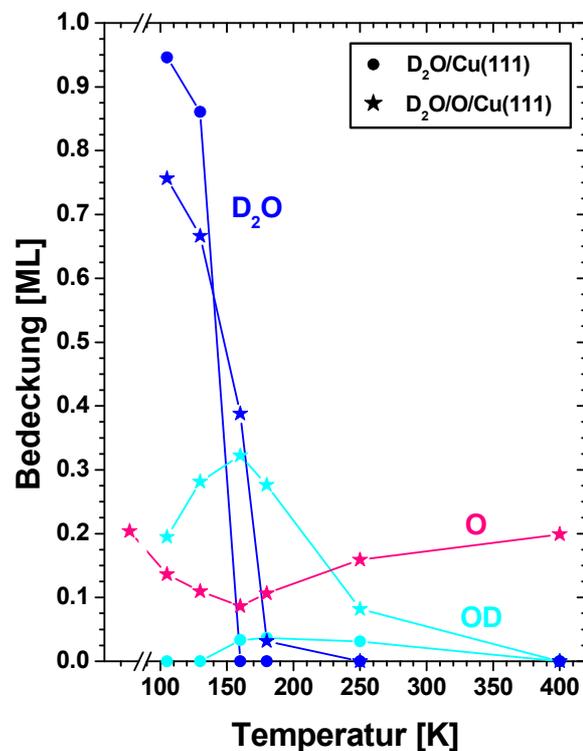


Abbildung 7.3: Bedeckungen von D₂O, OD und atomarem Sauerstoff (O) auf der reinen und der mit 0.20 ML O vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche nach Adsorption von D₂O bei 105 K sowie nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Die maximale Temperatur wurde dabei jeweils 10-20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s. Der Sauerstoff wurde bei 300 K adsorbiert.

Im Gegensatz zur sauberen bildet sich auf der sauerstoffvorbedeckten Oberfläche beim Tempern deutlich mehr OD, maximal 0.32 ML bei 160 K. Die Bindungsenergie liegt dabei bis 160 K bei 530.87 ± 0.02 eV, um nach Desorption des molekularen Wassers auf 531.04 eV anzusteigen (vgl.

Abbildung 7.2). Für die Bildung der 0.32 ML OD werden allerdings nur 0.12 ML O verbraucht, also weniger als die nach *Reaktion (7-2)*



zu erwartenden 0.16 ML bzw. 0.14 ML (bei Berücksichtigung der möglichen Bildung von ca. 0.03 ML OD an Defektstellen). Möglicherweise entfaltet O auf Cu(111) teilweise katalytische Wirksamkeit und promotiert *Reaktion (7-1)*. Oberhalb 160-180 K nimmt die Intensität an OD ab und es bildet sich vermutlich in Umkehrung von *Reaktion (7-2)* wieder O und D₂O, das bei dieser Temperatur sofort desorbiert. Bei 400 K wird schließlich die ursprüngliche Sauerstoffbedeckung von 0.20 ML zurückgewonnen.

Zusammenfassend bleibt bei der Adsorption von D₂O auf Cu(111) folgendes festzuhalten. D₂O adsorbiert auf Cu(111) molekular mit einer O 1s-Bindungsenergie von 533.44 eV für 0.95 ML, wobei die hohe Bedeckung auf einen im Spektrum nicht aufgelösten Multilagenanteil hinweist. Die Desorption des Wassers von der Oberfläche ist bei ca. 160 K abgeschlossen. Mit koadsorbiertem atomarem Sauerstoff sinkt die O 1s-Bindungsenergie des Wassers um etwa 0.7 eV und es bildet sich intermediär OD (hier bis zu 0.32 ML) mit einer Bindungsenergie von etwa 530.9-531.0 eV, wobei der atomare Sauerstoff teilweise katalytisch wirkt. Oberhalb 160-180 K desorbieren OD und D wieder rekombinativ von der Oberfläche. Auf reinem Cu(111) dissoziiert D₂O hingegen nur in marginaler Menge (0.03 ML) vermutlich an Defektstellen.

Sauerstoff/Cu(111):

Sauerstoff (O₂) adsorbiert bei 100 K auf Cu(111) sowohl in molekularer als auch in atomarer Form [125-127, 200]. Dabei treten zwei unterschiedlich adsorbierte molekulare Spezies auf: peroxy-Sauerstoff (O₂²⁻) dominiert bei niedriger Bedeckung, der Anteil an superoxy-Sauerstoff (O₂⁻) überwiegt bei hoher Bedeckung [125, 126]. Beim Tempern bis 170 K erfolgt Dissoziation in atomaren Sauerstoff [125, 126]. Allerdings unterscheidet sich die Cu-O-Schwingungsfrequenz des bei Temperaturen bis etwa 230 K gebildeten atomaren Sauerstoffs von der Frequenz des bei 300 K erzeugten, womöglich aufgrund unterschiedlicher Cu-O-Bindungslängen oder Adsorptionsplätze [126].

Abbildung 7.4 zeigt die O 1s-XP-Spektren nach Adsorption von Sauerstoff auf Cu(111) bei unterschiedlichen Temperaturen (*links*) und während des Temperns einer bei 106 K adsorbierten Sauerstoffschicht (*rechts*). Die großen Dosen (über 2000 L O₂) wurden aufgrund des geringen Haftkoeffizientens von Sauerstoff auf Cu(111) gewählt [201]. Nach Adsorption bei 106 K treten drei Peaks bei 528.6, 531.1 und 533.8 eV auf, wobei der letzte eine große Breite aufweist. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Peaks bei hoher und niedriger Bindungsenergie ab, um bei 200 K vollständig zu verschwinden. Im Gegensatz dazu wächst der Peak bei 531.1 eV zunächst bis 200 K. Oberhalb 200 K verliert er dann ebenfalls deutlich an

Intensität und ist bei 300 K nicht mehr zu detektieren. Andererseits tritt bei der Adsorption ab 150 K bzw. nach Tempern auf 200 K ein zusätzlicher Peak im Bereich von 529-530 eV auf, dessen Intensität mit steigender Temperatur zunimmt.

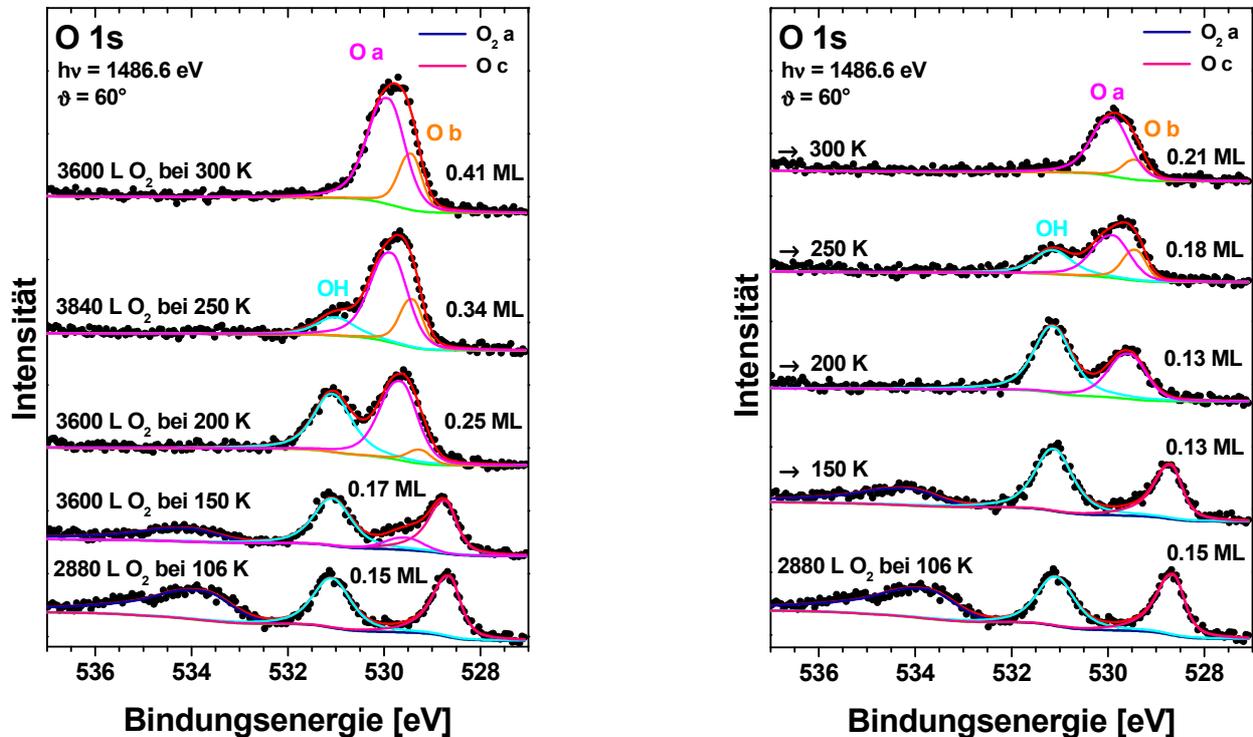


Abbildung 7.4: O 1s-XP-Spektren nach der Adsorption von Sauerstoff auf Cu(111) bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und während des Temporns einer bei 106 K adsorbierten Sauerstoffschicht (rechts). Die maximale Temperatur wurde jeweils 10-20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s. Die angegebene Sauerstoffmenge umfasst ausschließlich atomar adsorbierten Sauerstoff.

Die abnehmende Intensität des Peaks bei 533.8-534.2 eV zeigt, dass es sich hierbei vermutlich um molekular adsorbierten Sauerstoff handelt, wobei auch seine Bindungsenergie nahe bei den von Rajumon und Prabhakaran [127] gefundenen 533.5 eV für O₂ auf Cu(111) liegt. Die große Halbwertsbreite von 2.08 eV könnte einerseits darauf hinweisen, dass der molekulare Sauerstoff in zwei unterschiedlichen Formen adsorbiert sein könnte, vermutlich als peroxo (O₂²⁻) und superoxo-Sauerstoff (O₂⁻) [126]. Andererseits kann auch die Koadsorption von Wasser nicht ausgeschlossen werden, dessen Bindungsenergie im Bereich von 532.3-533.4 eV (vgl. *Abbildung 7.2*) liegt. Aufgrund der deutlich niedrigeren Bindungsenergie sollte es sich bei den Peaks bei 528.6-528.7 und 529.5-529.8 eV jeweils um atomaren Sauerstoff handeln, der je nach Temperatur vermutlich unterschiedliche Adsorptionsplätze besetzt [126, 202]. Hingegen ist der Peak bei 531.0-531.1 eV wahrscheinlich auf OH zurückzuführen, dass sich durch Adsorption von H₂O aus dem Restgas auf der Oberfläche durch Reaktion mit dem vorhandenen atomaren

Sauerstoff gebildet hat (vgl. *Abbildung 7.2*). Die Änderungen der Intensitäten des molekular und atomar gebundenen Sauerstoffs in Abhängigkeit der Präparation (*links*) und der Temperatur nach Adsorption bei 106 K (*rechts*) sind in *Abbildung 7.5* gezeigt.

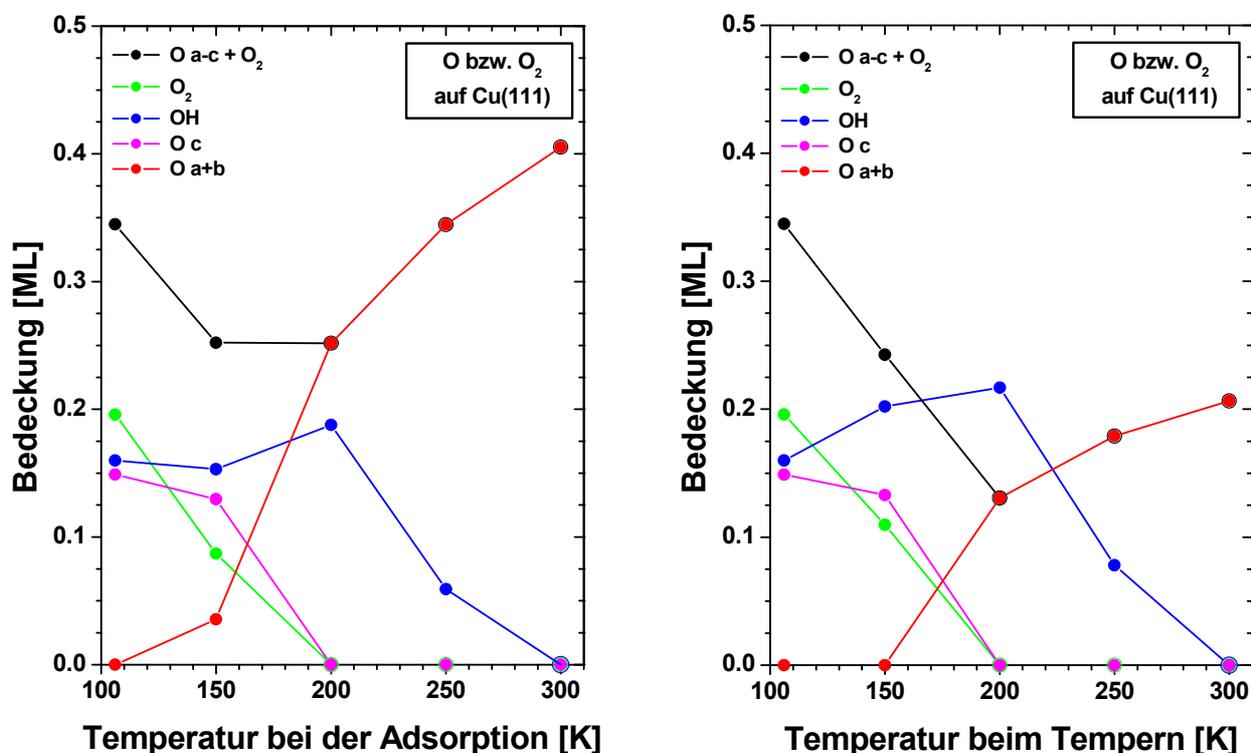


Abbildung 7.5: Bedeckungen der verschiedenen Sauerstoffspezies auf Cu(111) bezogen auf O-Atome nach Dosieren von 2880-3840 L O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen (*links*) bzw. nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen (*rechts*). Die Menge an OH ist nicht in der Gesamtbedeckung enthalten. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10-20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Man beobachtet im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Untersuchungen [125, 126] beim Tempern kaum Dissoziation molekular adsorbierten Sauerstoffs, denn bei 200 K ist kein molekularer Sauerstoff mehr vorhanden, während gleichzeitig die Menge an atomarem Sauerstoff von 0.15 ML bei 106 K auf nun 0.13 ML abgenommen hat. Diese Abnahme lässt sich durch weitere Reaktion atomaren Sauerstoffs mit Wasser aus dem Restgas entsprechend *Reaktion (7-2)* erklären. Die Menge an OH nimmt von 106 bis 200 K um 0.06 ML zu, wofür man 0.03 ML O braucht. Ohne Bildung von OH hätte die Menge an atomarem Sauerstoff beim Tempern bis 200 K also lediglich um 0.01 ML zugenommen. Ursache dieses unterschiedlichen Dissoziationsverhaltens des molekularen Sauerstoffs beim Tempern könnte die im Rahmen dieser Arbeit höhere Bedeckung mit atomarem Sauerstoff schon bei tiefen Temperaturen (106 K) und/oder die Bedeckung mit OH sein, die die für die Dissoziation des Sauerstoffs nötigen Adsorptionsplätze auf der Oberfläche blockiert. Die Zunahme der Menge an atomarem Sauerstoff oberhalb

200 K auf 0.20 ML (bei 300 K) ist durch Dissoziation von OH in Umkehrung der *Reaktion (7-2)* zu begründen [194]. Größere Bedeckungen an atomarem Sauerstoff lassen sich durch Adsorption von O₂ bei höheren Temperaturen erzielen, wobei die hier maximal erreichten 0.43 ML O bei 300 K (Spektrum nicht gezeigt) fast der Sättigungsbedeckung von 0.45-0.5 ML entsprechen [201, 203, 204].

Im Bereich der Valenzniveaus (s. *Abbildung 7.6*) treten nach der Adsorption von Sauerstoff bei 105 K (Dosis: 4800 L) drei Banden bei 6.1, 10.2 und 12.2 eV auf. Tempern bei 150 K führt zum Verschwinden des Peaks bei 12.2 eV, während die beiden anderen Peaks bei 150 und 200 K etwas an Intensität gewinnen. Oberhalb 250 K sind schließlich die adsorbatinduzierten Banden nicht mehr deutlich als solche zu sehen, aber dennoch vorhanden, wie der Vergleich mit dem Spektrum der sauberen Oberfläche zeigt.

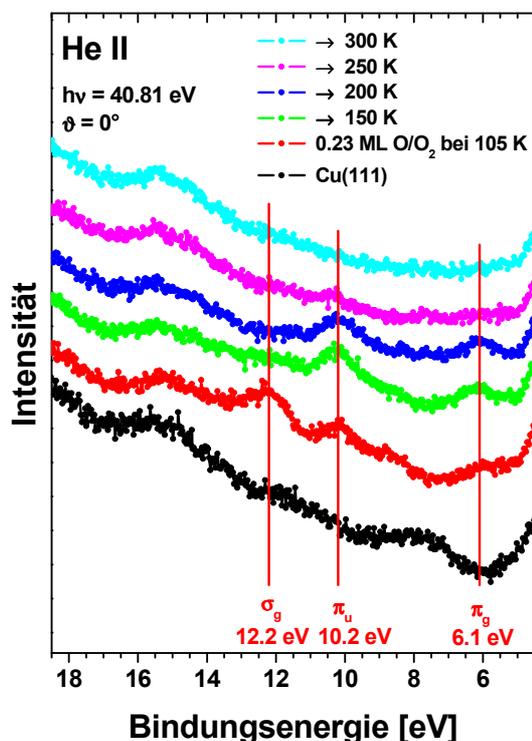


Abbildung 7.6: He II-UP-Spektren vor und nach der Adsorption von 0.23 ML Sauerstoff (Dosis: 4800 L) auf Cu(111) bei 105 K und anschließendem Tempern bis 300 K. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10-20 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Rajumon und Prabhakaran [127] fanden nach Adsorption von O₂ auf Cu(111) bei 100 K ebenfalls drei Banden im He II-UP-Spektrum, die sie molekular adsorbiertem Sauerstoff zuordneten. Diese Peaks traten bei 6.1 eV (π_g), 9.7 eV (π_u) und 12.7 eV (σ_g), also um 0-0.5 eV unterschiedlichen Bindungsenergien auf. Nach Tempern auf 150 K verschwand auch bei ihren Unter-

suchungen der Peak bei höchster Energie. Dies führt zur Annahme, dass bei dieser Temperatur kein Sauerstoff mehr in molekularer Form auf der Oberfläche adsorbiert oder die Menge für die Detektion zu gering ist. Die XPS-Messungen (vgl. *Abbildungen 7.4* und *7.5*) zeigen nämlich, dass die Menge molekularen Sauerstoffs zwar abgenommen hat, O₂ aber nicht komplett verschwunden ist. Die übrig gebliebenen Banden bei 6.1 und 10.2 eV stammen nach Rajumon und Prabhakaran [127] möglicherweise von atomarem Sauerstoff im Triplettzustand. Die XP- und UP-Spektren (*Abbildungen 7.4* und *7.5*) nach Tempern bei 150 und 200 K, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, können diese Zuordnung allerdings nicht direkt belegen, denn die Änderung der atomar adsorbierten Sauerstoffspezies erfolgt laut XPS eindeutig zwischen 150 und 200 K, während die entsprechenden He II-UP-Spektren keine signifikanten Änderungen aufweisen. Verursacht wird dieses unterschiedliche Verhalten vermutlich durch das auf der Oberfläche gleichzeitig vorhandene OH, das auf O/Cu(111) Peaks bei 6.4 und 9.3 eV aufweist [205], so dass die Banden bei 6.1 und 10.2 eV sowohl atomarem Sauerstoff als auch OH (Überlagerung der jeweiligen Signale) zuzuordnen sind. Dies würde erklären, dass diese Banden nach dem Tempern auf 250 K kaum mehr zu sehen sind, da bei dieser Temperatur auch im XP-Spektrum (vgl. *Abbildung 7.4*) nur noch sehr wenig OH auf der Oberfläche zu sehen ist. Die geringe Menge des atomar adsorbierten Sauerstoffs (laut Rajumon und Prabhakaran [127] bei 300 K im Singulettzustand) hätte die nun sehr geringe Intensität der Banden zur Folge.

Zusammenfassend lässt sich über die Adsorption von O₂ auf Cu(111) folgendes sagen. Oberhalb 150 K adsorbiert Sauerstoff atomar auf Cu(111) mit einer O 1s-Bindungsenergie von 529.2-529.9 eV. Bei tieferen Temperaturen weist er vermutlich aufgrund der Besetzung eines anderen Adsorptionsplatzes eine Bindungsenergie von 528.6-528.7 eV auf. Zusätzlich tritt hier bei den in dieser Arbeit verwendeten hohen O₂-Dosierungen neben molekular adsorbiertem Sauerstoff bei höheren Bindungsenergien (533.8-534.2 eV) auch OH (Bedeckung bis zu 0.2 ML) in Erscheinung. Der molekular adsorbierte Sauerstoff dissoziiert beim Tempern zumindest in Anwesenheit größerer Mengen atomaren Sauerstoffs bzw. OH's nicht (evtl. als Folge der Blockierung für die Dissoziation notwendiger Adsorptionsplätze), sondern desorbiert als intaktes Molekül. Um nun die Bildung von OH schon bei der Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(111)-Oberfläche zu verhindern, wurden im Folgenden alle Sauerstoffschichten bei einer Probertemperatur von 300 K präpariert, wodurch zusätzlich auch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff ausgeschlossen wurde.

7.3.3. Trioxan auf Cu(111)

Trioxan als zyklisches Trimer des Formaldehyds (H₂CO) zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen leicht in sein Monomeres [157], einem wichtigen Intermediat bei der Methanolsynthese [16]. Formaldehyd selbst ist wie auf Pd auch auf Cu nur schwach gebunden [206]. Multilagen desorbieren auf der (110)-Oberfläche bei 110 K, die Monolage bei 225 K [159]. Auf Cu(111)

adsorbiert H_2CO über die Carbonylgruppe ($\eta^2(\text{O}, \text{C})$, „side on“) mittels der π -Elektronen [206] oder als di- σ -Komplex [207]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte Trioxan, wie bei der Adsorption auf Pd(111), als Quelle für Formaldehyd dienen. Allerdings stellte sich heraus, dass bei dieser Methode nahezu ausschließlich Trioxan selbst adsorbiert wurde (vgl. Kapitel 5.3.3.).

Abbildung 7.7 zeigt die C 1s- und O 1s-XP-Spektren nach Dosierung unterschiedlicher Mengen Trioxan auf Cu(111) bei 110 K. Man erkennt in beiden Regionen jeweils eine Verschiebung hin zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Adsorbatbedeckung.

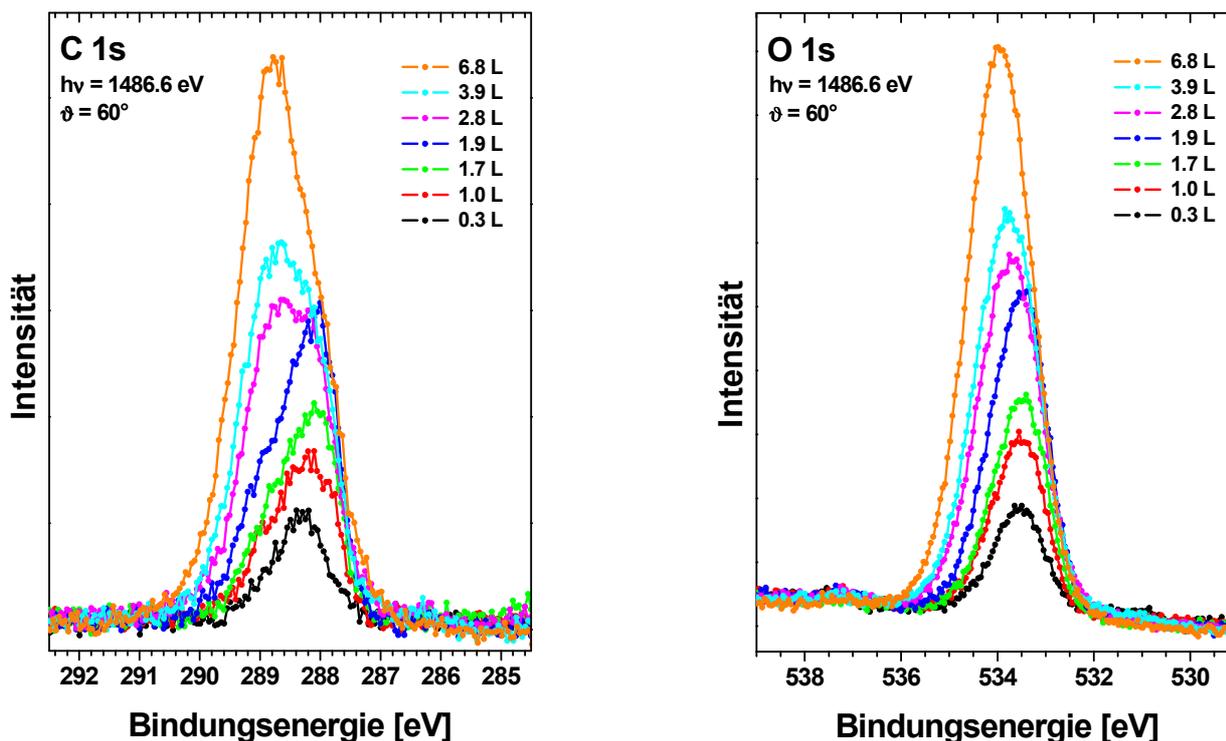


Abbildung 7.7: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen Trioxan ($(\text{H}_2\text{CO}_3)_3$) nach der Adsorption bei 110 K auf Cu(111).

Im Falle der O 1s-Region bleibt der Peak bis zu einer Dosierung von 1.9 L Trioxan nahezu konstant bei einer Bindungsenergie von 533.5 eV, um dann bei noch größeren Dosen zu etwa 534.0 eV, also um 0.5 eV höherer Bindungsenergie, zu schieben. Im Falle der C 1s-Spektren weist der Peak bei niedriger Bedeckung (nach Dosierung von 0.3 L Trioxan) eine Bindungsenergie von 288.3 eV auf und schiebt zunächst zu niedrigeren Werten. Nach der Adsorption von 1.9 L liegt das Peakmaximum bei 288.0 eV. Anschließend erfolgt, wie in der O 1s-Region, eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie bis maximal 288.7 eV. Im Unterschied zu den O 1s- ist bei den C 1s-Spektren deutlich die Ausbildung eines zweiten Peaks mit steigender Trioxanbedeckung zu beobachten, der auf die Bildung einer Multilage zusätzlich zur Monolage zurückzuführen ist. So sind nach dem Dosieren von 2.8 L Trioxan zwei Peaks nahezu gleicher Höhe

bei etwa 288.2 eV (Monolage) und 288.7 eV (Multilage) zu finden. In den O 1s-Spektren ist der Bindungsenergieunterschied zwischen Mono- und Multilage offenbar kleiner, weshalb nur eine Peakverbreiterung von 1.3 auf 1.6 eV zu beobachten ist.

Die Aufteilung in Mono- und Multilagen sowie das Verhalten beim Tempern bis 180 K ist in den C 1s- und O 1s-XP-Spektren in *Abbildung 7.8* gezeigt. Dabei wurden die Intensitätsverhältnisse zwischen Mono- und Multilagen jeweils aus der C 1s- für die O 1s-Region übernommen. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte anhand des Vergleichs der Intensitäten mit denen der O 1s- und C 1s-XP-Spektren von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*). In den Abbildungen sind dabei sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während ansonsten aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden.

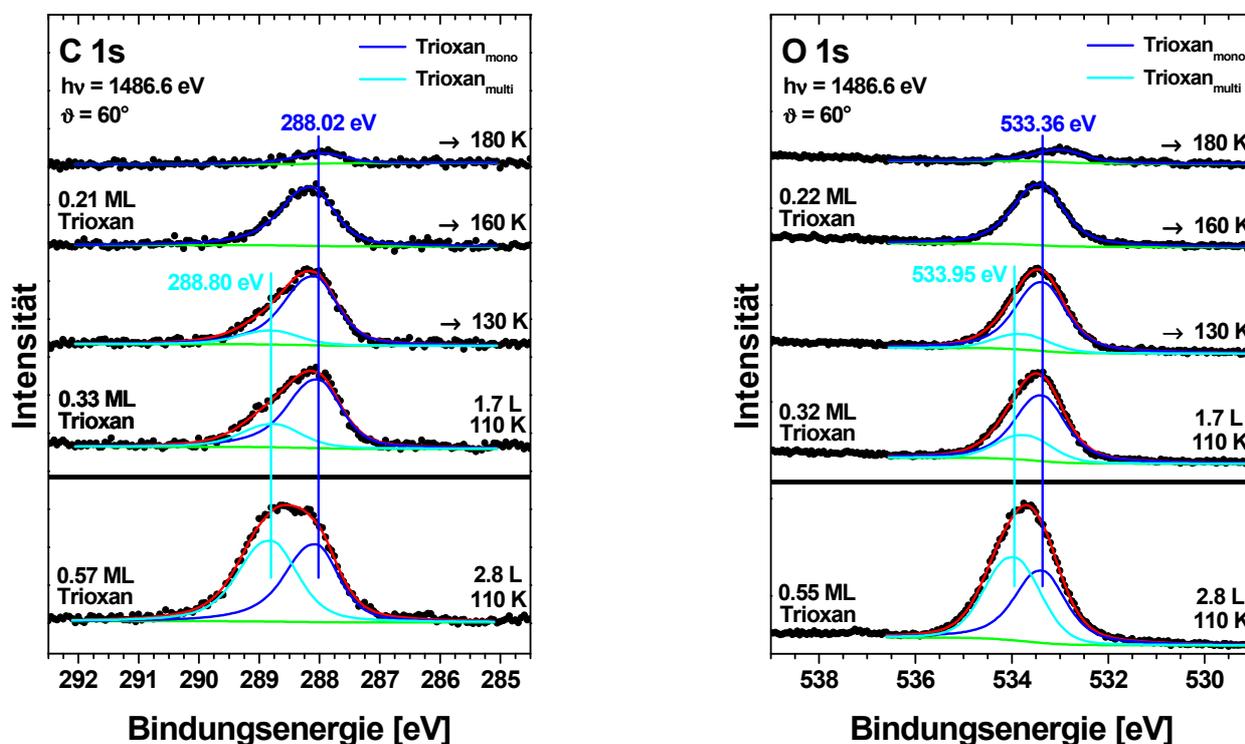


Abbildung 7.8: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen Trioxan auf Cu(111) vor und nach dem Tempern für 10-20 s. Die Adsorption erfolgte bei 110 K. Die unterschiedlichen Bedeckungen resultieren aus den Kalibrierungen mittels der C 1s- und O 1s-Intensitäten.

Die hier bei einer Trioxanbedeckung von 0.32 ML ermittelten Bindungsenergien von 288.02 eV (C 1s) und 533.36 eV (O 1s) für die Monolage liegen um etwa 0.4-0.5 eV höher als die von Hofmann et al. [157] gefundenen 287.5 und 532.8 eV. Ursache dürfte eine unterschiedliche Kalibrierung der Energieskalen der beiden Elektronenspektrometer sein. Die Bindungsenergien von

288.80 eV (C 1s) und 533.95 eV (O 1s) für die Multilage (bei einer Trioxanbedeckung von 0.55 ML) stimmen hingegen deshalb sehr gut mit den von Hofmann et al. [157] ermittelten Werten von 288.9 eV und 533.6 ± 0.4 eV überein, weil dort die Bedeckung wesentlich größer und somit die Verschiebung zwischen Mono- und Multilage ebenfalls deutlich größer ist. Beim Tempern ergeben sich bis 130 K keine signifikanten Änderungen, die Bedeckung nimmt lediglich um etwa 8 % ab. Zwischen 130 und 160 K kommt es dann zur vollständigen Desorption der Multilage, wobei sich die Bindungsenergien für die Monolage im Vergleich zur Messung nach der Adsorption bei 110 K um 0.11 eV (C 1s) bzw. 0.04 eV (O 1s) zu höheren Werten verschieben. Ursache dafür könnte die Desorption der Multilage sein, wobei aber auch eine modifizierte Relaxation der Monolage nicht ausgeschlossen werden kann. Tempern bei 180 K führt schließlich zur Desorption eines Großteils des Trioxans (88 %). Zusätzlich findet eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien statt: 287.95 bzw. 532.97 eV. Die genaue Ursache dafür ist nicht bekannt. Denkbar wären z.B. eine Änderung der lateralen Wechselwirkungen oder eine Reorientierung der Moleküle aufgrund der deutlich reduzierten Bedeckung. Auch die Bildung von Paraformaldehyd über eine Öffnung des Trioxanrings mit anschließender Polymerisation der Bruchstücke kann nicht ausgeschlossen werden. Ein vollständiger Zerfall der Trioxanmoleküle zu monomerem Formaldehyd hingegen erscheint unwahrscheinlich, da dieses aufgrund seiner schwachen Bindung an die Cu(111)-Oberfläche bei 180 K sofort von der Oberfläche desorbieren sollte [206]. Nach Tempern bei 250 K (Spektren nicht gezeigt) ist schließlich kein Trioxan-Signal mehr zu detektieren.

Im Bereich der Valenzniveaus zeigen sich nach der Adsorption von Multilagen Trioxan auf Cu(111) bei 110 K sieben Banden bei ca. 17.9, 15.2, 11.9, 10.9, 9.7, 6.5 und 5.7 eV (s. *Abbildung 7.9 (links), unterstes Spektrum*). Die letzten fünf können anhand der UPS-Untersuchungen von Hofmann et al. [157] der Emission von Elektronen aus den Orbitalen $4a_1 + 4a_2$, $4e$, $5e + 5a_1$, $6e + 7e$ und $6a_1$ des Trioxans zugeordnet werden. Im Vergleich zur Adsorption von Multilagen Trioxan auf Pd(111) (s. *Kapitel 5.3.3*) ergeben sich Verschiebungen der Peakpositionen bis maximal 0.6 eV. Tempern bei 160 K führt zur vollständigen Desorption der Multilage (aus den XP-Spektren ersichtlich), wobei die He II-UP-Spektren nach Dosieren von 1.3 L Trioxan und anschließendem Tempern bei 160 K keine Unterschiede aufweisen, weil die hier angebotene Menge an Trioxan nur zur Ausbildung etwa einer Monolage reicht (vgl. *Abbildung 7.8*). Zwischen den Multi- und Monolagenpeaks treten nur geringe Verschiebungen der Peakpositionen, wie für physisorbierte Moleküle auch zu erwarten, bis etwa 0.3 eV auf. Dass dabei manche Niveaus für die Monolage, im Gegensatz zur Erwartung, scheinbar zu höherer Energie verschoben werden, dürfte ihre Ursache in der nicht immer eindeutigen Zuordnung bzw. Festlegung der energetischen Lage der Banden haben. So sind zum Beispiel die energetischen Positionen der $4a_1$ -/ $4a_2$ -Bande oder auch der $6e$ -/ $7e$ -Bande der Multilage bzw. Monolage Trioxan nur mit großer Ungenauigkeit zu bestimmen. Nach Tempern auf 180 K nimmt die Intensität der Banden

dann analog zur Intensität der Signale in den XP-Spektren deutlich ab, so dass sich im Wesentlichen das Spektrum der sauberen Cu(111)-Oberfläche (vgl. *Abbildung 7.6*) ergibt.

Die TPD-Spektren unterschiedlich dicker Trioxanschichten auf Cu(111) sind in *Abbildung 7.9* (rechts) dargestellt. Im Bereich der Monolagenbedeckung (nach Dosieren von 1.7 L (vgl. XP-Spektren in *Abbildung 7.8*)) zeigt sich ein einziger Desorptionspeak der Masse 30 (Formaldehyd-Fragment des Trioxans, keine molekulare Desorption von H_2CO) mit dem Maximum bei 179 K und einer langsam auslaufenden Flanke, die bis etwa 230 K reicht. Ursache dieser Flanke ist vermutlich Desorption von Trioxanmolekülen vom Probenhalter. Bei höherer Trioxanbedeckung tritt ein zweites Desorptionsmaximum bei 175 K in Erscheinung und der erste Peak schiebt zu 184 K, also etwas höherer Temperatur, wobei dessen Intensität für den Monolagenpeak deutlich zu groß ist. Vermutlich tragen Trioxanmoleküle, die vom Probenhalter desorbieren, zur unerwartet hohen Intensität bei. Bei sehr großer Adsorbatbedeckung (nach Dosieren von 16.8 L) ist schließlich wiederum nur ein Desorptionspeak bei 180 K zu beobachten. Die extreme Größe dieses Signals als auch die breit auslaufende Flanke bis 400 K sind vermutlich, wie vorher, auf Trioxanmoleküle zurückzuführen, die vom Probenhalter desorbieren.

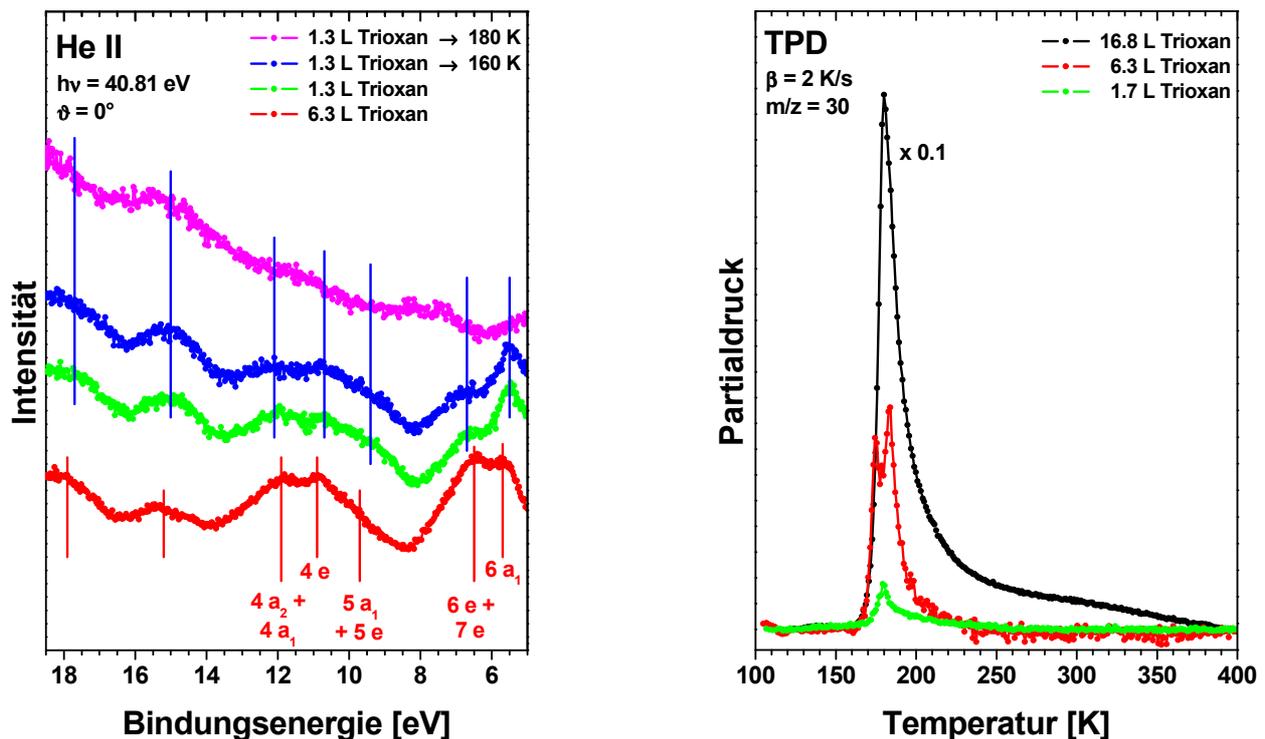


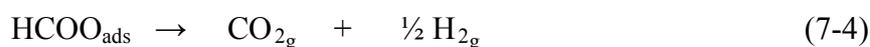
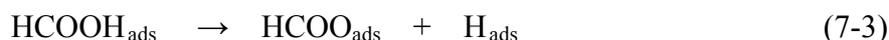
Abbildung 7.9: He II-UP-Spektren (links) und TPD-Spektren der Masse 30 (H_2CO , Trioxanfragment) (rechts) von unterschiedlich dicken Trioxanschichten auf Cu(111) nach Adsorption bei 110 K. Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Hofmann et al. [157] fanden bei ihren TPD-Untersuchungen ein komplexes Desorptionsverhalten von Trioxan auf Cu(111), das sich mit der Bedeckung stark änderte. Im Submonolagenbereich desorbierte Trioxan zunächst bei etwa 193 K, mit zunehmender Trioxanmenge schob das Peakmaximum aufgrund repulsiver intermolekularer Wechselwirkungen dann zu niedrigerer Temperatur und erreichte einen konstanten Wert von 169 K im Bereich einer Mono- oder Bilage. Die Multilage desorbierte bei ihren Messungen zunächst bei 155 K, um mit zunehmender Bedeckung zu höheren Temperaturen (am Ende 169 K) zu schieben [157]. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen TPD-Spektren stimmen für ähnliche Bedeckungen qualitativ mit jenen Spektren überein, allerdings sind die Desorptionspeaks dort um etwa 10 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Eine Ursache dieser Diskrepanz könnte eine fehlerhafte Temperaturmessung bei Hofmann et al. [157] sein, denn für andere Adsorbate, wie zum Beispiel Methanol, stimmen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Desorptionstemperaturen sehr gut mit Literaturwerten überein. Auf unterschiedliche Heizraten bei der Aufnahme der TPD-Spektren können die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen des Trioxans dagegen nicht zurückgeführt werden, da Hofmann et al. [157] eine deutlich höhere Rate verwendeten (7.6 K/s gegenüber 2 K/s), so dass von dieser Seite eine Verschiebung der Desorptionstemperatur in die andere Richtung zu erwarten wäre.

Zusammenfassend lässt sich über das System Trioxan/Cu(111) folgendes sagen. Trioxan adsorbiert bei 110 K in Multilagen. Die Desorption der Multilagen erfolgt zwischen 175 K (geringe Trioxanbedeckung) und 180 K (hohe Trioxanbedeckung). Die Monolage desorbiert bei 179-184 K. In den XP-Spektren liegen die Multi- und Monolagenpeaks bei 288.70-288.92 und 287.99-288.26 eV (C 1s) bzw. bei 533.71-534.07 und 533.35-533.49 eV (O 1s). Im Bereich der Valenzniveaus sind Trioxan-Banden für die Multilage bei ca. 17.9, 15.2, 11.9, 10.9, 9.7, 6.5 und 5.7 eV sichtbar. Die Banden der Monolage sind im Vergleich dazu um maximal 0.3 eV verschoben.

7.3.4. Ameisensäure auf Cu(111) und O/Cu(111)

Ameisensäure adsorbiert bei Temperaturen unterhalb von 130 K molekular in Multilagen auf Cu(111) [208]. Bei der Adsorption bei 220 K bildet sich hingegen durch Deprotonierung gemäß *Reaktion (7-3)* Formiat (HCOO) [209], das sich zwischen 425 und 480 K in CO₂ und H zersetzt (*Reaktion (7-4)*) [8].



In *Abbildung 7.10* sind die C 1s- und O 1s-XP-Spektren für unterschiedliche Dosierungen von HCOOH nach Adsorption bei ca. 103 K gezeigt.

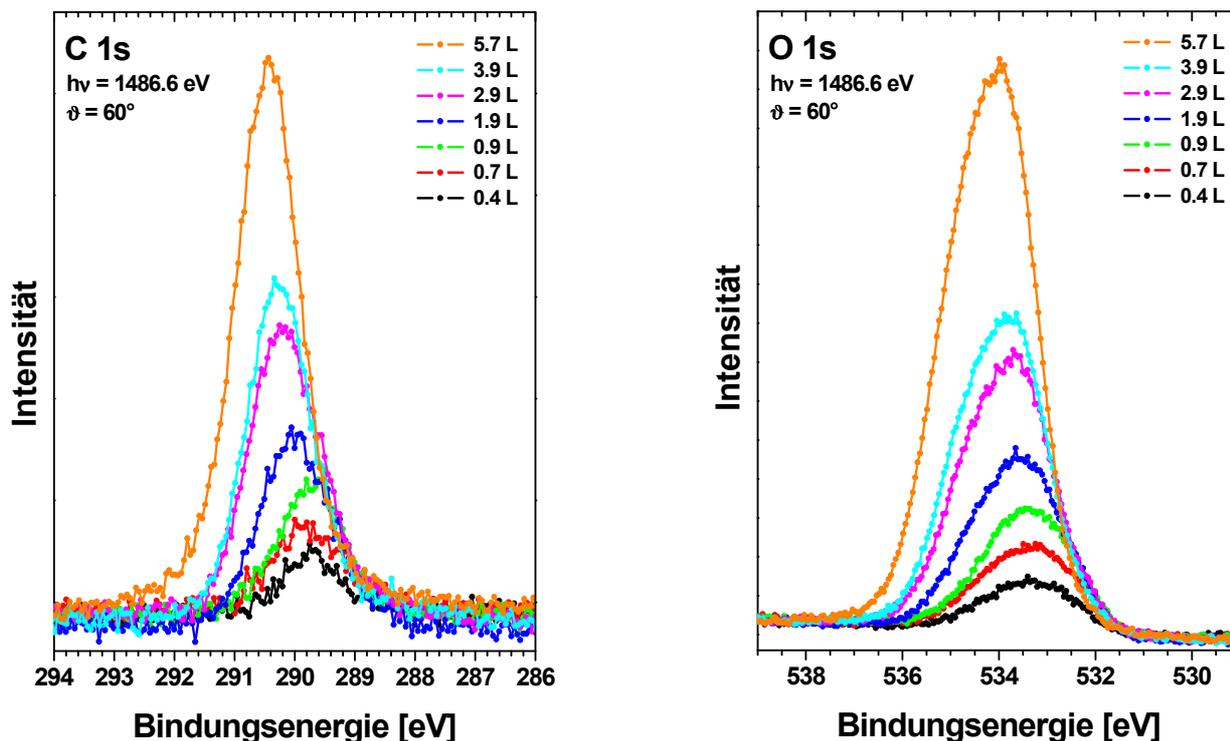


Abbildung 7.10: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen Ameisensäure auf Cu(111) nach der Adsorption bei ca. 103 K.

Man sieht in den C 1s-Spektren bis zu einer Dosis von 0.9 L HCOOH ein zunehmendes Signal bei etwa 289.7 eV, dessen Bindungsenergie konstant bleibt. Bei größerer Ameisensäurebedeckung wächst ein zusätzlicher Peak bei höherer Bindungsenergie heraus, der kontinuierlich von ca. 290.0 eV (bei 1.9 L HCOOH) nach 290.4 eV (bei 5.7 L HCOOH) schiebt. Eine analoge Entwicklung ist in den O 1s-Spektren zu sehen. Bei geringer Ameisensäurebedeckung ändert sich die Position des Peaks nicht mit der Bedeckung, sondern bleibt nahezu konstant bei etwa 533.2-533.3 eV. Nach der Adsorption größerer Mengen HCOOH erfolgt ebenfalls eine Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Werten: 533.4 eV (bei 1.9 L HCOOH) und schließlich 534.0 eV (bei 5.7 L HCOOH). Im Gegensatz zu den C 1s-Spektren ist hier aber das Auftreten eines zweiten Peaks in den Rohdaten nicht so deutlich zu erkennen. Außerdem weisen die O 1s-Spektren der Ameisensäure eine unverhältnismäßig größere Halbwertsbreite (FWHM) als die C 1s-Spektren auf (z.B. 2.2 eV (O 1s) gegenüber 1.3 eV (C 1s) nach einer Dosis von 0.4 L). Im Falle des Trioxans etwa sind die Unterschiede bei ähnlicher Bedeckung deutlich geringer: 1.3 eV (O 1s) gegenüber 1.1 eV (C 1s).

Diese deutlichen Unterschiede in den Halbwertsbreiten lassen sich durch das Vorhandensein von zwei chemisch nicht äquivalenten Sauerstoffatomen gegenüber nur einem Kohlenstoffatom im Ameisensäuremolekül erklären (s. *Abbildung 5.1*). Dies weist darauf hin, dass HCOOH bei

Temperaturen von 100 K molekular auf Cu(111) adsorbiert, denn Formiat (HCOO , bei dissoziativer Adsorption) besäße zwei chemisch äquivalente Sauerstoffatome.

Das Auftreten eines zweiten Peaks in den C 1s-Spektren bei zunehmender Ameisensäurebedeckung (in den O 1s-Spektren nicht eindeutig erkennbar) wird der Ausbildung einer Multilage zugeschrieben. Die für die Monolage ermittelten Bindungsenergien von ca. 289.7 eV (C 1s) und 533.25 eV (O 1s) liegen um etwa 0-0.6 eV höher als die von Wühn et al. [208] gefundenen Werte, wobei dort zur Präparation der Monolage Ameisensäure bei 200 K auf Cu(111) dosiert wurde, so dass es sich nicht um molekular adsorbierte HCOOH handeln kann (s. unten). Die Bindungsenergien der Multilage (hier: Schwerpunkte der Spektren, ohne Unterscheidung zwischen Mono- und Multilage) mit 290.0-290.4 eV (C 1s) und 533.4-534.0 eV (O 1s) liegen um 0.3 eV höher als die von Wühn et al. [208] gefundenen Werte (Präparation bei 130 K), wobei die Unterschiede vermutlich auf unterschiedliche Bedeckungen und/oder unterschiedliche Referenzenergien zurückzuführen sind.

Die Entwicklung von 0.39 ML HCOOH (Dosis: 0.7 L) auf Cu(111) beim Tempern zu höheren Temperaturen ist in *Abbildung 7.11* gezeigt. Dabei erfolgte die Kalibrierung der Bedeckungen wiederum anhand des Vergleichs der Intensitäten mit denen der O 1s- und C 1s-XP-Spektren von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*). In den Abbildungen sind sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während ansonsten aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden. Bei 105 K adsorbiert Ameisensäure, wie erwähnt, molekular. Die detaillierte Analyse der Spektren ergibt Bindungsenergien von 289.63 eV für das Kohlenstoffatom und 532.75 bzw. 533.72 eV für die beiden chemisch nicht äquivalenten Sauerstoffatome der Carboxylgruppe (COOH), deren Peaks mit gleichen Parametern und Intensitäten gefittet wurden. Beim Tempern bis 130 K treten nur kleine Änderungen auf. Die Menge an adsorbierter Ameisensäure nimmt um etwa 7 % ab und die Differenz der beiden Peaks im O 1s-Spektrum um 0.17 eV zu, wobei vor allem der Peak b (s. *Abbildung 7.11*) schiebt. Tempern bis 180 K ändert die C 1s- und O 1s-Spektren deutlich. Die Peaks der molekular adsorbierten Ameisensäure sind im C 1s-Spektrum nicht mehr zu sehen, im O 1s-Spektrum ist ihre Intensität nur noch minimal, wobei dieser Unterschied auf die größere Zählrate und somit höhere Empfindlichkeit im Bereich der O 1s-Region zurückzuführen ist. Gleichzeitig treten neue Peaks bei niedrigerer Bindungsenergie, 288.26 eV (C 1s) und 531.51 eV (O 1s), auf. Die nun deutlich geringere Halbwertsbreite des Hauptsignals im Bereich der O 1s-Niveaus (1.1 statt 2.2 eV) deutet auf die Anwesenheit von Formiat (HCOO) mit chemisch äquivalenten Sauerstoffatomen hin. Bei 250 K ist schließlich auch im O 1s-Spektrum kein Peak der molekularen Ameisensäure mehr zu sehen, während der Peak bei 531.51 eV (HCOO) um 0.18 eV zu kleinerem Wert schiebt. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit (schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis; nur ein C-Atom, aber zwei O-Atome im Formiat) ist hier im C 1s-Spektrum überhaupt kein Peak detektierbar.

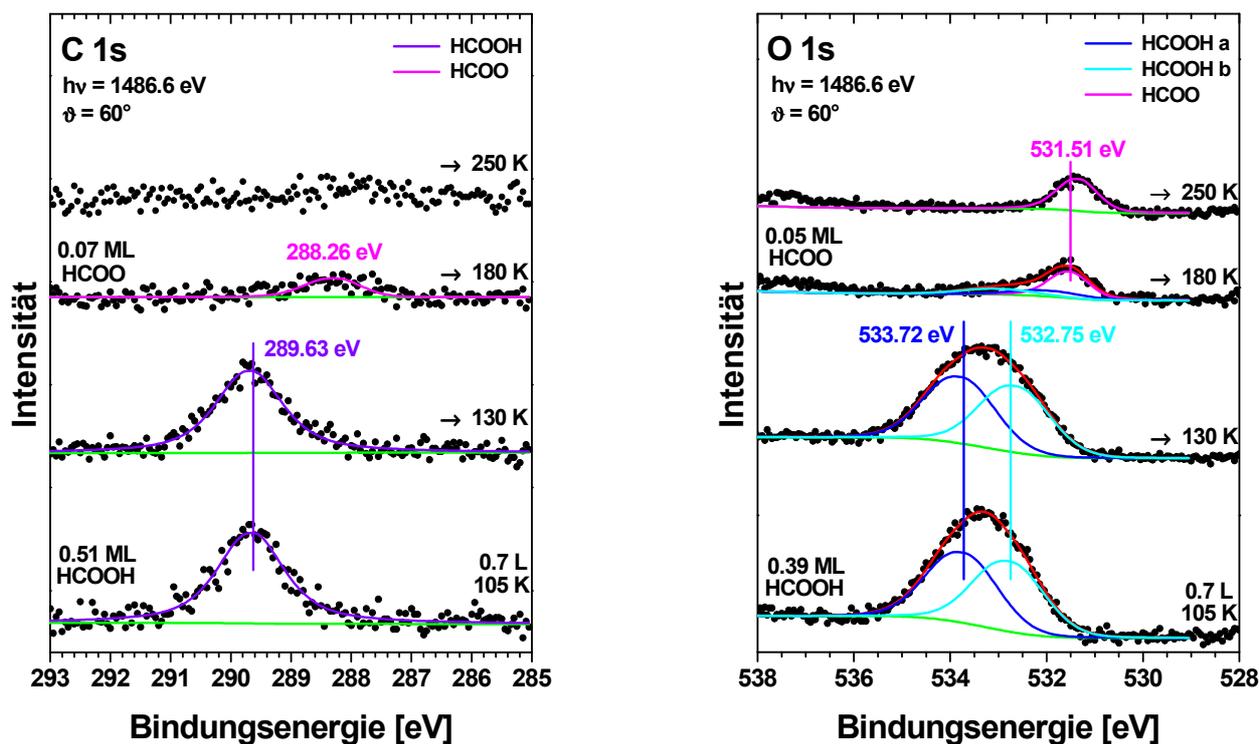


Abbildung 7.11: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) von 0.39 ML Ameisensäure (Dosis: 0.7 L) auf Cu(111) vor und nach dem Tempern für 10-20 s. Die Adsorption erfolgte bei 103 K. Die unterschiedlichen Bedeckungen resultieren aus den Kalibrierungen mittels der C 1s- und O 1s-Intensitäten.

Die Adsorption von Ameisensäure auf Cu(111) bei 220 K führt zur Bildung von Formiat (HCOO) [209], für das bei gleichen Referenzniveaus Bindungsenergien von 288.8 eV (C 1s) und 532.1 eV (O 1s) gefunden wurden [5, 9]. Diese Werte liegen um etwa 0.5-0.7 eV höher als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten 288.26 und 531.36-531.51 eV, wobei dies durch die unterschiedlichen Nichtlinearitäten der Spektrometer verursacht werden könnte, so dass die nach Tempern der Ameisensäure bei 180 K beobachteten Peaks Formiat (HCOO) zugeordnet werden. Die zunehmende energetische Differenz der beiden O 1s-Peaks der molekularen Ameisensäure bei 130 K ist vermutlich auf eine geringe Menge an Formiat zurückzuführen, die sich auch schon bei dieser Temperatur auf der Oberfläche gebildet hat und für die beobachtete Verschiebung des Peaks verantwortlich ist. Die Menge an gebildetem Formiat ist allerdings selbst bei 180 K mit etwa 0.05 ML sehr gering, da ein Großteil der Ameisensäure beim Tempern molekular desorbiert.

Atomar adsorbierter Sauerstoff sollte als Oxidationsmittel die Deprotonierung der Ameisensäure entsprechend *Reaktion (7-5)* begünstigen und somit die Menge an Formiat auf Cu(111) erhöhen.



Abbildung 7.12 zeigt die entsprechenden C 1s- und O 1s-XP-Spektren beim Tempern von etwa 0.38 ML HCOO(H) (Dosis: 0.7 L) auf der mit 0.21 ML Sauerstoff vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche.

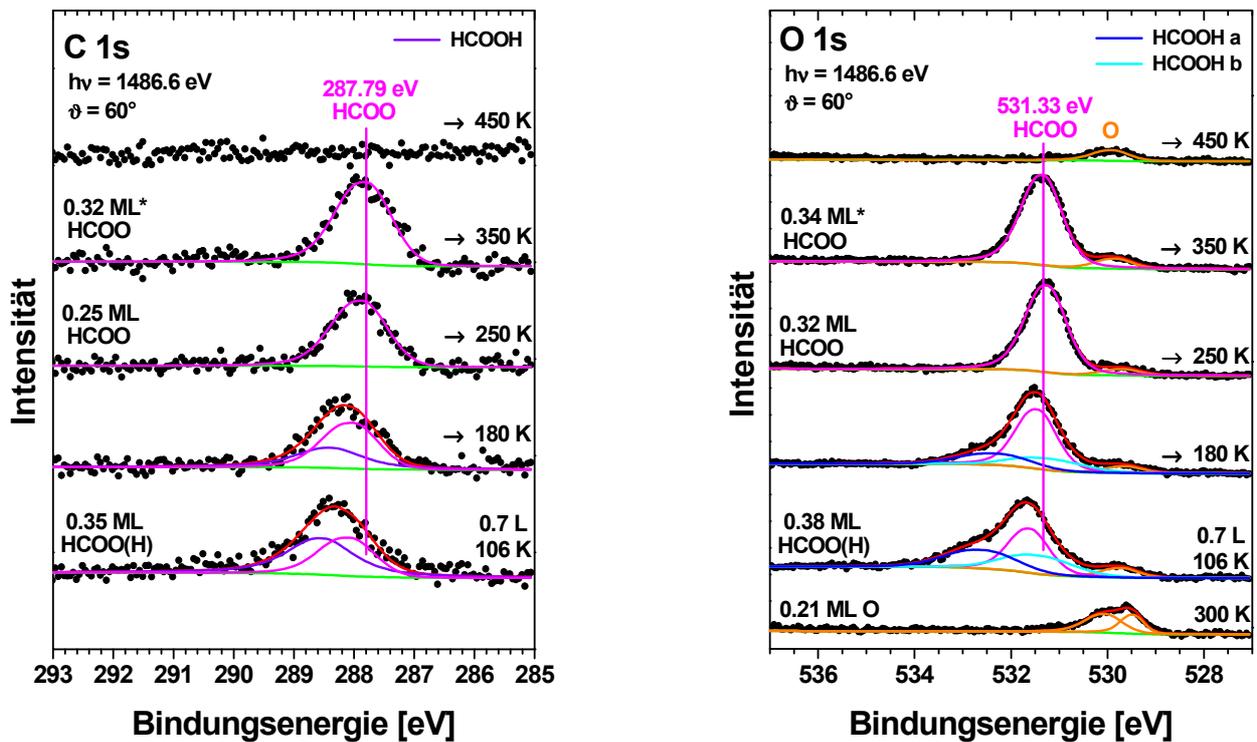


Abbildung 7.12: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-Spektren (rechts) von ca. 0.38 ML HCOO(H) (Dosis: 0.7 L) auf 0.21 ML O/Cu(111) vor und nach dem Tempern für jeweils 10-20 s. Die Adsorption der Ameisensäure erfolgte bei 103 K, die des Sauerstoffs bei 300 K. Die unterschiedlichen Bedeckungen resultieren aus den Kalibrierungen mittels der C 1s- und O 1s-Intensitäten. * Schicht neu präpariert.

Die Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche führt vor allem im O 1s-Spektrum zu deutlichen Veränderungen schon unmittelbar bei der Adsorption der Ameisensäure bei tiefer Temperatur (106 K). So erfolgt eine Verschiebung zu deutlich niedrigerer Bindungsenergie und das Spektrum weist bei etwa 531.7 eV ein ausgeprägtes Maximum auf, womit das Fitten mit nur zwei Komponenten gleicher Intensität wie im Falle der sauberen Cu(111)-Oberfläche (vgl. Abbildung 7.11) nicht mehr möglich ist. Eine detaillierte Analyse zeigt die gleichzeitige Anwesenheit von Ameisensäure und Formiat, erkennbar an ihren Peaks bei 532.59 bzw. 531.41 eV (HCOOH) und 531.60 eV (HCOO). Zusätzlich ist der Peak für atomaren Sauerstoff bei 529.71 eV zu sehen. Die Bildung von OH (entsprechend Reaktion (7-5)) kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber aufgrund der Überlappung mit den Peaks des Formiats und der Ameisensäure

nicht eindeutig nachzuweisen (vgl. *Abbildungen 7.2* und *7.12*). Aus diesem Grund ist auch die Koadsorption von Wasser oder dessen Bildung gemäß *Reaktion (7-6)*



weder nachweis- noch widerlegbar. Das Fitten des O 1s-Spektrums mit drei Peaks im Bereich von 531-534 eV nach Adsorption der Ameisensäure führt bei der vorhandenen Auflösung der Apparatur außerdem zu unvermeidlichen Fehlern bei der Bestimmung der Bindungsenergien und Bedeckungen der einzelnen Adsorbate.

Tempern bei 180 K führt dann zur Intensitätsabnahme des Peaks der molekular adsorbierten Ameisensäure im O 1s-Spektrum um 37 %, wobei 31 % der Ameisensäuremoleküle intakt desorbieren und 69 % in HCOO und H dissoziieren. Die Bindungsenergien der Ameisensäure und des Formiats schieben um 0.15-0.29 eV zu noch niedrigeren Werten. Die C 1s-Spektren sind bis 180 K aufgrund des geringen energetischen Unterschiedes zwischen Ameisensäure und Formiat nur mit festen Intensitätsverhältnissen (aus den O 1s-Spektren) als zusätzlichen Parametern zu fitten. Im Vergleich zur sauberen Cu(111)-Oberfläche erfolgt ebenfalls eine Verschiebung der Peaks zu deutlich niedrigeren Bindungsenergien, im Falle der Ameisensäure zu 288.52 eV (ohne Sauerstoff: 289.63 eV) und beim Formiat zu 288.07 eV (ohne Sauerstoff: 288.26 eV nach Tempern bei 180 K). Tempern bei 180 K führt zur Abnahme der Intensität des Peaks der molekular adsorbierten Ameisensäure im C 1s-Niveau um 45 %, wobei sich die teilweise Desorption und teilweise Dissoziation der Ameisensäure in den C 1s-Spektren ebenfalls widerspiegelt. Die C 1s-Bindungsenergien von Formiat und Ameisensäure nehmen dabei um 0.06-0.15 eV ab.

Zwischen 250 und 350 K ist dann nur noch Formiat mit einer Bindungsenergie von 531.25-531.33 eV (O 1s) bzw. 287.79-287.87 eV (C 1s) sowie atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden. Die maximale Menge an gebildetem Formiat (HCOO) beträgt 0.34 ML. Dieser Wert liegt höher als die in früheren Untersuchungen mittels XPS und STM (Rastertunnelmikroskopie, scanning tunneling microscopy) [7, 8, 13] gefundene Sättigungsbedeckung von 0.24-0.25 ML für HCOO auf Cu(111). Ursache dieser Differenz könnte die unterschiedliche Präparation des Formiats (dort durch Hydrierung von CO₂ bzw. durch Adsorption von HCOOH auf O/Cu(111) bei 300 K) sein, wobei aber auch Fehler bei der Bedeckungskalibrierung nicht auszuschließen sind. Nach Tempren bei 450 K ist dann erwartungsgemäß kein Formiat mehr auf der Oberfläche vorhanden, da es sich ab 425 K zu CO₂ und H zersetzt [8]. Zurück bleiben 0.07 ML atomarer Sauerstoff. Bei einer Anfangsbedeckung von 0.21 ML ergibt sich ein Verbrauch von 0.14 ML, womit sich nach den *Reaktionen (7-5)* und *(7-6)* nahezu exakt die anhand des O 1s-Spektrums gemessenen 0.29 ML Formiat bilden lassen, wenn man die schon auf der sauberen Oberfläche entstandenen 0.05 ML Formiat (vgl. *Abbildung 7.11*) abzieht. Eine andere Erklärung wäre eine erneute katalytische Wirksamkeit von O auf Cu(111) (wie auch bei der Reaktion mit Wasser, vgl. *Kapitel 7.3.2*) bzgl. der *Reaktionen (7-5)* und *(7-6)*.

Im Bereich der Valenzniveaus (s. *Abbildung 7.13*) weist die Ameisensäure-Multilage (rotes Spektrum) auf Cu(111) fünf Banden bei ca. 16.2 eV ($6a'$), 12.7 eV ($7a'+8a'$), 10.7 eV ($1a''+9a'$), 7.8 eV ($2a''$) und 7.0 eV ($10a'$) auf, wobei die energetische Position des $2a''$ -Orbitals aufgrund dessen niedriger Intensität schwierig zu bestimmen ist. Die Zuordnung der Peaks zu den Molekülorbitalen erfolgt nach Lindner et al. [210], die die Adsorption von Ameisensäure und Formiat auf Cu(110) untersuchten. Im Vergleich zur Gasphase sind die Peaks der Multilage um 4.5-4.7 eV verschoben [163]. Die Peaks der Monolage (grünes Spektrum) sind gegenüber der Multilage erwartungsgemäß um 0.8-1.0 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Intensität der Peaks ist allerdings meist sehr gering. Nach Tempern der Monolage Ameisensäure bei 180 K sind keine Adsorbatbanden mehr zu sehen, während die entsprechenden XP-Spektren (s. *Abbildung 7.11*) die Bildung kleiner Mengen Formiat (0.05 ML HCOO) zeigen. Ursache dieser Diskrepanz ist vermutlich die geringe Menge an gebildetem Formiat, die mittels UPS nicht nachzuweisen ist.

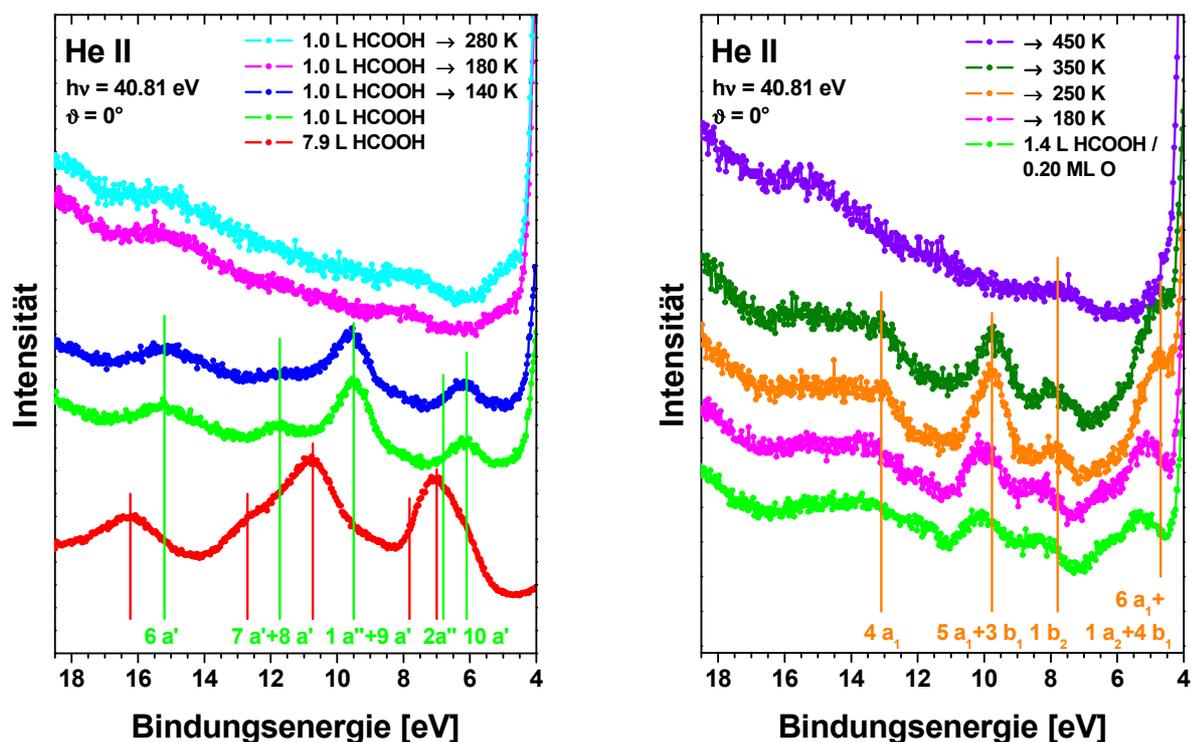


Abbildung 7.13: He II-UP-Spektren verschiedener Schichten HCOOH auf der sauberen (links) und der sauerstoffvorbedeckten Cu(111)-Oberfläche (rechts) nach Adsorption bei ca. 104 K und Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen für 10-20 s. Die senkrechten Linien geben die Positionen der Molekülorbitale von Ameisensäure (rot: Multi-, grün: Monolage) und Formiat (orange) wieder.

Bei Vorbedeckung der Cu(111)-Oberfläche mit 0.20 ML Sauerstoff sind nach dem Tempern bei 250 und 350 K vier Banden bei 13.1, 9.8, 7.8 und 4.7 eV zu sehen, die in sehr guter Überein-

stimmung mit den Ergebnissen von Lindner et al. [210] der Emission aus folgenden Orbitalen des Formiats zuzuordnen sind: $4a_1$, $5a_1+3b_1$, $1b_2$ und $6a_1+1a_2+4b_1$. Bei tiefen Temperaturen treten hingegen sowohl die Banden für molekular adsorbierte Ameisensäure als auch Formiat auf, während nach dem Tempern bei 450 K das UP-Spektrum dem der sauberen Cu(111)-Oberfläche (vgl. *Abbildung 7.1*) entspricht.

Die Adsorption von HCOOH auf Cu(111) lässt sich folgendermaßen zusammenfassen. Ameisensäure adsorbiert bei 100 K molekular auf reinem Cu(111) mit C 1s-Bindungsenergien von 290.05-290.42 eV (Multilage) und 289.63-289.74 eV (Monolage). Die O 1s-Spektren sind aufgrund der beiden chemisch nicht äquivalenten Sauerstoffatome besonders im Bereich der Multilage sehr schwierig zu fitten. Der Schwerpunkt der Peaks liegt hier bei 533.4-534.0 eV. Für die Monolage HCOOH erhält man Werte von 532.62-532.78 und 533.71-533.82 eV. Beim Heizen bis 180 K desorbiert der Großteil der Ameisensäure unzersetzt, es bilden sich lediglich 0.05 ML Formiat (HCOO). Die Vorbedeckung mit atomarem Sauerstoff führt bei der Adsorption der Ameisensäure bei ca. 100 K zur deutlichen Absenkung ihrer C 1s- und O 1s-Bindungsenergien um bis zu 1.4 eV sowie zur teilweisen Dissoziation in HCOO und H. Tempern bei 250-350 K führt schließlich zur Bildung von maximal 0.34 ML Formiat. Dieses weist ohne koadsorbierte Ameisensäure Bindungsenergien von 287.79-287.87 eV (C 1s) und 531.25-531.33 eV (O 1s) auf. Ohne Vorbedeckung mit Sauerstoff betragen die entsprechenden Werte 288.26 und 531.33-531.51 eV. Im Bereich des Valenzbandes sind Formiatbanden bei 13.1 eV ($4a_1$), 9.8 eV ($5a_1+3b_1$), 7.8 eV ($1b_2$) und 4.7 eV ($6a_1+1a_2+4b_1$) zu sehen. Die Monolage Ameisensäure zeigt hingegen Peaks bei 15.2 eV ($6a'$), 11.7 eV ($7a'+8a'$), 9.5 eV ($1a''+9a''$), 6.8 eV ($2a''$) und 6.1 eV ($10a''$).

7.3.5. Methanol/Cu(111) und Methanol/Sauerstoff/Cu(111)

Methanol (CD_3OD) adsorbiert bei 110 K in Multilagen auf Cu(111), wobei auch die Moleküle in der ersten, sehr schwach chemisorbierten Lage nicht dissoziieren [211]. Beim Tempern desorbiert Methanol ebenfalls molekular bei 151 K (Multilage) und 163 K (Monolage) [211]. Die Vorbelegung der Cu(111)-Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff ermöglicht die Dissoziation von Methanol in Wasserstoff und Methoxy (CD_3O) [211-214]. Bei höheren Temperaturen (350-450 K) zersetzt sich CD_3O dann zu Formaldehyd (D_2CO) und Wasserstoff [212]. Im Gegensatz zu Methanol wird Methoxy auf Cu(111) stark chemisorbiert, wobei die Adsorption auf fcc-3-fach-Lochplätzen mit weitgehend zur Oberfläche senkrechter C-O-Achse erfolgt [206, 207, 211, 215-219].

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Adsorption von Methanol und zum Verhalten beim Tempern bei höheren Temperaturen auf der reinen und der mit Sauerstoff vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche wurden in Teilen bereits von Pöllmann et al. veröffentlicht [189]. Zwi-

schenzeitlich erfolgte zusätzliche Messungen sowie neue Erkenntnisse, die im Kontext der Gesamtarbeit gewonnen wurden, führten allerdings teilweise zu Änderungen bei der Auswertung der Spektren. So ermöglichte die Adsorption von Methanol auch im Submonolagenbereich (s. unten, *Abbildung 7.14*) die Festlegung zuverlässigerer Parameter für die O 1s- und C 1s-Peaks der Monolage auf Cu(111), da es sehr schwierig ist, bei Bedeckungen im Bereich der Monolage evtl. schon vorhandene Multilagenanteile aufzulösen. Diese neuen Fitparameter bedingten im Unterschied zu den Ergebnissen von Pöllmann et al. [189] die Einführung eines zweiten Methanolpeaks (Interpretation siehe unten) zusätzlich zu dem der Monolage nach der Adsorption von 1.8 ± 0.3 L CD₃OD bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K). Ebenso erlaubte die Untersuchung von Wasser (D₂O) auf Cu(111) und O/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.3.2*) die Bestimmung zuverlässigerer O 1s-Fitparameter für intermediär bei der Methanoxidation auftretendes Hydroxyl (OD), da in ersterem Falle neben OD nur noch atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist (s. *Abbildung 7.2 (rechts)*). Bei Pöllmann et al. [189] macht die Koadsorption mit CD₃OD und CD₃O die Festlegung der Parameter für OD erheblich anfälliger für Fehler.

Die unterschiedlichen O 1s- und C 1s-Fitparameter für einzelne Adsorbate führten zu Änderungen ihrer Bindungsenergien von bis zu 0.34 eV. Die Unterschiede konnten dabei um so größer werden, je mehr Spezies mit überlappenden Peaks auf der Oberfläche vorhanden und je geringer ihre Intensitäten waren. Adsorbate mit isolierten Peaks wiesen hingegen erwartungsgemäß nur sehr geringe Bindungsenergieunterschiede von ± 0.03 eV auf.

Zusätzlich zu den Unterschieden der O 1s- und C 1s-Bindungsenergien ergaben sich aufgrund der geänderten Auswertung auch Differenzen zwischen den im Rahmen dieser Arbeit und bei Pöllmann et al. [189] ermittelten Bedeckungen der einzelnen Oberflächenspezies: Eine Ursache waren die schon erwähnten unterschiedlichen O 1s- und C 1s-Fitparameter. Außerdem wurde bei der Neuauswertung der Daten die stetige Abnahme des Photonenflusses der Röntgenanode wie auch in allen anderen Kapiteln dieser Arbeit durch Kalibrierungsmessungen der sauberen Probe korrigiert. Bei Pöllmann et al. [189] erfolgte diese Korrektur trotz wechselnder Bedeckungen durch Abgleich des Untergrundes in den O 1s-Spektren. Ebenfalls aus Gründen der Konsistenz wurden zur Kalibrierung der Adsorbatbedeckungen nur die XPS-Intensitäten von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*) als Referenz verwendet, für die eine geordnete c(4x2)-Überstruktur zu erwarten ist [191] und mittels LEED verifiziert werden konnte. Bei Pöllmann et al. [189] wurde für die Bedeckungskalibrierung zusätzlich (Mittelwertbildung) die O 1s-Intensität der (aufgrund der Dosis vermuteten) Sättigungsbedeckung von atomarem Sauerstoff auf Cu(111) bei 300 K herangezogen, die anhand des Vergleichs von Auger-Intensitäten (O KLL) von Sauerstoff auf Cu(111) und Cu(110) (hier: p(2x1)-Überstruktur mit $\theta_{\text{O}} = 0.50$ ML [220]) zu 0.45 ± 0.05 ML bestimmt wurde [201]. All diese Änderungen bei der Auswertung führten zu einer Erhöhung der ermittelten absoluten Bedeckungen um durchschnittlich 15 % (in Extremfällen Zunahmen um 3 bzw. 25 %). Die relativen Änderungen der Bedeckungen

nach Präparation einer bestimmten Methanolschicht bei ca. 100 K während des folgenden Temperns waren jedoch stets so klein, dass die Kernaussagen von Pöllmann et al. [189] bezüglich der Methanoloxidation trotz der Neuauswertung der Daten unverändert bestehen bleiben.

CD₃OD/Cu(111):

Abbildung 7.14 zeigt die C 1s- und O 1s-XP-Spektren nach der Adsorption unterschiedlicher Mengen Methanol bei etwa 100 K auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche.

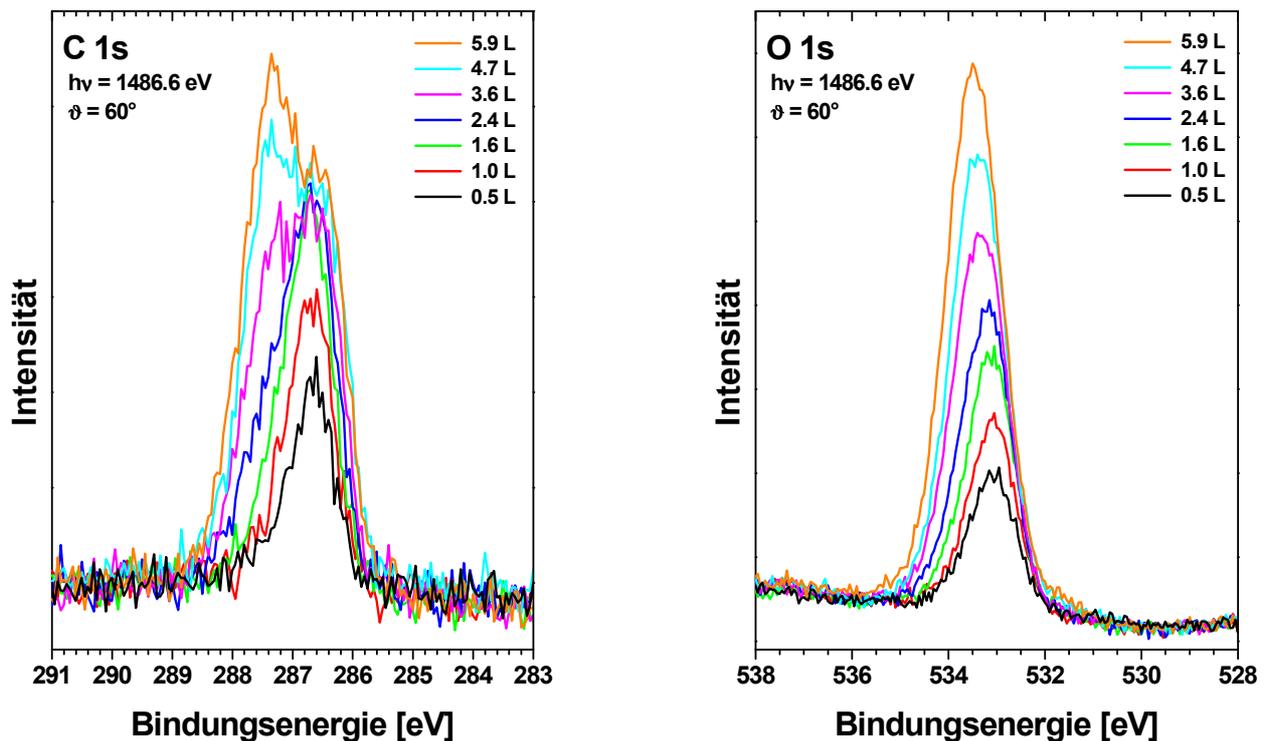


Abbildung 7.14: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen Methanol (CD₃OD) nach der Adsorption bei ca. 100 K auf Cu(111).

In den C 1s-Spektren ist bei niedriger Methanolbedeckung nur ein Peak bei etwa 286.6-286.7 eV zu erkennen, dessen Intensität mit steigender Methanoldosis zunimmt. Mit weiter zunehmender Menge an CD₃OD wächst dann ein zweiter Peak bei 287.2-287.4 eV, also höherer Bindungsenergie, heraus. Die O 1s-Spektren zeigen zunächst einen ähnlichen Verlauf. Bei niedrigen Methanoldosen (Dosen bis 1.6 L) ist ein Peak bei 533.0-533.1 eV zu sehen. Allerdings tritt dann bei höheren Bedeckungen kein deutlich sichtbarer zweiter Peak in Erscheinung. Vielmehr erfolgt eine Verschiebung des Schwerpunkts des gesamten Spektrums hin zu höheren Bindungsenergien (533.3-533.5 eV) und die Halbwertsbreite (FWHM) des Signals nimmt von ca. 1.2 auf 1.4 eV zu.

Die beiden Peaks in den C 1s-Spektren können der Monolage (Komponente bei niedriger Bindungsenergie) und der Multilage (Komponente bei hoher Energie) zugeordnet werden. Die

detaillierte Analyse der C 1s-Spektren (s. *Abbildung 7.15 (links)*) ergibt dabei für die vollständige Monolage (nach Dosieren von 1.6 L CD₃OD) eine Bindungsenergie von 286.66 eV, während die Multilage einen Wert von 287.39 eV aufweist. In den O 1s-Spektren (s. *Abbildung 7.15 (rechts)*) tritt der Monolagenpeak des Methanols (Dosis 1.6 L) bei 533.06 eV auf, während die Multilage einen Wert von 533.63 eV besitzt.

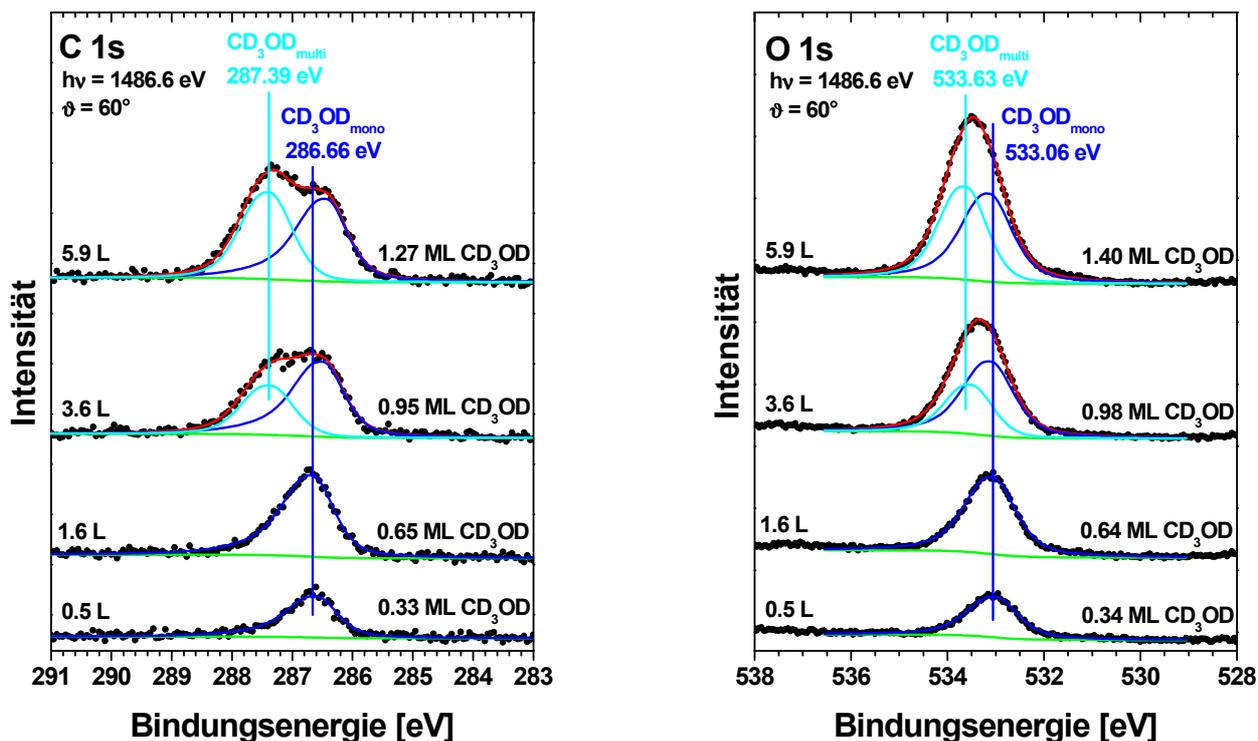


Abbildung 7.15: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) unterschiedlicher Mengen CD₃OD nach der Adsorption bei ca. 100 K auf Cu(111).

Für die Analyse der O 1s-Spektren wurden dabei die Intensitätsverhältnisse von Mono- zu Multilage aus den C 1s-Spektren übernommen und konstant gehalten, da sich diese Peaks dort aufgrund der jeweils deutlich kleineren Halbwertsbreiten (FWHM, s. *Tabelle 7.6* auf Seite 156) wesentlich besser unterscheiden lassen. In den Abbildungen sind dann jeweils sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während im Text aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden. Die Bindungsenergie für die Monolage ändert sich bei der Adsorption von Methanol-Multilagen in den O 1s-Spektren kaum (Zunahme um maximal 0.07 eV), in den C 1s-Spektren ist hingegen eine deutliche Verschiebung um 0.22 eV zu niedrigerer Bindungsenergie zu beobachten. Die für die sehr schwach chemisorbierte Monolage Methanol ermittelte Sättigungsbedeckung von 0.65 ML auf Cu(111) entspricht nahezu exakt der auf Pd(111) gefundenen (0.69 ± 0.05 ML, s. *Kapitel 5.3.4*), erscheint aufgrund der Größe eines Methanolküls für die Cu(111)-Oberfläche aber sehr hoch. Möglicherweise adsorbiert Methanol in einer Bila-

genstruktur, wie sie etwa bei der Methanoladsorption auf Glimmer von Wang et al. [221] vorgeschlagen wurde.

Die Unterscheidung zwischen Mono- und Multilage ist auch in den TPD-Spektren möglich. So sind in *Abbildung 7.16* die Spektren nach der Adsorption unterschiedlicher Mengen Methanol auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei etwa 104 K gezeigt.

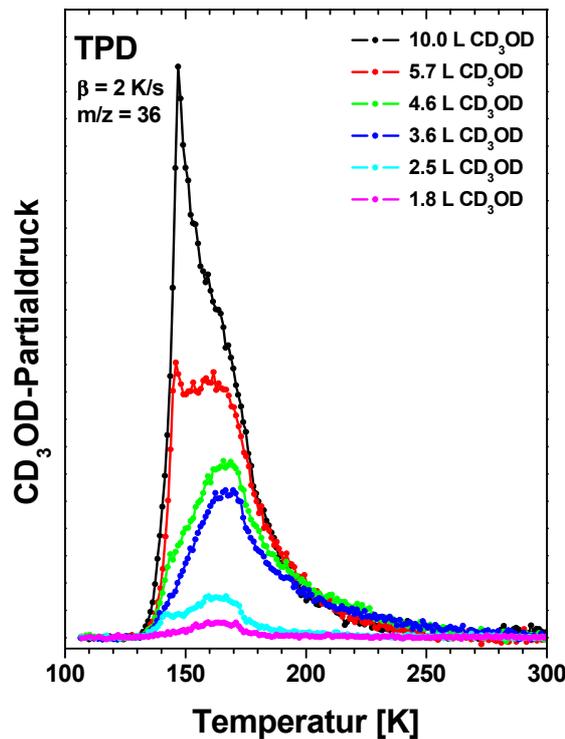


Abbildung 7.16: TPD-Spektren der Masse 36 (CD_3OD) nach Adsorption unterschiedlicher Mengen Methanol auf Cu(111) bei ca. 104 K. Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Bei niedriger Methanolbedeckung ist nur ein Peak der Masse 36 bei ca. 164 K zu sehen, der der molekularen Desorption aus der ersten schwach chemisorbierten Lage zuzuordnen ist. Nach Dosieren von etwa 2.5 L CD_3OD beginnt dann ein zweiter Peak bei 142-147 K herauszuwachsen, der durch die Desorption von Methanolköulen aus der Multilage hervorgerufen wird. Johnston et al. fanden in sehr guter Übereinstimmung für die Monolage eine Desorptionstemperatur von 163 K und für physisorbierte Multilagen einen Wert von 151 K [211]. Ursache für die zunehmende Intensität des Monolagenpeaks im Bereich der wachsenden Multilagen (auch auf Pd(111) beobachtet), könnte die relativ schlechte Pumpleistung der Apparatur für CD_3OD sein. Aber auch eine zunehmende Desorption von Methanol vom Probenhalter gerade bei hohen Methanoldosen ist nicht auszuschließen, worauf der langsame Abfall in den TPD-Spektren zwischen 164 K (Maximum des Desorptionspeaks der Monolage) und 260 K hindeutet.

Die chemischen Veränderungen der Methanolmoleküle auf der Cu(111)-Oberfläche beim Tempern zeigen die C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) in *Abbildung 7.17*. Nach Adsorption von 0.74 ML Methanol bei 105 K (Dosis: 1.5 L) ist jeweils ein Peak bei etwa 286.6 eV (C 1s) und 533.1 eV (O 1s) zu sehen. Tempern bei 130 K führt zur Abnahme der Signalintensitäten und zu einer geringfügigen Verschiebung der Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien. Außerdem tritt im O 1s-Spektrum ein neuer Peak bei ca. 531.0 eV mit geringer Intensität auf. Durch Heizen bis 160 K verschwinden die ursprünglichen Peaks bei etwa 286.6 und 533.1 eV nahezu vollständig. Zurück bleiben Peaks bei ca. 285.8 und 530.8-530.9 eV, die nach Tempern bei 250 K (Schicht wurde vorher neu präpariert) kaum mehr zu beobachten sind.

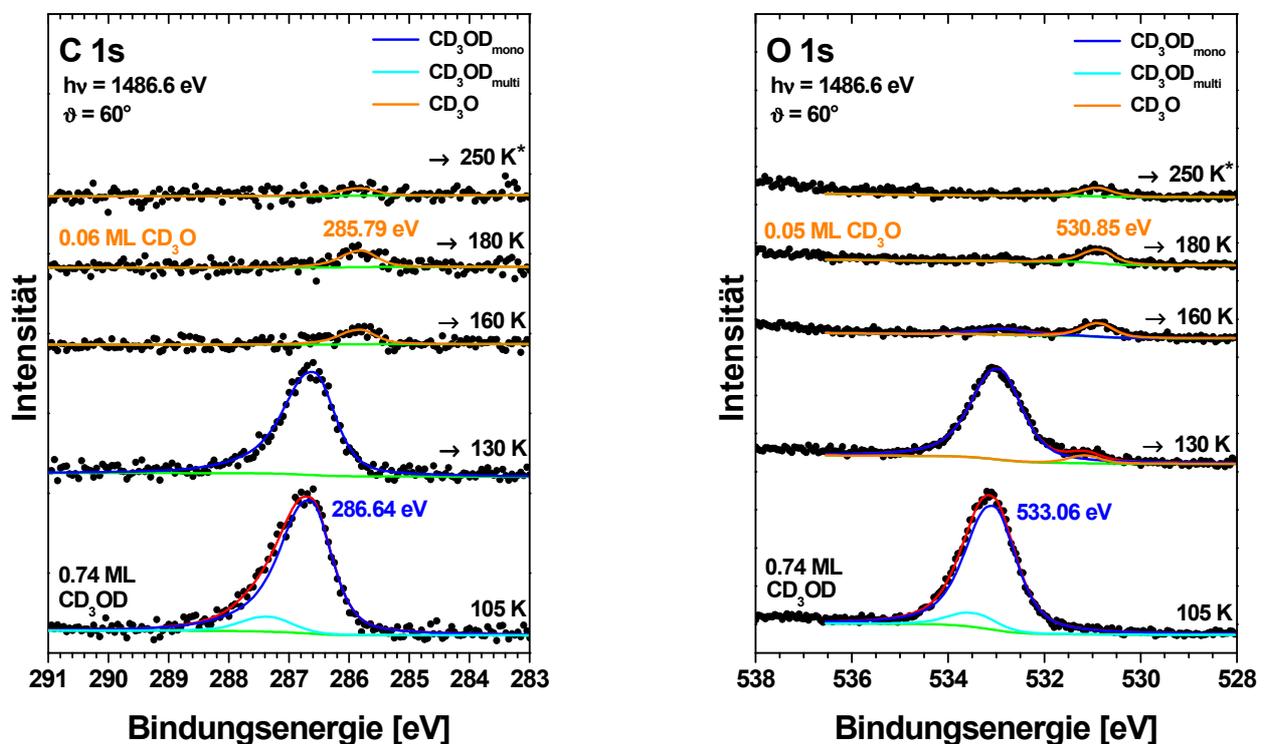


Abbildung 7.17: C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) während des Temprens ca. einer Monolage Methanol auf Cu(111) nach Adsorption bei 105 K (Dosis: 1.5 L). Die angegebenen Temperaturen wurden für 10-20 s gehalten. * Schicht neu präpariert.

Die detaillierte Analyse der Spektren zeigt, dass nach der Adsorption von Methanol bei 105 K sowohl in den C 1s- als auch den O 1s-XP-Spektren jeweils zwei Komponenten vorhanden sind. Aufgrund ihrer Bindungsenergien von 287.33 und 286.64 eV (C 1s) bzw. 533.45 und 533.06 eV (O 1s) sind sie in sehr guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Messungen der Multi- und Monolage Methanol zuzuweisen. Bei Pöllmann et al. [189] blieb der geringe Anteil an Multilage (0.07 ML) aufgrund anders gewählter Fitparameter unentdeckt. Tempern bei 130 K führt dann zur vollständigen Desorption der Multi- sowie eines Teils (ca. 25 %) der Monolage Me-

thanol. Der zusätzliche Peak bei 531.13 eV im O 1s-Spektrum weist zunächst nur eine sehr geringe Intensität auf (0.03 ML). Diese geringe Menge ist vermutlich die Ursache, dass sein Pendant im C 1s-Spektrum mit dem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis neben dem großen Signal der Monolage nicht sichtbar ist. Der Vergleich der Bindungsenergie mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Carley et al. [214] lässt auf Methoxy (CD₃O) als Ursprung des Peaks schließen. Sie fanden für Methoxy auf Cu(111) Bindungsenergien von etwa 285.6 und 531.0 eV [214]. CD₃O bildet sich dabei durch Deprotonierung von Methanol entsprechend *Reaktion (7-7)*



Nach der weitgehenden Desorption des molekular adsorbierten Methanols bei 160 K ist der Peak des Methoxy dann auch im C 1s-Spektrum eindeutig erkennbar, wobei seine maximale Menge von 0.05-0.06 ML nach Tempern auf 180 K erreicht wird. Dabei weist CD₃O als einzige adsorbierte Spezies Bindungsenergien von 285.79 eV (C 1s) und 530.85 eV (O 1s) auf. Nach der Neupräparation der Schicht und anschließendem Tempern auf 250 K sind schließlich nur mehr 0.03 ML Methoxy vorhanden. *Tabelle 7.1* fasst die wichtigsten Ergebnisse beim Tempern von Methanol auf Cu(111) noch einmal zusammen, wobei die unterschiedlichen Bindungsenergien derselben Spezies bei verschiedenen Temperaturen auf unterschiedliche Bedeckungen bzw. Koadsorbate zurückzuführen sein dürften.

Tabelle 7.1: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD₃OD und CD₃O beim Tempern von Methanol auf Cu(111). * Schicht neu präpariert.

Temperatur	Region	CD ₃ OD _{multi}	CD ₃ OD _{mono}	CD ₃ O
		Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung
105 K	O 1s	533.45 eV / 0.07 ML	533.06 eV / 0.67 ML	-
	C 1s	287.33 eV / 0.07 ML	286.64 eV / 0.67 ML	-
130 K	O 1s	-	532.94 eV / 0.49 ML	531.13 eV / 0.03 ML
	C 1s	-	286.58 eV / 0.52 ML	-
160 K	O 1s	-	532.82 eV / 0.03 ML	530.85 eV / 0.05 ML
	C 1s	-	-	285.82 eV / 0.05 ML
180 K	O 1s	-	-	530.85 eV / 0.05 ML
	C 1s	-	-	285.79 eV / 0.06 ML
250 K*	O 1s	-	-	530.87 eV / 0.03 ML
	C 1s	-	-	285.80 eV / 0.03 ML

Generell gilt dabei anzumerken, dass auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche kein Methoxy aus Methanol durch Deprotonierung gemäß *Reaktion (7-7)* gebildet werden sollte [212, 213].

Efstathiou und Woodruff [213] finden zwar ebenfalls Methoxy (CD_3O) auf Cu(111), führen dies aber auf Dissoziation an Defektstellen oder in sehr geringen Mengen adsorbierten Sauerstoff aus dem Restgas zurück. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist die letzte Erklärung allerdings auszuschließen, da in den O 1s-Spektren keinerlei Anzeichen von atomar adsorbiertem Sauerstoff zu entdecken sind (vgl. *Abbildungen 7.2* und *7.17*). Außerdem sollte CD_3O auf Cu(111) bis ca. 350 K stabil sein [212]. Die um 0.02 ML geringere Methoxybedeckung nach Tempern auf 250 K (vgl. *Tabelle 7.1*) ist vermutlich auf die Bildung einer kleineren Menge CD_3O bei der Neupräparation der Schicht zurückzuführen. Die rekombinative Desorption von CD_3O und D (Deuterium) zwischen 180 und 250 K in Umkehrung von *Reaktion (7-7)*, die in Anwesenheit von Sauerstoff nicht erfolgen könnte, kann allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden. Mit Sauerstoff würden sich nämlich entsprechend den *Reaktionen (7-8)* und *(7-9)* neben Methoxy Hydroxyl (OD) und letztlich Wasser (D_2O) bilden, womit das Deuterium für die Rekombination nicht mehr zur Verfügung stehen würde



Somit ist davon auszugehen, dass die 0.05 ML Methoxy, die sich auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche maximal bilden, an Defektstellen entstehen.

Im Bereich der Valenzniveaus zeigt molekular in Multilagen adsorbiertes Methanol auf Cu(111) vier ausgeprägte Banden bei 12.9, 10.6, 7.8 und 5.9 eV [222]. *Abbildung 7.18* zeigt die He II-UP-Spektren verschiedener Methanolschichten (Mono- und Multilage) auf Cu(111) vor und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Die Multilage CD_3OD weist dabei fünf deutlich sichtbare Banden bei 17.8 eV ($4a'$), 12.6 eV ($5a'$), 10.3 eV ($1a'' + 6a'$), 7.7 eV ($7a'$) und 6.0 eV ($2a''$), also ähnlichen Werten wie von Paul [222] gefunden, auf. Die Zuordnung der Peaks zu den Orbitalen erfolgt analog zu den Molekülorbitalen nach Paul [222] sowie zu den Gasphasenspektren von Kimura et al. [163]. Im Falle der Monolage schieben die Banden, wie auch für schwach chemisorbierte Moleküle zu erwarten, um 0.5-0.7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Nach Tempern auf 140 K ist ein deutlicher Rückgang der Intensitäten der verschiedenen Banden zu sehen, wobei nur der Peak bei 17.1 eV komplett verschwunden ist. Tempern bei 180 K führt schließlich zum Verschwinden aller adsorbatinduzierter Banden: Das Spektrum entspricht dem der sauberen Cu(111)-Oberfläche (vgl. *Abbildung 7.1 (rechts)*). Die in den XP-Spektren bei dieser Temperatur detektierte Menge von 0.05 ML Methoxy ist offensichtlich zu gering, um mittels UPS nachgewiesen zu werden.

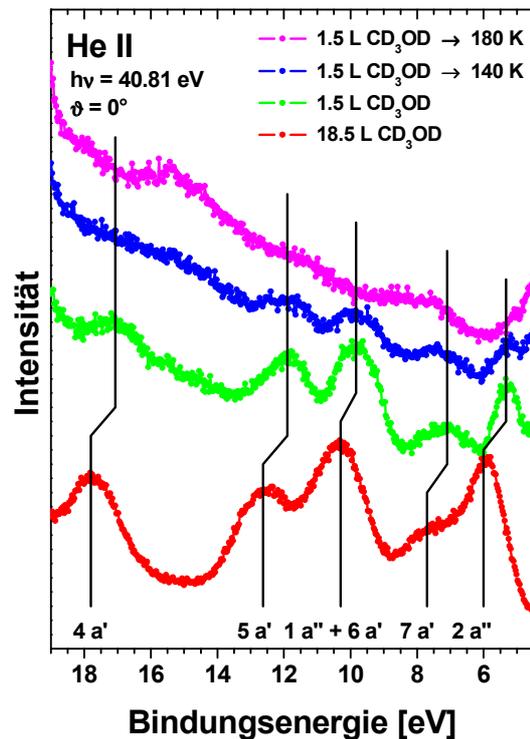


Abbildung 7.18: He II-UP-Spektren von CD₃OD-Multi- (rot) und -Monolage (grün) nach Adsorption bei ca. 104 K auf Cu(111) und Tempern bei 140 bzw. 180 K für 10-20 s.

Größere Mengen Methoxy bilden sich aus Methanol auf Cu(111), wie schon erwähnt, bei Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff [211-214]. Daher wird im Folgenden die Adsorption und speziell das Verhalten beim Tempern von Methanol auf der mit Sauerstoff vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche untersucht.

CD₃OD/O/Cu(111):

Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgte bei 300 K, da bei dieser Temperatur Sauerstoff ausschließlich in atomarer Form auf Cu(111) adsorbiert [126, 127]. Anschließend wurde die Probe auf etwa 100 K abgekühlt und Methanol adsorbiert.

Die C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) von 0.65 ML CD₃OD (Dosis: 1.5 L), adsorbiert bei 105 K auf der mit 0.18 ML Sauerstoff vorbedeckten Cu(111)-Oberfläche, sind in *Abbildung 7.19* vor und nach dem Tempern auf 130, 160, 180, 250, 400 und 610 K gezeigt. Nach der Adsorption des Methanols bei 105 K nimmt die Halbwertsbreite des Peaks des atomaren Sauerstoffs deutlich ab und der Peak schiebt in Richtung höherer Bindungsenergie. Zusätzlich treten im O 1s-Spektrum zwei Peaks bei etwa 532.8 und 530.9 eV auf. Tempern bei 130 K führt zur Abnahme der Intensität des O 1s-Peaks bei hoher Bindungsenergie, bei 160 K ist dieser Peak dann nahezu völlig verschwunden. Die Komponente bei etwa 530.9 eV hingegen ge-

winnt im selben Temperaturbereich deutlich an Intensität. Nach Heizen auf 180 K (Schicht wurde dafür neu präpariert: $\theta_{\text{O}} = 0.20$ ML) bzw. 250 K ist dann nur noch der Peak bei dieser Bindungsenergie sowie der des atomaren Sauerstoffs zu sehen, wobei die Intensität des letzteren Peaks oberhalb 130 K deutlich reduziert ist. Ab 400 K reduziert sich dann die Intensität des Peaks bei nun etwa 530.8 eV wieder und erreicht den Wert Null bei 610 K. Die C 1s-Spektren zeigen ein ähnliches Verhalten. Nach Adsorption des Methanols bei 105 K ist zwar nur ein breites Signal mit dem Schwerpunkt bei etwa 286.4 eV zu erkennen, seine große Halbwertsbreite von 1.5 eV lässt aber ebenfalls auf das Vorhandensein unterschiedlicher Spezies auf der Oberfläche schon bei tiefer Temperatur schließen. Nach Tempern auf 130 K kann man dann zwei Peaks unterscheiden: den Hauptpeak bei ca. 286.1 eV sowie einen Peak geringerer Intensität im Bereich von 286.7-286.9 eV. Zwischen 160 und 250 K ist dann nur noch der Peak bei niedrigerer Energie (hier im Bereich von 285.9 bis 286.0 eV) zu beobachten, dessen Intensität sich kaum ändert. Bei 400 K erfolgt eine weitere Verschiebung um etwa 0.2 eV zu noch niedrigerer Bindungsenergie und die Intensität verringert sich deutlich. Nach Tempern bei 610 K ist schließlich kein Kohlenstoff mehr auf der Oberfläche zu sehen.

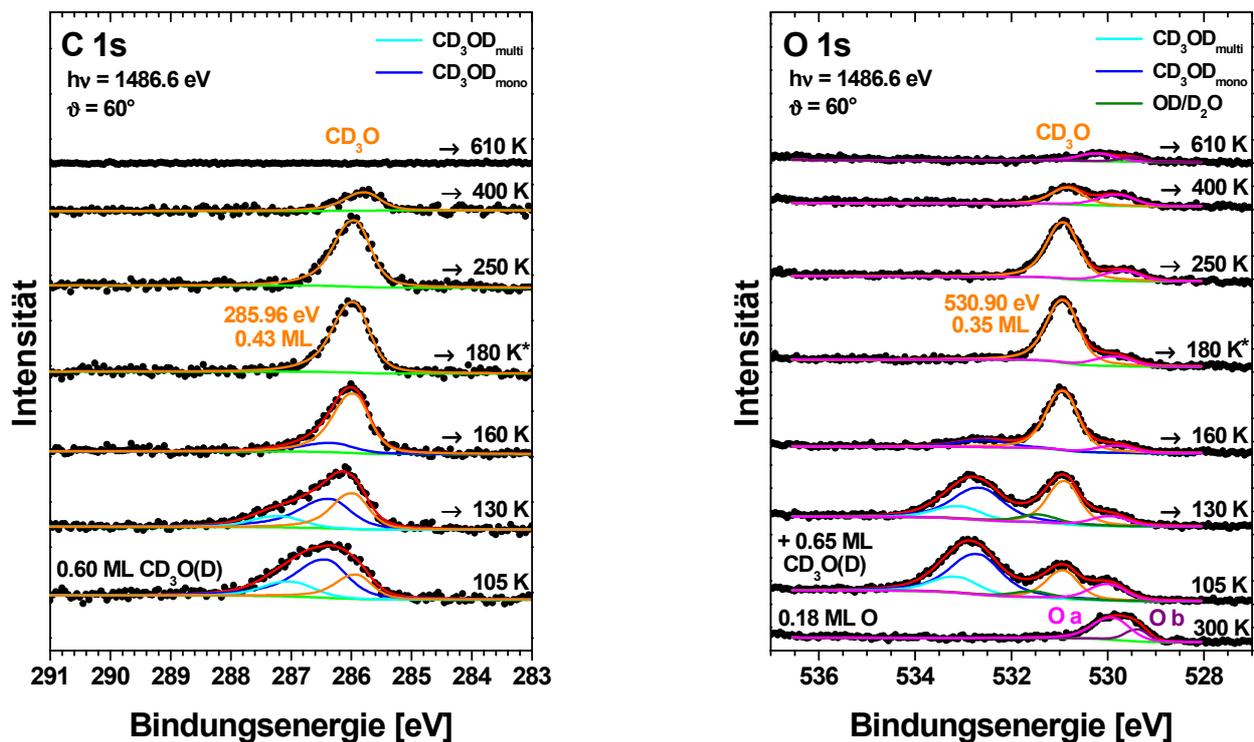


Abbildung 7.19: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) während des Temprens von Methanol auf 0.18 ML O/Cu(111) nach der Adsorption bei 105 K (Dosis: 1.5 L). Die angegebenen Temperaturen wurden für 10-20 s gehalten. * Vor dem Tempern auf 180 K wurde die Schicht neu präpariert (hier: $\theta_{\text{O}} = 0.20$ ML).

Die detaillierte Analyse der Spektren ergibt für das C 1s-Spektrum nach Adsorption von Methanol bei 105 K sogar drei Peaks bei 287.00 und 286.41 eV sowie 285.91 eV, die aufgrund der Bindungsenergien in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen (vgl. *Tabelle 7.1*, Seite 140) CD₃OD-Multi- und -Monolage sowie CD₃O zugeordnet werden. Im entsprechenden O 1s-Spektrum treten Peaks bei 533.12, 532.68, 531.55, 530.91 und 529.96 eV auf, wobei letzterer atomarem Sauerstoff zuzuschreiben ist (vgl. *Kapitel 7.3.2*). Die Peaks bei 533.12 und 532.68 eV sowie 530.91 eV werden aufgrund des Vergleichs mit den bisherigen Ergebnissen wiederum Methanol-Multi- und -Monolage sowie Methoxy zugeordnet. Dabei ist es prinzipiell auch vorstellbar, dass die hohe Bindungsenergie der Methanolkü-
 mole, die deshalb der Multi-
 lage zugeordnet werden, Folge der Adsorption auf Sauerstoff-Inseln (statt auf Methanolkü-
 len der ersten Lage) ist. Die generelle Verschiebung um ca. 0.1-0.4 eV zu niedrigeren Bindungs-
 energien (im Vergleich zu den O 1s- und C 1s-Spektren nach Adsorption von CD₃OD auf rei-
 nem Cu(111)) ist vermutlich auf die Koadsorption mit Sauerstoff zurückzuführen. Für den Peak
 bei 531.55 eV kommen als Quelle in Anbetracht der *Reaktionen (7-8)* und *(7-9)* Wasser (D₂O)
 oder Hydroxyl (OD) in Frage. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen auf der
 sauerstoffvorbedeckten Cu(111)-Oberfläche (vgl. *Kapitel 7.3.2*) ergaben je nach Zusammenset-
 zung der Adsorbatschicht Bindungsenergien von ca. 532.4-532.8 eV (D₂O) bzw. 530.9-531.0 eV
 (OD). Da der Peak bei 531.55 eV zwischen diesen beiden Werten liegt, ist eine eindeutige Zu-
 ordnung zu D₂O oder OD nicht möglich. Vermutlich liegen beide Spezies bei 105 K nebenein-
 ander vor.

Tempern bis 160 K führt dann zum nahezu vollständigen Verschwinden des Peaks des moleku-
 laren Methanols durch Desorption und sukzessive Umsetzung zu Methoxy und OD bzw. D₂O.
 Keine der beiden letzteren Spezies ist nach Tempern auf 160 K zu detektieren (Wasser desor-
 biert bei dieser Temperatur schon von reinem Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.3.2*), hier ist die Sauer-
 stoffbedeckung bei 160 K mit 0.04 ML sehr gering). Dies zeigt in guter Übereinstimmung mit
 den Ergebnissen von Efstathiou und Woodruff [213], dass die *Reaktionen (7-8)* und *(7-9)* bei
 160 K abgeschlossen sind. Ab 180 K ist dann neben atomarem Sauerstoff nur noch Methoxy
 vorhanden, das zwischen 250 und 400 K beginnt, sich entsprechend *Reaktion (7-10)*



zu Formaldehyd (D₂CO) und Wasserstoff (D) zu zersetzen, wobei Formaldehyd sofort desor-
 biert, in den XP-Spektren also nicht zu sehen ist (vgl. *Kapitel 7.3.2*). *Tabelle 7.2* fasst die wich-
 tigsten Ergebnisse beim Tempern von Methanol auf der mit 0.18 ML O vorbedeckten Cu(111)-
 Oberfläche noch einmal zusammen. Die Summe aus Methanol- und Methoxybedeckung nimmt
 beim Tempern ab, da ein Teil des Methanols molekular desorbiert. Die Abnahme der Bede-
 ckung an atomarem Sauerstoff ist Folge der Methanoloxidation, wobei das dabei gebildete Was-
 ser desorbiert, also der Sauerstoff nicht wieder zurückgebildet wird.

Tabelle 7.2: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen (aus O 1s- und C 1s-Intensitäten) von CD₃OD (nur für Monolage), CD₃O, D₂O/OD und O beim Tempern von Methanol auf 0.18 ML O/Cu(111). * Adsorbatschicht vor dem Tempern bei 180 K neu präpariert (hier: $\theta_O = 0.20$ ML).

Temperatur	CD ₃ OD	CD ₃ O	OD/D ₂ O	O
	Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung	Bindungsenergie / Bedeckung
300 K	-	-	-	529.37 eV/0.05 ML 529.88 eV/0.13 ML
105 K	532.68 eV/0.36 ML	530.91 eV/0.16 ML	531.55 eV/0.04 ML	529.96 eV/0.10 ML
	286.41 eV/0.34 ML	285.91 eV/0.15 ML	-	-
130 K	532.63 eV/0.29 ML	530.88 eV/0.24 ML	531.43 eV/0.05 ML	529.91 eV/0.06 ML
	286.35 eV/0.26 ML	285.97 eV/0.22 ML	-	-
160 K	532.53 eV/0.06 ML	530.91 eV/0.33 ML	-	529.80 eV/0.04 ML
	286.35 eV/0.07 ML	285.96 eV/0.37 ML	-	-
180 K*	-	530.90 eV/0.35 ML	-	529.83 eV/0.06 ML
	-	285.96 eV/0.43 ML	-	-
250 K	-	530.90 eV/0.32 ML	-	529.65 eV/0.06 ML
	-	285.94 eV/0.41 ML	-	-
400 K	-	530.80 eV/0.09 ML	-	529.77 eV/0.07 ML
	-	285.77 eV/0.11 ML	-	-
610 K	-	-	-	529.47 eV/0.01 ML
	-	-	-	530.18 eV/0.05 ML

Es fällt auf, dass die anhand der C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen der einzelnen adsorbierten Spezies oberhalb 160 K deutlich größer als die aus den O 1s-Spektren ermittelten Werte sind: z.B. um 0.09 ML im Falle des CD₃O's nach Tempern bei 250 K. Bei tieferen Temperaturen hingegen liegen die mittels der C 1s-Intensitäten bestimmten Bedeckungen geringfügig (um maximal 0.04 ML) unterhalb der anhand der O 1s-Bedeckungen errechneten Werte. Ursache der bei hohen Temperaturen „unterschiedlichen“ Bedeckungen könnte zum Teil deren Kalibrierung anhand der C 1s- und O 1s-Intensitäten adsorbierten CO's sein: CO adsorbiert nämlich über das Kohlenstoffatom, Methoxy hingegen über das Sauerstoffatom [207]. Dies könnte durch unterschiedliche Dämpfungen zu den scheinbar nicht übereinstimmenden Bedeckungen in den C 1s- und O 1s-Spektren führen. Die „sehr ähnlichen“ Bedeckungen bei tiefen Temperaturen (bis einschließlich 160 K) könnten durch einen nicht aufgelösten, zusätzlichen Peak für D₂O verursacht werden, der durch das Methanolsignal überdeckt wird und somit dessen Intensität in den O 1s-Spektren vergrößert. Da die Methanol- und Methoxypeaks in den C 1s-Spektren energetisch nicht sehr weit voneinander getrennt sind, wurde beim Fitten dieser Spektren deren Ver-

hältnis aus den O 1s-Spektren (Peaks deutlich voneinander getrennt, s. *Abbildung 7.19*) übernommen. Dies würde dann auch die „ähnliche“ Methoxybedeckung in den C 1s- und O 1s-Spektren bei tiefen Temperaturen erklären. Aber auch eine unterschiedliche Auflösung der Satellitenstruktur der verschiedenen Adsorbatpeaks in den C 1s- und O 1s-Spektren könnte zu den vermeintlich unterschiedlichen Bedeckungen beitragen: Nicht erkannte Satelliten führen dabei z.B. zu einer scheinbar zu niedrigen Signalintensität. Für die folgende Diskussion wird sich auf die anhand der O 1s-Spektren bestimmten Bedeckungen beschränkt, da diese aufgrund der größeren energetischen Separation der Peaks und des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses (vgl. *Abbildungen 7.17* und *7.19*) die zuverlässigeren Werte (zumindest bei den für die vollständige Methanoloxidation zu CD_3O entscheidenden Temperaturen oberhalb 160 K) liefern.

Damit erhält man nach Tempern bei 160 K 0.33 ML Methoxy, wofür 0.14 ML atomarer Sauerstoff (Anfangsbdeckung: $\theta_{\text{O}} = 0.18$ ML, Endbedeckung: $\theta_{\text{O}} = 0.04$ ML) verbraucht werden (vgl. *Tabelle 7.2*). Pro umgesetztes Sauerstoffatom werden also 2.4 Moleküle CD_3O gebildet, deutlich mehr als die anhand der *Reaktionen (7-8)* und *(7-9)* erwarteten 2.0 Moleküle. Bei der neu präparierten Schicht mit geringfügig höherer Sauerstoffvorbedeckung ($\theta_{\text{O}} = 0.20$ ML) bilden sich bei 180 K sogar 0.35 ML CD_3O , wobei wiederum 0.14 ML Sauerstoff verbraucht werden. Hier bilden sich somit 2.5 Moleküle Methoxy pro umgesetztes Sauerstoffatom. Nach Abzug der 0.05 ML Methoxy, die sich auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche auch ohne Sauerstoff an Defektstellen gebildet hatten, erreicht das Verhältnis zwischen erzeugtem CD_3O und verbrauchtem Sauerstoff allerdings mit einem Wert von 2.0-2.1 nahezu den Erwartungswert von 2.0.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die Effektivität der Methoxybildung aus Methanol auf Cu(111) von der Sauerstoffbedeckung abhängig ist [212, 213]. Daher wurde die Oxidation von Methanol auf Cu(111) auch mit anderen Sauerstoffvorbedeckungen untersucht: mit 0.11 ML O und mit 0.39 ML O. Die entsprechenden C 1s- und O 1s-XP-Spektren ähneln denen des Systems 0.18 ML O/Cu(111), so dass auf ihre explizite Abbildung verzichtet wird. In jedem Fall bildet sich schon bei der Adsorption bei tiefen Temperaturen (ca. 105 K) CD_3O , dessen maximale Intensität bei 160-180 K erreicht wird. Einzig bei Vorbedeckung mit 0.39 ML O ist kein OD/D₂O zu detektieren. In *Tabelle 7.3* sind die XPS-Bindungsenergien der verschiedenen Spezies nach der Adsorption von Methanol bei ca. 105 K bei unterschiedlichen Sauerstoffvorbedeckungen in einer Übersicht zusammengestellt. Die kontinuierliche Abnahme der O 1s- und C 1s-Bindungsenergien für Methanol (in der Monolage) mit zunehmender Menge an atomar adsorbiertem Sauerstoff ist vermutlich auf eine parallel erfolgende stetige Änderung der Austrittsarbeit der Probe zurückzuführen. Die Menge an gebildetem Methoxy und der dabei verbrauchte Sauerstoff in Abhängigkeit der Sauerstoffvorbelegung der Cu(111)-Oberfläche sind in *Tabelle 7.4* gegenübergestellt. Die entsprechenden Werte auf reinem Cu(111) sind zum Vergleich ebenfalls angegeben.

Tabelle 7.3: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien von CD₃OD (nur für Monolage), CD₃O, D₂O/OD und O nach der Adsorption von Methanol bei ca. 105 K auf Cu(111) bei unterschiedlicher Sauerstoffvorbedeckung: $\theta_O = 0$ ML, $\theta_O = 0.11$ ML, $\theta_O = 0.18$ ML und $\theta_O = 0.39$ ML. * Nach Tempern auf 180 K. ** Hier: $\theta_O = 0.20$ ML.

Sauerstoffvorbedeckung θ_O	Region	Bindungsenergie [eV]			
		CD ₃ OD	CD ₃ O*	OD/D ₂ O	O
0 ML	O 1s	533.06	530.85	-	-
0.11 ML		532.79	530.91	531.72	530.10
0.18 ML		532.68	530.90**	531.55	529.96
0.39 ML		532.60	530.89	-	529.91
0 ML	C 1s	286.64	285.79	-	-
0.11 ML		286.53	285.95	-	-
0.18 ML		286.41	285.96**	-	-
0.39 ML		286.37	285.62	-	-

Tabelle 7.4: Übersicht über die Bedeckung mit CD₃OD (nur für Monolage), CD₃O, D₂O/OD und O nach der Adsorption von Methanol bei ca. 105 K auf Cu(111) bei unterschiedlicher Sauerstoffvorbedeckung und Tempern bei verschiedenen Temperaturen: $\theta_O = 0$ ML, $\theta_O = 0.112$ ML, $\theta_O = 0.183/0.204$ ML und $\theta_O = 0.388$ ML. Die Angabe der Bedeckungen erfolgt ausnahmsweise mit drei gültigen Stellen um Rundungsfehler zu minimieren.

Bedeckung [ML]	Sauerstoffvorbedeckung θ_O [ML]			
	0	0.112	0.183/0.204	0.388
Methanol bei ≈ 105 K	0.674	0.511	0.363/0.389	0.483
OD/D ₂ O bei ≈ 105 K	0	0.091	0.042/0.057	0
Methoxy bei ≈ 105 K	0	0.145	0.159/0.173	0.068
Methoxy bei 160/180 K	0.046	0.277	0.334/0.353	0.167
Sauerstoff bei 160/180 K	0	0	0.044/0.060	0.313
Sauerstoffverbrauch	0	0.112	0.139/0.144	0.075
Anzahl gebildeter Methoxymoleküle pro verbrauchtes Sauerstoffatom (nach Abzug des auf reinem Cu(111) gebildeten CD₃O's)	-	2.47 (2.06)	2.40/2.45 (2.07/2.13)	2.23 (1.61)

Es zeigt sich, dass bei einer Vorbedeckung mit 0.18-0.20 ML Sauerstoff die größte Menge an Methoxy, 0.33-0.35 ML, gebildet wird. Ähnlich reaktiv ist die mit 0.11 ML atomarem Sauer-

stoff bedeckte Cu(111)-Oberfläche, auf der mit 0.28 ML nur ca. 18 % weniger CD₃O erzeugt wird. Im Gegensatz dazu bilden sich bei einer Vorbelegung mit 0.39 ML Sauerstoff nur noch 0.17 ML Methoxy, also etwa die Hälfte des Maximalwerts. Die zunehmende Reaktivität bzgl. der Bildung von Methoxy mit steigender Sauerstoffvorbelegung bis zu einem Maximum bei 0.18-0.20 ML Sauerstoff und die anschließende Reaktivitätsabnahme mit weiter steigender Sauerstoffbedeckung passen sehr gut zu den Ergebnissen von Russell et al. [212], die ein breites Reaktivitätsmaximum für die Bildung von Formaldehyd aus Methanol (mit Methoxy als Zwischenstufe) bei einer Sauerstoffbedeckung im Bereich von etwa 0.09-0.25 ML fanden.

Die Anzahl der pro verbrauchtes Sauerstoffatom gebildeten Methoxymoleküle liegt für alle untersuchten Sauerstoffbedeckungen bei 2.23-2.47 und übersteigt somit den Erwartungswert 2.0 signifikant. Möglicherweise dissoziiert OD gemäß *Reaktion (7-11)*



wieder in Wasserstoff (D) und Sauerstoff, der dadurch erneut zur Oxidation von Methanol entsprechend *Reaktion (7-8)* zur Verfügung steht. Der Wasserstoff (D) wiederum könnte für die Abnahme der Methoxymenge durch Rekombination zu Methanol und anschließende Desorption beim Heizen auf 250 K sorgen (vgl. *Tabelle 7.2*). Alternativ könnte das überschüssige Methoxy auch durch Dissoziation des Methanols an Defektstellen erklärt werden, denn auch auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche wird die Bildung von 0.05 ML CD₃O beobachtet. Berücksichtigt man dies, erhält man mit 2.06-2.13 Molekülen CD₃O pro umgesetztes Sauerstoffatom keine signifikante Abweichung mehr vom Erwartungswert 2.0 (Wert von 1.61 bei 0.388 ML O vermutlich auf relativ große Fehler aufgrund sehr kleiner absoluter Bedeckung an CD₃O zurückzuführen). Es ist allerdings anzunehmen, dass Sauerstoff auch an Defektstellen adsorbiert und diesen Reaktionsweg für die Dissoziation des Methanols vor allem bei hoher Sauerstoffvorbedeckung verschließt. Daher sollte *Reaktion (7-11)* der Hauptgrund für die im Vergleich zum verbrauchten Sauerstoff überproportionale Bildung von CD₃O sein.

Die von Russell et al. [212] beobachtete erhöhte Reaktivität bezüglich der Bildung von Formaldehyd aus Methanol auf Cu(111) bei einer Vorbelegung mit 0.09-0.25 ML Sauerstoff lässt sich anhand von TPD-, nicht aber XP-Spektren verifizieren, da sich CD₃O erst ab ca. 350 K zu Formaldehyd umsetzt [212], dieses aber bei dieser Temperatur sofort desorbiert. *Abbildung 7.20* zeigt die entsprechenden TPD-Spektren, die nach der Adsorption von etwa einer Monolage Methanol (Dosis: 1.8±0.3 L) bei ca. 103 K auf Cu(111) bei verschiedenen Sauerstoffvorbelegungen aufgenommen wurden. Zum Vergleich ist auch das TPD-Spektrum nach Methanoladsorption auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche abgebildet. Man beobachtet in allen Spektren, unabhängig von der Sauerstoffvorbedeckung, zwei Temperaturbereiche, in denen Moleküle von der Oberfläche desorbieren. Methanol in molekularer Form (m/z = 36) desorbiert bei ca. 164 K, wobei die Menge stark von der Menge vorher adsorbierten Sauerstoffs (und Methanols, falls

Dosis nicht identisch) abhängt. Im Bereich von 370-460 K findet dann die Desorption des Form-
aldehyds ($m/z = 32$) und des molekularen Wasserstoffs (D_2 , $m/z = 4$) statt.

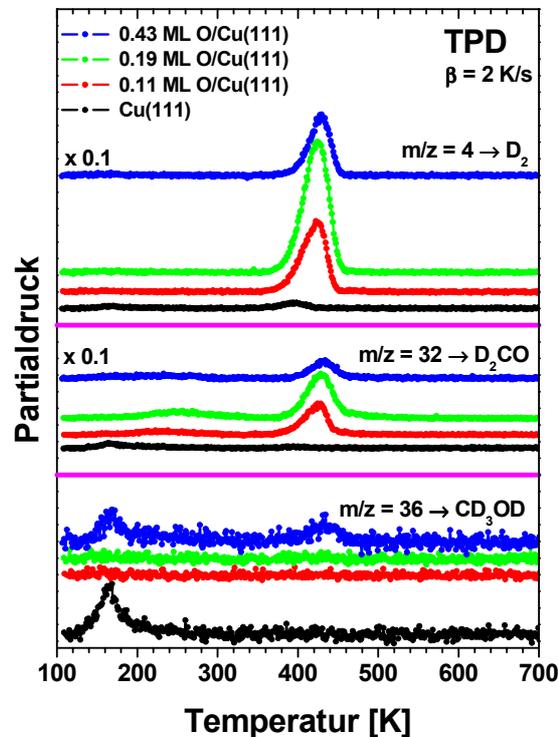


Abbildung 7.20: TPD-Spektren der Massen 4 (D_2), 32 (D_2CO) und 36 (CD_3OD) von nominell etwa einer Monolage Methanol (Dosis: $1.8 \pm 0.3 \text{ L}$) auf Cu(111) bei unterschiedlichen Sauerstoffvorbedeckungen: 0 ML O (schwarz), 0.11 ML O (rot), 0.19 ML O (grün) und 0.43 ML O (blau). Die Graphen der Massen 4 und 32 wurden mit dem Faktor 0.1 multipliziert. Der Sauerstoff wurde bei 300 K und Methanol bei ca. 103 K adsorbiert. Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Ohne Sauerstoff desorbiert die größte Menge Methanol molekular (bei 164 K), also ohne Dissoziation, in Übereinstimmung mit den C 1s- und O 1s-XP-Spektren (vgl. *Tabelle 7.4*). Bei sehr hoher Sauerstoffvorbelegung (0.43 ML) bildet sich ebenfalls wenig Methoxy, so dass der Peak bei 164 K zwar etwas kleiner, aber dennoch deutlich sichtbar ist. Bei Sauerstoffvorbelegungen von 0.11 bzw. 0.19 ML, die sich schon in den XP-Spektren als deutlich reaktiver bezüglich der Methanoloxidation erwiesen, ist keine Desorption molekularen Methanols zu sehen. Die XPS-Messungen zeigen allerdings, dass ein Teil des adsorbierten Methanols die Oberfläche wieder als intaktes Molekül verlässt (vgl. *Tabelle 7.4*). Dessen Menge ist aber deutlich geringer und vermutlich deshalb in den TPD-Spektren nicht zu detektieren. Zusätzlich ist auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche eine breite Schulter molekular desorbierenden Methanols bis ca. 260 K zu sehen, die entweder auf Desorption vom Probenhalter und/oder rekombinative Desorption von intermediär gebildetem Methoxy und Wasserstoff (D) (in Umkehrung von *Reaktion (7-7)*)

zurückzuführen ist. Letztere Möglichkeit existiert in Anwesenheit von Sauerstoff kaum, da der Wasserstoff (D) durch Reaktion mit Sauerstoff entsprechend den *Reaktionen (7-8)* und *(7-9)* zumindest weitgehend gebunden wird. Die Dissoziation von OD (*Reaktion (7-11)*) erfolgt nämlich nur in geringem Umfang.

Die Desorption des Formaldehyds ($m/z = 32$) und molekularen Wasserstoffs (D_2 , $m/z = 4$) erfolgt, wie schon erwähnt, im Bereich von 370-460 K. Formaldehyd (D_2CO) bildet sich dabei entsprechend *Reaktion (7-10)* aus Methoxy durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Die Menge des desorbierenden D_2CO 's als auch D_2 's ist dabei bei einer Sauerstoffvorbedeckung von 0.19 ML am größten und nimmt für 0.11 ML O etwas ab. Bei einer Vorbelegung mit 0.43 ML O desorbieren hingegen deutlich weniger Dissoziationsprodukte des Methoxys, während auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche überhaupt kein Formaldehyd zu detektieren ist.

Die TPD-Spektren zeigen also in guter Übereinstimmung mit den XP-Spektren, dass eine Sauerstoffvorbedeckung von etwa 0.18-0.20 ML am effektivsten (von den untersuchten Sauerstoffschichten) bezüglich der Methanoloxidation zu Formaldehyd wirkt. Eine sehr hohe Belegung (0.43 ML O) führt wie sehr niedrige Bedeckungen (0 ML O) zu deutlich geringerer Formaldehydbildung.

Die Änderungen im Bereich der Valenzniveaus beim Heizen von etwa einer Monolage Methanol (Dosis: 1.9 L) auf einer mit 0.20 ML Sauerstoff vorbelegten Cu(111)-Oberfläche sind in *Abbildung 7.21* gezeigt. Dabei wurden der Sauerstoff bei 300 K und Methanol bei etwa 104 K adsorbiert. Zum Vergleich sind die Bindungsenergien der Molekülorbitale von einer Monolage CD_3OD auf reinem Cu(111) aus *Abbildung 7.18* ebenfalls angegeben (senkrechte schwarze Linien). Nach der Adsorption von Methanol bei 104 K auf die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche sieht man in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen sowohl Banden des molekular adsorbierten CD_3OD 's als auch Peaks, die Methoxy zugeordnet werden können. Nach Heizen auf 160 K treten dann nur noch Banden bei etwa 15.6 eV ($4a_1$), 9.1 eV ($5a_1 + 1e$) und 5.3 eV ($2e$) auf, die CD_3O zugeordnet werden, denn Witko et al. [173] fanden für Methoxy auf Cu(111) in sehr guter Übereinstimmung Werte von 15.5, 9.5 und 5.3 eV für die Valenzniveaus. Bis 250 K ändern sich weder die energetischen Positionen der Banden noch ihre Intensitäten deutlich. Erst beim Heizen auf 400 K nehmen die Intensitäten erheblich ab, da sich ab 370 K Methoxy zu Formaldehyd und Wasserstoff zersetzt, die beide sofort von der Oberfläche desorbieren, wie die TPD-Spektren zeigen (vgl. *Abbildung 7.20*). Nach Tempern bei 610 K entspricht das UP-Spektrum schließlich dem der sauberen Cu(111)-Oberfläche, da sämtliche Adsorbate mit Ausnahme atomaren Sauerstoffs von der Oberfläche verschwunden sind (vgl. XP- und TPD-Spektren in den *Abbildungen 7.19* und *7.20*). Die Banden des letzteren sind aber zu intensitätsarm, um im Spektrum beobachtet werden zu können. Somit belegen auch die UP-Spektren die Oxidation von Methanol mit Sauerstoff zu Methoxy, das sich schließlich zu Formaldehyd und Wasserstoff (D) zersetzt und so von der Oberfläche desorbiert.

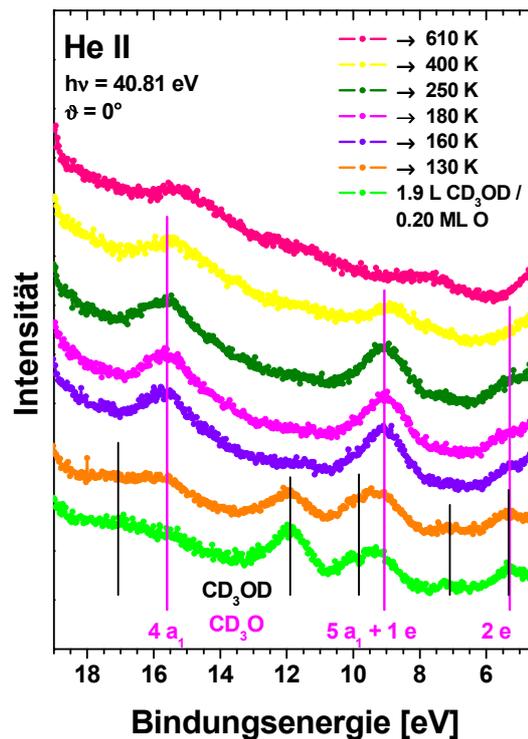


Abbildung 7.21: He II-UP-Spektren von CD_3OD (Dosis: 1.9 L) auf 0.20 ML O/ $Cu(111)$, adsorbiert bei ca. 104 K, vor und nach Tempern bei 130, 160, 180, 250, 400 und 610 K für 10-20 s. Sauerstoff wurde bei 300 K adsorbiert. Die schwarzen Linien markieren die energetischen Positionen der Molekülorbitale der Monolage CD_3OD auf der reinen $Cu(111)$ -Oberfläche, die magentafarbenen Linien die des Methoxys.

Zusammenfassend bleibt für das System Methanol auf $Cu(111)$ bzw. O/ $Cu(111)$ folgendes festzuhalten. Bei Temperaturen um etwa 100 K adsorbiert CD_3OD auf der sauberen $Cu(111)$ -Oberfläche molekular mit Bindungsenergien von etwa 286.42-286.66 eV (C 1s) bzw. 533.01-533.13 eV (O 1s) für die erste Lage und 287.33-287.41 eV (C 1s) bzw. 533.31-533.63 eV (O 1s) für Multilagen, wobei sich die Energien mit der Bedeckung ändern. Die für die sehr schwach chemisorbierte Monolage Methanol ermittelte Sättigungsbedeckung von 0.65 ML erscheint aufgrund der Größe eines Methanolmoleküls für die $Cu(111)$ -Oberfläche sehr hoch. Möglicherweise adsorbiert CD_3OD aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen in einer Bilagenstruktur mit sehr geringen Unterschieden zwischen den beiden ersten Lagen. Auf der mit Sauerstoff vorbedeckten Oberfläche adsorbiert Methanol bei 100 K in der ersten Lage nur teilweise molekular. Je nach Menge des adsorbierten Sauerstoffs reagiert ein Teil der Moleküle zu Methoxy und OD. Dabei verschieben sich die O 1s-Bindungsenergien für CD_3OD vermutlich aufgrund einer durch die Sauerstoffadsorption geänderten Austrittsarbeit der Probe um etwa 0.2-0.5 eV (für die Monolage) zu niedrigeren Werten. Die C 1s-Bindungsenergien liegen in Abhängigkeit der Adsorbatzusammensetzung zwischen 286.37 und 286.53 eV. Im Bereich der Valenzniveaus weist die

Monolage CD₃OD fünf deutlich sichtbare Banden bei 17.1 eV (4a'), 11.9 eV (5a''), 9.8 eV (1a''+6a'), 7.1 eV (7a') und 5.3 eV (2a'') auf. Im Falle der Multilage liegen die Banden, wie für physisorbierte Moleküle zu erwarten, bei 0.5-0.7 eV höherer Bindungsenergie. Beim Tempern desorbieren die Multilagen bei 142-147 K, während der größte Teil des chemisorbierten Methanols der Monolage bei 164 K molekular desorbiert. Die Dissoziation des Methanols erfolgt auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche beim Heizen auf 160-180 K nur in sehr geringem Maße, wahrscheinlich an Defektstellen, und führt zur Bildung von maximal 0.05 ML Methoxy sowie Wasserstoff, die bei höherer Temperatur wieder rekombinativ desorbieren. Bei Vorbelegung der Oberfläche mit atomarem Sauerstoff nimmt die Menge an gebildetem Methoxy deutlich zu. Die Maximalmenge von 0.35 ML (anhand der O 1s-Spektren bestimmt) wird dabei bei einer Vorbedeckung mit 0.20 ML O erreicht. Erheblich größere Sauerstoffmengen (0.39 ML) führen zu deutlich reduzierter Bildung von Methoxy. Die Zahl der pro verbrauchtes Sauerstoffatom gebildeten Methoxymoleküle übersteigt dabei für alle untersuchten Sauerstoffvorbedeckungen den aufgrund der Reaktionsstöchiometrie erwarteten Wert von 2.0 signifikant. Ursache dürfte der Zerfall intermediär gebildeten OD's in D und O sein, das somit erneut für die Methanoloxidation zur Verfügung steht. Methoxy selbst weist im Bereich der Rumpfniveaus Bindungsenergien von 285.62-285.97 eV (C 1s) und 530.84-531.13 eV (O 1s) auf. Seine Valenzniveaus liegen bei 15.6 eV (4a₁), 9.1 eV (5a₁+1e) und 5.3 eV (2e). In Anwesenheit von Sauerstoff (um durch das Binden des Wasserstoffs als OD die rekombinative molekulare Desorption zu verhindern) zersetzt sich Methoxy schließlich beim Heizen zwischen 370 und 460 K unter Bildung von Formaldehyd und Wasserstoff.

7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von Sauerstoff (O₂) auf Cu(111) sowie von Wasser (D₂O), Trioxan ((H₂CO)₃), Ameisensäure (HCOOH) und Methanol (CD₃OD) auf der sauberen und sauerstoffvorbelegten Cu(111)-Oberfläche sowie das chemische Verhalten dieser Adsorbate bei erhöhten Temperaturen untersucht. Dabei bestätigte sich, dass Trioxan als Quelle für Formaldehyd nicht geeignet ist.

Sauerstoff adsorbiert in atomarer Form auf Cu(111) bei Temperaturen bis 150 K vermutlich auf einem anderen Adsorptionsplatz als oberhalb 150 K. Zusätzlich tritt bei tiefen Temperaturen (bis 150 K) auch molekular adsorbierter Sauerstoff in Erscheinung. Dieser molekular adsorbierte Sauerstoff dissoziiert beim Tempern zumindest in Anwesenheit größerer Mengen atomaren Sauerstoffs bzw. OH's nicht (evtl. als Folge der Blockierung für die Dissoziation notwendiger Adsorptionsplätze), sondern desorbiert als intaktes Molekül.

Wasser (D₂O) wird bei 100 K molekular auf Cu(111) adsorbiert. Seine Desorption von der Oberfläche ist bei etwa 160 K abgeschlossen. Bei Koadsorption mit atomarem Sauerstoff bildet

sich intermediär OD, wobei der atomare Sauerstoff teilweise katalytisch wirkt. Oberhalb 160-180 K desorbieren OD und D wieder rekombinativ von der Oberfläche. Hingegen dissoziiert D₂O auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche nur in marginaler Menge (0.03 ML), vermutlich an Defektstellen.

Trioxan adsorbiert bei 110 K molekular in Multilagen auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Desorption der Multilagen erfolgt zwischen 175 K (geringe Trioxanbedeckung) und 180 K (hohe Trioxanbedeckung). Die Monolage desorbiert ebenfalls als intaktes Molekül bei 179-184 K.

Ameisensäure adsorbiert bei 100 K molekular auf reinem Cu(111). Beim Heizen desorbiert der Großteil der Ameisensäure bis 180 K unzersetzt, es bilden sich lediglich 0.05 ML Formiat (HCOO). Die Vorbedeckung mit atomarem Sauerstoff führt bei der Adsorption der Ameisensäure bei etwa 100 K zur teilweisen Dissoziation in HCOO und H. Beim Tempern bei 250-350 K bilden sich schließlich maximal 0.34 ML Formiat.

Methanol adsorbiert bei Temperaturen um 100 K molekular auf Cu(111), beim Heizen bildet sich Methoxy in sehr geringer Menge. Auf O/Cu(111) hingegen dissoziiert Methanol schon bei 100 K teilweise in Methoxy und Wasserstoff. Beim Heizen auf 160-180 K bilden sich bei einer Sauerstoffvorbedeckung von 0.20 ML bis zu 0.35 ML CD₃O, während die Effektivität der Methanoldissoziation bei deutlich größerer Sauerstoffmenge erheblich reduziert ist. Wasser und OD als Reaktionsend- und -zwischenprodukt waren spektroskopisch nicht eindeutig zu unterscheiden. Die gebildete Menge an Methoxy war stets mehr als doppelt so hoch (in signifikanter Weise) wie die verbrauchte Sauerstoffmenge (stöchiometrisch erwartetes Verhältnis: 2:1), wofür vermutlich der teilweise Zerfall von OD in D und O verantwortlich ist. Beim weiteren Heizen zersetzt sich Methoxy schließlich zwischen 370 und 460 K zu Formaldehyd und Wasserstoff, die beide sofort von der Oberfläche desorbieren.

Eine Übersicht über die Bindungsenergien im Bereich der C 1s- und O 1s-Regionen der in diesem Kapitel untersuchten verschiedenen Spezies auf der sauberen und der sauerstoffvorbedeckten Cu(111)-Oberfläche ist in *Tabelle 7.5* zusammengestellt, wobei sich die Schwankungen der Energie als Folge unterschiedlicher Bedeckungen und Koadsorbate ergeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterscheidung der möglichen Zwischenprodukte bei der Dissoziation des Methanols anhand der O 1s- und C 1s-XP-Spektren auf Cu(111) im Gegensatz zur Situation auf Pd(111) relativ leicht möglich ist, da sich die Bindungsenergien der C 1s- und O 1s-Niveaus von CD₃OD, CD₃O und HCOO hier deutlich unterscheiden.

Tabelle 7.5: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan und Ameisensäure auf Cu(111) bzw. O/Cu(111). * Werte für Monolage. ** Bedeckung bis zu maximal einer Monolage.

Spezies	Bindungsenergie	
	C 1s	O 1s
O (atomar) / Cu(111)	-	529.24-530.18 eV (T ≥ 150 K) 528.64-528.72 eV (T ≤ 150 K)
O ₂ (molekular) / Cu(111)	-	533.77-534.16 eV (T ≤ 150 K)
D ₂ O / Cu(111) *	-	533.37-533.44 eV
D ₂ O / O / Cu(111) *	-	532.11-532.78 eV
OD / Cu(111)	-	530.86-531.13 eV
CD ₃ OD / Cu(111) *	286.42-286.66 eV	532.82-533.13 eV
CD ₃ OD / O / Cu(111) *	286.35-286.53 eV	532.49-532.79 eV
CD ₃ O / Cu(111)	285.62-285.97 eV	530.80-531.13 eV
Trioxan / Cu(111) *	287.95-288.26 eV	532.97-533.49 eV
HCOOH / Cu(111) **	288.74-289.63 eV	532.62-532.78 / 533.71-533.82 eV
HCOO / Cu(111)	288.26 eV	531.33-531.51 eV
HCOOH / O / Cu(111) **	288.37-288.52 eV	531.20-531.41 / 532.30-532.59 eV
HCOO / O / Cu(111)	287.79-288.07 eV	531.25-531.60 eV

In *Abbildung 7.22* ist dieses Resultat auch anhand der entsprechenden C 1s- und O 1s-XP-Spektren gezeigt. Zusätzlich sind die Spektren von D₂O, Trioxan und HCOOH in die Abbildung integriert. Zum leichteren Vergleich wurden die Spektren dabei auf annähernd gleiche Peakhöhen skaliert.

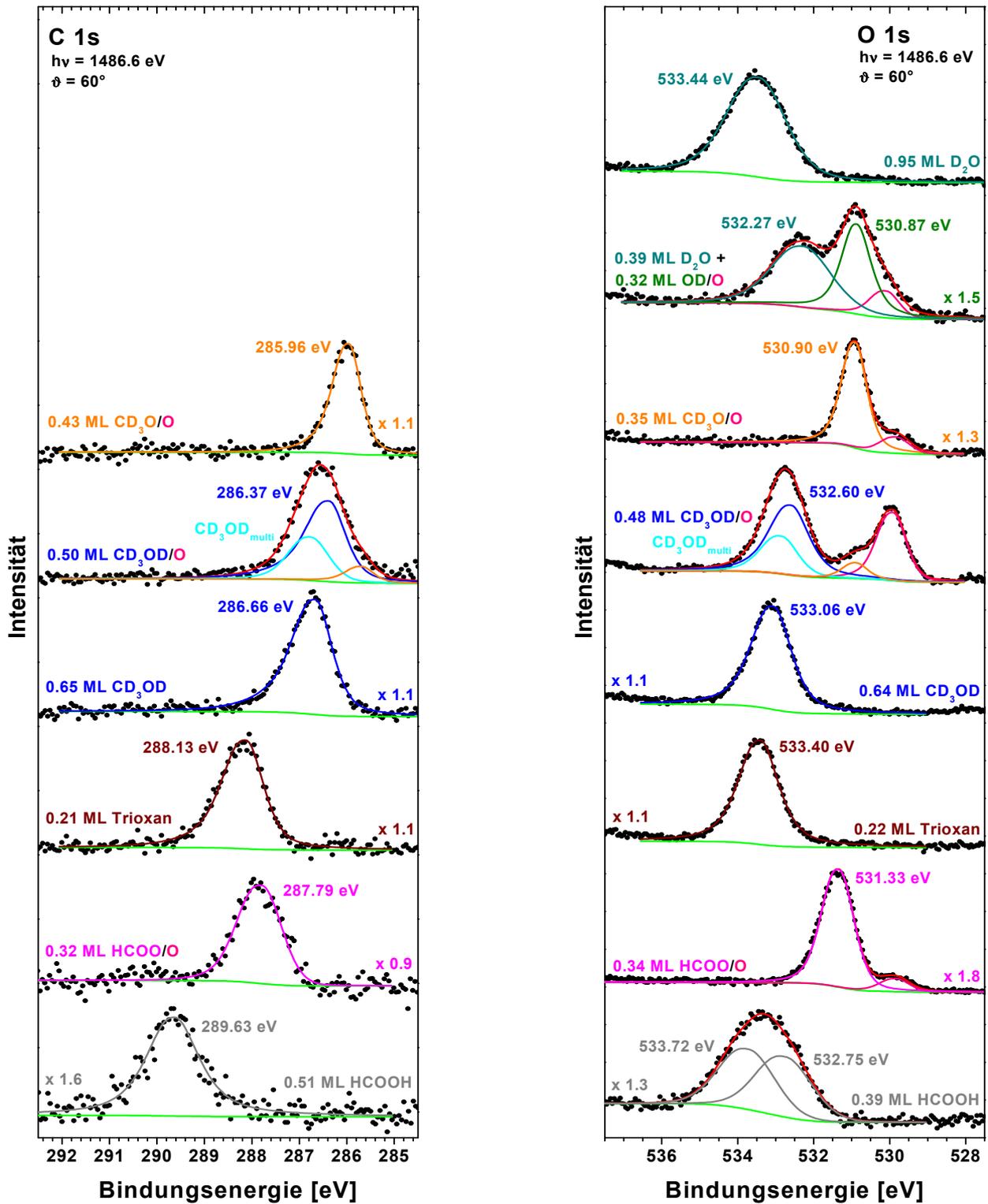


Abbildung 7.22: C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) von D₂O, Methoxy, Methanol, Trioxan, Formiat und Ameisensäure auf Cu(111) bzw. O/Cu(111). Die Spektren wurden auf etwa gleiche Peakhöhen skaliert. Unterschiedliche Bedeckungen sind Folge der Bestimmung über die C 1s- bzw. O 1s-Intensitäten.

Trioxan tritt bei der Dissoziation von Methanol auf Cu(111) nicht als Zwischenprodukt in Erscheinung, wurde aber an Stelle des zu erwartenden Formaldehyds (H_2CO) in die Übersicht mit aufgenommen, da keine XP-Spektren von H_2CO zur Verfügung standen. Da sich letzteres erst weit oberhalb seiner Desorptionstemperatur durch Dissoziation von Methoxy bei 370-460 K bildet, ist es im Rahmen dieser Experimente in den XP-Spektren unter UHV-Bedingungen nicht nachzuweisen.

Die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter der XP-Spektren sind schließlich in *Tabelle 7.6* zusammengestellt.

Tabelle 7.6: Übersicht über die in diesem Kapitel verwendeten Fitparameter für die C 1s- und O 1s-XP-Spektren.

Niveau	Komponente	FWHM [eV]	Asymmetrie	Anteil Lorentz	Bereich
O 1s	O _a	0.921	0.12	0.75	537.5-527 eV
	O _b	0.577	0.12	0.75	
	O _c	0.709	0.22	0.39	
	O ₂	2.081	0.33	1.00	
	OD	0.931	0.02	0.41	537-527 eV
	D ₂ O	1.835	0.08	0.66	
	Trioxan _{mono}	1.255	0.08	0.39	536.5-529 eV
	Trioxan _{multi}	1.353	0.06	0.83	
	HCOOH _{mono}	1.734	0.06	0.93	538-527 eV
	HCOOH _{multi}	1.690	0.11	0.77	
	HCOO	1.008	0.08	0.72	
	CD ₃ OD _{mono}	1.249	0.11	0.45	536.5-528 eV
	CD ₃ OD _{multi}	1.159	0.11	0.73	
	CD ₃ O	0.793	0.10	0.54	
C 1s	Trioxan _{mono}	1.056	0.17	0.51	292-285 eV
	Trioxan _{multi}	1.155	0.11	0.58	
	HCOOH _{mono}	1.323	0.06	0.27	294-285 eV
	HCOOH _{multi}	1.266	0.07	0.51	
	HCOO	1.101	0.11	0.93	
	CD ₃ OD _{mono}	1.032	0.21	0.51	292-282 eV
	CD ₃ OD _{multi}	0.998	0.11	0.79	
	CD ₃ O	0.727	0.17	0.58	

8. Zn/Cu(111)

Die katalytische Aktivität der Cu(111)-Oberfläche bzgl. der Methanolbildung kann durch Zusatz geringer Mengen Zn [5] aufgrund der Bildung einer Cu-Zn-Oberflächenlegierung deutlich erhöht werden [9, 10, 15]. Die sehr ähnlichen Aktivierungsenergien und Bildungsraten im Vergleich mit kommerziell genutzten Cu/ZnO-Katalysatoren lassen das System Zn/Cu(111) dabei als geeignetes Modellsystem für die Methanolbildung aus CO₂ und H₂ erscheinen [5]. Deshalb wird im Folgenden die Adsorption von Methanol, Trioxan und Ameisensäure auf der mit Zink vorbelegten Cu(111)-Oberfläche sowie ihr chemisches Verhalten bei erhöhten Temperaturen untersucht. Zusätzliche Informationen dazu sind auch in [49] zu finden.

8.1. Einführung in das System Zn/Cu(111)

Das Wachstum von Zink auf der Cu(111)-Oberfläche wurde sowohl innerhalb der eigenen [47-49] als auch von anderen Arbeitsgruppen [3, 50] untersucht. Danach wachsen die ersten beiden Lagen Zink mit einer Dicke von jeweils 2.8 Å bei einer Substrattemperatur von 300 K zweidimensional auf, bei höheren Bedeckungen setzt dreidimensionales Inselwachstum ein. Die Deposition von Zink bei 100 K führt vermutlich ebenfalls zur Bildung dreidimensionaler Inseln, die durch Tempern bis 400 K zumindest bei kleinen Bedeckungen ($\theta_{\text{Zn}} \leq 1$ ML) weitgehend geglättet werden können [48]. Sano et al. [15] beobachten hingegen schon bei 300 K den Einbau von Zn-Atomen ins Cu-Gitter und somit die Bildung einer Cu-Zn-Oberflächenlegierung. Aufgrund der geringeren freien Oberflächenenergie bildet Zink thermodynamisch stabile Lagen auf der Cu(111)-Oberfläche ($\gamma_{\text{Zn}} = 0.99 \text{ J m}^{-2}$, $\gamma_{\text{Cu}} = 1.79 \text{ J m}^{-2}$) [177]. Die vollständige Desorption des Zinks findet im Temperaturbereich von 400-700 K statt, wobei ein Teil des Zinks zunächst mit dem Kupfer eine ungeordnete Oberflächenlegierung bildet [47].

8.2. Präparation der Adsorbatschichten auf Cu(111)

Die Präparation der Zn-Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche erfolgte durch Aufdampfen entsprechender Mengen an Zn bei einer Substrattemperatur von 200 K. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/s für etwa 10 s bei 400 K getempert. Als Verdampfer wurde derselbe wie im Falle der Zn-Schichten auf Pd(111) verwendet (siehe *Kapitel 6.2*). Der Basisdruck im UHV-System betrug $1\text{-}2 \cdot 10^{-10}$ mbar und stieg während der Präparation nur minimal an.

Die Präparation der Nichtmetall-Adsorbatschichten erfolgte wiederum in gleicher Weise wie im *Kapitel 5.2* beschrieben durch Dosieren der verschiedenen Adsorptive bei konstantem Hinter-

Mit zunehmender Zn-Menge nimmt die Intensität des Zn-Signals zu und der Zn $2p_{3/2}$ -Peak schiebt zu höherer Bindungsenergie, ausgehend von 1021.34 eV bei einer Zn-Bedeckung von 0.04 ML. Nach Adsorption von 5.57 ML Zn wird schließlich mit 1021.74 eV fast der Wert von 1021.82 eV (für Zn-Bedeckung > 15 ML, Position durch senkrechte Linie in *Abbildung 8.1 (links)* gekennzeichnet) erreicht, der als Referenz für Zn-Volumen dient. Insgesamt ist also mit zunehmender Zn-Bedeckung eine Verschiebung um 0.4 eV zu höherer Bindungsenergie zu beobachten. Ursache ist der kontinuierlich zunehmende Anteil von Zn-„Volumen“-Atomen mit wachsender Zn-Menge, während der relative Anteil der Zn-Atome des Cu-Zn-Interfaces stetig abnimmt. So ändert sich die Bindungsenergie bei Zn-Bedeckungen im Bereich bis zu etwa 1 ML nur wenig und liegt bei 1021.4-1021.5 eV, in völliger Übereinstimmung mit den von Sano et al. [223] ermittelten 1021.4-1021.5 eV für Zn-Bedeckungen im Bereich von 0.3-0.4 ML. Nur bei sehr geringer Zn-Menge ($\theta_{\text{Zn}} \leq 0.18$ ML) ist der Wert, wie erwähnt, um etwa 0.1 eV niedriger. Diese Bindungsenergien von 1021.3-1021.5 eV stimmen auch sehr gut mit den von C. Ammon [47] gefundenen Werten von 1021.3-1021.4 eV für Zn-Bedeckungen im Bereich bis zu einer Monolage überein.

Die Adsorption von Zn auf Pd(111) (vgl. *Kapitel 6.3*) zeigte sehr ähnliche Ergebnisse: Die Zn-Monolage wies eine Zn $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 1021.4-1021.5 eV auf, wobei eine zusätzliche Komponente (relativer Anteil bei sehr geringen Zn-Bedeckungen groß) bei etwa 0.2-0.3 eV niedrigerer Energie auftrat. Bei höherer Zn-Bedeckung erfolgte dort dann ebenfalls eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie, z.B. um ca. 0.15 eV auf 1021.61 eV für drei Monolagen Zn. Auf Cu(111) ergibt sich nach der Adsorption von 3.33 ML Zn mit einem Wert von 1021.64 eV (Verschiebung um ebenfalls 0.15 eV im Vergleich zur Monolage bei 1021.49 eV) eine sehr ähnliche Zn $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie.

In den Cu $2p_{3/2}$ -Spektren nimmt die Signalintensität mit steigender Zn-Bedeckung ab und der Peak schiebt ebenfalls zu höherer Bindungsenergie. Ausgehend von der sauberen Cu(111)-Oberfläche mit dem Peak bei 932.75 eV wird nach Adsorption von 5.57 ML Zn ein Wert von 933.35 eV erreicht, die Verschiebung beträgt somit 0.70 eV. Ursache hierfür ist zum einen der mit der Zn-Bedeckung (bis zu einer Monolage) zunehmende Anteil der Cu-Zn-Interfacekomponente am Cu $2p_{3/2}$ -Gesamtsignal auf Kosten der Cu-Oberflächenkomponente. Für letztere fanden Domnick et al. eine Bindungsenergie von 932.65 eV [192]. Für die Interfacekomponente bestimmte C. Ammon einen Wert von 932.83 eV [47]. Somit ist mit zunehmender Zn-Bedeckung eine Verschiebung des Schwerpunkts des Cu $2p_{3/2}$ -Signals hin zu höherer Bindungsenergie zu erwarten. Zusätzlich scheint es im Bereich des Interfaces zur Ausbildung einer Cu-Zn-Legierung mit einem Peak bei etwa 933.35 eV zu kommen, deren relativer Anteil mit zunehmender Dicke der Zn-Schicht zunimmt. C. Ammon beobachtete nämlich nach längerem Tempern dicker Zn-Schichten (> 6 ML) auf Cu(111) bei 300 K einen Peak bei 933.42 eV, den er auf die Bildung einer Cu-Zn-Legierung zurückführte [47].

Die Kalibrierung der Zn-Bedeckung erfolgte im Bereich bis zu einer Monolage mittels CO-Titration [180] anhand der Zn $2p_{3/2}$ - und O $1s$ -Intensitäten (vgl. *Kapitel 5.3.2*). Dazu wurde CO auf der sauberen und der teilweise mit Zn bedeckten Cu(111)-Oberfläche bei Temperaturen von 102-103 K bis zur Sättigung adsorbiert. Da CO bei diesen Temperaturen nicht auf den Zn-bedeckten Bereichen adsorbiert [48], stellt die Menge des adsorbierten CO's ein Maß für den Anteil der Zn-freien, unbedeckten Cu(111)-Oberfläche dar. Oberhalb einer Monolage wurde die adsorbierte Zn-Menge anhand der Signalintensität I_A der Monolage Zn unter Berücksichtigung der Dämpfung D (s. *Gleichung (8.1)*) durch Zn selbst mit

$$D = e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad (8-1)$$

entsprechend den *Gleichungen 3-3* und *3-4* aus *Kapitel 3.2*

$$I_A = I_{n-1} + (I_n - I_{n-1}) \cdot \theta \quad (3-3)$$

$$I_n = \sum_{i=0}^{n-1} I_i = I_0 \cdot \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{i \cdot d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad (3-4)$$

bestimmt. Dabei bezeichnet I_n die Intensität von n vollständigen Lagen, I_0 die Intensität einer vollständigen, ungedämpften Lage (mittels CO-Titration bestimmt), d die Dicke einer Lage Zn, λ die mittlere freie Weglänge und ϑ den Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen. Die Dämpfung D wurde experimentell mittels einer dicken Zn-Schicht auf Cu(111) ($\theta_{Zn} > 15$ ML) zu $D \approx 0.67$ bestimmt. Da bei dieser Zn-Menge kein Cu-Substratsignal mehr zu beobachten ist, kann die Zn-Schicht als Referenz für einen Zn-Kristall dienen, denn die Zn-Intensität wächst mit weiter zunehmender Zn-Menge nicht mehr an. Diese Zusammenhänge gelten allerdings nur für zweidimensionales Wachstum, im System Zn/Cu(111) also streng genommen nur für die ersten beiden Lagen. Die Zn-Bedeckungen oberhalb zweier Monolagen (Wachstum dreidimensionaler Inseln) wurden dennoch analog berechnet und sind somit nur als grobe Näherungen zu betrachten.

Zusammenfassend bleibt für das System Zn/Cu(111) festzuhalten, dass die Zn-Schichten bis 2 ML nach Adsorption bei 200 K und Tempern auf 400 K zweidimensional aufwachsen sollten [48], wobei die Bildung von Cu-Zn-Legierungen nicht völlig ausgeschlossen werden kann [15].

8.3.2. Trioxan/Zn/Cu(111)

Im Folgenden werden die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlich dicker Zn-Schichten im Bereich von 0-4.39 ML auf Cu(111) bezüglich der Adsorption von Trioxan und

dessen Verhalten beim Heizen vorgestellt und diskutiert. *Abbildung 8.2* zeigt die TPD-Spektren nach dem Dosieren von 1.7 ± 0.3 L Trioxan bei 110 K auf Zn/Cu(111).

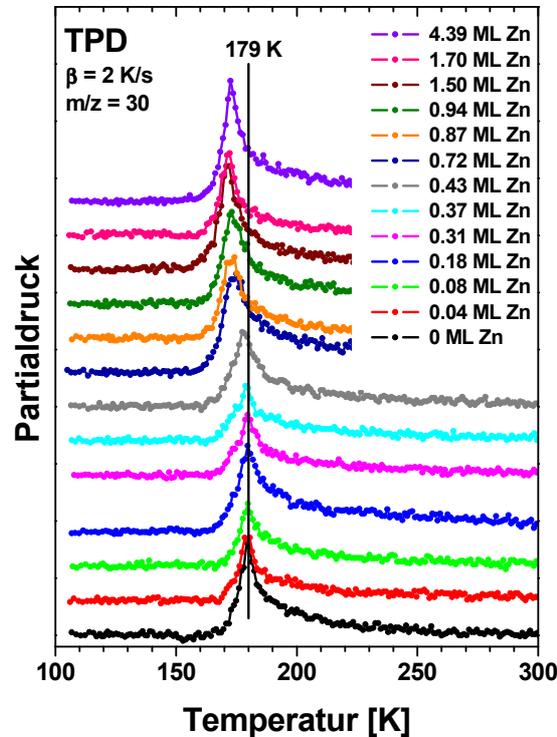


Abbildung 8.2: TPD-Spektren der Masse 30 (H_2CO , Fragment von Trioxan) nach Dosieren von 1.7 ± 0.3 L Trioxan bei 110 K auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111). Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Mit zunehmender Zn-Bedeckung verschiebt sich das Desorptionsmaximum zu höherer Temperatur, wobei die Zunahme allerdings nicht kontinuierlich erfolgt. Vielmehr desorbiert Trioxan bis zu einer Bedeckung zwischen 0.43 und 0.72 ML Zn nahezu konstant bei 179 K, also bei derselben Temperatur wie auf reinem Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.3.3*). Bei einer Zn-Bedeckung von 0.72 ML nimmt dann die Desorptionstemperatur auf etwa 173 K ab und bleibt bei noch dickeren Zn-Schichten konstant bei diesem Wert. Die abnehmende Desorptionstemperatur für hohe Zn-Bedeckungen zeigt, dass Trioxan auf Zn/Cu(111) schwächer als auf reinem Cu(111) gebunden ist. Die leicht unterschiedlichen Peakflächen bei verschiedenen Zn-Bedeckungen sind vermutlich auf Fehler bei der Dosierung und/oder bei der Probenpositionierung vor dem Massenspektrometer, nicht aber auf unterschiedliche Haftfaktoren von Trioxan zurückzuführen.

Eine Auswahl der den TPD-Spektren in *Abbildung 8.2* entsprechenden C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) von Trioxan auf Zn/Cu(111) ist in *Abbildung 8.3* gezeigt. Dabei wurden wie bei der Adsorption von Trioxan auf reinem Cu(111) (*Kapitel 7.3.3*) die Intensitätsverhältnisse zwischen Mono- und Multilagen jeweils aus der C 1s- für die O 1s-Region übernom-

men. Als Fitparameter der Peaks wurden mit Ausnahme der Spektren mit 4.39 ML Zn diejenigen nach Adsorption auf reinem Cu(111) gewählt. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte anhand des Vergleichs der Intensitäten mit denen der O 1s- und C 1s-XP-Spektren von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*). In den Abbildungen sind wiederum sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während ansonsten aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden.

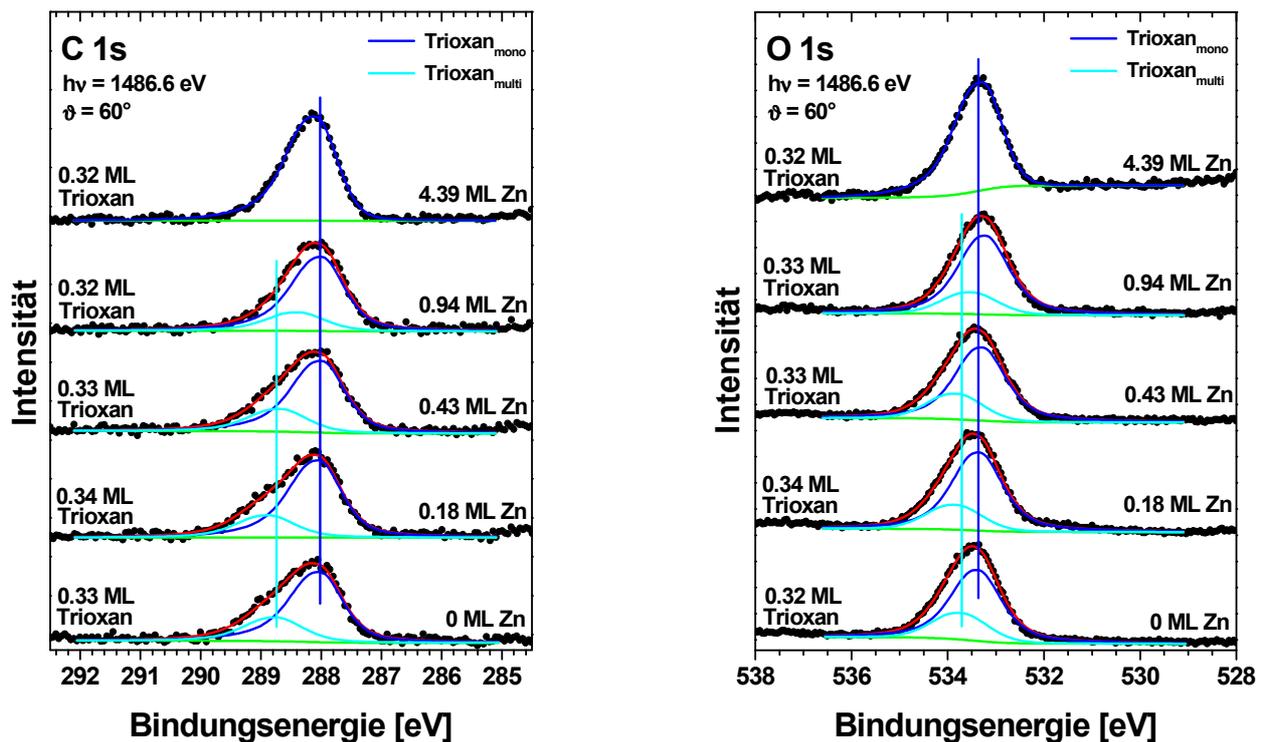


Abbildung 8.3: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) nach Dosierung von 1.7 ± 0.3 L Trioxan bei 110 K auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111). Für Trioxan auf 4.39 ML Zn wurden neue Fitparameter gewählt (s. Tabelle 8.1, Seite 172).

Auf der reinen Cu(111)-Oberfläche sind neben den Peaks der Monolage bei 288.02 eV (C 1s) und 533.36 eV (O 1s) auch die Peaks der Multilage bei 288.74 eV (C 1s) und 533.71 eV (O 1s) zu beobachten. Mit steigender Zn-Bedeckung (bis zu einer Monolage) schiebt der Multilagenpeak in den C 1s-Spektren tendenziell zu niedrigerer Bindungsenergie, während diese Verschiebung in den O 1s-Spektren erst bei einer Zn-Bedeckung von 0.94 ML in kleinerem Umfang eintritt. Im Gegensatz dazu ist bei den Monolagenpeaks die Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie mit steigender Zn-Bedeckung in den O 1s-Spektren größer (ca. 0.2 eV gegenüber etwa 0.1 eV im Falle der C 1s-Spektren). Bei hoher Zn-Bedeckung (4.39 ML) weisen dann beide Monolagenpeaks wieder höhere Bindungsenergien auf: 288.09 eV (C 1s) und 533.30 eV (O 1s).

Die Abweichungen von den Positionen der Peaks auf reinem Cu(111) sind daher mit +0.07 eV (C 1s) bzw. -0.06 eV (O 1s) nur gering. Auffällig ist hier das Fehlen des Multilagenpeaks in den C 1s- als auch O 1s-Spektren. Ursache könnte ein dreidimensionales Wachstum der dicken Zn-Schicht (vgl. *Kapitel 8.1*) sein, so dass infolge des rauen Zn-Filmes eine größere Oberfläche zur Adsorption zur Verfügung steht. In *Abbildung 8.4* sind die XPS-Bindungsenergien (*links*) der Mono- und Multilage Trioxan den jeweiligen Gesamtbedeckungen (*rechts*) für unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111) gegenübergestellt.

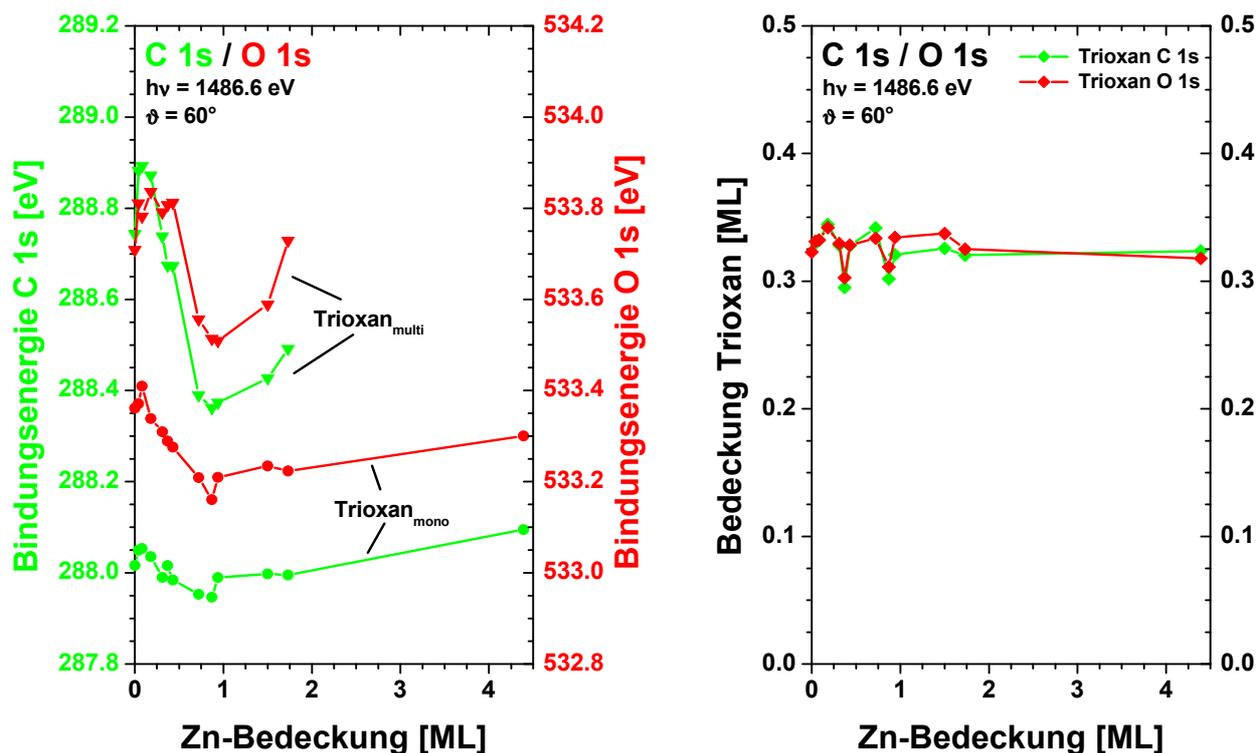


Abbildung 8.4: C 1s- und O 1s-Bindungsenergien (*links*) und Bedeckungen (*rechts*) von Trioxan in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111). Zink wurde bei 200 K adsorbiert und bei 400 K getempert, Trioxan bei 110 K adsorbiert.

Es zeigt sich, dass die Bedeckung mit Trioxan für alle Schichten bei nahezu dem gleichen Wert liegt: 0.32 ± 0.02 ML. Daher können die Änderungen der C 1s- und O 1s-Bindungsenergien der Monolage Trioxan keine Folge unterschiedlicher Trioxanbedeckungen sein. Im Fall der Multilage ist aufgrund der geringen Menge in der zweiten Lage adsorbierten Trioxans (vgl. *Abbildung 8.3*) dieser Effekt zumindest nicht völlig auszuschließen. Die relativ kontinuierliche Verschiebung der Bindungsenergien hin zu kleineren Werten mit zunehmender Zn-Menge bis $\theta_{\text{Zn}} \approx 1$ ML (Minima bei 287.95 eV (C 1s) bzw. 533.16 eV (O 1s) für 0.87 ML Zn/Cu(111)) deutet darauf hin, dass sich der Einfluss des Zn auf die Adsorption des Trioxans homogen über die gesamte Oberfläche erstreckt. Andernfalls müssten jeweils zwei Peaks für Trioxan auf Cu- und für Trioxan auf Zn-Atomen auftreten. Der generell zu beobachtende sehr ähnliche Verlauf der Bin-

dungsenergien der Mono- und Multilagenpeaks in den C 1s- und O 1s-Spektren mit den kleinsten Werten jeweils bei einer Zn-Bedeckung von knapp einer Monolage lässt auf eine Änderung der Austrittsarbeit der Probe als Ursache dieser Verschiebungen schließen.

8.3.3. Ameisensäure/Zn/Cu(111)

Der Einfluss unterschiedlich dicker Zn-Schichten auf Cu(111) auf die Adsorption und das Verhalten beim Heizen wurde auch für Ameisensäure untersucht. Die TPD-Spektren der Massen 2 (H_2) und 44 (CO_2) nach der Adsorption von 0.86 ± 0.12 L Ameisensäure bei ca. 103 K auf Zn/Cu(111) ($\theta_{Zn} = 0-1.73$ ML) sind in *Abbildung 8.5* gezeigt.

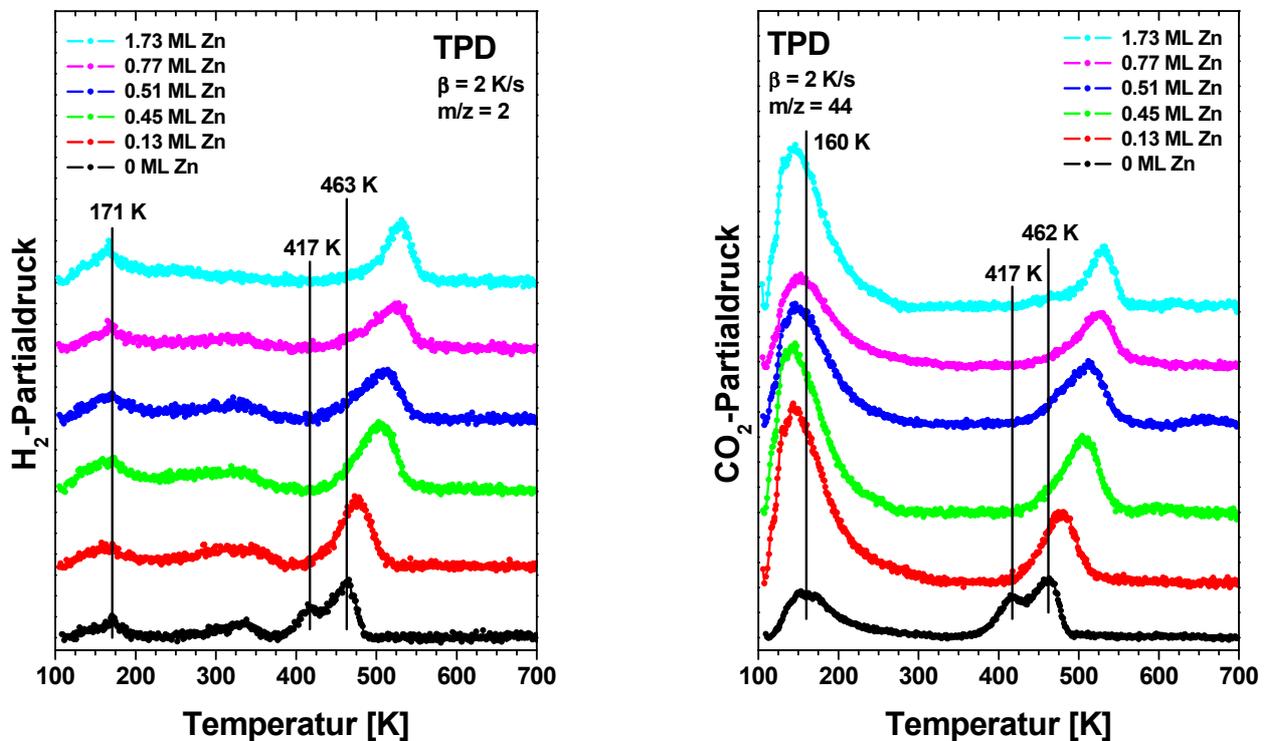


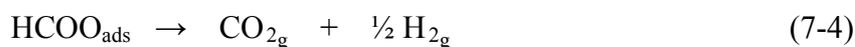
Abbildung 8.5: TPD-Spektren der Massen 2 (H_2 , links) und 44 (CO_2 , rechts) nach Dosieren von 0.86 ± 0.12 L Ameisensäure bei etwa 103 K auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111). Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche desorbiert Ameisensäure molekular ($m/z = 44$ ist CO_2 -Fragment) bei etwa 160 K in einem breiten Peak. In Anwesenheit von Zn sinkt die Desorptionstemperatur des Maximums um 10-15 K, wobei die bisweilen deutlich unterschiedlichen Intensitäten auf Fehler bei der Dosierung und/oder bei der Probenpositionierung vor dem Massenspektrometer zurückzuführen sein dürften. Der im Bereich von etwa 171 K detektierte molekulare Wasserstoff (H_2 , $m/z = 2$) entsteht vermutlich teilweise durch Zerfall der Ameisensäure im Massenspektrometer. Die um 10-20 K höhere Desorptionstemperatur als auch die andere

Form dieses Peaks deuten aber noch auf eine zweite Quelle hin: den bei der Bildung von Formiat entsprechend *Reaktion (7-3)*



frei werdenden Wasserstoff. Dieser desorbiert in molekularer Form zum einen bei den eben erwähnten 171 K sowie bei ca. 335 K (auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche), in guter Übereinstimmung mit den von Kammler und Küppers [224] gefundenen Desorptionspeaks zwischen 160 und 400 K (je nach Bedeckung) im System H/Cu(111). Mit zunehmender Zn-Bedeckung wird der H₂-Desorptionspeak bei ursprünglich 335 K dann breiter und schiebt zu niedrigeren Temperaturen. Formiat selbst desorbiert dissoziativ entsprechend *Reaktion (7-4)*



auf Cu(111) im Bereich von 380-485 K, mit zwei Maxima für CO₂ bei 417 und 463 K. Bowker und Madix [122] beobachteten ebenfalls zwei Desorptionsmaxima bei 435 und 480 K für Formiat auf Cu(110), wobei sie den Peak bei niedrigerer Temperatur auf HCOO zurückführten, das durch laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bei höherer Formiatbedeckung ($\theta_{\text{HCOO}} > 0.25$ ML) destabilisiert wurde. Dies dürfte auf Cu(111) keine Rolle spielen, da sich maximal 0.05 ML Formiat während des Heizens auf der sauberen Oberfläche bildeten (vgl. *Kapitel 7.3.4*). Möglicherweise adsorbiert Formiat auf zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen. Mit steigender Zn-Bedeckung erfolgt die Zersetzung von Formiat zu CO₂ und Wasserstoff bei höheren Temperaturen. Dabei nimmt die Intensität des CO₂-Desorptionspeaks bei niedrigerer Temperatur schon bei sehr niedriger Zn-Bedeckung ($\theta_{\text{Zn}} = 0.13$ ML) überproportional ab, so dass schließlich nur ein Desorptionspeak bei 525-530 K ($\theta_{\text{Zn}} \geq 0.77$ ML) übrig bleibt. Diese Erhöhung der Desorptionstemperatur um etwa 60-70 K passt gut zu früher gefundenen Verschiebungen und wird auf die Stabilisierung des Formiats durch Zn zurückgeführt [8]. Der bei der Dissoziation von Formiat frei werdende Wasserstoff desorbiert ebenfalls sofort. Somit ergeben sich für H₂ analoge Veränderungen zur Desorption des CO₂ mit einer Verschiebung um 60-70 K zu höherer Temperatur mit zunehmender Zn-Bedeckung.

Eine Auswahl entsprechender C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) nach Adsorption von Ameisensäure auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) bei etwa 103 K ist in *Abbildung 8.6* gezeigt. Mit Ausnahme der Spektren mit einer Zn-Bedeckung von 5.57 ML wurden dieselben Fitparameter wie für HCOOH auf reinem Cu(111) gewählt. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte wiederum anhand des Vergleichs der Intensitäten mit denen der O 1s- und C 1s-XP-Spektren von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*). In den Abbildungen sind sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während ansonsten aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden.

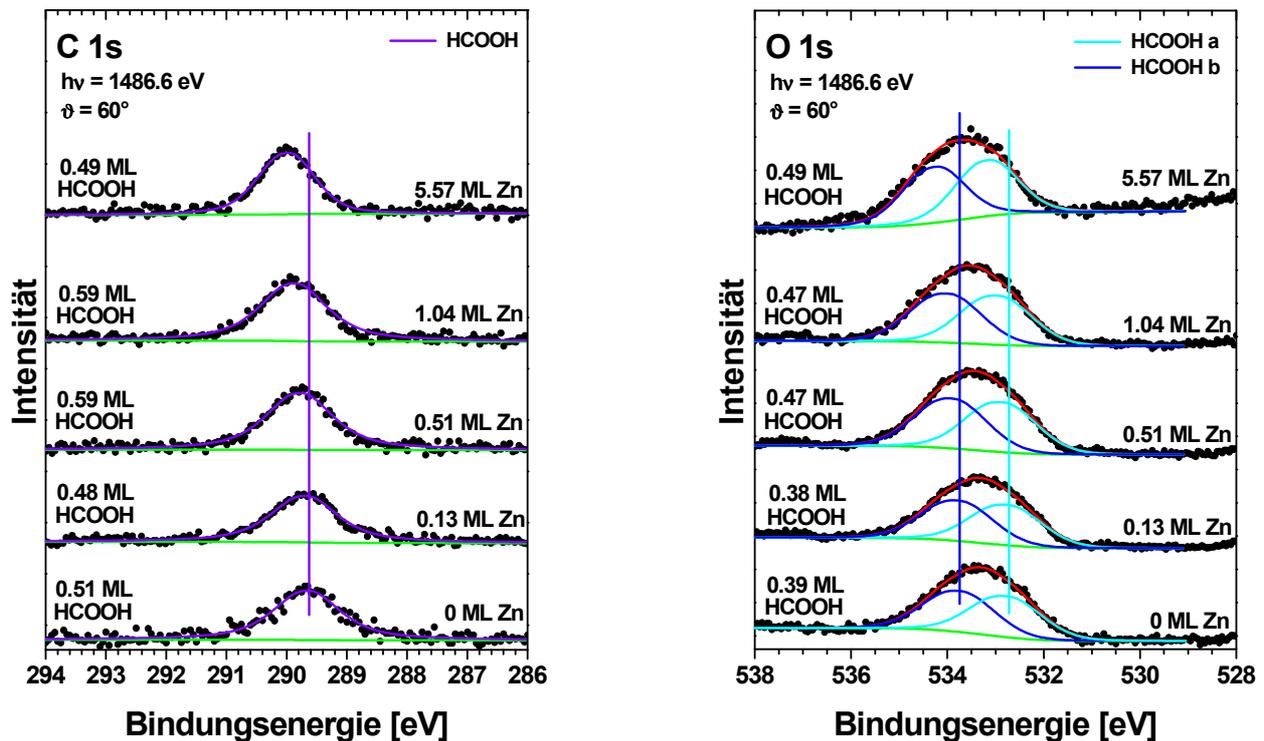


Abbildung 8.6: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) nach Dosieren von 0.85 ± 0.1 L HCOOH auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111) bei 103 K. Für Ameisensäure auf 5.57 ML Zn wurden neue Fitparameter gewählt (s. Tabelle 8.1, Seite 172). Erläuterung der großen Bedeckungsunterschiede C 1s - O 1s siehe Text unten.

Auf der reinen Cu(111)-Oberfläche sind die Peaks der Monolage bei 289.63 eV (C 1s) und 532.72 bzw. 533.75 eV (O 1s) zu beobachten. Mit steigender Zn-Bedeckung schiebt der Peak in den C 1s-Spektren bis zu ca. 0.3 eV (bei $\theta_{\text{Zn}} = 5.57$ ML) zu höherer Bindungsenergie, wobei sich nach der Adsorption auf etwa eine Monolage Zn ein Wert von 289.85 eV ergibt. In den O 1s-Spektren schieben die Peaks mit zunehmender Zn-Menge ebenfalls zu höheren Bindungsenergien, hier um maximal 0.4-0.5 eV. Die Adsorption auf einer Monolage Zn ergibt beispielsweise Werte von 532.95 und 533.99 eV für die beiden chemisch nicht äquivalenten Sauerstoffatome der stets molekular adsorbierten Ameisensäure.

Fujitani et al. [9] beobachteten für Formiat auf Zn/Cu(111) ebenfalls eine Verschiebung der C 1s- und O 1s-Bindungsenergien zu höheren Werten im Vergleich zur Adsorption auf reinem Cu(111), wobei sie Zunahmen von 1.4 eV (C 1s) bzw. 1.3 eV (O 1s) bei Zn-Bedeckungen unterhalb einer Monolage fanden.

Die Änderungen der C 1s- und O 1s-Bindungsenergien von HCOOH nach Adsorption auf unterschiedlichen Mengen Zn auf Cu(111) sind in *Abbildung 8.7 (links)* gezeigt. In *Abbildung*

8.7 (rechts) sind die Änderungen der Ameisensäurebedeckungen für die unterschiedlich dicken Zn-Schichten zum Vergleich gegenübergestellt.

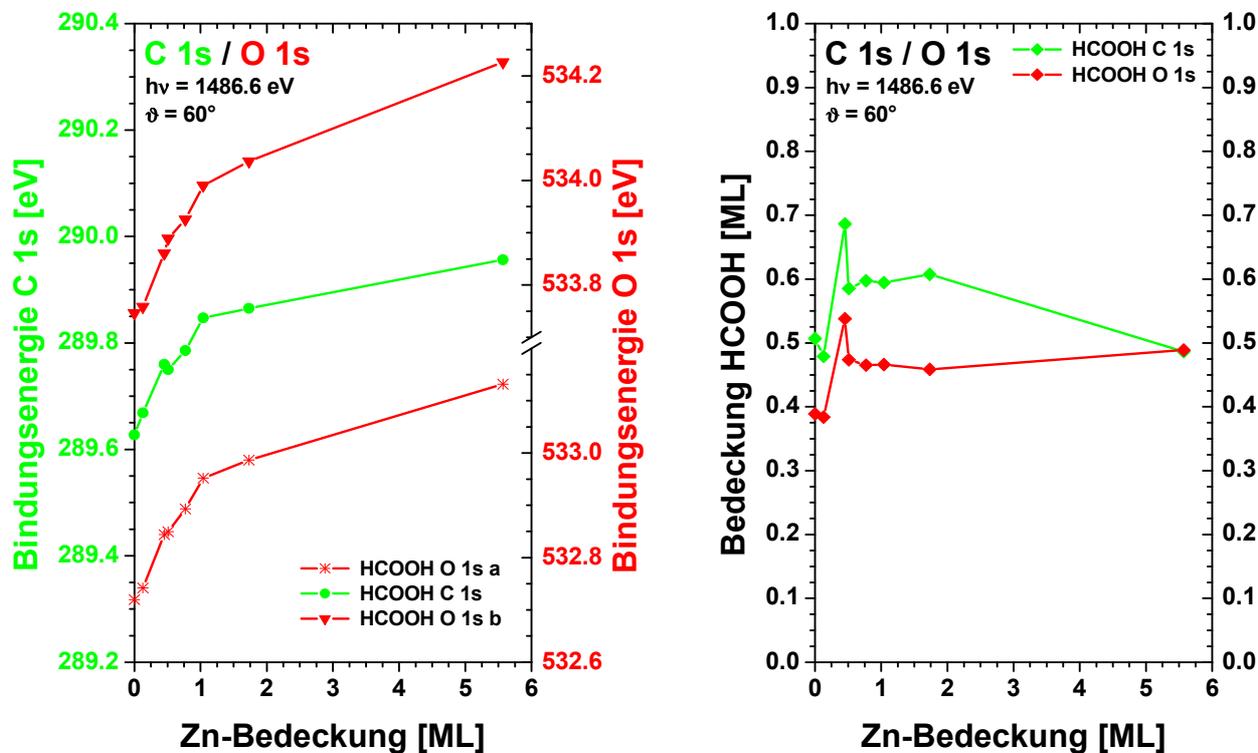


Abbildung 8.7: C 1s- und O 1s-Bindungsenergien (links) und Bedeckungen (rechts) von HCOOH in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111). Zn wurde bei 200 K adsorbiert und bei 400 K getempert, Ameisensäure bei etwa 103 K adsorbiert.

Der Verlauf der XPS-Bindungsenergien und der Bedeckungen mit Ameisensäure weist keine Ähnlichkeiten auf, so dass die Änderungen der Bindungsenergien keine Folge unterschiedlicher Mengen an adsorbierter HCOOH sein können. Die C 1s- und O 1s-Bindungsenergien nehmen mit steigender Zn-Bedeckung kontinuierlich zu, wobei der relative Anstieg für dicker werdende Zn-Schichten oberhalb einer Monolage immer geringer wird. Die Bedeckungen hingegen liegen bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von 0.45-0.50 ML (anhand der O 1s-Spektren) und zeigen keine regelmäßigen Änderungen mit der Zn-Bedeckung. Der kontinuierliche Anstieg der Bindungsenergien weist auf den homogenen Einfluss des Zn auf die Adsorption der Ameisensäure hin, wobei der sehr ähnliche Verlauf der C 1s- und O 1s-Bindungsenergien in Abhängigkeit der Zn-Bedeckung wieder auf eine Änderung der Austrittsarbeit der Probe als Ursache dieser Verschiebungen schließen lässt.

Auffällig sind allerdings die großen Unterschiede von 0.12 ± 0.02 ML in den Bedeckungen mit Ameisensäure, die entweder über die C 1s- oder die O 1s-Intensitäten bestimmt wurden, für

Zn-Schichten bis zu einer Bedeckung von 1.73 ML. Auf 5.57 ML Zn stimmen dann beide Werte für die HCOOH-Bedeckung exakt überein. Ursache der Diskrepanz zwischen den mittels C 1s- und O 1s-Intensitäten ermittelten Bedeckungen ist möglicherweise die Adsorptionsgeometrie der Ameisensäure, die zu einer Dämpfung des O 1s-Signals durch die C-Atome (Adsorption von HCOOH erfolgt über die O-Atome) bei einem Emissionswinkel von 60° führen könnte. Im Falle von CO (Referenzmolekül für die Kalibrierung der Bedeckung, vgl. *Kapitel 7.2*) scheint dies ausgeschlossen, da CO mittels des C-Atoms an die Oberfläche bindet, so dass somit die „geringere“ Bedeckung in den O 1s-Spektren zu erklären wäre. Auch auf Pd(111) wurde aufgrund der O 1s-Intensitäten eine niedrigere Bedeckung mit Ameisensäure ermittelt (vgl. *Kapitel 5.3.3*), vielleicht aufgrund derselben Ursache. Die Übereinstimmung der C 1s- und O 1s-Bedeckungen nach Adsorption auf 5.57 ML Zn auf Cu(111) könnte dann die Folge einer geänderten Adsorptionsgeometrie sein, bei der keine Dämpfung des O 1s-Signals auftritt. Die abrupte Änderung zwischen 1.73 und 5.57 ML Zn ist nicht auf die notwendigerweise geänderten Fitparameter bei der dicken Zn-Schicht zurückzuführen. Dennoch trägt auch die Verwendung konstanter Fitparameter für Zn-Schichten bis zu 1.73 ML zu den „unterschiedlichen“ Bedeckungen mit Ameisensäure bei. Lässt man nämlich sämtliche Fitparameter frei, reduzieren sich die Unterschiede im Mittel auf etwa 0.03 ML, wobei im Einzelfall dennoch Unterschiede von bis zu 0.09 ML auftreten. Das Auftreten dieser Extremfälle gerade bei niedrigster und höchster Zn-Bedeckung weist schließlich noch auf eine dritte Fehlerquelle in den O 1s-Spektren hin: Cu- bzw. Zn-Auger-Peaks. Erstere weisen kinetische Energien von etwa 940 eV ($L_2M_{45}M_{45}$) und 920 eV ($L_3M_{45}M_{45}$) (entsprechen somit Bindungsenergien von 547 und 567 eV) auf, während der Zn $L_3M_{45}M_{45}$ -Peak eine kinetische Energie von ca. 994 eV (entspricht einer Bindungsenergie von 470 eV) besitzt [225, 226]. Diese Auger-Peaks führen je nach Zn-Bedeckung zu einem mehr oder weniger starken Anstieg des Untergrundes auf beiden Seiten des O 1s-Signals und erschweren die korrekte Untergrundkorrektur für den Fit und somit auch die korrekte Bestimmung der Bedeckung an Ameisensäure.

8.3.4. Methanol/Zn/Cu(111)

Abschließend werden die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlich dicker Zn-Schichten im Bereich von 0-4.85 ML auf Cu(111) auf die Adsorption von Methanol und dessen Verhalten beim Heizen vorgestellt und diskutiert. *Abbildung 8.8* zeigt TPD-Spektren nach dem Dosieren von 1.7 ± 0.3 L CD_3OD bei ca. 104 K auf Zn/Cu(111). Mit zunehmender Zn-Bedeckung verschiebt sich das Desorptionsmaximum kontinuierlich zu niedrigerer Temperatur. So desorbiert Methanol von der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei 164 K (vgl. *Kapitel 7.3.5*), bei Bedeckungen im Bereich von 0.43 bis 0.94 ML Zn sinkt die Desorptionstemperatur auf etwa 155 K. Auf dicken Zn-Schichten ($\theta_{Zn} = 4.89$ ML) schiebt das Desorptionsmaximum schließlich weiter bis auf ca. 150 K. Dabei desorbiert Methanol nahezu ausschließlich unzersetzt molekular.

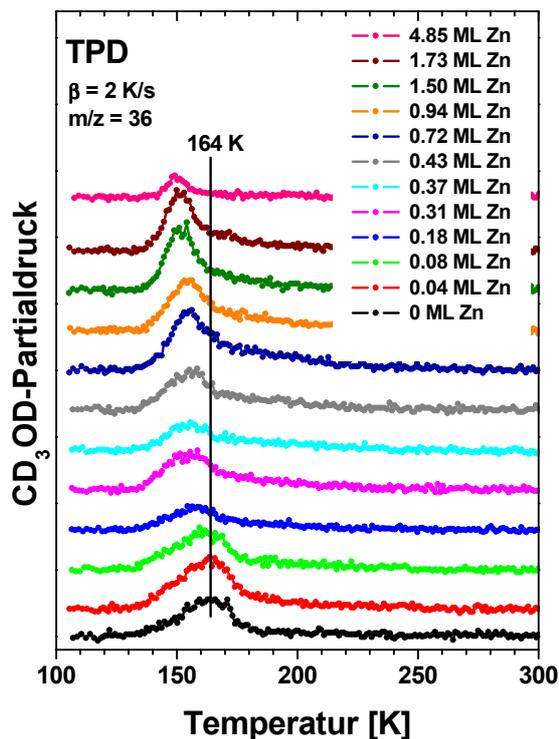


Abbildung 8.8: TPD-Spektren der Masse 36 (CD_3OD) nach Dosieren von $1.7 \pm 0.3 \text{ L}$ Methanol bei ca. 104 K auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111). Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Die abnehmende Desorptionstemperatur für steigende Zn-Bedeckungen zeigt, dass Methanol auf Zn/Cu(111) schwächer als auf reinem Cu(111) gebunden ist. Die mitunter deutlich unterschiedlichen Intensitäten der Desorptionspeaks sind wahrscheinlich nicht auf unterschiedliche Haftfaktoren für Methanol bei unterschiedlicher Zn-Bedeckung, sondern eher auf Fehler bei der Dosierung und/oder bei der Probenpositionierung vor dem Massenspektrometer zurückzuführen. Die unregelmäßigen Zu- und Abnahmen der Peakintensitäten bei steigenden Zn-Bedeckungen sprechen auch gegen die Annahme, dass diese Intensitätsschwankungen durch unterschiedliche Dissoziationsraten des Methanols verursacht werden.

Eine Auswahl der entsprechenden C 1s- (*links*) und O 1s-XP-Spektren (*rechts*) derselben Methanolschichten auf Zn/Cu(111) vor Aufnahme der obigen TPD-Spektren ist in *Abbildung 8.9* gezeigt. Bis auf die Spektren mit einer Zn-Bedeckung von 4.39 ML wurden dieselben Fitparameter wie für CD_3OD auf reinem Cu(111) gewählt. Die Kalibrierung der Bedeckungen erfolgte wie üblich anhand des Vergleichs der Intensitäten mit denen der O 1s- und C 1s-XP-Spektren von 0.50 ML CO auf 6.4 ML Ni/Cu(111) (vgl. *Kapitel 7.2*). In den Abbildungen sind sowohl die aus den O 1s- als auch den C 1s-Spektren ermittelten Bedeckungen angegeben, während sonst aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der O 1s-Spektren nur die daraus bestimmten Werte verwendet werden.

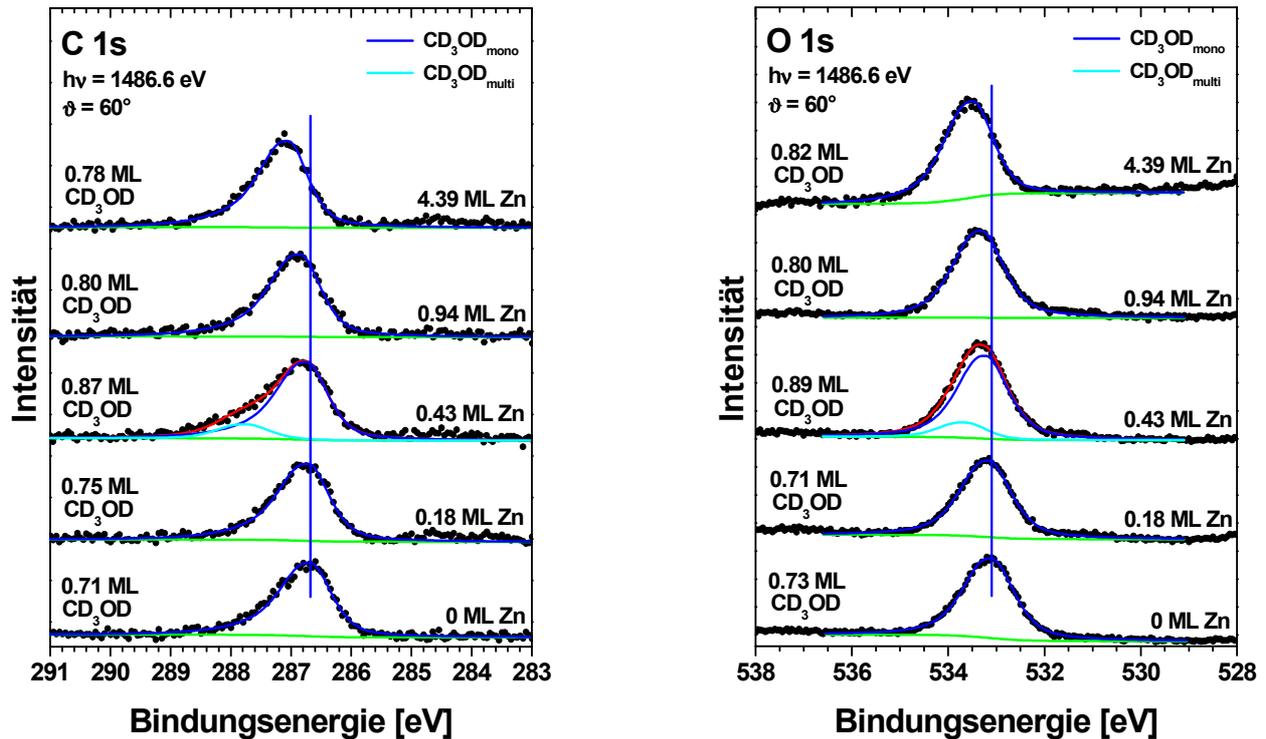


Abbildung 8.9: Gefittete C 1s- (links) und O 1s-XP-Spektren (rechts) nach Dosieren von $1.7 \pm 0.3 \text{ L}$ Methanol bei ca. 104 K auf unterschiedlich dicke Zn-Schichten auf Cu(111). Für CD_3OD auf 4.39 ML Zn wurden neue Fitparameter gewählt (s. Tabelle 8.1, Seite 172).

Die Menge an adsorbiertem Methanol liegt für alle Zn-Schichten bei 0.7-0.9 ML und somit etwa im Bereich der auf reinem Cu(111) bestimmten Monolagenbedeckung von 0.65 ML (vgl. Kapitel 7.3.5), wobei bei sehr hoher Methanolbedeckung (0.88 ML CD_3OD auf 0.43 ML Zn) auch ein kleiner Peak für die Multilage eindeutig (im C 1s-Spektrum) zu erkennen ist. Ansonsten wurden die Spektren nur mit einem Peak (dem für die Monolage) gefittet, da der Multilagenanteil, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering ist. Die Bindungsenergien der Monolage nehmen sowohl in den C 1s- als auch in den O 1s-Spektren mit zunehmender Zn-Menge kontinuierlich zu. Sowohl die Änderungen der Bindungsenergien als auch der Methanolbedeckungen in Abhängigkeit der Zn-Menge sind in *Abbildung 8.10* noch einmal detailliert dargestellt. Auf der reinen Cu(111)-Oberfläche liegen die Peaks für die Monolage bei 286.68 eV (C 1s) und 533.09 eV (O 1s) und somit um 0.02-0.03 eV höher als im Kapitel 7.3.5 ermittelt. Ursache könnte die hier (*Abbildung 8.9*) mit 0.73 um 0.09 ML höhere Methanolbedeckung sein, die zur Ausbildung eines kleinen Multilagenpeaks führen dürfte, der beim Fitten der Spektren vernachlässigt wurde. Mit steigender Zn-Bedeckung nehmen die C 1s- und O 1s-Bindungsenergien dann näherungsweise linear bis $\theta_{\text{Zn}} \approx 1.7 \text{ ML}$ zu: Es ergeben sich z.B. Werte von 286.85 eV (C 1s) bzw. 533.31 eV (O 1s) für $\theta_{\text{Zn}} = 0.94 \text{ ML}$ und 286.96 eV (C 1s) bzw. 533.45 eV (O 1s) für $\theta_{\text{Zn}} = 1.73 \text{ ML}$.

Für $\theta_{\text{Zn}} = 4.85$ ML werden schließlich Bindungsenergien von 287.04 eV (C 1s) bzw. 533.48 eV (O 1s) erreicht.

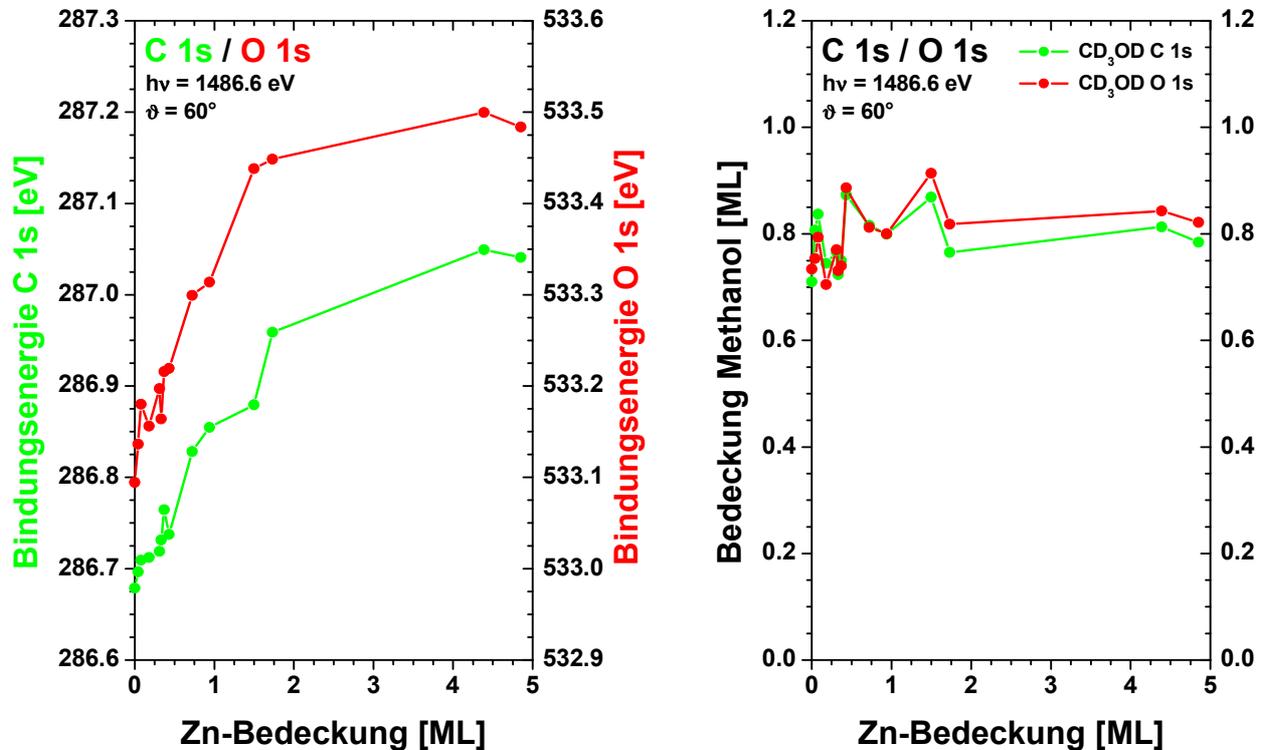


Abbildung 8.10: C 1s- und O 1s-Bindungsenergien (links) und Bedeckungen (rechts) von Methanol in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111). Zn wurde bei 200 K adsorbiert und bei 400 K getempert, Methanol (CD₃OD) bei ca. 104 K adsorbiert.

Die relativ kontinuierliche Verschiebung der XPS-Bindungsenergien hin zu größeren Werten mit zunehmender Zn-Menge deutet wiederum auf einen homogenen Einfluss des Zn auf die Adsorption des Methanols über die gesamte Oberfläche hin. Im Gegensatz zur Bindungsenergie zeigt die adsorbierte Methanolmenge keine kontinuierlichen Änderungen in Abhängigkeit der Zn-Bedeckung (kleinere Schwankungen sind vermutlich auf Dosisfehler zurückzuführen), so dass ein dominierender Einfluss auf die Bindungsenergien somit auszuschließen ist. Der beobachtete sehr ähnliche Verlauf der C 1s- und O 1s-Bindungsenergien der Monolagenpeaks bei Variation der Zn-Bedeckung lässt daher erneut auf eine Änderung der Austrittsarbeit der Probe als Ursache der Verschiebungen der Peakpositionen schließen.

8.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von Trioxan ((H₂CO)₃), Ameisensäure (HCOOH) und Methanol (CD₃OD) auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche

untersucht. Bei allen drei Adsorbaten nimmt die Wechselwirkung mit dem Substrat und somit die Bindungsstärke mit steigender Zn-Menge ab, erkennbar an den sinkenden Desorptionstemperaturen in den TPD-Spektren. So verschiebt sich das Desorptionsmaximum von Trioxan oberhalb 0.4 ML Zn ausgehend von 179 K um 6 K zu niedrigerer Temperatur. Ameisensäure desorbiert molekular zwischen 160 K (auf reinem Cu(111)) und 145-150 K (in Anwesenheit von Zn). Beim Heizen gebildetes Formiat wird durch Zn stabilisiert, so dass sich die Desorptionstemperaturen der Dissoziationsprodukte CO₂ und H₂ um etwa 60-70 K auf 525-530 K erhöhen. Im Falle des Methanols erniedrigt sich die Desorptionstemperatur von 164 K (Cu(111)) auf etwa 150 K (für dicke Zn-Schichten auf Cu(111)). Bei den C 1s- und O 1s-Bindungsenergien der XP-Spektren weist Trioxan bei Zn-Bedeckungen im Bereich einer Monolage die niedrigsten Bindungsenergien auf (288.36 und 533.16 eV), während sie sich auf reinem Cu(111) bzw. auf dicken Zn-Schichten nur wenig unterscheiden (288.08/288.09 eV und 533.36/533.30 eV). Im Gegensatz dazu nehmen die Bindungsenergien von Ameisensäure und Methanol mit steigender Zn-Bedeckung deutlich zu: von 289.63 und 532.72/533.75 eV auf 289.96 und 533.13/534.23 eV (Ameisensäure) sowie von 286.68 und 533.09 eV auf 287.04 und 533.48 eV (Methanol).

Die in diesem Kapitel zusätzlich verwendeten Fitparameter (im Falle der C 1s- und O 1s-Spektren für $\theta_{\text{Zn}} \geq 2.0$ ML) der XP-Spektren sind in *Tabelle 8.1* zusammengestellt.

Tabelle 8.1: Übersicht über die im Kapitel 8 verwendeten Fitparameter für die Cu 2p_{3/2}-, Zn 2p_{3/2}-, C 1s- und O 1s-XP-Spektren (in beiden letzteren Fällen für $\theta_{\text{Zn}} \geq 2.0$ ML).

Niveau	Komponente	FWHM [eV]	Asymmetrie	Anteil Lorentz	Bereich
Cu 2p _{3/2}	ohne Adsorbate	0.746	0.07	0.24	940-925 eV
Zn 2p _{3/2}	ohne Adsorbate	0.800	0.10	0.03	1025-1018 eV
O 1s	Trioxan _{mono}	1.182	0.18	0.91	536.5-529 eV
	HCOOH _{mono}	1.543	0.08	0.81	538-529 eV
	CD ₃ OD _{mono}	1.210	0.17	0.64	536.5-529 eV
C 1s	Trioxan _{mono}	1.010	0.18	0.84	292-285 eV
	HCOOH _{mono}	1.118	0.09	0.64	294-285 eV
	CD ₃ OD _{mono}	0.991	0.22	0.50	292-282 eV

9. Vergleich der Adsorbate auf Pd(111) und Cu(111)

In diesem Kapitel wird die Oxidation von Methanol auf Pd(111) (vgl. *Kapitel 5*) und Cu(111) (vgl. *Kapitel 7*) miteinander verglichen. Zusätzlich beinhaltet dieser Vergleich neben den direkt im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Oxidationsprodukten wie Methoxy, OD, Wasser und CO auch die Adsorption weiterer bei der Synthese bzw. Dampfreformierung von Methanol auftretender Spezies wie Formiat und Ameisensäure sowie Trioxan. Letztere Spezies tritt zwar bei den obigen, industriell sehr wichtigen Reaktionen selbst nicht auf, allerdings sein Monomeres, das Formaldehyd. Die Beeinflussung der Eigenschaften der Oberflächen durch die Zugabe von Zn mit folgender Pd-Zn- bzw. Cu-Zn-Legierungsbildung bezüglich des Adsorptions- und Reaktionsverhaltens obiger Spezies wurde nur im Falle des Systems Zn/Cu(111) untersucht. Daher muss an dieser Stelle auf den Vergleich mit dem System Zn/Pd(111) verzichtet werden.

Methanol wird sowohl auf Pd(111) als auch Cu(111) nur schwach chemisorbiert, wobei die Sättigungsbedeckung der Monolage auf beiden Oberflächen mit 0.69 bzw. 0.65 ML nahezu identisch ist. Auf reinem Pd(111) wie auch auf reinem Cu(111) bildet sich beim Tempern kalt (bei ca. 100 K) adsorbierten Methanols Methoxy als Oxidationsprodukt nur in sehr geringen Mengen (0.05 ML), vermutlich an Defektstellen. Der Großteil des Methanols desorbiert molekular, auf Pd(111) etwa zwischen 190 und 200 K und auf Cu(111) bei 160-170 K. Bei Vorbelegung der Oberflächen mit Sauerstoff bildet sich bis 200 K eine deutlich größere Menge an Methoxy: 0.18 ML auf O/Pd(111) und 0.35 ML auf O/Cu(111). In beiden Fällen dürfte es sich allerdings noch nicht um die Sättigungsbedeckung handeln. Ursache der höheren Menge an Methoxy ist auf beiden Oberflächen die Bildung von OD und letzten Endes Wasser, womit der vom Methanol abgespaltete Wasserstoff (Deuterium) nicht mehr für die Rekombination mit Methoxy zur Verfügung steht.

Die vergleichsweise geringe Menge an Methoxy im Falle des Systems O/Pd(111) könnte eine Folge der weitergehenden Oxidation von Methoxy zu CO (0.09 ML bei 200 K) mit Formaldehyd als Zwischenprodukt (evtl. 0.04 ML bei 200 K, aber Zuordnung nicht sicher; vgl. *Abbildung 5.27* auf Seite 71) sein. Tempern bei 300 K führt schließlich auf O/Pd(111) zum vollständigen Verschwinden des Methoxys (und auch Formaldehyds), wobei dieses teilweise rekombinativ mit Wasserstoff in Form von Methanol desorbiert, teilweise aber auch in CO und Wasserstoff dissoziiert. Im Gegensatz dazu ist im System O/Cu(111) Methoxy bis etwa 370 K stabil. Ab dieser Temperatur erfolgt die Dissoziation in Wasserstoff und Formaldehyd, das sofort von der Oberfläche desorbiert. Endprodukt der Oxidation von Methanol auf Cu(111) unter UHV-Bedingungen (10^{-10} mbar) ist das Formaldehyd, auf Pd(111) hingegen CO. Während CO auf Pd(111) bei niedrigen Bedeckungen (bis 0.2 ML) etwa bei 465 K desorbiert, ist es auf Cu(111) wesentlich schwächer gebunden und desorbiert weitgehend unterhalb 180 K (vgl. *Abbildung 10.11*, Seite 190).

Ameisensäure adsorbiert sowohl auf Pd(111) als auch auf Cu(111) bei etwa 100 K molekular und desorbiert auch wieder weitgehend molekular bis etwa 190 K (Pd(111)) bzw. 180 K (Cu(111)). Formiat bildet sich auf den sauberen Oberflächen nur in sehr geringen Mengen (bis maximal 0.05 ML). Die Vorbelegung mit Sauerstoff als Oxidationsmittel sollte ebenfalls zur Bildung größerer Mengen an Formiat führen. Auf O/Cu(111) konnte dies bestätigt werden (0.34 ML Formiat nach Tempern bei 350 K); Ameisensäure auf O/Pd(111) wurde nicht untersucht.

Auch Trioxan adsorbiert bei 100 K auf beiden Oberflächen molekular. Während es auf Pd(111) beim Tempern aber teilweise zu Formaldehyd und schließlich sogar CO zerfällt (im Bereich von 185-400 K), desorbiert die Monolage auf Cu(111) molekular bei etwa 182 K.

In *Tabelle 9.1* sind die C 1s- und O 1s-Bindungsenergien aller Adsorbate auf Pd(111) und Cu(111) einander abschließend gegenübergestellt.

Tabelle 9.1: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan, Ameisensäure und CO auf Pd(111) bzw. Cu(111). * Bedeckung bis zu maximal einer Monolage. ** CO auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen.

Spezies	Niveau	Bindungsenergie		
		Pd(111)	Cu(111)	
O (atomar)	O 1s	529.02-529.21 eV	529.24-530.18 eV (T ≥ 150 K) 528.64-528.72 eV (T ≤ 150 K)	
O ₂ (molekular)		530.71-531.00 eV 532.19-532.68 eV 534.54-534.85 eV	533.77-534.16 eV (T ≤ 150 K)	
D ₂ O *		532.25-532.40 eV	533.37-533.44 eV	
D ₂ O / O *		532.00-532.17 eV	532.11-532.78 eV	
OD		531.56 eV	530.86-531.13 eV	
CD ₃ OD *		532.25-532.42 eV	532.82-533.13 eV	
CD ₃ OD / O *		532.04-532.16 eV	532.49-532.79 eV	
CD ₃ O		532.14-531.22 eV	530.80-531.13 eV	
Trioxan *		532.66-532.80 eV	532.97-533.49 eV	
HCOOH *		531.55-531.81 eV 532.96-533.22 eV	532.62-532.78 eV 533.71-533.82 eV	
CO **		530.37-531.23 eV	532.97-533.03 eV	
CD ₃ OD *		C 1s	285.83-286.11 eV	286.42-286.66 eV
CD ₃ OD / O *			285.58-285.72 eV	286.35-286.53 eV
CD ₃ O	285.30-285.46 eV		285.62-285.97 eV	
Trioxan *	287.41-287.53 eV		287.95-288.26 eV	
HCOOH *	289.11-289.20 eV		288.74-289.63 eV	
CO **	285.57-286.51 eV		286.19-286.27 eV	

10. Zn-Ni-Schichten auf Cu(111)

Im folgenden Kapitel werden Zink-Nickel-Schichten unterschiedlicher Dicke und Reihenfolge der Adsorption auf Cu(111) beim Aufwachsen und Tempern bei erhöhten Temperaturen untersucht. Interessant an diesem System ist der Einfluss von Nickel und Zink als direkte Nachbarn des Kupfers im Periodensystem der Elemente auf dessen elektronische Struktur. So besitzt das reaktive Ni ein Valenzelektron weniger, Zn (wenig reaktiv) eines mehr als Cu.

10.1. Eigenschaften von Nickel

Nickel ist ein silberweißes, zähes und dehnbares Übergangsmetall mit der Ordnungszahl 28 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1726 K, der Siedepunkt beträgt 3003 K. Unterhalb der Curie-Temperatur von 627 K [227] ist Nickel schwach ferromagnetisch. Da das 3d-Band nur teilweise gefüllt ist, weist Nickel eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante auf. Dies erklärt seine große chemische Reaktivität verglichen zum Beispiel mit Kupfer [115, 116].

Das Wachstum von Nickel auf der Cu(111)-Oberfläche wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen untersucht [190, 228-235]. Nickel selbst kristallisiert wie Kupfer in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Ni}} = 3.52 \text{ \AA}$ [117]. Aufgrund der geringen Gitterfehlانpassung ($\approx 2.5 \%$) zwischen Kupfer und Nickel erwartet man daher pseudomorphes Aufwachsen von Nickel auf Cu(111). Es stellte sich heraus, dass zweidimensionale glatte Nickelschichten bei Substrattemperaturen von etwa 300 K aufwachsen, während sich bei tiefen Temperaturen ($T < 150 \text{ K}$) dreidimensionale Inseln bilden. Bei Temperaturen oberhalb 300 K beginnt die Legierungsbildung, wobei zunächst aufgrund der niedrigeren freien Oberflächenenergie von Kupfer ($\gamma_{\text{Cu}} = 1.79 \text{ J m}^{-2}$) im Vergleich zu Nickel ($\gamma_{\text{Ni}} = 2.38 \text{ J m}^{-2}$) [177] eine Lage Cu-Atome auf die Nickelschicht aufschwimmt (bis 600 K). Bei noch höheren Temperaturen bildet sich schließlich eine Volumenlegierung [235].

10.2. Präparation der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111)

Die Präparation der Zn-Ni-Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche erfolgte durch Aufdampfen entsprechender Mengen an Zn und Ni bei einer Substrattemperatur von 200 K (im Fall der ersten Lage) oder bei ca. 105 K (ab der zweiten Lage). Nach Aufdampfen der ersten Lage wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/s für etwa 10 s bei 400 K (Zn) bzw. 300 K (Ni) getempert. Alle weiteren Lagen wurden nicht getempert. Als Verdampfer für Zn wurde wiederum derselbe wie im Falle der Zn-Schichten auf Pd(111) verwendet (siehe *Kapitel 6.2*). Ni wurde

mittels eines Elektronenstrahlverdampfers (s. *Kapitel 4.1*) aufgebracht. Der Basisdruck im UHV-System betrug $1\text{-}2 \cdot 10^{-10}$ mbar und stieg während der Präparation der Zn-Ni-Schichten nur minimal an.

Die Kalibrierung der Zn-Bedeckung erfolgte analog zum Vorgehen im Falle der reinen Zn-Schichten auf Cu(111) (s. *Kapitel 8.3.1*). Die Bedeckung mit Ni wurde anhand der Signalintensität I des Cu $2p_{3/2}$ -Peaks des Substrats bestimmt, für die folgender Zusammenhang gilt [55]:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\frac{n \cdot d}{\lambda \cdot \cos \vartheta}} \quad 9-1$$

Dabei bezeichnet I_1 die Intensität des gedämpften und I_0 die Intensität des ungedämpften Substratsignals, d die Dicke einer Lage Ni, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen aus dem Cu $2p_{3/2}$ -Niveau innerhalb der Nickelschicht und ϑ den Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen. Die Anzahl n der Monolagen Ni ergibt sich daraus zu

$$n = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) \cdot \frac{\lambda \cdot \cos \vartheta}{d} \quad 9-2$$

Die mittlere freie Weglänge λ beträgt 9.53 \AA [236] (beste Übereinstimmung aller bisher veröffentlichter Daten), während H. Koschel [235] bei seinen Untersuchungen des Systems Ni auf Cu(111) einen Wert von 9.8 \AA nach Tanuma et al. [237] zu Grunde legte. Die Dicke d einer Monolage Ni wurde anhand der Gitterkonstanten zu 2.03 \AA bestimmt. Diese Zusammenhänge gelten allerdings streng genommen nur im Falle zweidimensionalen Wachstums, wovon im System Zn-Ni-Cu(111) im Allgemeinen nicht auszugehen ist (siehe *Kapitel 10.3.2*). Die ermittelten Bedeckungen an Zn und Ni sind daher nur als grobe Näherungen zu betrachten.

10.3. Charakterisierung des Systems mit XPS, UPS und TPD

Im Folgenden werden zunächst die Untersuchungen beim sukzessiven Aufdampfen von Ni und Zn (jeweils im Bereich einer Monolage) auf Cu(111) vorgestellt. Anschließend wird die Entwicklung beim Tempern bei höheren Temperaturen diskutiert.

10.3.1. Wachstum der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111)

Die Änderungen beim sukzessiven Aufdampfen von Zn und Ni auf Cu(111) sind in *Abbildung 10.1* anhand der Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren gezeigt. Man erkennt eine regelmäßige Verschiebung um $0.19 \pm 0.06 \text{ eV}$ zu höheren und niedrigeren Bindungsenergien beim wechselnden Auf-

dampfen von Zn und Ni, wobei des Zn $2p_{3/2}$ -Niveau mit Ni als oberster Schicht niedrige Bindungsenergien aufweist.

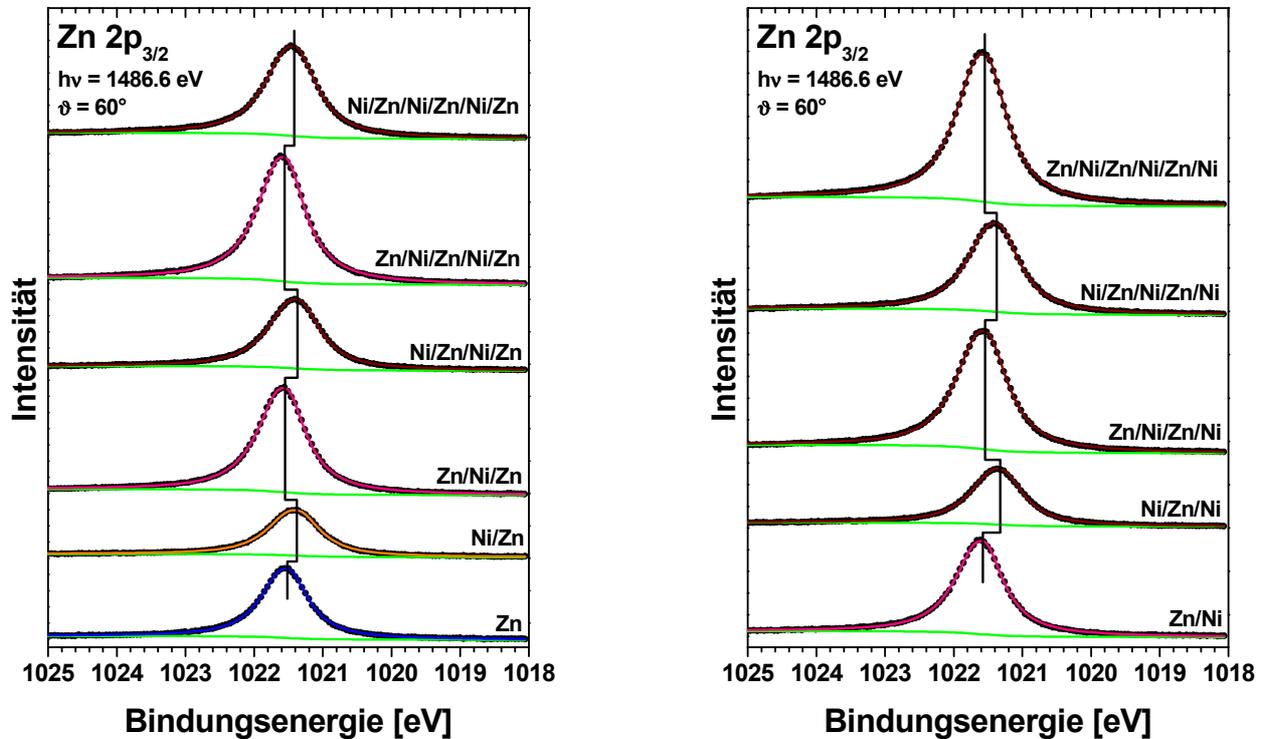


Abbildung 10.1: Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren von Zn-Ni-Schichten während des sukzessiven Aufdampfens von jeweils einer Monolage Zn und Ni auf Cu(111) bei etwa 100 K. Nur die erste Lage Zn (links) bzw. Ni (rechts) wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 400 K (Zn) bzw. 300 K (Ni) für ca. 10 s getempert.

Die Beschaffenheit der Lage unterhalb der Zn-Schicht hingegen beeinflusst deren Bindungsenergie deutlich weniger, wie die geringen Unterschiede in den Peakpositionen der beiden untersten Spektren in *Abbildung 10.1* (links und rechts) belegen: So weist beispielsweise eine Monolage Zn auf Cu(111) eine Bindungsenergie von 1021.52 eV auf, für Zn auf 1 ML Ni/Cu(111) beträgt dieser Wert 1021.58 eV. Nach dem Aufdampfen der zweiten und dritten Lage Zn unterscheiden sich die Zn $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien dann in beiden Schichtsystemen kaum mehr (Differenzen unterhalb 0.01 eV).

Die Änderungen der Bindungsenergien des Zn- als auch der Ni- und Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus beim sukzessiven Aufdampfen von Zn und Ni auf Cu(111) sind detailliert in *Abbildung 10.2* dargestellt. Alle drei Metallniveaus zeigen dabei denselben charakteristischen Wechsel der Bindungsenergien in Abhängigkeit des Materials der obersten Schicht. Zn in der obersten Lage führt zu einer Erhöhung, Ni zu einer Erniedrigung der Bindungsenergien. Dabei ist der Einfluss der terminierenden Schicht auf die energetische Lage des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus weitaus am größten, es ergeben sich Verschiebungen im Bereich von 0.14-0.25 eV. Das Ni $2p_{3/2}$ -Niveau zeigt nur im

Bereich bis insgesamt zwei Lagen (1 ML Zn und 1 ML Ni) ähnlich große Verschiebungen: So liegt auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche der Monolagenpeak bei 852.36 eV. Auf 1 ML Zn/Cu(111) beträgt seine Bindungsenergie 852.48 eV, während er im System Zn/Ni/Cu(111) bei 852.55 eV liegt. Bei allen untersuchten dickeren Zn-Ni-Schichten unterscheiden sich die Bindungsenergien dann nur noch um maximal 0.06 eV in Abhängigkeit des Materials der Deckschicht.

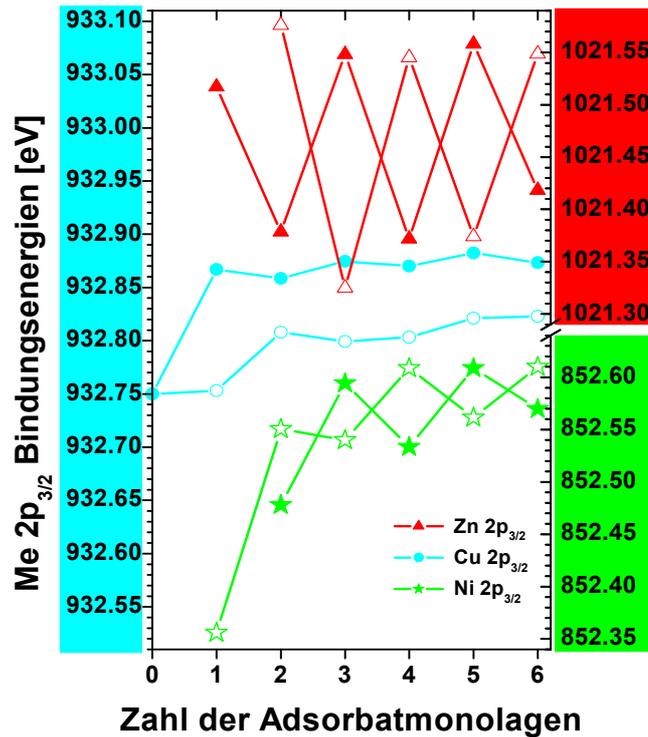


Abbildung 10.2: Bindungsenergien der Metall $2p_{3/2}$ -Niveaus von Zn (rot), Ni (grün) und Cu (blau) während des abwechselnden Aufdampfens von Zn- und Ni-Monolagen auf Cu(111) bei ca. 100 K (offene Symbole: Ni als erste Lage auf Cu(111), geschlossene Symbole: Zn als erste Lage auf Cu(111)). Die erste Lage Zn bzw. Ni wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 400 K (Zn) bzw. 300 K (Ni) für ca. 10 s getempert.

Im Falle des Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus dominiert erwartungsgemäß der Einfluss der ersten Lage, da die Distanz zu den darüber befindlichen Schichten stetig zu- und somit die Wechselwirkung der Interface-Komponente (entspricht Oberflächenkomponente für reines Cu(111)) mit diesen abnimmt. Mit Zn als erster Lage weist das Cu $2p_{3/2}$ -Niveau eine Bindungsenergie von 932.87 eV für den Schwerpunkt des Signals auf, im Vergleich zur sauberen Cu(111)-Oberfläche ist also eine Verschiebung um 0.12 eV zu höherer Energie zu beobachten. Die Zugabe weiterer Ni- und Zn-Lagen führt dann nur noch zu marginalen Änderungen der energetischen Lage des Peaks um ± 0.01 eV. Die Adsorption von 1 ML Ni auf Cu(111) führt im Gegensatz zu Zn zu keiner merk-

lichen Verschiebung des Schwerpunkts des Cu $2p_{3/2}$ -Signals im Vergleich zu reinem Cu(111). Erst die zusätzliche Zugabe einer Monolage Zn schiebt den Peak um 0.06 eV zu höherer Energie. Weitere Ni- und Zn-Lagen zeigen dann ebenfalls kaum mehr Einfluss auf die energetische Position des Cu-Signals. Die Apparatur ermöglichte allerdings keine Auflösung in Cu $2p_{3/2}$ -Volumen- und -Oberflächen- bzw. -Interface-Peaks. Daher sind die unterschiedlichen Bindungsenergien der Cu-Zn- und Cu-Ni-Interface-Komponenten, die vermutlich die unterschiedlichen energetischen Schwerpunkte des Cu $2p_{3/2}$ -Signals verursachen, nicht zu bestimmen.

Beim Fitten der Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektren wurde und wird im Folgenden nur der Ni-Hauptpeak, nicht aber der 6-eV-Satellit berücksichtigt. Das Intensitätsverhältnis zwischen Haupt- und Satellitenpeak bleibt allerdings nicht konstant, sondern ändert sich mit der Dicke der Ni-Schicht im Bereich von etwa 1:1 bis 2:1 (Haupt- zu Satellitenpeak), so dass nur Schichten mit sehr ähnlicher Dicke ohne größere Fehler hinsichtlich ihrer Intensität verglichen werden können. *Abbildung 10.3* zeigt beispielhaft anhand einer dicken Schicht Ni auf Cu(111) den vollständigen Bereich des Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus (848-864 eV mit Shirley-Untergrund b) sowie den für die Auswertung der Ni $2p_{3/2}$ -Spektren verwendeten Ausschnitt (848-857 eV mit Shirley-Untergrund a). Die Entstehung des 6-eV-Satelliten wurde schon in *Kapitel 2.2* erläutert.

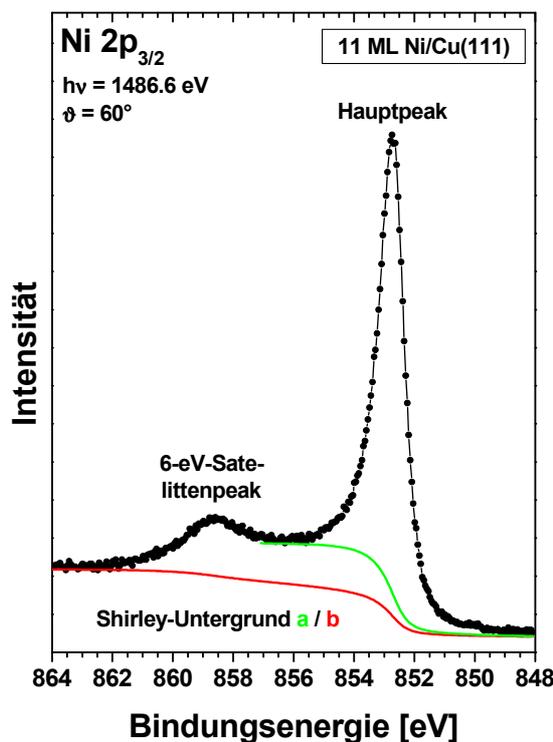


Abbildung 10.3: Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektrum von 11 ML Ni auf Cu(111) nach Aufdampfen bei 200 K und anschließendem Tempern für ca. 10 s bei 300 K. Zur Auswertung der Ni-Spektren im Kapitel 10 wurde der Bereich von 848-857 eV (gekennzeichnet durch Shirley-Untergrund a) gewählt.

Änderungen im Bereich der Valenzbänder beim sukzessiven Aufdampfen von Zn und Ni sind anhand der He II-UP-Spektren in *Abbildung 10.4* gezeigt. Dabei wurde in der ersten Lage Zn aufgedampft. Die komplementären Spektren mit Ni als unterster Lage weisen keine prinzipiellen Unterschiede auf, so dass auf ihre Darstellung verzichtet wird.

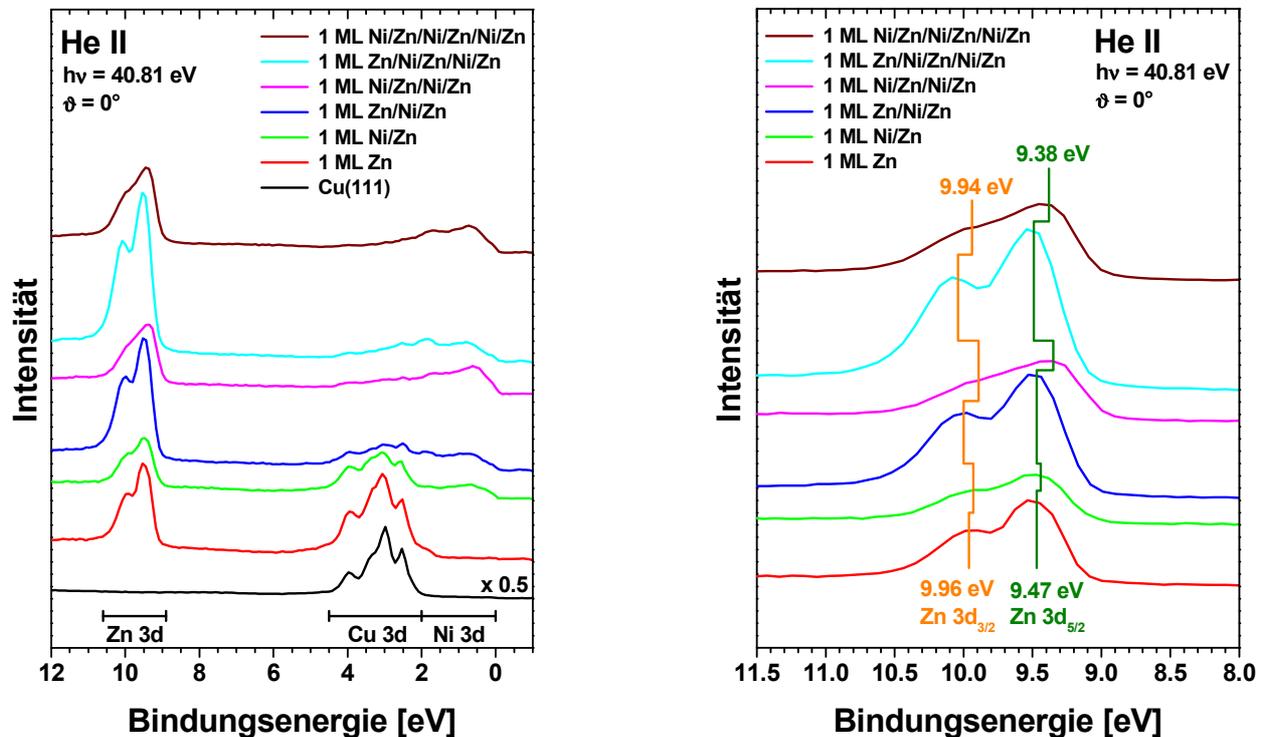


Abbildung 10.4: He II-UP-Spektren von Zn-Ni-Schichten (links: Übersichtsspektren, rechts: Ausschnitt im Bereich des Zn 3d-Bandes) während des sukzessiven Aufdampfens von jeweils einer Monolage Zn und Ni auf Cu(111) bei etwa 100 K. Nur die erste Lage Zn wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 400 K für ca. 10 s getempert.

Die 3d-Bänder des Zn (8.9-10.6 eV), Cu (2.0-4.5 eV) und Ni (0-2.0 eV) sind in ihrer energetischen Lage stets weitgehend voneinander getrennt. Mit zunehmender Zahl an Zn- und Ni-Schichten nimmt die Signalintensität des Cu 3d-Bandes aufgrund immer stärkerer Dämpfung durch die darüber liegenden Schichten ab, während die 3d-Bänder des Zn und Ni gleichzeitig an Intensität gewinnen. Das Zn 3d-Niveau zeigt ein dem Zn 2p_{3/2}-Niveau ähnliches Verhalten. Beim wechselnden Aufdampfen von Zn und Ni findet ab der ersten Lage Ni auf Zn eine regelmäßige Verschiebung um 0.03-0.15 eV zu niedrigeren und höheren Bindungsenergien statt, wobei das Zn 3d-Niveau mit Ni als oberster Schicht niedrige Bindungsenergien aufweist. Gleichzeitig erhöht sich die energetische Differenz zwischen dem Zn 3d_{5/2}- und Zn 3d_{3/2}-Band mit zunehmender Schichtdicke von 0.49 auf 0.56 eV. Eine mögliche Ursache könnten Änderungen der

Struktur der dicker werdenden Zn-Ni-Schicht sein, so dass sich als Folge die Bandstrukturen der Zn 3d-Bänder und damit ihre energetische Lage unterschiedlich ändern [187].

10.3.2. Tempern der Zn-Ni-Schichten auf Cu(111)

1 ML Zn und 1 ML Ni auf Cu(111):

Beim System Zn/Ni/Cu(111) wurde zunächst 1 ML Ni bei 200 K aufgedampft und danach für 10 s bei 300 K getempert. Anschließend wurde 1 ML Zn bei 104 K aufgebracht. Die Änderungen in den Me $2p_{3/2}$ -Niveaus des Cu, Zn und Ni beim folgenden Tempern der Schichten bis 600 K sind in *Abbildung 10.5* zu sehen.

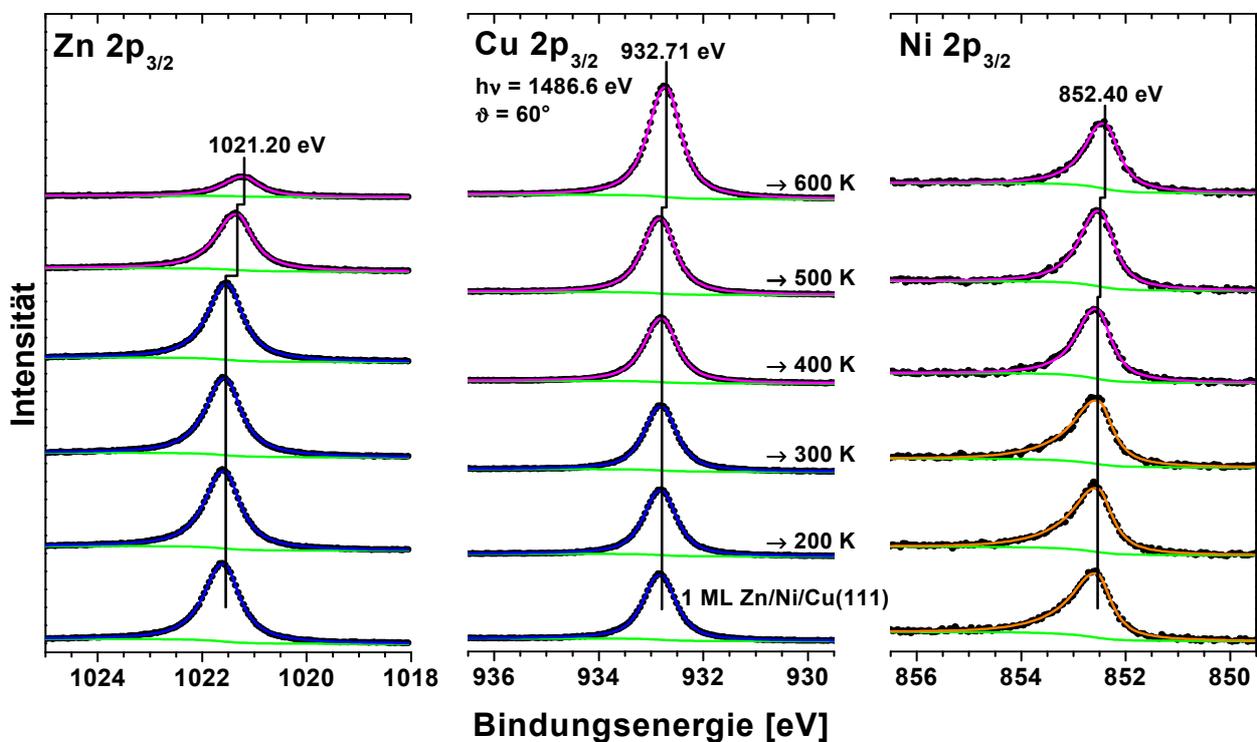


Abbildung 10.5: Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) von Zn/Ni/Cu(111) während des Temporns bis 600 K. Ni wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 300 K für ca. 10 s getempert. Zn wurde bei 104 K aufgebracht. Die angegebenen Temperaturen wurden ca. 10 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Im Falle des Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus (Substratpeak) ändert sich die Bindungsenergie beim Tempern bis einschließlich 500 K nur marginal und beträgt 932.80 ± 0.02 eV. Im Vergleich zur sauberen Oberfläche ist also im Mittel eine Verschiebung um 0.05 eV zu höheren Werten zu beobachten. Nach Tempern bei 600 K sinkt die Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie dann um 0.09 auf 932.71 eV. Die Position des Ni $2p_{3/2}$ -Peaks hingegen bleibt nur im Bereich von 100-400 K nahezu unverändert bei 852.53 ± 0.02 eV, um dann bei noch höheren Temperaturen abzunehmen (auf 852.40 eV bei

600 K). Im Falle des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus setzt die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien ebenfalls schon ab dem Tempern bei 500 K ein. Bei niedrigeren Temperaturen tritt der Peak zunächst bei 1021.54 ± 0.03 eV auf, um dann zu 1021.33 eV (500 K) bzw. 1021.20 eV (600 K) zu schieben.

Die jeweiligen Änderungen der Intensitäten (*links*) und Bindungsenergien (*rechts*) der Zn $2p_{3/2}$ -, Cu $2p_{3/2}$ - und Ni $2p_{3/2}$ -Peaks nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen sind in *Abbildung 10.6* noch einmal detailliert dargestellt. Es zeigt sich, dass die Intensität des Zn $2p_{3/2}$ -Peaks oberhalb 400 K gleichzeitig mit der Verschiebung seiner energetischen Position deutlich abnimmt: um 25 % bei 500 K bzw. 74 % bei 600 K. Der Cu $2p_{3/2}$ -Peak gewinnt dabei 19 % bzw. 75 % an Intensität, während die Intensität des Ni $2p_{3/2}$ -Signals erst bei 600 K um 15 % abnimmt.

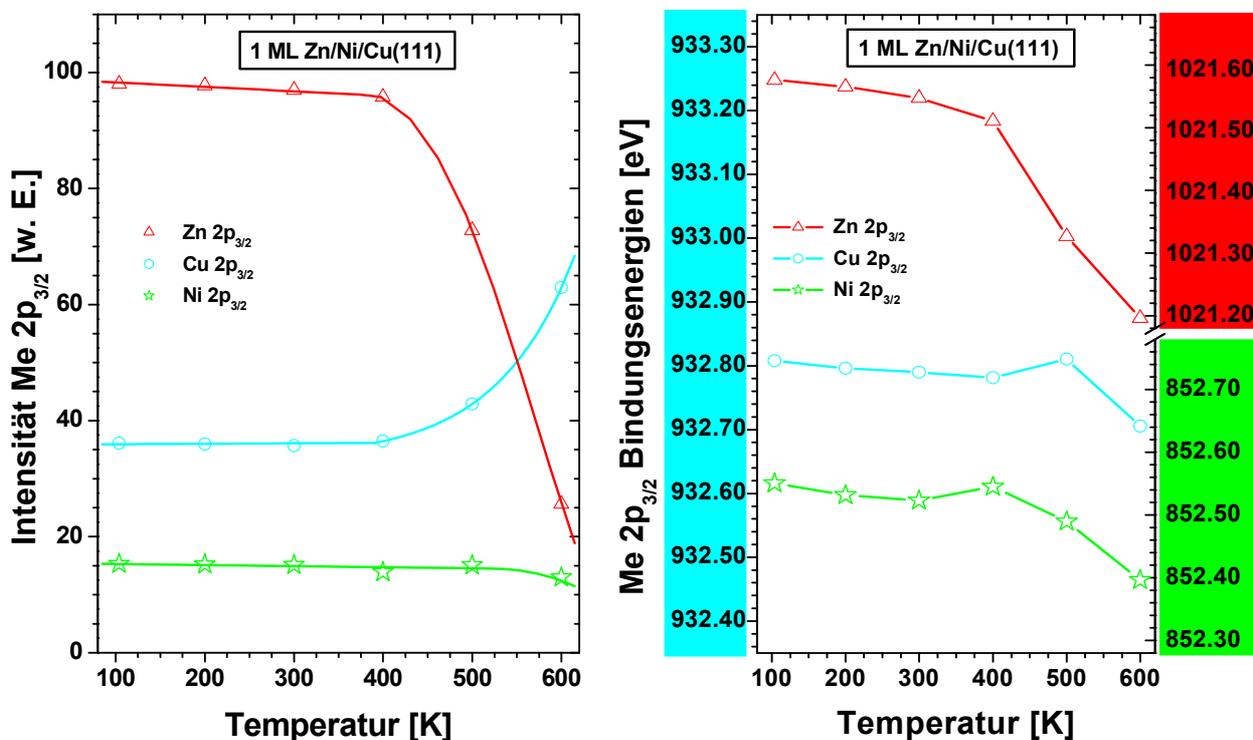


Abbildung 10.6: Intensitäten (*links*) und Bindungsenergien (*rechts*) der Zn $2p_{3/2}$ - (rot), Cu $2p_{3/2}$ - (blau) und Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus (grün) in den XP-Spektren des Systems Zn/Ni/Cu(111) während des Temperns. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Die Abnahme der Zn-Intensität oberhalb 400 K kann entweder auf Desorption des Zn von der Oberfläche oder auf Diffusion in das Volumen des Cu(111)-Kristalls zurückgeführt werden, wodurch sich in beiden Fällen die in diesem Temperaturbereich beobachtete Zunahme der Intensität des Cu $2p_{3/2}$ -Peaks erklären würde. Im System Zn auf Cu(111) desorbiert Zn (zumindest bei Bedeckungen im Bereich weniger Monolagen) vollständig zwischen 400 und 700 K, wobei ein

Teil des Zinks vor der Desorption zunächst eine ungeordnete Oberflächenlegierung mit dem Kupfer bildet [47]. Es ist daher anzunehmen, dass Zn auf Ni/Cu(111) bei hohen Temperaturen (500-600 K) ebenfalls von der Oberfläche desorbiert. In Abwesenheit von Zn erwartet man die Bildung einer Ni-Cu-Oberflächenlegierung oberhalb 400 K [235], verbunden mit einer Abnahme der Intensität des Ni $2p_{3/2}$ -Peaks. Die im System Zn/Ni/Cu(111) beobachtete, nur geringe Abnahme der Ni-Intensität im Bereich von 400-600 K (s. *Abbildung 10.6*) ist vermutlich auf die Desorption des Zn zurückzuführen, die die Intensitätsabnahme durch die Legierungsbildung gerade kompensiert. Für die Ausbildung einer Oberflächenlegierung spricht auch die Abnahme der Ni $2p_{3/2}$ - und Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien nach dem Tempern bei 600 K. H. Koschel [235] beobachtete im System Ni/Cu(111) ebenfalls bei hohen Temperaturen (oberhalb 600 K) eine Verschiebung dieser Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien, die er auf die Ausbildung dieser Ni-Cu-Legierung zurückführte. Die Abnahme der Bindungsenergie des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus auf 1021.33 bzw. 1021.20 eV sowie das Cu $2p_{3/2}$ -Niveau bei 932.81 bzw. 932.71 eV bei 500 bzw. 600 K passen aber auch hervorragend zu den von C. Ammon [47] gefundenen Werten für das System Zn auf Cu(111) nach Tempern auf 500-600 K, wobei sich dort bei diesen Temperaturen eine Zn-Cu-Oberflächenlegierung bildete. Es ist daher anzunehmen, dass sich im hier untersuchten System Zn/Ni/Cu(111) im Bereich von 500-600 K eine Oberflächenlegierung aus allen drei Komponenten ausbildet.

Abbildung 10.7 zeigt zum Vergleich die Änderungen der Intensitäten (*links*) und der Bindungsenergien (*rechts*) der $2p_{3/2}$ -Peaks des Cu, Zn und Ni beim Tempern des inversen Systems Ni/Zn/Cu(111), also mit Ni als oberster Lage, bis 600 K. Der Cu $2p_{3/2}$ -Peak gewinnt in diesem Fall erst nach dem Tempern bei 600 K deutlich an Intensität (58 %), woraus gefolgert wird, dass die Gesamtmenge an Zn und Ni und somit deren Dämpfung des Substratsignals bis 500 K nicht abnimmt. Die leichte Zunahme der Zn-Intensität bis 500 K um 11 % ist vermutlich auf Zn-Atome zurückzuführen, die während des Temporns an die Oberfläche segregieren. Im Gegenzug nimmt dafür die Ni-Intensität aufgrund der nun für Ni stärkeren Dämpfung um 19 % ab. Zwischen 500 und 600 K desorbiert Zn schließlich zum großen Teil von der Oberfläche (Intensitätsabnahme um 61 %). Ni als Deckschicht scheint somit die Desorption von Zn von der Oberfläche hin zu höheren Temperaturen zu verschieben. Ni selbst verliert bei 600 K vermutlich aufgrund beginnender Legierungsbildung mit Cu (und evtl. auch mit Zn) 40 % seiner ursprünglichen Intensität. Die trotz der Nachbarschaft im Periodensystem der Elemente im Vergleich zur Intensität des Zn $2p_{3/2}$ -Signals im System Zn/Ni/Cu(111) (vgl. *Abbildung 10.6 (links)*) geringe Intensität des Ni $2p_{3/2}$ -Signals im System Ni/Zn/Cu(111), also mit Ni als oberster, nicht gedämpfter Schicht, in *Abbildung 10.7 (links)* ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen: Erstens wurde bei der Bestimmung der Intensitäten des Ni-Peaks nur der Ni $2p_{3/2}$ -Hauptpeak, nicht aber der Satellitenpeak berücksichtigt, wodurch bis zu 50 % der eigentlichen Ni-Intensität verloren gehen können (vgl. *Abbildung 10.3* und entsprechende Textstelle). Zweitens besitzt das Ni $2p_{3/2}$ -

Niveau einen um etwa 23 % niedrigeren Wirkungsquerschnitt für die Photoelektronenspektroskopie mit Al K_{α} -Strahlung als das Zn $2p_{3/2}$ -Niveau (14.61 gegenüber 18.92 [238]). Ein Großteil des beobachteten Intensitätsunterschiedes dürfte schließlich durch die offensichtlich deutlich niedrigere Transmission des verwendeten Spektrometers für die Elektronen des Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus (kinetische Energie: ≈ 634 eV) gegenüber der für die Elektronen des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus (kinetische Energie: ≈ 465 eV) verursacht werden.

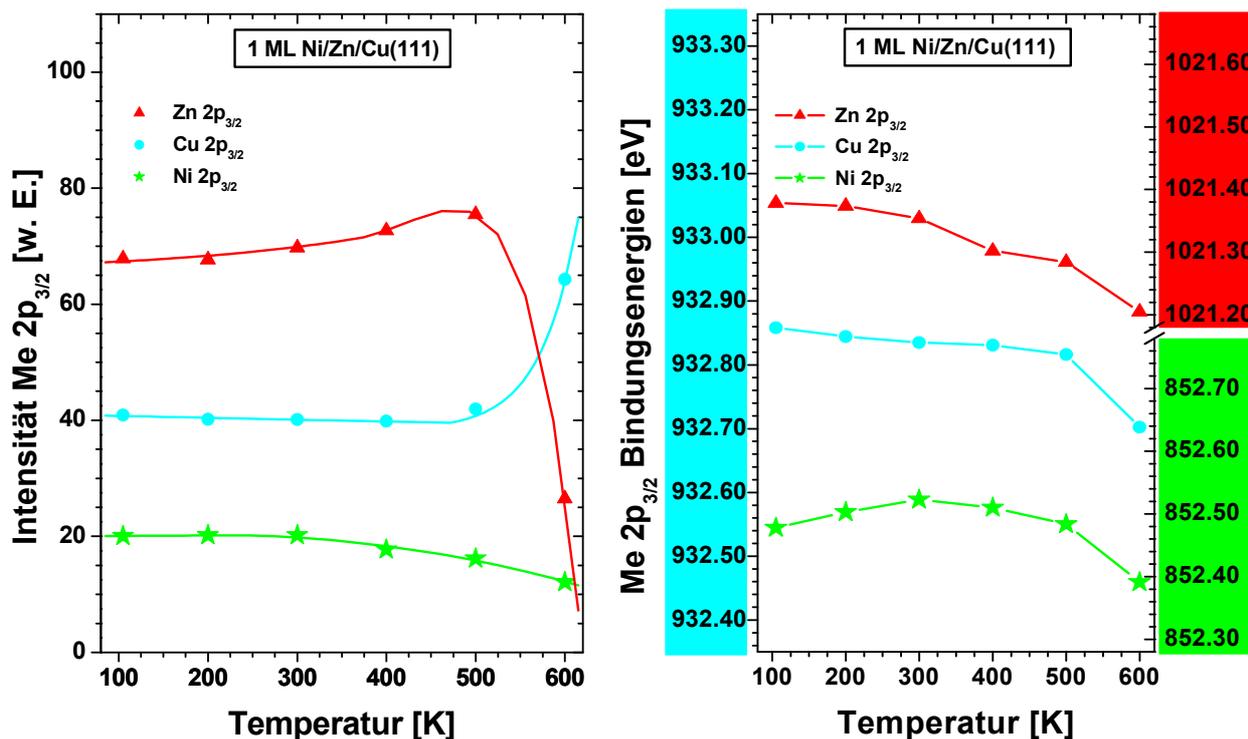


Abbildung 10.7: Intensitäten (links) und Bindungsenergien (rechts) der Zn $2p_{3/2}$ - (rot), Cu $2p_{3/2}$ - (blau) und Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus (grün) in den XP-Spektren des Systems Ni/Zn/Cu(111) während des Temperns. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Die Änderungen der Bindungsenergien beim Tempern stützen obige Interpretation. So schiebt der Cu $2p_{3/2}$ -Peak von 932.86 eV bei ca. 100 K nur leicht nach 932.82 eV bei 500 K. Ursache könnte der abnehmende Kontakt zu Zn-Atomen, die an die Oberfläche segregieren, sein, denn Ni als Grenzschicht zur Cu(111)-Oberfläche führt zu niedrigerer Bindungsenergie des Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus (vgl. *Abbildung 10.2*). Nach Tempern bei 600 K nimmt die Bindungsenergie des Cu $2p_{3/2}$ -Peaks dann noch einmal um 0.12 eV ab. Dies lässt auf die Bildung einer Legierung mit Ni und evtl. Zn schließen, da auch die Zn $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 1021.38 eV bei ca. 100 K ab 400 K wieder deutlich abnimmt (auf 1021.21 eV bei 600 K). Die Energie des Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus nimmt im Bereich von 100-500 K anfangs etwas zu, um dann oberhalb 300 K zunächst langsam wieder zu fallen (beginnende Legierungsbildung), wobei die absoluten Änderungen

klein bleiben: $E_{\text{Bin}} = 852.50 \pm 0.02$ eV. Beim Tempern bei 600 K sinkt dann der Wert deutlicher, auf 852.39 eV.

Der Vergleich der XP-Spektren der inversen Systeme Zn/Ni und Ni/Zn auf Cu(111) zeigt, dass sich durch Tempern bei 600 K trotz der unterschiedlichen Ausgangssituationen jeweils sehr ähnliche Schichten (Oberflächenlegierungen) ausbilden, erkennbar an nahezu identischen XPS-Bindungsenergien (vgl. *Tabelle 10.1*, Seite 195) und Intensitäten (vgl. *Abbildungen 10.6* und *10.7 links*). Außerdem führt Ni als Deckschicht zur Verschiebung der Zn-Desorption zu höherer Temperatur.

Im Bereich der Valenzbänder zeigen sich sehr ähnliche Entwicklungen während des Temperns bei erhöhten Temperaturen. Bis 300 K ändern sich die Spektren kaum (s. *Abbildung 10.8*). Im Falle des Systems Zn/Ni/Cu(111) liegt das Zn 3d-Band in diesem Temperaturbereich bei ca. 9.83 eV (Zn 3d_{3/2}) bzw. 9.31 eV (Zn 3d_{5/2}), die Cu und Ni 3d-Bänder bei 2.0-4.5 eV (Cu) sowie 0-2.0 eV (Ni).

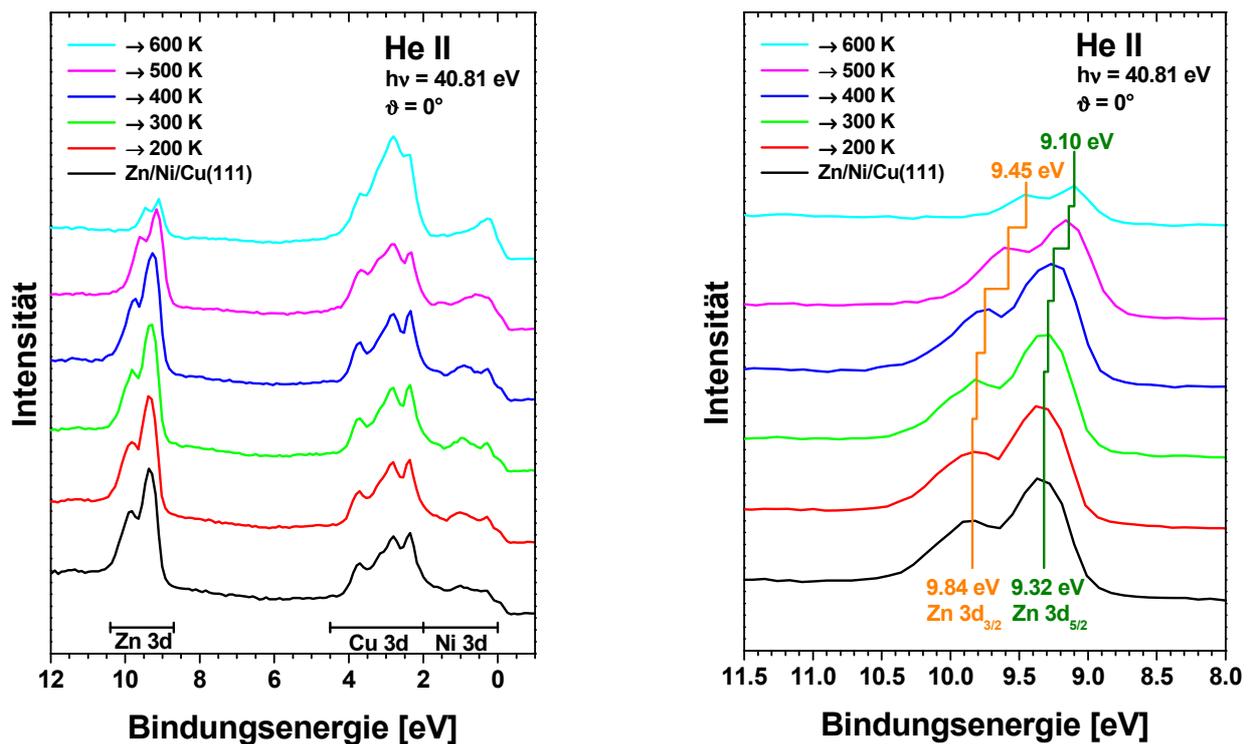


Abbildung 10.8: He II-UP-Spektren von Zn/Ni/Cu(111) (links: Übersichtsspektren, rechts: Ausschnitt im Bereich des Zn 3d-Bandes) während des Temperns bis 600 K. Ni wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 300 K für ca. 10 s getempert. Zn wurde bei 104 K aufgebracht. Die angegebenen Temperaturen wurden ca. 10 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Ab 400 K schiebt dann das Zn 3d-Band zunehmend zu niedrigeren Bindungsenergien (9.45 bzw. 9.10 eV bei 600 K) und die energetischen Differenzen zwischen dem Zn 3d_{5/2}- und Zn 3d_{3/2}-Band nehmen dabei von 0.52 auf 0.35 eV ab. Eine mögliche Ursache könnten Strukturänderungen im System Zn/Ni/Cu(111) während des Temperns und der damit verbundenen Legierungsbildung sein. Als Folge dürften sich einerseits die Bandstrukturen der 3d-Bänder des Zn und damit ihre energetische Lage unterschiedlich ändern [187]. Andererseits sollte bei der Legierungsbildung (sowie aufgrund zunehmender Desorption des Zn, s. oben) auch der mittlere Zn-Zn-Abstand zunehmen, woraus sich kleinere Zn 3d-Bandbreiten ergeben sollten. Parallel nimmt die relative Intensität der Cu- und Ni-Signale gegenüber der Intensität des Zn-Signals wie im Falle der Me 2p_{3/2}-XP-Spektren ab 500 K, besonders deutlich aber bei 600 K, zu. Ursache dürfte die schon erwähnte Desorption des Zn von der Oberfläche sein. Im inversen System Ni/Zn/Cu(111) erfolgen analoge Entwicklungen (auf eine explizite Darstellung dieser UP-Spektren wird daher verzichtet), wobei die Abnahme der Zn-Intensität sowie die Zunahme der Intensitäten des Cu und Ni erst nach Tempern bei 600 K zu beobachten sind, da zunächst die Ni-Deckschicht die Zn-Desorption bis 500 K verhindert.

Um speziell die Eigenschaften und die Zusammensetzung der obersten Lage der Systeme Zn/Ni und Ni/Zn auf Cu(111) bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurden XP- und TPD-Spektren mit CO als Sondenmolekül aufgenommen. Dazu wurden nach Präparation der Zn-Ni-Cu-Schichten bei etwa 105 K 20-30 L CO (ausreichend für Sättigungsbedeckung an CO auf Ni(111) [191]) adsorbiert und anschließend mittels XPS und TPD untersucht. Die entsprechenden O 1s-XP-Spektren sind in *Abbildung 10.9* (links: CO auf Zn/Ni/Cu(111), rechts: CO auf Ni/Zn/Cu(111)) gezeigt. Zusätzlich sind auch die O 1s-Spektren nach Adsorption von CO auf reinem Cu(111) und auf 1 ML Ni/Cu(111) zum Vergleich in *Abbildung 10.9* (unterste Spektren) enthalten.

Nach CO-Exposition der nicht getemperten Metallschichtsysteme sind jeweils eindeutig Peaks in den O 1s-Spektren zu sehen, die auf die Adsorption von CO zurückzuführen sind. Mit Zn als oberster Schicht treten diese bei 531.41, 532.49 und 533.71 eV auf. Auf 1 ML Zn auf Cu(111) adsorbiert CO bei 100 K nicht (Spektrum nicht gezeigt). Nach Tempern des Systems Zn/Ni/Cu(111) bei 400 K, das zur Glättung der Zn-Schicht führt (s. *Kapitel 8.1*), wird ebenfalls keine CO-Adsorption bei 105 K beobachtet, so dass hier von einer geschlossenen Monolage Zn ausgegangen werden kann. Es ist daher anzunehmen, dass die Adsorption von 1 ML Zn bei etwa 100 K auf 1 ML Ni/Cu(111) noch nicht zur Ausbildung einer glatten, geschlossenen Lage Zn führt. Daher kann CO in diesem Fall auf unbedeckten Ni-Atomen adsorbieren. Die XPS-Messung nach Adsorption von CO auf 1 ML Ni/Cu(111) ergab eine O 1s-Bindungsenergie von 530.95 eV für den Hauptpeak. Der zusätzliche Peak bei 532.92 eV ist vermutlich auf CO-Moleküle zurückzuführen, die aufgrund einer nicht ganz vollständigen Ni-Monolage auf Cu-Atomen adsorbiert sind (s. unten). Die CO-Peaks bei 531.41 und 532.49 eV für CO auf Zn/Ni/Cu(111)

passen auch ungefähr zu den von H. Koschel gefundenen Werten von 531.0 eV für CO auf Ni-Brückenplätzen und 532.5 eV für CO auf Ni-on-top-Plätzen im System 1 ML Ni auf Cu(111) [235]. Bei dem Peak bei 531.41 eV im nicht getemperten System Zn/Ni/Cu(111) kann aber auch die Adsorption auf einem Zn-Ni-Brückenplatz bzw. zumindest ein Einfluss benachbarter Zn-Atome nicht ausgeschlossen werden. Held et al. [239] ordneten andererseits einen Peak bei 531.5 eV CO zu, das an Ni-Cu-Brückenplätzen adsorbiert ist, so dass eine exakte Identifizierung der verschiedenen Adsorptionsplätze mit den vorhandenen O 1s-Spektren allein nicht möglich ist. Auch der Peak bei 533.71 eV ist nicht eindeutig einem bestimmten Adsorptionsplatz zuzuordnen. Mit Ni als Deckschicht tritt dieser Peak ebenfalls, wenn auch bei etwas höherer Bindungsenergie (533.84 eV), auf. Die beiden restlichen Peaks bei 531.23 und 532.55 eV sind vermutlich wiederum auf CO-Moleküle auf Ni-Brücken- (oder Zn-Ni-Brücken-) und Ni-on-top- bzw. Ni-Cu-Brückenplätze zurückzuführen. Im Gegensatz zum inversen System adsorbiert CO auch auf der bei 400 K getemperten Schicht Ni/Zn. Es treten dabei wieder dieselben Peaks mit leicht veränderten Bindungsenergien (0.08-0.14 eV) und deutlich reduzierter Intensität auf (s. *Abbildung 10.9*).

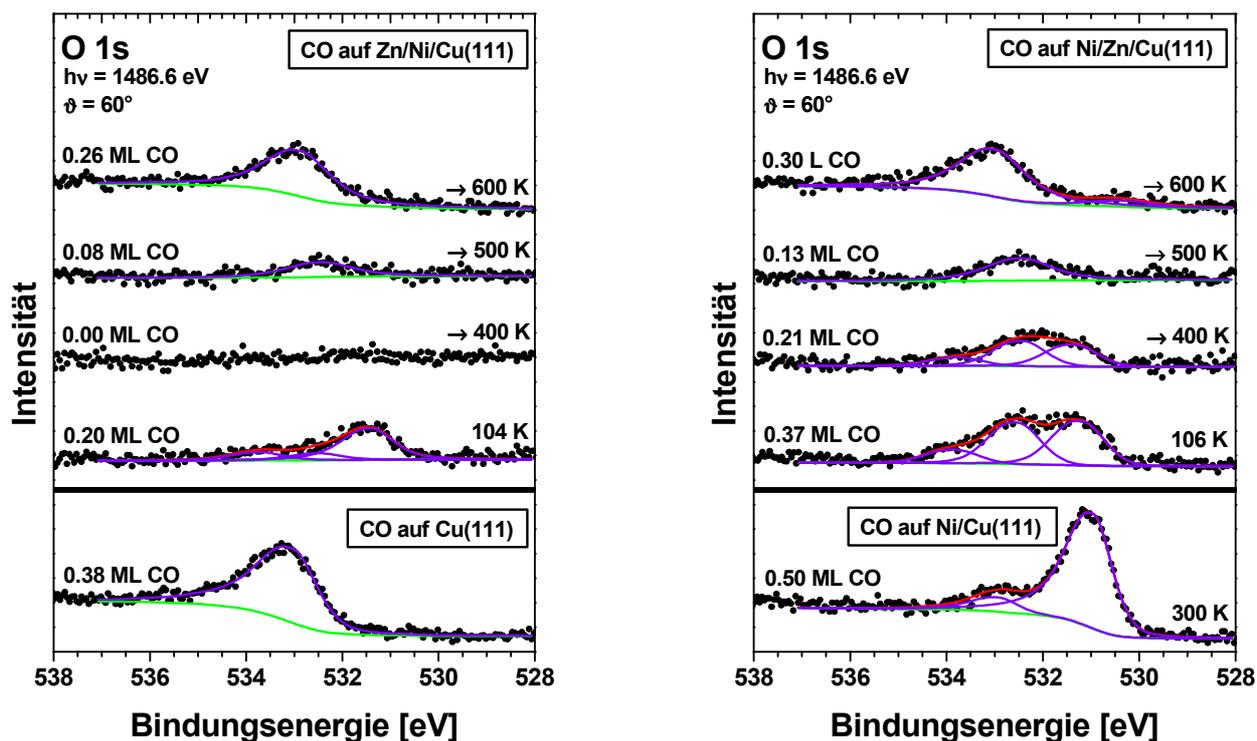


Abbildung 10.9: O 1s-XP-Spektren nach der Adsorption von 20-30 L CO bei ca. 105 K auf Zn/Ni (links) bzw. Ni/Zn (rechts) auf Cu(111). Die Zn-Ni-Schichten wurden vor der CO-Adsorption für etwa 10 s bei den angegebenen Temperaturen getempert. Die Heizrate betrug 2 K/s. Zusätzlich sind die O 1s-Spektren nach CO-Adsorption auf reinem Cu(111) (links unten) bzw. 1 ML Ni/Cu(111) (rechts unten) gezeigt.

Nach Tempern bei 500 und 600 K gleichen sich die O 1s-Spektren dann jeweils, unabhängig davon ob zuerst Ni oder zuerst Zn aufgedampft wurde. So tritt bei 500 K nur jeweils ein Peak bei 532.43 eV (Zn/Ni/Cu(111)) bzw. 532.45 eV (Ni/Zn/Cu(111)) auf, der CO auf Ni-on-top-Plätzen zugeordnet werden kann [235]. Bei 600 K liegen die entsprechenden Peaks bei 532.86 bzw. 532.98 eV und damit sehr nahe bei dem Wert von 533.03 eV, der für CO bei Adsorption auf Cu(111) zu finden ist (s. *Abbildung 10.9 (links), unterstes Spektrum*). Es ist daher anzunehmen, dass nach Tempern bei 600 K die Zn-Ni-Cu-Oberflächenlegierung zu einem Großteil aus Cu-Atomen besteht.

Aber auch die Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren von Zn, Cu und Ni können zur Identifizierung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze von CO beitragen, wie *Abbildung 10.10* zeigt.

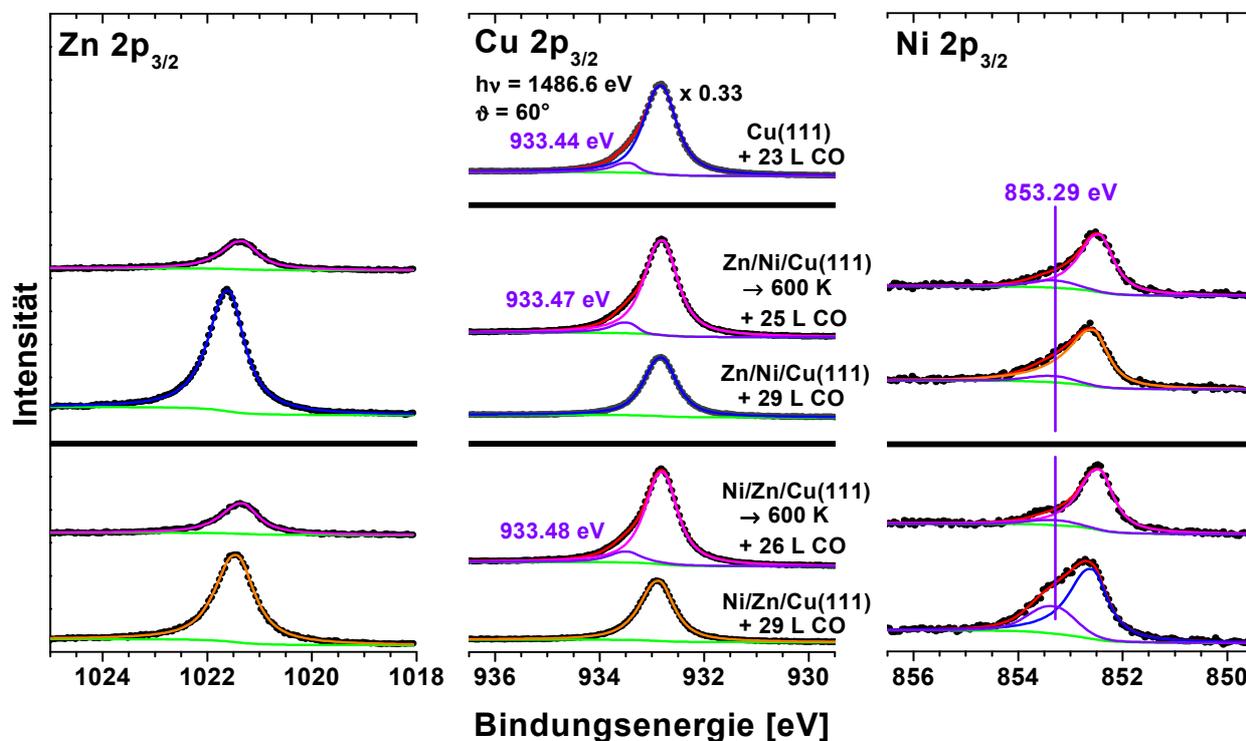


Abbildung 10.10: Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) von Ni/Zn (unten) und Zn/Ni (Mitte) auf Cu(111) sowie von reinem Cu(111) (oben) nach Adsorption von CO bei etwa 105 K. Die Zn-Ni-Schichten wurden, wenn angegeben, vor der CO-Adsorption für etwa 10 s bei 600 K getempert. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Im Falle des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus ist in den Spektren keinerlei Einfluss von CO auf den Peak zu beobachten, was vermutlich daran liegt, dass CO bei etwa 100 K nicht auf Zn-Atomen adsorbiert, unabhängig von der Art der Nachbaratome. Im Unterschied dazu sind in den Cu und Ni $2p_{3/2}$ -Spektren nach CO-Adsorption teilweise neue Peaks zu erkennen. So tritt in den Cu-Spektren nach Tempern bei 600 K ein Peak bei 933.47 / 933.48 eV auf, der Cu-Atomen zugeordnet werden kann, an die CO-Moleküle adsorbiert sind, denn die entsprechende Cu $2p_{3/2}$ -Komponen-

te besitzt auf Cu(111) eine Bindungsenergie von 933.44 eV (s. *Abbildung 10.10 (Mitte)*, *oberstes Spektrum*). H. Koschel [235] bestimmte für Cu-Atome auf Ni(111), an die CO on-top gebunden war, eine Bindungsenergie von 933.11 eV. Im Falle des Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus tritt mit Ausnahme der bei 400 K getemperten Schicht von Zn/Ni auf Cu(111) (Spektrum nicht gezeigt) stets ein zweiter Peak bei ca. 853.2-853.6 eV auf, der durch die Adsorption von CO verursacht wird.

Die Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) zeigen somit, dass sowohl im System Zn/Ni als auch Ni/Zn auf Cu(111) bis einschließlich 500 K CO vermutlich nur auf Ni-Atomen (wenn Ni-Atome an der Oberfläche vorhanden sind) adsorbiert wird. Im Gegensatz zu den O 1s-XP-Spektren (s. Diskussion zu *Abbildung 10.9*) finden sich keine Hinweise darauf, dass auch auf Zn-Ni- bzw. Ni-Cu-Brückenplätzen CO-Adsorption erfolgt. Nach dem Tempern bei 600 K adsorbiert CO dann nur noch zu einem geringen Anteil auf Ni-Atomen, während der Großteil der adsorbierten CO-Moleküle an Cu-Atome gebunden ist, die an die Oberfläche segregiert sind. Die O 1s-Spektren zeigen bei 600 K allerdings nur eine CO-Spezies an, die aufgrund der Bindungsenergie CO-Molekülen in Kontakt mit Cu zuzuordnen ist. Möglicherweise ist die Anzahl der an Ni adsorbierten CO-Moleküle zu gering, um den entsprechenden Peak im O 1s-Spektrum auflösen zu können. Dies würde bedeuten, dass die Oberflächenlegierung nach dem Tempern bei 600 K größtenteils aus Cu mit wenig Ni und Zn besteht. H. Koschel [235] beobachtete in sehr guter Übereinstimmung im System Ni/Cu(111) nach Tempern bei 600 K, dass sich die Ni-Atome hauptsächlich in der zweiten Lage befinden, während die Oberfläche weitgehend aus Cu-Atomen besteht.

Weitere Erkenntnisse über die Beschaffenheit und Eigenschaften der Oberfläche liefern Untersuchungen mittels TPD. *Abbildung 10.11* zeigt die entsprechenden CO-TPD-Spektren der unterschiedlich präparierten Zn-Ni-Schichten auf Cu(111). Das TPD-Spektrum der nicht getemperten Schicht Ni/Zn/Cu(111) ähnelt oberhalb 300 K weitgehend dem von CO auf 1 ML Ni auf Cu(111) (vgl. [235]) mit der CO-Desorption im Bereich von ca. 300-460 K mit dem Maximum bei 415 K. Unterhalb 300 K desorbiert im Gegensatz zum System Ni/Cu(111) nahezu kein CO, vermutlich aufgrund der zusätzlichen Zn-Schicht zwischen Ni und dem Cu-Substrat. Im Falle von Zn/Ni auf Cu(111) desorbiert eine geringe Menge CO ebenfalls im Bereich von 300-460 K, wobei das Maximum hier um etwa 20 K zu niedrigerer Temperatur verschoben ist. Diese CO-Desorption zeigt, dass die Zn-Schicht nach Aufdampfen bei ca. 100 K nicht vollständig geschlossen ist, so dass CO auf freien Ni-Atomen adsorbieren kann. Um Überlagerungen der Spektren mit Peaks, die durch Desorption von CO-Molekülen vom Probenhalter hervorgerufen werden zu vermeiden, wurde das CO-TPD-Spektrum von 1 ML Zn auf Cu(111) als Referenzspektrum von den anderen TPD-Spektren subtrahiert, denn CO adsorbiert nicht auf 1 ML Zn auf Cu(111) [48]. „Negative“ Peaks in *Abbildung 10.11* sind eine Folge dieser Subtraktion des Referenzspektrums. Dies ist allerdings notwendig, da CO-Desorption vom Probenhalter in den nicht korrigierten TPD-Spektren zu beobachten ist. Die ungewöhnlich hohen Abweichungen

von $\pm 30\%$ der mittels TPD und XPS ermittelten CO-Bedeckungen dürfte zum Teil ebenfalls eine Folge dieser Spektrensubtraktion sein, so dass auf eine explizite Angabe der CO-Menge in den TPD-Spektren verzichtet wird.

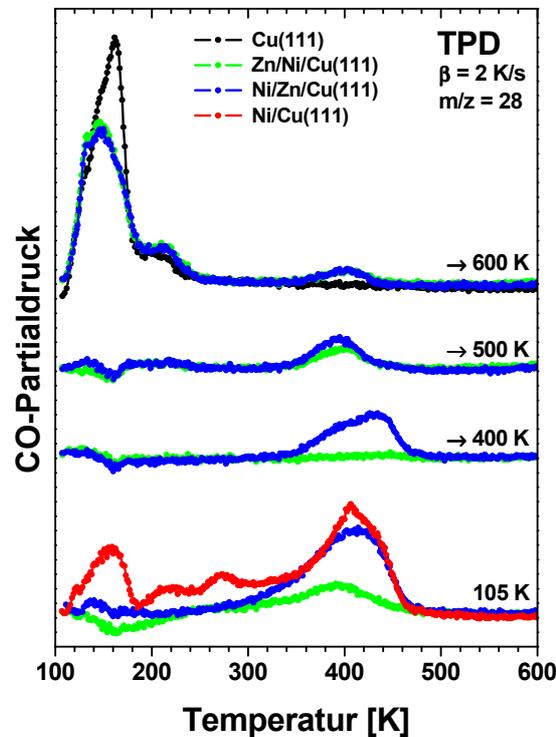


Abbildung 10.11: TPD-Spektren der Masse 28 (CO) nach Adsorption von 20-30 L CO bei ca. 105 K auf unterschiedlich präparierten Zn-Ni-Schichten auf Cu(111) sowie als Vergleich auf 1 ML Ni/Cu(111) und reinem Cu(111). Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das Tempern der Schichten vor der CO-Adsorption. Die Heizrate bei der TPD betrug 2 K/s.

Tempern der Zn-Ni-Schichten bei 400 K bewirkt bei Zn/Ni auf Cu(111) das vollständige Schließen der Zn-Monolage, erkennbar an der gänzlich ausbleibenden CO-Adsorption (kein CO-Desorptionssignal detektierbar). Im Fall des Systems Ni/Zn auf Cu(111) ändert sich hingegen nach Tempern bei 400 K die Form des Spektrums nur wenig, wobei die Intensität des Desorptionspeaks abnimmt. Der Desorptionbereich erstreckt sich nun von 350-470 K mit zwei Maxima bei 400 und 430 K.

Nach weiterem Tempern bei höheren Temperaturen (vor der CO-Adsorption) gleichen sich die CO-TPD-Spektren von Zn/Ni und Ni/Zn auf Cu(111) immer mehr. Bei 500 K desorbiert CO in beiden Fällen zwischen 350 und 430 K, aber in geringerer Menge als vorher im Falle der Ni/Zn-Schichten. Nach dem Tempern bei 600 K nimmt die CO-Menge, die bei Temperaturen oberhalb 300 K desorbiert (charakteristisch für CO-Moleküle, die allein an Ni-Atome gebunden sind [235, 240]), weiter ab. Dies zeigt, dass der Anteil der Ni-Atome an der Oberfläche noch kleiner

wird. Zusätzlich treten neue Desorptionspeaks bei 133 und 145 K sowie mit geringen Intensität bei 215 K auf. Die beiden ersten Peaks sind der Desorption von CO-Molekülen von Cu-Atomen der (111)-Oberfläche zuzuschreiben [190, 241]. Der Peak bei 215 K (auch auf reinem Cu(111) vorhanden) könnte durch Desorption von CO von Defekten, wie z.B. Cu(110)-Facetten, verursacht werden [240, 242, 243].

3 ML Zn und 3 ML Ni auf Cu(111):

Abschließend werden nun die Untersuchungen beim Tempern dicker Zn-Ni-Schichten (jeweils drei Monolagen Zn und Ni) auf Cu(111) vorgestellt. Dabei wurde beim Schichtsystem Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111) (im Folgenden auch als System I bezeichnet) zunächst 1 ML Ni bei 200 K aufgedampft und danach für 10 s bei 300 K getempert. Anschließend wurden abwechselnd jeweils 1 ML Zn und Ni bei etwa 100 K aufgebracht. Die Änderungen in den $2p_{3/2}$ -Niveaus des Cu, Zn und Ni beim folgenden Tempern der Schichten bis 600 K sind in *Abbildung 10.12* zu sehen.

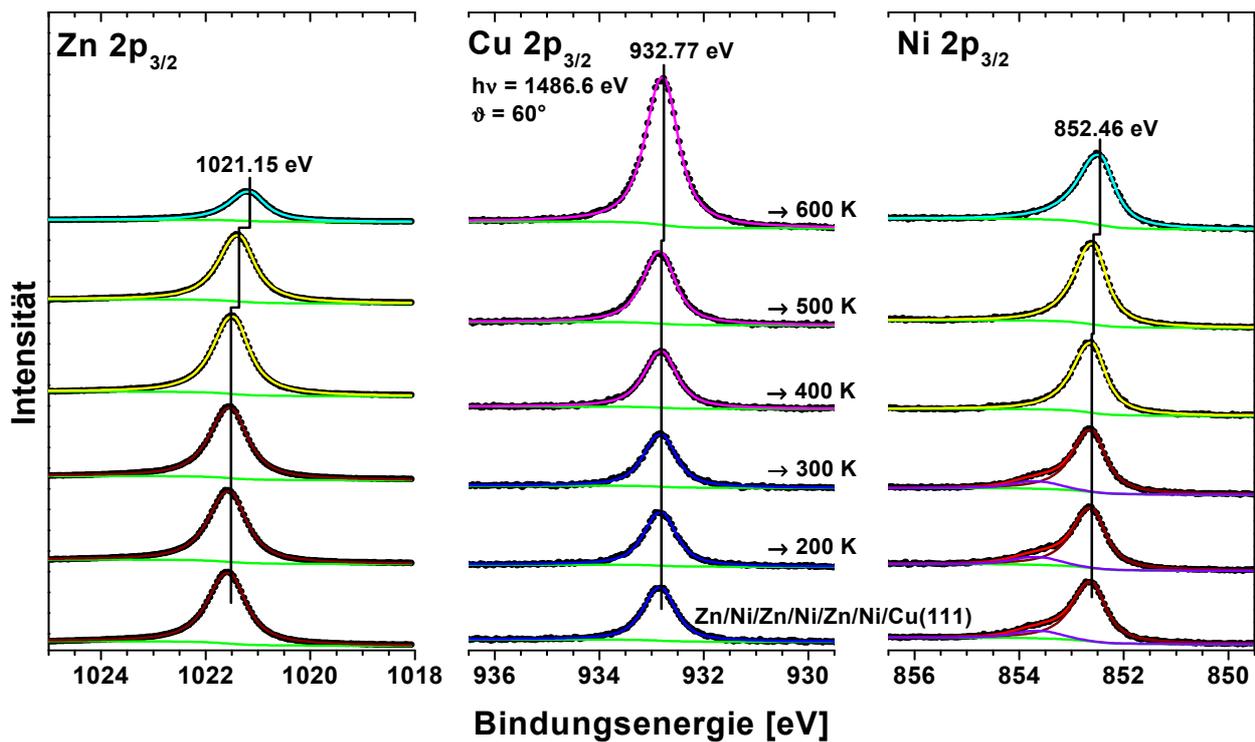


Abbildung 10.12: $Me\ 2p_{3/2}$ -XP-Spektren ($Me = Zn, Cu, Ni$) von Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111) während des Temporns bis 600 K. Ni wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 300 K für ca. 10 s getempert. Alle weiteren Monolagen Zn und Ni wurden bei etwa 100 K aufgebracht. Die angegebenen Temperaturen wurden ca. 10 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Beim Tempern bis 400 K zeigen sich mit einer Ausnahme keine größeren Änderungen der Spektren. Nur im Falle der Ni $2p_{3/2}$ -Spektren ist bis 300 K ein zweiter Peak bei etwa 853.6 eV

zu sehen, der auf Ni-Atome zurückzuführen ist, auf denen CO-Moleküle aus dem Restgas adsorbiert sind. Nach Tempern bei 400 K ist dieser Peak dann vermutlich aufgrund der Desorption des CO's verschwunden. Oberhalb 400 K nimmt die Intensität des Zn-Signals ab, besonders deutlich nach Tempern bei 600 K, während der Peak gleichzeitig zu niedrigerer Bindungsenergie schiebt. Im Gegenzug gewinnt der Cu $2p_{3/2}$ -Substratpeak in diesem Temperaturbereich an Intensität, eine Verschiebung zu niedrigerer Energie ist erst bei 600 K zu beobachten. Die Intensität des Ni-Peaks ändert sich hingegen kaum, gleichwohl erfolgt bei 600 K, wie beim Cu, eine Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie. *Abbildung 10.13* zeigt die Änderungen der Intensitäten (*links*) und der Bindungsenergien (*rechts*) der $2p_{3/2}$ -Niveaus des Cu, Zn und Ni beim Tempern des Systems I bis 600 K noch einmal im Detail. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte des inversen Systems 1 ML Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111) (im Folgenden als System II bezeichnet) in die Abbildung integriert.

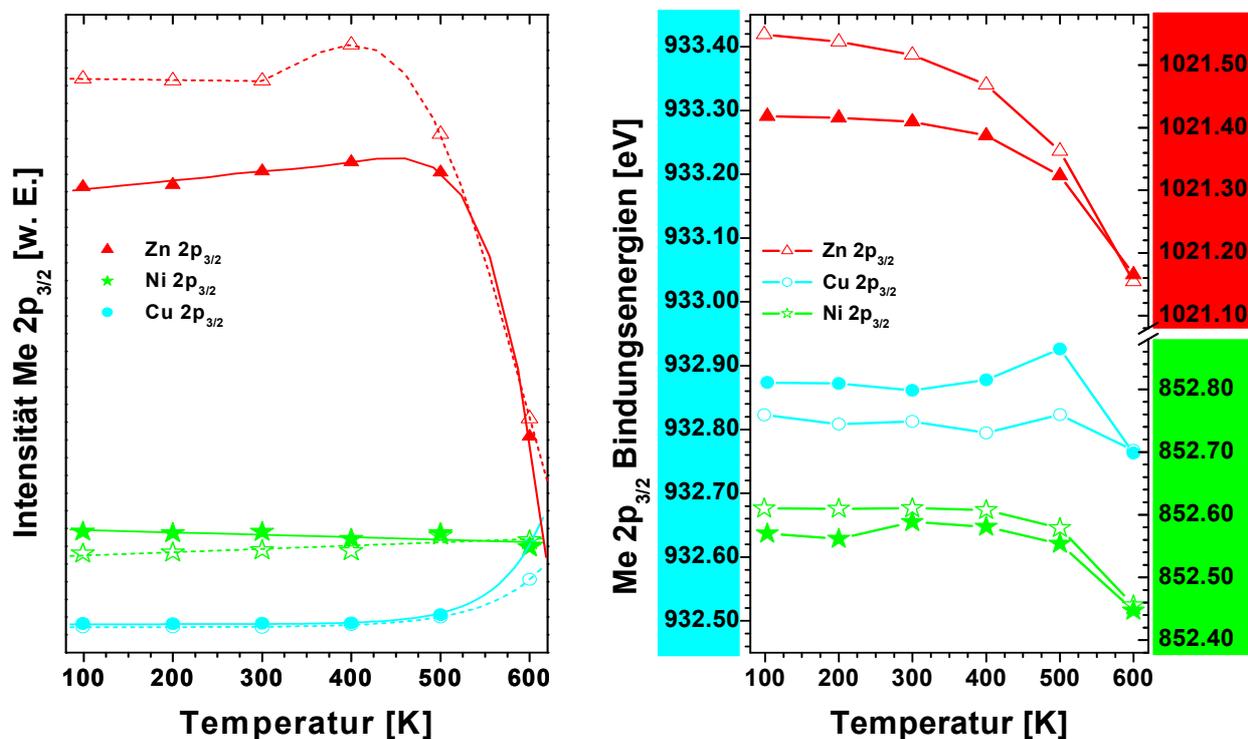


Abbildung 10.13: Intensitäten (*links*) und Bindungsenergien (*rechts*) der Me $2p_{3/2}$ -Niveaus von Zn (rot), Cu (blau) und Ni (grün) in den XP-Spektren von Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111) (offene Symbole) sowie Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111) (geschlossene Symbole) während des Temperns bis 600 K. Die maximale Temperatur wurde jeweils 10 s gehalten, die Heizrate betrug 2 K/s.

Die Intensität des Cu-Substratsignals bleibt sowohl beim System I als auch II beim Tempern bis 400 K nahezu konstant, um dann bei 500 K leicht und bei 600 K deutlich zuzunehmen. Ursache dieser Zunahme ist die abnehmende Dämpfung durch die darüber liegenden Adsorbatschichten

aufgrund der Desorption des Zn, die mit Zn als oberster Lage ab 400 K, mit Ni als oberster Lage ab 500 K einsetzt. In letzterem System nimmt die Intensität des Zn-Signals bis 400 K stetig leicht zu, da Zn offensichtlich langsam an die Oberfläche segregiert. Es weist ja gegenüber Ni eine niedrigere freie Oberflächenenergie auf [177]. Mit Zn als oberster Lage setzt dieser Prozess erst oberhalb 300 K ein, da sich ja schon eine Monolage Zn an der Oberfläche befindet. Die Intensität der Ni-Signale ändert sich hingegen während des Temperns nur wenig. Da zwischen 500 und 600 K aber der Großteil des Zn von der Oberfläche desorbiert und somit die Dämpfung der restlichen Atome abnimmt, bedeutet dies, dass Ni ins Cu diffundieren muss und sich eine Ni-Cu-Legierung (evtl. mit etwas Zn) bildet. Bemerkenswert ist, dass sich die beiden Systeme I und II nach Tempern bei 600 K weitgehend gleichen. So weisen beide Systeme sehr ähnliche Zn-, Ni- und Cu-Intensitäten auf. Aber auch die Bindungsenergien sind jeweils nahezu identisch (vgl. *Abbildung 10.13* und *Tabelle 10.1*, Seite 195): 852.45-852.46 eV (Ni 2p_{3/2}), 932.76-932.77 eV (Cu 2p_{3/2}) und 1021.15-1021.17 eV (Zn 2p_{3/2}). Bei niedrigeren Temperaturen ändert sich die energetische Lage der Ni und Cu-Peaks kaum, erst oberhalb 500 K (Ni und Cu) sinken die Bindungsenergien auf die oben angegebenen Werte. Im Gegensatz dazu nimmt die Bindungsenergie des Zn 2p_{3/2}-Niveaus von Beginn an kontinuierlich während des Temperns ab, deutlich stärker dann oberhalb 400 K. Diese deutlichen Änderungen der Bindungsenergien im Bereich von 500-600 K belegen ebenfalls eine Änderung der Zusammensetzung bzw. Struktur der beiden Systeme I und II, vermutlich in Richtung einer Legierungsbildung von Ni mit Cu und evtl. Zn.

Im Bereich der Valenzbänder zeigen sich im Falle des Systems II während des Temperns bei erhöhten Temperaturen analoge Entwicklungen. Die entsprechenden UP-Spektren sind in *Abbildung 10.14* gezeigt. Bis 400 K ändern sich die Spektren wenig, lediglich zwischen dem Zn 3d_{5/2}- und 3d_{3/2}-Band ist erstmals nach Tempern bei 400 K ein ausgeprägteres Minimum zwischen den beiden Maxima bei 9.39 eV (Zn 3d_{5/2}) und 9.94 eV (Zn 3d_{3/2}) zu sehen. Das Ni 3d-Band reicht von ca. 0-2.0 eV, während das Cu 3d-Band aufgrund der Dämpfung der darüber liegenden Zn-Ni-Schicht (insgesamt etwa 6 ML) kaum sichtbar in Erscheinung tritt. Oberhalb 400 K gewinnt das Cu 3d-Band dann langsam mehr Intensität, deutlich vor allem nach Tempern bei 600 K. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Zn 3d-Bandes dabei ab, da Zn von der Oberfläche desorbiert. Die Zn 3d_{5/2}- bzw. 3d_{3/2}-Niveaus schieben dabei um 0.37 bzw. 0.19 eV zu niedrigeren Bindungsenergien, so dass der Abstand der beiden Zn 3d-Bänder von ursprünglich 0.55 auf 0.37 eV abnimmt. Eine mögliche Ursache dürften Strukturänderungen im System II während des Temperns und der damit verbundenen Legierungsbildung sein. Als Folge sollten sich einerseits die Bandstrukturen der Zn 3d-Bänder und damit ihre energetische Lage unterschiedlich ändern [187]. Andererseits müsste bei der Legierungsbildung (sowie aufgrund zunehmender Desorption des Zn, s. oben) auch der mittlere Zn-Zn-Abstand zunehmen, woraus sich kleinere Zn 3d-Bandbreiten ergeben sollten. Das Ni 3d-Band hingegen ändert sich während des Temperns bis 600 K kaum.

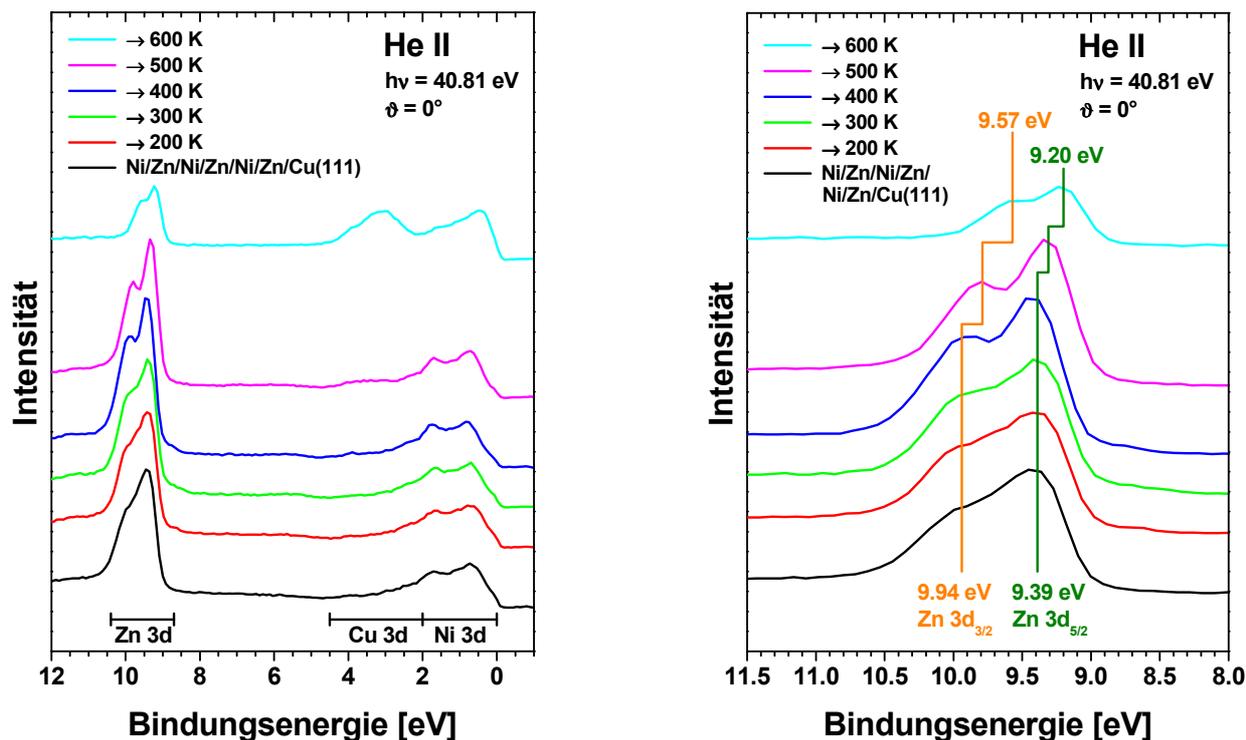


Abbildung 10.14: He II-UP-Spektren von Zn-Ni (System II) auf Cu(111) (links: Übersichtsspektren, rechts: Ausschnitt im Bereich des Zn 3d-Bandes) während des Temperns bis 600 K. Die erste Lage Zn wurde bei 200 K aufgedampft und anschließend bei 400 K für ca. 10 s getempert. Alle weiteren Schichten wurden bei etwa 105 K aufgebracht. Die angegebenen Temperaturen wurden ca. 10 s gehalten. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Im inversen System I erfolgen ähnliche Entwicklungen (auf eine explizite Darstellung dieser UP-Spektren wird daher verzichtet), wobei die relative Abnahme der Zn-Intensität stärker schon bei 500 K zu beobachten ist, da keine Ni-Deckschicht die Zn-Desorption bei 500 K behindert.

10.4. Zusammenfassung

Untersuchungen mittels XPS zeigen, dass sich beim abwechselnden Aufdampfen von Monolagen Zn und Ni auf Cu(111) die Bindungsenergien der Me 2p_{3/2}-Niveaus von Zn, Ni und Cu in charakteristischer Weise ändern: Zn als oberste Schicht führt zu einer Erhöhung, Ni als Deckschicht (auf Zn) zu einer Erniedrigung der Energien. Am größten ist der Einfluss im Falle des Zn mit Verschiebungen bis zu 0.25 eV. Bei Ni (Ausnahme: Änderung durch Adsorption von 1 ML Zn auf 1 ML Ni/Cu(111)) und Cu sind die Variationen der Bindungsenergien mit maximal

0.12 eV deutlich geringer, wobei für das Substratsignal nur die beiden ersten Adsorbatlagen einen merklichen Einfluss auf die energetische Position des Peaks zeigen.

Beim Tempern der Zn-Ni-Schichten bei erhöhten Temperaturen erfolgt eine Verschiebung der Me $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien zu niedrigeren Werten. Im Falle des Zn ist dieser Effekt im Wesentlichen schon oberhalb 300 K, bei Ni oberhalb 400 K und bei Cu schließlich erst oberhalb 500 K zu beobachten. Geschlossene Adsorbatmonolagen bilden sich beim Aufdampfen bei etwa 100 K nicht, erst Tempern bei 400 K (Zn als oberste Lage) bzw. 500 K (Ni als oberste Lage) führt zum Schließen der Schichten. In diesem Temperaturbereich beginnt Zn von der Cu(111)-Oberfläche zu desorbieren, wobei Ni als Deckschicht die Desorption zu höherer Temperatur (oberhalb 500 K) verschiebt. Gleichzeitig bildet sich aber auch eine Legierung aus Ni und Cu (evtl. auch mit Zn), die nach Tempern auf 600 K unabhängig von der Präparation (Zn oder Ni als Startschicht) und der Schichtdicke (Ausnahme: je 1 ML Zn und Ni) nahezu identische Eigenschaften sowie einen hohen Cu-Anteil (CO-Desorption ähnlich der von reinem Cu(111)) aufweist. So stimmen die Intensitäten und Bindungsenergien der Me $2p_{3/2}$ -Peaks (Me = Zn, Cu, Ni), letztere sind in *Tabelle 10.1* sowohl nach den Präparationen der Zn-Ni-Schichten bei etwa 100 K als auch nach Tempern dieser Schichten bei 600 K einander gegenüber gestellt, nach Tempern bei 600 K weitgehend überein.

Tabelle 10.1: Übersicht über die Bindungsenergien der Me $2p_{3/2}$ -Peaks von Zn, Cu und Ni unterschiedlich dicker Zn-Ni-Schichten auf Cu(111) vor und nach Tempern für 10 s bei 600 K. * Spektren dieser Schichten wurden nicht gezeigt und nicht diskutiert.

System	Bindungsenergie [eV]		
	Zn $2p_{3/2}$	Cu $2p_{3/2}$	Ni $2p_{3/2}$
Zn/Ni/Cu(111)	1021.58	932.81	852.55
→ 600 K	1021.20	932.71	852.40
Ni/Zn/Cu(111)	1021.38	932.86	852.48
→ 600 K	1021.21	932.70	852.39
Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111)*	1021.55	932.80	852.61
→ 600 K*	1021.14	932.75	852.45
Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111)*	1021.37	932.87	852.53
→ 600 K*	1021.16	932.76	852.43
Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111)	1021.55	932.82	852.61
→ 600 K	1021.15	932.77	852.46
Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111)	1021.42	932.87	852.57
→ 600 K	1021.17	932.76	852.45

Im Bereich der Valenzniveaus ist das Zn 3d-Band energetisch deutlich vom Cu- und Ni 3d-Band getrennt, während letztere gerade bei dickeren Ni-Schichten geringfügig überlappen und ohne theoretische Rechnungen schwierig zu interpretieren sind. Das Zn 3d-Band ähnelt in seinem Verhalten beim wechselseitigen Aufdampfen von Zn und Ni sowie dem Tempern bei erhöhten Temperaturen dem Zn $2p_{3/2}$ -Niveau. So findet ab der zweiten Monolage Zn eine regelmäßige Verschiebung der Zn $3d_{5/2}$ - und Zn $3d_{3/2}$ -Komponenten um etwa 0.03-0.15 eV zu höheren und niedrigeren Bindungsenergien statt, wobei die Bedeckung mit Ni als oberster Schicht zu niedrigen Bindungsenergien führt. Der Abstand zwischen dem Zn $3d_{5/2}$ - und Zn $3d_{3/2}$ -Band nimmt dabei mit zunehmender Schichtdicke wie auch beim Tempern der Schichten ab ca. 400 K ab, was durch eine Änderung der Bandstruktur infolge von Strukturänderungen (und im Falle des Temperns aufgrund zunehmender mittlerer Zn-Zn-Abstände) hervorgerufen werden könnte [187].

11. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften ultradünner Zn-Schichten auf Pd(111)- bzw. Cu(111)-Einkristallen hinsichtlich der Adsorption verschiedener kleiner Moleküle oder Atome mittels Photoelektronenspektroskopie (PES), temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht. Zn/Cu(111) dient dabei als Modellsystem [5] für die bei der industriellen Synthese von Methanol genutzten Trägerkatalysatoren auf Basis von Cu/ZnO [1-3]. Auch Pd/ZnO-Katalysatoren vermögen Methanol zu synthetisieren [17, 19-22], verlieren diese Fähigkeit allerdings bei hohen Temperaturen aufgrund der Bildung einer Pd-Zn-Legierung [23], die vielmehr die Methanol-Dampfreformierung, d.h. die Umkehrung der Methanolsynthese, katalysiert [33-41]. Als Modell für diesen Katalysatortyp wurde die Legierungsbildung im System Zn/Pd(111) untersucht. Bei den adsorbierten Substanzen Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Wasser, Trioxan, Ameisensäure und Methanol handelt es sich im Allgemeinen um wichtige Spezies bei der Synthese bzw. Dampfreformierung von Methanol oder um deren stabile Pendanten. Im letzten Teil der Arbeit wurde die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche durch Koadsorption dünner Schichten von Zn und Ni, deren gemittelte Valenzelektronenzahl der von Cu entspricht, untersucht. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse auf den einzelnen Oberflächen wiedergegeben.

Pd(111):

Methanol adsorbiert bei 100 K molekular auf Pd(111) und vermutlich zum großen Teil auch auf O/Pd(111). Beim Tempern bis 200 K desorbiert Methanol überwiegend wieder molekular, während knapp 8 % der Monolage zu Methoxy (CD_3O) und Wasserstoff (D) bzw. in Anwesenheit von Sauerstoff 20 % zu CD_3O und Wasser (D_2O) reagieren. Größere Mengen Methoxy können durch Adsorption von Methanol bei 200 K auf der mit Sauerstoff bedeckten Pd(111)-Oberfläche erzeugt werden, wobei hier auch Formaldehyd als weiteres Zwischenprodukt beim Zerfall des Methanols zu detektieren ist. Nach Tempern auf 300 K sind schließlich nur noch CO und Wasserstoff auf der Oberfläche vorhanden. CH_x ($x = 1-3$) als Folge des Bruchs der CO-Bindung im CD_3OD ist hingegen in keinem Fall zu finden.

CO selbst adsorbiert bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K), wie schon bekannt, bis zu einer Bedeckung von 0.75 ML auf Pd(111), während die Sättigungsbedeckung bei 300 K 0.50 ML beträgt. Die Desorption erfolgt bedeckungsabhängig im Bereich von 250 bis 500 K mit dem Maximum bei 455-465 K. Sauerstoff (O_2) hingegen adsorbiert nur bei tiefen Temperaturen molekular, oberhalb 200 K jedoch dissoziativ. Sowohl die Adsorption von CO als auch die von Sauerstoff sind bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) durch deutliche Verschie-

bungen der Oberflächenkomponente des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus um 0.5-1.1 eV zu höheren Bindungsenergien gekennzeichnet.

Wasser (D_2O) wird bei 100 K molekular auf Pd(111) adsorbiert und desorbiert bei 162 bzw. 172 K (Multi- bzw. Monolage) wiederum intakt. Mit Sauerstoff bildet sich beim Heizen vermutlich intermediär OD, das bei 180 K rekombinativ desorbiert. Nicht auszuschließen ist allerdings, dass es statt zum vollständigen Bruch der OD-Bindung nur zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Sauerstoff kommt. Trioxan (zyklisches Trimer des Formaldehyds) adsorbiert bei etwa 100 K ebenfalls molekular auf der Pd(111)-Oberfläche. Die Multilagen desorbieren bei 173 K in molekularer Form, während sich die verbliebenen Moleküle der Monolage bei Temperaturen oberhalb 185 K zum Teil zu Formaldehyd, CO und Wasserstoff umsetzen. Auch Ameisensäure wird bei ca. 100 K molekular auf Pd(111) adsorbiert. Die höheren Multilagen desorbieren ab etwa 170 K (Maximum bei 191 K), die Monolage und die erste physisorbierte Lage bei 193 K. Ein geringer Teil der Monolage setzt sich währenddessen zu Formiat um, das schließlich dissoziativ als CO_2 (zwischen 200 und 225 K) und H_2 (zwischen 230 und 400 K) desorbiert.

Die Unterscheidung der einzelnen Spezies bei der Dissoziation des Methanols ist relativ schwierig, da die C 1s- und O 1s-XPS-Bindungsenergien zum Beispiel von CD_3OD , CD_3O und CO auf Pd(111) oft nahezu identisch sind (vgl. *Tabelle 5.3*, Seite 78). Kombinierte Untersuchungen der Valenz- und Rumpfniveaus ermöglichen aber ihre Identifizierung. Dabei erhält man die O 1s-Niveaus nur anhand von Differenzspektren mit der sauberen Pd(111)-Oberfläche, um den dominierenden Einfluss des Pd $3p_{3/2}$ -Niveaus zu eliminieren. Korrekturterme für die Intensitäten und Bindungsenergien der Pd $3p_{3/2}$ -Peaks nach erfolgter Adsorption der zu untersuchenden Spezies liefert das Pd $3p_{1/2}$ -Niveau, das nicht mit den O 1s-Niveaus überlappt.

Zn/Pd(111):

Dünne Zn-Schichten wachsen auf Pd(111) bei etwa 100 K weitgehend pseudomorph und lagenweise zweidimensional auf. Das Tempern dieser Schichten oberhalb 300-400 K, aber auch das Aufdampfen von Zn bei 550 K führt zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen mit teilweise unterschiedlichen Stöchiometrien. Die Bindungsenergie des Pd $3d_{5/2}$ -Niveaus nimmt dabei aufgrund der Legierungsbildung zu, gleichzeitig sinkt die Bindungsenergie des Zn $2p_{3/2}$ -Niveaus, wobei die Unterschiede für verschiedene Legierungen im Pd $3d_{5/2}$ -Niveau deutlich ausgeprägter sind (vgl. *Tabelle 6.1*, Seite 109). Beim Tempern dünner Zn-Filme (1 ML Zn) bei 550 K oder beim Aufdampfen von 1 ML Zn auf Pd(111) bei dieser Temperatur bildet sich eine geordnete zweidimensionale Pd-Zn-Oberflächenlegierung mit einer 1:1-Stöchiometrie aus, während das Tempern dickerer Zn-Schichten bei 600 K zu ungeordneten und inhomogenen Legierungen führt. Homogenere dicke Pd-Zn-Legierungen lassen sich besser durch Aufdampfen entsprechender Mengen Zn (3-5 ML) bei 550 K herstellen.

Die elektronische Struktur des Valenzbandes gleicht im Fall der Pd-Zn-Legierung der von Cu(111) schon ab einer nominellen Zn-Bedeckung von 2 ML weitgehend. Dies zeigt sich in einer deutlich reduzierten lokalen Zustandsdichte an der Fermikante, einer wesentlich kleineren Breite des „Pd 4d“-Bandes sowie der energetischen Lage der beiden Maxima dieses Bandes bei etwa 2.4 und 3.9 eV (bei dicken Pd-Zn-Legierungen). Dünnere Pd-Zn-Legierungen zeigen ähnliche Trends, weisen aber noch eine deutlich größere Ähnlichkeit mit reinem Pd(111) auf. Die häufig beobachteten ähnlichen chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten von Pd-Zn-Legierungen und Cu - beide Materialien eignen sich z.B. als Katalysator für die Methanol-Dampfreformierung [28-41, 188] - lassen sich somit anhand der sehr ähnlichen Valenzbandstruktur (entscheidend für das chemische Verhalten) gut verstehen.

Cu(111):

Methanol adsorbiert bei Temperaturen um 100 K molekular auf Cu(111), beim Heizen bildet sich Methoxy nur in sehr geringer Menge. Auf O/Cu(111) hingegen dissoziiert Methanol schon bei 100 K teilweise in Methoxy und Wasserstoff. Beim Heizen auf 160-180 K bilden sich bei einer Sauerstoffvorbedeckung von 0.20 ML bis zu 0.35 ML CD_3O , während die Effektivität der Methanoldissoziation bei deutlich größerer Sauerstoffmenge erheblich reduziert ist. Wasser und OD als Reaktionsend- und -zwischenprodukt waren spektroskopisch nicht eindeutig zu unterscheiden, wobei beide bis 180 K vollständig von der Oberfläche desorbieren. Die gebildete Menge an Methoxy war stets signifikant höher als es die verbrauchte Sauerstoffmenge erwarten ließ (stöchiometrisch erwartetes Verhältnis: 2:1), wofür wahrscheinlich der teilweise Zerfall von OD in D und O verantwortlich ist. Beim weiteren Heizen zersetzt sich Methoxy schließlich zwischen 370 und 460 K zu Formaldehyd und Wasserstoff, die beide sofort von der Oberfläche desorbieren. Auf Pd(111) ist hingegen CO das Endprodukt der Methanoxidation.

Sauerstoff adsorbiert in atomarer Form oberhalb und unterhalb 150 K vermutlich auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen auf Cu(111). Im Bereich bis 150 K tritt zusätzlich molekular adsorbierter Sauerstoff in Erscheinung, der beim Tempern zumindest in Anwesenheit größerer Mengen atomaren Sauerstoffs bzw. OH's nicht dissoziiert (evtl. als Folge der Blockierung für die Dissoziation notwendiger Adsorptionsplätze), sondern als intaktes Molekül desorbiert. Wasser (D_2O) wird bei 100 K molekular auf Cu(111) adsorbiert und desorbiert vollständig bis etwa 160 K. Die Koadsorption mit atomarem Sauerstoff führt intermediär zur Bildung von OD, wobei der atomare Sauerstoff teilweise katalytische Wirkung entfaltet. Oberhalb 160-180 K desorbieren OD und D rekombinativ von der Oberfläche. Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche dissoziiert D_2O hingegen nur in marginaler Menge (0.03 ML), vermutlich an Defektstellen.

Trioxan adsorbiert bei 110 K molekular auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Desorption der Multilagen erfolgt zwischen 175 K (geringe Trioxanbedeckung) und 180 K (hohe Trioxanbedeckung). Die Monolage desorbiert ebenfalls wieder als intaktes Molekül bei 179-184 K. Auch

Ameisensäure adsorbiert bei 100 K molekular auf reinem Cu(111). Beim Heizen desorbiert der Großteil bis 180 K unzersetzt, es bilden sich lediglich 0.05 ML Formiat (HCOO), das bei etwa 417 und 462 K dissoziativ als CO₂ und H₂ desorbiert. Die Vorbedeckung mit atomarem Sauerstoff führt schon bei der Adsorption der Ameisensäure bei ca. 100 K zur teilweisen Dissoziation in HCOO und H. Tempern bei 250-350 K führt schließlich zur Bildung von 0.34 ML Formiat.

Die Unterscheidung der möglichen Zwischenprodukte bei der Dissoziation des Methanols anhand der C 1s- und O 1s-XP-Spektren ist auf Cu(111) im Gegensatz zum Fall des Pd(111) relativ leicht möglich, da sich die Bindungsenergien der C 1s- und O 1s-Niveaus von CD₃OD, CD₃O und HCOO deutlich unterscheiden (vgl. *Tabelle 7.5*, Seite 154).

Zn/Cu(111):

Bei der Adsorption von Trioxan, Ameisensäure und Methanol auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche nimmt bei allen drei Adsorbaten die Wechselwirkung mit dem Substrat und somit die Bindungsstärke mit steigender Zn-Menge ab. Ausdruck dessen sind die abnehmenden Desorptionstemperaturen in den TPD-Spektren. So verschiebt sich das Desorptionsmaximum von Trioxan oberhalb 0.4 ML Zn ausgehend von 179 K um 6 K zu niedrigerer Temperatur. Ameisensäure desorbiert molekular zwischen 160 K (auf reinem Cu(111)) und 145-150 K (in Anwesenheit von Zn). Beim Heizen gebildetes Formiat wird durch Zn stabilisiert, so dass sich die Desorptionstemperaturen der Dissoziationsprodukte CO₂ und H₂ um etwa 60-70 K auf 525-530 K erhöhen. Im Falle des Methanols erniedrigt sich die Desorptionstemperatur von 164 K (Cu(111)) auf ca. 150 K.

Zn-Ni auf Cu(111):

Beim abwechselnden Aufdampfen von Monolagen Zn und Ni auf Cu(111) ändern sich die XPS-Bindungsenergien der Me 2p_{3/2}-Niveaus von Zn, Ni und Cu in charakteristischer Weise: Zn als oberste Schicht führt zu einer Erhöhung, Ni als Deckschicht (auf Zn) zu einer Erniedrigung der Energien. Am größten ist der Einfluss mit Verschiebungen bis zu 0.25 eV im Falle des Zn. Bei Ni und Cu sind die Variationen der Bindungsenergien deutlich geringer, wobei für das Substratsignal nur die beiden ersten Adsorbatlagen einen merklichen Einfluss auf die energetische Position des Peaks zeigen.

Beim Tempern der Zn-Ni-Schichten bei erhöhten Temperaturen (300-600 K) erfolgt eine Verschiebung der Me 2p_{3/2}-Bindungsenergien zu niedrigeren Werten. Geschlossene Adsorbatmonolagen bilden sich beim Aufdampfen bei etwa 100 K nicht, erst Tempern bei 400 K (Zn als oberste Lage) bzw. 500 K (Ni als oberste Lage) führt zum Schließen der Schichten. In diesem Temperaturbereich beginnt Zn von der Cu(111)-Oberfläche zu desorbieren, wobei Ni als Deckschicht die Desorption zu höherer Temperatur (oberhalb 500 K) verschiebt. Gleichzeitig bildet sich eine Legierung aus Ni und Cu (evtl. auch mit Zn), die nach Tempern auf 600 K unabhängig von der Präparation (Zn oder Ni als Startschicht) und der Schichtdicke (Ausnahme: je 1 ML Zn

und Ni) nahezu identische Eigenschaften sowie einen hohen Cu-Anteil (CO-Desorption ähnlich der von reinem Cu(111)) aufweist (vgl. auch Bindungsenergien der Me $2p_{3/2}$ -Peaks (Me = Zn, Cu, Ni) in *Tabelle 10.1*, Seite 195).

Ausblick:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption und Oxidation von Methanol und weiterer Substanzen wie z.B. Ameisensäure und Wasser sowohl auf den reinen bzw. mit atomarem Sauerstoff vorbelegten Pd(111)- und Cu(111)-Oberflächen als auch im System Zn/Cu(111) untersucht. Interessant wäre in Zukunft einerseits die Durchführung ähnlicher Experimente auch mit Formaldehyd als weiterem wichtigen Zwischenprodukt der Synthese von Methanol. Andererseits sollten auch die katalytischen Eigenschaften des Systems Zn/Pd(111) unter dem Gesichtspunkt der Eignung als Katalysator für die Methanol-Dampfreformierung, die ja „nur“ die Umkehrung der Synthesereaktion darstellt, untersucht werden. Erste Messungen dazu wurden bereits von A. Reindl [51] durchgeführt, wenngleich an einer anderen Apparatur. Allerdings ist bereits jetzt abzusehen, dass einer der Hauptvorteile der Trägerkatalysatoren auf Basis von Pd/ZnO, ihre höhere thermische Stabilität im Vergleich zu Cu-Katalysatoren [26, 27], bei dem hier untersuchten Modellsystem Zn/Pd(111) nicht zur Geltung kommt. Auf Pd(111) zersetzen sich nämlich die Pd-Zn-Legierungen an der Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 600 K durch Diffusion von Zn ins Pd-Volumen wieder. Für Modelluntersuchungen zur Reaktivität der Pd-Zn-Legierungen bezüglich der Methanol-Dampfreformierung, die üblicherweise bei 423-623 K durchgeführt wird [37, 39], wären daher dünne Pd-Zn-Legierungen auf einem inerten Substrat wie etwa Ruthenium vermutlich besser geeignet.

Summary and Outlook

In this work, the properties of ultra thin Zn-layers on Pd(111) and Cu(111) single crystals were studied by means of photoelectron spectroscopy (PES), temperature programmed desorption (TPD), and low energy electron diffraction (LEED), particularly with regard to the adsorption of different small molecules and atoms. Thereby, Zn/Cu(111) serves as model system [5] for Cu catalysts based on ZnO [1-3], industrially used in the methanol synthesis process. Pd/ZnO catalysts are also capable of forming methanol at low temperatures [17, 19-22]. At high temperatures, however, steam reforming of methanol - reversal of methanol synthesis - is selectively catalysed by the latter system [33-41], due to the formation of a PdZn alloy [23]. Therefore, PdZn alloys on Pd(111) were studied as second model system. The investigated adsorbates like oxygen, carbon monoxide, water, trioxane, formic acid, and methanol are important educts, intermediates and products, involved in synthesis and steam reforming of methanol, respectively, or their stable equivalents. In addition, the influence of coadsorbed thin films of Zn and Ni on the electronic structure of the Cu(111) surface was studied, as the average number of valence electrons of Zn and Ni equals those of Cu. In the following, the most important results are presented.

Pd(111):

At 100 K, methanol is adsorbed molecularly both on Pd(111) and, presumably, predominantly on O/Pd(111). Upon heating the Pd(111) sample to 200 K, most of the methanol is desorbed molecularly. Only 8 % of the methanol molecules in the first layer dissociate, forming methoxy (CD₃O) and hydrogen (D). Preadsorbing the surface with oxygen, the portion of methanol dissociation rises to 20 %. A further increase in formation of methoxy is reached by dosing methanol on oxygen precovered Pd(111) surface at 200 K, with small amounts of formaldehyde as additional product of methanol decomposition detectable. After heating to 300 K, exclusively CO and hydrogen (besides oxygen from preadsorption) remain on the surface, formed by dissociation of methanol. CH_x (x = 1-3) species, as consequence of a C-O bond break, could not be detected in any case.

As already known, CO is adsorbed on Pd(111) up to a coverage of 0.75 ML at low temperature (100 K). The saturation coverage at 300 K is 0.50 ML. Desorption occurs between 250 and 500 K, depending on the CO coverage, with the maximum at 455-465 K. Oxygen (O₂) is adsorbed molecularly only at low temperatures, but dissociatively (i.e. atomically) above 200 K. The adsorption of CO as well as oxygen is characterised by pronounced shifts of the Pd 3d_{5/2} level to higher binding energies in X-ray photoelectron spectra, ranging from 0.5 up to 1.1 eV.

Water (D₂O) is adsorbed molecularly on Pd(111) at 100 K. Both multi- and monolayer desorb without dissociation at 162 and 172 K respectively. In case of coadsorption with (atomic)

oxygen, OD is presumably formed upon heating before recombinative desorption as water occurs at 180 K. Nevertheless, the formation of strong hydrogen bonds between water molecules and atomic oxygen without complete O-D bond break cannot be ruled out. Trioxane (cyclic trimere of formaldehyde) is also adsorbed molecularly on Pd(111) at 100 K. Multilayers of Trioxane desorb intact at 173 K, whereas part of the monolayer is decomposed at temperatures beyond 185 K, forming formaldehyde, CO, and hydrogen. At 100 K, formic acid adsorbs molecularly on Pd(111), too. Desorption of third and higher layers starts at 170 K, with maximum at 191 K. The second (first physisorbed one) and first (chemisorbed one) layer are desorbed at 193 K. Thereby, only small amounts of formate are formed, which desorb dissociatively as CO₂ (between 200 and 225 K) and H₂ (between 230 and 400 K).

It is difficult to differentiate between the species involved in methanol dissociation, as CD₃OD, CD₃O, and CO exhibit very similar C 1s and O 1s binding energies in XPS on Pd(111). However, combined studies of valence and core levels enable the identification of the different adsorbates. To obtain the O 1s adsorbate levels, the overlapping dominating Pd 3p_{3/2} signal of the substrate has to be eliminated by subtracting the corresponding XP spectrum of clean Pd(111). Scaling factors, dealing with changes in intensity and binding energy due to adsorption, are gained from the Pd 3p_{1/2} level, which is clearly separated from the O 1s level.

Zn/Pd(111):

At 100 K, thin Zn layers grow pseudomorphic in a two-dimensional manner (i.e. layer-by-layer) on Pd(111). Annealing these layers beyond 300-400 K as well as depositing Zn onto the surface at 550 K leads to the formation of PdZn alloys with partly varying stoichiometries. Due to alloying, the Pd 3d_{5/2} binding energy increases, whereas the Zn 2p_{3/2} binding energy simultaneously decreases, with stronger differences for varying alloys in the Pd 3d_{5/2} level. Ordered two-dimensional PdZn surface alloys with 1:1 stoichiometry are formed by annealing or depositing thin Zn films (1 ML) at 550 K on Pd(111). By annealing thicker Zn films at 600 K, less ordered, inhomogeneous PdZn alloys evolve. More homogeneous, thick alloys are produced by depositing the appropriate amount of Zn (3-5 ML) at 550 K.

For nominal Zn coverage of 2 ML and above, the electronic structure of the valence band of the PdZn alloys closely resembles that of Cu(111). This means a reduced density of states at the Fermi level, an essential decrease in width of 'Pd 4d' band, and a shift of the 'Pd 4d' band maxima to higher binding energies (to 2.4 and 3.9 eV for thick PdZn alloys), compared to clean Pd(111). Thin alloys (nominal Zn coverage below 2 ML) display similar trends, but bear larger resemblance to Pd(111). Considering the similar valence band structure (determining the chemical behaviour), the observed similar chemical properties and reactivities of PdZn alloys and Cu - both are capable of catalysing steam reforming of methanol [28-41, 188] - are plausible.

Cu(111):

At 100 K, methanol is adsorbed molecularly on Cu(111). Upon annealing to higher temperatures, only small amounts of methoxy are formed. Contrary to clean Cu(111) surface, dissociation of methanol to methoxy and hydrogen already occurs at 100 K in presence of preadsorbed oxygen. 0.35 ML CD_3O are formed on Cu(111) covered with 0.20 ML oxygen, while heating the sample to 160-180 K, whereas the efficiency for methanol dissociation is substantially reduced for higher oxygen precoverage. By spectroscopy, it was not possible to distinguish water (reaction product) unambiguously from OD (reaction intermediate), both completely desorbing from the surface up to 180 K. In all cases, the amount of methoxy, formed by oxidation of methanol, exceeded significantly the expected value of twice the amount of consumed oxygen (from reaction stoichiometry). Probably, partial dissociation of OD in oxygen and hydrogen causes this phenomenon. Upon further heating, methoxy finally decomposes to formaldehyde and hydrogen between 370 and 460 K, with both species immediately desorbing. However, on Pd(111) CO is the final product of methanol oxidation.

Oxygen is adsorbed atomically on Cu(111) above and below 150 K, presumably on different adsorption sites. Beneath 150 K, additional adsorption of molecular oxygen is observed. This molecular oxygen does not dissociate upon heating, at least in presence of larger amounts of atomic oxygen or OH groups (maybe due to site blocking effects), but desorbs molecularly. Water (D_2O) adsorbs molecularly on Cu(111) at 100 K and desorbs completely upon heating to 160 K. OD as an intermediate product is formed in presence of oxygen, whereas oxygen shows in part catalytic activity. Beyond 160-180 K, OD and D desorb recombinatively forming water. On clean Cu(111) surface, only small amounts of D_2O (0.03 ML) dissociate, probably at defect sites.

Trioxane is adsorbed molecularly on Cu(111) at 110 K, too. Desorption of multilayers of trioxane occur between 175 and 180 K (for low and high coverage of trioxane, respectively). Molecules of the monolayer desorb at 179-184 K, without dissociation. At 100 K, formic acid is also adsorbed molecularly on Cu(111). Upon heating, large part of formic acid desorbs again molecularly, only 0.05 ML formate (HCOO) are formed, with the latter desorbing at 417 and 462 K dissociatively as CO_2 and H_2 . On oxygen precovered Cu(111), part of formic acid dissociates to HCOO and H during adsorption at 100 K. 0.34 ML formate are finally produced by heating to 250-350 K.

Contrary to Pd(111), it is comparatively easy to differentiate possible reaction intermediates on Cu(111), formed during methanol dissociation, by means of C 1s and O 1s XP spectra, as the C 1s and O 1s peaks of CD_3OD , CD_3O , and HCOO are strongly separated.

Zn/Cu(111):

Considering the adsorption of trioxane, formic acid, and methanol on Zn layers with varying thicknesses on Cu(111), one finds that the interaction with substrate decreases with increasing Zn coverage for all three adsorbates, resulting in reduced strength of binding. This is clearly indicated by decreasing desorption temperatures in TPD spectra for thicker and thicker Zn layers. In case of trioxane, the desorption maximum is shifted by 6 K to lower temperature (starting from 179 K on clean Cu(111)) for Zn coverage beyond 0.4 ML. Formic acid is desorbed molecularly between 160 K (Cu(111)) and 145-150 K (on Zn/Cu(111)). However, formate produced upon heating is stabilised by Zn, leading to 60-70 K higher desorption temperatures of the dissociation products CO₂ and H₂, namely 525-530 K. For methanol, maximum desorption occurs at 150 K instead of the observed 164 K on Cu(111).

Zn-Ni on Cu(111):

XP spectra of Me 2p_{3/2} levels (Me = Zn, Ni, Cu) exhibit characteristic changes in binding energies upon alternating deposition of Zn and Ni monolayers onto Cu(111): with Zn layer on top, binding energies increase, whereas Ni as topmost layer causes a decrease in energies. The largest shifts up to 0.25 eV are observed for the Zn 2p_{3/2} level. For Ni and Cu, changes in binding energies are notably smaller. In case of substrate signal, only the first two adlayers clearly influence the energetic position of the Cu peak.

Annealing of the Zn-Ni layers to 300-600 K, the Me 2p_{3/2} binding energies are shifted to lower values. Closed monolayers (of Zn or Ni) are not formed upon adsorption at 100 K, but during annealing at 400 K (Zn on top) and 500 K (Ni on top) respectively. Within this temperature range, Zn starts to desorb from the Cu(111) surface, whereas Ni as topmost layer shifts the onset of desorption to higher temperatures. At the same time, alloys are formed, consisting of Ni and Cu (maybe with Zn as third component, too). These alloys exhibit nearly identical properties like a high Cu proportion (CO desorption similar to those from clean Cu(111)), irrespective of sample preparation (Zn or Ni in first layer) and layer thickness (exception: 1 ML Zn and 1 ML Ni respectively).

Outlook:

Within this work, adsorption and oxidation of methanol and further species like formic acid and water were studied on both clean and (atomic) oxygen precovered Pd(111) and Cu(111) surfaces as well as on Zn/Cu(111). In future, similar experiments with formaldehyde, another important intermediate in methanol synthesis, would be interesting. Furthermore, the properties of Zn/Pd(111) should be studied, with respect to its capability for catalysing the steam reforming of methanol - just the reversal of methanol synthesis. In this context, first measurements were performed by A. Reindl [51], albeit in a different UHV system. But even now, it is foreseeable that the better thermal stability of Pd/ZnO based catalysts compared to Cu catalysts

[26, 27], one of the main merits of the former ones, does not show to advantage at the model system Zn/Pd(111). On Pd(111), PdZn surface alloys decompose at temperatures beyond 600 K due to diffusion of Zn atoms into the Pd bulk. Therefore, for model studies of PdZn alloys concerning their reactivity in steam reforming of methanol - typically performed at 423-623 K [37, 39] - thin PdZn alloys on an inert substrate like Ruthenium should be more adequate.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Reaktionsschema der Methanolsynthese auf Cu	2
Abbildung 1.2:	Reaktionsschema der Methanolsynthese auf Pd	2
Abbildung 2.1:	Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie	5
Abbildung 2.2:	Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit vom Ausfallswinkel	6
Abbildung 2.3:	Energieschema der Photoelektronenspektroskopie	7
Abbildung 2.4:	C 1s-PE-Spektrum von Ethyltrifluoracetat mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffatome	8
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung der Zustandsdichte von Ni zur Erklärung des 6-eV-Satelliten anhand des Kotani-Toyozawa-Modell [55]	9
Abbildung 2.6:	XP-Spektrum einer Schicht Nickel auf einem Cu(111)-Kristall	11
Abbildung 2.7:	Photoemissionsdifferenz- bzw. -gasphasenspektren von Oxiran und Methanol auf ZnO($10\bar{1}0$) [74]	14
Abbildung 2.8:	TPD-Spektren unterschiedlicher Mengen Cyclopenten auf Ag(221) [78]	17
Abbildung 2.9:	Schematische Darstellung der (2x2)-Überstruktur von Sauerstoff auf Ni(111)	19
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi metallischer Schichten	22
Abbildung 3.2:	XPS-Intensität-Zeit-Kurven für verschiedene Wachstumsmodi	23
Abbildung 5.1:	Strukturformeln von Wasser, Trioxan, Formaldehyd, Ameisensäure und Methanol	32
Abbildung 5.2:	Pd 3d-XP-Spektren von Pd(111)	34
Abbildung 5.3:	C 1s-XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111)	36
Abbildung 5.4:	Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111)	37
Abbildung 5.5:	Pd 3p _{3/2} /O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111)	39
Abbildung 5.6:	Pd 3p _{3/2} /O 1s- und Pd 3p _{1/2} -XP-Spektren vor und nach der Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K	40
Abbildung 5.7:	O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher CO-Schichten auf Pd(111)	41

Abbildung 5.8: He II-UP-Spektren von Pd(111) vor und nach der Adsorption von 0.5 ML CO bei 300 K	42
Abbildung 5.9: TPD-Spektren der Masse 28 (CO) von unterschiedlichen CO-Schichten auf Pd(111)	43
Abbildung 5.10: Pd 3p _{3/2} /O 1s-XP-Spektren nach dem Dosieren von ca. 130-160 L O ₂ bei 105, 200 und 300 K	45
Abbildung 5.11: Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren nach dem Dosieren von ca. 130-160 L O ₂ bei 105, 200 und 300 K	46
Abbildung 5.12: O 1s- und Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren unterschiedlicher Mengen D ₂ O auf der sauberen bzw. mit 0.23 ML O vorbelegten Pd(111)-Oberfläche	47
Abbildung 5.13: He II-UP- und TPD-Spektren der Masse 20 (D ₂ O) von unterschiedlichen D ₂ O-Schichten auf Pd(111) bzw. O/Pd(111)	49
Abbildung 5.14: He II-UP-Spektren von unterschiedlichen Trioxanschichten auf Pd(111) sowie He I-UP-Gasphasenspektren von Formaldehyd (aus [155]) und Trioxan (aus [156])	51
Abbildung 5.15: C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Trioxan auf Pd(111) bei ca. 103 K und nach dem Tempern bei 175 K	52
Abbildung 5.16: Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Trioxan auf Pd(111) bei ca. 103 K und nach dem Tempern bei 175 K	54
Abbildung 5.17: TPD-Spektren der Massen 30 (H ₂ CO), 28 (CO) und 2 (H ₂) von Multi-lagen Trioxan auf Pd(111)	54
Abbildung 5.18: C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Ameisensäure auf Pd(111) bei 104 K und nach dem Tempern bei 170 K	57
Abbildung 5.19: He II-UP-Spektren der HCOOH-Multi- und -Monolage auf Pd(111) bei 103 K und nach Tempern bei 170 K	58
Abbildung 5.20: TPD-Spektren der Massen 44 (CO ₂), 28 (CO) und 2 (H ₂) der Ameisensäure-Multi- und -Monolage auf Pd(111) bei 104 K und nach Tempern bei 170 K	59
Abbildung 5.21: C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Methanol auf Pd(111) bei ca. 105 K	61
Abbildung 5.22: Gefittete C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Methanol auf Pd(111) bei ca. 105 K	62
Abbildung 5.23: TPD-Spektren der Massen 36 (CD ₃ OD) und 28 (CO) nach Adsorption unterschiedlicher Mengen Methanol auf Pd(111) bei ca. 105 K	63
Abbildung 5.24: C 1s- und O 1s-XP-Spektren während des Temprens von einer Monolage CD ₃ OD auf Pd(111)	65

Abbildung 5.25: He II-UP-Spektren von sauberem Pd(111) sowie Multi- und Monolagen Methanol auf Pd(111)	67
Abbildung 5.26: C 1s- und O 1s-XP-Spektren während des Temperns von etwa einer Monolage CD ₃ OD auf O/Pd(111)	68
Abbildung 5.27: C 1s- und O 1s-XP-Spektren von CD ₃ OD auf O/Pd(111) bei 200 K sowie nach Tempern bei 300 K	71
Abbildung 5.28: He II-UP-Spektren während des Temperns von etwa einer Monolage CD ₃ OD auf O/Pd(111).....	72
Abbildung 5.29: Vergleich der C 1s- und O 1s-XP-Spektren von D ₂ O, CO, Methoxy, Methanol, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) bzw. O/Pd(111)	76
Abbildung 5.30: Vergleich der He II-UP-Spektren von D ₂ O, CO, Methoxy, Methanol, Trioxan und Ameisensäure auf Pd(111) bzw. O/Pd(111).....	77
Abbildung 6.1: Phasendiagramm des Systems Zn/Pd nach Hansen [176]	81
Abbildung 6.2: Zn 2p _{3/2} - und Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren während des sukzessiven Aufdampfens von Zn auf Pd(111) bei etwa 105 K	83
Abbildung 6.3: XPS-Intensitäten von Zn 2p _{3/2} und Pd 3d _{5/2} als Funktion der Zn-Aufdampfzeit bei ca. 105 K	84
Abbildung 6.4: Intensität des C 1s-Peaks von CO bei Sättigungsbedeckung als Funktion der Zn-Bedeckung auf Pd(111)	85
Abbildung 6.5: Gefittete Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren während des sukzessiven Aufdampfens von Zn auf Pd(111) bei etwa 105 K.....	86
Abbildung 6.6: Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren während des Temperns von 1 ML Zn auf Pd(111)	87
Abbildung 6.7: Gefittete Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren während des Temperns von 1 ML Zn auf Pd(111)	88
Abbildung 6.8: LEED-Bilder von Pd(111), von 1 ML Zn auf Pd(111) und von der Pd-Zn-Legierung auf Pd(111)	89
Abbildung 6.9: Intensitäten der verschiedenen Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -Komponenten in den XP-Spektren von 1 ML Zn auf Pd(111) während des Temperns	90
Abbildung 6.10: He II-UP-Spektren während des Temperns von 1 ML Zn auf Pd(111) sowie von Pd(111) und Cu(111)	92
Abbildung 6.11: Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren bei senkrechter Emission während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111)	94

Abbildung 6.12: Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren bei einem Emissionswinkel von 80° während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111)	95
Abbildung 6.13: Gefittete Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren, aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° / 80°, während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111)	96
Abbildung 6.14: Gefittete Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren von 3 ML Zn auf Pd(111), aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° / 80°, nach dem Tempern bei 500 bzw. 600 K	98
Abbildung 6.15: Gefittete Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111)	99
Abbildung 6.16: Einfaches Modell zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Tempern dicker Zn-Schichten (hier: 3 ML) auf Pd(111)	100
Abbildung 6.17: He II-UP-Spektren während des Temperns von 3 ML Zn auf Pd(111) sowie von Pd(111) und Cu(111)	101
Abbildung 6.18: Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren während des sukzessiven Aufdampfens von 0.5-5 ML Zn auf Pd(111) bei 550 K	103
Abbildung 6.19: Pd 3d _{5/2} -XP-Spektren von 3 und 5 ML Zn auf Pd(111) nach dem Aufdampfen bei 550 K, aufgenommen unter Emissionswinkeln von 0° / 80°	104
Abbildung 6.20: LEED-Bilder von Pd(111) sowie nach der Adsorption von 1 und 3 ML Zn bei 550 K	106
Abbildung 6.21: He II-UP-Spektren während des sukzessiven Aufdampfens von 0.5-5 ML Zn auf Pd(111) bei 550 K sowie von Pd(111) und Cu(111)	107
Abbildung 6.22: Einfaches Modell zur Bildung von Pd-Zn-Legierungen durch Aufdampfen von Zn auf Pd(111) bei 550 K	108
Abbildung 6.23: Übersicht über die Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -XP-Spektren verschiedener Pd-Zn-Legierungen	109
Abbildung 6.24: Übersicht über die UP-Spektren im Valenzbandbereich verschiedener Pd-Zn-Legierungen, von Pd(111) und Cu(111) sowie die nach [175] berechnete lokale Zustandsdichte einer Pd-Zn-Legierung und von Pd	111
Abbildung 7.1: Cu 2p _{3/2} -XP- und He II-UP-Spektren des sauberen Cu(111)-Kristalls	114
Abbildung 7.2: O 1s-XP-Spektren nach Dosieren von ca. 2.0 L D ₂ O auf Cu(111) bzw. 0.20 ML O/Cu(111) bei 105 K und nach anschließendem Tempern	116
Abbildung 7.3: Bedeckungen von D ₂ O, OD und atomarem Sauerstoff (O) auf Cu(111) bzw. 0.20 ML O/Cu(111) nach Adsorption von D ₂ O bei 105 K sowie nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen	117

- Abbildung 7.4:** O 1s-XP-Spektren nach der Adsorption von Sauerstoff auf Cu(111) bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. während des Temperns einer bei 106 K adsorbierten Sauerstoffschicht 119
- Abbildung 7.5:** Bedeckungen der verschiedenen Sauerstoffspezies auf Cu(111) nach Adsorption bzw. nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen 120
- Abbildung 7.6:** He II-UP-Spektren vor und nach der Adsorption von 0.23 ML Sauerstoff auf Cu(111) bei 105 K und anschließendem Tempern bis 300 K 121
- Abbildung 7.7:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Trioxan nach der Adsorption bei 110 K auf Cu(111) 123
- Abbildung 7.8:** Gefittete C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Trioxan auf Cu(111) vor und nach dem Tempern 124
- Abbildung 7.9:** He II-UP- und TPD-Spektren der Masse 30 (H_2CO , Fragment von Trioxan) von unterschiedlich dicken Trioxanschichten auf Cu(111) 126
- Abbildung 7.10:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Ameisensäure auf Cu(111) nach der Adsorption bei ca. 103 K 128
- Abbildung 7.11:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren von 0.39 ML Ameisensäure auf Cu(111) vor und nach dem Tempern 130
- Abbildung 7.12:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren vor und nach dem Tempern von 0.38 ML HCOO(H) auf 0.21 ML O/Cu(111) 131
- Abbildung 7.13:** He II-UP-Spektren verschiedener Schichten HCOOH auf Cu(111) bzw. O/Cu(111) nach Adsorption bei ≈ 104 K und Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen 133
- Abbildung 7.14:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Methanol nach der Adsorption bei ca. 100 K auf Cu(111) 136
- Abbildung 7.15:** Gefittete C 1s- und O 1s-XP-Spektren unterschiedlicher Mengen Methanol nach der Adsorption bei ca. 100 K auf Cu(111) 137
- Abbildung 7.16:** TPD-Spektren der Masse 36 (CD_3OD) nach Adsorption unterschiedlicher Mengen Methanol auf Cu(111) bei ca. 104 K 138
- Abbildung 7.17:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren während des Temperns etwa einer Monolage CD_3OD auf Cu(111) nach Adsorption bei 105 K 139
- Abbildung 7.18:** He II-UP-Spektren von CD_3OD -Multi- und -Monolage nach Adsorption bei ca. 104 K auf Cu(111) und nach Tempern bei 140 K bzw. 180 K 142
- Abbildung 7.19:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren während des Temperns von CD_3OD auf 0.18 ML O/Cu(111) nach der Adsorption bei 105 K 143

- Abbildung 7.20:** TPD-Spektren der Massen 4 (D_2), 32 (D_2CO) und 36 (CD_3OD) von nominell etwa einer Monolage Methanol auf Cu(111) bei unterschiedlichen Vorbelegungen mit Sauerstoff 149
- Abbildung 7.21:** He II-UP-Spektren von CD_3OD auf 0.20 ML O/Cu(111), adsorbiert bei ca. 104 K, vor und nach Tempern 151
- Abbildung 7.22:** Vergleich der C 1s- und O 1s-XP-Spektren von Wasser, Methoxy, Methanol, Trioxan, Formiat und Ameisensäure auf Cu(111) bzw. O/Cu(111) 155
- Abbildung 8.1:** Zn $2p_{3/2}$ - und Cu $2p_{3/2}$ -XP-Spektren unterschiedlicher Zn-Schichten auf Cu(111) nach Aufdampfen bei 200 K und Tempern bei 400 K 158
- Abbildung 8.2:** TPD-Spektren der Masse 30 (H_2CO , Fragment von Trioxan) von Trioxan auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 161
- Abbildung 8.3:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren von Trioxan auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 162
- Abbildung 8.4:** C 1s- und O 1s-Bindungsenergien sowie Bedeckungen von Trioxan in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111) 163
- Abbildung 8.5:** TPD-Spektren der Massen 2 (H_2) und 44 (CO_2) von Ameisensäure auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 164
- Abbildung 8.6:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren von Ameisensäure auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 166
- Abbildung 8.7:** C 1s- und O 1s-Bindungsenergien sowie Bedeckungen von Ameisensäure in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111) 167
- Abbildung 8.8:** TPD-Spektren der Masse 36 (CD_3OD) von Methanol auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 169
- Abbildung 8.9:** C 1s- und O 1s-XP-Spektren von Methanol auf unterschiedlich dicken Zn-Schichten auf Cu(111) 170
- Abbildung 8.10:** C 1s- und O 1s-Bindungsenergien sowie Bedeckungen von Methanol in Abhängigkeit der Dicke der Zn-Schicht auf Cu(111) 171
- Abbildung 10.1:** Zn $2p_{3/2}$ -XP-Spektren von Zn-Ni-Schichten während des sukzessiven Aufdampfens von jeweils einer Monolage Zn und Ni auf Cu(111) 177
- Abbildung 10.2:** Bindungsenergien der Metall $2p_{3/2}$ -Niveaus von Zn, Ni und Cu während des wechselnden Aufdampfens von Zn- und Ni-Monolagen auf Cu(111) 178
- Abbildung 10.3:** Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektrum von 11 ML Ni auf Cu(111) nach Aufdampfen bei 200 K und anschließendem Tempern bei 300 K 179

- Abbildung 10.4:** He II-UP-Spektren von Zn-Ni-Schichten während des sukzessiven Aufdampfens von jeweils einer Monolage Zn und Ni auf Cu(111) 180
- Abbildung 10.5:** Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) von Zn/Ni/Cu(111) während des Temperns bis 600 K 181
- Abbildung 10.6:** XPS-Intensitäten und -Bindungsenergien der Zn $2p_{3/2}$ -, Cu $2p_{3/2}$ - und Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus von 1 ML Zn/Ni/Cu(111) während des Temperns 182
- Abbildung 10.7:** XPS-Intensitäten und -Bindungsenergien der Zn $2p_{3/2}$ -, Cu $2p_{3/2}$ - und Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus von 1 ML Ni/Zn/Cu(111) während des Temperns 184
- Abbildung 10.8:** He II-UP-Spektren von 1 ML Zn/Ni/Cu(111) während des Temperns 185
- Abbildung 10.9:** O 1s-XP-Spektren nach der Adsorption von 20-30 L CO bei ca. 105 K auf Cu(111) sowie 1 ML Ni, 1 ML Zn/Ni bzw. 1 ML Ni/Zn auf Cu(111) 187
- Abbildung 10.10:** Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) nach Adsorption von CO bei ca. 105 K auf Cu(111) sowie 1 ML Ni/Zn und 1 ML Zn/Ni auf Cu(111) . 188
- Abbildung 10.11:** TPD-Spektren der Masse 28 (CO) nach Adsorption von 20-30 L CO bei ca. 105 K auf reinem Cu(111), auf 1 ML Ni/Cu(111) sowie auf unterschiedlich präparierten Zn-Ni-Schichten auf Cu(111) 190
- Abbildung 10.12:** Me $2p_{3/2}$ -XP-Spektren (Me = Zn, Cu, Ni) während des Temperns von Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111) 191
- Abbildung 10.13:** XPS-Intensitäten und -Bindungsenergien der Me $2p_{3/2}$ -Niveaus von Zn, Cu und Ni während des Temperns von Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Cu(111) bzw. Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111) 192
- Abbildung 10.14:** He II-UP-Spektren von Ni/Zn/Ni/Zn/Ni/Zn/Cu(111) während des Temperns bis 600 K 194

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Verwendete Messparameter der verschiedenen XPS- und UPS-Regionen	27
Tabelle 5.1:	XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD ₃ OD, CD ₃ O und CO beim Tempern einer Monolage von Methanol auf Pd(111)	66
Tabelle 5.2:	XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD ₃ OD, CD ₃ O, CO und O beim Tempern einer Monolage von Methanol auf O/Pd(111)	70
Tabelle 5.3:	XPS-Bindungsenergien von atomarem Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan, Formaldehyd, Ameisensäure und CO auf Pd(111) bzw. O/Pd(111)	78
Tabelle 5.4:	Übersicht über die im Kapitel 5 verwendeten Fitparameter der XP-Spektren	79
Tabelle 6.1:	Pd 3d _{5/2} - und Zn 2p _{3/2} -Bindungsenergien verschiedener Pd-Zn-Legierungen	109
Tabelle 6.2:	Übersicht über die im Kapitel 6 verwendeten Fitparameter der XP-Spektren	112
Tabelle 7.1:	XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD ₃ OD und CD ₃ O beim Tempern von Methanol auf Cu(111)	140
Tabelle 7.2:	XPS-Bindungsenergien und Bedeckungen von CD ₃ OD, CD ₃ O, D ₂ O/OD und O beim Tempern von CD ₃ OD auf 0.18 ML O/Cu(111)	145
Tabelle 7.3:	XPS-Bindungsenergien von CD ₃ OD, CD ₃ O, D ₂ O/OD und O beim Tempern von Methanol auf Cu(111) bei unterschiedlichen Sauerstoffvorbedeckungen	147
Tabelle 7.4:	Übersicht über die Bedeckung mit CD ₃ OD, CD ₃ O, D ₂ O/OD und O beim Tempern von Methanol auf Cu(111) bei unterschiedlichen Sauerstoffvorbedeckungen	147
Tabelle 7.5:	XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan und Ameisensäure auf Cu(111) bzw. O/Cu(111)	154
Tabelle 7.6:	Übersicht über die im Kapitel 7 verwendeten Fitparameter für die C 1s- und O 1s-XP-Spektren	156
Tabelle 8.1:	Übersicht über die im Kapitel 8 verwendeten Fitparameter für die Cu 2p _{3/2} -, Zn 2p _{3/2} -, C 1s- und O 1s-XP-Spektren	172
Tabelle 9.1:	Vergleich der O 1s- und C 1s-XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff, Wasser, OD, Methanol, Methoxy, Trioxan, Ameisensäure und CO auf Pd(111) und Cu(111)	174
Tabelle 10.1:	XPS-Bindungsenergien der Me 2p _{3/2} -Peaks von Zn, Cu und Ni unterschiedlich dicker Zn-Ni-Schichten auf Cu(111) vor und nach Tempern bei 600 K ..	195

Literaturverzeichnis

- [1] J. Onsgaard, J. A. Bjørn, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2179.
- [2] J.-J. Chen, Z.-C. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty, N. Winograd, *Surf. Sci.* 328 (1995) 248.
- [3] E. V. Thomsen, M. Christiansen, J. Onsgaard, *Appl. Surf. Sci.* 62 (1992) 189.
- [4] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* 30 (1987) 333.
- [5] I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 1464.
- [6] J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, *Catal. Today* 28 (1996) 223.
- [7] J. Nakamura, Y. Kushida, Y. Choi, T. Uchijima, T. Fujitani, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1568.
- [8] T. Fujitani, I. Nakamura, S. Ueno, T. Uchijima, J. Nakamura, *Appl. Surf. Sci.* 121-122 (1997) 583.
- [9] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 383 (1997) 285.
- [10] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 92.
- [11] I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 400 (1998) 387.
- [12] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1592.
- [13] H. Nishimura, T. Yatsu, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Mol. Catal. A* 155 (2000) 3.
- [14] Y. Morikawa, K. Iwata, K. Terakura, *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001) 11.
- [15] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7627.
- [16] H. Nakatsuji, Z.-M. Hu, *Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 341.
- [17] A. Gotti, R. Prins, *J. Catal.* 175 (1998) 302.
- [18] M. Neurock, *Top. Catal.* 9 (1999) 135.
- [19] Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell, Y. I. Yermakov, *J. Catal.* 70 (1981) 287.
- [20] F. Fajula, R. G. Anthony, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 73 (1982) 237.
- [21] J. M. Driessen, E. K. Poels, J. P. Hindermann, V. Ponec, *J. Catal.* 82 (1983) 26.
- [22] K. P. Kelly, T. Tatsumi, T. Uematsu, D. J. Driscoll, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 101 (1986) 396.
- [23] C.-H. Kim, J. S. Lee, D. L. Trimm, *Top. Catal.* 22 (2003) 319.
- [24] S. Ahmed, M. Krumpelt, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 291.

- [25] L. F. Brown, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 381.
- [26] S. Liu, K. Takahashi, M. Ayabe, *Catal. Today* 87 (2003) 247.
- [27] S. Liu, K. Takahashi, K. Uematsu, M. Ayabe, *Appl. Catal. A* 277 (2004) 265.
- [28] H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, *J. Catal.* 69 (1981) 487.
- [29] T.-J. Huang, S.-W. Wang, *Appl. Catal.* 24 (1986) 287.
- [30] T.-J. Huang, S.-L. Chren, *Appl. Catal.* 40 (1988) 43.
- [31] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.* 194 (2000) 373.
- [32] S. Murcia-Mascarós, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 198 (2001) 338.
- [33] N. Takezawa, N. Iwasa, *Catal. Today* 36 (1997) 45.
- [34] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 145.
- [35] M. L. Cubeiro, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 179 (1998) 150.
- [36] M. L. Cubeiro, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 307.
- [37] Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova, Y. Wang, *Catal. Today* 77 (2002) 79.
- [38] N. Iwasa, T. Mayanagi, S. Masuda, N. Takezawa, *React. Kinet. Catal. Lett.* 69 (2000) 355.
- [39] N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 153.
- [40] N. Iwasa, W. Nomura, T. Mayanagi, S. Fujita, M. Arai, N. Takezawa, *J. Chem. Eng. Jpn.* 37 (2004) 286.
- [41] Y. Suwa, S.-I. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 9.
- [42] N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa, K. Sakata, N. Takezawa, *Catal. Lett.* 54 (1998) 119.
- [43] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* 24 (1996) 225.
- [44] J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5758.
- [45] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [46] R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1962).
- [47] C. Ammon, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zu Herstellung und Eigenschaften ultradünner Schichten auf Kupferoberflächen*, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg (2002).
- [48] C. Ammon, G. Held, J. Pantförder, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 886.

- [49] S. Pöllmann, *Untersuchungen zur Adsorption von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure auf einer mit Zink bzw. Sauerstoff vorbelegten Cu(111)-Oberfläche mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, FAU Erlangen-Nürnberg (2002).
- [50] Y. Morikawa, K. Iwata, J. Nakamura, T. Fujitani, K. Terakura, *Chem. Phys. Lett.* **304** (1999) 91.
- [51] A. Reindl, *In-situ XPS-Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von Methanol und Wasser auf PdZn-Oberflächen vom Ultrahochvakuum bis zum Feinvakuum*, Diplomarbeit, FAU Erlangen-Nürnberg (2005).
- [52] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1994).
- [53] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979) 2.
- [54] M. Mayan, *Der Einfluß von Wasser auf das Wachstum von Cu auf Ni(111)*, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997).
- [55] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [56] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd edition, VCH, Weinheim (1985).
- [57] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [58] D. P. Woodruff, T. P. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, Cambridge (1986).
- [59] K. W. Kolasinski, *Surface Science*, John Wiley & Sons, Chichester (2002).
- [60] T. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975).
- [61] B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis, *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, John Wiley & Sons, Chichester (1978).
- [62] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist & Wiksell, Uppsala (1967).
- [63] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA, Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam (1971).
- [64] M. W. Roberts, C. S. McKee, *Chemistry of the Metal-Gas Interface*, Clarendon Press, Oxford (1978).
- [65] D. Briggs, J. C. Rivière, *Spectral Interpretation*, in D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [66] A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** (1974) 912.
- [67] A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 1073.
- [68] A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 1082.

- [69] H.-P. Steinrück, *Vacuum* 45 (1994) 715.
- [70] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer, Berlin (1957).
- [71] M. P. Seah, *Quantification of AES and XPS*, in D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [72] C. J. Powell, M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 735.
- [73] G. Heiland, H. Lüth, *Adsorption on oxides*, in D. A. King, D. P. Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [74] G. W. Rubloff, H. Lüth, W. D. Grobman, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 493.
- [75] D. A. King, *Surf. Sci.* 47 (1975) 384.
- [76] L. A. Pétermann, *Prog. Surf. Sci.* 3 (1972) 1.
- [77] T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 63 (1977) 203.
- [78] M. D. Alvey, K. W. Kolasinski, J. T. Yates, Jr., M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6093.
- [79] L. de Broglie, *Phil. Mag.* 47 (1924) 446.
- [80] A. R. Kortan, R. L. Park, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 6340.
- [81] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer, Heidelberg (1989).
- [82] R. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil 1*, Springer, Berlin (1987).
- [83] N. Kanani, *Galvanotechnik*, Hanser, München (2000).
- [84] F. Besenbacher, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 1737.
- [85] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 372.
- [86] R. Q. Hwang, C. Günther, J. Schröder, S. Günther, E. Kopatzki, R. J. Behm, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 1970.
- [87] M. Henzler, *Surf. Sci.* 357-358 (1996) 809.
- [88] P. J. Cumpson, M. P. Seah, *Surf. Interf. Anal.* 25 (1997) 430.
- [89] P. J. Cumpson, *Surf. Interf. Anal.* 29 (2000) 403.
- [90] C. Argile, G. E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* 10 (1989) 277.
- [91] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 387.
- [92] F. C. M. J. M. van Delft, A. D. van Langeveld, B. E. Nieuwenhuys, *Thin Solid Films* 123 (1985) 333.
- [93] E. Bauer, J. H. van der Merwe, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3657.
- [94] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, A* 198 (1949) 205.
- [95] I. N. Stranski, L. Krastanov, *S.-B. Wien Akad. Wiss. (II b)* 146 (1938) 797.

- [96] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 277.
- [97] R. J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, *Surf. Sci.* 335 (1995) 110.
- [98] E. Bauer, H. Poppa, *Thin Solid Films* 12 (1972) 167.
- [99] D. C. Jackson, T. E. Gallon, A. Chambers, *Surf. Sci.* 36 (1973) 381.
- [100] G. E. Rhead, M.-G. Barthes, C. Argile, *Thin Solid Films* 82 (1981) 201.
- [101] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 70 (1994) 117.
- [102] W. Sklarek, *Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle*, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [103] P. Feulner, D. Menzel, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 662.
- [104] W. F. Egelhoff, Jr., *Phys. Rev. B* 30 (1984) 1052.
- [105] H. C. Poon, S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 6211.
- [106] P. Münger, *WinESCA, version 1.1*, Scienta Instruments, Uppsala, Sweden (1997).
- [107] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
- [108] G. Beamson, D. Briggs, *Mol. Phys.* 76 (1992) 919.
- [109] P. M. A. Sherwood, *Appendix 3: Data Analysis in XPS and AES*, in D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [110] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2nd edition, Cambridge University Press, New York (1992).
- [111] D. Gundlach, *Spektrum, Version 1.0*, Dokumentation TPD-Meßprogramm, Universität Hannover (1992).
- [112] *Screen Machine II, Version 1.1*, München (1994).
- [113] W. Gaebler, K. Jacobi, W. Ranke, *Surf. Sci.* 75 (1978) 355.
- [114] V. Matolin, V. Johánek, I. Stará, N. Tsud, K. Veltruská, *Anal. Sci.* 17 Supplement (2001) i151.
- [115] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995).
- [116] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1994).
- [117] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 4. Auflage, Teubner, Stuttgart (2002).
- [118] P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.
- [119] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [120] C. Vollhardt, K. Peter, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2000).

- [121] J. L. Davis, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1782.
- [122] M. Bowker, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **102** (1981) 542.
- [123] P. Persson, S. Lunell, L. Ojamäe, *Int. J. Quantum Chem.* **89** (2002) 172.
- [124] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 1300.
- [125] Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **494** (2001) 131.
- [126] T. Sueyoshi, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **365** (1996) 310.
- [127] M. K. Rajumon, K. Prabhakaran, C. N. R. Rao, *Surf. Sci.* **233** (1990) L237.
- [128] S. Yashonath, P. K. Basu, A. Srinivasan, M. S. Hedge, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **91** (1982) 101.
- [129] S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **470** (2000) 171.
- [130] M. Kinne, T. Fuhrmann, J. F. Zhu, B. Tränkenschuh, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Langmuir* **20** (2004) 1819.
- [131] A. Sandell, A. Beutler, R. Nyholm, J. N. Andersen, S. Andersson, P. A. Brühwiler, N. Mårtensson, J. Libuda, K. Wolter, O. Seiferth, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13199.
- [132] V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, H. Unterhalt, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 3522.
- [133] L. Pedocchi, M. R. Ji, S. Lizzit, G. Comelli, G. Rovida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76** (1995) 383.
- [134] Z.-X. Chen, K. M. Neyman, A. B. Gordienko, N. Rösch, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 75417.
- [135] D. R. Lloyd, C. M. Quinn, N. V. Richardson, *Solid State Commun.* **20** (1976) 409.
- [136] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, B. Persson, *Appl. Phys. A* **51** (1990) 91.
- [137] T. Gießel, O. Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **406** (1998) 90.
- [138] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *Surf. Sci.* **425** (1999) 68.
- [139] H. Unterhalt, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 356.
- [140] X. Guo, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 6761.
- [141] G. A. Kok, A. Noordermeer, B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **135** (1983) 65.
- [142] B. Klötzer, W. Unterberger, K. Hayek, *Surf. Sci.* **532-535** (2003) 142.
- [143] V. Matolin, *Fizika A* **4** (1995) 181.
- [144] M. Wolf, E. Hasselbrink, J. M. White, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 5327.
- [145] T. Matsushima, *Surf. Sci.* **157** (1985) 297.
- [146] R. Imbihl, J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **173** (1986) 395.

- [147] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* 445 (2000) 380.
- [148] H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers, E. E. Latta, *Surf. Sci.* 65 (1977) 245.
- [149] X.-Y. Zhu, J. M. White, M. Wolf, E. Hasselbrink, G. Ertl, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8393.
- [150] M. Wolf, S. Nettesheim, J. M. White, E. Hasselbrink, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 4609.
- [151] M. Wolf, S. Nettesheim, J. M. White, E. Hasselbrink, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1509.
- [152] J. Pantförder, *Photoelektronenspektroskopie im "Pressure Gap" - Aufbau einer neuen Apparatur für Messungen im Druckbereich von 10^{-10} bis 1 mbar*, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg (2005).
- [153] T. Pache, H.-P. Steinrück, W. Huber, D. Menzel, *Surf. Sci.* 224 (1989) 195.
- [154] I. Kovács, J. Kiss, F. Solymosi, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 1001.
- [155] D. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, London (1970).
- [156] D. A. Sweigart, D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5599.
- [157] M. Hofmann, H. Wegner, A. Glenz, C. Woll, M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 2063.
- [158] C. Egawa, I. Doi, S. Naito, K. Tamaru, *Surf. Sci.* 176 (1986) 491.
- [159] B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery, *Surf. Sci.* 155 (1985) 366.
- [160] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 256 (1991) 50.
- [161] N. Aas, Y. Li, M. Bowker, *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) S281.
- [162] W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, VCH, Weinheim (1974).
- [163] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Society Press, Tokyo (1981).
- [164] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, *J. Catal.* 83 (1983) 437.
- [165] M. Rebholz, N. Kruse, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 7745.
- [166] M. Rebholz, V. Matolin, R. Prins, N. Kruse, *Surf. Sci.* 251-252 (1991) 1117.
- [167] R. J. Levis, J. Zhicheng, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4605.
- [168] R. J. Levis, J. Zhicheng, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4431.
- [169] R. Neubauer, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg (in Vorbereitung).
- [170] X. Guo, L. Hanley, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3155.
- [171] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 187 (1987) 387.

- [172] H. Lüth, G. W. Rubloff, W. D. Grobman, *Surf. Sci.* 63 (1977) 325.
- [173] M. Witko, K. Hermann, D. Ricken, W. Stenzel, H. Conrad, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys.* 177 (1993) 363.
- [174] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 197 (1988) 123.
- [175] A. Bayer, K. Flechtner, R. Denecke, H.-P. Steinrück, K. M. Neyman, N. Rösch, *Surf. Sci.* 600 (2006) 78.
- [176] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York (1958).
- [177] W. R. Tyson, W. A. Miller, *Surf. Sci.* 62 (1977) 267.
- [178] Z.-X. Chen, K. M. Neyman, N. Rösch, *Surf. Sci.* 548 (2004) 291.
- [179] K. M. Neyman, R. Sahnoun, C. Inntam, S. Hengrasme, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5424.
- [180] D. A. Steigerwald, I. Jacob, W. F. Egelhoff, Jr., *Surf. Sci.* 202 (1988) 472.
- [181] P. S. Wehner, G. C. Tustin, B. L. Gustafson, *J. Catal.* 88 (1984) 246.
- [182] J. Arana, N. Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro, P. Ramirez de la Piscina, *Catal. Lett.* 72 (2001) 183.
- [183] N. Iwasa, N. Ogawa, S. Masuda, N. Takezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1451.
- [184] O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1209.
- [185] R. E. Watson, L. H. Bennett, *What's Special About Transition Metals in Alloy Phase Formation?*, in L. H. Bennett, *Theory of Alloy Phase Formation (The Metallurgical Society, AIME)*, Warrendale, PA (1980).
- [186] D. R. Lloyd, C. M. Quinn, N. V. Richardson, *Surf. Sci.* 63 (1977) 174.
- [187] F. J. Himpsel, D. E. Eastman, E. E. Koch, A. R. Williams, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4604.
- [188] S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi, T. Osaki, *Appl. Catal. A* 213 (2001) 47.
- [189] S. Pöllmann, A. Bayer, C. Ammon, H.-P. Steinrück, *Z. Phys. Chem.* 218 (2004) 957.
- [190] W. Kirstein, B. Kruger, F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [191] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 398 (1998) 154.
- [192] R. Domnick, G. Held, H. Koschel, C. Ammon, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 1292.
- [193] R. Domnick, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 516 (2002) 95.
- [194] C. T. Au, J. Breza, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* 66 (1979) 340.
- [195] A. F. Carley, P. R. Davies, M. W. Roberts, N. Shukla, Y. Song, K. K. Thomas, *Appl. Surf. Sci.* 81 (1994) 265.
- [196] C. T. Au, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980) 472.
- [197] L. Moroney, S. Rassias, M. W. Roberts, *Surf. Sci.* 105 (1981) L249.
- [198] M. Polak, *Surf. Sci.* 321 (1994) 249.

- [199] C. Ammon, A. Bayer, H.-P. Steinrück, G. Held, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 163.
- [200] A. Spitzer, H. Lüth, *Surf. Sci.* 118 (1982) 136.
- [201] F. H. P. M. Habraken, E. P. Kieffer, G. A. Bootsma, *Surf. Sci.* 83 (1979) 45.
- [202] P. R. Davies, N. Shukla, *Surf. Sci.* 322 (1995) 8.
- [203] H. Niehus, *Surf. Sci.* 130 (1983) 41.
- [204] J. Haase, H.-J. Kuhr, *Surf. Sci.* 203 (1988) L695.
- [205] K. Bange, D. E. Grider, T. E. Madey, J. K. Sass, *Surf. Sci.* 137 (1984) 38.
- [206] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, *Surf. Sci.* 471 (2001) 59.
- [207] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Catal.* 208 (2002) 291.
- [208] M. Wühn, J. Weckesser, C. Wöll, *Langmuir* 17 (2001) 7605.
- [209] A. Sotiropoulos, P. K. Milligan, B. C. C. Cowie, M. Kadodwala, *Surf. Sci.* 444 (2000) 52.
- [210] T. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, G. P. Williams, *Surf. Sci.* 185 (1987) 75.
- [211] S. M. Johnston, A. Mulligan, V. Dhanak, M. Kadodwala, *Surf. Sci.* 530 (2003) 111.
- [212] J. N. Russell, Jr., S. M. Gates, J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 163 (1985) 516.
- [213] V. Efsthathiou, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 526 (2003) 19.
- [214] A. F. Carley, A. W. Owens, M. K. Rajumon, M. W. Roberts, S. D. Jackson, *Catal. Lett.* 37 (1996) 79.
- [215] P. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D. E. Ricken, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 304 (1994) 74.
- [216] K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Yonamoto, S. Terada, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, T. Ohta, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 2307.
- [217] M. Witko, K. Hermann, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10173.
- [218] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, *J. Mol. Struct.* 463 (1999) 163.
- [219] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, *J. Mol. Struct.* 503 (2000) 189.
- [220] G. Ertl, *Surf. Sci.* 6 (1967) 208.
- [221] L. Wang, Y. Song, A. Wu, Z. Li, B. Zhang, E. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 67.
- [222] J. Paul, *Surf. Sci.* 160 (1985) 599.
- [223] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 514 (2002) 261.
- [224] T. Kammler, J. Küppers, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 8115.
- [225] L. E. Davis, C. MacDonald, P. Palmberg, G. Riach, R. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*, 3rd edition, Physical Electronics, Eden Prairie (1995).

- [226] D. D. Sarma, C. Carbone, P. Sen, R. Cimino, W. Gudat, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 656.
- [227] P. Genoud, A. A. Manuel, E. Walker, M. Peter, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 4201.
- [228] S. Yang, M. Yu, G. Meigs, X. H. Feng, E. Garfunkel, *Surf. Sci.* **205** (1988) L777.
- [229] J. Zhang, Z.-L. Han, S. Varma, B. P. Tonner, *Surf. Sci.* **298** (1993) 351.
- [230] Y. R. Tzeng, H. T. Wu, K. D. Shiang, T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 5549.
- [231] D. W. Gidley, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 811.
- [232] W. Wulfhekel, I. Beckmann, G. Rosenfeld, B. Poelsema, G. Comsa, *Surf. Sci.* **395** (1998) 168.
- [233] C. A. Ballentine, R. L. Fink, J. Araya-Pochet, J. L. Erskine, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 2631.
- [234] J. W. Matthews, J. L. Crawford, *Thin Solid Films* **5** (1970) 187.
- [235] H. Koschel, *Elektronische und chemische Eigenschaften ultradünner Metallschichtsysteme*, Dissertation, Universität Würzburg (2000).
- [236] C. J. Powell, A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.0*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1999).
- [237] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **17** (1991) 911.
- [238] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8** (1976) 129.
- [239] G. Held, W. Sklarek, M. Mayan, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 322.
- [240] H. Koschel, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **453** (2000) 201.
- [241] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **440** (1999) 307.
- [242] D. P. Woodruff, B. E. Hayden, K. Prince, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **123** (1982) 397.
- [243] C. Harendt, J. Goschnick, W. Hirschwald, *Surf. Sci.* **152-153** (1985) 453.

Danksagung

Am Ende der Arbeit möchte ich allen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herr Prof. Dr. H.-P. Steinrück ist hier an erster Stelle zu nennen. Er gab mir die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Gruppe durchzuführen. Für das dabei entgegengebrachte Vertrauen, die Freiräume bei der Gestaltung der Experimente sowie die anregenden fachlichen Diskussionen möchte ich mich besonders bedanken.
- Herrn Prof. Dr. H. Froitzheim danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und etliche interessante Diskussionen.
- Herrn PD Dr. R. Denecke möchte ich für die Betreuung meiner Arbeit in der Endphase sowie für viele hilfreiche Diskussionen und Denkanstöße danken.
- Herrn Dr. C. Ammon und Herrn Dr. R. Domnick danke für die zahlreichen Tipps bei der Einweisung in die Apparatur und bei der Lösung der alltäglichen kleinen Probleme mit Ultrahochvakuum.
- Frau S. Pöllmann und Herrn K. Flechtner danke ich für ihre Mithilfe bei der Durchführung etlicher Messungen.
- Herrn H.-P. Bäuml, unserem Elektroniker, sowie den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt mit Herrn F. Wölfel bzw. Herrn E. Wallner, seinem Vorgänger, an der Spitze möchte ich für ihren steten Rat bei allen möglichen Problemen technischer Art danken.
- Auch allen bisher namentlich nicht genannten Mitgliedern des Lehrstuhls PC II danke ich für die gute Zusammenarbeit und das äußerst angenehme Arbeitsklima.
- Abschließend möchte ich mich aber vor allem bei meinen Eltern bedanken, die mich während der gesamten Schul- und Hochschulzeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name : Bayer
Vorname : Andreas
Geburtsdatum : 13.05.1973
Geburtsort : Erlangen
Familienstand : ledig

Schulbildung:

1979-1983 : Grundschule
1983-1992 : Ehrenbürg-Gymnasium Forchheim

Wehrdienst:

1992-1993 : Grundwehrdienst

Studium:

1993-2000 : Studium der Chemie an der FAU Erlangen-Nürnberg
Diplomarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II,
FAU Erlangen Nürnberg

Promotion:

2000-2005 : wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, FAU Erlangen Nürnberg

